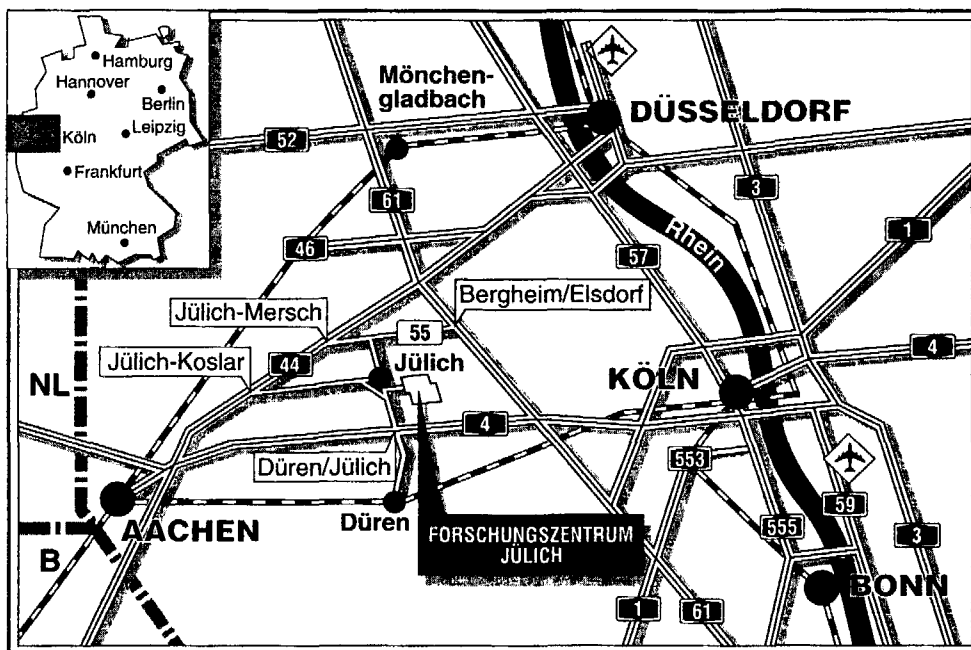


Institut für Werkstoffe der Energietechnik

**Beitrag zur Entwicklung eines Moduls
für die Hochtemperatur-Brennstoffzelle**

R. Jablonski A. Naoumidis H. Nickel



Berichte des Forschungszentrums Jülich ; 3102

ISSN 0944-2952

Institut für Werkstoffe der Energietechnik Jül-3102

D82 (Diss. RWTH Aachen)

Zu beziehen durch: Forschungszentrum Jülich GmbH · Zentralbibliothek
D-52425 Jülich · Bundesrepublik Deutschland

Telefon: 024 61/61-61 02 · Telefax: 024 61/61-61 03 · Telex: 833 556-70 kfa d

Jül-3102
August 1995
ISSN 0944-2952

Beitrag zur Entwicklung eines Moduls für die Hochtemperatur-Brennstoffzelle

R. Jablonski* A. Naoumidis H. Nickel

Abstract

A main interest in the development of planar solid oxide fuel cells is a decrease of the operation temperature from 1000 °C to 800 °C. With this temperature decrease an increase of the specific resistance of the electrolyte goes along. To compensate this increase the thickness of the electrolyte component must be minimized (10-20 µm) what can be done by using physical vapor deposition (PVD) technologies. This requires a substrate with a sufficient stability. In this work this substrate will be the anode of the SOFC.

So first two ways for the fabrication of the Ni-YSZ-anode with a segregated microstructure are presented. With such an optimized structure it is possible to reduce the nickel content in the anode to less than 30 vol-% without reducing the electrical conductivity. One way utilizes the method of uniaxial pressing from powders with different grain sizes. The use of great YSZ-particles and fine NiO-powder leads to a segregated microstructure in the Ni-YSZ-cermet. The second way applies tape casting for the anode fabrication, where beneath the usual slurry nickel-coated 8YSZ-balls are used. The coating of the balls was done by reduction out of a nickel solution with sodium hypophosphite.

On the other hand the PVD-technologies electron beam evaporation and magnetron sputtering are investigated for their application to deposit the electrolyte. The investigations show that the electron beam evaporation using the actual process parameters is not sufficient to deposit gas-tight ionconducting coatings. All coatings showed the columnar structure which is not desired in the field of electrolyte deposition. On the contrary the coatings deposited with the magnetron sputtering showed an ionic conductivity insignificant lower than the bulk material. Though the technology of magnetron sputtering seems to be quite suitable for the fabrication of the electrolyte component in a SOFC.

Zusammenfassung

Ein Hauptziel der Entwicklung der planaren Hochtemperatur-Brennstoffzelle ist das Absenken der Betriebstemperatur von derzeit 1000 °C auf 800 °C. Um die damit verbundene Erhöhung des spezifischen Widerstandes im Elektrolyten zu kompensieren, soll seine Dicke, unter Verwendung von Dünnschichtverfahren (PVD-Verfahren), minimiert werden (10 - 50 µm). Hierzu ist es erforderlich ein Substrat, im Rahmen dieser Arbeit die Anode, mit einer ausreichenden Formstabilität herzustellen.

Aus diesem Grunde werden zunächst zwei Wege zur Herstellung eines Ni-YSZ-Anodencermets mit segregiertem Gefüge vorgestellt. Durch die Herstellung eines solchen optimierten Mikrogefüges ist es möglich den Nickelgehalt in der Anode auf unter 30 Vol-% zu senken, ohne ihre elektrische Leitfähigkeit zu verlieren. Bei dem einen Weg erfolgt die Herstellung der Anodencermets mittels uniaxialem Pressen von Ausgangspulvern unterschiedlicher Korngröße. Durch den Einsatz von großen YSZ-Partikeln und feinem NiO-Pulver ist es möglich, ein segregiertes Ni-YSZ-Cermetgefüge herzustellen. Der zweite Weg erfolgt über das Foliengießen, wobei neben herkömmlichem Schlicker nickelbeschichtete 8YSZ-Kugeln verwendet werden. Zur Herstellung der beschichteten Kugeln wird das Prinzip der Reduktion aus einer Nickelsalzlösung in einem Fließbett angewendet. Als Reduktionsmittel kommt dabei Natriumhypophosphit zum Einsatz.

Desweiteren werden die PVD-Verfahren der Elektronenstrahlverdampfung und der Hochleistungskathodenzerstäubung auf ihre Eignung zur Abscheidung von 8YSZ-Elektrolytschichten untersucht.

Es zeigte sich, daß mit der Elektronenstrahlverdampfung bei den zur Zeit üblichen Prozeßparametern keine hochdichten ionenleitenden Schichten abgeschieden werden können, da bei allen Schichten die kolumnare Stengelstruktur überwiegt, die im Hinblick auf eine Elektrolytabcheidung nicht wünschenswert ist. Mit dem Verfahren der Hochleistungskathodenzerstäubung ist es dagegen möglich unter optimierten Prozeßparametern dichte YSZ-Schichten abzuscheiden, deren Ionenleitfähigkeit nur gering unter der des 'Bulk'-Materials liegt. Das Verfahren erscheint somit geeignet zur Herstellung von 8YSZ-Schichten für die Hochtemperatur-Brennstoffzelle.

Inhaltsverzeichnis

1. Einleitung und Problemstellung	1
I. Allgemeiner Teil	
2. Grundlagen einer Hochtemperatur-Brennstoffzelle (HT-BZ)	3
2.1 Baukonzepte von HT-BZ	5
2.2 Funktion und Aufbau einer planaren HT-BZ	6
2.3 Wirkungsgrad einer HT-BZ	8
2.4 Komponentenentwicklung	9
2.4.1 Anode	9
2.4.2 Elektrolyt	17
2.4.3 Kathode	21
2.4.4 Interkonnektor	22
2.5 Entwicklungsziele	23
II. Experimenteller Teil	
3. Auswahl von Herstellungsverfahren	25
3.1 Methoden zur Herstellung des Anodencermets	25
3.1.1 Uniaxiales Pressen von Pellets aus Pulvergemischen	25
3.1.2 Foliengießen	25
3.1.3 Beschichten von YSZ-Kugeln mit metallischem Nickel	26
3.2 Elektrolytabscheidung	31
3.2.1 Strukturzonenmodelle aufgedampfter Schichten in Abhängigkeit von den Kondensationsbedingungen	31
3.2.2 Elektronenstrahlverdampfung	35
3.2.3 Hochleistungskathodenzerstäubung	36

4. Analyseverfahren zur Auswertung	39
4.1 Röntgenographische Untersuchungen	39
4.2 REM/EDX - Untersuchungen	39
4.3 Chemische Analyse	40
4.4 Leitfähigkeitsmessungen	40
4.5 Thermogravimetrie / Differentialthermoanalyse (TG/DTA)	41
5. Anodenherstellung	41
5.1 Ausgangspulver	41
5.1.1 ZrO ₂ -Pulver stabilisiert mit 8 Mol-% Y ₂ O ₃ (8YSZ)	41
5.1.2 NiO-Pulver	45
5.2 Versuchsdurchführung	46
5.2.1 Herstellung mittels uniaxialem Pressen	47
5.2.2 Beschichtung von 8YSZ-Partikeln mit metallischem Nickel	48
5.2.3 Herstellung mittels Foliengießen	50
5.3 Ergebnisse	51
5.3.1 Uniaxiales Pressen	51
5.3.2 Beschichtung von 8YSZ-Kugeln mit Nickel	55
5.3.3 Herstellung von Anoden-Cermets mittels Foliengießen unter Einsatz von mit Ni-beschichteten 8YSZ-Partikeln	64
5.4 Diskussion	66

6. Anwendung verschiedener PVD-Verfahren zur Elektrolytabcheidung	68
6.1 Abscheidung von YSZ-Schichten mittels Elektronenstrahlverdampfung	69
6.1.1 Versuchsdurchführung/Parametervariation	69
6.1.2 Einfluß der Substrattemperatur auf die Eigenschaften und die Struktur der Schichten	70
6.1.3 Einfluß des Sauerstoffpartialdrucks auf die Eigenschaften und die Struktur der Schichten	76
6.1.4 Beurteilung des Verfahrens	81
6.2 Abscheidung von YSZ-Schichten mittels Hochleistungs-Kathodenzerstäubung (Sputtern)	81
6.2.1 Versuchsdurchführung	81
6.2.2 Variation des Sauerstoffanteils im Sputtergas	82
6.2.3 Variation der Substratvorspannung (Bias)	85
6.2.4 Einfluß der Substrattemperatur auf die Struktur und die Schichteigenschaften	86
6.2.5 Einfluß des Prozeßgasdrucks und der Plasmaleistung auf die Struktur und die Schichteigenschaften	93
6.2.6 Beurteilung des Verfahrens	96
8. Zusammenfassung	99
9. Literaturverzeichnis	103

1. Einleitung und Problemstellung

Das Prinzip der Brennstoffzelle ist in keinsten Weise neu. Schon im Jahre 1839 entwickelte Sir William Grove die erste Brennstoffzelle. Er erkannte, daß das Prinzip der Wasserelektrolyse reversibel ist, und daher mit Hilfe dieses Prozesses elektrische Energie erzeugt werden kann. Bis zur Mitte des zwanzigsten Jahrhunderts konnten jedoch, bedingt durch materialtechnische Probleme, auf dem Gebiet der Brennstoffzellentechnik nur geringe Fortschritte im Bereich effizienter Energieerzeugung gemacht werden.

Erst die amerikanische Raumfahrt führte zur Weiterentwicklung von Brennstoffzellen, da unter dem Einfluß von Schwerelosigkeit motorgetriebene Anlagen zur Energieerzeugung nicht eingesetzt werden können und eine abgasfreie Stromerzeugung notwendig ist [1]. Zum Einsatz kommen hierbei alkalische Brennstoffzellen, die als Brenngase hochreinen Wasser- und Sauerstoff benötigen. Die Bereitstellung der Brenngase ist für eine kommerzielle, terrestrische Anwendung zu kostenintensiv. Aus diesem Grunde blieb der Brennstoffzelle zunächst nur eine Nischenanwendung vorbehalten.

Ausgelöst wurde das erneute Interesse in der heutigen Zeit an der Brennstoffzellentechnologie durch höhere Anforderungen an die Umweltverträglichkeit von Energiesystemen und die sinkende Akzeptanz der Kernenergie. Die elektrochemische Konvertierung von Brennstoffen in elektrische Energie mit Hilfe von Brennstoffzellen kann aufgrund ihrer inhärenten Vorteile ein Element für eine zukünftige rationellere und umweltfreundlichere Energietechnik werden. Der Vorteil hierbei liegt darin begründet, daß bei der Energieumwandlung kein "Umweg" über thermische und/oder mechanische Energie beschritten werden muß, wie er bei konventionellen Energiesystemen heutzutage erforderlich ist. Nach dem 2. Hauptsatz der Thermodynamik sind derartige Energieumwandlungsprozesse stets mit einem Verlust an Entropie verbunden. Brennstoffzellen als elektrochemische Energieumwandler unterliegen dagegen nicht den Wirkungsgradbeschränkungen thermischer Kreisprozesse. Mit Hilfe der direkten Umwandlung, wie sie in Brennstoffzellen angewandt wird, kann dadurch ein höherer Wirkungsgrad bei der Erzeugung elektrischer Energie aus chemischer Energie erreicht werden.

Voraussetzung für einen nennenswerten Beitrag von Brennstoffzellen zur Energieversorgung ist allerdings, daß diese neben reinem Wasserstoff (H_2) auch den Einsatz von heute dominierenden fossilen Brennstoffen (Erdgas, Kohle(-gas)) und Luft als Oxidant erlauben [2]. Erfüllt werden diese Voraussetzungen von der Phosphorsäure-, der Schmelzkarbonat- und der Hochtemperatur-Brennstoffzelle (HT-BZ), die mit einem oxidkeramischen Festelektrolyten arbeitet. Dieser Brennstoffzellen-Typ wird im Rahmen dieser Arbeit ausschließlich behandelt.

Die vorliegende Arbeit soll einen Beitrag zur Herstellung effizienterer Module einer solchen HT-BZ leisten, und somit diese Technologie der kommerziellen Anwendung näher bringen. Ein effizienter Einsatz einer HT-BZ erfordert zur Zeit eine Arbeitstemperatur von 1000 °C, bedingt durch eine Zunahme des spezifischen elektrischen Widerstands im oxidischen Festkörperelektrolyten mit abnehmender Temperatur. Durch diese hohe Temperatur kommt es bei der Materialauswahl der Elektroden und bei der Abdichtung der Zellen zu Problemen, insbesondere bezüglich der Langzeit-Stabilität und -Kompatibilität der jeweils angrenzenden Komponenten. Ein Hauptziel bei der Entwicklung der HT-BZ ist es daher, die Betriebstemperatur von derzeit 1000 °C auf etwa 800 °C zu senken, ohne Effizienzeinbußen hinnehmen zu müssen. Die mit einer Absenkung der Einsatztemperatur einhergehende Erhöhung des spezifischen Widerstandes kann durch eine entsprechende Reduzierung der Elektrolytdicke kompensiert werden. Der Gesamtwiderstand über der Elektrolytkomponente bleibt somit konstant. Hieraus ergibt sich auch das übergeordnete Ziel dieser Arbeit, den Gesamtwiderstand über der Elektrolytkomponente auch bei niedrigeren Einsatztemperaturen durch eine Verringerung der Elektrolytdicke unverändert zu erhalten.

Zur Herstellung eines möglichst dünnen Elektrolyten bietet sich dessen Abscheidung mittels Dünnschichttechnologien auf eine der angrenzenden Komponenten (Elektrode) an. Als Substrat wird hierbei in dieser Arbeit die Anode vorgesehen, die gleichzeitig die tragende Funktion der Zelle übernimmt. Hieraus ergibt sich die Notwendigkeit zunächst die Anode mit einer ausreichenden Festigkeit herzustellen.

Im Rahmen der Arbeit wird daher ein Weg vorgestellt, Anodencermets (bestehend aus Nickel-Yttriumoxid stabilisiertem Zirkoniumdioxid) herzustellen, deren Mikrostruktur hinsichtlich ihres Anforderungsprofils optimiert ist. Desweiteren werden verschiedene Dünnschichtverfahren auf ihre Eignung zur Abscheidung des Elektrolyten untersucht. Bei den zu beurteilenden Verfahren handelt es sich um die PVD-Verfahren (Physical Vapour Deposition) der Elektronenstrahlverdampfung und das Hochleistungskathodenzerstäuben.

I. Allgemeiner Teil

2. Grundlagen einer Hochtemperatur-Brennstoffzelle (HT-BZ)

Die Brennstoffzelle ist eine elektrochemische Vorrichtung zur direkten Umwandlung der chemischen Energie eines Brennstoffes in Elektrizität. Ähnlich wie Batterien produzieren Brennstoffzellen dabei Gleichstrom von niedriger Spannung. Praktisch nutzbare Spannungswerte werden durch die Verbindung vieler Einzelzellen zu Zellenstacks erzielt [3].

Die Brennstoffzelle, die mit einem Festkörperelektrolyten arbeitet, wird bei hohen Temperaturen (ca. 1000 °C) betrieben und deshalb Hochtemperatur-Brennstoffzelle (HT-BZ oder engl.: Solid Oxide Fuel Cell SOFC) genannt. Sie besitzt aufgrund folgender charakteristischer Eigenschaften und Besonderheiten ein interessantes und breites Einsatzpotential für eine umweltfreundliche Energiegewinnung aus fossilen Brenngasen.

- Da die Brennstoffzelle nicht den Beschränkungen thermischer Kreisprozesse (Carnot-Prozesse) unterliegt, können höhere Wirkungsgrade als bei konventionellen Wärme-Kraft-Anlagen erzielt werden ($\eta_{WKA} = 40 - 45 \%$; $\eta_{SOFC} = 50 - 60 \%$ [4]). Weiterhin ist der Verstromungswirkungsgrad von Brennstoffzellen über einen sehr breiten Lastbereich (z. B. von 60 bis 110 % Nennlast) fast unabhängig von der Leistung [2].
- Weiterhin zeigen Brennstoffzellen ein exzellentes Verhalten bei schnellen Lastwechseln (spinning reserve capability und load following capability) [3].
- Die hohe Arbeitstemperatur bietet weiterhin die Möglichkeit einer Nutzung der Abwärme zur zusätzlichen Elektrizitätserzeugung über Dampf- oder Gasturbinen, wodurch ein Systemwirkungsgrad von mehr als 60 % erwartet werden kann [2]. Zusätzlich kann die verbleibende Abwärme noch zu Heizzwecken verwendet werden. Der Gesamtwirkungsgrad kann bei einer solchen Mehrfach-Nutzung deutlich mehr als 80 % erreichen [3].
- Durch den modularen Aufbau von Brennstoffzellen können verschiedene Anlagengrößen realisiert werden. Schon ab vergleichsweise kleinen Einheiten kann bereits eine Wirtschaftlichkeit erreicht werden [5].

- Nicht nur Wasserstoff, sondern auch andere Brennstoffe wie Erdgas, Kohlegas und gasförmige Kohlenwasserstoffe können elektrochemisch in einer Brennstoffzelle umgesetzt werden. Die hohe Arbeitstemperatur bietet dabei die Möglichkeit einer internen Reformierung des Brenngases (z. B. Dampfreformierung von Methan/Erdgas zu Synthesegas), die wärmetechnisch wesentlich günstiger ist [2]. Zusätzliche Aggregate zur Brenngasreformierung wären dazu nicht erforderlich.
- Im Gegensatz zu anderen BZ-Typen (z. B. alkalische BZ) ist es nicht erforderlich hochgereinigten Sauerstoff als Oxidationsmittel zuzugeben, sondern es genügt einfach gereinigte Luft. Gleichzeitig kann eventuell der Kühleffekt des Stickstoffs ausgenutzt werden [3].
- Die gute Reaktionskinetik bei der hohen Betriebstemperatur macht den Einsatz von teuren Edelmetallkatalysatoren überflüssig, so daß der CO-Gehalt des Brenngases sich nicht negativ auswirkt [2].
- Im Unterschied zu anderen Brennstoffzellen (z. B. Karbonatschmelzen-BZ) sind nickelhaltige Brenngaselektroden aufgrund der hohen Betriebstemperatur aus thermodynamischen Gründen weitestgehend unempfindlich gegenüber Schwefelverunreinigungen (z. B. H_2S im Erdgas) [3].
- HT-BZ können ohne Modifikation auch reversibel und ohne Unstetigkeiten im Umkehrprozeß zur Wasserstoffelektrolyse verwendet werden [3]. In Zeiten geringer Lastnutzung kann dadurch ohne technische Aufwendungen unter Einbringung von Elektrizität Wasserstoff hergestellt werden.
- Die Umweltbelastung beim Einsatz von Brennstoffzellen ist bedeutend geringer, als bei konventionellen Aggregaten. Aufgrund des verbesserten Wirkungsgrades gegenüber konventionellen Verfahren der Energiegewinnung kommt es zu einer Reduzierung der pro kWh Elektrizität emittierten CO_2 -Menge. Brennstoffzellen arbeiten nach dem Prinzip der sogenannten "kalten Verbrennung", wodurch nur vernachlässigbar geringe NO_x -Emissionen auftreten. Da so gut wie keine bewegten Komponenten benötigt werden, kommt es desweiteren nur zu einer geringen Geräuschentwicklung und keinerlei Vibrationen während des Betriebs. Die verbleibenden Geräusche einer HT-BZ werden hauptsächlich her-

vorgerufen durch die Gasströmungen in den Peripherieaggregaten wie Lüfter und Ventile [2].

2.1 Baukonzepte von HT-BZ

Zur Zeit befinden sich drei unterschiedliche Bauweisen von HT-BZ in der Entwicklung: die tubulare, die monolithische und die planare Bauweise (Bild 1). Hierbei erscheint die planare Konfiguration als die vorteilhafteste hinsichtlich ihrer wirtschaftlichen Herstellung und ihrer Effizienz [6] und wird aus diesem Grunde am Forschungszentrum Jülich, und somit auch in dieser Arbeit, verfolgt. In der planaren Ausführung wird unterschieden in trägerunterstützte und selbsttragende Bauweisen. Bei der trägerunterstützten Konstruktion übernimmt die mechanische Festigkeit eine zusätzlich eingebrachte Zellenkomponente, während in einer selbsttragenden Konstruktion eine der Zellenkomponenten als tragende Komponente ausgelegt wird. Nachteilig bei der trägerunterstützten Konstruktion sind die schlechte Stromabgreifung und Verschaltungsprobleme beim Aufbau eines Zellenstacks. Ferner gilt es eine zusätzliche Komponente, die Trägerkomponente, herstellen zu müssen.

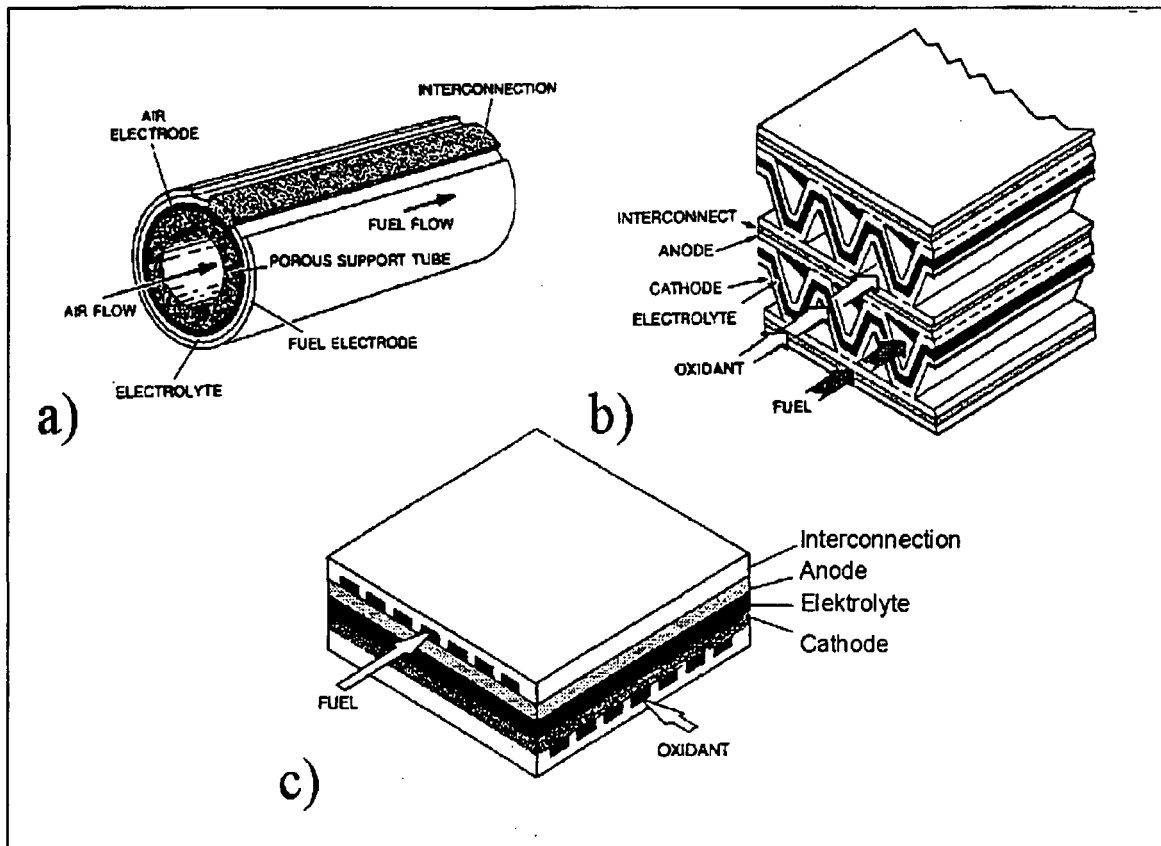


Bild 1: Querschnitte von HT-BZ in verschiedenen Baukonzepten [4]

a) tubular, b) monolithisch, c) planar

Aus diesem Grunde liegt zur Zeit der Forschungsschwerpunkt auf der selbsttragenden, planaren Bauweise. Einige Entwicklungen sehen dabei den Elektrolyten, in der Regel hergestellt mittels Foliengießen, als tragende Komponente an. Der Nachteil bei dieser Vorgehensweise liegt in der Forderung nach einer gewissen Dicke ($\sim 150 - 300 \mu\text{m}$) des Elektrolyten um ausreichende mechanische Stabilität gewährleisten zu können. Damit wird die Möglichkeit der Widerstandsreduzierung durch geringere Dicken des Elektrolyten vertan.

Günstigere Bedingungen liegen vor, wenn eine der Elektroden als tragende Komponente ausgelegt werden könnte, da dann der Elektrolyt mit geringer Schichtdicke beispielsweise durch Dünnschichttechnologien aufgebracht werden könnte. Als Trägerkomponente wird dabei die Anode vorgesehen [4], da sie die höchste elektrische Leitfähigkeit besitzt. Eine Vergrößerung ihrer Dicke hat nur eine geringe Zunahme des inneren Widerstands der Zelle zur Folge. Es erfolgt daher zunächst die Herstellung der Anode, wobei gleichzeitig ihre Struktur und ihr Aufbau optimiert werden sollen. Anschließend dient sie als Substrat zur Abscheidung des Elektrolyten mittels Dünnschichtverfahren.

2.2 Funktion und Aufbau einer planaren HT-BZ

Die zentrale Komponente einer HT-BZ ist ein keramischer Sauerstoffionenleiter, der die angrenzenden Gasräume gasdicht voneinander trennt. Die Elektroden (Anode und Kathode) sind außerhalb der Zelle elektrisch durch externe metallische Leitungen an einen Stromverbraucher gekoppelt. Das Prinzip und der Aufbau einer solchen Zelle sind in Bild 2 dargestellt. Der Anode wird das Brenngas, der Kathode die Luft kontinuierlich zugeführt. Die hierdurch hervorgerufenen unterschiedlichen chemischen Sauerstoffpotentiale auf der Brenngas- und Luftseite rufen eine elektrochemische Potentialdifferenz (Spannung) über dem Elektrolyten hervor. Bei der Nutzung dieser elektrischen Gleichspannung durch einen externen Verbraucher fließt elektrischer Strom durch die Zelle um diese Spannung abzubauen. Das anodenseitige Brenngas ($\text{H}_2/\text{CO}/\text{CH}_x$) wird an der Phasengrenze Anode/Elektrolyt elektrochemisch oxidiert. An der Kathode wird entsprechend an der Phasengrenze zum Elektrolyten der in der Luft enthaltene Sauerstoff reduziert. Die hierbei entstehenden Sauerstoffionen werden durch den Elektrolyten zur Anode geleitet, wo sie mit den Brenngasprotonen reagieren. Eine Brennstoffzellenreaktion erfordert somit, daß auf beiden Seiten des Elektrolyten drei Phasen (Elektronenleiter, Ionenleiter und eine Gasphase) aneinandergrenzen. In diesem Zusammenhang wird daher auch von der Drei-Phasen-Grenze gesprochen.

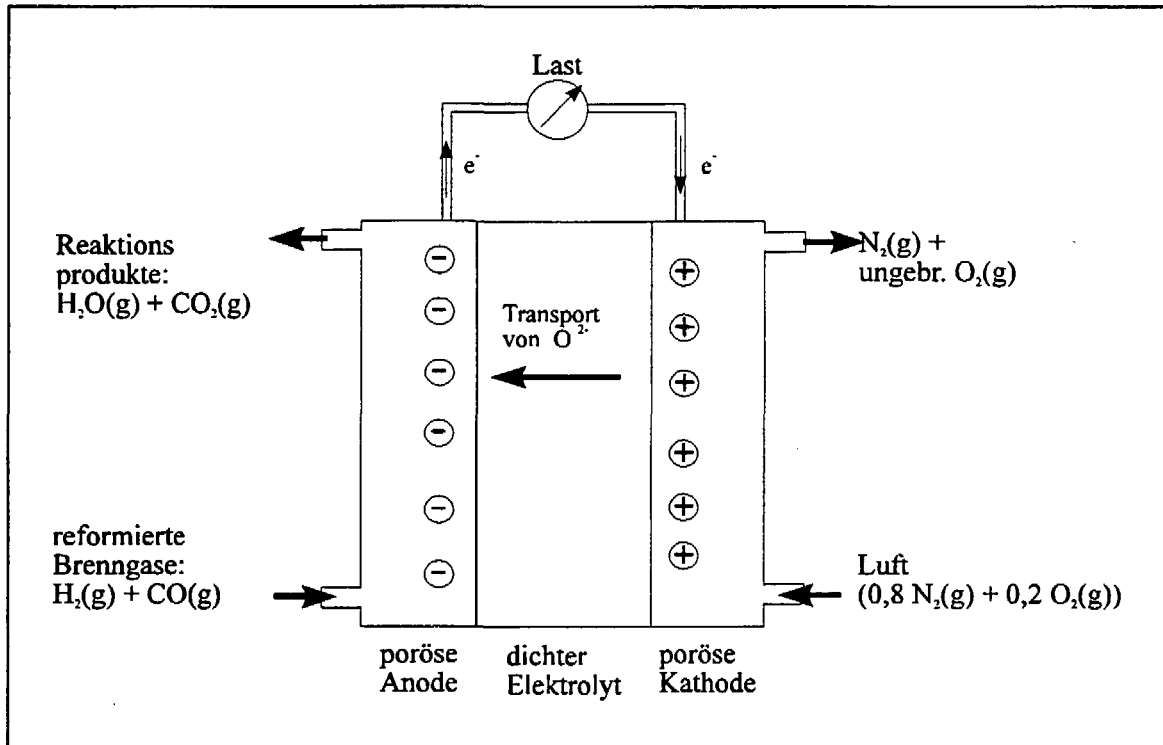
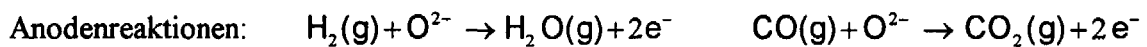


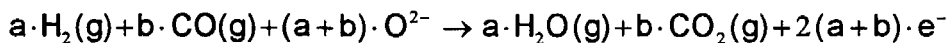
Bild 2: Aufbau und Funktionsprinzip eines planaren HT-BZ-Moduls [7]

Die Teil- und Gesamtreaktionen für einen Brennstoffzellen-Betrieb beim Einsatz von reformiertem Brenngas (Gemisch aus CO und H₂) lauten [7]:

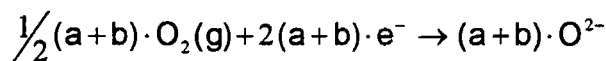
(g) bezeichnet dabei den gasförmigen Aggregatzustand der Komponente.



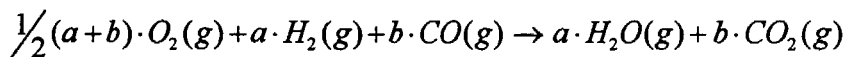
Kombinierte Anodenreaktion:



Gesamt-Kathodenreaktion:



Gesamt-Zellenreaktion:



Im Elektrolyten erfolgt der Ladungstransport über Sauerstoffionen, die an der Kathode bei der Reduktion der zugeführten Luft gebildet werden. Im äußeren Stromkreis werden die bei der anodenseitig ablaufenden, katalytischen Oxidation des Brenngases (H₂ und/oder CO) erzeugten Elektronen von der Anode zur Kathode zurücktransportiert. Dieser Elektronenfluß im äußeren Stromkreis kann als elektrische Energie in Form von Gleich-

strom abgegriffen werden. Da die elektrische Spannung einer Zelleneinheit (Elektrode/Elektrolyt/Elektrode) in der Größenordnung von 1 V liegt, ist es erforderlich mehrere Zelleneinheiten in Reihe zu schalten, um akzeptable Spannungen zu erzielen. Dies erfordert eine weitere Komponente, den Interkonnektor (auch bipolare Platte genannt), der die einzelnen Zellen elektrisch verbindet und gleichzeitig die Gasatmosphären voneinander trennt.

2.3 Wirkungsgrad einer HT-BZ

Ein Teil der Enthalpiedifferenz ΔH der Oxidationsreaktion des Brenngases wird in einem Brennstoffzellen-Prozeß in elektrische Energie konvertiert (maximal die Differenz der freien Enthalpie ΔG), der Rest wird als Wärme frei. Der thermodynamische Wirkungsgrad η_{th} einer solchen Zelle errechnet sich zu:

$$\eta_{th} = \frac{\Delta G}{\Delta H} = \frac{\Delta H - T \Delta S}{\Delta H} = 1 - T \frac{\Delta S}{\Delta H} \quad (2.1)$$

Der Vorteil bei der direkten Umwandlung liegt darin begründet, daß der erreichbare Wirkungsgrad theoretisch bei fast 100 % liegt. Ein derzeit als realisierbar angesehener Wirkungsgrad bei der direkten Konvertierung liegt im Bereich von 50 - 60 % und somit deutlich über dem konventioneller Anlagen (~ 45 %). Wie aus Gleichung (2.1) zu erkennen ist, hat eine niedrige Arbeitstemperatur einen günstigen Einfluß auf den Wirkungsgrad einer Brennstoffzelle. Niedrige Arbeitstemperaturen führen jedoch bei heutigen HT-BZ zu Problemen, da durch die eingesetzten Brennstoffe Nebenprodukte entstehen, die an den Elektroden als Katalysatorgifte wirken können. Gleichzeitig liegt die Reaktionsgeschwindigkeit an den Elektroden und die Ionenleitfähigkeit des Elektrolyten erst bei hohen Temperaturen auf einem technisch nutzbaren Niveau.

Die bei einem Brennstoffzellenbetrieb erzeugte offene Zellenspannung E_0 kann aus der freien Enthalpie ΔG , der elektrochemischen Reaktion oder den Sauerstoffpartialdrücken P_{O_2} (Kath.) und P_{O_2} (An.) an der Luft- und Brennstoffelektrode berechnet werden:

$$E_0 = \frac{R \cdot T}{n \cdot F} \cdot \ln \frac{p_{O_2}(\text{Kath.})}{p_{O_2}(\text{An.})} \quad (2.2)$$

In dieser Gleichung bedeutet R die allgemeine Gaskonstante, T die absolute Temperatur, F die Faraday-Konstante und n das Elektronenäquivalent des Sauerstoffs ($n = 4$). Der Sauerstoffpartialdruck an der Kathode beträgt bei Verwendung von Luft $p_{O_2}(\text{Kath.}) = 0,21$ bar. Für den Sauerstoffpartialdruck an der Brennstoffelektrode (Anode) ist der aus dem

Massenwirkungsgesetz folgende O_2 -Gleichgewichtspartialdruck der Elektrodenreaktion zu setzen.

Bei einem Strom der Stärke I sinkt die Spannung E der Brennstoffzelle unter den Wert E_0 infolge Ohm'scher Verluste $I \cdot R_i$ (R_i = Innenwiderstand der Zelle) und der Polarisationsverluste V_p an den Elektroden. Näherungsweise gilt:

$$E = E_0 - I \cdot R_i - V_p \quad (2.3)$$

Das Verhältnis
$$\eta_E = \frac{E}{E_0} = 1 - \frac{I \cdot R_i + V_p}{E_0} \quad (2.4)$$

wird als Spannungswirkungsgrad einer Brennstoffzelle bezeichnet.

Eine wesentliche Aufgabe der HT-BZ-Entwicklung besteht darin, diesen Wirkungsgrad zu optimieren, d.h. die Ohmschen Verluste und die Polarisationsverluste möglichst klein zu halten. Dabei müssen jedoch auch andere, die Wirtschaftlichkeit bestimmende Faktoren, wie Lebensdauer, Material- und Herstellungskosten, berücksichtigt werden [8].

2.4 Komponentenentwicklung

Im folgenden Kapitel werden die Anforderungen an die einzelnen Komponenten einer Hochtemperatur-Brennstoffzelle aufgeführt und der Stand der Technik bei der Materialauswahl und Herstellung dargestellt. Hierbei wird besonderes Augenmerk auf die Anode und den Elektrolyten gelegt.

2.4.1 Anode

An die Anode sind folgende Anforderungen zu stellen:

- gute elektrische Leitfähigkeit
- ausreichende ionische Leitfähigkeit
- elektrochemische (katalytische) Aktivität
- offene Porosität
- thermomechanische Kompatibilität mit den anderen Zellenkomponenten, im besonderen mit dem Elektrolytmaterial

- Phasen- und Strukturstabilität unter den Einsatzbedingungen
- chemische Kompatibilität mit dem Elektrolyten und dem Interkonnektor

Diese Eigenschaften müssen auch nach einer längeren Einsatzzeit in ausreichendem Maße unverändert bleiben. Als Zielgröße wird derzeit eine Betriebszeit von > 10.000 Stunden angestrebt.

Die minimale spezifische elektrische Leitfähigkeit der Anode muß bei 1000 °C deutlich größer als 12.000 S/m sein [9], um die bei der Oxidation des Brenngases anfallenden Elektronen ableiten zu können. Die Porosität ermöglicht dem Brenngas und den anfallenden Reaktionsprodukten die Zu- bzw. Abführung zu den 3-Phasen-Gebieten (Reaktionszonen) und sollte von daher 40 - 50 % betragen.

An der Anode liegt die reduzierende Atmosphäre des Brenngases vor, so daß als Werkstoffe Metalle eingesetzt werden können. Bei einer Betriebstemperatur von 1000 °C in einer HT-BZ ist die Materialauswahl allerdings eingeschränkt. In erster Linie kommen Nickel, Kobalt und Edelmetalle in Frage.

Am häufigsten wird Nickel eingesetzt, da es im Vergleich zu den anderen Werkstoffen preiswerter ist. Problematisch bei dieser Werkstoffwahl ist der wesentlich höhere thermische Ausdehnungskoeffizient des Nickel im Vergleich zu dem des YSZ-Elektrolyten, da dieser bei thermischer Zyklierung zum Abplatzen der Nickelschicht vom Elektrolyten führt. Verringert werden kann dieses Problem durch den Einsatz eines Nickel/Yttrium-stabilisierten Zirkoniumdioxid (Ni/YSZ)-Cermets (Ceramic-Metal-Composite), wodurch eine Anpassung der thermischen Ausdehnungskoeffizienten ermöglicht wird.

Zur Zeit ist als Anodenmaterial ein Ni/8YSZ-Cermet mit einem Nickelgehalt von 40-55 Vol-% vorgesehen [4]. Diese Materialkombination erfüllt nach heutiger Technologie am besten die elektrochemischen Anforderungen. Die heute angewandte Herstellungstechnik erfolgt mittels Siebdruck von YSZ und NiO Pulvern auf den Elektrolyten, der als dünne Folie vorliegt [10,11]. Die Reduktion des NiO zu Nickel geschieht in situ durch die reduzierende Atmosphäre in der HT-BZ.

Das metallische Nickel leitet die in der Anode erzeugten Elektronen aus dem 3-Phasen-Gebiet der Anode zum äußeren Stromweg ab, von wo sie weiter zur Kathode transportiert werden. Gleichzeitig dient es als Katalysator für die elektrochemische Oxidation des Brenngases.

Wegen der thermomechanischen Kompatibilität der Anode mit dem Elektrolyten ist es notwendig eine Anpassung der thermischen Ausdehnungskoeffizienten vorzunehmen. *Easler et. al.* [7] berichten, daß die Abweichung des thermischen Ausdehnungskoeffizienten benachbarter Komponenten einen Wert von $\pm 2 \times 10^{-6} / ^\circ\text{C}$ nicht überschreiten sollte, da es ansonsten bei einer thermischen Zyklierung zum Versagen einer der Komponenten durch thermisch bedingte Spannungen kommt. Für die Anode hat diese Feststellung besondere Bedeutung, da sie, bei Einsatz eines keramischen Interkonnektors, den höchsten Ausdehnungskoeffizienten in einer Zelle aufweist. In Bild 3 ist der thermische Ausdehnungskoeffizient von Ni/YSZ-Cermets in Abhängigkeit vom Nickelgehalt aufgetragen.

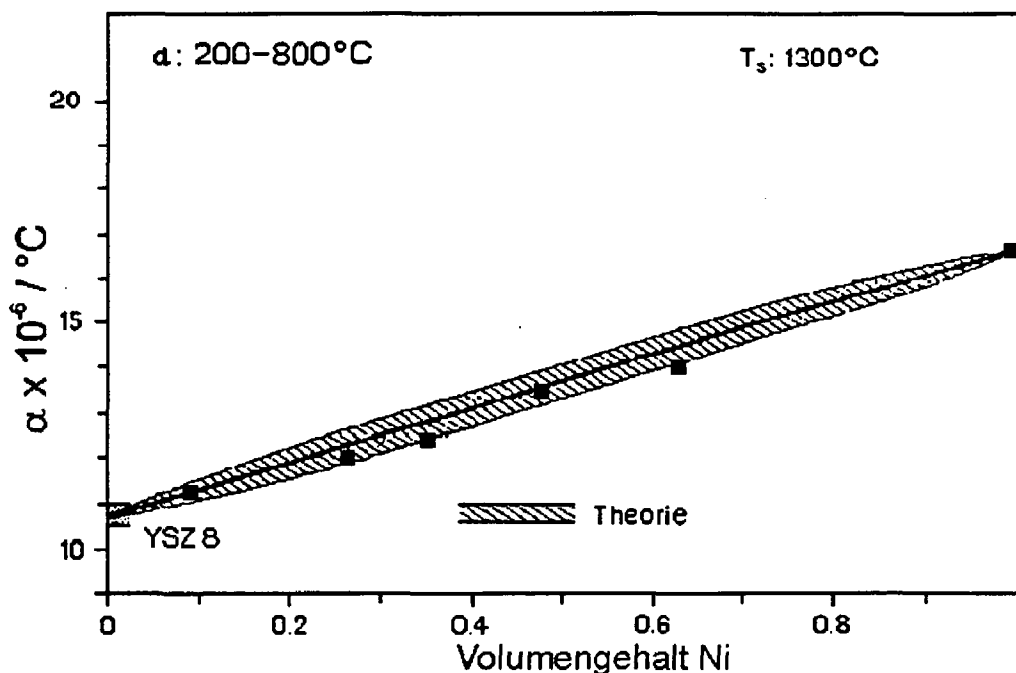


Bild 3: Thermischer Ausdehnungskoeffizient (α) von Ni/YSZ-Cermets in Abhängigkeit vom Volumenanteil Nickel [12]

Der thermische Ausdehnungskoeffizient des 8YSZ-Elektrolyten liegt bei $10,5 \times 10^{-6} / ^\circ\text{C}$. Aus den oben erwähnten Aussagen von *Easler* [9] sollte der thermische Ausdehnungskoeffizient der Anode unterhalb von $12,5 \times 10^{-6} / ^\circ\text{C}$ liegen. Dies bedingt einen maximalen Nickelgehalt im Anodencermet von 25 - 37 Vol-%.

Ebenso berichten *Majumdar et. al.* [13] von einem Auftreten von Rissen im Elektrolyten während der Abkühlung eines Anode/Elektrolyt-Verbundes ab einem Nickel-Gehalt von mehr als 30 Vol-%, bedingt durch die unterschiedlichen thermischen Ausdehnungskoeffizienten.

Die Leitfähigkeit und die thermomechanische Kompatibilität hängen in starkem Maße von der Mikrostruktur des Cermets und dessen Nickelgehalt ab. Es existieren zwei elektrische Leitungswege durch das Cermet: Ein elektronischer Weg durch die Nickelphase und ein ionischer Weg durch die YSZ-Phase. Die gute Leitfähigkeit von Nickel bei 1000 °C (mehr als fünf Größenordnungen über der von YSZ) kann nur dann vollständig ausgenutzt werden, wenn die Nickelphase im Cermet durchgängig ist. Die Forderung nach elektrischer Leitfähigkeit bedingt somit einen möglichst hohen Nickelanteil im Cermetgefüge.

Dees u.a. [14] untersuchten die Leitfähigkeit von Ni/YSZ-Cermets bei 1000 °C als Funktion des Nickelgehalts, um den minimalen Nickelgehalt zu ermitteln, der nötig ist um eine ausreichende elektrische Leitfähigkeit zu gewährleisten. Sie stellten dazu Cermet-Streifen ($D = 25 - 100 \mu\text{m}$, $B \times L = 0,75 \times 2,7 \text{ cm}^2$) aus $\text{NiO/ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$ her. Die mittlere Teilchengröße der dabei eingesetzten Pulver lag nach einem durchgeführten Mahlprozeß bei $d_{\text{YSZ}} \sim 0,1 \mu\text{m}$. Die Formgebung erfolgte mittels Foliengießen. Die so hergestellten Streifen wurden zunächst an Luft bei 1300 °C gesintert. Anschließend wurde das NiO in einer $\text{H}_2\text{-H}_2\text{O-He}$ Atmosphäre bei 1000 °C zu metallischem Nickel reduziert.

Die Leitfähigkeit des Cermets zeigt bei einem Volumengehalt Nickel (Bild 4) von 30 % eine starke Zunahme. In der Region niedriger Konzentrationen sind die Metallpartikel homogen in der YSZ-Matrix verteilt ohne miteinander in Kontakt zu stehen. Mit zunehmender Konzentration beginnen sich Agglomerate aus den Nickelpartikeln zu formen. Innerhalb dieser Agglomerate stehen die Partikel in Kontakt miteinander. Ab einer gewissen Konzentration, der sogenannten Perkulationsgrenze, erreichen die sich ausbildenden Agglomerate eine Größe, die es ermöglicht, sich untereinander zu verbinden und ein kompaktes 1-, 2- oder 3-dimensionales Netzwerk aus der leitenden Nickelphase innerhalb der ionenleitenden YSZ-Phase auszubilden. Als Konsequenz dazu steigt die Leitfähigkeit sprunghaft an.

Oberhalb der Perkulationsgrenze zeigen die Cermets nur noch eine geringe Zunahme der Leitfähigkeit mit zunehmender Nickelkonzentration. Dieser Effekt wird bedingt durch die verbesserte Qualität des leitenden Netzwerks. Da die Leitfähigkeit (bei 1000 °C) von Nickel mehrere Größenordnungen über der von YSZ liegt, erfolgt die Hauptleitung im Cermet durch die Nickelphase, wenn die Perkulationsgrenze überschritten ist. Die Zunahme der Leitfähigkeit kann also erklärt werden durch den Übergang von der ionischen Leitfähigkeit, in der YSZ-Matrix, zur elektronischen Leitfähigkeit, in der metallischen Nickelphase. Diese Überlegung wird belegt durch die Untersuchung der Leitfähigkeit in Abhängigkeit von der Temperatur. Für gut leitende Cermets (Ni-Gehalt > 30 Vol-%) nimmt die Leitfähigkeit mit zunehmender Temperatur ab, was dem Verhalten eines metallischen Elektronenleiters entspricht. Auch die ermittelte Aktivierungsenergie ($5,7 \pm 0,1 \text{ kJ/mol}$)

liegt im Bereich der Aktivierungsenergie von reinem Nickel (5,38 kJ/mol) [14]. Cermets mit geringer Leitfähigkeit hingegen (Ni-Gehalt < 30 Vol-%) zeigen eine Zunahme der Leitfähigkeit mit der Temperatur, wie sie einem Ionenleiter entspricht.

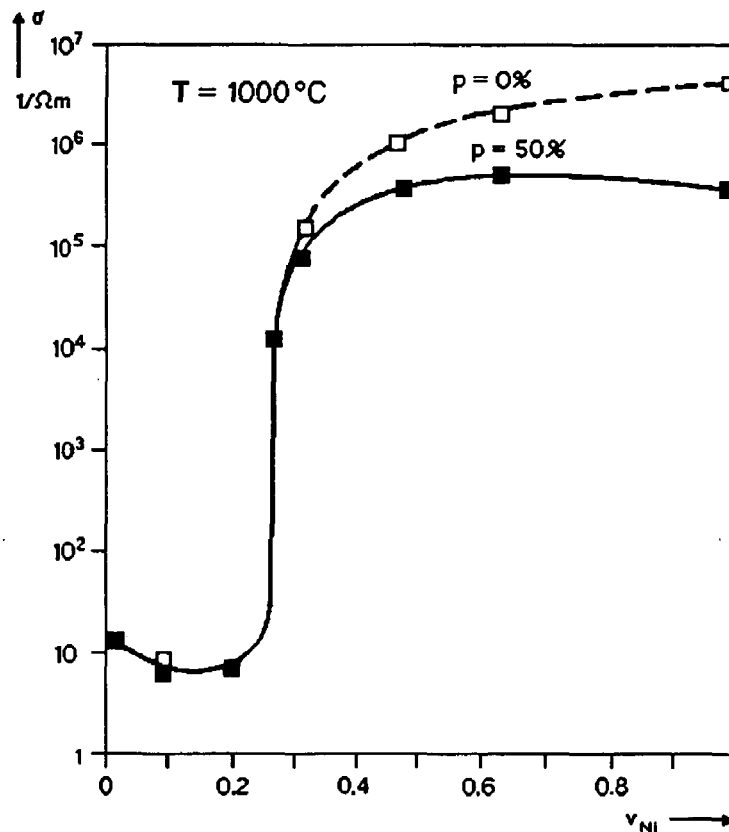


Bild 4: Leitfähigkeit von Ni/8YSZ-Cermets bei 1000 °C in Abhängigkeit vom Volumen-gehalt Nickel [14] für unterschiedliche Porositäten

Dieser minimale Nickelgehalt (kritischer Metallanteil) von 30 Vol-% in Ni/8YSZ-Anoden-cermets wurde in nachfolgenden Studien von Ivers-Tiffée [12] bestätigt.

Sowohl Dees [14] als auch Ivers-Tiffée [12] berichten von einem geringfügig steileren Anstieg der Leitfähigkeitskurve aus Bild 4, wenn größere YSZ-Partikel ($d_{YSZ} \sim 0,2 \mu m$) eingesetzt werden. Gleichzeitig wird dadurch eine höhere Leitfähigkeit bei einem größeren Nickelgehalt erzielt. Dieses Verhalten wird erklärt durch die geringere spezifische Oberfläche der größeren Partikel. Das YSZ-Pulver bildet die tragende Struktur im Cermet aus (Matrix), wohingegen die Nickelpartikel sich an der Oberfläche anlagern. Die kleinere Oberfläche der YSZ-Partikel ermöglicht den Nickelpartikeln die Oberfläche der YSZ-Matrix zu bedecken und führt somit zu einem verbesserten Ni- zu Ni-Kontakt, der wiederum die Leitfähigkeit verbessert. Diese Effekte zeigen, daß die Leitfähigkeit der Ni-YSZ-

Cermets durch eine gezielte Beeinflussung der Mikrostruktur des Cermets deutlich verbessert werden kann [12].

Die eingangs erläuterte Beeinflussung der Mikrostruktur und das charakteristische "S-Kurven"-Verhalten der Leitfähigkeit als Funktion der Volumenkonzentration der Metallkomponenten in einer elektrisch isolierenden Matrix wurde schon für ähnliche Systeme beobachtet und untersucht. *Pieper* [15] zeigte durch theoretische Berechnungen, daß in einem solchen System bei gleicher Teilchengröße und Gestalt und einer statistischen Verteilung der Teilchen die kritischen Metallkonzentration bei $1/3$ (ca. 33 %) liegt.

Nach Untersuchungen von Systemen bestehend aus Polymeren und Metallen [16,17,18] kann der kritische Metallanteil erheblich reduziert werden, wenn man eine Segregation der metallischen Partikel in der isolierenden Matrix hervorruft. Im System PVC-Nickel [17] konnte die kritische Konzentration von 35 auf 6 Vol-% herabgesetzt werden (Bild 5). Die Segregation wurde bewirkt durch die Vermischung großer PVC-Partikel mit kleineren Nickelpartikeln. Die kleineren Metallpartikel zeigen die Tendenz, sich an der Oberfläche der viel größeren Kunststoffpartikel anzulagern.

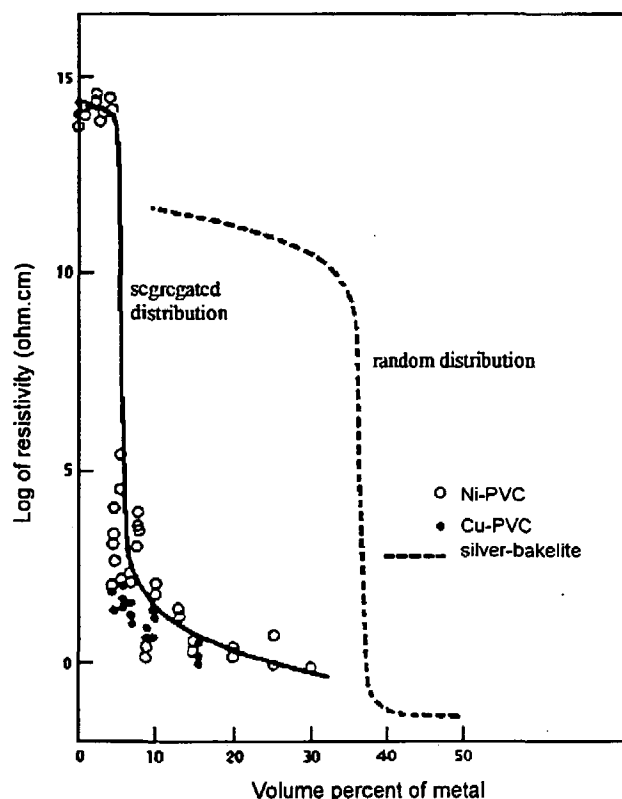


Bild 5: Elektrischer Widerstand als Funktion der Metallkonzentration für Polymer-Metall-Verbindungen bei zufälliger und segregierter Verteilung der Metallkomponente [16]

Der Übergang von einer zufälligen zur segregierten Verteilung erfolgt ab einem Größenverhältnis der Matrix- zu Metallpartikeln von ca. 7. Desweiteren wurde beobachtet, daß die kritische Volumenkonzentration des Nickels mit zunehmendem Durchmesser Verhältnis der Polymerpartikel zu den Nickelpartikeln abnimmt. Bild 6 zeigt die Abhängigkeit des elektrischen Widerstands vom Metallgehalt einer PVC-Metall-Verbindung für verschiedene Partikelgrößenverhältnisse. Bei allen Proben lag eine segregierte Verteilung der Metallkomponente vor (Verhältnis: Polymer/Metall > 7).

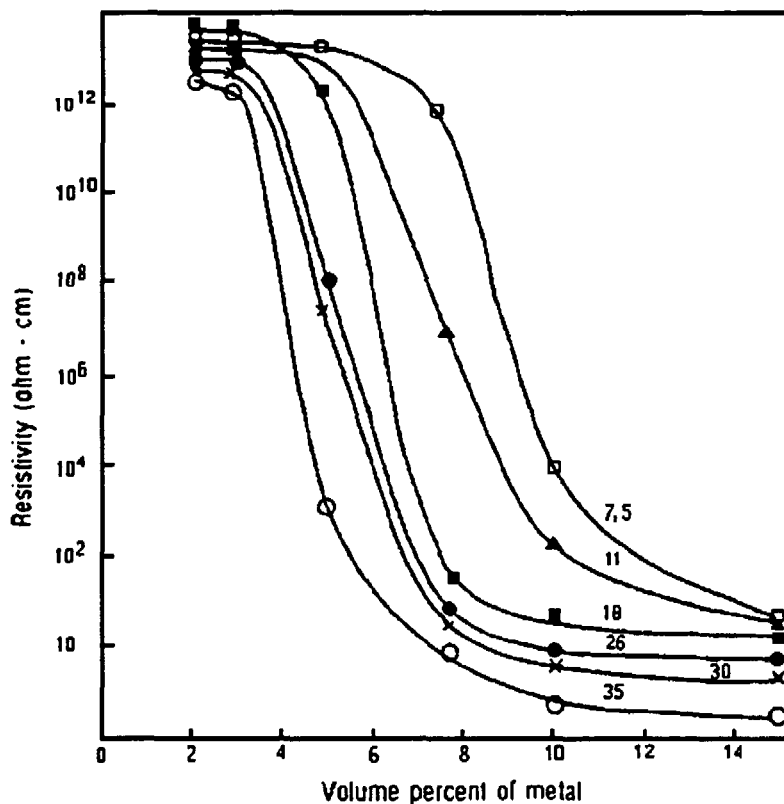


Bild 6: Elektrischer Widerstand von PVC/Metall-Verbunden als Funktion des Metallanteils für verschiedene Partikelgrößenverhältnisse [19]

Zur Herstellung optimierter, leitender Systeme aus einer isolierenden und einer metallisch leitenden Komponente ist es wichtig, die physikalischen und chemischen Vorgänge zu kennen, die die Ausbildung des leitenden Netzwerks beeinflussen. Hierzu wurden eine Reihe von Perkulations-Modellen und beschreibende Gleichungen aufgestellt, die Lux in [20] zusammengefaßt hat. Zur Beschreibung der relevanten Phänomene werden bei Pulvergemischen, wie sie im Rahmen dieser Arbeit behandelt werden, vorwiegend geometrische Modelle angewendet. Die besten Ergebnisse im Vergleich der berechneten zu den experimentell bestimmten Werten zeigt für Polymer/Metall-Systeme das Modell von Bhattacharya und Chaklader [16]. Sie stellen ein theoretisches Modell zur Berechnung des kritischen

Volumenanteils zur Bildung eines segregierten Netzwerks in Polymer/Metall-Verbunden auf, das experimentell bestätigt wurde. Demnach berechnet sich die kritische Metallkonzentration nach folgender Formel:

$$\frac{x_m}{100 - x_m} = 2,99 \cdot \frac{r_m}{r_p} \quad (2.5)$$

wobei x_m dem kritischen Metallgehalt in Prozent, bei dem sich im Gefüge ein 3-dimensionales Netzwerk ausgebildet hat, r_m dem Radius der eingesetzten Metallpartikel und r_p dem Radius der Polymerpartikel entspricht. Bei vorgegebenen Größenverhältnissen kann somit die kritische Metallkonzentration berechnet werden zu:

$$x_m = \frac{299 \cdot \frac{r_m}{r_p}}{1 + 2,99 \cdot \frac{r_m}{r_p}} \quad (2.6)$$

Eine weitere Möglichkeit ein segregiertes Nickel-Netzwerk in der YSZ-Matrix auszubilden, liegt im Einsatz von mit Nickel beschichteten YSZ-Partikeln. *DAS* u.a. [21] konnten durch eine Umhüllung von relativ großen PVC-Partikeln ($d \sim 150 \mu\text{m}$) mit Kupfer mittels chemischer Abscheidung eine Erniedrigung der kritischen Metallkonzentration von 6 auf 0,5 % erzielen, ohne Einbußen in der elektrischen Leitfähigkeit zu erhalten.

Ziel der in dieser Arbeit durchgeführten Untersuchungen hinsichtlich der Anodenentwicklung ist somit, einen optimierten Ni/YSZ-Cermet herzustellen, das bei einem Nickelgehalt von weniger als 30 Vol-% eine ausreichende elektrische Leitfähigkeit bei Betriebstemperatur ($\sigma_{1000^\circ\text{C}} > 12.000 \text{ S/m}$) besitzt.

Hierzu soll zunächst festgestellt werden, ob die dargestellte Theorie eines segregierten Gefüges auch auf das System Nickel/YSZ anwendbar ist. Zunächst erfolgt diese Untersuchung durch Vermischung von NiO- und 8YSZ-Partikeln mit unterschiedlichen Teilchendurchmessern, die mittels uniaxialem Pressen und anschließender Sinterung zu einem Cermet verbunden werden. Desweiteren wird ein Verfahren zur Beschichtung von YSZ-Partikeln mit Nickel untersucht und für den vorliegenden Fall optimiert. Aus diesen Partikeln werden anschließend mittels Foliengießen Anodencermets hergestellt.

Problematisch bei der Herstellung eines solchen segregierten Cermetgefüges dürfte unter anderem die schlechte Benetzbarkeit von YSZ durch Nickel sein. *Nikodopolus* e.a. [22] ermittelten einen Benetzungswinkel von Nickel auf 8YSZ von 110 Grad. Für den Benetzungswinkel von Nickel auf reinem ZrO_2 wurde in früheren Untersuchungen [23] ein

noch größerer Wert von 120 Grad bestimmt. Schon ab einem Winkel von mehr als 90 Grad liegt ein schlechtes Benetzungsverhalten vor. Das Nickel ist somit bestrebt seine Position um die YSZ-Partikel herum zu verlassen und größere Nickelagglomerate auszubilden. Dieser Effekt ist besonders bei hohen Temperaturen über einen längeren Zeitraum zu befürchten, wie es beim Einsatz in einer HT-BZ der Fall ist.

2.4.2 Elektrolyt

Wie bereits einleitend erwähnt, ist der Elektrolyt die zentrale Komponente einer HT-BZ. Er führt durch die Ionenleitung die Reaktionsgase (Luft und Brenngas) zusammen und trennt diese physikalisch. Die wichtigsten Anforderungen an den Elektrolyten sind:

- ausreichend hohe Ionenleitfähigkeit
- Gasdichtigkeit
- Phasen- und chemische Stabilität bis 1000 °C in oxidierender und reduzierender Atmosphäre
- chemische Langzeit-Kompatibilität mit den Elektrodenwerkstoffen bei Einsatztemperatur
- möglichst geringe Dimension in Richtung der Ionenwanderung

Das zur Zeit am häufigsten eingesetzte Elektrolytmaterial basiert auf ZrO_2 . Reines ZrO_2 erfüllt die Anforderungen jedoch nicht, da es zum einen im relevanten Temperaturbereich eine Phasenänderungen erfährt und zum anderen eine zu geringe ionische Leitfähigkeit aufweist. Reines ZrO_2 tritt in 3 Modifikationen auf [24]. Die unter Normalbedingungen thermodynamisch stabile Modifikation besitzt die monokline Kristallstruktur. Bei ca. 1150 °C findet eine reversible Umwandlung in die tetragonale und bei 2370 °C in die kubische Phase statt. Bei etwa 2680 °C tritt die Schmelze auf. Die Phasenumwandlung von der tetragonalen zur monoklinen Kristallstruktur geht mit einer anisotropen Volumenzunahme von 3-5 % einher. Diese Volumenänderung führt beim Abkühlvorgang zu hohen inneren Spannungen in der Keramik und damit zur Zerstörung des bei $T > 1300$ °C gesinterten Körpers. Eine solche Phasenumwandlung muß demnach bei einer Keramik wie ZrO_2 in jedem Falle vermieden werden.

Die Beimischung bestimmter Mengen an bivalenten, trivalenten oder tetravalenten Kationen in Form von Oxiden mit kubischer Symmetrie, wie z.B. CaO , MgO , Y_2O_3 oder CeO_2

erlaubt die Stabilisierung der tetragonalen oder kubischen Phase bei niedrigen Temperaturen.

Die kubische Phase besitzt die CaF_2 -Struktur, wobei die Zr^{4+} -Kationen von acht äquidistanten Sauerstoffionen koordiniert sind. Die Sauerstoffanionen sind jeweils von vier Zr^{4+} -Kationen tetraedisch umgeben und besetzen alle Tetraederplätze der flächenzentrierten Kristallstruktur (Bild 7).

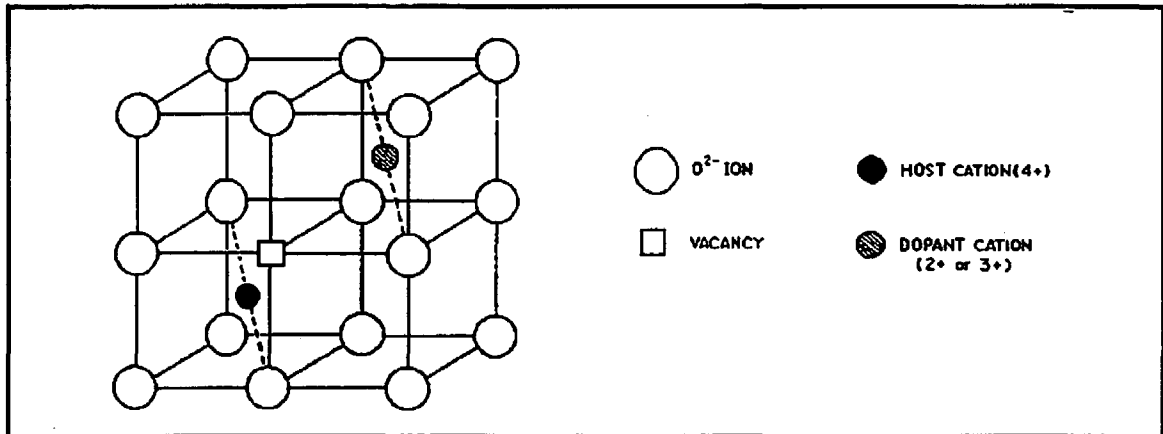


Bild 7: Bild einer halben Elementarzelle des kubisch stabilisierten ZrO_2 mit CaF_2 -Struktur [25]

Bei der Substitution eines Zr^{4+} -Kations durch ein di- oder trivalentes Kation entsteht eine Sauerstoffleerstelle, die die Ladungsunterschiede zwischen den beiden Kationen kompensiert. Die Anwesenheit von Sauerstoffleerstellen und Dotierungskationen mit unterschiedlichem Radius im Gitter verursachen vor allem Verschiebungen der in ihrer unmittelbaren Umgebung liegenden Ionen. Der Einbau von Fremdkationen und die Relaxation der Sauerstoffionen in der erzeugten Sauerstoffleerstelle macht sich unter anderem in der Stabilisierung einer anderen Gitterstruktur und somit in einer Änderung der Gitterkonstanten bemerkbar [26].

Auch die elektronische und ionische Leitfähigkeit ist direkt von der Defektstruktur abhängig. Die gute ionische Leitfähigkeit von stabilisierten ZrO_2 -Keramiken wird verursacht durch die im Sauerstoffteilgitter vorhandenen Leerstellen [25]. Die Sauerstoffionen können ohne großen energetischen Aufwand (ca. 1 eV Aktivierungsenergie) von ihren Plätzen in die benachbarten leeren Gitterplätze diffundieren. Die Diffusion der Sauerstoffionen in die eine Richtung ist mit der entgegengesetzten Diffusion der Leerstellen in die andere Richtung verknüpft.

Bei Metallen steigt die elektronische Leitfähigkeit bei niedrigen Temperaturen stark an, während sie bei hohen Temperaturen wieder abnimmt. Für die ionische Leitfähigkeit gilt dieser Zusammenhang nicht. Bei sehr niedrigen Temperaturen ist sie kaum vorhanden und nimmt mit steigender Temperatur zu.

Betrachtet man den elektrischen Widerstand von ZrO_2 in Abhängigkeit von der Dotierungskonzentration, so durchläuft die Kurve unabhängig vom zudotierten Stabilisatoroxid ein Minimum, die Leitfähigkeit entsprechend ein Maximum (Bild 8).

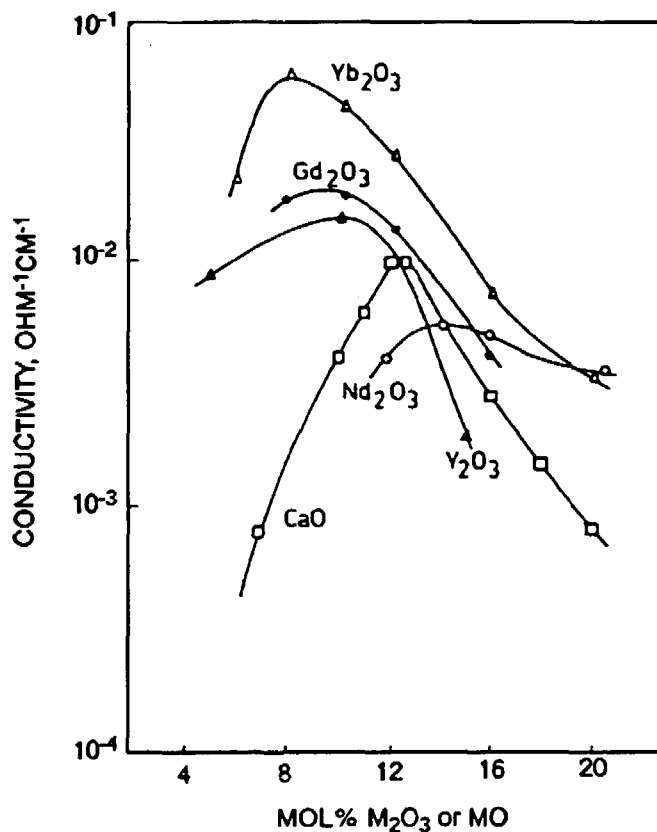


Bild 8: Leitfähigkeit bei 800 °C von stabilisiertem ZrO_2 in Abhängigkeit vom Dotierungsgehalt [27]

Da von den oben genannten Stabilisatoroxiden Y_2O_3 die beste chemische Kompatibilität zu den zur Zeit eingesetzten Elektrodenmaterialien besitzt, wird im folgenden nur eine Stabilisierung mit Y_2O_3 betrachtet. Dieses Material weist bei hohen Temperaturen eine adäquate Ionenleitfähigkeit ($\sigma_{1000\text{ °C}} = 12 - 16 \text{ S/m}$, $\sigma_{800\text{ °C}} = 3,14 \text{ S/m}$) auf [28,29] und zeigt gleichzeitig auch eine ausreichende Stabilität in oxidierender und reduzierender Atmosphäre. Die Aktivierungsenergie für die Ionenleitfähigkeit liegt dabei im Bereich von 0,99 - 1,04 eV. Bei Y_2O_3 -dotiertem ZrO_2 nimmt die Ionenleitfähigkeit bis zu etwa 8 Mol-% zu und dann mit zunehmendem Y_2O_3 -Gehalt wieder ab (Bild 8). Dieser Dotierungs-

gehalt entspricht wiederum dem minimalen Gehalt an Y_2O_3 für die Stabilisierung der kubischen Phase (Bild 9).

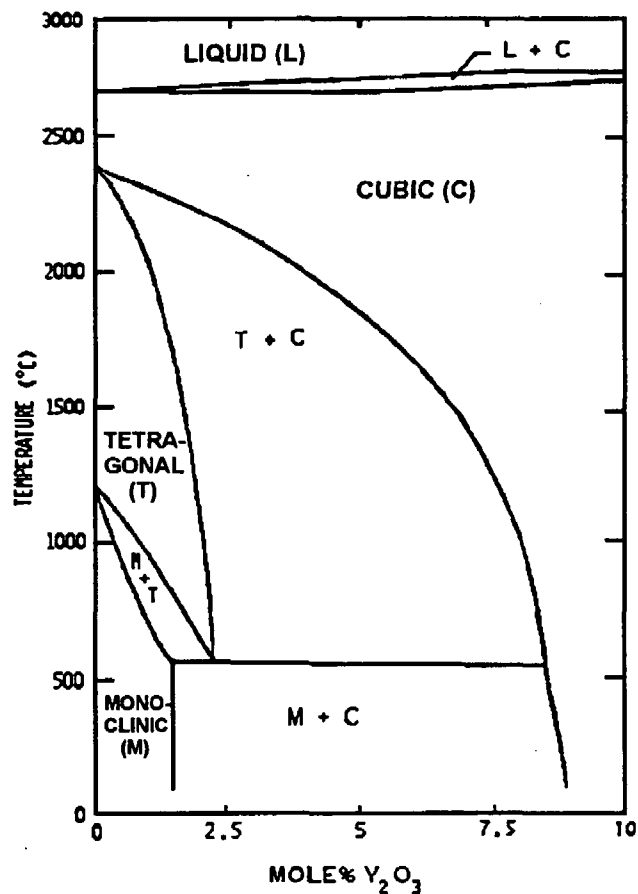


Bild 9: Zustandsdiagramm des Systems $ZrO_2 - Y_2O_3$ für den ZrO_2 -reichen Bereich [30]

Die Aktivierungsenergie für die Ionenleitfähigkeit hingegen nimmt kontinuierlich mit zunehmendem Yttrium-Gehalt zu [27], so daß auch aus diesem Grunde die 7 bis 8 Mol-% ige Stabilisierung des ZrO_2 nicht überschritten werden sollte.

Unter obigen Gesichtspunkten hat sich daher zur Zeit als Elektrolytmaterial der Einsatz von mit 8 Mol-% Y_2O_3 stabilisiertem ZrO_2 (8YSZ) durchgesetzt. Allerdings laufen auch weiterhin Untersuchungen bezüglich neuer Materialentwicklungen für einen Einsatz als Elektrolyt in einer HT-BZ. Unter anderem wird auch eine teilstabilisierte ZrO_2 -Keramik (4-7 Mol-% Y_2O_3) in Betracht gezogen.

Da die Ionenleitfähigkeit des 8YSZ-Elektrolyten weit unterhalb der elektrischen Leitfähigkeiten der anderen Zellkomponenten liegt, treten im Elektrolyten die größten Ohm'schen

Verluste im Inneren einer Zelle auf. Diese Verluste liegen bei einer Arbeitstemperatur von 1000 °C und einer derzeitigen Elektrolytdicke von 100-200 µm bei etwa 0,05 V bei einer Stromdichte von 1 A/cm² und sind damit gerade akzeptabel [31]. Will man die Arbeitstemperatur auf ein Niveau von etwa 800 °C herabsetzen, ohne die Ohm'schen Verluste zu vergrößern, sollte die Dicke des Elektrolyten auf etwa 20-50 µm reduziert werden [31].

Zur Herstellung dünner, planarer 8YSZ-Elektrolyte (< 100 µm) wird zur Zeit überwiegend das Foliengießen [10,11,32] unter Verwendung eines Trägersubstrats angewendet. Dieses Verfahren bedingt einen nachfolgenden Sintervorgang bei Temperaturen zwischen 1400 und 1600 °C, um ein gasdichtes Gefüge herzustellen. Bei der Verwendung dieser Methode für die Herstellung von Verbunden aus Anodensubstrat mit dünnem Elektrolyten kann es zu Gefügeveränderungen im eingesetzten Substrat kommen. Insbesondere bei der Verwendung der Anode als Substrat, wie es auch im Rahmen dieser Arbeit betrachtet wird, kann es durch eine Agglomeration des Nickel zu einem Versagen der Komponente (Verlust der elektrischen Leitfähigkeit) und damit der gesamten Zelle kommen.

Ziel dieser Arbeit ist nun die Untersuchung verschiedener Dünnschichtverfahren zur Herstellung dünner Elektrolyte, die es ermöglichen sollen, den inneren Widerstand des Elektrolyten soweit herabzusetzen, daß die Arbeitstemperatur der Zelle auf 800 bis 900 °C gesenkt werden kann. Dazu eignen sich besonders PVD-Verfahren (Physical Vapor Deposition), da diese die Abscheidung sehr dünner und gleichzeitig dichter Schichten erlauben, die in der Regel keiner Nachbehandlung unterzogen werden müssen. Daher werden in dieser Arbeit ausschließlich PVD-Verfahren zur Abscheidung des Elektrolyten betrachtet.

2.4.3 Kathode

Die Anforderungen an die Kathode sind weitestgehend analog zu denen der Anode. Anstelle der reduzierenden liegt hier allerdings eine oxidierende Atmosphäre vor. Zur Zeit wird ein Perowskit auf der Basis von LaMnO₃ als Kathodenmaterial eingesetzt. Durch partielle Substitution des Lanthan mit Strontium wird eine ausreichende elektrische Leitfähigkeit erreicht. Dieses Material erfüllt die an die Kathode gestellten Anforderungen bei 1000 °C zufriedenstellend [33]. Bei niedrigeren Einsatztemperaturen muß allerdings mit einer Verringerung der ionischen Leitfähigkeit und einer Verschlechterung der elektrokatalytischen Reduktion des Sauerstoffs gerechnet werden.

Die Herstellung der Komponenten erfolgt heutzutage zumeist mittels Foliengießen [32] oder Siebdruck [11].

2.4.4 Interkonnektor

Zur Realisierung technischer Aggregate (Erzeugung ausreichender Verbrauchsspannung) müssen Einheiten aus vielen Einzelzellen (Elektrode/Elektrolyt/Elektrode) integriert werden. Daher wird eine weitere Komponente zur Verschaltung und Verbindung dieser einzelnen Zellen benötigt. Diese Funktion übernimmt der Interkonnektor. Gleichzeitig trennt er die Gasatmosphären benachbarter Zellen. Hieraus ergeben sich die entscheidenden Anforderungen an diese Komponente:

- Gasdichtigkeit
- gute elektrische Leitfähigkeit
- chemische Beständigkeit bis 1000°C in reduzierender und oxidierender Atmosphäre
- chemische und thermomechanische Kompatibilität mit den angrenzenden Zellkomponenten (Anode/Kathode)
- ausreichende mechanische Stabilität bei Verwendung als Substrat

Zur Zeit wird als Werkstoff sowohl eine Metallegierung, als auch eine Keramik in Betracht gezogen, da beide diese Anforderungen erfüllen. Bei einem keramischen Interkonnektor wird der Einsatz eines LaCrO_3 mit modifizierter Zusammensetzung in Erwägung gezogen [4, 32]. Der Vorteil hierbei liegt in der Korrosionsbeständigkeit des Materials. Probleme bestehen allerdings noch bei der Herstellung komplex geformter, gasdichter Komponenten. Anders sieht es bei einem metallischen Interkonnektor, bestehend aus einer Chrom-Basis-Legierung [34], aus. Das Hauptproblem liegt hier in der starken Gaskorrosion und der damit verbundenen Bildung von elektrisch isolierenden Schichten. Ferner treten Probleme bezüglich der Abweichung des thermischen Ausdehnungskoeffizienten zwischen Kathode und Interkonnektor auf.

Die Herstellung eines keramischen Interkonnektors erfolgt im allgemeinen durch das Foliengießen oder isostatisches Pressen [11, 32], während pulvermetallurgische Herstellungsverfahren bei Verwendung eines metallischen Materials vorherrschen [34]. Allerdings existiert auch hier letztendlich noch kein zufriedenstellendes Verfahren.

2.5 Entwicklungsziele

Um eine kommerzielle Anwendung der planaren Hochtemperatur-Brennstoffzellen-Technologie zu ermöglichen, muß eine solche Zelle auf lange Zeit (~ 40.000 h) einen störungsfreien Betrieb gewährleisten. Zur Zeit existieren hierbei eine Reihe von materialtechnischen Problemen, insbesondere bei den Peripheriekomponenten, die durch die hohe Arbeitstemperatur hervorgerufen werden. Eine Verminderung bzw. Eliminierung dieser Materialprobleme könnte durch die Reduzierung der Arbeitstemperatur von derzeit 1000°C auf etwa 800°C bewirkt werden. Die Vorteile der Hochtemperaturanwendung, wie z. B. interne Brenngasreformierung und hohe nutzbare Abwärmtemperatur, blieben dabei erhalten.

Die größten Effizienzeinbußen innerhalb einer Zelle werden durch die Ohm'schen Verluste im ionenleitenden Elektrolyten verursacht. Die Verringerung der Elektrolytdicke führt direkt zu einer Abnahme des Ohm'schen Widerstands der Gesamtzelle. Obwohl die Ionenleitfähigkeit des Elektrolytmaterials mit sinkender Temperatur abnimmt, kann durch eine Reduktion der Dicke des Elektrolyten bei gleichbleibenden Verlusten in der Zelle die Temperatur abgesenkt werden. Übergeordnetes Ziel ist somit, die Elektrolytdicke von derzeit $200 - 350\text{ }\mu\text{m}$ auf etwa 10 bis $50\text{ }\mu\text{m}$ zu reduzieren, um die Arbeitstemperatur der HT-BZ auf 800°C absenken zu können. Dabei müssen die weiteren Eigenschaften des Elektrolyten, wie z. B. Gasdichtigkeit, unberührt bleiben.

Um eine solche Dimension zu realisieren, muß eine andere Komponente die mechanische Stabilität der Zelle übernehmen. Zur Zeit verfolgt Konzepte sehen hierzu die Anode vor. Zunächst ist es daher erforderlich ein Anoden-Cermet mit einer ausreichenden Festigkeit als Substrat herzustellen.

Im Rahmen dieser Arbeit soll ein solches Anodencermet mit optimiertem Mikrogefüge hergestellt werden. Dies beinhaltet eine verbesserte Anpassung des thermischen Ausdehnungskoeffizienten des Cermets an den des 8YSZ-Elektrolyten durch Reduzierung des Nickelgehalts im Cermet. Gleichzeitig muß dabei die elektrische Leitfähigkeit und die elektrokatalytische Aktivität gewährleistet bleiben. Der zur Zeit übliche Nickelgehalt liegt bei $40 - 55\text{ Vol-\%}$, um eine langfristige Funktion der Anode zu gewährleisten. Aufgrund der linearen Zunahme des thermischen Ausdehnungskoeffizienten mit steigendem Nickelgehalt ist das Ziel bei der Optimierung eine Reduzierung des Nickelanteils auf weniger als $30\text{ Vol-\%}$. Erreicht werden soll diese Optimierung durch die Herstellung eines segregierten Cermetgefüges. Hierzu werden verschiedene Verfahren, wie uniaxiales Pressen und Foliengießen und der Einsatz von mit Nickel beschichteten 8YSZ-Partikeln, angewendet und untersucht.

Der zweite Teil, mit dem sich diese Arbeit beschäftigt, besteht in der Herstellung eines dünnen Elektrolyten. Hierzu werden verschiedene Dünnschichtverfahren hinsichtlich ihrer Eignung zur Abscheidung des Elektrolyten untersucht. Dazu zählen die PVD-Verfahren der Elektronenstrahl-Verdampfung und das Kathodenzerstäuben. Es wird untersucht, ob sich 8YSZ-Schichten mit den geforderten Anforderungen mit den Verfahren herstellen lassen und welche Vor- und Nachteile die Verfahren diesbezüglich aufweisen.

II. Experimenteller Teil

3. Auswahl von Herstellungsverfahren

3.1 Methoden zur Herstellung des Anodencermets

Das folgende Kapitel gibt einen kurzen Überblick über die im Rahmen dieser Arbeit angewendeten Verfahren, die zur Herstellung eines optimierten Anoden-Cermets eingesetzt wurden. Hierunter fallen das uniaxiale Pressen von Pulvergemischen und das Foliengießen. Der Einsatz von beschichteten 8YSZ-Partikeln erforderte zunächst die Untersuchung und Optimierung eines Beschichtungsprozesses. Zur grundsätzlichen Beurteilung eines Einsatzes beschichteter Teilchen wurde aus einer Vielzahl von Beschichtungsverfahren nur eines ausgewählt. Hierbei handelt es sich um die stromlose, chemische Abscheidung von Nickel mittels Reduktion aus wässriger Nickelsalzlösung.

3.1.1 Uniaxiales Pressen von Pellets aus Pulvergemischen

Die Herstellung von Anoden-Cermets mit segregiertem Gefüge erfolgte zunächst durch uniaxiales Pressen von Pulvergemischen. Dazu wird eine abgemessene Menge an Pulvergemisch in eine Preßmatritze gegeben und zwischen zwei Stempeln hydraulisch kalt gepreßt. Um eine ausreichende Festigkeit der grünen Pellets zu erzielen, wird dem Pulvergemisch ein Binder (z. B. Polyvenylacetat) zugegeben. Zur Beeinflussung der Porosität wurde einigen Pulvergemischen ein gewisser Anteil Graphitpulver beigemischt, der beim anschließenden Sinterprozeß rückstandslos verbrennt.

3.1.2 Foliengießen

Beim Foliengießen handelt es sich um einen pulvermetallurgischen Prozeß zur Herstellung großflächiger, dünner, Platten ($50\text{ }\mu\text{m} < d < 1,5\text{ mm}$), die sowohl dicht als auch porös sein können. Durch die Dispergierung feiner Pulver in organischen oder wässrigen Lösungen von Bindern und Plastifizierern wird ein Schlicker hergestellt, der auf eine planare Unterlage vergossen wird. In der im Rahmen dieser Arbeit verwendeten Laborgießbank läuft der Schlicker aus einem bewegten Behälter kontinuierlich auf eine Trägerfolie aus Kunststoff. Durch einen verstellbaren Spalt (Doctor Blade) am Behälterauslauf und einem nachgezogenen Messer läßt sich die Dicke der Folie einstellen. Während des nachfolgenden Trocknungsvorgangs, bei dem das eingebrachte Lösungsmittel verdampft, wird die grüne Folie auf der Unterlage belassen. Die zugegebenen Binder und Plastifizierer verleihen der getrockneten Grünfolie eine gewisse Flexibilität, die es erlaubt, diese von der Unterlage

ohne Schädigung abzunehmen und weiterzuverarbeiten (Stanzen, Schneiden, Prägen,...). Während des nachfolgenden Entwachsungsvorgangs an Luft werden zunächst die organischen Bestandteile aus der Folie entfernt ($T < 500\text{ °C}$). Die Schrumpfung der Folie ist dabei abhängig von den eingesetzten Pulvercharakteristika (Partikelgröße, Sinterfähigkeit, etc.) und der Menge zugegebener organischer Bestandteile, die gleichzeitig auch verantwortlich für die Gefügeausbildung (dicht oder porös) ist. Bei höheren Temperaturen ($1300 - 1600\text{ °C}$) findet bei der fortgesetzten Temperaturbehandlung das eigentliche Sintern der Keramik statt. Der Temperaturverlauf während des Entwachsungs- und des Sintervorgangs hat dabei einen entscheidenden Einfluß auf die Eigenschaften der hergestellten Keramik.

3.1.3 Beschichten von YSZ-Kugeln mit metallischem Nickel

Die Beschichtung keramischer Körper mit metallischem Nickel kann mittels verschiedener Methoden erfolgen. Auf der einen Seite können PVD-Verfahren angewendet werden, auf die im Rahmen dieser Arbeit in diesem Zusammenhang jedoch nicht näher eingegangen werden soll. Eine andere Möglichkeit bietet die Metallabscheidung aus wäßrigen Lösungen (chemische Abscheidung). Eine solche Metallabscheidung ist der elektrochemischen Abscheidung ähnlich, da bei beiden Verfahren das Metallkation durch Elektronenaufnahme zu Metall reduziert wird. Hierbei unterscheiden man in Verfahren unter Verwendung von elektrischem Strom (galvanisch) und stromlose Verfahren. Bei den stromlosen Abscheidungsverfahren, bei denen keine äußere Stromquelle vorhanden ist, werden die zur Reduktion benötigten Elektronen in der Lösung durch ein Reduktionsmittel bereitgestellt. Die stromlosen Verfahren wiederum werden unterschieden in Ionenaustausch-, Kontakt- und Reduktionsverfahren. Im Rahmen dieser Arbeit wurde nur Augenmerk auf die Metallabscheidung mittels Reduktionsverfahren gelegt. Es ermöglicht die Abscheidung unterschiedlich dicker Metallschichten auf katalytisch wirksamen Oberflächen (autokatalytische Metallabscheidung). Die wäßrige Abscheidungslösung enthält Nickelsalz in gelöster Form. Die zur Reduktion der Metallionen benötigten Elektronen werden durch ein gleichzeitig in der Lösung vorhandenes Reduktionsmittel R^{n+} geliefert, das unter Abgabe von z Elektronen zu $R^{(n+z)}$ oxidiert wird. Die Gleichungen lauten [35]:

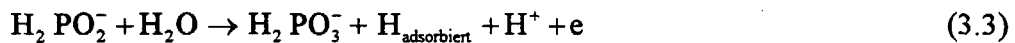


Diese beiden Gleichungen stellen die Grundgleichungen der Metallabscheidung mittels Reduktion dar.

Bei der chemischen Nickelabscheidung aus wäßrigen Salzlösungen werden hauptsächlich folgende Reduktionsmittel eingesetzt [36]: Hypophosphite, Borhydride, Aminborane und Hydrazin. Bei dem im Rahmen dieser Arbeit angewendeten Reduktionsmittel handelt es sich um Natriumhypophosphit (NaH_2PO_2).

Entsprechend den erarbeiteten experimentellen Erfahrungen kann heute folgendes Schema für den Ablauf des Beschichtungsprozesses angeführt werden [36]:

anodischer Prozeß (Oxidation des Reduktionsmittels):



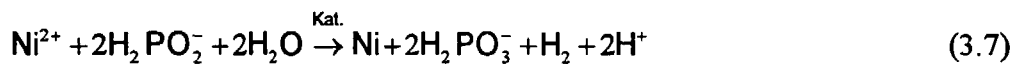
kathodische Prozesse: (Reduktion von Ni^{2+} -Kationen)



Nebenreaktionen:



Die Überlagerung der Reaktionen (3.3) und (3.4) führt zu folgender Gesamtgleichung für die Nickel-Reduktion:



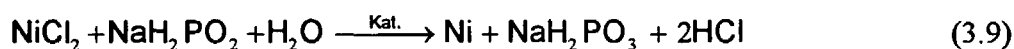
Die Reaktionen (3.3) und (3.5) erklären die Bildung von Phosphor im Überzug:



Das Hypophosphit reduziert die Nickel-Ionen in einem weiten pH-Bereich der Abscheidungslösung (3 - 10). Eine saure Umgebung begünstigt die Nebenreaktion (3.5), wobei ein Teil des Reduktionsmittels auf der Nickeloberfläche katalytisch zersetzt wird, so daß es zu einem Einbau von Phosphor in die Nickelschicht kommt. Alkalische Bäder (pH: 7 - 10) werden hauptsächlich zur Metallisierung von Kunststoffen und anderen elektrisch nicht-leitenden Materialien eingesetzt [37]. Aus diesem Grunde wurden sie auch in dieser Arbeit angewandt.

Für die im Rahmen dieser Arbeit abgeschiedenen Schichten wurde als Nickellieferant NiCl_2 eingesetzt. Die sich daraus ergebende chemische Hauptreaktion (3.9) zeigt, daß zusätzlich noch HCl gebildet wird. Es kommt somit während der Abscheidung zu einer Abnahme des

pH-Werts. Um dies zu verhindern, muß von Zeit zu Zeit der Lösung etwas NH_3 -Lösung zugegeben werden.



Den alkalischen Lösungen ist ein Komplexbildner für Ni^{2+} hinzuzufügen, damit ein Ausfällen der Hydroxide oder der basischen, schwerlöslichen Salze vermieden wird. Hier werden vor allen Dingen Zitrat-Anionen eingesetzt (Natriumzitrat). Ihre wichtigste Aufgabe ist es, Nickelkomplexe zu bilden und somit den Prozeß durch Herabsetzung der wirksamen Metallionen-Konzentration zu stabilisieren und ein Ausfällen des Metalls oder von $\text{Ni}(\text{OH})_2$ zu verhindern.

Um auf eine elektrisch nichtleitende Oberfläche stromlos Nickel abscheiden zu können, muß diese zunächst aktiviert werden. Aus früheren Untersuchungen [38] ist bekannt, daß sich hierzu eine Voraktivierung (Sensibilisierung) in einer ZnCl_2 -Lösung und eine anschließende Aktivierung in einer PdCl_2 -Lösung besonders eignet. In diesen Lösungen findet ein Ladungsaustausch statt. Die zweiwertigen Zinnionen werden zu vierwertigen oxidiert. Anschließend werden Palladiumionen reduziert und bilden katalytisch wirksame Keime oder sogar eine dünne Palladiumschicht, auf der die Nickelabscheidung einsetzen kann [35]. Die katalytische Aktivität der Oberfläche ist direkt abhängig von der eingebrachten Palladiummenge.

Die Eigenschaften der chemisch abgeschiedenen Nickelschichten werden sowohl von ihrer Zusammensetzung (z. B. Phosphorgehalt) als auch von ihrer Struktur bestimmt. Die wichtigsten verfahrensbeeinflussenden Faktoren, die die Zusammensetzung und die Struktur der abgeschiedenen Schichten beeinflussen, sind die Abscheidungstemperatur, der pH-Wert, die Nickelkonzentration, die Hypophosphitkonzentration und die Konzentration der Komplexbildner.

Das durch Reduktion aus wässriger Lösung abgeschiedene Nickel enthält in Abhängigkeit vom pH-Wert der Badlösung zwischen 2 - 12 Gew-% Phosphor [35, 39]. Aufgrund der geringen Löslichkeit des Phosphors in Nickel, liegt der Phosphor als übersättigte Lösung vor. Bei einer Wärmebehandlung von mehr als 260 °C geht die Ni-P-Lösung über in ein Gemisch aus kristallinem Ni und Ni_3P . Das Ni_3P liegt zunächst in der Nickelmatrix gleichmäßig als fein verteilte Partikel vor. Bei einer weiteren Temperatursteigerung oder Verlängerung der Wärmebehandlungszeit wachsen die ausgeschiedenen Teilchen sowie die Kristallite der Nickelmatrix weiter an [40]. Eine Nickelschicht mit 6 Gew-% Phosphor besteht nach einer Wärmebehandlung aus 35 % Ni_3P und 65 % Ni [35]. Da reduktiv abgeschiedene Nickelschichten quasi Legierungen aus Nickel und Phosphor darstellen, sind

die physikalischen Eigenschaften entsprechend abhängig von der Zusammensetzung [35,39].

Wie bereits erwähnt, hängt der Phosphorgehalt von Ni-(P)-Schichten in erster Linie vom pH-Wert der Beschichtungslösung ab. Mit zunehmendem pH-Wert sinkt der Phosphorgehalt in der Nickelschicht [35,37]. Bei einem pH-Wert von 10 kann der Phosphorgehalt bis auf < 3% absinken [41]. Aus diesem Grunde wurde der pH-Wert im Rahmen dieser Arbeit so hoch wie möglich gewählt.

Die Beschichtungen erfolgten zunächst durch kontinuierliche Zugabe des Reduktionsmittels zur Nickellösung in einem Becherglas, in dem sich die Teilchen befanden. Um eine allseitige, gleichmäßige Beschichtung von Pulverpartikeln zu erzielen, ist es nötig die Teilchen in der Lösung in Bewegung zu halten. Die Beschichtung im Becherglas unter Einsatz eines Rührmagneten zur Bad- und Partikelbewegung birgt jedoch folgende Nachteile:

- Abplatzen der bereits abgeschiedenen Schichten, wenn Teilchen vom Rührer getroffen werden
- Abrieb der Schichten am Becherboden und untereinander
- unregelmäßige Schichtausbildung (Struktur und Dicke)
- geringe Chargengröße

Um diese Nachteile zu eliminieren, erfolgte die Abscheidung von Nickelschichten auf YSZ-Partikeln im Rahmen dieser Arbeit in einem Flüssigkeitsfließbett, das zu diesem Zwecke konstruiert und aufgebaut wurde. Bild 10 zeigt den prinzipiellen Aufbau dieses Fließbetts. In einem konischen Reaktionsgefäß (1) werden die eingebrachten Partikel durch einen von unten durch eine Zentraldüse (2) eintretenden Flüssigkeitsstrom (Beschichtungslösung) aufgewirbelt und in Bewegung gehalten. Das Gefäß faßt ca. 2,5 l. Am oberen Gefäßrand befindet sich ein Ablauf, von wo die eingebrachte Lösung wieder zurückgeführt wird. Die Flüssigkeitsbewegung erfolgt durch eine in den Kreislauf installierte Umwälzpumpe (3). Vor der Düse wird mittels einer Schlauchpumpe (4) die Lösung mit dem Reduktionsmittel kontinuierlich zudosiert. Um die erforderliche Badtemperatur einstellen zu können, wird der Flüssigkeitsstrom vor dem Eintritt ins Reaktionsgefäß an einem regelbaren Heizstab vorbeigeführt und aufgeheizt. Da metallisches Nickel ferromagnetisch ist, können die beschichteten Kugeln mittels eines Magneten nach oben aus dem Reaktionsgefäß abgezogen werden. Hierdurch wird gleichzeitig sichergestellt, daß nur Kugeln mit einer aus-

reichenden Schichtdicke entfernt werden, da ansonsten die magnetische Kraft nicht ausreicht die Partikel am Magneten zu halten. Desweiteren wird vermieden, daß einzelne Kugeln eine unverhältnismäßig dicke Nickelschicht erhalten.

Die Vorteile einer Fließbettbeschichtung liegen somit in einer schonenderen Partikelbehandlung und einer homogenen Verteilung der Partikel in der Lösung, wodurch es zu einer gleichmäßigeren Beschichtung aller Teilchen kommt. Hierdurch erhält das Verfahren eine höhere Reproduzierbarkeit. Gleichzeitig konnte die Chargengröße bei ansonsten konstanten Bedingungen von 5 g im Becherglas auf 50 g im Fließbett erhöht werden. Diese Methode ist auch in technischem Maßstab oder bei Verwendung anderer Reduktionsmittel einsetzbar.

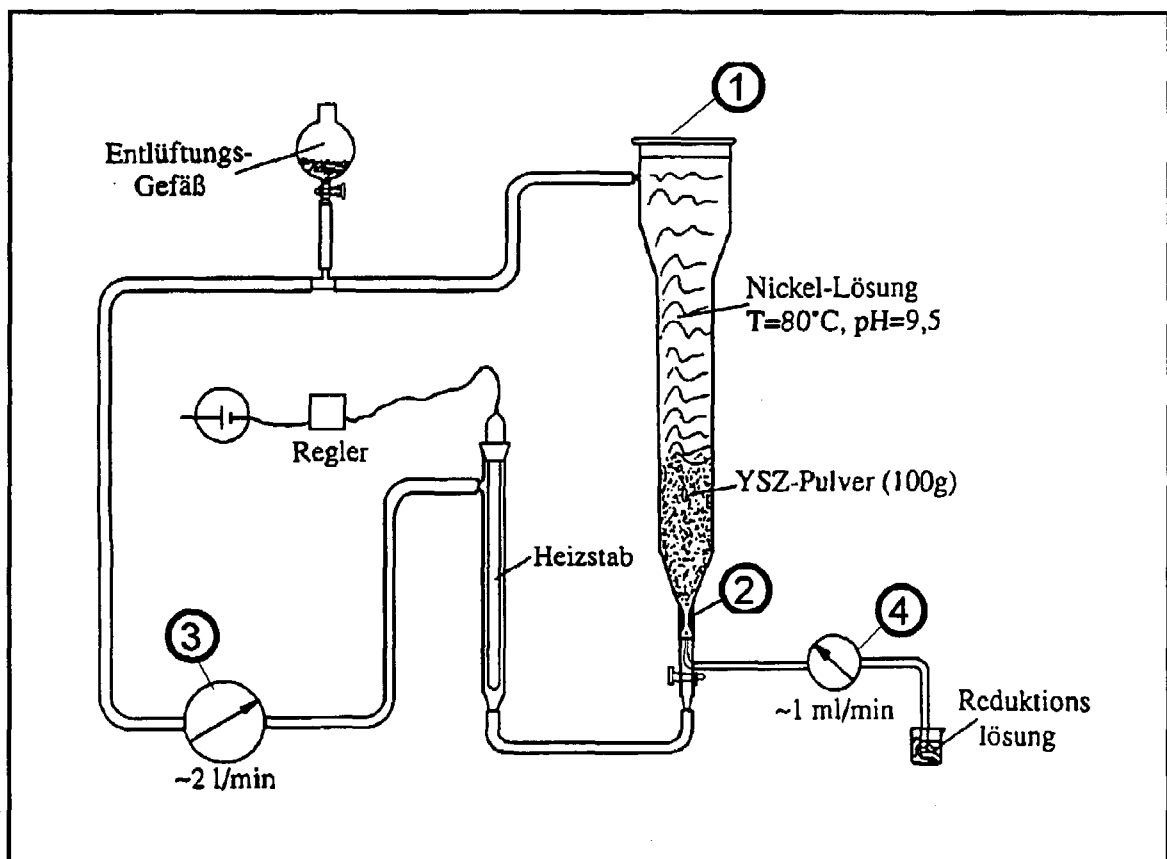


Bild 10: Prinzipieller Aufbau des konstruierten Flüssigkeitsfließbetts

Taucht man also in die metastabile wäßrige Lösung eines Metallsalzes und eines Reduktionsmittels einen metallischen oder mit Metallkeimen versehenen, katalytisch wirkenden Körper, so setzt an der Oberfläche nach einer Inkubationszeit die Redoxreaktion ein, und reduziertes Metall schlägt sich nieder. Da die neue Oberfläche ebenfalls katalytisch wirkt, kommt der Prozeß nicht zum Stillstand, bis die Reaktanden verbraucht sind, oder der

Körper aus dem Bad entfernt wird. Die Zusammensetzung der Lösung ändert sich während des Prozeßablaufs. Die Konzentration der eingebrachten Reaktanden sinkt stetig, kann jedoch durch einen Bypass wieder ausgeglichen werden. Die reduktive Metallabscheidung ist somit eine heterogene, quasi autokatalytische Reaktion, die kontrolliert fast ausschließlich an der Oberfläche des zu metallisierenden Gegenstandes abläuft [37].

3.2. Elektrolytabscheidung

Alle Prozesse, bei denen feste Materialien (zumeist im Vakuum) verdampft werden, der Dampf sich auf Grund der großen mittleren freien Weglängen geradlinig von der Quelle ausbreitet und auf einem Substrat kondensiert, werden unter dem Begriff "PVD-Verfahren" (Physical Vapor Deposition) zusammengefaßt. Die einzelnen Verfahren unterscheiden sich vor allem in der Art der Verdampfung. Widerstandsbeheizte Verdampfer, Niedervoltbogen- und elektronenstrahlbeheizte Verdampfer erzeugen ein Schmelzbad, aus dem bei weiterer Energiezufuhr der Werkstoff verdampft wird. Bei der Kathodenzerstäubung wird dagegen aus der festen Phase verdampft [42].

Die verschiedenen Verfahren sind hinsichtlich ihrer Art des zu verdampfenden Materials eingeschränkt. Nichtleitende und hochschmelzende Materialien können nur mit dem Elektronenstrahlverdampfen und mit der Kathodenzerstäubung verdampft werden. Der Schmelztiegel einer Elektronenstrahlverdampfung stellt eine Punktquelle mit entsprechender Dampfdichtenverteilung dar, während beim Kathodenzerstäuben eine flächenartige Quelle vorliegt. Die Elektronenstrahlverdampfung wird im allgemeinen angewendet, wenn hohe Schichtraten erreicht werden sollen. Wegen des höheren Wirkungsgrades bei der Verdampfungsrate ist das Elektronenstrahlverfahren zur Verdampfung oxidischer Verbindungen in der Regel wirtschaftlicher als das Kathodenzerstäuben.

Durch die Zugabe von Reaktivgas bei der Verdampfung oder dem Absputtern eines Metalls oder einer Legierung kann eine bestimmte Verbindung (z. B. Oxid, Nitrid, Borid, Carbid,...) erzeugt werden. Ein solches Verfahren wird reaktive Abscheidung genannt.

3.2.1 Strukturzonenmodelle aufgedampfter Schichten in Abhängigkeit von den Kondensationsbedingungen

Der reine Kondensationsprozeß am Substrat wird prinzipiell nicht durch die Art der Verdampfung beeinflusst. Mit dem Elektronenstrahlverdampfen und dem Kathodenzerstäuben können somit morphologisch ähnliche Schichtstrukturen erzeugt werden.

Ausnahmen bilden allerdings mit der Verdampfung gekoppelte Effekte, die mittelbar einen Einfluß auf den Kondensationsprozeß haben können.

Die physikalischen Prozesse während der Abscheidung können folgendermaßen beschrieben werden [43]: Energiereiche Teilchen treffen auf der Substratoberfläche auf und übertragen ihre Energie an den Festkörper. Dabei lagern sie sich an der Oberfläche ab. Haben die Atome nach der Ablagerung immer noch eine ausreichende Beweglichkeit, können sie von ihren Auftreffplätzen an der Oberfläche oder auch im gesamten Volumen diffundieren und werden an bevorzugten Gitterplätzen eingebaut. Durch die hohe Energie der auftreffenden Atome kann es auch zu einem abspalten bereits eingebauter Atome kommen (Desorption). Die Sublimations- und Aktivierungsenergie für Oberflächen- bzw. Volumendiffusion ist temperaturabhängig und beeinflusst die Schichtstruktur in hohem Maße.

Die Haupteinflüsse auf den Kondensationsvorgang sind somit die Abschattung, hervorgerufen durch die Substratoberflächenrauigkeit, die Oberflächen- und Volumendiffusion und die Desorption.

Die Struktur dicker vakuum-abgeschiedener Schichten wird durch Korngrenzenmigration und Rekristallisationsvorgänge während des Schichtwachstums bestimmt. Ein heutzutage anerkanntes Modell zur Beschreibung der Einflüsse auf die Schichteigenschaften ist das von *Movchan* und *Demchishin* [44]. Sie untersuchten den Einfluß der Substrattemperatur auf den Kondensationsprozeß, die Struktur und die Eigenschaften dicker (bis 2 mm) polykristalliner Kondensate unterschiedlicher Metalle und Metalloxide, unter anderem auch ZrO_2 , die mittels Elektronenstrahlverdampfung hergestellt wurden. Sie fanden drei allgemeine Strukturzonen mit den Grenztemperaturen T_1 und T_2 , die charakteristische Strukturen und physikalische Eigenschaften aufweisen. Bild 11 zeigt die jeweils auftretenden Strukturen in Abhängigkeit von der Substrattemperatur.

Unterhalb von T_1 , in Zone 1, liegt eine charakteristische Kuppelstruktur der Oberfläche mit hoher Rauigkeit vor, wobei der Durchmesser der Kuppeln mit der Temperatur zunimmt. Das Gefüge besteht aus spitz zulaufenden Körnern, die eine interne 'Block'-Struktur mit nur geringer Auflösung der Körner innerhalb der Blöcke bilden. Zwischen benachbarten Blöcken kommt es dagegen zu so gut wie keinen Verbindungszonen. Die Schichten weisen zunehmend offene Kristallitgrenzen auf, was zu nur geringen Dichten der Schichten führt. Im Bereich um T_1 erfolgt ein Übergang der Oberflächenmorphologie hin zur 2. Zone, die eine glattere, matte Oberfläche aufweist. Das Gefüge weist eine Vergrößerung der Körner auf, die letztendlich zu einem ausgeprägten kolumnaren Gefügebau führt, der charakteristisch für diese Zone ist. Ein entscheidendes Merkmal dieser Zone sind ferner die stark

ausgeprägten Korngrenzen, die keine Hohlräume zwischen den Körnern erkennen lassen. Die Neigung der kolumnaren Kristallite ist abhängig vom Auftreffwinkel des Dampfstrahls während der Abscheidung. Ab der Grenztemperatur T_2 geht die kolumnare Gefügestruktur allmählich über in ein unausgerichtetes Hochtemperaturgefüge der Zone 3, so daß die Übergangszone nicht scharf definiert werden kann. Die Oberfläche wird glänzend und noch glatter, mit einer für diese Zone charakteristischen polyedrischen Struktur.

Diese Strukturübergänge wurden sowohl für die metallischen, als auch für die oxidischen Schichten festgestellt. Für die Abscheidung von ZrO_2 wurden folgende Werte ermittelt: $T_1 = 648 \text{ K}$, $T_2 = 1273 \text{ K}$.

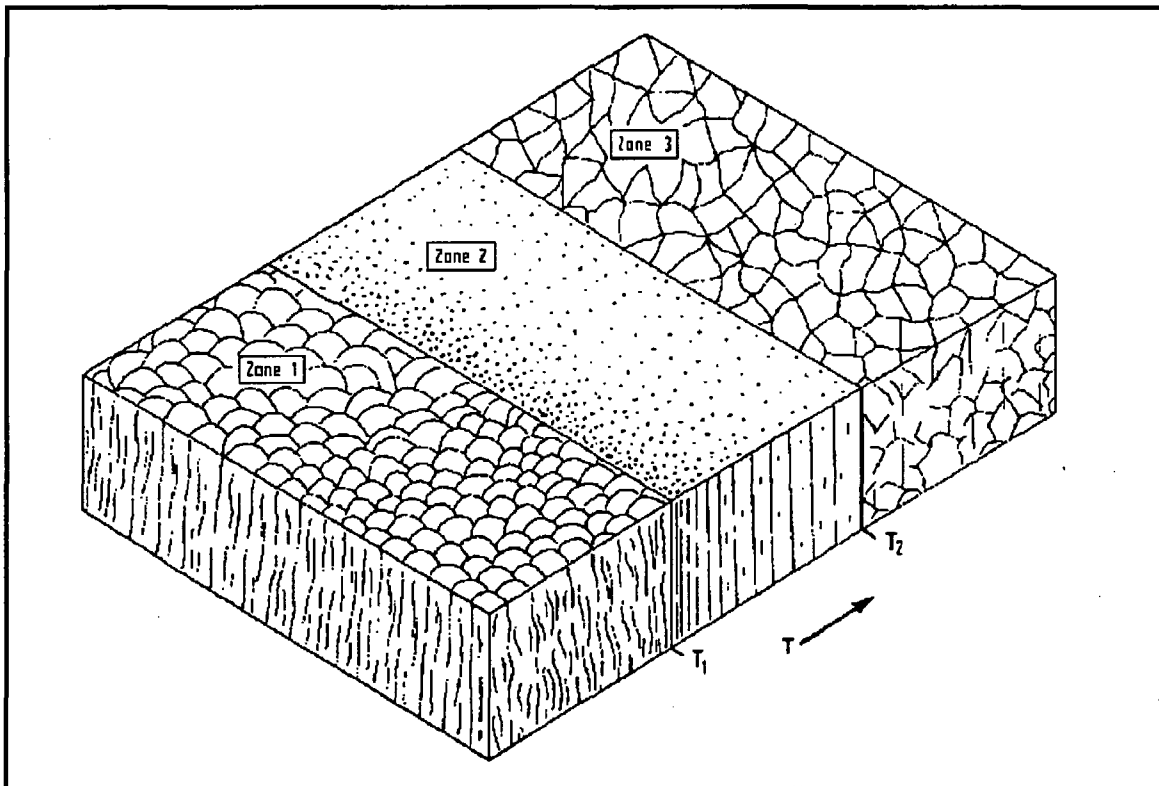


Bild 11: Strukturzonenmodell aufgedampfter Schichten in Abhängigkeit der Substrattemperatur [44]

Die für die einzelnen Strukturzonen verantwortlichen Faktoren geben *Movchan* und *Demchishin* folgendermaßen an [44]:

Zone 1: Abschattungseffekte - Bei niedrigen Temperaturen besitzen die auf dem Substrat auftreffenden Adatome nur eine geringe Mobilität. Hierdurch tendieren die Ausgangsnuklei dazu, in die Richtung des ankommenden Beschichtungsstroms zu wachsen, so daß es zur Ausbildung spitzer Kristallite kommt und Abschattungseffekte eine große Rolle spielen. Es

kommt zur Abbildung der Substratoberfläche, wobei die Rauigkeiten zum Teil sogar verstärkt werden können.

Zur Abscheidung von gasdichten Schichten auf porösem Substrat (was quasi einer unendlichen Rauigkeit entspricht), wie es bei der Elektrolytabscheidung erforderlich ist, sollte diese Strukturzone daher auf jeden Fall vermieden werden.

Zone 2: Oberflächendiffusion - Mit zunehmender Temperatur kommt es zwischen den einzelnen Kristalliten zu einer Art Sinterung während des Wachstums. Gleichzeitig ermöglicht die höhere Temperatur Korngrenzenmigration und Rekristallisationsvorgänge. Die Oberflächenrekristallisation während des Wachstums führt zu der ausgeprägten Stengelstruktur.

Zone 3: Volumendiffusion - Bei einer weiteren Temperaturerhöhung kommt es zu einer Ausbildung des Gleichgewichtszustands der eingebauten Atome während des Schichtwachstums. Die Struktur zeigt somit ein weitestgehend rekristallisiertes Gefüge mit relativ flachen Kornspitzen auf. Die kolumnare Struktur verliert sich dabei. Die Korngrenzen durchziehen rillenförmig die Oberfläche.

Das Auftreten dieser drei Strukturzonen wurde auch von *Thornton* [45] für Metallschichten bestätigt, die mittels Kathodenzerstäubung abgeschieden wurden. Neben der Substrattemperatur untersuchte er zusätzlich noch den Einfluß des Argondrucks auf die Schichtstruktur, wodurch er neben den 3 erwähnten Strukturzonen noch eine weitere Zone zwischen der 1. und 2. Zone ermittelte, die er als Übergangszone bezeichnete (Bild 12). Diese Zone ist besonders bei geringem Argondruck ($p = 0,1 \text{ Pa}$) stark ausgeprägt. Das Gefüge dieser T-Zone ($T = \text{Transition}$) besteht aus dicht gepackten faserigen Körnern, die sich nicht unbedingt über die gesamte Schichtdicke erstrecken. Mit steigender Temperatur nehmen diese Fasern sowohl in ihrer Weite, als auch in ihrer Länge zu. Die Oberflächenmorphologie zeigt eine feinkuppelige Struktur.

Die Aktivierungsenergie für Diffusionsprozesse bietet die Möglichkeit die diffusionsgesteuerten Prozesse während der Kondensation zu beschreiben. Für viele reine Metalle ist diese Energie proportional zur Schmelztemperatur T_m [43]. Zur Beschreibung diffusionsgesteuerter Prozesse wird daher häufig die homologe Temperatur T/T_m herangezogen. Die homologe Temperatur als Parameter wird auch von Thornton zur Beschreibung bestimmter Grenz- oder Übergangstemperaturen verwendet.

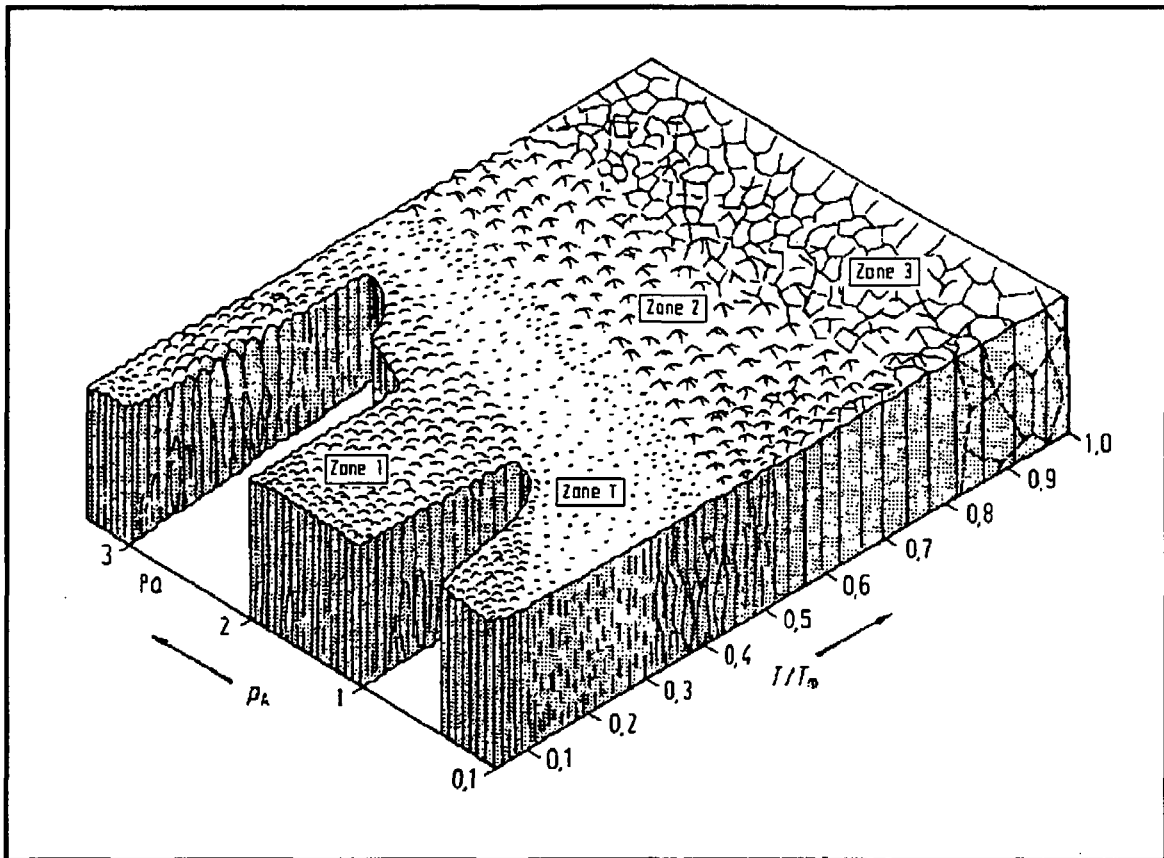


Bild 12: Strukturzonenmodell kathodenzerstäubter Metallschichten in Abhängigkeit der Substrattemperatur und dem Argondruck [45]

Eine Bevorzugung einer der Zonen 2, 3 oder T bezüglich der Elektrolytabcheidung kann an dieser Stelle nicht getroffen werden, da bei der Strukturbeschreibung keine Aussagen über innere Strukturen, wie Volumen-, lineare und Punktdefekte, gemacht werden, die häufig die Schichteigenschaften, speziell die elektrische Leitfähigkeit, beeinflussen [43].

3.2.2 Elektronenstrahlverdampfung

Beim Elektronenstrahlverdampfen (ESV) handelt es sich um einen Verdampfungsprozeß im Hochvakuum, bei dem die erforderliche Energie mit Hilfe eines gebündelten Elektronenstrahls auf das Target zugeführt wird. Die Targetoberfläche wird dabei direkt von auftreffenden Elektronen beheizt, wodurch ein wirtschaftlicher Verdampfungsprozeß hochschmelzender Werkstoffe mit geringer Wärmeleitfähigkeit ermöglicht wird. Die kinetische Energie der beschleunigten Elektronen wird beim Auftreffen auf das zu verdampfende Material mit hohem Wirkungsgrad in Wärmeenergie umgesetzt [47]. Trotz der zusätzlichen Möglichkeit einer Strahlablenkung und Strahloszillation bleibt der Elektronenstrahlverdampfer eine Punktquelle und ist damit für die Beschichtung großer ebener

Flächen den flächenförmigen Sputterquellen unterlegen. Mit der Elektronenstrahlverdampfung lassen sich fast alle Stoffe verdampfen. Dies geschieht aus einem wassergekühlten Kupfer-Drehtiegel. Bild 13 gibt den prinzipiellen Aufbau einer ESV-Anlage wieder.

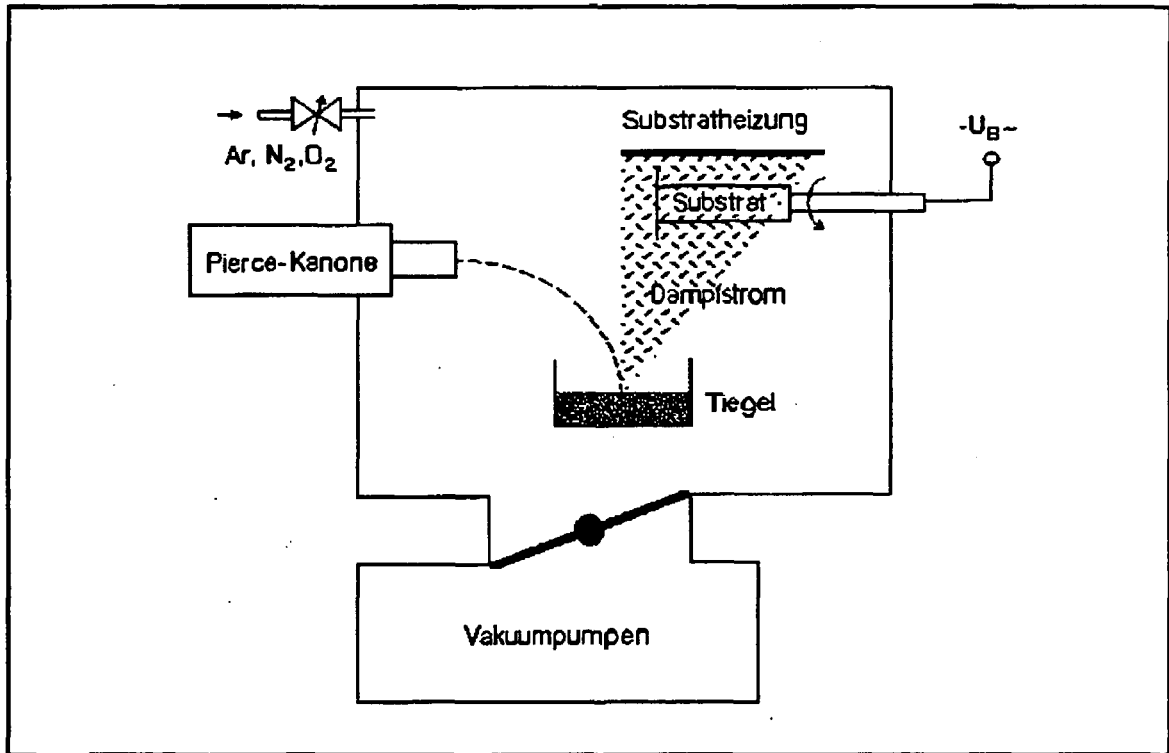


Bild 13: Aufbau und Prinzip einer Elektronenstrahl-Verdampfungsanlage [47]

Die bei den eigenen Versuchen verwendete Elektronenstrahlkanone besteht aus einem Zweielektrodenstrahlerzeuger, der nach dem Pierce-Prinzip betrieben wird. Die Leistung der Kanone beträgt bei 12 kV Beschleunigungsspannung 6 kW. Der Elektronenstrahl ist auf unterschiedlichen Brennebenen fokussierbar. Das Target, in fester oder Pulverform befindet sich in einem wassergekühlten Drehtiegel aus Kupfer. Der Substrathalter kann während des Prozesses gedreht werden. Die Aufheizung der Substrate erfolgt über eine Widerstandsheizung, die es ermöglicht, die drehenden Substrate bis auf eine Temperatur von 1200 °C aufzuheizen.

3.2.3 Hochleistungskathodenzerstäubung

Beim Kathodenzerstäuben (Sputtern) erfolgt die physikalische Abtragung einer Festkörperoberfläche mittels Ionenbeschuss in einer Inertgasatmosphäre in einem Druckbereich von 10^{-2} Pa. Die Inertgasatmosphäre verhindert dabei chemische Reaktionen des Targets mit den Beschussionen. Um einen möglichst großen Energieübertrag zu erzielen,

werden bevorzugt Edelgase mit hohen Atommassen wie Argon, seltener auch Krypton oder Xenon verwendet. Die in einer anormalen Glimmentladung, die zwischen der Kathode und der Anode aufrechterhalten wird, gebildeten positiv geladenen Ionen werden aufgrund der am Target (Kathode) angelegten Spannung mit großer Energie auf das zu zerstäubende Targetmaterial beschleunigt. Die mittlere freie Weglänge beträgt bei den vorliegenden Druckverhältnissen ca. 0,1 mm, die mittlere kinetische Energie der auftreffenden Ionen erreicht Werte von einigen 100 eV [48]. Durch Impuls und Stoß austausch werden Ionen, Atome und Cluster des beschossenen Targetmaterials herausgelöst und direkt von der festen in die Gasphase überführt. Gleichzeitig entstehen Sekundärelektronen, die durch Kollision mit Atomen des Prozessgases die Glimmentladung aufrecht erhalten. Am gegenüberliegenden Substrat kondensieren die Dampfteilchen und wachsen dort zu einer Schicht auf.

Eine deutliche Steigerung der Leistungsfähigkeit des Kathodenzerstäubens besteht in der Anwendung des Hochleistungskathodenzerstäubens (Magnetronsputtern). Bild 14 zeigt die Prinzipskizze einer solchen Magnetronsputterstation mit Angaben über Einstellungsbereiche der Prozeßparameter. Bei dieser Verfahrensvariante wird mit Hilfe eines Magnetfeldes das erzeugte Plasma unmittelbar vor dem Target konzentriert. Durch ein ausreichend starkes Magnetfeld, daß senkrecht zum elektrischen Feld steht, werden Elektronen auf zykloidenförmige Bahnen gebracht. Die effektive mittlere freie Weglänge der Elektronen wird dadurch stark reduziert und damit die Ionisationswahrscheinlichkeit, d.h. die Anzahl der ionisierten Argonatome (Sputterrate), stark erhöht. Gegenüber dem einfachen Kathodenzerstäuben (Diodenanordnung) kann somit die Abscheiderate entscheidend gesteigert werden [49].

Ein Vorteil des Kathodenzerstäubens besteht darin, daß nahezu alle Materialien und Verbindungen abgeschieden werden können, ohne daß es zu einer nennenswerten Abweichung zwischen der Zusammensetzung des Quellenmaterials (Target) und der Schicht kommt. Bei der angelegten Spannung kann es sich sowohl um Gleich-, als auch um eine hochfrequente Wechselspannung (DC- oder HF-Spannung) handeln. Der Einsatz einer HF-Spannung bietet die Möglichkeit auch elektrisch nichtleitende Werkstoffe zu zerstäuben.

Beim direkten Kathodenzerstäuben entspricht die Schichtzusammensetzung der des Targetmaterials. Die Schichtabscheidung kann aber auch reaktiv erfolgen (z.B. Carbide, Nitride, Oxide,...). Für die Herstellung von YSZ-Elektrolytschichten mittels direkter Zerstäubung würde dies bedeuten, ein oxidisches Target abzusputtern. Beim reaktiven Zerstäuben wird dem inerten Prozeßgas ein bestimmter Anteil von reaktivem Gas zugesetzt. Die gewünschte Schichtzusammensetzung ergibt sich dann durch die entsprechende Verbindungsbildung zwischen dem Reaktivgas und dem zerstäubten Targetmaterial. Bei

der reaktiven Abscheidung von YSZ-Schichten besteht das Target aus den reinen Metallen Zr und Y. Die Verwendung eines metallischen Targets beinhaltet den Vorteil höherer Abscheideraten als bei oxidischem Target. Oxidische Targets weisen zudem häufig höhere Gehalte an Verunreinigungen auf, die bei der Herstellung der keramischen Pulver eingefangen wurden. Diese Verunreinigungen können in die Schicht eingebaut werden oder den Prozeßverlauf stören. Aufgrund dieser Prozeßmerkmale wird im Rahmen dieser Arbeit das reaktive Sputtern angewendet. Die Verbindungsbildung läuft bevorzugt auf der Substratoberfläche ab [49], da der kondensierende Film als Getter auf das Reaktivgas wirkt. Daneben können jedoch auch Reaktionen an der Targetoberfläche auftreten, wodurch die Vorteile der höheren Abscheiderate durch die Verwendung eines metallischen Targets verloren gehen. Aus diesem Grunde ist es sinnvoll trotz des eingesetzten metallischen Targets bei der Abscheidung von YSZ-Sputterschichten mit HF-Spannung zu arbeiten, um diese Reaktionsprodukte von der Targetoberfläche abzusputtern zu können.

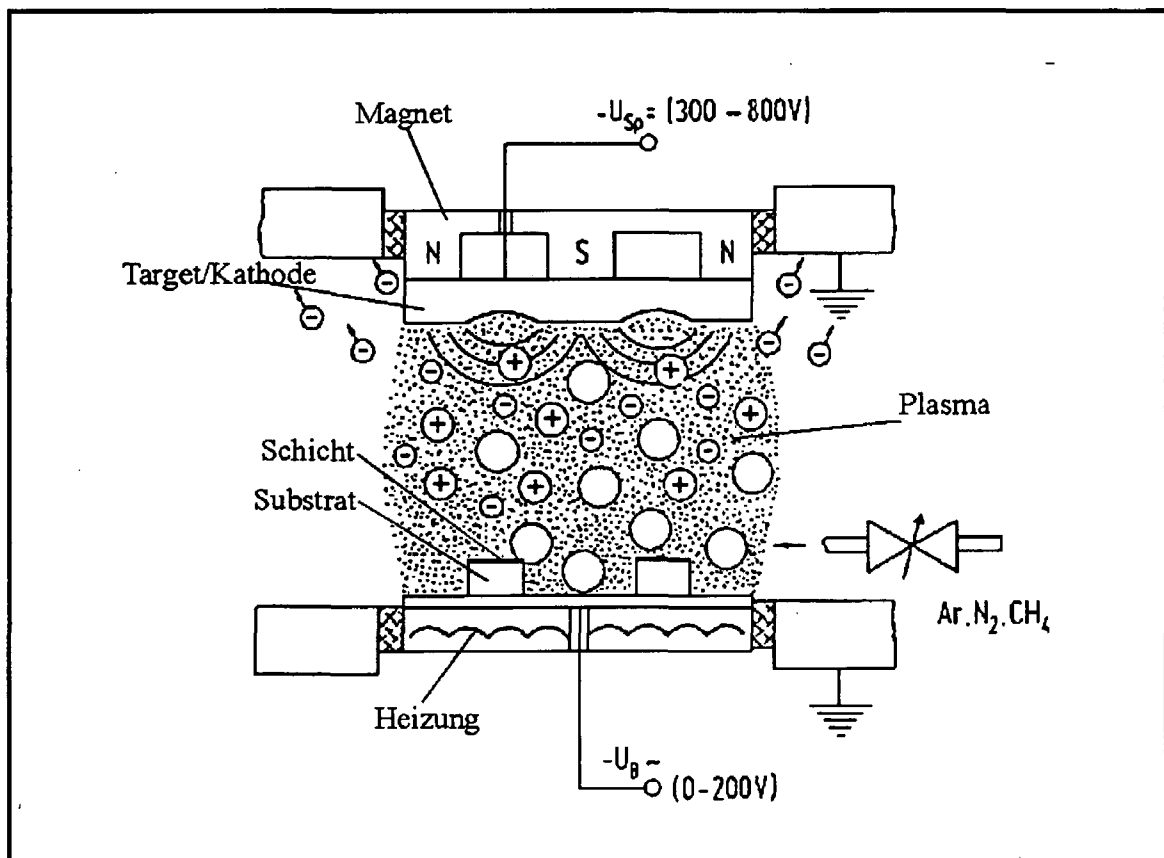


Bild 14: Prinzipskizze einer Magnetron-Sputter-Beschichtungsstation [49]

4. Analyseverfahren zur Auswertung

4.1 Röntgenographische Untersuchungen

Die Methode der röntgendiffraktometrischen Analyse (XRD-Analyse) wurde verwendet, um in den eingesetzten Pulvern und hergestellten Schichten die vorhandenen Phasen zu identifizieren. Zur Bestimmung der Röntgenstrahlinterferenzen wurde ein Zählrohr-Interferenz-Goniometer mit monochromatischer Cu-K α -Strahlung benutzt.

Gerätedaten:

Röntgendiffraktometer:	Siemens D 5000 und Philips Typ 1130/00
Strahlung:	Cu-K α ($\lambda = 1,54058 \text{ \AA}$)
Monochromator:	Graphit
Detektor:	Geiger-Müller-Zählrohr
Generator:	Siemens Kristalloflex
Strom:	40 mA
Spannung:	40 kV
Auswertungsprogramm:	Diffac AT (Siemens)

Die Messungen erfolgten in einem Winkelbereich 2θ von 20 bis 70°. Die qualitative Zuordnung der erhaltenen Peaks erfolgte mit Hilfe der JCPDS-Datei.

Die Röntgenstrahlung erfährt beim Durchgang durch Materie eine verschieden starke Absorption, deren Größe abhängig ist von der Wellenlänge der eingesetzten Strahlung und von dem Atomgewicht und somit der Ordnungszahl des zu durchdringenden Materials. Anhand von Massenabschwächungskoeffizienten, die für sämtliche Elemente in den International Tables [50] zusammengestellt sind, läßt sich auf diese Weise die Eindringtiefe von Röntgenstrahlen in ein bestimmtes Material bestimmen [51]. Für ZrO₂ errechnet sich, bei der hier verwendeten Strahlung, eine maximale Eindringtiefe von 7 μm . Dies bedeutet, daß bei ZrO₂-Schichten bis zu einer Schichtdicke von 3,5 μm zusätzliche Reflexe aus dem Substrat zu erwarten sind.

4.2 REM/EDX - Untersuchungen

Gerätedaten:

Rasterelektronenmikroskop:	Fa Leitz, AMR 1600 T
----------------------------	----------------------

Mit Hilfe der Rasterelektronenmikroskopie (REM) wurde die Oberflächenstruktur der zur Anodenherstellung eingesetzten Pulver und die Struktur der hergestellten Cermets untersucht. Die REM-Untersuchung der abgeschiedenen Elektrolytschichten wurde an unter Zugbeanspruchung gebrochenen Proben vorgenommen, um anhand der Bruchflächen die Struktur und die Kristallisation der abgeschiedenen Schichten zu untersuchen. Oberflächenaufnahmen geben Aufschluß über die Schichttopographie. Die Energiedispersive Analyse der emittierten Röntgenstrahlung (EDX) dient zur punktuellen, quantitativen Analyse von Elementen mit einer Ordnungszahl > 11 (Elementverteilungsanalyse). Desweiteren erfolgte anhand der REM-Aufnahmen die Bestimmung der Schichtdicke.

4.3 Chemische Analyse

Die Untersuchung der zur Anodenherstellung eingesetzten, mit Nickel beschichteten 8YSZ-Pulver erfolgte im Institut für Chemische Analysen (ZCH) des Forschungszentrums Jülich. Aus den Proben wurde in Königswasser die metallische Schicht ausgelöst. Mit Hilfe der Atom-Emissions-Spektrometrie wurde anschließend die Konzentration der Metallkationen Nickel und Palladium, sowie der Phosphorgehalt bestimmt.

4.4 Leitfähigkeitsmessungen

Die Messung der Leitfähigkeit der abgeschiedenen Elektrolytschichten erfolgte mittels der 4-Punkt- DC-Methode. Die 4-Punkt-DC-Messung ermöglicht es die Übergangswiderstände, die durch die aufgebrachten Silber-Elektroden hervorgerufen werden, zu eliminieren. Durch eine Umkehrung der Stromrichtung während der Messung und anschließende Mittelung der gemessenen Werte werden Polarisierungseffekte an den Elektroden aus der Messung herausgehalten. Es kann auf diese Weise der reine Elektrolytwiderstand ermittelt werden. Die Messungen wurden unter Luft bei Temperaturen von 500 bis 940 °C durchgeführt.

Da die elektronische Teilleitfähigkeit von Y_2O_3 -stabilisiertem ZrO_2 im Temperaturbereich zwischen 250 und 1000 °C weniger als 1 % der Gesamtleitfähigkeit beträgt (Übergangszahl $\sigma_{\text{Elektron}}/\sigma_{\text{Gesamt}} \ll 1$), kann die Gesamtleitfähigkeit des ZrO_2 (ionische und elektronische Teilleitfähigkeit) der ionischen Teilleitfähigkeit gleichgesetzt werden.

Die Leitfähigkeitsmessungen an den hergestellten Anodencermets wurden entsprechend vorgenommen, allerdings erfolgten hier die Messungen in einer $\text{Ar}/4\%\text{H}_2$ -Atmosphäre und im Temperaturbereich von RT - 900 °C.

Die spezifisch Leitfähigkeit ergibt sich aus den gemessenen Spannungswerten wie folgt:

$$\sigma = \frac{I}{U} \cdot \frac{l}{A},$$

wobei I der eingeleiteten Stromstärke, U der gemessenen Spannung, A der Querschnittsfläche der Probe und l dem Abstand der Meßelektroden entspricht.

4.5 Thermogravimetrie / Differentialthermoanalyse (TG/DTA)

Mit der kombinierten TG/DTA lassen sich chemische und physikalische Reaktionen in Stoffen nachweisen, die während eines Auf- bzw. Abkühlvorgangs ablaufen. Hierzu zählen z.B. Entwässerung, Verbrennen von organischen Stoffen, Reaktionen unter Abspaltung bzw. Aufnahme eines Gases, Kristallisationsvorgänge, Phasenumwandlungen oder Festkörperreaktionen. Nicht alle diese Vorgänge sind mit einer Masseänderung verbunden.

Die TG/DTA-Analyse wurde in dieser Arbeit eingesetzt, um solche, eventuell auftretenden Reaktionen bei den mit Nickel beschichteten YSZ-Partikeln feststellen zu können. Hierzu wurde ein Netzsch STA 429 - Gerät mit einer Al_2O_3 -Referenzprobe eingesetzt. Die Messungen wurden in einem Temperaturbereich von RT bis 1400 °C sowohl in oxidierender (Luft), als auch in inerter Atmosphäre (Argon) durchgeführt.

5. Anodenherstellung

5.1 Ausgangspulver

5.1.1 ZrO_2 -Pulver stabilisiert mit 8 Mol-% Y_2O_3 (8YSZ)

Für die Herstellung der keramischen Anteile im Anodencermet wurde kommerzielles 8YSZ-Pulver der Fa. Tosoh, Japan verwendet. Das feine Pulver wird mittels eines Hydrolyseverfahrens hergestellt und anschließend unter Zugabe eines Bindermittels durch Sprühtrocknung agglomeriert. Es liegt in Form kugelförmiger Agglomerate vor, die bei einer Sinterung verdichtet und verfestigt werden, in ihrer Form jedoch bestehen bleiben.

Für die Anodenherstellung mittels uniaxialen Pressen und der Beschichtung von 8 YSZ-Partikeln mit Nickel werden diese kugelförmigen Teilchen eingesetzt. Aus diesem Grunde mußte zunächst das Sinterverhalten des Ausgangsmaterials (der Kugeln) bestimmt werden. Beim Foliengießen und zur Herstellung von Anoden mit herkömmlichem Gefüge (zufällige

Verteilung des Nickel in der YSZ-Matrix) wurde das Pulver gemahlen, um die vorliegenden Agglomerate zu zerstören und eine feine Pulverfraktion zu erhalten ($d < 1 \mu\text{m}$).

Um das Sinterverhalten der Ausgangsagglomerate zu untersuchen, wurden diese bei verschiedenen Temperaturen (1000, 1200 und 1400°C) und Zeiten (5, 10 und 15 h) an Luft geätzt und anschließend untersucht.

In Bild 15 sind die Röntgendiagramme von unbehandeltem und geätztem 8YSZ-Pulver dargestellt. Alle Röntgenreflexe der untersuchten Pulver sind der kubischen Modifikation zuzuordnen. Als Vergleich sind die Reflexlagen der JCPDS-Datei (File-No.: 30-1468) für $\text{Y}_{0,15}\text{Zr}_{0,85}\text{O}_{1,93}$ eingezeichnet. Das unbehandelte Pulver zeigt eine deutlich breitere Reflexausbildung als die geätzten Pulver, was auf das Vorhandensein feiner Kristallite hinweist, woraus auf eine hohe Sinteraktivität des Ausgangsmaterials geschlossen werden kann. Zwischen den bei unterschiedlichen Temperaturen geätzten Pulvern sind kaum Unterschiede zu erkennen. Die Gitterparameter der geätzten Pulver liegen nahezu konstant bei 5,135 Å für unbehandeltes und 5,136 Å für geätztes Pulver. Der in der JCPDS-Datei angegebene Wert beträgt 5,14 Å. Die untersuchten Pulver zeigen also eine gute Übereinstimmung mit dem Standard.

Um die Größenverteilung der Pulveragglomerate zu ermitteln, wurden die geätzten Pulver gesiebt und die Siebfraktionen in Abhängigkeit der Ätzparameter ermittelt. In Bild 16 ist die prozentuale Verteilung der Teilchengrößen wiedergegeben.

Mit zunehmender Temperatur und Sinterzeit (bis 15 h, 1200 °C) nimmt die Teilchengröße (bestehend aus Agglomeraten) ab. Bei höheren Sintertemperaturen oder verlängerten Ätzzeiten, kommt es wieder zu einer Zunahme der Teilchengröße. Anhand dieses Verhaltens ist erkennbar, daß bis zu einer Temperatur von 1200 °C und einer Ätzzeit von 15 h ein Zusammensintern der einzelnen Agglomerate erfolgt. Das bei höherer Temperatur oder längerer Zeit einsetzende Teilchenwachstum ist mit einer Grobkornbildung innerhalb der Partikel verbunden. Bestätigt werden diese Folgerungen durch die Untersuchung der Oberflächen und des Gefüges der Agglomerate mittels Licht- und Rasterelektronenmikroskopischen Aufnahmen. In den Bildern 17-19 a) und b) sind die Gefüge- und Oberflächenaufnahmen von Agglomeraten dargestellt, die bei unterschiedlichen Temperaturen und Zeiten geätzt wurden.

Bei einer Ätzbehandlung von 1200 °C, 15 h an Luft ist die Verdichtung der einzelnen Kugel-Agglomerate weitestgehend abgeschlossen. Die Partikel zeigen nur noch eine minimale Porosität, die Oberfläche erscheint weiterhin rau. Im Hinblick auf eine spätere Beschichtung der Partikel mit Nickel ist diese Oberflächenmorphologie, bedingt durch die

verbesserte Keimbildung an rauen Oberflächen, als günstig anzusehen. Bei Temperaturen über 1200 °C kommt es zu einem Kornwachstum innerhalb der Partikel. Die Oberfläche erscheint glatter und es sind deutlich die Korngrenzen erkennbar. Das Gefüge ist sehr dicht, allerdings treten vereinzelt große Poren auf.

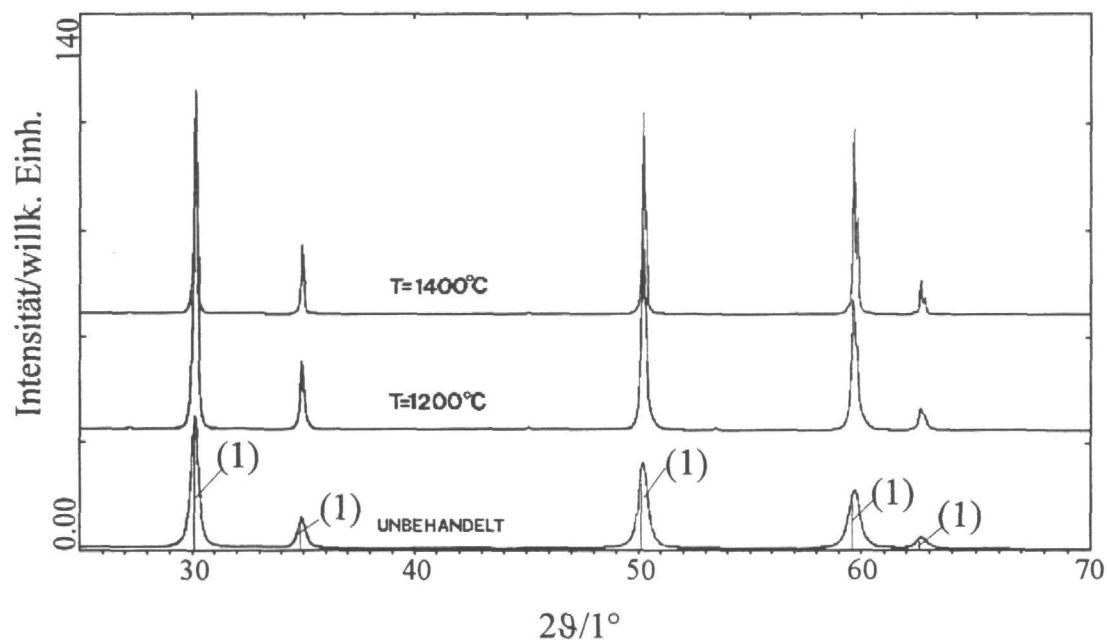


Bild 15: Röntgenreflexe für unbehandeltes und bei 1200 und 1400°C, 5h an Luft vorgeglühtes 8YSZ-Pulver, zum Vergleich: (1) Reflexlagen der JCPDS-Datei: File No. 30-1468

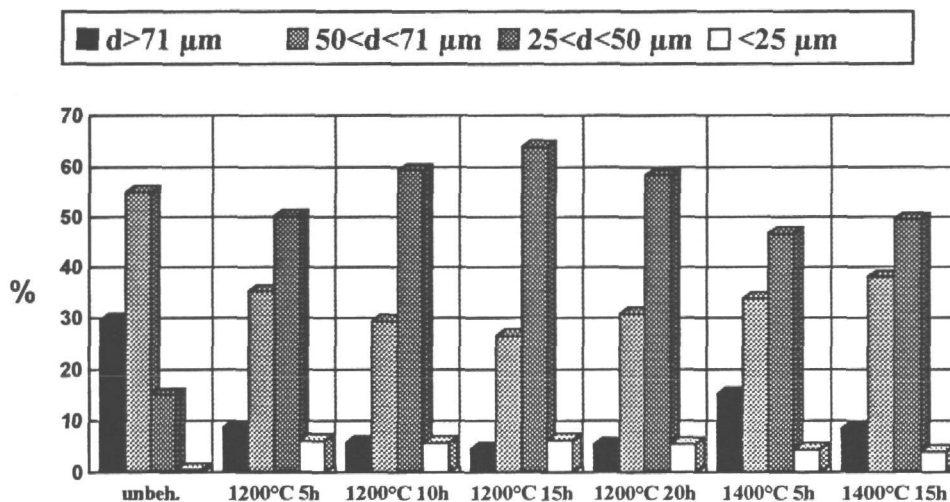


Bild 16: Prozentuale Verteilung der Agglomeratgröße von unbehandeltem und geblühtem 8YSZ-Pulver

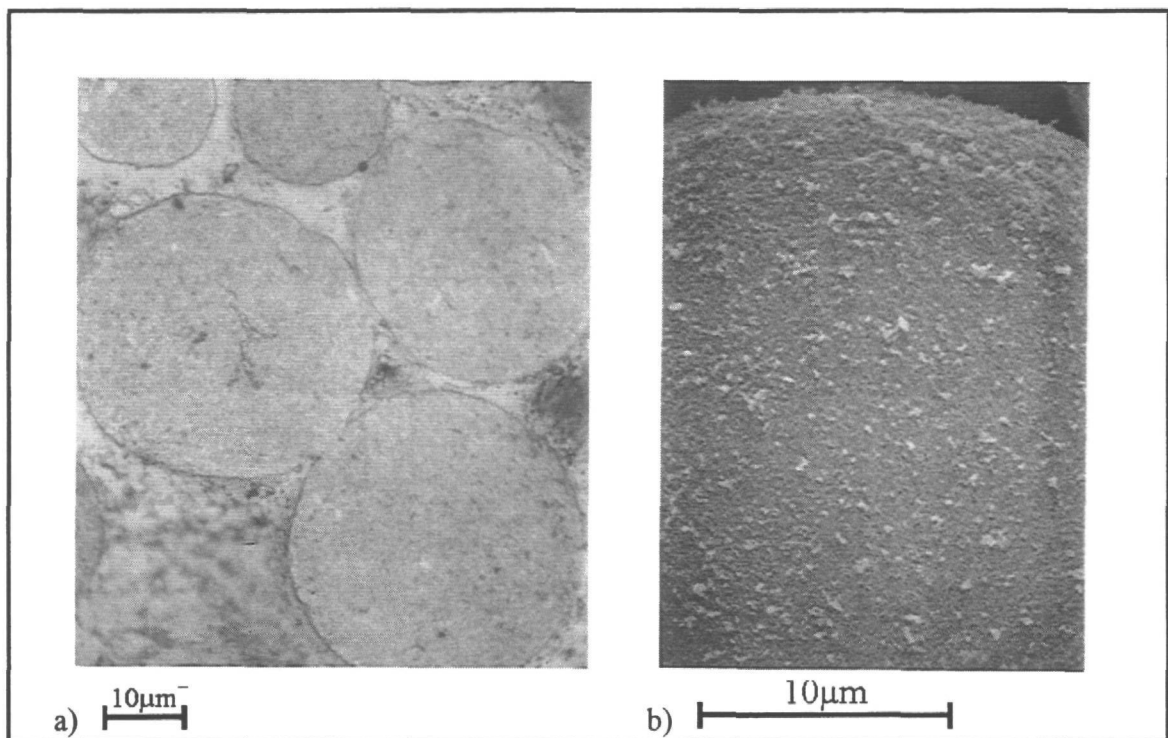


Bild 17: a) Gefügeaufnahme und b) REM-Aufnahme der Oberfläche von unbehandeltem 8YSZ-Pulver (Fa. Tosoh, Japan)

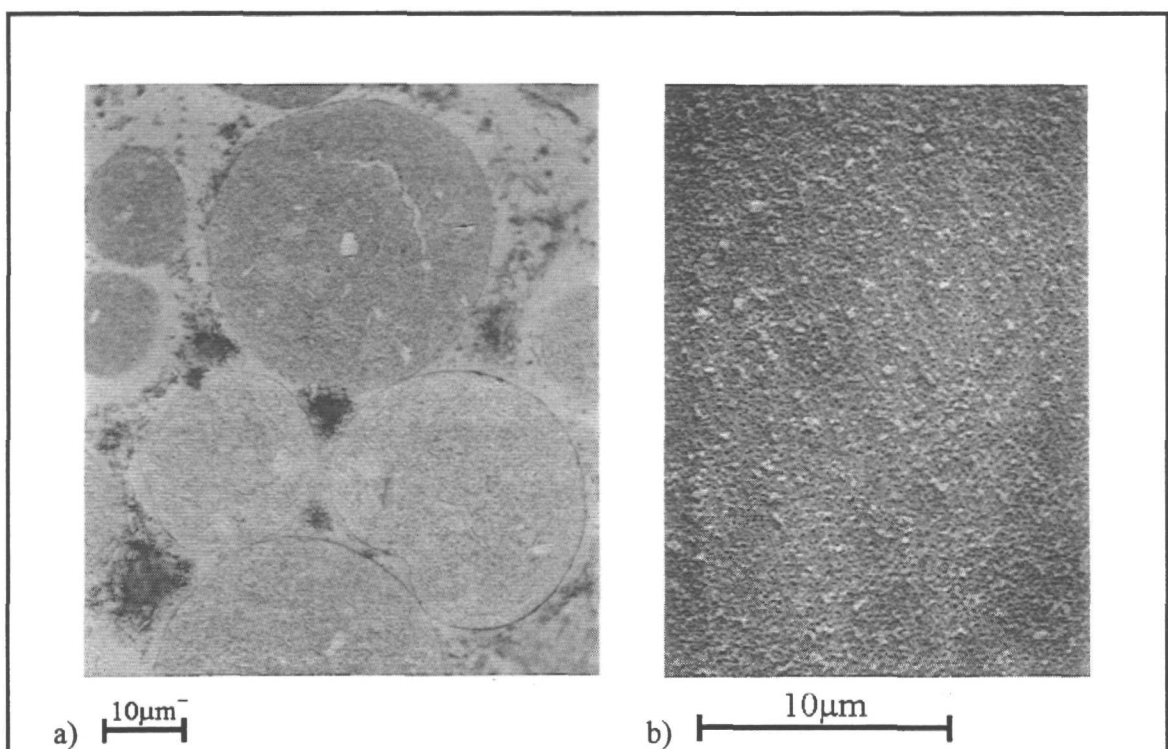


Bild 18: a) Gefügeaufnahme und b) REM-Aufnahme einer Kugeloberfläche von geblühtem 8YSZ-Pulver (Fa. Tosoh, Japan), $T=1200^{\circ}\text{C}$, $t=15\text{ h}$, Luft

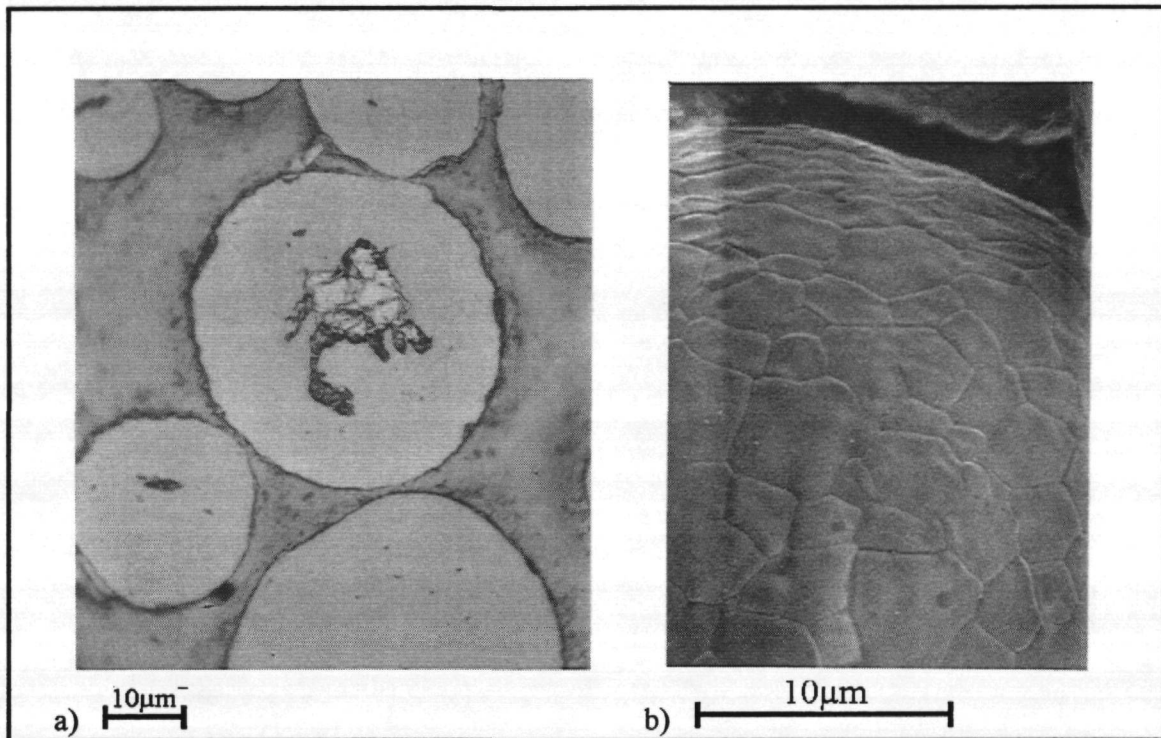


Bild 19: a) Gefügeaufnahme und b) REM-Aufnahme einer Kugeloberfläche von geglühtem 8YSZ-Pulver (Fa. Tosoh, Japan), $T=1400^{\circ}\text{C}$, $t=5\text{ h}$, Luft

5.1.2 NiO-Pulver

Für die Herstellung des Anodencermets wurden zwei unterschiedliche NiO-Pulver eingesetzt. Zunächst stand nur Pulver Nr.1 zur Verfügung. Forschungsberichte anderer Untersuchungen sprechen jedoch davon, daß Pulver Nr.2 die besseren Voraussetzungen beim Einsatz für eine HT-BZ aufweist. Bild 20 zeigt die Morphologie der eingesetzten Pulver.

Nr.: 1. NiO der Fa. Merck, Nr. 67231000. 48 h gemahlen, schwarz

Charakterisierung [52]: Teilchengröße: $d \sim 6,0\text{ }\mu\text{m}$,
 Teilchenform: kantig
 Oberfläche: schwammig
 spez. Oberfläche (BET): $S = 62,8\text{ m}^2/\text{g}$

Nr.: 2. NiO der Fa. Baker, Nr. D 33106 ungemahlen, grün

Charakterisierung [52]: Teilchengröße: $d \sim 0,35\text{ }\mu\text{m}$,
 Teilchenform: gerundet
 Oberfläche: glatt
 spez. Oberfläche (BET): $S = 5,7\text{ m}^2/\text{g}$

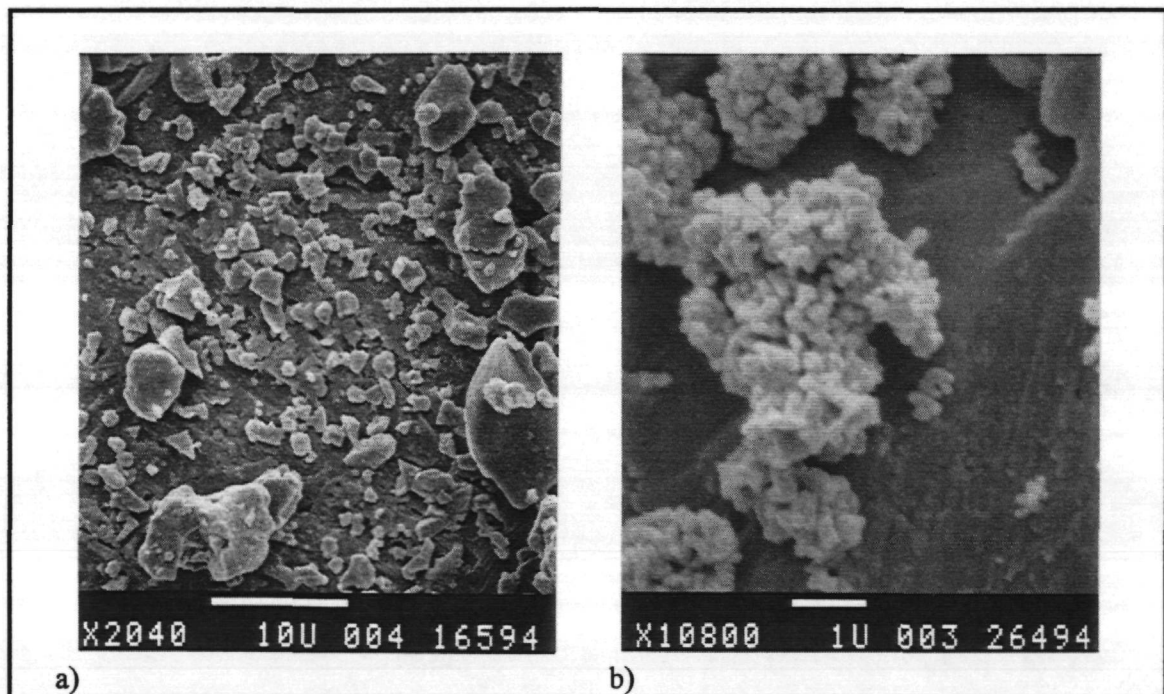


Bild 20: REM-Aufnahmen von NiO-Pulvern zur Bestimmung der Morphologie [52]

a) NiO Nr.1, b) NiO Nr.2

5.2 Versuchsdurchführung

Anhand der im vorherigen Kapitel ermittelten Partikelgrößen der eingesetzten Materialien läßt sich nach dem in Kap. 2.5.1 vorgestellten Modell für eine segregierte Verteilung die kritische Metallkonzentration für das hier vorliegende System Ni-YSZ berechnen. Die mittleren Teilchengrößen betragen:

YSZ:	$d = 60 \mu\text{m}$
NiO (1):	$d = 6 \mu\text{m}$
NiO (2):	$d = 0,35 \mu\text{m}$

Nach Gleichung (2.6) ergeben sich die kritischen Metallkonzentrationen zu:

System (1):	$\frac{r_{\text{Ni}}}{r_{\text{YSZ}}} = 0,1$	$\rightarrow$	$x_m = 23 \text{ Vol-\%}$
System (2):	$\frac{r_{\text{Ni}}}{r_{\text{YSZ}}} = 0,0058$	$\rightarrow$	$x_m = 2 \text{ Vol-\%}$

Ob diese Werte experimentell bestätigt werden können, wurde im folgenden geprüft.

5.2.1 Herstellung mittels uniaxialem Pressen

Zur Herstellung von Anoden-Cermets mittels uniaxialem Pressen wurde zunächst 8YSZ-Pulver mit NiO-Pulver vermischt. Der Mischvorgang beschränkte sich dabei auf ein etwa 10 minütiges Mischen per Hand in einem Probenbehälter, da es zunächst nur um eine allgemeine Untersuchung zur Herstellung eines segregierten Gefüges in einem Keramik-Metall-System geht. Um Vergleiche mit einem unregelmäßig (random) verteilten Nickelgefüge anstellen zu können, wurden auf die gleiche Weise Pellets mit gemahlenem YSZ-Pulver hergestellt (CG 01 - CG 04 in Tab. 1). Ein aufwendigerer Mischvorgang mit entsprechend stärkerer Vermischung der Pulver wird entsprechend zu einem verbesserten Ergebnis bei der Gefügeausbildung führen.

Die Gesamtpulvereinwaage pro Pellet betrug etwa 0,8 g und wurde mit 3 Tropfen Binderlösung (1-%ige Lösung aus Polyvenylalkohol (PVA)) vermengt. Der Binder gewährleistet nach dem Pressen eine ausreichende Festigkeit der Pellets. Der Preßvorgang fand in einer Preßmatrize zwischen zwei hydraulisch bewegten Stempeln statt. Die Abmessungen des Stempels und damit der hergestellten Proben betrugen $20 \times 5 \text{ mm}^2$. Vorversuche ergaben eine geeignete Formstabilität und Porosität der Pellets nach Anwendung einer Preßkraft von 6,5 kN über einen Zeitraum von 30 s. Diese Kraft entspricht bei dieser Pelletgröße einem Preßdruck von 65 N/mm^2 (65 MPa). Die Dicke der hergestellten Pellets betrug bei diesen Bedingungen ca. 2 mm.

Nach dem Preßvorgang wurden die Pellets bei unterschiedlichen Temperaturen sowie während unterschiedlicher Zeiten gesintert und in einem abschließenden Prozeß das eingesetzte NiO zu metallischem Nickel reduziert. Der Reduktionsvorgang erfolgte bei allen hergestellten Pellets in einer $\text{Ar}/(4\%)\text{H}_2$ -Atmosphäre zunächst 1 h bei 600 °C und anschließend 9 h bei 950 °C. Diese Temperatur liegt oberhalb der angestrebten Einsatztemperatur der Brennstoffzelle (~800 bis 900 °C), so daß eventuell auftretende Gefügeveränderungen während des Einsatzes (ausgenommen das Langzeitverhalten) ausgeschlossen werden können.

Tabelle 1 gibt die Pulverteilchengrößen- und Mischungsverhältnisse für die einzelnen Preßlinge sowie die Sinterbedingungen an. Bei einem Teil der Pellets wurde zur Beeinflussung der Porosität Graphitpulver (sehr fein, $< 20 \mu\text{m}$ [53]) zugegeben. Das so eingebrachte Graphit verbrennt während des Sintervorgangs rückstandslos.

Proben -Nr.	YSZ		NiO - Nr.	Ni-Geh. Vol-%	Graphit Zugabe	Sintervorgang	
	d [μm]	therm. Vorbeh.				T [$^{\circ}\text{C}$]	t [h]
CG 01	gemahlen	nein	1	20	nein	1400	1
CG 02	gemahlen	nein	1	30	nein	1400	1
CG 03	gemahlen	nein	1	40	nein	1400	1
CG 04	gemahlen	nein	1	50	nein	1400	1
CG 2	$50 < d < 71$	nein (Lieferzustand)	1	20	ja	1400	1
CG 3	$50 < d < 71$	1200°C, 15 h, Luft	1	27	ja	1300	1
						1400	1
						1400	5
CG 4	$50 < d < 71$	1200°C, 15 h, Luft	1	17	ja	1300	1
						1400	1
						1400	5
CG 5	$50 < d < 71$	1200°C, 15 h, Luft	1	10	ja	1400	1
CG 7	$50 < d < 71$	1200°C, 15 h, Luft	2	20	nein	1400	1
CG 8	$50 < d < 71$	1200°C, 15 h, Luft	2	25	nein	1400	1
CG 9	$50 < d < 71$	1200°C, 15 h, Luft	2	17	nein	1400	1
CG 10	$50 < d < 71$	1200°C, 15 h, Luft	2	0	nein	1400	1
CG 11	$50 < d < 71$	1200°C, 15 h, Luft	2	50	nein	1400	1

Tabelle 1: Herstellungsbedingungen der uniaxial gepreßten Anoden-Pellets

5.2.2 Beschichtung von 8 YSZ - Partikeln mit metallischem Nickel

Überlegungen bezüglich des Verhaltens eines mit Nickel beschichteten Partikels führten zu der Erkenntnis, daß eine Volumenänderung der beschichteten Kugeln beim nachfolgenden Sinterprozeß unbedingt vermieden werden muß, um die Haftung und einen guten Kontakt der abgeschiedenen Nickelschicht auf den YSZ-Kugeln zu gewährleisten. Andernfalls würde die YSZ-Kugel im Durchmesser abnehmen und die aufgebrauchte Schicht verliert den Kontakt und platzt ab oder bleibt freistehend bestehen. Aus diesem Grunde ist eine Temperaturvorbehandlung der Partikel unerlässlich. Anhand der in Kap. 5.1.1 vorgestellten Ergebnisse, das Sinterverhalten der YSZ-Partikel betreffend, wird eine Vorbehandlung von

1200 °C, 15 h an Luft durchgeführt. Wie bereits erwähnt, sind die so behandelten Partikel ihrem Gefüge nach weitestgehend dicht gesintert. Zudem birgt die raue Oberfläche Vorteile für die Keimbildung zu Beginn des Schichtwachstums bei der naßchemischen Schichtabscheidung.

Die grundlegenden Badzusammensetzungen und -bedingungen für die Sensibilisierung, die Voraktivierung und die Beschichtung waren wie folgend:

Sensibilisierungsgbad:	SnCl ₂ · 2 H ₂ O	10 g/l H ₂ O
	HCl (32 % konz.)	40 ml/l H ₂ O
	t = 20 h, T = Raumtemperatur	
Aktivierungsbad:	PdCl ₂	0,3 g/l H ₂ O
	HCl (32 % konz.)	30 ml/l H ₂ O
	t = 2 min, T = 40 °C	
Nickellösung:	NiCl ₂ · 6H ₂ O	50 g/l H ₂ O
	Na-Citrat (Na ₃ C ₆ H ₅ O ₇ · 5 H ₂ O	25-75 g/l H ₂ O
	NH ₃ zur Einstellung des pH-Werts (6-11)	
	t = ~ 1,5 h, T = 60 - 90 °C	
Reduktionslösung:	Natriumhypophosphit (NaH ₂ PO ₂) 300 g/l H ₂ O	
Einwaage von 8 YSZ - Kugeln:	25 g/l Nickellösung	
	hieraus ergibt sich eine Badbelastung von etwa: 700 cm ² /l	

Bei einer vollständigen Abscheidung des eingebrachten Nickel auf den Kugeln entspräche dies, bei einer gleichmäßigen Beschichtung aller Kugeln, einer Schichtdicke von etwa 25 µm bzw. nach einer Formkörperherstellung aus den beschichteten Kugeln einem Nickelgehalt im Cermet von 25 Vol-%.

Die eingestellten Pumpenleistungen bei den Fließbettbeschichtungen zur Gewährleistung der Aufwirbelung der Partikel und zur Beschichtung waren:

Kreiselpumpe (Ni-Lsg.):	~2 l/min
Schlauchpumpe (Red.-Lsg.):	~1 ml/min

5.2.3 Herstellung mittels Foliengießen

Wie Vorversuche zeigten, kam es beim uniaxialen Pressen von Pellets mit beschichteten Kugeln zu einer Zerstörung der aufgetragenen Nickelschichten während des Preßvorgangs. Aus diesem Grunde war es erforderlich ein Verfahren zu finden, daß eine weniger starke mechanische Beanspruchung der beschichteten Partikel gewährleistet. Unter den zur Verfügung stehenden Verfahren erschien hierbei das Foliengießen am erfolgversprechendsten.

Folien, die ausschließlich aus beschichteten Kugeln bestanden, zeigten jedoch nur eine sehr geringe Formstabilität im gesinterten Zustand, so daß eine weitere Handhabung unmöglich war. Darauf aufbauende Überlegungen führten zu der Lösung, die beschichteten Kugeln in eine Matrix aus feingemahlenen Pulvern (NiO und 8YSZ) einzubetten. Bei der Herstellung eines Schlickers aus gemahlenem NiO, gemahlenem 8YSZ und mit Nickel beschichteten Kugeln kam es allerdings zu einer Zerstörung der Nickelschicht während der Vermischung der Komponenten durch die während des Mischvorgangs auftretenden mechanischen Belastungen.

Aus diesen Gründen erfolgte die Herstellung des zu vergießenden Schlickers auf folgende Weise: Zunächst wurde ein Schlicker, bestehend aus gemahlenem NiO, gemahlenem 8YSZ und allen erforderlichen Zusatzkomponenten (Plastifizierer, Binder, etc.) hergestellt. Im Folgenden wird dieser Schlicker als "konventioneller" Schlicker bezeichnet, da er in dieser Art zur derzeit üblichen Anodenherstellung mittels Foliengießen eingesetzt wird. Erst in einem nachfolgenden letzten Schritt fand die Beimischung der beschichteten Kugeln mittels eines Ultraschallrührers statt. Hierdurch war es möglich die Nickelbeschichtung nahezu unversehrt auf den 8YSZ-Kugeln zu erhalten. Abschließend wurde der 'Gesamt'-Schlicker wie allgemein üblich vergossen. Der konventionelle Schlicker übernimmt dabei die Aufgabe, den Zusammenhalt der mit Nickel beschichteten 8YSZ-Partikel zu gewährleisten.

Der Nickelgehalt im "konventionellen" Schlicker betrug etwa 30 Vol-% bezogen auf das gesinterte und anschließend reduzierte Cermet. Der Nickelgehalt der beschichteten Kugeln lag bei etwa 12 Vol-%. Es wurde das Verhältnis von eingesetztem Schlicker zu den beschichteten Kugeln verändert. Die untersuchten Gewichtsverhältnisse von Schlicker zu eingebrachten Kugeln (Schlicker : Kugeln) und die sich daraus ergebenden Nickelgehalte des gesinterten und reduzierten Cermets sind in Tabelle 2 aufgeführt. Aufbauend auf den Ergebnissen bei der Herstellung von Cermets mittels uniaxialen Pressen und der Beschichtung von 8YSZ-Kugeln mit Nickel, wurde ein Sintervorgang der Folien bei 1400 °C, 1 h an Luft durchgeführt. Die anschließende Reduktion erfolgte entsprechend den bei allen hergestellten Cermets angewendeten Bedingungen: (1000 °C, 10 h, Ar/ 4%-H₂)

	Verhältnis Schlicker/Kugeln	Nickelgehalt im red. Cermet [Vol-%]	Sinter- Bedingungen	Reduktions- Bedingungen
CS 1	1 : 2	~ 18	1400°C, 1 h, Luft	1000°C, 10 h, Ar/ 4%H ₂
CS 2	1 : 1	~ 20	1400°C, 1 h, Luft	1000°C, 10 h, Ar/ 4%H ₂
CS 3	1 : 0	~ 30	1400°C, 1 h, Luft	1000°C, 10 h, Ar/ 4%H ₂

Tabelle 2: Versuchsbedingungen der mittels Foliengießen hergestellten Cermets

5.3 Ergebnisse

Die folgenden Kapitel zeigen die Ergebnisse bezüglich der Anodenherstellung.

5.3.1 Uniaxiales Pressen

Wie sich im Laufe der Versuche herausstellte, hat eine Zugabe von Graphit bei der Pelletherstellung keinen Einfluß auf die Porosität des gesinterten Cermets. Die Cermets ohne Graphiteinsatz wiesen die gleiche Porosität auf, wie die mit Graphit. Wahrscheinlich erfolgt das Verbrennen des Graphitpulvers bereits vor Einsetzen des eigentlichen Sinterprozesses, so daß die Dichtigkeit des Gefüges ausschließlich vom Sintervorgang abhängt. Bei den hier angewendeten Sinterbedingungen wiesen alle Cermets eine Porosität von ca. 50 % auf.

Der Einsatz von unbehandeltem, agglomeriertem 8YSZ-Pulver ($50 < d < 70 \mu\text{m}$) erwies sich als ungeeignet, da die mit diesem Pulver hergestellten Pellets (CG 2) nach dem Pressen und auch nach dem anschließenden Sinterprozeß ($T = 1400^\circ\text{C}, 1 \text{ h}$) nur eine sehr geringe Formstabilität aufwiesen. Aus diesem Grunde konnten diese Proben nicht weiter verarbeitet und untersucht werden.

Die bei 1300°C gesinterten Proben wiesen sowohl im oxidierten, als auch im reduzierten Zustand nur eine geringe Festigkeit auf, so daß die Handhabbarkeit stark eingeschränkt war. Ab einer Sintertemperatur von 1400°C war die Festigkeit der Pellets ausreichend um weitere Untersuchungen durchführen zu können. In Bild 21 sind die Gefüge von Proben der Mischung CG 3 (27 Vol-% Nickel) abgebildet, die bei unterschiedlichen Zeiten bei 1400°C gesintert und anschließend reduziert wurden. Beide Gefüge lassen keine durchgehende Nickelphase erkennen, obschon die Verteilung der Nickelphase im Gefüge relativ

gleichmäßig erscheint. Allerdings ist zu beachten, daß es sich um eine 2-dimensionale Betrachtungsweise handelt, so daß eine endgültige Aussage über die Ausbildung der Nickelphase (unregelmäßig oder segregiert) nicht möglich ist. Bei einer längeren Sinterzeit ist eine etwas stärkere Agglomeration des Nickels erkennbar, ähnlich wie sie in der Literatur bei einer Erhöhung der Sintertemperatur von 1300 auf 1500 °C festgestellt wurde [54]. Diese Agglomeration führt zu einer Unterbrechung des Nickelpfads im Cermet, wodurch dieses seine Leitfähigkeit verliert. Sie sollte daher auf jeden Fall vermieden werden. Aufgrund dieser Erkenntnis sollte grundsätzlich bei der Cermetherstellung die Sinter-temperatur möglichst niedrig und die Sinterzeit möglichst kurz gewählt werden.

Für die in dieser Arbeit mittels uniaxialem Pressen hergestellten Pellets ergibt sich somit eine optimierte Sinterbehandlung von: $T_S = 1400\text{ °C}$ $t_S = 1\text{ h}$

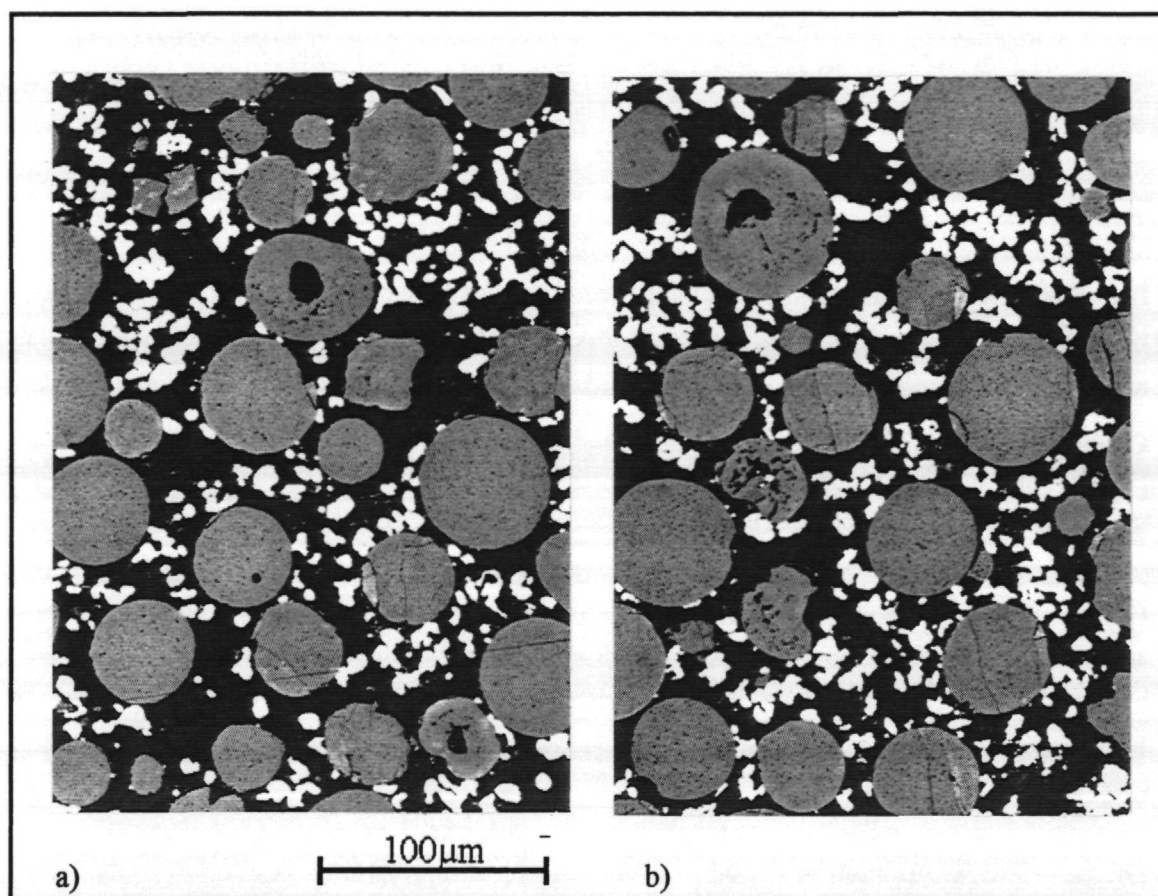


Bild 21: Schliffbilder von Ni/8YSZ-Cermetgefügen (CG 3) gesintert bei 1400 °C
a) 1 h, b) 5 h

REM-Untersuchungen am bei 1400 °C gesinterten Cermet CG 3 deuten darauf hin (Bild 22), daß das Nickel nahezu gleichmäßig im Gefüge des Cermets um die großen

8YSZ-Kugeln verteilt ist. Die Vermutung, daß es sich tatsächlich um ein durchgehendes Nickelnetzwerk handelt, liegt nahe.

Genauere Aussagen über die Verteilung des Nickels in der 8YSZ-Matrix bringt die Ermittlung der elektrischen Leitfähigkeit. In Bild 23 ist die spezifische Leitfähigkeit der hergestellten Cermets bei 1000 °C als Funktion des Volumengehalts an Nickel aufgetragen. Da die Leitfähigkeit nur bis zu einer Temperatur von 900 °C gemessen wurde, erfolgte die Ermittlung der Werte für 1000 °C durch Extrapolation.

Man erkennt, daß trotz des unzureichenden Mischungsvorgangs die kritische Metallkonzentration für Cermets aus Partikeln mit ungefähr gleicher Teilchengröße (CG 01-04) nur geringfügig über dem in der Literatur gefundenen Wert von 30 Vol-% liegt. Bei der Verwendung von Pulvermischungen aus größeren 8YSZ-Partikeln und feinerem NiO-Pulver (Mischungen CG 7-11) ist deutlich eine Verringerung der kritischen Metallkonzentration zu erkennen, was auf eine segregierte Nickelverteilung im Cermetgefüge hinweist.

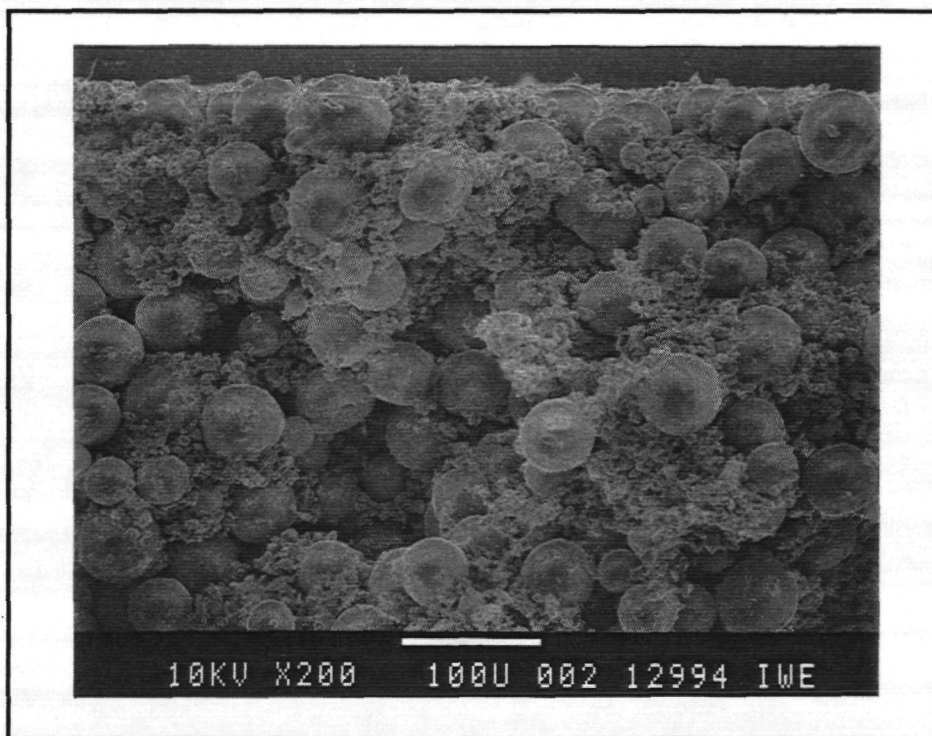


Bild 22: REM-Aufnahme eines Ni/8YSZ-Cermets, hergestellt durch Kaltpressen von Mischungen aus großen 8YSZ-Partikeln und feinem NiO-Pulver nach dem Sintervorgang und anschließender Reduktion (Pulvermischung CG 3, Ni-Gehalt 27 Vol-%)

Für die Cermets, die mit dem geringfügig größeren NiO-Pulver hergestellt wurden (CG 3-5) zeigt sich die Perkolationsgrenze bei etwa 20 Vol-% Nickelgehalt. Diese kritische Metallkonzentration liegt sogar noch leicht unter dem in Kap. 5.2 ermittelten theoretischen Wert von $x_m = 23$ Vol-%.

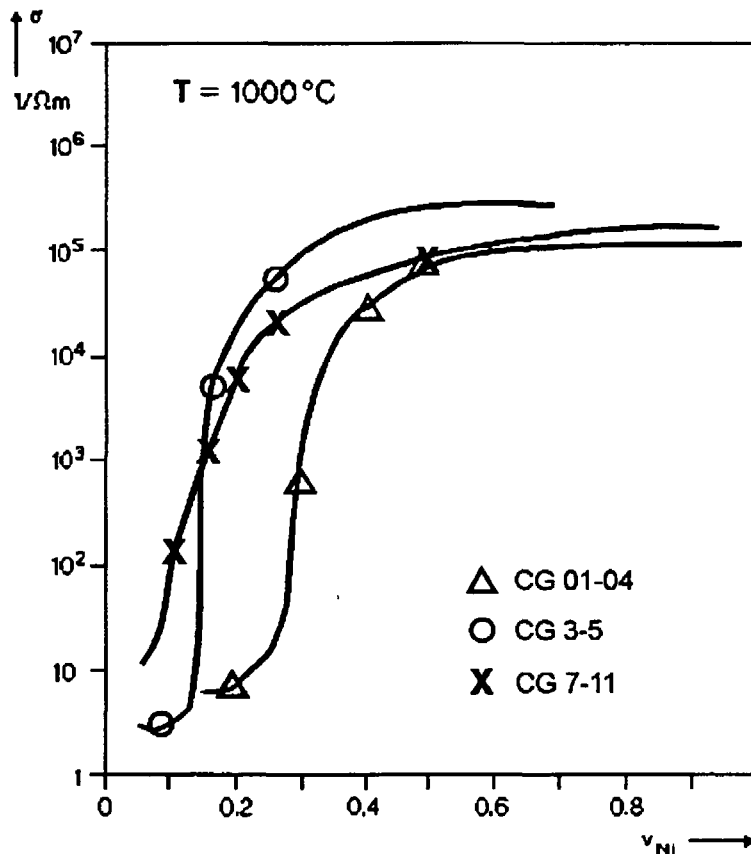


Bild 23: Leitfähigkeiten von Ni/8YSZ-Cermets bei 1000°C als Funktion des Nickelgehalts

Bei der Verwendung des sehr feinen NiO-Pulvers (CG 7-11) tritt das typische "S-Kurven"-Verhalten bei der Auftragung der Leitfähigkeit über dem Nickelgehalt, wie es für die anderen Proben erkennbar ist und wie es auch in Kap.2.4.1 beschrieben wurde, nicht in Erscheinung (Bild 23). Bei einem Nickelgehalt von 10 Vol-% ist die Leitfähigkeit zwar sehr niedrig, es handelt sich jedoch immer noch um metallische Leitfähigkeit (Elektronenleitung), da eine Abnahme der elektrischen Leitfähigkeit mit zunehmender Meßtemperatur auftritt. Es liegt somit auch bei 10 Vol-% Nickel noch eine durchgehende Nickelphase vor, jedoch handelt es sich nicht um ein dreidimensionales Netzwerk in der 8YSZ-Matrix, sondern nur um vereinzelte durchgehende Nickel-Verbindungen, wodurch der niedrige Leitfähigkeitswert von ~ 120 S/m bei 1000°C erklärt wird. Dieser Wert ist für den Einsatz eines Anodencermets in einer Hochtemperatur-Brennstoffzelle unakzeptabel gering, so daß die Volumenkonzentration von Nickel nicht weiter reduziert wurde.

Der in Kap. 5.2 ermittelte theoretische Wert für die Ausbildung eines dreidimensionalen Nickelnetzwerks von $x_m = 2\%$ ist somit nicht realisierbar. Durch die vorhandene Porosität im Cermet und die Tendenz des Nickel zur Agglomeratbildung (bedingt durch die schlechte Benetzbarkeit von YSZ durch Ni) kommt es nicht zur Ausbildung des erwarteten Nickelnetzwerks in der 8YZ-Matrix. Stattdessen erfolgt ein Zusammensintern der Nickelkomponente in den vorhandenen Poren des Gefüges. Dieser Prozeß tritt verstärkt bei dem feinen NiO-Pulver auf.

Aus oben angeführten Ergebnissen geht hervor, daß das theoretische Modell zur Berechnung des kritischen Volumenanteils zur Ausbildung eines segregierten Netzwerks, daß von *Bhattacharya und Chaklacter* [16] für Polymer/Metall-Verbunde mit dichtem Gefüge aufgestellt wurde, grundsätzlich auch auf das Keramik-Metall-System (Nickel/YSZ) anwendbar ist. Bei nicht zu kleinen Partikelgrößenverhältnissen r_{Ni}/r_{YSZ} wird der berechnete Wert experimentell bestätigt. Für zu kleine Größenverhältnisse ist das Modell jedoch bedingt durch veränderte Voraussetzungen (Porosität, Grenzflächenverhalten) nicht mehr anwendbar.

Für Nickelgehalte von mehr als 17 Vol-% liegen die Leitfähigkeitswerte bei Einsatz von feinem NiO-Pulver unter denen der mit gröberem NiO-Pulver hergestellten Cermets. Der Einsatz des extrem feinen Pulvers bietet somit hinsichtlich der elektrischen Leitfähigkeit der Cermets mit segregierter Nickelverteilung keine Vorteile.

Im Folgenden ist nun zu prüfen, ob der Einsatz von mit Nickel beschichteten YSZ-Partikeln eine weitere Reduzierung der kritischen Metallkonzentration bewirkt.

5.3.2 Beschichtung von 8 YSZ-Kugeln mit Nickel

Die abgeschiedenen Nickelschichten zeigen alle eine mattgraue Färbung. Wie aus den REM-Aufnahmen hervorgeht (Bild 24), ist die Struktur der abgeschiedenen Schichten 'blumenkohlartig'. Diese Struktur wird auch in anderen Veröffentlichungen für reduktiv abgeschiedene Schichten erwähnt [39,55].

Um möglichst homogene und reproduzierbare Schichten abscheiden zu können, wurde zunächst der Beschichtungsprozeß hinsichtlich seiner Prozeßparameter der Reduktionslösung (Badtemperatur, pH-Wert und Komplexbildnergehalt) optimiert.

Die Variation der Badtemperatur erfolgte zwischen $T = 60$ und 85 °C (Siedetemperatur $\sim 88\text{ °C}$). Unterhalb von 65 °C fand keine Abscheidung mehr statt. Mit zunehmender Temperatur konnte die Abscheidung beschleunigt werden. Im Fließbett kam es jedoch

bedingt durch die hohen Geschwindigkeiten in der zentralen Einlaufdüse und örtliche Überhitzung der Lösung im Bereich des Heizstabs schon bei niedrigerer Temperatur zu einer Blasenbildung (Sieden) und einer spontanen Zersetzung der Badlösung unter Freisetzung von Wasserstoff (nach Gleichung 3.3 und 3.6 in Kap. 3.1.3) und somit zu einer Gas- und Dampfanmengung im Kreislauf, die auch mittels einer Entlüftung des Systems nur zum Teil behoben werden kann. In dem Augenblick, in dem die Hauptumwälzpumpe keine Flüssigkeit mehr fördert, sondern das entstandene Gasgemisch, kommt es zu einem Zusammenbruch des Fließprozesses. Aus diesem Grunde wurde die Beschichtungstemperatur der Nickellösung bei den Fließbettbeschichtungen bei $T = 80^{\circ}\text{C}$ gehalten. Bei dieser Temperatur traten keine Probleme auf.

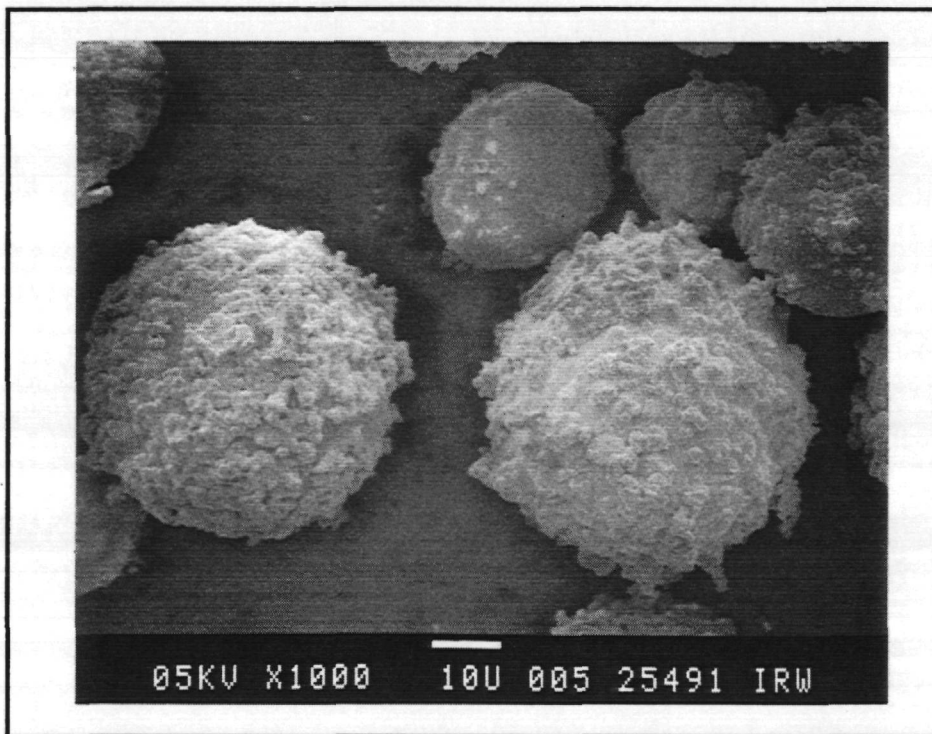


Bild 25 REM-Aufnahme von reaktiv abgeschiedenen Nickelschichten auf 8YSZ-Kugel-Agglomeraten

Die Variation des pH-Wertes der Nickellösung im Bereich von 6,0 bis 10,0 zeigte, daß es unterhalb eines pH-Werts von 7 zu Ausfällungen von Nickel in der Lösung kam.

Je höher der pH-Wert eingestellt wird, desto geringer ist die gleichzeitig eingebrachte Phosphormenge (pH-Wert = 8,0: P-Gehalt = 1,7 Gew.-%; pH-Wert = 9,5: P-Gehalt = 1,4 Gew.-%). Dieser Effekt wurde auch von [35 und 39] festgestellt. *Burkhard* [55] zeigte das insbesondere auch der Kontaktwiderstand der abgeschiedenen Nickelschichten vom Phosphorgehalt abhängig ist. Mit zunehmendem Phosphoranteil von 2 auf > 8 Gew.-% in

der Schicht steigt der elektrische Widerstand der Schichten von 0,01 auf 0,4 Ωcm an. Aus diesem Grund fanden alle weiteren Beschichtungen im Rahmen dieser Arbeit bei einem möglichst hohen pH-Wert ($\text{pH} = 10,0$) statt.

Um den Einfluß des Komplexbildnergehalts zu ermitteln, wurde das Verhältnis von Komplexbildner (Natrium-Citrat) zu NiCl_2 im Bereich 1:2, 1:1 und 2:1 variiert. Bei hohem Komplexbildnergehalt erfolgte die Beschichtung extrem langsam. Bei einem niedrigen Gehalt hingegen kam es zu spontanen Zersetzungen des Nickelchlorids in der Lösung, die zu einer unkontrollierten Abscheidung führten. Hierbei wurden auch die Wände des Reaktors und die Düse beschichtet. *Mahlkow* [56] berichtet von einem Einfluß des Komplexbildnergehalts in der Lösung auf den Phosphorgehalt der abgeschiedenen Schichten. Er zeigte, daß mit zunehmendem Komplexbildnergehalt auch der Phosphorgehalt ansteigt. Dieser Effekt konnte bei den hier abgeschiedenen Schichten im untersuchten Bereich nicht festgestellt werden. Zur Abscheidung optimierter Schichten wurde daher ein Gewichtsverhältnis von Komplexbildner zu Nickelchlorid von 1 : 1 eingestellt.

Aufgrund dieser Befunde wurden die im weiteren Verlauf dieser Arbeit hergestellten Nickelbeschichtungen unter folgenden Prozeßbedingungen durchgeführt:

$$T_{\text{Bad}} = 80\text{ }^{\circ}\text{C},$$

$$\text{pH-Wert} = 10,0$$

$$\text{Gewichts-Verhältnis Citrat: Nickelchlorid} = 1 : 1 \text{ (entsprechend einem Molverhältnis von ca. 1,5)}$$

Den lichtmikroskopischen Untersuchungen an den beschichteten Pulvern zufolge, hat die Schicht eine Dicke von 4 bis 10 μm (Bild 26). Dies entspricht einem Nickelgehalt von etwa 12 Vol-%. Dieser Wert wird auch durch die chemische Analyse bestätigt. Von dem in die Lösung eingebrachten Nickel wird somit nur etwa 50 % auf den Kugeln abgeschieden. Der Rest verbleibt in der Lösung oder wird auf anderen Komponenten im Bereich des Fließbetts abgeschieden (hauptsächlich im Bereich des Heizstabs, wo es zu lokaler Überhitzung in der Lösung kommt).

Die XRD-Analyse der im Rahmen dieser Arbeit hergestellten Schichten (Bild 27) zeigt schon im Abscheidungszustand eine kubisch kristalline Struktur. Die Verbindung Ni_3P ist weder direkt, noch nach einer Wärmebehandlung (800 $^{\circ}\text{C}$ unter Luft oder Ar/H_2) zu identifizieren. In der Literatur dagegen wird im allgemeinen von röntgenamorphen

Schichten im Abscheidungszustand gesprochen, bei denen erst durch eine Wärmebehandlung Kristallinität erreicht wird. Röntgenographisch wurde dort nach einer Wärmebehandlung neben kristallinem Nickel auch die Verbindung Ni_3P nachgewiesen [37].

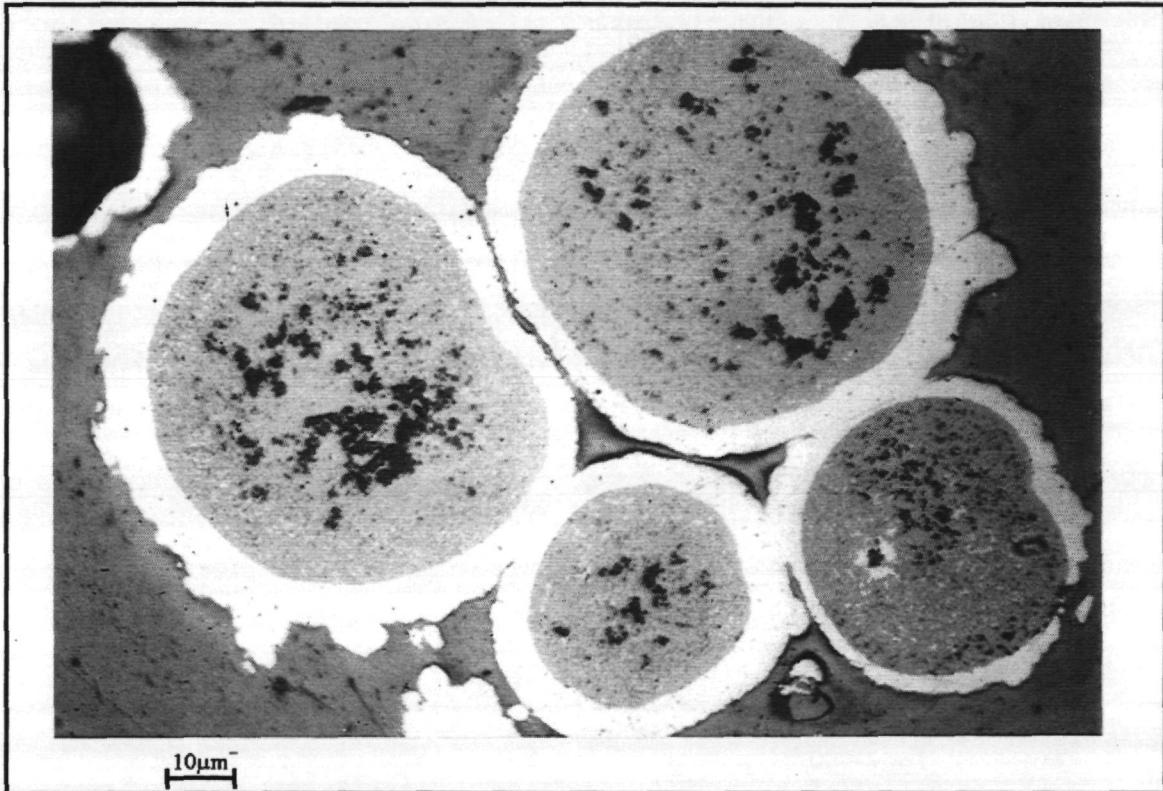


Bild 26: Schliffaufnahme von Nickelbeschichteten 8 YSZ-Partikeln

Die chemische Analyse des beschichteten Pulvers zeigte, daß die abgeschiedenen Schichten bei optimierten Bedingungen ($T_{\text{Bad}} = 80\text{ °C}$, pH-Wert = 10, Citrat: NiCl_2 Gew.-% 1:1) einen Phosphorgehalt von ca. 1,4 Gew.-% aufweisen. Wie bereits in Kap. 3.1.3 erwähnt, bildet sich aus diesem Phosphor bei einer Wärmebehandlung unter Argon oder einem Argon/Wasserstoffgemisch die Nickel-Phosphor-Verbindung Ni_3P in einer Nickelmatrix aus. Die Betrachtung des Ni-P-Phasendiagramms (Bild 28) zeigt, daß in diesem Bereich ein Eutektikum vorliegt. Der Schmelzpunkt der eutektischen Verbindung liegt bei 880 °C .

Die chemische Analyse des beschichteten Pulvers zeigte, daß die abgeschiedenen Schichten bei optimierten Bedingungen ($T_{\text{Bad}} = 80\text{ °C}$, pH-Wert = 10, Citrat: NiCl_2 Gew.-% 1:1) einen Phosphorgehalt von ca. 1,4 Gew.-% aufweisen. Wie bereits in Kap. 3.1.3 erwähnt, bildet sich aus diesem Phosphor bei einer Wärmebehandlung unter Argon oder einem Argon/Wasserstoffgemisch die Nickel-Phosphor-Verbindung Ni_3P in einer Nickelmatrix aus. Die Betrachtung des Ni-P-Phasendiagramms (Bild 28) zeigt, daß in diesem Bereich ein Eutektikum vorliegt. Der Schmelzpunkt der eutektischen Verbindung liegt bei 880 °C .

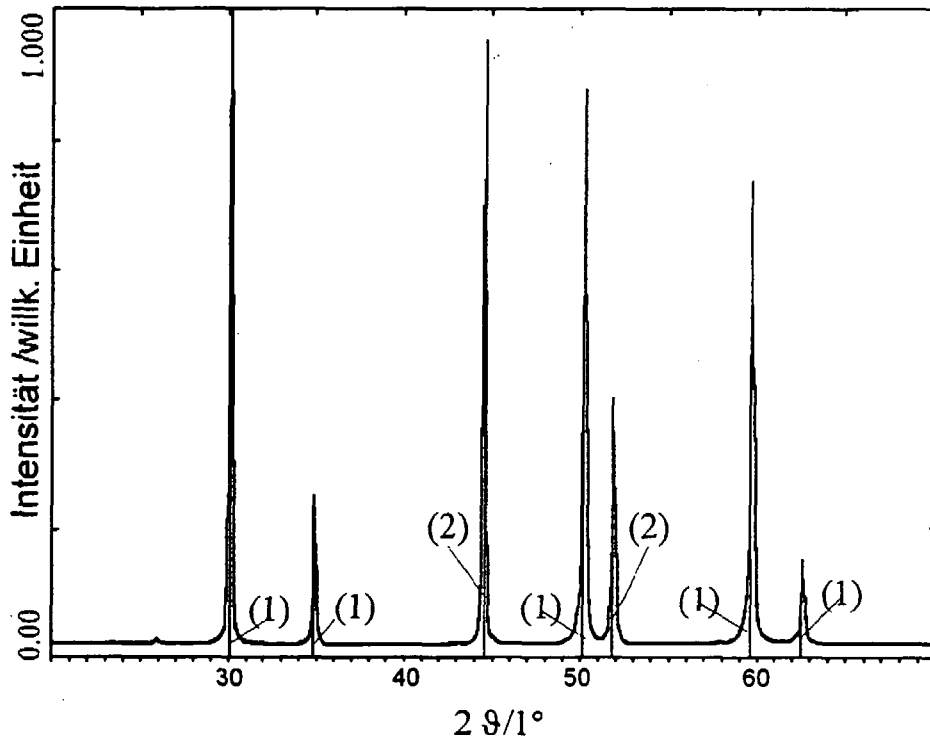


Bild 27: XRD-Reflexe einer reduktiv abgeschiedenen Nickelschicht auf YSZ-Kugeln, zum Vergleich: (1) Reflexlagen der JCPDS-Datei für kubisches 8YSZ (File-No:30-1468) und (2) Reflexlagen der JCPDS-Datei für synthetisches Nickel (kubisch File-No:4-0850)

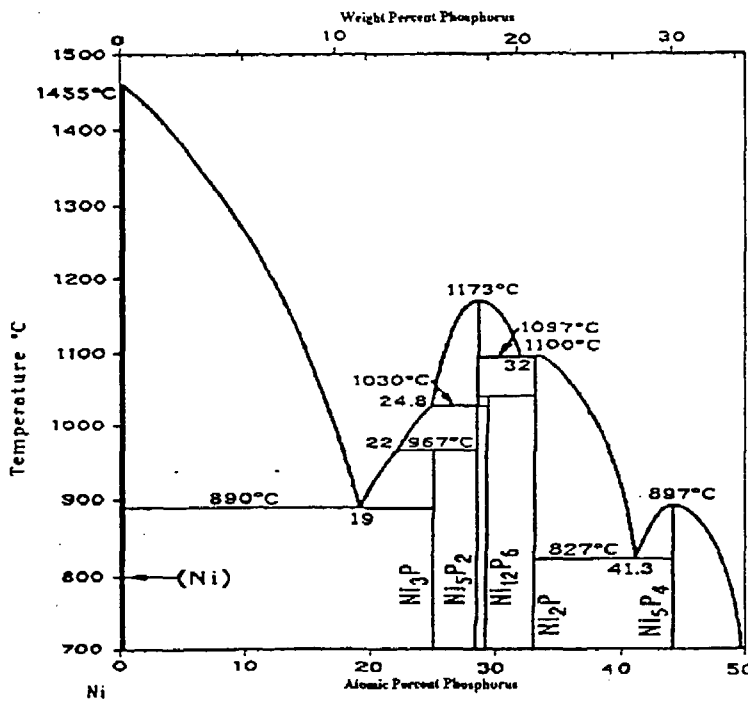


Bild 28: Nickel-Phosphor-Phasendiagramm [57]

In Bild 29 ist das Ergebnis einer TG/DTA-Analyse dargestellt. Die TG-Kurve läßt keine relevanten Gewichtszu- oder -abnahmen erkennen. Die DTA-Kurve hingegen weist bei 880 °C einen Peak auf, der auf eine endotherme Phasenumwandlung (Schmelzvorgang) schließen läßt.

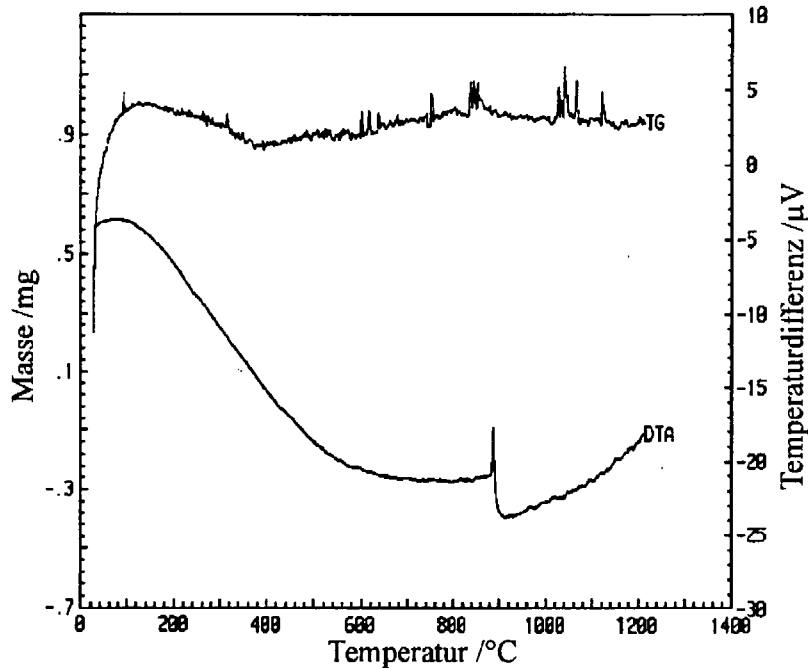


Bild 29: TG/DTA-Aufnahme von mit Ni beschichteten 8YSZ-Partikeln bis 1200 °C unter Argon

Die Untersuchung des so behandelten Pulvers im REM zeigt, daß das Nickel nicht mehr als Schicht um die YSZ-Kugeln vorliegt. Es haben sich isolierte Nickelkugeln ausgebildet (Bild 30), die sich aus der Nickelschicht geformt haben.

Der Querschliff einer solchen Kugel (geschmolzene Nickelschicht) wurde mittels EPMA untersucht. Folgende Atomkonzentrationen ergaben sich quantitativ in den Kugeln

im äußeren Bereich:	Ni: 75 Atom-%	P: 25 Atom-%
im inneren Bereich:	Ni: 97 Atom-%	P: 3 Atom-%

Dieses Ergebnis beweist, daß im äußeren Bereich der aufgeschmolzenen Kugeln genau die Ni_3P -Zusammensetzung vorliegt. In der Mitte der Kugeln ist dagegen viel weniger Phosphor zu finden, als es die chemische Analyse von Nickel zeigt. In Bild 31 sind die qualitativen Elementverteilungen in den zuvor aufgeschmolzenen Kugeln dargestellt. Bild 31a) gibt die Verteilung des Phosphors wieder, Bild 31b) die des Nickels. Hierdurch

wird eindeutig klar, daß der Phosphor in der Schicht für das Aufschmelzen verantwortlich ist, obwohl er in nur relativ geringen Mengen vorliegt.

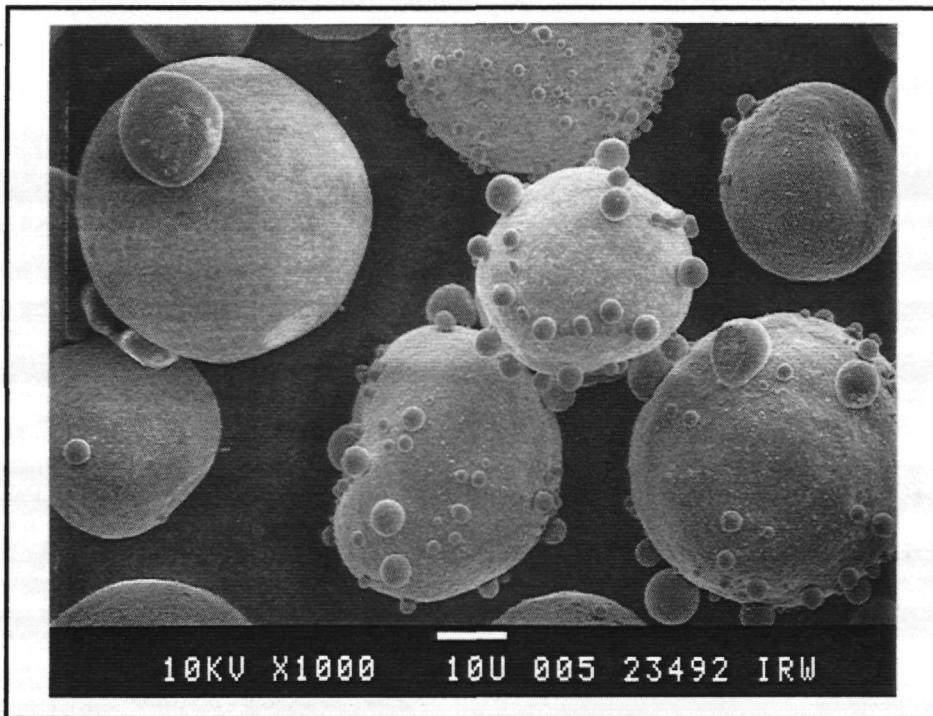


Bild 30: REM-Aufnahme von Ni beschichtetem 8YSZ-Pulver nach einer TG/DTA-Analyse bis 1200°C unter Argon

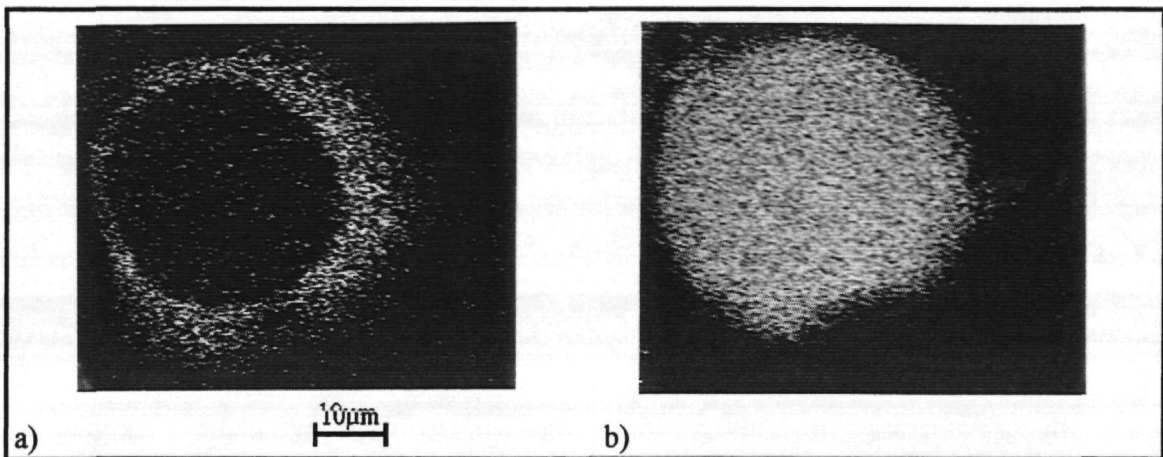


Bild 31: Elementverteilung in einer aufgeschmolzenen Nickelkugel

a) Phosphor-Verteilung; b) Nickel-Verteilung

Zur weiteren Untersuchung der mit Nickel beschichteten 8YSZ-Kugeln, wurden Glühversuche in Luftatmosphäre bei verschiedenen Temperaturen durchgeführt. In Bild 32 ist die TG-Aufnahme von mit Nickel beschichtetem 8YSZ-Pulver bis 1400 °C unter Luftatmosphäre wiedergegeben. Im Temperaturbereich von 290 - 700 °C tritt eine

Massezunahme auf, die durch die Oxidation der Schicht verursacht wird. Bei einer weiteren Temperaturerhöhung kommt es zu einer Massereduzierung. Im folgenden wurde mittels einer variierten Temperaturnachbehandlung des beschichteten Pulvers unter Luft geprüft, ob diese Gewichtsabnahme bei hohen Temperaturen in Zusammenhang mit einer Verdampfung des sich ausbildenden Phosphoroxids ist.

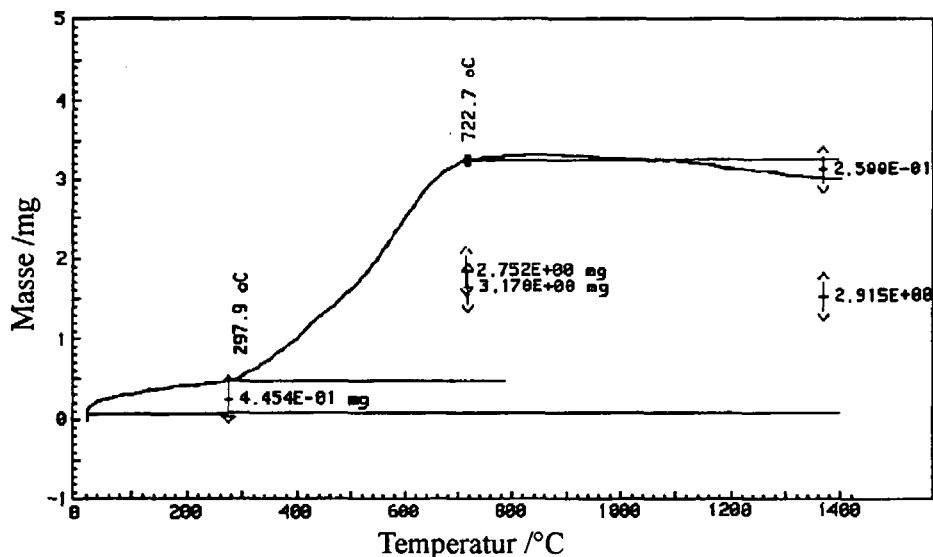


Bild 32: TG-Aufnahme von Ni-beschichteten 8YSZ-Partikeln bis 1400°C unter Luft

Die thermische Nachbehandlung erfolgte bei folgenden Temperaturen: 1200, 1300, 1400, 1500 und 1600 °C. Anschließend wurde mittels einer chemischen Analyse die Änderung des Phosphorgehalts in der Nickelschicht ermittelt. In Bild 33 ist der Phosphorgehalt als Funktion der Nachbehandlungs-Temperatur aufgetragen. Wie deutlich zu erkennen ist, erfolgt tatsächlich eine Sublimation des Phosphors bei hohen Temperaturen und somit eine Reduzierung des Phosphorgehalts.

Die weitere Untersuchung der nachbehandelten und anschließend reduzierten beschichteten Kugeln mittels TG/DTA-Analyse unter Argon bis 1200 °C zeigte ab einer Nachbehandlungstemperatur von 1200 °C keinen Peak in der DTA-Aufnahme mehr. Die so untersuchten Partikel erfahren dennoch eine Änderung der Nickelschicht. In Bild 34 sind bei 1200 °C an Luft nachbehandelte, bei 1000 °C in Ar/H₂-Atmosphäre reduzierte und anschließend bis 1200 °C unter Argon geblühte Partikel abgebildet.

Man erkennt, daß es auch hier zu einem leichten Anschmelzen der Schicht kommt, daß jedoch nicht zu einem völligen Trennen des Nickels von der Keramik führt. Partikel, die nicht über 1000 °C geblüht wurden, weisen diesen Effekt nicht auf. Bezüglich der

katalytischen Reaktivität könnte dieses Verhalten (geringes Anschmelzen) von Vorteil sein, da durch das leichte Aufschmelzen das 3-Phasen-Gebiet im Gefüge erhöht werden könnte. Da im Rahmen dieser Arbeit die elektrische Leitfähigkeit des Cermets und sein thermischer Ausdehnungskoeffizient im Vordergrund stehen, wird dieser Effekt hier nicht weiter untersucht.

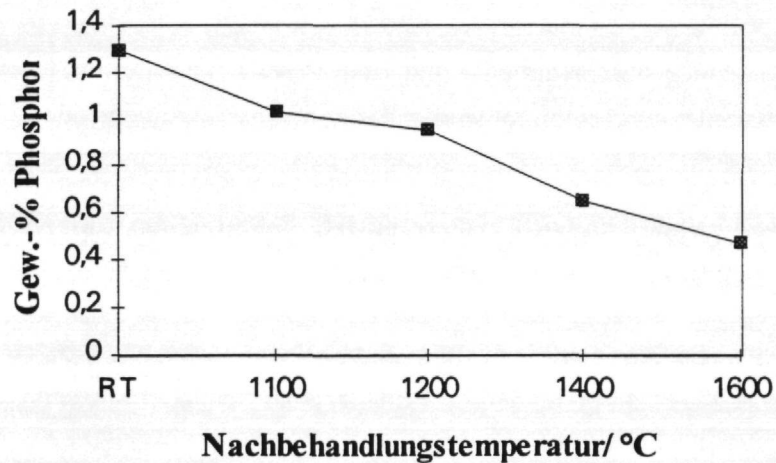


Bild 33: Phosphorgehalt von Ni-beschichteten 8YSZ-Partikeln als Funktion der Nachbehandlungstemperatur unter Luft

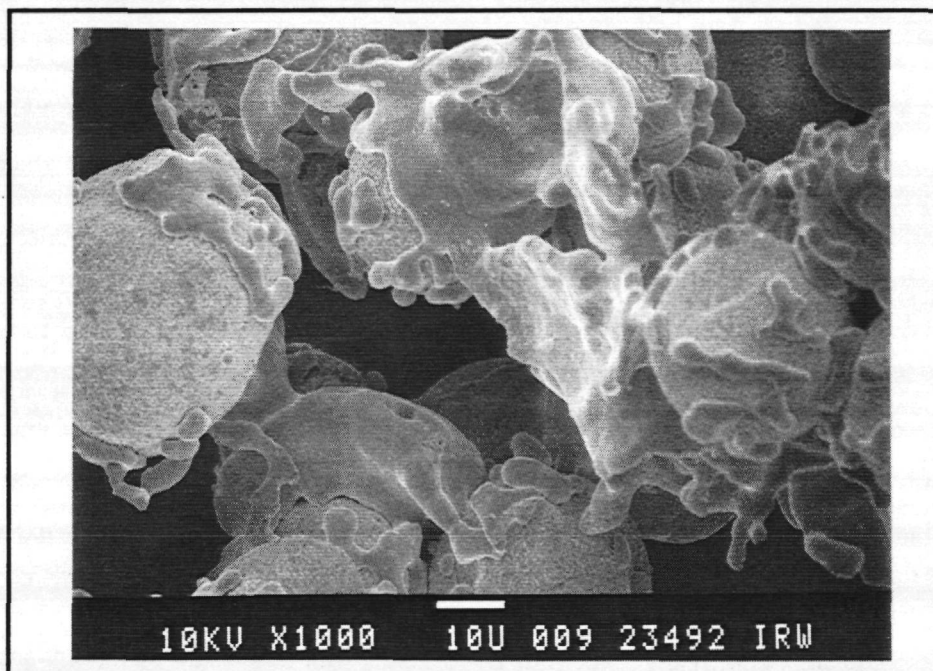


Bild 34: Nickelbeschichtete 8YSZ-Partikel, die in einer Glühbehandlung unter Luft bei 1200 °C, 1 h nachbehandelt, dann unter Ar/4%H₂ bei 1000 °C reduziert und anschließend bis 1200 °C 10 h unter Argon aufgeheizt wurden.

Abschließend kann festgehalten werden, daß die in dieser Arbeit hergestellten mit Nickel beschichteten 8YSZ-Kugeln zum Einsatz in einem Anoden-Cermet einer Hochtemperatur-Brennstoffzelle geeignet erscheinen. Allerdings ist es auch bei Einhaltung von optimalen Beschichtungsparametern erforderlich, die beschichteten Partikel einer Nachbehandlung (Glühen bei $T > 1200\text{ °C}$ an Luftatmosphäre) zu unterziehen, um die Stabilität der Schichten zu gewährleisten.

Um aus den einzelnen beschichteten Kugeln ein poröses Gefüge mit einer ausreichenden Festigkeit herzustellen, wurde im folgenden das Foliengießen angewendet.

5.3.3 Herstellung von Anoden-Cermets mittels Foliengießen unter Einsatz von mit Ni-beschichteten 8YSZ-Partikeln

Der Herstellung von Anodenfolien unter Zugabe von mit Nickel beschichteten 8YSZ-Kugeln erwies sich als schwierig, da sich die Kugeln im Schlicker absetzen.

Während der Probenherstellung und Untersuchung zeigte es sich, daß eine Erhöhung des Kugelanteils in der Folie eine verminderte Formstabilität der gesinterten und reduzierten Cermets zur Folge hat. Im Hinblick auf den Einsatz der Anode als tragende Komponente einer HT-BZ erscheint es sinnvoll ein Kugel zu Pulver-Verhältnis von 1:1 nicht zu überschreiten.

In Bild 35 ist das Schliffbild und die Bruchfläche eines Cermets aus der Folie CS 2 (siehe Tabelle 2, S. 51; Verhältnis Kugeln:Pulver: 1:1) abgebildet, aus dem das Gefüge deutlich hervorgeht.

Ähnlich wie bei den mittels uniaxialen Pressen hergestellten Cermets sind die 8YSZ-Kugeln, die in diesem Fall mit Nickel beschichtet waren, in einer Matrix aus feinem Pulver eingebettet (Nickel-Gehalt des Cermets: etwa 20 Vol.-%). Auch hier ist anhand der Gefügebildungen nicht erkennbar, ob im Cermet eine durchgehende Nickelphase ausgebildet ist. Allerdings ist ersichtlich, daß die einzelnen Kugeln nicht in Kontakt untereinander sind. Wenn eine kontinuierliche Nickelphase vorhanden ist, muß sie entsprechend auch durch die Matrix aus gemahlenen Pulvern führen.

Die Messung der elektrischen Leitfähigkeit zeigte bei allen Cermets ein metallisches Verhalten (Abnahme der Leitfähigkeit mit der Meßtemperatur). Allerdings liegen die gemessenen Werte sehr niedrig. Die ausschließlich aus gemahlenem Pulver hergestellte Folie wies bei 900 °C eine elektrische Leitfähigkeit von 22 S/m auf. Obwohl durch Zugabe von beschichteten Kugeln der Nickelgehalt im Cermet abnimmt, nimmt die Leitfähigkeit bei

Die Ergebnisse zeigen, daß die geringe Leitfähigkeit der Folien mit beschichteten Partikeln zurückzuführen ist auf die unzureichende Leitfähigkeit der Matrix. Die Folie mit ausschließlich gemahlenen Pulvern (aus 'konventionellem' Schlicker) zeigt nur eine sehr niedrige Leitfähigkeit, die in dieser Größenordnung auch in der Matrix vorliegt. Wie anhand der Gefügeuntersuchung festgestellt worden war, geht ein Teil der Leitungsweges im Cermet durch die Matrix, wodurch der Gesamtwiderstand erheblich erhöht wird. Es kann daher festgehalten werden, daß wenn ein Cermet, hergestellt aus einem konventionellen Schlicker keine gute Leitfähigkeit zeigt, auch die Vermischung mit beschichteten Kugeln keine wesentliche Verbesserung bringen kann.

Die Ergebnisse zeigen, daß grundsätzlich durch den Einsatz von mit Nickel beschichteten 8YSZ-Kugeln bei der Herstellung eines Anoden-Cermets die kritische Metallkonzentration im Vergleich zu einer zufälligen Nickelverteilung herabgesetzt werden kann. Allerdings ist eine solche Herstellung nur sinnvoll, wenn es möglich ist, den eingesetzten 'konventionellen' Schlicker aus gemahlenen Pulvern derart zu optimieren, daß bei einem Nickelgehalt von 30 Vol-% eine ausreichende Leitfähigkeit ($\sigma_{900\text{ °C}} > 12000\text{ S/m}$) erzielt wird.

Ob der Einsatz von beschichteten Kugeln zur Cermetherstellung gegenüber den mittels uniaxial gepressten Cermets mit einer segregierten Nickelverteilung Vorteile bietet, konnte im Rahmen dieser Arbeit nicht geklärt werden, da die Verfügbarkeit von verschiedenen 'konventionellen' Schlickern nicht gegeben war.

5.4 Diskussion

Die durchgeführten Versuche zur Herstellung von Anodencermets mittels uniaxialem Pressen von Pulvergemischen aus NiO und 8YSZ ließen erkennen, daß sich bei einer geeigneten Sinter- und Reduktionsbehandlung aus Pulvern mit unterschiedlichen Teilchengrößen eine segregierte Verteilung des Nickels in der YSZ-Matrix erzielen läßt. Durch diese Segregation wird die kritische Metallkonzentration für die elektrische Leitfähigkeit des Cermets von 30 Vol-% für Pulver gleicher Partikelgrößen (zufällige Nickelverteilung) auf etwa 20 Vol-% verringert.

Die Segregation wurde erzielt durch die Verwendung großer YSZ-Partikel und feinem NiO-Pulver. (Verhältnis $r_{\text{Ni}}/r_{\text{YSZ}} = 0,1$). Die Werte der elektrischen Leitfähigkeit bei 1000 °C für Nickelgehalte im Cermet oberhalb der kritischen Metallkonzentration liegen bei etwa 12.000 S/m und entsprechen damit den derzeit üblichen Werten. Die Verwendung von noch feinerem NiO-Pulver ($r_{\text{Ni}}/r_{\text{YSZ}} = 0,06$) führte dagegen zu keiner weiteren Abnahme der kritischen Metallkonzentration. Während des Sintervorgangs kommt es bei diesen Cermets zu einer Agglomeratbildung des NiO, so daß der Effekt des feineren

der so hergestellten Cermets leicht zu. Die Cermets aus der Folie CS 2 (20 Vol-% Ni) weisen einen Wert von 31 S/m, die aus der Folie CS 1 (17 Vol-% Ni) einen Wert von 44 S/m auf. Die für ein effizientes Anodencermet geforderte Leitfähigkeit liegt bei 12.000 S/m und damit etwa 3 Größenordnungen über den hier gemessenen Werten.

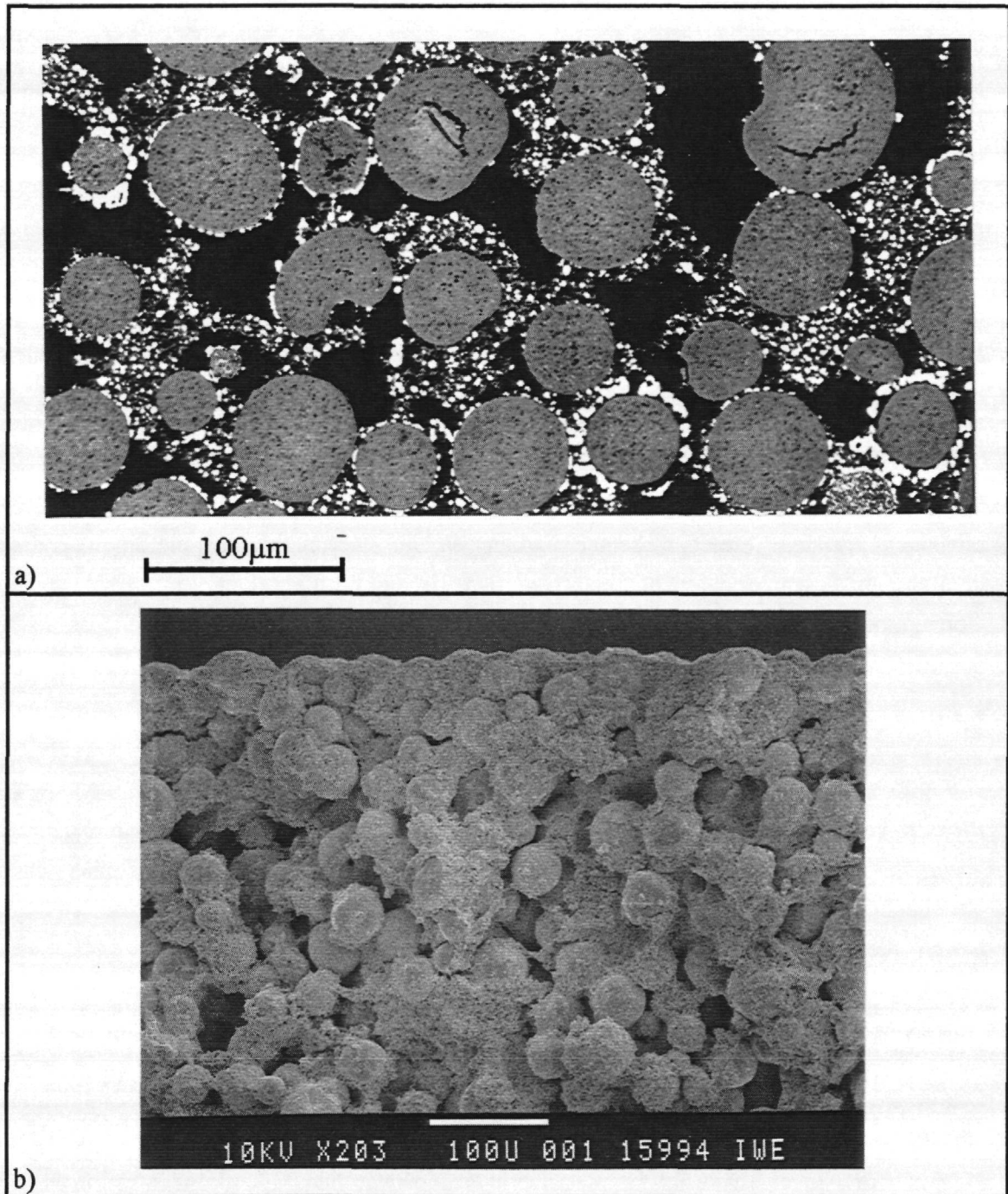


Bild 35: a) Schliffbild und b) REM-Aufnahme eines Ni-8YSZ-Cermets, hergestellt mittels Foliengießen aus gemahlenem NiO, gemahlenem 8YSZ und mit Nickel beschichteten 8YSZ-Kugeln

Pulvers weitestgehend wieder aufgehoben wird. Die elektrische Leitfähigkeit des Cermets blieb zwar bis zu einem Nickelgehalt von 10 Vol-% erhalten, was auf eine durchgehende Nickelphase im Gefüge schließen läßt, allerdings handelt es sich nicht um ein dreidimensionales Netzwerk, sondern nur um vereinzelte Strähnen.

Für Nickelgehalte von mehr als 20 Vol-% liegt die elektrische Leitfähigkeit der Cermets mit einem kleinen Partikelgrößenverhältnis ($= 0,06$) deutlich unter der Leitfähigkeit der Cermets mit einem Verhältnis von 0,1. Dies ist ein Indiz dafür, daß die Nickel- zu Nickel-Kontakte beim Einsatz von sehr feinem NiO-Pulver in der Pulvermischung schlechter sind als bei etwas gröberem Pulver. Der Einsatz des sehr feinen NiO-Pulvers bietet somit bei der Cermetherstellung mit segregiertem Gefüge keine Vorteile und sollte daher vermieden werden.

Die Ergebnisse der Versuche unter Verwendung von mit Nickel beschichteten 8YSZ-Partikeln lassen erkennen, daß hierdurch die Leitfähigkeit des Cermets im Vergleich zu den Cermets mit zufälliger Verteilung verbessert werden kann (bei einem Nickelgehalt von 20 Vol-%). Die Ermittlung der kritischen Metallkonzentration konnte nicht erfolgen, da kein Anodenschlicker aus feinen Pulvergemischen (konventioneller Schlicker) mit höherem Nickelgehalt verfügbar war und dadurch der Gesamtnickelgehalt im Cermet quasi nicht variiert werden konnte. Das Verhältnis von eingesetzten Kugeln zu 'konventionellem' Schlicker sollte aus Festigkeitsgründen der resultierenden Folie nicht größer als 1 sein (Kugeln : Schlicker $\approx 1,0$). Der Nickelgehalt in den mit beschichteten YSZ-Partikeln hergestellten Cermets war daher nur minimal variierbar und lag bei allen Proben zwischen 15 und 20 Vol-%.

Im Vergleich zu den uniaxial gepreßten Cermets mit segregiertem Gefüge aus Pulvergemischen liegt die Leitfähigkeit der Cermets aus Folien unter Verwendung von beschichteten YSZ-Partikeln deutlich niedriger. Aussagen über die Ursache hierfür können anhand der durchgeführten Versuche nicht gemacht werden. Um genauere Aussagen diesbezüglich machen zu können, wäre es erforderlich, den bei der Folienherstellung eingesetzten 'konventionellen' Schlicker derart zu optimieren, daß es bei einem Nickelgehalt von 30 Vol-% zu einer Erhöhung der elektrischen Leitfähigkeit im Cermet kommt. Denn wenn ein Cermet aus konventionellem Schlicker eine geringe elektrische Leitfähigkeit aufweist, kann auch die Beimengung von mit Nickel beschichteten Kugeln keine wesentliche Verbesserung der Leitfähigkeit hervorrufen, da ein Teil des Leitungsweges immer durch die Matrix aus gemahlenden Pulvern im Cermet führt.

Anhand der vorgestellten Ergebnisse kann gesagt werden, daß der Einsatz von Cermets mit einer segregierter Nickelverteilung in der 8YSZ-Matrix (segregiertes Gefüge) die Möglichkeit bietet den Nickelgehalt in einem Anodencermet auf unter 30 Vol-% zu reduzieren, ohne dabei Einbußen bezüglich der elektrischen Leitfähigkeit hinnehmen zu müssen. Im Hinblick auf die Langzeitstabilität eines derartigen Cermets sollte ein Nickelanteil von 20 Vol-% angestrebt werden. Ein solches segregiertes Gefüge kann dabei sowohl durch den Einsatz von NiO und 8YSZ-Pulvern mit unterschiedlichen Partikelgrößen, als auch durch den Einsatz von mit Nickel beschichteten 8YSZ-Partikeln erfolgen.

Durch die lineare Abhängigkeit des thermischen Ausdehnungskoeffizienten eines Ni-YSZ-Cermets vom Nickelgehalt, kann dieser somit verringert und damit dem des Elektrolyten angepaßt werden. Für den Einsatz in einer Hochtemperatur-Brennstoffzelle bedeutet dies eine verbesserte thermomechanische Kompatibilität zwischen Elektrolyt und Anode. Die Gefahr des thermomechanischen Versagens des Elektrolyten bei Aufheiz- oder Abkühlvorgängen in der Zelle kann dadurch deutlich verringert bzw. sogar ausgeschaltet werden.

Grundsätzlich bleibt jedoch bei den hinsichtlich Leitfähigkeit und Nickelgehalt optimierten Cermets zu prüfen, ob auch die weiteren Anforderungen, die an die Anode gestellt werden (insbesondere elektrochemische Aktivität und Langzeitstabilität), erfüllt werden.

6. Anwendung verschiedener PVD-Verfahren zur Elektrolytabscheidung

Im folgenden Kapitel werden die PVD-Dünnschichtverfahren der Elektronenstrahlverdampfung und des Kathodenzerstäubens hinsichtlich ihrer Eignung zur Abscheidung von Y_2O_3 -stabilisierten ZrO_2 -Elektrolytschichten für die Hochtemperatur-Brennstoffzelle untersucht.

Da zur Zeit der Versuchsdurchführung kein poröses Anodensubstrat, bestehend aus einem Ni-8YSZ-Cermet, zur Verfügung stand mußten die Schichten auf anderen Substraten abgeschieden werden, die eine Abschätzung der Eigenschaften der Schichten auf einem Cermet erlauben. Da es sich bei einem Cermet um einen Verbund aus einem Metall und einer Keramik handelt, wurden sowohl metallische als auch keramische Substrate eingesetzt. Die Substrattemperaturen liegen zum Teil bei bis zu 1000 °C, weshalb als metallische Substrate verschiedene Hochtemperatur-Stähle (Hastelloy X und Vacon 70) gewählt wurden. Als Keramiksubstrat wurde kein YSZ sondern Al_2O_3 verwendet, um die

Phasenidentifizierung mittels XRD-Analyse und die Leitfähigkeitsmessungen der Schicht zu ermöglichen.

Um die Schichteigenschaften auf den unterschiedlichen Substraten beurteilen zu können, wurden neben den Oberflächen der metallischen auch die der keramischen Substrate geschliffen und poliert.

Zur grundsätzlichen Beurteilung des Beschichtungsverfahrens im Rahmen einer Parameterstudie hinsichtlich der Elektrolytabcheidung, ist es nicht zwingend notwendig poröse Substrate einzusetzen, so daß zunächst dichte Substrate verwendet wurden.

6.1 Abscheidung von YSZ-Schichten mittels Elektronenstrahlverdampfung

6.1.1 Versuchsdurchführung/Parametervariation

Um den Einfluß der einflußreichsten Prozeßparameter auf die, für die Elektrolytabcheidung wichtigsten Eigenschaften wie Ionenleitfähigkeit und eine möglichst dichte Struktur zu untersuchen, wurde die Substrattemperatur und der Sauerstoffpartialdruck variiert. Tabelle 3 gibt die Prozeßbedingungen der einzelnen Experimente wieder. Die Substrattemperatur lag zwischen 700 und 1000 °C, der Sauerstoffpartialdruck zwischen $p_{O_2} < 10^{-2}$ Pa (ohne Sauerstoffzufuhr) und $p_{O_2} = 1$ Pa. Da bei der Elektronenstrahlverdampfung sehr hohe Abscheideraten erzielt werden (200-250 µm/h), rotierten die Substrate während der Beschichtung, um bei der Erzielung der angestrebten Schichtdicken (~ 40 - 60 µm), die Beschichtungszeiten reproduzierbar halten zu können. Um eine möglichst dichte Schichtstruktur zu erzielen und gleichzeitig die Abscheiderate möglichst gering zu halten, wurde während der Beschichtungen eine HF-Spannung (Bias) an die Substrate angelegt. Eine Bias-Spannung bewirkt einen erhöhten Teilchenbeschuß am Substrat. Gleichzeitig treffen die geladenen Teilchen mit einer höheren kinetischen Energie auf, wodurch es zum Absputtern lose angelagerter Partikel kommt. Diese Effekte bewirken in der Regel eine dichtere Schichtstruktur und eine verringerte Wachstumsrate. Gleichzeitig erfolgt eine Verschiebung der Grenztemperaturen in den Strukturzonenmodellen zu geringeren Temperaturen [55, 56, 57]. Der Gesamtdruck im Rezipienten lag bei allen Beschichtungen bei 1 Pa. Als Targetmaterial wurde gesintertes 7 mol-% Y_2O_3 stabilisiertes ZrO_2 - Pulver eingesetzt, da zur Zeit der Versuchsdurchführung kein höher stabilisiertes ZrO_2 zur Verfügung stand. Ferner sehen Gao et. al. [62] den Einsatz von teilstabilisiertem YSZ als positiv an. Das Pulver wies sowohl die kubische, als auch Anteile der tetragonalen Phase auf. Vor jedem Beschichtungsprozeß erfolgte ein Ionenätzprozeß des Substrats zur Reinigung und Aktivierung der Oberflächen.

Sauerstoffpartialdruck p_{O_2} [Pa]	Substrattemperatur T [°C]	Schichtdicke d [μm]	Substrat
$< 10^{-2}$	1000	60	Al_2O_3
$< 10^{-2}$	1000	40	Al_2O_3
$< 10^{-2}$	700	40	Al_2O_3
$= 10^{-2}$	1000	60	Al_2O_3
$= 10^{-2}$	1000	40	Al_2O_3
$= 10^{-2}$	700	40	Al_2O_3
$< 10^{-2}$	1000	40	Hastelloy X
$= 10^{-2}$	1000	40	Hastelloy X
$= 10^{-1}$	1000	40	Hastelloy X
$= 1$	1000	40	Hastelloy X

Tabelle 3: Prozeßbedingungen der abgeschiedenen Elektronenstrahl-YSZ-Schichten

6.1.2 Einfluß der Substrattemperatur auf die Eigenschaften und die Struktur der Schichten

Um den Einfluß der Beschichtungstemperatur auf die Schichteigenschaften zu untersuchen, wurden Schichten bei verschiedenen Substrattemperaturen abgeschieden. Ausgehend von der Annahme, daß die Anode der Brennstoffzelle (poröser Ni-YSZ-Cermet) als Substrat dienen wird, sollte die während der Beschichtung angelegte Substrattemperatur nicht zu hoch gewählt werden, um unerwünschte, temperaturabhängige Reaktionen innerhalb der Anode zu vermeiden. Da 1000 °C der maximalen Einsatztemperatur einer HT-BZ entspricht, wurde diese Temperatur auch als maximale Substrattemperatur herangezogen. Als Substrat diente eine polierte Al_2O_3 -Keramik mit dichtem Gefüge. Der Beschichtungsdruck im Rezipienten lag bei allen Beschichtungen bei 1 Pa und wurde durch Zufuhr von Argon bzw. Sauerstoff eingestellt.

Die unter Argon abgeschiedenen Schichten weisen eine dunkle, beinahe schwarze Färbung auf. Die Schichten, die dagegen mit Sauerstoffzufuhr abgeschieden wurden, sind transparent. Dies läßt darauf schließen, daß die unter Argon abgeschiedenen Schichten ein

Sauerstoffdefizit aufweisen. Bestätigt wird diese Annahme durch die Tatsache, daß nach einer Glühung unter Luft diese Schichten ihre Färbung verlieren und heller, allerdings nicht transparent werden. Durch eine röntgenographische Phasenanalyse konnte jedoch keine unterstöchiometrische ZrO_2 -Phase nachgewiesen werden. Ähnliche Effekte werden auch in der Literatur beschrieben [42].

Die XRD-Analyse zeigt stattdessen, unabhängig von der Abscheidetemperatur, eine gute Kristallisation aller abgeschiedenen Schichten. Entsprechend dem Targetmaterial kann neben der kubischen Phase auch die tetragonale Phase identifiziert werden (Bild 36), wobei eine exakte Quantifizierung der Phasenanteile nicht möglich ist. Die monokline Phase des ZrO_2 oder eine andere Zr-O-Modifikation ist nicht erkennbar. Wie für PVD-Schichten üblich, treten in den abgeschiedenen Schichten bevorzugte Kristallwachstumsebenen, sogenannte Vorzugsorientierungen auf, die jedoch keine Abhängigkeit von der Temperatur oder der Schichtdicke erkennen lassen. Bei fast allen abgeschiedenen Schichten liegen diese Vorzugsorientierungen in Richtung der (220)-Ebene. Die Berechnung der Teilchengröße nach Scherrer ergab eine minimale Zunahme der Zellengröße mit der Temperatur, wie sie auch in anderen Untersuchungen, dort allerdings auffälliger festgestellt wurde [42]. Bedingt durch die Orientierungen der Zellen und die durch den Beschichtungsprozeß induzierten inneren Spannungen kann keine quantitative Aussage bezüglich der Teilchengröße erfolgen.

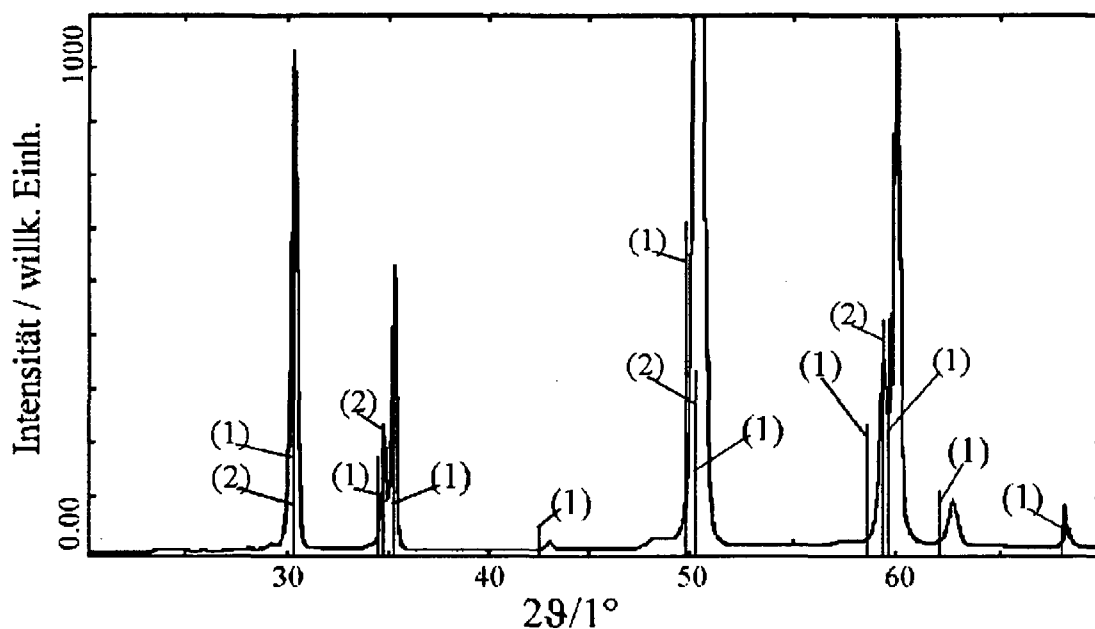


Bild 36: Röntgenspektrum einer YSZ-Schicht auf Al_2O_3 , hergestellt mittels Elektronenstrahl-Verdampfung (Schichtdicke 60 μm). Als Vergleich dienen die Reflexlagen der JCPDS- Datei No. 17-0923 für tetragonales (1) und 30-1468 für kubisches ZrO_2 (2)

Unabhängig vom eingestellten Sauerstoffpartialdruck platzten die Schichten, die bei niedrigen Temperaturen abgeschieden wurden (700 °C) schon bei geringer Beanspruchung (Handhabung) ab. Da die Vorbehandlung der Substrate bei allen Beschichtungen identisch war, ist zu vermuten, daß bei 700 °C die Substrattemperatur nicht hoch genug ist, um durch Oberflächendiffusion zwischen der aufwachsenden Schicht und dem Substrat ein ausreichendes Interface auszubilden. Die rasterelektronenmikroskopische Aufnahme der Bruchfläche einer bei 700 °C abgeschiedenen Schicht (Bild 37a) bestätigt diese Vermutung. Man erkennt deutlich eine Trennung der Schicht vom Substrat. Die bei 1000 °C Substrattemperatur abgeschiedenen Schichten dagegen weisen eine ausreichende Haftfestigkeit bezüglich der Handhabbarkeit auf, und auch die Bruchaufnahme (Bild 37b) läßt ein gut ausgebildetes Interface zwischen Substrat und Schicht erkennen. Wie desweiteren aus Bild 37 hervorgeht, weisen die Schichten eine gleichmäßige, kolumnare (stengelförmige) Mikrostruktur mit parallelen Kristallitgrenzen auf. Die Oberflächenmorphologie zeigt einen für PVD-Schichten nicht unüblichen "blumenkohlartigen" Schichtaufbau.

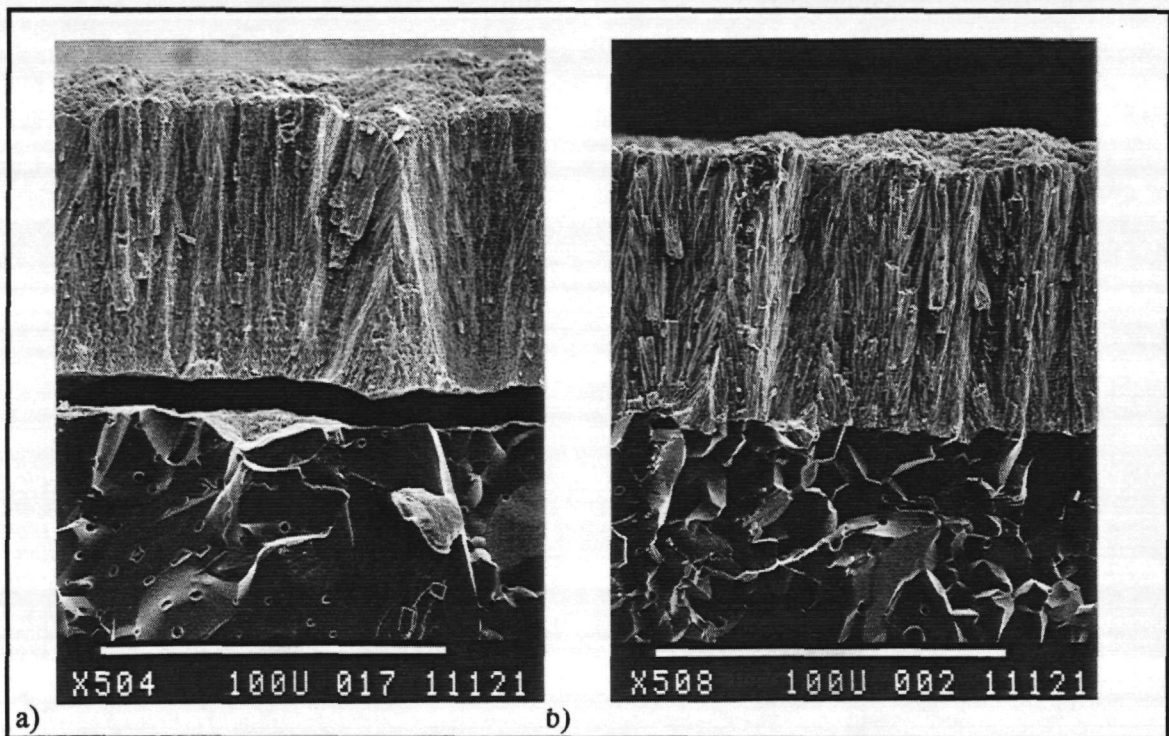


Bild 37: Einfluß der Beschichtungstemperatur auf die Interface-Ausbildung zwischen Substrat und Schicht anhand von Bruchflächen der YSZ-Schichten auf Al_2O_3 , hergestellt mittels ESV a) 700 °C, b) 1000 °C

Abhängig von der Substrattemperatur kann nur eine geringe Änderung der Mikrostruktur festgestellt werden. Mit zunehmender Temperatur kommt es zu einer minimalen Zunahme des Durchmessers der Stengel, wodurch das Gefüge der Schicht dichter wird. Entspre-

chend dem Strukturzonenmodell nach *Movchan* und *Demichishin* (Kap.3.2.1) hat dieser Effekt eine Abnahme der Porosität zur Folge und ist somit im Hinblick auf die Abscheidung des Elektrolyten einer Hochtemperatur-Brennstoffzelle wünschenswert. Im Strukturzonenmodell liegen die abgeschiedenen Schichten alle innerhalb der 2. Zone.

Die kolumnare Bruchstruktur läßt vermuten, daß die Schicht nicht gasdicht sein wird. Betrachtet man das Schliffbild einer bei 1000 °C Substrattemperatur abgeschiedenen Schicht (Bild 38), so wird diese Vermutung bestätigt. Die Schicht weist zwar so gut wie keine Porositäten auf, allerdings sind Kristallitgrenzen zu erkennen, die sich quer durch die Schicht vom Substrat bis an die Schichtoberfläche ziehen, und somit wahrscheinlich Undichtigkeiten bewirken. Augenscheinlich ist ein Gefüge der Zone 2 und damit in diesem Fall eine Substrattemperatur von 1000 °C nicht ausreichend um hochdichte YSZ-Schichten abzuscheiden.

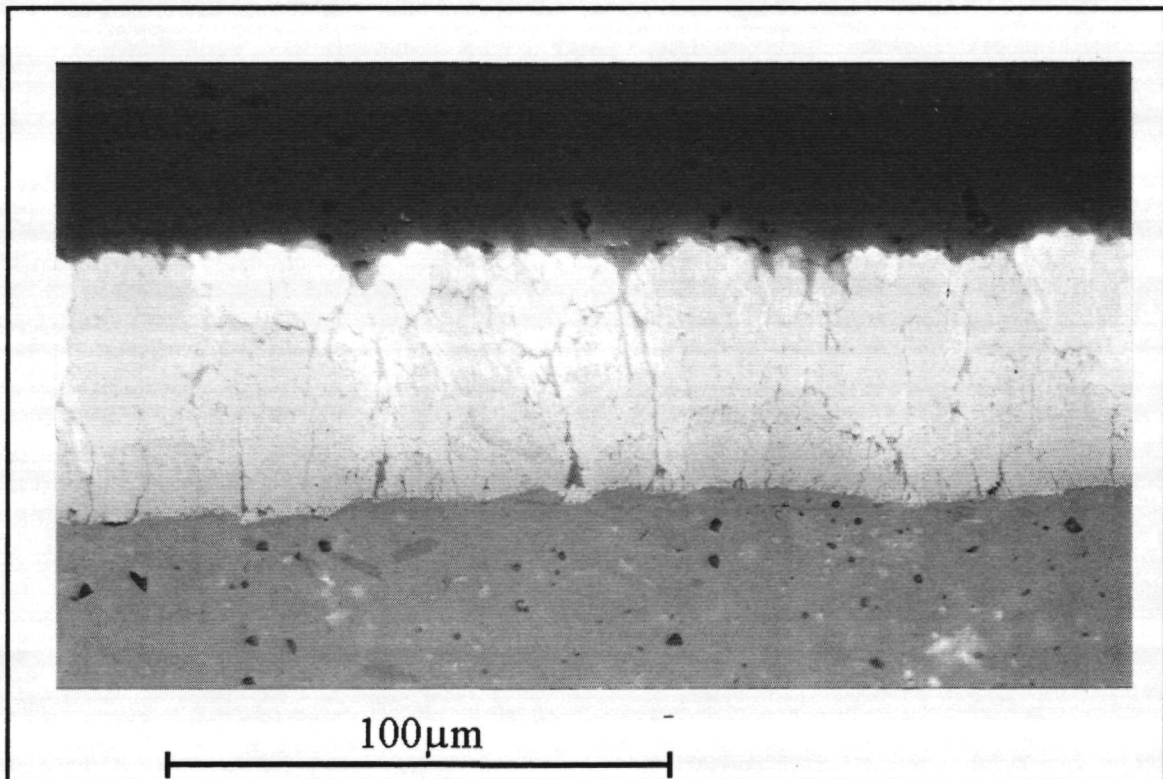


Bild 38: Schliffaufnahme einer YSZ-ESV-Schicht auf Al_2O_3

$T = 1000\text{ °C}$, $p_B = 1\text{ Pa}$, $p_{\text{O}_2} < 10^{-2}\text{ Pa}$

Um, nach dem Strukturzonenmodell von *Movchan* und *Demichishin*, bei Beibehaltung der anderen Beschichtungsparameter die dritte Strukturzone zu erreichen, müßten weitaus höhere Beschichtungstemperaturen angelegt werden. Hierbei ist man jedoch, wie eingangs schon erwähnt, beschränkt durch die maximale Temperatur, die dem bereits reduzierten

Anodensubstrat zugemutet werden kann, ohne ungewollte Strukturänderungen des Anodengefüges zu bewirken. Der Einsatz von oxidiertem Anodensubstrat dagegen beinhaltet Probleme durch die Volumenänderung des Substrats bei der Reduktion von NiO zu Ni, die bewirkt, daß die Haftung zwischen Anode und Elektrolyt verlorenght. Aus diesem Grunde kommt nur die Beschichtung eines reduzierten Anodensubstrats und somit keine bedeutend höhere Substrattemperatur in Frage.

Die Messung der Ionenleitfähigkeit der bei 1000 °C abgeschiedenen Schichten ergab Werte zwischen $1,8 \times 10^{-3}$ und $1,2 \times 10^{-2}$ S/cm bei einer Meßtemperatur von 1000 °C, die damit ca. eine bis zwei Größenordnung unter den in der Literatur angegebenen Werten liegen. Ein Grund für diese Abweichung mag im Vorhandensein der tetragonalen Phase zu suchen sein. Die ionische Leitfähigkeit der tetragonalen Phase ist bei hohen Temperaturen (~ 1000 °C) etwa $2,8 \cdot 10^{-2}$ S/cm und damit deutlich geringer als die der kubischen Phase ($\sigma = 1,4 \cdot 10^{-1}$ S/cm) [61]. Die Aktivierungsenergie, ermittelt aus der Steigung der Geraden im Arrhenius-Plot, liegt für die abgeschiedenen Schichten in der gleichen Größenordnung wie die Literaturwerte (Bild 39), die für tetragonales und kubisches YSZ bei hohen Temperaturen nahezu identisch ist ($E_a = 0,8$ eV).

Als weiterer Einfluß für die niedrige Leitfähigkeit ist sicherlich die ausgeprägt kolumnare Struktur der abgeschiedenen Schichten zu sehen, da durch den erhöhten Korngrenzenwiderstand neben dem Materialwiderstand der Gesamtwiderstand zunimmt.

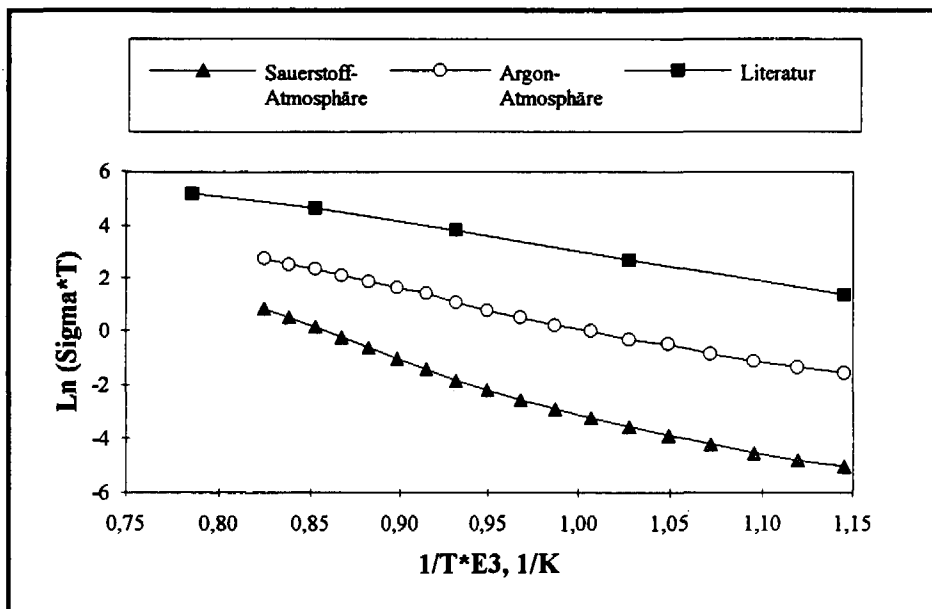


Bild 39: Arrhenius-Plot der Leitfähigkeiten von YSZ-Schichten auf Al_2O_3 -Substraten

Wie aus den Diagrammen in den Bildern 39 und 40 hervorgeht, liegt die Leitfähigkeit bei den Schichten ohne Sauerstoffzufuhr höher, als bei den Schichten die in oxidierender Atmosphäre abgeschieden wurden. Eine Erklärung hierfür könnte im bereits erwähnten Sauerstoffdefizit der unter Argon abgeschiedenen Schichten liegen, das zu einer Erhöhung der Sauerstoffleerstellen und damit zu einer verbesserten Sauerstoffionenleitfähigkeit führt.

Auch nach einer Glühbehandlung der Schichten an Luft bei 1000 °C für 100 Stunden bleibt diese Tendenz erhalten, obwohl, wie eingangs bereits erwähnt, die schwarze Färbung der Schichten nach der Glühung weniger ausgeprägt war. Hieraus läßt sich schließen, daß die Kristallstrukturen und inneren Bindungen von den Aufwuchsbedingungen während der Beschichtung abhängen und bei den vorliegenden Temperaturen in einer Hochtemperatur-Brennstoffzelle stabil bleiben werden.

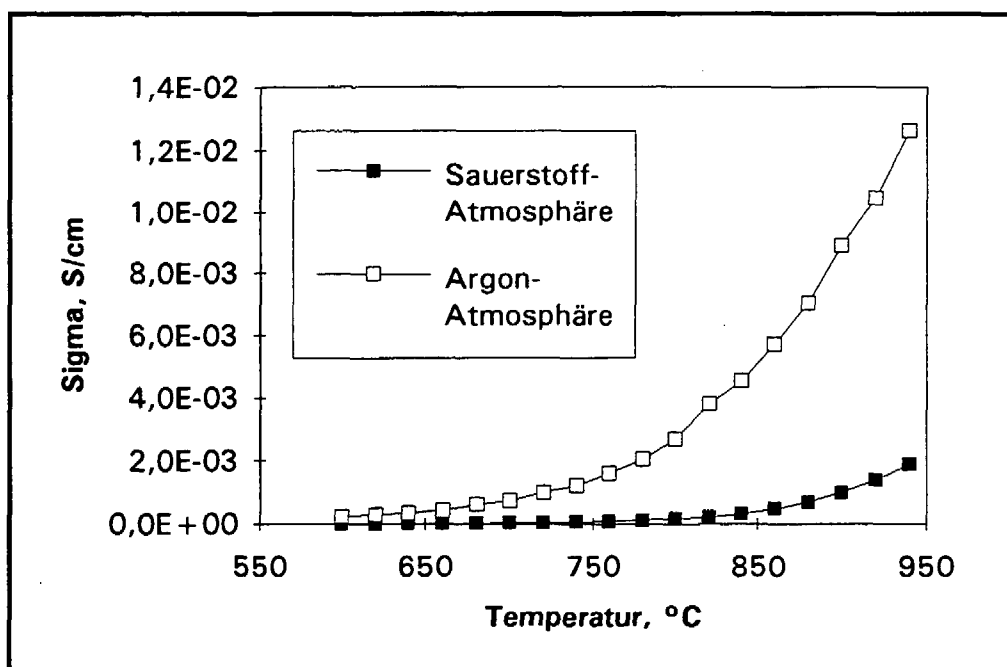


Bild 40: Leitfähigkeit von YSZ-Schichten auf Al_2O_3 -Substraten, hergestellt in unterschiedlichen Atmosphären. Substrattemperatur: 1000 °C

Bedingt durch das schlechte Haftungsvermögen und die weniger günstige Schichtstruktur der bei 700°C Substrattemperatur abgeschiedenen Schichten, wurden alle weiteren Beschichtungen bei einer Beschichtungstemperatur von 1000°C durchgeführt.

6.1.3 Einfluß des Sauerstoffpartialdrucks auf die Eigenschaften und die Struktur der Schichten

Um den Einfluß des Sauerstoffpartialdrucks auf die Schichteigenschaften zu untersuchen, wurde dieser zwischen $< 10^{-2}$ Pa und 1 Pa variiert. Der Beschichtungsdruck im Rezipienten wurde dabei konstant auf 1 Pa gehalten, die Substrattemperatur betrug 1000 °C. Die Schichtdicken lagen im Bereich von 40 µm, als Substrate wurden polierte Hastelloy X - und Al_2O_3 -Scheiben eingesetzt.

Die XRD-Analysen der Schichten ergaben, daß alle Schichten kristallin sind. Die Phasenanalyse zeigt des weiteren, daß auch hier neben der tetragonalen, entsprechend dem Targetmaterial, die kubische Phase auftritt. Wie Bild 41 zeigt, liegt bei geringem Sauerstoffpartialdruck eine ausgeprägte Vorzugsorientierung in Richtung der (200)- und (311)-Ebene vor. Mit zunehmendem Sauerstoffanteil läßt diese Orientierung nach, bis bei einem Sauerstoffpartialdruck von 1 Pa so gut wie keine bevorzugten Kristallwachstumsebenen mehr erkennbar sind.

Bei diesen Untersuchungen zeigte sich, daß auch das eingesetzte Substrat einen erheblichen Einfluß auf die Schichteigenschaften hat. Die Schichten auf den metallischen Substraten, im Vergleich zu denen auf keramischen Substraten, zeigen eine deutlich stärkere Orientierung. Da eine Vorzugsorientierung auf innere Spannungen in der Schicht hindeutet, ist dieser Effekt dahingehend zu erklären, daß bei den auf Metall abgeschiedenen Schichten, bedingt durch den unterschiedlichen Wärmeausdehnungskoeffizienten zwischen Schicht und Substrat, höhere innere Spannungen beim Abkühlen des Substrats in die Schicht induziert werden. Trotz dieser Abweichung der Wärmeausdehnungskoeffizienten, wiesen alle Schichten unabhängig vom Substrat und dem Sauerstoffpartialdruck eine ausreichende Haftung auf. Auch die Untersuchung der Bruchstrukturen zeigte bei allen Proben ein gut ausgeprägtes Interface zwischen Substrat und Schicht.

Betrachtet man die Bruchstrukturen der bei hohem und niedrigem Sauerstoffpartialdruck abgeschiedenen Schichten (Bild 42), so erkennt man deutlich, daß die kolumnare Struktur überwiegt, daß jedoch mit steigendem Sauerstoffpartialdruck die Schichten in einer zunehmend dichteren, aus feineren Stengeln bestehenden, Struktur aufwachsen. Die Schichtstruktur zeigt überraschenderweise keine Abhängigkeit vom eingesetzten Substrat.

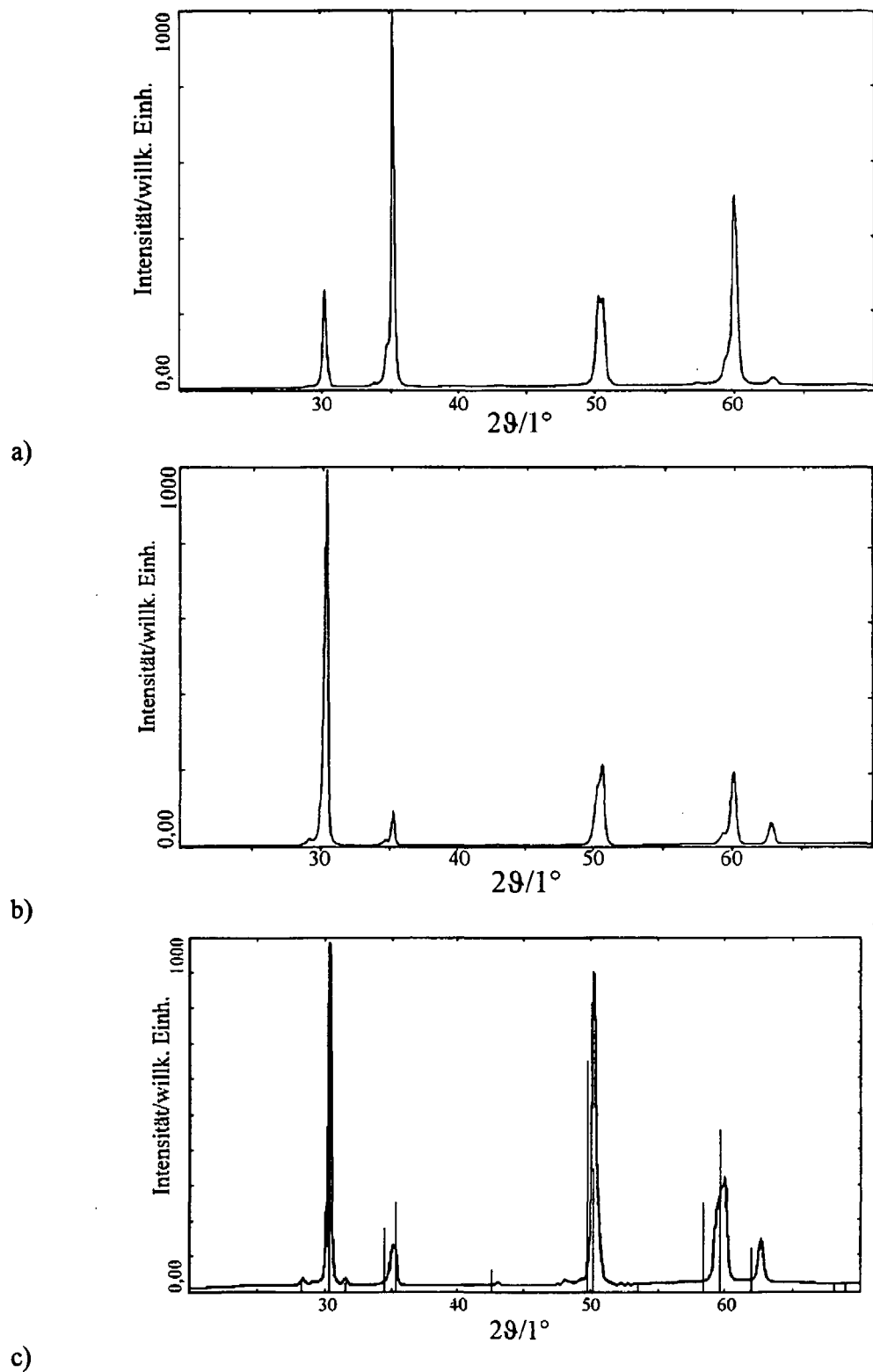


Bild 41: Einfluß des Sauerstoffpartialdrucks auf die Orientierung von YSZ-Schichten auf Hastelloy X-Substraten, abgeschieden mittels ESV

a) $p_{O_2} < 10^{-2} \text{ Pa}$, b) $p_{O_2} = 1 \text{ Pa}$, c) Ausgangsmaterial (7 YSZ-Pulver)

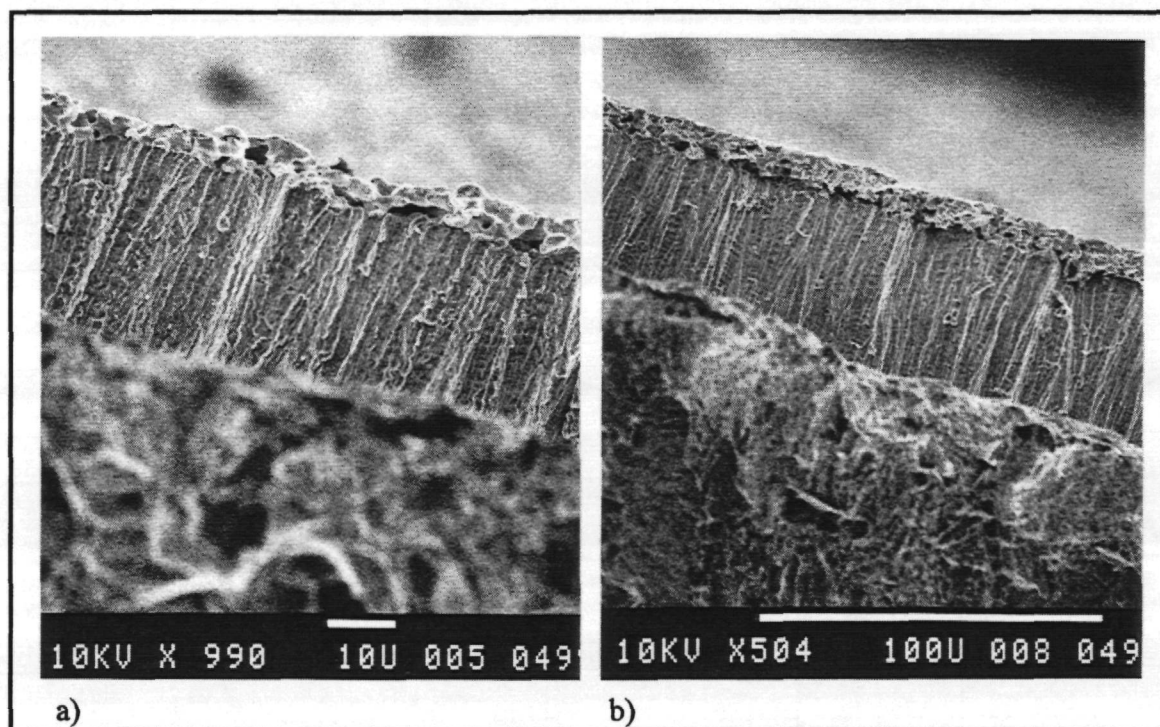


Bild 42: Struktur von YSZ-ESV-Schichten auf Hastelloy X Substraten anhand von REM-Aufnahmen der Bruchflächen a) $p_{O_2} < 10^{-2}$ Pa, b) $p_{O_2} = 1$ Pa (auf der Schichtoberfläche ist die, zur Leitfähigkeitsmessung, aufgebrauchte Platinelektrode zu erkennen)

Die Messung der Ionenleitfähigkeit der auf metallischem Substrat abgeschiedenen Schichten erfolgte längs durch die Schicht mittels Impedanzmessung im Institut für physikalische Chemie des Forschungszentrums Jülich (IPC) durch Herrn Dr. Wippermann, dem ich an dieser Stelle hierfür meinen Dank aussprechen möchte. Bild 43 zeigt die Leitfähigkeiten der Schichten in Abhängigkeit von der Temperatur und dem bei der Beschichtung eingestellten Sauerstoffpartialdruck. Man erkennt einen geringen Einfluß der Abscheidungsatmosphäre auf die Ionenleitfähigkeit. Mit zunehmendem Sauerstoffpartialdruck beim Abscheidungsprozeß nimmt die Leitfähigkeit der Schicht geringfügig ab.

Die errechneten Aktivierungsenergien liegen für alle Schichten bei etwa 0,8 eV und entsprechen damit den Literaturwerten für kubisches Y_2O_3 stabilisiertes ZrO_2 [61, 62].

Wie bereits in Kap. 4.4 erläutert, wurde die Leitfähigkeit der Schichten auf den Keramik-Substraten parallel zur Schicht mittels der 4-Punkt-Messung, auf den Metallsubstraten senkrecht zur Schicht mittels Impedanzmessung ermittelt. Ein Vergleich beider Meßergebnisse ist in Bild 44 dargestellt. Man erkennt deutlich, daß nur geringe

Unterschiede bei den ermittelten Leitfähigkeiten auftreten, wie es auch zu erwarten war, da die Leitfähigkeit von ZrO_2 in der Regel keine Richtungsabhängigkeit aufweist. Aufgrund dieser Ergebnisse wurden im folgenden nur die Leitfähigkeiten aller weiteren abgeschiedenen Schichten senkrecht zur Schicht, auf keramischem Substrat ermittelt, da diese Messungen mit geringerem Aufwand durchführbar sind.

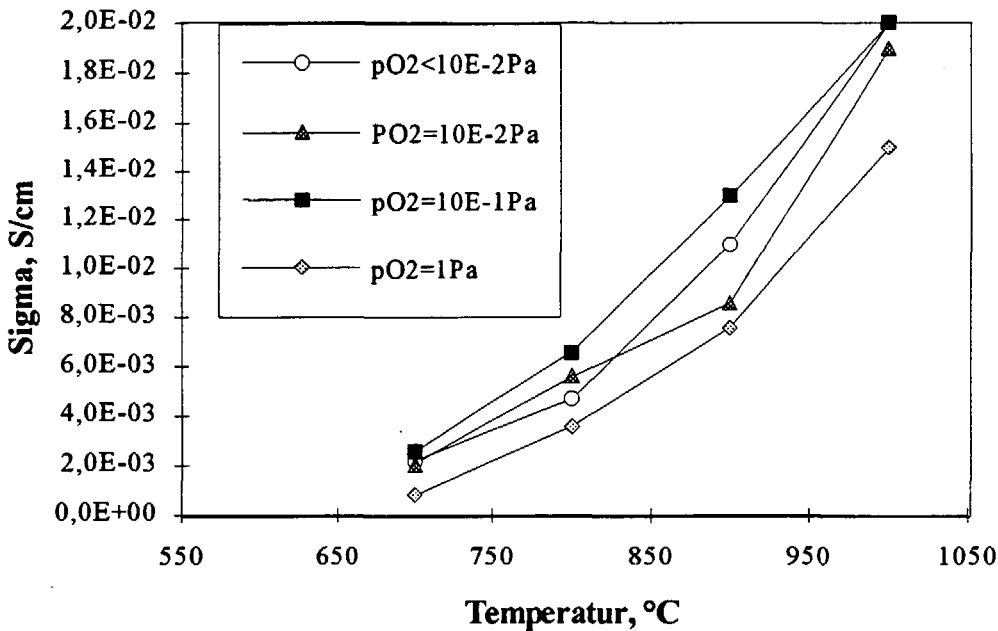


Bild 43: Einfluß des Sauerstoffpartialdrucks im Rezipienten auf die ionische Leitfähigkeit in Abhängigkeit von der Meßtemperatur von mittels ESV hergestellten YSZ-Schichten

Gleichzeitig zeigen diese Ergebnisse erneut, daß das ausgeprägt gerichtete Gefüge der abgeschiedenen Schichten (Stengelstruktur) keinen nennenswerten Einfluß auf die Ionenleitfähigkeit haben kann. Dennoch sollte diese Struktur nach Möglichkeit vermieden werden, da bei einem derartigen Gefüge die Gasdichtigkeit der Schicht in Frage gestellt werden muß.

Der lineare Zusammenhang zwischen $\text{Log}(\sigma \cdot T)$ und $1/T$ ist in Bild 45 für die Schicht mit der höchsten Leitfähigkeit und den Literaturangaben für tetragonales und kubisches YSZ dargestellt. Man erkennt auch hier wieder deutlich den entscheidenden Einfluß der tetragonalen Phase an der niedrigen Leitfähigkeit. Allerdings spielen auch noch weitere Faktoren eine Rolle. Dieses können beispielsweise Risse oder Poren in der Schicht, die stengelige Struktur und die damit verbundenen ausgeprägten Kristallitgrenzen oder ähnliche Mikro-

gefügebeeinflussungen sein, die durch den Abscheidungsprozeß induziert werden (Vorzugsorientierungen, induzierte Spannungen etc.).

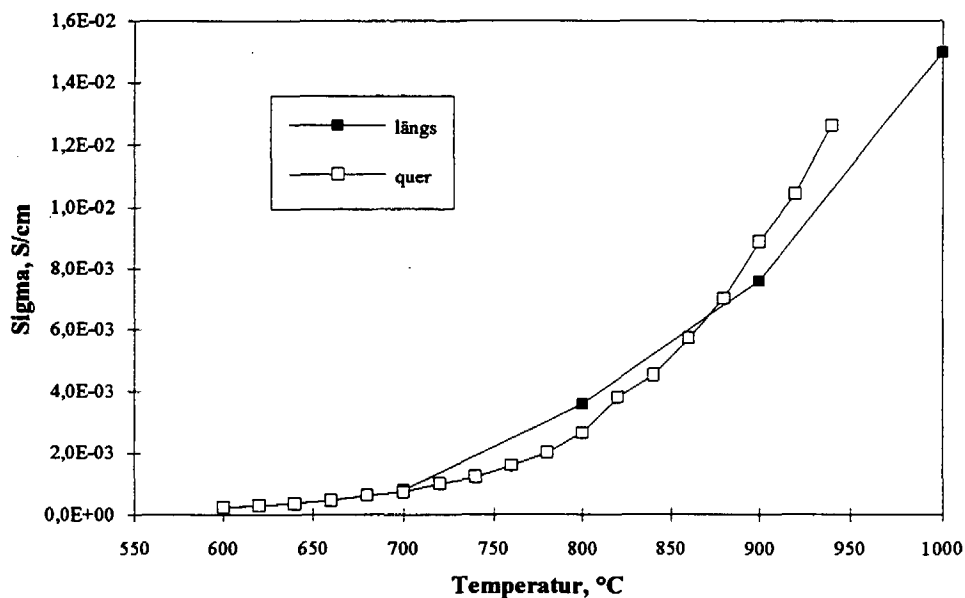


Bild 44: Vergleich der Ionenleitfähigkeit von Parallel- und Senkrecht-Messungen durch YSZ-Schichten die mittels ESV bei identischen Prozeßparametern, allerdings, aus meßtechnischen Gründen, auf unterschiedlichen Substraten abgeschieden wurden

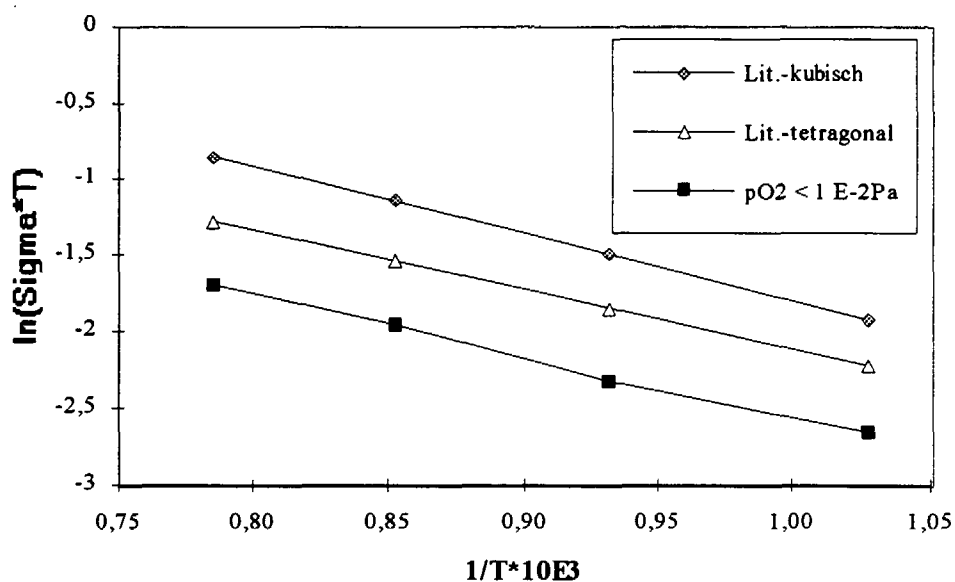


Bild 45: Arrhenius-Plot zum Vergleich der Literaturwerte von tetragonalem [62] und kubischem [63] YSZ mit den höchsten ermittelten Werten an ESV-YSZ-Schichten

6.1.4 Beurteilung des Verfahrens

Die Ermittlung des Einflusses der Prozeßparameter, Beschichtungstemperatur und Sauerstoffpartialdruck auf die Schichteigenschaften, die für Elektrolytanwendungen von entscheidender Bedeutung sind, erlaubt die Beurteilung der Elektronenstrahl-Verdampfung als Verfahrenstechnik für die Herstellung von Hochtemperatur-Brennstoffzellen. Es hat sich zum einen gezeigt, daß die gewählte Stabilisierung von 7 mol-% Y_2O_3 nicht ausreichte kubisch stabilisierte Schichten abzuscheiden. Eine von [62] empfohlene Teilstabilisierung scheint daher eher ungeeignet. Gleichzeitig kann jedoch festgestellt werden, daß unabhängig von diesem Aspekt die Schichten nicht die gewünschten Anforderungen, wie Hochdichtigkeit und Ionenleitfähigkeit, erfüllen. Die ausgeprägt kolumnare Struktur der Schichten läßt sich nur geringfügig durch die Prozeßparameter beeinflussen, vielmehr überwiegt der Einfluß der hohen Abscheidegeschwindigkeit. Abschließend kann festgestellt werden, daß das Verfahren der Elektronenstrahlverdampfung derzeit nur ungenügende Möglichkeiten zur Abscheidung dünner, hochdichter und ionenleitender YSZ-Schichten bietet.

6.2 Abscheidung von YSZ-Schichten mittels Hochleistungs-Kathodenzerstäubung

6.2.1 Versuchsdurchführung

Da es sich bei den oxidischen Elektrolytschichten um elektrisch nichtleitendes Material handelt, bietet sich zur Abscheidung von YSZ-Elektrolytschichten, aufgrund der unter 3.2.3 dargestellten Verfahrenseigenschaften, das reaktive, hochfrequente Hochleistungskathodenzerstäuben an. Aus diesem Grunde wurden im Rahmen dieser Arbeit YSZ-Beschichtungen mit einer Hochleistungskathodenzerstäubungsanlage im Labormaßstab der Firma Leybold-Heraeus, Typ Z 400 S durchgeführt. Als Target wurde eine schmelzmetallurgisch hergestellte Zr/Y-Scheibe mit einem Durchmesser von 7,5 cm und einer Dicke von 15 mm eingesetzt. Das Atomverhältnis der Targetlegierung lag bei $\text{Zr}:\text{Y} = 82:18$, entsprechend einem 8-10 Mol-%igen Y_2O_3 -Gehalt des abgeschiedenen ZrO_2 , abhängig von dem Verdampfungsverhalten der Komponenten. Da die Versuche bei der Elektronenstrahlverdampfung gezeigt hatten, daß eine Teilstabilisierung nicht vorteilhaft ist, sollte eine Vollstabilisierung garantiert sein. Als Sputtergas wurde ein Argon/Sauerstoff-Gemisch eingesetzt. Um eine mögliche Reaktion des Targets mit dem eingeleiteten Sauerstoff zu minimieren oder gegebenenfalls zu verhindern, wurde zunächst mittels einer Variation des Sauerstoffanteils im Sputtergas der Anteil ermittelt, der notwendig ist, die Stöchiometrie der YSZ-Schicht zu gewährleisten. Vor jeder Beschichtung erfolgte ein 15-minütiges Ätzen des Targets und der Substratoberflächen, um

eventuell vorhandene Verunreinigungen oder Oxidschichten zu entfernen. Es wurde der Einfluß der wichtigsten Prozeßparameter auf die Schichteigenschaften bestimmt, in der Weise, daß die Substratvorspannung (Bias) U_B , die Substrattemperatur T_S , der Beschichtungsdruck p_B und die angelegte Kathodenspannung und damit die Plasmaleistung P variiert und die abgeschiedenen Schichten hinsichtlich ihrer Elektrolyteigenschaften untersucht wurden. Die eingestellten Prozeßparameter der einzelnen Versuche waren wie folgt:

Sauerstoffanteil im Sputtergas:	0, 1, 2, 5, 15 und 30 [Vol-%]
Substratbias:	0, -20, -40 und -80 [V]
Substrat-Temperatur:	250, 450, 550 und 650 [°C]
Prozeßgas-Druck:	2, 4 und 8 [Pa]
Plasmaleistung:	70 und 120 [W]

Da die Abscheideraten für oxidische Schichten beim Hochleistungskathodenzerstäuben nur im Bereich weniger Mikrometer pro Stunde liegen, ist neben der notwendigen Charakterisierung der abgeschiedenen Schichten dieser Punkt aus Gründen einer wirtschaftlichen Schichtabscheidung bei der Beurteilung dieses Verfahrens mit berücksichtigt worden. Während der Durchführung der Beschichtungen zeigte sich, daß prozeßbedingt nicht alle Parameter in den oben angegebenen Bereichen einstellbar waren. So kam es bei einer hohen Plasmaleistung (120 W) und gleichzeitig hohem Beschichtungsdruck (> 4 Pa) zu Instabilitäten in der Plasmaausbildung, die mit zunehmender Substrattemperatur vermehrt auftraten. Bei Substrattemperaturen über 450 °C konnte kein stabiles Plasma mehr erzielt werden, so daß die Beschichtungen abgebrochen werden mußten und entsprechend, die entstandenen Schichten nicht weiter analysiert wurden.

6.2.2 Variation des Sauerstoffanteils im Sputtergas

Der Sauerstoffpartialdruck ist mit einer der wichtigsten Parameter zu Beeinflussung der Schichtzusammensetzung, speziell der Sauerstoffstöchiometrie und der Abscheiderate und damit der Wirtschaftlichkeit des Sputterprozesses. Aus diesem Grunde wurden zunächst Schichten bei unterschiedlichem Sauerstoffanteil f_{O_2} abgeschieden und analysiert. Der Beschichtungsdruck lag bei $p_B = 8$ Pa, der Anteil an Sauerstoff im Argonstrom lag zwischen 0 und 30 Vol.-%. Als Substrate wurden polierte Vaon 70-Scheiben eingesetzt, die ohne Zusatzheizung, d.h. bei einer Beschichtungstemperatur von ca. 200 °C, beschichtet wurden. Die Sputterleistung lag bei etwa 70 W.

Wie bereits erwähnt, kommt es bei der reaktiven Sputterabscheidung oxidischer Schichten zu einer Oxidbildung an der Targetoberfläche. Durch diese sich bildende, nichtleitende Schicht verringert sich die Abscheiderate von Werten für reine Metalle ($\sim 2,5 - 4 \mu\text{m/h}$) hin zu Werten für die reine Oxidabsputterung ($< 0,2 \mu\text{m/h}$). In Bild 46 sind die erzielten Schichtraten in Abhängigkeit vom eingestellten Sauerstoffpartialdruck aufgetragen.

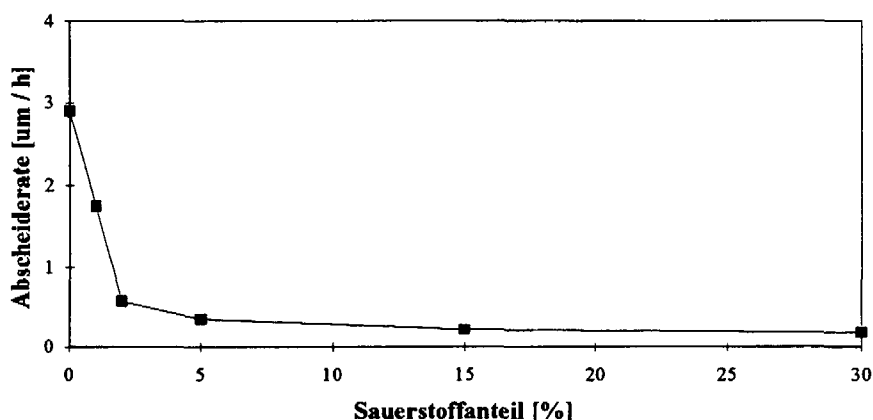


Bild 46: Abscheiderate von Sputterschichten von einem Y/Zr-Target in Abhängigkeit vom eingestellten Sauerstoffanteil im Prozeßgas (Argon)

Man erkennt sehr deutlich, daß die Abscheiderate mit zunehmendem Sauerstoffpartialdruck durch das sich bildende Oxid auf der Targetoberfläche wesentlich verringert wird. Dies bedeutet, daß der Sauerstoffanteil f_{O_2} gering gehalten werden muß, um den Prozeß möglichst wirtschaftlich zu gestalten.

Die Schichten, die bei einem Sauerstoffanteil von mehr als 1 % abgeschieden wurden, wiesen eine weißlich-gelbe bis transparente Farbe auf. Bei 0 und 1 % Sauerstoffanteil dagegen waren die Schichten dunkelgrau bis schwarz. Die weitere Untersuchung der Schichten zeigte, daß die bei $f_{\text{O}_2} = 0 \%$ (ohne Sauerstoffzufuhr) und $f_{\text{O}_2} = 1 \%$ abgeschiedenen Schichten ganz oder überwiegend metallischer Natur waren. Es wurde versucht, diese Schichten in einer anschließenden Glühung in einer Luftatmosphäre aufzuoxidieren. Diese Glühungen führten jedoch in allen Fällen zu einem Abplatzen der abgeschiedenen Schichten, so daß diese Vorgehensweise nicht weiter verfolgt wurde. Ob dieses Abplatzen durch die Oxidation der Schicht oder des Substrats hervorgerufen wurde, war nicht festzustellen.

Ab einem Sauerstoffanteil von 2 % dagegen konnte kein metallischer Anteil mehr in der Schicht festgestellt werden. Die weitere Untersuchung der Schichten zeigte keinerlei Unterschiede in der Struktur oder Phasenausbildung in Abhängigkeit des weiter erhöhten Sauer-

stoffanteils. Die XRD-Analyse der Schichten (Bild 47) ergab, daß es zu einer Ausbildung der kubischen Phase des Y_2O_3 -stabilisierten ZrO_2 kommt, obwohl keine Zusatzheizung des Substrats installiert war. Da die Schichten nur wenige Mikrometer dick sind, treten neben den Peaks der Schicht auch die des Substrats auf (vergleiche Kap. 4.1). Man erkennt, daß keine weiteren Phasen des ZrO_2 auftreten. Die Peaks der YSZ-Phase sind relativ breit und deuten auf eine geringe Kristallitgröße hin, was bei der geringen Abscheidetemperatur nicht verwunderlich ist.

Mittels EPMA wurden die Atomverhältnisse von Zr:Y in der Schicht bestimmt. Die gemessenen Atomanteile in der Schicht betrugen: 71,5 % Sauerstoff, 22,9 % Zirkonium und 5,6 % Yttrium. Dies entspricht einer 8 - 9 mol-%igen Stabilisierung des ZrO_2 . Die gemessenen Zr:Y-Verhältnisse lagen für alle Schichten, unabhängig vom eingestellten Sauerstoffanteil bei 83:17. Im Rahmen von Meßgenauigkeiten ist dieses Verhältnis der Targetzusammensetzung entsprechend ($\text{Zr} : \text{Y} = 82 : 18$). Das heißt, es kommt zu keiner bevorzugten Absputterung einer der beiden Legierungspartner oder deren Oxiden.

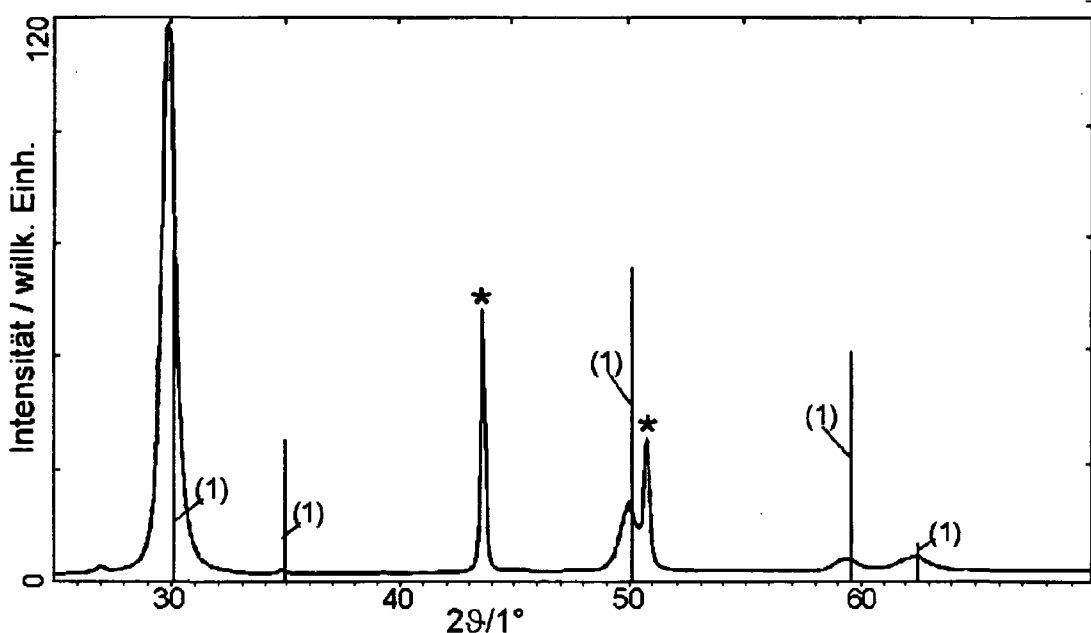


Bild 47: XRD-Aufnahme einer Sputter-YSZ-Schicht auf Stahl

$p_B = 8 \text{ Pa}$, $f_{\text{O}_2} = 2 \%$, $T_S = 200 \text{ }^\circ\text{C}$, $P = 70 \text{ W}$

Als Vergleich dienen die Reflexlagen der JCPDS-Datei No. 30-1468 für kubisches ZrO_2 (1); Die Reflexe des Substrats sind mit * gekennzeichnet

Anhand dieser Ergebnisse wird deutlich, daß der minimal notwendige Sauerstoffanteil zur Abscheidung stöchiometrischer YSZ-Schichten bei etwa 2 % liegt. Aus diesem Grunde wurden alle weiteren Beschichtungen im Rahmen dieser Arbeit bei $f_{\text{O}_2} = 2 \%$ durchgeführt.

6.2.3 Variation der Substratvorspannung (Bias)

Durch das Anlegen eines negativen Potentials an die Substrate (Bias) werden positive Inertgasionen oder Metallionen zum Substrat hin beschleunigt und erzeugen somit einen Teilchenbeschuss ähnlich dem an der Kathode (Target). In der Regel bewirkt das Ionenbombardement auf die Substratoberfläche eine gute Ausbildung des Interfaces zwischen Substrat und Schicht sowie eine dichtere Struktur der Schichten. Durch die mit höherer Energie auftreffenden Teilchen kommt es in der aufwachsenden Schicht zu Diffusionsprozessen, die eine Verdichtung des Schichtgefüges bewirken [43].

Zur Untersuchung des Einflusses der Biasspannung auf gesputterte YSZ-Schichten wurde ein Bias zwischen 0 und - 80 V an die Substrate angelegt. Als Substrate dienten polierte Stahlscheiben. Es wurde ohne Substratheizung beschichtet, wodurch sich eine Substrattemperatur rein aus dem Teilchenbeschuss ergab und somit, leicht abhängig von der angelegten Biasspannung, bei etwa 200 °C lag. Der Druck im Rezipienten betrug 4 und 8 Pa, der Sauerstoffanteil lag zwischen 2 und 4 %.

Unabhängig vom eingestellten Sauerstoffanteil und Beschichtungsdruck platzten alle Schichten, die unter angelegter Biasspannung abgeschieden wurden, spätestens beim Belüften der Rezipientenkammer, d. h. unter atmosphärischen Bedingungen ab. Die ohne Bias abgeschiedenen Schichten blieben intakt. Bild 48 zeigt die REM-Aufnahme einer solchen abgeplatzten Schicht.

Dieses Verhalten steht im Gegensatz zu dem erwarteten Einfluß der angelegten Biasspannung, wie er in anderen Untersuchungen für ZrO_2 -Abscheidungen und ähnliche Schichtsysteme festgestellt wurde [62,63].

Augenscheinlich werden durch die angelegte Biasspannung und den dadurch hervorgerufenen verstärkten Teilchenbeschuss Druckspannungen in die Schicht induziert. Beim Abkühlen des Substrats von der Beschichtungstemperatur (~ 200 °C) auf Raumtemperatur kommt es dann, bedingt durch die unterschiedlichen Ausdehnungskoeffizienten zwischen Schicht und Substrat, zu einer weiteren Spannungserhöhung, die zum Abplatzen der Schicht führt. Da die Schichten vom Substrat quasi abfielen, konnten keine weiteren Untersuchungen an ihnen vorgenommen werden. Aus diesem Grunde wurden alle weiteren Beschichtungen im Rahmen dieser Arbeit ohne Biasspannung durchgeführt.

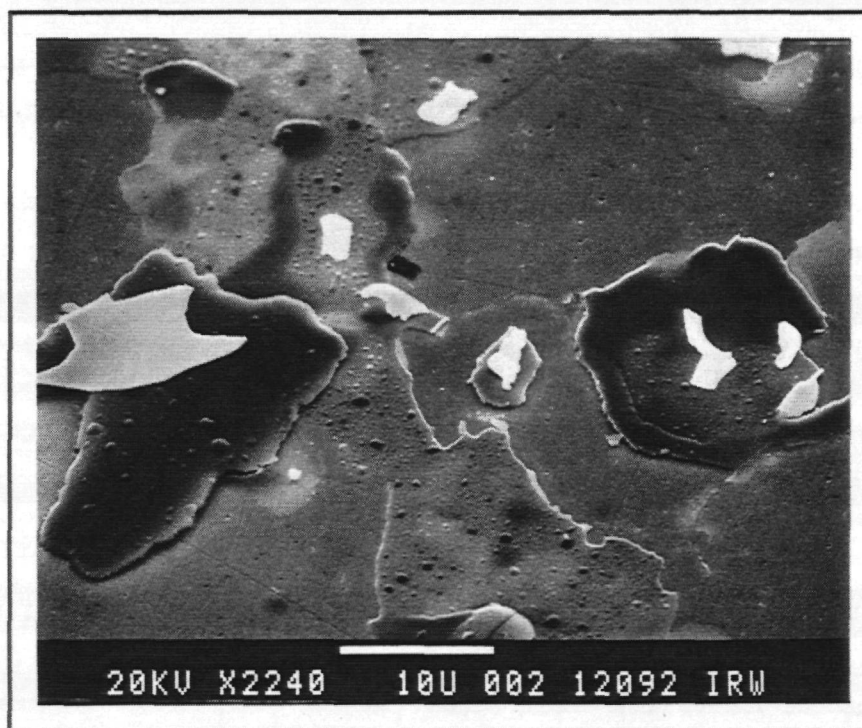


Bild 48: REM-Aufnahme einer abgeplatzen YSZ-Schicht auf Stahl, abgeschieden mit angelegter Bias-Spannung (-40 V)

$T_S = 200\text{ °C}$, $p_B = 8\text{ Pa}$, $f_{O_2} = 2\%$, $P = 70\text{ W}$

6.2.4 Einfluß der Substrattemperatur auf die Struktur und die Schichteigenschaften

Um den Einfluß der Substrattemperatur während der Beschichtung auf die Schichteigenschaften zu untersuchen, wurde sie zwischen 200 und 650 °C variiert. Die Temperatur wurde dabei über eine im Rezipienten installierte Zusatzheizung eingestellt. Bei 200 °C wurde ohne Zusatzheizung beschichtet, da sich diese Temperatur allein durch den Teilchenbeschuß am Substrat einstellt. Zunächst wurden alle weiteren Parameter konstant gehalten. Der Beschichtungsdruck lag bei 2 Pa, die Plasmaleistung bei 120 W. Als Substrate wurden dichte, polierte Keramik- und Metallscheiben (Al_2O_3 - und Vacon70) eingesetzt.

In Bild 49 ist die Schichtwachstumsrate über der Substrattemperatur aufgetragen. Bei 200 °C wurden die höchsten Werte erzielt. Bis zu einer Temperatur von 500 °C nimmt die Schichtrate stetig ab. Dieser Effekt beruht größtenteils auf einer zunehmenden Dichte der Schicht, die durch die temperaturbedingte Oberflächendiffusion während des Aufwuchsprozesses hervorgerufen wird. Eine weitere Erhöhung der Temperatur auf 650 °C führt allerdings wieder zu einer geringen Zunahme der Schichtrate. Dies liegt darin begründet, daß bei höheren Temperaturen ein strukturbestimmender Wechsel von der

Oberflächen- zur Volumendiffusion stattfindet, die eine Vergrößerung und damit eine Aufweitung des Schichtgefüges bewirkt (Vergleiche Kap. 3.2.1 Strukturzonenmodelle).

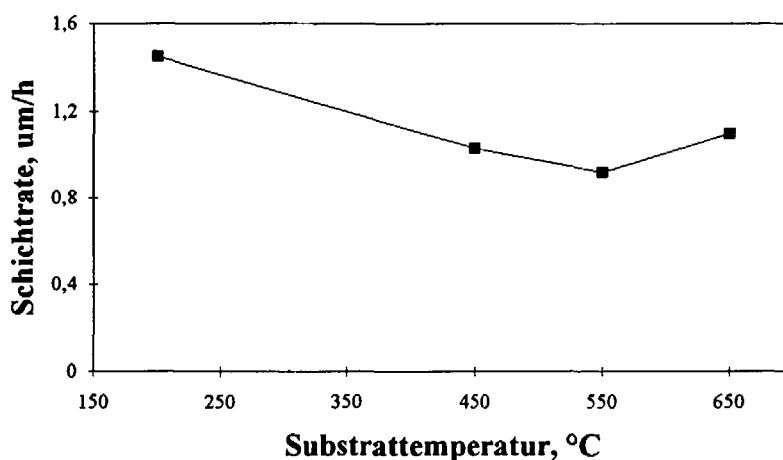


Bild 49: Schichtrate in Abhängigkeit von der Substrattemperatur

$U_B = 0$ V, $p_B = 2$ Pa, $f_{O_2} = 2$ %, $P = 120$ W, Substrat: Al_2O_3

Die XRD-Analyse der Schichten zeigte für alle Schichten unabhängig vom Substrat und der Substrattemperatur die kubische Phase als einzige gebildete Phase. Wie für PVD-Schichten allgemein üblich, weisen die Schichten bevorzugte Kristallorientierungen auf. Da solche Vorzugsorientierungen ein Indiz für innere Spannungen in der abgeschiedenen Schicht sind und diese Spannungen bei den hier hergestellten YSZ-Schichten insbesondere auf metallischem Substrat einen bedeutenden Einfluß haben (vergleiche 6.1.3), wurden die XRD-Analysen ausschließlich an den Schichten auf Vacon 70 durchgeführt. Da die Schichtdicke bei sämtlichen Schichten weit unter $7\text{ }\mu\text{m}$ liegt ($2,5 - 4,0\text{ }\mu\text{m}$), kann ein Substrateinfluß bei der XRD-Diffraktometrie nicht vermieden werden (vergleiche Kap. 4.1), so daß neben den Peaks, die durch die Schicht induziert werden, auch die des Substratmaterials auftreten.

Unabhängig von der Beschichtungstemperatur tritt bei allen Schichten die (311)-Ebene als bevorzugte Aufwachsebene in Erscheinung. Bei niedrigen Temperaturen ($< 550^\circ\text{C}$) wird zusätzlich eine Orientierung in Richtung der (200)-Ebene beobachtet, die bei 650°C nicht gegeben ist (Bild 50). Hieraus läßt sich schlußfolgern, daß durch eine Zunahme der Substrattemperatur während der Beschichtung die inneren Spannungen beim Sputtern von YSZ-Schichten, bedingt durch die verstärkte Diffusion in der aufwachsenden Schicht, zwar reduziert, nicht jedoch eliminiert werden können.

Bei der Handhabung der beschichteten Proben traten keinerlei Probleme bezüglich der Haftung der Schichten auf, und auch die REM-Untersuchungen zeigten bei allen

abgeschiedenen Schichten unabhängig von der Temperatur und dem Substratmaterial ein gut ausgebildetes Interface zwischen Substrat und Schicht.

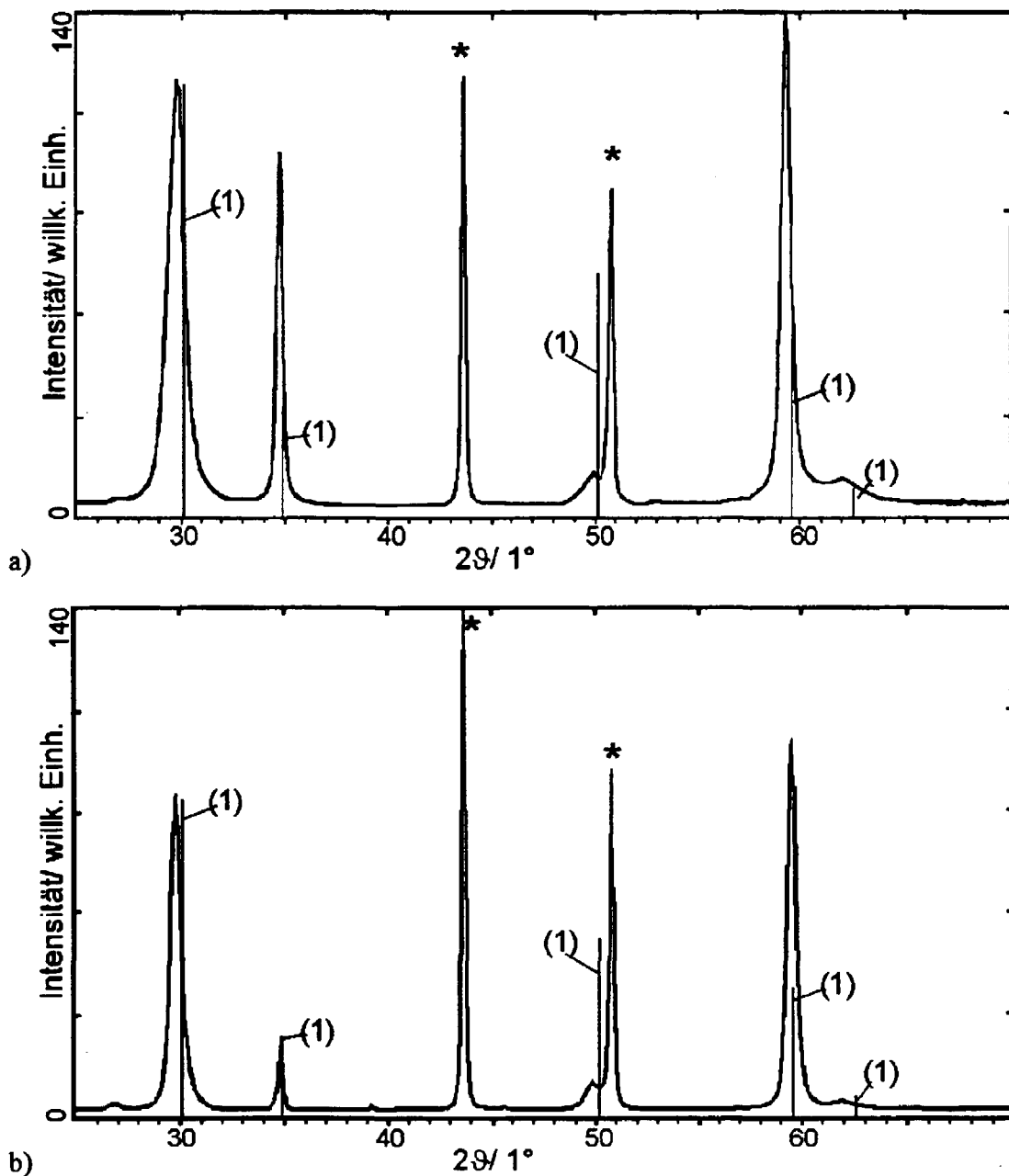


Bild 50: Röntgenspektren von YSZ-Schichten auf Vacon 70, hergestellt mittels Kathoden-Zerstäubung (Schichtdicke ~2 bis 3 μm)

a) < 350 °C b) 650 °C

$U_B = 0 \text{ V}$, $p_B = 2 \text{ Pa}$, $f_{\text{O}_2} = 2 \%$, $P = 120 \text{ W}$

Als Vergleich sind die Reflexlagen der JCPDS-Datei No. 30-1468 für kubisches YSZ eingetragen (1). Die Peaks, die durch das Substrat hervorgerufen werden, sind mit * gekennzeichnet.

In den Bildern 51 bis 54 sind Bruchflächen von YSZ-Schichten auf Al_2O_3 -Substraten zu sehen, die bei unterschiedlichen Temperaturen abgeschieden wurden.

Man erkennt bei 200 °C Substrattemperatur eine extrem ausgeprägt kolumnare Struktur der Schicht mit deutlich erkennbaren Kristallitgrenzen. Mit zunehmender Beschichtungstemperatur wird die Schichtstruktur entsprechend dem Strukturzonenmodell nach *Movchan* und *Demichishin* [44] dichter (siehe Kap. 3.2.1). Bei 450 °C tritt ein sehr dichtes Gefüge in Erscheinung, daß nur eine geringe kolumnare Struktur erkennen läßt. Bei einer weiteren Temperaturerhöhung kommt es zu einem verstärkten Kristallwachstum durch die einsetzende Volumendiffusion, so daß es zu einer Vergrößerung der Schichtstruktur und einer Aufweitung des Schichtgefüges kommt. Hierdurch werden die Kristallitgrenzen wieder verstärkt sichtbar und die vormals schon aufgetretene Stengelstruktur tritt wieder stärker in Erscheinung. Diese Ergebnisse stehen in Einklang mit dem Einfluß der Temperatur auf die Schichtrate.

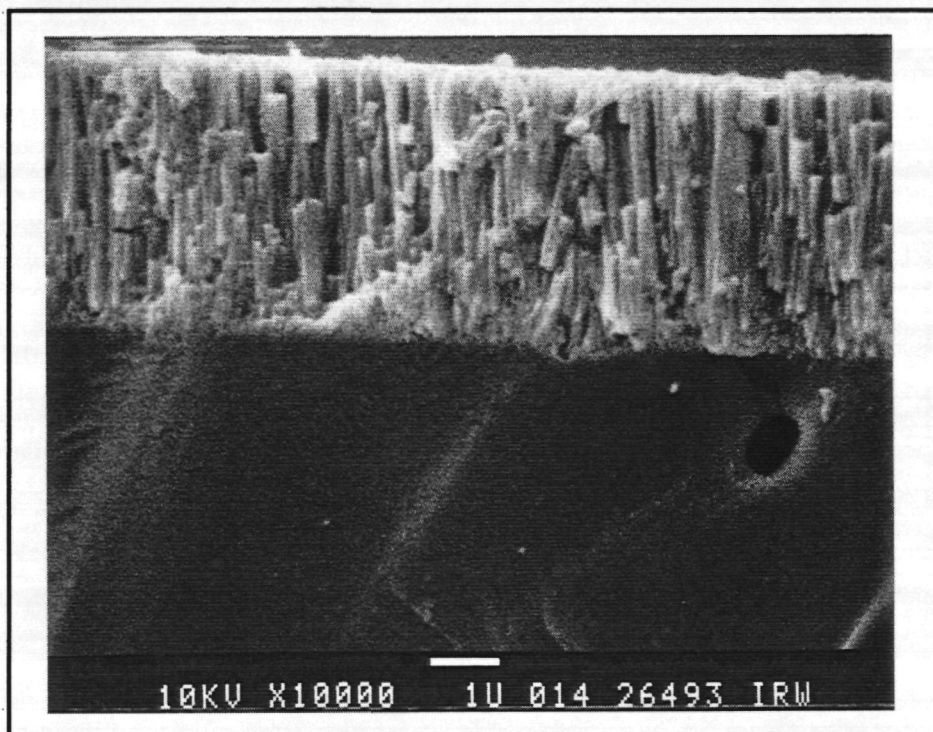


Bild 51: REM-Aufnahme der Bruchfläche einer YSZ-Schicht

$T = 200\text{ °C}$, $U_B = 0\text{ V}$, $p_B = 2\text{ Pa}$, $f_{\text{O}_2} = 2\text{ \%}$, $P = 120\text{ W}$, Substrat: Al_2O_3

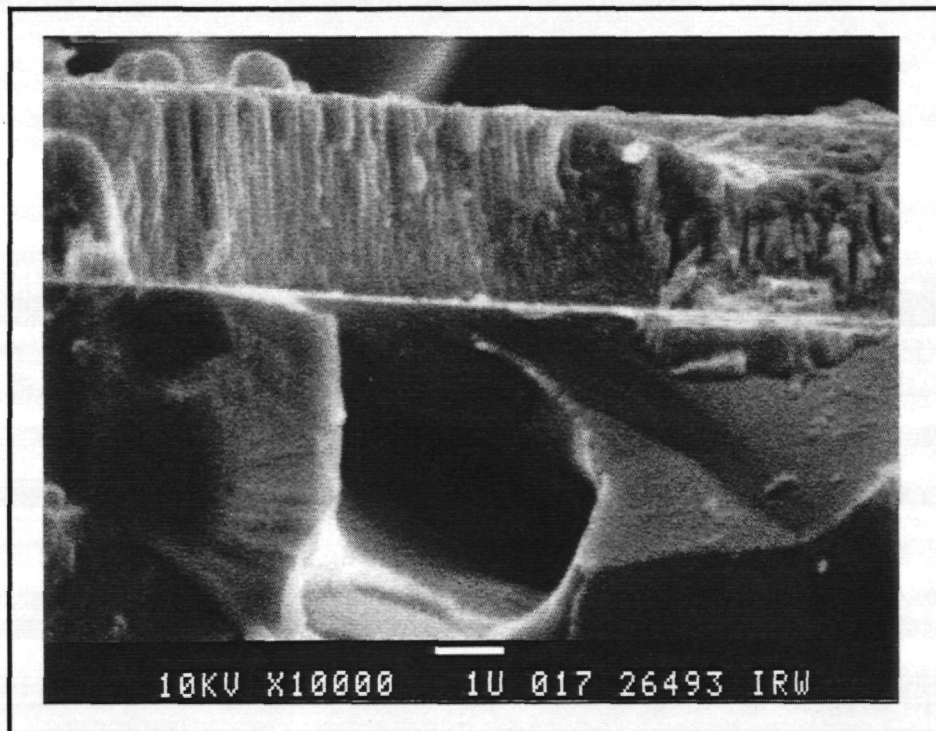


Bild 52: REM-Aufnahme der Bruchfläche einer YSZ-Schicht

$T = 450\text{ °C}$, $U_B = 0\text{ V}$, $p_B = 2\text{ Pa}$, $f_{O_2} = 2\%$, $P = 120\text{ W}$, Substrat: Al_2O_3

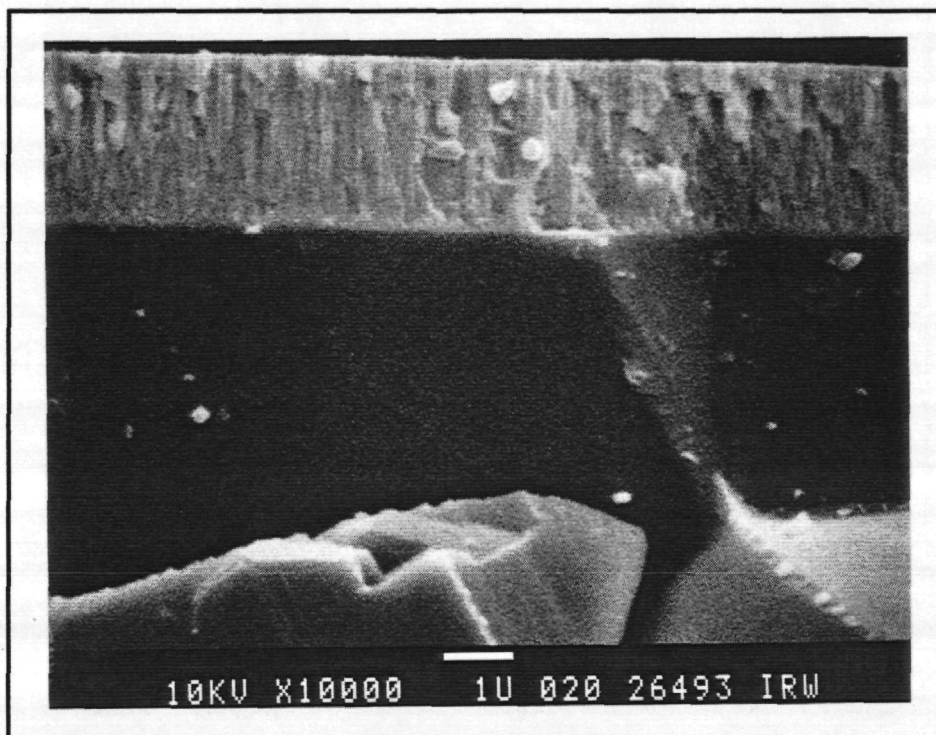


Bild 53: REM-Aufnahme der Bruchfläche einer YSZ-Schicht

$T = 550\text{ °C}$, $U_B = 0\text{ V}$, $p_B = 2\text{ Pa}$, $f_{O_2} = 2\%$, $P = 120\text{ W}$, Substrat: Al_2O_3

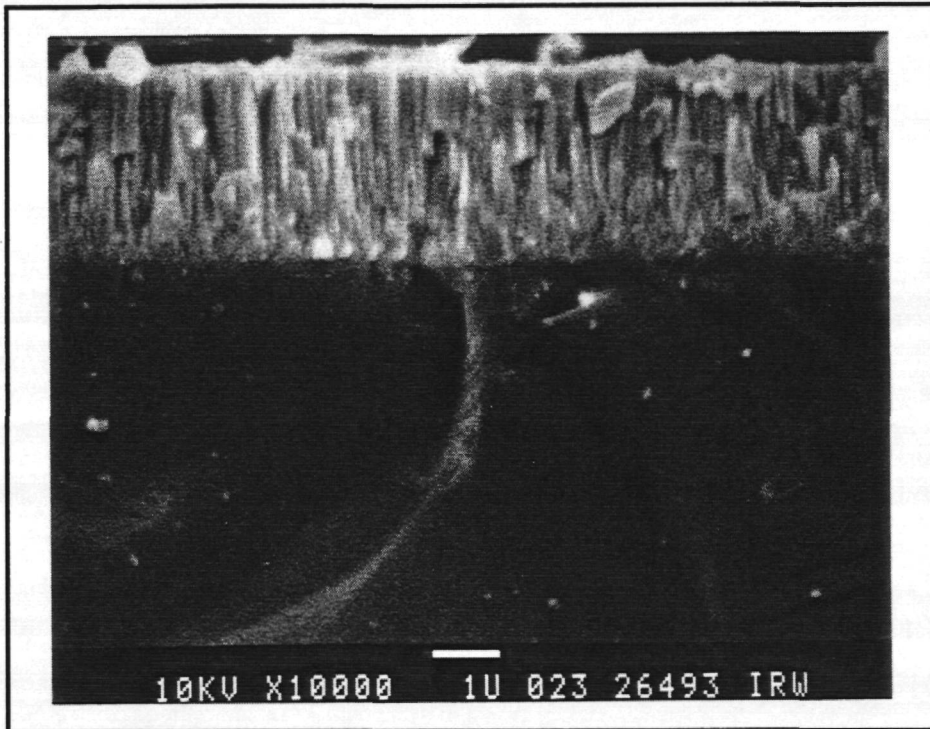


Bild 54: REM-Aufnahme der Bruchfläche einer YSZ-Schicht

$T = 650^\circ\text{C}$, $U_B = 0\text{ V}$, $p_B = 2\text{ Pa}$, $f_{\text{O}_2} = 2\%$, $P = 120\text{ W}$, Substrat: Al_2O_3

Die Leitfähigkeitsmessungen an den abgeschiedenen Schichten wurden auf den Keramiksubstraten parallel zur Schicht durchgeführt. Bild 55 zeigt die Abhängigkeit der Leitfähigkeit von der Meßtemperatur für die verschiedenen Beschichtungen bei unterschiedlichen Substrattemperaturen.

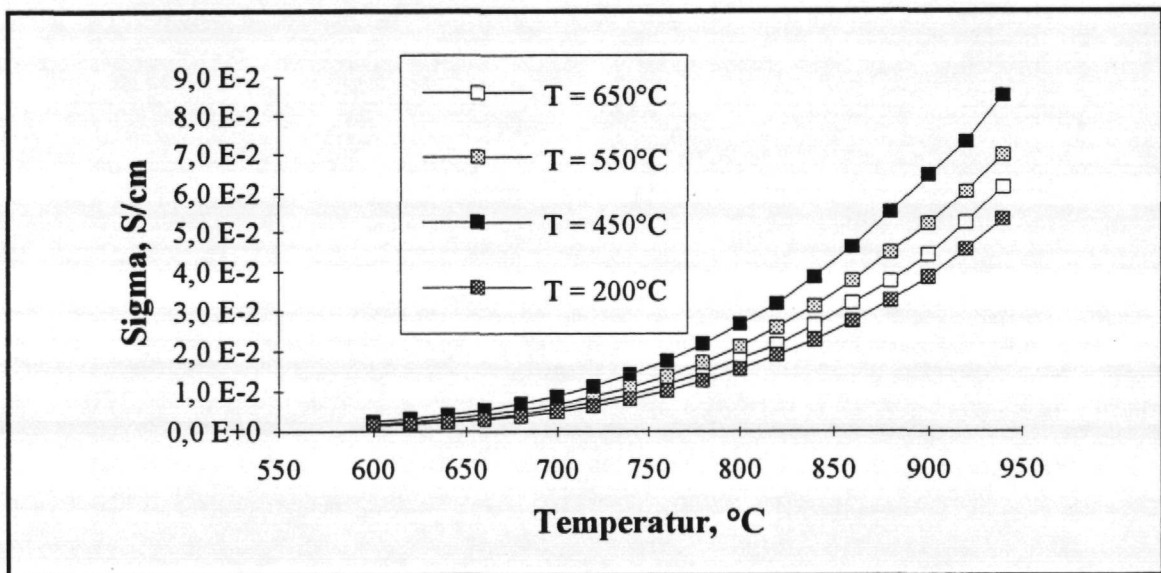


Bild 55: Einfluß der Substrattemperatur auf die Leitfähigkeit der abgeschiedenen YSZ-Sputterschichten ; $p_B = 2\text{ Pa}$, $P = 120\text{ W}$

Die niedrigste Leitfähigkeit tritt bei den Schichten auf, die ohne Substratheizung (200 °C) abgeschieden wurden ($\sigma_{950\text{ °C}} = 5,3 \cdot 10^{-2} \text{ S/cm}$). Mit zunehmender Abscheidetemperatur (450 °C) steigt die Leitfähigkeit auf $\sigma_{950\text{ °C}} = 8,5 \cdot 10^{-2} \text{ S/cm}$ an, und fällt bei einer weiteren Temperaturerhöhung wieder ab. Diese Ergebnisse gehen konform mit den zuvor herausgearbeiteten Ergebnissen der REM-Untersuchungen bezüglich der Schichtgefüge. Die bei 450 °C Substrattemperatur abgeschiedene Schicht, die das dichteste Gefüge aufwies, zeigt auch die höchste Leitfähigkeit. Die ausgeprägte Stengelstruktur bei den Schichten, die bei höheren (550 und 650 °C) oder bei niedrigeren Temperaturen abgeschieden wurden, bewirkt eine deutliche Zunahme des Widerstands in der Schicht und liefert daher geringere Leitfähigkeitswerte.

In Bild 56 ist der Arrhenius-Plot der Leitfähigkeit der YSZ-Schicht mit den höchsten Werten ($T_S = 450\text{ °C}$) im Vergleich zu Literaturwerten [63] dargestellt. Man erkennt, daß die Leitfähigkeit der Sputterschicht nur geringfügig unterhalb den in der Literatur angegebenen Werten liegt, die für gesintertes "Bulk"-Material, d. h. für hochdicht gesintertes Material (98 % theor. Dichte), ermittelt wurden. Die Aktivierungsenergien, die sich aus der Steigung der Geraden im Arrhenius-Plot errechnen, liegen für die YSZ-Sputter-Schichten in der gleichen Größenordnung wie in der Literatur angegeben ($E_a = 0,8 \text{ eV}$).

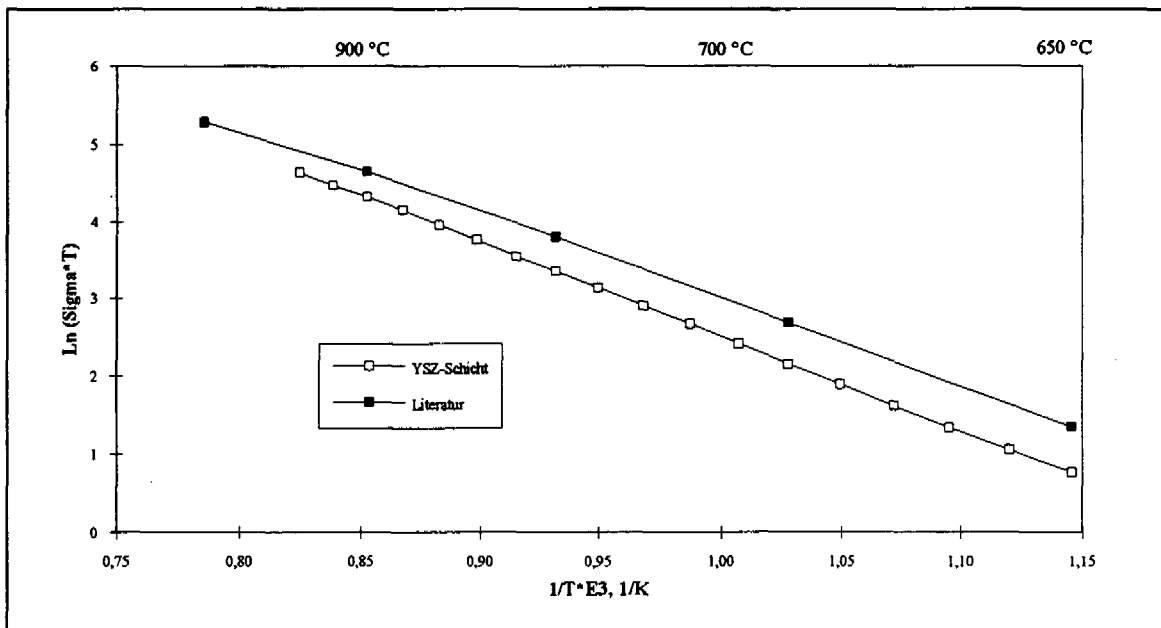


Bild 56: Vergleich der Leitfähigkeit einer YSZ-Sputterschicht mit Literaturwerten für 'Bulk'-Material [60]

6.2.5 Einfluß des Prozeßgasdrucks und der Plasmaleistung auf die Struktur und die Schichteigenschaften

Wie in Bild 57 deutlich zu erkennen ist, nimmt die Schichtwachstumsrate von YSZ-Sputterschichten mit zunehmender Plasmaleistung für alle untersuchten Beschichtungsdrücke unabhängig vom eingesetzten Substrat zu. Die maximale Schichtrate von $1,45 \mu\text{m/h}$ wird bei einer Plasmaleistung von 120 W und einem Prozeßgasdruck von 2 Pa erreicht. Mit zunehmendem Beschichtungsdruck fällt die Schichtrate auf $0,85 \mu\text{m/h}$ ab. Bei einer Plasmaleistung von 70 W liegen die entsprechenden Werte bei $0,92 \mu\text{m/h}$ bei 2 Pa und $0,45 \mu\text{m/h}$ bei 8 Pa.

Für die abnehmende Schichtrate mit zunehmendem Beschichtungsdruck liegen zwei Ursachen zugrunde. Zum einen kommt es bei einem höheren Gasdruck im Rezipienten zu einer Behinderung der abgesputterten Partikel auf ihrer Flugbahn vom Target zum Substrat durch Kollisionen mit den Sputter- und Reaktivgasionen. Diese Kollisionen können dazu führen, daß die abgesputterten Atome oder Cluster abgelenkt werden oder so viel von ihrer kinetischen Energie verlieren, daß sie das Substrat nicht erreichen. Der zweite Punkt liegt darin begründet, daß mit zunehmendem Gesamtgasdruck (und damit auch Gesamtgasdurchfluß) die zugeführte Sauerstoffmenge ebenfalls zunimmt und es somit durch das erhöhte Sauerstoffangebot zu einer verstärkten Targetoxidation kommen kann. Die Oxidation wiederum setzt die Sputterrate und damit auch die Schichtrate stark herab (vergleiche Kap. 6.2.2).

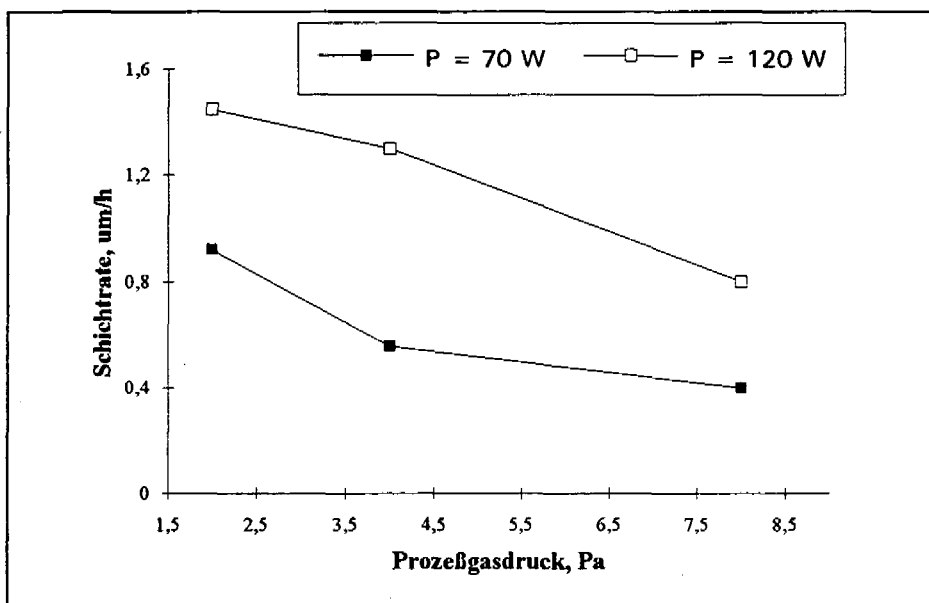


Bild 57: Schichtwachstumsrate von YSZ-Sputterschichten als Funktion des Prozeßgasdrucks bei unterschiedlichen Plasmaleistungen;

$T_s = 200 \text{ }^\circ\text{C}$, $U_B = 0 \text{ V}$, $f_{\text{O}_2} = 2 \text{ \%}$, Substrat: Al_2O_3

Die Zunahme der Schichtrate mit höherer Plasmaleistung liegt darin begründet, daß bei höherer Leistung die Sputterrate am Target, d. h. die Menge der abgesputterten Teilchen, zunimmt und somit mehr Partikel vom Target in Richtung Substrat bewegt werden, wo sie als Schicht aufwachsen.

Die Analyse der XRD-Ergebnisse der Schichten zeigte keinen signifikanten Einfluß der Plasmaleistung auf die Kristallstruktur des YSZ oder eine Änderung der auftretenden bevorzugten Kristallorientierungen.

Der Beschichtungsdruck hingegen ließ folgende Abhängigkeiten erkennen: Bei niedrigem Druck (2 Pa) sind deutliche Vorzugsorientierungen in Richtung der (311)-Ebene erkennbar, die mit zunehmendem Druck abnehmen. Bei höheren Drücken (4 Pa) kann nur noch ein gering bevorzugtes Aufwachsen in Richtung der (111)-Ebene festgestellt werden. Diese Abnahme der Orientierungen läßt darauf schließen, daß die bei höheren Drücken abgeschiedenen Schichten geringere innere Spannungen aufweisen, als die bei niedrigem Druck abgesputterten Schichten. Durch das erhöhte Gasvolumen im Rezipienten bei höherem Druck kommt es, wie eingangs schon erwähnt, durch Behinderungen und Kollisionen der abgesputterten Partikel mit den Gasteilchen zu einer Abnahme der kinetischen Energie der auf das Substrat auftreffenden Teilchen. Somit wird weniger Energie in den aufwachsenden Film induziert, der dadurch entsprechend weniger innere Spannungen aufweist.

Der Einfluß des Beschichtungsdrucks und der Plasmaleistung auf die Gefügestruktur der abgeschiedenen Schichten geht aus den Bildern 58 a) - d) hervor. Die Substrattemperatur lag bei allen Beschichtungen bei 450 °C. Man erkennt eine deutlich ausgeprägtere Stengelstruktur mit zunehmendem Druck von 2 auf 4 Pa (Bild 58 a und c). Der Einfluß der Plasmaleistung auf die Schichtstruktur dagegen ist weitaus geringer. Mit zunehmender Leistung ist nur eine geringe Tendenz zu feineren, "härteren" Stengeln erkennbar.

Diese Ergebnisse korrelieren eindeutig mit den Leitfähigkeitsuntersuchungen. In Bild 60 ist die Abhängigkeit der Leitfähigkeit von der Meßtemperatur für Schichten dargestellt, die entsprechend den Prozeßparametern aus Bild 58 abgeschieden wurden. Man erkennt, daß die bei niedrigem Druck (2 Pa) festgestellte dichtere Struktur zu einer höheren Leitfähigkeit führt, als die bei höherem Druck (4 Pa) sich bildende Stengelstruktur, die entsprechend dem Strukturzonenmodel weniger dicht ist.

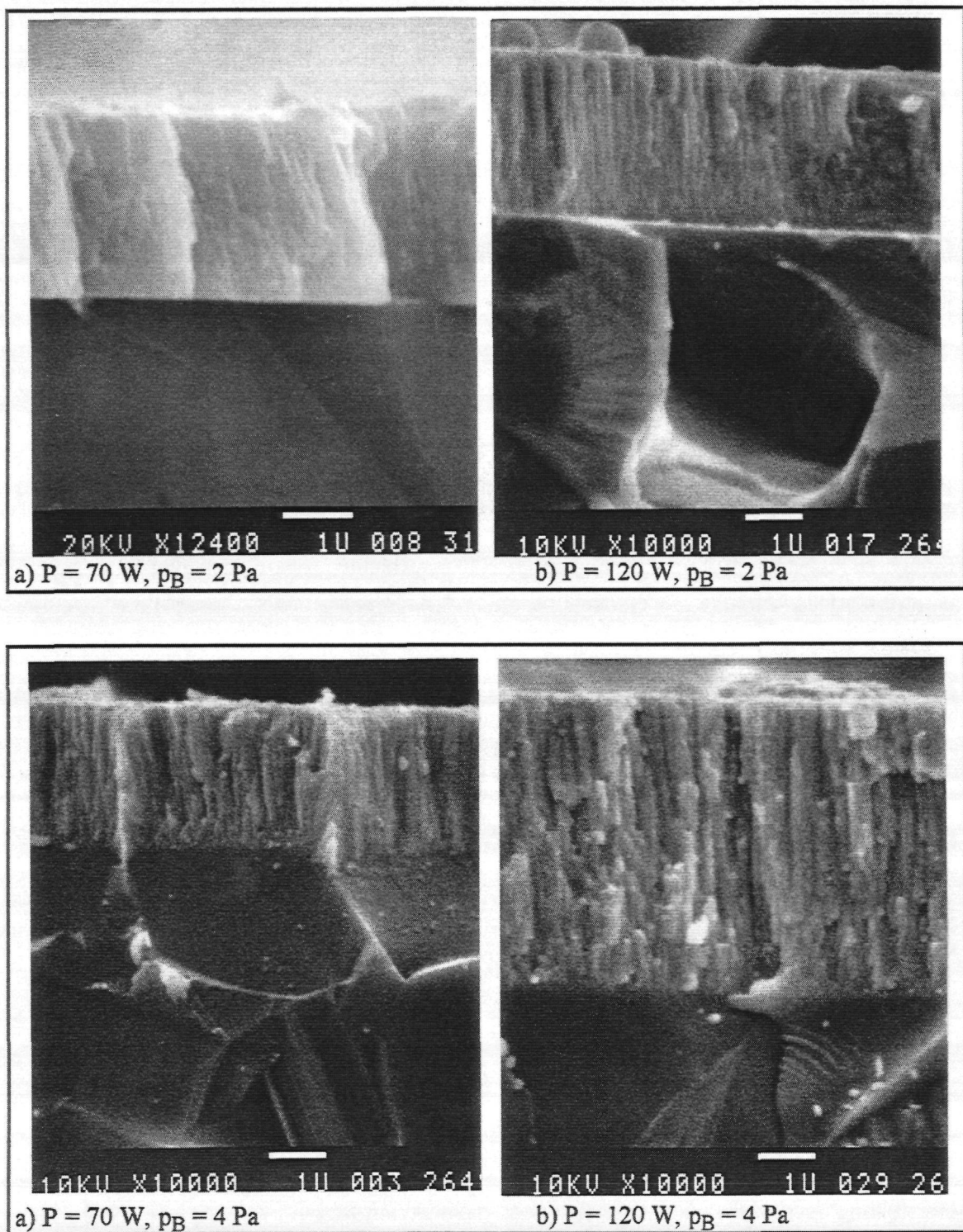


Bild 58: REM-Aufnahmen der Bruchflächen von YSZ-Sputterschichten auf Al_2O_3 -Substraten, abgeschieden bei unterschiedlichen Plasmaleistungen und Prozeßgasdrücken; $U_B = 0$ V, $f_{\text{O}_2} = 2$ %, $T_S = 450$ °C

Die Erhöhung der Plasmaleistung läßt eine leicht zunehmende Leitfähigkeit erkennen. Da die REM-Analyse keine signifikante Strukturänderung mit der Leistung erkennen läßt, dürfte diese Erhöhung im inneren Aufbau der Schicht begründet sein. Die erhöhte Plasmaleistung führt zur Erhöhung der Beschleunigung der Gasionen in Richtung des Targets, und damit zur Erhöhung der kinetischen Energie der herausgesputterten Targetpartikel. Diese treffen somit gleichfalls mit höherer Energie auf der gegenüberliegenden Targetoberfläche auf und beeinflussen das Schichtwachstum. Lose angelagerte Schichtpartikel werden wieder abgesputtert, so daß nur fest gebundene Teilchen in den Schichtaufbau integriert werden.

6.2.6 Beurteilung des Verfahrens

Die durchgeführte Prozeßparametervariation bei der reaktiven Hochleistungs-Kathodenzerstäubung (Magnetronspattern) und die anschließende Untersuchung der abgeschiedenen Schichten hinsichtlich ihrer Eignung als Elektrolytschichten zeigte, daß dieses Verfahren eine potentielle Variante zur Herstellung dieser Komponente bietet. Durch die Einstellung optimierter Parameter ist es möglich, kubisch kristalline YSZ-Schichten herzustellen, die in ihrer Struktur sehr dicht sind und nur eine minimale Überstruktur (kolumnar) aufweisen. Diese optimalen Prozeßparameter beinhalten einen geringen Prozeßgasdruck von 2 Pa, eine hohe Plasmaleistung ($P = 120 \text{ W}$) und eine mittlere Substrattemperatur ($T_S = 450 \text{ °C}$). Bei diesen Beschichtungsbedingungen wurden Leitfähigkeitswerte erreicht, die nur geringfügig unter den in der Literatur für hochdicht gesinterte YSZ-Keramik angegebenen Werten liegen ($\sigma_{\text{Schicht}} = 0,085 \text{ S/cm}$; $\sigma_{\text{Literatur}} = 0,1 - 0,12 \text{ S/cm}$, bei 950 °C). Verfahrenstechnisch gesehen bietet das Magnetronspattern eine gute Möglichkeit zur Abscheidung von YSZ-Schichten für die Hochtemperatur-Brennstoffzelle.

Der einzige Nachteil dieses Verfahrens ist in der geringen Abscheiderate zu sehen. Auch bei, unter diesem Aspekt optimierter Bedingungen, liegt die Schichtrate bei nur etwa 1 µm/h . Für die Abscheidung 10 µm dicker Schichten, wie sie für eine HT-BZ angestrebt werden, würde demnach eine 10 stündige Beschichtung erforderlich. Ob dieser Wert für eine wirtschaftliche Anwendung dieser Beschichtungstechnologie im Bereich einer HT-BZ-Herstellung ausreichend ist, ist zur Zeit noch nicht geklärt.

Eine Möglichkeit der Abhilfe dieses Nachteils könnte in der Anwendung einer modifizierten Sputterquelle liegen. Ein derzeit diskutiertes Verfahren ist das Hohlkathoden-Zerstäuben. Hierbei wird durch die Anordnung des Targets, des Plasmas und der Gaszuführung eine Oxidation des Targets während der Beschichtung vollständig verhindert. Hierdurch ist es

möglich, oxidische Schichten mit einer Abscheidengeschwindigkeit von bis zu 20 $\mu\text{m/h}$ zu erzielen, ohne die Vorteile des Sputterprozesses zu verlieren.

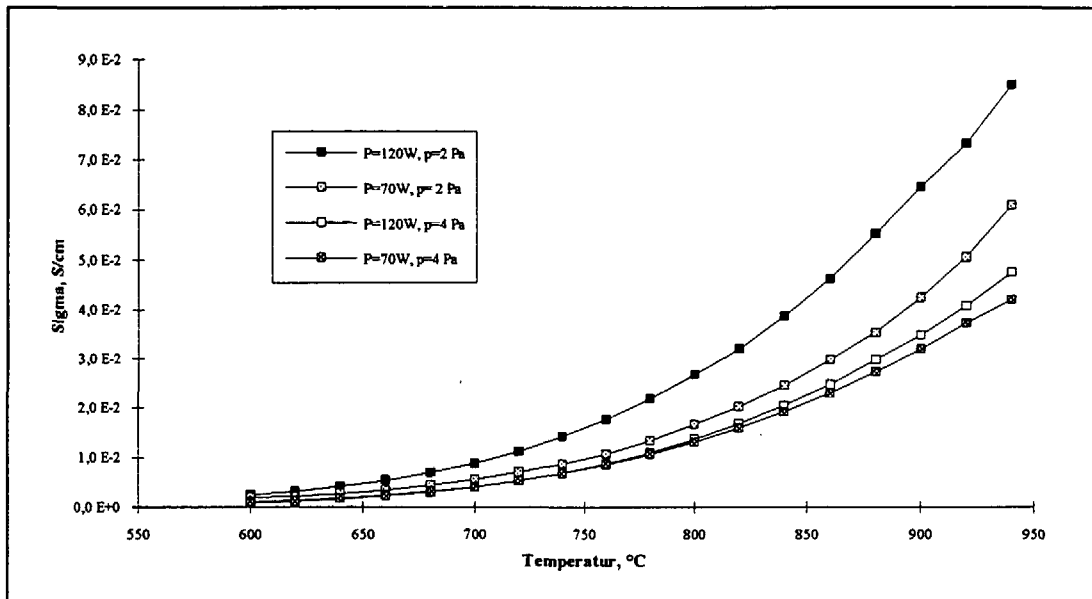


Bild 60: Elektrische Leitfähigkeit in Abhängigkeit von der Temperatur von YSZ-Schichten, abgeschieden auf Al_2O_3 -Substraten bei verschiedenen Plasmaleistungen und Prozeßgasdrücken; $U_B = 0\text{ V}$, $f_{\text{O}_2} = 2\%$, $T_S = 450\text{ °C}$

Erste Vorversuche in Zusammenarbeit mit dem Fraunhofer Institut für Schicht- und Oberflächentechnologie in Hamburg führten zu sehr vielversprechenden Aussichten. Die XRD-Analyse einer probeweise abgeschiedenen 8YSZ-Schicht zeigte eine starke Übereinstimmung mit der mittels Magnetron-Sputtering abgeschiedenen Schicht. Bild 61 zeigt die Ähnlichkeit der Bruchstrukturen dieser Schichten, die auf einem porösen Anodensubstrat abgeschieden wurden, das mittels Foliengießen hergestellt worden war.

Bedingt durch die geringe Festigkeit des Substrats, war es nicht möglich weitere Untersuchungen an den abgeschiedenen Schichten (z. B. Messen der Ionenleitfähigkeit) durchzuführen.

Die Vorversuche lassen jedoch hoffen, daß mit dem Verfahren der Hohlkathoden-Zerstäubung die im Rahmen dieser Arbeit festgestellten Vorteile des Sputterprozesses vereinigt werden können. Eine Anwendung im Bereich der Elektrolytabscheidung für einer Hochtemperatur-Brennstoffzelle ist daher als äußerst sinnvoll anzusehen.

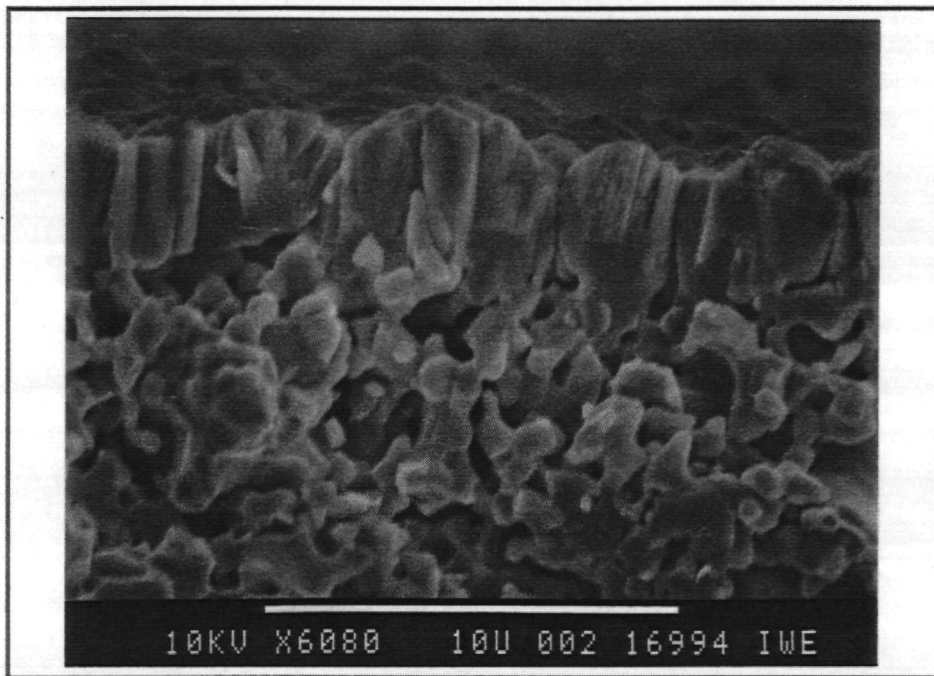


Bild 61: REM-Aufnahmen von YSZ-Schichten hergestellt mittels Magnetron-Sputtering auf porösem Anodensubstrat (Ni-YSZ-Cermet)

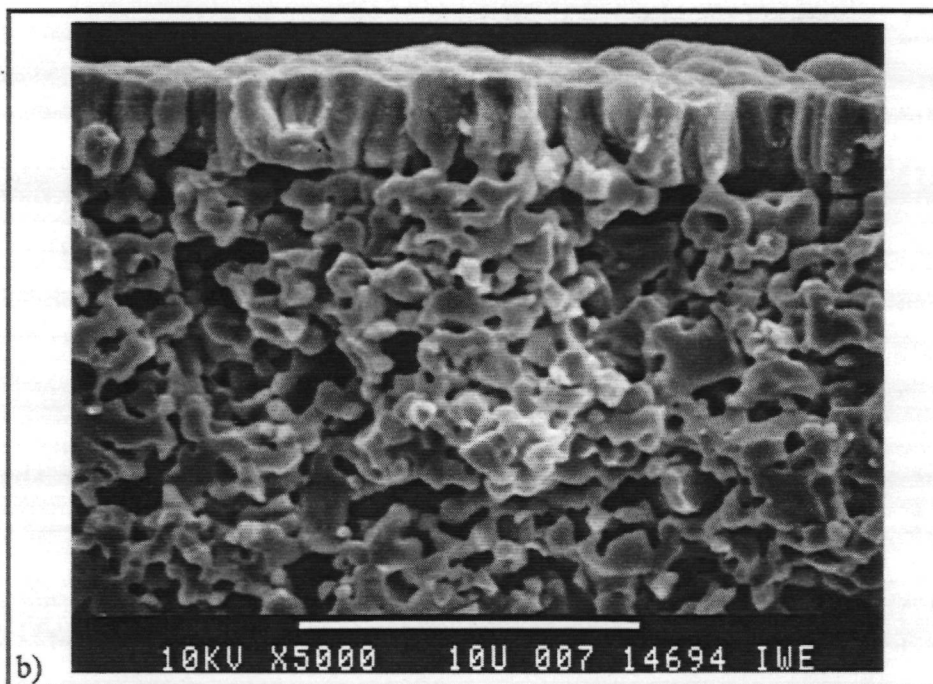


Bild 62: REM-Aufnahmen von YSZ-Schichten hergestellt mittels Hohlkathoden-Zerstäubung auf porösem Anodensubstrat (Ni-YSZ-Cermet)

7. Zusammenfassung

Die Brennstoffzelle ist eine elektrochemische Komponente zur direkten Umwandlung der chemischen Energie eines Brennstoffes in elektrische Energie. Die planare Hochtemperatur-Brennstoffzelle besitzt dabei aufgrund ihrer charakteristischen Eigenschaften und Besonderheiten ein interessantes und breites Einsatzpotential für eine umweltfreundliche Energiegewinnung aus fossilen Brenngasen. Für eine kommerzielle Anwendung muß eine solche Zelle auf lange Zeit (zunächst 10.000 h, später 40.000 h) einen störungsfreien und effizienten Betrieb gewährleisten.

Ein Hauptziel der derzeitigen Entwicklung ist es daher die Betriebstemperatur auf 800 °C zu senken, um dadurch die Langzeitstabilität der Elektroden zu gewährleisten. Um die damit verbundene Erhöhung des spezifischen Widerstandes im Elektrolyten zu kompensieren, soll seine Dicke unter Verwendung von Dünnschichtverfahren minimiert werden (10 - 50 µm). Hierzu ist es erforderlich, ein Substrat, in dieser Arbeit die Anode, mit einer ausreichenden Formstabilität herzustellen.

In dieser Arbeit wurde somit zunächst die Herstellung eines Ni-YSZ-Anodencermets mit optimiertem Mikrogefüge vorgestellt. Diese Optimierung beinhaltet die Anpassung des thermischen Ausdehnungskoeffizienten der Anode an den des Elektrolyten durch eine Verringerung des Nickelgehalts im Cermet (< 30 Vol.%) bei gleichzeitigem Erhalt der elektrischen Leitfähigkeit ($\sigma_{1000^\circ\text{C}} > 12.000 \text{ S/m}$). Desweiteren wurden die PVD-Verfahren der Elektronenstrahlverdampfung und der Hochleistungskathodenzerstäubung auf ihre Eignung zur Abscheidung des 8YSZ-Elektrolyten untersucht.

1. Anodenherstellung

Als optimiertes Cermetgefüge wurde eine segregierte Verteilung des metallischen Nickels in der 8YSZ-Matrix angestrebt. Die Herstellung erfolgte zum einen über das uniaxiale Pressen von Pulvergemischen, zum anderen über das Foliengießen unter Verwendung von mit Nickel beschichteten 8YSZ-Partikeln.

- uniaxiales Pressen

Durch den Einsatz von großen YSZ-Partikeln und feinem NiO-Pulver (Verhältnis $r_{\text{YSZ}}/r_{\text{Ni}} = 10$), war es möglich, ein segregiertes Ni-YSZ-Cermetgefüge herzustellen,

wodurch die kritische Metallkonzentration für die elektrische Leitfähigkeit (Perkolationsgrenze) von 30 Vol% auf unter 20 Vol% herabgesetzt werden konnte. Die Leitfähigkeit konnte dabei erhalten bleiben ($\sigma_{1000^{\circ}\text{C}} > 25.000 \text{ S/m}$). Die optimierten Sinterbedingungen lagen bei: 1400 °C, 1 h, Luft. Die Reduktion erfolgte in einer Ar/(4%)H₂-Atmosphäre bei 950 °, 6 h.

- Foliengießen unter Verwendung von mit Nickel beschichteten 8YSZ-Partikeln

Hierzu war es zunächst erforderlich ein Verfahren zur Beschichtung von keramischem Pulver mit metallischem Nickel zu untersuchen. In dieser Arbeit wurde das Prinzip der Reduktion aus einer wässrigen Nickelsalzlösung gewählt. Als Reduktionsmittel wurde Natriumhypophosphit eingesetzt. Die optimierten Prozeßparameter hinsichtlich Zusammensetzung und reproduzierbarer, kontrollierter Schichtabscheidung wurden bestimmt zu:

Badtemperatur:	T = 80 °C
pH-Wert:	10,0
Verhältnis NiCl ₂ : Natriumcitrat:	1 : 1 (Gewichtsverhältnis)

Gleichzeitig wurde ein Flüssigkeitsfließbett konstruiert, wodurch eine schonendere Partikelbehandlung gewährleistet wird und das eine gleichmäßigere Beschichtung ermöglicht. Diese Methode ist auch in technischem Maßstab einsetzbar.

Um den, während des Beschichtungsprozeß, in die Nickelschicht eingebrachten Phosphor zu eliminieren, ist eine Temperatur-Nachbehandlung von $T > 1200^{\circ}\text{C}$ erforderlich. Diese Temperatur wird beim Einsatz des Foliengießens zur Cermetherstellung und dem damit verbundenen Sinterprozeß erreicht, so daß kein zusätzlicher Prozeßschritt erforderlich wird.

Der Einsatz der beschichteten Partikel beim Foliengießen zeigte, daß ein Kugel zu Pulver-Gewichtsverhältnis von 1 : 1 nicht überschritten werden sollte, da es ansonsten zu Handhabbarkeitsproblemen der hergestellten Folie kommt. Bedingt durch Probleme bei der Verfügbarkeit von Anodenschlickern konnten keine systematischen Untersuchungen bezüglich der kritischen Metallkonzentration durchgeführt werden. Allerdings lassen die erhaltenen Ergebnisse vermuten, daß grundsätzlich eine Reduzierung des Nickelgehalts im Cermet bei gleichzeitigem Erhalt der elektrischen Leitfähigkeit durch den Einsatz von mit Nickel beschichteten YSZ-Kugeln möglich ist. Ob dieses Verfahren gegenüber dem uniaxialen Pressen Vorteile bietet, kann an dieser Stelle nicht gesagt werden.

2. Elektrolytabcheidung mittels PVD-Verfahren

- Elektronenstrahlverdampfung

Alle abgeschiedenen Schichten wiesen eine gute kristalline Struktur auf. Neben der kubischen Phase des YSZ war jedoch auch die tetragonale Phase zu identifizieren. Die Stabilisierung des verwendeten 7 YSZ reicht somit bei der Elektronenstrahlverdampfung nicht aus. Abhängig von der Substrattemperatur konnte nur ein geringer Einfluß auf die Mikrostruktur der Schichten festgestellt werden. Bei allen Schichten überwog eine kolumnare Stengelstruktur, die im Hinblick auf eine Elektrolytabcheidung nicht wünschenswert ist. Um eine dichtere Struktur abscheiden zu können müßten weitaus höhere Substrattemperaturen ($> 1000\text{ °C}$) angelegt werden, die jedoch mit dem angestrebten Anodensubstrat (Ni-YSZ-Cermet) nicht realisierbar sind. Auch die Variation des Sauerstoffpartialdrucks zeigte nur einen geringen Einfluß auf das Schichtgefüge. Zwar konnte mit steigendem Partialdruck eine zunehmend dichtere Struktur abgeschieden werden, allerdings überwog auch hier die Stengelstruktur. Die für eine Elektrolytabcheidung unzulängliche Gefügestruktur im Zusammenhang mit der auftretenden tetragonalen Kristallphase bestätigte sich auch in der Ionenleitfähigkeit der abgeschiedenen Schichten. Auch bei 'optimierten' Prozeßbedingungen ($T_S = 1000\text{ °C}$, $P_{O_2} < 10^{-2}\text{ Pa}$) lag die Leitfähigkeit mit $2 \cdot 10^{-2}\text{ S/cm}$ bei 1000 °C noch etwa eine Größenordnung unter den in der Literatur für kubisches YSZ angegebenen Werten ($\sigma_{1000\text{ °C}} = 1,2 \cdot 10^{-1}\text{ S/cm}$).

-Hochleistungskathodenzerstäubung

Alle abgeschiedenen Schichten wiesen unabhängig von den eingestellten Parametern als einzige Phase die kubische Kristallstruktur auf. Die Untersuchung der Abhängigkeit der weiteren Schichteigenschaften von den Prozeßparametern ergab für die Elektrolytabcheidung optimale Beschichtungen bei folgenden Parametern:

Sauerstoffanteil im Sputtergas: 2 %

Substrat-Bias: 0 V

Prozeßgasdruck: Pa

T_S 450 °

Plasmaleistung: 120 W

Die bei diesen Parametern abgeschiedenen Schichten wiesen das dichteste Gefüge auf und zeigten auch die höchste Leitfähigkeit. Mit $\sigma_{950\text{ °C}} = 8,5 \cdot 10^{-2} \text{ S/cm}$ liegt die Leitfähigkeit nur geringfügig unter den in der Literatur für hochdichtes kubisches YSZ ($\sigma_{950\text{ °C}} = 1,1 \cdot 10^{-2} \text{ S/cm}$)

Der einzige Nachteil der Hochleistungskathodenzerstäubung liegt in der geringen Abscheiderate von etwa $1 \mu\text{m/h}$ bei für die Elektrolytabscheidung optimalen Prozeßbedingungen. Abhilfe kann hier voraussichtlich das Verfahren der Hohlkathoden-Zerstäubung leisten, da es die Vorteile des Sputterprozesses bei einer hohen Abscheiderate (für Oxide bis zu $20 \mu\text{m/h}$) vereint. Eine Anwendung im Bereich der Elektrolytabscheidung für eine Hochtemperatur-Brennstoffzelle ist daher als äußerst sinnvoll anzusehen.

9. Literaturverzeichnis

- [1] Knappstein H.: 'Die Brennstoffzelle als Blockheizkraftwerk der Zukunft'; ThyssenGas Presseinformation, Duisburg, März 1993
- [2] Wendt H. und Plzak V.: 'Brennstoffzellen: Typen, Daten, Entwicklungslinien' in 'Brennstoffzellen' hrsg. H. Wendt u. Plzak V.; Düsseldorf: VDI-Verlag, 1990, S.1-24
- [3] Sissine F.: 'Fuel Cells for Electric Power Production' in 'Fuel Cells: Trends in Research and Applications'; ed. by Appleby A.J., Springer Verlag, 1986, p.1-17
- [4] Minh N.Q.: 'Ceramic Fuel Cells', J. Am. Ceram. Soc., Vol.76, No.3, (1993), p.563-588
- [5] Erdle E., Filip G. und Kriechbaum K.: 'Dezentrale Energieerzeugung mit Festoxid-Brennstoffzellen (SOFC)', Studie zur Durchführbarkeit, Dornier 1994
- [6] Khandhark A. und Elangoran S.: 'Development of planar SOFC Technology: Progress and Problems ', Denki Kagaku, Vol.58, No.6, (1990)
- [7] Brown J.T.: 'High-Temperature SOFCs', Energy, The Intern. Journal, (1985), p.209-229,
- [8] Rohr F.J.: 'Hochtemperatur-Brennstoffzellen mit Zirkoniumoxid-Festelektrolyten' in 'Elektrochemische Energietechnik' hrsg. v. Bundesminister f. Forschung und Technologie, 1981, p.264-279
- [9] Easler T.E., Flandermeyer B.K., Claar T.D., Busch D.E., Fousek R.J., Picciolo J.J. and Poppel R.B.: 'Electrode Development for Monolithik Fuel Cells' in Abstracts of the 1986 Fuel Cell Seminar, Tuscon, AZ, 1986, p.72-76
- [10] Movi M., Itoh H., Movi N., Asakawa C and Abe T.: 'Cell Performance for SOFC' in Energy, Proc. of th 2nd Int. Symp. on SOFC, 1991, Athen, p.821-829

- [11] Christensen H., Andersen T.P. Dudek J. and Kjaer J.: 'Requirements for mass production of SOFC-Components' in Energy: Proc. of the 2nd Int. Symp. on SOFC, 1991, Athen, p.839-844
- [12] Ivers-Tiffée E., Wersing W., Schießl M. und Greiner H.: 'Ceramic and Metallic Components for a Planar SOFC', Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 94, p.978-981 (1990)
- [13] Majumdar S., Claar T. and Flandermeyer B.: 'Stress and Fracture Behavior of Monolithic Fuel Cell Tapes', J. Am. Ceram. Soc., Vol. 69, No.8, (1986), p.628-633
- [14] Dees D.W., Claar T.D., Easler T.E. und Mrazek F.C.: 'Conductivity of Porous Ni/ZrO₂-Y₂O₃-Cermets' J. Electrochem. Soc. Vol., 134, No.9, (1987), p.2141-2146
- [15] Pieper C.: 'Die elektrische Leitfähigkeit und Thermokraft metallkeramischer Werkstoffe und der keramischen Komponente ZrO₂ zwischen 20 und 1700 °C', Dissertation, Bonn 1971
- [16] Bhattacharya S.K. und Chaklader A.C.D.: 'Review on Metall-Filled Plastics. Part 1. Electrical Conductivity', Polym.-Plas. Technol. Eng., 19 (1), p. 21-51, (1982)
- [17] Malliaris A. und Turner D.T.: 'Influence of Particle Size on the Electric Resistivity of Compacted Mixtures of Polymere and Metallic Powderders', J. Appl. Phy., Vol 42, No.2, (1971), p.614-618
- [18] Gurland J.: 'An Estimate of Contact and Continuity of Dispersions in Opaque Samples', Transactions Metallurgical Soc. AIME, Vol. 236, (1966), p. 642-646
- [19] Battacharya S.K., Basu S. und De S.K.: 'Effect of size, shape and oxide content of metal particles on the formation of segregated networks in pvc composites', Compsites July 1978, p.177-183
- [20] Lux F.: 'Review. Models proposed to explain the electrical conductivity of mixtures made of conductive and insulating materials', J. Mat. Science 28, (1993), p. 285-301

- [21] Das D., Basu S and Paul A.: 'PVC-Cu-Composites with chemically deposited ultrafine copper particles', J. Mat. Sci., Vol.15, (1980), p.1719-1723
- [22] Nikolopoulos P. and Naoumidis A. J.Am.Cer.Soc.; (to be published)
- [23] Li J.-G.: 'Wetting and Interfacial Bonding of Metals with Inovalent Oxides', J. Americ. Cer. Soc., Vol.75, No.11, (1992), p.3118-3126
- [24] Gmelin; Handbuch der Anorganischen Chemie; 8. Auflage, Zr. Springer Verlag, Berlin 1975
- [25] Nowick A.S., Wang D.Y., Park D.S. and Griffith J.: 'Oxygen-Ion Conductivity and Defect Structure of CeO_2 Doped with CaO and Y_2O_3 ' in 'Fast Ion Transport in Solids' Proc. Int. Conf. on Fast Ion Transport in Solids, Electrodes and Electrolytes, U.S.A., 1979, p.673
- [26] Kountouros P.N.W.: 'Korrelation zwischen Defektchemie, Phasenstabilisierung und Eigenschaften von stabilisierten ZrO_2 -Keramiken', Dissertation, Max-Planck-Inst. für Metallforschung, Inst. f. Werkstoffwissenschaften, Stuttgart 1993
- [27] Dixon J.M., LaGrange L.D., Merten U. and Porter J.T.; 'Electrical Resistivity of stabilized Zirconia at Elevated Temperatures' in J. of the Electrochem. Soc. Vol. 110, No.4, 1963
- [28] Park J.-H. and Blumenthal R.N.: 'Electronic Transport in 8 Mole Percent Y_2O_3 - ZrO_2 ', J. Electrochem. Soc., Vol.136, No.10, (1989), p.2867-2876
- [29] Poulsen F.W., Buitink P. and Malmgren-Hansen B.: 'Van der Pauw- and Conventional 2-Point Conductivity Measurements on YSZ-Plates'; Proc. of the 2.nd Int. Symp. on SOFC, Athen, 1991, p.755-767
- [30] Scott H.G.: 'Phase relationship in the zirconia-yttria system'; J. Mat. Science Vol. 10, 1975, p.1527-1535
- [31] Barnett S.A.: 'A new Solid Oxide Fuel Cell design based on thin film electrolytes' Energy Vol. 15, No.1, 1990, p.1-9

- [32] Lessing P.A., Tai L. W. and Klemm K.A.: 'Fabrication Technologies for a Planar SOFC' Proc. of the 1st Int. Symp. on SOFC, ed. by S.C. Singhal, The Electrochem. Soc., Pennington, NJ, 1989, p.337-360
- [33] Haart de L.G.J., Kuipers R.A. and Vries de K.J.: 'Deposition and Electrical Properties of thin Porous Ceramic Electrode Layers' Proc. of the 1st Int. Symp. on SOFC, Nagoya, Japan, 1989, p.197
- [34] Wersing W., Ivers-Tiffée E., Schießl M. and Greiner H.: 'New Planar SOFC with Metallic Bipolar Plate' in Proc. of the Int. Symp. on SOFC ed. by Yamamoto O. et. al., Tokyo, Japan, 1990, p.33-42
- [35] Müller K.: 'Herstellung metallischer Überzüge durch Reduktion', Galvanotechnik Vol.54, Nr.11, (1963), S.609-619
- [36] Weiner R. und Gawrilov G.G.: 'Chemische (stromlose) Vernicklung', Schriftenreihe Galvanotechnik, Eugen G. Leuze Verlag, 1974
- [37] Niederprüm H.: 'Chemische Vernickelung', Angew. Chem. 87. Jahrg. 1975, Nr.18, S.652-658
- [38] Meek R.L.: 'A Rutherford Scattering Study of Catalyst Systems for Electroless Cu Plating; II. SnCl_2 -Sensitisation and PdCl_2 -Activation' ; J. Electrochem. Soc.: Electrochemical Science and Technology; Vol. 122, No.11, 1975, p.1478-1481
- [39] Parker K.: 'Electroless Nickel: State of the Art' ; Plating and Surface Finishing, March 1992, p.29-33
- [40] Wiegand H. und Schwitzgebel K.: 'Eigenspannungen, Kristallitgröße und Texturen in galvanischen und chemischen Nickelschichten und ihr Zusammenhang mit mechanischen und technologischen Werkstoffkennwerten', Metall 21. Jahrg., 1967, Nr.10, S.1024-1038
- [41] Gmelin: Handbuch der anorganischen Chemie; 8. Auflage, Ni [AI], Springer Verlag Berlin, 1975, S. 556

- [42] Lemmer, O.A.: 'Über die Abscheidung und Eigenschaften aufgedampfter ZrO_2 -Schichten zum Zwecke der thermischen Isolation hochbeanspruchter Flugzeugturbinenschaufeln', CemeCon Entwicklungsberichte 02.93, Aachen 1993
- [43] Sheppard K.G. und Nakahara S.: 'The microstructure and morphology of thin films', Processing of Advanced Materials, Vol. 1, (1991), p.27-39
- [44] Movchan B.A. und Demchishin A.V.: 'Study of the Structure and Properties of Thick Vacuum Condensates of Nickel, Titanium, Tungsten, Aluminium Oxide and Zirconium Dioxide', Fiz. metal. metalloved., Vol. 28, No.4, 653-660, (1969)
- [45] Thornton J.A.: 'Influence of apparatus geometry and deposition conditions on the structure and topography of thick sputtered coatings', J. Vac. Sci. Technol., Vol. 11, No.4, (1974), p.666-670
- [46] Chopra K.L.: 'Thin Film Phenomena', New York, 1969, p.140
- [47] Haefer R.A.: 'Oberflächen- und Dünnschicht-Technologie'; Teil I, Springer Verlag 1987
- [48] Guntur D.S., Fischer W., Marzurkiewicz, Naoumidis A. und Nickel H.: 'Untersuchung des Aufbaus von Oxidschichten auf Hochtemperaturlegierungen mit Hilfe der optischen Glimmentladungsspektrometrie', Jül-Bericht-2592, ISSN 0366-0885, (1992)
- [49] Jungblut F.: 'Hartstoffbeschichtungsentwicklungen mittels Magnetronspütern zum Verschleißschutz von Werkzeugwerkstoffen' Dissertation RWTH Aachen, 1988
- [50] 'International Tables for X-Ray Crystallography'; The Int. Union of Crystallography by The Kynoch Press, 1967
- [51] Krishner H.: 'Einführung in die Röntgenfeinstrukturanalyse'; Vieweg 1980, ISBN 3-528-18324-1
- [52] Förthmann R. und Blaß G.: 'Vergleich unterschiedlicher Nickeloxidpulver: Teilchengrößenverteilung und BET-Oberfläche (Cermet-Anode für die SOFC)', Forschungszentrum Jülich, Technische Notiz IWE-TN 19/94

- [53] Blaß G.: interne Information, 1994
- [54] Huijsmann J.P.P., Siewers E.J., van Heuveln F.H. and de Jong J.P.: 'Fabrication of planar SOFC Components at ECN', in Energy, Proc. of the 2nd Int. Symp. on SOFC, ed. by Grosz F. and Zegers P., 1991, Athen, p.113-118
- [55] Messier R., Giri A.P. and Roy R.A.: J. Vac. Sci. Technol., A2(2), 1984, S.500-503
- [56] Lardon M., Buhl R., Signer H., Pulker H.K. and Moll E.: Thin Solid Films, Vol.54, 1978, S.317-322
- [57] Müller K.H.: J. Vac. Sci. Technol., A4, 1986, S.184
- [58] Burkhard G.W.: 'Über galvanisch und chemisch-reduktiv abgeschiedene Schichten für funktionelle Anwendungen; Teil 5', Galvanotechnik, Vol.84, (1993), S.4042-4052
- [59] Mahlkow H.: 'Metallabscheidung ohne äußere Stromquelle' in Jahrbuch Oberflächentechnik ed.: Reiners G. und Riedel W., Bd.48, 1992, S.145-155
- [60] Nash P.: 'Phase Diagrams of Binary Nickel Alloys', The Materials Information Society, 1991, p.243
- [61] Lee J.-W. Schlesinger T.E., Stamper A.K., Migliuolo M., Greve D.W. and Laughlin D.E.: 'Characterization of yttria-stabilized zirconium oxide buffer layers for high-temperature superconductor thin films'; J. Appl. Phys., Vol.64, No.11, 1988, p.6502-6504
- [62] Gao L., Yan D.S., Guo J.K. Shi N.Y. and Lu X.H.: 'Electrical and Mechanical Property Development in Y-TZP'; Energy, Proc. of the 2nd Int. Symp. on SOFC, 1991, Athen, p.387-393
- [63] Ikeda S., Sakurai O., Uematsu K., Mizutani N. and Kato M.: 'Electrical conductivity of yttria-stabilized zirconia single crystals'; J. Mat. Science, Vol.20, 1985, p.4593-4600