



Institut für Werkstoffe und Verfahren
der Energietechnik

***Optimierung von Anoden der
Hochtemperatur-Brennstoffzelle durch
Korrelation von Herstellungsverfahren,
Gefüge und Eigenschaften***

Dimitrios Simwonis

***Optimierung von Anoden der
Hochtemperatur-Brennstoffzelle durch
Korrelation von Herstellungsverfahren,
Gefüge und Eigenschaften***

Dimitrios Simwonis

Berichte des Forschungszentrums Jülich ; 3678

ISSN 0944-2952

Institut für Werkstoffe und Verfahren der Energietechnik Jül-3678

D 294 (Diss. Univ. Bochum, 1999)

Zu beziehen durch: Forschungszentrum Jülich GmbH · Zentralbibliothek

D-52425 Jülich · Bundesrepublik Deutschland

☎ 02461/61-6102 · Telefax: 02461/61-6103 · e-mail: zb-publikation@fz-juelich.de

KURZFASSUNG

Hochtemperatur-Brennstoffzellen (SOFCs) sind elektrochemische Aggregate, die die chemische Energie eines Brennstoffs direkt in Elektrizität umwandeln. Im Forschungszentrum Jülich wurde das planare Substrat-Konzept entwickelt. Die Anode, ein Cermet aus Nickel und Yttriumoxid stabilisiertem Zirkoniumoxid, besteht in diesem Konzept aus einem tragenden, porösen Anodensubstrat und einer dünnen feinstrukturierten Schicht.

Das gegenwärtig verwendete Anodensubstrat wurde mit verschiedenen Charakterisierungsmethoden eingehend untersucht und seine Eigenschaften und Gefügemerkmale für weitere Optimierungsversuche bestimmt. Verschiedene kostengünstige Ausgangsmaterialien und unterschiedliche Herstellungsverfahren wurden für die Substratherstellung verwendet. Diese Substrate wurden anhand ihrer Eigenschaften und Mikrostruktur im Hinblick auf einen Einsatz in der Hochtemperatur-Brennstoffzelle bewertet.

Eine Reihe von Mikrostrukturuntersuchungen wurde an Anodensubstraten und -schichten hinsichtlich ihrer Langzeitstabilität durchgeführt. Die Alterung der Anoden aufgrund der auftretenden Ni-Agglomeration wurde quantitativ und modellhaft beschrieben. Eine geringe Ni-Agglomeration wurde immer dann beobachtet, wenn sowohl Ni als auch YSZ und Poren möglichst fein verteilt vorlagen.

ABSTRACT

Solid oxide fuel cells (SOFCs) are electrochemical devices which directly convert the chemical energy of a fuel into electricity. At the Research Centre Jülich, the planar substrate concept has been developed, in which the anode, which is a cermet of nickel and yttria-stabilized zirconia, consists of a supporting, porous anode substrate and a thin finely structured coating.

The anode substrate currently used has been studied in detail using various methods of characterization, and its properties and microstructural features were determined for further optimization experiments. Various low-cost starting materials and different processing techniques were used for substrate production. These substrates were evaluated on the basis of their properties and microstructure with a view to application in solid oxide fuel cells.

A series of microstructural tests have been carried out on anode substrates and anode layers with respect to their long-term stability. Ageing of the anodes due to Ni agglomeration was described quantitatively and in terms of a model. Low Ni agglomeration was observed whenever both Ni as well as YSZ and pores were as finely distributed as possible.

Optimierung von Anoden der Hochtemperatur-Brennstoffzelle durch Korrelation von Herstellungsverfahren, Gefüge und Eigenschaften

1. EINLEITUNG	1
2. GRUNDLAGEN	
2.1. Brennstoffzellentechnologie	3
2.2. Die Hochtemperatur Brennstoffzelle (SOFC)	
2.2.1. Aufbau und Funktionsprinzip	4
2.2.2. Das Substrat-Konzept	6
2.2.3. Anforderungen an das Anodensubstrat	7
2.2.4. Anforderungen an die Anodenfunktionsschicht	8
2.3. Pulversynthese und Fertigungsverfahren keramischer Werkstoffe	
2.3.1. Allgemeines	8
2.3.2. Das Coat-Mix-Verfahren	9
2.3.3. Fertigungsverfahren	10
2.4. Werkstoffeigenschaften	
2.4.1. Porosität	13
2.4.2. Gasdurchlässigkeit	14
2.4.3. Elektrische Leitfähigkeit	16
2.4.4. Thermische Ausdehnung	18
2.4.5. Festigkeit	19
2.5. Oxidation von Metallen	
2.5.1. Oxidationsmodelle von Metallen	21
2.5.2. Kinetik und Mechanismen der Ni-Oxidation	22
2.5.3. Thermodynamik der Ni-Oxidation, Abhängigkeit von $p(\text{O}_2)$ und T	22
3. EXPERIMENTELLER TEIL	
3.1. Ausgangsmaterialien	
3.1.1. Coat-Mix-Verfahren	25
3.1.2. Foliengießen	27
3.1.3. Anodenschichten	28
3.2. Herstellung von Anodensubstraten	
3.2.1. Coat-Mix-Verfahren	
3.2.1.1. Standardsubstrat	29
3.2.1.2. Variation des YSZ-Pulvers	29

3.2.1.3. Variation des NiO-Pulvers	30
3.2.1.4. Substitution von YSZ durch TiO_2 oder Al_2O_3	30
3.2.1.5. Verwendung von sprühgetrocknetem Pulver	31
3.2.2. Foliengießen.....	31
3.3. Herstellung von Anodenschichten	32
3.4. Bestimmung der Werkstoffeigenschaften	
3.4.1. Gasdurchlässigkeit	33
3.4.2. Quecksilberporosimetrie	33
3.4.3. Gefügecharakterisierung	
3.4.3.1. Licht- und Rasterelektronenmikroskopie	35
3.4.3.2. Quantitative Gefügeanalyse.....	36
3.4.4. Bestimmung der elektrischen Leitfähigkeit	41
3.4.5. Bestimmung des thermischen Ausdehnungskoeffizienten.....	42
3.4.6. Bestimmung der Biegebruchfestigkeit	42
3.5. Oxidationskinetik und resultierende mechanische Eigenschaften des Coat-Mix-Standardcermets	
3.5.1. Gegenstand der Untersuchungen und Aufgabenstellung	43
3.5.2. Probenpräparation	43
3.5.3. TG-Untersuchungen für die Bestimmung des Temperaturbereichs der Oxidation von den Cermets	44
3.5.4. Oxidationsuntersuchungen	44
3.5.5. Charakterisierung der oxidierten Proben	44
3.6. Alterungsexperimente	
3.6.1. Stromlose Auslagerung	45
3.6.2. Betriebene Hochtemperatur-Brennstoffzellen.....	46
 4. ERGEBNISSE UND DISKUSSION	
4.1. Charakterisierung des Coat-Mix-Standardsubstrates	
4.1.1. Pulvereigenschaften	47
4.1.2. Eigenschaften und Mikrostruktur des Substrates	48
4.1.3. Porositäts- und Gasdurchlässigkeitsprofil von Standard- anodenplatten mit und ohne Anodenfunktionsschicht	52
4.2. Oxidationskinetik und resultierende mechanische Eigenschaften des Coat-Mix-Standardcermets	
4.2.1. Bestimmung des Temperaturbereichs der Oxidation von Ni/YSZ	57
4.2.2. Oxidation in Luft.....	57

4.2.3. Oxidation in Ar/H ₂ O (p(H ₂ O)=0,47 bar)	59
4.2.4. Oxidation in Ar/H ₂ O (p(H ₂ O)=0,07 bar)	61
4.2.5. Mikrostruktur und Oxidationsmechanismus	62
4.2.6. Einfluß der Cermet-Oxidation auf der Festigkeit	
4.2.6.1. Biegebruchfestigkeit von in Luft oxidierten Cermets	65
4.2.6.2. Biegebruchfestigkeit von in Ar/H ₂ O (p(H ₂ O)=0,47 bar) oxidierten Cermets.....	66
4.2.6.3. Biegebruchfestigkeit von in Ar/H ₂ O (p(H ₂ O)=0,07 bar) oxidierten Cermets.....	68
4.3. Zusammenhänge zwischen Ausgangsmaterial, Eigenschaften und Gefüge von Coat-Mix-Anodensubstraten	
4.3.1. Variation des YSZ-Pulvers	69
4.3.2. Variation des NiO-Pulvers	72
4.3.3. Substitution von YSZ durch TiO ₂ oder Al ₂ O ₃	77
4.3.4. Verwendung von sprühgetrocknetem Pulver.....	80
4.4. Charakterisierung von Foliensubstraten im Vergleich zu Coat-Mix-Substraten	
4.4.1. Eigenschaften der Substrate	83
4.4.2. Zusammenhänge zwischen Mikrostruktur und Eigenschaften der Folien-cermets	84
4.4.3. Optimierungsversuche	86
4.4.4. Mikrostrukturanalyse	90
4.4.5. Elektrochemische Messungen	93
4.5. Langzeitstabilität von Anodensubstraten	
4.5.1. Coat-Mix-Cermets	94
4.5.2. Foliensubstrate.....	97
4.6. Langzeitstabilität von Anodenschichten	
4.6.1. Siebgedruckte und naßpulvergespritzte Anodenschichten	101
4.6.2. VSG-Anodenfunktionsschichten.....	104
4.7. Modellierung der Ni-Agglomeration im Ni/YSZ Cermet	107
5. ZUSAMMENFASSUNG	112
6. LITERATUR	117
ABKÜRZUNGEN	123
ANHANG	

1. EINLEITUNG

Um in der Zukunft eine ausreichende und umweltfreundliche Energieerzeugung sicherzustellen, müssen verschiedene Technologien, die die begrenzten Vorräte fossiler Brennstoffe umweltfreundlich und sparsam – d.h. mit höchstmöglichem Wirkungsgrad – nutzen, entwickelt werden. Technologien, die regenerative Energien wie Wasser-, Wind- oder Sonnenenergie nutzen, werden auch in absehbarer Zeit nur einen kleinen Teil der benötigten Energie decken können. Brennstoffzellen bieten eine Alternative gegenüber den konventionellen Verbrennungsprozessen zur Elektrizitätserzeugung.

Eine Brennstoffzelle ist eine elektrochemische Vorrichtung, die die chemische Energie eines Brennstoffs direkt in Elektrizität umwandelt. Auf diese Weise sind die für die üblichen Kraftwerke notwendigen Schritte der Umwandlung der chemischen Energie des Brennstoffs zunächst in Wärme, dann in mechanische und schließlich in elektrische Energie und die damit verbundenen Energieverluste vermeidbar. Somit kann ein elektrischer Wirkungsgrad von mehr als 60% erreicht werden. Neben der hohen Energieausbeute mit der effektiven Ausnutzung des Brennstoffs folgen auch weitere umwelttechnische Vorteile, wie schadstoffarme Emissionen (z.B. keine NO_x und SO_x) oder geräuscharmer Betrieb.

Diese Vorteile haben dazu geführt, Brennstoffzellen für Antriebssysteme im Verkehr oder im dezentralen Bereich anstelle der üblichen Blockheizkraftwerke zu entwickeln. Ob es jemals Brennstoffzellen-Großkraftwerke geben wird, ist noch im wesentlichen eine Frage, die von ökonomischen und politischen Faktoren abhängig ist.

Eine Version der verschiedenen Brennstoffzellen ist die planare Hochtemperatur-Brennstoffzelle, auch oxidkeramische Festkörperelektrolyt-Brennstoffzelle genannt (engl. Solid Oxide Fuel Cell: SOFC), die bei Temperaturen zwischen 800°C und 1000°C arbeitet und für die Wasserstoff, Erdgas oder Kohlegas als Brennstoff verwendet werden kann. Die hohen Temperaturen sind für die Funktionsfähigkeit der SOFC notwendig, da erst in diesem Temperaturbereich der heute verfügbare Elektrolyt eine für diese Anwendung ausreichende ionische Leitfähigkeit hat.

In den letzten Jahren ist im Forschungszentrum Jülich eine Reihe von Untersuchungen darauf ausgerichtet gewesen, durch Konzeptmodifikation und mit

den üblichen Werkstoffe die Arbeitstemperaturen auf ca. 750°C zu senken, womit eine u.a. kostengünstigere Peripherie benutzt und ein verbesserter Langzeitbetrieb gewährleistet werden kann.

Für diesen Zweck wird die Anode als Träger der Zelle verwendet und die Elektrolytdicke und damit auch der ohmsche Verlust auf ein Zehntel reduziert. Die Entwicklung einer solchen Anode entkoppelt z. T. die elektrokatalytische von der tragenden Funktion dieser Komponente. Die tragende Funktion wird von einem porösen Anodensubstrat, das über einen Preßvorgang hergestellt wird, übernommen. Die elektrokatalytische Oxidation des Brenngases erfolgt in einer dünnen Anodenfunktionsschicht, die über ein Schlickergießverfahren auf das Substrat aufgebracht wird.

Ziel dieser Arbeit ist zunächst die ausführliche Charakterisierung des gegenwärtig verwendeten Anodensubstrates. Seine physikalische Eigenschaften und sein Gefüge sind die Basis für weitere Optimierungsversuche.

Für die Optimierung des Anodensubstrates soll einerseits die Verwendung von kostengünstigen Materialien bei dem existierenden Preßverfahren und andererseits die Anwendung anderer großtechnischer Verfahren wie die Sprühtrocknung für die Pulverherstellung oder das Foliengießen für die Formgebung auf ihre Eignung untersucht werden.

Als Kriterien für die damit gewonnenen alternativen Substrate müssen die Eigenschaften im Zusammenhang mit dem Mikrogefüge der neuen Werkstoffe und Komponenten herangezogen werden.

Ein weiteres Kriterium von zentraler Bedeutung ist das Alterungsverhalten der Anoden. Für das Verständnis der Alterungsvorgänge in Anodensubstraten und Anodenschichten sollen die Mikrostrukturänderungen untersucht werden. Mit Hilfe von Eigenschafts-Struktur-Modellen werden die Diffusions- und Transporteigenschaften beschrieben, die sich aus den Gefügeänderungen ergeben.

2. GRUNDLAGEN

2.1. Brennstoffzellentechnologie

Die Brennstoffzellen lassen sich anhand ihrer Betriebstemperatur in drei Gruppen einteilen [Ril90, Dön90, Dre90, Min93]:

1) Niedertemperatur-Brennstoffzellen (Betriebstemperatur 50-200°C)

Hierzu gehören die Polymerelektrolyt-Brennstoffzelle (engl. PEMFC) mit einer protonenleitenden Membran als Elektrolyt, die alkalische Brennstoffzelle (engl. AFC) mit einer Kaliumhydroxid-Lösung als Elektrolyt und die Phosphorsäure-Brennstoffzelle (engl. PAFC) mit einem phosphorsäurehaltigen Elektrolyten. PEMFC und AFC sind für Kleinanlagen (5-100KW), besonders für Kraftfahrzeuge und für die Raumfahrt gedacht. Allerdings wird die zuerst entwickelte AFC heutzutage kaum mehr in Erwägung gezogen. Sie kann nur mit reinem H_2 und O_2 arbeiten, so daß die Kosten pro installiertes Kilowatt sehr hoch sind. Die PEMFC ist dagegen besonders für die Automobilindustrie sehr interessant. Sie arbeitet am besten mit reinem H_2 als Brenngas, jedoch wird Methanol als zukünftiger Kraftstoff für serienreife Fahrzeuge favorisiert. Die PAFC ist eher für mittleren Kraftwerksanlagen (<50MW) geeignet, wo der Einsatz von flüssigen Kohlenwasserstoffen und Luft anstelle von H_2 möglich ist.

2) Mitteltemperatur-Brennstoffzelle (Betriebstemperatur 600-650°C)

Zum Einsatz kommt hier die Karbonatschmelzen-Brennstoffzelle (engl. MCFC), in der ein Gemisch aus geschmolzenem Li_2CO_3 und K_2CO_3 als Elektrolyt verwendet wird. Sie kann sowohl mit H_2 als auch mit Erdgas und Luft betrieben werden. Die MCFC wird für Kleinanlagen (>50 kW) und für Blockheizkraftwerke (>1MW) entwickelt.

3) Hochtemperatur-Brennstoffzelle (Betriebstemperatur 800-1000°C)

Die Hochtemperatur- oder oxidkeramische Brennstoffzellen (engl. Solid Oxide Fuel Cell, SOFC) besitzt einen sauerstoffionenleitenden Festkörperelektrolyten. Aufgrund der hohen Temperaturen, die notwendig sind für die ionische Leitfähigkeit des Elektrolyten, können außer H_2 auch Erdgas, Methan oder andere gasförmige Kohlenwasserstoffe in der Zelle umgewandelt und als Brenngase verwendet werden. Die SOFC kann besonders für Industriekraftwerke (>10MW) und Großkraftwerke (>100MW) geeignet sein. Sie erreicht im Vergleich zu anderen mit fossilen Brennstoffen betriebenen Kraftwerkstypen den rechnerisch höchsten elektrischen

Wirkungsgrad, insbesondere durch die Möglichkeit der Abwärmenutzung (Abb. 2.1-1).

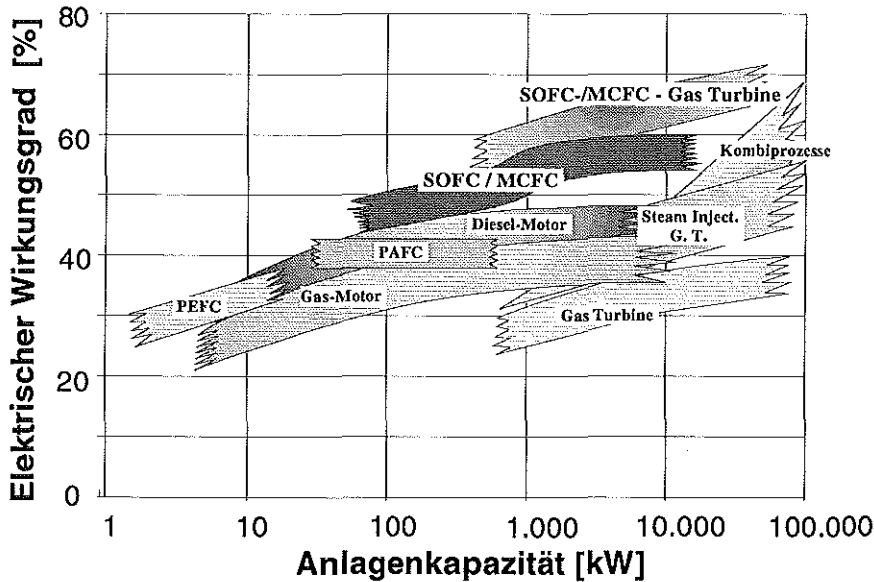


Abb. 2.1-1:
Elektrischer
Wirkungsgrad
verschiedener mit
Erdgas betriebener
Kraftwerkstypen

Quellen 97/98: Bohn, Siemens, Westinghouse, Thyssengas, Ruhrgas, EnRef, Frankfurt, Sydkraft

2.2. Die Hochtemperatur-Brennstoffzelle (SOFC)

2.2.1. Aufbau und Funktionsprinzip

In Abb. 2.2-1 ist der schematische Aufbau und das Funktionsprinzip einer SOFC gezeigt. Sie besteht aus drei Hauptkomponenten, dem Elektrolyten, der Anode und der Kathode, deren Verbund als „Membrane-Electrode-Assembly, (MEA)“ bezeichnet wird.

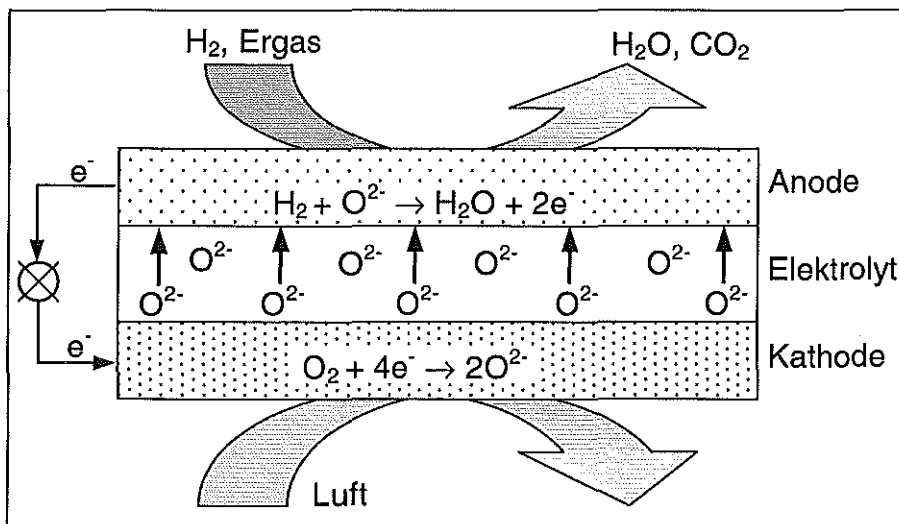


Abb. 2.2-1:
Schematischer
Aufbau und
Funktionsprinzip
einer SOFC

Der Elektrolyt ist ein keramischer Sauerstoffionenleiter, der aus einem mit 8 mol. % Yttriumoxid stabilisiertem Zirkoniumoxid (YSZ) besteht. YSZ besitzt bei hohen Temperaturen ($>800^\circ\text{C}$) eine ausreichende Sauerstoffionenleitfähigkeit und ist

sowohl in oxidierenden als auch in reduzierenden Atmosphären stabil [Min93]. Der Elektrolyt muß gasdicht sein, um das Brenngas an der Anodenseite vom Sauerstoff an der Kathodenseite zu trennen. Die Anode besteht aus einem Ni/YSZ-Cermet (Ceramic metal [Smi86]) und die Kathode aus einem Perowskit auf LaMnO_3 -Basis. Beide Elektroden müssen für den Gastransport porös sein, eine hohe elektrische Leitfähigkeit für den Elektronentransport und eine hohe elektrokatalytische Aktivität besitzen.

Alle drei Komponenten müssen phasenstabil sein, d.h. ihre Struktur soll auch für längeren (>40000 Stunden) Betrieb der SOFC keine wesentliche Veränderung zeigen. Sie müssen chemisch kompatibel sein und keine Wechselwirkungen untereinander eingehen. Schließlich muß für die thermomechanische Stabilität der thermische Ausdehnungskoeffizient (TAK) unter den Komponenten angepaßt sein.

Der Luftsauerstoff wird der Kathode zugeführt und dort zu Sauerstoffionen reduziert. Die Sauerstoffionen diffundieren über Leerstellen im Elektrolyten zur Anode, wo sie mit dem Wasserstoff unter Abspaltung von zwei Elektronen zu H_2O reagieren. Die Elektronen werden über einen äußeren Stromkreis von der Anode zur Kathode geleitet. Der Elektrolyt darf daher ausschließlich ionische Leitfähigkeit besitzen, um keine elektrischen Verluste durch Kurzschlußströme zu verursachen. Ein Verbraucher in diesem äußeren Stromkreis kann die elektrische Energie nutzen.

Die treibende Kraft für die Diffusion der Sauerstoffionen durch den Elektrolyten und die Reaktion mit dem H_2 ist die freie Enthalpie-Differenz ΔG , die von dem unterschiedlichen elektrochemischen Sauerstoffpotential zwischen Anoden- und Kathodenseite abhängig ist. Mit Hilfe der Nernst'schen Gleichung kann eine offene Zellspannung von ca. 1 V bei Temperaturen von 800-1000°C berechnet werden. Bei geschlossenem Stromkreis fällt die Zellspannung mit steigender Strombelastung. Dieser Abfall wird durch ohmsche Verluste in dem Elektrolyten und den Elektroden und durch Polarisationsüberspannungen in den Elektroden bedingt. Reale SOFC-Systeme erreichen heutzutage eine Spannung von 0,7 V bei Stromdichten zwischen 300-500 mA/cm^2 .

Zur technischen Nutzung werden mehrere Einzelzellen durch Interkonnektoren (metallisch leitende Platten) zu einem Zellenstapel (stack) in Serie geschaltet. Der Interkonnektor muß gasdicht, elektrisch leitend und chemisch stabil sein. Schließlich muß er einen zu den anderen Komponenten der SOFC angepaßten TAK besitzen.

Als Interkonnektor-Werkstoffe können metallische Cr-Basis-Legierungen, ferritische Stähle oder Perowskite auf LaCrO_3 -Basis eingesetzt werden.

Für die SOFC wurden verschiedene Aufbaumodelle entwickelt [Min93]. Das älteste und am weitesten entwickelte Modell ist das tubulare Design der Firma Westinghouse, USA (heute: Siemens/Westinghouse), das schon in den 60er Jahren entwickelt wurde und als zylindrische Konstruktion in Serienschaltung gebaut wurde. Mit solchen SOFC-Anlagen wurde bisher elektrische Leistung von 100 kW realisiert [Sin97]. Ein Nachteil dieses Designs ist die niedrige Leistungsdichte.

Eine Alternative bietet das planare Konzept, mit kürzeren Ladungstransportwegen, höheren Leistungsdichten und einfacherer Fertigung im Vergleich zum Röhrenkonzept. Es existieren mehrere planare Modelle. Siemens und in der Vergangenheit auch Daimler-Benz/Dornier haben quadratische planare SOFC-Stacks mit einer elektrischen Leistung von 10 bzw. 2 kW demonstriert [Bei97, Sto97]. Ein zirkulares planares Design entwickelt die Firma Sulzer Hexis (Schweiz), die 1 kW SOFC-Stacks getestet hat und als Ziel die Realisierung von 1-200 kW Kleinanlagen anstrebt [Die97].

2.2.2. Das Substrat-Konzept

Zur Herstellung von quadratischen planaren SOFC werden zwei Konzepte verfolgt. Eine selbsttragende, ca. 150-200 μm dünne Elektrolytschicht, beschichtet mit den ca. 50 μm dünnen Elektroden bildet die MEA des ersten Konzepts (Flachzellenkonzept – engl. flat plate s. Abb. 2.2-2 links). Da der Elektrolyt die mechanischen Belastungen bei der Elektrodenbeschichtung und der Assemblierung der Zelle aushalten soll, muß er eine Mindestdicke von ca. 150 μm aufweisen. Eine Verringerung der Elektrolytschicht und damit des inneren Zellwiderstands und der Energieverluste ist mit diesem Konzept begrenzt. Weiterhin ist die Zellenfläche der Elektrolytfolie durch die geringe mechanische Stabilität bei der Herstellung von Folien derzeit auf maximal ca. 150x150 mm^2 beschränkt.

Im SOFC-Projekt des Forschungszentrums Jülich (FZJ) wird das sogenannte Substrat-Konzept entwickelt [Buc96]. Dieses Konzept verlegt die tragende Funktion vom Elektrolyten auf die Anodenseite (s. Abb. 2.2-2 rechts). Der Elektrolyt wird als dünne (ca. 10 μm) Schicht aufgetragen. Die Kathode bleibt mit einer Dicke von ca. 50 μm wie bei dem Flachzellenkonzept gleich. Aufgrund der hohen Substratdicke

(ca. 1,5 mm) und der damit verbundenen höheren Festigkeit können größere Zellen realisiert werden. MEAs bis zu 250x250 mm² wurden bereits hergestellt und elektrochemisch getestet. Mit der Reduktion der Elektrolytdicke wurde der ohmsche Widerstand deutlich herabgesetzt und die Zelleistung erhöht. Dieser Zellaufbau erlaubt zusätzlich eine Reduktion der Betriebstemperatur auf 750-800°C mit hohen Leistungsdichten (0,26 W/cm²) [Buc98]. Die niedrigere Betriebstemperatur ermöglicht die Verwendung einer kostengünstigen Peripherie und kann die notwendige Langzeitstabilität der SOFC besser gewährleisten.

Im Substrat-Konzept ist die tragende Funktion z.T. von der elektrokatalytischen Funktion der Anode getrennt. Die Funktion des Trägers übernimmt das ca. 1,5 mm dicke Anodensubstrat und die elektrokatalytische Funktion eine 5-10 µm dicke Anodenfunktionsschicht zwischen dem Elektrolyten und dem Anodensubstrat (Abb. 2.2-2 rechts).

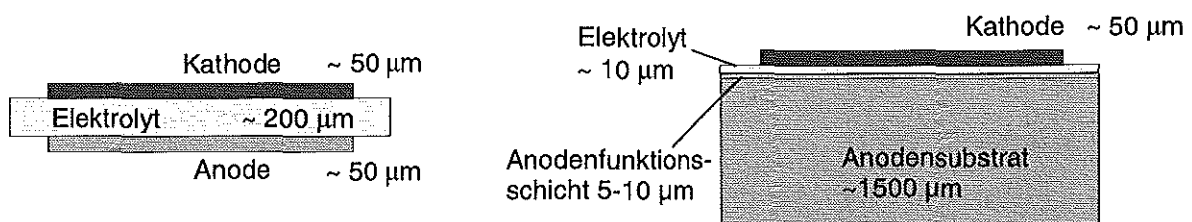


Abb. 2.2-2: MEA-Konzepte: Links das Flachzellenkonzept mit dem selbsttragenden Elektrolyten und rechts das Substrat-Konzept mit der Anode als Zellenträger

2.2.3. Anforderungen an das Anodensubstrat

Das Anodensubstrat muß folgende Anforderungen erfüllen:

1. Gasdurchlässige Porosität für den Transport der Brenn- und Abgase.
2. Elektrische Leitfähigkeit für den Elektronentransport.
3. Angepaßter thermischer Ausdehnungskoeffizient, möglichst an den des Elektrolyten für eine thermomechanisch stabile Zelle.
4. Hohe Festigkeit, da es die Funktion des Zellenträgers hat.
5. Stabilität der Mikrostruktur bei Betriebsbedingungen, da die obengenannten Eigenschaften vom Gefüge abhängig sind.
6. Chemische Kompatibilität mit den anderen Komponenten.
7. Niedrige Material- und Herstellungskosten

Diese Eigenschaften hängen mit den verwendeten Ausgangsmaterialien und der Herstellungsverfahren eng zusammen.

2.2.4. Anforderung an die Anodenfunktionsschicht

Die elektrochemische Reaktion der Wasserstoffoxidation findet an der Grenzfläche Elektrolyt/Anode an den sogenannten Drei-Phasen-Grenzen (DPG) statt [Kaw90, Ios97]. Die DPG sind die Punkte, wo Ni, YSZ und Poren miteinander in Kontakt kommen. Jeder der drei Phasen muß Bestandteil eines durchgehenden Netzwerks sein, damit kontinuierlicher Elektronen-, Sauerstoffionen- und Gastransport gewährleistet ist.

Die Stabilität der Mikrostruktur ist von großer Bedeutung, da ihre Veränderung die elektrokatalytische Wirksamkeit der Anode verringern kann. Der Nachteil des Ni/YSZ-Anodenwerkstoffes ist die Agglomerationstendenz des Ni bei Betriebsbedingungen der SOFC [Kaw90, Nor93, Mog95, Iwa96, Ito96, Nao97, Ito97, Ios97], die eine Folge der ungünstigen Grenzflächeneigenschaften von Ni und YSZ ist [Tso96].

2.3. Pulversynthese- und Fertigungsverfahren keramischer Werkstoffe

2.3.1. Allgemeines

Als Keramiken definiert man die nichtmetallisch anorganischen Werkstoffe, die mindestens zu 30% in kristalliner Form vorliegen und in Wasser schwer löslich sind [Sch94, Kin76]. Sie werden als Pulver in Form gebracht und dann durch Sintern [Geg73] verfestigt. Ihre wichtigsten Eigenschaften sind die hohe Härte und Druckfestigkeit, die Korrosions- und Temperaturbeständigkeit, der niedrige thermische Ausdehnungskoeffizient und die Bioverträglichkeit. Problematisch ist dagegen die geringe Bruchzähigkeit, so daß selbst kleine Fehler in der Struktur beim Betrieb spontan wachsen und zum Bruch führen können. Unter Keramik wird eine große Anzahl von Werkstoffen zusammengefaßt. Unter dem Begriff „technische Keramik“ und in der Untergruppe der Oxidkeramiken findet man Werkstoffe, die unter anderem in der SOFC eingesetzt werden.

Die Mikrostruktur und damit die Eigenschaften technischer Keramiken werden wesentlich durch die Ausgangswerkstoffe und die Herstellungstechnologie bestimmt. Wesentliche Schritte dabei sind die Pulversynthese, die Formgebung, das Sintern und die Nachbehandlung des Werkstoffes.

Ausgangsmaterial für die Fertigung von keramischen Werkstoffen sind körnige Pulver oder Pulvergemische, die über Pulversynthese hergestellt werden.

Weitverbreitet ist die Pulverherstellung über Sprühtrocknung, bei der wäßrige Lösungen durch eine Zersträuberdüse in einen Kessel gesprüht werden. Den fein zersträubten Tropfen strömt in der Trocknungskammer heiße Luft entgegen und das Wasser verdampft spontan. Das trockene Pulver wird dann gesammelt und aufbereitet [Mas94]. Andere bekannte Pulversyntheseverfahren sind die chemische Kopräzipitation und der Sol-Gel-Prozeß [Hae72, Bri90]. Die wichtigsten Herstellungsmethoden von keramischen Pulvern sind in Tabelle 2.3-1 zusammengefaßt.

Tabelle 2.3-1: Herstellungsverfahren für Keramikpulver

Herstellungsmethode	Syntheseprinzip
1. Sprühtrocknung bzw. Sprühpyrolyse	Versprühen von wässrigen Nitratsalzlösungen oder wässrigen bzw. organischen Suspensionen
2. Chemische Fällungsreaktionen	Fällung von schwer löslichen Niederschlägen aus Metallsalzlösungen
3. Chemische Komplexbildungsreaktionen	Polymerisierung von Metallsalzlösungen, z.B. mit Hilfe von Polycarbonsäuren und Polyalkoholen
4. Chemische Zündreaktionen	Verbrennung von konzentrierten Metallnitratlösungen mit Hilfe organischer Zusätze, z.B. Harnstoff oder Glycin

2.3.2. Das Coat-Mix-Verfahren

Bei diesem Verfahren [Luh97] werden die Ausgangspulver mit einem organischen Binder beschichtet (s Abb. 2.3-1). Der Binder ist ein thermoplastischer Phenolformaldehydharz. Phenolharze weisen ein thermoplastisches oder ein duroplastisches Verhalten auf, wenn sie mit Säure-Katalysatoren bzw. mit Alkali-Katalysatoren hergestellt sind. Sie werden durch Polykondensation von Phenol und Formaldehyd gewonnen [Dom86].

Anfangs wird der Binder im Lösungsmittel (Ethanol) bei einer Temperatur von 50-60°C gelöst. Das Pulver oder Pulvergemisch wird dann unter ständigem Rühren in die Binderlösung gegeben. Die entstandene Suspension wird abgekühlt und dann in angesäuertes Wasser ($\text{pH} \approx 4$) eingebracht, in dem der Binder nicht löslich ist. Das Wasser wird mit dem Lösungsmittel gemischt, der Binder fällt aus und jedes Pulverkorn wird mit einer Binderschicht ummantelt. Um die Lösungsmittelreste aus der Binderschicht zu entfernen, schließt sich eine Wärmebehandlung der Suspension bei 40-60°C an. Die flüssige Phase (Wasser-Ethanol) ist dann durch Dekantation

bzw. Filtration von dem binderumhüllten Pulver abzutrennen. Schließlich wird das beschichtete Pulver in einem evakuierbaren Trockenschrank [Dia94] getrocknet. Dieses Verfahren wird im Institut für Werkstoffe und Verfahren der Energietechnik (IWV) für die Präparation des NiO/YSZ- Pulvers zur Anodensubstratherstellung verwendet.

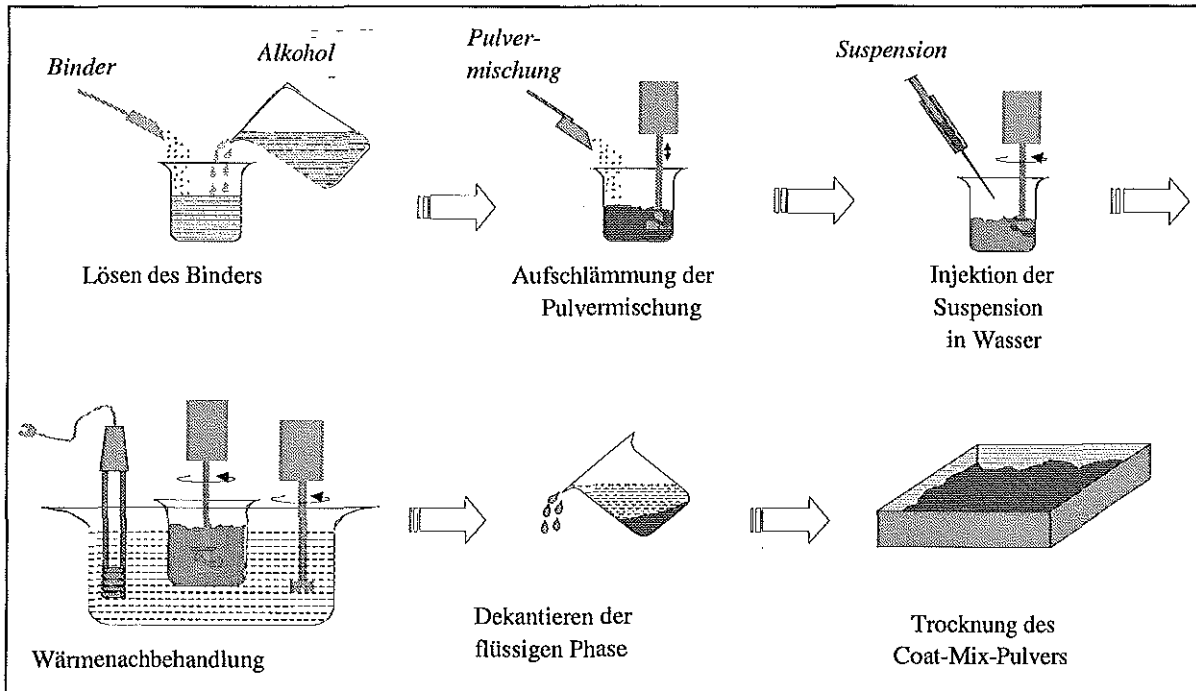


Abb. 2.3-1: Pulverherstellung über das Coat-Mix-Verfahren

2.3.3. Fertigungsverfahren

Das keramische Pulver wird über ein Fertigungsverfahren in eine geometrische Form gebracht. Es entsteht der sogenannte Grünling. Die bekanntesten Formgebungsverfahren sind das uniaxiale Naß- bzw. Trockenpressen, das kalt- bzw. heiß-isostatisches Pressen, das Gießen (z.B. Schlickerguß, Foliengießen) und das Strangpressen [Sch94]. Andere weitverbreitete Fertigungsverfahren, die für Beschichtungen angewendet werden, sind die Siebdrucktechnik oder Kathodenerstäubung. Die Auswahl des geeigneten Verfahrens wird durch die geforderte Geometrie und die Eigenschaften des Endproduktes sowie durch die technisch-ökonomischen Anforderungen, wie z.B. Betriebs- und Wartungskosten, bestimmt. Noch ein wichtiger Parameter ist die Form und Maßtoleranzen jeder Verfahren, da oft eine Nachbearbeitung von den gesinterten Bauteilen aufwendig und teuer sein kann [Pfe83].

Substratherstellung

Für die Fertigung von Anodensubstraten wird das uniaxiale Preßverfahren verwendet. Hierbei wird das über das Coat-Mix-Verfahren mit Binder beschichtete NiO/YSZ-Pulver bei einer Temperatur von 120°C und einem Druck von ca. 1 MPa verpreßt.

Beim Warmpressen wird der Binder anfangs weich und verbindet die Pulver-Partikel, danach beginnt er auszuhärten. Dabei spaltet sich Wasser vom Phenolformaldehyd ab. Die Verbrennung des Binders und der Sinterprozeß finden in einem Schritt statt. Der Binder hinterläßt nach seinem Ausbrand einen hohen Anteil durchgehender Porosität.

Eine andere Variante zur Herstellung von Anodensubstraten bietet das Foliengießen nach dem Doctor-Blade Verfahren [Mis78, Roo88, Hel96]. Bei diesem Verfahren wird ein Schlicker nach dem in Abb. 2.3-2 gezeigten Verlauf vorbereitet und mit einem sogenannten Doctor-Blade-Messer vergossen. Es entsteht nach dem Trocknen eine Folie, die plastisch und gut handhabbar ist. Von dieser Folie werden die gewünschten Geometrien gestanzt, evtl. laminiert und schließlich gesintert [Cla92, Roo88].

Das Foliengießen ist ein weiterverbreitetes Verfahren für die Fertigung von dichten Folien. Für die Einstellung sowohl einer durchgehenden Porosität als auch einer durchgängigen Feststoffphase, wobei diese Struktur bei Sintertemperaturen von 1400°C erhalten bleibt, kann man drei Wege verfolgen [Thü97, Lut98]:

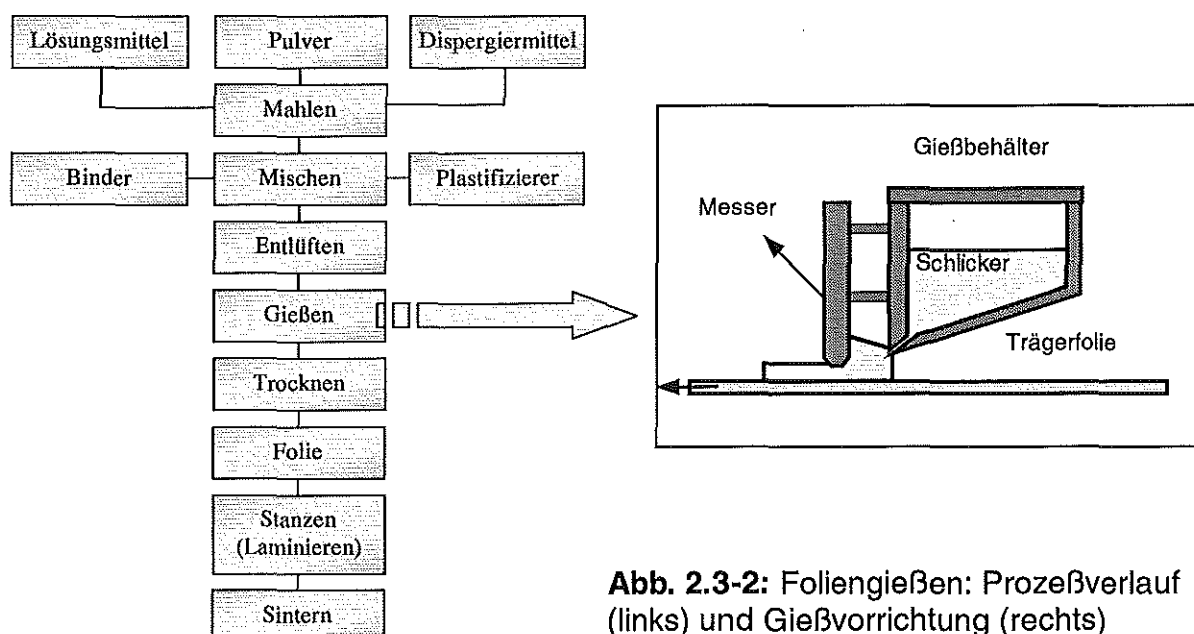


Abb. 2.3-2: Foliengießen: Prozeßverlauf (links) und Gießvorrichtung (rechts)

1) Verwendung eines Phenolformaldehydharzes, 2) Zusatz von Graphit oder 3) einer Grobkornmischung (z.B. YSZ-Grobkörnchen). Die Verwendung von Grobkörnchen in der Mischung führt zu einer Behinderung der Verdichtung beim Sintern, da das gröbere Pulver eine geringere Sinteraktivität als das feine Pulver hat. Der Graphit- oder der Harzzusatz auf der anderen Seite hinterlassen beim Ausbrennen Porenstrukturen.

Der Einsatz von Phenolformaldehydharzen in das bestehende Bindersystem führt jedoch zu langen Trocknungszeiten der Gießschicht und aufgrund der irreversiblen Vernetzung des Harzes kann keine recyclingfähige Grünfolie hergestellt werden [Lut98]. Außerdem haben auf diese Weise hergestellte Substrate nicht alle geforderten Eigenschaften aufgewiesen [Sim99].

Daher wurden für die Anodensubstratfertigung die Kombination der zwei anderen Wege untersucht.

Beschichtungsverfahren

Für die Herstellung von Anodenschichten wurden drei naßchemische Beschichtungsverfahren verwendet: der Siebdruck, das Naßpulverspritzen und der Vakuum-Schlickerguß.

Mit dem Siebdruckverfahren kann man auf poröse oder auch dichte Substrate durch ein engmaschiges Geflecht dünne Schichten aufbringen. Hierzu muß aus dem Keramikpulver eine Paste hergestellt werden. Das Ausgangspulver wird mit einem Lösungsmittel, einem Dispergiermittel und einem Binder vermischt. Damit die Paste nicht von allein durch das Sieb läuft und die Schicht eine gleichmäßige Dicke nach dem Siebdruck aufweist, muß die Viskosität der Siebdruckpaste angepaßt sein.

Das Naßpulverspritzen (Abk. NPS, engl. WPS) ist ein im IWW entwickeltes Beschichtungsverfahren [Füb94, Wil97], mit dem man Schichten vom Mikrometer- bis zum Millimeterbereich auf Substrate aufbringen kann. Eine niederviskose Suspension aus dem Ausgangspulver, einem Binder und einem Träger wird hergestellt und mit einer handelsüblichen, druckluftbetriebenen Lackierspritzpistole auf das Substrat gespritzt, wobei ein Teil des Lösungsmittels während des Spritzvorgangs verdampft. Die Schichten werden anschließend in Luft getrocknet. Mit diesem Verfahren werden unter anderem die Kathodenschichten für das SOFC-Substrat-Konzept hergestellt [Buc97].

Für die Herstellung von sehr dünnen Anodenfunktionsschichten auf dem porösen Anodensubstrat wird ein modifiziertes Schlickergußverfahren, der Vakuum-Schlickerguß, verwendet [För97]. Bei den üblichen Schlickergußverfahren [Sch94] wird ein Schlicker in eine poröse Form, im allgemeinen eine Gipsform, gegossen. Die poröse Form entzieht dem Schlicker die Flüssigkeit, wodurch ein entsprechend der Innenkontur der Gipsform geformter Körper entsteht. Man unterscheidet hauptsächlich drei Schlickergußarten, den Hohl, Voll- und Kernguß.

In der Variation des Vakuum-Schlickergußes wird auf der Außenseite der Form ein Unterdruck erzeugt. Auf diese Weise wird die Saugfähigkeit der porösen Form vergrößert. Dieses Verfahren ist vorteilhaft, wenn man z.B. dünne gradierte Schichten auf einem porösen Substrat, wie dem Anodensubstrat, aufbringen will. Mittels Vakuum-Schlickerguß wird außer der Anodenfunktionsschicht auch der Elektrolyt der SOFC hergestellt.

Nach der Beschichtung folgt der Sintervorgang, bei dem die aufgetragenen Schichten verfestigt werden.

2.4. Werkstoffeigenschaften

2.4.1. Porosität

Alle Hohlräume, ausgehend von kristallinen Defekten im Nanometerbereich bis zu solchen mit einer Größe von einigen Millimetern, werden unter dem Oberbegriff „Poren“ zusammengefaßt. Poren, Porenstruktur und -verteilung beeinflussen in keramischen Werkstoffen viele andere Eigenschaften, wie die Gaspermeabilität, die elektrische Leitfähigkeit, die mechanische Festigkeit oder die Wärmeleitfähigkeit [Ger89, Kin76].

Unter dem Begriff Porosität bezeichnet man das Verhältnis der in einem Bauteil vorhandenen Hohlräume zum Bauteilgesamtvolumen. Anhand der Porenart (Abb. 2.4-1), die zur Berechnung dieses Verhältnisses eingeht, kann man zwischen geschlossener bzw. offener Porosität unterscheiden. Unter geschlossener Porosität versteht man vollständig isolierte Poren (Blasen), während unter offener Porosität alle untereinander verbundenen und mit der Werkstoffoberfläche in Verbindung stehenden Poren, die für Gase und Flüssigkeiten zugänglich sind, zusammengefaßt werden. Die offene Porosität kann man weiter in eine durchströmbare und eine undurchströmbare Porosität unterteilen. Die durchströmbare Porosität setzt sich aus

miteinander vernetzten durchgehenden Porenkanälen (Abb. 2.4-1: „channels“ [Man37]) zusammen. Die undurchströmbare Porosität ist durch einseitig geschlossene („dead end“) Poren gekennzeichnet. Weitere in der Literatur erwähnte Porentypen sind auch die Tintenfaßporen („ink bottle“ [Dra55]).

Um die komplex aufgebaute Porenstruktur zu untersuchen, verwendet man verschiedene Verfahren wie Quecksilberporosimetrie, Licht- bzw. Rasterelektronenmikroskopie und Stickstoffadsorption.

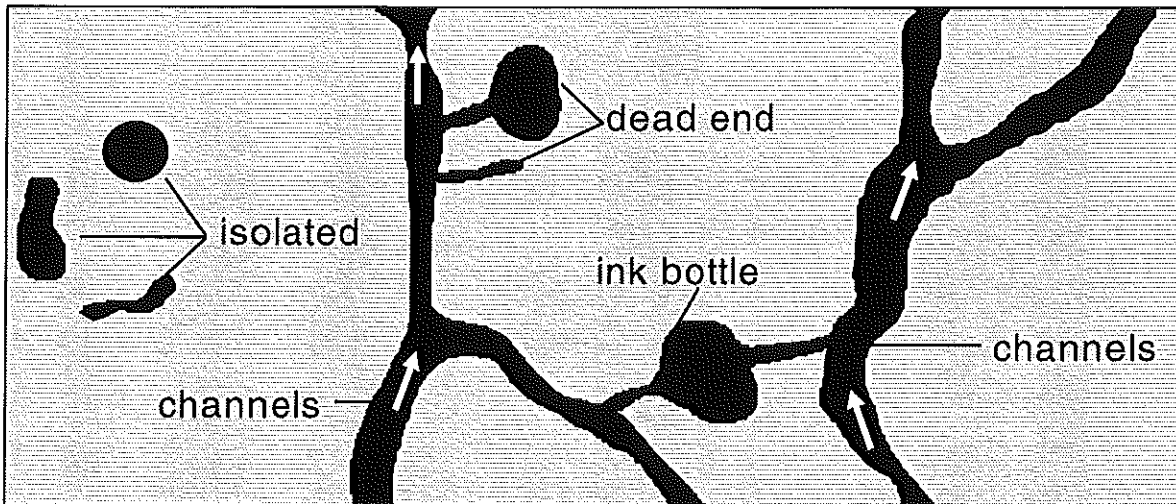


Abb. 2.4-1: Porentypen in einem Werkstoff [Pre34, Fit92, Sim97]

2.4.2. Gasdurchlässigkeit

Unter Gasdurchlässigkeit (oder Permeabilität) wird die Eigenschaft eines Werkstoffes, bei einem Druckunterschied Gase durchströmen zu lassen, verstanden. Molekulare Strömung oder Diffusion fallen nicht unter dem Begriff Gasdurchlässigkeit [Pre34, Car56, Dar56, Zag55, DIN95].

Poröse Körper mit nur allseitig oder einseitig geschlossenen Poren unterscheiden sich kaum von dichten Körpern im Hinblick auf ihre Permeabilität, für die nur die durchlässigen Poren (Abb. 2.4-1) wichtig sind. Diese Poren treten im Werkstoff meistens stark verzweigt auf. Daher ist ihre Länge (h_p) größer als die Werkstoffdicke (h). Das Verhältnis h_p/h ist definiert als Tortuosität oder Labyrinthfaktor [Car56, Wig58].

Von dem empirisch gewonnenen Gesetz von Darcy gilt für die Strömungsgeschwindigkeit u :

$$u = \mu \cdot \frac{\Delta P}{\eta \cdot h} \quad \text{Gl. 2.4-1}$$

wobei $u = \frac{V}{A \cdot t}$ Gl. 2.4-2

Aus Gl. 2.4-1 und Gl. 2.4-2 ergibt sich dann die Gasdurchlässigkeit μ :

$$\mu = \eta \cdot \frac{V}{A \cdot t} \cdot \frac{h}{\Delta P}$$
 Gl. 2.4-3

Hierbei bedeuten:

ΔP = Druckabfall durch die Dicke h der Probe [Pa]

η = dynamische Viskosität des Gases bei Prüftemperatur [Pa s]

V = Volumen des durch den Werkstoff strömenden Gases [cm³]

t = Zeit, in der das Gasvolumen den Werkstoff durchströmt [s]

A = Querschnittsfläche des durchströmten Werkstoffes [cm²]

h = Dicke des durchströmten Werkstoffes [cm]

μ = Gasdurchlässigkeit des Werkstoffes (durch die Dicke h) [cm²]

Die Gl.2.4-3 gilt für $\Delta P < 1000$ Pa und für laminare Strömungsverhältnisse [Pre34, DIN95]. Die Gasdurchlässigkeit μ hat die Einheit einer Fläche [DIN95], obwohl sie begrifflich mit einer Fläche nichts zu tun hat. Es wurde deswegen in der Vergangenheit die Bezeichnung „Perm“ benutzt [DIN63], was aber wieder zurückgezogen wurde.

Die physikalischen Grundlagen der Permeabilität beruhen auf dem Hagen-Poiseuilleschen Gesetz [Wyc33, Pre34, Car56]. Das Volumen v eines Gases, das in der Zeiteinheit t durch eine Kapillare fließt, ergibt sich nach dem Hagen-Poiseuilleschen Gesetz für $\Delta P < 1000$ Pa zu:

$$v = \frac{r^4 \cdot \pi \cdot t \cdot \Delta P}{8 \cdot \eta \cdot l}$$
 Gl. 2.4-4

r : Kapillarradius

ΔP : Druckdifferenz

l : Länge der Kapillare

Für den Übergang von einer Kapillare zu einem porösen Körper mit vielen parallel angeordneten Kapillaren muß Gl.2.4-4 mit der Anzahl N der Poren je cm² der Fläche A des Körpers multipliziert werden.

$$v \cdot N \cdot A = \frac{r^2 \cdot \pi \cdot N \cdot A \cdot t \cdot r^2 \cdot \Delta P}{8 \cdot \eta \cdot l}$$
 Gl. 2.4-5

wobei:

1) $v N A = V$, das Gesamtvolumen des Gases, das unter der Druckdifferenz ΔP in der Zeit t durch den porösen Körper strömt,

2) $r^2 \pi N = \varepsilon$, die scheinbare Porosität des Prüfkörpers (Verhältnis zwischen dem Porenraum – $r^2 \pi N A l$ – des Körpers und seinem Raumvolumen – $A l$)

Die Gl.2.4-5 wird dann für $l = h$:

$$V = \frac{r^2 \cdot \varepsilon}{8} \cdot \frac{A \cdot t}{\eta \cdot h} \cdot \Delta P \quad \text{oder} \quad \frac{r^2 \cdot \varepsilon}{8} = \eta \cdot \frac{V}{A \cdot t} \cdot \frac{h}{\Delta P} \quad \text{Gl. 2.4-6}$$

Die Gl.2.4-6 ist nichts anderes als das von Darcy empirisch gefundene Strömungsgesetz von Gasen durch poröse Körper und aus Gl.2.4-3 ergibt sich:

$$\mu = \frac{r^2 \cdot \varepsilon}{8} \quad \text{Gl. 2.4-7}$$

Aus der Messung der Gasdurchlässigkeit μ für einen Körper mit bekannter Porosität kann man mit Gl.2.4-7 den mittleren Porenradius berechnen.

2.4.3. Elektrische Leitfähigkeit

Seitdem die Fa. Westinghouse in den sechziger Jahren das Ni/YSZ-Cermet als Anodenmaterial eingeführt hat, haben die meisten SOFC-Entwickler diese Anode

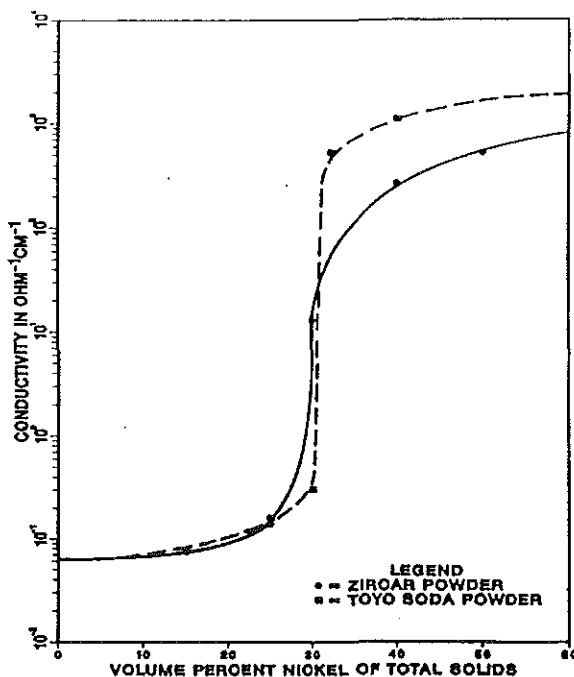


Abb. 2.4-2: Elektrische Leitfähigkeit von Ni/YSZ-Cermets bei 1000°C in Abhängigkeit vom Ni-Gehalt (in Vol.%), bezogen auf das gesamte Feststoffvolumen [Dee87]

übernommen. Eine der wichtigsten Eigenschaften für die Anode ist eine ausreichende elektronische Leitfähigkeit, die erst bei etwa 30 Vol.-% Nickel, bezogen auf das gesamte Feststoffvolumen, erreicht wird [Dee87, Tif90]. Die Leitfähigkeit fällt unterhalb dieses Ni-Gehalts um etwa vier Größenordnungen (Abb. 2.4-2) ab. Die Zusammensetzung entspricht einem Ni-Gehalt, bei dem die Ni-Phase nicht mehr durchgehend ist (Perkolationstheorie [Gig74]). Der genaue Wert ist abhängig sowohl von der Porosität und der Porengrößenverteilung als auch von der Ni- bzw. YSZ-Partikelgrößenverteilung [Mag91, Min93,

Kaw90, Ch093]. In der Literatur werden eine Reihe von Gleichungen angegeben, die die Abhängigkeit der Leitfähigkeit von der Porosität beschreiben. Eine der bekanntesten ist die von Bruggeman [Gig71]: $\sigma_{\text{eff}} = \sigma_0 (1-\varepsilon)^{3/2}$, mit σ_{eff} = effektive elektrische Leitfähigkeit des Cermets, σ_0 = elektrische Leitfähigkeit der leitenden Phase und ε = Porosität. In der neueren Literatur [McL90, Dep88, Fan93, Fan96] findet man Modelle, die die Transporteigenschaften nicht nur in Abhängigkeit von der Porosität, sondern von mehreren Mikrostrukturparametern (Porengrößen, Ni- bzw. YSZ-Anteile und Partikelgrößen) betrachten.

Da die Ni/YSZ-Cermets eine metallische Leitfähigkeit aufweisen, ist der Verlauf ihrer Leitfähigkeit ähnlich wie die Temperaturabhängigkeit des reinen Ni [Dee87] (s. Abb. 2.4-3).

Die metallische Leitfähigkeit von Ni ist innerhalb sehr weiter Grenzen in ihrer Abhängigkeit von der Temperatur vielfach untersucht worden [Ner99]. Wie in Abb. 2.4-3 gezeigt, nimmt sie bei niedrigen Temperaturen stark ab, während sie bei höheren Temperaturen (>350°C) relativ langsam abnimmt.

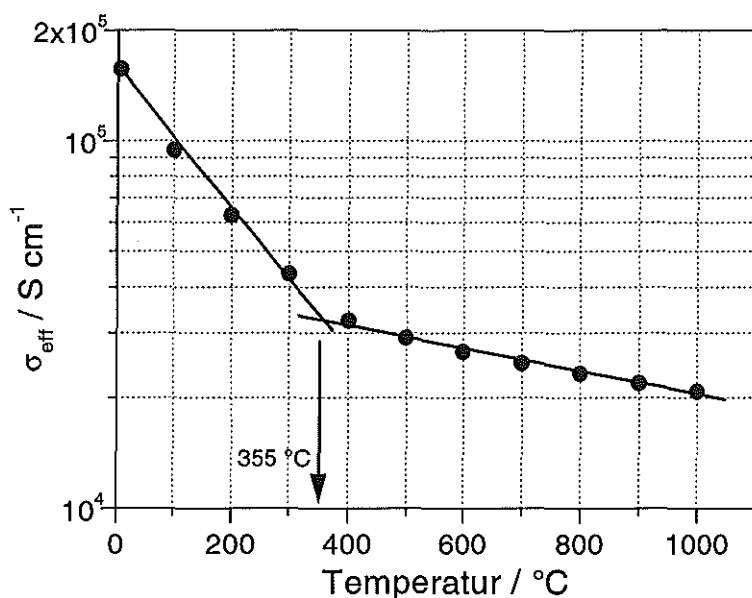


Abb. 2.4-3: Spezifische elektrische Leitfähigkeit des Ni in Abhängigkeit von der Temperatur [Lan82]

Der elektrische Strom in Metallen ergibt sich aus der Beweglichkeit der freien Elektronen. Sie müssen sich durch die im Raum um die Gitterplätze schwingenden Metall-Ionen hindurchbewegen. Eine Temperaturerhöhung vergrößert die Amplitude der Gitterschwingungen und damit die Zahl der Zusammenstöße zwischen Elektronen und Ionen. Die Leitfähigkeit reiner Metallen ist bei nicht zu tiefen Temperaturen der Temperatur umgekehrt proportional, der elektrische Widerstand besitzt also einen positiven Temperaturkoeffizienten [Ber87].

Man kann in Abb. 2.4-3 zwei Gradienten erkennen. Die Ausgleichsgerade bis 300 °C ist steiler als die oberhalb von 400°C. Ni weist bei 358°C eine Umwandlungstemperatur (Curie-Temperatur) auf, bei der das Metall von einem magnetisch geordneten (ferromagnetischen) Zustand in einen ungeordneten (paramagnetischen) Zustand übergeht [Mor97]. Der Schnittpunkt der beiden Geraden in der Abb. 2.4-3 ergibt einen Temperaturwert von 355°C, der sehr nahe der in der Literatur angegebenen Curie-Temperatur liegt.

2.4.4. Thermische Ausdehnung

Jedes Atom in einem Werkstoff führt infolge der vorhandenen thermischen Energie Schwingungen aus. Mit steigender Temperatur vergrößert sich die Schwingungsamplitude und damit der Abstand der Atome im Festkörper, d.h. mit steigender Temperatur findet eine Ausdehnung des Werkstoffes statt [Sch90, Kin76, Tpr75].

Die Wärmedehnung wird in der Regel durch den mittleren Längenausdehnungskoeffizienten α bzw. den mittleren Volumenausdehnungskoeffizienten β [Sch77] beschrieben:

$$\alpha = \frac{1}{l_0} \cdot \frac{\Delta l}{\Delta T} \quad \text{oder} \quad \beta = \frac{1}{V_0} \cdot \frac{\Delta V}{\Delta T} \approx \frac{1}{l_0} \cdot \frac{3\Delta l}{\Delta T}$$

wobei Δl und ΔV die bei einer Temperaturänderung ΔT sich ergebenden Längen- bzw. Volumenänderungen, l_0 und u_0 Anfangslänge bzw. -volumen. Allgemein für isotrope Materialien gilt $\beta \approx 3\alpha$.

In dieser Arbeit wird der mittlere lineare thermische Ausdehnungskoeffizient α (TAK) verwendet.

Bei mehrphasigen Systemen kann man in erster Näherung von der linearen Mischungsregel ausgehen, die die Wärmedehnung bestimmt [Sed86]. Andere Gleichungen für die Berechnung der Wärmedehnung von mehrphasigen Verbundwerkstoffen sind von [Tur46, Ker56, Tpr75] vorgeschlagen worden.

In der Regel weisen Metalle aufgrund geringerer Bindungskräfte zwischen ihren Atomen im Vergleich zu keramischen Werkstoffen einen größeren TAK [Odn92] auf. Der TAK der Ni/YSZ-Anode ist durch den TAK von Ni ($16,6 - 16,9 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ [Mor97, Tpr75]) höher als der des YSZ-Elektrolyten ($10,6 - 11,1 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ [Tie98b, Tif90]). Der TAK des Cermets nimmt fast linear mit dem Ni-Gehalt zu [Maj86, Tif90]. Je kleiner

der Ni-Gehalt, desto besser ist die thermoelastische Anpassung des Cermets an den Elektrolyten. Der Ni-Gehalt ist daher ein Kompromiß zwischen thermischer Ausdehnung, elektrischer Leitfähigkeit und Elektrochemie.

Da es elektrische Leitfähigkeit der Anode erst mit mehr als 30 Vol.-% Ni ausreichend wird (s. 2.4.3), beträgt ihr Ni-Gehalt meistens zwischen 30 und 40 Vol.% [Mor97, Tif90]. Die Änderung des TAK in Abhängigkeit von der Porosität ist von untergeordneter Bedeutung [Tie97].

2.4.5. Festigkeit

Während die Festigkeit der Metalle und ihrer Legierungen wesentlich durch die Kristallplastizität bestimmt wird, läßt sich die Festigkeit von Keramiken aufgrund der starken kovalenten Bindung und das dadurch hervorgerufene Sprödbbruchverhalten wesentlich durch die Form und Größe der Gefügefehler beeinflussen. Ein prinzipieller Unterschied im Vergleich zu den Metallen besteht darin, daß Spannungskonzentrationen um Gefügefehler in der Keramikstruktur (Poren, Risse oder Einschlüsse) nicht durch plastische Verformung abgebaut werden können [Ric77, IIs94, Hor94]. Die Festigkeit spröder Werkstoffe wird gemäß Gl.2.4-8 nach dem Griffith-Kriterium bestimmt.

$$\sigma_f = \frac{K_{Ic}}{Y\sqrt{\alpha}} \quad \text{Gl. 2.4-8}$$

Hierbei gibt Y den sogenannten Geometriefaktor an, der die Form des Defektes und der verwendeten Probe berücksichtigt. Danach breitet sich ein Riß instabil aus, wenn bei konstanter Bruchzähigkeit K_{Ic} und Fehlergröße α die kritische Spannung σ_f überschritten wird. Die Bruchzähigkeit kann mit verschiedenen Methoden wie beispielsweise Härteeindruckrisse oder Single edged V-notch beam (SEVNB-) bzw. Compact tension (CT-) Test ermittelt werden.

Die Festigkeit keramischer Werkstoffe läßt sich zwar theoretisch durch eine Steigerung der Bruchzähigkeit verbessern, dies ist aber praktisch oftmals nur in engen Grenzen möglich. Daher stellt die Optimierung des Gefüges, mit dem Ziel der Minimierung der Defektgröße, eine sinnvolle Alternative für eine Verbesserung der Festigkeit dar.

Einige spezielle Keramiken weisen, ähnlich wie Metalle, eine limitierte Plastizität und damit sogenanntes R-Kurvenverhalten auf. In diesem Falle hängt K_{Ic} auch von der Rißlänge ab und die Festigkeit muß gesondert berechnet werden. Für die hier untersuchten Werkstoffe kann aber angenommen werden, daß kein R-Kurvenverhalten vorliegt. Bei den Substraten handelt es sich um poröse Werkstoffe. Daher muß vielmehr der Einfluß der Porosität auf die Festigkeit berücksichtigt werden. Einerseits wird die Bruchzähigkeit durch den abnehmenden Elastizitätsmodul verringert, andererseits ergeben sich durch Bildung von Porenkanäle größere Defekte. In der Literatur wurden verschiedene Ansätze gewählt, um den Einfluß der Porosität mathematisch zu beschreiben. Die verwendeten Ansätze benutzen meistens eine Gleichung der Form $\sigma_f = f(\sigma_f', P)$, mit $\sigma_f' =$ Festigkeit des dichten Materials und $P =$ Porosität.

Die Gleichungen von:

Ryshkewitch	$\sigma_f = \sigma_f' \exp(-bP)$	[Rys53]
Schiller	$\sigma_f = \sigma_f' \ln(bP)$	[Sch71]
Hasselmann	$\sigma_f = \sigma_f' (1-bP)$	[Ric77]
Balshin	$\sigma_f = \sigma_f' (1-P)^b$	[Ric77]

sind empirisch ermittelt worden, wobei b als Fitparameter zwischen 3 und 9 je nach Werkstoff betragen kann.

Aus den obigen Gleichungen wird deutlich, daß kein allgemeiner Zusammenhang zwischen Porosität und Festigkeit vorliegt, da auch andere Strukturparameter, wie z.B. die Porenform, einen wesentlichen Einfluß auf die Festigkeit ausüben.

Gegenüber Metallen weisen keramische Werkstoffe eine höhere Streuung der Festigkeiten auf (>10-15%). Dies ist auf die größere Streuung in der Defektpopulation zurückzuführen. Für die Beschreibung dieser Fehlerverteilung werden statistische Methoden, wie die weitverbreitete Weibull-Verteilungsfunktion verwendet.

Allgemein gilt für ein Metall-Keramik-Verbund, daß sich die Bruchzähigkeit mit steigendem Metallgehalt für gleiche Porositätswerte erhöht und damit auch die Festigkeit des Cermets [Hor94, Tif90].

2.5. Oxidation von Metallen

2.5.1. Oxidationsmodelle von Metallen

Aufgrund der großen Parameteranzahl (z.B. Temperatur, Sauerstoffpartialdruck, Oberflächenbearbeitung, usw.), die die Oxidationsgeschwindigkeit beeinflussen, ist eine einfache mathematische Gleichung nicht genug, um den Reaktionsmechanismus vollständig zu beschreiben. Man kann aber anhand der Reaktionsgeschwindigkeit die möglichen konkurrierenden Oxidationsmechanismen ermitteln [Kof88].

Die Oxidationsmodelle von Metallen sind die folgenden:

- Lineares Modell: $\frac{dx}{dt} = k \Leftrightarrow x = kt + c$, **Gl. 2.5-1**

wobei: x = Masse des gebildeten Oxides, k = Geschwindigkeitskonstante, t = Zeit, c = Konstante.

Gemäß dieses Modells bleibt die Oxidationsgeschwindigkeit konstant und unabhängig vom Metall- oder Sauerstoffangebot. Das System befindet sich in einem stationären Zustand. In diesem Modell kann der geschwindigkeitsbestimmende Schritt eine Reaktion sein, die auf einer Oberfläche oder an der Grenze zwischen zwei Phasen stattfindet, z.B. eine stationäre Reaktion, die von der Zufuhr (Adsorption) des Sauerstoffs auf der Oberfläche oder von der Diffusion des Sauerstoffs durch eine Schutzschicht mit konstanter Dicke kontrolliert ist [Kof88, Bir83].

- Parabolisches Modell: $\frac{dx}{dt} = \frac{k}{x} \Leftrightarrow x^2 = kt + c$ **Gl. 2.5-2**

Parabolische Oxidation bedeutet, daß der geschwindigkeitsbestimmende Schritt die Diffusion einer oder beider Reaktanden durch eine wachsende Oxidschutzschicht ist.

- Logarithmische Modelle:

1. Direkt logarithmisch: $x = k \cdot \log(t + t_0) + A$, (t_0 , A = Konstanten) **Gl. 2.5-3**

2. Reziprok logarithmisch: $\frac{1}{x} = A - k \cdot \log(t)$ **Gl. 2.5-4**

Wenn die Reaktionsgeschwindigkeit dem logarithmischen Modell folgt, ist es meistens schwierig festzustellen, welches der beiden Modelle die experimentellen Daten am besten nähert. Ein gemeinsames Merkmal sind die am Anfang hohen Geschwindigkeitsraten, die aber sehr schnell zu kleinen Werten abfallen. Viele

Theorien, die auf verschiedenen geschwindigkeitsbestimmenden Schritten basieren, wurden vorgeschlagen, beispielsweise der Transport von Elektronen und Ionen aufgrund eines elektrischen Feldes entlang oder quer zum Oxidfilm, die Bildung von Hohlräumen oder Chemisorption [Kof88].

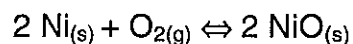
2.5.2. Kinetik und Mechanismen der Ni-Oxidation

Die Oxidation von massivem Ni folgt bei Temperaturen zwischen 500 und 1300°C dem parabolischen Modell [Moo52, Phi63, Eva56]. Geschwindigkeitsbestimmender Schritt ist die Diffusion von Ni-Kationen von der Grenzfläche Ni/NiO zur NiO/Gas Grenzfläche durch die gebildete NiO-Schicht. Bei Temperaturen oberhalb von 1000°C ist die Abhängigkeit der Konstante c (Gl. 2.5-1) von der Diffusion von Ni-Kationen der bestimmende Parameter, während bei Temperaturen <1000°C auch die Oberflächenpräparation oder die Kristalloberfläche, die dem Oxidationsmittel ausgesetzt ist, eine gewisse Rolle spielen.

Bei niedrigeren Temperaturen und Sauerstoffpartialdruck zwischen 0,02 - 0,1 MPa folgt die Ni-Oxidation dem logarithmischen Modell. Es gibt aber keinen allgemein annehmbaren Mechanismus, der diese Tendenz erklären kann [Lam96].

2.5.3. Thermodynamik der Ni- Oxidation, Abhängigkeit von $p(\text{O}_2)$ und T

Die Oxidation von Ni ist in der folgenden Gleichung dargestellt:



Für diese Reaktion gilt: $\Delta G = \Delta G^\circ - RT \ln(K_p)$, **Gl. 2.5-5**

wobei:

ΔG = frei Enthalpie-Differenz

ΔG° = frei Enthalpie-Differenz bei Normalbedingungen

R = allgemeine Gaskonstante

T = Temperatur

K_p = Gleichgewichtskonstante

$$K_p = \frac{1}{p(\text{O}_2)}$$
Gl. 2.5-6

mit $p(\text{O}_2)$ = Sauerstoffpartialdruck

Aus den beiden Gleichungen ergibt sich: $\ln p(\text{O}_2) = \frac{\Delta G - \Delta G^\circ}{RT}$ **Gl. 2.5-7**

Im Gleichgewicht ist $\Delta G=0$ und es gilt: $\ln p(\text{O}_2) = \frac{-\Delta G^\circ}{RT}$ **Gl. 2.5-8**

Die graphische Darstellung von Gl.2.5-8 bei Temperaturen zwischen 500 und 1000°C ist in Abb. 2.5-1 zu sehen. Die Gerade Ni-NiO teilt das Diagramm in zwei Bereiche. Oberhalb der Gerade ist NiO im thermodynamischen Gleichgewicht ($\Delta G_{(\text{Ni/NiO})} < 0$: Ni neigt zur Oxidation), während unterhalb dieser Gerade Ni im thermodynamischen Gleichgewicht ($\Delta G_{(\text{Ni/NiO})} > 0$: NiO neigt zur Reduktion) ist.

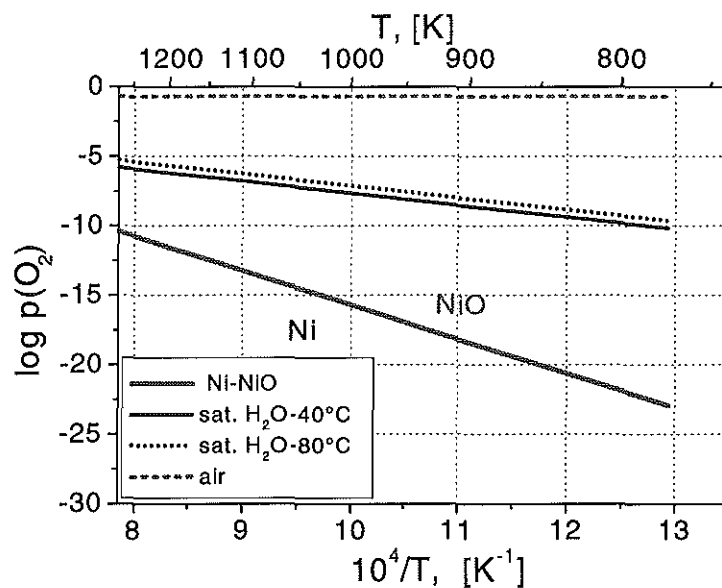
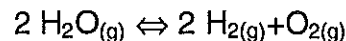


Abb. 2.5-1:
Sauerstoffpartialdruck in Abhängigkeit von der Temperatur für verschiedene thermodynamische Systeme, (sat. H₂O-40°C oder H₂O-80°C: Ar gesättigt mit H₂O bei 40 bzw. 80°C)

Entsprechend des Systems Ni/NiO, gilt für die Wasserdampfsplaltung:



wobei
$$e^{-\frac{\Delta G^\circ}{RT}} = K_p = \frac{p(\text{O}_2) \cdot p(\text{H}_2)^2}{p(\text{H}_2\text{O})^2}$$
 Gl. 2.5-9

Im diesem Fall und vorausgesetzt, daß keiner der Reaktionsprodukte verbraucht wird, gilt: $2 p(\text{O}_2) = p(\text{H}_2)$ und K_p wird:

$$K_p = \frac{4 \cdot p(\text{O}_2)^3}{p(\text{H}_2\text{O})^2}$$
 Gl. 2.5-10

Ein solches System ergibt sich mit der Sättigung eines inaktiven Gases, wie z.B. Ar oder N₂, das mit H₂O beladen wird. Konkret haben wir:



mit Gleichgewichtskonstante für die H₂O-Verdampfung:

$$K_p^w = p(\text{H}_2\text{O}) \quad \text{Gl. 2.5-12}$$

$$\text{Von Gl.2.5-10 und Gl.2.5-12 ergibt sich: } \ln p(\text{O}_2) = \frac{1}{3} \ln \left(\frac{K_p}{4} \right) + \frac{2}{3} \ln K_p^w \quad \text{Gl. 2.5-13}$$

In Gl.2.5-13 (thermodynamisches Gleichgewicht) wird K_p bei der Temperatur der Wasserdampfspaltung und K_p^w bei der Temperatur des Wasserbads berechnet.

In Abb. 2.5-1 ist die Gl.2.5-13 für Wasserbadtemperaturen von 40°C und 80°C und bei Reaktionstemperaturen (Spaltung von H₂O_(g)) von 500 bis 1000°C gezeichnet. Die Sättigungstemperatur (40 oder 80°C) verursacht keinen wesentlichen Unterschied im Sauerstoffpartialdruck. Beispielsweise ist bei 850°C der Sauerstoffpartialdruck für Ar gesättigt mit H₂O bei 80°C fünfmal größer als bei einer Sättigungstemperatur von 40°C. Dieser Unterschied ist sehr klein im Vergleich mit den zwölf Größenordnungen des Sauerstoffpartialdruckes zwischen den Gleichgewichten von Ni/NiO und Ar/H₂O (Sättigungstemperatur 80°C).

Thermodynamisch gesehen sollte sich das Oxidationsverhalten des Ni unwesentlich mit der H₂O-Sättigungstemperatur ändern. Von seiten der Kinetik ist aber der Konzentrationsunterschied des Oxidationsmittels (H₂O) sehr wichtig und kann zu unterschiedlichen Reaktionsgeschwindigkeiten führen.

3. EXPERIMENTELLER TEIL

3.1. Ausgangsmaterialien

3.1.1. Coat-Mix-Verfahren

Nickeloxidpulver

Bei den Untersuchungen dieser Arbeit wurden verschiedene kommerzielle Nickeloxidpulver für die Herstellung von Anodensubstraten verwendet. Die Pulvereigenschaften sind in Tabelle 3.1-1 zusammengefaßt. Das Nickeloxid von J.T.Baker (USA) ist das standardmäßig verwendete Pulver für die Herstellung von Anodensubstraten. Die Korngröße wurde durch Laserlichtstreuung[#] (Analysette 22, Fa. Fritsch), die Verunreinigungen mit Hilfe der ICP-MS^{*} und die BET-Oberfläche durch Adsorption von Stickstoff (Area-meter II, Fa. Ströhlein) bestimmt.

Anhand der Pulverfarbe läßt sich auf die thermische Behandlung bei der Herstellung schließen, da die Färbung von der Nichtstöchiometrie δ in der Formel $\text{Ni}_{1-\delta}\text{O}$ abhängig ist [Gme66]. Alle schwarzen Nickeloxide zeigten einen Sinterbeginn bei Temperaturen kleiner als 500°C, während mit zunehmendem Grünton ein späterer Sinterbeginn beobachtet wurde. Ein weiterer Indikator für die thermische Behandlung beim Herstellungsprozeß ist die große BET-Oberfläche der schwarzen Nickeloxidpulver.

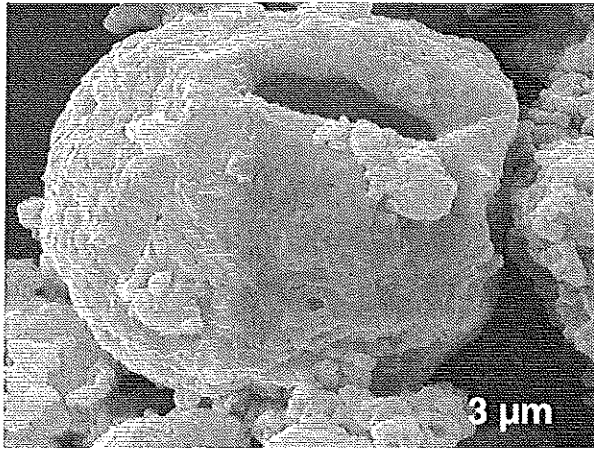
Tabelle 3.1-1: Nickeloxidpulver und ihre Eigenschaften

Quelle (Sortenname)	Abk.	Farbe	Korngröße d_{50} (µm)	BET (m ² /g)	Hauptverunreinigung (ppm)	Sinterbeginn (°C)
Pharmacie de France (SPR)	NiO-1	olivgrüngrau	6,69	1,54	Co/1448	735
Pharmacie de France (SPRM)	NiO-1A	braungrau	0,46	2,72	Co/824	740
Inco (Grade F)	NiO-2	anthrazit	0,59	55,65	Na/46	430
Inco (Grade A)	NiO-2A	schwarz	5,26	79,64	Cu/84	460
Novamet	NiO-3	dunkelgrün	7,57	0,23	Na/62	780
J.T.Baker	NiO-5	graugrün	0,76	4,34	Co/95	605
OMG (Nr.20)	NiO-7	schwarz	14,68	47,04	Na/208	350
Queenssand	NiO-8	olivgrün	5,64	0,35	Mn/425	1200

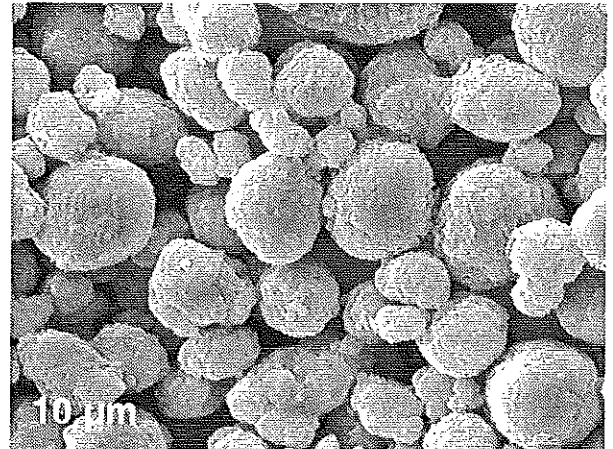
[#] Messung von Hr. H. Wesenmeyer (IWW3)

^{*} Untersuchung von Fr. Dr. U. Seeling, Fr. E. Lawin (ZCH)

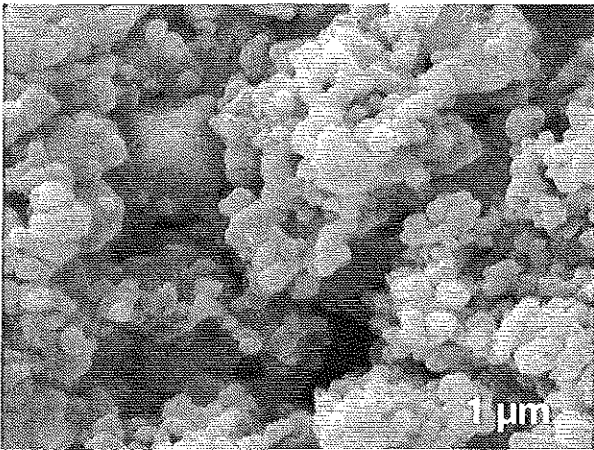
Die Pulvermorphologie wurde anhand von rasterelektronenmikroskopischen Aufnahmen untersucht (Abb. 3.1-1). NiO-1 besteht aus rauen Hohlkugeln, die aus kleinen Primärteilchen aufgebaut sind. Ähnlich sieht NiO-2A mit rauen und mikroporösen Kugeln und Ellipsoiden aus.



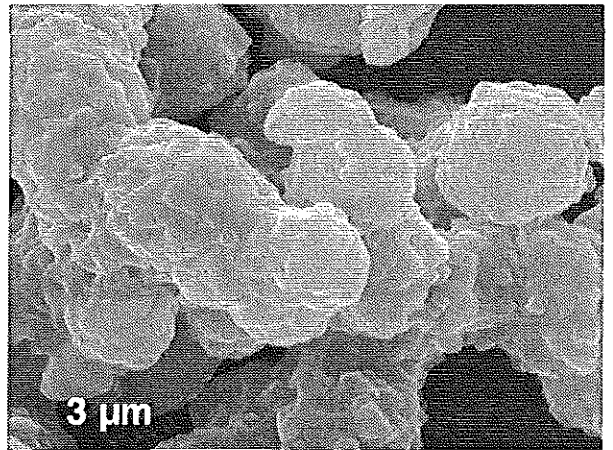
NiO-1



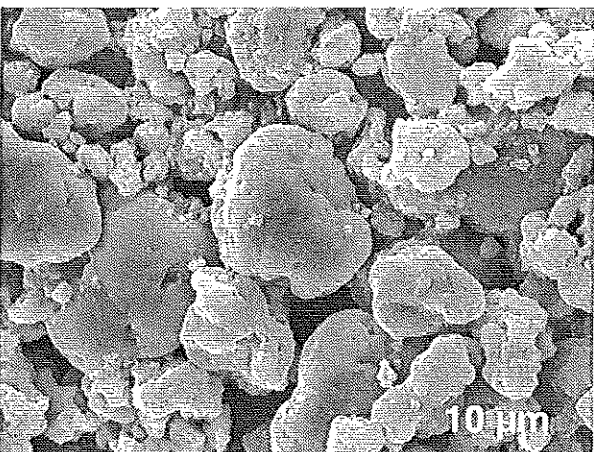
NiO-2A



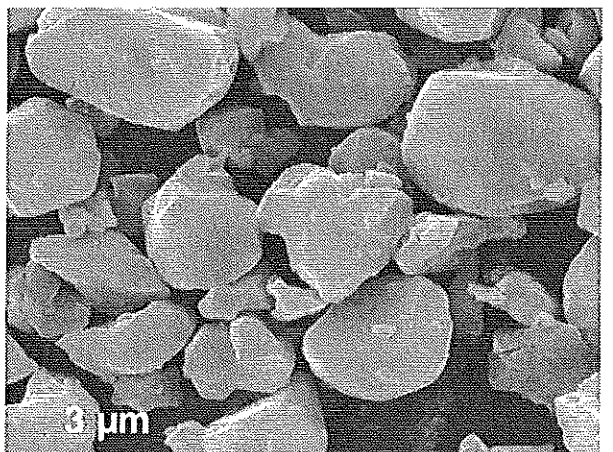
NiO-5 (Standard)



NiO-3



NiO-7



NiO-8

Abb. 3.1-1: REM-Aufnahmen von Nickeloxidpulvern

Beide Pulver sind wahrscheinlich durch Sprühverfahren hergestellt. Das Standardpulver NiO-5 und die Pulver NiO-1A und NiO-2 bestehen aus Agglomeraten von sub- μm -großen glatten Teilchen. Bei NiO-3 handelt es sich um langgestreckte Agglomerate glatter Primärkörner. NiO-7 besteht aus rauen spratzigen Körnern, die wesentlich größer als die der anderen Nickeloxide sind. Das Pulver NiO-8 zeichnet sich durch gut kristallisierte Körner mit glatten Bruchflächen aus.

Y₂O₃-stabilisiertes Zirkoniumoxidpulver (YSZ)

Es wurden zwei Sorten von 8 mol.-% Y₂O₃-stabilisiertem ZrO₂ der Firma Unitec Ceramics Ltd (UK) verwendet. Beide Pulver bestehen aus glatten kantigen Körnern mit einer Dichte von 5,9 g/cm³. Das feinere Pulver (FYT13.0-002H, Abk. U02) besteht aus Partikeln mit einer mittleren Größe von 0,65 μm und das gröbere (FYT13.0-005H, Abk. U05) aus Partikeln mit einer mittleren Größe von 1,5 μm . Die spezifische Oberfläche für das erste Pulver beträgt 7 m²/g und für das zweite 4 m²/g.

TiO₂- und Al₂O₃-Pulver

Alternativ zu den verhältnismäßig teuren YSZ-Pulvern wurden auch Al₂O₃ der Firma Martinswerk (Martoxid[®] CS-400/M) und TiO₂ der Firma Bayer (Bayertitan[®] PK 5594) mit Reinheiten von 99,8 % bzw. 99,7 % verwendet.

Binder

Ein Novolak-Harz der Firma Bakelite AG (0790K 01) wurde als Binder verwendet. Es handelt sich um ein Phenolformaldehydharz mit einem Schmelzbereich von 105 $\pm$ 5°C. Zur Härtung von Novolaken wird am häufigsten Hexamethylentetramin verwendet, das ab ca. 100°C mit dem Harz unter Abspaltung von Ammoniak und Bildung von Dimethylenamin- und Methylenbrücken reagiert. Der eingesetzte Binder enthielt keinen Härter, denn Hexamethylentetramin ist nicht in dem verwendeten Lösungsmittel (Ethanol) löslich, in dem das NiO- und YSZ-Pulver aufbereitet wird. Ein weiterer Grund ist, daß es die Aushärtung der Substrate beschleunigt und Probleme bei der Formgebung verursacht.

3.1.2. Foliengießen

Für die Herstellung von Anodensubstraten wurden zahlreiche NiO-YSZ-Schlickersysteme^{*} entwickelt. Als Rohstoffe wurden das Standard-Nickeloxidpulver von J.T.Baker und YSZ-Pulver U02 von Unitec verwendet. Zusätzlich wurde kalzi-

^{*} Fr. C. Lutz, Prof. A. Roosen, Universität Erlangen, Institut für Werkstoffwissenschaften

niertes YSZ-Pulver von der Firma Tosoh-Zirconia Ltd (Japan) eingesetzt. Tosoh-YSZ besteht aus nanokristallinen Primärteilchen mit einer Teilchengröße von ca. 0,4 μm , die in kugelförmigen Agglomeraten vorliegen. Diese Agglomerate haben einen mittleren Durchmesser von 50 μm und sind mittels Sprühtrocknung hergestellt (Abb. 3.1-2). Die spezifische Oberfläche beträgt 12,5 m^2/g .

Als Porenbildner wurden zwei Graphitpulver (EG31, V1039) der Firma SGL Carbon AG (D) mit einem d_{50} -Wert von 7 bzw. 11 μm und einer spezifischen Oberfläche von 11,6 m^2/g bzw. 7,2 m^2/g verwendet. Als Dispergiermittel wurde Hypermer (ICI Surfactants) im Lösemittelsystem Ethanol/Toluol eingesetzt. Polyvinylbutyral (PVB) und Benzylbutylphthalat wurden als Binder bzw. Plastifizierer verwendet [Lut98].

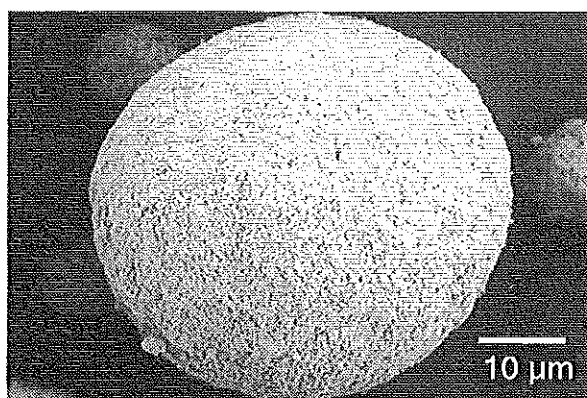


Abb. 3.1-2: REM-Aufnahme von sprühtrocknetem YSZ-Agglomerat der Firma Tosoh

3.1.3. Anodenschichten

Als Ausgangspulver für alle Beschichtungsverfahren wurde das NiO-Pulver von J.T. Baker und das YSZ-Pulver von Tosoh verwendet. Zusätzlich wurde ein über Sol-Gel-Verfahren hergestelltes Pulver verwendet [Kon97]. Es handelt sich um ein (Zr-Y-Ni)-Xerogel, das aus Zirkonylpropanolat, Yttriumnitrat und Nickelacetat hergestellt worden ist. Das Zirkonylpropanolat wurde in Essigsäure gelöst und alkoholische Lösungen von Yttriumnitrat und Nickelacetat hinzugefügt. Die Lösung wurde dann langsam bei 60°C unter Rühren peptisiert, bei 120°C getrocknet und dann bei 850°C kalziniert.

Beim VSG-Verfahren wurde Polyethylenimin (PEI) der Firma Aldrich (Nr. 18, 197-8) als Dispergiermittel und Ethanol als Lösungsmittel verwendet [För97].

Beim Siebdruckverfahren wurde als Binder Ethylcellulose (EC) der Firma Sigma Chemical Company (Nr. E-8003) oder PVB benutzt und als Lösungsmittel Terpeneol (Thinner 8250) der Firma DuPont [Nao97b]. Beim Naßpulverspritzen (NPS) wurde PEI als Dispergiermittel und Ethanol als Lösungsmittel verwendet [Wil97].

3.2. Herstellung von Anodensubstraten

3.2.1. Coat-Mix-Verfahren

3.2.1.1. Standardsubstrat

Für die Herstellung von Standardsubstraten (Abk. CM5) wird das NiO und das YSZ gemischt und mit Binder beschichtet (s. § 2.3.2). Die entstandene Pulvermischung besteht aus Agglomeraten, die nach dem Sieben $\leq 80 \mu\text{m}$ groß sind. Dieses Agglomeratpulver wird für die Formgebung (uniaxiales Pressen) von Standardsubstraten verwendet, die in Matrizen bei ca. 1 MPa Druck und einer Temperatur von 120°C erfolgt. Die Preßkörper werden in Luft bei 1285°C für 3 Stunden (Aufheizprogramm: $0,3 \text{ K/min}$ bis $900^\circ\text{C}/1\text{h}$, 1K/min bis 1285°C) vorgesintert und anschließend in einem separaten Brennprozeß bei 1400°C für 5 Stunden (Aufheizrate: 3K/min) endgesintert.

Es wurden runde und quadratische Proben hergestellt, die nach dem Sintern einen Durchmesser von 20 mm bzw. eine Fläche von 50×50 oder $100 \times 100 \text{ mm}^2$ aufwiesen. Die Dicke aller Substrate war $\sim 1,5 \text{ mm}$. Der Massenanteil an NiO in allen Substraten beträgt 56 %. Dies entspricht einem Volumenanteil von 40% Ni in den reduzierten Substraten, bezogen auf das Feststoffvolumen.

Um die elektrischen Eigenschaften der Cermets zu untersuchen, wurden die endgesinterten runden und einige quadratische NiO/YSZ-Substrate reduziert. Die Reduktion des NiO zu Ni fand in einem Rohrofen bei 900°C in $\text{Ar}/4\%\text{H}_2$ -Atmosphäre statt.

3.2.1.2. Variation des YSZ-Pulvers

Um die Rolle der Ausgangsmaterialien auf die Eigenschaften und Mikrostruktur zu untersuchen, wurden zwei unterschiedliche Pulvermischungen auf NiO/YSZ-Basis mittels Coat-Mix hergestellt, wobei die CM5-Zusammensetzung beibehalten wurde. Bei der ersten Pulvermischung (Abk. DS42) wurde das U02 Pulver und bei der zweiten (Abk. DS45) das U05 Pulver verwendet (s. § 3.1.1).

Nach der Binderbeschichtung wurden beide Pulver mittels Siebanalyse auf ihre Korngrößenverteilung analysiert und in 5 Fraktionen klassiert: 1) $80\text{-}56 \mu\text{m}$ (Abk. DS42/1 bzw. DS45/1), 2) $56\text{-}50 \mu\text{m}$ (DS42/2 bzw. DS45/2), 3) $50\text{-}40 \mu\text{m}$, (DS42/3 bzw. DS45/3), 4) $40\text{-}36 \mu\text{m}$ (DS42/4 bzw. DS45/4) und 5) $36\text{-}25 \mu\text{m}$ (DS42/5 bzw. DS45/5).

Von allen fünf Siebfraktionen wurden Substrate auf dieselbe Art und Weise wie die Standardsubstrate geformt, gesintert und schließlich reduziert. Im folgenden werden die Substrate den Namen des entsprechend verwendeten Pulvers tragen (z. B. DS42/1: Substrat aus der Klasse mit 80-56 μm YSZ(UO2)/NiO).

3.2.1.3. Variation des NiO-Pulvers

Um die Materialkosten für die Herstellung des Anodensubstrates zu reduzieren sind verschiedene NiO-Pulver (s. § 3.1.1) untersucht worden. Mit dem Coat-Mix Verfahren wurden Substrate mit einem Durchmesser von ca. 20 mm und eine Dicke von ca. 1,5 mm (nach dem Sintern) mit derselben Zusammensetzung wie das Standardsubstrat hergestellt. Die Reduktion der Substrate wurde ebenfalls in Ar/4%H₂ bei 900°C durchgeführt. Im folgenden werden diesen Substraten die Namen der entsprechenden verwendeten NiO-Pulver zugeordnet (z.B. NiO-1 Pulver entspricht CM1).

3.2.1.4. Substitution von YSZ durch TiO₂ oder Al₂O₃

Ein weiterer Versuch die Materialkosten bei der Herstellung von Anodensubstraten zu reduzieren, war die Verwendung von günstigeren Oxiden wie TiO₂ und Al₂O₃ statt YSZ. Diese Oxide sind nicht nur kostengünstiger, sie weisen auch einen kleineren thermischen Ausdehnungskoeffizienten (TAK) als YSZ auf. Es ist deshalb möglich den TAK des Substrates denjenigen der anderen Komponenten anzupassen [Tie98]. Ein äquimolarer Anteil von NiO und Al₂O₃ (oder TiO₂) wurde bei 1200°C kalziniert, um die binäre Oxide NiAl₂O₄ (oder NiTiO₃) zu bilden. Das Reaktionsprodukt wurde dann gemahlen. Zu dem fein gemahlenen Pulver wurde ein entsprechender Anteil von NiO hinzugefügt, um genau das Verhältnis von NiO/NiAl₂O₄ (bzw. NiO/NiTiO₃) einzustellen, das für den thermischen Ausdehnungskoeffizienten der YSZ-Elektrolyt-Schicht notwendig war. Die Pulvermischung wurde mittels Coat-Mix mit Binder beschichtet und danach in runden Matrizen (Ø27 mm) geformt.

Die NiO/NiTiO₃ Proben wurden bei 1200, 1300 und 1400°C in Luft gesintert und anschließend bei 900°C in Ar/4%H₂ reduziert. Die NiO/NiAl₂O₄ Proben wurden bei 1300 und 1400°C gesintert und bei 1100°C reduziert. Da der Spinell NiAl₂O₄ stabiler in reduzierender Atmosphäre als NiTiO₃ ist, mußte für die vollständige Reduktion der NiO/NiAl₂O₄ Proben eine höhere Temperatur als die standardmäßigen 900°C gewählt werden [Tie98]. Die reduzierten Proben enthielten 40 Vol.-% Ni und 60% TiO₂ (bzw. Al₂O₃) sowie 60Vol.-% Ni und 40% Al₂O₃.

3.2.1.5. Verwendung von sprühgetrocknetem Pulver

Es wurde untersucht, ob mit einem weitverbreiteten Verfahren wie dem Sprühtrocknen, ähnliche NiO/YSZ-Agglomerate erzeugt werden können, wie sie durch das Coat-Mix-Verfahren hergestellt werden. Für diesen Zweck wurde eine Suspension, die der Standard-Herstellung entsprach, versprüht*.

Als Sprühprodukte wurden folgende erhalten:

- 1) SP1: Sprühgranulat - fein,
- 2) SP2: Sprühgranulat- grob

Die Pulverherstellung wurde bedingt durch wiederholte Düsenverstopfungen (evtl. inhomogen verteiltes Harz, nicht vollständig redispergiertes Sediment setzte die Düse zu) abgebrochen. Abgesehen von diesen Düsenverstopfungen war die Zerstäubung ohne Probleme möglich.

Aus diesem Pulver wurden verschiedene Anodensubstrate, sowohl Pellets ($\varnothing$ 20mm) als auch 50x50 mm² Platten (Dimensionen nach dem Sintern), hergestellt.

3.2.2. Foliengießen

Mit den in § 3.1.2. beschriebenen Ausgangsmaterialien wurden verschiedene Schlicker hergestellt#. Für die Einstellung der Porosität sind kalziniertes YSZ-Pulver und Graphit in verschiedenen Kombinationen im Schlicker eingesetzt worden. In der Tabelle 3.2-1 sind die hergestellten Schlickersysteme (Bezeichnung entspricht auch den hergestellten Substraten) zusammengefaßt.

Tabelle 3.2-1: Massenanteil an kalziniertem YSZ-Pulver und Graphit im Schlicker

Schlickerbezeichnung und Vergleichsprobe	Kalziniertes YSZ-Pulverzusatz	Graphit	
	%Masse	% Masse	Art
FG16	-	5,3	EG31
FG17	-	3,9	V1039
FG18	8,0	5,3	EG31
FG19, FG19G	8,0	3,9	V1039
FG21	10,7	2,8	EG31
FG22	10,7	2,0	V1039

* Dr. Nebelung, Fraunhofer-Institut Dresden (IKTS)

Fr. C. Lutz, Universität Erlangen, Institut für Werkstoffwissenschaften

Die Schlicker wurden entgast und nach dem Doktor-Blade Verfahren auf einer Foliengießanlage mit bewegtem Folienträger gegossen und getrocknet. Die Grünfolien wurden zugeschnitten und laminiert [Lut98]. Die Foliensubstrate sind schließlich mit demselben Sinterprogramm wie für die Coat-Mix Standardsubstrate bis 1400°C in Luft gesintert und anschließend bei 900°C in Ar/4%H₂ reduziert worden. Die gesinterten runden Proben haben einen Durchmesser von ca. 20 mm und die quadratischen Proben eine Fläche von 50x50 mm². Die Dicke der Foliensubstrate beträgt 0,7-1,2 mm.

FG19G hat die gleiche Zusammensetzung wie FG19, aber durch eine längere Mahldauer und ein Absieben von größeren Agglomeraten vor dem Gießen sollte die Folienqualität verbessert werden.

3.3. Herstellung von Anodenschichten

Fünf Pasten wurden mit den im Kapitel 3.1.3. erwähnten Ausgangsmaterialien für die Herstellung von siebgedruckten Anoden vorbereitet. Ihre Zusammensetzung ist in der Tabelle 3.3-1 wiedergegeben. Von den Pasten wurden Anodenstreifen in einer Größe von 4 x 0,5 cm auf YSZ- Foliensubstrate gedruckt und bei 1500°C/ 4h in Luft gesintert [Nao97b].

Die Anoden durch NPS wurden aus einer Feststoffmischung von 56% NiO und 44% YSZ hergestellt. Die Suspension aus Feststoff, Lösungsmittel und Dispergiermittel wurde auf YSZ-Foliensubstrate gesprüht. Die Proben wurden schließlich getrocknet und bei 1300°C in Luft gesintert [Wil97]. Die siebgedruckten und die NPS Proben wurden für Alterungsexperimente von Anoden verwendet (s. § 3.6.1).

Mit dem VSG-Verfahren wurden ca. 5 µm dicke Anodenschichten auf vorgesinterten NiO/YSZ-Standardsubstraten aufgebracht. Das Sintern der Schicht und des Substrates erfolgte bei 1400°C in Luft. Es wurden Alterungsuntersuchungen der Anodenschicht und des Substrates an betriebenen Zellen durchgeführt (s. § 3.6.2).

Tabelle 3.3-1: Zusammensetzung der verwendeten Siebdruckpasten (*bei 1300-1600°C vorgesinterte Pulvermenge, #nach der Reduktion)

Probe (Abk.)	NiO (Gew.-%)	Xerogel (Gew.-%)	YSZ (Gew.-%)	Binder (Gew.-%)	#Ni-Anteil (Vol.-%)
SD1	57,0	-	38,0*	5	45
SD2	17,0	19,1+59,2*	-	4,8	48
SD3	18,4*	64,6*	15,1	1,9	40
SD4	58,5	-	7,8+31,2*	2,4	45
SD5	62,5	-	32,2*	5,3	50

3.4. Bestimmung der Werkstoffeigenschaften

3.4.1. Gasdurchlässigkeit

Die Gasdurchlässigkeit (Permeabilität) von Anodensubstraten wurde mit dem Durchlässigkeits-Prüfapparat Typ PDU der Firma Georg Fischer (Schweiz) bestimmt. Hierzu wurden runde Proben ($\varnothing$ 20-25 mm) auf einem Probenhalter aufgelegt und rundherum mit einem Schrumpfschlauch abgedichtet (s. Abb. 3.4-1).

Die Gasdurchlässigkeitsmessungen wurde nach DIN-EN 993 [DIN95] durchgeführt. Gemessen wurde die Zeit, die 1000 cm³ Luft bei Raumtemperatur und bei einer Druckdifferenz von 980 Pa brauchen, um eine Probe mit einer bestimmten Fläche und Dicke zu durchströmen. Jede Probe wurde mindestens dreimal abgedichtet und gemessen. Die Gasdurchlässigkeit μ berechnet sich dann aus der Gl. 2.4-3 (§ 2.4.2).

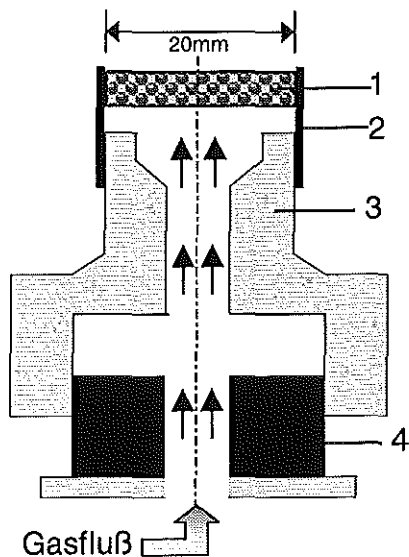


Abb. 3.4-1: Schematische Darstellung der Probenbefestigung am Halter der Durchlässigkeitsapparatur.

- 1: Probe
- 2: Schrumpfschlauch
- 3: Probenhalter
- 4: Gummistopfen

3.4.2. Quecksilberporosimetrie

Die Quecksilberporosimetrie ist das am häufigsten verwendete indirekte Meßverfahren für die Bestimmung der offenen Porosität und der Porengrößenverteilung von Werkstoffen [Bon96, Ger89, Bra81]. Dieses Verfahren wird bei allen Werkstoffen, die keine Verbindung mit Quecksilber bilden, angewendet.

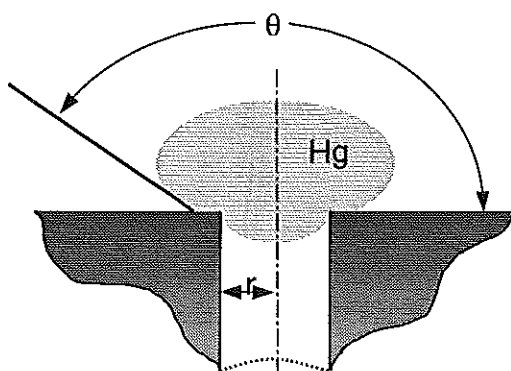
Bei der Quecksilberporosimetrie wird nach dem Prinzip der druckabhängigen Quecksilberintrusion/-extrusion mit handelsüblichen Geräten die Porosität im Radienbereich von 0,002 bis 100 μ m erfaßt. Die Kennwerte werden in Abhängigkeit von gängigen Porenmodellen ermittelt. Aussagen zur realen Porenform können nicht gemacht werden [Bai81, Lan84].

Dem Meßprinzip liegt die Washburn-Gleichung [Was21] zugrunde (Gl. 3.4-1). Zu jedem Porenradius kann ein bestimmter Druck angegeben werden, der aufgebracht werden muß, um das Quecksilber in die Pore hineinzupressen (Abb. 3.4-2).

Durch eine stufenweise Druckerhöhung erlaubt das aufgenommene Quecksilbervolumen die Berechnung einer Porenradienverteilung. Verfahrensbedingt wird nicht der wirkliche Porenradius, sondern der Eintrittsradius bestimmt. Eine wirklichkeitsnahe Porenverteilung kann abgeleitet werden, wenn sich an große Poren unmittelbar kleine Poren anschließen. In dem Fall von großen Poren mit kleinen Eintrittsöffnungen („ink bottle pores“, s. § 2.4.1) würden die Porenverteilungen einen zu hohen Anteil an kleinen Poren aufweisen. Es ist deswegen sinnvoll die Meßergebnisse der Quecksilberporosimetrie mit den Ergebnissen von anderen Verfahren zu vergleichen und kombinieren, um eine wirklichkeitsnahe Porengrößenverteilung zu erstellen.

Mit der Quecksilberporosimetrie wurden die offene Porosität und die Porengrößenverteilung von Anodensubstraten bestimmt. Das Verfahren konnte sowohl bei gesinterten NiO/YSZ Substraten als auch bei reduzierten Ni/YSZ Cermets angewendet werden. Hg reagiert nicht mit den vorhandenen Oxiden und mit Ni [Gme60].

Es wurde ein Porosimeter der Firma Fisons Instruments, Typ Pascal 140/440, benutzt. Die Auflösung des Geräts bei der Messung des eingedrungenen Hg in der Probe beträgt ca. 1 mm³. Das Gerät erreichte einen Maximaldruck von 4000 bar. Damit können Poren bis zu einem Radius von 0,0019 µm mit Hg gefüllt werden. Für die Berechnung der Porenverteilung wurde das meist verwendete zylindrische Modell ausgewählt [Was21]. Der Kontaktwinkel von Hg (141,3°) und die Oberflächenspannung (480 mN/m) wurden der Literatur entnommen [Orr59, Bra81].



$$P = \frac{2 \cdot \gamma_{\text{Hg}} \cdot \cos\theta}{r}$$

Gl. 3.4-1

γ_{Hg} = Oberflächenspannung von Hg

P = Druck

θ = Kontaktwinkel

r = Porenradius

Abb. 3.4-2: Quecksilber in Kontakt mit einem porösen Werkstoff und Washburn-Gleichung

3.4.3. Gefügecharakterisierung

3.4.3.1. Licht- und Rasterelektronenmikroskopie

Zur Charakterisierung der Gefügestruktur der verschiedenen Anodensubstrate und Anodenschichten wurden keramographische Schliffe angefertigt. Die Präparation von scharfen und kontrastreichen Schliffen war besonders wichtig, denn die Schliffbilder wurden nicht nur für eine qualitative Beurteilung der Mikrostruktur, sondern auch für die quantitative Erfassung von Kennwerten, wie Phasenanteil und -verteilung herangezogen.

Da beim Schleifen und Polieren die Porenränder beschädigt werden können, was zur einen fehlerhaften Interpretation der Porosität geführt hätte, wurden die Proben mit einer Einbettmasse (Epoxid-Harz: Araldit von Ciba-Geigy) vakuumimprägniert. Nach dem Einbetten und dem Aushärten des Harzes wurde die Probe geschliffen und feinpoliert. Für das Schleifen mit SiC-Papier wurde Wasser als Kühlmittel benutzt. Das Polieren erfolgte mit Master-Tex-Tüchern, Diamant-Suspensionen (50% Mastermet™-50% Diamantpaste) der Größe 6, 3 und 1 µm und Mastermet (Firma Bühler) als Schmiermittel. Jede Probe wurde einzeln in Minimet-Poliergeräten von Bühler poliert.

Eine quantitative Gefügeanalyse der entstandenen Schliffbilder kann zu ungenauen Kennwerten führen, wenn kein ausreichender Unterschied zwischen den Grauwerten der verschiedenen Phasen (s. § 3.4.3.2) vorliegt [Mog95]. Ni reflektiert stark und setzt den Kontrastunterschied zwischen YSZ und Poren herab. Es wurde daher versucht, eine dünne Interferenzschicht auf der polierten Anodenfläche aufzubringen. Das beste Ergebnis wurde mit der Abscheidung einer sehr dünnen Eisenoxidschicht auf dem Querschliff erhalten. Die Abscheidezeit ist sehr wichtig, denn bei mehr als 2 Minuten bildet sich eine zu dicke Interferenzschicht. In diesem Fall verschlechtert sich der Kontrast zwischen Ni und YSZ (ähnliche Helligkeit) und man kann die zwei Phasen nicht eindeutig in ihren Grautönen unterscheiden.

Um die Morphologie der Substrate dreidimensional zu untersuchen, wurde die Rasterelektronenmikroskopie (REM) sowohl bei unpolierten Probenbruchstücken als auch bei Querschliffen eingesetzt. Die Proben wurden zur Vermeidung von Aufladungseffekten mit Kohlenstoff bedampft.

3.4.3.2. Quantitative Gefügeanalyse

Allgemeines

Für die quantitative Gefügebeschreibung sind Hilfsmittel erforderlich, da die menschliche Wahrnehmung zwar leicht Unterschiede zwischen zwei ähnliche Bildern erfaßt, aber nicht in der Lage ist, diese Unterschiede zu quantifizieren. Mit der quantitativen Gefügeanalyse (oder Bildanalyse) ist es möglich, aus Bildern quantitative Daten zu erhalten [Exn86]. Diese Daten liegen in der Regel in Form von Datenbankdateien vor. Eine Datenbankdatei ist eine Folge von Datensätzen, die die Meßwerte der zuvor definierten Meßparameter enthalten. Die Meßwerte werden aus dem Bild und seinen Bestandteilen gewonnen.

Die Meßparameter sind in zwei Kategorien eingeteilt: 1) feldspezifische Parameter, wobei aus einem gegebenen Bild nur ein Satz von Meßwerten gewonnen werden kann (z.B. Anteil einer Phase) und 2) objektspezifische Parameter, wobei jedes Objekt einen Satz von Meßwerten erzeugt (z.B. Durchmesser von Objekten) [Pra91].

Die Lösung eines Bildanalyseproblems besteht aus den folgenden Schritten:

1. Bildgewinnung: Um Bilder analysieren zu können, müssen diese zuerst digitalisiert werden. Ein Digitalbild entsteht aus einer rechteckigen Matrix von Bildpunkten, den sogenannten Pixeln. Die Pixel werden als Zahlen im Bereich von 0 bis 255 (Grauwerte) dargestellt, wobei 0 für schwarz und 255 für weiß steht. Die Bilder werden mit Hilfe einer hochauflösenden Kamera erstellt. In dieser Arbeit wurde das Bildanalyzesystem der Firma Kontron Electronics GmbH (KS-400) verwendet. Für die Bildgewinnung von Querschliffen wurde ein Mikroskop der Firma Zeiss (Axiomat) und für die Digitalisierung der Bilder eine hochauflösende Kamera (Siemens K300) verwendet.
2. Graubildverarbeitung: Die Bilder können mit einer Reihe von Bildverarbeitungsfunktionen verbessert werden (z.B. Verwendung von Filtern).
3. Segmentierung: Objekte oder Phasen können auf Basis ihrer Grauwerte detektiert und von ihrer Umgebung getrennt werden. Man definiert einen (sinnvollen) Schwellwert und so wird aus einem Grauwertbild ein Binärbild erzeugt. Ein Binärbild enthält nur zwei Grauwerte, 0 und 255, und definiert die Objekte oder Phasen, die ausgewertet werden sollen.

4. Binärbildverarbeitung: Das Ergebnis der Segmentierung kann mit der Binärbildverarbeitung verbessert werden. Dies sind zum Beispiel arithmetische Operationen, wie das Füllen von Löchern oder das Filtern auf Basis der Größe.
5. Messung: Feldspezifische oder objektspezifische Parameter werden gemessen. Es wurden verschiedenen „Makros“ – eine Abfolge von Auswertebefehlen und Funktionen – erzeugt. Diese Makros wurden für die folgenden Aufgaben eingesetzt:
 - I. Bestimmung der Phasenanteile und -verteilungen in Ni/YSZ Substraten, die durch Coat-Mix (Pressen) oder Foliengießen hergestellt worden sind.
 - II. Bestimmung der Gefügeänderung der Anodensubstrate nach Alterungsexperimenten (s. § 3.6)
 - III. Bestimmung der Dicke von verschiedenen Ni/YSZ Anodenschichten.
 - IV. Bestimmung der Phasenanteile und -verteilungen in Ni/YSZ Anodenschichten.
 - V. Bestimmung der Gefügeänderung von Ni/YSZ Anodenschichten nach Alterungsexperimenten.
6. Auswertung der Meßergebnisse.

Vorgangsbeschreibung und Parameterauswahl

In Abb. 3.4-3 ist eine Querschliffaufnahme von einem Ni/YSZ Substrat (oben links) zu sehen. Ni-Teilchen erscheinen weiß, YSZ grau und Poren schwarz. Die drei weiteren Bildern zeigen die Phasen des Cermets segmentiert und als Binärbilder dargestellt. Das Grauwert-Histogramm des Ni/YSZ Querschliffbildes (Abb. 3.4-4) zeigt deutlich, daß mit der Eisenoxid-Beschichtung der Querschliffoberfläche eine optimale Trennung der Grauwerte der Phasen erreicht wurde.

Für die Aufgaben I, II, IV und V wurden die in der Tabelle 3.4-1 beschriebenen Parameter ermittelt. Bei der Bestimmung der Ni-, YSZ- und Porengrößenverteilung ergaben sich Probleme in der Messung von DCIRCLE der Poren und YSZ. Beide Phasen sind als ein Netzwerk in Abb. 3.4-3 zu erkennen, während Ni als einzelne Partikel detektierbar sind. Um einen direkten Vergleich des Ni und den anderen zwei Phasen zu ermöglichen, wurden die Parameter FERETX und FERETY eingesetzt. Das Binärbild wird auf diese Weise mit Linien überlagert und die detektierte Phase wird entsprechend von parallelen Linien durchzogen (Abb. 3.4-5).

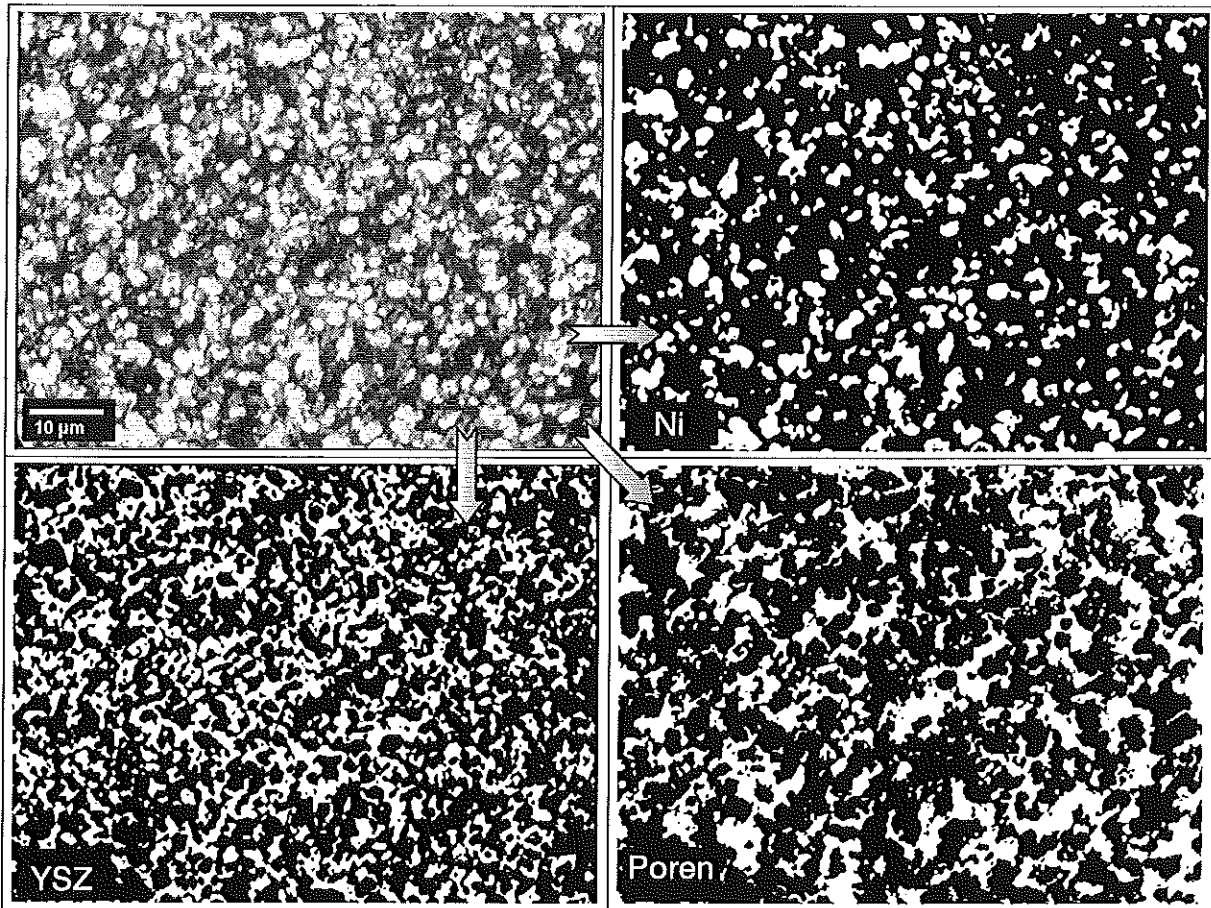


Abb. 3.4-3: Querschliff eines Cermets (oben links, weiß: Ni, grau: YSZ, schwarz: Poren) und Separierung in die einzelnen Phasen, die weiß in den Binärbildern erscheinen

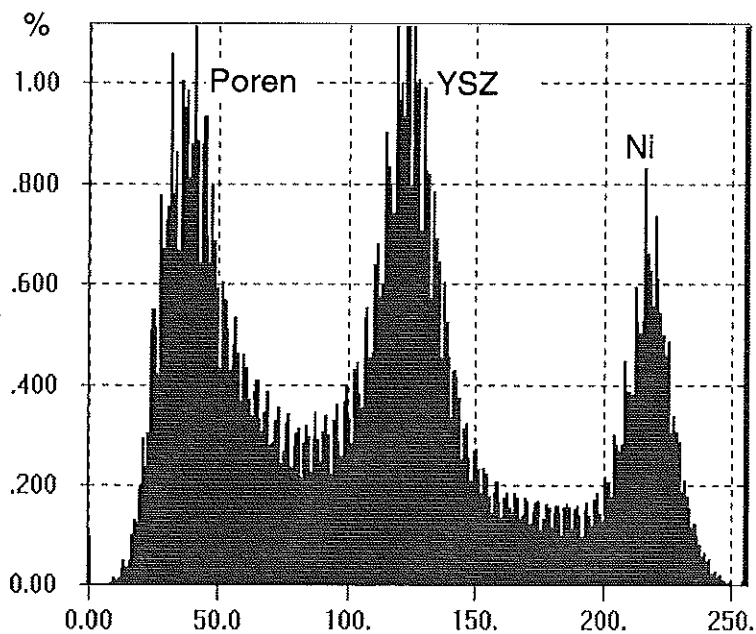


Abb. 3.4-4: Grauwert-Histogramm eines Ni/YSZ-Querschliffs. Ni, YSZ und Poren sind gut getrennt und können segmentiert werden (Grauwert 0 = schwarz, Grauwert 255 = weiß)

Tabelle 3.4-1: Gemessene feldspezifische und objektspezifische Parameter

Feldspezifische Parameter					
FLDCOUNT			Anzahl gemessener Objekte		
FLDAREA			Fläche aller Objekte (in einem Meßrahmen)		
FRAMEAREA			Fläche des Meßrahmens		
FLDAREAP			Gesamtfläche aller Objekte, relativ zu der Fläche des Meßrahmens		
Objektspezifische Parameter					
					
AREA	PERIMETER	GRAVITY	DCIRCLE $[2 (AREA/\pi)^{1/2}]$	FCIRCLE $[4\pi (AREA/PERIMETER^2)]$	FERETX FERETY
Fläche der Region	Umfang der Region	Geometrischer Schwerpunkt der Region	Durchmesser des flächengleichen Kreises	Formfaktor der Region 0: gestreckte Objekte 1: kreisförmige Objekte	Schnittlänge (intercept) in x- und y-Richtung

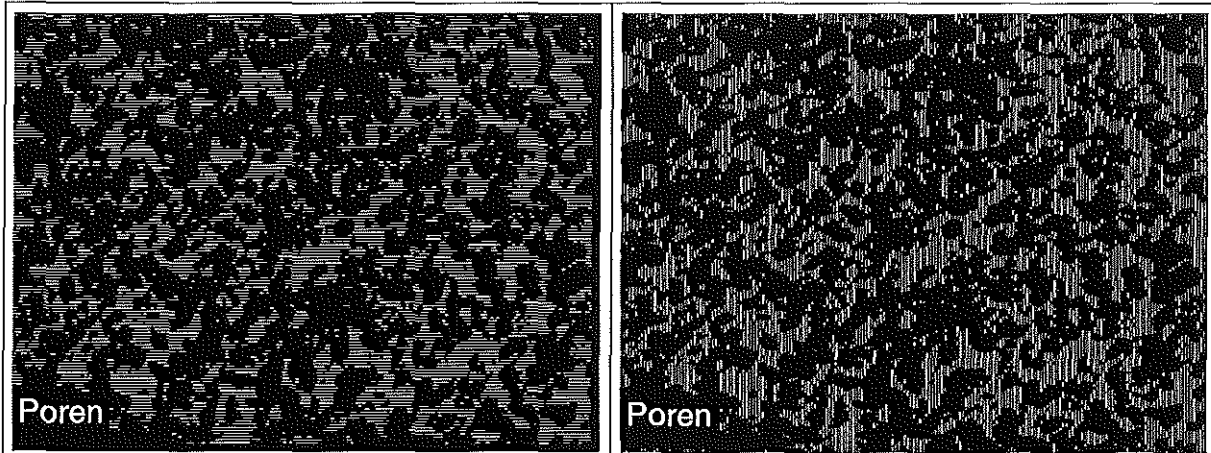


Abb. 3.4-5: FERETX (links) und FERETY (rechts) Parameter für die Poren (s. Abb. 3.4-3 unten rechts)

Für die statistische Absicherung der Meßwerte wurden mehr als 3000 Partikel bei Anodensubstraten (Parameter: DCIRCLE), oder 32000 Schnittsehnern (Parameter: FERETX,Y) erfaßt. Bei den Anodenschichten wurden ca. 600 Partikel oder ca. 4000 Schnittsehnern gemessen.

Für die Bestimmung der Phasenanteile wurden 6 bis 10 verschiedene Bereiche je Probe ausgewertet. Gemessen wurden Partikel größer als 0,35 µm, denn die optische Auflösung beträgt 250 nm. Die im Querschliff bestimmte mittlere Größe von Ni, YSZ und Poren sind mit einem Korrekturfaktor zu multiplizieren, da die Partikel meistens nicht im maximalen Durchmesser angeschnitten sind. Dieser Faktor wurde der Literatur entnommen und beträgt 1,5 für kugelförmige bzw. 1,2 für gestreckte Partikel [Men69].

Bei der Berechnung der effektiven elektrischen Leitfähigkeit von Anodenschichten wird ihre Dicke benötigt. Es gelang jedoch nicht die Schichtdicken mit dem Profilometer Dektak II der Firma Sloan, bei dem eine Diamantspitze die Oberfläche der Schicht abtastet, befriedigend zu vermessen. Der Grund war die Unebenheit der verwendeten YSZ-Substrate, auf denen die Anodenschichten aufgebracht wurden. Eine Lösung dieses Problems war die Bestimmung der Dicke mit der quantitativen Bildanalyse. Querschliffbilder von solchen Anodenschichten wurden „on-line“ mit der Kamera digitalisiert und mit einer Auswerteroutine ihre Dicke bestimmt. In Abb. 3.4-6 sind die wichtigen Schritte dieser Routine beispielhaft dargestellt.

Zuerst wird ein Querschliffbereich gespeichert und bearbeitet. Es folgt die Bestimmung des Feststoffes und danach die Füllung der Poren und die Bearbeitung („Filtering“) der Schichtoberfläche. Auf diese diskriminierte Schichtfläche werden ca. 150 Linien mit einem Abstand von 5 Bildpunkten gelegt, was bei der verwendeten Vergrößerung einem Linienabstand von $0,78 \mu\text{m}$ entsprechen. Ein Bildbereich ist 768 Bildpunkte groß, oder $120 \mu\text{m}$. Die Linienlänge von einem ausgewählten Bereich wird gemessen. Anschließend wird derselbe Vorgang für weitere Bildbereiche wiederholt. Auf dieser Weise wurde fast der ganze Querschliff erfaßt.

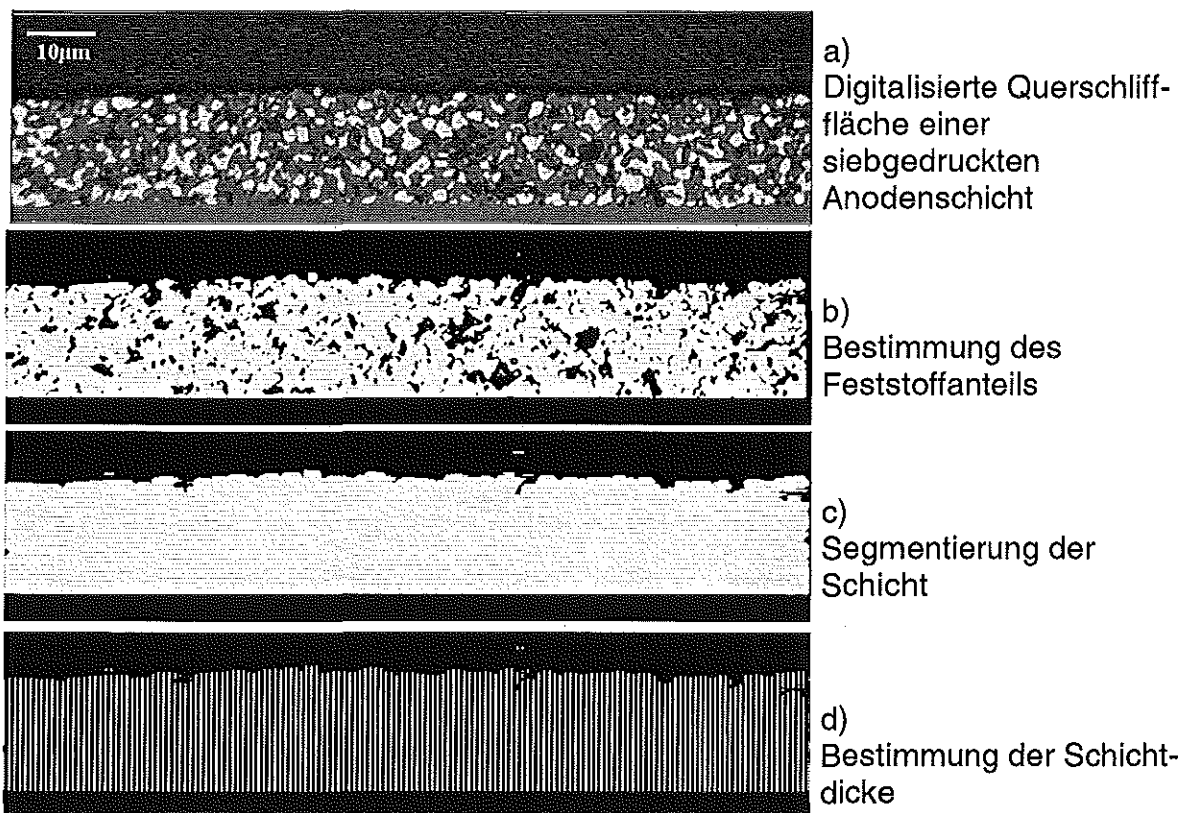


Abb. 3.4-6: Schritte bei der Bestimmung der Schichtdicke

3.4.4. Bestimmung der elektrischen Leitfähigkeit

Die elektrische Leitfähigkeit von den Ni/YSZ Cermets wurde über die Vier-Punkt-Gleichstrommethode gemessen. Bei dieser Methode wird die Probe mit Silberdraht und Silberpaste an vier Stellen kontaktiert (Abb. 3.4-7). Die Stromzufuhr und der Spannungsabgriff sind lokal getrennt. Auf dieser Weise geht der Widerstand der stromdurchflossenen Drähte in die Messung nicht ein.

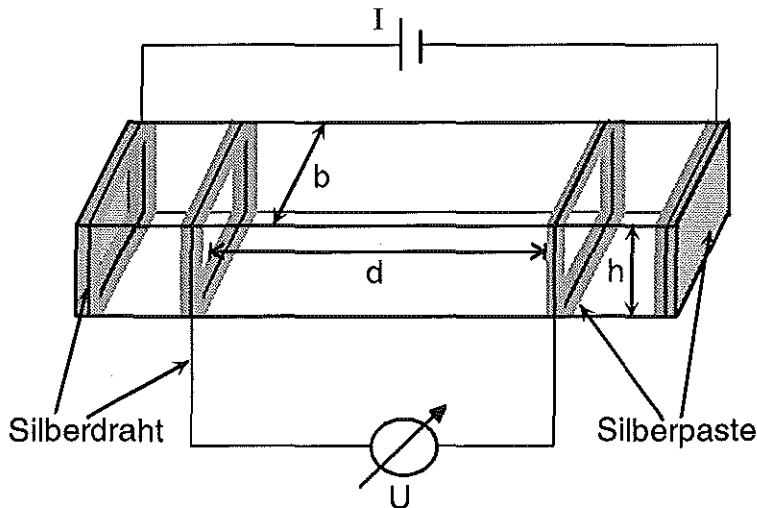


Abb. 3.4-7: Meßprinzip der Vier-Punkt-Gleichstrommethode für die Bestimmung der elektrischen Leitfähigkeit

Gemessen wird die Spannung (U) über den Weg d bei konstantem Strom (I). Die effektive elektrische Leitfähigkeit σ berechnet sich dann aus:

$$\sigma = \frac{d}{R \cdot A} = \frac{d}{h \cdot b} \cdot \frac{I}{U} \quad \text{Gl. 3.4-2}$$

Dabei sind R der Widerstand, A die Stromdurchgangsfläche, d die Meßlänge, b die Breite und h die Höhe der Probe.

Um zuverlässige Leitfähigkeitswerte zu bestimmen, ist es notwendig mehrere Strom-Spannungs-Wertepaare zu ermitteln und aus diesen Daten anhand der Methode der kleinsten Fehlerquadrate die elektrische Leitfähigkeit zu bestimmen. Die Spannung (bei einer Temperatur) wurde deshalb bei unterschiedlichen Stromstärken bestimmt ($\pm 1, \pm 10, \pm 50, \pm 100$ mA). Die Stromrichtung wurde während der Messung geändert, um Fehler aus Polarisationswiderständen ermitteln zu können. Bei graphischer Darstellung dieser Meßpunkte, Strom gegen Spannung, muß sich eine Gerade durch die Punkte und dem Ursprung ergeben. Die Steigung dieser Linie ist gleich der Leitfähigkeit der Probe. Die effektive elektrische Leitfähigkeit wird dann mit Gl.3.4-2 berechnet.

Die Leitfähigkeit von jeder Probe wurde bei Temperaturen von 25 bis 900°C ermittelt. Dazu wurde eine selbst konzipierte Apparatur benutzt, die aus einem Rohrofen (Heraeus), einem Temperaturregler (Eurotherm), zwei Multimetern (Keithley 2000) und einer Stromquelle (Keithley 224) besteht. Der Strom und die gemessene Spannung bei verschiedenen Temperaturen wird von einem Rechner gesteuert bzw. aufgezeichnet (Software: Test Point 3.2).

3.4.5. Bestimmung des thermischen Ausdehnungskoeffizienten

Für die Messung der thermischen Ausdehnung von den verschiedenen Anodensubstraten wurde ein Hochtemperaturdilatometer der Firma Netzsch (402 E) verwendet. Für die Messung wurden quaderförmige, 25 mm lange Proben gefertigt. Der thermische Ausdehnungskoeffizient α zwischen 30 und 1000°C wurde aus der folgenden Gleichung bestimmt:

$$\alpha = \frac{1}{l_0} \cdot \frac{\Delta l}{\Delta T} \quad \text{Gl. 3.4-3}$$

Δl : die bei einer Temperaturänderung ΔT sich ergebenden Längenänderung,
 l_0 : Anfangslänge

3.4.6. Bestimmung der Biegebruchfestigkeit

Die Vier-Punkt- und Drei-Punkt-Biegebruchfestigkeit (σ_{3B} bzw. σ_{4B}) der verschiedenen Anodensubstrate wurden aus der folgenden Gleichungen bestimmt:

$$\sigma_{3B} = \frac{3 \cdot F_m \cdot l}{2 \cdot b \cdot h^2} \quad \text{Gl. 3.4-4}$$

$$\sigma_{4B} = \frac{3 \cdot F_m \cdot d}{b \cdot h^2} \quad \text{Gl. 3.4-5}$$

F_m : Maximalkraft beim Bruch, b : Probenbreite, h : Probenhöhe, l : Abstand zwischen den Mittelpunkten der Auflagerrollen, d : Abstand zwischen den Mittelpunkten der Auflagerrollen und Belastungsrollen

Für die Messung wurden zwei Geräte der Firma INSTRON Corp. (USA) verwendet: das Gerät INSTRON 1124 für die Vier-Punkt-Messung und das Gerät INSTRON 4204 für die Drei-Punkt-Messung.

Quaderförmige Proben mit einer Länge von 50 mm und eine Breite von 4 mm wurden für die Vier-Punkt-Festigkeit, Proben mit einer Länge von 30 mm und eine Breite von 12 mm für die Drei-Punkt-Festigkeit verwendet.

3.5. Oxidationskinetik und resultierende mechanische Eigenschaften des Coat-Mix-Standardcermets

3.5.1. Gegenstand der Untersuchungen und Aufgabenstellung

Bei Zyklierungsversuchen von Coat-Mix-Substraten in einem Dilatometer zwischen reduzierender und oxidierender Atmosphäre hatte sich gezeigt, daß die Standardsubstrate schwer geschädigt werden können. So wurde beispielsweise festgestellt, daß ein spontaner Wechsel von Ar/ 4 % H₂ auf O₂ bei 900°C zu einem völligen Versagen des Werkstoffs führt, wobei im Substrat lange, klaffende Risse entlang der Dilatometerstempelachse entstehen. Dies wird z. Z. damit erklärt, daß mit der Oxidation des metallischen Ni zu NiO eine starke und ungerichtete Volumenzunahme des Feststoffs einhergeht, die zur Zerstörung des Mikrogefüges führt.

Die Volumenzunahme bewirkt jedoch nicht in jedem Fall die Bildung von Rissen. Bei einem anderen Experiment, bei dem zwischen Ar/4% H₂ und Ar/4% H₂O gewechselt wurde, kam es im ersten Zyklus zu einer geringeren, langsameren, jedoch irreversiblen Volumenzunahme ohne ersichtliche Schädigung der Probe. Im zweiten Zyklus blieb die Probenlänge konstant auf dem Niveau des oxidierten Zustandes.

Für das Abkühlen und Belüften von Brennstoffzellenstapeln ist es notwendig zu wissen, unter welche Bedingungen das reduzierte Anodensubstrat reoxidiert werden kann, ohne beschädigt zu werden. Aus diesen Gründen wurde die Oxidationskinetik und die resultierenden mechanischen Eigenschaften von dem Cermet untersucht. Die kritischen Bereiche für eine atmosphärische Zyklisierbarkeit wurden ermittelt.

3.5.2. Probenpräparation

Für die oben genannten Untersuchungen wurden Standardanodensubstrate, die mit dem Coat-Mix-Verfahren hergestellt wurden, verwendet. Es wurden fünf 100x100 mm² endgesinterte NiO/YSZ-Platten mit einer Dicke von 1,5 mm benutzt. Aus diesen Platten wurden rechteckige (50 x 4 mm²) Proben für die Oxidations- und Festigkeitsuntersuchungen geschnitten. Sechzehn Proben einer Platte wurden für die Festigkeitsbestimmung des gesinterten und reduzierten Substrates verwendet.

3.5.3. TG-Untersuchungen für die Bestimmung des Temperaturbereichs der Oxidation von den Cermets

Um die Temperaturbereiche der Oxidation der Cermets im Ofen zu bestimmen, wurden thermogravimetrische Untersuchungen in Luft und in einer Mischung von Ar- $\text{H}_2\text{O}_{(g)}$ (gesättigt bei Raumtemperatur) durchgeführt. Es wurde eine Thermowaage der Firma Netzsch (STA 409C) benutzt.

3.5.4. Oxidationsuntersuchungen

Die Oxidation der Cermetstäbchen wurde in einem Rohrofen ($\varnothing$ 50 mm, Fa. Heraeus) durchgeführt (Abb. 3.5-1). Der Gasfluß betrug zwischen 10 - 12 ml/sec bei Raumtemperatur. Für die Befeuchtung von Ar mit H_2O wurde ein Wasserbad mit Thermostat benutzt. Um eine Kondensation des Wasserdampfes in den Anschlüssen bis zum Ofen zu vermeiden, wurden beheizte metallische Schläuche verwendet. Insgesamt wurden 38 Oxidationsexperimente durchgeführt. Bei jedem Experiment wurden mindestens zwei Proben oxidiert.

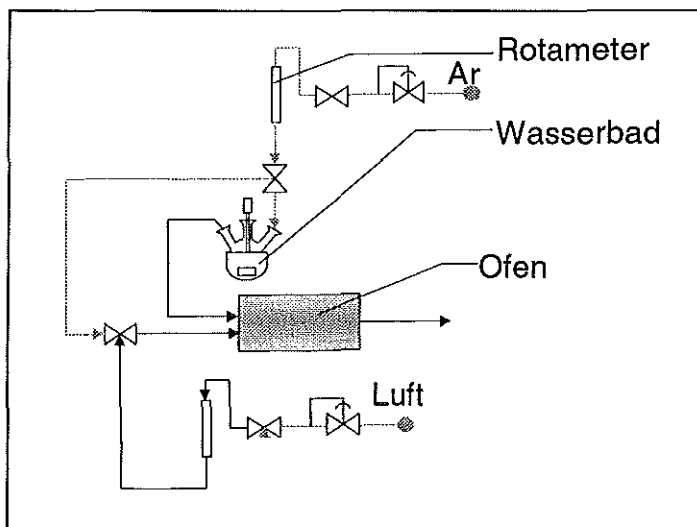


Abb. 3.5-1: Experimentelle Vorrichtung für die Oxidation von Ni/YSZ-Cermets

3.5.5. Charakterisierung der oxidierten Proben

Für die Mikrostrukturelle Charakterisierung der teilweise oder ganz reoxidierten Substrate wurden Querschliffe angefertigt. Der Oxidationsgrad der Proben wurde anhand der Gewichtsänderung der Proben vor und nach der Oxidation bestimmt. Die Festigkeit wurde mit der Vier-Punkt- Biegebruchmethode bestimmt.

3.6. Alterungsexperimente

3.6.1. Stromlose Auslagerung

Für das Verständnis der Alterungsvorgänge von Anodensubstraten, wurden Coat-Mix-Cermets (CM5 und DS-Proben) und Folien-cermets (FG19 und FG19G:s. § 3.2.2) in Ar/ 4%H₂/ 4%H₂O bei 1000°C ausgelagert. Die Leitfähigkeitsänderung wurde mit der Vier-Punkt-Gleichstrommethode erfaßt. Die Mikrostrukturveränderung vom Standardcermet und vom Folien-cermet wurde mit der quantitativen Bildanalyse untersucht.

Zusätzlich wurde die Mikrostrukturänderung von CM5 und der VSG-Anodenschicht nach einer Auslagerung in Ar/ 4%H₂/ 4%H₂O bei 800°C für 1000 Stunden (h) untersucht.

Die Mikrostrukturänderung nach 1000 h Auslagerung wurde auch an siebgedruckten und NPS-Anodenschichten (s. § 3.3) untersucht. Die Leitfähigkeitsänderung wurde nach 150, 300 und 1000 h Auslagerung gemessen. Alle Alterungsexperimente sind in der Tabelle 3.6-1 zusammengefaßt.

Zusätzlich zu diesen Experimenten wurden zwei siebgedruckte Anodenschichten (SD3 und SD5) im Institut für Werkstoffe und Verfahren der Energietechnik-3 (IWV3) elektrochemisch getestet. Für diesen Zweck wurden runde Proben mit einem Durchmesser von 12 mm und eine Fläche von 1 cm² auf YSZ-Folie per Siebdruck gefertigt.

Tabelle 3.6-1: Zusammenfassung der in Ar/4% H₂/3% H₂O ausgelagerten Anoden-substrate und -schichten

	Probe	Herstellungsverfahren	Auslagerungsdaten	
			Temperatur (°C)	Zeit (h)
Substrate	CM5/1	Coat-Mix	1000	1000,2000,3000,4000
	CM5/2	Coat-Mix	800	1000
	DS42, DS45	Coat-Mix	1000	200,1000
	FG18,21,22	Foliengießen	1000	400,1000
	FG19	Foliengießen	1000	400,1000,2000
	FG19G	Foliengießen	1000	1000,2000
Schichten	VSG	VSG	800	1000
	SD1-5	Siebdruck	1000	150,300,1000
	NPS	NPS	1000	150,300,1000

Die Auslagerungstemperatur betrug 950°C, als Anodengas wurde Ar/20%H₂/3%H₂O und als Kathodengas Luft verwendet. Während des Versuches wurde die Stromdichte von 200 mA/cm² angelegt und die Zellspannung gemessen. Die Meßapparatur und das Meßverfahren sind in [Div94] beschrieben.

3.6.2. Betriebene Hochtemperatur-Brennstoffzellen

Von drei unter Strombelastung betriebenen Zellen ($T = 800^{\circ}\text{C}$, Anodengas: H₂/ 3% H₂O, Kathodengas: Luft) wurden die Mikrostrukturänderungen des Anodensubstrates und der Anodenschicht untersucht. Zwei Zellen enthielten CM-Standardanoden-substrate und VSG-Anodenschicht, die dritte hatte als Anodensubstrat das Foliensubstrat FG19G.

4. ERGEBNISSE UND DISKUSSION

4.1. Charakterisierung des Coat-Mix-Standardsubstrates

4.1.1. Pulvereigenschaften

Das für die Herstellung des Standardanodensubstrates (CM5) verwendete Pulver besteht aus Agglomeraten, die aus einer Mischung von NiO, YSZ und Binder entstehen. Die Agglomerate werden gesiebt und diejenigen für die Fertigung des Substrates benutzt, die eine Korngröße $< 80 \mu\text{m}$ besitzen (s. § 3.2.1).

Die Korngrößenverteilung dieses Agglomeratpulvers wurde durch Laserlichtstreuung gemessen. Als Trägerflüssigkeit wurde Wasser verwendet, da der Binder von den Agglomeraten in Alkohol löslich ist. Die meisten Agglomerate liegen in der Größenordnung von 20-30 μm mit einem $d_{50} = 21 \mu\text{m}$ vor (Abb. 4.1-1).

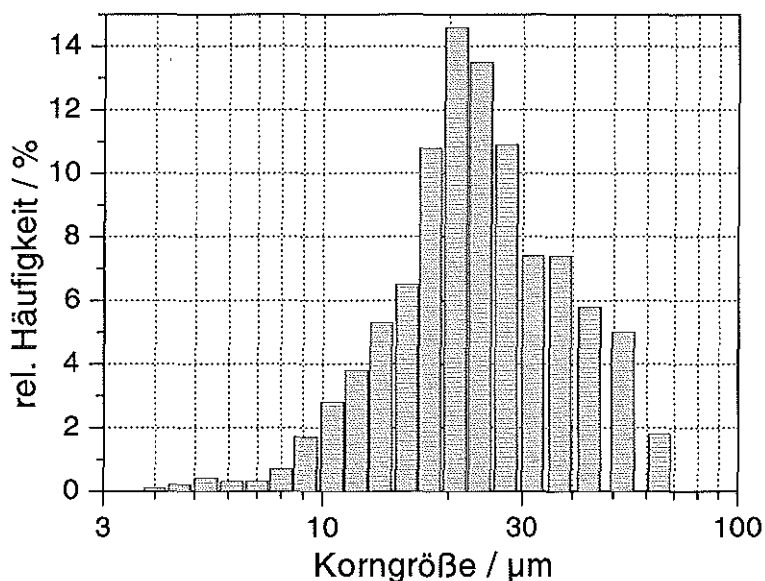


Abb. 4.1-1: Agglomeratgrößenverteilung des Standardpulvers für CM5 ($d_{10} = 12 \mu\text{m}$, $d_{50} = 21 \mu\text{m}$, $d_{90} = 40 \mu\text{m}$)

Die Reindichte – oder „wahre Dichte“ genannt, die sich auf das Volumen des reinen Feststoffanteils ohne Poren bezieht – des Pulvers wurde mit einem Helium Pyknometer (AccuPyc 1330, Fa. Micromeritics GmbH) bestimmt. Sie beträgt $4,12 \text{ g/cm}^3$.

Das Meßprinzip des Gerätes beruht auf der Messung der Druckänderung beim Expandieren des Meßgases aus der Probenkammer in eine Expansionskammer. Durch die Verwendung von Helium ist sichergestellt, daß auch sehr kleine Hohlräume erfaßt werden. Es läßt sich eine Genauigkeit von 0,03% erzielen. Probe und Expansionskammer befinden sich gemeinsam in einem Metallblock und damit exakt auf gleicher Temperatur. Der Metallblock ist gut isoliert gegen den Wärmeeintrag aus der Elektronik des Gerätes.

Die Stampfdichte – oder Packungsdichte genannt, die sich auf das Volumen des dispersen Feststoffes, seiner Poren und des Zwischenkornvolumens bezieht – beträgt $0,7 \pm 0,05 \text{ g/cm}^3$.

Für die Beurteilung der Agglomeratgestalt des Standardpulvers wurden REM-Aufnahmen angefertigt (Abb. 4.1-2). Die Agglomerate liegen in unregelmäßiger, kornartiger Struktur mit einer rauen Oberfläche vor.

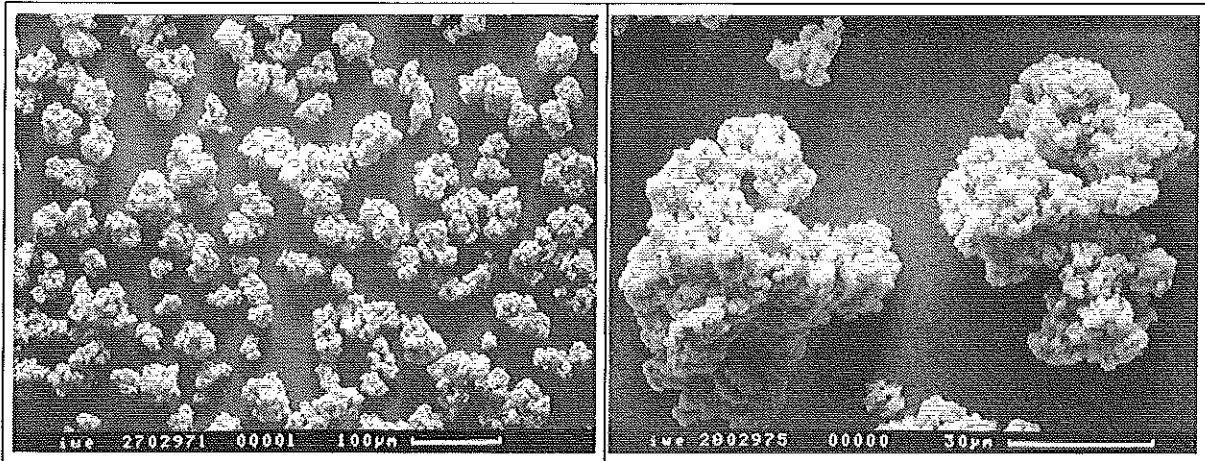


Abb. 4.1-2: REM-Aufnahmen des Coat-Mix Agglomeratpulvers

4.1.2. Eigenschaften und Mikrostruktur des Substrates

Porosität und Gasdurchlässigkeit

Die Gesamtporosität (Π_g) wurde aus der geometrischen Dichte (d_g) bestimmt. Sie beträgt $28 \pm 2 \text{ Vol.-%}$ für das gesinterte und $40 \pm 2 \text{ Vol.-%}$ für das reduzierte Substrat. Diese Zunahme des Porenvolumens ist auf die Reduktion des NiO zu Ni zurückzuführen. Die Erhöhung der Porosität verursacht eine Erhöhung der Gasdurchlässigkeit des reduzierten Substrates im Vergleich zu dem gesinterten und steigt von $0,06 \pm 0,005 \times 10^{-9} \text{ cm}^2$ auf $0,10 \pm 0,01 \times 10^{-9} \text{ cm}^2$ nach der Reduktion.

Die offene Porosität (Π_o) wurde durch Quecksilberporosimetrie bestimmt. Die Messungen ergaben $26 \pm 2 \text{ Vol.-%}$ bzw. $40 \pm 2 \text{ Vol.-%}$ für das gesinterte und reduzierte Substrat, die vergleichbar sind mit der berechneten Gesamtporositätswerten. In Abb. 4.1-3 ist das kumulative spezifische Porenvolumen in Abhängigkeit vom Porendurchmesser aufgetragen. Die Poren nach der Reduktion werden etwas größer, aber diese Änderung ist wesentlich geringer als die der Porosität. Der mittlere Porendurchmesser steigt nach der Reduktion des Substrates von 0,9 auf 1,2 μm .

In der Abb. 4.1-4 ist das Gefüge des Substrates vor und nach der Reduktion gezeigt. Vor der Reduktion kann man nur zwischen Feststoff (NiO/YSZ) und Poren unterscheiden. NiO und YSZ erscheinen grau und Poren schwarz. Nach der Reduktion erscheint Ni weiß, YSZ grau und Poren schwarz.

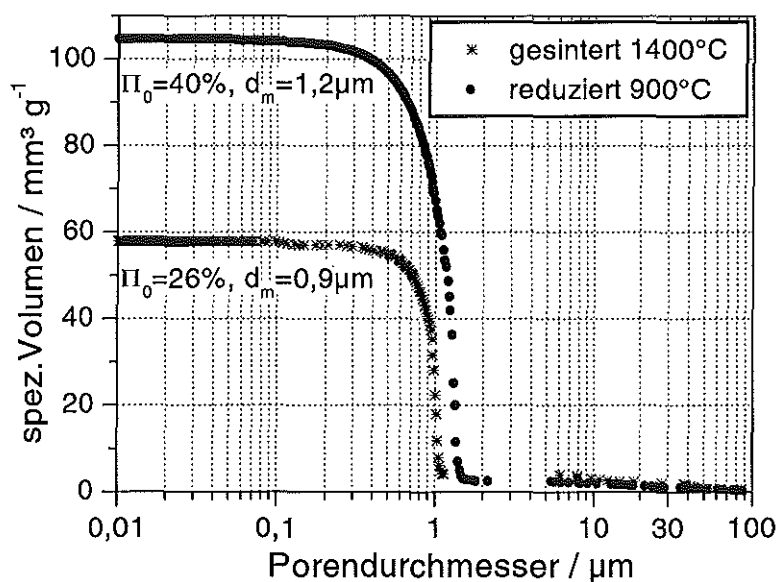


Abb. 4.1-3: Kumulatives spezifisches Porenvolumen in Abhängigkeit vom Porendurchmesser für CM5 über Quecksilberporosimetrie. Π_0 : offene Porosität d_m : mittlerer Porendurchmesser

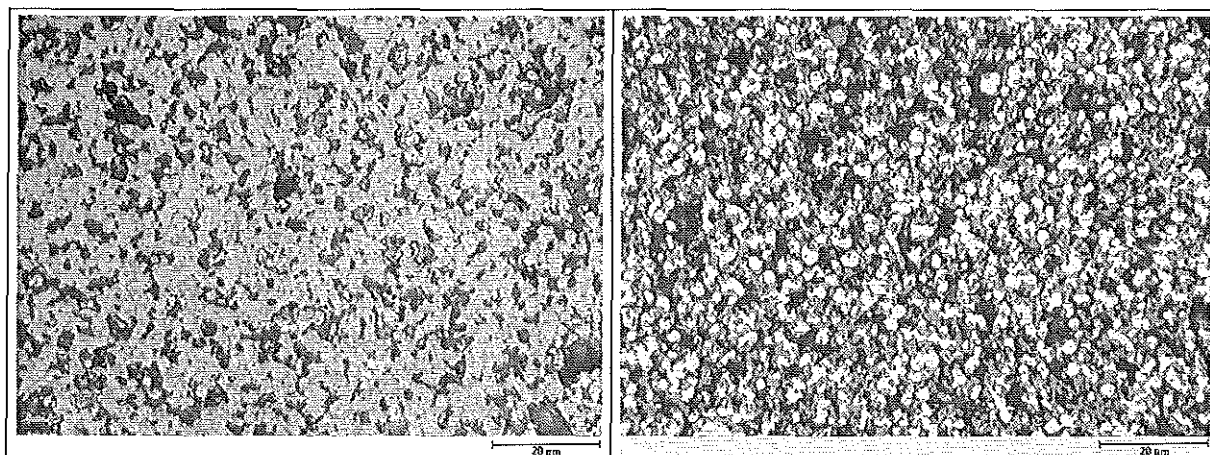


Abb. 4.1-4: Mikrostruktur (Querschliffe) von dem gesinterten (links) und dem reduzierten Substrat (rechts)

Die Porositätsbestimmung mit der quantitativen Bildanalyse ergab für das Substrat vor der Reduktion 27 ± 1 Vol.-% und 37 ± 1 Vol.-% nach der Reduktion. Diese Werte kommen den Werten, die geometrisch bzw. über Quecksilberporosimetrie bestimmt wurden, recht nahe. Für die Bestimmung der Porengrößenverteilung wurden die Schnittlängen in Richtung X und Y gemessen (Parameter FERETX und FERETY, s. § 3.4.3.2).

Die bildanalytisch erfaßte Porengrößenverteilung (Abb. 4.1-5) des Substrates vor und nach der Reduktion zeigte keinen deutlichen Unterschied. Der mittlere Porendurchmesser (Parameter FERETX) beträgt 1,40 bzw. 1,43 μm (Standardabw.: 1,1 μm) für das gesinterte bzw. reduzierte Substrat. Es wurde auch keine Orientierung der Poren festgestellt, da die Porendurchmesserverteilung in Y-Richtung (FERETY) fast identisch wie FERETX verläuft.

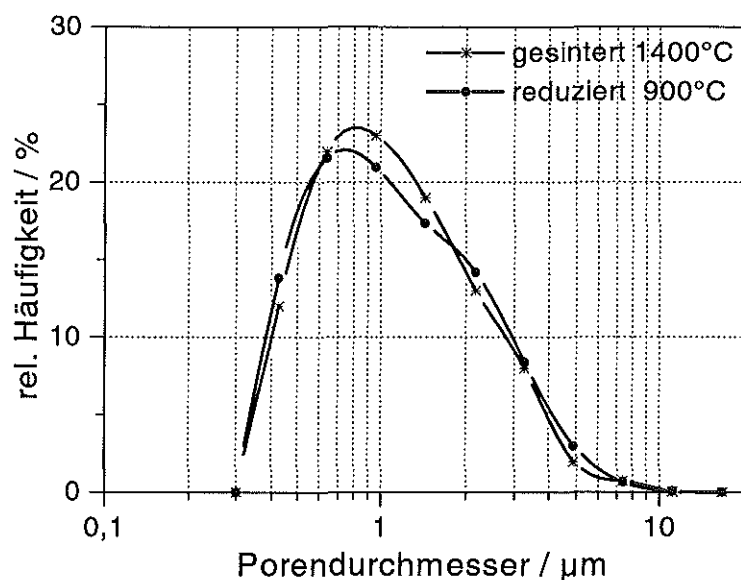


Abb. 4.1-5:
Bildanalytisch ermittelte
Porengrößenverteilung
(FERETX) des Standard-
substrats (CM5) vor und
nach der Reduktion

Elektrische Leitfähigkeit

In der Abb. 4.1-6 ist die effektive elektrische Leitfähigkeit (σ_{eff}) vom Standardsubstrat in Abhängigkeit von der Temperatur aufgetragen.

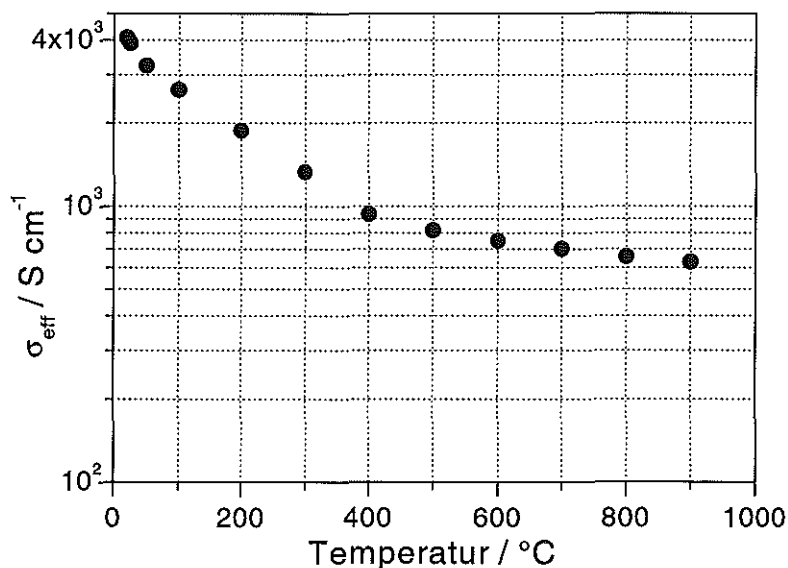


Abb. 4.1-6: Effektive
elektrische Leitfähigkeit
des Standardcermets in
Abhängigkeit von der
Temperatur

Die Leitfähigkeit des Cermets nimmt aufgrund der metallischen Leitfähigkeit des Ni mit der Temperatur ab (s § 2.4.3). Bei 20°C beträgt sie 4100 S/cm, bei 25°C 3900 S/cm und bei 50°C ca. 3500 S/cm. Von 20°C bis ungefähr 400°C ist die Abnahme

steiler als von 400°C bis 900°. Bei 900°C beträgt die Leitfähigkeit 650 S/cm. Das entspricht eine Abnahme von 84% gegenüber der bei Raumtemperatur gemessenen elektrischen Leitfähigkeit. Der Fehler bei dieser Messung liegt bei 2%.

Thermischer Ausdehnungskoeffizient

Die lineare Wärmedehnung von dem gesinterten und reduzierten Substrat wurde in Luft bzw. in Ar/4%H₂ Atmosphäre gemessen (Abb. 4.1-7). Der lineare thermische Ausdehnungskoeffizient (TAK) zwischen Raumtemperatur und 1000°C beträgt $12,2 \times 10^{-6}$ und $12,6 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ für das gesinterte bzw. reduzierte Substrat. Dieser TAK-Unterschied ergibt sich aus den unterschiedlichen TAK von Ni und NiO.

Ni weist einen TAK zwischen Raumtemperatur und 1000°C von $16,6 - 16,9 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ auf [Mor97, Tpr75]. Der TAK von NiO im gleichen Temperaturbereich beträgt $14,2 - 14,3 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ [Mor97, Tpr77]. Zum Vergleich, der TAK von YSZ in Luft zwischen Raumtemperatur und 1000 °C beträgt $10,6 - 11,1 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ [Tif90, Tie98b].

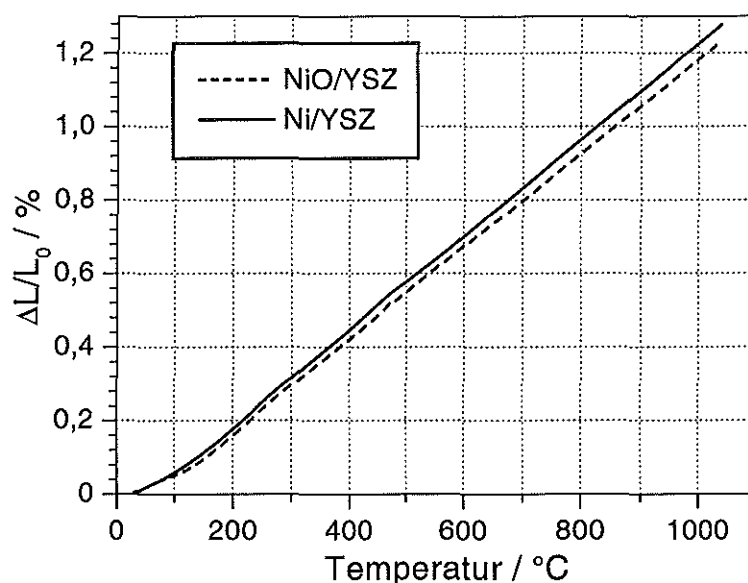


Abb. 4.1-7:
Thermische Ausdehnung
von gesintertem bzw.
reduziertem Standard-
substrat CM5

Festigkeit

Für die Bestimmung der Biegebruchfestigkeit durch die Vier-Punkt-Meßmethode wurden 16 Proben aus einer 100x100 mm² Platte geschnitten. Die eine Hälfte der Proben wurde nach dem Sintern in Luft bei 1400°C und die andere Hälfte nach der Reduktion in Ar/4%H₂ bei 900°C für die Biegeversuche verwendet.

Die Biegebruchfestigkeit von dem gesinterten Substrat beträgt $108 \pm 15 \text{ MPa}$, das reduzierte Substrat weist einen Wert von $75 \pm 10 \text{ MPa}$ auf. Die höhere Biegefestigkeit von dem gesinterten Substrat ist auf die niedrigere Porosität im Vergleich zu dem reduzierten Substrat zurückzuführen.

In Abb. 4.1-8 und Abb. 4.1-9 sieht man, daß die gesinterten Substrate dichter und das Gefüge kompakter im Vergleich zu den reduzierten Substraten ist. In Abb. 4.1-8 (rechts) sind die Sinterhalse zwischen den Feststoffpartikeln (NiO/YSZ) und in Abb. 4.1-9 (rechts) die schlecht benetzenden Ni-Teilchen auf YSZ zu erkennen. Geschmolzenes Ni auf YSZ weist einen Benetzungswinkel von 117° auf [Tso96].

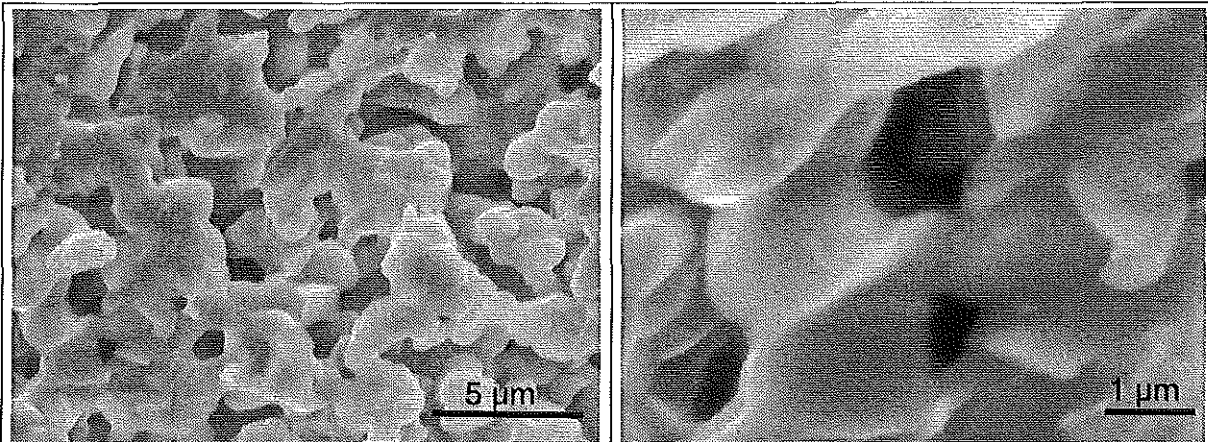


Abb. 4.1-8: REM-Aufnahmen (Bruchfläche) von NiO/YSZ-Standardsubstrat nach dem Sintern bei 1400°C

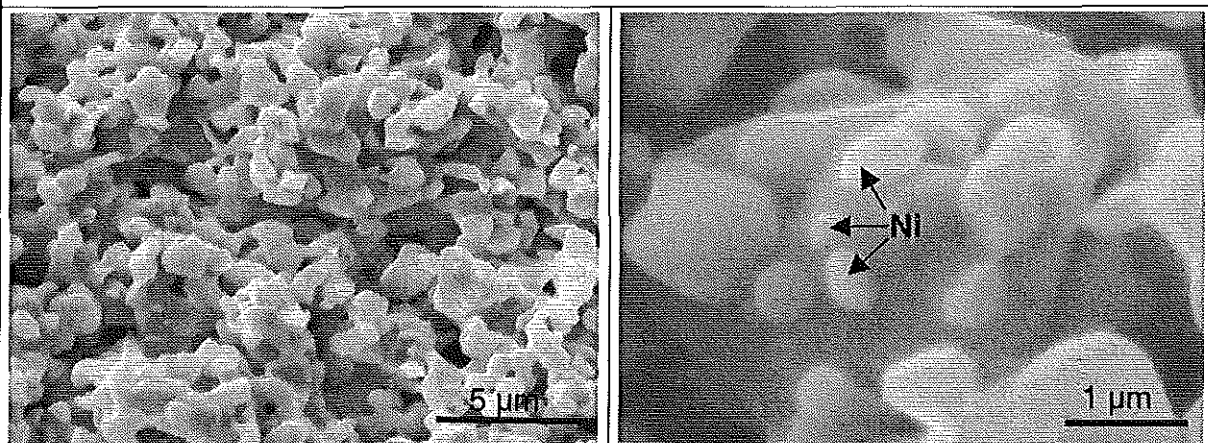


Abb. 4.1-9: REM-Aufnahmen (Bruchfläche) von Ni/YSZ-Standardsubstrat nach der Reduktion bei 900°C

4.1.3. Porositäts- und Gasdurchlässigkeitsprofil von Standardanodenplatten mit und ohne Anodenfunktionsschicht

Von zwei reduzierten rechteckigen Substratplatten ($100 \times 100 \text{ mm}^2$), eine mit und eine ohne Anodenfunktionsschicht (Abk. AFS), wurden runde Körper ($\varnothing = 20 \text{ mm}$) von bestimmten Positionen ausgefräst (Abb. 4.1-10). Die Gasdurchlässigkeit und die Porosität wurden bestimmt, um die Streuung der Meßwerte dieser Eigenschaften in einer Platte zu untersuchen. Zusätzlich sollte sich aus dem Vergleich der Gasdurchlässigkeit zwischen der Platten mit und ohne AFS eine Abschätzung der AFS-Gasdurchlässigkeit ergeben.

Die Gesamtporosität, die geometrisch bestimmt wurde, ist für beide Substrate ähnlich. Die Streuung der Meßwerte ist gering. Das gilt besonders bei der Platte ohne Anodenfunktionsschicht, bei der die Porosität Werte von 40 bis 42 Vol.-% aufwies.

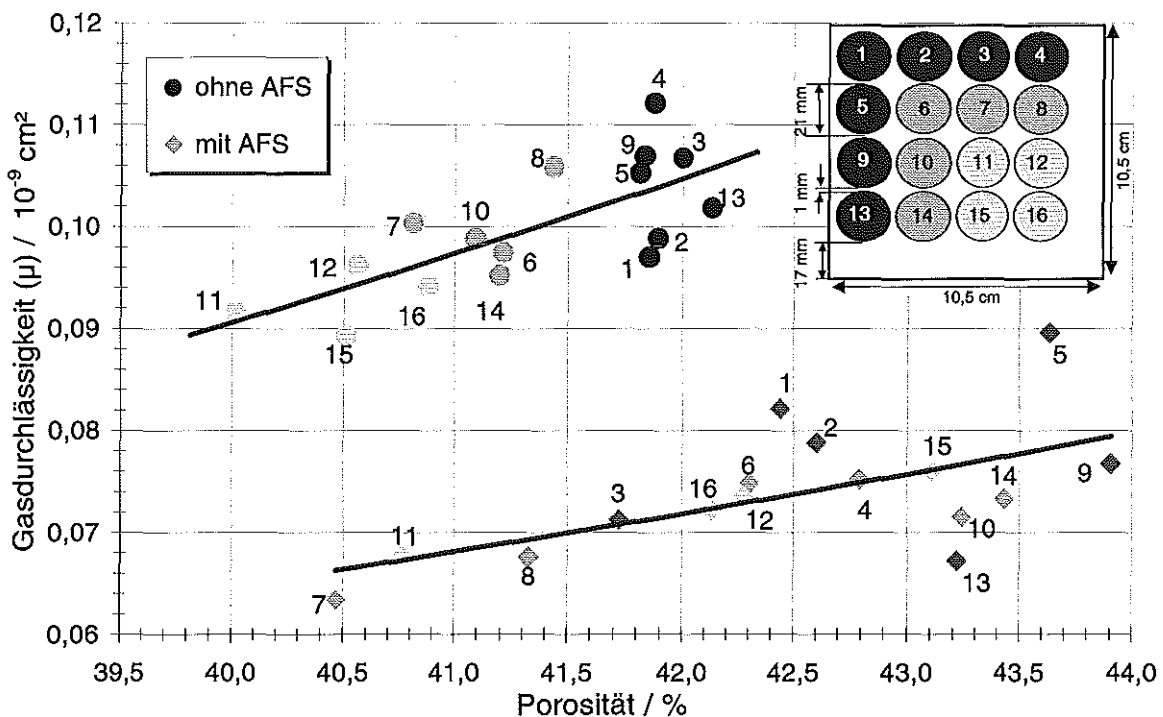


Abb. 4.1-10: Gasdurchlässigkeitsprofil in Abhängigkeit von der Porosität von reduzierten Anodenplatten (100x100 mm²) mit und ohne Anodenfunktionsschicht

Bei der Platte mit AFS ist die Streuung der Meßwerte größer als bei derjenigen ohne AFS und weist einen Porositätsbereich von 40,5 bis ca. 44 Vol.-% auf, wobei die Messung der Gasdurchlässigkeit Werte zwischen 0,06 und 0,09 x 10⁻⁹ cm² ergab. Bei vorhandener AFS nimmt die Gasdurchlässigkeit mit einem Faktor von 1,4 ab.

In Abb. 4.1-10 ist besonders bei der Platte ohne AFS ferner die Tendenz zu erkennen, daß die Ränder poröser und durchlässiger als die Mitte der Platte sind. Dieser Unterschied kann an der ungleichmäßigen Verdichtung der Platten während der Formgebung liegen. Das Coat-Mix-Agglomeratpulver wird unter Erwärmung uniaxial gepreßt. Der thermoplastische Binder verbindet die Pulverpartikel über Binderbrücken. Bei dem uniaxialen Pressen ergeben sich Dichtegradienten durch Reibungseffekte an den Preßgesenkwänden. Diese Wandreibung schränkt das Fließen der Preßmasse ein und verursacht Druckgradienten und damit Dichtegradienten im Preßkörper [Ree76].

Die mit dem VSG-Verfahren aufgebraute AFS bildet nach der Endsinterung eine fast dichte NiO/YSZ-Schicht (Abb. 4.1-11, links). Die Reduktion des NiO zu Ni hinterläßt eine Porosität, die aber wesentlich geringer als die des Substrates ist (Abb. 4.1-11, rechts).

Die Porosität der AFS wurde bildanalytisch untersucht und beträgt 15-20 Vol.-%. Die Porengrößen der AFS sind entsprechend kleiner und aus der Porengrößenverteilung (Abb. 4.1-12) ergibt sich ein mittlerer Porendurchmesser von 0,68 μm (Standardabw.: 0,35 μm), der etwa halb so groß wie der des Substrates ist.

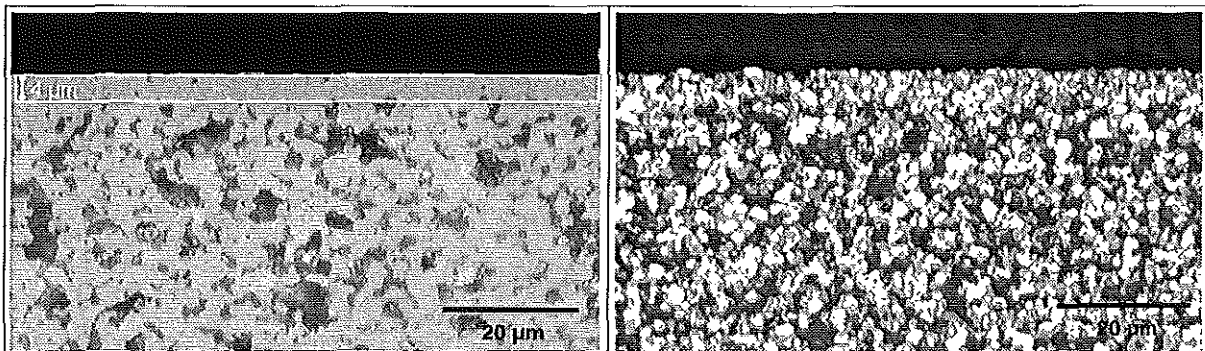


Abb. 4.1-11: Anodenfunktionschicht auf dem Standardsubstrat, links gesintert bei 1400°C und rechts reduziert bei 900°C

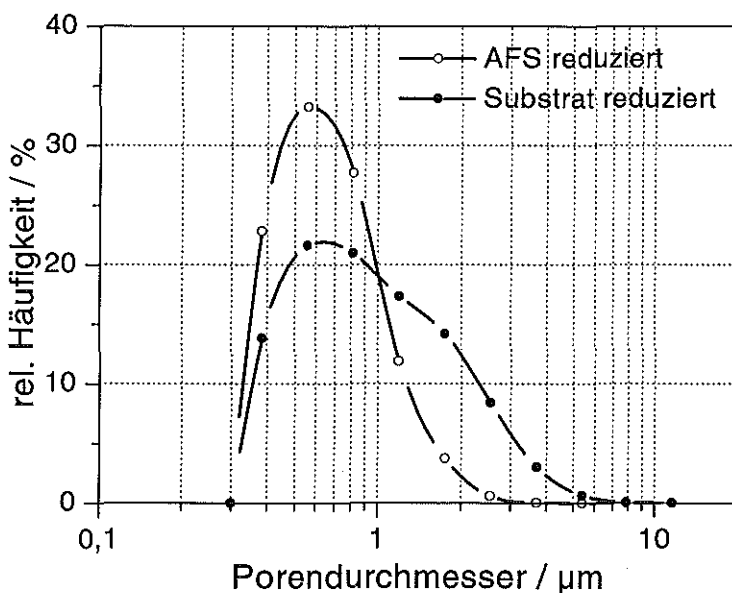


Abb. 4.1-12: Bildanalytisch bestimmte Porengrößenverteilung (Parameter FERETX) von reduzierter Anodenfunktionschicht und Substrat

Wie schon im Kapitel 2.4.2 gezeigt wurde, ist es möglich, aus den Durchlässigkeitswerten (μ) den mittleren Porenradius zu berechnen (Gl. 2.4.-7). Für das reduzierte Standardsubstrat ist $\mu \approx 0,1 \times 10^{-9} \text{ cm}^2$ und $\varepsilon \approx 0,4$. Aus diesen Werten ergibt sich rechnerisch ein Porenradius von 0,45 μm , also ein mittlerer Porendurchmesser von 0,9 μm . Dieser Wert ist in guter Übereinstimmung mit dem

mittleren Porendurchmesser von $1,2\text{ }\mu\text{m}$, der durch die Quecksilberporosimetrie bestimmt wurde.

Bildanalytisch ist ein mittlerer Porendurchmesser von $1,43\text{ }\mu\text{m}$ gemessen worden. Dieser Wert, multipliziert mit dem Korrekturfaktor 1,2 [Men69] ergibt einen Wert von ca. $1,72\text{ }\mu\text{m}$. Der bildanalytisch bestimmte Porendurchmesser ist somit doppelt so groß wie der Porendurchmesser, der sich aus der Durchlässigkeitsmessung ergibt.

Diese Diskrepanz ist anhand der verwendeten Theorie erklärbar, nach der zylinderförmige parallel angeordnete Poren für die Berechnung des Porenradius über Gasdurchlässigkeitsmessung herangezogen werden. Wie jedoch von den Mikrostrukturbildern erkennbar ist, existiert solch eine Porenanordnung nicht. Daher ist der berechnete Porenradius mit einem sogenannten Labyrinthfaktor (s. § 2.4.2) zu korrigieren, der in diesem Fall einen Wert von 2 hat.

An anderer Stelle [Div97, Dre98] ist mit der Verwendung des „mean transport pore model“ [Val81] das Verhältnis der Porosität zu Labyrinthfaktor (ψ) für das Standardcermet bestimmt worden. Aus dem ψ -Wert von 0,145-0,165 und für eine Porosität von 40%, ergibt sich ein Labyrinthfaktor von 2,4-2,7, der vergleichbar ist mit dem berechneten Labyrinthfaktor aus der Gasdurchlässigkeitsmessung. Der Labyrinthfaktor hat meistens Werte zwischen 2 und 6 [Kim99].

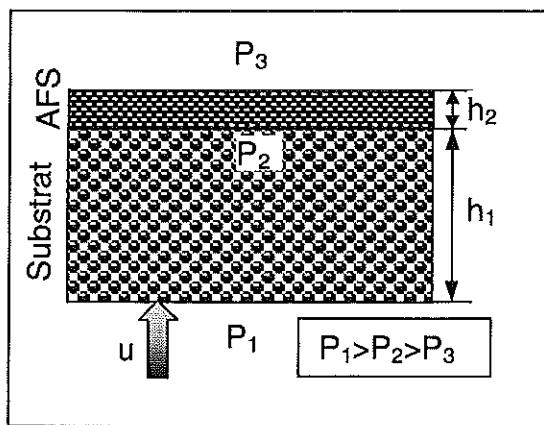
Auch die quecksilberporosimetrisch gemessenen Porendurchmesser berechnen sich nach der Washburn-Gleichung mit der Verwendung des zylindrischen Modells (s. § 3.4.2). Wie schon erwähnt, wird verfahrensbedingt nicht der wirkliche Porendurchmesser, sondern der Eintrittsdurchmesser bestimmt. Daher ist es möglich, daß die Porengrößenverteilung einen höheren Anteil an kleinen Poren aufweist.

Der zusätzliche Einsatz der Bildanalyse dient zur Bestimmung einer realitätsnahen Porengrößenverteilung. Voraussetzung für dieses Verfahren ist, daß der Porenraum vollständig sichtbar und somit für die Bildanalyse meßbar ist. Die optische Auflösung bei der Auswertung der Porosität beträgt $0,35\text{ }\mu\text{m}$. Poren mit kleinerem Durchmesser sind nicht erfaßbar und verursachen eine Verschiebung der Porengrößenverteilung zu höheren Werten.

Aus diesem Grund wurden auch REM-Querschliffbilder von Substraten mit einer höheren Vergrößerung ($\times 5000$) nach ihren Porengrößen untersucht. Der Anteil der Poren kleiner als $0,35\text{ }\mu\text{m}$ beträgt weniger als 4%. Dieser Wert wurde auch durch die Quecksilberporosimetrie bestätigt, wo der Volumenanteil von Poren mit Durch-

messern kleiner als 0,35 µm weniger als 4% ausmacht. Nach diesem Befund kann man davon ausgehen, daß die bildanalytisch erfaßte Porengrößenverteilung eine gute Wiedergabe der realen Porenstruktur repräsentiert.

Um ähnliche Korrelationen für die Porengrößenverteilung der Anodenfunktions-schicht und für die Berechnung des Labyrinthfaktors durchführen zu können, muß zuerst die Gasdurchlässigkeit der Schicht bestimmt werden. Im stationären Zustand ist der Gasfluß u im Substrat und in der AFS gleich. Gemäß Darcy's Gleichung gilt:



$$u = \mu_1 \frac{\Delta P_1}{\eta \cdot h_1} = \mu_2 \frac{\Delta P_2}{\eta \cdot h_2} = \mu_g \frac{\Delta P_g}{\eta \cdot h_g} \quad \text{Gl. 4.1-1}$$

μ_1 = Gasdurchlässigkeit des Substrates

μ_2 = Gasdurchlässigkeit der AFS

μ_g = gesamte Gasdurchlässigkeit

η = Viskosität des Gases bei Prüftemperatur

h_1, h_2 = Dicke des Substrates bzw. der AFS

$\Delta P_1 = P_1 - P_2$ und $\Delta P_2 = P_2 - P_3$, $\Delta P_g = P_1 - P_3$

Setzt man in Gl. 4.1-1 die Druckdifferenzen ein, ergibt sich:

$$u = \mu_g \frac{P_1 - P_3}{\eta \cdot (h_1 + h_2)}, \quad u = \mu_1 \frac{P_1 - P_2}{\eta \cdot h_1} \quad \text{und} \quad u = \mu_2 \frac{P_2 - P_3}{\eta \cdot h_2}$$

Aus diesen Gleichungen kann μ_2 bestimmt werden:

$$\mu_2 = \frac{\mu_g \cdot h_2}{\left(1 - \frac{\mu_g}{\mu_1} \cdot \frac{h_1}{h_1 + h_2}\right) \cdot (h_1 + h_2)} \approx 1 \times 10^{-12} \text{ cm}^2$$

Aus diesem Wert für μ_2 und einer Porosität $\epsilon = 0,15$ wird bei Verwendung der Gl.2.4-7 ein Porendurchmesser von 0,15 µm berechnet. Mit der Bildanalyse ist ein mittlerer Porendurchmesser von 0,82 µm (0,68 µm x 1,2 Korrekturfaktor) bestimmt worden. Die Korrelation der zwei Werte gäbe einen Labyrinthfaktor von ca. 5,4 für die AFS. Hier muß betont werden, daß sowohl der Porositätswert als auch der Porendurchmesser von AFS nur bildanalytisch bestimmt wurden und aufgrund der erreichten gerätespezifischen Auflösung keine belastbaren Daten ermittelt werden konnten. Es ist deshalb nicht abzuschätzen inwieweit diese absoluten Werte die Berechnung von Labyrinthfaktoren bei Anodenschichten zulassen.

4.2. Oxidationskinetik und resultierende mechanische Eigenschaften des Coat-Mix-Standardcermets

4.2.1. Bestimmung des Temperaturbereichs der Oxidation von Ni/YSZ

Um die Temperaturbereiche der Oxidation der Cermets im Ofen zu bestimmen, wurden TG-Untersuchungen in Luft und in einer Mischung von Ar-H₂O_(g) (gesättigt bei Raumtemperatur) durchgeführt.

Konstruktiv bedingt gab es nicht die Möglichkeit, TG-Experimente in Ar/H₂O bei verschiedenen Sättigungstemperaturen durchzuführen. Bei Raumtemperatur ist $p(\text{H}_2\text{O})$ sehr gering (23 mbar). Deswegen konnten diese Untersuchungen nicht als Basis für die experimentellen Bedingungen der Oxidation im Ofen und bei Sättigungstemperaturen 40 und 80°C verwendet werden.

Die TG-Untersuchungen in Luft waren sehr hilfreich für die Festlegung der Oxidationsbedingungen im Ofen. Von den TG-Untersuchungen in Luft wurde festgestellt: 1) Die Oxidation fängt bei ca. 400°C an und ist bei 700°C vollständig abgeschlossen. 2) Bei 360°C wurde nach 10 h Haltezeit nur 20% des Cermets oxidiert, bei 460°C lag dieser Wert bei 27%. 3) Bei 560°C und 3h Haltezeit erreicht die Oxidation einen Wert von 95%. 4) Bei 660°C ist die Oxidation sehr schnell und vollständig vor dem Temperatur Haltepunkt abgeschlossen.

Nach diesen Beobachtungen ist entschieden worden, die Oxidationsuntersuchungen in Luft im Ofen bei Temperaturen von 550, 600 und 650°C durchzuführen.

Für die Oxidation in Ar gesättigt mit H₂O bei 80°C ($p(\text{H}_2\text{O}) = 0,47 \text{ bar}$)^{*} oder 40°C ($p(\text{H}_2\text{O}) = 0,07 \text{ bar}$)[#], wurde der Temperaturbereich von 800-950°C (Betriebstemperatur SOFC) gewählt.

4.2.2. Oxidation in Luft

In Abb. 4.2-1 (links) ist der Oxidationsgrad des Cermets bei 550, 600 und 650°C in Abhängigkeit von der Zeit aufgetragen. Jeder Punkt im Diagramm entspricht dem Oxidationsmittelwert von zwei Ni/YSZ-Proben. Der Oxidationsgrad wurde anhand der Gewichtsänderung der Proben vor und nach der Oxidation bestimmt. Bei allen Experimenten (TG und Ofen) wurde der Luftstrom erst beim Erreichen der Oxidationstemperatur zugeführt.

^{*} Abk. für Oxidation in Ar gesättigt mit H₂O bei 80°C ($p(\text{H}_2\text{O})=0,47 \text{ bar}$): **Ar/H₂O-80°C**

[#] Abk. für Oxidation in Ar gesättigt mit H₂O bei 40°C ($p(\text{H}_2\text{O})=0,07 \text{ bar}$): **Ar/H₂O-40°C**

Wie von der Kinetik erwartet, nimmt der Oxidationsgrad mit der Oxidationszeit und der Temperatur zu (Abb. 4.2-1). Vergleichbare Experimente für dieselben Oxidationsbedingungen (Luftstrom, T) wurden auch in einer Thermowaage durchgeführt (Abb. 4.2-1 rechts). Die Oxidationskurven unter beiden experimentellen Bedingungen stimmen gut überein.

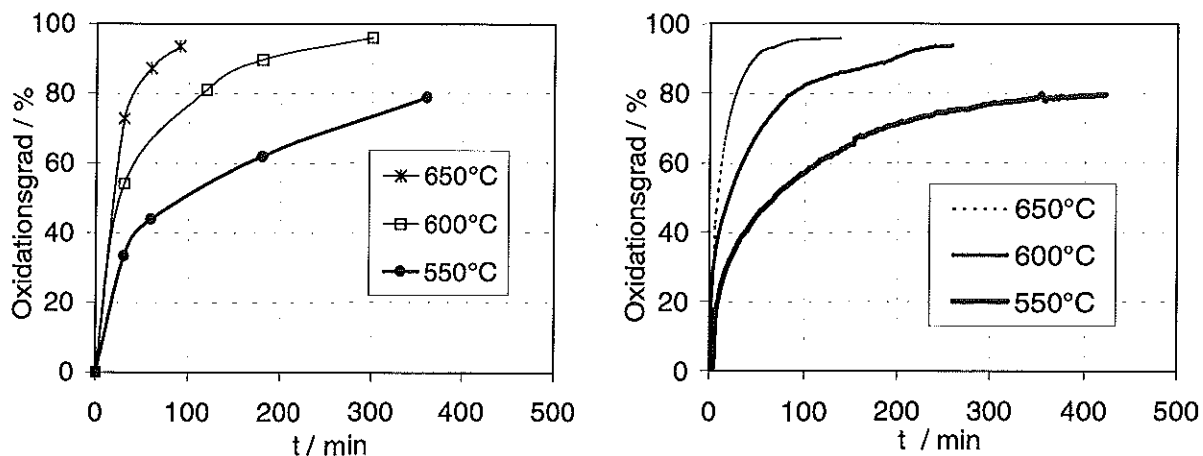


Abb. 4.2-1: Oxidationsgrad von Ni/YSZ in Luft und bei verschiedenen Temperaturen in Abhängigkeit von der Zeit. Links Experiment im Ofen mit Substraten, rechts TG-Experiment

Zur Bestimmung der Reaktionskinetik ist die gebildete Masse an NiO in Abhängigkeit von der Zeit aufzutragen. In Abb. 4.2-2 und Abb. 4.2-3 ist die gebildete Masse an NiO in Abhängigkeit von $\log(t)$ für die oxidierten Stäbe im Ofen bzw. der TG-Experimente aufgetragen. Die beste Anpassung bei beiden Experimenten wies das direkt logarithmische Modell auf.

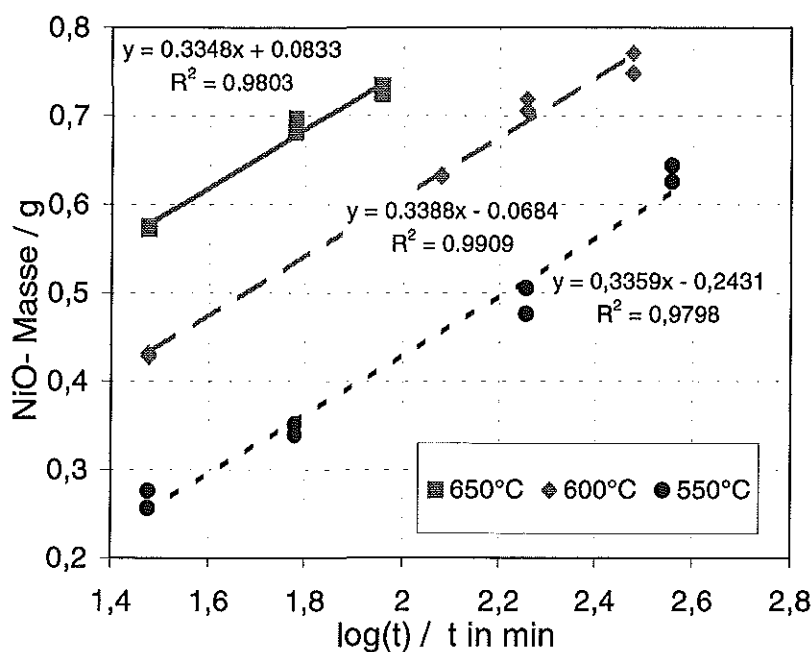


Abb. 4.2-2: Gebildete Masse an NiO in Abhängigkeit von der Zeit bei den drei Oxidationstemperaturen in Luft, beschrieben mit dem direkt logarithmischen Modell

Die Regressionsgeraden in Abb. 4.2-2 haben fast die gleiche Steigung und sind nur parallel verschoben (unterschiedliche Konstante A), wobei in Abb. 4.2-3 nur die Regressionsgeraden für 550 und 600°C eine ähnliche Steigung zeigen. Man kann auch beobachten, daß der Anfang und das Ende der Messungen vom logarithmischen Modell abweichen. Die drei Regressionsgeraden in Abb. 4.2-3 sind für Oxidationsgradienten zwischen 30-80% gezeichnet.

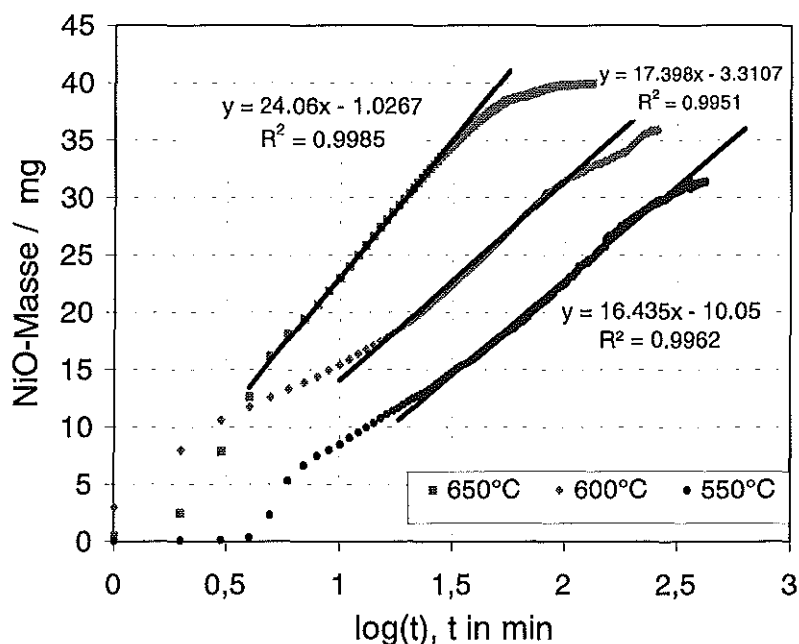


Abb. 4.2-3: Gebildete Masse an NiO in Abhängigkeit von der Zeit bei den drei Oxidationstemperaturen in Luft, beschrieben mit dem direkt logarithmischen Modell (TG-Experiment)

4.2.3. Oxidation in Ar/H₂O ($p(\text{H}_2\text{O}) = 0,47$ bar)

Es wurden drei Oxidationstemperaturen (800, 900 und 950°C), die in dem Betriebstemperaturbereich der SOFC liegen, ausgewählt.

In Abb. 4.2-4 ist der Oxidationsgrad in Abhängigkeit von der Zeit aufgetragen. Jeder Meßpunkt ist wieder der Mittelwert von zwei Proben.

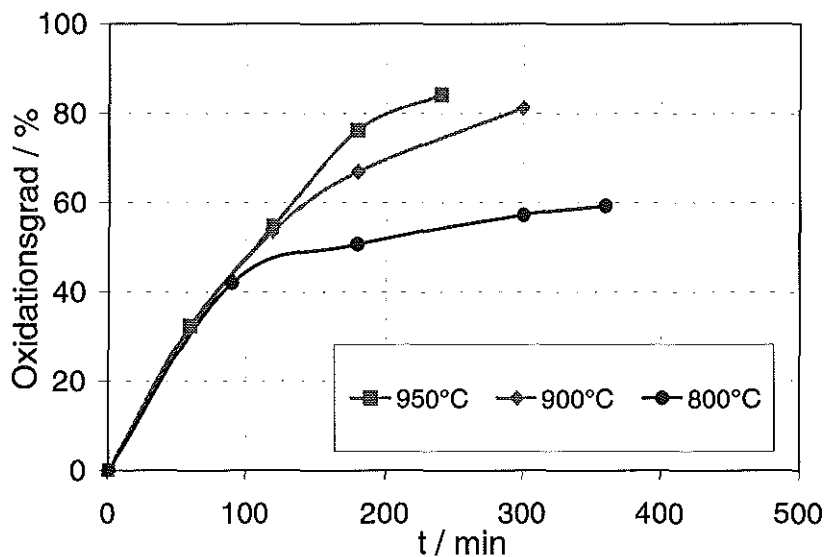


Abb. 4.2-4: Oxidationsgrad von Standardcermets in Ar/H₂O-80°C und bei verschiedenen Temperaturen in Abhängigkeit von der Zeit

Der Oxidationsgrad wächst in den ersten 1-2 Stunden mit gleicher Rate bei allen drei Temperaturen. Das bedeutet, daß die Reaktionsgeschwindigkeit am Anfang unabhängig von der Temperatur ist. Bei 800°C wird die Reaktionsrate deutlich kleiner als die bei den anderen zwei Temperaturen, die erst später voneinander differieren. Das direkt logarithmische Modell ergab auch hier die beste Anpassung an die Meßwerte (Abb. 4.2-5).

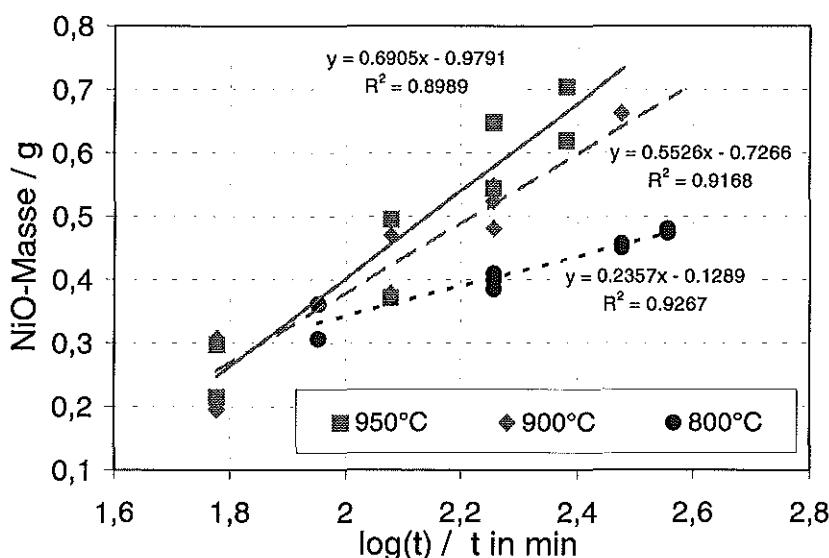


Abb. 4.2-5: Gebildete Masse an NiO in Abhängigkeit von der Zeit bei den drei Oxidationstemperaturen in Ar/H₂O-80°C, beschrieben mit dem direkt logarithmischen Modell

Bei der Oxidation in Luft unterscheidet sich der Oxidationsgrad zwischen den zwei gemessenen Proben sehr wenig (Abb. 4.2-2). In Ar/H₂O-80°C wurde ein Unterschied bis zu 14% beobachtet (Abb. 4.2-5). Die Probe, die als erste dem Gasfluß ausgesetzt war, war fast immer stärker oxidiert als die dahinter liegende.

Jede Probe hatte nach dem Oxidationsexperiment in Ar/H₂O-80°C auch einen Farbunterschied zwischen der oberen und der unteren Seite (Stützseite). Oben war die Farbe heller (Abb. 4.2-6, oben links) und grün, während sie auf der Unterseite dunkler und – abhängig von der Oxidationsgrad – grau war (Abb. 4.2-6, oben rechts). Außerdem waren alle Proben nach dem Experiment gekrümmt (Abb. 4.2-6, unten).

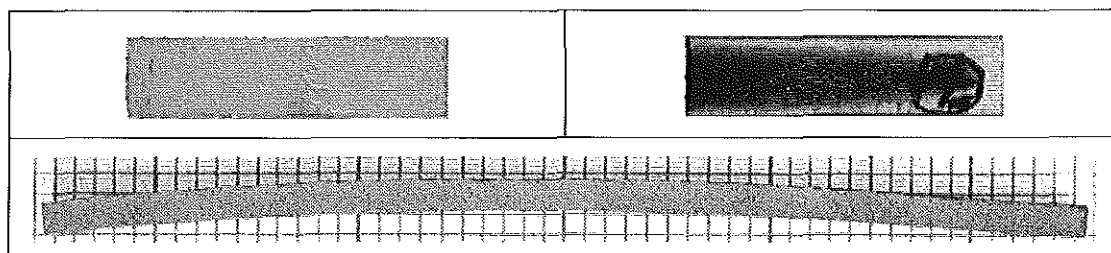


Abb. 4.2-6: Oben: Teil der oberen (links) und der unteren (rechts) Seite einer re-oxidierten Probe in Ar/H₂O-80°C. Unten: Stab nach der Oxidation in Ar/H₂O-80°C

Die Krümmung ist aus Sicht der Stützseite der Probe konkav, so daß die Mitte von der Unterlage abgehoben war. Die obere Seite wurde schneller oxidiert als die untere, hatte eine unterschiedliche Volumenänderung erfahren und daher diese Krümmung verursacht.

4.2.4. Oxidation in Ar/H₂O ($p(\text{H}_2\text{O}) = 0,07 \text{ bar}$)

Die Oxidation in Ar/H₂O-40°C erfolgte bei Temperaturen von 900 und 950°C. In der Abb. 4.2-7 ist der Oxidationsgrad in Abhängigkeit von der Zeit aufgetragen. Die Oxidation unter diesen Bedingungen erfolgt mit einer Geschwindigkeit, die unabhängig von der Temperatur ist. Bei der Oxidation in Ar/H₂O-80°C wurde gezeigt, daß die Oxidationsgeschwindigkeit für kleine bis mittlere Zeiten unabhängig von der Temperatur war. Dieser Effekt erscheint auch in Ar/H₂O-40°C (kleineres Oxidationspotential) und ist sogar zu größeren Oxidationszeiten ausgedehnt.

So wie in der Ar/H₂O-80°C Oxidation ist der Oxidationsgrad zwischen der ersten und der zweiten Probe in der Reihe unterschiedlich (Abb. 4.2-8). Die gebildete Masse an NiO wird dieses Mal bei den zwei Oxidationstemperaturen in Ar/H₂O-40°C durch das lineare Modell am besten beschrieben. Eine gute Anpassung, besonders bei 950°C, zeigte auch das direkt logarithmische Modell.

Die hier vorliegenden Regressionsgeraden liefern im Vergleich zu denen in Luft und in Ar/H₂O-80°C kleinere R²-Werte. Das hängt im wesentlichen mit den bereits erläuterten unterschiedlichen Oxidationsgraden der Proben zusammen.

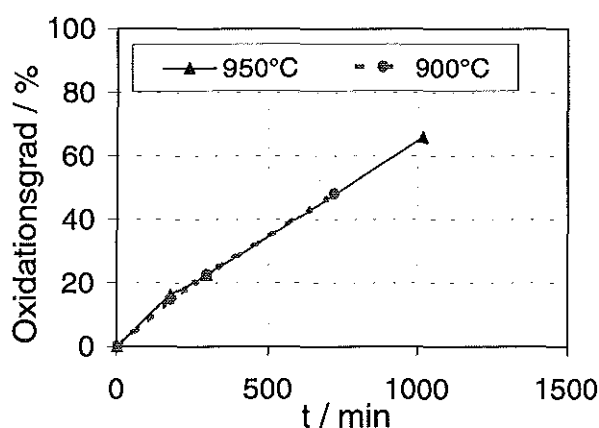


Abb. 4.2-7: Oxidationsgrad vom Ni/YSZ Substrat in Ar/H₂O-40°C bei 900 und 950°C in Abhängigkeit von der Zeit

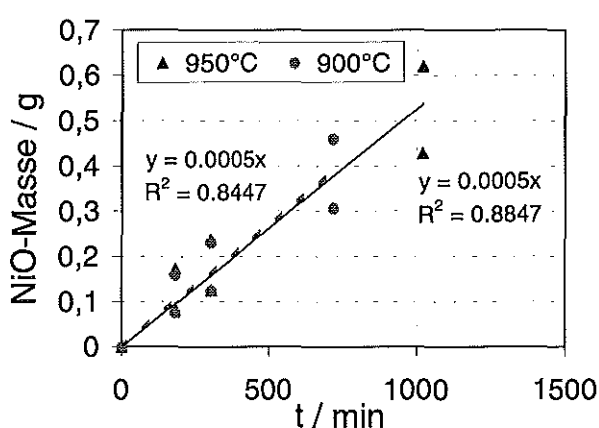


Abb. 4.2-8: Gebildete Masse an NiO in Abhängigkeit von der Zeit in Ar/H₂O-40°C, beschrieben mit dem linearen Modell

4.2.5. Mikrostruktur und Oxidationsmechanismus

Oxidation in Luft

Die Oxidation beginnt von den äußeren Flächen des Cermets, die zuerst in Kontakt mit O_2 kommen. Es ergibt sich eine oxidierte Schicht, die sich von außen in das Innere der Probe ausbreitet. Die Probe ist schon nach 30 min bei $550^\circ C$ gleichmäßig über die gesamte Dicke oxidiert (Abb. 4.2-9).

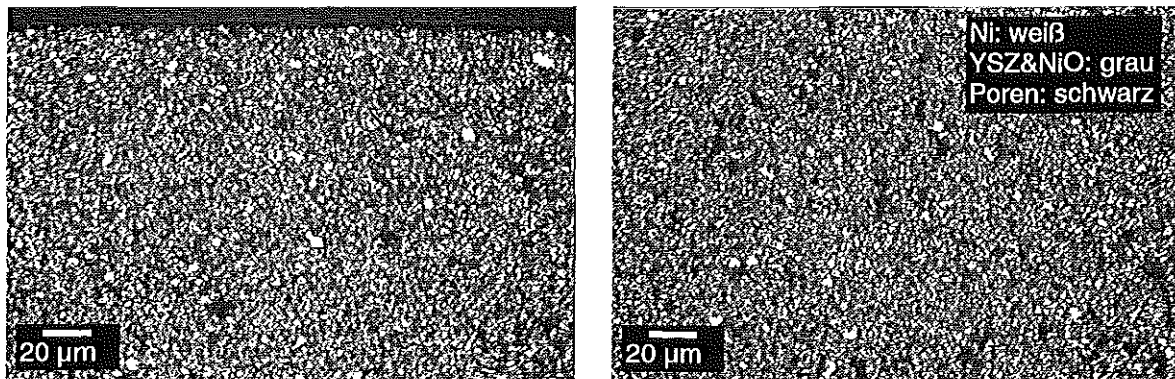


Abb. 4.2-9: Querschliffe von einer reoxidierten Probe nach 30 min bei $550^\circ C$ in Luft (Oxidationsgrad: 34%). Links: Rand, rechts: Mitte der Probe

Die Gasdiffusion des O_2 in das Innere des Materials ist schneller als die Reaktionsgeschwindigkeit und führt von Anfang an zu einer gleichmäßigen O_2 -Konzentration in der Probe. Der geschwindigkeitsbestimmende Schritt sollte dann entweder die Ni- oder die O^{2-} -Diffusion durch die gebildete NiO-Schicht sein.

Jedoch folgt die Oxidation des Cermets in Luft nicht dem parabolischen Kinetikmodell, sondern ist besser an das direkt logarithmische Modell anpaßbar. Diese Abweichung der Oxidation vom parabolischen Modell, das charakteristisch für die Oxidation von reinem Ni bei hohen Temperaturen ist, erklärt sich durch die Tatsache, daß Ni hier in einem porösen Cermet und nicht als dichter Körper vorliegt. Daher spielen neben der Ni-Diffusion auch andere Transportphänomene in diesem porösen Körper eine Rolle. Die Cermet-Oxidation müßte daher mit einem Modell beschrieben werden, das sowohl logarithmische als auch parabolische Gesetzmäßigkeiten berücksichtigt.

Eine Rechtfertigung für diese Hypothese liefern die TG-Experimente, in denen die Oxidation eine schnellere Geschwindigkeit als die des parabolischen Modells und eine langsamere als die des direkt logarithmischen Modells aufweist. Nur anhand der besseren R^2 -Werte wurden die Meßwerte an das direkt logarithmische Modell angepaßt und nicht an das parabolische Modell.

Oxidation in Ar/H₂O p(H₂O) = 0,47 bar (Ar/H₂O-80°C)

Wie der Sauerstoff bei der Luft-Oxidation muß auch H₂O genauso schnell ins Innere der Probe diffundieren, da der H₂O-Partialdruck (0,47 bar) in Ar gesättigt mit H₂O bei 80°C größer als der O₂-Partialdruck in Luft (0,2 bar) ist. In den Proben, die mehr als 50% oxidiert wurden, ist die Oxidation gleichmäßig (Querschliff sieht ähnlich wie bei der Oxidation in Luft aus).

Bei Proben, die weniger als 50% oxidiert wurden, ist eine Gradierung der Oxidation beobachtet worden (Abb. 4.2-10). Die Oxidation verläuft von den Rändern ins Innere der Probe. In der Mitte ist die Probe weniger oxidiert als an den Rändern. Bei der oberen Seite der Probe ist die Oxidationstiefe ebenfalls etwas größer als bei der Unterseite.

Bei 800-950°C ist der O₂-Partialdruck zwischen 10⁻⁶ und 10⁻⁵ bar (s. § 2.5.3: Gl.2.5-13). Sauerstoff wird für die Ni-Oxidation verbraucht und die Reaktion endet, wenn der O₂-Partialdruck in der Probe ungefähr 10⁻¹⁵ bar wird (s. § 2.5.3: Abb. 2.5-1). Der H₂-Partialdruck nimmt dagegen im Inneren zu (ca. 5x10⁻² bar). Im Gasstrom oberhalb der Probe ist der H₂-Partialdruck 2x10⁻⁶ bar. Damit die Reaktion weiter fortschreiten kann, muß Wasserdampf nach Innen und H₂ dann nach Außen diffundieren. Die Reaktionsgeschwindigkeit ist wahrscheinlich von der H₂-Diffusion bis zu einem Oxidationsgrad von 50% abhängig (s. Abb. 4.2-4). Für höhere Oxidationsgrade ist die Geschwindigkeit von der Temperatur abhängig, das Innere der Probe wird dann gleichmäßig oxidiert.

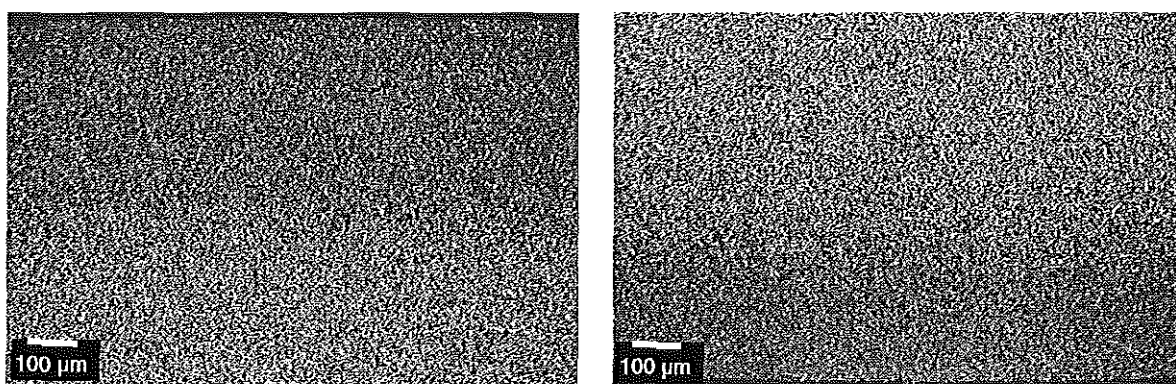


Abb. 4.2-10: Querschliffe von einer reoxidierten Probe nach 60 min bei 900°C in Ar/H₂O-80°C (Oxidationsgrad: 40%). Links: obere Seite, rechts: untere Seite

Ein Mechanismus für die Oxidation in Ar/H₂O-80°C kann der folgende sein: In den ersten Oxidationsstufen ist die Ni-Diffusion durch die dünne NiO-Schicht schneller als die H₂-Diffusion vom Inneren der Proben nach außen. Mit der Zeit wird die NiO-

Schicht dicker, der Ni-Diffusionsweg wird länger und danach (Oxidationsgrad > 50%) langsamer als die H₂-Diffusion. Der geschwindigkeitsbestimmende Schritt ist dann die Ni-Diffusion.

Die Krümmung und die unterschiedliche Färbung der Probe ist eine Folge der am Anfang ungleichmäßigen Oxidation. Der unterschiedliche Oxidationsgrad zwischen der ersten und der zweiten Probe im Ofen bei allen Experimenten kann an dem höheren H₂-Partialdruck der Gasmischung, dem die zweite Probe ausgesetzt ist, liegen. Diese Erhöhung ergibt sich durch Abreicherung von O₂ aufgrund der Oxidation der ersten Probe.

Oxidation in Ar/H₂O p(H₂O) = 0,07 bar (Ar/H₂O-40°C)

Die Oxidation in Ar/H₂O-40°C verläuft ähnlich wie in Ar/H₂O-80°C, wobei in diesem Fall die Gasmischung eine kleinere Wasserdampfkonzentration enthält. Diese Tatsache macht den H₂O-Transport von der Umgebung ins Innere der Probe zu einem wichtigen Oxidationsparameter. Der H₂O-Partialdruck in der Gasmischung bei der Sättigungstemperatur von 40°C beträgt 0,07 bar (bei Ar/H₂O-80°C: 0,47 bar). Das Oxidationspotential wird unwesentlich kleiner, da ein Faktor 7 beim H₂O-Partialdruck einen Faktor 4 für den O₂-Partialdruck bedeutet (s. § 2.5.3: Abb. 2.5-1). Anhand von Querschliffen kann man erkennen, daß die Proben zuerst auf der Oberfläche (Abb. 4.2-11, links) und an den Seiten oxidiert wurden. Die Mitte und die untere Seite der Probe (Abb. 4.2-11, rechts) wurden weniger oder nicht oxidiert. Bei einem höheren Oxidationsgrad als 20% erfolgte die Oxidation von den Seiten ins Innere (s. auch Anhang I).

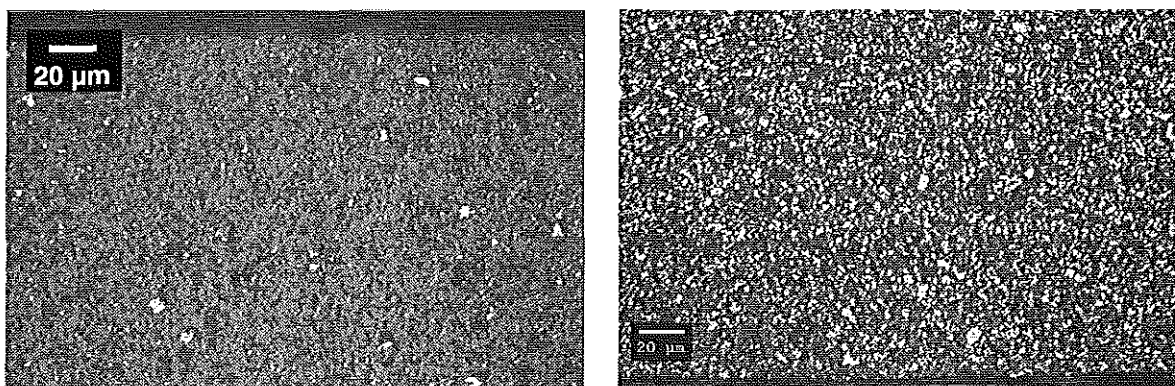


Abb. 4.2-11: Querschliffe von einer reoxidierten Probe nach 250 min bei 950°C in Ar/H₂O-40°C (Oxidationsgrad: ~20%). Links: obere Seite, rechts: untere Seite

Die Oxidationsgeschwindigkeit folgt dem linearen Modell und ist somit nicht von der Ni-Diffusion (die von der Temperatur abhängig ist) kontrolliert. Der Unterschied beim Oxidationsgrad zwischen der ersten und zweiten Probe im Ofen in Ar/H₂O-40°C kann mit dem kleineren Oxidationspotential über der zweiten Probe erklärt werden. So wie im Falle von Ar/H₂O-80°C ist O₂ von der ersten Probe verbraucht worden und verlangsamt die Oxidation der zweiten Probe.

Das Oxidationsprofil im Querschnitt der Proben ist für alle drei Gasmischungen in Abb. 4.2-12 dargestellt.

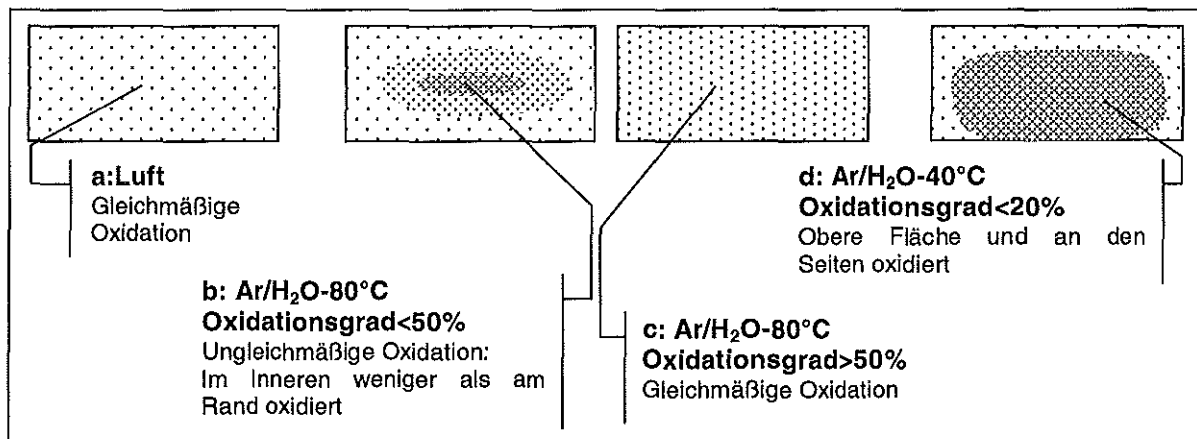


Abb. 4.2-12: Oxidationsgradierung in den verschiedenen Oxidationsatmosphären

4.2.6. Einfluß der Cermet-Oxidation auf der Festigkeit

4.2.6.1. Biegebruchfestigkeit von in Luft oxidierten Cermets

Der spontane Wechsel von Ar/4% H₂ Atmosphäre auf Luft bei 950°C führt zu einem völligen Versagen des Werkstoffs. In Abb. 4.2-13 ist eine oxidierte Probe, die diesen Bedingungen ausgesetzt wurde, dargestellt. Die Risse befinden sich nur auf der Oberfläche, die in direktem Luftkontakt war.



Abb. 4.2-13: Aufnahme eines Cermets nach spontaner Oxidation in Luft bei 950°C

An den Proben, die an Luft bei 550, 600 und 650°C nach unterschiedlichen Zeiten oxidiert wurden (s. § 4.2.2), wurde die Biegebruchfestigkeit gemessen. In Abb. 4.2-14 ist die Bruchspannung in Abhängigkeit von dem Oxidationsgrad aufgetragen. Zum besseren Vergleich sind die Werte der Proben nach dem Sintern (rechts-100% Oxidationsgrad) und nach der Reduktion (links-0% Oxidationsgrad) zugefügt. Die

drei Punkte auf jede y-Achse entsprechen dem höchsten, dem mittleren und dem niedrigsten Wert.

In der Regel sind alle Festigkeiten innerhalb der zwei Geraden, die die maximalen und minimalen Werte von gesinterten und reduzierten Substraten verbinden. Je höher der Oxidationsgrad (kleinere Porosität) desto höher ist die Festigkeit. Die vier Proben die eine höhere Festigkeit gezeigt hatten, sind aus einer Platte, mit einer etwas höhere Dichte (Gründichte: 2,546 statt 2,525 g/cm³) geschnitten.

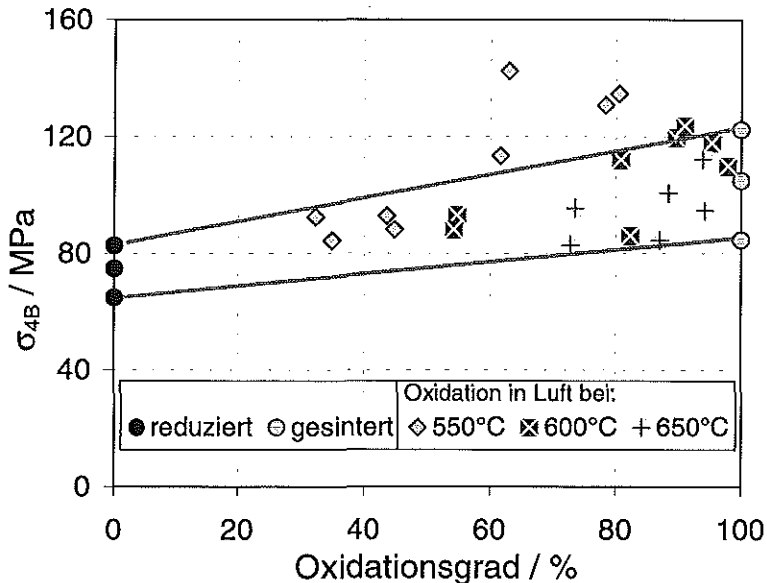


Abb. 4.2-14:
Biegebruchfestigkeit in
Abhängigkeit vom
Oxidationsgrad für
Cermets, die in Luft bei
verschiedenen Tempera-
turen oxidiert wurden

Allgemein kann man schlußfolgern, daß die oxidierten Cermets keine Verschlechterung ihrer Festigkeit unter diesen Oxidationsbedingungen gezeigt haben. Es wurden auch zwei Proben bei 800°C/2h oxidiert, ihre Festigkeit lag danach innerhalb des Bereichs der gesinterten Proben. Jedoch stammten diese zwei Proben aus der Platte mit einer etwas höheren Dichte, welche eine bessere Festigkeit bei den vier anderen oxidierten Proben (550°C) gezeigt hatte.

Die Festigkeiten der Proben bei 550°C liegen etwas höher, als die von 600 und 650°C. Jedoch ist der Unterschied der Festigkeitswerte sehr klein und die Anzahl der Proben nicht groß genug um genaue Schlußfolgerungen über die Abhängigkeit der Festigkeit von den drei Oxidationstemperaturen zu ziehen.

4.2.6.2. Biegebruchfestigkeit von in Ar/H₂O (p(H₂O)=0,47 bar) oxidierten Cermets

In Abb. 4.2-15 sind die Bruchspannungswerte in Abhängigkeit von dem Oxidationsgrad von in Ar/H₂O-80°C oxidierten Proben aufgetragen. Fast alle Werte liegen innerhalb oder sogar oberhalb des Bereichs der Ausgangsproben.

Wie bei der Oxidation in Luft (bei 550-800°C) behält das Substrat seine mechanischen Eigenschaften. Trotz der im Vergleich zur Luft-Oxidation kleineren Oxidationsgrade von Ar/H₂O-80°C-Oxidation, liegt die Biegebruchfestigkeit schon von den ersten Schritten der Oxidation (<50%) in der Nähe der Werte, die das Substrat direkt nach dem Sintern aufgewiesen hat.

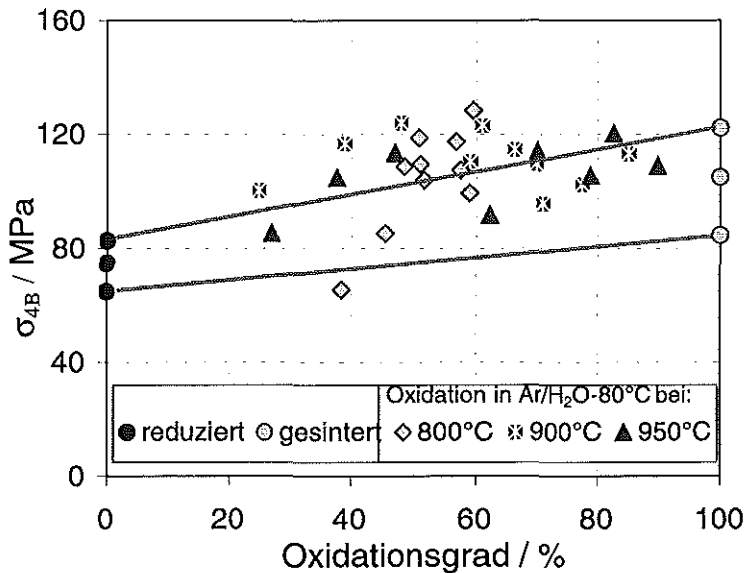


Abb. 4.2-15:
Biegebruchfestigkeit in Abhängigkeit vom Oxidationsgrad für Cermets, die in Ar/H₂O-80°C bei verschiedenen Temperaturen oxidiert wurden

Dieser Effekt kann mit der Oxidationsgradierung innerhalb des Substrates erklärt werden. Die Oxidation verläuft bis zu einem Grad von ungefähr 50% ungleichmäßig (s. § 4.2.5). In der Mitte ist die Probe weniger oxidiert als an den Rändern und deswegen nimmt die Porosität stärker an den Ränder als in der Mitte ab. Dies führt zu einer Erhöhung der Festigkeit, weil die Ränder auch die größte Spannung erfahren. Die Spannung bei der 4-Punkt-Biegebruchfestigkeit nimmt mit dem Abstand von der Mitte zu. Die stärker unter Zugspannung belastete Fläche ist die Untere.

Ein negativer Aspekt bei der Ar/H₂O-80°C Oxidation ist die Krümmung einiger Proben. Sie kann zu einer Erniedrigung der Bruchspannungswerte führen, wenn die Last auf der konkaven Seite der Probe aufgebracht wird oder zu einer Erhöhung der Bruchspannungswerte, wenn die Last auf der konvexen Seite aufgebracht wird.

In unserem Fall ist die Last auf der konvexen Seite aufgebracht worden. Die Bruchspannung kann auf diese Weise etwas erhöht sein, denn zuerst müssen die Druckspannungen der unteren Seite (diese Fläche ist fast vollständig oxidiert) von den aufgetragenen Zugspannungen überwunden werden. In einer Zelle kann eine solche Krümmung zu ihrem Versagen führen.

4.2.6.3. Biegebruchfestigkeit von in Ar/H₂O (p(H₂O) = 0,07 bar) oxidierten Cermets

In Abb. 4.2-16 ist die Biegebruchfestigkeit in Abhängigkeit vom Oxidationsgrad für die in Ar/H₂O-40°C oxidierten Proben aufgetragen. Die meisten Proben liegen innerhalb oder oberhalb des Bereichs der Ausgangsproben.

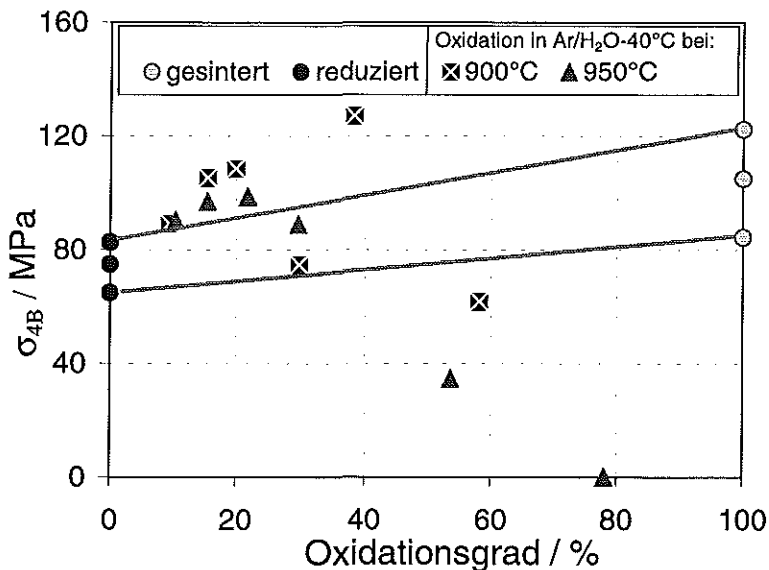


Abb. 4.2-16:
Biegebruchfestigkeit in Abhängigkeit vom Oxidationsgrad für Cermets, die in Ar/H₂O-40°C bei verschiedenen Temperaturen oxidiert wurden

Eine Ausnahme sind die Proben, die bei 900°C/12h und 950°C/17h oxidiert worden sind. Ihre Bruchspannung ist unterhalb der unteren Gerade. Eine weitere bei 950°C/17h oxidierte Probe ist während der Präparation für die Biegebruchfestigkeitsmessung ohne vorherige mechanische Beanspruchung gebrochen. Die Bruchspannung nimmt am Anfang mit dem Oxidationsgrad zu und dann (nach langen Oxidationszeiten) wieder ab.

Alle Proben waren nach der Oxidation in Ar/H₂O-40°C krumm, außer der Probe, die die höchste Bruchspannung Abb. 4.2-16 hat.

Wegen der Krümmung und der Anzahl der Proben können keine qualitativen Schlußfolgerungen über die Biegefestigkeit bei diesen Oxidationsbedingungen gemacht werden.

Allgemein kann man für die Oxidation der Cermets in Luft bei Temperaturen bis 650°C sagen, daß keine Verschlechterung ihrer Festigkeit auftritt. Das gleiche gilt für die Oxidation in Ar/H₂O, jedoch kann die auftretende Krümmung einen negativen Einfluß auf die mechanische Stabilität der ganzen SOFC ausüben.

4.3. Zusammenhänge zwischen Ausgangsmaterial, Eigenschaften und Gefüge von Coat-Mix-Anodensubstraten

4.3.1. Variation des YSZ-Pulvers

Die Änderung der YSZ-Korngröße bzw. der entstehenden Agglomeratgröße ergab deutliche Unterschiede in der Porosität, Gasdurchlässigkeit und elektrischen Leitfähigkeit der hergestellten Anodensubstrate. In Abb. 4.3-1 ist die Gasdurchlässigkeit und die effektive elektrische Leitfähigkeit in Abhängigkeit von der Gesamtporosität der Cermets aufgetragen. Je gasdurchlässiger die Anodensubstrate sind, desto weniger leitfähig sind sie.

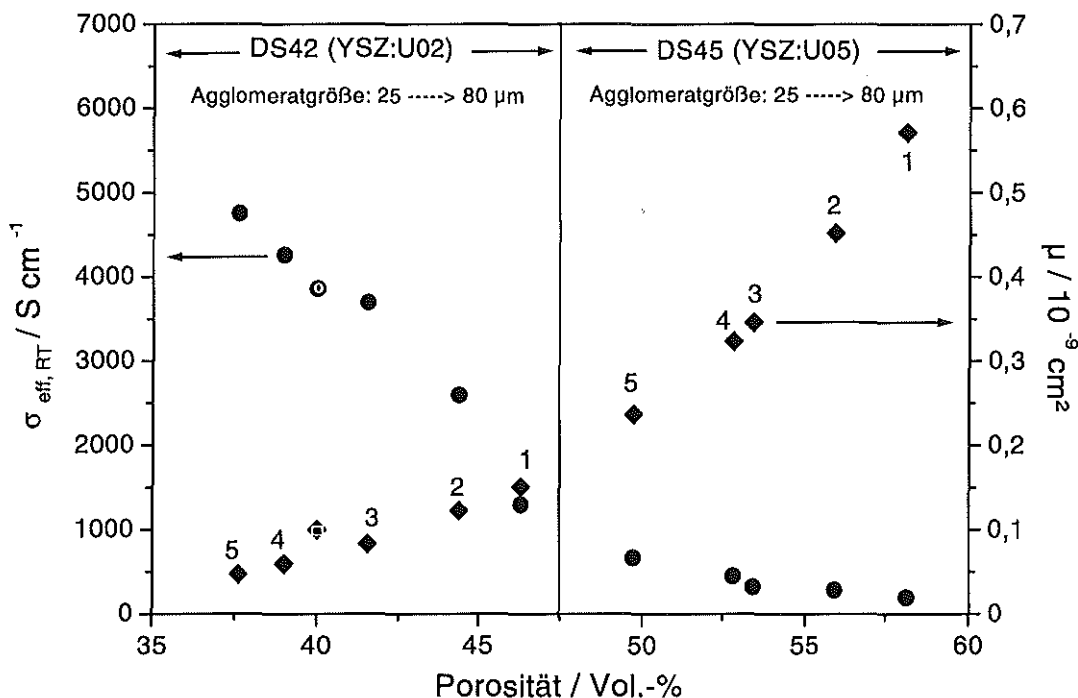


Abb. 4.3-1: Zusammenhang der Gasdurchlässigkeit und der elektrischen Leitfähigkeit mit der Porosität der CM-Anodensubstrate: ♦ Gasdurchlässigkeit, • Leitfähigkeit (Mit 1-5 sind die fünf Agglomeratfraktionen von jedem DS-Versatz gekennzeichnet. Das Standardcermet CM5 ist mit weißem Kreis bzw. Quadrat markiert.)

Die reduzierten Substrate, die von dem klassierten DS42-Pulver stammen, sind leitfähiger als die entsprechenden des Pulvers DS45. Die letzten sind dagegen poröser und gasdurchlässiger als die ersten.

Das Standardcermet CM5, markiert mit weißem Kreis bzw. Quadrat für die Leitfähigkeit und die Gasdurchlässigkeit, das aus dem unklassierten Pulver DS42 besteht, weist eine Gasdurchlässigkeit bzw. eine Leitfähigkeit zwischen DS42/2 (Fraktion: 56-50 μm) und DS42/4 (Fraktion: 40-36 μm) auf.

Laut Berechnungen ist die Gasdurchlässigkeit mit dem in Abb. 4.3-1 geringsten Wert ($DS42/5 \approx 0,05 \times 10^{-9} \text{ cm}^2$) ausreichend für den Gastransport. Für das Cermet $DS42/5$ bleibt die Zellspannung im hohen Niveau (0,66 V) für Betriebsbedingungen $T=850^\circ\text{C}$ und $i=300\text{A/m}^2$ [Tho98].

Die Mikrostruktur der Cermets läßt sich sehr gut mit den gemessenen Eigenschaften korrelieren. $DS42$ -Cermets (Abb. 4.3-2) sind dichter und weisen eine feinere Ni-, YSZ- und Porenverteilung als $DS45$ -Cermets (Abb. 4.3-3) auf. Die stufenweise Vergröberung des Gefüges in beiden Versätzen verursacht eine Abnahme der Leitfähigkeit und eine Erhöhung der Gasdurchlässigkeit.

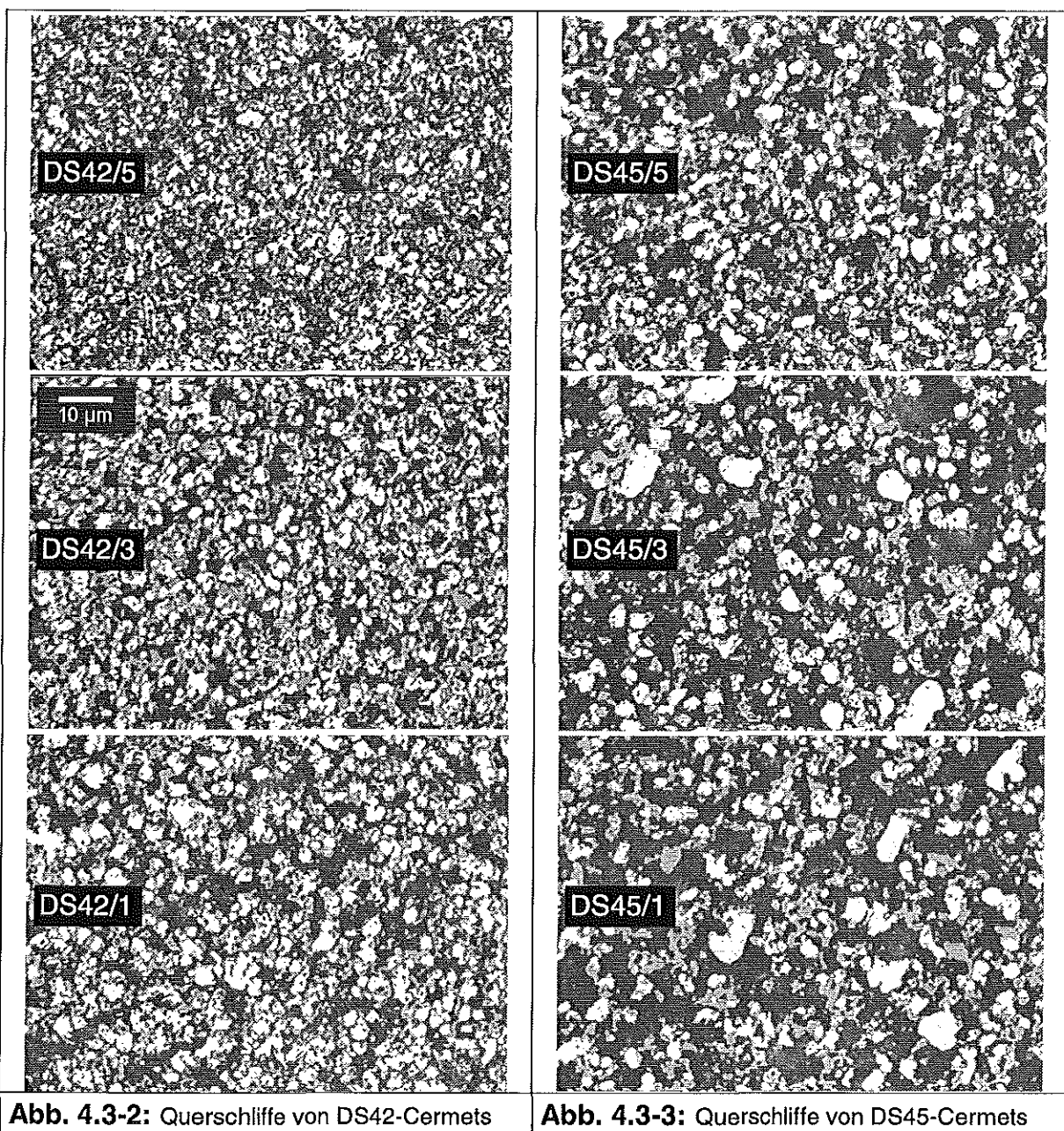


Abb. 4.3-2: Querschliffe von $DS42$ -Cermets

Abb. 4.3-3: Querschliffe von $DS45$ -Cermets

Es ist deutlich erkennbar, daß das YSZ-Ausgangspulver und die Agglomeratgrößen wesentliche Unterschiede in der Mikrostruktur der Cermets verursachen. Die gepreßten Substrate DS42 bzw. DS45 besaßen vor dem Sintern ähnliche Gründichte, die aber zwischen den verschiedenen Agglomeratfraktionen leicht variierten. Die feineren Fraktionen ergaben Substrate mit einer Gründichte von 2,5-2,7 g/cm³ und die größeren Fraktionen Substrate mit einer Gründichte von 2-2,2 g/cm³.

Laut Packungstheorie ist die Packungsdichte von dem Verhältnis der Partikelgrößen abhängig [Ger89]. Um die Packungsdichte zu erhöhen, sollte man z.B. für sphärische Partikel ein Partikelgrößenverhältnis $L_{\text{groß}}/L_{\text{klein}} > 0,2$ wählen [Man60]. Nach dieser Theorie sollten die hergestellten Substrate vor dem Sintern eine Dichte unabhängig von den Agglomeratgrößen aufweisen. Die Coat-Mix Agglomerate sind jedoch keine kugelförmigen Partikel, sondern rauhe zerbrechliche Körner mit undefinierbarer Form. Es ist deswegen nicht gelungen die Packungscharakteristika der Agglomeratpulver mit einer Theorie zu beschreiben.

REM-Aufnahmen haben keine sichtbaren Unterschiede im Gefüge zwischen den beiden DS-Pulvern gezeigt, außer den unterschiedlichen Agglomeratgrößen entsprechend der klassierten Agglomeratfraktionen (Abb. 4.3-4). Die feineren Agglomerate bilden eine dichtere Packung als die gröberen. In Abb. 4.3-5 sind von demselben Pulver (DS45) die zwei extremen Fraktionen (DS45/5: fein, DS45/1:grob) dargestellt. Beim Sintern schrumpfen DS45-Substrate weniger als diejenigen der DS42-Reihe. Die lineare Schrumpfung beträgt 20,5-21 und 24-25,5 % für die DS45- bzw. DS42-Substrate nach dem Sintern bei 1400°C. DS42 ist sinterfähiger als DS45, da es aus einem feineren YSZ-Pulver besteht.

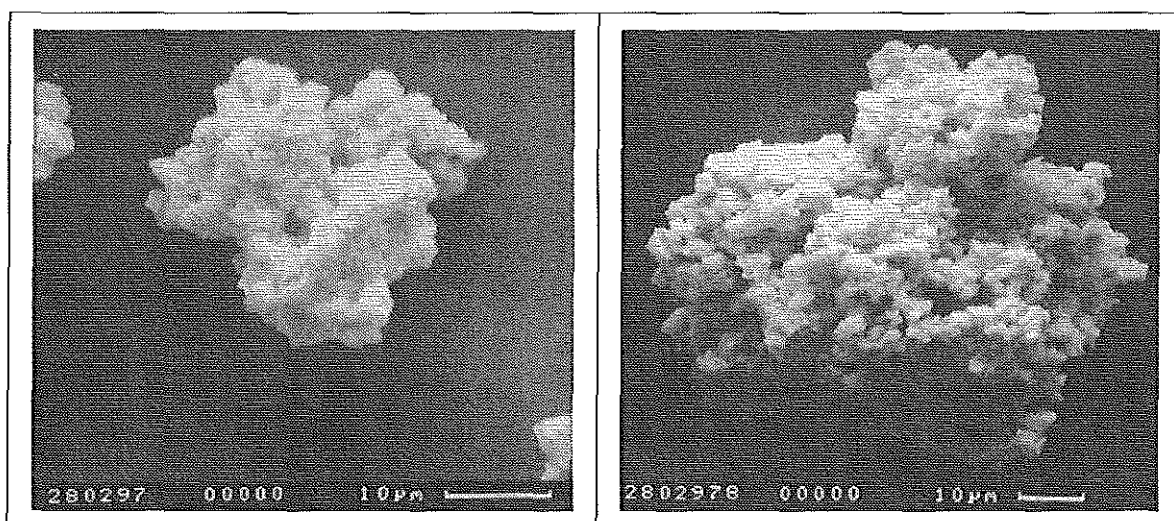


Abb. 4.3-4: REM Aufnahmen von Agglomeratpulver, links DS42/5 und rechts DS45/1

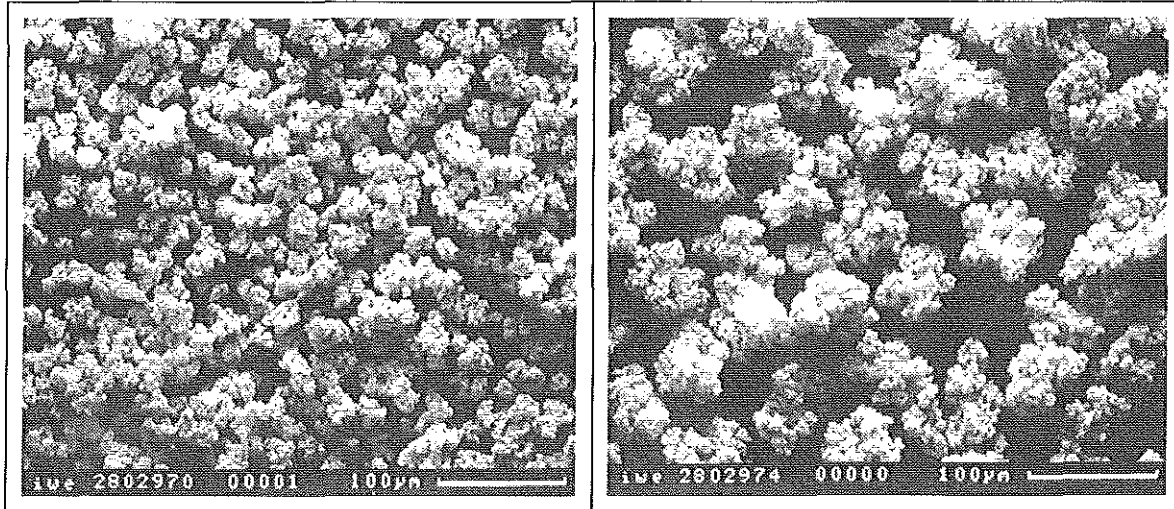


Abb. 4.3-5: REM-Aufnahme des Pulvers DS45/5 (links) mit einer größeren Packungsdichte als DS45/1 (rechts)

4.3.2. Variation des NiO-Pulvers

Die Korngrößenverteilung der unterschiedlichen NiO-Pulver (s. § 3.1.1) ist in Abb. 4.3-6 dargestellt. Die Pulver NiO-1A und NiO-2 ergaben eine ähnliche Verteilung wie das Standardpulver (NiO-5) mit d_{50} -Werten $< 1 \mu\text{m}$. Alle andere Pulversorten zeigten d_{50} -Werte von 5-15 μm . Von allen NiO-Pulvern wurden Substrate mittels Coat-Mix-Verfahren hergestellt (s. § 3.2.1.3). Ausnahme war das Pulver NiO-3, das sich trotz mehrfacher Versuche nicht mit dem Phenolformaldehyd-Binder beschichten ließ und daher nicht weiter untersucht wurde.

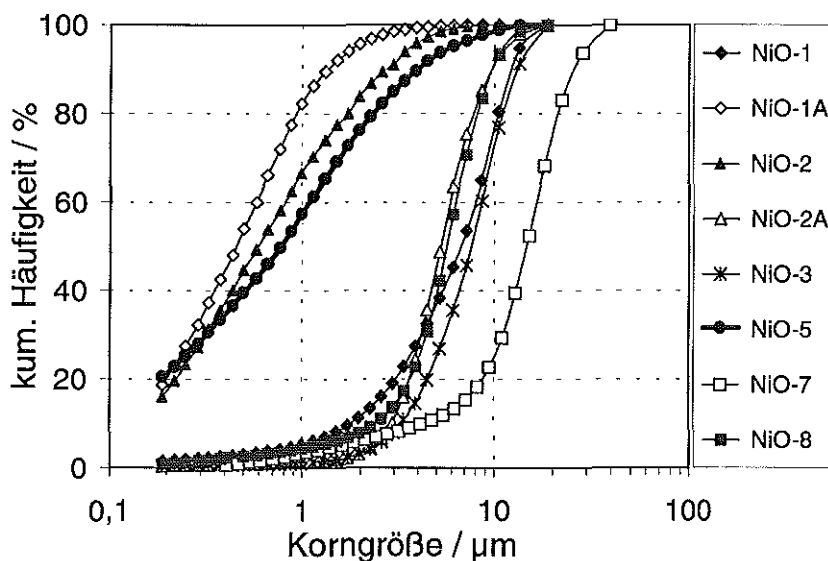


Abb. 4.3-6:
Korngrößenverteilung
der verschiedenen
NiO-Pulver

Die Sintereigenschaften der NiO-Pulver haben einen wesentlichen Einfluß auf die Sintereigenschaften der NiO/YSZ-Substrate. Eine hohe Sinteraktivität, z.B. von NiO-2, verursacht die höchste Schrumpfung in dem Substrat (CM2) beim Sintern. Die

lineare Schrumpfung der gesinterten Substrate in Abhängigkeit von der spezifischen NiO-Oberfläche ist in Abb. 4.3-7 dargestellt und zeigt die allgemeine Tendenz, daß Pulver mit hoher spezifischer Oberfläche (d.h. geringer thermischer Vorbehandlung) eine stärkere Schrumpfung des Bauteils aufweisen als Pulver mit geringer spezifischer Oberfläche. Abweichungen von dieser Tendenz (z.B. NiO-1) können durch Vorbehandlungsschritte (Mahlen, etc.) hervorgerufen werden. NiO-8 weist die kleinste BET-Oberfläche und die geringste Schrumpfung der entsprechenden Substrate auf. Das Substrat CM7 zeigt, trotz der hohen Sinteraktivität von NiO-7 (s. § 3.1-1, eine vergleichsweise niedrige Schrumpfung (große Partikel: Abb. 4.3-6). An den endgesinterten Substraten wurde die relative Dichte und die Gasdurchlässigkeit bestimmt. Die gleichen Proben wurden in Ar/4%H₂ bei 900°C reduziert; anschließend wurde die Gasdurchlässigkeit und die elektrische Leitfähigkeit gemessen (Tabelle 4.3-1).

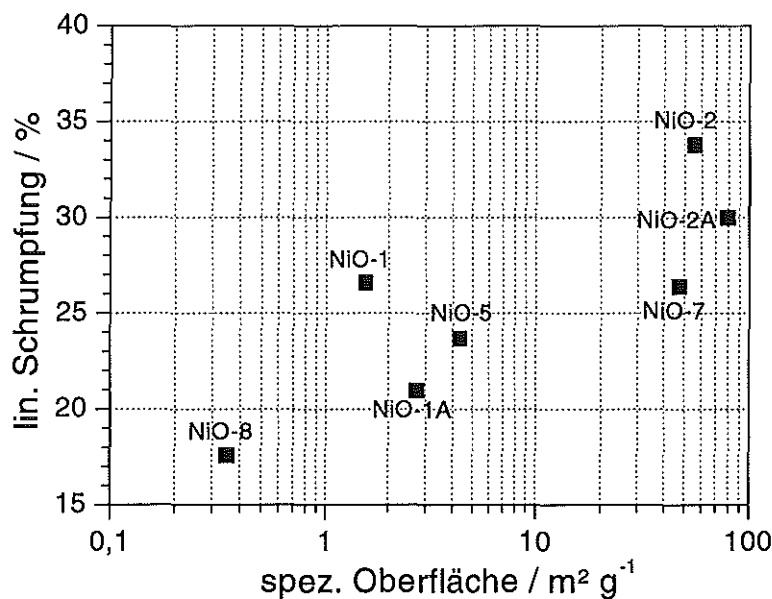


Abb. 4.3-7: Lineare Schrumpfung der Substrate nach dem Sintern bei 1400°C für 5 Stunden in Abhängigkeit von der BET-Oberfläche der verwendeten NiO-Pulver

Tabelle 4.3-1: Porosität und Gasdurchlässigkeit von gesinterten (Π_{ox} bzw. μ_{ox}) und reduzierten (Π_{red} bzw. μ_{red}) Substraten sowie effektive elektrische Leitfähigkeit (σ_{eff}) der Cermets bei 800°C

Substrat	Π_{ox} (%)	Π_{red} (%)	μ_{ox} (10^{-11} cm^2)	μ_{red} (10^{-11} cm^2)	$\sigma_{eff, 800^\circ\text{C}}$ (S cm^{-1})
CM1	21,0	37,1	2,33	7,71	894
CM1A	19,5	35,9	1,68	4,57	702
CM2	16,4	21,9	0	0,35	3990
CM2A	25,8	32,6	2,55	6,90	447
CM5	27,4	41,7	5,38	9,96	657
CM7	28,3	43,4	5,41	12,19	78
CM8	30,9	31,9	0,52	3,18	300

Die Substrate CM1A und CM2 (feinste NiO-Pulver) mit der höchsten Sinterdichte haben die niedrigste Gasdurchlässigkeit μ_{ox} aufgewiesen. CM8 besitzt trotz der hohen Porosität nach dem Sintern, eine geringe Gasdurchlässigkeit. Auffällig bei diesem Substrat ist auch die fast unveränderte Porosität vor und nach der Reduktion, während die anderen Substrate eine Porositätsänderung von etwa 15% (Ausnahmen bilden auch: CM2: 5,5% und CM2A:6,8%) aufweisen. Zusätzlich hatte CM8 nach der Reduktion eine deutliche Abweichung von der Ausgangsgeometrie gezeigt.

Im reduzierten Zustand hatte CM8 eine annähernd gleiche Porosität wie CM2A, aber eine um die Hälfte niedrigere Gasdurchlässigkeit. Das deutet auf eine Porosität mit eventuell größerem Labyrinthfaktor und weniger durchlässigen Kanälen hin. CM7 besitzt auf der einen Seite eine höhere Durchlässigkeit, aber auf der anderen Seite eine sehr niedrige Leitfähigkeit im Vergleich zu CM5. Mit CM1 wurde die beste Kombination (in der Nähe von Standardsubstrat-CM5) der zwei Eigenschaften bei Einhaltung der üblichen Verfahrensschritte erreicht.

Abb. 4.3-8 zeigt die Gasdurchlässigkeit und die effektive elektrische Leitfähigkeit bei 800°C in Abhängigkeit von der Porosität der reduzierten Substrate.

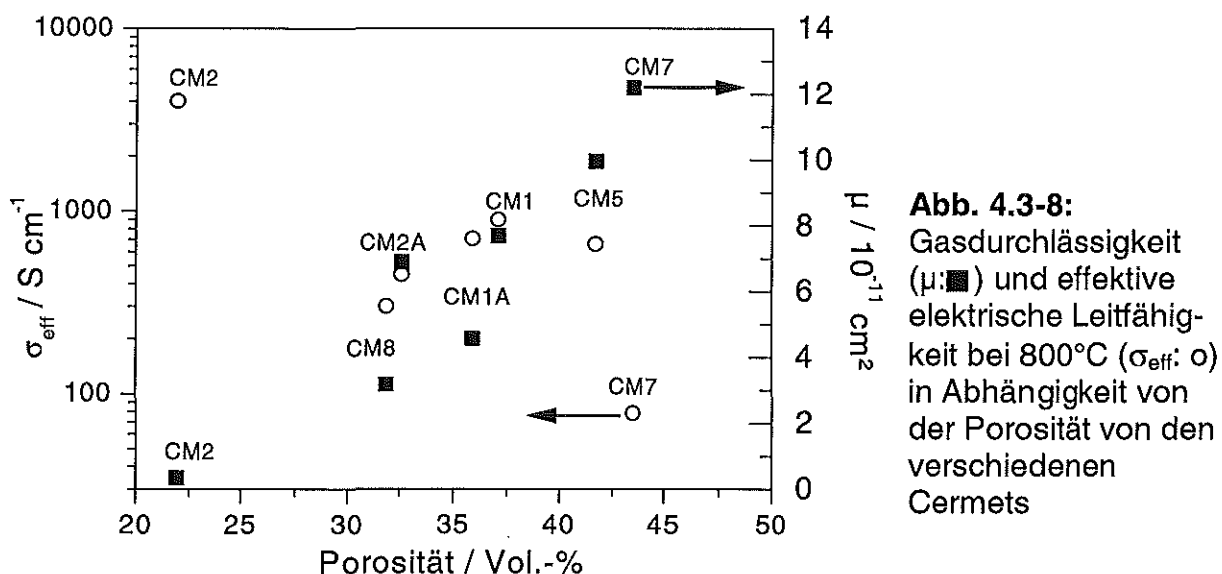
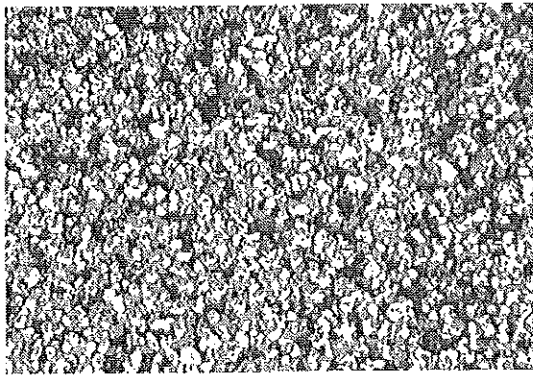
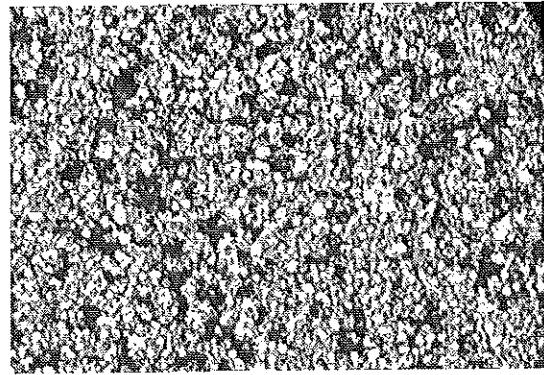


Abb. 4.3-8:
Gasdurchlässigkeit (μ : ■) und effektive elektrische Leitfähigkeit bei 800°C (σ_{eff} : o) in Abhängigkeit von der Porosität von den verschiedenen Cermets

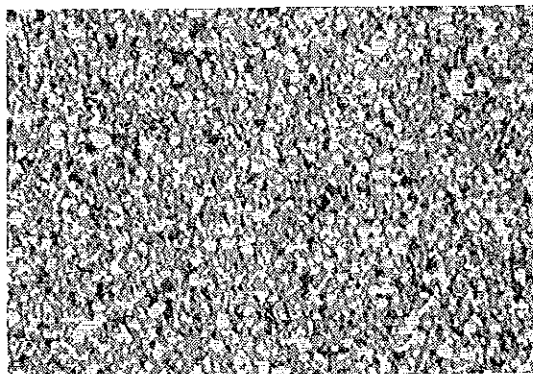
Die Gasdurchlässigkeit nimmt mit der Porosität der Cermets deutlich ab, wobei die Leitfähigkeit keinen einheitlichen Trend zeigt. Das deutet darauf hin, daß neben der Porosität andere mikrostrukturelle Eigenschaften (Korngrößenverteilung, Dichtegradienten, u.a.) eine gewisse Rolle spielen. Keramographische Querschliffe wurden für die Aufklärung der mikrostrukturellen Besonderheiten der Cermets und für die Bewertung der verschiedenen NiO-Pulver im Hinblick auf die erzielten physikalischen Eigenschaften angefertigt (Abb. 4.3-9).



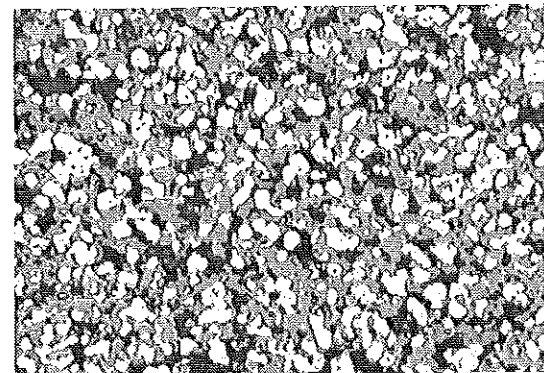
CM1



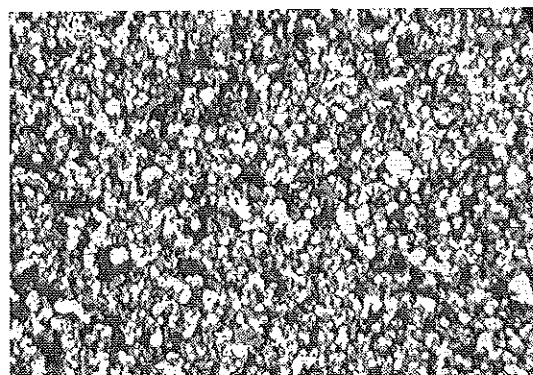
CM1A



CM2



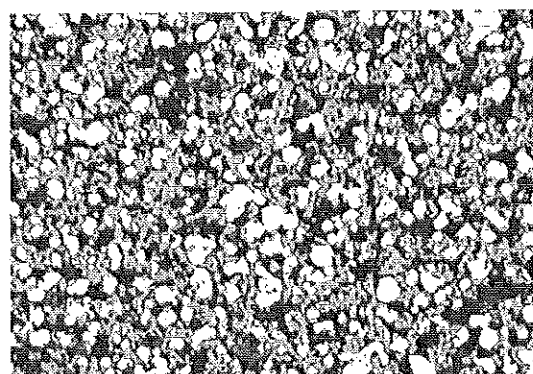
CM2A



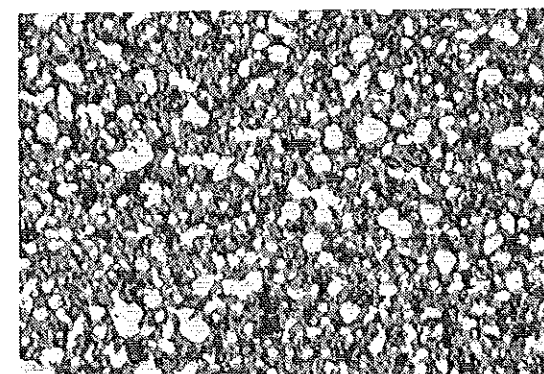
CM5

20 μm

Ni: weiß
YSZ: grau
Poren: schwarz



CM7



CM8

Abb. 4.3-9: Mikrostruktur der verschiedenen Ni/YSZ-Cermets

Das Standardcermet CM5 zeigt eine homogene und feine Verteilung der drei Phasen (Ni, YSZ und Poren). Die Cermets CM1 und CM1A sind mikrostrukturell vergleichbar mit CM5, vor allem bei der Ni-Partikelgröße und -verteilung. Wie schon erwähnt, haben die beiden Cermets ähnliche Leitfähigkeitswerte mit dem Standardsubstrat aufgewiesen (Abb. 4.3-8). CM1A ist etwas dichter als CM1, wodurch sich im Vergleich zu CM5 eine niedrigere Gasdurchlässigkeit einstellte. CM2 weist eine homogene und feine Ni-Verteilung auf und ist am stärksten verdichtet (Porosität scheint geschlossen zu sein: kleine runde Poren). Seine Leitfähigkeit ist dadurch die höchste, seine Gasdurchlässigkeit dagegen die niedrigste von allen anderen Proben. Das Cermet CM2A weist ein gröberes Gefüge von Ni und YSZ auf. Die Ni-Korngrößenverteilung entspricht etwa der des NiO-Ausgangspulvers genau so wie bei CM7 und CM8. Das Mahlen des NiO/YSZ-Pulvers vor der Beschichtung mit dem Binder hatte in diesen Fällen somit scheinbar keinen merklichen Einfluß auf das verwendete NiO-Pulver. Anders ist die Situation bei Cermet CM1, wo das NiO-Ausgangspulver ungefähr genauso grob wie das von CM2A ist, aber das Mahlen eine deutliche Kornverkleinerung zur Folge hatte, denn das entsprechende Cermet zeigte eine feinere Ni-Verteilung.

Bei CM2A ist die YSZ-Phase viel gröber als bei den anderen Cermets. Dies liegt wahrscheinlich an den Kupferverunreinigungen im CM2A-Pulver, die ein Flüssigphasensintern des YSZ verursacht [Lem97]. Trotz ähnlicher relativer Dichte mit CM8 ist CM2A durchlässiger. Eine Erklärung hierfür kann der im Vergleich zu CM8 größere Porendurchmesser von CM2A sein.

CM7 Cermet weist ein grobes und inhomogenes Gefüge im Vergleich zu dem Standard auf. Die größere Porosität gegenüber den anderen Cermets erklärt den hohen Durchlässigkeitswert und zusammen mit der inhomogenen und groben Ni-Verteilung die schlechte elektrische Leitfähigkeit. Eine ähnliche Mikrostruktur zeigt das Cermet CM8, wobei hier die Ni-Verteilung homogener ist. Seine niedrigere Porosität und Porengrößenverteilung hat als Folge eine niedrigere Durchlässigkeit und zusammen mit der homogenen Ni-Verteilung eine höhere Leitfähigkeit als CM7. Die Cermets CM1, CM1A und CM7 erbringen ähnliche Werte wie das Standardcermet CM5, allerdings nur für einzelne Eigenschaften. CM7 zeigt eine höhere Durchlässigkeit, aber eine schlechtere Leitfähigkeit, wobei CM1 und CM1A ähnliche Leitfähigkeit aber niedrigere Durchlässigkeit im Vergleich zu CM5

aufweisen. Die Kombination der beiden Eigenschaften wurde von keinem Cermet erreicht. Durch Variation der Verarbeitungsschritte (Mahlen, Pressen und Sinterbedingungen), könnten die Substrate CM1, CM1A und CM7 an die Standardwerte angenähert werden.

Die Verwendung von NiO-2 und NiO-8 ist wegen der schlechten Formstabilität bei der Reduktion der Substrate CM2 und CM8 nicht zu empfehlen. CM2A hatte einerseits ähnliche Eigenschaften wie das Standardcermet CM5 aufgewiesen, andererseits zeigte das Gefüge dieses Cermets eine grobe Ni- und YSZ-Verteilung, was zu einer hohen Alterung (Ni-Agglomeration, steile Abnahme der elektrischen Leitfähigkeit) führen könnte.

Im allgemeinen sind die Pulvereigenschaften nicht immer mit den Bauteileigenschaften direkt vergleichbar. Ein deutlicher Einfluß der Pulvereigenschaften auf die Cermeteigenschaften ist nur dann zu sehen, wenn die Eigenschaften des Ausgangspulvers während der Verarbeitungsprozesse nicht oder wenig verändert werden.

4.3.3. Substitution von YSZ durch TiO_2 oder Al_2O_3

Wie erwähnt (s. § 3.2.1.4) weisen TiO_2 und Al_2O_3 einen kleineren TAK als YSZ auf, und es ist deshalb möglich, den TAK des Substrates an denjenigen der anderen Komponenten anzupassen. Der TAK von TiO_2 bzw. Al_2O_3 zwischen Raumtemperatur und 1000°C beträgt $9,1$ bzw. $8,3 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ [Tpr77]. Die TAK der hergestellten Ni/ TiO_2 und Ni/ Al_2O_3 mit 40 Vol.-% Ni betragen $10,5$ bzw. $10,7 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, wobei der TAK von Ni/ Al_2O_3 mit 60 Vol.-% Ni $12 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ beträgt.

Die beste Anpassung an den TAK von YSZ ($10,6$ - $11,1 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ [Tif90, Tie98b]) weisen die Ni/ TiO_2 bzw. Ni/ Al_2O_3 mit 40 Vol.-% Ni auf. Die gesinterten NiO/Ni Al_2O_4 und NiO/Ni TiO_3 bzw. die reduzierten Ni/ Al_2O_3 und Ni/ TiO_2 Substrate mit dieser Zusammensetzung wurden daher auf ihre Gasdurchlässigkeit und elektrische Leitfähigkeit untersucht.

In Abb. 4.3-10 ist die Gasdurchlässigkeit in Abhängigkeit von der Porosität für die Substrate vor und nach der Reduktion aufgetragen. Zum besseren Vergleich sind die Werte des Standardsubstrates und die verschiedenen Sintertemperaturen in $^\circ\text{C}$ angegeben. Die Reduktion führt zu einer Erhöhung der Porosität und der Gasdurchlässigkeit. Die Gasdurchlässigkeit der Substrate zeigt eine deutliche Abhängigkeit von der Porosität bzw. von der Sintertemperatur. Das gilt besonders für die TiO_2 -Substrate und Cermets.

Das bei 1400°C gesinterte Ni/TiO₂-Cermet weist eine vergleichbare Gasdurchlässigkeit zu dem Standardcermet auf, obwohl es eine um 6% kleinere Porosität besitzt. Das bei 1300°C gesinterte Ni/TiO₂-Cermet hat eine dreifach höhere Gasdurchlässigkeit als das etwa gleichporöse Standardcermet. Die Ni/Al₂O₃-Cermets zeigen aufgrund der hohen Porosität eine im Vergleich zu Ni/YSZ-Cermet höhere Gasdurchlässigkeit.

Die effektive elektrische Leitfähigkeit bei 800°C der Cermets ist in Abhängigkeit von der Gaspermeabilität in Abb. 4.3-11 aufgetragen.

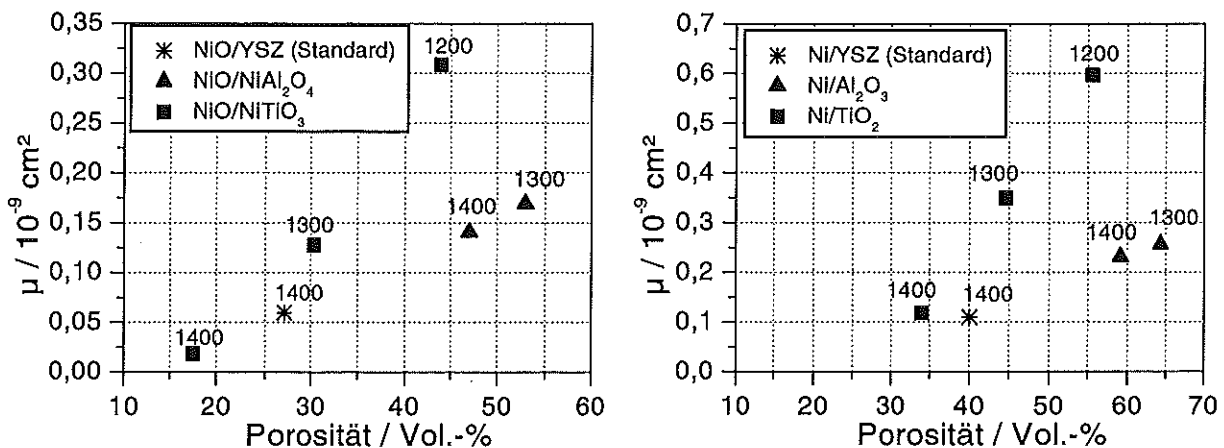


Abb. 4.3-10: Gasdurchlässigkeit in Abhängigkeit von der Porosität für die gesinterten (links) und reduzierten (rechts) Substrate (Ni-Gehalt: 40Vol.-%). Die Sinter Temperatur in °C jeder Probe ist über ihrem Wert angegeben

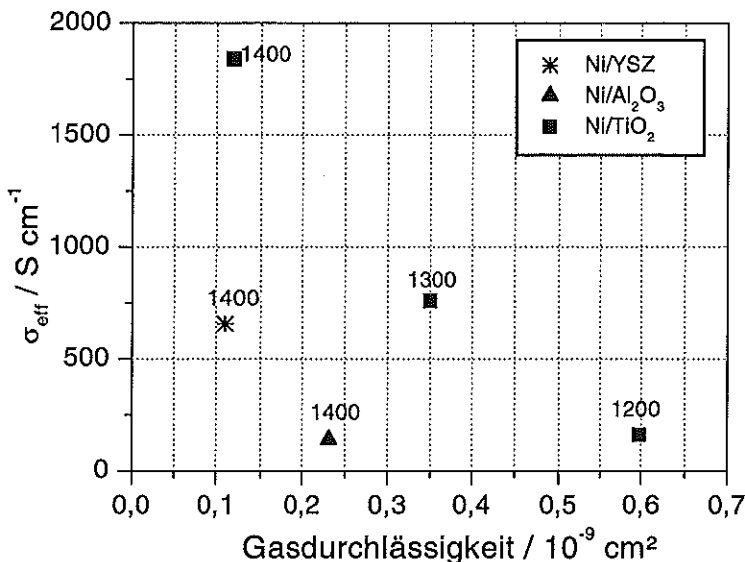


Abb. 4.3-11: Effektive elektrische Leitfähigkeit der verschiedenen Cermets (Ni-Gehalt: 40Vol.-%) bei 800°C in Abhängigkeit von der Gasdurchlässigkeit

Die Leitfähigkeit der Ni/TiO₂-Cermets nimmt mit der Sinter Temperatur (Abnahme der Porosität) zu. Bei gleicher Sinter Temperatur (1400°C) zeigt die Ni/TiO₂-Probe eine ca. dreifach so große Leitfähigkeit wie das Ni/YSZ-Cermet bei ähnlicher Gasdurchlässigkeit. Ähnliche Leitfähigkeitswerte wie für das Ni/YSZ-Cermet sind bei dem

Ni/TiO₂-Cermet schon bei einer Sinter Temperatur von 1300°C erreichbar und dazu auch eine dreifach so große Gasdurchlässigkeit.

Die Eigenschaften der Ni/TiO₂-Proben können anhand von Mikrostrukturbildern erklärt werden (Abb. 4.3-12). Das Gefüge der bei 1200°C gesinterten Probe enthält eine größere Porenstruktur im Vergleich zum Ni/YSZ-Cermet. Die Porosität und die Durchlässigkeit ist entsprechend größer. Bei 1300°C Sinter Temperatur ist die Porosität vom Ni/TiO₂-Cermet ähnlich der des Ni/YSZ-Cermets (s. Abb. 4.3-10) aber die Poren besitzen einen größeren Durchmesser und der Durchlässigkeitswert ist höher als der des Standardcermets. Die Ni-Partikel erscheinen größer als die der bei 1200°C gesinterten Ni/TiO₂-Probe. Durch die Verdichtung der Probe entstehen mehr Kontaktstellen zwischen den Ni-Teilchen, was zu einer höheren Leitfähigkeit führt.

Die bei 1400°C gesinterte Ni/TiO₂-Probe besitzt eine kleinere Porosität als die des Ni/YSZ-Cermets, aber eine ähnliche Gasdurchlässigkeit (größere Poren). Die Ni-Teilchen sind im Vergleich zu den anderen Ni/TiO₂-Cermets gewachsen. Es bildet sich ein Ni-Netzwerk, das zu einem hohen Ausmaß die TiO₂-Phase umhüllt und das zusammen mit der größeren Dichte hohe Leitfähigkeitswerte ergibt. Auch der keramische Teil des Cermets erscheint grober im Vergleich zum Standardcermet.

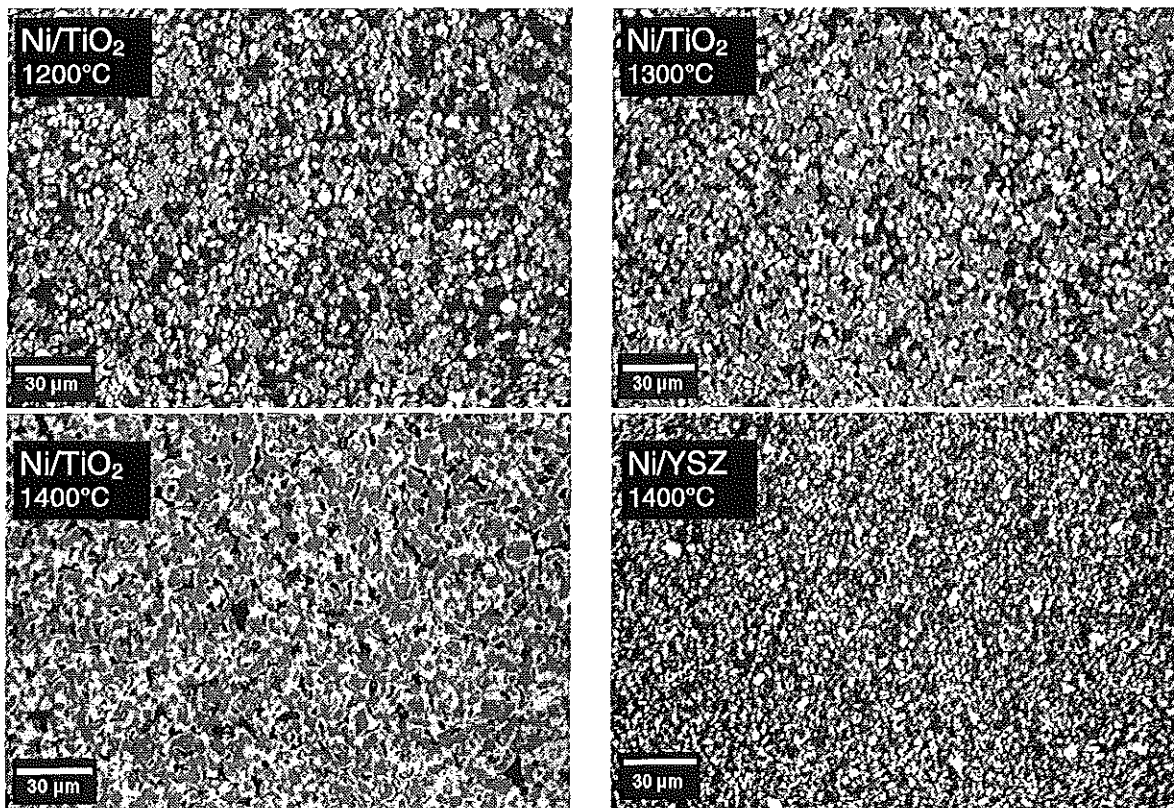


Abb. 4.3-12: Querschliffe von Ni/TiO₂-Cermets gesintert bei 1200,1300 und 1400°C im Vergleich zu CM5 (Ni/YSZ, unten rechts)

Die Ni/Al₂O₃-Cermets weisen, wegen ihrer hohen Porosität (>50%), geringere Leitfähigkeitswerte auf. Trotz der hohen Porosität zeigen sie im Vergleich zu Ni/TiO₂-Cermets relativ niedrigere Gasdurchlässigkeitswerte, was auf die sehr feine Porenstruktur zurückzuführen ist. Ihre Mikrostruktur ist mit einer feinverteilten Ni- und Porenphase sehr ähnlich dem Ni/YSZ-Cermet.

Aufgrund der guten physikalischen Eigenschaften sind die Ni/TiO₂-Cermets gute Kandidaten für die Herstellung von Anodensubstraten für SOFC bei niedrigen Betriebstemperaturen. Die Ni/Al₂O₃-Cermets haben dagegen schlechte Sinter-eigenschaften gezeigt und als Konsequenz eine hohe Porosität mit verhältnismäßig niedrigen Gasdurchlässigkeits- und Leitfähigkeitswerten. Die erschwerte Reduzierbarkeit von NiO/NiAl₂O₄ beschränkt diese Materialkombination auf Anwendungen im Bereich von 1000°C.

4.3.4. Verwendung von sprühgetrocknetem Pulver

Das sprühgetrocknete Pulver (SP) besteht, wie das Standardpulver (CM5), aus NiO/YSZ Agglomeraten, die mit Phenolformaldehydharz beschichtet sind. Die SP-Agglomerate liegen in der typischen für sprühgetrocknetes Pulver kugelförmigen Form vor (Abb. 4.3-13). Die Agglomerate des Coat-Mix-Prozesses sind im weitesten Sinne rund, jedoch sehr rau, was eine geringe Stampfdichte (0,7 g/cm³) bewirkt (s. auch § 4.1.1). Die Stampfdichte des SP-Pulvers beträgt 1,4 g/cm³.

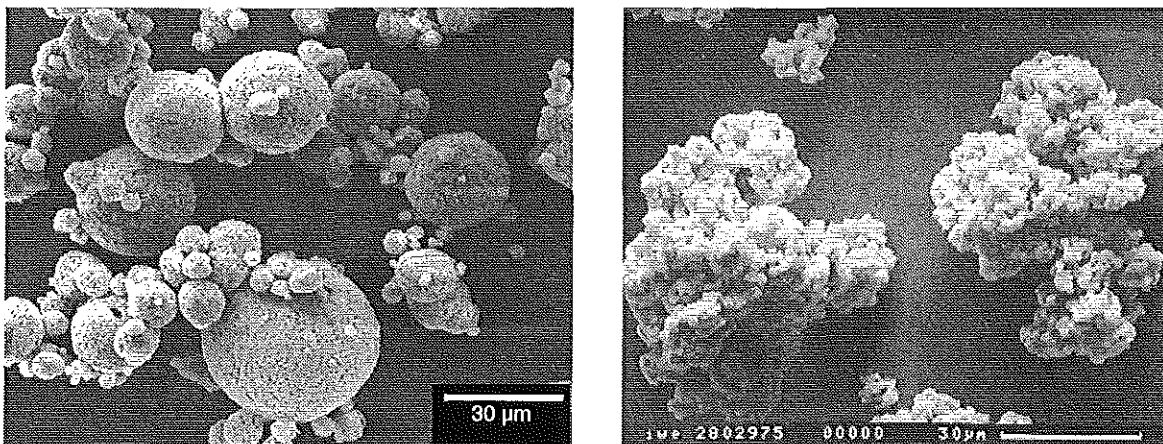


Abb. 4.3-13: REM-Aufnahme von sprühgetrockneten NiO/YSZ-Agglomeraten (links) im Vergleich zu den Coat-Mix-Agglomeraten (rechts)

Die Korngrößenverteilung durch Laserlichtstreuung für die Pulver SP1 und SP2 (fein bzw. grob) ergab Agglomeratgrößen in der Größenordnung von dem CM-Standardpulver (Abb. 4.3-14). Sie enthalten jedoch einen höheren Anteil an Feinagglomeraten (Tabelle 4.3-2).

Die SP-Pulver waren nicht so rieselfähig wie die CM-Pulver. Die Ursache dafür ist, daß im SP-Pulver Phenolharzreste enthalten sind, die dazu neigen, Sprühkörner untereinander zu „verkleben“. Beim CM-Pulver werden solche Phenolharz-Oligomere entfernt, nachdem das Pulver mit Wasser gewaschen worden ist. Beim Sprühtrocknen ist eine ähnliche Nachbehandlung nicht vorgesehen. Daher müßte die Suspension an den Prozeß angepaßt werden.

Das Phenolharz ist wahrscheinlich nicht der geeignete Binder für das Sprühtrocknen und müßte durch besser verdüsbare Alternativen ersetzt werden. Gute Rieselfähigkeit kann nicht immer mit kugelförmigen Körner erreicht werden, in diesem Fall spielen die Menge und Art der organischen Zusätze eine entscheidende Rolle.

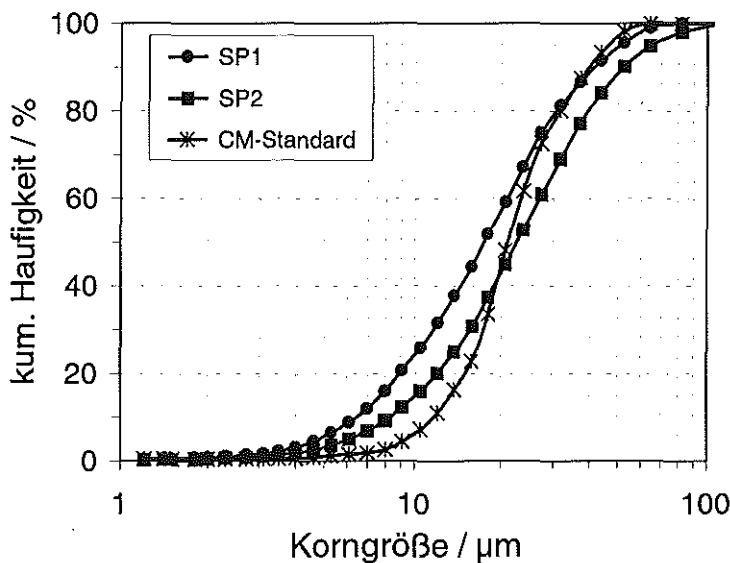


Abb. 4.3-14:
Agglomeratgrößenverteilung von
CM-Standardpulver und
sprühgetrocknetes (SP1,SP2)
Pulver

Tabelle 4.3-2: Agglomeratdurchmesser bei 10%, 50%, 90% Häufigkeit und mittlerer Durchmesser von CM- und SP-Pulver

Pulver	d ₁₀ (µm)	d ₅₀ (µm)	d ₉₀ (µm)	d _{mittel} (µm)
CM-Standard	12	21	40	24
SP1	6	18	42	23
SP2	8	23	52	29

Die schlechte Rieselfähigkeit des SP-Pulvers hatte zur Folge, daß sich das Pulver beim Füllen der Preßmatrizen schlecht verteilt und zur Entstehung von Hohlräumen in den Substraten führte (Abb. 4.3-15). Die Ni-Partikel sind jedoch fein verteilt und ihre Größe ist in der Größenordnung von denen des Standardcermets (CM5). Die Poren sind dagegen gröber und nicht gleich verteilt wie bei CM5. Über die Preßfläche hinweg gibt es Bereiche die dichter und andere die sehr porös sind. In Abb. 4.3-15 sind die kugelförmigen Agglomerate noch deutlich erkennbar.

Die Gasdurchlässigkeit der SP-Substrate, bei 1400°C gesintert und bei 900°C reduziert, ist in Abhängigkeit von der Porosität bestimmt worden (Abb. 4.3-16 links). SP2 weist Werte näher zu CM5 auf als SP1. Die Leitfähigkeit von beiden SP-Cermets ist ebenso gut wie die des Standardcermets. Bei Raumtemperatur beträgt sie 4200-4600 S/cm, bei 900°C 700-800 S/cm (Abb. 4.3-16 rechts).

Mit Ausnahme der Rieselfähigkeit des Ausgangspulvers weisen die SP-Substrate gute Eigenschaften auf. Eine mögliche Verbesserung der Sprühsuspension und der Rieselfähigkeit könnte zu einer ähnlichen Mikrostruktur des Standardsubstrates führen.

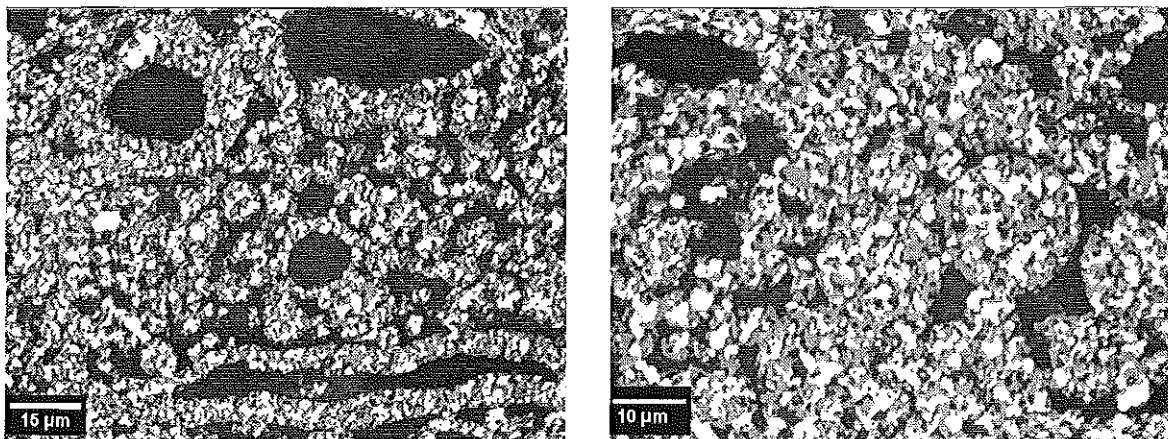


Abb. 4.3-15: Querschliffe des SP1-Cermet

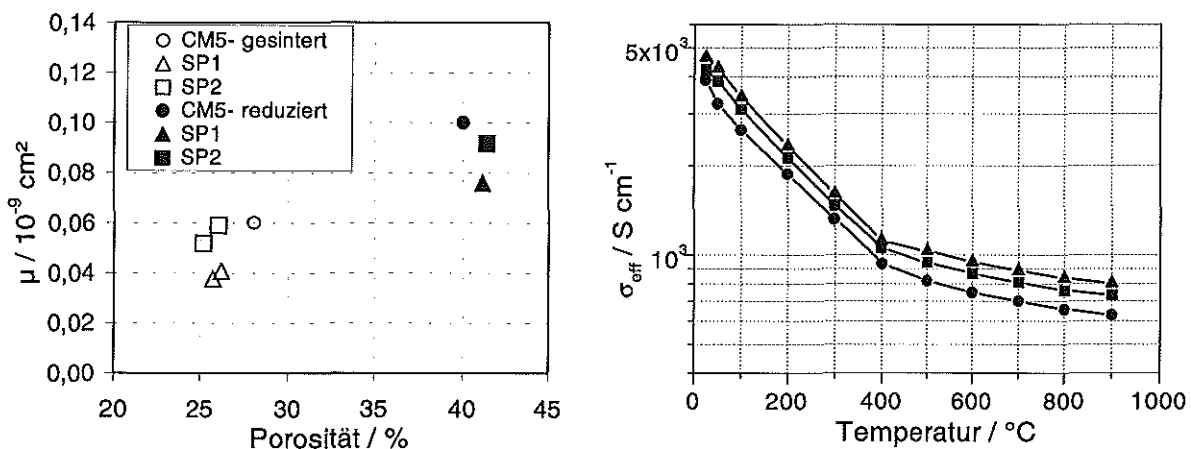


Abb. 4.3-16: Gasdurchlässigkeit in Abhängigkeit von der Porosität (links) und effektive elektrische Leitfähigkeit in Abhängigkeit von der Temperatur (rechts) für die SP-Substrate im Vergleich zu CM5-Standardsubstrat

4.4. Charakterisierung von Foliensubstraten im Vergleich zu Coat-Mix-Substraten

4.4.1. Eigenschaften der Substrate

Die hergestellten Foliensubstrate zeigen unterschiedliche Porositäts- bzw. Gasdurchlässigkeitswerte (s. Abb. 4.4-1). FG16- und FG17-Substrate waren die ersten in der Reihe der Versuche. Ihre Porosität bzw. Gasdurchlässigkeit ist deutlich höher als die der anderen Substrate. Bei den beiden Versätzen wurde nur Graphit als Porenbildner verwendet. Die Graphitkorngröße war sehr grob und hatte nach der Verbrennung Poren in der Größenordnung von 8-15 μm hinterlassen (Porengröße mittels Quecksilberporosimetrie ermittelt). Außerdem war die Laminierung dieser Versätze an vielen Stellen nicht vollständig und bildete viele grobe Poren, die die Ursache für die niedrigen Festigkeitswerte sind (s. Abb. 4.4-2).

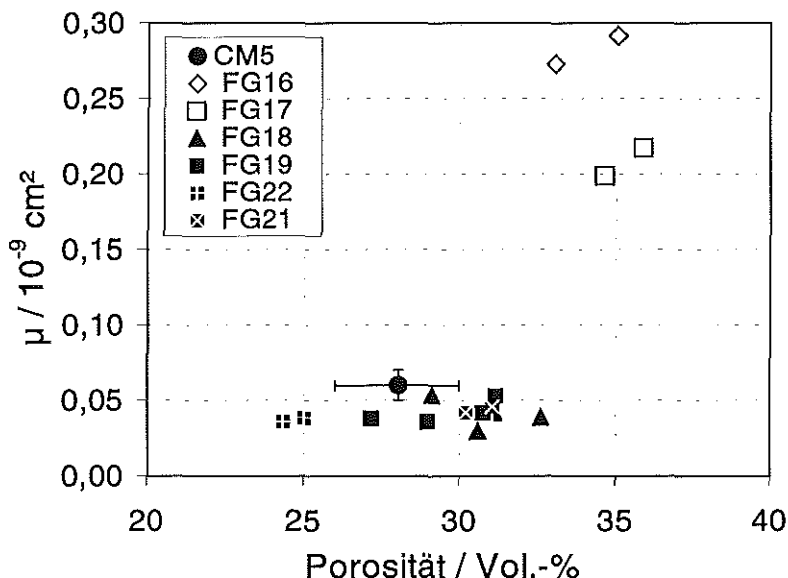


Abb. 4.4-1: Gasdurchlässigkeit in Abhängigkeit von der Porosität von NiO/YSZ Foliensubstraten (Sinter Temperatur 1400°C), zum Vergleich ist der Wert für das Standardsubstrat (CM5) eingezeichnet

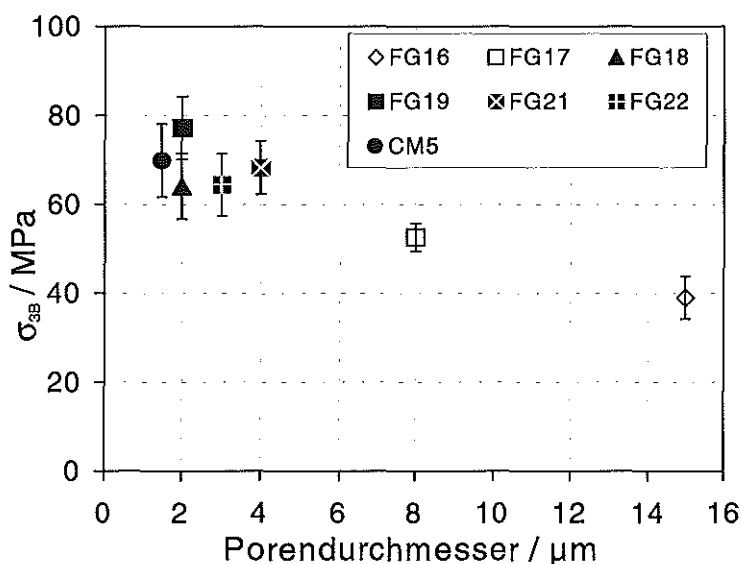


Abb. 4.4-2: Drei-Punkt-Biegebruchfestigkeit in Abhängigkeit von dem mittleren Porendurchmesser (quecksilberporosimetrische Messung) für die verschiedene Foliensubstrate (CM5: Coat-Mix-Standardsubstrat) [Lut98]

Die Durchlässigkeit der Versätze FG18 und FG19 ist in der Größenordnung des Standardsubstrates. Die mittlere Porengröße von FG18 und FG19 beträgt ca. 2 μm . Die Porengröße von FG21 und FG22 zeigt eine bimodale Funktion mit einem mittleren Wert zwischen 1 und 4 μm . Die Porosität bzw. Gasdurchlässigkeit von FG21 ist in der Größenordnung von CM5. FG22 ist dichter als die anderen Substrate und weist die kleinste Gasdurchlässigkeit auf.

Die Laminierung der Substrate FG18-FG22 ist optimiert worden*, und im Vergleich zu FG16 und FG17 sind die Laminierungsschichten fast nicht mehr erkennbar (s. § 4.4.2). Die Festigkeit von FG18-FG22 kommt der des CM5-Substrates recht nahe. Die beste Festigkeit zeigt das Substrat FG19 (s. Abb. 4.4-2). Eine Festigkeit $>50\text{MPa}$ ist für das Anodensubstrat im FZJ-Konzept angefordert.

Alle Folien-cermets hatten Leitfähigkeitswerte bei 800°C zwischen 400 und 600 S/cm, die ausreichend hoch für eine Anwendung in SOFC sind (Anforderung: $\sigma > 100\text{ S/cm}$). Das etwas dichtere FG22-Cermet weist einen Wert von 900 S/cm bei 800°C auf. Diese Werte sind aber kritisch zu betrachten, da die Leitfähigkeit entlang der Laminierungsrichtung gemessen ist und nicht quer über die Laminierung. Eine Leitfähigkeitsmessung senkrecht zur Laminierung ist aufgrund der experimentellen Anordnung nicht möglich. In den Cermets FG18, FG19 und FG22 wo die beste Laminierung erreicht wurde, kann man einen isotropen Verlauf der Leitfähigkeit erwarten.

4.4.2. Zusammenhänge zwischen Mikrostruktur und Eigenschaften der Folien-cermets

Im Mikrogefüge von FG16- und FG17-Cermets sind die groben Poren und die schlechte Laminierung zu sehen, die die hohe Gasdurchlässigkeit und dazu niedrige Festigkeit erzeugten (Abb. 4.4-3). Die Ni-Phase ist fein im Cermet verteilt und führt daher zwar zu niedrigeren aber akzeptablen Leitfähigkeitswerten (400-500 S/cm bei 800°C) als CM5.

Die Gefüge von FG18 und FG19 (Abb. 4.4-4) zeigen eine feine Verteilung aller Phasen, besonders FG19 hat eine deutlich feinere Porenstruktur als FG18, in dem auch größere Poren vorhanden sind. Die Laminierung ist in diesen Substraten optimiert worden und dies, zusammen mit der feineren Porenstruktur erklärt, die guten Festigkeitswerte. In beiden Versätzen wurden YSZ-Grobkörner und Graphit (bei FG19 feiner als bei FG18) für die Einstellung der Porosität zugegeben.

* Fr. C. Lutz, Universität Erlangen

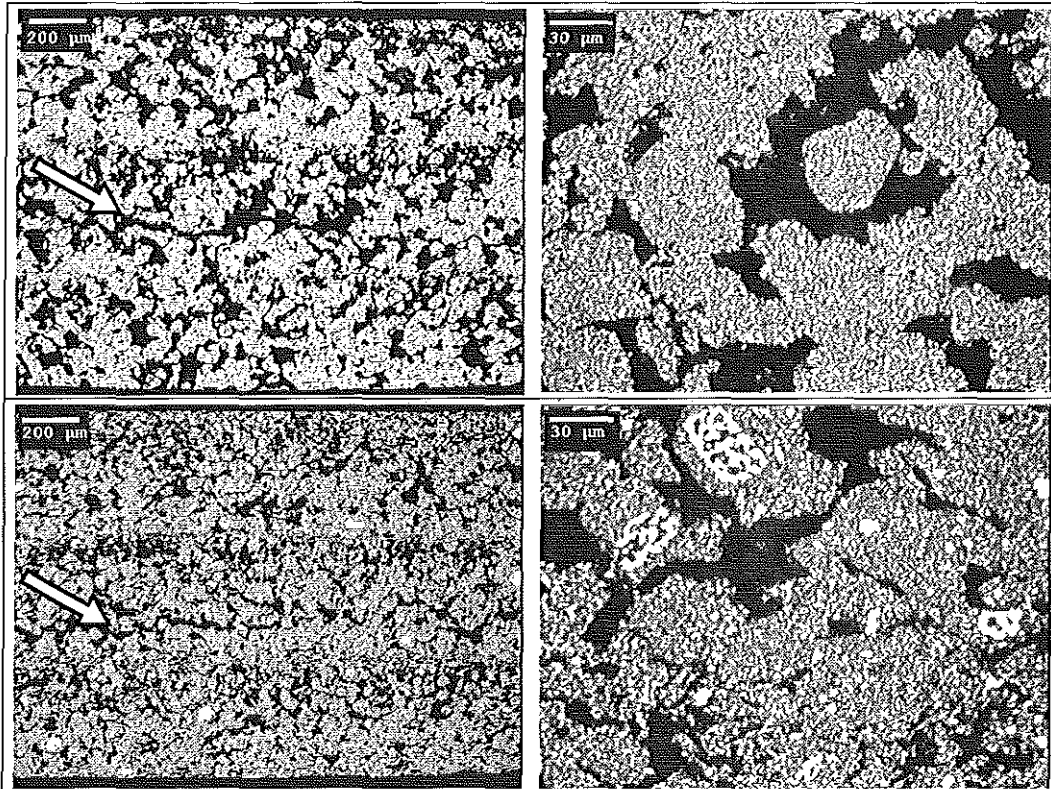


Abb. 4.4-3: Querschliffe der Folien-cermets FG16 (oben) und FG17 (unten). Die unvollständige Laminierung ist erkennbar (Pfeile)

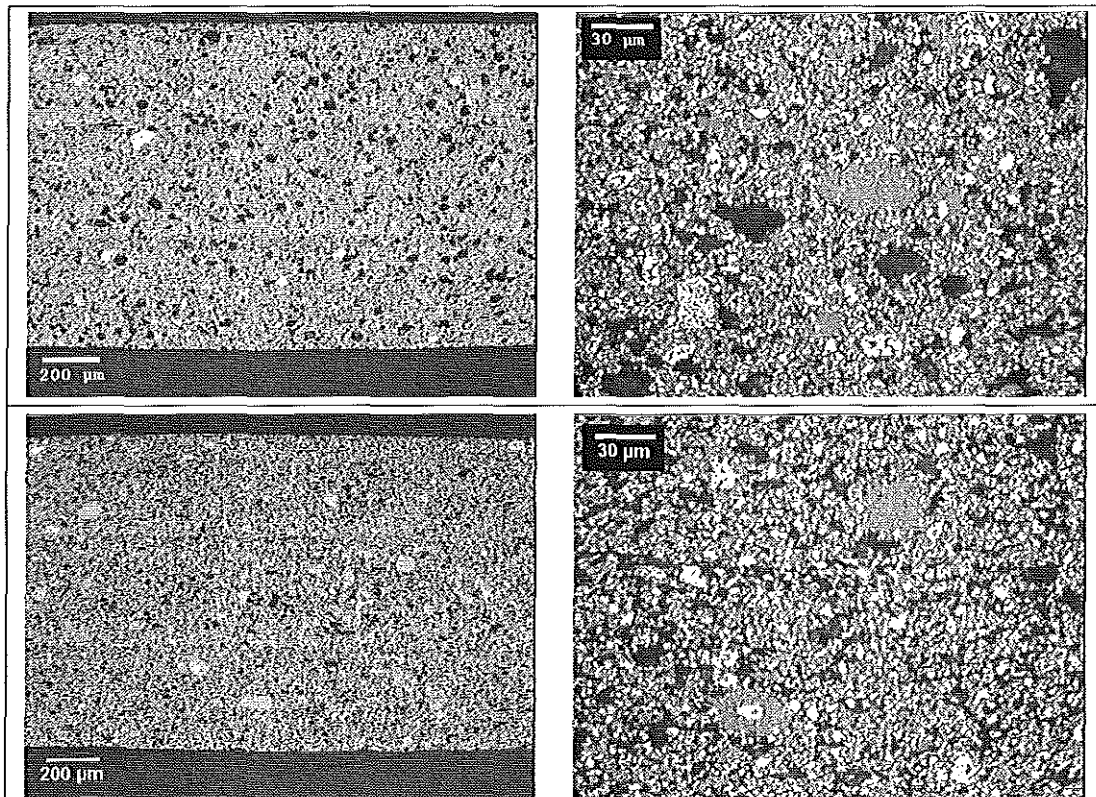


Abb. 4.4-4: Querschliffe der Folien-cermets FG18 (oben) und FG19 (unten) mit verbesserter Laminierung

Die FG21- und FG22-Gefüge (Abb. 4.4-5) sind grober als die zuvor genannten. Der Grund dafür liegt in der Verwendung eines größeren Anteils von YSZ-Großkörnern statt Graphit zur Erzeugung der Porosität. FG21 weist gegenüber FG22 ein gröberes Gefüge auf, da ein grobkörniger Graphit verwendet wurde. Die Leitfähigkeit von beiden Versätzen war höher als der der anderen Folien-cermet (600 bzw. 900 S/cm), insbesondere bei dem etwas dichteren und besser laminierten FG22-Cermet. Die bimodale Porengrößenverteilung beider Substrate ist ein Nachteil für die Beschichtung mit der Anodenfunktionsschicht (AFS).

Schließlich wurde bei allen Foliensubstraten eine inhomogene Dichteverteilung beobachtet, wobei diese Inhomogenität in FG18 und FG19 am geringsten ausfällt.

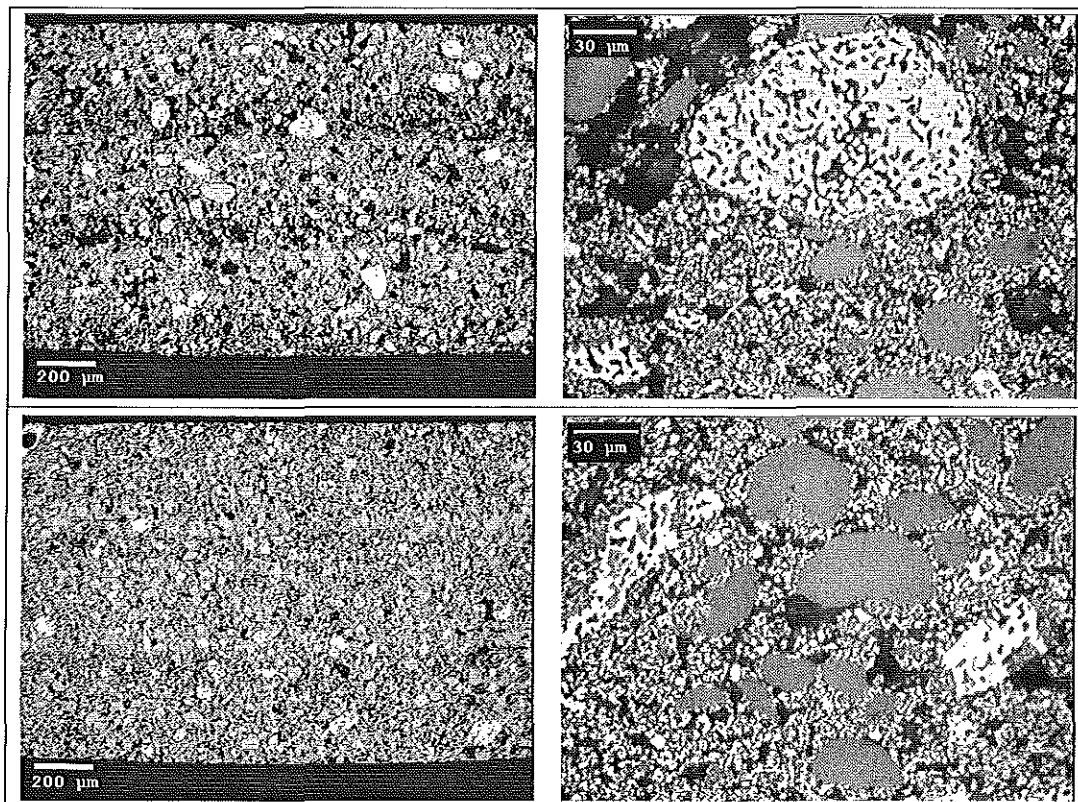


Abb. 4.4-5: Querschliffe der Foliencermetes FG21 (oben) und FG22 (unten)

4.4.3. Optimierungsversuche

Von den hergestellten Foliensubstraten ist, nach einer Gegenüberstellung der Eigenschaften und des Mikrogefüges mit dem Standardsubstrat, der Versatz FG19 ausgewählt worden, um 50x50 mm² Substrate herzustellen und sie in Einzelzellenmessungen zu testen.

Die ersten Probleme traten, aufgrund der Oberflächenrauigkeit und der Porengrößen der vorgesinterten Foliensubstrate, bei der AFS-Beschichtung auf. Die

Rauhigkeit der Oberfläche wird teilweise durch die Verwendung des grobkörnigen YSZ-Pulvers und Graphits und aufgrund des Verfahrens beim Trocknen der Grünfolie verursacht. Es wurde daher versucht, diese Rauhigkeit der Grünfolien durch Änderung der Laminierung zu verringern*. Die Grünfolien wurden mit ihrer rauen Oberfläche miteinander laminiert. Trotz dieser Veränderung bilden sich nach der Beschichtung mit der AFS und dem Sintern kleine Hügel und Krater, die die weitere Beschichtung mit dem Elektrolyt problematisch machten. Diese Unebenheiten sind wahrscheinlich auf Agglomerate aus der Schlickeraufbereitung oder auf grobe Graphitkörner zurückzuführen.

Zur weiteren Vermeidung der Unebenheiten wurde der Schlicker von FG19 länger gemahlen und zur Entfernung der Agglomerate mit einer neu konzipierten Einheit für die Foliengießanlage abgesiebt*. Die Porengrößenverteilung von dem entstandenen FG19G-Substrat weist nach der Vorsinterung (1250°C) einen größeren Anteil an größeren Poren auf als CM5 (Abb. 4.4-6). Für FG19G ist ein mittlerer Porendurchmesser von 1,4 μm (CM5: 1 μm) ermittelt worden. Jedoch liegen die größeren Poren im Inneren des Substrates vor und nicht auf der Oberfläche, die keine Rauhigkeit gezeigt hatte. FG19G ließ sich mit der Anodenfunktionsschicht und dem Elektrolyten über das VSG-Verfahren beschichten.

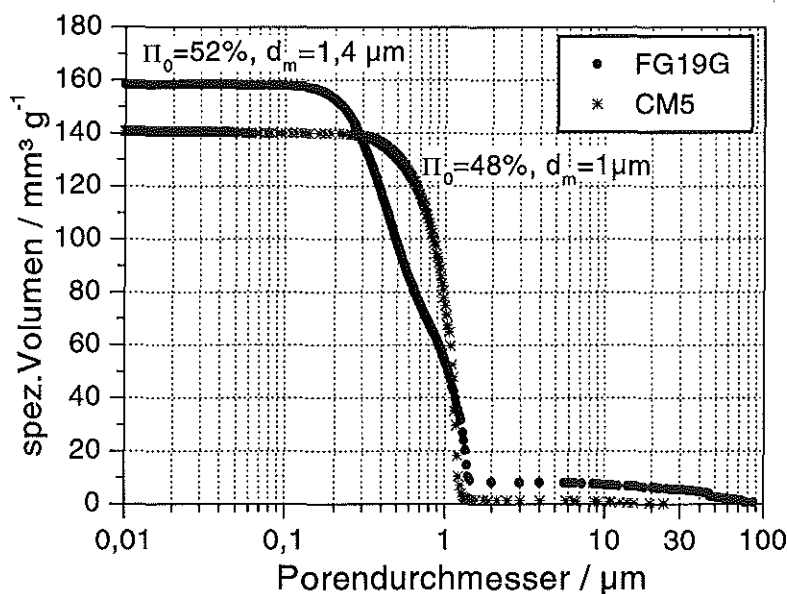


Abb. 4.4-6:
Quecksilberporosimetrische
Porengrößenverteilung der
vorgesinterten NiO/YSZ
Substrate FG19G und CM5

Die Porengrößenverteilung des gesinterten und reduzierten Substrates ist im Vergleich zum Standardsubstrat in Abb. 4.4-7 gezeigt. Die Verteilungen des FG19G-Substrates weisen weiterhin einen größeren Anteil an größeren Poren auf als CM5.

* Fr. C. Lutz, Universität Erlangen

Der mittlere Porendurchmesser beträgt 1,5 bzw. 1,7 μm für das Substrat vor und nach der Reduktion (CM5: 0,9 bzw. 1,2 μm). Das aufgenommene spezifische Porenvolumen ist für CM5 und FG19G fast gleich.

Trotz der im Vergleich zu CM5 größeren Poren und der vergleichbaren Porosität von FG19G ergaben sich kleinere Gasdurchlässigkeitswerte ($0,065\text{-}0,07 \times 10^{-9} \text{ cm}^2$ nach der Reduktion). Die elektrische Leitfähigkeit stieg im Vergleich zum Cermet FG19. Bei 800°C wurden für FG19G 790 S/cm gemessen, ein Wert, der auch die CM5-Leitfähigkeit übertraf (Abb. 4.4-8).

Die Festigkeit von FG19G liegt im Bereich der FG19-Werte (s. Abb. 4.4-2).

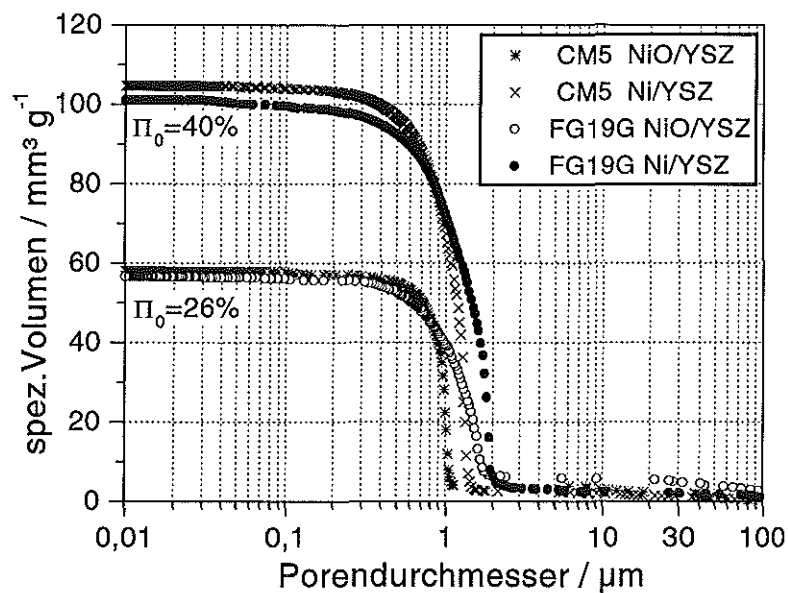


Abb. 4.4-7: Quecksilberporosimetrische Porengrößenverteilung von Foliensubstrat FG19G nach der Endsinterung und nach der Reduktion im Vergleich zu CM5

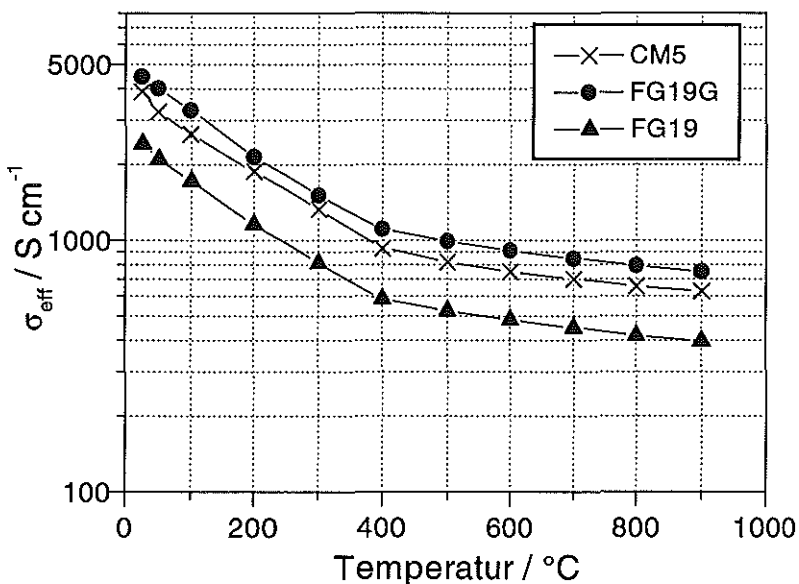


Abb. 4.4-8: Effektive elektrische Leitfähigkeit in Abhängigkeit von der Temperatur von Folien-cermeten und CM5

Die lineare Wärmedehnung von dem reduzierten FG19G-Substrat wurde in Ar/4% H₂ Atmosphäre gemessen. Der Verlauf ist vergleichbar mit dem des CM5-Cermets (Abb. 4.4-9). Bei Temperaturen oberhalb von 900°C zeigte FG19G eine geringfügige Nachsinterung. Seiner TAK zwischen Raumtemperatur und 1000°C beträgt $12,2 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ und ist somit etwas kleiner als der des CM5-Cermets ($12,6 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$).

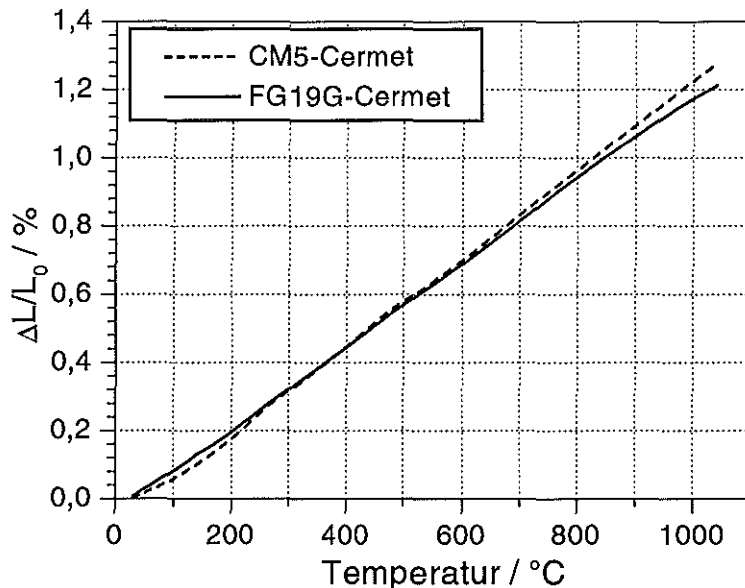


Abb. 4.4-9: Thermische Ausdehnung von FG19G- im Vergleich zu CM5-Cermet

Die Mikrostruktur von FG19G und FG19 ist sehr ähnlich, die YSZ-Grobkörner und die vom Graphit-Ausbrand hinterlassenen groben Poren sind auch Merkmale von FG19G (Abb. 4.4-10). Eine inhomogene Dichteverteilung wurde auch hier beobachtet (s. Abb. 4.4-10 links und rechts), aber das Gefüge weist eine feinere Ni-, YSZ- und Porenverteilung als FG19 auf.

Das Gefüge und die Eigenschaften von FG19G nähern sich am besten von allen Folien-cermets dem Gefüge bzw. den Eigenschaften vom CM5.

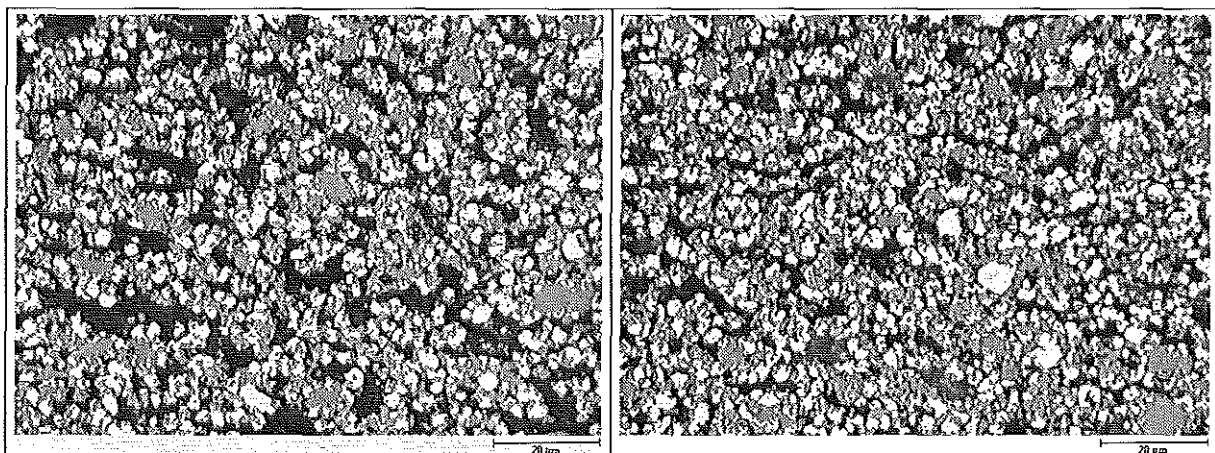


Abb. 4.4-10: Querschliffe von FG19G-Cermet

4.4.4. Mikrostrukturanalyse

Die Mikrogefüge der Folien-cermets FG19, FG19G und des Standard-cermets CM5 wurden anhand von keramographischen Querschliffen quantitativ untersucht.

Bei allen drei Cermets wurden die Ni-, YSZ- und Porenanteile von 10 verschiedenen Bildbereichen bestimmt. Der Ni-Flächenanteil ergab zwischen 21 und 24%, der YSZ-Flächenanteil zwischen 33 und 36% und der Poren-Flächenanteil zwischen 35 und 37%. Die theoretischen Volumenanteile wurden von der Zusammensetzung (40Vol.-% Ni, 60Vol.-%YSZ) und der Probedichte (Anteil der Porosität) berechnet. Die gemessenen Flächenanteile und die berechneten Volumenanteile sind vergleichbar, jedoch ergaben die bildanalytisch bestimmten Anteile etwas kleinere Werte als die theoretischen Volumenanteile, wahrscheinlich weil bei diesen Messungen kleinere Partikel als $0,35\text{ }\mu\text{m}$ nicht erfaßt (s. 3.4.3.2) werden.

Die Ni-Größenverteilung (Parameter: DCIRCLE – äquivalenter kreisförmiger Durchmesser) ist in Abb. 4.4-11 für FG19 und CM5 gezeigt. Die FG19G-Ni-Verteilung ist ähnlich der CM5-Verteilung, aber geringfügig in Richtung kleinerer Partikelgrößen verschoben. Der mittlere Durchmesser für FG19, FG19G und CM5 beträgt $1,12$, $1,31$ bzw. $1,5\text{ }\mu\text{m}$. Bei dem FG19-Cermet wurde ein größerer Anteil an feineren Ni-Partikel als CM5 bestimmt. Diese Partikel sind in den YSZ-Grobkörnern des FG19-Cermets eingeschlossen (s. § 4.5.2, Abb. 4.5.-8).

Tabelle 4.4-1: Ni-, YSZ und Poren-Flächenanteile gemessen mit der Bildanalyse im Vergleich zu den berechneten (Zusammensetzung, geom. Dichte) Volumenanteilen

Probe	Ni (Fläche-%)	Ni, theor. (Vol.-%)	YSZ (Fläche-%)	YSZ, theor. (Vol.-%)	Poren (Fläche-%)	Poren, theor. (Vol.-%)
CM5	23	24	35	36	37	40
FG19	21	23,6	33	35,4	37	41
FG19G	24	24,8	36	37,2	35	38

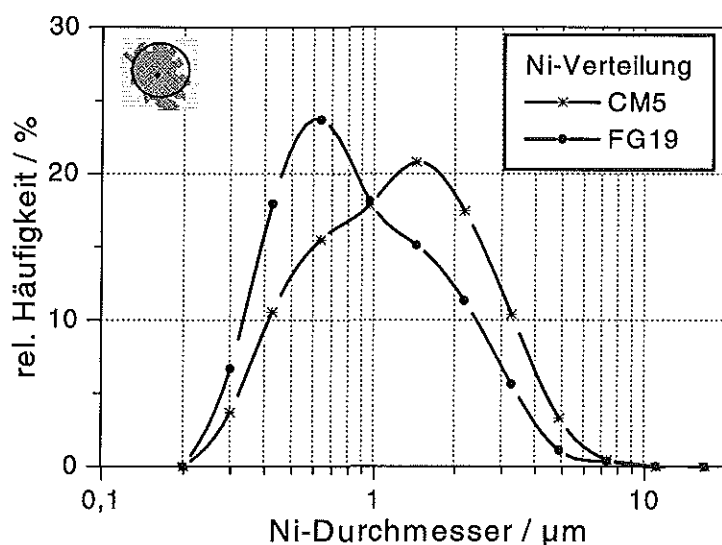


Abb. 4.4-11: Ni-Partikelgrößenverteilung von Folien-cermet FG19 und Standard-cermet CM5. (Ni-Durchmesser: äquivalenter kreisförmiger Durchmesser – DCIRCLE)

Die Folien-cermets FG19 und FG19G beinhalten einen YSZ-Grobkornzusatz aus vorkalziniertem Tosoh-Pulver, welches in Form von Hohlkugel-Agglomeraten vorliegt (s. § 3.1.2). In den kleinen Poren dieser Agglomerate lagert sich NiO während der Schlickeraufbereitung ein. Nach der Reduktion zum Cermet werden diese als Ni-Teilchen im FG19-Cermet sichtbar. Diese groben YSZ-Agglomerate sind nicht mehr im Cermet FG19G enthalten, sondern nur kleinere YSZ-Agglomerate ohne eingeschlossene Ni-Partikel (Abb. 4.4-10). Eine Ursache hierfür kann die längere Mahldauer und das Absieben des Schlickers vor dem Gießen sein.

In den Cermets erscheint Ni in Form von fein verteilten Partikeln, YSZ bzw. Poren in Form eines Netzwerkes. Um die Ni-Verteilung mit der YSZ- und Porenverteilung zu vergleichen, wurde zusätzlich der Parameter FERETX bzw. FERETY (Sehnenlänge in X bzw. Y Richtung) gemessen (s. § 3.4.3.2). In Abb. 4.4-12 ist die Ni-, YSZ- und Porenverteilung für das Cermet CM5 in beiden Meßrichtungen gezeigt. Es wurde keine deutliche Orientierung der Phasen beobachtet.

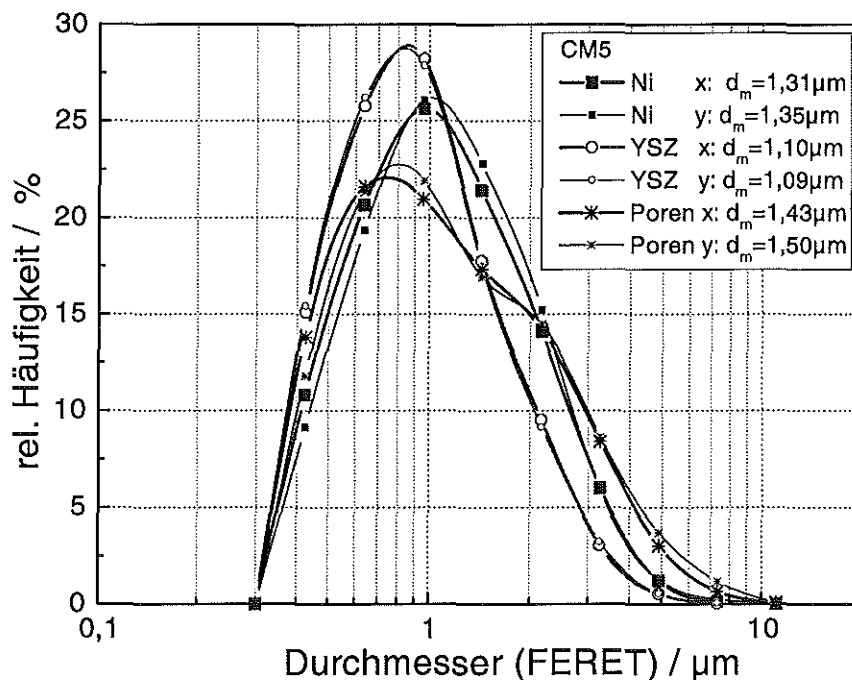


Abb. 4.4-12:
Äquivalenter Durchmesser (FERETX bzw. FERETY von Ni, YSZ und Poren im Cermet CM5

Der mittlere Ni-Durchmesser ist nach dem Linienverfahren kleiner (1,31-1,35 µm) als bei der Bestimmung über DCIRCLE (1,5 µm). Bei DCIRCLE wird immer ein Partikel zu einem äquivalenten Kreis umgewandelt und deshalb werden größere Werte gemessen.

Die gleiche Messung wurde für die Folien-cermets FG19 und FG19G durchgeführt. Es wurde auch bei diesen Cermets keine Orientierung der festen Phasen beobachtet.

Die Poren in FG19, FG19G sind in ihrem mittleren Durchmesser in x-Richtung (FERETX) deutlich größer als in y-Richtung (FERETY) (s. Abb. 4.4-13, 14). Die x-Richtung entspricht der Gießrichtung und die y-Richtung der Senkrechten zur Gießrichtung.

In FG19 betragen FERETX und FERETY 1,76 bzw. 1,67 μm , in FG19G 1,62 bzw. 1,41 μm . Diese Orientierung der Poren ist durch die Verwendung des Graphits für die Einstellung der Porosität in den Folien-cermet entstanden. Die Ni- und besonders die YSZ-Verteilungen sind bei den Folien-cermet breiter im Vergleich zu CM5. Ein deutlicher Unterschied entsteht bei den Porengrößenverteilung der Folien-cermet.

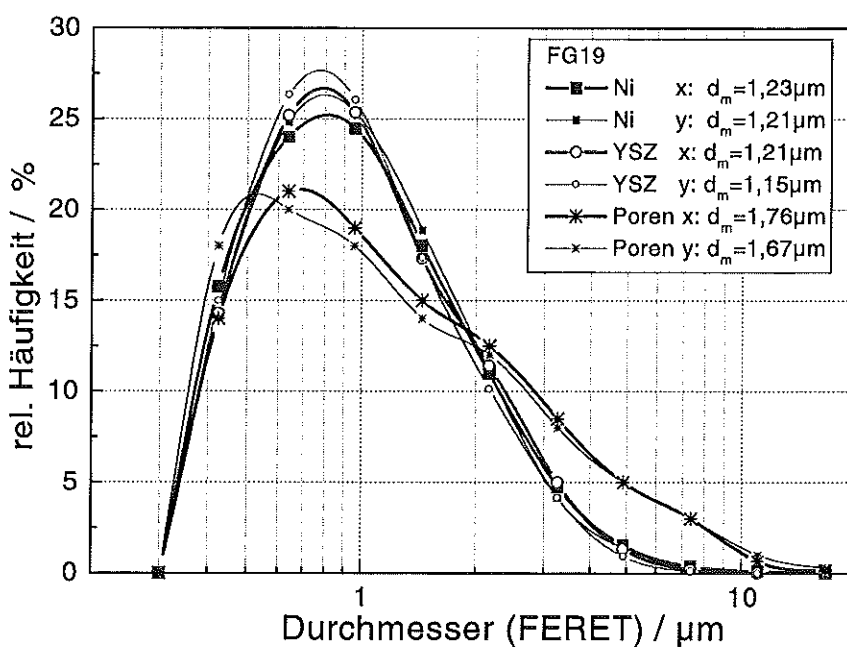


Abb. 4.4-13:
Äquivalenter
Durchmesser
(FERETX bzw.
FERETY von Ni,
YSZ und Poren im
Cermet FG19

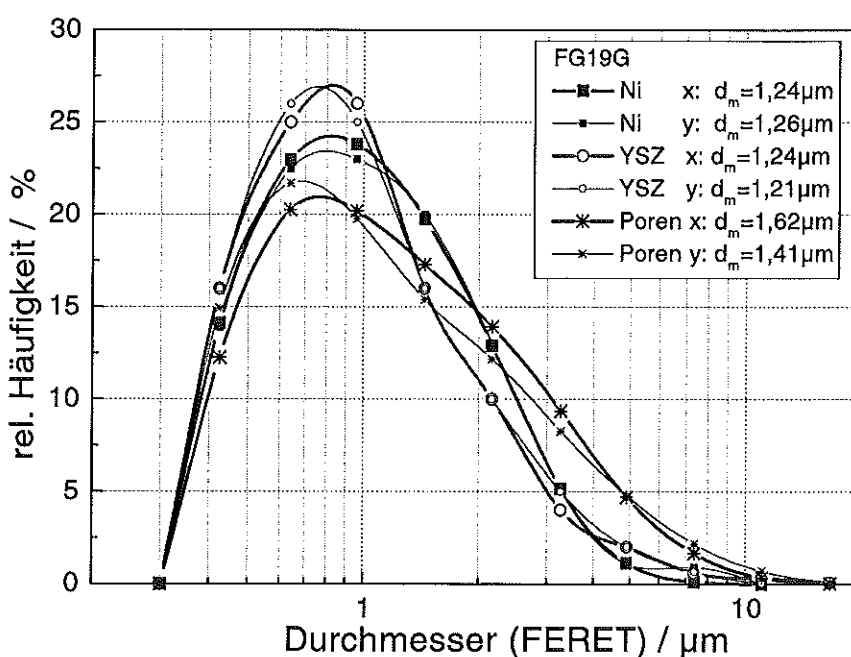


Abb. 4.4-14:
Äquivalenter
Durchmesser
(FERETX bzw.
FERETY von Ni,
YSZ und Poren im
Cermet FG19G

4.4.5. Elektrochemische Messungen

Messungen an Einzelzellen mit FG19G als Anodensubstrat haben eine Leistung von mehr als 200 mW/cm² (mehr als 300 mA/cm² bei 0,7 V: in befeuchtetem H₂ und Luft) bei 750°C erreicht (Abb. 4.4-15), die vergleichbar mit der Leistung von Standardzellen ist [Buc98]. Die Spannung bleibt im hohen Niveau auch für Stromstärken bis zu 500 mA/cm² (Abb. 4.4-16). Es wurde auch keine Alterung bis zu 1000 Stunden Betrieb beobachtet.

Es ist somit festzustellen, daß eine Gasdurchlässigkeit von $0,065-0,07 \times 10^{-9}$ cm² (CM5: $0,10 \pm 0,01 \times 10^{-9}$ cm²) des Ni/YSZ-Foliensubstrates ausreichend für die Zufuhr des Brenngases und die Abfuhr von H₂O ist, ohne zusätzliche Verluste der Zellspannung durch Stofftransportlimitierungen hervorzurufen.

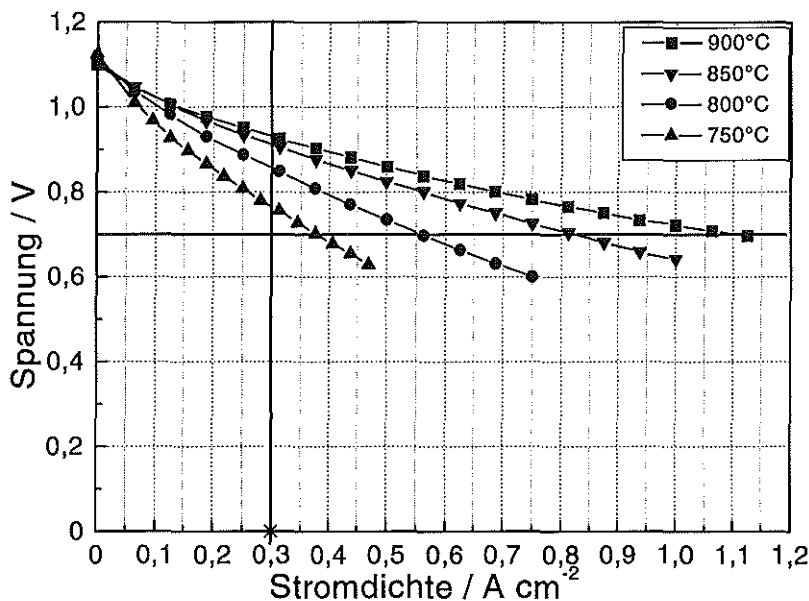


Abb. 4.4-15: Strom-Spannungswerte von einer Zelle mit FG19G Anodensubstrat in Abhängigkeit von der Temperatur (Brenngas: H₂/3% H₂O)

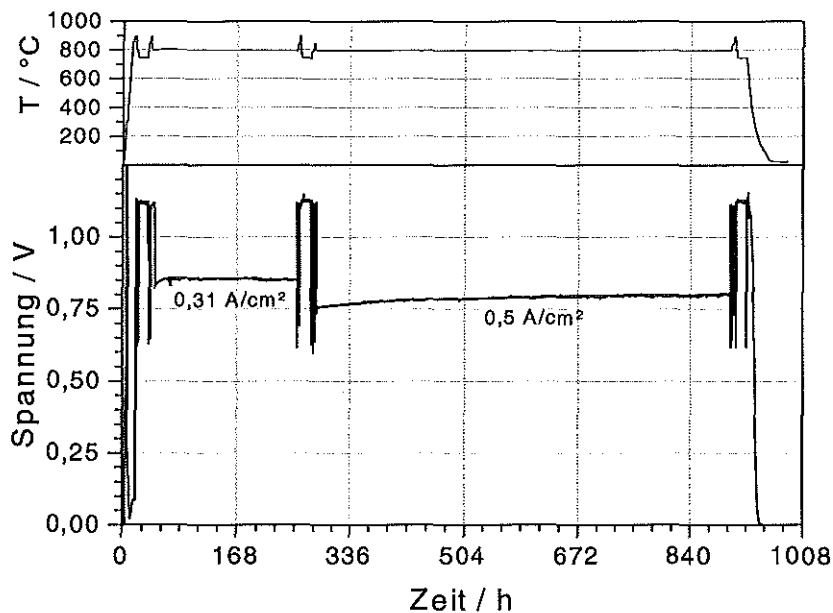


Abb. 4.4-16: Spannungsablauf von der Zelle mit FG19G-Anodensubstrat mit der Zeit, für zwei Stromdichten (0,31 bzw. 0,5 A/cm²) und konstanter Temperatur (800°C)

4.5. Langzeitstabilität von Anodensubstraten

4.5.1. Coat-Mix-Cermets

Das Standardcermet CM5 wurde bei 1000°C in Ar/4%H₂/4%H₂O bis zu 4000 Stunden ausgelagert. Der Abfall der elektrischen Leitfähigkeit ist in Tabelle 4.5-1 dargestellt. Der prozentuale Abfall liegt nach 1000 Stunden Auslagerung bei 10,3%, nach 2000 Stunden bei 19,2%, nach 3000 Stunden bei 25,6% und nach 4000 bei 33,3 % des ursprünglichen Wertes. Die Werte für die 1000 und 2000 Stunden repräsentieren den Mittelwert von zwei Messungen. Es wurden zwei Experimente für diese Auslagerungszeiten durchgeführt. Die Ersatzproben wurden im selben Ofen nach der Auslagerung der ersten Proben zur Überprüfung der Reproduzierbarkeit ausgelagert. Die Abweichung des prozentualen Abfalls beträgt 1%.

Um diese Abnahme der elektrischen Leitfähigkeit zu erklären, wurde die Mikrostruktur der ausgelagerten Cermets anhand von keramographischen Querschliffen untersucht. Wenn man die 0 und 4000 Stunden ausgelagerte Proben betrachtet, hat es den Eindruck, daß lediglich Ni gröber wird (Abb. 4.5-1).

Tabelle 4.5-1: Effektive elektrische Leitfähigkeit bei Raumtemperatur ($\sigma_{\text{eff,RT}}$), mittlerer Ni-Durchmesser (FERETX: d_{Ni}) und Anzahl gemessener Partikel für das CM5-Cermet vor und nach der Auslagerung in Ar/4%H₂/4%H₂O bei 1000°C

Auslagerungszeit (h)	$\sigma_{\text{eff,RT}}$ (S/cm)	σ_{eff} -Abfall (%)	d_{Ni} (μm)	d_{Ni} -Zunahme (%)	Ni-Partikel- Anzahl
0	3900	-	1,31	-	3421
1000	3500	-10,3	1,48	13,0	2850
2000	3150	-19,2	1,55	18,3	2590
3000	2900	-25,6	1,60	24,4	2267
4000	2600	-33,3	1,65	27,4	2151

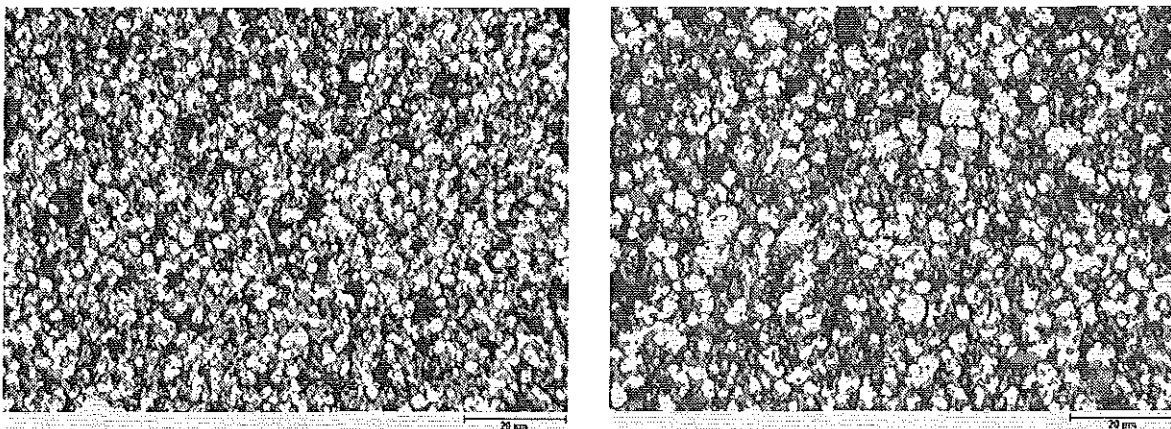


Abb. 4.5-1: Mikrostruktur von Cermet CM5 nach der Reduktion (links) und nach einer Auslagerung für 4000 Stunden in Ar/4%H₂/4%H₂O bei 1000°C (rechts)

Die Ni-Partikelgrößenverteilung verschiebt sich mit zunehmender Auslagerungsdauer zu größeren Ni-Teilchen (Abb. 4.5-2). Der mittlere Ni-Durchmesser (Parameter: FERETX) steigt von 1,31 auf 1,55 und 1,65 μm nach 2000 bzw. 4000 Stunden Auslagerung (s. Tabelle 4.5-1).

Ein weiterer Parameter der diese Aussage quantifiziert, ist die Anzahl der gemessenen Ni-Teilchen (s. Tabelle 4.5-1). Vor der Auslagerung wurden 3421 und nach 4000 Stunden 2151 Ni-Partikel bei Verwendung der gleichen Meßrahmen erfaßt. Die gleiche Tendenz für die Ni-Sinterung ergab sich nach der Messung der Parameter FERETY (Durchmesser in y-Richtung). Die FERETY-Verteilungen waren fast identisch mit FERETX-Verteilungen.

Die YSZ-Größenverteilung zeigte keine Veränderung mit der Auslagerungsdauer (Abb. 4.5-3). Das YSZ-Netzwerk ist isotrop, aus feinen Partikeln aufgebaut und bleibt bis zu 4000 Stunden Auslagerung stabil.

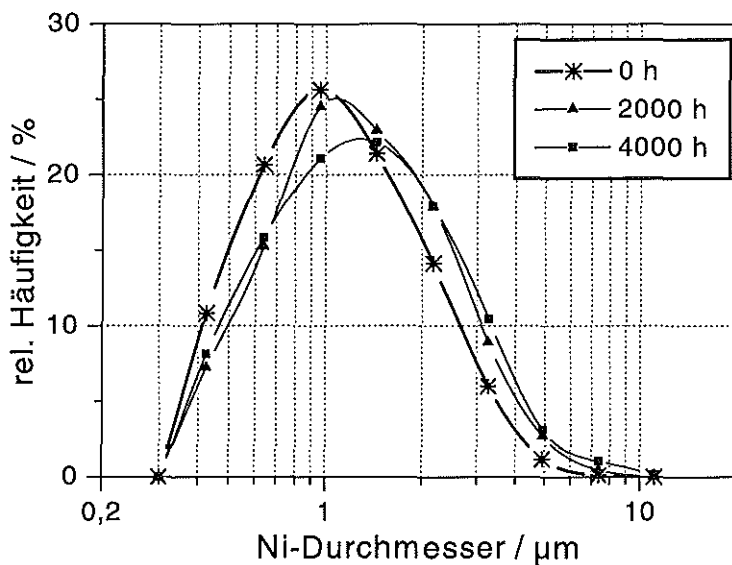


Abb. 4.5-2: Ni-Partikelgrößenverteilung (FERETX) von CM5-Cermet in Abhängigkeit von der Auslagerungsdauer

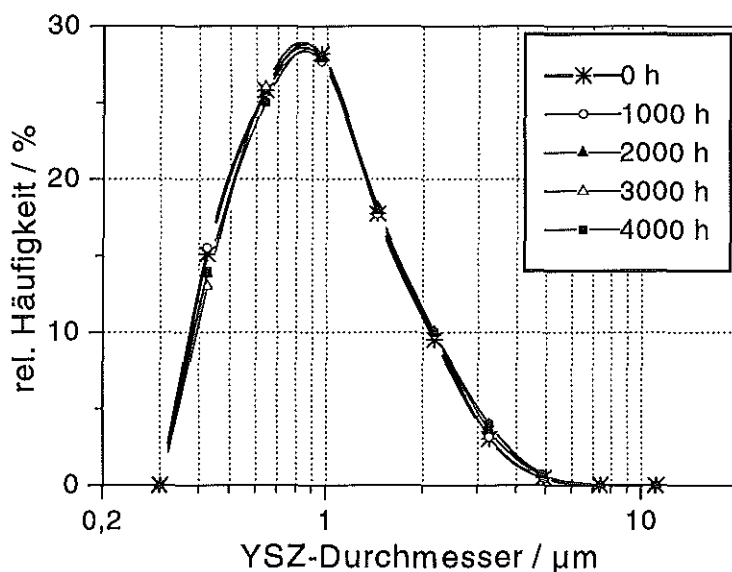


Abb. 4.5-3: YSZ-Partikelgrößenverteilung (FERETX) von CM5-Cermet in Abhängigkeit von der Auslagerungsdauer

Anders ist die Situation bei den Poren, wo eine kleine Vergrößerung bei den ersten 1000 Stunden der Auslagerung stattfindet. Der mittlere Durchmesser steigt von 1,43 auf 1,55 μm und dann bleibt er bis zu 4000 Stunden konstant (Abb. 4.5-4). Das Poren-Netzwerk ist im Vergleich zum YSZ-Netzwerk gröber. Auch bei YSZ und Poren wurde keine bevorzugte Orientierung festgestellt.

Der Parameter FCIRCLE – Formfaktor von Partikel – wurde nur für die Ni-Teilchen bestimmt. Vor der Auslagerung beträgt er 0,75 und nach 4000 Stunden 0,79 (0: gestreckte Objekte, 1: kreisförmige Objekte). Ergänzend heißt das, daß die Ni-Partikel mit der Auslagerungszeit zur Kreisförmigkeit und Minimierung ihrer Oberflächenenergie tendieren.

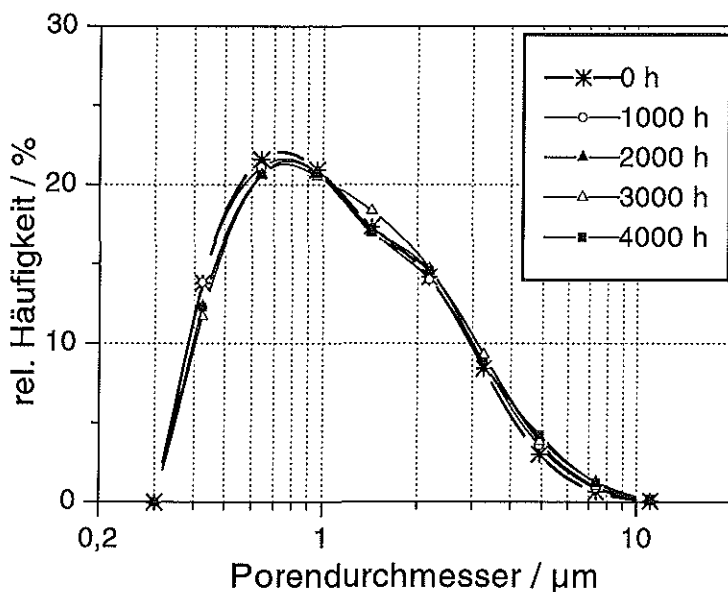


Abb. 4.5-4:
Porengrößenverteilung
(FERETX) von CM5-Cermet
in Abhängigkeit von der
Auslagerungsdauer

Die CM5-Cermets wurden auch in $\text{Ar}/4\%\text{H}_2/4\%\text{H}_2\text{O}$ bei 800°C bis 1000 Stunden ausgelagert. Nach dieser Auslagerung wurde keine deutliche Änderung der elektrischen Leitfähigkeit und der Mikrostruktur festgestellt. Ebenso wurde keine Änderung der Mikrostruktur (Ni-, YSZ und Porengrößenverteilung) bei einem Anodensubstrat von einer bei 800°C für 2100 Stunden betriebenen Zelle gemessen. Jedoch war die Stromdichte in dieser Zelle nicht höher als $100 \text{ mA}/\text{cm}^2$.

Die Cermets DS42 und DS45 (s. § 3.2.1.2) wurden ebenso in $\text{Ar}/4\%\text{H}_2/4\%\text{H}_2\text{O}$ bei 1000°C bis zu 1000 Stunden ausgelagert. Die Veränderung der effektiven elektrischen Leitfähigkeit mit der Auslagerungszeit ist in Abb. 4.5-5 dargestellt. Sie ist klein ($<15\%$) für die Anodenreihe DS42, mit Ausnahme der Probe DS42/1, die aus der größten Agglomeratfraktion besteht.

Die Reihe DS45 weist dagegen eine sehr niedrige elektrische Leitfähigkeit nach 200 Stunden auf. Nach 1000 Stunden ist sie in den Proben, die von größeren Agglomeratfraktionen gebildet worden sind, nicht mehr meßbar. DS45 weist im Vergleich zu DS42 eine schlechte Langzeitstabilität auf.

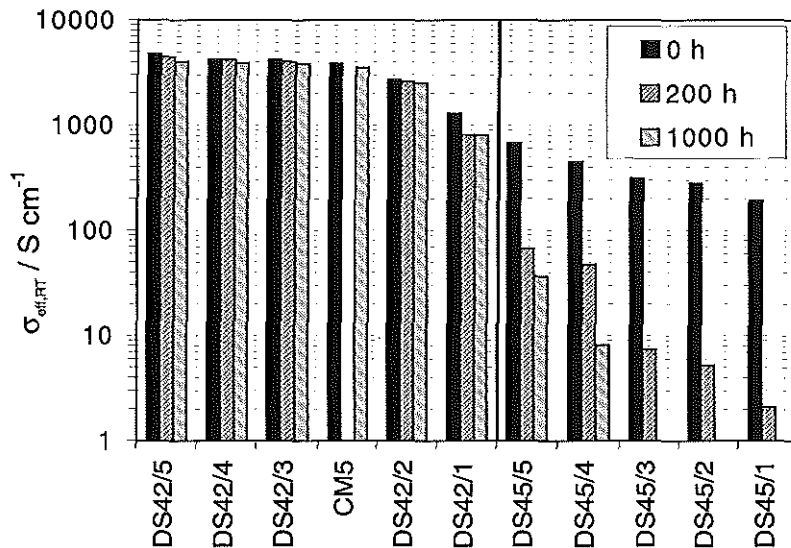


Abb. 4.5-5: Änderung der effektiven elektrischen Leitfähigkeit der DS-Cermets nach Auslagerung in Ar/4%H₂/4%H₂O bei 1000°C, nach 200 bzw. 1000 Stunden (h)

Anhand von Querschliffen (s. Anhang II, III) wurden folgende Mikrostrukturänderungen festgestellt: In den DS42 Substraten sind alle drei Phasen (Ni, YSZ, und Poren) feiner verteilt. Nach der Auslagerung in Ar / 4% H₂ / 4% H₂O bei 1000°C für 1000 Stunden, ändert sich die Struktur wenig. Die Porosität nimmt nur wesentlich bei DS42/1 zu, Ni und Poren sind nicht mehr fein verteilt wie bei den anderen DS42 Substraten.

Das Gefüge von DS45/5 (Agglomeratfraktion $\leq 25\ \mu m$) zeigt eine homogenere Verteilung als die anderen Substrate der Serie DS45. Die Agglomeration des Ni nach der Auslagerung dieses Substrates ist wesentlich geringer als diejenige der anderen DS45 Substrate. Deswegen zeigt dieses Substrat die beste Stabilität der Serie DS45, die aber um ein Faktor 2 schlechter ist als diejenige der DS42 Substrate.

4.5.2. Foliensubstrate

Alterungsversuche in Ar/4%H₂/4%H₂O bei 1000°C wurden für FG18, 19, 21 und 22 bis zu 1000 Stunden durchgeführt. In Tabelle 4.5-2 sind die Leitfähigkeitswerte bei Raumtemperatur und der prozentuale Abfall in Abhängigkeit von der Auslagerungsdauer aufgeführt.

Den größten Abfall nach 1000 Stunden haben die foliengegossenen Cermets FG18 und FG21 gezeigt. Es folgen die Cermets FG19 und FG22.

Tabelle 4.5-2: Elektrische Leitfähigkeit bei Raumtemperatur und prozentualer Abfall in Abhängigkeit von der Auslagerungsdauer

Probe	σ_{eff} , (S/cm) 0h	σ_{eff} , (S/cm) 400h	σ_{eff} , (S/cm) 1000h	σ_{eff} -Abfall, (%) 0-400 h	σ_{eff} -Abfall, (%) 0-1000 h
FG18	2465	1880	1500	23,7	39,1
FG19	2340	1900	1720	18,8	26,3
FG21	3445	2675	2050	22,4	40,5
FG22	5170	4250	3870	17,8	25,1

Die Änderung der elektrischen Leitfähigkeit und des Mikrogefüges von FG19 und des optimierten FG19G-Cermets wurde nach einer Auslagerung von bis zu 2000 Stunden untersucht. In Abb. 4.5-6 ist die Leitfähigkeit in Abhängigkeit von der Auslagerungsdauer von den Cermets (bei Raumtemperatur) dargestellt. Die Leitfähigkeitsabnahme von CM5 dient hier als Vergleich für die Leitfähigkeit der Folien-cermets.

Das Cermet FG19 zeigt eine um einen Faktor 2 höhere prozentuale Abnahme, bezogen auf die anfängliche Leitfähigkeit, als CM5. Nach 1000 Stunden liegt der Abfall schon bei 26% und nach 2000 Stunden bei 36%. Anders ist die Situation für das FG19G-Cermet, dessen Leitfähigkeitsabnahme kleiner ist sowohl gegenüber FG19 als auch gegenüber CM5. Die gute Langzeitstabilität von FG19G ist auf die feinere Mikrostruktur im Vergleich zu FG19 zurückzuführen (s. § 4.4.3).

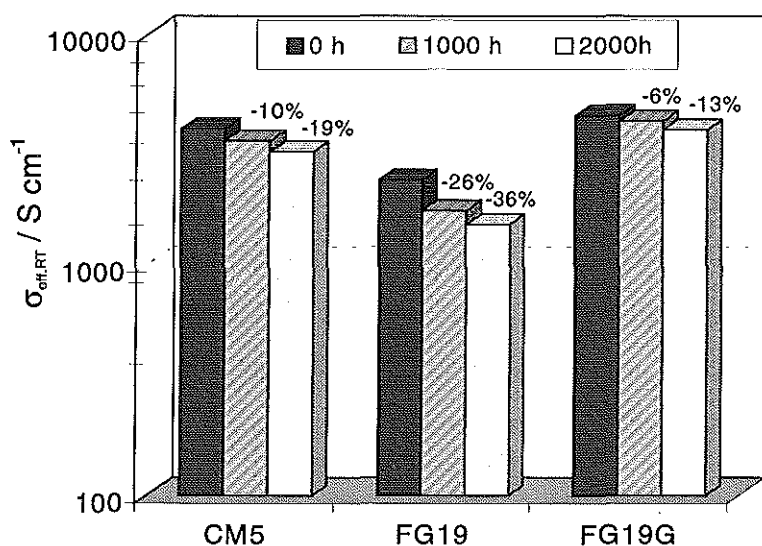


Abb. 4.5-6: Änderung der effektiven elektrischen Leitfähigkeit von FG19-, FG19G- und CM5-Cermet nach Auslagerung in Ar/4% H₂/4% H₂O bei 1000°C für 1000 und 2000 Stunden (h)

Die Ni-, YSZ- und Porengrößenverteilung wurden wie bei CM5 für FG19 und FG19G nach den verschiedenen Auslagerungen entsprechend bestimmt.

In FG19 findet eine deutliche Ni-Agglomeration statt, die eine hohe Leitfähigkeitsabnahme zur Folge hat. Der mittlere Durchmesser (FERETX) steigt nach 2000 Stunden Auslagerung von 1,23 µm auf 1,94 µm. Das entspricht einer

Durchmesserzunahme von ca. 58% (CM5: ca. 18% nach 2000 Stunden). Auch der mittlere Porendurchmesser nimmt nach 2000 Stunden Auslagerung von 1,76 auf 2,04 μm (Änderung: 15%) zu. Bei YSZ-Netzwerk ist keine deutliche Änderung vor und nach der Auslagerung zu beobachten. Die Ni- und Porengrößenverteilungen für die verschiedenen Auslagerungszeiten sind in Abb. 4.5-7 links bzw. rechts aufgetragen. In den Diagrammen ist auch der mittlere Durchmesser d für jede Verteilung gezeigt.

In Abb. 4.5-8 sind zwei Querschliffe des FG19-Cermets vor und nach 2000 Stunden Auslagerung gezeigt, an denen die Vergrößerung der Mikrostruktur deutlich zu sehen ist. Die feinen Ni-Teilchen, die teilweise in den großen YSZ-Körnern vor der Auslagerung eingeschlossen waren, sind zugunsten von größeren Partikeln zusammengesintert.

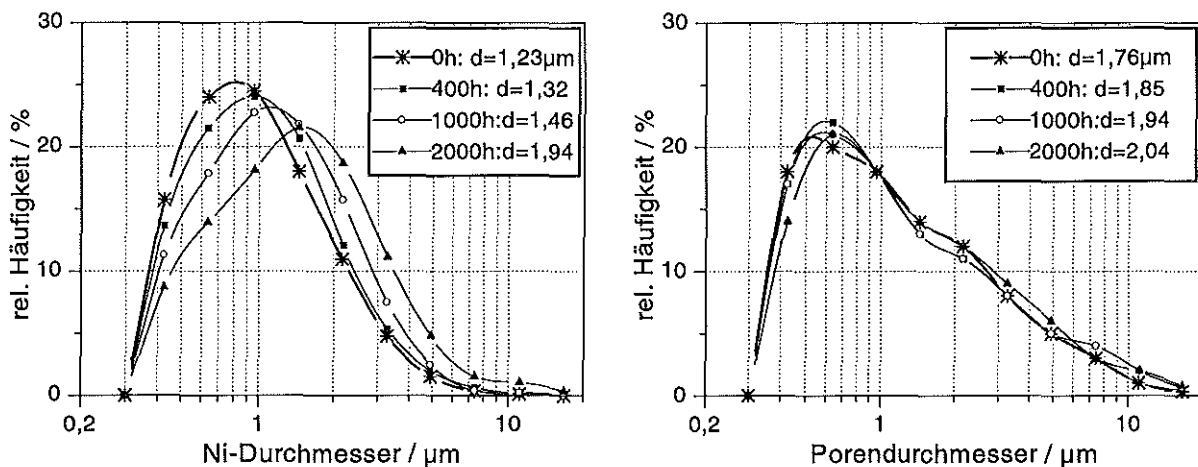


Abb. 4.5-7: Ni- (links) und Porengrößenverteilung (rechts) von FG19-Cermet in Abhängigkeit von der Auslagerungsdauer (d: mittlerer Durchmesser, Parameter: FERETX)

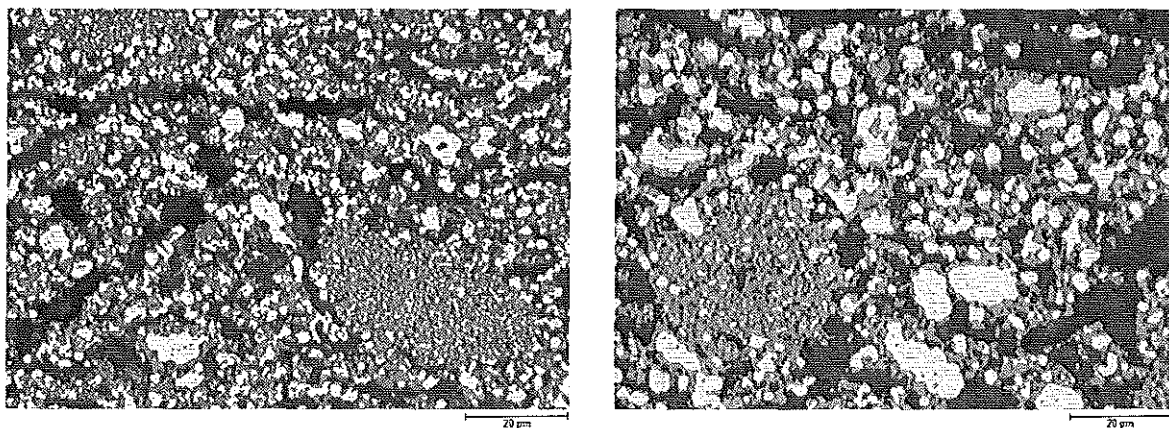


Abb. 4.5-8: Mikrostruktur (Querschliffe) von FG19-Cermet vor (links) und nach 2000 Stunden Auslagerung in $\text{Ar}/4\%\text{H}_2/4\%\text{H}_2\text{O}$ bei 1000°C (rechts)

FG19G zeigt ein stabileres Gefüge als FG19 in Abhängigkeit von der Auslagerungsdauer. Nach 1000 Stunden Auslagerung wurde eine sehr kleine Zunahme (ca. 3%) des mittleren Ni-Durchmessers gemessen (Abb. 4.5-9, links). Nach 2000 Stunden nimmt der mittlere Ni-Durchmesser weiter auf 1,51 μm zu. Das entspricht einer Änderung des Durchmessers von ca. 21% im Vergleich zu der ursprünglichen Ni-Partikelgröße. Die Ni-Vergrößerung ist bei diesem Cermet im Vergleich zu FG19 wesentlich vermindert.

Auch die Porengrößenverteilung (Abb. 4.5-9, rechts) ändert sich in FG19G mit der Auslagerungszeit kaum. Nach 1000 Stunden steigt der mittlere Porendurchmesser von 1,62 auf 1,68 μm und bleibt dann bis zu 2000 Stunden unverändert. Für das YSZ-Netzwerk wurde keine wesentliche Mikrostrukturänderung festgestellt.

In Abb. 4.5-10 kann man die Vergrößerung des FG19G-Gefüges sehen. Jedoch verändert sich die Mikrostruktur im Vergleich zu FG19 deutlich weniger.

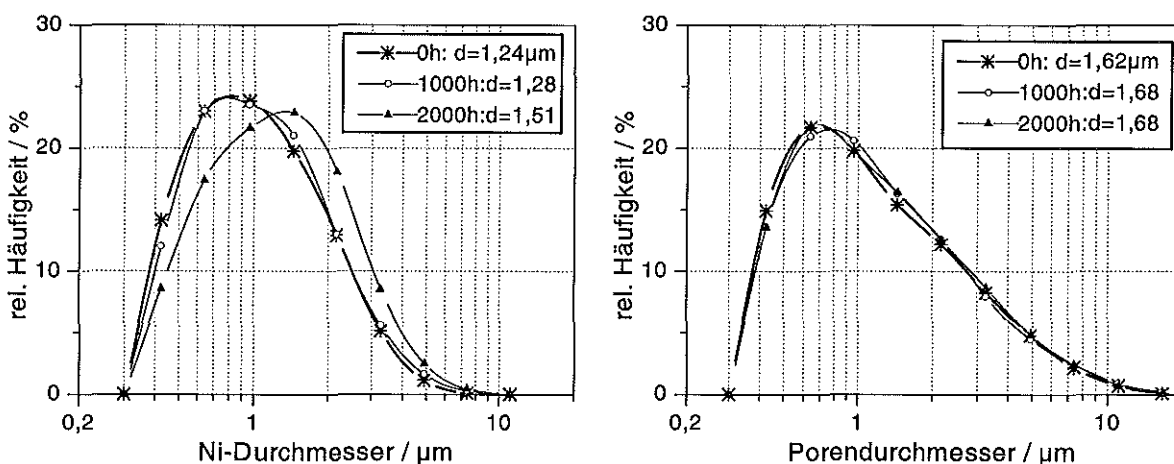


Abb. 4.5-9 : Ni- (links) und Porengrößenverteilung (rechts) des FG19G-Cermets in Abhängigkeit von der Auslagerungsdauer (d: mittlere Durchmesser, Parameter: FERETX)

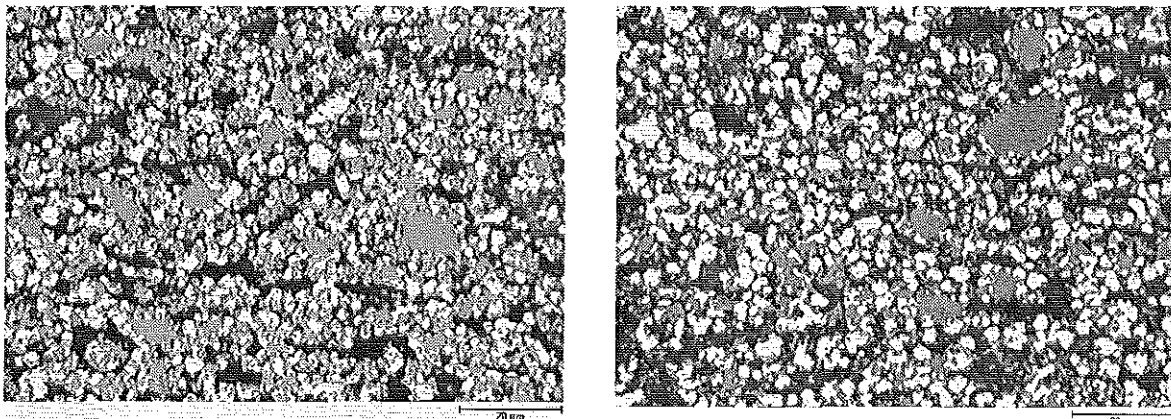


Abb. 4.5-10: Mikrostruktur (Querschliffe) von FG19G-Cermet vor (links) und nach 2000 Stunden Auslagerung in $\text{Ar}/4\%\text{H}_2/4\%\text{H}_2\text{O}$ bei 1000°C (rechts)

4.6. Langzeitstabilität von Anodenschichten

4.6.1. Siebgedruckte und naßpulvergespritzte Anodenschichten

Die effektive elektrische Leitfähigkeit der SD- und NPS-Ni/YSZ-Schichten (s. § 3.6.1) ist in Abhängigkeit von der Auslagerungszeit in Ar/ 4% H_2 / 4% H_2O bei 1000°C in Abb. 4.6-1 aufgetragen. Im Gegensatz zu Anodensubstraten zeigen alle Anodenschichten eine Verbesserung der elektrischen Leitfähigkeit mit zunehmender Auslagerungszeit. Die NPS-Schicht zeigt kleinere Werte als die SD-Schichten und nach 1000 Stunden Auslagerung eine leichte Abnahme der Leitfähigkeit im Vergleich zu der Leitfähigkeit nach der 300 Stunden Auslagerung. Eine Erklärung hierfür liefern, der niedrigere Ni-Gehalt (40 Vol.-%) im Vergleich zu den anderen Schichten und die niedrige Sintertemperatur (1300°C, s. § 3.3). Die SD3-Schicht hat ebenso 40 Vol.-% Ni, aber sie wurde bei 1500°C gesintert und ist daher dichter und leitfähiger.

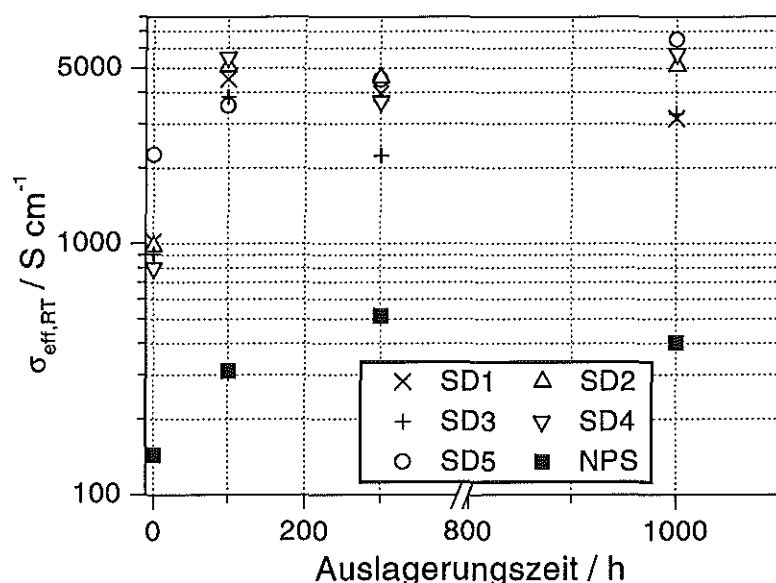


Abb. 4.6-1: Effektive elektrische Leitfähigkeit in Abhängigkeit von der Auslagerungsdauer in Ar/4% H_2 /4% H_2O bei 1000°C von verschiedenen Anodenschichten

Das grundsätzlich gegenläufige Leitfähigkeitsverhalten von den Schichten und den Substraten ist möglicherweise auf die unterschiedliche Porosität der Schichten bzw. Substrate zurückzuführen. Die Substrate enthalten 40-42% Porosität und die Schichten lediglich 20-30%.

Da es sich bei diesen Cermets um drei Phasen (Ni, YSZ und Poren) handelt, ist ein Ansatz von theoretischen Modellen von Komposit-Werkstoffe für die Erklärung der unterschiedlichen Leitfähigkeitsänderungen relativ kompliziert. Jedoch können Modelle, die auf der Basis der Perkolationstheorie [Ond87, Mcl90, Fan93, Fan96] entwickelt wurden, zum Verständnis dieses Verhaltens beitragen. Der Werkstoff

besteht aus einer leitfähigen (Ni) und einer isolierenden Phase (YSZ und Poren). Die Auslagerung verursacht eine Agglomeration der Ni-Phase und wahrscheinlich bekommen im Falle der Schichten (niedrige Porosität), die vor der Auslagerung miteinander nicht kontinuierlich verbundenen Ni-Teilchen Kontakt, wobei die geringere Porosität eine Ni-Segregation in großen Poren verhindert.

Bei den Substraten mit den höheren Porositäten gibt mehr freies Volumen für die Ni-Teilchen ohne Behinderung zu agglomerieren. Auf dieser Weise steigt der Anteil der Ni-Teilchen, die sich in Kavitäten separieren und nicht Teil der Leitungspfade sind.

Bildanalytische Untersuchungen haben eine Vergrößerung der Ni-Partikel nach der Auslagerung der Schichten gezeigt (Tabelle 4.6-1), was auch eine Abnahme der Anzahl der Drei-Phasen-Grenzen (DPG) bedeutet (s. § 2.2.4). SD1, SD2, SD4 und SD5 zeigten die größte Agglomeration. Die vier Schichten enthielten einen höheren Ni-Anteil (45-50 Vol.%) als SD3 und NPS (s. § 3.3), bei denen eine deutlich kleinere Agglomerationsneigung gemessen wurde.

Tabelle 4.6-1: Anzahl der Ni-Partikel und mittlerer Ni-Durchmesser (DCIRCLE) vor und nach 1000 h Auslagerung in Ar/H₂/H₂O bei 1000°C

Probe	Schichtdicke µm	Anzahl (Ni-Partikel) 0h / 1000h	Ni Ø (0 h) µm	Ni Ø (1000 h) µm	ΔNi-Ø %
SD1	7-8	1955/1499	1,18	1,95	39
SD2	14-15	2020/1552	1,47	2,36	38
SD3	14-15	1341/912	1,48	1,82	19
SD4	9-10	1805/1444	1,19	1,98	40
SD5	12-13	1440/690	1,40	1,96	29
NPS	27-28	2119/1680	1,28	1,56	18

In Abb. 4.6-2 ist die Mikrostruktur von SD3 und SD5 vor und nach 1000 Stunden Auslagerung gezeigt. Die Vergrößerung des Ni findet mehr bei der SD5 als bei der SD3-Anodenschicht statt. Die feinere Verteilung des Ni (höhere Vernetzung – mehr DPG) in SD3 im Vergleich zu SD5 kann auch erklären, warum SD3, trotz des geringeren Ni-Gehaltes, eine ähnliche elektrische Leitfähigkeit und elektrochemische Eigenschaften (s. Abb. 4.6-3) wie SD5 besitzt.

Das elektrochemische Verhalten von SD3 (Sol-Gel-Pulver: feines Gefüge) und SD5 (grobes Gefüge) wurde weiter untersucht (s. Abb. 4.6-3). Die geringen Schwankungen in der Betriebsspannung der Testzellen (<1,5%) sind auf die kleinen Temperaturschwankungen zurückzuführen. Das stabile Verhalten über diese Versuchsdauer kann man auch in den gemessenen Überspannungen am Anfang und nach 120 Stunden Betrieb erkennen (Abb. 4.6-4).

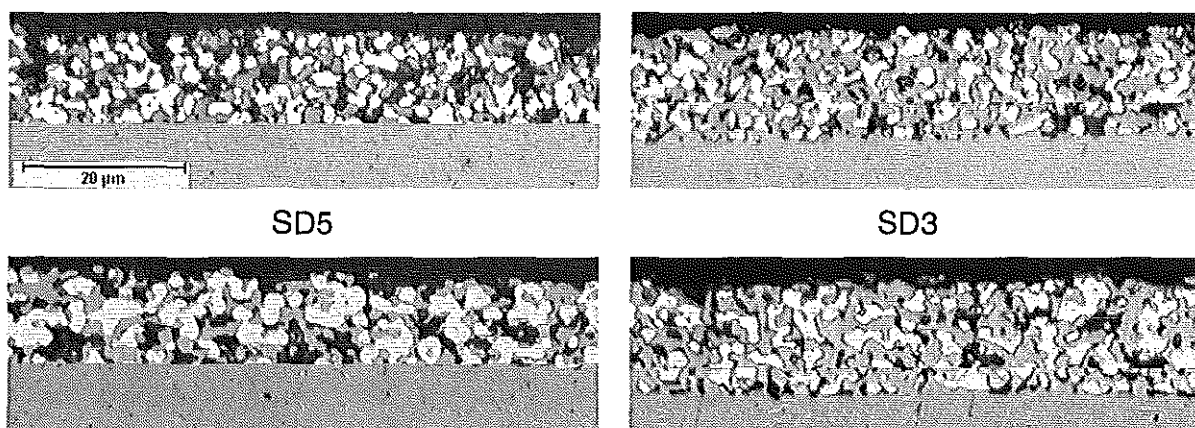


Abb. 4.6-2: Mikrostruktur der siebgedruckten Anodenschichten SD5 (links) und SD3 (rechts), vor (oben) und nach (unten) der Auslagerung für 1000 h bei 1000°C in Ar/4% H₂/4% H₂O

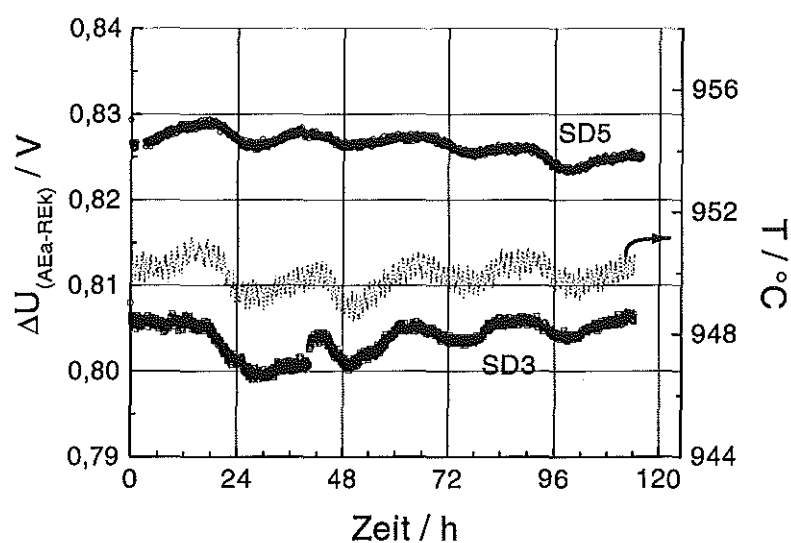


Abb. 4.6-3: Spannungsverlauf von Testzellen mit SD3 bzw. SD5 als Anode ($i=200 \text{ mA/cm}^2$, $T=950^\circ\text{C}$, Anodengas: Ar/4% H₂/3% H₂O, Kathodengas: Luft)

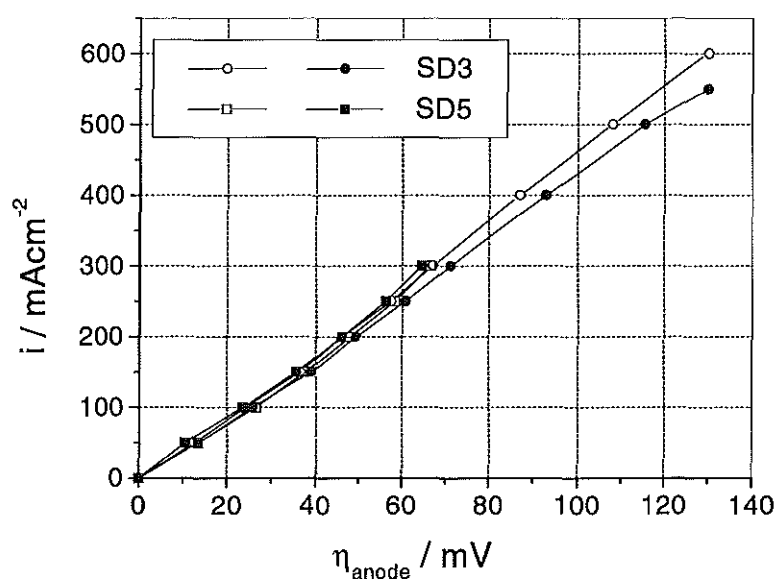


Abb. 4.6-4: Strom-Überspannungs (η)-Verlauf zu Beginn (leere Symbole) und nach 120 h Betrieb (gefüllte Symbole) ($T=950^\circ\text{C}$, Anodengas: Ar/4% H₂/3% H₂O, Kathodengas: Luft)

Die Ergebnisse zeigen keine Änderung der elektrochemischen Aktivität in den ersten 120 Stunden, wobei in diesem Zeitraum die elektrische Leitfähigkeit zunimmt. Falls mit dieser Erhöhung der Leitfähigkeit eine Ni-Agglomeration stattfindet, wie für die 1000 Stunden Auslagerung beobachtet wurde, dann sollte dies eine Reduktion der katalytisch aktiven Zentren (Drei-Phasen-Grenzen) und dazu eine Verschlechterung der elektrochemischen Werte verursachen. Eine damit verbundene schlechtere elektrochemische Aktivität ist jedoch nicht nachgewiesen worden. Die Versuchsdauer von 120 Stunden ist zu kurz um den Einfluß der Ni-Agglomeration auf die elektrochemischen Eigenschaften zu studieren.

4.6.2. VSG-Anodenfunktionsschichten

Die Ni-, YSZ- und Porengrößenverteilung von VSG-Anodenfunktionsschichten (AFS) wurde anhand von keramographischen Querschliffe gemessen. Die Dicke dieser Schichten beträgt ca. 5 μm (Abb. 4.6-5). Wie schon in Kapitel 4.1.3 diskutiert wurde, weist die AFS geringere Porosität und eine feinere Porengrößenverteilung als das Substrat auf. Auch Ni ist in der AFS feiner verteilt als im Substrat.

Die Ni- und YSZ-Partikelgrößenverteilung mit den mittleren Partikeldurchmessern (Parameter: FERETX) für AFS im Vergleich zum Substrat ist in Abb. 4.6-6 gezeigt. Alle Verteilungen entstammen von einer Zelle nach 100 Stunden Betrieb bei 800°C mit $i=300 \text{ mA/cm}^2$ (Anodengas: $\text{H}_2/3\%\text{H}_2\text{O}$, Kathodengas: Luft)

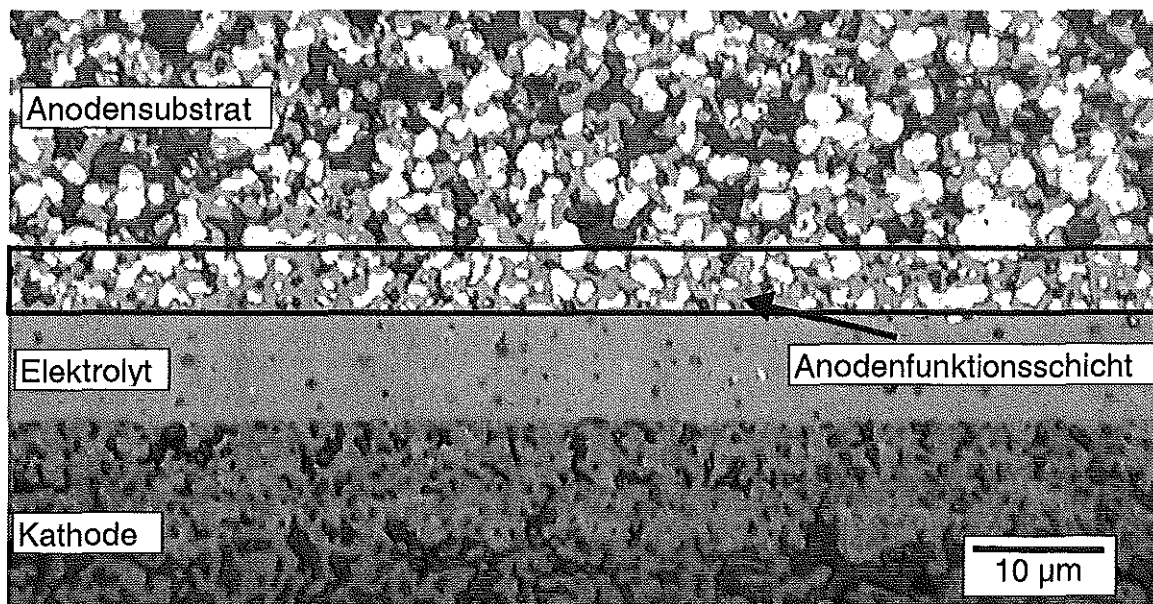


Abb. 4.6-5: Querschliff einer Zelle mit CM5 als Anodensubstrat und VSG-AFS

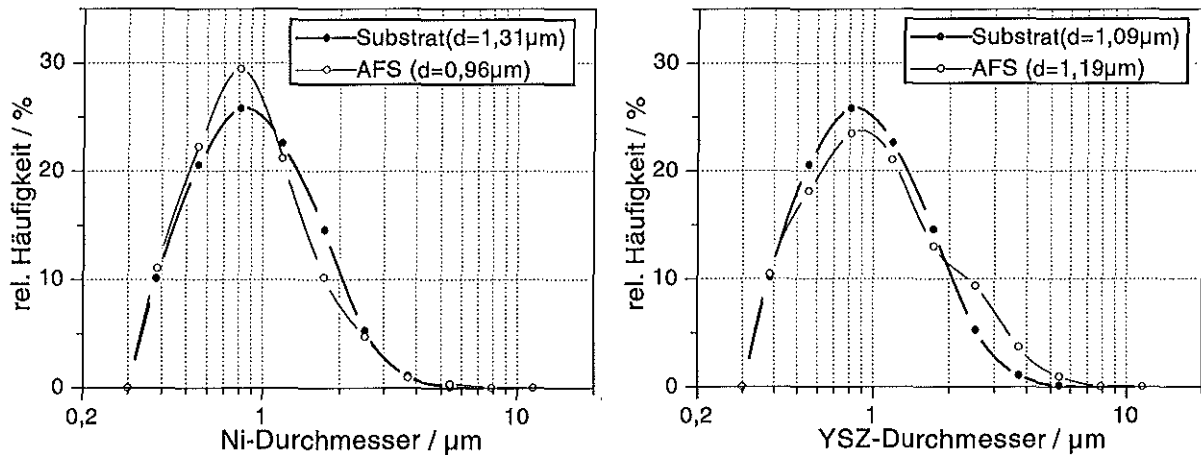


Abb. 4.6-6: Ni- und YSZ-Partikelgrößenverteilung von der Anodenfunktionsschicht im Vergleich zum Substrat (Porengrößenverteilung: s. § 4.1.3, Abb. 4.1-12), gemessen an Querschliffen einer Zelle nach 100 Stunden Betrieb ($T=800^{\circ}\text{C}$, $i=300\text{mA}/\text{cm}^2$)

Die Phasenverteilungen in der AFS bzw. im Substrat wurden auch für eine Zelle nach 2100 Stunden Betriebsdauer (Betriebsbedingungen wie oben außer $i=100\text{mA}/\text{cm}^2$) bestimmt. Für das Substrat ergab sich keine Änderung der Mikrostruktur (s. zum Vergleich § 4.5.1), aber für die AFS wurde eine Vergrößerung der Ni-Partikel und der Porosität nachgewiesen (Abb. 4.6-7).

Die feineren Ni-Partikel der AFS (mittlerer Durchmesser $d = 0,96 \mu\text{m}$) zeigen eine größere Neigung zu agglomerieren und damit ihre Oberflächenenergie zu minimieren als die größeren Ni-Teilchen vom Substrat ($d = 1,31 \mu\text{m}$).

Die YSZ-Größenverteilung ist gleich wie in Abb. 4.6-6 geblieben.

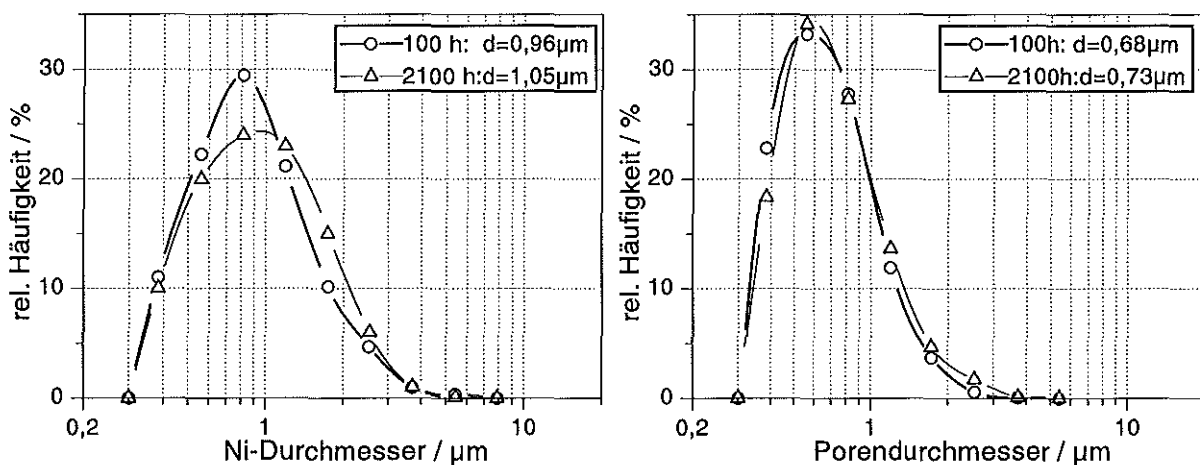


Abb. 4.6-7: Ni- und Porengrößenverteilung der Anodenfunktionsschicht, gemessen an Querschliffen zweier Zellen. (Betriebsbedingungen: $T=800^{\circ}\text{C}$, Anodengas: $\text{H}_2/3\%\text{H}_2\text{O}$, Kathodengas: Luft, $i=300\text{mA}/\text{cm}^2$ für Zelle mit 100 h Betrieb, $i=100\text{mA}/\text{cm}^2$ für Zelle mit 2100 h Betrieb)

Eine vergleichbare Gefügeanalyse wurde auch an einer Hochtemperatur-Brennstoffzelle, die als Substrat das Cermet FG19G hatte, durchgeführt. Die Zelle wurde für 1000 Stunden bei 800°C und mit $i = 300-500 \text{ mA/cm}^2$ in $\text{H}_2/3\%\text{H}_2\text{O}$ (Anodengas) und Luft (Kathodengas) betrieben (s. § 4.4.5). Das Substrat hatte keine Änderung seiner Mikrostruktur nach dem Betrieb aufgewiesen, das Gefüge von FG19G ist identisch mit dem vor dem Betrieb (s. § 4.4.4 und Abb. 4.4-10).

Für eine AFS-Änderung auf dem FG19G-Substrat (Abk. AFS-FG19G) gibt es keinen Anhaltspunkt, da kein Querschliff der Schicht direkt nach der Reduktion angefertigt wurde. Unter der Annahme, daß die AFS-FG19G vor dem Betrieb identisch mit der AFS auf dem Standardsubstrat (Abk. AFS-CM5) war (s. Abb. 4.6-6), ergeben sich allerdings Unterschiede. Die Ni- und Porengrößenverteilungen der AFS-FG19G sind im Vergleich zu den Verteilungen der AFS-CM5 in Abb. 4.6-8 dargestellt. Die YSZ-Verteilung der AFS-FG19G nach dem Zellbetrieb ist identisch mit AFS-CM5 (s. Abb. 4.6-6 rechts).

Die Partikelgrößenverteilungen von AFS-FG19G ergaben einen größeren Anteil an feinerem Ni bzw. feineren Poren als die AFS-CM5, insbesondere für die Ni-Verteilung. Die Annahme, daß die AFS-CM5 die Ursprungssituation der AFS-FG19G vor dem Betrieb ist, kann nicht stimmen, da nach diesen Verteilungen der mittlere Ni-Durchmesser abnimmt. Die Unterschiede in der AFS-Mikrostruktur kommen möglicherweise zustande, weil die Substrate worauf die Schichten aufgebracht sind, nicht die gleichen Porengrößen und -struktur hatten. Daher ist ihre Oberflächenstruktur etwas unterschiedlich, was verfahrensbedingt (Beschichtung über VSG) das AFS-Gefüge leicht beeinflußt.

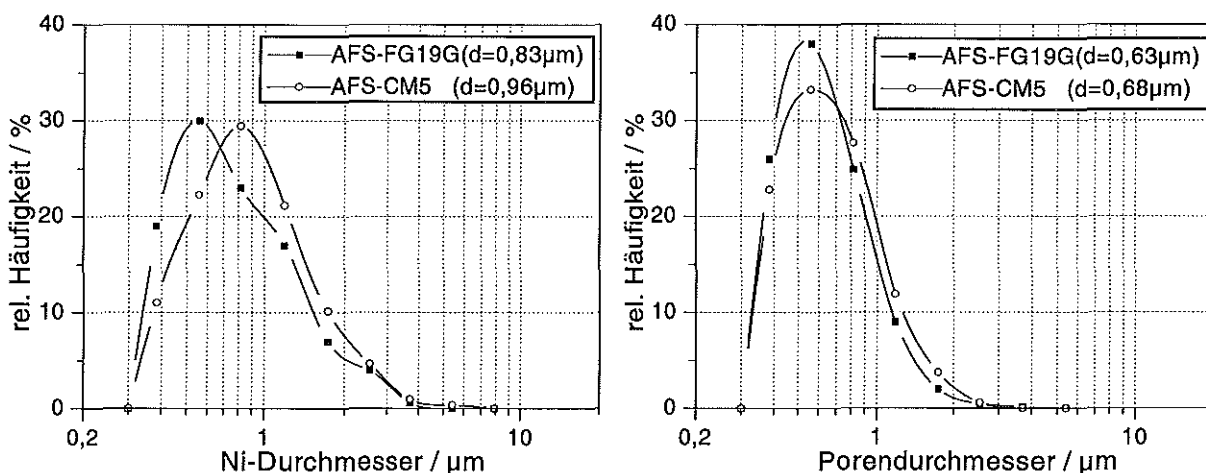


Abb. 4.6-8: Ni- und Porengrößenverteilung von der Anodenfunktionsschicht, gemessen an Querschliffen der Zellen mit FG19G (AFS-FG19G) bzw. CM5 (AFS-CM5) als Substrat

4.7. Modellierung der Ni-Agglomeration im Ni/YSZ-Cermet

Die Agglomeration des Ni in Ni/YSZ-Cermets wurde vielfach in der Literatur unter verschiedenen Aspekten diskutiert [Kaw90, Nor93, Min93, Mog95, Iwa96, Ito96, Nao97, Tso96, Ito97, Ios97]. In Anodenschichten verursacht diese Agglomeration eine Verminderung der katalytisch aktiven Drei-Phasen-Grenzen und damit eine schlechtere elektrochemische Aktivität. In den hochporösen Anodensubstraten ist die Ni-Agglomeration die Ursache für die Verschlechterung der elektrischen Leitfähigkeit. Die Vergrößerung der Ni-Partikel im Standardsubstrat CM5 wurde in Kapitel 4.5.1 beschrieben.

Anhand der Ni-Partikelgrößenverteilung und analog zur Sinterung von kristallinen Partikeln [Kin76] wurde ein Modell für die Ni-Agglomeration des Standardcermets erstellt.

Unter Verwendung des Fickschen Gesetzes läßt sich die Atomdiffusion von kleinen zu großen Ni-Partikeln vereinfachend beschreiben (s. Abb. 4.7-1).

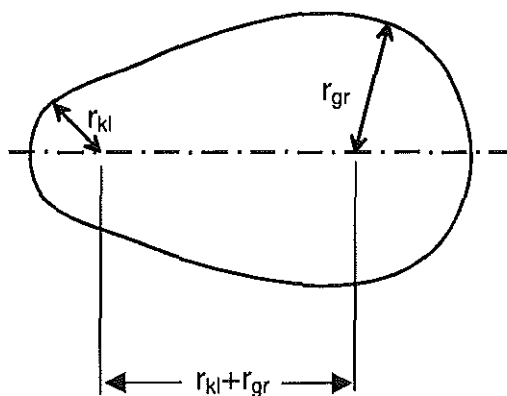


Abb. 4.7-1: Vereinfachende axial-symmetrische Geometrie für die Ni-Partikelvergrößerung

$$j \approx D_s \frac{dc}{dx} \approx D_s \frac{\Delta C}{\Delta x}, \quad \Delta x = r_{kl} + r_{gr}$$

oder

$$j \approx D_s \frac{\gamma}{kT} \left[-\frac{1}{r_{gr}} + \frac{1}{r_{kl}} \right] \frac{1}{r_{kl} + r_{gr}}$$

j = Diffusionsstrom der Atome

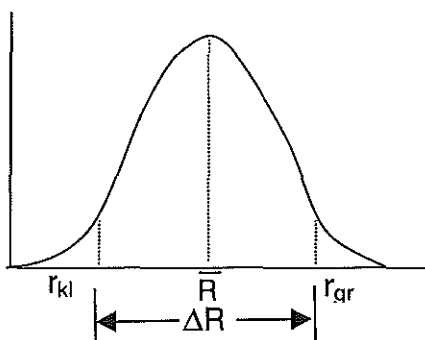
c = Leerstellenkonzentration

D_s = Oberflächendiffusionskoeffizient

γ = Oberflächenenergie

k = Boltzmannkonstante

T = Temperatur



Mit der Einführung einer mittleren Teilchengröße $\bar{R}$

mit $r_{kl} + r_{gr} = 2\bar{R}$, sowie einer Annahme über die

Breite der Verteilung ΔR : $r_{gr} - r_{kl} = \Delta R \approx b\bar{R}$, ($b \approx 1,5$)

folgt:

$$2r_{gr} = 2\bar{R} + \Delta R, \quad 2r_{kl} = 2\bar{R} - \Delta R$$

d.h.

$$j = D_s \frac{\gamma}{kT} \left[-\frac{1}{\bar{R} + \frac{\Delta R}{2}} + \frac{1}{\bar{R} - \frac{\Delta R}{2}} \right] \frac{1}{2\bar{R}}$$

$$\xrightarrow{\Delta R \approx b\bar{R}} j = \frac{\gamma D_s}{2kT\bar{R}^2} \cdot \frac{b}{1 - \frac{b^2}{4}} \quad \text{Gl. 4.7-1}$$

Der Volumenzuwachs des großen Partikels pro Zeiteinheit ergibt sich näherungsweise aus:

$$\dot{V} = 4\pi r_{gr}^2 \dot{r}_{gr} = \frac{\gamma D_s}{2kT\bar{R}^2} \cdot \frac{b}{1 - \frac{b^2}{4}} \cdot \delta_s 2\pi \bar{R} \Omega, \quad \begin{array}{l} \delta_s = \text{Dicke der Oberflächenschicht} \\ \Omega = \text{Atomvolumen} \end{array}$$

und mit $2r_{gr} = 2\bar{R} + \Delta R$ und $\Delta R \approx b\bar{R}$ (s. Annahme über die Breite der Verteilung),

ergibt sich:

$$\bar{R}^3 \dot{\bar{R}} = \frac{\gamma D_s \Omega \delta_s}{4kT} \frac{b}{\left(1 - \left(\frac{b}{2}\right)^2\right) \cdot \left(1 + \frac{b}{2}\right)^3} \quad \text{Gl. 4.7-2}$$

Wenn das Volumen des großen Ni-Partikel ein maximales Volumen erreicht

($V_{\max} = \frac{4\pi}{3} R_{\max}^3 \approx \frac{4\pi}{3} r_{gr}^3 + N \cdot V_p$, N = Porenanzahl pro Partikel, V_p = Porosität), dann

hört das Wachstum auf, da für das Wachstum, aufgrund des festen YSZ-Netzwerkes, nur das Porenvolumen zur Verfügung steht. Deshalb wird ein Zusatzterm eingeführt:

$$\frac{R_{\max}^3 - r_{gr}^3}{R_{\max}^3} = \frac{R_{\max}^3 - \bar{R}^3 \left(1 + \frac{b}{2}\right)^3}{R_{\max}^3} = \left[1 - \frac{\bar{R}^3}{R_{\max}^3} \left(1 + \frac{b}{2}\right)^3 \right]$$

Gl. 4.7-2 wird mit dem Zusatzterm:

$$\bar{R}^3 \dot{\bar{R}} = \frac{\gamma D_s \Omega \delta_s}{4kT} \cdot \left[1 - \frac{\bar{R}^3}{R_{\max}^3} \left(1 + \frac{b}{2}\right)^3 \right] \cdot \frac{b}{\left(1 - \left(\frac{b}{2}\right)^2\right) \cdot \left(1 + \frac{b}{2}\right)^3} \quad \text{Gl. 4.7-3}$$

Die Einführung der neuen Variable $x = \frac{\bar{R}}{R_{\max}} \cdot (1 + \frac{b}{2})$ $\left(\text{d.h. } \bar{R} = \frac{x \cdot R_{\max}}{1 + \frac{b}{2}} \right)$

in Gl.4.7.-3 ergibt: $\frac{x^3 \cdot \dot{x}}{1-x^3} = \frac{\gamma D_s \Omega \delta_s}{4kTR_{\max}^4} \cdot \frac{b(1+\frac{b}{2})}{1-(\frac{b}{2})^2}$ **Gl. 4.7-4**

Die Lösung von Gl. 4.7-4 ergibt:

$$-x - \frac{1}{6} \ln \frac{(1-x)^2}{1+x+x^2} + \frac{1}{\sqrt{3}} \arctan \frac{2x+1}{\sqrt{3}} = \frac{\gamma D_s \Omega \delta_s}{4kTR_{\max}^4} \cdot \frac{b(1+b/2)}{1-(b/2)^2} \cdot t + C_0$$

$$\text{oder } f(x) = \frac{\beta}{R_{\max}^4} \cdot \frac{b(1+b/2)}{1-(b/2)^2} \cdot t + C_0 = a \cdot t + C_0, \quad C_0 = \text{Konstante}$$

In Abb. 4.7-2 sind die mittleren Ni-Partikelradien des Standardcermets in Abhängigkeit von der Auslagerungszeit in Ar/4% H_2 /4% H_2O bei 1000°C dargestellt, die von der Verteilung in § 4.5.1 bestimmt wurden. Diese Radien sind mit dem Faktor 1,5 [Men69] korrigiert worden (s. § 3.4.3.2). Im selben Diagramm ist auch die Fit-Kurve $f(x)=at+C_0$ aufgetragen (Fit- Parameter: $R_{\max}$).

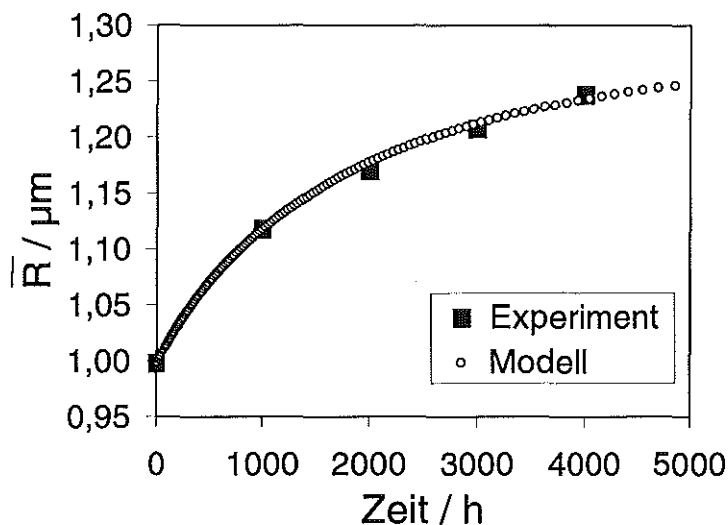


Abb. 4.7-2: Mittlerer Ni-Partikelradius (korrigiert mit Faktor 1,5) in Abhängigkeit von der Auslagerungszeit

Aus dem ermittelten a läßt sich ein Oberflächendiffusionskoeffizient (D_s) von $3,41 \times 10^{-13} \text{ m}^2/\text{s}$ berechnen (mit $\delta = 10^{-9} \text{ m}$, $\Omega = 1,09 \times 10^{-29} \text{ m}^3$ und $\gamma_{1000^\circ\text{C}} = 2,23 \text{ J/m}^2$ [Lan85, Lan77, All72, How93]). Die für Ni bei $T=1000^\circ\text{C}$ gefundenen D_s -Werte liegen zwischen 10^{-9} und $10^{-11} \text{ m}^2/\text{s}$ [Lan85].

Eine bessere Annäherung des Diffusionskoeffizienten erhält man, wenn die mittleren Ni-Radien von der Verteilung bezogen auf Volumenanteile verwendet werden. Es läßt sich dann ein D_s von $2,3 \times 10^{-11} \text{ m}^2/\text{s}$ berechnen, was innerhalb der Streubreite der Literaturwerte liegt.

Mit dem erstellten Modell, dem ein Oberflächendiffusionsprozeß mit vereinfachenden geometrischen Annahmen zugrunde liegt, kann die Ni-Agglomeration im Ni/YSZ Cermet beschrieben werden.

Die Abhängigkeit der elektrischen Leitfähigkeit vom Mikrogefüge des Standardcermets wurde anhand von zwei Theorien, die die Transporteigenschaften in Abhängigkeit von der Mikrostruktur betrachten, untersucht. Mit der Verwendung der ersten Theorie („generalized effective media theory“ Abk. GEM) [McI90, Dep88] läßt sich die Leitfähigkeit anhand der folgenden Gleichung berechnen:

$$\sigma_{\text{cermet}} = \sigma_{\text{Ni}}^0 \left(1 - \frac{V_p + V_{\text{YSZ}}}{V_{\text{npc,c}}} \right)^t \quad \text{Gl. 4.7-5}$$

wobei σ_{Ni}^0 die Leitfähigkeit von Ni bei 25°C (137600 S/cm [Pow65]) ist, V_p und V_{YSZ} sind die Volumenanteile von Poren bzw. YSZ, $V_{\text{npc,c}}$ ist der kritische Volumenanteil von nicht-leitenden Phasen, bei dem die ersten Perkolationswege von Ni gebildet sind und t ist ein empirischer Exponent ($V_{\text{npc,c}} = 0,97$ und $t = 2,13$ [Dep88]). Für das Standardcermet mit $V_p \approx 0,4$ und $V_{\text{YSZ}} \approx 0,36$ ($V_{\text{Ni}} \approx 0,24$) berechnet sich ein Leitfähigkeitswert von 5286 S/cm, was in der Größenordnung des gemessenen Wertes liegt ($3900 \pm 100 \text{ S/cm}$).

Mit dieser Theorie kann jedoch die Änderung der Leitfähigkeit in Abhängigkeit von der Auslagerungszeit des Cermets nicht berechnet werden, da die Anteile in Gl.4.7-5 konstant bleiben und die Änderung der Ni-, YSZ- und Porengröße nicht betrachtet wird. Deswegen wurde eine zweite Theorie („concept of contiguity“ [Fan93, Fan96]) herangezogen, wo diese Mikrostrukturänderungen in einem sogenannten „contiguity“ Term (C_i) enthalten sind.

C_i ist definiert als der Anteil der Berührungsflächen der Phase i bezogen auf die gesamte innere Oberfläche [Gur58]. Für das Cermet mit den drei Phasen – Ni, YSZ und Poren – und mit der Annahme, daß die elektrische Leitfähigkeit von YSZ und Poren gleich null ist, ergeben sich die Gleichungen [Tie99]:

$$\sigma_{\text{cermet}} = \sigma_{\text{Ni}}^0 V_{\text{Ni}} C_{\text{Ni}} \quad \text{Gl. 4.7-6}$$

$$C_{\text{Ni}} = \frac{V_{\text{Ni}} d_{\text{YSZ}} d_p}{V_{\text{Ni}} d_{\text{YSZ}} d_p + V_{\text{YSZ}} d_{\text{Ni}} d_p + V_p d_{\text{Ni}} d_{\text{YSZ}}} \quad \text{Gl. 4.7-7}$$

mit d_i = mittlerer Durchmesser der Phase i , i = Ni, YSZ oder Poren (p).

Die d_i -Werte wurden durch die quantitative Bildanalyse für das Standardcermet ermittelt (s. § 4.5.1) und mit dem Faktor 1,5 für die Ni-Partikel bzw. 1,12 für YSZ und Poren korrigiert [Men69].

Wird Gl. 4.7-7 in Gl. 4.7-6 eingesetzt, ergibt sich:

$$\sigma_{\text{cermet}} = \sigma_{\text{Ni}}^0 \frac{V_{\text{Ni}}^2 d_{\text{YSZ}} d_p}{V_{\text{Ni}} d_{\text{YSZ}} d_p + V_{\text{YSZ}} d_{\text{Ni}} d_p + V_p d_{\text{Ni}} d_{\text{YSZ}}} \quad \text{Gl. 4.7-8}$$

Die elektrische Leitfähigkeit, berechnet nach Gl. 4.7-8 für die verschiedenen Auslagerungszeiten des Cermets in Ar/4%H₂/4%H₂O bei 1000°C, ist in Abb. 4.7-3 aufgetragen. Zum Vergleich ist die gemessene Leitfähigkeit dieser Cermets gezeigt. Zwar ergeben sich gemäß Gl. 4.7-8, höhere Werte im Vergleich zu der gemessenen Leitfähigkeit, der Verlauf in Abhängigkeit von der Auslagerungsdauer wird durch das „contiguity“-Konzept recht gut wiedergegeben. Die Wert für C_{Ni} nehmen aufgrund der sich ändernden Partikelgrößen ab und damit wird die Ni-Kontinuität unterbrochen, d.h. die Anzahl der Leitungspfade im Cermet verringert.

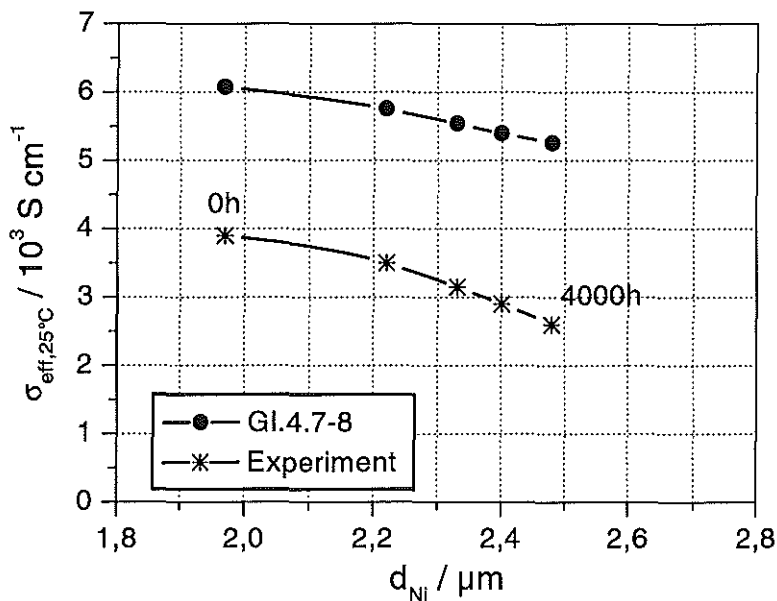


Abb. 4.7-3: Gemessene und berechnete effektive elektrische Leitfähigkeit bei 25°C in Abhängigkeit von den bildanalytisch ermittelten mittleren Ni-Durchmessern vor und nach der Cermet-Auslagerung in Ar/4%H₂/4%H₂O bei 1000°C

5. ZUSAMMENFASSUNG

Verschiedene Charakterisierungsmethoden wurden zur Bestimmung der Funktionsfähigkeit von Anodenschichten und Anodensubstraten verwendet. Die relevanten physikalischen Eigenschaften wie Porosität, Gasdurchlässigkeit, elektrische Leitfähigkeit, thermische Ausdehnung und Festigkeit wurden untersucht und mit der Mikrostruktur bzw. Mikrostrukturänderung in Beziehung gesetzt. Diese unterschiedlichen Mikrostrukturen konnten durch Änderung der Werkstoffe und Herstellungsverfahren erzeugt werden.

Das vorhandene, über das sogenannte Coat-Mix-Verfahren hergestellte Anodensubstrat (Standardcermet CM5), das in SOFC-Tests seine Funktionalität bewiesen hat, wurde eingehend charakterisiert. Die Porosität des CM5-Cermets beträgt 38-40 Vol.-% mit einem mittleren Porendurchmesser von 1,2-1,5 μm und einer Gasdurchlässigkeit von $0,10 \pm 0,01 \times 10^{-9} \text{ cm}^2$, die elektrische Leitfähigkeit bei 900°C ist $650 \pm 10 \text{ S/cm}$, der thermische Ausdehnungskoeffizient $12,6 \pm 0,2 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ und besitzt eine Biegebruchfestigkeit von $75 \pm 10 \text{ MPa}$. Die Eigenschaften und seine Mikrostrukturdaten, wie Ni-, YSZ- und Porengrößenverteilungen wurden als Basis für die Entwicklung von alternativen Anodensubstraten verwendet.

Für das Abkühlen und Belüften von Brennstoffzellenstapeln ist es notwendig zu wissen, unter welchen Bedingungen das reduzierte Anodensubstrat reoxidiert werden kann, ohne beschädigt zu werden. Aus diesen Gründen wurden die Oxidationskinetik und die resultierenden mechanischen Eigenschaften von diesem Cermet untersucht.

Die Oxidation des Cermets in Luft bei Temperaturen bis 650°C führt zu keiner Verschlechterung der Festigkeit. Das gleiche gilt für die Oxidation in befeuchteter Atmosphäre, jedoch kann eine auftretende Krümmung aufgrund von Oxidationsgradienten einen negativen Einfluß auf Spannungszustände in einem Zellstapel ausüben.

Die Zusammenhänge zwischen Ausgangsmaterial, Eigenschaften und Gefüge von Coat-Mix Anodensubstraten wurden ermittelt.

Die Änderung der YSZ-Korngröße bzw. der entstehenden Agglomeratgröße ergab deutliche Unterschiede in der Porosität, Gasdurchlässigkeit und elektrischen Leitfähigkeit der hergestellten Anodensubstrate. Die Gasdurchlässigkeit ist

umgekehrt proportional zur elektrischen Leitfähigkeit. Die gemessenen Eigenschaften der Cermets lassen sich sehr gut mit ihrer Mikrostruktur erklären. Laut Berechnungen ist eine Gasdurchlässigkeit von $0,05 \times 10^{-9} \text{ cm}^2$ ausreichend für den Gastransport im Cermet, da die Zellspannung im hohen Niveau (0,66 V) unter Betriebsbedingungen ($T = 850^\circ\text{C}$, $i = 300 \text{ A/m}^2$) bleibt.

Verschiedene kostengünstige NiO-Pulver wurden für die Substratherstellung eingesetzt. Drei dieser Substrate erbrachten ähnliche Werte wie das Standardcermet CM5, allerdings nur für einzelne Eigenschaften. Durch Variation der Verarbeitungsschritte (Mahlen, Pressen und Sinterbedingungen), könnten Standardwerte erreicht werden.

Ein weiterer Versuch die Materialkosten von Anodensubstraten zu reduzieren, war die Verwendung von Oxiden wie TiO_2 und Al_2O_3 statt YSZ. Diese Oxide sind nicht nur kostengünstiger, sie weisen auch einen kleineren thermischen Ausdehnungskoeffizienten (TAK) als YSZ auf. Es ist deshalb möglich, den TAK des Substrates denjenigen der anderen Komponenten anzupassen. Aufgrund der guten physikalischen Eigenschaften sind die Ni/ TiO_2 -Cermets gute Kandidaten für die Herstellung von Anodensubstraten für SOFC bei niedrigen Betriebstemperaturen. Die Ni/ Al_2O_3 -Cermets zeigten dagegen schlechte Sintereigenschaften und als Konsequenz eine hohe Porosität mit verhältnismäßig niedrigen Leitfähigkeitswerten. Die erschwerte Reduzierbarkeit von NiO/ NiAl_2O_4 schränkt diese Materialkombination auf Anwendungen im Bereich von 1000°C ein.

Es wurde untersucht, ob mit einem großtechnischen Verfahren wie dem Sprühtrocknen (SP) ähnliche NiO/YSZ-Agglomerate erzeugt werden können, wie sie durch das Coat-Mix-Verfahren hergestellt werden. Die hergestellten SP-Pulver hatten eine im Vergleich zum Coat-Mix-Pulver schlechtere Rieselfähigkeit. Die Ursache waren Phenolharzreste, die dazu neigen, Sprühkörner untereinander zu „verkleben“. Die SP-Substrate wiesen vergleichbare Gasdurchlässigkeiten und elektrische Leitfähigkeiten zum Standardcermet auf.

Die Eigenschaften und die Mikrostruktur einer Reihe von foliengegossenen Anodensubstraten wurden untersucht. Für die Porositätseinstellung wurde Graphit oder eine YSZ-Grobkornmischung verwendet. Ein Foliensubstrat wurde nach einer Gegenüberstellung der Eigenschaften und des Mikrogefüges mit dem Standardsubstrat für eine weitere Optimierung ausgewählt. Das optimierte Foliencermet FG19G hatte

vergleichbare Eigenschaften zu dem Standardsubstrat CM5 gezeigt, mit Ausnahme einer etwas niedrigeren Gasdurchlässigkeit ($0,065 - 0,07 \times 10^{-9} \text{ cm}^2$). Messungen an Einzelzellen mit FG19G als Anodensubstrat haben eine ebenso hohe Leistung im Vergleich zu Standardzellen gezeigt. Es wurde auch keine Alterung bis zu 1000 Stunden Betrieb beobachtet. Es ist somit festzustellen, daß eine Gasdurchlässigkeit von $0,065-0,07 \times 10^{-9} \text{ cm}^2$ (CM5: $0,10 \pm 0,01 \times 10^{-9} \text{ cm}^2$) des Ni/YSZ-Foliensubstrates ausreichend für die Zufuhr des Brenngases und der Abfuhr von H_2O ist, ohne zusätzliche Verluste an der Zellspannung durch Stofftransportlimitierungen hervorzurufen.

Eine Reihe von Mikrostrukturuntersuchungen wurde an Anodensubstraten und -schichten im Hinblick auf Alterungsphänomene durchgeführt. Eine speziell für diese Untersuchungen erstellte Auswerteroutine für die quantitative Bildanalyse wurde zusammen mit einer entsprechend geeigneten Querschliffpräparation entwickelt, die es ermöglicht alle Phasen des Cermets und ihre Veränderungen quantitativ zu erfassen. Das Standardcermet CM5 wurde bei 1000°C in $\text{Ar}/4\%\text{H}_2/4\%\text{H}_2\text{O}$ bis zu 4000 Stunden ausgelagert. Ein Abfall der elektrischen Leitfähigkeit bis zu 33,3 % des ursprünglichen Wertes wurde gemessen. Die Gefügeanalyse zeigte, daß sich die Ni-Partikelgrößenverteilung mit zunehmender Auslagerungszeit zu größeren Ni-Teilchen verschiebt (der mittlere Ni-Durchmesser von $1,31 \mu\text{m}$ steigt auf $1,65 \mu\text{m}$ nach 4000 Stunden Auslagerung). Die Ni-Partikel tendieren mit der Auslagerungszeit zur Kreisförmigkeit und Minimierung ihrer Oberflächenenergie.

Die YSZ-Größenverteilung zeigte keine Veränderung mit der Auslagerungsdauer. Eine geringe Vergrößerung findet bei den Porengrößen in den ersten 1000 Stunden der Auslagerung statt. Das Poren-Netzwerk ist im Vergleich zum YSZ-Netzwerk gröber. An allen drei Phasen wurde keine bevorzugte Orientierung festgestellt.

Eine Auslagerung des Anodencermets $\text{Ar}/4\%\text{H}_2/4\%\text{H}_2\text{O}$ bei 800°C bis 1000 Stunden hatte dagegen keine deutliche Änderung der elektrischen Leitfähigkeit und der Mikrostruktur verursacht. Ebenso wurde keine Änderung der Mikrostruktur bei einem Anodensubstrat von einer bei 800°C (Stromdichte $100 \text{ mA}/\text{cm}^2$) für 2100 Stunden betriebenen Zelle gemessen.

Weitere Alterungsversuche in $\text{Ar}/4\%\text{H}_2/4\%\text{H}_2\text{O}$ bei 1000°C an Substraten mit unterschiedlichen Ni-, YSZ und Porengrößenverteilungen haben gezeigt, daß ein grobes Gefüge zu einer schnelleren Abnahme der elektrischen Leitfähigkeit führt.

Ähnliche Ergebnisse ergaben sich bei der Untersuchung der Langzeitstabilität an Foliensubstraten. Die gute Langzeitstabilität des optimierten Substrates FG19G ist auf die feinere Mikrostruktur zurückzuführen.

Im Gegensatz zu Anodensubstraten zeigen siebgedruckte und naßpulvergespritzte Anodenschichten eine Verbesserung der elektrischen Leitfähigkeit mit zunehmender Auslagerungszeit. Das grundsätzlich gegenläufige Leitfähigkeitsverhalten von den Schichten und den Substraten ist möglicherweise auf die unterschiedliche Porosität der Schichten (20-30 Vol.-%) bzw. Substrate (38-42 Vol.-%) zurückzuführen.

Mikrostrukturuntersuchungen der über Vakuumschlickerguß hergestellten Anodenfunktionsschicht (AFS) haben eine geringere Porosität (15-20 Vol.-%) und eine feinere Porengrößenverteilung (mittlerer Porendurchmesser ca. 0,7 μm) als das Substrat aufgewiesen. Auch Ni ist in der AFS feiner verteilt als im Substrat. Die feineren Ni-Partikel der AFS zeigen bei Betriebsbedingungen eine größere Neigung zu agglomerieren und damit ihre Oberflächenenergie zu minimieren, als die größeren Ni-Teilchen im Substrat.

In den hochporösen Anodensubstraten ist die Ni-Agglomeration die Ursache für die Verschlechterung der elektrischen Eigenschaften, bei der AFS bewirkt sie eine Verminderung der elektrokatalytisch aktiven Drei-Phasen-Grenzen und damit eine schlechtere elektrochemische Aktivität. Ein einfaches Diffusionsmodell wurde für die Ni-Agglomeration entwickelt, mit dem sich diese Vergrößerung in einem Cermet gut beschreiben läßt.

Die Abhängigkeit der elektrischen Leitfähigkeit vom Mikrogefüge des Standardcermets wurde anhand der „generalized effective media“ (GEM)- und „contiguity“-Theorie, die die Transporteigenschaften in Abhängigkeit von der Mikrostruktur betrachten, untersucht. Mit der GEM-Theorie konnte die Änderung der Leitfähigkeit in Abhängigkeit von der Auslagerungszeit des Cermets nicht berechnet werden. Mit der „contiguity“-Theorie ergeben sich höhere Werte im Vergleich zu der gemessenen Leitfähigkeit, der Verlauf in Abhängigkeit von der Auslagerungsdauer wird aber gut wiedergegeben.

Die Korrelation zwischen den Herstellungsverfahren, der Gefüge und der Eigenschaften wurden systematisch und modellhaft beschrieben, so daß sie auch für andere themenverwandte Entwicklungsziele (z.B. poröse Filterwerkstoffe) und andere Herstellungsverfahren verwendet werden können.

6. LITERATUR

- All72 Allen B.C., J. Less-Common Metals, 29, (1972), S. 63
- Bai81 Baiker A., Chimia 35, Nr. 10, (1981), S.408-419
- Bei97 Beie H.J., Blum L., Drenckhahn W., Greiner H., Rudolf B., Schichl H., Proc. 5th Int. Symp. SOFC, Hrsg. Stimming U., Singhal S.C., Tagawa, Lehnert W., 97-40, Pennington, NJ, (1997), S. 51
- Ber87 Bergmann-Schaefer, „Elektrizität und Magnetismus“, Lehrbuch der Experimentalphysik, Band 2, 7. Auflage, Hrsg. Walter de Gruyter, Berlin, (1987)
- Bir83 Birks N., Meier G.H., „Introduction to high temperature oxidation of metals“, Hrsg. Arnold E., (1983)
- Bon96 Bonekamp B.C., Veringa H.J., „Green microstructures and their characterisation“ in Materials Science and Technologie, Hrsg. Cahn R.W., Haasen P., Kramer E.J., 17A, (1996), S. 380
- Bra81 van Brakel J., Modry S., Svata M., Powder Techn., 29, (1981), S. 1-12
- Bri90 Brinker C. J., Scherer G.W., „Sol-Gel Science, The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing“, Academic press, London, (1990)
- Buc96 Buchkremer H.P., Diekmann U., Stöver D., Proc. 2nd Eur. SOFC Forum, Hrsg. Thorstensen B., Schweiz, (1996), S. 221-228
- Buc98 Buchkremer H.P., Diekmann U., de Haart L.G.J., Kabs H., Stöver D., Vinke I.C., Proc. 3rd Europ. SOFC Forum, Hrsg. Stevens Ph., Schweiz, (1998), Band 1, S. 143
- Car56 Carman P.C., „Flow of gases through porous media“, Butterworth scientific publications, London, (1956)
- Cho93 Chou K.C., Yuan S., Pal U., Proc. 3rd Int. Symp. SOFC, Pennington, NJ, (1993), S. 431-443
- Cla92 Claaßen T. Claussen N., J. Eur. Ceram. Soc., 10, (1992), S. 263
- Dar56 Darcy H.P.G., „Les fontaines publiques de la ville de Dijon“, Paris, (1856)
- Dee87 Dees D.W., Claar T.D., Easler T.E., Fee D.C., Mrazek F.C., J. Electrochem. Soc., 134, (1987), S. 2141
- Dep88 Deprez N., McLachlan D.S., Sigalas I., Solid State Commun., 66, (1988), S. 869
- Dia94 Dias F.J., Kampel M., Koch F.J., Nickel H., Proc. 2nd Int. Conf. Ceramics in Energy Applications, Pergamon, NY, (1994), S. 9-20
- Die97 Diethelm R., Brun J., Gamper Th. Keller M., Kruschwitz R., Lenel D., Proc. Proc. 5th Int. Symp. SOFC, Hrsg. Stimming U., Singhal S.C., Tagawa, Lehnert W., 97-40, Pennington, NJ, (1997), S. 79

- DIN63 DIN51058, „Bestimmung der spezifischen Gasdurchlässigkeit feuerfester Steine“, (1963), ersetzt durch DIN EN993-4
- DIN95 DIN EN993-4, „Bestimmung der Gasdurchlässigkeit von Werkstoffen“, (1995)
- DIN95b DIN EN843-1, „Bestimmung der Biegefestigkeit“, (1995)
- Div94 Divisek J., de Haart L.G.J., Holtappels P., Lennartz T., Malléner W., Stimming U., Wippermann K., J.Power Sources, 49, (1994), S. 257
- Div97 Divisek J., Lehnert W., Meusinger J., Stimming U., Proc. 5th Int. Symp. SOFC, Hrsg. Stimming U., Singhal S.C., Tagawa, Lehnert W., 97-40, Pennington, NJ, (1997), S. 994
- Dom86 Domke W., „Werkstoffkunde und Werkstoffprüfung“, Cornelsen Verlag, Berlin, (1986), S. 255-300
- Dön90 Dönitz W., Erdle E., Streicher R., „Brennstoffzellen, Stand der Technik“, VDI-Verlag, Hrsg. Wendt H., Plzak V., Düsseldorf, (1990), 133-143
- Dra45 Drake L.C., Ind. Eng. Chem. Anal., 17, (1945), S. 787
- Dre90 Drenckhahn W., „Brennstoffzellen, Stand der Technik“, VDI-Verlag, Hrsg. Wendt H., Plzak V., Düsseldorf, (1990), S. 153-165
- Dre98 Drescher I., Lehnert W., Meusinger J., J. Electrochimica Acta, 43, (1998), S. 3059-3068
- Eva56 Evans E. B., Phalnikar C. A., Baldwin W. M.; J. Electrochem. Soc., 103, Nr.7, (1956), S. 367-375
- Exn86 Exner H.E., Hougardy H.P., „Einführung in die quantitative Gefügeanalyse“, DGM Verlag, Oberursel, (1986)
- Fan93 Fan Z., Miodownik A.P., Tsakirooulos, Matr. Sci. Techn., 9, (1993), S. 1094
- Fan96 Fan Z., Phil. Mag., A 73, (1996), S. 1663
- Fit92 Fitzner B., Basten D., „Gesteinporosität-Klassifizierung, meßtechnische Erfassung und Bewertung ihrer Verwitterungsrelevanz“, Jahresberichte aus dem Forschungsprogramm Steinerfall-Steinkonservierung, Band 4, (1992), S. 24
- För97 Förthmann R., Blaß G., Buchkremer H.P., Proc. 5th Int. Symp. SOFC, Hrsg. Stimming U., Singhal S.C., Tagawa, Lehnert W., 97-40, Pennington, NJ, (1997), S. 1005
- Füb94 Fübi M., Buchkremer H.P., Stöver D., „Naßpulverspritzen WPS“, Verfahrensanweisung, Forschungszentrum Jülich, (1994)
- Geg73 Geguzin J.E., „Physik des Sinterns“, Deutscher Verlag für Grundstoff-industrie, (1973)
- Ger89 German R.M., „Particle Packing Characteristics“, Metal powder industries federation, Pricenton, NJ, (1989)
- Gig71 Giggenbach W., Inorg. Chem., 10, (1971), S. 1306
- Gig74 Giggenbach W., Inorg. Chem., 13, (1974), S. 1730

- Gme60 Gmelins Handbuch der Anorganischen Chemie, 8. Auflage, Verlag Chemie, Weinheim, Band Quecksilber, Teil A - Lieferung 1, (1960), S. 34
- Gme66 Gmelins Handbuch der Anorganischen Chemie, 8. Auflage, Verlag Chemie, Weinheim, Band Nickel, Teil B - Lieferung 2, (1966), S. 382-390
- Gur58 Gurlang J., Trans. Met. Soc., AIME 212, (1958), S. 452
- Hae72 Haertling G., Land C.E., Ferroelectrics, 27, (1980), S. 179
- Hel96 Hellebrand H., „Tape casting“ in Materials Science and Technologie, Hrsg. Cahn R.W., Haasen P., Kramer E.J., 17A, (1996), S. 189
- Hor94 Hornbogen E., Werkstoffe, 6. Auflage, Springer Verlag, Berlin 1994
- How93 Howe J.M., Int. Mat. Rev., 38, Nr.5, (1993), S. 233-256
- Ils94 Ilschner B., Werkstoffwissenschaften, 2. Auflage, Springer Verlag, Berlin 1994
- Ios97 Ioselevich A., Kornyshev A.A., Lehnert W., J. Electrochem. Soc., 144, Nr. 9, (1997), S. 3010-3019
- Ito96 Itoh H., Yamamoto T., Mori M., Watanabe T., Abe T., Denki Kagaku, 64, Nr. 6, (1996), S. 549
- Ito97 Itoh H. Yamamoto T., Mori M., J. Electrochem. Soc., 144, Nr.2, (1997), S. 641
- Ive90 Ivers-Tiffée E., Wersing W., Schließl M., Ber. Bunsenges. Phys. Chem., 94, (1990), S. 978
- Iwa96 Iwata T., J. Electrochem. Soc., 143, Nr.5, (1996), S. 1521
- Kaw90 Kawada T., Sakai N., Yokokawa H., Dokiya M., Mori M., Iwata T., J.Electrochem. Soc., 137, Nr.10, (1990), S. 3042
- Ker56 Kerner E.H., Proc. Phys. Soc., 69B, (1956), S. 808
- Kim99 Kim J.W., Vinkar A.V., Fung K.Z., Mehta K., Singhal C., J. Electrochem. Soc., 146, Nr. 1, (1999), S. 69-78
- Kin76 Kingery W.D., Bowen H.K., Uhlmann D.R., „Introduction to Ceramics“, John Wiley & Sons Verlag, (1976)
- Kof88 Per Kofstad, „High Temperature Corrosion“, Elsevier Verlag, London-NY (1988)
- Kon97 Kontogeorgakos A., „Alternative Methoden zur Herstellung von Anoden der Hochtemperatur Brennstoffzelle“ Dissertation RWTH Aachen, (1997)
- Lam96 Lambers E. S., Dykstal C. N., Lee M. S., Rowe J. E., Holloway P. H., Oxidation of Metals, (1996), 45, S. 301-321
- Lan77 Lang G., Z. Metallkde, 68, (1977), S. 213
- Lan82 Landolt-Börnstein, Band 15, Teilband a, Hrsg. Bass J., Fischer K.H., Springer Verlag, (1982), S. 52
- Lan84 Lane A. M., „Interpretation of Mercury Porosimetry Data“, PhD- University of Massachusetts, (1984), S. 3-7

- Lan85 Landolt-Börnstein, „Diffusion in Metals and Alloys“, Chapter 13 of new Volume, Hrsg. H. Mhrer, (1985)
- Lem97 Lemaire L., Scholz S.M., Valmalette J.C., Lemaitre J., Hofmann H., Proc. 5th Eur. Conf. on Advanced Materials (EUROMAT '97), Hrsg. Sarton L., Zeedijk H.B., NL Soc. For Mat. Science, Zwijndrecht, 2, (1997), S. 303-306
- Luh97 Lühleich H., Dias F.J., Nickel H., Carbon, 35, (1997), S. 95-102
- Lut98 Lutz C., Roosen A., Simwonis D., Naoumidis A., Buchkremer H.P., „Foliengießen eines porösen Anodensubstrates für die Hochtemperatur Brennstoffzelle“, Proc. Werkstoffwoche 98, Band 3, Wiley-VCH Verlag (1998), S. 155-160
- Mag91 Maggio G., Ielo I., Antonucci V., Giordano N., Proc. 2nd Int. Symp. SOFC, Hrsg. Grosz F., Zegers P., Singhal S.C., Yamamoto O., Belgium, (1991), S. 611-620
- Maj86 Majumdar S., Claar T.D., Flandermeyer, J. Am. Ceram. Soc., 69, (1986), S. 628
- Man37 Manegold E., Kolloid-Z., 81, (1937), S. 19-35
- Man60 Mangeldorf P.C., Washington E.L., Nature, 187, (1960), S. 930
- Mas94 Masters K., Feature, 73, No.1, (1994), S. 63
- Mcl90 McLachlan D.S., Blaszkiewicz M., Newnham R.E., J. Am. Ceram. Soc., 73, (1990), S. 2187
- Men69 Mendelson M.I., J. Am. Ceram. Soc., 52, Nr. 8, (1969), S. 443
- Min93 Minh N.Q., J. Am. Ceram. Soc., 76, (1996), S. 563-588
- Mis78 Mistler R.E., Schanefield D.J., Runk R.B., „Ceramic Processing before Firing“, Hrsg. G. Onoda, L.L. Hench, John Wiley & Sons, NY, (1978), S. 411-448
- Mog95 Mogensen M., Primdahl S., Rheinländer J.T., Gormsen S., Linderoth S. and Brown M., Proc. 4th Int. Symp. SOFC, 95-1, Hrsg. M. Dokiya et al., Pennington, NJ, (1995), S.657-666
- Moo52 Moore W.J., Lee J.K., Trans. Faraday Soc., 48, (1952), S. 916
- Mor97 Masashi Mori, Tohru Yamamoto, Hibiki Itoh, Proc. 5th Int. Symp. SOFC, Hrsg. Stimming U., Singhal S.C., Tagawa, Lehnert W., 97-40, Pennington, NJ, (1997), S. 869-877
- Mun89 Munz D., Fett T., „Mechanisches Verhalten keramischer Werkstoffe: Versagenablauf, Werkstoffauswahl, Dimensionierung“, Springer Verlag, Berlin, (1989)
- Nao97 Naoumidis A., Tsoga A., Nikolopoulos P., Grübmeier H., Proc. 4th Int. Symp. SOFC, 95-1, Hrsg. M. Dokiya et al., Pennington, NJ, (1995), S.667-675
- Nao97b Naoumidis A., Gupta A., Hoven H., Kloidt T., Simwonis D. Tietz F., Proc. 10th IEA Workshop on SOFCs, Materials and Processes, Hrsg. McEvoy A.J., Nisancioglu K., Inter. Energy Agency, 1, (1997), S. 119

- Ner99 Nernst W., Zeitschrift für Elektrochemie, 6, 1899, S. 41-43
- Nor93 Norby T., Velle O.J., Leth-Olsen H., Tunold R., Proc. 3rd Int. Symp. SOFC, Pennington, NJ, (1993), S. 473
- Ond87 Ondracek G., Rev. Powder Metall. Phys. Ceram., 3, (1987), S. 205
- Ond92 Ondracek G., „Werkstoffkunde“, 3. Auflage, Expert Verlag, (1992)
- Orr59 Orr C.J., DallaValle J.M., „Fine Particle Measurement“, Macmillan Verlag, NY., (1959)
- Pfe83 Pfeifer K., Industrie Diamanten Rdsch., 17, (1983), S. 222-225
- Phi63 Phillips W. L., J. Electrochem. Soc., 110, (1963), S.1014-1015
- Pow65 Powell R.W., Tye R.P., Hickman M.J., Int. J. Heat Mass Transfer, 8, (1965), S. 679
- Pra91 Pratt W.K., „Digital Image Processing“, John Wiley & Sons Verlag, NY (1991)
- Pre34 Preston E., J. Soc. Glas Technol., 18, (1934), S. 336-390
- Ree76 Reed J.S., Runk R.B., „Ceramic Fabrication Processes“, Treatise on Materials Science and Technology, 9, Hrsg. F. Wang, NY (1976), S. 88
- Ric77 Rice R.W., „Microstructure Dependence of Mechanical Behavior of Ceramics“, in Trease on Materials Science and Technology, Hrsg. R.K. Mc Crone, 11, Academic Press, NY, (1977), S. 199-381
- Ril90 Riley B., J. Power Sources, 29, (1990), S. 223-237
- Roo88 Roosen A., Ceram. Trans., 1, (1988), S. 675-692
- Rys53 Ryshkewitch E., J. Am. Ceram Soc. , 36, (1953), S. 65
- Sch71 Schiller K.K., Cem. Concr. Res., 1, (1971), S. 419
- Sch77 Scholze H., „Glas: Natur, Struktur und Eigenschaften“, Springer Verlag, Berlin, (1977), S. 169
- Sch90 Schaumburg H. (Hrsg.), „Werkstoffe“, Teubner B.G. Verlag, Stuttgart, (1990)
- Sch94 Schaumburg H. (Hrsg.), „Keramik“, Teubner B.G. Verlag, Stuttgart, (1994)
- Sed86 Sedlacek V., „Non-ferrous metals and alloys“, Elsevier Verlag, Amsterdam, (1986)
- Sim97 Simwonis D., Naoumidis A., Dias F.J., Linke J., A. Moropoulou, J. Mater. Res., 12, Nr. 6, (1997), S. 1508
- Sim99 Simwonis D., Thülen H., Dias F.J., Naoumidis A., Stöver D., „Properties of Ni/YSZ Porous Cermets for SOFC Anode Substrates prepared by Tape Casting and Coat-Mix Process“, J. Mater. Proc. Technol., im Druck
- Sin97 Singhal S.C., Proc. 5th Int. Symp. SOFC, Hrsg. Stimming U., Singhal S.C., Tagawa, Lehnert W., 97-40, Pennington, NJ, (1997), S. 37
- Smi86 Smith W.F., Principles of Materials Science and Energies“, Mc Graw Verlag, NY, (1986)

- Sto97 Stolten D., Späh R., Schamm R., Proc. 5th Int. Symp. SOFC, Hrsg. Stimming U., Singhal S.C., Tagawa, Lehnert W., 97-40, Pennington, NJ, (1997), S. 88
- Tho98 Thom F., „Modellierung von Stofftransportphänomenen in porösen Anodensubstraten einer SOFC mit interner Methan-Reformierung“, Diplomarbeit Universität Dortmund, durchgeführt in FZJ im Institut für Werkstoffe und Verfahren der Energietechnik 3, (1998)
- Thü97 Thülen H., „Entwicklung poröser, gasdurchlässiger Keramikfolien für ein Anodensubstrat der Hochtemperatur-Brennstoffzelle“, Dissertation RWTH Aachen, (1997)
- Tie97 Tietz F., Stochniol G., Naoumidis A., 5th Eur. Conf. on Advanced Materials (EUROMAT '97), Hrsg. Sarton L., Zeedijk H.B., NL Soc. For Mat. Science, Zwijndrecht, 2, (1997), S. 271
- Tie98 Tietz F., Dias F.J., A. Naoumidis, „Novel Anode Substrates for Planar SOFCs“, Proc. 3rd Europ. SOFC Forum, Hrg.: Ph. Stevens, U. Bossel, Schweiz, Band 1, (1998), S. 171
- Tie98b Tietz F., Proc. 9th Int. Conf. Modern Materials and Technologies (CIMTEC'98), Florenz, (1998), im Druck
- Tie99 Tietz F., Stochniol G., Naoumidis A., Simwonis D., Stöver D., Solid State Ionics, eingereicht
- Tif90 Ivers-Tiffée E., Wersing W., Schießl, Ber. Bunsenges. Phys. Chem., 94, (1990), S. 978-981
- Tpr75 Thermophysical Properties of Matter, „Thermal Expansion, Metallic Elements and Alloys“, The TPRC Data Series, 12, (1975)
- Tpr77 Thermophysical Properties of Matter, „Thermal Expansion, Non-metallic Solids“, The TPRC Data Series, 13, (1977)
- Tso96 Tsoga A., Naoumidis A., Nikolopoulos P., Acta Mater., 44, (1996), S. 3679
- Tur46 Turner P.S., J. Res. Natl. Bur. Stand., 37, (1946), S. 239
- Val81 Valus J., Schneider P., Appl. Catal., 1, (1981), S. 355
- Was21 Washburn E. W., Proc. Natl. Acad. Sci., 7, (1921), S. 115
- Wig58 Wiggs P.K.G., „Structure and Properties of Porous Materials“, Proc. Symp. Calston Research Soc., 10, (1958), S. 183-194
- Wil97 Wilkenhöner R., „Herstellung von Elektroden für die Festelektrolyt-Brennstoffzelle durch Naßpulverspritzen“, Dissertation RWTH Aachen, (1997)
- Wyc33 Wyckoff R.D., Botset H.G., Muskat M., Reech D.W., Rev.Sci.Instrum, 4, (1933), S. 394-405
- Zag55 Zagar L., Archiv f.d. Eisenhüttenwesen, 26, (1955), S. 777-782

ABKÜRZUNGEN

AFC	Alkaline Fuel Cell
AFS	Anodenfunktionsschicht
Ar/H ₂ O-40°C	Ar gesättigt mit H ₂ O - Wasserbadtemperatur 40°C (p(H ₂ O)=0,07 bar)
Ar/H ₂ O-80°C	Ar gesättigt mit H ₂ O - Wasserbadtemperatur 80°C (p(H ₂ O)=0,47 bar)
BET	Brunner- Emmet- Teller Methode zur Messung der spezifischen Oberfläche eines Pulvers durch Stickstoffadsorption
Cermet	Ceramic Metal (Verbundwerkstoff)
CM	Abk. für die über Coat-Mix-Verfahren hergestellten Anodensubstrate
CM5	Standardanodensubstrat
d ₅₀	Halb- oder Median- Wert der Partikelgröße
d _g	geometrisch bestimmte Dichte
DCIRCLE	equivalenter Durchmesser des flächengleichen Kreises (Parameter der bildanalytischen Auswertung)
DPG	Drei-Phasen-Grenzen (die Punkte wo Ni, YSZ und Poren miteinander in Kontakt kommen)
DS42	Pulvermischung aus NiO/YSZ (U02) bzw. Anodensubstrate hergestellt über das Coat-Mix-Verfahren
DS45	Pulvermischung aus NiO/YSZ (U05) bzw. Anodensubstrate hergestellt über das Coat-Mix-Verfahren
EG31	Graphitpulver, grob (SGL Carbon)
FERETX	Schnittlänge (intercept) in x-Richtung (Parameter der bildanalytischen Auswertung)
FERETY	Schnittlänge (intercept) in y-Richtung (Parameter der bildanalytischen Auswertung)
FG	Schlicker bzw. Anodensubstrate über Folengießen
FZJ	Forschungszentrum Jülich
GEM	generalized effective media theory
IWV	Institut für Werkstoffe und Verfahren der Energietechnik
K _p	Gleichgewichtskonstante
Makros	Abfolge von Auswertebefehlen und Funktionen in der Bildanalyse
MCFC	Molten Carbonate Fuel Cell
MEA	Membrane Elektrode Assembly (Bezeichnung für die Hauptkomponenten – Elektrolyt, Anode und Kathode – einer SOFC)

Abkürzungen

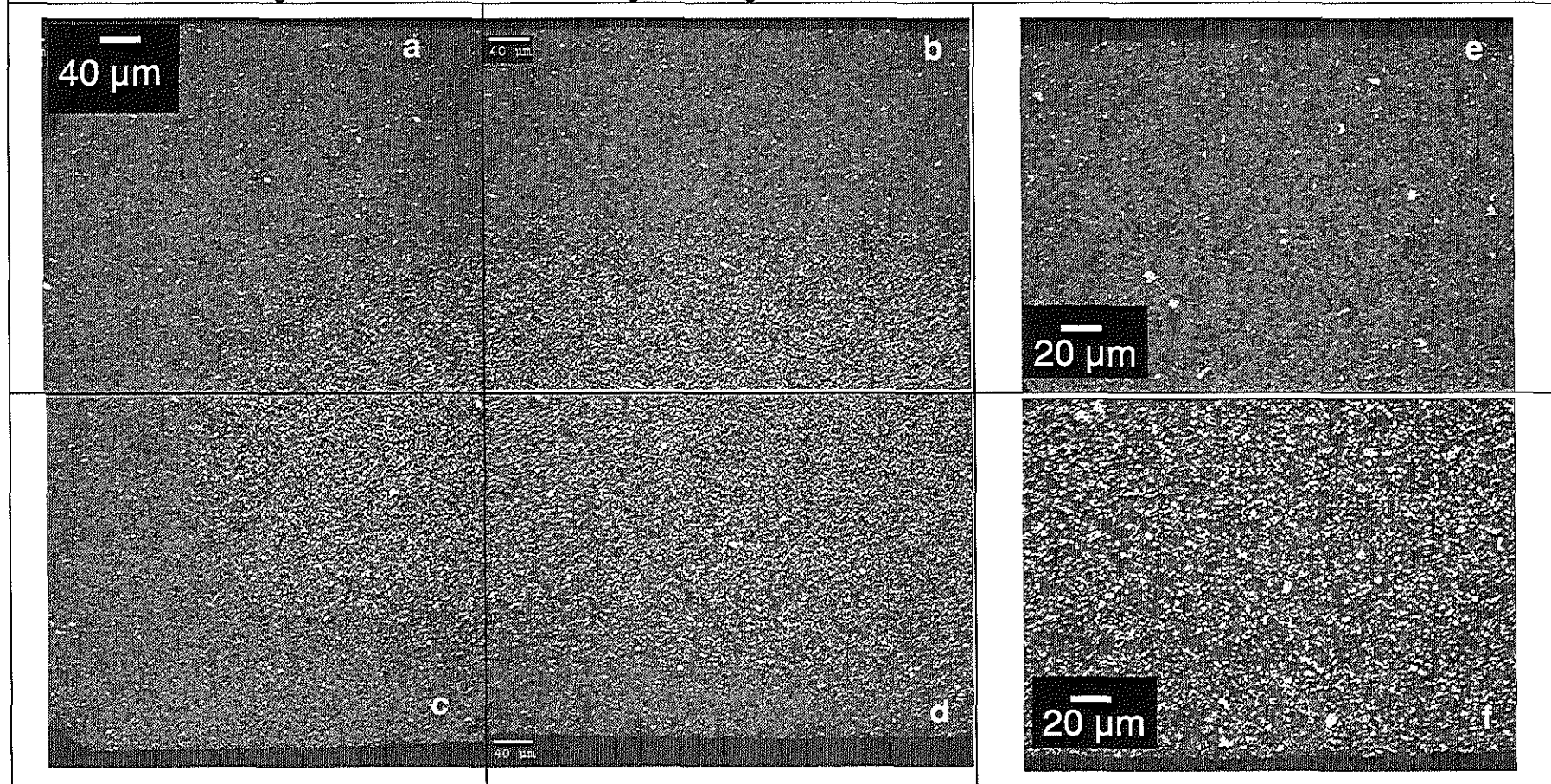
NPS	Naßpulverspritzen (Beschichtungsverfahren)
$p(\text{H}_2)$	Wasserstoffpartialdruck
$p(\text{H}_2\text{O})$	Wasserdampfpartialdruck
$p(\text{O}_2)$	Sauerstoffpartialdruck
PAFC	Phosphoric Acid Fuel Cell
PEI	Polyethylenimin
PEMFC	Proton Exchange Membrane Fuel Cell
PVB	Polyvinylbutyral
r	mittlerer Porendurchmesser
REM	Rasterelektronenmikroskopie
SD	Siebdruckpasten bzw. Anodenschichten
SOFC	Solid Oxide Fuel Cell
SP	Sprügetrocknetes NiO/YSZ-Pulver bzw. hergestellte Substrate
Standardabw.	Standardabweichung
T	Temperatur
TG	Thermogravimetrie
U02	YSZ-Pulver, fein (FYT13.0-002H Unitec)
U05	YSZ-Pulver, grobd (FYT13.0-005H Unitec)
V1039	Graphitpulver, fein (SGL Carbon)
VSG	Vakuumschlieckerguß (Beschichtungsverfahren)
YSZ	8 mol. % Yttriumoxid stabilisiertem Zirkoniumoxid
ZCH	Zentralabteilung für chemische Analysen

α , TAK	thermischer Ausdehnungskoeffizient
γ	Oberflächenenergie
ϵ , Π_g	Gesamtporosität
Π_0	offene Porosität
η	dynamische Viskosität
μ	Gasdurchlässigkeit oder Permeabilität
$\sigma_{\text{eff.}}$	effektive elektrische Leitfähigkeit
σ_0	elektrische Leitfähigkeit des dichten Materials
σ_f	Festigkeitsspannung

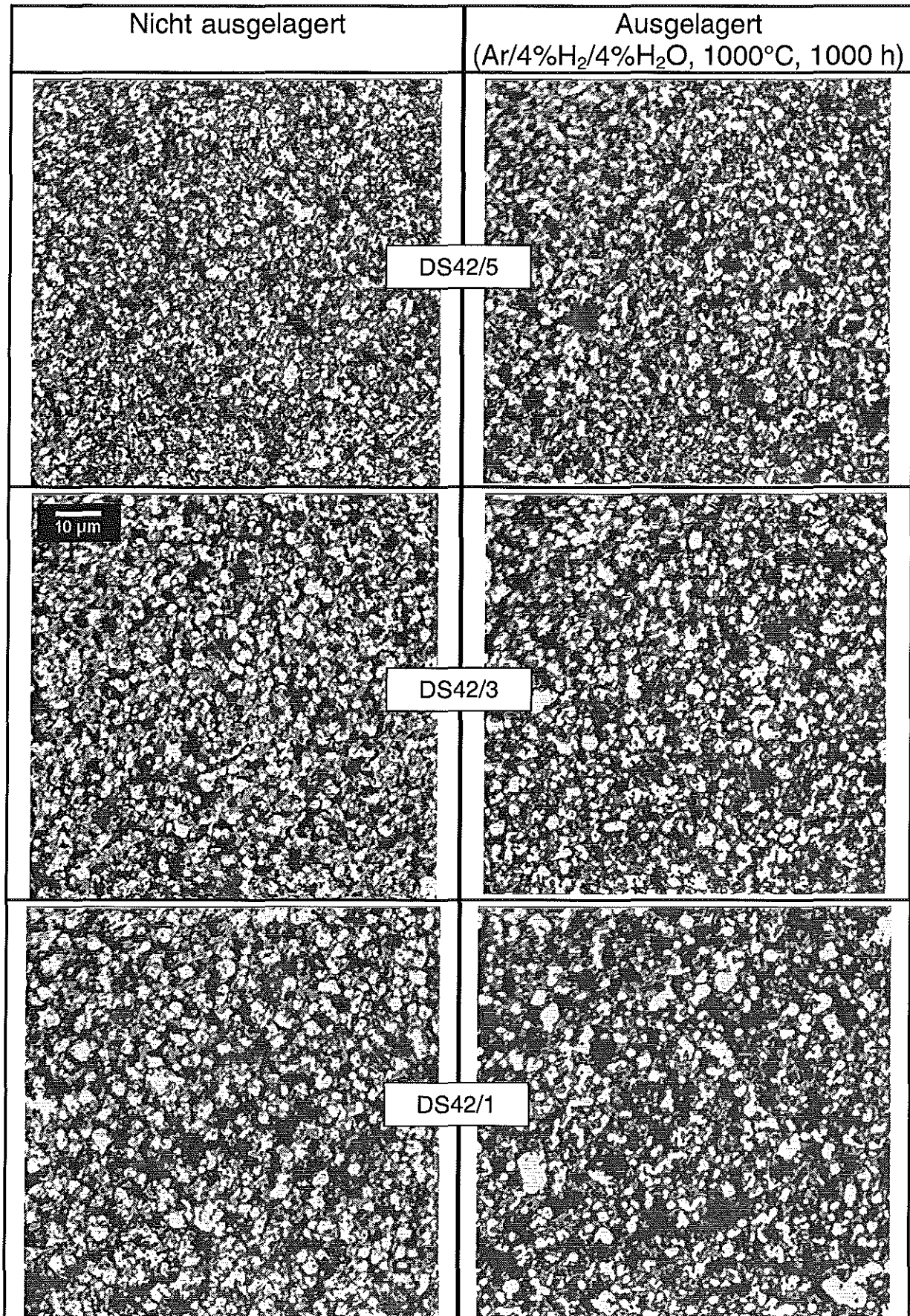
ANHANG

Querschliff von einem 30% oxidierten Cermet bei 950°C für 300 min in Ar/H₂O (p(H₂O)=0,07 bar).

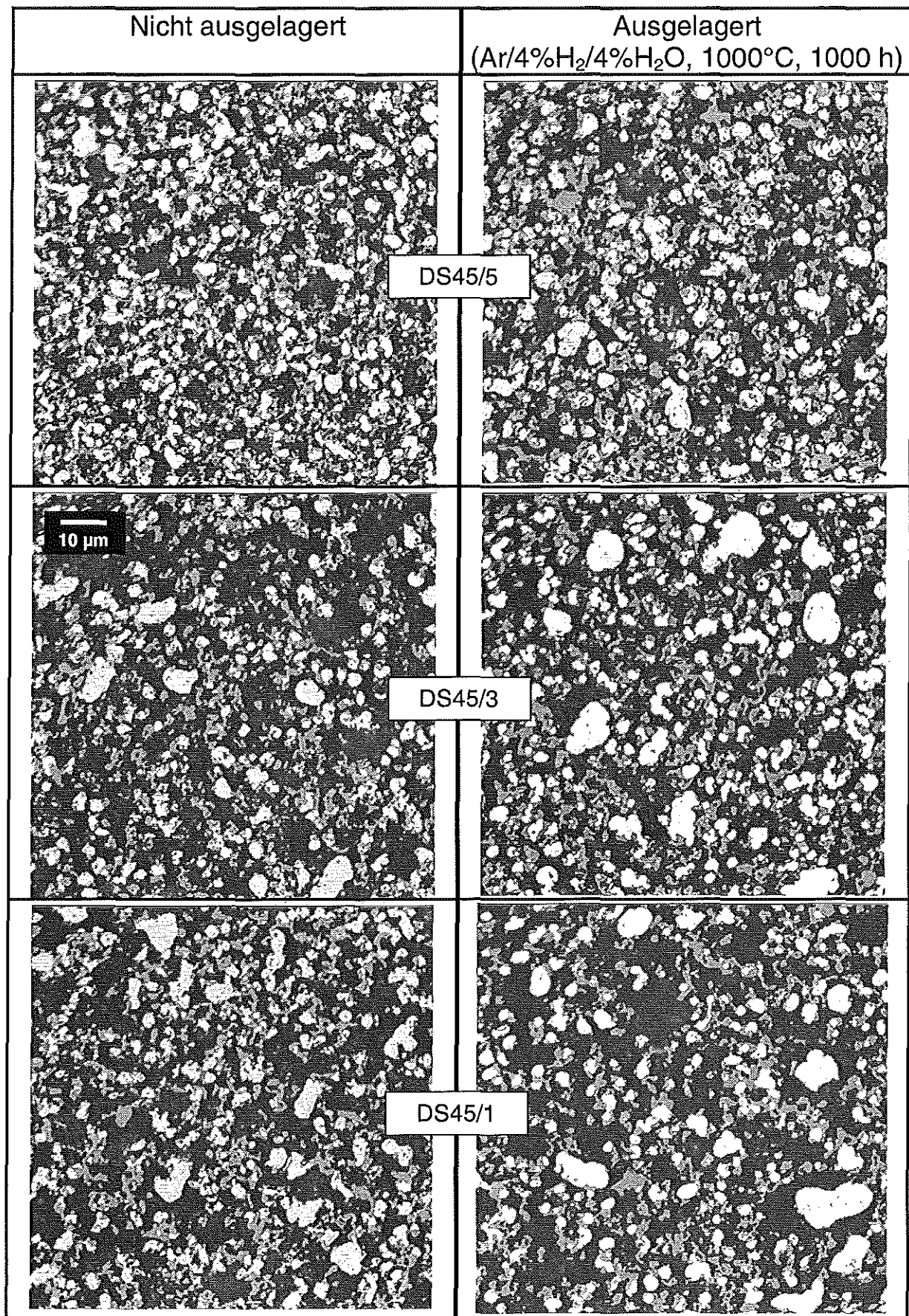
Die Bilder a, b, c und d zeigen die Oxidationsgradierung von den Rändern zur Mitte der Probe. Die oxidierte Schicht auf der oberen Seite hat eine gleichmäßige Dicke, wobei auf der unteren Seite die Dicke von dem Rand zur Mitte kleiner wird. Die Bilder e und f zeigen eine höhere Vergrößerung in der Mitte des Querschliffes (rechts von b und d), wo die untere Seite deutlich weniger als die obere Seite oxidiert ist. (Ni: weiß, NiO und YSZ: grau, Poren: schwarz)
Für einen Oxidationsgrad <20% ist die Oxidationsgradierung ähnlich der Abb.4.2-12 d.



DS42 Anodencermets



DS45 Anodencermets



Auswerteroutinen (Makros) von Kontron Image Analysis (KS400)

Anodensubstrat (Ni, YSZ, Poren – Anteil und Verteilung)	Anodenschicht (Ni, YSZ, Poren – Anteil und Verteilung)
<pre> Gclear 0 ! imgload "c:\users\807p0261.tif",1 MSload "ho1000" MSsetframe ! dislev 1,2,85,255,1 # Ni-Anteil***** median 2,2,3 MSdrawmask 2,1 # Ni-Verteilung*****DCIRCLE Gclear 0 MSsetframe MSdrawmask 2,1 ! MSmeasmask 2,1,"193ni3",1,1,10 ! datahisto "193ni3","DCIRCLE",0,13,0.1,20,10000,"Ni- particle size distribution" beep # Ni-Verteilung***** FERETX,Y # macro linien-x ***** Gclear 0 binand 5,2,6 MSload "ho1000x" ! MSsetframe MSdrawmask 6,1 ! MSmeasmask 6,1,"193ni3x",1,2,10 ! datahisto "193ni3x","FERETX",0,13,0.1,20,200000,"Ni- particle size distribution" Gclear 0 binand 2,7,8 MSload "ho1000y" ! MSsetframe MSdrawmask 8,1 ! MSmeasmask 8,1,"193ni3y",1,2,10 ! datahisto "193ni3y","FERETY",0,13,0.1,20,3000,"Ni- particle size distribution" # YSZ-Anteil***** Gclear 0 ! dislev 1,3,75,255,1 median 3,3,3 MSload "ho1000" MSsetframe MSdrawmask 3,1 ! MSmeasmask 3,1,"193ysf3",1,2,10 # YSZ-Verteilung***** beep Gclear 0 # macro linien-x ***** binand 5,3,6 MSload "ho1000x" MSsetframe MSdrawmask 6,1 ! MSmeasmask 6,1,"193ys3x",1,2,10 ! datahisto </pre>	<pre> Gclear 0 ! imgload "c:\users\dimitris\tietz\nz40- oh\807p0261.tif",1 MSload "ho1250" ! dislev 1,2,85,255,1 # Ni-Anteil***** ! MSmarker 1,86.32,4.00,16,190,720,1,3 ! wincopy 2,4,2,382,754,43,2,382 MSsetframe MSdrawmask 4,1 ! MSmeasmask 4,1,"16afni1",1,2,10 # Ni-Verteilung*****DCIRCLE Gclear 0 MSsetframe MSdrawmask 4,1 ! MSmeasmask 4,1,"16afni1",1,1,10 ! datahisto "16afni1","DCIRCLE",0,13,0.1,20,10000,"Ni- particle size distribution" beep # Ni-Verteilung***** FERETX,Y # macro linien-x ***** Gclear 0 binand 5,4,6 MSload "ho1250x" ! MSsetframe MSdrawmask 6,1 ! MSmeasmask 6,1,"16afni1x",1,2,10 ! datahisto "16afni1x","FERETX",0,14,0.1,20,200000,"Ni- particle size distribution" Gclear 0 binand 4,7,8 MSload "ho1250y" ! MSsetframe MSdrawmask 8,1 ! MSmeasmask 8,1,"16afni1y",1,2,10 ! datahisto "16afni1y","FERETY",0,14,0.1,20,30000,"Ni- particle size distribution" # YSZ-Anteil***** imgclear 2,0 Gclear 0 ! dislev 1,2,75,255,1 median 2,2,3 ! wincopy 2,3,2,382,754,43,2,382 MSload "ho1250" MSsetframe MSdrawmask 3,1 ! MSmeasmask 3,1,"16afysf1",1,2,10 # YSZ-Verteilung***** Gclear 0 # macro linien-x ***** binand 5,3,6 MSload "ho1250x" </pre>

<pre> "193ys3x","FERETX",0,13,0.1,20,30000,"YSZ-x particle size distribution" # macro linien-y***** Gclear 0 MSload "ho1000y" binand 7,3,8 ! MSsetframe MSdrawmask 8,1 ! MSmeasmask 8,1,"193ys3y",1,2,10 ! datahisto "193ys3y","FERETY",0,13,0.1,20,3000,"YSZ-x particle size distribution" # Poren-Anteil***** Gclear 0 ! dislev 1,3,75,255,1 median 4,6,3 MSload "ho1000" MSsetframe MSdrawmask 3,1 ! MSmeasmask 3,1,"g795pf",1,2,10 # Poren-Verteilung***** beep # macro linien-x ***** Gclear 0 binand 5,3,6 MSload "ho1000x" ! MSsetframe MSdrawmask 6,1 ! MSmeasmask 6,1,"g795px",1,2,10 ! datahisto "g795px","FERETX",0,13,0.1,20,2000,"Pore(x) size distribution" # macro linien-y***** Gclear 0 imgdelete 6 MSload "ho1000y" binand 7,3,6 ! MSsetframe MSdrawmask 6,1 ! MSmeasmask 6,1,"g795py",1,2,10 ! datahisto "g795py","FERETY",0,13,0.1,20,2000,"Pore(y) particle size distribution" beep stop ! MSmeasmask 2,1,"193nif3",1,2,10 </pre>	<pre> MSsetframe MSdrawmask 6,1 ! MSmeasmask 6,1,"16afys1x",1,2,10 ! datahisto "16afys1x","FERETX",0,14,0.1,20,30000,"YSZ-x particle size distribution" # macro linien-y***** Gclear 0 MSload "ho1250y" binand 7,3,8 ! MSsetframe MSdrawmask 8,1 ! MSmeasmask 8,1,"16afys1y",1,2,10 ! datahisto "16afys1y","FERETY",0,14,0.1,20,30000,"YSZ-x particle size distribution" # Poren-Anteil***** Gclear 0 ! dislev 1,2,75,255,1 MSload "ho1250" imgclear 3,0 ! wincopy 2,3,101,192,622,101,101,192 MSsetframe MSdrawmask 3,1 ! MSmeasmask 3,1,"16afpf1",1,2,10 # Poren-Verteilung***** Gclear 0 MSsetframe MSdrawmask 3,1 ! MSmeasmask 3,1,"16afp1",1,1,10 ! datahisto "16afp1","DCIRCLE",0,14,0.1,20,10000,"Ni- particle size distribution" beep Gclear 0 # macro linien-x ***** binand 5,3,6 MSload "ho1250x" ! MSsetframe MSdrawmask 6,1 ! MSmeasmask 6,1,"16afp1x",1,2,10 ! datahisto "16afp1x","FERETX",0,14,0.1,20,30000,"Pore(x) size distribution" # macro linien-y***** Gclear 0 imgdelete 6 MSload "ho1250y" binand 7,3,6 ! MSsetframe MSdrawmask 6,1 ! MSmeasmask 6,1,"16afp1y",1,2,10 ! datahisto "16afp1y","FERETY",0,14,0.1,20,20000,"Pore(y)) particle size distribution" beep stop </pre>
---	--

Subroutine FERETX <pre> Linien X Gclear 0 a :=0.0 for a=0.0, a<=576, a=a+2 y1=int(a) x1=0 y2=int(a) x2=768 Gvector x1,y1,x2,y2,14 endfor Gflush imgnew 5,768,576,1,"Grey" Gmerge 5,255 Gclear 0 </pre>	Subroutine FERETY <pre> Linien Y Gclear 0 a :=0.0 for a=0.0, a<=768, a=a+2 x1=int(a) y1=0 x2=int(a) y2=576 Gvector x1,y1,x2,y2,14 endfor Gflush imgnew 7,768,576,1,"Grey" Gmerge 7,255 Gclear 0 </pre>
Schichtdicke <pre> imgclear 1,0 #Gclear 0 imgdelete "" tvlive tvinput 1 imgpal2grey 1,1 enhcont 1,1 ! wincopy 1,2,102,19,458,88,0,0 ! MSload "1000d" ! dislev 2,3,33,255,144 median 3,3,3 ! bindilate 3,5,1,1 binfill 5,5 binfill 5, 4 a :=0.0 for a=0.0, a<=768, a=a+5 x1=int(a) y1=0 x2=int(a) y2=300 Gvector x1,y1,x2,y2,14 endfor Gflush imgnew 6,768,300,1,"Grey" Gmerge 6,255 Gclear 0 binand 5,6,7 MSsetframe ! MSmeasmask 7,1,"96841_3a",1,1,10 datahisto "96841_3a","FERETY",0,15,9.375000,62.600000,2843.000000,"Coating thickness" </pre>	

Danksagung

Die vorliegende Arbeit wurde während meiner Tätigkeit als Doktorand am Institut für Werkstoffe und Verfahren der Energietechnik im Forschungszentrum Jülich durchgeführt und vom „Training and Mobility of Research – 4th Framework“ Programm (Förderkennzeichen: ERBFMBCT960993) der Europäischen Kommission gefördert.

Herrn Prof. Dr. rer. nat. D. Stöver danke ich für die Themenstellung, die stete wissenschaftliche Betreuung der Arbeit und die Übernahme des Hauptreferates.

Herrn Prof. Dr.-Ing. G. Eggeler danke ich für Übernahme des Korreferates, für sein Interesse an der Arbeit und für die hilfreichen Diskussionen.

Herrn Dekan Prof. Dr. techn. G. Schweiger danke ich für die Übernahme des Prüfungsvorsitzes.

Herrn Dr. A. Naoumidis danke ich besonders herzlich sowohl für die wissenschaftliche Betreuung der Arbeit, den zahlreichen Ideen und die anregenden Diskussionen, als auch für seine Unterstützung während meines Aufenthaltes in Deutschland. Besonders danke ich ihm für seine maßgebliche Hilfe bei der Beantragung des EU-Stipendiums.

Herrn Dr. H.P. Buchkremer danke ich für die Übernahme der Betreuung im letzten Jahr, seinen wertvollen Anregungen und für seine Hilfe bei der Korrektur dieser Arbeit.

Besonders herzlich danke ich Herrn Dr. F. Tietz für die Übernahme der Betreuung gegenüber der Europäischen Kommission, für die konstruktive und erfolgreiche Zusammenarbeit, seinen zahlreichen und kompetenten Ideen sowie sein Engagement bei der Korrektur dieser Arbeit. Seine fachliche und persönliche Unterstützung haben einen großen Beitrag zum Gelingen dieser Arbeit geleistet.

Frau Prof. A. Moropoulou von der Nationalen Technischen Universität Athen (NTUA), danke ich für ihre Unterstützung bei der Beantragung des EU-Stipendiums, ihr Interesse an der Arbeit und die Bereitstellung des Institutslabors in Athen. Ich bedanke mich herzlich für ihre Zustimmung und Unterstützung der Durchführung der Arbeit in Deutschland.

Herrn Dr. R. Vaßen möchte ich für seinen Beitrag bei der Modellierung und für die vielen Diskussionen auf diesem Gebiet danken.

Herrn Dr. J. Linke danke ich herzlich für seine ständige Hilfsbereitschaft und für die zahlreichen Diskussionen zur Bildanalyse.

Bei den Herren F.J. Dias und M. Kempel bedanke ich mich für die Zusammenarbeit auf dem Gebiet des Coat-Mix-Verfahrens.

Frau C. Lutz und Herrn Prof. Dr.-Ing. A. Roosen von der Universität Erlangen und Herrn A. Schierbach von IWV-1 danke ich für Überlassung von foliengegossenen Proben und den vielen Anregungen und Diskussionen.

Den Herren A. Gupta und G. Blaß danke ich für die Herstellung der Anodenschichten.

Herrn G. Stathis (Doktorand-NTUA) möchte ich ganz herzlich für seine aktive Mitarbeit zu den Oxidations- und Biegebruchversuchen der Ni/YSZ-Cermets danken.

Den Herren W. Jungen, V. Bader, H.P. Zillikens, J. Nievelstein, G. Mattonet und J. Mönch danke ich für die unkomplizierte Lösung von allgemeinen technischen Problemen.

Frau S. Schwarz danke ich für die Durchführung der quecksilberporosimetrischen Messungen.

Weiterhin danke ich Herrn H. Hoven, Frau R. Fisseler und Herrn V. Gutzeit für ihre Hilfe und Tips bei den keramographischen Untersuchungen und Frau M. Felden für die Fotoarbeiten.

Bei den Herren Dr. G. Pudmich, Dr. F. Meschke, Dr. I.C. Vinke, Dr. W. Lehnert und Dr. R.W. Steinbrech bedanke ich mich für die vielzähligen Diskussionen und ihre Hilfe, die zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben.

Ferner sei Frau G. Bruch, Frau H. Rüther, Frau V. Rostin und Frau H. Springer für ihre Hilfe bei den organisatorischen Fragen gedankt.

Meinen Bürokollegen Herrn Dr. G. Stochniol und Herrn Dr. U. Flesch möchte ich ganz herzlich für die schöne Zeit im gleichen Raum danken, für ihre Geduld und für ihre fachliche aber auch persönliche Unterstützung in dieser Zeit.

Frau Dr. A. Tsoga danke ich besonders für die Durchführung der rasterelektronischen Untersuchungen, die zahlreichen Diskussionen und für die allseitige Hilfsbereitschaft sowohl fachlich als auch privat.

Meinen Mitdoktoranden/innen Herren B. Siebert, G. Kerkoff, B. Hobein, Frau E. Wanzenberg, Frau E. Schüller und Frau J. Mentz und dem Diplomanden C. Papadelis möchte ich ganz herzlich für die schöne Zeit und den freundschaftlichen Umgang danken.

Ganz besonders herzlich möchte ich meiner Freundin und Mitdoktorandin Ariane Ahmad-Khanlou danken. Ihre stete Unterstützung und Geduld sowie ihre fachlichen Kenntnisse und ihre kritische Korrektur der Arbeit haben zu ihrem Gelingen maßgeblich beigetragen.

Diese Arbeit ist meinen Eltern Vangelis und Johanna, die mir 28 Jahre Rückhalt in jeder Hinsicht geboten haben, und meinen Bruder Georg gewidmet.

Forschungszentrum Jülich



Jül-3678

Juli 1999

ISSN 0944-2952