



Institut für Werkstoffe und Verfahren der Energietechnik
Institut 1: Werkstoffsynthese und Herstellungsverfahren

***Herstellung und Charakterisierung von
dünnen Elektrolytschichten auf mikro-
strukturell modifizierten Anodensubstraten
für die Hochtemperatur-Brennstoffzelle***

Elke Wanzenberg

***Herstellung und Charakterisierung von
dünnen Elektrolytschichten auf mikro-
strukturell modifizierten Anodensubstraten
für die Hochtemperatur-Brennstoffzelle***

Elke Wanzenberg

Berichte des Forschungszentrums Jülich ; 4027

ISSN 0944-2952

Institut für Werkstoffe und Verfahren der Energietechnik

Institut 1: Werkstoffsynthese und Herstellungsverfahren Jül-4027

D82 (Diss., Aachen, RWTH, 2003)

Zu beziehen durch: Forschungszentrum Jülich GmbH · Zentralbibliothek

D-52425 Jülich · Bundesrepublik Deutschland

☎ 02461/61-5220 · Telefax: 02461/61-6103 · e-mail: zb-publikation@fz-juelich.de

Kurzfassung

Mit dem Ziel die Betriebstemperatur der Hochtemperatur-Brennstoffzelle durch den Einsatz dünner Elektrolytschichten abzusenken, wurden zwei Verfahren getestet, dünne Elektrolytschichten aus yttriumstabilisiertem Zirkoniumdioxid (YSZ) auf die Anodensubstrate der Brennstoffzelle abzuscheiden: die reaktive Kathodenzerstäubung und die elektrochemische Gasphasenabscheidung (EVD).

Da erwartet werden konnte, daß sich die Mikrostruktur der Anodensubstrate auf die Qualität der abgeschiedenen Elektrolytschichten auswirkt, wurden die Substrate durch Sintern im Temperaturbereich zwischen 1300 °C und 1400 °C modifiziert und bezüglich Porosität, Porengröße und elektrischer Leitfähigkeit charakterisiert. Auf diese Substrate wurden die Elektrolytschichten aufgebracht. Es wurde der Einfluß der modifizierten Anodensubstrate auf Mikrostruktur, Gasdurchlässigkeit und ionische Leitfähigkeit der Elektrolytschichten untersucht. Eine weitere Temperaturbehandlung sollte die Gasdichtigkeit des Elektrolyten nochmals zu verbessern. Nach Optimierung der Verfahrensschritte wurden die Elektrolytschichten mit einer Kathode versehen, und die so hergestellten Brennstoffzellen wurden elektrisch und elektrochemisch charakterisiert.

Der EVD-Prozeß erwies sich als nicht geeignet für die Abscheidung von YSZ auf die Anodensubstrate, da die chloridhaltigen Precursoren das Nickeloxid in Form von flüchtigem Nickelchlorid aus der Anode herauslösten.

Mit der reaktiven Kathodenzerstäubung konnten Elektrolytschichten mit einer Dicke von ca. 7 µm auf die Anodensubstrate abgeschieden werden. Eine nachfolgende Temperaturbehandlung brachte nur dann eine Verbesserung der Gasdichtigkeit, wenn die Sintertemperatur nicht wesentlich höher als die Anodensintertemperatur gewählt wurde.

Die Mikrostruktur der Anodensubstrate hatte in den hier modifizierten Bereichen keinen Einfluß auf die Qualität der Elektrolytschichten. Wohl aber zeigte sich ein Einfluß der modifizierten Anodenmikrostruktur auf die Leistung der Brennstoffzellen. Beste Zelleistungen ergaben sich bei Brennstoffzellen mit niedrig (1300 °C) gesinterten Anodensubstraten. Der Grund dafür wird hauptsächlich in der feineren Mikrostruktur der Anoden und der damit vergrößerten katalytisch aktiven Grenzfläche liegen.

Die Mikrostruktur und die Leitfähigkeit der Elektrolytschicht hatten in den hier gezeigten Untersuchungen wenig Einfluß auf die Leistung der Brennstoffzelle. Zusätzlich zeigte sich, daß die Verluste in der Zelleistung, die vom Elektrolyten verursacht wurden, selbst bei niedrigen Betriebstemperaturen von 600 °C, nur einen geringen Anteil an den Gesamtverlusten der Brennstoffzelle durch Elektrolyt, Elektroden und Kontaktierung ausmachten.

Als Ausblick empfiehlt es sich, zunächst die an den Elektroden anfallenden Überspannungen zu verringern, etwa durch eine feinere Mikrostruktur der Anode. Eine Sinterung der Anodensubstrate unterhalb von 1300 °C ist aber nicht empfehlenswert, da hier die elektrische Leitfähigkeit der Anode aufgrund eines nicht ausreichend ausgebildeten Nickelnetzwerkes stark abnimmt.

Abstract

The operating temperature of solid oxide fuel cells can be lowered by the use of very thin electrolyte membranes. In this work two methods were tested to deposit thin yttria-stabilised zirconia membranes onto the anode substrates of the fuel cells: the reactive DC sputtering process and the electrochemical vapour deposition (EVD).

An influence of the anodes' microstructure on the quality of the electrolyte membrane was expected. Therefore the microstructure of the substrates was modified by sintering at temperatures between 1300 and 1400 °C. Subsequently the porosity, pore size and electrical conductivity of the anodes were tested. Thin electrolyte membranes were deposited and the influence of the modified microstructure of the anode on microstructure, gas-tightness and ionic conductivity of the membranes were investigated. A following annealing step was supposed to increase the gas-tightness of the electrolyte membranes further. After optimising the processing parameters, several electrolyte membranes were coated with cathode films and these fuel cells were electrochemically tested.

It was shown that the EVD process is not suitable for the deposition of YSZ onto the anode substrates, because of removal of the nickel oxide out of the anode due to the chloride precursors leading to the formation of volatile nickel chloride.

Electrolyte membranes with a thickness of about 7 μm were deposited onto the anode substrates by the sputtering process. The following annealing step increased the gas-tightness of the membranes as long as the annealing temperature was chosen to be not much higher than the sintering temperature of the anode itself.

It was shown that the modified microstructure of the anode substrates had no influence on the quality of the electrolyte membranes. Instead, an influence of the modified microstructure of the anode on the performance of the fuel cells was observed. Best power densities were achieved with fuel cells which anodes were sintered at low temperatures (1300 °C). The reason of the better performance is presumably the finer microstructure of the anode and thus the more extended catalytically active interface.

The microstructure and ionic conductivity of the electrolyte membrane did not influence the power density of the fuel cells. Even at operating temperatures of about 600 °C the resistance of the electrolyte was small compared to the total cell resistance caused by electrolyte, electrodes and contacts.

These results show that at first the overpotential occurring at the electrodes should be lowered e.g. by a finer microstructure of the anode. However, sintering of the anode at temperatures below 1300 °C is not recommendable because the electronic conductivity of such anodes decreases strongly due to a decreasing continuity of the network of metallic nickel.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung und Zielsetzung	1
2	Grundlagen	3
2.1	Brennstoffzellen	3
2.2	Die Hochtemperatur-Brennstoffzelle (SOFC)	7
2.3	Die Anode	13
2.3.1	Herstellung der Anode	14
2.3.2	Das Sintern	16
2.4	Die Kathode	18
2.5	Der Elektrolyt	18
2.5.1	Herstellung der Elektrolytmembran	25
2.5.1.1	Die reaktive Kathodenzerstäubung	26
2.5.1.2	Die elektrochemische Gasphasenabscheidung	32
3	Experimentelle Methoden	39
3.1	Herstellung der Proben	39
3.1.1	Herstellung der Anode	39
3.1.2	Abscheiden des Elektrolyten	39
3.1.2.1	Reaktive Kathodenzerstäubung	40
3.1.2.2	Elektrochemische Gasphasenabscheidung	41
3.2	Charakterisierung	43
3.2.1	Porositätsmessungen der Anode	43
3.2.1.1	Die quantitative Gefügeanalyse	43
3.2.1.2	Die Quecksilberporosimetrie	45
3.2.2	Charakterisierung der Kristall- und Mikrostruktur	46
3.2.3	Schichtdicken und Leckraten	46

3.2.4	Elektrische und elektrochemische Charakterisierung	46
3.2.4.1	Vierpunkt-Gleichstrommessungen	46
3.2.4.2	Leitfähigkeitsmessungen an den Elektrolytschichten .	48
3.2.4.3	Elektrochemische Zelltests	53
4	Ergebnisse und Diskussion	57
4.1	Charakterisierung der Anode	57
4.1.1	Die Mikrostruktur der Anode	57
4.1.1.1	Porosität und Porengröße im Anodensubstrat	60
4.1.1.2	Porosität und Porengröße in der Anodenfunktions- schicht	63
4.1.2	Leitfähigkeit der Anode	67
4.2	Elektrolytherstellung	71
4.2.1	Elektrochemische Gasphasenabscheidung	71
4.2.2	Reaktive Kathodenzerstäubung	79
4.2.2.1	Gasdichtigkeit der YSZ-Sputterschichten	79
4.2.2.2	Leitfähigkeit der YSZ-Sputterschichten	91
4.3	Zelltests	100
4.3.1	Kennlinien und Leistungen der Brennstoffzellen	101
4.3.2	Impedanzmessungen an Brennstoffzellen	105
5	Kapitelübergreifende Diskussion	119
6	Zusammenfassung und Ausblick	123

Kapitel 1

Einleitung und Zielsetzung

Brennstoffzellen bieten eine zukunftssträchtige Alternative gegenüber konventionellen Verbrennungsprozessen zur Elektrizitätserzeugung. Sie wandeln chemische Energie direkt — ohne den verlustbehafteten Umweg über mechanische Energie — in elektrische Energie um. Auf diese Weise kann ein elektrischer Wirkungsgrad von mehr als 50 % erreicht werden, so daß die Vorräte fossiler Brennstoffe effizienter genutzt werden können. Ein weiterer umwelttechnischer Vorteil der Brennstoffzelle liegt in einer schadstoffarmen Emission, da weniger Stickstoffoxide und Schwefeloxide gebildet werden. Zur Marktdurchsetzung müssen allerdings leistungsstabilere und kostengünstigere Brennstoffzellensysteme entwickelt werden.

Ein Anwendungsgebiet der Brennstoffzelle liegt im Bereich der dezentralen Energieversorgung anstelle der üblichen Blockheizkraftwerke. Für diesen Einsatz ist besonders die Hochtemperatur-Brennstoffzelle vielversprechend, in der eine zellinterne Reformierung von Erdgas zu den Brenngasen Wasserstoff und Kohlenmonoxid durch die nickelhaltige Anode katalysiert wird. Damit sinkt der Aufwand für die Wasserstofferzeugung erheblich. Die Verluste dieser Brennstoffzelle basieren auf Ohmschen Widerständen und Elektrodenpolarisationen und werden in Wärme umgesetzt. Diese kann in nachgeschalteten Prozessen genutzt werden (Wärme-Kraft-Kopplung). Die Betriebstemperatur der Hochtemperatur-Brennstoffzelle liegt derzeit zwischen 800 und 1000 °C. Erst bei diesen Temperaturen weist der Elektrolyt eine für den Betrieb ausreichende Leitfähigkeit auf. Dadurch wird eine materialaufwendige und kostspielige Peripherie erforderlich. Durch eine Absenkung der Betriebstemperatur könnte zu kostengünstigeren Materialien übergegangen werden. Um die Betriebstemperatur ohne Leistungsverluste abzusenken, muß der Widerstand des Elektrolyten

herabgesetzt werden. Dies kann auf zwei Arten realisiert werden: Zum einen kann zu alternativen Elektrolytmaterialien übergegangen werden, zum anderen kann die Dicke des Elektrolyten verringert werden.

Die vorliegende Arbeit konzentriert sich auf die Herstellung dünner Elektrolytschichten und die Anforderungen an das zu beschichtende Anodensubstrat. Eine Schwierigkeit in der Verringerung der Elektrolytdicke besteht in der Anforderung, eine gasundurchlässige Schicht auf ein poröses Substrat aufzubringen. Die Porosität des Substrates ist ein wichtiger Parameter bei der Abscheidung von gasdichten dünnen Schichten. Im ersten Teil der Arbeit wird daher die Porosität und die Mikrostruktur der Anodensubstrate durch Sinterung bei Temperaturen zwischen 1300 und 1400 °C modifiziert und im Hinblick auf eine spätere Beschichtung charakterisiert.

In herkömmlichen Verfahren wird das Elektrolytmaterial auf das Anodensubstrat aufgebracht und durch Sintern bei sehr hohen Temperaturen (1400 °C) verdichtet. Diese Temperaturbehandlung ist energieaufwendig und kompliziert, da Elektrolyt und Anodensubstrat unterschiedliches Verdichtungsverhalten aufweisen und ein Durchbiegen der Einheit oder eine Delamination verhindert werden muß. Eine Absenkung der Sintertemperatur oder sogar die völlige Vermeidung dieses Prozesses ist wünschenswert.

In dieser Arbeit werden zwei Verfahren zur Abscheidung dünner Elektrolytschichten getestet: die reaktive Kathodenzerstäubung und die elektrochemische Gasphasenabscheidung. Beide Verfahren sind geeignet für die Abscheidung von sehr dünnen gasdichten Schichten auf poröse Substrate. Eine nachfolgende Sinterung des Elektrolyten ist nicht zwingend notwendig. Die abgeschiedenen Schichten werden bezüglich ihrer Gasdurchlässigkeit, Mikrostruktur und Leitfähigkeit charakterisiert. Der Einfluß einer nachträglichen Sinterung der abgeschiedenen Schicht auf Gasdurchlässigkeit und Mikrostruktur wird untersucht. Nach einer Optimierung der Elektrolytschichten bezüglich ihrer Gasdurchlässigkeit wird der Verbund Anodensubstrat/Elektrolytschicht mit einer Kathode versehen, und diese Brennstoffzellen werden elektrochemisch getestet. Aufgrund unterschiedlich modifizierter Mikrostrukturen der Anodensubstrate sind einerseits unterschiedliche Qualitäten der Elektrolytschichten zu erwarten, andererseits wird sich aber auch die veränderte Mikrostruktur der Anode selbst auf das elektrochemische Verhalten der Brennstoffzelle auswirken. Diese Effekte werden untersucht und mit Hilfe der Impedanzspektroskopie aufgeschlüsselt.

Kapitel 2

Grundlagen

2.1 Brennstoffzellen

Eine Brennstoffzelle ist ein elektrochemischer Reaktor, bei dem ähnlich der Batterie die chemische Energie direkt — ohne Umweg über Wärme und mechanische Energie — in elektrische Energie umgewandelt wird. Anders als bei der Batterie befindet sich der Energievorrat allerdings nicht in der Zelle selbst, sondern wird von außen zugeführt.

Das Prinzip der Brennstoffzelle wurde im Jahre 1839 von Sir William Robert Grove entdeckt. Er beschrieb eine galvanische „Gasbatterie“, in der über die sogenannte „kalte Verbrennung“ von Wasserstoff und Sauerstoff chemische Energie in elektrische Energie umgewandelt wurde [1]. Groves Gasbatterie bestand aus Platinelektroden in Glaszylindern, die jeweils mit Wasserstoff bzw. Sauerstoff gefüllt waren und in eine elektrisch leitende Lösung getaucht wurden. Mit dieser Anordnung wurden die beiden Teilreaktionen der „Verbrennung“ — die Reduktion und die Oxidation — räumlich getrennt, so daß die Elektronen über einen äußeren Stromkreis geleitet werden konnten und als elektrischer Strom nutzbar waren. Durch eine Reihenschaltung mehrerer dieser Einheiten konnte die Spannung, die abgegriffen werden konnte, erhöht werden (siehe Abbildung 2.1).

Bereits 1894 erkannte W. Ostwald die Möglichkeit, über Kohlenstoff und Sauerstoff in einer elektrochemischen Zelle elektrische Energie mit einem deutlich höheren Wirkungsgrad zu erzeugen, als in den damals üblichen Kohlekraftwerken [2]. Die Ausführung seiner Idee scheiterte jedoch an Materialproblemen, da für diesen Prozeß Temperaturen von 1000 °C erforderlich sind.

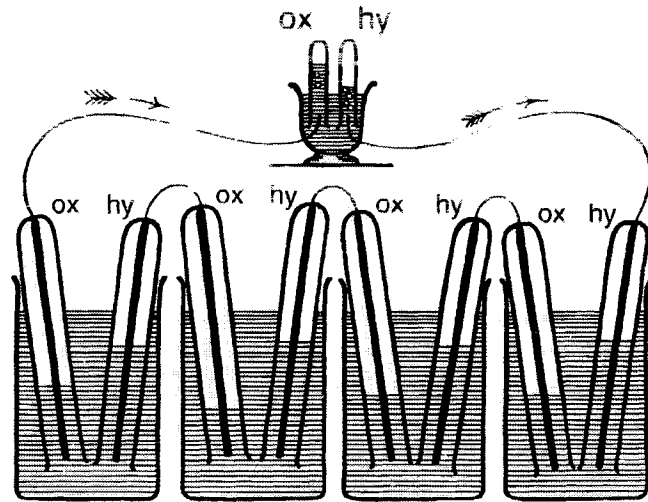


Abbildung 2.1: Sir W. R. Grove und seine Gasbatterie aus dem Jahr 1842 [3].

In der weiteren Entwicklung der Brennstoffzelle konzentrierten sich die Forschungen daher zunächst wieder auf Wasserstoff als Brenngas.

1899 wurde die ionische Leitfähigkeit des yttriumstabilisierten Zirkoniumdioxids (YSZ) von Nernst entdeckt [4], und 1937 wurde die erste Brennstoffzelle von Baur und Preis vorgestellt, in der YSZ als Elektrolyt benutzt wurde [5]. Auch heute noch ist dieser Werkstoff das favorisierte Material für den Elektrolyten in der Hochtemperatur-Brennstoffzelle. Carl Wagner zeigte, daß die Sauerstoffionenleitung des YSZ auf die durch die Dotierung des Zirkoniumdioxids entstandenen Leerstellen zurückzuführen ist [6].

Im Laufe der Zeit wurden viele verschiedene Brennstoffzellentypen entwickelt. Ihre Unterteilung erfolgt nach der Art des verwendeten Elektrolyten. In Abbildung 2.2 ist eine schematische Übersicht über die verschiedenen Typen dargestellt.

Die alkalische Brennstoffzelle (AFC)

Bei der AFC (Alkaline Fuel Cell) wird Kalilauge als Elektrolyt verwendet. Die Leitfähigkeit dieses Elektrolyten basiert auf der Beweglichkeit der Hydroxidionen in der Lauge. Als Brenngas muß Wasserstoff, als Oxidationsgas Sauerstoff verwendet werden. Die Betriebstemperatur liegt bei 80 °C.

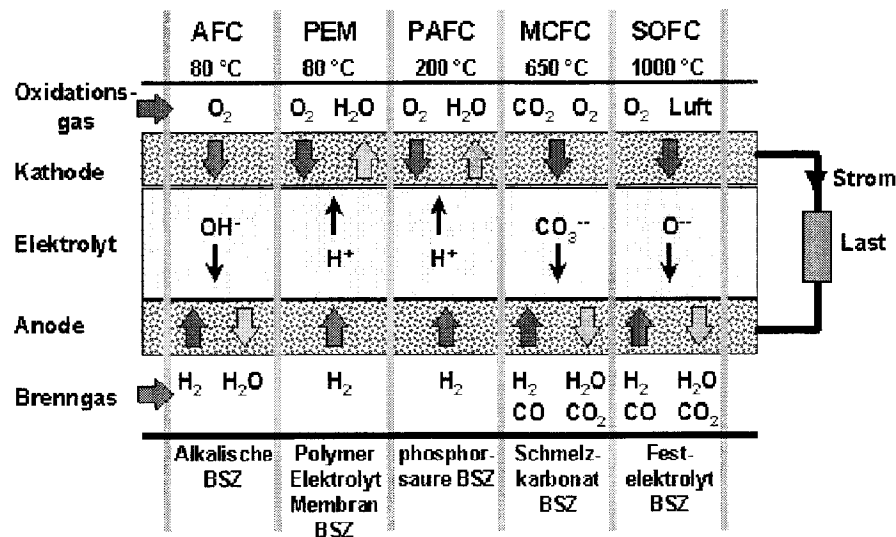


Abbildung 2.2: Übersicht über die verschiedenen Brennstoffzellentypen [7].

Die Hauptanwendung dieser Brennstoffzelle liegt im Bereich der Luft- und Raumfahrt. Hier war besonders starkes Interesse an dieser dezentralen Energieversorgung vorhanden, da zusätzlich zur Energie auch Wasser gewonnen werden konnte. Der Wirkungsgrad der AFC liegt mit 60 – 70 % relativ hoch [7], die realisierten Leistungen dieser Zelle liegen zwischen 1 und 100 kW. Nachteilig an diesem System ist die Unverträglichkeit gegenüber CO₂, da die Kalilauge mit CO₂ zu Karbonat reagiert. Aus diesem Grund müssen also hochreine Gase verwendet werden, was die Prozeßkosten in die Höhe treibt. Daher wird diese Brennstoffzelle heutzutage kaum mehr in Erwägung gezogen.

Die Polymermembran–Brennstoffzelle (PEM)

Bei der PEM (Polymer Elektrolyt Membran Brennstoffzelle) besteht der Elektrolyt aus einer protonenleitenden Kunststoffmembran. Der Wirkungsgrad dieser Zelle liegt zwischen 50 und 68 %, die Betriebstemperatur bei 80 °C [7]. Ein Problem bei der PEM stellt die Unverträglichkeit des Systems gegenüber CO dar. Großes Interesse an dieser Brennstoffzelle zeigt die Kraftfahrzeugindustrie. Die Zelle arbeitet am besten mit reinem Wasserstoff, jedoch wird für die Fahrzeuge Methanol als zukünftiger Kraftstoff favorisiert. Dieser wird in der Direkt–Methanol–Brennstoffzelle (DMFC:

Direct Methanol Fuel Cell), die ebenfalls als Elektrolyt eine protonenleitende Polymer Elektrolyt Membran einsetzt, direkt ohne Reformer elektrochemisch oxidiert. Erste Fahrzeuge mit Brennstoffzellenantrieb wurden bereits vorgestellt.

Die Phosphorsaure Brennstoffzelle (PAFC)

Da bei der PAFC (Phosphoric Acid Fuel Cell) Phosphorsäure als Elektrolyt verwendet wird, stellt die Verwendung von CO_2 -haltigem Gas kein Problem dar; es besteht keine Reaktionsgefahr. Die PAFCs werden intensiv in den USA und in Japan entwickelt. Ihr Einsatz ist hauptsächlich auf die Anwendung als Blockheizkraftwerk ausgerichtet, welche hauptsächlich durch die Firma ONSI angeboten werden und seit 1998 auch schon in Deutschland betrieben werden. Die Betriebstemperaturen dieser Brennstoffzelle liegen bei 200°C . Der Wirkungsgrad ist mit etwa 40 % relativ niedrig [8].

Die Karbonatschmelzen-Brennstoffzelle (MCFC)

Das System der MCFC (Molten Carbonate Fuel Cell) eignet sich gut für die Energieversorgung aus kohlenstoffhaltigen Gasen, da CO_2 in die Zellreaktionen integriert ist. Allerdings ist die als Elektrolyt verwendete Karbonatschmelze — ein Eutektikum aus Li_2CO_3 und K_2CO_3 — hochkorrosiv, was die Lebensdauer der Zellen reduziert, da die Werkstoffe besonders bei den relativ hohen Betriebstemperaturen von 650°C angegriffen werden.

Die Firma Energy-Research hat in den USA ein 2 MW-Kraftwerk realisiert und die Firma MTU bietet die sogenannten HotModule an. Dies sind zur Kraft-Wärme-Kopplung geeignete Brennstoffzellen-Kraftwerke, aus denen sich Anlagen im Leistungsspektrum von 200 kW bis 6 MW bilden lassen.

Die Oxidkeramische Brennstoffzelle (SOFC)

Die SOFC (Solid Oxide Fuel Cell) wird bei ihren Betriebstemperaturen von 800 bis 1000°C auch Hochtemperatur-Brennstoffzelle genannt und ist vielversprechend für die Anwendung als Blockheizkraftwerk in Haustechnik und für Kraftwerke bis zu 10 MW. Werden diese Systeme mit Gas- oder Dampfturbinen gekoppelt, so kann ein Gesamtwirkungsgrad von ca. 65 % erreicht werden. Demgegenüber stehen konventio-

nelle Wärme-Kraft-Anlagen, die einen Wirkungsgrad von 40 – 50 % aufweisen [9]. An der Realisierung dieser Anlagen arbeiten zahlreiche internationale Forschungsgruppen, wie z.B. Siemens-Westinghouse Power Corporation, ECN in den Niederlanden, Sulzer in der Schweiz, CFCL in Australien, das Risø National Laboratory in Dänemark und das Forschungszentrum Jülich in Deutschland.

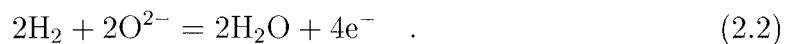
Die Funktionsweise und der Aufbau dieser Brennstoffzelle wird ausführlich im nachfolgenden Abschnitt erklärt.

2.2 Die Hochtemperatur-Brennstoffzelle (SOFC)

Kernstück der SOFC ist der sauerstoffionenleitende Elektrolyt. Dieser ist gasdicht und grenzt an die porösen, elektrisch leitenden Elektroden. Die Anodenseite wird mit dem Brenngas beaufschlagt. An der Kathodenseite wird Luft zugeführt, deren Sauerstoff dort über die Gleichung



reduziert wird und als Sauerstoffionen durch den Elektrolyten zur Anode diffundieren kann. Die treibende Kraft für die Diffusion der Sauerstoffionen durch den Elektrolyten ist der Gradient des Sauerstoffpartialdruckes über den Elektrolyten. An der Anode findet dann die exotherme Oxidation des Brenngases statt:



Die für diese Reaktion benötigten Elektronen gelangen über einen externen Stromkreislauf von der Anode zur Kathode. Die Gesamtreaktion der Brennstoffzelle ergibt sich dann aus den Gleichungen 2.1 und 2.2 zu:



Abbildung 2.3 zeigt den Aufbau einer planaren SOFC und den schematischen Ablauf der Elektrodenreaktionen. Diese laufen im Bereich der sogenannten „Drei-Phasen-Grenze“ ab, d.h. an den Punkten, wo sowohl Elektrolyt, Elektrode, als auch Gasphase zusammentreffen. Um einen optimalen Ladungs- und Gastransport zu gewährleisten, muß die Drei-Phasen-Grenze möglichst groß sein und alle drei Phasen müssen in einem kontinuierlichen Netzwerk vorliegen.

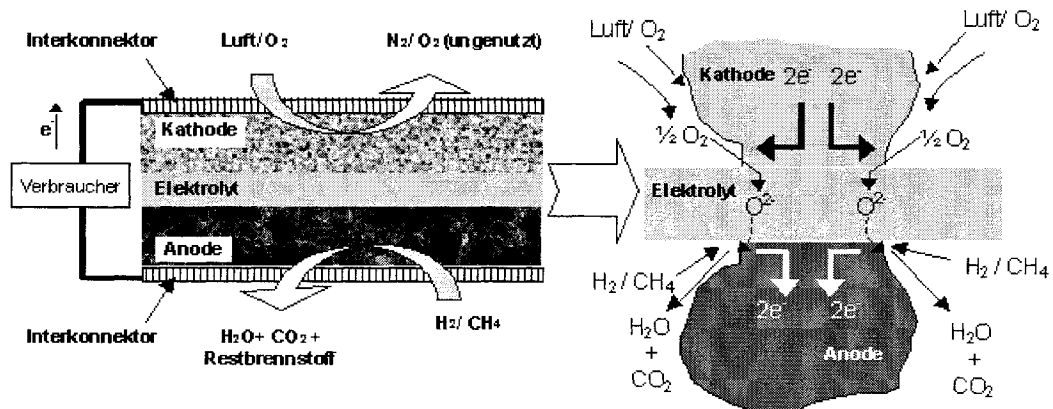


Abbildung 2.3: Schematische Darstellung einer planaren SOFC und deren Elektrodenreaktionen [10].

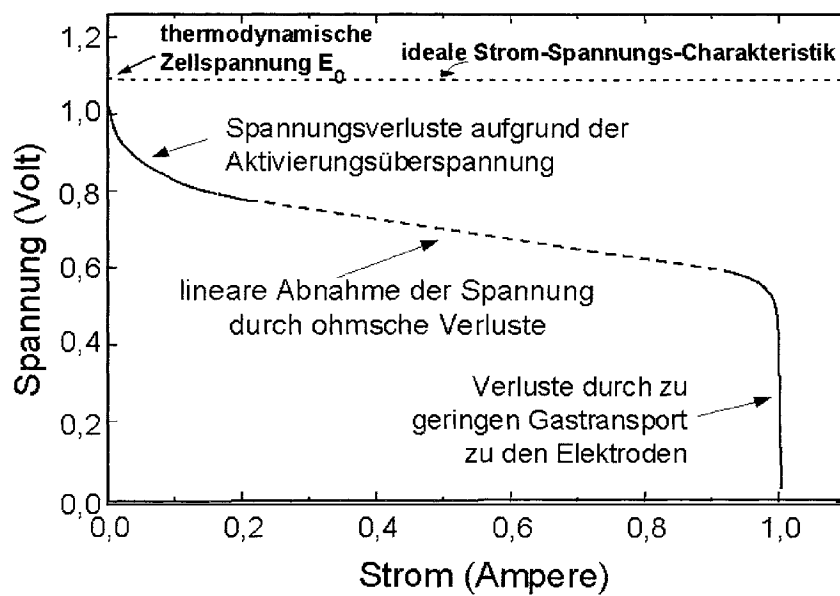


Abbildung 2.4: Typischer Verlauf der Kennlinie einer Brennstoffzelle.

Abbildung 2.4 zeigt den typischen Verlauf einer Strom-Spannungs-Kennlinie einer SOFC mit der die Leistung der Brennstoffzelle bestimmt werden kann. Zusätzlich kann man aus der Kennlinie erkennen, wie hoch die Ohmschen Verluste sind, bei welchem Stromfluß der Gastransport zu gering wird, um die Spannung aufrecht zu erhalten und — anhand der Aktivierungsüberspannung — wie gut die katalytische Aktivität ist. Die theoretische offene Zellspannung ergibt sich aus den Sauerstoffpartialdrücken an Anoden- und Kathodenseite nach der Nernst-Gleichung 2.4 und liegt im Temperaturbereich zwischen 800 °C und 1000 °C bei ca. 1,1 Volt:

$$E_0 = \frac{RT}{zF} \ln \frac{p_{O_2}(Kat)}{p_{O_2}(An)} \quad (2.4)$$

mit R : ideale Gaskonstante
 T : Temperatur
 z : Zahl der überführten Elektronen
 F : Faraday-Konstante
 $p_{O_2}(Kat)$: Sauerstoffpartialdruck auf der Kathodenseite
 $p_{O_2}(An)$: Sauerstoffpartialdruck auf der Anodenseite.

Um höhere Spannungen und Leistungen zu erhalten, werden eine größere Anzahl von Brennstoffzellen in Serie hintereinander geschaltet. Die Einzelzellen werden über elektrisch leitende, gasdichte Interkonnektor-Platten (oder auch „bipolare Platten“ genannt) miteinander verbunden. Aus diesen Zelleinheiten ergibt sich der Zellstapel, der auch „Stack“ genannt wird.

Bei der Konstruktion der SOFC unterscheidet man im wesentlichen zwei Geometrien: die tubulare Bauweise und die planare Bauweise.

In Abbildung 2.5 ist der Aufbau einer tubularen Brennstoffzelle der Firma Siemens-Westinghouse dargestellt. Tragendes Element ist die Kathode im Inneren der einseitig geschlossenen Röhre. Durch das Innere der Röhren strömt die Luft, während an der Außenseite der Röhren das Brenngas entlangströmt. Die wesentlichen Vorteile, die diese Geometrie bietet, sind:

- hohe mechanische und thermische Stabilität,
- relativ große Oberflächen,
- keine Abdichtung der Gasräume gegeneinander im Hochtemperaturbereich.

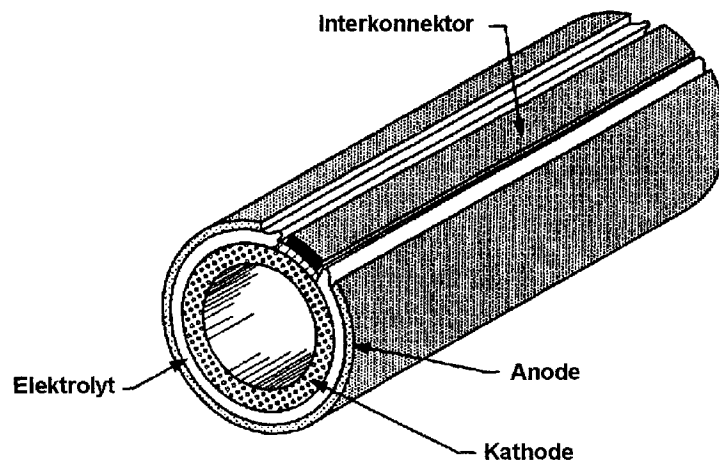


Abbildung 2.5: Aufbau einer Röhren-Zelle nach dem Westinghouse-Konzept [11].

Ein Nachteil dieser Konstruktion ist die geringe Leistungsdichte aufgrund langer Ladungstransportwege. Um hohe Leistungen zu erhalten, müssen deshalb viele Zellen in Serie geschaltet werden. Ein erstes 100 kW-Kraftwerk mit einem Wirkungsgrad von ca. 46 % war seit 1997 in den Niederlanden in Betrieb und steht jetzt bei der Firma RWE in Essen. Seit Anfang 2000 wird eine druckbetriebene 250 kW-Anlage mit nachgeschalteter Mikrogasturbine in den USA getestet.

Höhere Leistungsdichten aufgrund kürzerer Ladungstransportwege bietet das planare Konzept der SOFC. In diesem Konzept werden die einzelnen Komponenten als Platten übereinander geschichtet, wie es in Abbildung 2.6 zu sehen ist. Tragendes Element der planaren Bauweise ist entweder der Elektrolyt [12] oder ein Substrat aus Anodenmaterial [13].

Ein planares elektrolytgetragenes Konzept wurde z.B. von der Firma Sulzer HEXIS entwickelt, deren Modell sich durch eine runde Geometrie auszeichnet (siehe Abbildung 2.7). Mit der Markteinführung dieses Modells als erste kommerziell erhältliche Anlage zur Strom- und Wärmeversorgung von Einfamilienhäusern wurde Ende des Jahres 2001 begonnen. Das Wort HEXIS steht hierbei für „heat exchanger integrated stack“.

Im elektrolytgetragenen System muß der Elektrolyt mit einer Dicke von ca. 200 μm eine ausreichende mechanische Stabilität für die weitere Verarbeitung der Brenn-

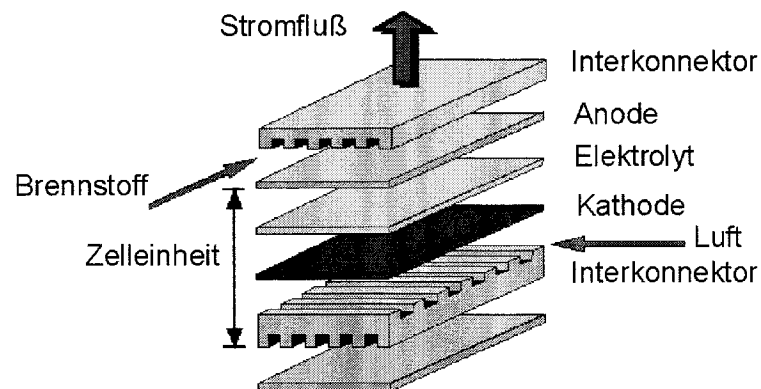


Abbildung 2.6: Aufbau einer planaren SOFC.

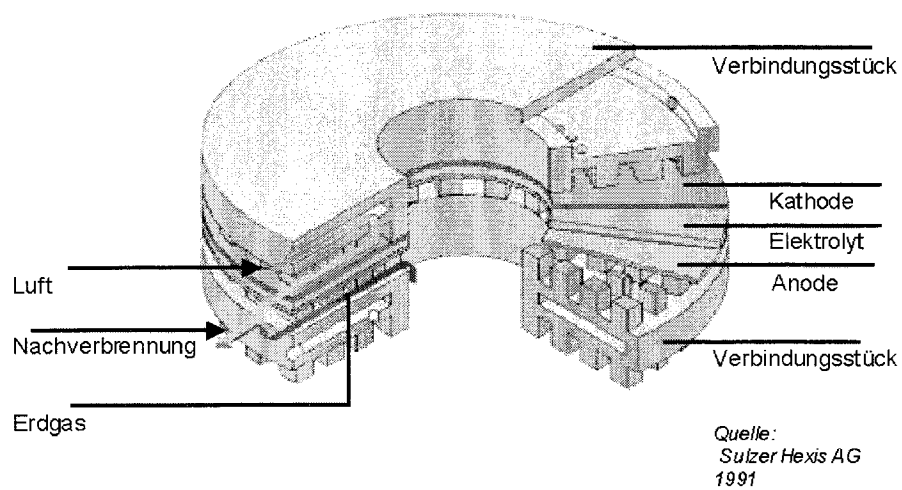


Abbildung 2.7: Aufbau des SOFC-Modells von Sulzer HEXIS [14].

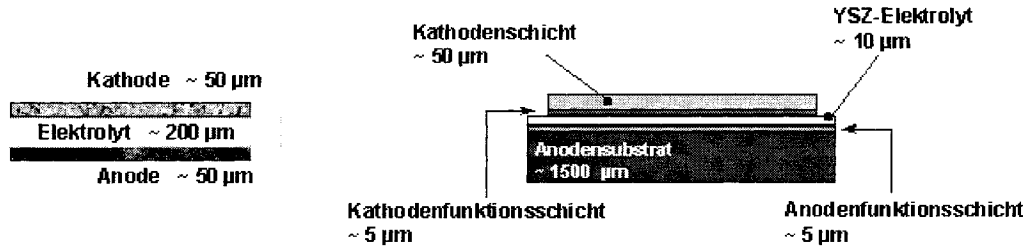


Abbildung 2.8: Vergleich von elektrolytgetragener und anodengetragener planarer SOFC [10].

stoffzelle gewährleisten. Um trotzdem eine genügend große ionische Leitfähigkeit des Elektrolyten zu gewährleisten, muß die Betriebstemperatur der Brennstoffzelle bei ca. 900 °C liegen. Um den Einsatz kostengünstigerer Materialien zu ermöglichen und die Langzeitstabilität des Systems zu erhöhen, ist jedoch eine Verringerung der Betriebstemperatur auf Temperaturen unterhalb von 800 °C anzustreben. Der damit einhergehenden Verringerung der Ionenleitfähigkeit des Elektrolyten kann durch eine Verringerung der Elektrolytdicke entgegengewirkt werden [15]. Daher wurde im Forschungszentrum Jülich (FZJ) die tragende Funktion vom Elektrolyten auf die Anode übertragen, womit die Voraussetzung für eine Reduzierung der Elektrolytschichtdicke auf weniger als 10 µm gegeben wurde (siehe Abbildung 2.8). Da das Anodensubstrat eine Dicke von ca. 1,5 mm aufweist und dies eine größere mechanische Stabilität als die konventionellen Elektrolytsubstrate bietet, sind Zellen mit den Abmessungen bis zu 250 × 250 mm² realisierbar. Die Reduktion der Elektrolytdicke bei diesem Konzept hat zu einer Verminderung der Ohmschen Verluste und zu höheren Zelleistungen bei gleicher Betriebstemperatur geführt [13, 16].

Zur Erhöhung der chemischen Aktivität besitzen die im FZJ hergestellten anodenggetragenen Zellen auf beiden Seiten des Elektrolyten sogenannte Funktionsschichten, die eigentlichen Elektroden. Dies sind feinstrukturierte Kompositschichten, bestehend aus Elektroden- und Elektrolytmaterial. Hierdurch wird die chemisch aktive Oberfläche der Zelle, d. h. die Länge der Drei-Phasen-Grenze, vergrößert.

Bei der Auswahl und Entwicklung der Materialien für die einzelnen Komponenten der SOFC ist es wichtig, daß ihre thermischen Ausdehnungskoeffizienten miteinander kompatibel sind, daß keine Reaktionen untereinander auftreten, die Kompo-

nenten nicht abdampfen und keine Gefügeänderung während des Betriebes in den Komponenten auftritt. In den nächsten Abschnitten werden die Materialien und die Herstellungsverfahren der einzelnen Schichten im Jülicher Substratkonzept beschrieben.

2.3 Die Anode

Zusätzlich zur hohen mechanischen Stabilität muß das Anodensubstrat folgende Anforderungen erfüllen:

- Es muß eine ausreichende offene Porosität für den Transport des Brenngases und der Abgase vorhanden sein.
- Das Material muß eine gute elektrische Leitfähigkeit für den Transport der Elektronen aufweisen.
- Der thermische Ausdehnungskoeffizient muß gut an die anderen Komponenten der Zelle, speziell an den des Elektrolyten, angepasst sein.
- Das Material muß chemisch kompatibel zu den anderen Materialien der Zelle und stabil unter reduzierenden Bedingungen sein.
- Das Material muß eine gute katalytische Eigenschaft für die Anodenreaktion aufweisen.
- Eine hohe ionische Leitfähigkeit im Bereich der Grenzfläche Anode/Elektrolyt ist nützlich, da dies die Länge der Drei-Phasen-Grenze erhöht.
- Die Mikrostruktur sollte unter Betriebsbedingungen stabil sein, da die meisten der oben genannten Eigenschaften vom Gefüge abhängig sind.
- Die Material- und Herstellungskosten sollten möglichst gering sein.

Aufgrund der hohen Betriebstemperaturen und der anodenseitig reduzierenden Bedingungen kommen als Metalle hauptsächlich Nickel, Kobalt und Edelmetalle in Frage. Im FZJ wird das vergleichsweise kostengünstige Nickel in einer Keramik-Metall-Mischung verwendet. Dieses Cermet (Ceramic-Metal) besteht aus YSZ und

aus Nickel, welches die elektrische Leitfähigkeit garantiert und die Oxidation von H_2 katalysiert. Die keramische Phase ist für die Gefügestabilität und die Einstellung des thermischen Ausdehnungskoeffizienten verantwortlich. Der Mischungsanteil ergibt sich aus einem Kompromiß, den thermischen Ausdehnungskoeffizienten anzupassen und gleichzeitig die elektrische Leitfähigkeit nicht zu stark herabzusetzen. Es werden dem Nickel etwa 60 Vol.% YSZ zugefügt, was den thermischen Ausdehnungskoeffizienten von ca. $16,9 \cdot 10^{-6} K^{-1}$ auf $12 \cdot 10^{-6}$ bis $13 \cdot 10^{-6} K^{-1}$ absenkt. Gleichzeitig verringert sich aber auch die elektrische Leitfähigkeit bei 900 °C von $2 \cdot 10^{+4} S/cm$ auf 650 S/cm [17, 18].

Die Anodenfunktionsschicht besteht aus den gleichen Materialien wie das Substrat, weist aber eine feinere Mikrostruktur auf. Damit wird die Länge der Drei-Phasen-Grenze, die entscheidend für die elektrochemische Reaktion zwischen Wasserstoff und Sauerstoffionen ist, vergrößert. Wichtig für die katalytische Wirksamkeit der Anode ist ein durchgehendes Netzwerk aller drei Phasen der Anode: Poren, YSZ und Nickel.

Alternativ zu den Ni/YSZ-Cermets werden auch Ni/TiO₂-Cermets untersucht. Diese sind kostengünstiger, bieten gute physikalische Eigenschaften [19] und ermöglichen eine bessere Anpassung des thermischen Ausdehnungskoeffizienten [20].

Ein Nachteil der Ni/YSZ-Cermets ist die Tendenz zur Agglomeration des Nickels bei Betriebstemperaturen aufgrund ungünstiger Grenzflächeneigenschaften zwischen Nickel und YSZ [19, 21].

2.3.1 Herstellung der Anode

Ausgangsmaterialien bei der Herstellung der Anoden sind Nickeloxid und YSZ. Erst während des Betriebs der Brennstoffzelle findet die Reduktion des Nickeloxids zu Nickel statt.

Im FZJ erfolgt die Pulverherstellung für die Anodensubstrate über das Coat-Mix-Verfahren (siehe Abbildung 2.9). Bei diesem Verfahren werden die Ausgangspulver mit einem Binder aus thermoplastischem Phenolformaldehydharz beschichtet. Der Binder wird in einem Lösungsmittel (Ethanol) bei 50 – 60 °C gelöst, und das Pulvergemisch aus NiO und YSZ wird in diese Lösung hineingerührt. Nach Abkühlen der Suspension wird diese in angesäuertes Wasser injiziert. Das Wasser und das Lösungsmittel mischen sich. Der Binder ist in dem Wasser nicht mehr löslich, fällt aus und

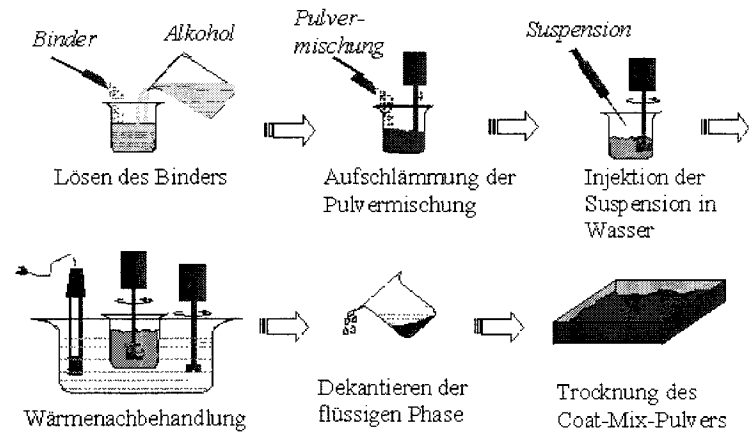


Abbildung 2.9: Schematische Darstellung des Coat-Mix-Verfahrens [19].

ummantelt die einzelnen Pulverkörner. Eine anschließende Wärmebehandlung der Suspension bei 40 – 60 °C entfernt eventuell zurückgebliebene Lösungsmittelreste aus der Binderschicht. Die flüssige Phase kann abdekantiert werden, und das binderumhüllte Pulver wird dann über einen Vakuumtrockenprozeß getrocknet [22].

Das so entstandene Pulver wird bei einer Temperatur von 120 °C und einem Druck von ca. 1 MPa uniaxial zu Platten verpresst. Bei diesem Warmpressen weicht der Binder anfangs auf und verbindet die Pulverkörner. Dann spaltet sich Wasser vom Phenolformaldehyd ab, und der Binder härtet aus. Anschließend wird in einem Schritt der Binder verbrannt und das Substrat bei 1285 °C gesintert [23]. Dabei hinterläßt der Binder einen hohen Anteil an durchgehender Porosität. Die so entstandenen Platten sind 1,5 mm dick und bis zu 250×250 mm² groß.

Eine alternative Herstellungsmethode für die Anodensubstrate ist das Foliengießen. Bei diesem Verfahren wird ein mit Binder und Plastifizierer versehener Schlicker des NiO/YSZ-Pulvers mit einem sogenannten „Doctor-Blade-Gießschuh“ vergossen und anschließend getrocknet. Aus der entstandenen Folie können gewünschte Geometrien gestanzt und evtl. laminiert und gesintert werden. Untersuchungen an foliengegossenen und gepressten Anodensubstraten zeigen vergleichbare Eigenschaften der unterschiedlich hergestellten Substrate [19].

Die Anodenfunktionsschicht wird über das Vakuum-Schlickerguß-Verfahren (VSG) auf das Substrat aufgebracht [24]. Dabei wird das Anodensubstrat in einen Rahmen eingespannt und eine Suspension aus Nickeloxidpulver, YSZ-Pulver und Ethanol

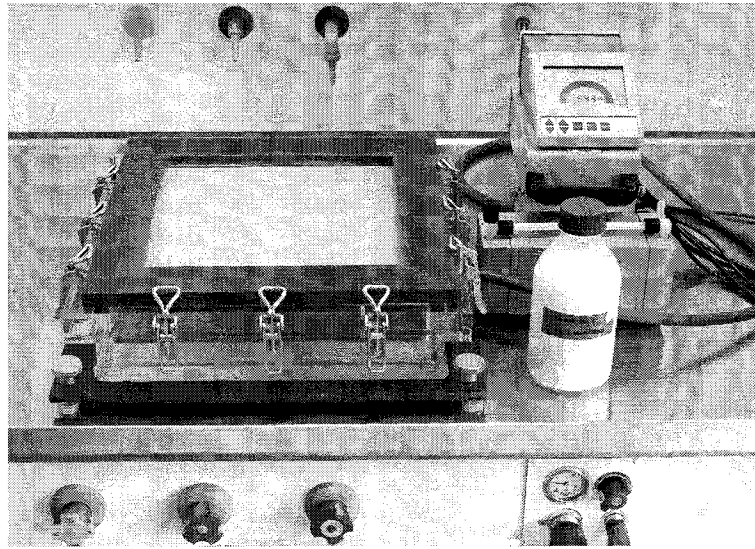


Abbildung 2.10: Für den Vakuum-Schlickerguß eingespanntes Anodensubstrat.

auf das Substrat gegossen. Die flüssige Phase wird in das poröse Anodensubstrat gesaugt, wobei ein an der Unterseite des Anodensubstrates erzeugter Unterdruck das Saugvermögen vergrößert. Auf der Oberfläche des Anodensubstrates bildet sich die Anodenfunktionsschicht, die nach dem Trocknen thermisch vorverdichtet wird. Die Vorrichtung für dieses Verfahren ist in Abbildung 2.10 zu sehen.

Alternativ zum Vakuum-Schlickerguß wurden Untersuchungen zur Herstellung der Anodenfunktionsschichten über das Naßpulverspritzen und den Siebdruck gemacht, welche in [19] beschrieben werden.

2.3.2 Das Sintern

Das Sintern ist ein Wärmebehandlungsverfahren zum Verdichten von losen oder vorgepressten Pulververbänden [25]. Hierbei ist die treibende Kraft für das Verdichten die Minimierung der freien Energie durch Minimierung der Oberflächenenergie. Dieser Prozeß kann durch die Zuführung von Wärme oder Druck aktiviert werden. Der Ablauf der Prozesse, die beim Sintern stattfinden, kann nach geometrischen Gesichtspunkten in drei Stadien unterteilt werden [26]:

In der Anfangsphase der Verdichtung kommt es zur Kontaktbildung zwischen den einzelnen Pulverpartikeln durch Adhäsion. Im nächsten Schritt vergrößern sich die

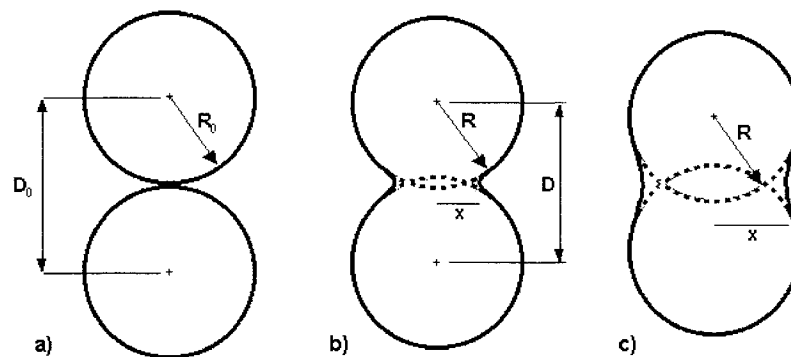


Abbildung 2.11: a) Kontaktbildung und b), c) Ausbildung der Sinterhalse.

Kontaktflächen zwischen den Pulverteilchen und ihre Zentren nähern sich gegenseitig an (siehe Abbildung 2.11). Die sogenannten Sinterhalse bilden sich aus. Dazu muß ein Stofftransport von den Kontaktstellen zur Oberfläche des Sinterhalses stattfinden, was hauptsächlich durch Korngrenzendiffusion und Volumendiffusion von der Korngrenze zum Sinterhals geschieht. Auch Volumendiffusion von Versetzungen zum Sinterhals trägt zur Verdichtung bei [27]. In diesem Stadium sind die einzelnen Pulverteilchen noch gut voneinander zu unterscheiden und die Grenzen zwischen ihnen bestehen noch.

Im zweiten Stadium der Verdichtung sind die Kontaktwinkel zwischen den Pulverpartikeln so weit abgestumpft, daß man vom porösen Körper als Gesamtheit zweier ungleichmäßig gemischter Phasen sprechen kann, der Phase des Feststoffes und der Phase der Poren. Die Grenzen zwischen den Strukturelementen sind unabhängig von der anfänglichen Lage der Grenzen der Pulverteilchen und willkürlich angeordnet. In diesem Stadium setzt vermehrt das Kornwachstum ein, und es findet der größte Teil der Verdichtung statt.

Im dritten Stadium schließlich tritt in dem Sinterkörper im wesentlichen nur noch geschlossene Porosität auf. Die Poren nehmen eine sphärische Form an. In diesem Stadium hat der Körper ca. 90% seiner theoretischen Dichte erreicht.

Für die Anodenreaktion einer Brennstoffzelle ist ein durchgehendes Netzwerk von Poren in der Anode von wesentlicher Bedeutung. Dabei muß beachtet werden, daß für den Betrieb der Brennstoffzelle das NiO der Anode zu Ni reduziert werden muß. Dies ist mit einer Vergrößerung der Porosität verbunden, so daß selbst nach dem Er-

reichen des dritten Sinterstadiums in der Anodenfunktionsschicht wieder eine durchgehende Porosität durch die Reduktion erreicht werden kann.

2.4 Die Kathode

Bei den hohen Betriebstemperaturen der SOFC ist die sauerstoffhaltige Umgebung der Kathode stark oxidierend, so daß die Auswahl an zur Verfügung stehenden Materialien sehr eingeschränkt ist. Aufgrund der hohen Kosten für edelmetallhaltige Kathoden konzentrieren sich die Forschungen in diesem Gebiet hauptsächlich auf gut leitfähige Oxidkeramiken. Oft werden Lanthan–Strontium–Manganite benutzt. Neben der Stabilität in der stark oxidierenden Umgebung entsprechen die Anforderungen an das Kathodenmaterial denen an die Anode. Im Forschungszentrum Jülich wird eine gute Anpassung des thermischen Ausdehnungskoeffizienten an die übrigen Komponenten durch eine Beimischung von YSZ in die Kathodenfunktionsschicht erzeugt. Damit werden gleichzeitig die für die Kathodenreaktion wichtigen Punkte der Drei–Phasen–Grenze vermehrt. Die Auftragung der Kathodenfunktionsschicht und der Kathode erfolgt durch ein Naßpulversprühverfahren (Wet Powder Spraying: WPS), bei welchem eine Suspension des Kathodenpulvers mit einer Sprühpistole auf den Elektrolyten gespritzt und anschließend gesintert wird [23]. Die Schichtdicke der Kathode beträgt insgesamt ca. 50 μm .

2.5 Der Elektrolyt

Die wichtigste Anforderung an den Elektrolyten der Brennstoffzelle ist eine gute ionische Leitfähigkeit. Desweiteren sollte er:

- gasdicht sein, um eine direkte Reaktion des Brenngases und des Sauerstoffes und einen elektrischen Kurzschluß bei Berührung von Kathode und Anode zu vermeiden,
- sowohl unter reduzierenden als auch unter oxidierenden Bedingungen stabil sein,

- keine oder nur eine sehr geringe elektronische Leitfähigkeit besitzen, um einen Kurzschlußstrom im System zu vermeiden,
- chemisch resistent gegenüber den Elektrodenmaterialien sein und
- eine gute Übereinstimmung der thermischen Ausdehnung mit den anderen Zellkomponenten aufweisen.

Bis heute ist das schon erwähnte YSZ der am meisten favorisierte Elektrolytwerkstoff. Die ionische Leitfähigkeit des YSZ ist jedoch stark thermisch aktiviert. Um eine ausreichend hohe ionische Leitfähigkeit des Elektrolyten zu erhalten, liegen die Betriebstemperaturen der SOFC mit dünnen Elektrolyten zur Zeit bei ca. 800 °C. Die erstrebte Absenkung der Betriebstemperatur hat eine Verschlechterung der ionischen Leitfähigkeit zur Folge. Dies könnte durch eine Verringerung der Elektrolytdicke und somit kürzere Transportwege der Sauerstoffionen oder durch die Entwicklung alternativer Elektrolytwerkstoffe weitgehend kompensiert werden.

Das schlecht leitende, reine ZrO_2 wird erst durch geeignete Substitution mit di- oder trivalenten Oxiden wie CaO , Sc_2O_3 oder Y_2O_3 zu einem guten Ionenleiter bei hohen Temperaturen, da die Substitution zur Bildung von Sauerstoffleerstellen im Kristallgitter führt, um die Elektroneutralität zu erhalten [28]. Bei der Substitution mit Y_2O_3 beispielsweise substituiert jedes Y^{3+} -Kation ein Zr^{4+} -Kation, wobei für den Ladungsausgleich Sauerstoffleerstellen entstehen [29]:



Aus der Konzentration und Beweglichkeit der Sauerstoffleerstellen resultiert die ionische Leitfähigkeit. Bei einer zu hohen Konzentration von Fremdoxiden im substituierten ZrO_2 verschlechtert sich dessen Leitfähigkeit allerdings wieder, wegen der Bildung von Defektpaaren, die die Anzahl der zur Leitfähigkeit beitragenden Sauerstoffleerstellen verringern [30]:

$$\text{V}_{\text{O}}^{\cdot\cdot} + 2\text{Y}_{\text{Zr}}' = (\text{Y}_{\text{Zr}} - \text{V}_{\text{O}} - \text{Y}_{\text{Zr}})^x \quad . \quad (2.6)$$

Die Abhängigkeit der Leitfähigkeit vom Dotierungsgehalt ist in Abbildung 2.12 dargestellt.

Die Leitfähigkeit der Elektrolytschicht ergibt sich aus der Leitfähigkeit innerhalb

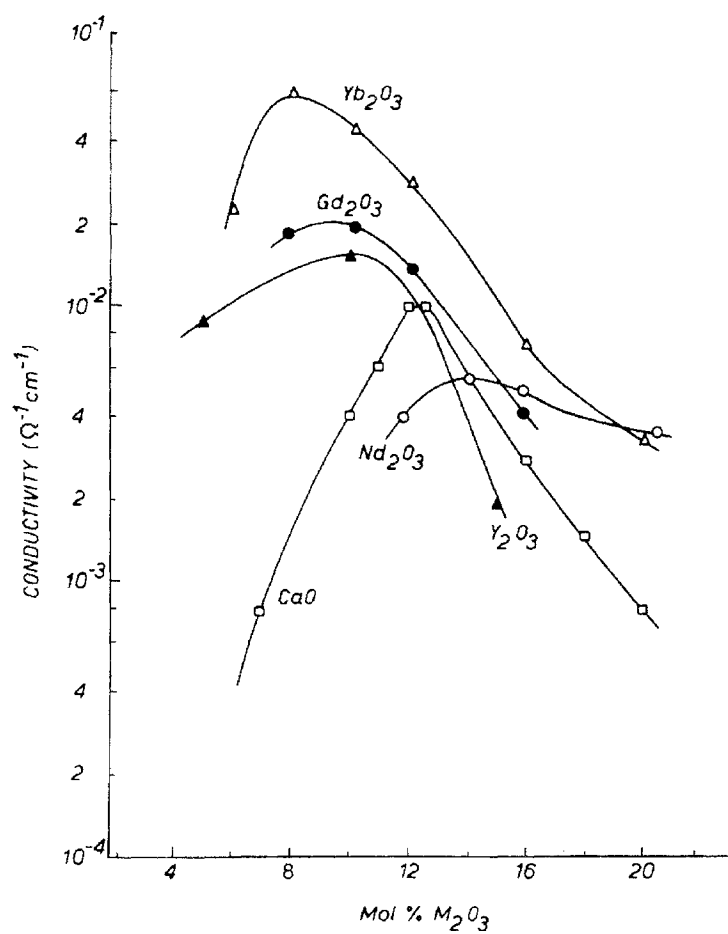


Abbildung 2.12: Leitfähigkeit von substituiertem ZrO_2 in Abhängigkeit vom Substitutionsgehalt [31].

der YSZ-Körner (Bulkleitfähigkeit) und aus der Leitfähigkeit entlang der Korngrenzen des YSZ. Daher hat die Mikrostruktur des Elektrolyten großen Einfluß auf die Leitfähigkeit. Verunreinigungen, die sich an den Korngrenzen des YSZ abscheiden, haben Einfluß auf die Korngrenzenleitfähigkeit [32]. Auch die Porosität des Elektrolyten beeinflußt hauptsächlich dessen Korngrenzenleitfähigkeit [33]. Der Einfluß der Korngröße ist jedoch nur gering verglichen mit dem der Porosität und kann nur bei kleinen Korngrößen festgestellt werden [34].

Die Abhängigkeit der Leitfähigkeit von der Temperatur ist über

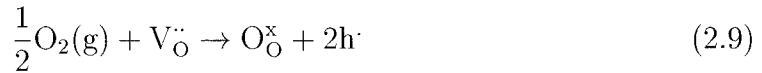
$$\sigma T = A \exp(-E_a/kT) \quad (2.7)$$

gegeben. E_a ist die Aktivierungsenergie für die Leitfähigkeit, k die Boltzmannkonstante und A eine zur Anzahl der substituierenden Y^{3+} -Ionen proportionale Konstante.

Neben der ionischen Leitfähigkeit ist auch die Leitfähigkeit über Elektronen und Elektronenlöcher möglich. Die gesamte elektrische Leitfähigkeit ergibt sich aus der Anzahl der Ladungsträger und der Beweglichkeit der zur Leitfähigkeit beitragenden Komponenten:

$$\sigma_{tot} = \sum_j C_j Z_j e \mu_j \quad (2.8)$$

Hierbei ist C_j die Anzahl der Ladungsträger vom Typ j , Z_j die Anzahl der Ladungen e dieser Ladungsträger und μ_j ihre Beweglichkeit. Da in den Oxiden die Beweglichkeit der elektronischen Defekte um den Faktor $10^2 - 10^3$ größer als die Beweglichkeit der ionischen Defekte ist, hat schon eine relativ kleine Konzentration elektronischer Defekte einen großen Einfluß auf die Gesamtleitfähigkeit. Bei einer Gleichgewichtsreaktion des YSZ-Gitters mit dem umgebenden Sauerstoff kann es zur Bildung von elektronischen Defekten kommen. Dies ist in Abbildung 2.13 dargestellt. Bei sehr hohen Sauerstoffpartialdrücken p_{O_2} kann Sauerstoff nach



in das Kristallgitter eingebaut werden. Hierbei werden Elektronenlöcher $h^{\cdot}$ gebildet. Die Anzahl p_h der gebildeten Löcher und damit auch die Leitfähigkeit ist proportional zu $p_{O_2}^{\frac{1}{4}}$ [31]. Dies entspricht der Zone I in Abbildung 2.13.

Bei einem sehr niedrigen Sauerstoffpartialdruck kann unter Bildung von freien Elek-

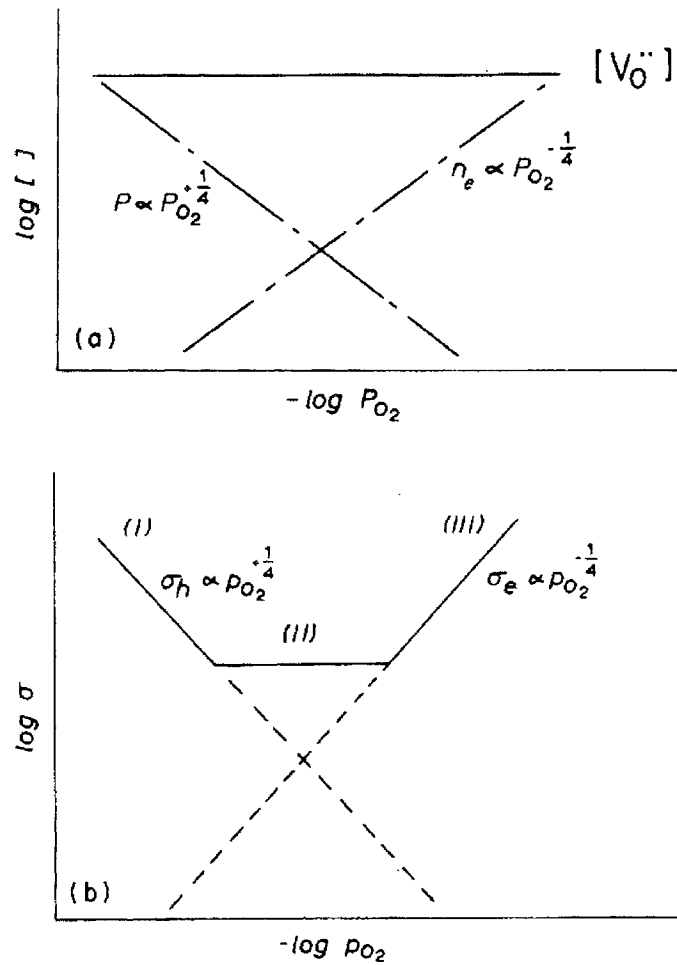
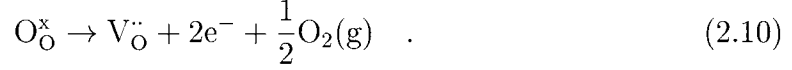


Abbildung 2.13: a) Abhängigkeit der Konzentration elektronischer Defekte vom Sauerstoffpartialdruck. b) Abhängigkeit der Leitfähigkeit vom Sauerstoffpartialdruck [31].

tronen dem Kristallgitter Sauerstoff entzogen werden:



Die Anzahl n_e der freien Elektronen und die daraus entstehende Leitfähigkeit ist proportional zu $p_{\text{O}_2}^{-\frac{1}{4}}$. Dies entspricht der Zone III in Abbildung 2.13.

Der Bereich II wird oft als ionisches Plateau bezeichnet. Hier wird die Leitfähigkeit durch die Sauerstoffionenleerstellen im Kristallgitter bestimmt.

Park und Blumenthal geben für 8 mol% YSZ die Abhängigkeit der elektronischen Leitfähigkeit von Temperatur und Sauerstoffpartialdruck (in atm) mit

$$\sigma_e = 1,31 \cdot 10^7 \exp\left(-\frac{3,88 \text{ eV}}{kT}\right) p_{\text{O}_2}^{-\frac{1}{4}} \text{ S/cm} \quad (2.11)$$

an [35]. Für die Löcherleitung fanden sie:

$$\sigma_h = 2,35 \cdot 10^2 \exp\left(-\frac{1,67 \text{ eV}}{kT}\right) p_{\text{O}_2}^{+\frac{1}{4}} \text{ S/cm} \quad . \quad (2.12)$$

Damit würde man den Übergang von Zone I zu Zone II mit $\sigma_h = \sigma_{ion}$ bei 800 °C und einer ionischen Leitfähigkeit von $\sigma_{ion} = 3,14 \cdot 10^{-2} \text{ S/cm}$ [35] bei einem Sauerstoffpartialdruck von $p_{\text{O}_2,1} = 8 \cdot 10^{15} \text{ atm}$ und den Übergang von Zone II zu Zone III mit $\sigma_{ion} = \sigma_e$ bei $p_{\text{O}_2,2} = 4 \cdot 10^{-39} \text{ atm}$ erhalten. Die Temperaturabhängigkeit von $p_{\text{O}_2,1}$ und $p_{\text{O}_2,2}$ ist in [36] als

$$p_{\text{O}_2,1} = 5,23 \cdot 10^{14} \exp\left(-\frac{11,8 \text{ eV}}{kT}\right) \quad \text{bzw.} \quad (2.13)$$

$$p_{\text{O}_2,2} = 4,55 \cdot 10^3 \exp\left(\frac{3,04 \text{ eV}}{kT}\right) \quad (2.14)$$

angegeben.

Neben der Bildung von Sauerstoffleerstellen im Kristallgitter führt die Substitution auch zu einer Stabilisierung der Phase. Das reine ZrO_2 liegt bei Raumtemperatur in monokliner Form vor. In Abhängigkeit von der Temperatur durchläuft es allerdings Phasenumwandlungen, die mit Volumenänderungen verbunden sind. Bei 1197 °C geht die monokline Struktur in eine tetragonale über, bei 2360 °C bildet sich eine kubische Struktur. Hier kristallisiert das ZrO_2 im Fluoritgittertyp, d.h. die Zr^{4+} -Kationen liegen an den Ecken und in flächenzentrierten Positionen

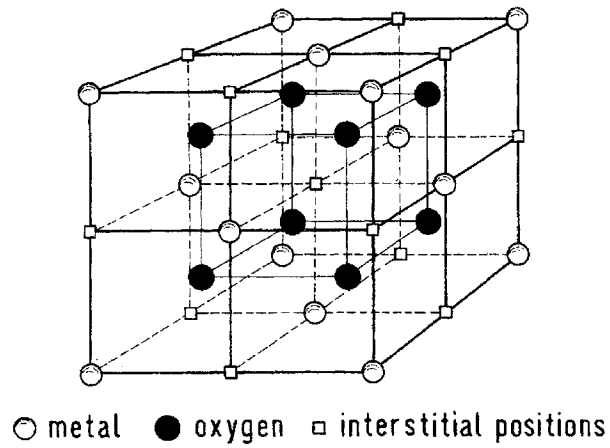
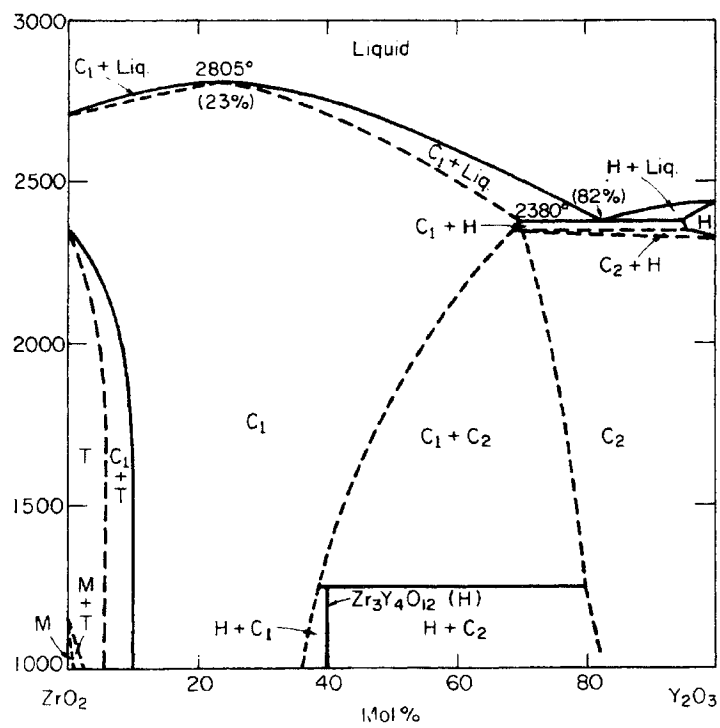


Abbildung 2.14: Die Fluoritgitterstruktur [37].

Abbildung 2.15: Phasendiagramm des binären Systems $\text{Y}_2\text{O}_3\text{--ZrO}_2$, C_1 : kubisches CaF_2 -Gitter, C_2 : kubisches Th_2O_3 -Gitter, M: monoklines Gitter, T: tetragonales Gitter [38].

der Einheitszellen vor, während die Sauerstoffanionen in der Mitte der Achtelwürfel zu finden sind (siehe Abbildung 2.14). Mit Volumensprüngen verbundene Phasenumwandlungen führen zu Spannungen in der Brennstoffzelle, die diese letztlich zerstören können und somit nicht akzeptabel sind. Die Stabilisierung der kubischen Phase kann durch eine geeignete Kombination von Größe, Ladung und Konzentration der substituierenden Ionen erreicht werden, wie es in Abbildung 2.15 für die Substitution mit Y_2O_3 dargestellt ist.

2.5.1 Herstellung der Elektrolytmembran

In einer elektrodengetragenen SOFC ist die Methode der Abscheidung des Elektrolyten auf die Anode bzw. Kathode ein wichtiger Schritt in der Brennstoffzellenfertigung. Der Vorteil in den elektrodengetragenen Konzepten liegt in der Möglichkeit, den Elektrolyten sehr dünn zu gestalten und somit die Ohmschen Verluste möglichst klein zu halten. Damit ergibt sich aber eine besondere Schwierigkeit aus der Anforderung der Gasundurchlässigkeit des Elektrolyten. Zudem muß der Elektrolyt auf ein poröses Material aufgebracht werden. Die Porengröße an der Oberfläche des zu beschichtenden Substrates ist maßgeblich für die erreichbare Schichtdicke des Elektrolyten. Große Poren an der Oberfläche des Substrates werden Fehler in der bedeckenden Schicht und somit Gasundichtigkeiten generieren. Dies muß dann durch eine entsprechende Schichtdicke ausgeglichen werden.

Die Herstellung dünner Schichten ist ein weites Gebiet in der angewandten Physik und in den Ingenieurwissenschaften. In Brennstoffzellensystemen werden unter anderem folgende Abscheideverfahren angewandt: Vakuum-Schlickerguß, elektrophoretische Abscheidung, Spin Coating, Kathodenzerstäubung, Foliengießen, Plasmaspritzen, Siebdruck und elektrochemische Gasphasenabscheidung [39]. Im Forschungszentrum Jülich wird der Elektrolyt wie die Anodenfunktionsschicht über den Vakuum-Schlickerguß auf das vorgesinterte Anodensubstrat aufgebracht. Anschließend wird diese Substrat-Elektrolyt-Einheit bei 1400 °C für 5 Stunden gesintert, so daß der Elektrolyt schließlich eine Schichtdicke von 5 bis 10 μm aufweist [13]. Aufgrund unterschiedlicher Schrumpfungverhalten von Elektrolyt und Anodensubstrat kann es während dieses sogenannten Co-Firings zu einer Durchbiegung der Einheit kommen, was durch ein geeignetes Verfahren verhindert werden muß [40].

Die Firma Westinghouse realisierte die Abscheidung des YSZ-Elektrolyten auf die

röhrenförmigen Kathodensubstrate über die elektrochemische Gasphasenabscheidung (electrochemical vapour deposition: EVD). Ebenfalls mit dieser Methode wurden dichte YSZ-Schichten mit einer Dicke von 2 bis 30 μm auf Aluminiumoxidsubstraten abgeschieden [41]. In Kapitel 2.5.1.2 ist dieses Verfahren näher erläutert.

Thiele et al. schieden 1991 mittels reaktiven Magnetronsputterns dichte YSZ-Schichten auf SiO_2 -, MgO - und NaCl -Substraten ab [42]. Srivastava et al. benutzten das gleiche Verfahren, um YSZ-Elektrolyte auf Anodensubstrate mit einer Porosität von 32 % und einer Porengröße bis zu 10 μm abzuscheiden. Sie stellten Brennstoffzellen mit einer Leistung von 342 mW/cm^2 bei einer Temperatur von 800 $^\circ\text{C}$ und einer Stromdichte von 500 mA/cm^2 her [43].

2.5.1.1 Die reaktive Kathodenzerstäubung

Die Kathodenzerstäubung, oder auch Sputtern genannt, ist ein physikalisches Beschichtungsverfahren (Physical Vapour Deposition: PVD) zur Abscheidung dünner Schichten auf ein Substrat. Ein großer Vorteil der PVD-Verfahren gegenüber chemischen Beschichtungsmethoden liegt darin, daß sich bestimmte Schichteigenschaften, wie z.B. Gefügestruktur, Dichte und Härte, direkt durch die Wahl der Beschichtungsparameter variieren lassen [44].

Bei der Kathodenzerstäubung erzeugt man in einem Inertgas — meistens wird Argon verwendet — eine Gasentladung. Die entstehenden Ar^+ -Ionen werden im elektrischen Feld beschleunigt und treffen auf die mit dem zu zerstäubenden Material belegte Kathode, das Target. Von der Oberfläche dieses Targets werden sowohl durch thermische Verdampfung, als auch durch direkte Impulsübertragung Atome, Cluster oder Molekülfragmente abgelöst. Die Energie der Ar^+ -Ionen erreicht je nach angelegter Spannung und Gasdruck einige 100 bis einige 1000 eV und übertrifft somit bei weitem die Bindungsenergie der Atome im Festkörper. Daher sind Fraktionierungseffekte beim Zerstäuben von mehrkomponentigen Targets, wie sie beim thermischen Verdampfen auftreten, geringer. Das zerstäubte Material, was zu 99 % aus neutralen Teilchen besteht, scheidet sich in der Randzone der Gasentladung auf entsprechend positionierten Substraten ab.

Beim reaktiven Zerstäuben kommt mindestens eine Komponente der Schicht nicht aus dem Targetmaterial, sondern aus der Gasphase. Dazu wird ein reaktives Gas in den Rezipienten eingelassen, welches mit dem verdampften Targetmaterial chemisch

reagiert und sich dann als dessen Produkt auf der Substratoberfläche absetzt. Die Reaktion kann sowohl direkt am Target, als auch am Substrat oder bei genügend hohem Druck im Plasma stattfinden.

Bei dem Prinzip der Magnetronkathode wird dem elektrischen Feld $\vec{E}$ der Glimmentladung ein Magnetfeld $\vec{B}$ überlagert. Die Ladungsträger im Plasma wandern nun nicht mehr parallel zu den elektrischen Feldlinien, sondern schraubenförmig, wobei der Mittelpunkt dieses Gyrationkreises mit der Geschwindigkeit der $\vec{E} \times \vec{B}$ -Drift quer zum Magnetfeld wandert. Aufgrund der geringeren Masse der Elektronen ist deren Gyrationradius kleiner als der der Ar^+ -Ionen. Daher konzentrieren sich die Elektronen vor der Targetoberfläche und können dort vermehrt Gasatome ionisieren. Dies hat eine Erhöhung der Zerstäubungsrate zur Folge.

Die Zerstäubungsausbeute S ist definiert als mittlere Anzahl der pro einfallendem Ion abgetragenen Targetatome:

$$S = \frac{\text{Anzahl der freigemachten Festkörperatome}}{\text{Anzahl der Initialteilchen}} \quad . \quad (2.15)$$

Diese Ausbeute wird bestimmt vom Massenverhältnis der Ion-Target-Kombination, von der Energie und vom Einfallswinkel der auftreffenden Teilchen. Bild 2.16 zeigt den allgemeinen Verlauf der Ausbeute mit dem Ionenauftreffwinkel θ , bezogen auf die Targetnormale bei polykristallinen Metalltargets. Mit zunehmendem Winkel steigt die Energiedeposition in der oberflächenschicht des Targets bis zu einem Maximum bei 70 bis 80 °. Der daraus resultierende Anstieg der Ausbeute verläuft zunächst gemäß

$$S = S_0(\cos \theta)^{-1} \quad . \quad (2.16)$$

Hierbei ist S_0 die Ausbeute für einen Einfallswinkel von 0 °. Mit weiter steigendem Winkel nimmt die Ionenreflexion zu, womit die Zerstäubungsausbeute wieder sinkt. Bedingt durch diese Abhängigkeit ändert sich die Abscheiderate bei Mehrfachbenutzung desselben Targets durch dessen Materialabtrag.

Die reaktive Kathodenzerstäubung von YSZ bietet gegenüber dem häufig angewandten RF-Sputtern (RF: Radio Frequency) den Vorteil, daß höhere Abscheideraten realisiert werden können, da die metallischen Targets eine größere Sputterausbeute aufweisen als die Oxide [45]. Um die höheren Abscheideraten zu halten, ist es wichtig, beim reaktiven Sputtern im „metallischen Modus“ zu bleiben. Das bedeutet,

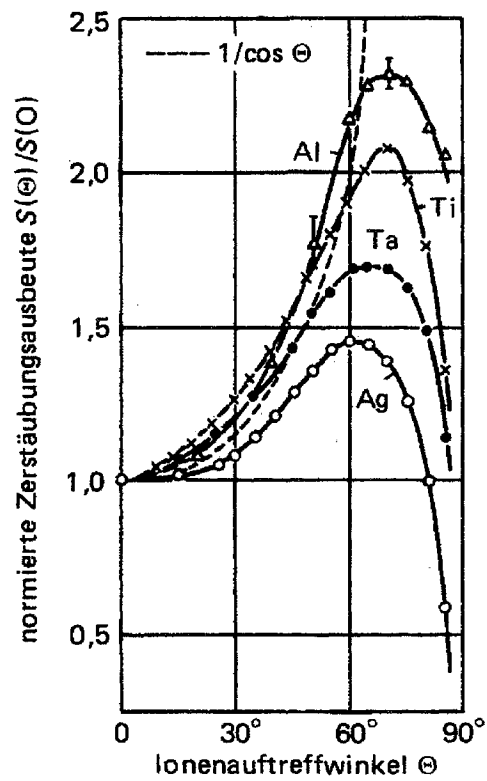


Abbildung 2.16: Einfluß des Beschußwinkels θ auf die normierte Zerstäubungsausbeute für verschiedene polykristalline Metalle beim Beschuß mit 1,05 keV- Ar^+ -Ionen [44].

daß sich auf der Oberfläche des metallischen Targets, bedingt durch den im Rezipienten anwesenden Sauerstoff, keine Oxidschicht bilden darf. Ist die Oxidationsrate des Metalls, die durch den Sauerstoffpartialdruck am Target bestimmt wird, größer als die Abtragerate der Oxide vom Target, so resultiert dies in der Bildung einer Oxidschicht auf der Targetoberfläche [42, 46].

Thiele et al. [42] berichten bei der Abscheidung von YSZ auf SiO_2 -, MgO - und NaCl -Substraten mittels reaktiven Magnetronsputterns von einem Übergang des metallischen Modus in den oxidischen Modus bei einem Sauerstofffluß von $f > 2,3$ ml/min. Sie schieden bei einem Gesamtdruck von 5 mTorr (6,65 mbar) und einem Sputterstrom von 0,4 A ab. Wurde der Sauerstofffluß wieder verringert, so wechselte der oxidische wieder zum metallischen Modus bei einem Sauerstofffluß von 1,95 ml/min. Diese Hysterese ist das Resultat unterschiedlichen Sauerstoffpartialdruckes am Target bei gleichem Sauerstofffluß. Aufgrund der hohen Abscheiderate im metallischen Modus wird während der Abscheidung mehr Sauerstoff aus dem Gas im Rezipienten gezogen, als im oxidischen Modus. Die Hysterese wurde auch von Jankowski und Hayes bei der Abscheidung von YSZ auf Siliziumwafer mittels reaktiven Magnetronsputterns beobachtet [46]. Sie stellten einen proportionalen Zusammenhang zwischen Sputterstrom und Abscheiderate fest, wobei mit steigender Abscheiderate der Sauerstoffanteil in der abgeschiedenen YSZ-Schicht abnahm. Thiele et al. berichten von einer Abscheiderate von $2,7 \mu\text{m/h}$ im metallischen Modus und $0,1 \mu\text{m/h}$ bei einer oxidierten Targetoberfläche.

Der Gesamtdruck im Rezipienten hat einen großen Einfluß auf die Schichtbildung und auf die Morphologie der Schicht. Aufgrund des Auftreffens hochenergetischer Teilchen auf die Schicht, entstehen in dieser Druckspannungen, die sich mit zunehmendem Gesamtdruck verringern, da die auftreffenden Teilchen auf ihrem Weg vom Target zum Substrat mehr Stöße ausführen und Energie verlieren. Das Auftreffen von Teilchen mit hoher kinetischer Energie begünstigt die Bildung einer dichten Schicht, führt aber bei zu großer Druckspannung zur Delamination der Schicht [43]. Thiele et al. beobachteten eine Delamination der YSZ-Schicht bei einem Gesamtdruck unterhalb von 3 mTorr [42]. Bei einer Zunahme des Gesamtdruckes nimmt die Druckspannung ab und die Filme werden poröser. Oberhalb von 20 mTorr führten die in den porösen Filmen auftretenden Zugspannungen zur Rißbildung in der Schicht. Dichte, rißfreie YSZ-Schichten konnten bei einer Substrattemperatur von

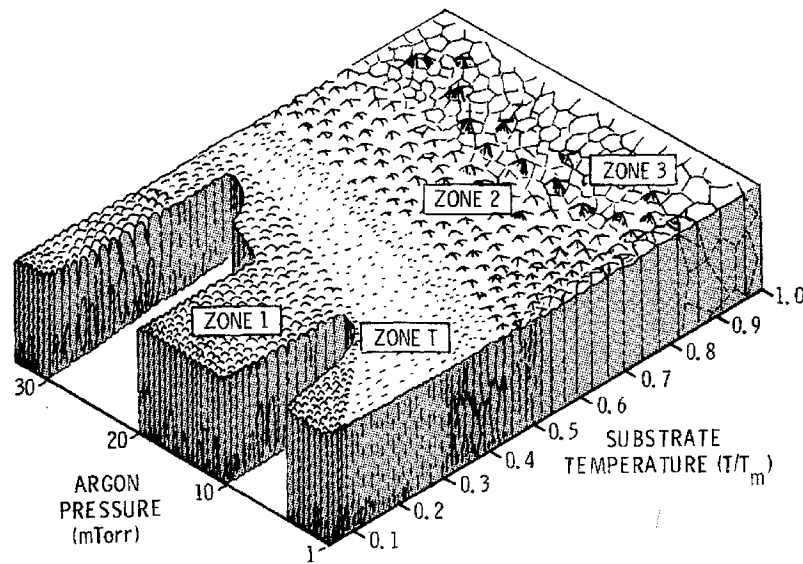


Abbildung 2.17: Einfluß von Substrattemperatur und Druck auf die Mikrostruktur einer mittels Magnetronsputtern abgeschiedenen metallischen Schicht. T ist die Substrattemperatur, T_m der Schmelzpunkt des abzuscheidenden Materials (in K) [48].

350 °C, einem Gesamtdruck von 5 mTorr, einem Sauerstofffluß von 2,1 ml/min und einem Sputterstrom von 0,4 A abgeschieden werden.

Auch die Substrattemperatur hat großen Einfluß auf die Mikrostruktur der abgeschiedenen Schicht. J. A. Thornton entwickelte für die Abscheidung von Metallen mittels Magnetronsputterns ein Modell, das die Mikrostruktur der aufgewachsenen Schicht in Abhängigkeit von der Substrattemperatur bei der Abscheidung beschreibt [47]. Danach kann die Mikrostruktur der abgeschiedenen Schicht im wesentlichen in 4 Zonen eingeteilt werden, die in Abbildung 2.17 dargestellt sind.

1. Bei einem Verhältnis der Substrattemperatur T zur Schmelztemperatur T_m des abzuscheidenden Materials unterhalb von etwa $T/T_m = 0,1$ ist die Beweglichkeit der auf der Oberfläche des Substrates bzw. der wachsenden Schicht anhaftenden Teilchen gering. Die aufwachsende Schicht ist gekennzeichnet durch Abschattungseffekte, die aus der Rauigkeit des Substrates bzw. der wachsenden Schicht resultieren. Die Mikrostruktur der abgeschiedenen Schicht ist charakterisiert durch spitz zulaufende Kristalle, die über die Korngrenzen nur

schlecht verbunden sind und Lücken zwischen den Körnern aufweisen. Der Bereich von $T/T_m < 0,1$ wird Zone 1 genannt.

2. Im Bereich oberhalb von $T/T_m \approx 0,1 \dots 0,3$ wird die Diffusion der Teilchen in der aufwachsenden Schicht möglich. Dieser Bereich wird Übergangszone genannt, da die Mikrostruktur aus Zone 1 in eine dichter gepackte kolumnare Struktur übergeht. Die in diesem Bereich aufgebrachte Schicht befindet sich in einem Zustand der Druckspannung. Der Wechsel von Zone 1 in die Übergangszone ist abhängig vom Gesamtdruck während der Beschichtung [48]. Wird der Gesamtdruck größer, so verlieren die auftreffenden Teilchen kinetische Energie und die Druckspannung in der aufwachsenden Schicht wird geringer. Der Übergang von Zone 1 in den Übergangsbereich findet dann erst bei höheren Substrattemperaturen statt.
3. Oberhalb von $T/T_m \approx 0,5$ beginnt Zone 2. Hier ist die Beweglichkeit der Teilchen in der aufwachsenden Schicht größer, und Oberflächendiffusion und Rekristallisation in der Schicht werden möglich. Die Struktur der Schicht ist charakterisiert durch kolumnare Körner, die durch dichte, klar definierte Korngrenzen getrennt werden.
4. In Zone 3 ($T/T_m > 0,75$) wird die Mikrostruktur durch Diffusionsprozesse und Rekristallisation geprägt. Die Schicht besteht aus großen Körnern, die meist in einer Vorzugsrichtung aufwachsen.

B. Hobein et al. schieden mittels reaktiver Kathodenzerstäubung YSZ auf Anodensubstrate des Forschungszentrums Jülich ab [49]. Nach dem Aufbringen der Anodenfunktionsschicht und deren Vorverdichtung wurden diese Substrate bei 1400 °C gesintert. Die Substrattemperatur lag während der Beschichtung zwischen 500 und 700 °C. Der Sauerstoffpartialdruck wurde zwischen $0,65 \cdot 10^{-4}$ und $6,0 \cdot 10^{-4}$ mbar variiert. In allen Fällen zeigten die abgeschiedenen Schichten neben der kubischen auch die tetragonale YSZ-Phase, deren Anteil mit abnehmendem Sauerstoffpartialdruck zunahm. Diese Phase wurde aber in einer nachfolgenden thermischen Behandlung an Luft in die kubische Phase umgewandelt. Bei Sauerstoffpartialdrücken unterhalb von $2,3 \cdot 10^{-4}$ mbar zeigte sich eine Reduktion des NiO an der Oberfläche des Anodensubstrates. Hier diente das NiO als Sauerstoffquelle für die Bildung des YSZ. Die

Heliumleckraten der abgeschiedenen Schichten nahmen mit abnehmendem Sauerstoffpartialdruck und mit zunehmender Substrattemperatur ab.

2.5.1.2 Die elektrochemische Gasphasenabscheidung

Im Gegensatz zur Kathodenzerstäubung handelt es sich hier um ein chemisches Beschichtungsverfahren, welches sich besonders zur Abscheidung gasdichter dünner Schichten auf poröse Materialien eignet. Nachteilig ist die hohe Substrattemperatur während der Beschichtung und die geringe Abscheiderate von YSZ ($< 3 \mu\text{m/h}$ bei über 1000°C [50]). Das Prinzip des EVD-Prozesses ist in Abbildung 2.18 dargestellt. Von beiden Seiten des porösen Anodensubstrates mit Funktionsschicht strömen die

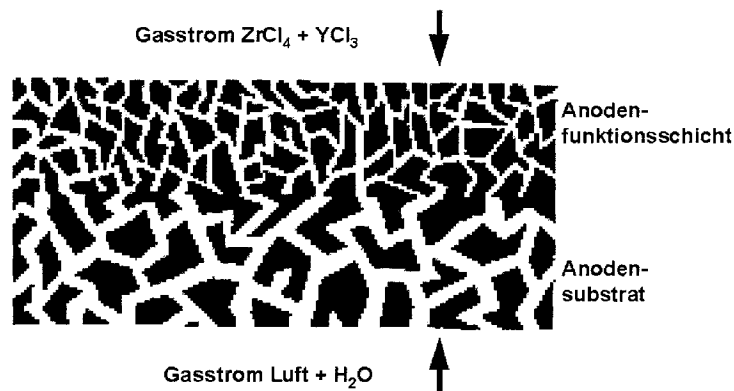


Abbildung 2.18: Schematische Darstellung des CVD/EVD-Prozesses zur Abscheidung von trägergestützten keramischen Membranen [51].

Reaktionsgase aufeinander zu. Zur Abscheidung von YSZ handelt es sich hierbei um ZrCl_4 und YCl_3 von der einen Seite und um ein Luft/Wasserdampf-Gemisch von der anderen Seite. Treffen die beiden Gase aufeinander, so reagieren sie zu festem ZrO_2 und Y_2O_3 , was sich auf den Porenwänden des Substrates absetzt und schließlich eine Schicht bildet. Bei geeignet eingestellten Prozeßbedingungen erhält man vollstabilisiertes Zirkondioxid. Maßgeblich ist hierfür hauptsächlich das $\text{YCl}_3/\text{ZrCl}_4$ -Konzentrationsverhältnis in den Reaktionsgasen. Abbildung 2.19 gibt den EVD-Prozeß in seinem zeitlichen Verlauf wieder, der in zwei Stadien unterteilt werden kann: Im ersten Stadium wird ein modifizierter CVD-Prozeß (chemical

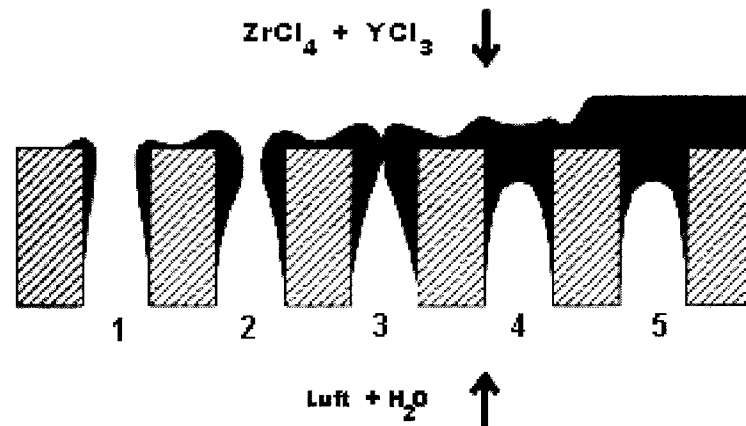
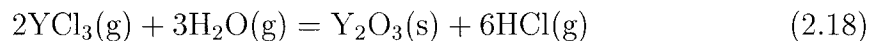
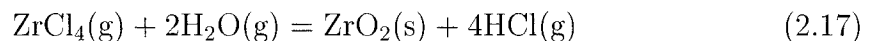


Abbildung 2.19: Schematische Darstellung der unterschiedlichen Stadien des CVD/EVD-Prozesses [51].

vapour deposition) durchlaufen, im zweiten Stadium der eigentliche EVD-Prozeß.

Der CVD-Prozeß

Der modifizierte CVD-Prozeß entspricht den in Abbildung 2.19 dargestellten Stadien 1-3. Die Beschreibung als *modifizierter* CVD-Prozeß ergibt sich aus der Tatsache, daß die Reaktionsgase nicht von derselben Seite auf die Substratoberfläche strömen, sondern die Gasräume durch das poröse Substrat getrennt sind. Die ablaufenden Reaktionen werden durch die Gleichungen 2.17 und 2.18 wiedergegeben:



Zunächst lagert sich an den Porenwänden eine dünne YSZ-Schicht ab. Die Fortsetzung dieses Prozesses führt zu einer weiteren Verengung der Pore (Punkte 1 und 2 in Abbildung 2.19), bis sich diese schließlich schließt (Punkt 3). Dann treffen die Ausgangsgase nicht mehr aufeinander und die obigen Reaktionen können nicht mehr stattfinden. Der CVD-Prozeß ist beendet.

Im Temperaturbereich von 1000 K bis 1478 K liegt die freie Enthalpie der Reaktion 2.17 zwischen -176,6 und -200,4 kJ/mol, was einer Gleichgewichtskonstanten

zwischen $2,4 \cdot 10^8$ und $0,1 \cdot 10^8 \text{ bar}^{-1}$ entspricht. Das Gleichgewicht dieser Reaktion liegt daher stark auf der rechten Seite der Gleichung (Produktseite) und die Abscheidegeschwindigkeit des Prozesses wird ausschließlich durch die Stofftransportkinetik und Reaktionskinetik in den Poren bzw. auf den Porenwänden bestimmt [51]. Die Kinetik umfaßt folgende 3 Schritte:

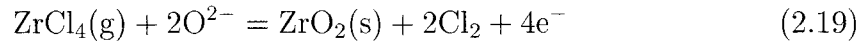
- Interdiffusion der Reaktanden in den Substratporen,
- chemische Reaktion und Abscheidung des Metalloxids an den Porenwänden,
- Diffusion des Produktgases (HCl) aus der Pore heraus.

Eine mathematische Modellierung des CVD-Prozesses zeigt, daß außer Diffusionskoeffizienten und Reaktionskoeffizienten die gewählten experimentellen Bedingungen, insbesondere die Reaktandenkonzentration in den Gasströmen, die Substrattemperatur und der Druckabfall über der Pore, die Abscheidegeschwindigkeit bestimmen [51, 52].

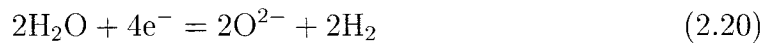
Der CVD-Prozeß spielt eine wichtige Rolle für die Morphologie der entstehenden Schicht, da hier die Eindringtiefe des Metalloxids in die Poren des Substrates festgelegt wird. Studien von Isenberg (Westinghouse) und von Dietrich und Schafer (Dornier) zeigen, daß die Eindringtiefe des Elektrolyten in das Substrat 2 – 3 Porendurchmesser nicht überschreitet [50, 53]. Carolan und Michaels beschichteten poröse Substrate aus Aluminiumoxid mit YSZ, wobei die Porendurchmesser $1 \mu\text{m}$ bzw. $30 \mu\text{m}$ betrugen mit einer jeweiligen Porosität von 50 bzw. 40 %. Zusätzlich variierten sie bei beiden Substraten das Wasser/Metallchlorid Konzentrationsverhältnis in gleicher Weise. Bei allen abgeschiedenen Schichten erhielten sie Eindringtiefen von weniger als 2 Porendurchmessern. Während der Beschichtung durchgeführte Permeabilitätsmessungen ergaben, daß die Dauer, bis eine gasdichte Schicht entstanden ist, unabhängig von dem Wasser-Metallchlorid-Verhältnis ist. Sie erklärten ihre Ergebnisse mit einem Modell, in dem die Reaktionen 2.17 und 2.18 als von nullter Ordnung in Wasser und erster Ordnung in ZrCl_4 bzw. YCl_3 angenommen werden. Somit tritt die ZrO_2 -Bildung immer an der Metallchloridseite des Substrates auf, da hier die ZrCl_4 -Konzentration am höchsten ist [54]. Analog gilt dies für die Y_2O_3 -Bildung. Die Porosität des Substrates ist somit ein kritischer Parameter für die Eindringtiefe des Elektrolyten in das Substrat und damit auch für die Schichtdicke.

Der EVD-Prozeß

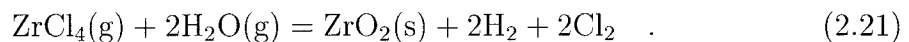
Nach dem Schließen der Poren geht der CVD-Prozeß in einen EVD-Prozeß über. Durch den Wagner-Oxidationsprozeß wird auf der Metallchloridseite ein weiteres Aufwachsen des Metalloxids ermöglicht. Hierzu ist sowohl eine ionische als auch eine (geringe) elektronische Leitfähigkeit des YSZ erforderlich, was unter den stark reduzierenden Bedingungen des Prozesses auch gegeben ist. Die Sauerstoffionen wandern von der Seite des Wasserdampfes durch die bereits abgeschiedene Schicht, wobei der Ladungstransport durch einen ausgleichenden Elektronenstrom begrenzt wird. Dabei finden folgende Reaktionen statt:



auf der Seite des Metallchlorids und



auf der Seite, wo Wasserdampf zugeführt wird. Dies ergibt die Bruttoreaktionsgleichung:



Die freie Enthalpie der Gleichung 2.21 ist positiv (228,4 bis 215,1 kJ/mol bei 1000 K bis 1487 K), dennoch kann bei sehr hoher Austauschgeschwindigkeit und ständiger Abfuhr der Reaktionsprodukte der EVD-Prozeß ablaufen. Wird Sauerstoff anstelle von Wasser als Reaktand gewählt, so wird die freie Enthalpie wieder negativ [51]. Die treibende Kraft für den EVD-Prozeß ist der Gradient der chemischen Aktivität von Sauerstoff über die gewachsene Schicht. Die Kinetik der Reaktionen 2.19, 2.20 und 2.21 umfaßt vier Einzelschritte:

- Wasser- bzw. Sauerstoffdiffusion durch die Substratporen,
- Ladungsdurchtrittsreaktion an der Phasengrenze zwischen EVD-Film und Wasserdampf,
- Elektrochemischer Sauerstoffionentransport und Elektronentransport im EVD-Film,
- Ladungsdurchtrittsreaktion (Bildung des Oxids) an der Phasengrenze zwischen EVD-Film und Metallchloriddampf.

Ist der elektrochemische Transport durch den EVD-Film für den Prozeß geschwindigkeitsbestimmend, so steigt die Dicke x des Films parabolisch mit der Zeit an ($x = f(t^{1/2})$); ist einer der übrigen drei Schritte geschwindigkeitsbestimmend, so nimmt die Schichtdicke linear mit der Zeit zu. Beschichtungsversuche mit YSZ von Pal und Singhal (Westinghouse) ergaben ein parabolisches Wachstum der Schichtdicke mit der Zeit. Bei Betrachtung der Wagner-Oxidationstheorie stellten sie fest, daß der Elektronentransport durch die YSZ-Schicht die Wachstumsgeschwindigkeit bestimmt. Zusätzlich stellten sie ein Modell auf, das die elektronische Leitfähigkeit des Elektrolyten und die spezifische parabolische Ratenkonstante abschätzen läßt [55]. Auch Carolan und Michaels stellten bei Beschichtungen eines porösen Aluminiumoxidsubstrates mit YSZ fest, daß die Schichtdicke einem parabolischen Zeitgesetz folgt, und somit der Ladungstransport über die Elektronen in der abgeschiedenen Schicht geschwindigkeitsbestimmend ist. Dabei benutzten sie ein 3 mm dickes Aluminiumoxidsubstrat mit einem mittleren Porendurchmesser von $30\text{ }\mu\text{m}$, das mit einer $100\text{ }\mu\text{m}$ dicken Funktionsschicht mit mittlerem Porendurchmesser von $2\text{ }\mu\text{m}$ beschichtet war. Weiterhin stellten sie fest, daß mit wachsender ZrCl_4 -Konzentration auch die Wachstumsrate steigt. Dies erklären sie mit der stark reduzierenden Wirkung der Chloride. Durch eine Erhöhung der Chloridkonzentration sinkt das chemische Potential der Sauerstoffionen auf der Chloridseite und gleichzeitig steigt die elektronische Leitfähigkeit in der Oxidschicht [41].

Der EVD-Mechanismus basiert auf der Sauerstoffionendiffusion durch den Metalloxidfilm, daher sollten die entstehenden Schichten gleichmäßig dick werden: An dünnen Stellen der Schicht erreichen die Ionen schneller die Oberfläche und die Schicht wächst dort nach. Allerdings stellten Carolan und Michaels bei YSZ-Schichten, die unterhalb von $1075\text{ }^\circ\text{C}$ abgeschieden wurden, eine stark facettierte Oberfläche fest [56]. Schichten mit einer Abscheidetemperatur von $1100\text{ }^\circ\text{C}$ dagegen wiesen eine glatte Oberfläche auf. Mittels Röntgenbeugung zeigte sich, daß bei Temperaturen unterhalb von $1075\text{ }^\circ\text{C}$ die (110) Ebenen der Kristalle vorzugsweise parallel zur Substratoberfläche liegen. Das zeigt, daß die Kristalle bevorzugt in $\langle 110 \rangle$ Richtung wachsen, so daß die Kristallebenen mit niedrigeren Oberflächenenergien an der Oberfläche liegen. Nach Carolan und Michaels geschieht diese Minimierung der Oberflächenenergie durch Oberflächendiffusion der Kationen und Anionen des Films. Somit konkurrieren hier der Sauerstoff- bzw. Ladungstransport durch das

Schichtvolumen, der eine glatte Oberfläche erzeugt, und die Oberflächendiffusion, die eine Facettierung der Oberfläche hervorruft. Bei höheren Temperaturen werden die Kationen und Anionen so stark thermisch aktiviert, daß sie sich nicht mehr an den bevorzugten Kristallebenen anlagern und keine Vorzugsrichtung mehr erkennbar ist. Hierdurch entsteht eine empfindliche Abhängigkeit der Oberflächenstruktur von der Abscheidetemperatur.

Nach dem Auftragen der Schicht ist keine weitere Verdichtung durch Sinterung nötig, so daß keine Volumenverringerung mehr folgt, die zu auftretenden Spannungen führt. Da die Leitfähigkeit der YSZ-Schicht sehr von ihrem Yttriumanteil abhängt und dann am größten ist, wenn das Zirkoniumoxid vollständig kubisch stabilisiert ist, ist es sinnvoll, den Yttriumgehalt in der Zusammensetzung möglichst genau zu kontrollieren. Hier hat sich bei Carolan und Michaels herausgestellt, daß das Yttrium/Zirkonium-Verhältnis im abgeschiedenen Feststoff gleich dem in der Gasphase ist [56]. Dieses kann über die Sublimationstemperaturen der Chloride eingestellt werden.

Kapitel 3

Experimentelle Methoden

3.1 Herstellung der Proben

3.1.1 Herstellung der Anode

Das Anodensubstrat wurde, wie unter 2.3.1 beschrieben, über das Coat-Mix-Verfahren und das anschließende Warmpressen hergestellt. Die Anodenfunktionsschicht wurde mittels Vakuum-Schlickerguß aufgebracht und vorverdichtet.

Für das Aufbringen einer dünnen gasdichten Schicht auf einen porösen Körper ist dessen Oberflächenstruktur sehr wichtig. Da die Elektrolytschicht dünner als $10\text{ }\mu\text{m}$ werden sollte, darf die Porengröße auf der Oberfläche der Anode nicht in dieser Größenordnung liegen. Zur Modifikation der Mikrostruktur der Anodenfunktionsschicht und deren Oberfläche wurden die Anoden bei Temperaturen von $1300\text{ }^{\circ}\text{C}$, $1320\text{ }^{\circ}\text{C}$, $1340\text{ }^{\circ}\text{C}$, $1360\text{ }^{\circ}\text{C}$, $1380\text{ }^{\circ}\text{C}$ und $1400\text{ }^{\circ}\text{C}$ jeweils für 4 Stunden gesintert. Die Aufheiz- und Abkühlrate betrug jeweils 3° pro Minute. Es wurden Kammeröfen der Firma Heraeus benutzt, die Temperaturregelung erfolgte über Eurotherm-Regler. Zusätzlich zu den Thermoelementen des Ofens befand sich noch ein Thermoelement direkt an der Probe. Die gemessene Temperatur wurde auf einem XY-Schreiber registriert.

3.1.2 Abscheiden des Elektrolyten

Zur Abscheidung der YSZ-Elektrolytschicht auf die Funktionsschicht des Anodensubstrates wurden in dieser Arbeit die reaktive Kathodenzerstäubung und die elektrochemische Gasphasenabscheidung herangezogen. Die so entstandenen Schichten

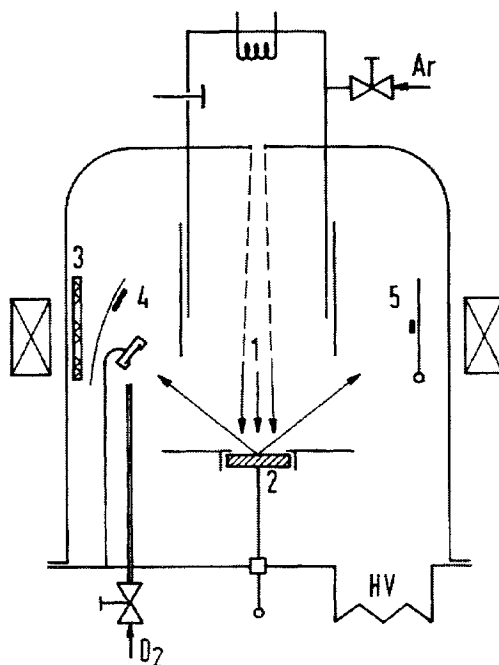


Abbildung 3.1: Schema der Sputteranlage [58], für Erläuterungen siehe Text.

wurden mit Elektrolytschichten, die mittels Vakuum-Schlickerguß auf die Anode aufgebracht wurden, verglichen. Für die elektrochemischen Zelltests wurde auf den Elektrolyten noch eine Kathode wie in Kapitel 2.4 beschrieben aufgebracht.

3.1.2.1 Reaktive Kathodenzerstäubung

Bei der in dieser Arbeit benutzten PVD-Sputteranlage handelt es sich um ein kommerzielles System (Sputron) der Firma Balzer. Die Beschichtungen wurden in Zusammenarbeit mit dem Department of Thin Films and Surfaces des Jožef Stefan Instituts in Ljubljana, Slowenien hergestellt (siehe auch [57]). Eine schematische Darstellung dieser Anlage ist in Abbildung 3.1 dargestellt.

Im Zentrum des Rezipienten befindet sich ein metallisches ZrY Target (2) mit einem Zirkonium/Yttrium-Verhältnis von 80:20 at%. Die aus der Glühkathode austretenden Elektronen werden in einem elektrischen Potential von 50 V beschleunigt und zünden in der Argonatmosphäre des Rezipienten ein Plasma (1), welches durch ein induziertes Magnetfeld auf den Mittelpunkt des Targets fokussiert wird. Ein rotie-

rendes Magnetfeld außerhalb des Rezipienten lenkt den Plasmastrahl ab, so daß dieser wie bei dem Prinzip einer Bildröhre im Laufe der Beschichtung die gesamte Targetoberfläche überstreicht. Aufgrund eines zusätzlichen Targetpotentials von 1,7 kV werden die Plasmaionen zum Target beschleunigt und lösen dort auf der Oberfläche durch Stoßprozesse Targetteilchen aus dem Kristallverbund heraus. Diese kondensieren dann auf der Substratoberfläche (4). Das Substrat kann mit einer 6 kW Heizlampe (3) aufgeheizt werden, der Abstand zwischen Target und Substrat beträgt 200 mm. Bei den durchgeführten Beschichtungen betrug der Untergrunddruck in der Vakuumkammer $1 \cdot 10^{-6}$ mbar, der Argonpartialdruck $2,0 \cdot 10^{-3}$ mbar und der Sauerstoffpartialdruck $2,4 \cdot 10^{-4}$ mbar. Es wurde mit einer Leistung von 60 W/cm^2 abgeschieden, wobei eine Abscheiderate von $1,5 \mu\text{/h}$ erreicht wurde. Es konnten Substrate der Größe $50 \times 50 \text{ mm}^2$, $25 \times 25 \text{ mm}^2$ oder $55 \times 60 \text{ mm}^2$ beschichtet werden. Die Substrattemperatur betrug 700°C . In dieser Weise wurde ein sauerstoffunterstöchiometrischer YSZ-Film auf das Substrat aufgebracht, der in einem weiteren Sinterschritt oder beim Sintern der anschließend aufgetragenen Kathode oxidiert wurde. Bei jeder Beschichtung wurde zusätzlich ein $10 \times 10 \text{ mm}^2$ großes Aluminiumoxidplättchen mitbeschichtet, um bei der Schichtdickenbestimmung eine Vergleichsmessung der abgeschiedenen Schicht auf einem glatten und dichten Substrat durchzuführen.

Die beim Sputtern verwendeten Parameter ergaben sich aus Beschichtungsversuchen mit YSZ, die an der gleichen Sputteranlage durchgeführt wurden [49]. Bei diesen Untersuchungen wurde YSZ bei verschiedenen Substrattemperaturen und unterschiedlichen Sauerstoffpartialdrücken auf ein bei 1400°C gesintertes Anodensubstrat abgeschieden. Die hier verwendete Substrattemperatur von 700°C und der Sauerstoffpartialdruck von $2,4 \cdot 10^{-4}$ mbar ergaben sich aus guten Leckraten bei einer gleichzeitigen Minimierung der tetragonalen Phase in der abgeschiedenen Schicht [49] (siehe Kapitel 2.5.1.1).

3.1.2.2 Elektrochemische Gasphasenabscheidung

Eine schematische Darstellung der Beschichtungsanlage ist in Abbildung 3.2 zu sehen. Diese Anlage ist für die Abscheidung von YSZ aus ZrCl_4 und YCl_3 konzipiert. Die linke Seite der Abbildung zeigt das Wasserzuführungssystem. Die Luft strömt durch einen Massendurchflußregler (MFC) in ein auf 60°C erwärmtes Wasserbad

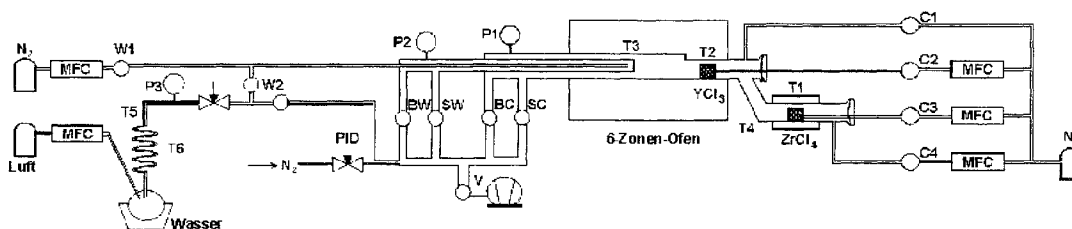


Abbildung 3.2: Schema der EVD-Anlage [59], für Erläuterungen siehe Text.

und weiter durch einen auf 40 °C gehaltenen Kondensator (T6). Um eine Kondensation des Wasserdampfes zu verhindern, werden die weiterführenden Rohre erwärmt (T5). Der Druck P3 muß konstant gehalten werden, damit das Wasser/Luft-Verhältnis eingestellt werden kann. Aus diesem Grund wird das Gasgemisch durch ein sehr fein justierbares Ventil geleitet. Das Gasgemisch hinter dem Ventil befindet sich auf Reaktordruck, der normalerweise 5 mbar beträgt. Bei diesem Druck wird das Wasser nicht kondensieren und eine weitere Erwärmung der Rohre ist nicht mehr nötig. Ein Drei-Wege-Ventil (W2) ist so einstellbar, daß das Gas entweder zur Vakuumpumpe strömen kann, oder gemischt mit einem Stickstofffluß, der aus Ventil W1 kommt, in die Wasserkammer des Reaktors strömt. Der Druck in der Wasserkammer des Reaktors kann an P2 abgelesen werden, abgepumpt wird durch die Vakuumventile SW für langsames Abpumpen (small water) und BW für schnelles Abpumpen (big water). Entsprechend wird die Chloridkammer des Reaktors durch SC (small chloride) und BC (big chloride) abgepumpt, der Druck kann an P1 abgelesen werden. Der Reaktor selbst befindet sich in einem 6-Zonen-Ofen. In dem Reaktor ist das zu beschichtende Substrat und das YCl_3 -Sublimationsbett. Das Substrat trennt die Gasräume der Reaktionsgase (Wasser- und Chloridkammer) voneinander. Die Temperatur am Substrat kann durch das Thermoelement T3 gemessen werden, die Temperatur am YCl_3 -Sublimationsbett durch das Thermoelement T2. Das Sublimationsbett des ZrCl_4 befindet sich in einem kleineren Ofen, da die Sublimationstemperatur von ZrCl_4 wesentlich geringer als die des YCl_3 ist und die einzelnen Zonen im 6-Zonen-Ofen einen zu großen Einfluß aufeinander haben. Um eine Kondensation des ZrCl_4 zu vermeiden, wird die Heizwicklung T4 immer auf höherer Temperatur gehalten als die Temperatur im Sublimationsofen T1. Das Gasverteilungssystem ist auf der rechten Seite der Abbildung zu sehen. Ventil C1 ermöglicht das schnelle Fluten

Tabelle 3.1: Für die EVD-Beschichtung benutzte Parameter.

Temperaturen / °C					
T1: 160	T2: 616	T3: 1004	T4: 200	T5: 65	T6: 40
Drücke / mbar					
P1: 5		P2: 5		P3: 250	
Gasdurchflüsse / ml/min					
C2: 3		C3: 6		W2: 7	

des Reaktors mit Stickstoff. Ventil C2 und der dazugehörige Massendurchflußregler leiten Stickstoff zum YCl_3 -Sublimationsbett und Ventil C3 entsprechend zum ZrCl_4 -Sublimationsbett. C4 leitet einen zusätzlichen Stickstoffstrom über die Sublimationsbetten um Kondensation der Chloride an den Quarzflanschen zu verhindern. Da die Chloride hygroskopisch sind und während des Füllens der Sublimationsbetten für kurze Zeit an Luft gelangen, ist es notwendig, die Chloride zu trocknen. Um die Bildung von Oxychloriden zu vermeiden, muß dies in HCl-Atmosphäre geschehen. Das HCl wird aus einer Gasflasche direkt zu den Sublimationsbetten geleitet. Nach der Trocknung der Chloride wird die HCl-Atmosphäre wieder abgepumpt. Die für die Beschichtung benutzten Parameter sind in Tabelle 3.1 aufgelistet.

3.2 Charakterisierung

3.2.1 Porositätsmessungen der Anode

Die Porosität der bei verschiedenen Temperaturen gesinterten Anodensubstrate wurde über Auswiegen, quantitative Gefügeanalyse und Hg-Porosimetrie bestimmt. Über die quantitative Gefügeanalyse und die Hg-Porosimetrie ergeben sich Maße für die Porengröße des untersuchten Substrates, wobei die quantitative Gefügeanalyse im Gegensatz zur Hg-Porosimetrie gezielt Aussagen über die Anodenfunktionschicht erlaubt.

3.2.1.1 Die quantitative Gefügeanalyse

Mit der quantitativen Gefügeanalyse oder Bildanalyse ist es möglich, aus Bildern quantitative Daten zu erhalten [60]. Diese Daten werden aus einem vorher zu de-

finierenden Satz von Meßparametern gewonnen. Die Meßparameter sind in zwei Kategorien eingeteilt:

1. feldspezifische Meßparameter, mit denen aus einem Bild nur ein Satz von Meßwerten gewonnen werden kann (z.B. der Anteil einer Phase in dem Bild) und
2. objektspezifische Parameter, mit denen zu jedem Objekt ein Satz von Meßwerten gewonnen werden kann (z.B. Durchmesser von Objekten) [61].

Bei der Bildanalyse geht man folgendermaßen vor: Zunächst muß das Bild digitalisiert werden, d.h. in einer Matrix aus Pixeln dargestellt werden. Die Pixel erhalten Zahlen im Bereich von 0 bis 255, wobei 0 für schwarz und 255 für weiß steht. In dieser Arbeit wurden für die Bildgewinnung Querschliffe benutzt, deren Bilder entweder über ein Mikroskop der Firma Zeiss (Axiomat) und über eine hochauflösende Kamera (Siemens K300) oder über die in Kapitel 3.2.2 beschriebenen Rasterelektronenmikroskope und deren Bildverarbeitungsprogramme aufgenommen und digitalisiert wurden. Um mit der Bildanalyse möglichst genaue Meßwerte zu erhalten, müssen die Grauwerte der verschiedenen Phasen gut gegeneinander abgestuft sein. Zur Verbesserung dieser Abstufung stehen eine Reihe von Bildverarbeitungsfunktionen zur Verfügung.

Nach der Digitalisierung des Bildes folgt die Segmentierung: Auf der Basis der Grauwerte werden Phasen detektiert und voneinander getrennt. Man definiert die Grauwerte der Phase, die ausgewertet werden soll, und erhält daraus ein Binärbild, welches nur noch die zwei Grauwerte 0 und 255 enthält. Anhand dieses Binärbildes können nun feldspezifische und objektspezifische Parameter ausgemessen werden. Phasenanteile und -verteilungen in dem zu untersuchenden Gefüge können bestimmt werden. Eine genaue Beschreibung dieser Meßmethode findet man in [19] und [60]. Es wurde ein Bildanalysesystem der Firma Kontron Electronics GmbH (KS 400) verwendet.

Mit Hilfe der Bildanalyse wurden in dieser Arbeit Porosität und Porengröße des Anodensubstrates und der Anodenfunktionsschicht gemessen. Für die Bestimmung der Porengröße wurde jedes als Pore detektierte Objekt von horizontalen und vertikalen Schnittsehnern (FeretX und FeretY) durchzogen, deren Länge bestimmt wurde. Die so bestimmte mittlere Porengröße wurde mit einem Korrekturfaktor multipliziert, da die Poren meistens nicht im maximalen Durchmesser angeschnitten sind.

Dieser Korrekturfaktor wurde der Literatur entnommen und beträgt 1,5 für kugelförmige bzw. 1,2 für langgestreckte Partikel [62]. Zusätzlich muß beachtet werden, daß bei den aus dem Lichtmikroskop erhaltenen Bildern nur Partikel mit einer minimalen Größe von $0,35 \mu\text{m}$ gemessen werden können, da die optische Auflösung 250 nm beträgt. Die Bilder zur Charakterisierung des Anodensubstrates wurden mit dem Lichtmikroskop aufgenommen, die Bilder der Anodenfunktionsschicht mit einem Rasterelektronenmikroskop.

3.2.1.2 Die Quecksilberporosimetrie

Die Quecksilberporosimetrie ist ein häufig verwendetes Meßverfahren zur Bestimmung der offenen Porosität und der Porengrößenverteilung. Bei dieser Methode wird die Porosität der Probe im Radienbereich von $0,002 \mu\text{m}$ bis $100 \mu\text{m}$ über die druckabhängige Quecksilberintrusion erfaßt. Durch eine stufenweise Druckerhöhung und der damit verbundenen Quecksilberaufnahme der Probe kann die Porenradienverteilung ermittelt werden. Der Berechnung der Porenradien liegen Modelle zugrunde, in denen die Poren als zylindrisch mit dem Radius r vorausgesetzt werden. Über die Washburn-Gleichung

$$P = \frac{2 \cdot \gamma_{\text{Hg}} \cdot \cos \theta}{r} \quad (3.1)$$

kann zu jedem Porenradius r ein Druck P angegeben werden, der aufgebracht werden muß, um das Quecksilber in die Pore zu pressen [63]. Hierbei ist γ_{Hg} die Oberflächenspannung von Hg und θ der Kontaktwinkel des benetzenden Hg-Tropfens zur Probenoberfläche. Die Werte für die Oberflächenspannung ($\gamma_{\text{Hg}} = 480 \text{ mN/m}$) und für den Kontaktwinkel ($\theta = 141,3^\circ$) wurden der Literatur entnommen [64, 65]. Mit dieser Methode können jedoch keine Aussagen zur realen Porenform gemacht werden. Gemessen wird der Eintrittsradius der Pore. Im Fall von großen Poren mit kleinen Eintrittsradien weist die Porengrößenverteilung einen zu hohen Anteil an kleinen Poren auf. Zusätzlich kann natürlich nur die offene Porosität ermittelt werden. Daher ist es sinnvoll, die hier gewonnene Porengrößenverteilung mit Ergebnissen anderer Verfahren (z.B. der Bildanalyse) zu vergleichen.

Mit dem Verfahren der Quecksilberporosimetrie wurden die offene Porosität und die Porengrößenverteilung der Anodensubstrate bestimmt. Es wurde ein Porosimeter der Firma Fisons Instruments, Typ Pascal 140/440, benutzt. Dieses Gerät erreicht einen Maximaldruck von 4000 bar , womit Poren bis zu einem Radius von $1,9 \text{ nm}$

mit Quecksilber gefüllt werden können, was einem Durchmesser von 12 Hg-Atomen entspricht.

3.2.2 Charakterisierung der Kristall- und Mikrostruktur

Die Mikrostruktur der Anodensubstrate und der YSZ-Elektrolytschichten wurde mit den Rasterelektronenmikroskopen JSM T300 der Firma JEOL mit einem energiedispersiven Elektronenstrahl-Mikroanalyse-System (EDX-System) KEVEX8005 und LEO 1530 der Firma LEO mit EDX-System ISIS 300 charakterisiert. Um die genaue Dotierung des YSZ zu bestimmen, wurden wellenlängendispersive röntgenspektrometrische Analysen (WDX) an einem Rasterelektronenmikroskop LEO 440 der Firma LEO mit WDX-Kristallspektrometer Microspec 400 vorgenommen.

Die kristallinen Eigenschaften der Elektrolytschicht wurden mit einem Röntgendiffraktometer D500/2 der Firma Siemens bestimmt. Als Röntgenstrahlung wurde $\text{Cu K}\alpha$ verwendet.

3.2.3 Schichtdicken und Leckraten

Nach der YSZ-Beschichtung auf Anodensubstrate und Aluminiumoxidplättchen wurde die Schichtdicke mit einem Profilometer (Taylor Hobson, Talysurf 2) gemessen. Jeweils nach der Beschichtung der Anodensubstrate mit YSZ, nach der Sinterung der Elektrolytschicht und nach der Reduktion des Anodensubstrates — d.h. nach der elektrochemischen Charakterisierung — wurden die Leckraten der Proben mit einem Heliumleckfinder der Firma Balzer (QualyTest HLT 265) und einer eigens dafür konstruierten Einspannvorrichtung bestimmt. Die angegebenen Leckraten sind auf eine Druckdifferenz von 100 mbar und eine Fläche von 1 cm^2 bezogen. Die gemessene Fläche war kreisförmig mit einem Durchmesser von 7 mm bei den Anodensubstraten mit Elektrolytschicht ohne Kathode bzw. 12 mm bei den Brennstoffzellen.

3.2.4 Elektrische und elektrochemische Charakterisierung

3.2.4.1 Vierpunkt-Gleichstrommessungen

Zur Bestimmung der elektrischen Leitfähigkeit der Anoden wurde die Vierpunkt-Gleichstrommessung angewandt. Bei dieser Messung fließt der Widerstand der Kontaktierungsdrähte und -paste nicht mit in die Messung ein, da die Stromzufuhr vom

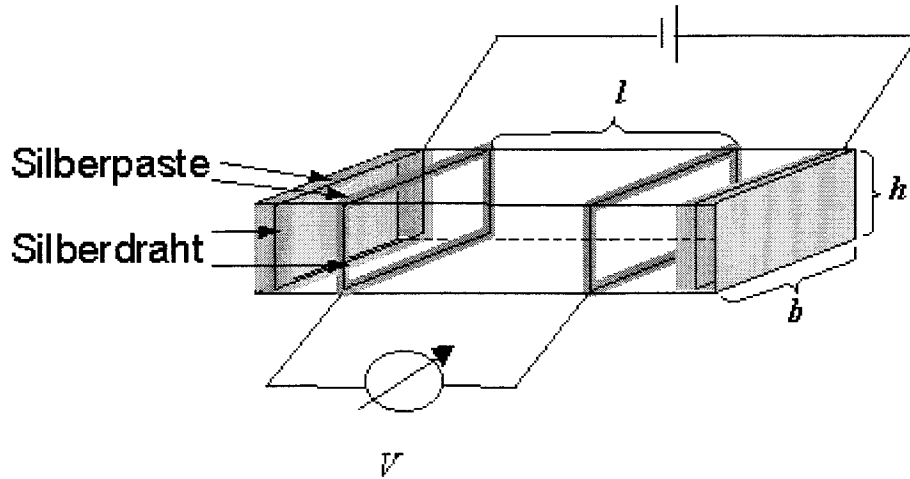


Abbildung 3.3: Kontaktierung der Anoden zur Messung der Leitfähigkeit.

Spannungsabgriff getrennt ist. Gemessen wurde an ca. 20 mm langen Anodenstäbchen, die mit Silberdraht und -paste wie in Abbildung 3.3 kontaktiert wurden. Als Stromquelle diente das Gerät Keithley 224. Mit einem Multimeter der Firma Keithley (Multimeter 2000) wurden die Spannungen erfasst und für die Steuerung der Temperatur wurde ein Eurotherm-Regler benutzt. Die Bereitstellung des Stroms, die Erfassung der Spannungswerte und die Temperaturregelung erfolgten rechnergesteuert.

Vor den Leitfähigkeitsmessungen wurden die Anodensubstrate bei 900 °C für 2 Stunden in Ar/4%H₂-Atmosphäre reduziert. Die Leitfähigkeitsmessungen erfolgten in reduzierender Atmosphäre (Ar/4%H₂) bei jeweils konstanten Temperaturen im Bereich von 25 °C bis 900°C. Die Temperatur wurde in 100° Schritten variiert. Die Spannungen wurden jeweils bei ± 1 , ± 10 , ± 50 und ± 100 mA bestimmt. Die Änderung der Stromrichtung diente zur Ermittlung von evtl. auftretenden Polarisationswiderständen. Die spezifische Leitfähigkeit berechnet sich aus der ermittelten Spannung über:

$$\sigma = \frac{1}{\rho} = \frac{l}{RA} = \frac{I}{U} \frac{l}{bh} \quad (3.2)$$

Hierbei ist ρ der spezifische Widerstand der Probe, R der absolute Widerstand der Probe, A die stromdurchflossene Fläche, I der Strom und U die Spannung. Für l, b

und h siehe Abbildung 3.3.

Bei dieser Messung kann nicht zwischen ionischer, elektronischer und Löcherleitung unterschieden werden. Bei den Ni/YSZ-Cermets überwiegt allerdings die elektronische Leitung, so daß die Messung diese Größe wiedergibt.

3.2.4.2 Leitfähigkeitsmessungen an den Elektrolytschichten

Die Leitfähigkeit der YSZ-Elektrolytschichten wurde mit der Methode der Impedanzspektroskopie ermittelt. Dies ist eine elektrochemische Charakterisierungsmethode zur Untersuchung von Grenzflächen- und Volumeneigenschaften.

Bei der Impedanzspektroskopie wird die Impedanz der Probe als Funktion der Frequenz bestimmt. Dafür wird eine von einem Frequenzganganalysator generierte Wechselspannung definierter Frequenz und Amplitude auf die Probe gegeben. Der resultierende Strom wird gemessen und die Phasenverschiebung $\varphi(\omega)$ zwischen Spannung und Strom sowie der Widerstand $Z_0(\omega)$ der Probe berechnet. Damit ist der komplexe Widerstand vollständig über

$$Z(\omega) = \frac{U(\omega)}{I(\omega)} = Z_0 e^{i\varphi} = Z_0 \cdot \cos \varphi + i \cdot Z_0 \cdot \sin \varphi \quad (3.3)$$

bestimmt. Es sind zwei verschiedene graphische Auftragungen der Impedanz als Funktion der Frequenz gebräuchlich. In einem Bode-Diagramm werden der Betrag der Impedanz und der Phasenwinkel gegen den Logarithmus der Frequenz aufgetragen. Eine andere Darstellung ist das Nyquist-Diagramm, in dem der Imaginärteil gegen den Realteil der Impedanz aufgetragen ist.

Die verschiedenen Frequenzen regen unterschiedliche Prozesse bzw. chemische Reaktionen in der Brennstoffzelle an. Anschließend kann durch geeignete Analyse versucht werden, die unterschiedlichen Prozesse mit den verschiedenen Bereichen des Spektrums zu identifizieren. Dazu werden den erhaltenen Spektren Äquivalentschaltkreise zugeordnet, deren Spektren mit den gemessenen möglichst genau übereinstimmen. Durch Zuordnung der einzelnen Elemente der Spektren bzw. des Äquivalentschaltkreises zu den elektrochemischen Vorgängen können Leitfähigkeiten und Kapazitäten der Proben bestimmt werden. Aus der Temperaturabhängigkeit der Leitfähigkeit können die Aktivierungsenergien der Prozesse berechnet werden.

Die Methode der Impedanzspektroskopie wurde 1969 erstmals von Bauerle an festen Elektrolyten getestet [32]. Abbildung 3.4a zeigt einen idealisierten Nyquist-Plot des

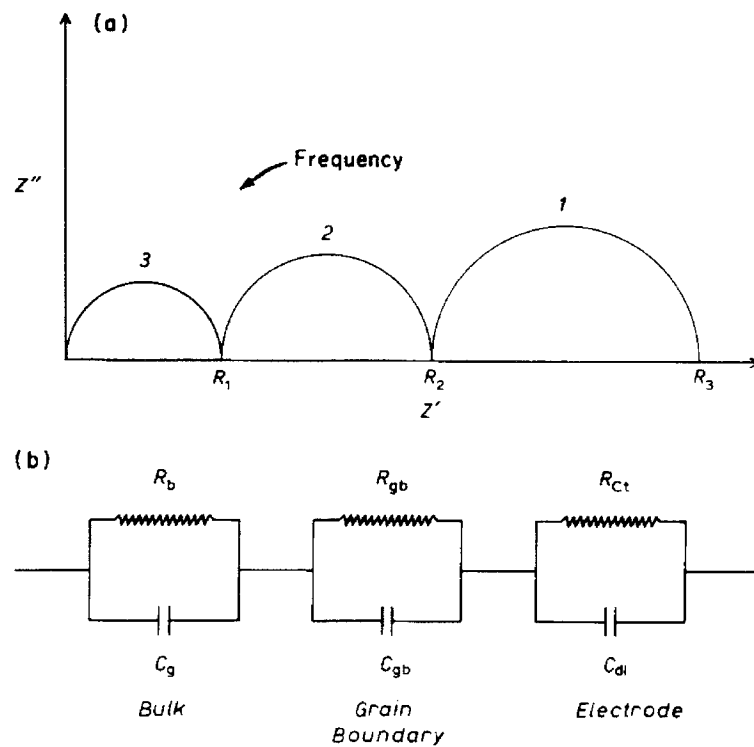


Abbildung 3.4: a) Idealisiertes Impedanzspektrum eines keramischen Sauerstoffionenleiters mit elektronisch leitenden Elektroden in der Nyquist-Darstellung. b) Äquivalentschaltkreis für das in a) dargestellte Spektrum [31]. Bei realen Messungen auftretende Induktivitäten sind hier nicht dargestellt.

Spektrums einer Oxidkeramik [31]. Das Spektrum besteht aus 3 Halbkreisen, deren Mittelpunkt etwas unter die Achse des Realteils verschoben sein kann. Die Frequenz nimmt von rechts nach links zu. Die Anzahl der sichtbaren Halbkreise hängt vom Frequenzbereich, von der gewählten Temperatur und von den Zeitkonstanten der ablaufenden Prozesse ab. In Abbildung 3.4b ist ein möglicher Äquivalentschaltkreis für dieses Spektrum zu sehen. Jedes RC-Glied generiert einen Halbkreis, mit einer gewissen Zeitkonstanten bzw. Relaxationszeit. Die zum Scheitelpunkt des Halbkreises m gehörende Frequenz ist durch

$$\omega_{max}^m = (R_m C_m)^{-1} \quad (3.4)$$

gegeben. Der hochfrequente Halbkreis 3 gibt das Verhalten der Körner in der untersuchten Keramik wieder, er verläuft durch den Ursprung. Dieses Verhalten wird charakterisiert durch einen Bulkwiderstand R_b und eine geometrische Kapazität C_g . Der zweite Halbkreis repräsentiert die Korngrenzen. Die elektrische Leitung der Korngrenzen kann parallel oder in Serie zu den Körnern verlaufen. Da aber normalerweise der Widerstand der Korngrenzen sehr viel größer als der Widerstand der Körner ist, braucht häufig nur der in Serie geschaltete Widerstand R_{gb} berücksichtigt werden. Dieser ist parallel zu einer Kapazität C_{gb} geschaltet. Der niederfrequente Halbkreis in der Abbildung 3.4 zeigt das Verhalten von elektronisch leitenden Elektroden an einem sauerstoffionenleitenden Elektrolyten. Es tritt eine Doppelschichtkapazität C_{dl} und ein Ladungstransferwiderstand R_{ct} auf. Die Werte der RC-Glieder bestimmen den Frequenzbereich des Halbkreises. Die Achsenabschnitte R_1 , R_2 und R_3 in Abbildung 3.4a können folgendermaßen mit den Widerständen des Äquivalentstromkreises verknüpft werden:

$$R_1 = R_b, \quad R_2 = R_b + R_{gb} \quad \text{und} \quad R_3 = R_2 + R_{ct} \quad (3.5)$$

Damit können Bulkwiderstand und Korngrenzenwiderstand separiert werden. Die Dielektrizitätskonstante des Materials kann mittels

$$C = \epsilon \epsilon_0 \frac{A}{l} \quad (3.6)$$

mit A = Probenfläche
und l = Probendicke

über die Kapazität des Bulkhalbkreises bestimmt werden.

Liegt der Mittelpunkt eines Halbkreises unterhalb der x-Achse, so benutzt man zur

Beschreibung dieses Verhaltens das sogenannte Constant Phase Element (CPE). Die Admittanz eines CPEs ist:

$$Y_{CPE} = Q \cdot (i\omega)^n \quad . \quad (3.7)$$

Bei $n = 0$ repräsentiert dies einen Ohmschen Widerstand, bei $n = 1$ eine reine Kapazität. Die durch das CPE generierte Phasenverschiebung zwischen Strom und Spannung ist konstant und $\leq 90^\circ$. Über

$$(RC)^n = RQ \quad (3.8)$$

sind Kapazität und CPE verknüpft [66]. Der Exponent n ist über

$$n = \frac{1}{d_F - 1} \quad (3.9)$$

mit der fraktalen Dimension d_F der Materialoberfläche verbunden. Somit sollte der zum Bulk gehörende Halbkreis $n = 1$ aufweisen.

Da bei den hohen Betriebstemperaturen der SOFCs der Widerstand einer dünnen YSZ-Schicht sehr klein wird und in die Größenordnung der Widerstände von Elektroden, stromzuführenden Elementen, Kontaktierung u.s.w. gelangt, wurde die Leitfähigkeit des YSZ im Temperaturbereich zwischen 250 °C und 600 °C untersucht. Bei diesen Temperaturen ist der Widerstand des YSZ groß gegenüber den anderen Widerständen. Somit geben die erhaltenen Werte den Widerstand der YSZ-Elektrolytschicht wieder und die Leitfähigkeiten der verschiedenen YSZ-Schichten können untereinander verglichen werden.

Die Meßzelle und die Kontaktierung der Probe ist in Abbildung 3.5 zu sehen. Es wurde eine 3-Elektrodenkontaktierung gewählt, so daß man an einer Probe die Leitfähigkeit des Anodensubstrates und die des Anodensubstrates mit Elektrolytschicht messen konnte. Die Proben wurden mit Silberpaste und Platindrähten kontaktiert und mittels Aluminiumoxidscheiben in der Meßzelle fixiert. Impedanzmessungen wurden jeweils in Argonatmosphäre und — nach der Reduktion des Nickeloxids — in 95% Ar/5% H₂ Atmosphäre durchgeführt. Reduziert wurde ebenfalls in 95% Ar/5% H₂, wobei die Ausbildung eines durchgängigen Nickelnetzwerkes und der Widerstand des Anodensubstrates über dessen elektronische Leitfähigkeit überprüft wurde. Es wurde ein Frequenzganganalysator HP 4284 A der Firma Hewlett Packard benutzt und ein Frequenzbereich von 20 Hz bis 1 MHz gewählt. Die Amplitude des Anregungssignals betrug 100 mV.

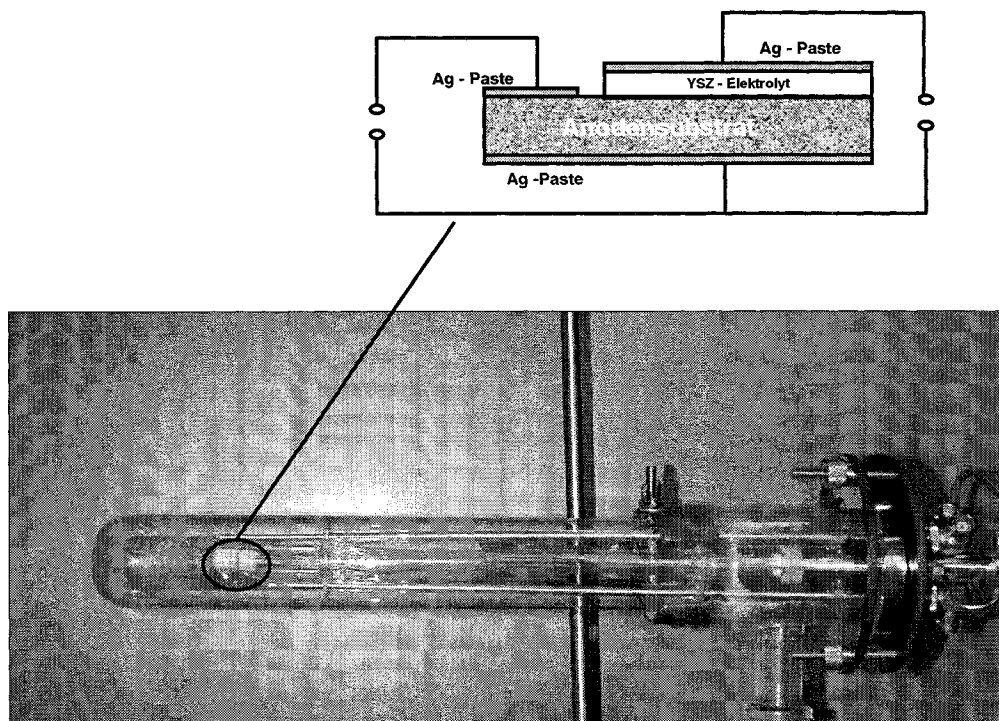


Abbildung 3.5: Meßzelle und Kontaktierung für Impedanzmessungen an den Elektrolytschichten.

3.2.4.3 Elektrochemische Zelltests

Um die Brennstoffzellen elektrochemisch zu testen wurden Strom–Spannungs–Kennlinien und Impedanzspektren aufgenommen. Über die Strom–Spannungs–Kennlinien kann die Zelleistung und der Zellwiderstand bestimmt werden.

Mit der Impedanzspektroskopie ist es möglich, einzelne Widerstände den elektrochemischen Vorgängen an den verschiedenen Grenzflächen eines Systems zuzuordnen. Bei der Brennstoffzelle hat man hier eine Möglichkeit verschiedene Elektrolyte (z.B. gesputterte oder mit Vakuumschlickerguß hergestellte), und unterschiedlich vorbehandelte Anodensubstrate direkt zu vergleichen.

Die zu untersuchenden Brennstoffzellen waren kreisförmig, wobei der Durchmesser der Anode und des Elektrolyten 20 mm betrug, der Durchmesser der Kathode 12 mm. Anode und Kathode wurden gemäß Abbildung 3.6 mit Pt–Netzen kontaktiert.

Die Meßapparatur für die Zelltests ist in Abbildung 3.7 zu sehen. Die Meßzelle mit der kontaktierten Brennstoffzelle befindet sich in einem Ofen. Dort strömt das Brenngas von oben auf die Anode, die Luft von unten auf die Kathode (siehe Abbildung 3.7). Die beiden Gasräume werden durch eine Golddichtung voneinander getrennt. Zur besseren Kontaktierung und Abdichtung drückt von oben ein Gewicht über das Pt–Netz auf die Anode.

Als Brenngas kann ein Gemisch von Wasserstoff und Argon benutzt werden, wobei das H_2/Ar -Verhältnis über Massendurchflußregler eingestellt werden kann. Dieses Gemisch wird in einem Wasserbad mit Wasserdampf übersättigt und durchläuft anschließend einen Kondensator, der über die Temperatur den gewünschten Sättigungsgrad einstellt. Das befeuchtete Brenngas wird über Gasleitungen zum Ofen und schließlich zur Anode geführt. Die Gasleitungen werden auf 120 °C erwärmt, um eine Kondensation des Wassers zu vermeiden.

Der Sauerstoffpartialdruck an der Kathodenseite kann ebenfalls mit Massendurchflußreglern über ein Luft/Argon–Gemisch reguliert werden.

Bei den hier beschriebenen Messungen wurde als Brenngas reiner Wasserstoff mit einem Wasserdampfanteil von 3 %, 15 %, 30 % oder 45 % verwendet. Der Sauerstoffpartialdruck auf der Kathodenseite betrug 0,21 oder 0,01 bar, was 100 % Luft bzw. 5 % Luft in Argon entspricht. Der Fluß der Gasgemische betrug sowohl auf der Anoden-, als auch auf der Kathodenseite 500 ml/min.

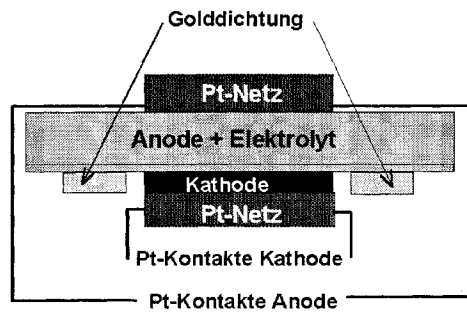


Abbildung 3.6: Brennstoffzelle mit Kontaktierung und Golddichtung zur elektrochemischen Charakterisierung.

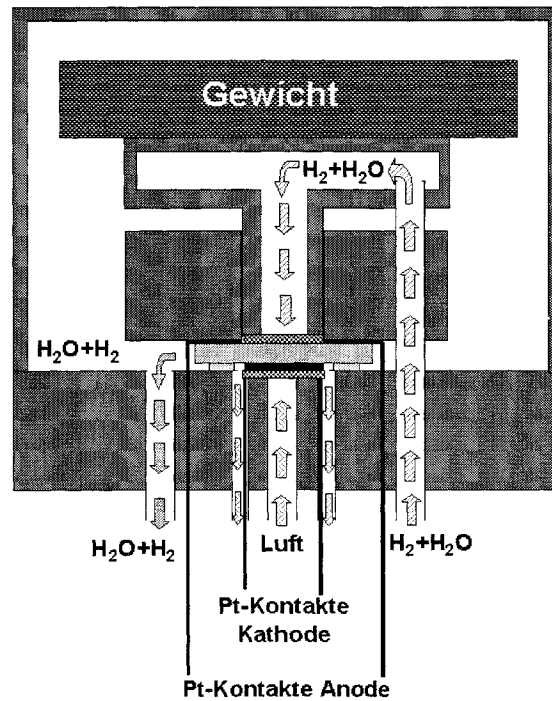


Abbildung 3.7: Al_2O_3 -Meßzelle für elektrochemische Zelltests.

Für die Einstellung der Frequenzen und die Bereitstellung des Stroms wurde ein Frequenzganganalysator IM6 der Firma Zahner benutzt. Es wurden Strom–Spannungs–Kennlinien und Impedanzspektren im Temperaturbereich von 600 °C bis 830 °C aufgenommen. Für die Impedanzmessungen wurde ein Frequenzbereich von 0,1 Hz bis 0,1 MHz gewählt, und die Anregungsamplitude betrug 10 mV. Die so erhaltenen Impedanzspektren wurden mit dem Programm EQUIVCRT [67] angefittet und ausgewertet.

Kapitel 4

Ergebnisse und Diskussion

4.1 Charakterisierung der Anode

Vorbereitend für die Beschichtung mit YSZ-Elektrolytschichten wurde die Mikrostruktur der Anodensubstrate und Anodenfunktionsschichten durch Sintern im Temperaturbereich zwischen 1300 °C und 1400 °C modifiziert. Es wurde die Mikrostruktur charakterisiert und die Leitfähigkeit der Anodensubstrate bestimmt.

4.1.1 Die Mikrostruktur der Anode

Die Änderung der Mikrostruktur kann in Abbildung 4.1 verfolgt werden. Bei einer Sintertemperatur von 1300 °C wies die Anode eine relativ feine Mikrostruktur und eine poröse Anodenfunktionsschicht auf. Mit steigender Sintertemperatur vergrößerte sich die Mikrostruktur in der Anode, so daß schließlich bei 1380 °C die Anodenfunktionsschicht schon annähernd dicht aussah. Bei 1400 °C waren kaum mehr Poren in der Anodenfunktionsschicht zu erkennen. Zum Vergleich sind in Abbildung 4.2 die nach dem Sintern reduzierten Anodensubstrate dargestellt. In diesen Bildern ist das Nickel weiß, das YSZ grau und die Poren sind schwarz. Es ist deutlich eine größere Porosität als bei den nicht reduzierten Proben zu erkennen. Auch die bei 1400 °C schon dicht gesinterte Anodenfunktionsschicht wies nach der Reduktion wieder Poren auf.

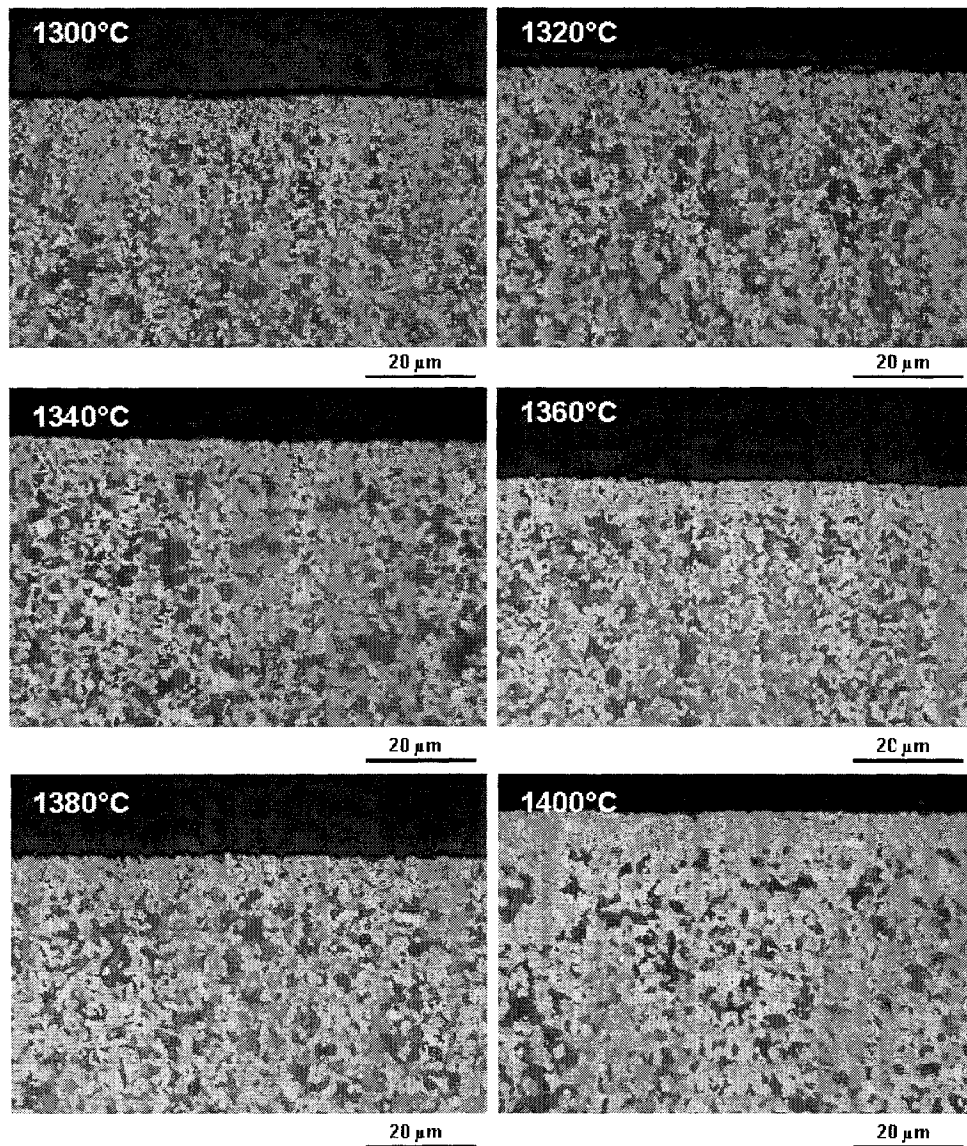


Abbildung 4.1: Schliffbilder der bei verschiedenen Temperaturen gesinterten Anoden. Die Sintertemperaturen sind in den Bildern angegeben.

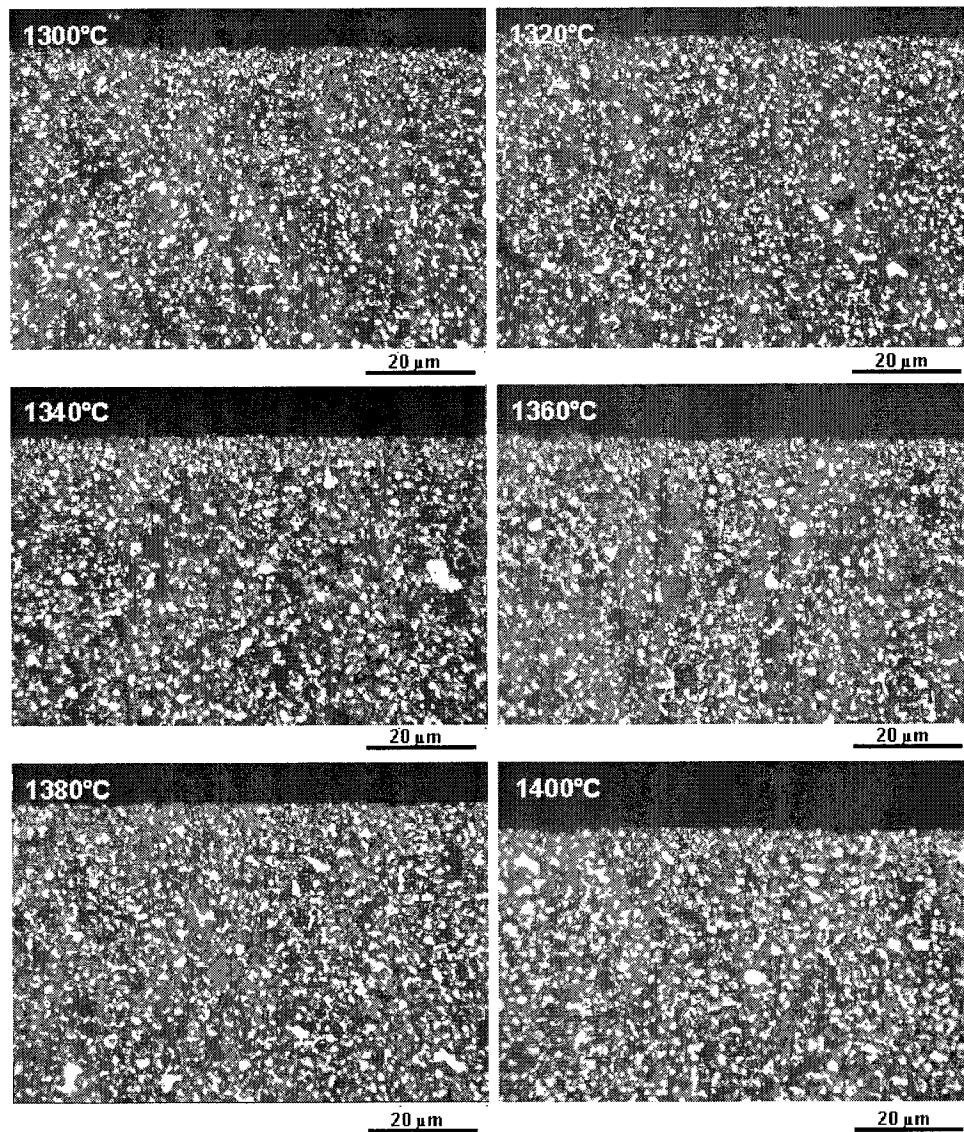


Abbildung 4.2: Schliffbilder der bei verschiedenen Temperaturen gesinterten und anschließend für 2 Stunden bei 900 °C in Ar/4% H_2 -Atmosphäre reduzierten Anoden. Die Sintertemperaturen sind in den Bildern angegeben.

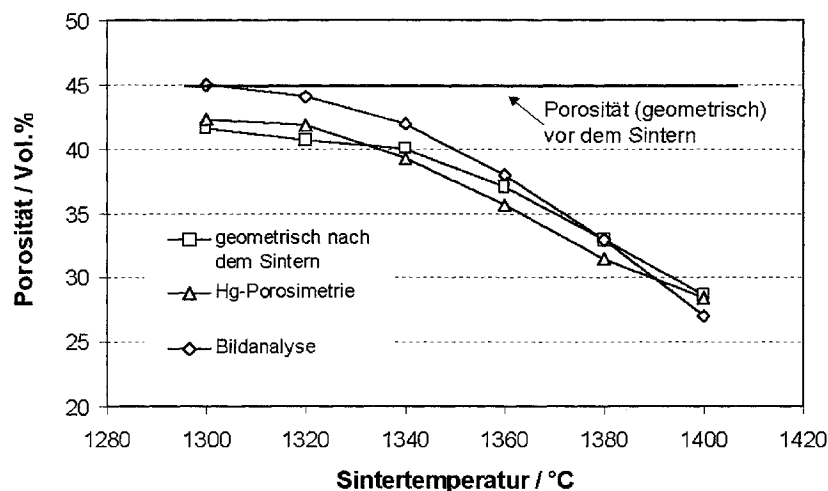


Abbildung 4.3: Vergleich der verschiedenen Porositätsmessungen an bei unterschiedlichen Temperaturen gesinterten Anodensubstraten.

4.1.1.1 Porosität und Porengröße im Anodensubstrat

Die Porosität der Anodensubstrate nahm mit zunehmender Sintertemperatur ab. Die Ergebnisse der verschiedenen Porositätsmessungen sind in Abbildung 4.3 und Tabelle 4.1 zusammengefasst. Die Porosität der nur bei 1285 °C vorgesinterten Anodensubstrate betrug ca. 45 Vol.%, und die Werte streuten nicht wesentlich in den unterschiedlichen Proben. Nach weiterem Sintern sank die Porosität bis zu etwa 28 Vol.% bei einer Sintertemperatur von 1400 °C. Die Ergebnisse der verschiedenen Porositätsmessungen stimmten sehr gut überein. Die Porosität der Anodensubstrate nach der Reduktion wurde über die Bildanalyse ermittelt. Die reduzierten Anodensubstrate wiesen eine um 10 – 14 % höhere Porosität auf als die nicht reduzierten Substrate. In [68] ist die Dichte von Ni mit 8,91 g/cm³ angegeben, für NiO mit 6,82 g/cm³. Bei einer Porosität von 40 Vol.% im reduzierten Anodensubstrat und einem Ni-Anteil von 40 Vol.% im Feststoff, ergibt sich aus der Dichteänderung beim Übergang von Ni zu NiO eine Porositätsänderung von 16 %; bei einer Porosität von 57 Vol.% im reduzierten Anodensubstrat ergibt sich eine Änderung von 11 %. Dies stimmt gut mit den hier bestimmten Werten überein.

Die Ergebnisse der Hg-Porosimetrie sind in Abbildung 4.4 zu sehen. Da mit dieser Meßmethode nur die offene Porosität bestimmt werden kann, und diese Werte gut

Tabelle 4.1: Ergebnisse der Bildanalyse und Hg–Porosimetrie des Anodensubstrates.

$T_{\text{Sinter}} / ^\circ\text{C}$	1300	1320	1340	1360	1380	1400
<i>Hg–Porosimetrie des oxidierten Anodensubstrates</i>						
Porosität / Vol. %	42	42	39	36	31	28
$\bar{d}_P / \mu\text{m}$	1,0	0,9	1,0	0,9	0,9	0,9
<i>Bildanalyse des oxidierten Anodensubstrates</i>						
Porosität / Flächen %	45 ± 4	44 ± 1	42 ± 3	38 ± 1	33 ± 3	27 ± 3
$\bar{d}_P$ (FeretX) / μm	$1,6 \pm 1,3$	$1,7 \pm 1,5$	$1,6 \pm 1,3$	$1,6 \pm 1,2$	$1,6 \pm 1,2$	$1,6 \pm 1,2$
$\bar{d}_P$ (FeretY) / μm	$1,7 \pm 1,3$	$1,7 \pm 1,3$	$1,7 \pm 1,3$	$1,6 \pm 1,3$	$1,6 \pm 1,2$	$1,6 \pm 1,2$
<i>Bildanalyse des reduzierten Anodensubstrates</i>						
Porosität / Flächen %	57 ± 3	56 ± 2	52 ± 2	51 ± 3	49 ± 1	41 ± 3
$\bar{d}_P$: mittlerer Porendurchmesser						

mit den übrigen Messungen übereinstimmten, kann davon ausgegangen werden, daß die Porosität der Anodensubstrate hauptsächlich aus offener Porosität bestand.

Die mittleren Porengrößen in den Anodensubstraten wurden mit der Hg–Porosimetrie und der Bildanalyse bestimmt. Auch diese Ergebnisse sind in Tabelle 4.1 aufgelistet. In Abbildung 4.5 sind die Porengrößenverteilungen der bei 1300 °C und 1400 °C gesinterten Anodensubstrate dargestellt. Da sich bei der Bildanalyse kein wesentlicher Unterschied zwischen den FeretX und FeretY–Messungen ergab, kann man davon ausgehen, daß die Porenstruktur im Anodensubstrat isotrop war. Daher sind hier auch nur die FeretY–Messungen zu sehen. Es zeigte sich keine wesentliche Veränderung der mittleren Porengrößen durch die Sinterung, wobei die Standardabweichung bei der Porengrößenbestimmung über die Bildanalyse groß war. Das Maximum der über die Hg–Porosimetrie ermittelten Porengrößenverteilung ist bei niedriger Sintertemperatur etwas zu größeren Poren verschoben.

Für die Berechnungen der Porengrößen muß beachtet werden, daß bei der Hg–Porosimetrie ein Modell von zylindrischen Poren zugrunde gelegt wird. Dies ist eine starke Vereinfachung der Porenform in den Anodensubstraten. Zusätzlich ist ein Fehler in der Porengrößenverteilung zu erwarten, da die Eintrittsradien des Quecksilbers in die Pore gemessen werden. Bei sogenannten Sackporen — großen Poren mit kleinen Eintrittsradien — ist die berechnete Porengröße deshalb kleiner als die tatsächliche. In der Tat sind die hier mit der Hg–Porosimetrie gemessenen mittleren Porengrößen kleiner als die mittels Bildanalyse bestimmten. Mit der Bildanalyse

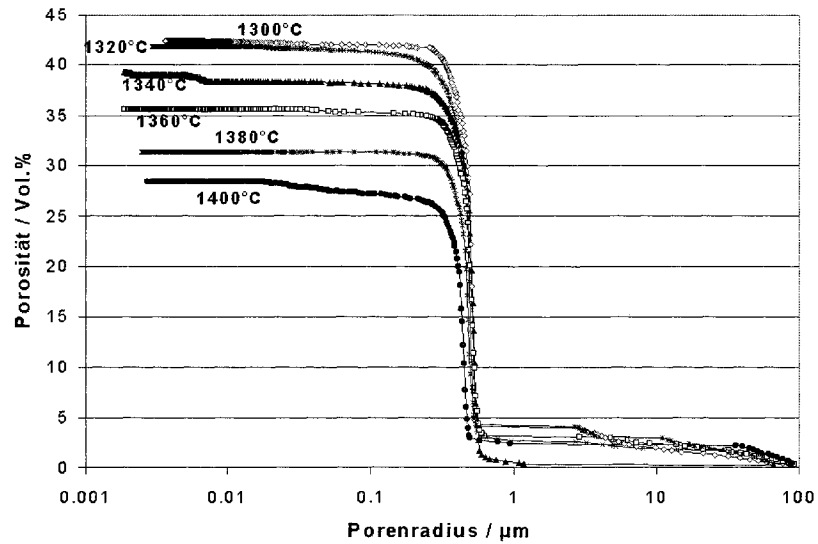


Abbildung 4.4: Kumulative Porosität der bei verschiedenen Temperaturen gesinteren Anodensubstrate.

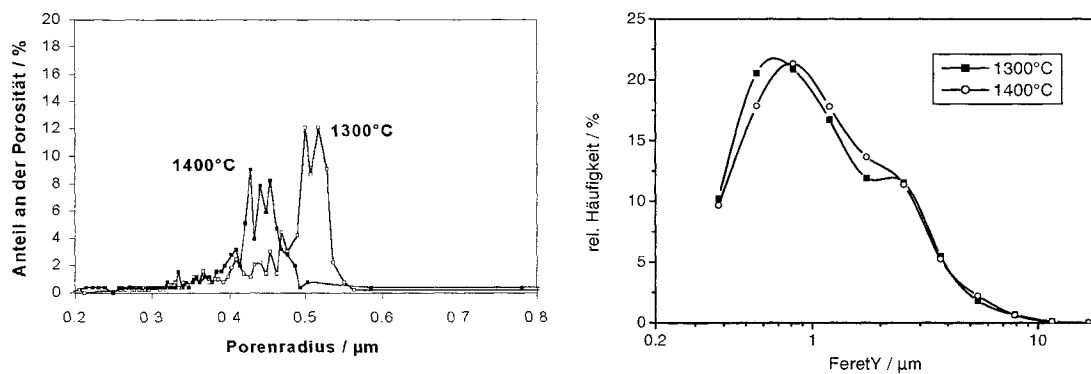


Abbildung 4.5: Porengrößenverteilung über Hg-Porosimetrie (links) und Bildanalyse (rechts) ermittelt.

konnten aufgrund der optischen Auflösung Porengrößen unter $0,35 \mu\text{m}$ nicht ermittelt werden.

4.1.1.2 Porosität und Porengröße in der Anodenfunktionsschicht

Die Porosität und die mittleren Porengrößen der Anodenfunktionsschichten wurden mit der Bildanalyse ermittelt. Einige der für die Bildanalyse benutzten REM-Aufnahmen sind in den Abbildungen 4.6 und 4.7 zu sehen. Die Porositäten und mittleren Porengrößen der Anodenfunktionsschichten sind in Tabelle 4.2 aufgelistet.

Tabelle 4.2: Porosität und mittlere Porengrößen in den Anodenfunktionsschichten.

<i>Sintertemperatur / °C</i>					
1300	1320	1340	1360	1380	1400
<i>oxidierte Anodenfunktionsschicht</i>					
Porosität / Flächen%					
25 ± 3	22 ± 2	13 ± 2	10 ± 1	8 ± 2	$2 \pm 0,5$
mittlerer Porendurchmesser (FeretX) / μm					
$0,41 \pm 0,32$	$0,38 \pm 0,35$	$0,35 \pm 0,37$	$0,44 \pm 0,34$	$0,38 \pm 0,33$	$0,27 \pm 0,25$
mittlerer Porendurchmesser (FeretY) / μm					
$0,39 \pm 0,30$	$0,35 \pm 0,31$	$0,29 \pm 0,28$	$0,40 \pm 0,30$	$0,37 \pm 0,34$	$0,26 \pm 0,23$
<i>reduzierte Anodenfunktionsschicht</i>					
Porosität / Flächen%					
33 ± 3	31 ± 3	23 ± 4	22 ± 4	17 ± 2	16 ± 2

Die Porosität der Anodenfunktionsschicht betrug nach einer Sinterung bei 1400°C nur noch 2 Flächen%. Nach der Reduktion wiesen aber auch diese dichtgesinterten Proben wieder eine Porosität von 16 Flächen% auf, was den Gastransport zur Drei-Phasen-Grenze gewährleisten sollte, da der Übergang von offener zu geschlossener Porosität nach [27] im Bereich von 12 bis 6 % Porosität stattfindet. Bei einer Porosität $< 6\%$ sind alle Poren geschlossen.

Es ist wie bei den Anodensubstraten keine Vorzugsrichtung in der Porenform der Funktionsschichten zu erkennen, die Porenstruktur ist isotrop. Die bei 1400°C gesinterten Proben zeigen etwas geringere Porengrößen, als die anderen Proben. Die mittleren Porengrößen in der Anodenfunktionsschicht sind wesentlich geringer, als in den Substraten selbst. FeretX- und FeretY-Messungen sind in der Abbildung 4.8

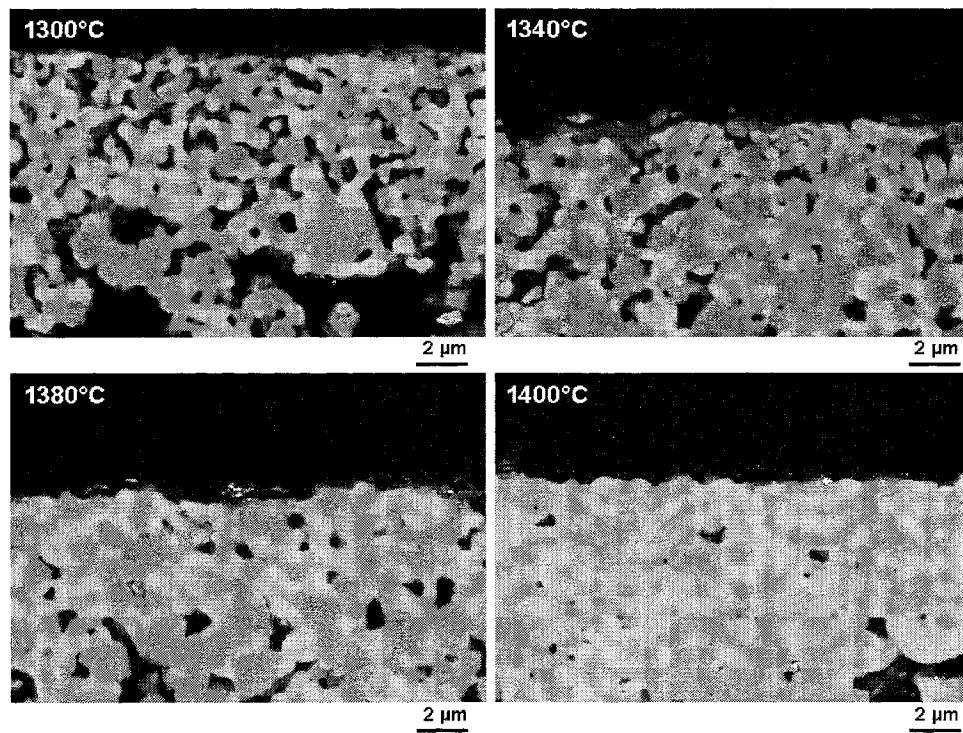


Abbildung 4.6: Schliffbilder der bei verschiedenen Temperaturen gesinterten Anodenfunktionsschichten. Die Sintertemperaturen sind in den Bildern angegeben.

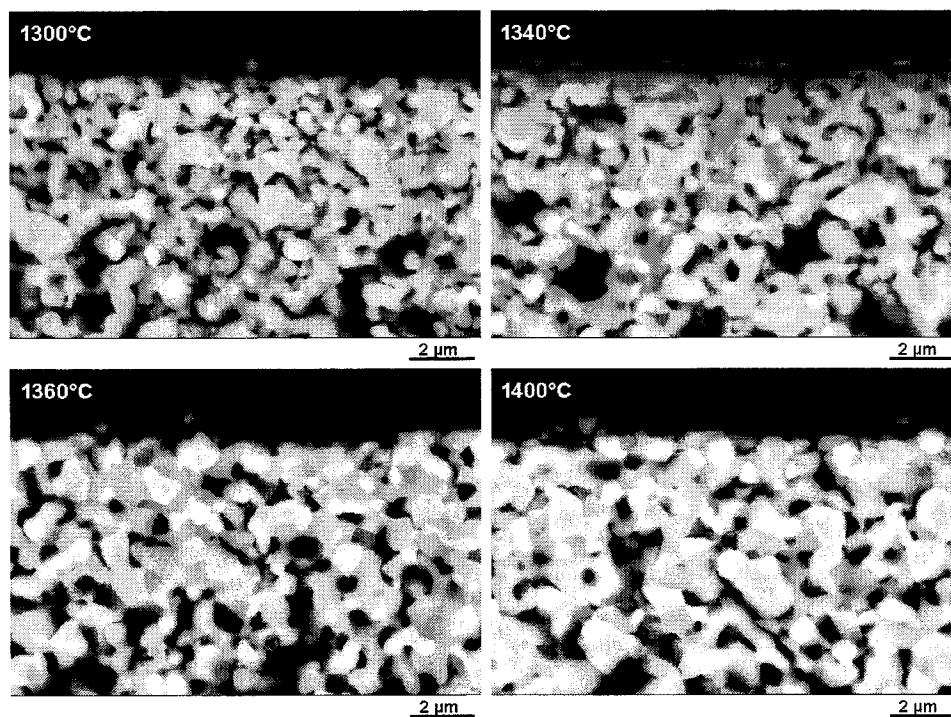


Abbildung 4.7: Schliffbilder der bei verschiedenen Temperaturen gesinterten und anschließend für 2 Stunden bei 900 °C in Ar/4%H₂-Atmosphäre reduzierten Anodenfunktionsschichten. Die Sintertemperaturen sind in den Bildern angegeben.

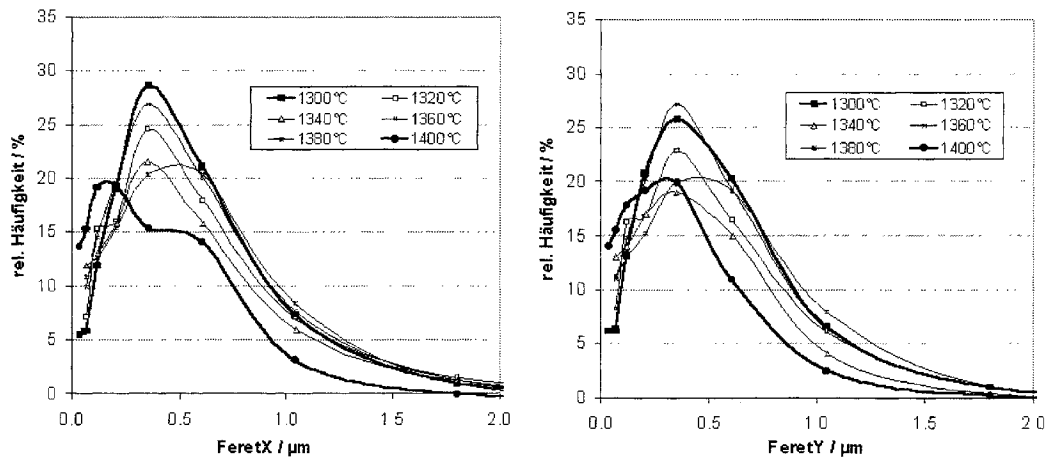


Abbildung 4.8: Porengrößenverteilung in der Anodenfunktionsschicht.

zu sehen.

Die Beschränkung der Bildanalyse auf Objekte $>0,35 \mu\text{m}$ ist bei der Untersuchung der Anodenfunktionsschichten aufgehoben, da hier die Bildanalyse an REM-Aufnahmen gemacht wurde. Als untere Objektgröße gelten hier 4 benachbarte Pixel des Bildes, was je nach Vergrößerung des Bildes einer Fläche von $0,09 \mu\text{m}^2$ bis $0,15 \mu\text{m}^2$ entspricht.

Die Ergebnisse der Mikrostrukturanalyse der Anoden zeigen, daß selbst bei einer dichtgesinterten Anodenfunktionsschicht nach der Reduktion noch eine ausreichende Porosität für den Gastransport zur Drei-Phasen-Grenze vorhanden ist. Da bei den 1400°C gesinterten Anoden so gut wie keine Poren mehr an der Oberfläche der Anodenfunktionsschicht vorhanden sind, sollten sich diese Substrate gut für die Beschichtung mit besonders dünnen Elektrolytschichten eignen und wurden für den EVD-Prozeß ausgewählt. In diesem Fall startet die Beschichtung dann aufgrund der schon geschlossenen Poren nicht mit dem CVD, sondern direkt mit dem EVD-Prozeß.

Für die Beschichtung mittels reaktiver Kathodenzerstäubung wurden zunächst alle wie oben beschrieben vorbereiteten Anodensubstrate getestet, um die Auswirkungen der Anodensintertemperatur auf die gesputterte Elektrolytschicht, deren Leckrate und das elektrochemische Verhalten dieser Brennstoffzellen zu charakterisieren.

4.1.2 Leitfähigkeit der Anode

Die Anode, als das tragende Element der hier untersuchten planaren Brennstoffzelle, ist von beträchtlicher Dicke gegenüber den übrigen Komponenten der Zelle. Somit ist die Leitfähigkeit der Anode von großer Bedeutung für die Leistung der daraus hergestellten Brennstoffzelle. Die elektronische Leitfähigkeit der Anode wird hauptsächlich durch die Nickelphase bestimmt. Für einen optimalen Transport der Elektronen ist somit ein möglichst gut ausgebautes Nickelnetzwerk Voraussetzung. Andererseits muß der Transport des Brenngases zur Drei-Phasen-Grenze gewährleistet sein, was eine genügend große Porosität der Anode erfordert. Wie in Kapitel 4.1.1 gezeigt wurde, nimmt die Porosität der Anode und der Anodenfunktionsschicht mit abnehmender Sinter Temperatur zu. In diesem Kapitel soll nun der Einfluß der Sinterung auf die Leitfähigkeit der Anode dargestellt werden.

Tabelle 4.3: Bei verschiedenen Temperaturen gemessene spezifische Leitfähigkeit der Anodensubstrate nach der Sinterung.

<i>Sinter Temperatur / °C</i>	1300	1320	1340	1360	1380	1400
$\sigma_{50} \text{ } ^\circ\text{C} / \text{S/cm}$	44,3	175,3	402,2		1200,7	2236,6
$\sigma_{200} \text{ } ^\circ\text{C} / \text{S/cm}$	22,6	98,7	215,9	344,9	635,2	1162,9
$\sigma_{400} \text{ } ^\circ\text{C} / \text{S/cm}$	12,3	49,3	113,0	186,5	335,3	615,8
$\sigma_{600} \text{ } ^\circ\text{C} / \text{S/cm}$	10,3	41,2	93,4	156,0	276,8	514,7
$\sigma_{800} \text{ } ^\circ\text{C} / \text{S/cm}$	9,2	36,5	83,5	138,6	245,7	460,7
$\sigma_{900} \text{ } ^\circ\text{C} / \text{S/cm}$	9,4	36,0	80,3	130,3	236,1	435,6

Die Ergebnisse der Leitfähigkeitsmessungen sind in Tabelle 4.3 aufgelistet. Es zeigt sich ein deutlicher Anstieg der Leitfähigkeit mit zunehmender Sinter Temperatur infolge der abnehmenden Porosität. In Abbildung 4.9 sind die bei 50 und 800 °C gemessenen Leitfähigkeiten in Abhängigkeit von der Porosität aufgetragen. Nach Untersuchungen von Dees et al. fällt die Leitfähigkeit von Ni/YSZ-Cermets bei einem Nickelanteil unterhalb von 30 Vol.% bezogen auf das Gesamtvolumen der festen Phase stark ab, da hier der Perkulationspunkt unterschritten wird [69]. Das heißt, unterhalb von 30 Vol.% Nickel im Cermet kann keine durchgehende Nickelphase mehr ausgebildet werden. Die Leitfähigkeit des Substrates wird dann nur noch von der ionischen Leitfähigkeit des YSZ bestimmt (Abb. 4.10). In den hier verwend-

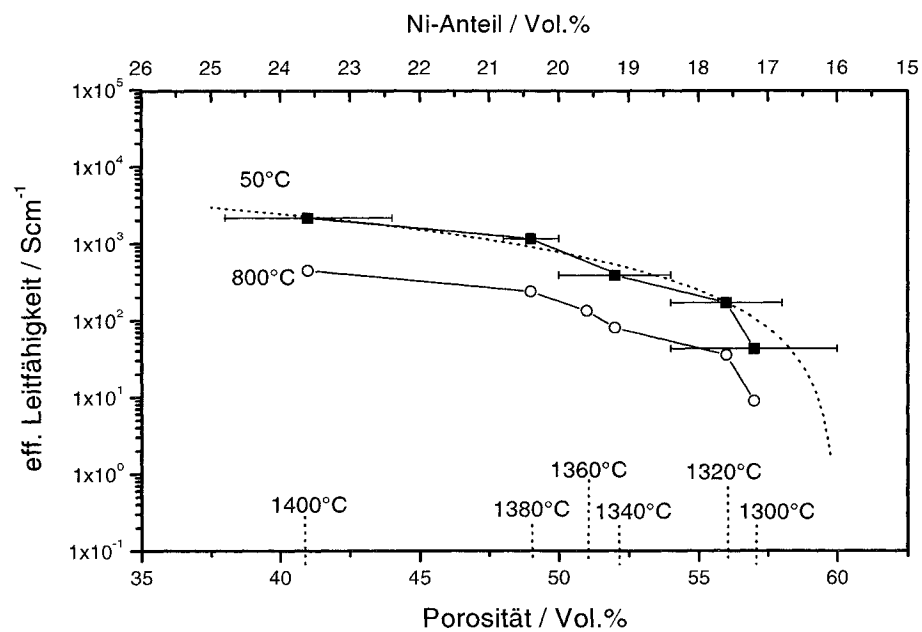


Abbildung 4.9: Effektive Leitfähigkeit der Anodensubstrate in Abhängigkeit der Porosität der reduzierten Anodensubstrate bzw. des Ni-Anteils bezogen auf das gesamte Probenvolumen. Über der x-Achse sind die Sintertemperaturen der Anodensubstrate angegeben, an den Kurven die Meßtemperaturen (geschlossene Symbole: 50 °C, offene Symbole: 800 °C).

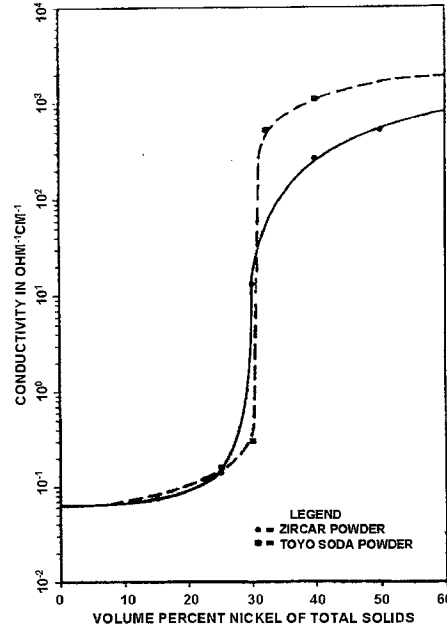


Abbildung 4.10: Elektrische Leitfähigkeit von Ni/YSZ-Cermets bei 1000 °C in Abhängigkeit vom Ni-Gehalt bezogen auf den Feststoffanteil (in Vol.%) [69].

ten Anodensubstraten beträgt der Anteil des Nickels 40 Vol.% der festen Phase; der oben beschriebene Perkulationspunkt wird also nicht unterschritten. Der genaue Wert dieses Punktes, der auch kritischer Punkt genannt wird, hängt aber nicht nur vom Ni-Anteil in der festen Phase, sondern auch von der Partikelgrößenverteilung der Ni- bzw. YSZ-Phase und von der Porosität und der Porengrößenverteilung im Anodensubstrat ab.

Neben der Abhängigkeit von der Porosität zeigt Abbildung 4.9 auch die Leitfähigkeit der Anode in Abhängigkeit vom Nickelanteil bezogen auf das gesamte Probenvolumen. Die Leitfähigkeit sinkt mit abnehmendem Nickelanteil. Diese Abhängigkeit wird durch die sogenannte „Generalised Effective Medium Theory“ (GEM) über die Formel 4.1 beschrieben:

$$\sigma_{cermet} = \sigma_{Ni}^0 \left(1 - \frac{V_P + V_{YSZ}}{V_{iso,c}}\right)^n \quad (4.1)$$

Hierbei ist σ_{Ni}^0 die Leitfähigkeit des reinen Nickels, V_P und V_{YSZ} sind die Volumenanteile der Poren und der YSZ-Phase, $V_{iso,c}$ ist der kritische Volumenanteil der isolierenden Phasen, unterhalb dessen zuerst Perkolation auftritt, und n ist ein em-

pirischer Exponent. Die Leitfähigkeit des reinen Nickels bei 50 °C ist in [70] mit 120480 S/cm angegeben. Werte für $V_{iso,c}$ und n findet man in [71] ($V_{iso,c} = 0,97$ und $n = 2,13$). Einen Vergleich der gemessenen Leitfähigkeiten mit den mit diesen Angaben berechneten Werten ist in Tabelle 4.4 dargestellt.

Tabelle 4.4: Gemessene und berechnete Leitfähigkeiten der Anodensubstrate bei 50 °C für verschiedene Sintertemperaturen.

<i>Sintertemperatur / °C</i>					
1300	1320	1340	1360	1380	1400
<i>$\sigma_{50\text{ °C}}$ / S/cm, gemessen</i>					
44,3	175,3	402,2		1200,7	2236,6
<i>$\sigma_{50\text{ °C}}$ / S/cm, nach [71] berechnet</i>					
2011,2	2133,8	2662,9	2804,9	3100,7	4442,5
<i>$\sigma_{50\text{ °C}}$ / S/cm, mit angepassten Parametern berechnet</i>					
110,0	177,1	555,8	674,9	939,4	2311,0

Die gemessenen Werte liegen besonders bei niedrigen Sintertemperaturen weit unterhalb der berechneten Leitfähigkeitswerte. Der Grund dafür kann darin liegen, daß in [71] die Parameter $V_{iso,c}$ und n an einem System mit 2 Phasen (Nickel und Poren) bestimmt wurden, während bei den Anodensubstraten ein System mit 3 Phasen (Ni, YSZ und Poren) und daher anderen strukturellen Gegebenheiten vorliegt. Dies kann durch eine Anpassung der Parameter $V_{iso,c}$ und n berücksichtigt werden. Die gepunktete Kurve in Abbildung 4.9 zeigt einen Fit der Meßwerte mit der Formel 4.1. Hieraus ergeben sich:

$$V_{iso,c} = 0,84 \quad \text{und} \quad n = 1,645 \quad .$$

Die mit diesen Parametern berechneten Leitfähigkeitswerte des Nickelcermets bei 50 °C sind ebenfalls in Tabelle 4.4 in der letzten Zeile zu sehen. Es ergibt sich eine gute Übereinstimmung der gemessenen mit den neu berechneten Werten. Als kritischer Punkt ergibt sich für die hier benutzten Cermets ein Nickelanteil von 16 Vol.% bezogen auf das gesamte Probenvolumen. Dies entspricht einer Porosität von 60 Vol.%. Die bei 1300 °C gesinterten und anschließend reduzierten Substrate liegen mit einer Porosität von 57 Vol.% knapp darunter.

4.2 Elektrolytherstellung

4.2.1 Elektrochemische Gasphasenabscheidung

Da die Anodenfunktionsschicht bei einer Sinterung von 1400 °C eine dichte Oberfläche aufwies, wurden diese Anodensubstrate gewählt, um den Elektrolyten mittels EVD auf die Substrate abzuscheiden. In diesem Fall startet der Prozeß direkt mit dem EVD-Prozeß, da die für den CVD-Prozeß notwendigen Poren schon geschlossen sind. Probe F001 wurde mit einer Beschichtungsdauer von 2 Stunden beschichtet, Probe F002 mit 5 Stunden.

Die nach der Beschichtung vorgenommenen Messungen der Leckraten ergaben die in Tabelle 4.5 aufgelisteten Werte. Dabei ist Fnb01 ein nicht beschichtetes, bei 1400 °C

Tabelle 4.5: Leckraten der mit EVD beschichteten Substrate.

<i>Probennummer</i>	F001	F002	Fnb01
<i>Leckrate / mbar·l/s·cm²</i>	$4,08 \cdot 10^{-2}$	$9,12 \cdot 10^{-2}$	$3,7 \cdot 10^{-3}$

gesintertes Anodensubstrat mit Funktionsschicht. Bemerkenswert ist, daß die Leckrate der nicht beschichteten Probe wesentlich geringer war als die der beschichteten Proben. Vergleichsmessungen anderer bei 1400 °C gesintelter und nicht beschichteter Substrate ergaben ähnliche Werte. Die Probe mit der längeren Beschichtungszeit wies eine höhere Leckrate auf, als die Probe mit kürzerer Beschichtungszeit. Diese Ergebnisse könnten damit erklärt werden, daß die entstandene Schicht undicht war und zusätzlich während der Beschichtung Reaktionen stattfanden, die Material (z.B. Nickel) aus der Funktionsschicht herauslösten, so daß sich auch die Dichtigkeit der Funktionsschicht verringerte.

Die Röntgen-Diagramme dieser Proben sind in Abbildung 4.11 zu sehen. Bei beiden Proben erkennt man die deutlich ausgeprägten Peaks für das kubische YSZ und für NiO, wobei bei der Probe F002 der Anteil an gemessenem NiO geringer war. Bei der Probe F001 erkennt man außerdem noch einen Anteil an Y_2O_3 und einen geringen Anteil an ZrO_2 .

In Abbildung 4.12 sind die Oberflächen und Bruchflächen der Proben F001 und F002 im Vergleich zu einer nicht beschichteten Probe zu sehen. In den Bruchflächen sehen die Korngrenzen der beschichteten Proben abgerundeter aus als bei der nicht

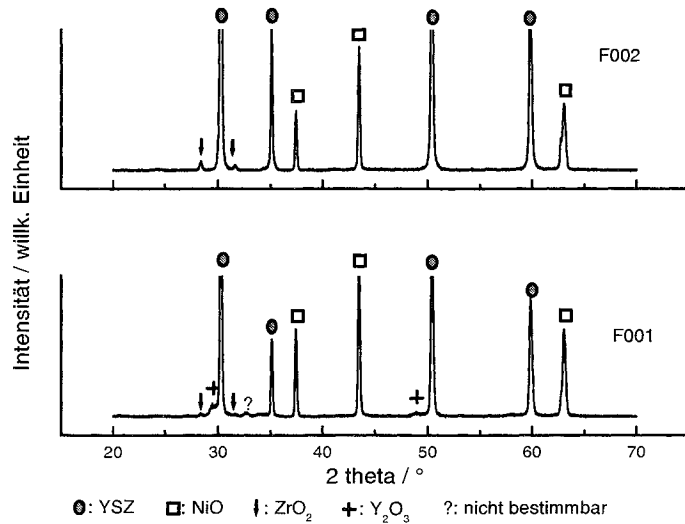


Abbildung 4.11: XRD-Messungen der mittels EVD beschichteten Proben.

beschichteten Probe. Die Oberfläche der Probe mit der längeren Beschichtungszeit (F002) sieht sehr porös aus. EDX-Analysen der Bruchflächen zeigten eine signifikante Abnahme des Nickelgehalts zur Oberfläche hin (Abbildung 4.13).

Schliffbilder der beschichteten Proben sind in Abbildung 4.14 zu sehen. Bei der Probe F001 ist deutlich eine Ablagerung auf der Oberfläche des Substrates zu erkennen. Mittels EDX wurde festgestellt, daß diese Ablagerung Yttrium und Zirkonium enthielt, wobei der Yttrium-Anteil höher als der Zirkonium-Anteil war. Desweiteren sind in der Funktionsschicht größere Poren zu sehen als bei vergleichbaren Substraten, die nicht beschichtet wurden (siehe Abbildung 4.6 in Kapitel 4.1.1). Nickeloxid ist in allen Bildern, besonders aber in den Aufnahmen mit Rückstreuelektronendetektor als dunklere Phase zu erkennen. Auch in diesen Bildern sieht man, daß der Anteil an Nickeloxid zur Oberfläche hin abnahm.

Bei der Probe F002 ist eine körnige Ablagerung an der Oberfläche und in der Funktionsschicht zu sehen, die mittels EDX aber nicht als Yttrium oder Zirkonium zu identifizieren war, sondern einen hohen Anteil an Silizium aufwies. Dies deutet darauf hin, daß es sich hier um Reste des Poliermittels handelt. Sehr gut zu erkennen ist bei dieser Probe die große Porosität der Funktionsschicht, die fast gar kein Nickeloxid mehr enthielt. Man kann davon ausgehen, daß es sich hierbei nicht um eine poröse

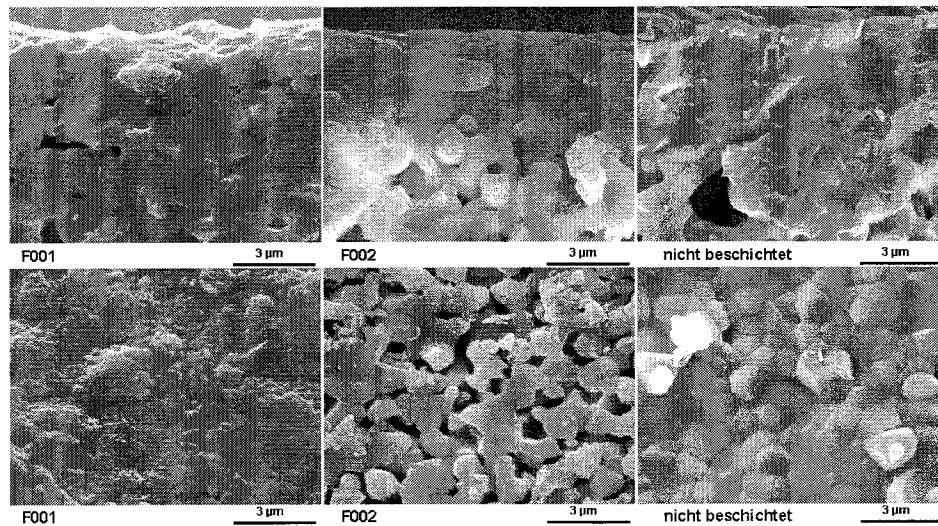


Abbildung 4.12: Bruchflächen und Oberflächen der mittels EVD beschichteten Proben.

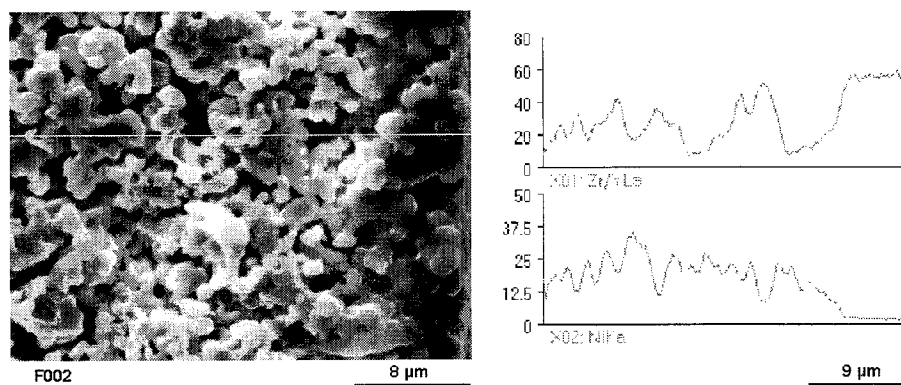


Abbildung 4.13: EDX-Messungen an den Bruchflächen der mittels EVD beschichteten Proben. Die beschichtete Fläche ist im Bild rechts.

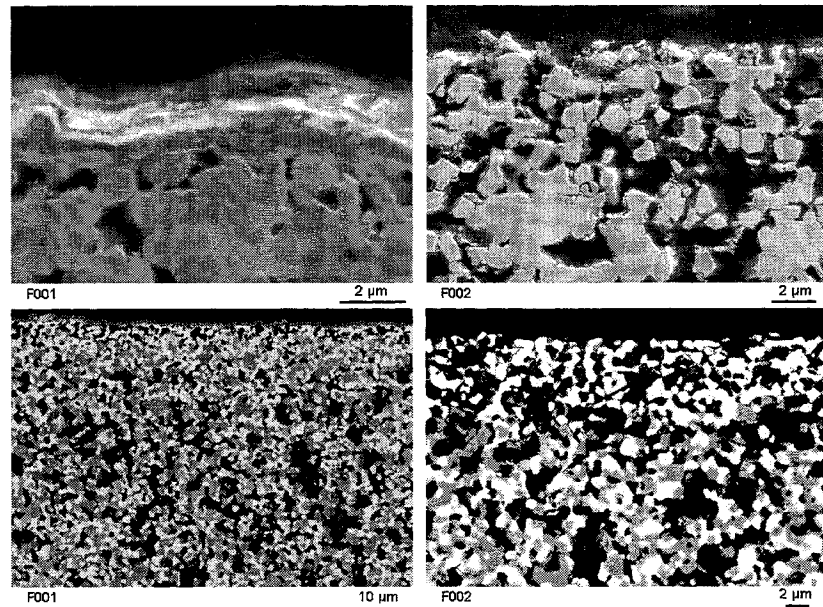


Abbildung 4.14: Schliffbilder der mittels EVD beschichteten Proben. Die unteren Bilder sind mit Rückstreuelektronendetektor aufgenommen.

Beschichtung mit YSZ handelt, sondern um die Funktionsschicht, aus der das NiO herausgelöst wurde, da unterhalb dieser Schicht keine dichte Funktionsschicht mehr zu sehen ist.

Zur weiteren Bestätigung des Herauslösen von NiO aus der Funktionsschicht wurde der Beschichtungsdurchlauf analog zu den zwei vorigen Durchläufen mit einem NiO-Pellet statt des Anodensubstrates durchgeführt. Allerdings wurde dieses Mal kein Wasserdampf zugeführt, um die Bildung von YSZ zu verhindern. Für die Herstellung des NiO-Pellets wurde NiO-Pulver mit einigen Tropfen Glycerin vermörkert und in einem Preßgesenk mit einem Durchmesser von 12 mm bei 10 kN verpreßt. Anschließend wurde der Grünling 4 Stunden bei 1200 °C gesintert. Das Gewicht des Pellets betrug nach der Sinterung 1,144 g und nach dem „Beschichtungsversuch“ 1,135 g. Somit ergab sich eine Gewichtsabnahme von 9 mg. Das Pellet war mit einer unregelmäßigen weißlichen Schicht bedeckt. Die Röntgenbeugungsanalyse ergab hier Anteile von Y_2O_3 , wie in Abbildung 4.15 zu sehen ist. Anteile von ZrO_2 waren nicht zu erkennen.

Abbildung 4.16 zeigt einen für die Oberfläche des in der Chloridatmosphäre ausge-

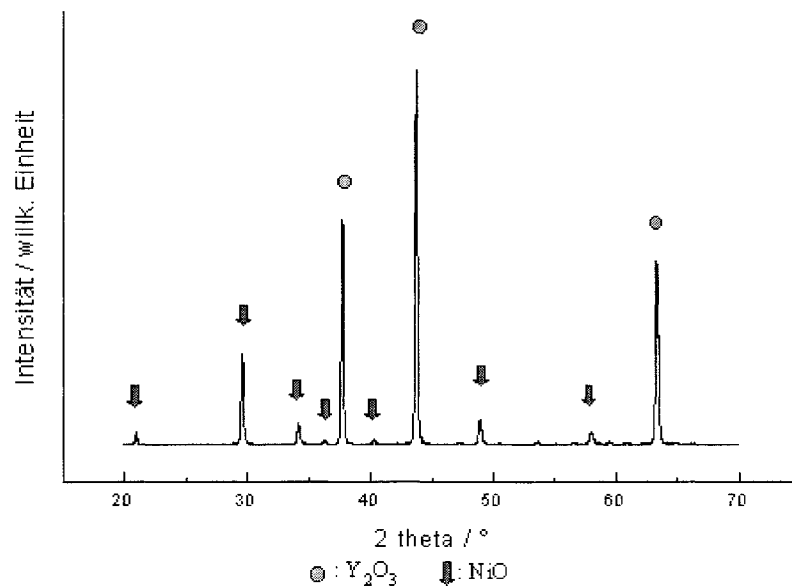


Abbildung 4.15: Röntgen-Diagramm des in den Chloridgasen ausgelagerten NiO-Pellets.

lagerten NiO-Pellets typischen Ausschnitt. Es ist eine locker aufgewachsene Schicht mit einer herausgebrochenen Insel zu erkennen. Ausschnitt A zeigt den Rand der herausgebrochenen Insel, Ausschnitt B das Inselinnere. In den Flächenscans der Abbildung 4.17 ist zu erkennen, daß im Untergrund hauptsächlich Ni und in der Schicht hauptsächlich Yttrium vorhanden war. Da während der Auslagerung in der EVD-Anlage kein Wasserdampf als Sauerstoffquelle angeboten wurde, kann nur das NiO den Sauerstoff für die Bildung von Yttriumoxid geliefert haben. In Ausschnitt B der Abbildung 4.16 ist sehr gut zu erkennen, daß sich die Y_2O_3 -Schicht anfänglich in den Poren des NiO-Pellets gebildet hat und von dort heraus zu einer Schicht aufgewachsen ist. Es wurde mittels Röntgenbeugung kein metallisches Nickel nachgewiesen, was auf die Bildung von $NiCl_2$ deutet. Dieses liegt bei den hier vorliegenden Temperaturen gasförmig vor.

Wie in dem Röntgen-Diagramm zu erkennen ist, wurde kein ZrO_2 gebildet. Dies ist insofern verwunderlich, da das Zr/Y-Verhältnis in der abgeschiedenen Schicht dem der Gasphase entsprechen sollte. Vermutlich muß die Sublimationstemperatur des Zirkoniumsalzes erhöht werden. Ein weiterer Grund für die Tatsache, daß kein

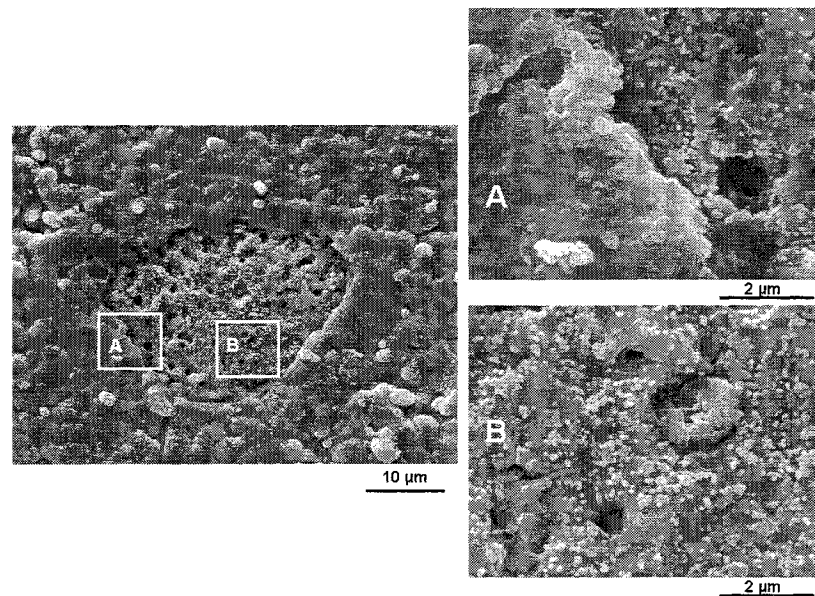


Abbildung 4.16: Oberfläche des in den Chloridgasen ausgelagerten NiO-Pellets.

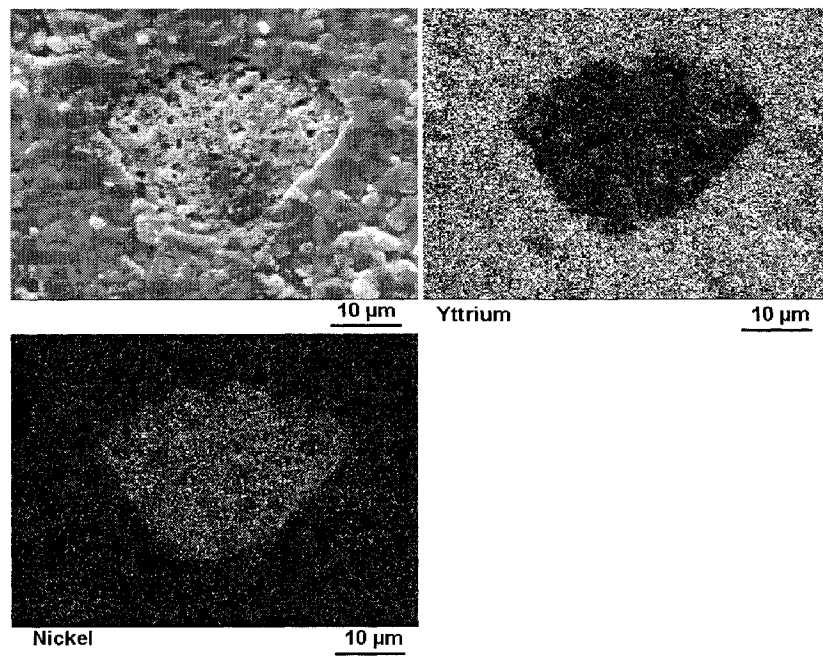
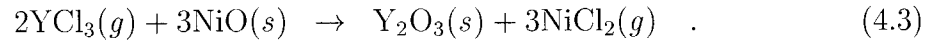
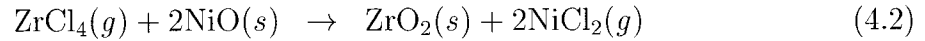


Abbildung 4.17: Flächenscan der Oberfläche des in den Chloridgasen ausgelagerten NiO-Pellets.

ZrO₂ gebildet wurde, kann sein, daß das ZrCl₄-Salz bereits zu lange Kontakt zur Luft hatte und Oxychloride gebildet wurden, die nicht sublimierbar sind.

Die Bildung von YSZ aus Chloriden mit NiO als Sauerstoffquelle wird von Ogumi et al. beschrieben [72]. Sie lagerten Nickelfolien, die an der Oberfläche oxidiert waren, und NiO-Pellets bei einer Temperatur von 1273 K in ZrCl₄/YCl₃-Atmosphäre aus. Es bildete sich zunächst eine poröse Schicht aus YSZ, wobei der Vorgang bei den an der Oberfläche oxidierten Folien durch den vollständigen Verbrauch des angebotenen Sauerstoffes beendet wurde. Bei den NiO-Pellets verdichtete sich die YSZ-Schicht, bis schließlich die Poren geschlossen waren und der EVD-Prozeß begann. Der Verbund zwischen der gebildeten Schicht und dem Substrat war sehr schlecht. Zusätzlich hatten sich in dem Substrat große Poren gebildet. Sie beschreiben die Reaktionen des CVD-Prozesses als folgende:



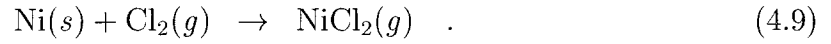
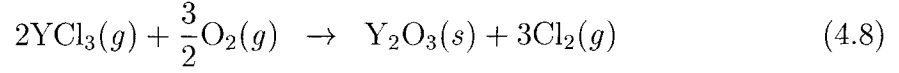
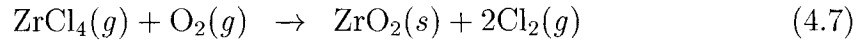
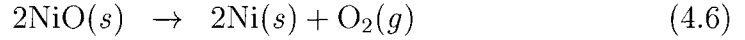
Für diese Reaktionen kann die Änderung der Gibbschen Energie durch

$$\Delta G_{\text{Zr}}(1300 \text{ K}) = \Delta G_{\text{Zr}}^0(1300 \text{ K}) + RT \cdot \ln \left([\text{NiCl}_2]^2 / [\text{ZrCl}_4] \right) \quad (4.4)$$

$$\Delta G_{\text{Y}}(1300 \text{ K}) = \Delta G_{\text{Y}}^0(1300 \text{ K}) + RT \cdot \ln \left([\text{NiCl}_2]^3 / [\text{YCl}_3]^2 \right) \quad (4.5)$$

mit $\Delta G_{\text{Zr}}^0(1300 \text{ K}) = -126 \text{ kJ/mol}$ und $\Delta G_{\text{Y}}^0(1300 \text{ K}) = -132 \text{ kJ/mol}$ berechnet werden. Da die ZrCl₄- und YCl₃-Salze im Überschuß vorhanden waren, war die Änderung der Gibbschen Energie negativ und die Reaktion somit thermodynamisch begünstigt.

Ogumi et al. beschreiben einen zweiten möglichen Reaktionsweg für den CVD-Prozeß:



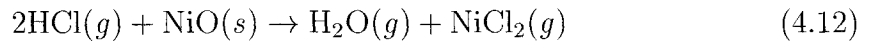
Die Änderung der Gibbschen Energie läßt sich für die Reaktionen 4.7 und 4.8 über

$$\begin{aligned} \Delta G_{\text{Zr}}(1300 \text{ K}) &= \Delta G_{\text{Zr}}^0(1300 \text{ K}) \\ &\quad + RT \cdot \ln \left([\text{Cl}_2]^2 / [\text{ZrCl}_4][\text{O}_2] \right) \end{aligned} \quad (4.10)$$

$$\begin{aligned} \Delta G_{\text{Y}}(1300 \text{ K}) &= \Delta G_{\text{Y}}^0(1300 \text{ K}) \\ &\quad + RT \cdot \ln \left([\text{Cl}_2]^3 / [\text{YCl}_3]^2 [\text{O}_2]^{3/2} \right) \end{aligned} \quad (4.11)$$

berechnen. Ausserdem gilt für die Reaktion zwischen den Metallchloriden und Sauerstoff: $\Delta G_{\text{Zr}}^0(1300 \text{ K}) = -131 \text{ kJ/mol}$ und $\Delta G_{\text{Y}}^0(1300 \text{ K}) = -136 \text{ kJ/mol}$. Für diese Reaktionen ist ein genügend großer Sauerstoffpartialdruck notwendig. Bei beiden möglichen Reaktionswegen für den CVD-Prozeß wird aus dem festen NiO gasförmiges NiCl₂ gebildet.

Bei den Beschichtungsversuchen der Anodensubstrate über den EVD-Prozeß wurde zusätzlich zu dem NiO noch ein Wasserdampf/Luft-Gemisch als Sauerstoffquelle angeboten, so daß der Sauerstoffpartialdruck für die Reaktionen 4.7 und 4.8 genügend groß war. Zusätzlich wurde aus der Reaktion der Metallchloride mit dem Wasserdampf (Gleichungen 2.17 und 2.18 in Kapitel 2.5.1.2) noch HCl gebildet, was über die Reaktion



ebenfalls das NiO aus dem Anodensubstrat herauslösen konnte. Außerdem wurde durch den Abtransport der Produktgase der NiCl₂-Partialdruck verringert und die Reaktionen zu Gunsten der Nickelchloridbildung verschoben.

Durch diesen Prozeß wurde das Nickeloxid/YSZ-Anodensubstrat zerstört. Die Porenstruktur in der Anodenfunktionsschicht wechselte zu größeren Poren, was eine Abscheidung einer dünnen und dichten Elektrolytschicht verhinderte. Weitere Versuche wurden deswegen nicht durchgeführt.

In früheren Untersuchungen zur Abscheidung von YSZ mittels EVD von Carolan

und Michaels [41, 54] und Lin et al. [73] wurde hauptsächlich auf Aluminiumoxidsubstraten abgeschieden. Isenberg beschreibt in [50] das Abscheiden von calciumstabilisiertem Zirkonoxid auf Aluminiumoxidsubstraten, die mit einer porösen Schicht eines Nickel/YSZ Cermets beschichtet waren.

4.2.2 Reaktive Kathodenzerstäubung

Es wurden Anodensubstrate mit Funktionsschicht bei verschiedenen Temperaturen im Bereich von 1300 °C bis 1400 °C vorgesintert und über die reaktive Kathodenzerstäubung mit YSZ beschichtet. Ein weiteres Anodensubstrat mit Funktionsschicht wurde ohne vorangehende Sinterung beschichtet. Die Beschichtungsparameter waren bei allen Substraten gleich (siehe Kapitel 3.1.2.1). Bei dem nicht vorgesinterten Anodensubstrat platzte die Elektrolytschicht direkt während der Beschichtung oder beim Abkühlen der Probe großflächig ab. Die aufgetragenen Schichten wiesen eine Schichtdicke zwischen 3 und 9 μm auf, wobei die gemessenen Dicken der Schichten auf Anodensubstraten bzw. auf Aluminiumoxidplättchen gut übereinstimmten. Die Sintertemperaturen der Anodensubstrate, Schichtdicken und Leckraten der Substrate mit abgeschiedener Schicht sind in Tabelle 4.6 aufgelistet. Unterschiede in den Schichtdicken trotz ähnlicher Beschichtungszeiten ergaben sich wohl aus einer aus der Abnutzung resultierenden Verformung des Targets.

Röntgen-Messungen an den abgeschiedenen Schichten zeigten kubisch stabilisiertes YSZ (Abbildung 4.18). Bei der Schicht, die auf ein 1340 °C vorgesintertes Anodensubstrat aufgebracht wurde, war auch noch das NiO der Anode zu erkennen, da bei diesem Beschichtungsdurchlauf die Schichtdicke geringer als bei den anderen Schichten war. Da die Leitfähigkeit von YSZ stark abhängig vom Dotierungsgehalt ist (siehe Abbildung 2.12 in Kapitel 2.5), wurde dieser über WDS-Messungen ermittelt. Es ergab sich ein Dotierungsgehalt von 11 ± 1 mol%.

4.2.2.1 Gasdichtigkeit der YSZ-Sputterschichten

Um durch ein weiteres Schrumpfen des Substrates und der abgeschiedenen Schicht eine möglichst große Dichte des Elektrolyten zu erreichen, wurden die Substrate nach der Beschichtung nochmals gesintert. Die Leckrate wurde jeweils direkt nach der Beschichtung und ein weiteres Mal nach der Sinterung des Elektrolyten gemes-

Tabelle 4.6: Vorsintertemperaturen der Anoden, Schichtdicken und Leckraten der gesputterten Elektrolyten ohne Sinterung. Es wurden jeweils 3 Proben mit gleich vorbehandeltem Anodensubstrat hergestellt.

T_{Sinter} (Anode) / °C	AFS-Rauhigkeit (RA) / μm	Dep.-Run	t_{Dep} / h.mm	Schichtdicke / μm	Leckrate / $\text{mbar}\cdot\text{l}/\text{cm}^2\text{s}$
1300	0,331	1956	4.20	6	$6,7 \cdot 10^{-3}$
		1956	4.20	8	$8,7 \cdot 10^{-4}$
		1954	4.45	8	$1,9 \cdot 10^{-3}$
1320	0,209	1957	4.15	7	$1,2 \cdot 10^{-3}$
		1954	4.45	7,5	$2,7 \cdot 10^{-4}$
		1960	5.52	8,5	$9,7 \cdot 10^{-5}$
1340	0,229	1958	~4	7	$4,9 \cdot 10^{-3}$
		1957	4.15	7	$1,1 \cdot 10^{-5}$
		1961	6.00	3	$2,5 \cdot 10^{-4}$
1360	0,293	1959	5.32	8	$4,5 \cdot 10^{-4}$
		1957	4.15	7,5	$2,0 \cdot 10^{-4}$
		1960	5.52	8	$2,5 \cdot 10^{-4}$
1380	0,286	1960	5.52	—	$4,5 \cdot 10^{-4}$
		1959	5.32	8	$1,8 \cdot 10^{-6}$
		1958	~4	7	$1,1 \cdot 10^{-4}$
1400	0,267	1961	6.00	3	$1,1 \cdot 10^{-3}$
		1959	5.32	7,5	$6,4 \cdot 10^{-5}$
		1958	~4	7	$3,5 \cdot 10^{-6}$
AFS: Anodenfunktionsschicht Dep.-Run: Beschichtungsdurchlauf t_{Dep} : Beschichtungszeit					

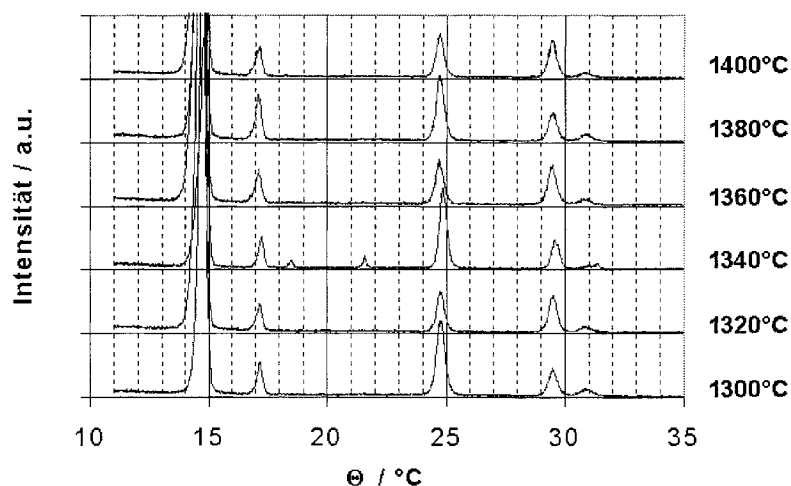


Abbildung 4.18: Röntgen-Diagramme der Sputterschichten. Im Bild sind die Sinter-temperaturen der Anodensubstrate vor der Beschichtung angegeben.

sen.

Die Ergebnisse der Leckratenmessungen an den nachgesinterten gesputterten Elektrolytschichten sind in Abbildung 4.19 gezeigt. Die offenen Symbole zeigen die Leckraten der Substrate mit abgeschiedener Schicht ohne Nachsinterung. Hierbei ist die Sintertemperatur der Anode auf der x-Achse angegeben. Für die geschlossenen Symbole gibt die x-Achse die Sintertemperatur der abgeschiedenen Schicht an. Mit dem Sinterprozeß wurde bei jeder Probe eine Verbesserung der Leckrate erreicht. Die besten Leckraten ergaben sich für Proben, deren Anodensubstrate bei 1320 °C gesintert wurden und deren Elektrolytschicht bei 1360 °C nachgesintert wurde. Bei einer weiteren Steigerung der Sintertemperatur verschlechterte sich die Leckrate wieder.

Da sich bei der Untersuchung der Anodensubstrate gezeigt hat, daß die Anodenfunktionsschicht nach einer Sinterung von 1400 °C schon sehr dicht war, wurden einige der beschichteten Substrate reduziert und die Leckraten wurden erneut bestimmt. Die Leckraten der reduzierten Proben charakterisieren die Elektrolytschicht selbst und nicht das System Anodenfunktionsschicht+Elektrolyt, da die Anodenfunktionsschicht nach der Reduktion wieder porös ist und nicht mehr wesentlich zur Gasdichtigkeit beiträgt.

In den Abbildungen 4.20 und 4.21 sind die Leckraten der reduzierten Proben im

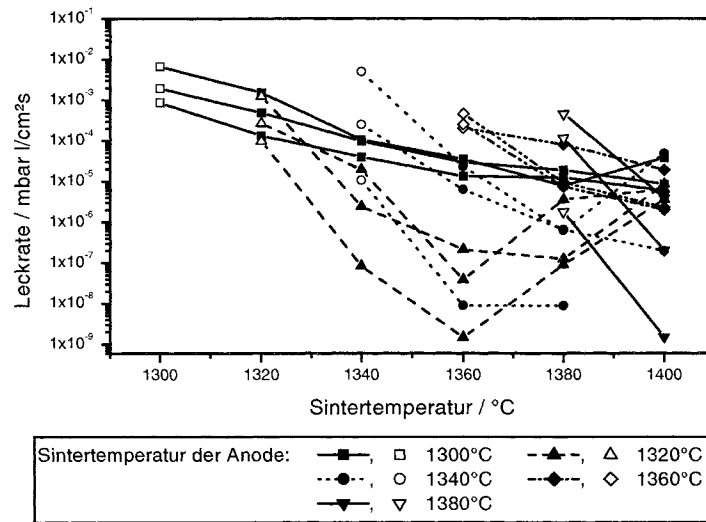


Abbildung 4.19: Leckraten der gesputterten YSZ-Schichten. Offene Symbole geben die Leckrate der Schicht ohne nachfolgende Sinterung an, geschlossene Symbole zeigen die Leckrate nach der Sinterung.

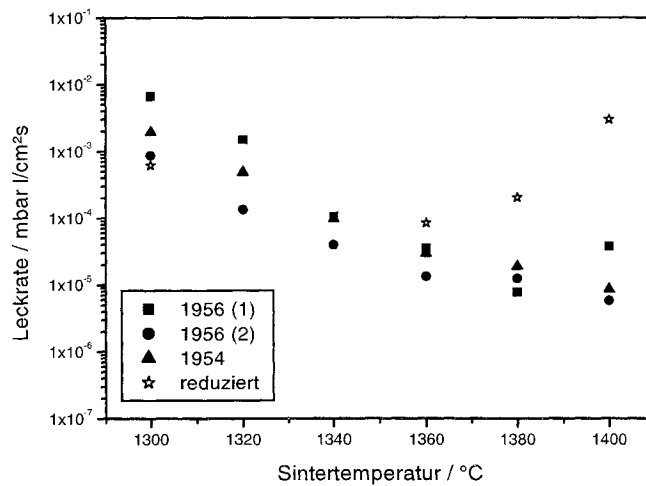


Abbildung 4.20: Vergleich der Leckraten von Elektrolytschichten auf nicht reduziertem Anodensubstrat (geschlossene Symbole) mit den Leckraten der Schichten auf reduziertem Anodensubstrat (offene Symbole). Das Anodensubstrat wurde vor der Beschichtung bei 1300 °C gesintert.

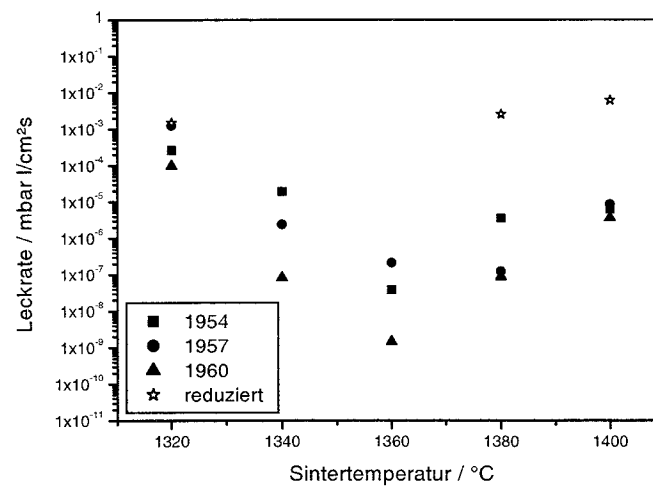


Abbildung 4.21: Vergleich der Leckraten von Elektrolytschichten auf nicht reduziertem Anodensubstrat (geschlossene Symbole) mit den Leckraten der Schichten auf reduziertem Anodensubstrat (offene Symbole). Das Anodensubstrat wurde vor der Beschichtung bei 1320 °C gesintert.

Vergleich zu den Leckraten der nicht reduzierten Proben dargestellt. Abbildung 4.20 zeigt die Ergebnisse für die Proben, deren Anodensubstrat vor der Beschichtung bei 1300 °C vorgesintert wurden. Die auf der x-Achse angegebenen Sintertemperaturen beziehen sich bei 1300 °C auf die Vorsinterung des Anodensubstrates und im weiteren Verlauf der Achse auf die Nachsinterung von Anode mit Elektrolytschicht. Bei der nicht nachgesinterten Schicht lagen die Leckraten von reduzierter Probe und nicht reduzierten Proben im gleichen Bereich von ca. 10^{-3} mbar·l/cm²s. Eine Nachsinterung bei 1360 °C brachte bei allen Proben eine Verbesserung der Leckrate, wobei die Leckrate der Probe mit reduziertem Anodensubstrat größer war, als die Leckraten der Proben mit nicht reduzierten Anodensubstraten. Bei einer weiteren Erhöhung der Sintertemperatur wurden die Leckraten der reduzierten Probe wieder schlechter, während sich die Leckraten der nicht reduzierten Proben weiter verbesserten. Nach einer Sinterung von 1400 °C war schließlich die Leckrate der reduzierten Probe schlechter, als ohne Sinterung des Elektrolyten.

Abbildung 4.21 zeigt denselben Vergleich für die Proben, deren Anodensubstrat vor der Beschichtung bei 1320 °C gesintert wurde. Hier beziehen sich die auf der

x-Achse angegebenen Sintertemperaturen bei 1320 °C auf die Vorsinterung des Anodensubstrates und im weiteren Verlauf der Achse auf die Nachsinterung von Anode mit Elektrolytschicht. Auch hier zeigte sich bei den nicht nachgesinterten Elektrolytschichten kein Unterschied in den Leckraten der reduzierten und nicht reduzierten Proben. Nach der Sinterung der Elektrolytschicht bei 1380 °C und 1400 °C verschlechterte sich die Leckrate immer weiter. Es konnte keine Verbesserung der Leckrate durch eine Sinterung der Elektrolytschicht an der reduzierten Probe festgestellt werden, wobei allerdings keine Messung bei Sintertemperaturen zwischen 1320 °C und 1380 °C gemacht wurde.

Man stellt also fest, daß die Anodenfunktionsschicht im nicht reduzierten Zustand und bei hohen Sintertemperaturen einen maßgeblichen Einfluß auf die Leckrate des Systems Anodensubstrat+Elektrolytschicht hat. Besonders bei den bei 1380 und 1400 °C gesinterten Proben war die Anodenfunktionsschicht so dicht, daß die Leckraten der Elektrolytschicht erst nach einer Reduktion des NiO in der Anode bestimmt werden konnten. Bei Sintertemperaturen von 1300 °C bzw. 1320 °C war die Anodenfunktionsschicht noch so porös, daß sie nicht wesentlich zur Gasdichtigkeit des Systems beitrug, so daß sich die Leckraten der reduzierten und der nicht reduzierten Proben hier nicht unterschieden.

Die Leckraten der über den Vakuum-Schlickerguß hergestellten und bei 1400 °C gesinterten Elektrolyte liegen nach der Reduktion des Anodensubstrates im Bereich 10^{-4} mbar·l/cm²s.

Der Grund für die Verschlechterung der Leckrate mit zunehmender Sintertemperatur kann in den nachfolgenden Abbildungen von Bruchflächen und Oberflächen der gesputterten Elektrolytschichten gesehen werden.

In Abbildung 4.22 ist eine bei 1400 °C gesinterte Elektrolytschicht zu sehen. Die Anode war vor der Beschichtung bei 1300 °C gesintert. Man erkennt deutlich eine Ablösung der Schicht vom Anodensubstrat. Dies kann durch eine zu starke Schrumpfung des Anodensubstrates verursacht worden sein.

Abbildung 4.23 zeigt die Veränderung der Mikrostruktur einer Elektrolytschicht, die auf ein bei 1300 °C vorgesintertes Anodensubstrat aufgebracht wurde und gemäß den in den Bildern angegebenen Temperaturen nachgesintert wurde. Bei dem nicht gesinterten Elektrolyten ist die kolumnare Struktur der gesputterten Schicht sehr gut zu erkennen. Nach der Sinterung des Elektrolyten kann eine Abrundung der

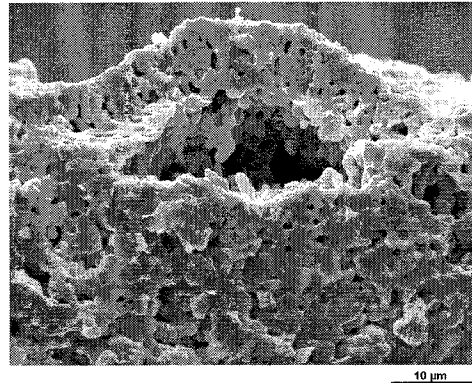


Abbildung 4.22: Bruchfläche einer gesputterten, bei 1400 °C gesinterten Elektrolytschicht. Das Anodensubstrat wurde vor der Beschichtung bei 1300 °C gesintert.

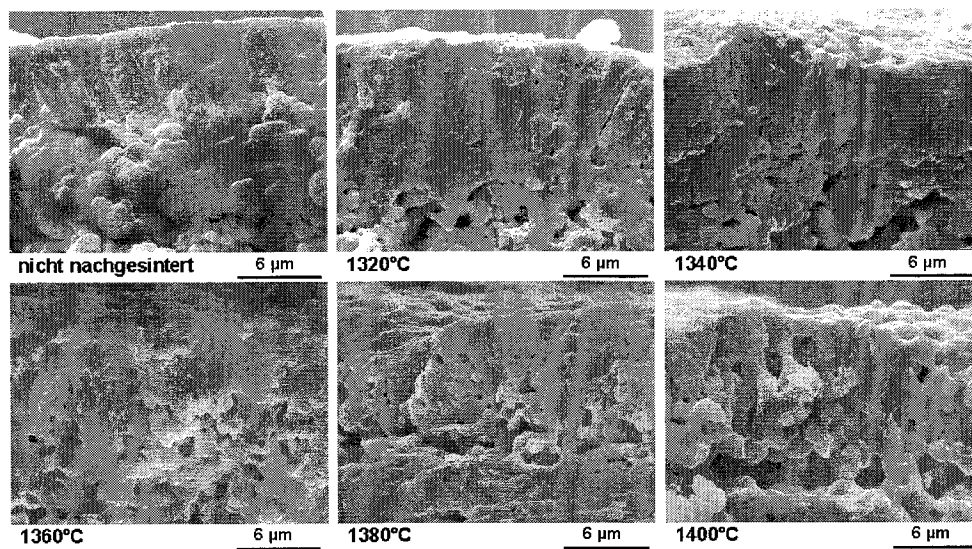


Abbildung 4.23: Bruchflächen einer auf 1300 °C vorgesintertem Anodensubstrat aufgesputterten Elektrolytschicht. Die Temperaturen in den Bildern geben die Sintertemperaturen der Elektrolytschicht an.

Korngrenzen beobachtet werden. Die Schicht wuchs zunächst gut mit der Anodenfunktionsschicht zusammen, löste sich aber bei einer Sintertemperatur von 1380 °C wieder von der Anode ab. Die bei 1400 °C gesinterte Schicht sah sehr porös aus und wies einen Spalt zwischen Elektrolyt und Anode auf. Diese Beobachtungen erklären sehr gut die Ergebnisse der Leckratenmessungen an den reduzierten Proben.

Auch in Oberflächenaufnahmen der Elektrolytschicht kann die Ablösung der Schicht vom Anodensubstrat erkannt werden. Abbildung 4.24 zeigt die Veränderung der Mikrostruktur an der Oberfläche der gesputterten Elektrolytschicht auf bei 1320 °C vorgesintertem Anodensubstrat. Die Sintertemperaturen der Elektrolytschicht sind in den Bildern angegeben. Auch hier kann sehr gut die Abrundung der Korngrenzen nach dem ersten Sinterschritt und das weitere Kornwachstum durch Erhöhung der Sintertemperatur beobachtet werden. Die nicht gesinterte Oberfläche der Elektrolytschicht sah dicht aus, wies aber wenige größere Fehlstellen auf. Diese Fehlstellen werden die Leckrate der Elektrolytschicht bestimmen. Mit der Erhöhung der Sintertemperatur bildeten sich Erhebungen bzw. 'pickelartige Strukturen' auf der Oberfläche, die durch das Ablösen der Elektrolytschicht vom Anodensubstrat bei zu starker Schrumpfung des Substrates verursacht wurden. Die bei 1400 °C gesinterte Schicht schließlich sah sehr löchrig aus. Hier waren auch schon Fehlstellen der Schicht mit dem bloßen Auge sichtbar.

Bei der Bestimmung der Leckraten traten bei einigen Proben größere Streuungen in den Meßwerten auf, abhängig davon, an welchem Punkt der Probe gemessen wurde. Der Grund dafür liegt in der kleinen Meßfläche (Kreis mit einem Durchmesser von 7 mm), so daß über die Probe verstreute Fehlstellen nicht in jede Messung mit einbezogen werden. Daher wurde die Leckrate jeder Probe an möglichst vielen verschiedenen Stellen gemessen und der Mittelwert errechnet.

Um die Auswirkungen der verschiedenen Sintertemperaturen vor und nach der Beschichtung des Anodensubstrates mit der YSZ-Schicht im Brennstoffzellenbetrieb zu testen, wurden Anodensubstrate bei 1300 °C, 1320 °C und 1360 °C gesintert und mit Elektrolytschicht besputtert. Bei einigen Zellen wurde die Elektrolytschicht bei 1360 °C nachgesintert. Die Brennstoffzellen wurden in zwei Chargen hergestellt. In der ersten Charge wurden Brennstoffzellen angefertigt, deren Anodensubstrate bei 1300 bzw. 1320 °C vorgesintert waren, in der zweiten Charge wurden die Anodensubstrate bei 1320 bzw. 1360 °C vorgesintert.

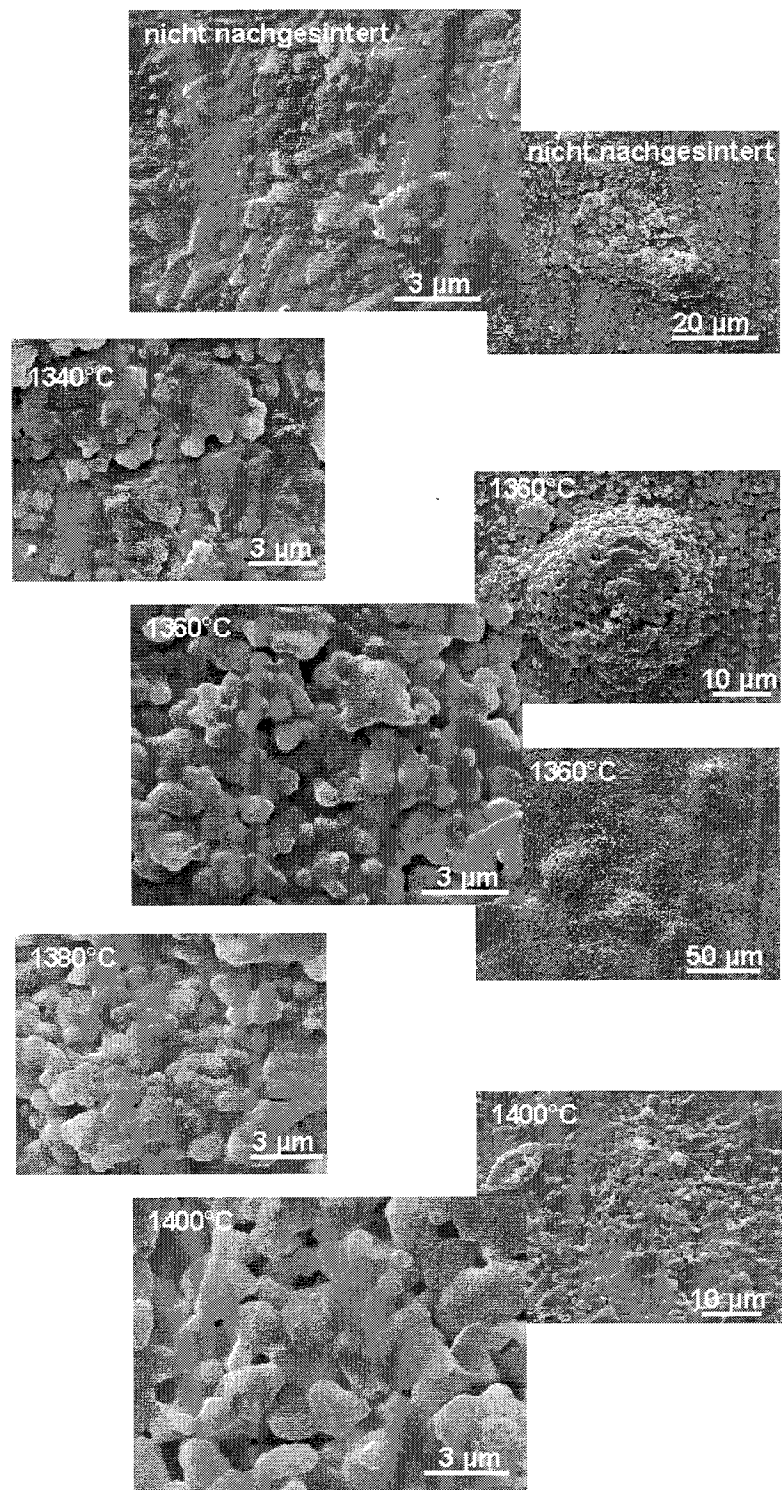


Abbildung 4.24: Oberfläche einer auf 1320 °C vorgesintertem Anodensubstrat aufgesputterten Elektrolytschicht. Die Temperaturen in den Bildern geben die Sinter Temperaturen der Elektrolytschicht an.

Tabelle 4.7: Leckraten der Brennstoffzellen im Vergleich zu den Voruntersuchungen. Alle Leckraten wurden nach der Reduktion der Anode bestimmt und sind in $\text{mbar}\cdot\text{l}/\text{cm}^2\cdot\text{s}$ angegeben. Mit * gekennzeichnete Werte beziehen sich auf nicht nachgesinterte Elektrolytschichten.

Sintertemperatur / °C	1300	1320	1360	1380	1400
<i>Vorsinterung der Anode bei 1300 °C</i>					
Voruntersuchungen	$6 \cdot 10^{-4*}$		$8 \cdot 10^{-5}$	$2 \cdot 10^{-4}$	$3 \cdot 10^{-3}$
Brennstoffzelle	$5 \cdot 10^{-3*}$		$8 \cdot 10^{-3}$		
<i>Vorsinterung der Anode bei 1320 °C</i>					
Voruntersuchungen		$2 \cdot 10^{-3*}$		$3 \cdot 10^{-3}$	$6 \cdot 10^{-3}$
Zelle aus erster Charge			$2 \cdot 10^{-3}$		
Zelle aus zweiter Charge		$5 \cdot 10^{-3*}$	$6 \cdot 10^{-3}$		
<i>Vorsinterung der Anode bei 1360 °C</i>					
Zelle, nicht gesinteter Elektrolyt			$8 \cdot 10^{-3*}$		
Zelle, nachgesinteter Elektrolyt			$6 \cdot 10^{-3}$		
<i>Vorsinterung der Anode bei 1400 °C</i>					
Voruntersuchungen					$6 \cdot 10^{-3*}$

Von den Brennstoffzellen wurden nach den Zelltests — also nach der Reduktion der Anode — die Leckraten gemessen. Es stellte sich heraus, daß die Leckraten dieser Elektrolytschichten teilweise größer waren, als die in den oben beschriebenen Voruntersuchungen. Die Leckraten der Brennstoffzellen sind in Tabelle 4.7 im Vergleich zu den Voruntersuchungen an reduzierten Proben aufgelistet. Die Verschlechterung der Leckraten zeigt, daß die bei dem Sputterprozeß entstandene Mikrostruktur der Elektrolytschichten nicht vollständig reproduzierbar war. Auch kann in Tabelle 4.7 gesehen werden, daß die Sintertemperatur der Anode keinen wesentlichen Einfluß auf die Leckrate der nicht nachgesinterten Elektrolytschichten hat.

In Abbildung 4.25 sind Schliffbilder einiger dieser für die Zelltests hergestellten Elektrolytschichten vor und nach der Sinterung dargestellt. Zum Vergleich ist ein über VSG hergestellter Elektrolyt in Abbildung 4.25e zu sehen. Die nicht nachgesinterten Schichten sahen sehr dicht aus. Durch das Sintern entstanden Poren entlang der Korngrenzen der kolumnaren Struktur. Die VSG-Elektrolytschicht wies wenige geschlossene Poren auf.

Die erhöhten Leckraten nach der Reduktion des Anodensubstrates und das Ausbilden der Poren beim Sintern der Schicht weisen auf Poren in der gesputterten

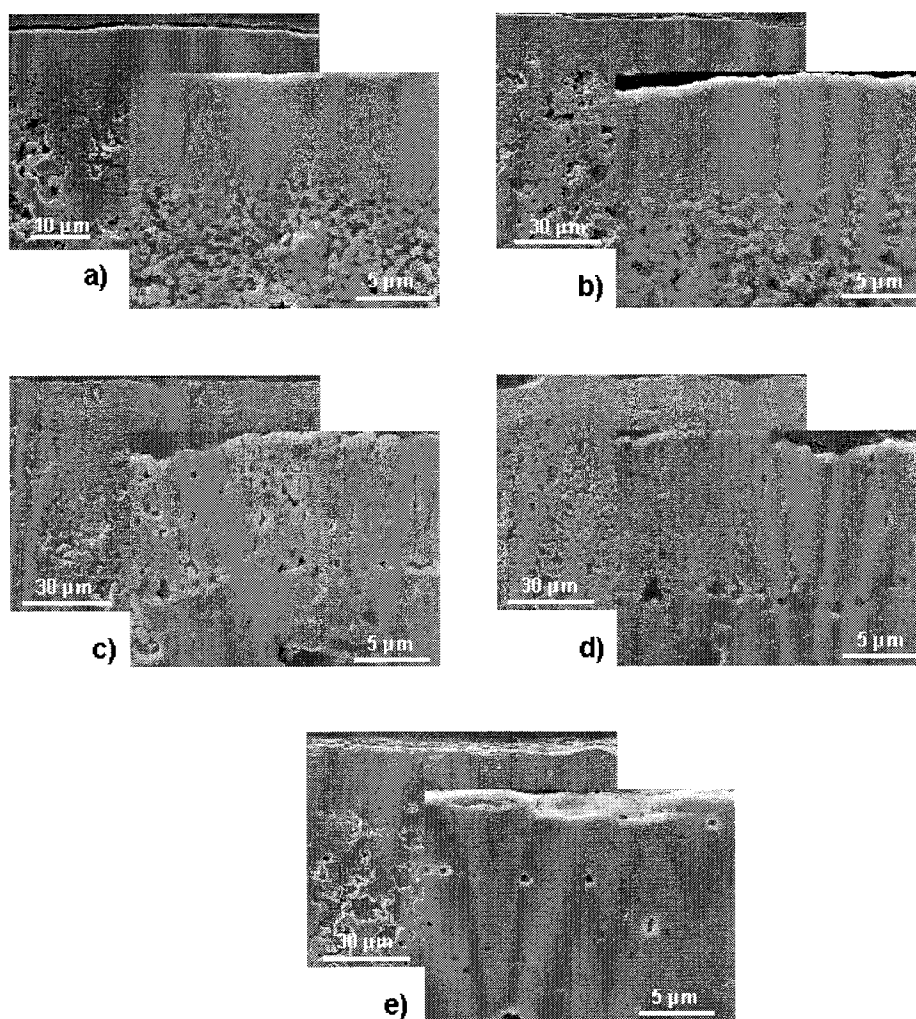


Abbildung 4.25: Schliffbilder der für die elektrochemische Zelltests hergestellten gesputterten Elektrolytschichten. Die Sintertemperaturen ($T_{Sinter}(\text{Anode})$ / $T_{Sinter}(\text{Elektrolyt})$) betrugen: a) 1320 °C/–, b) 1360 °C/–, c) 1320 °C/1360 °C und d) 1360 °C/1360 °C. In e) ist eine über Vakuum-Schlickerguß hergestellte bei 1400 °C gesinterte Elektrolytschicht zu sehen.

Schicht entlang der Korngrenzen der kolumnaren Struktur hin, die in den Bruchflächen nicht und in den Schliffbildern aufgrund zu geringer Auflösung nur teilweise zu sehen sind. Durch das Sintern bilden sich dann viele fein verteilte Poren zu einer größeren runden Pore aus. Die Mikrostruktur der abgeschiedenen Schicht vergrößert sich. Dieser Effekt wurde auch im Bereich der Wärmedämmschichten beobachtet und ist in [74] beschrieben.

Ein Sintern der abgeschiedenen Elektrolytschichten ergab in einigen Fällen eine Verbesserung der Leckrate, wobei eine zu starke Schrumpfung der Anodensubstrate allerdings eine Ablösung der Schicht vom Substrat zur Folge hatte. In diesem Fall scheint es sinnvoller, die Schichten bei Temperaturen zu sintern, die unter der Sinter-temperatur der Anodensubstrate liegen, um ein weiteres Schrumpfen der Substrate zu vermeiden.

In Kapitel 2.5.1.1 wurde das von J. A. Thornton entwickelte Modell zur Beschreibung der Mikrostruktur der abgeschiedenen Schicht beschrieben. Bei einer Abscheidung von YSZ mit einem Schmelzpunkt von etwa 3040 K und einer Substrattemperatur von 973 K (700 °C) beträgt T/T_m etwa 0,32. Bei dem niedrigen Gesamtdruck von $2,2 \cdot 10^{-3}$ mbar (1,73 mTorr) sollte dies in der sogenannten Übergangszone liegen. Auch die noch nicht sehr dichten Korngrenzen weisen darauf hin. Um eine noch dichtere Schicht zu erhalten, gibt es dann zwei Möglichkeiten: 1) Durch eine Verringerung des Druckes wird die Druckspannung in der Schicht erhöht und die Mikrostruktur dichter. 2) Durch eine Erhöhung der Substrattemperatur wird die Oberflächendiffusion in der aufwachsenden Schicht begünstigt, und der Übergang in Zone 2 kann eintreten. Hier scheint eine Erhöhung der Substrattemperatur geeigneter, da der Druck schon sehr gering ist, und eine Delamination der Schicht aufgrund zu großer Druckspannung vermieden werden soll. Dies wurde von Thiele et al. [42] bei der Abscheidung von YSZ mit einem Gesamtdruck unterhalb von 3 mTorr beobachtet. In den hier vorliegenden Untersuchungen trat eine Delamination trotz des geringeren Drucks nur an den nicht vorgesinterten Anodensubstraten auf. Dies kann ein Hinweis darauf sein, daß bei der Abscheidung auf Anodensubstrate, die bei geringeren Sinter-temperaturen als 1300 °C gesintert wurden, ein größerer Gesamtdruck während der Abscheidung notwendig wird.

Bei den oben erwähnten Überlegungen muß beachtet werden, daß sich sowohl die in [47] und [48] als auch die in [42] beschriebenen Untersuchungen auf das Magne-

tronsputtern beziehen. Hier kann sich aufgrund verschiedener kinetischer Energien der aus dem Target herausgeschlagenen Teilchen ein Unterschied in der Betrachtung des Gesamtdruckes ergeben.

4.2.2.2 Leitfähigkeit der YSZ-Sputterschichten

Um die Leitfähigkeit der gesputterten YSZ-Schichten über Impedanzmessungen zu bestimmen, wurde die Probe gemäß Abbildung 3.5 kontaktiert, so daß eine getrennte Messung von Anodensubstrat und YSZ-Film möglich war. In den Impedanzspektren konnte der Elektrolytfilm nur nach der Reduktion der Anode detektiert werden. Durch die Reduktion wurde ein durchgehendes Netzwerk der Nickelphase in der Anode gebildet, so daß reine elektronische Leitung in Anode und stromzuführenden Elementen vorliegt. Abbildung 4.26 zeigt die bei verschiedenen Temperaturen gemessenen Widerstände von Anode und stromzuführenden Elementen. Nachdem auf diese Weise die vollständige Reduktion der Anode kontrolliert wurde, konnte die Impedanz des Elektrolyten gemessen werden.

Ein typisches Spektrum ist in Abbildung 4.27 dargestellt. Das Spektrum besteht aus einem hochfrequenten Halbkreis, der durch die Bulkleitfähigkeit des YSZ verursacht wird, und einer geneigten Linie, die die Grenzfläche zwischen Elektrode und YSZ-Schicht wiedergibt. Diese Spektren wurden mit dem in Abbildung 4.27 gezeigten Äquivalentschaltkreis ausgewertet, und die Leitfähigkeit der YSZ-Schicht wurde in einem Temperaturbereich von 250 °C bis 600 °C bestimmt. Bei Temperaturen oberhalb von 600 °C gelangte der Widerstand der Anodensubstrate in die gleiche Größenordnung wie der Widerstand der Elektrolytschicht. Dort konnte die Leitfähigkeit der YSZ-Sputterschichten nicht mehr eindeutig bestimmt werden. Es konnte kein Einfluß der Korngrenzen auf die Leitfähigkeit beobachtet werden.

Vaßen et al. berichten von Impedanzmessungen an YSZ mit einer mittleren Korngröße von etwa 390 nm [75]. Bei Temperaturen von 280 °C erhielten sie einen Beitrag der Korngrenzen mit einer Resonanzfrequenz im Bereich von 1 kHz. Da sich die Resonanzfrequenz bei ansteigender Temperatur zu höheren Werten verschiebt, müßte der Beitrag der Korngrenzen in dem für die Sputterschichten gewählten Frequenzbereich von 20 Hz bis 1 MHz zu sehen sein. Der Grund dafür, daß kein Beitrag der Korngrenzen beobachtet werden konnte, kann in der kolumnaren Struktur der

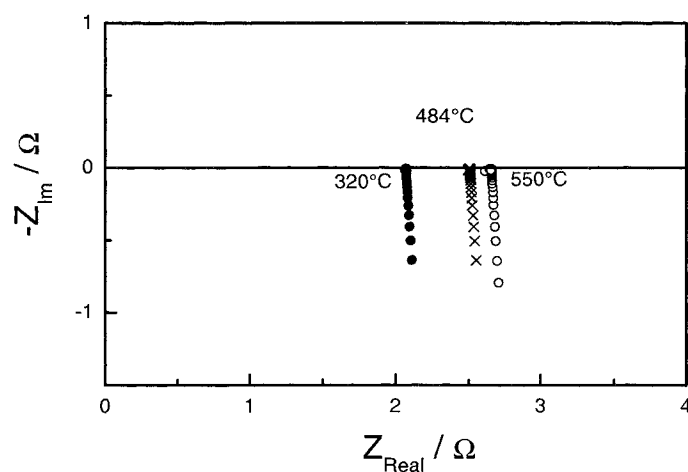


Abbildung 4.26: Impedanzspektren eines reduzierten Anodensubstrates bei verschiedenen Temperaturen (Sintertemperatur: 1300 °C).

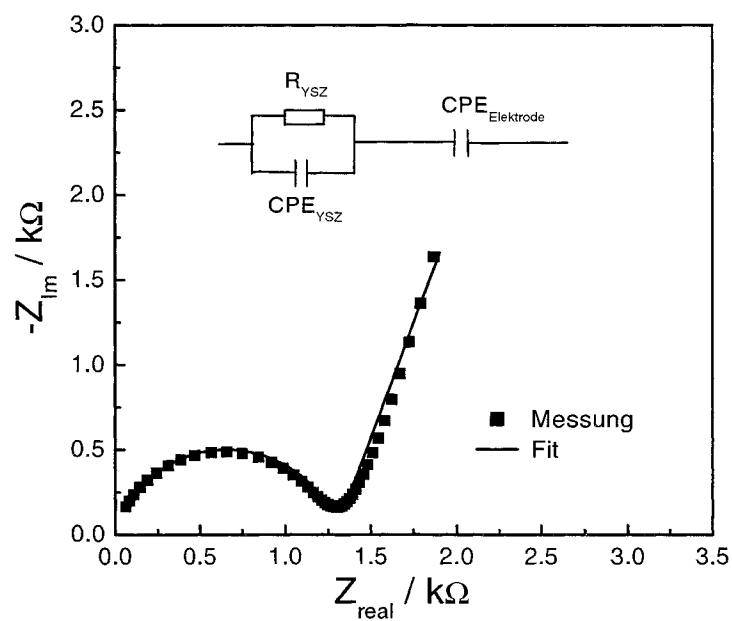


Abbildung 4.27: Impedanzspektrum der YSZ-Schicht bei 337 °C nach der Reduktion des Anodensubstrates. Im oberen Teil der Abbildung ist der für den Fit benutzte Äquivalentschaltkreis zu sehen.

YSZ-Schicht liegen, bei der die Leitfähigkeit der Korngrenzen vernachlässigbar ist. Auch Thiele et al. und Srivastava et al. konnten bei Impedanzmessungen an gesputterten YSZ-Schichten keinen Beitrag der Korngrenzen zur Leitfähigkeit feststellen [42, 43]. Ein weiterer Grund kann sein, daß die Korngrößen in der abgeschiedenen YSZ-Schicht zu groß sind. Bei zunehmenden Korngrößen nimmt der Beitrag der Korngrenzen zur Impedanz ab.

Die Leitfähigkeiten der gemessenen Elektrolytschichten sind im Arrhenius-Plot in Abbildung 4.28 aufgetragen. Die Leitfähigkeiten bei 400 °C und die aus der Temperaturabhängigkeit der Leitfähigkeiten bestimmten Aktivierungsenergien sind in Tabelle 4.8 aufgelistet. Die Sintertemperatur der Anode hat keinen Einfluß auf die Leitfähigkeit der Elektrolytschichten. Oberhalb von 500 °C zeigten die Leitfähigkeiten einen Wechsel zu niedrigeren Aktivierungsenergien, die Steigung der Geraden im Arrhenius-Plot nimmt ab. Dies lässt vermuten, daß schon bei diesen Temperaturen der Einfluß der Anodensubstrate zu groß war, um die Leitfähigkeiten und Aktivierungsenergien der YSZ-Schicht zuverlässig zu bestimmen, so daß zur Berechnung der Aktivierungsenergien nur der Temperaturbereich zwischen 250 und 500 °C herangezogen wurde.

Im Arrhenius-Plot 4.28 und in Tabelle 4.8 sind im Vergleich zu den Leitfähigkeiten und Aktivierungsenergien der gesputterten YSZ-Schichten in der Literatur beschriebene Werte für die Leitfähigkeit und Aktivierungsenergie von YSZ dargestellt. Diese wurden an YSZ-Substraten gemessen, die mittels Sintern von gepressten YSZ-Grünlingen hergestellt wurden. Die Aktivierungsenergie für den Bulkwiderstand von 9 mol% YSZ wurde von Sellars und Steele im Temperaturbereich von 250 bis 500 °C auf 110 kJ/mol bestimmt [76]. Keizer et al. berichten von 98 kJ/mol Aktivierungsenergie für den Bulkwiderstand und 108 kJ/mol für den Widerstand an den Korngrenzen. Ihre Messungen erfolgten an 8,9 mol% YSZ in einem Temperaturbereich von 300 bis 700 °C [77]. Im Gegensatz zu den Messungen an den Sputterschichten in diesem Temperaturbereich konnten sie zwischen Bulk- und Korngrenzenwiderstand unterscheiden. Auch Norby und Osborg konnten in ihren Messungen bei 400 °C zwischen Bulk- und Korngrenzenwiderstand unterscheiden [78]. Sie untersuchten 10 mol% YSZ bei 400 und 1000 °C. Maenner et al. fanden 0,11 S/cm bei 1000 °C in 10 mol% YSZ [79]. Man kann also feststellen, daß die Aktivierungsenergien der gesputterten Elektrolytschichten gut mit den in der Literatur beschriebenen Akti-

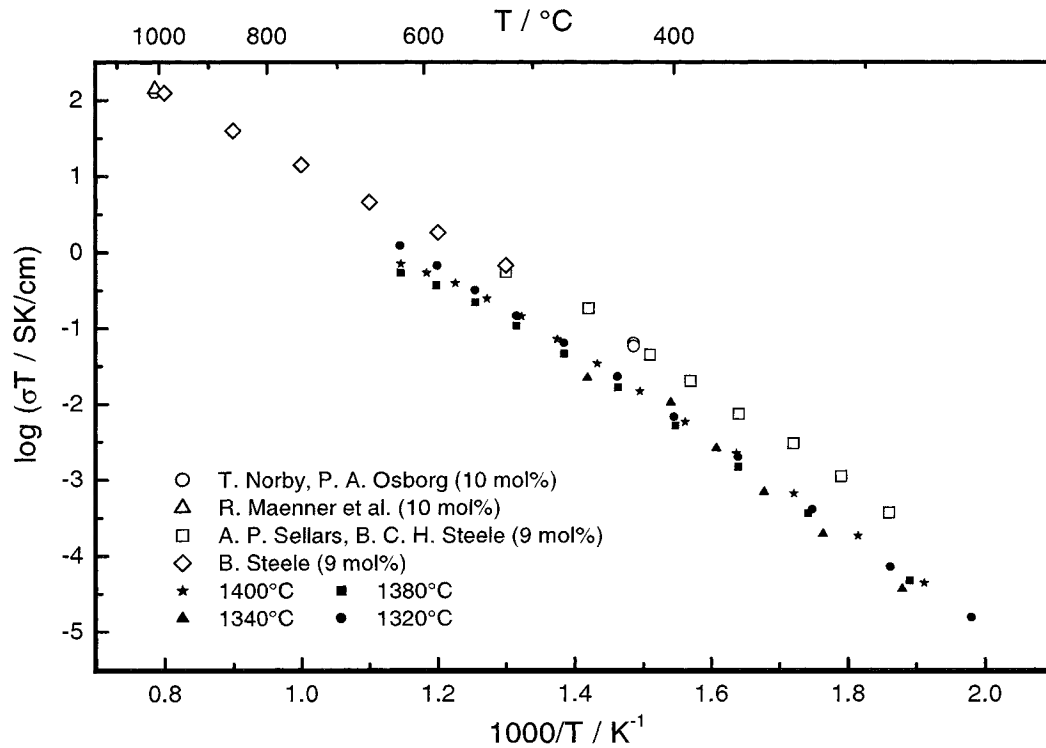


Abbildung 4.28: Leitfähigkeiten der gesputterten YSZ-Schichten (geschlossene Symbole) im Vergleich zu in der Literatur beschriebenen Leitfähigkeiten von YSZ (offene Symbole) aus [76, 78, 79] und [80]. In der Legende sind für die gesputterten YSZ-Schichten die Vorsintertemperaturen der Anode angegeben.

Tabelle 4.8: Leitfähigkeiten und Aktivierungsenergien der gesputterten YSZ-Filme im Vergleich zu YSZ-Substraten aus der Literatur und zu über VSG hergestellten Elektrolytschichten.

<i>gesputterte 11 mol% YSZ-Schichten</i>			
$T_{Sinter}(\text{Anode}) / ^\circ\text{C}$	Schichtdicke / μm	$\sigma_{400\ ^\circ\text{C}} / \text{S/cm}$	$E_A / \text{kJ/mol}$
1320	8,5	$2,3 \cdot 10^{-5}$	116 ± 1
1340	3	$2,1 \cdot 10^{-5}$	122 ± 9
1380	7	$1,9 \cdot 10^{-5}$	113 ± 1
1400	7,5	$2,4 \cdot 10^{-5}$	114 ± 1
<i>über VSG hergestellte 8 mol% YSZ-Schichten</i>			
$T_{Sinter}(\text{Elektrolyt}) / ^\circ\text{C}$	Schichtdicke / μm	$\sigma_{400\ ^\circ\text{C}} / \text{S/cm}$	$E_A / \text{kJ/mol}$
1400	5	$3,5 \cdot 10^{-5}$	95 ± 1
1400	10	$4,8 \cdot 10^{-5}$	101 ± 2
<i>in der Literatur beschriebene YSZ-Substrate</i>			
Autor	Dotierung	$\sigma_{400\ ^\circ\text{C}} / \text{S/cm}$	$E_A / \text{kJ/mol}$
Norby [78]	10 mol%	$9,3 \cdot 10^{-5}$	
	10 mol%	$8,6 \cdot 10^{-5}$	
Sellars [76]	9 mol%	ca. $9 \cdot 10^{-5}$	110
Keizer [77]	8,9 mol%		98
Gibson [81]	8 mol%	$1,05 \cdot 10^{-4}$	

vierungsenergien von YSZ übereinstimmen. Allerdings sind die Leitfähigkeiten der Sputterschichten geringer als die Leitfähigkeiten, von denen in der Literatur berichtet wird.

Da der Dotierungsgehalt der Sputterschichten 11 ± 1 mol% betrug und die Leitfähigkeit von YSZ im Bereich zwischen 10 und 11 mol% nicht sehr stark mit dem Dotierungsgehalt variiert, kann dies nicht der Grund für die geringe Leitfähigkeit sein. In der Literatur wird von einer Abhängigkeit der gemessenen Leitfähigkeit von der Schichtdicke berichtet. T. Kenjo und T. Nakagawa untersuchten die Leitfähigkeit von dünnen YSZ-Schichten (70, 200 und 300 μm dick) [82]. Bei einer Extrapolation der Meßwerte zu einer Schichtdicke von 0 μm kamen sie auf einen verbleibenden Restwiderstand. Der gemessene Widerstand war also zu hoch. Sie erklärten dies mit einer unvollständigen Kontaktierung, wie sie in Abbildung 4.29 dargestellt ist. Diese unvollständige Kontaktierung ergibt sich aus der Porosität der Kontaktschicht und aus Unebenheiten in den Oberflächen von Kontaktschicht und YSZ. Somit besteht

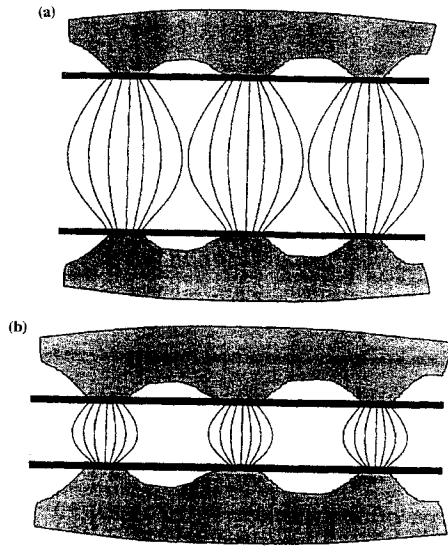


Abbildung 4.29: Stromlinien im Elektrolytquerschnitt eines a) dicken bzw. b) dünnen Elektrolyten bei nicht vollständiger Kontaktierung [83].

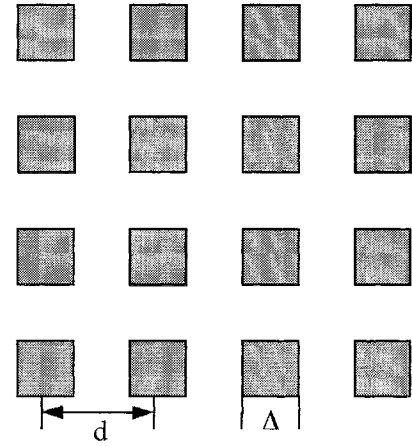


Abbildung 4.30: Modell eines unvollständigen Kontaktes [83].

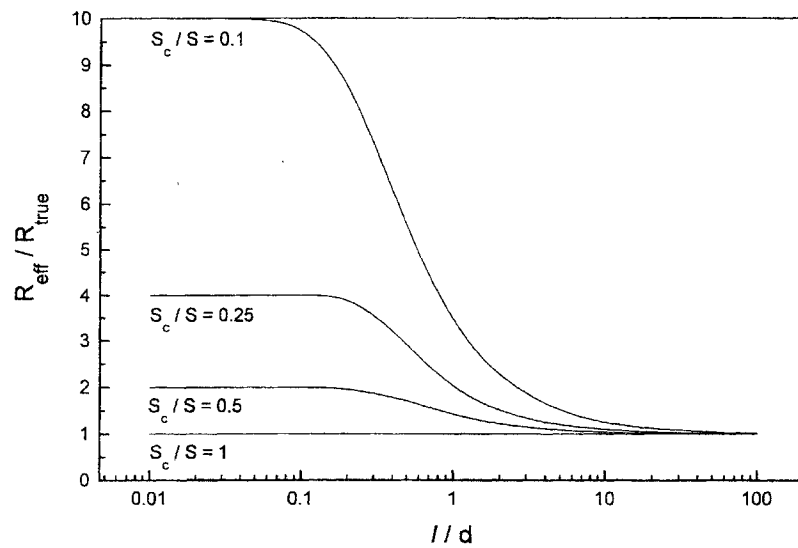


Abbildung 4.31: Der effektive Widerstand abhängig vom Verhältnis l/d [83]. S_C = aktive Kontaktfläche, S = gesamte Kontaktfläche, $S_C/S = r^2$.

die Kontaktierung nicht aus einer vollständigen Fläche, sondern aus vielen diskreten Punkten, wie es in Abbildung 4.30 modellhaft skizziert ist. Abbildung 4.29 verdeutlicht, daß diese unvollständige Kontaktschicht bei einem dicken Elektrolyten keinen Einfluß auf den gemessenen Widerstand hat, da praktisch der gesamte Querschnitt des YSZ zur Leitfähigkeit beiträgt. Bei einem sehr dünnen Elektrolyten hingegen trägt nicht mehr der gesamte Querschnitt zur Leitfähigkeit bei. Somit ist der effektiv gemessene Widerstand größer als der theoretische Widerstand. Hierbei bezeichnet der effektive Widerstand den gemessenen Widerstand bezogen auf die gesamte angenommene Kontaktfläche, während der theoretische Widerstand auf die tatsächlich aktive Kontaktfläche bezogen wird. Das Verhältnis von effektivem zu theoretischem Widerstand läßt sich über die Formel

$$\frac{R_{eff}}{R_{theor.}} = 1 - \frac{4d}{\pi^2 r l} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(-1)^n}{n^2} \sin n\pi(1-r) \tanh \frac{\pi n l}{d} \\ + \frac{4d}{\pi^3 r^2 l} \sum_{n=1}^{\infty} \sum_{m=1}^{\infty} \frac{(-1)^{n+m}}{nm\sqrt{n^2+m^2}} \sin n\pi(1-r) \sin m\pi(1-r) \\ \tanh \frac{\pi\sqrt{n^2+m^2}l}{d} \quad (4.13)$$

mit $r = \Delta/d$ und $l = \text{Elektrolytdicke}$

berechnen. Abbildung 4.31 zeigt die Abhängigkeit des effektiven Widerstandes von der Schichtdicke. Hierbei wird angenommen, daß die Kontaktierung aus einem quadratischen Netzkontakt besteht, wobei d der Abstand der Kontakte ist und Δ die Breite eines Kontaktpunktes (siehe Abbildung 4.30). Kundracik et al. fanden heraus, daß $R_{eff}/R_{theor.}$ bei sehr geringen Schichtdicken wieder unabhängig von der Schichtdicke selbst wird (siehe Abbildung 4.31) [83].

Um eine Abhängigkeit der gemessenen spezifischen Leitfähigkeit von der Schichtdicke bei unseren Messungen zu verifizieren, wurden über den Vakuum-Schlickerguß Elektrolytschichten mit einer Schichtdicke von 5 bzw. 10 μm auf Anodensubstrate abgeschieden. Deren Leitfähigkeit wurde auf gleiche Weise wie die Leitfähigkeit der Sputterschichten im Temperaturbereich von 250 °C bis 500 °C bestimmt. Bei 400 °C ergab sich für die 10 μm dicke Schicht eine spezifische Leitfähigkeit von $4,8 \cdot 10^{-5} \text{ S/cm}$, für die 5 μm dicke Schicht ergab sich eine spezifische Leitfähigkeit von $3,5 \cdot 10^{-5} \text{ S/cm}$ (siehe Tabelle 4.8). Mit der an 8 mol% YSZ-Substraten bestimmten Leitfähigkeit von $1,05 \cdot 10^{-4} \text{ S/cm}$ [81] erhält man für die 10 μm dicke Schicht ein $R_{eff}/R_{theor.}$ -Verhältnis von 2,1. Bei der 5 μm dicken Schicht beträgt

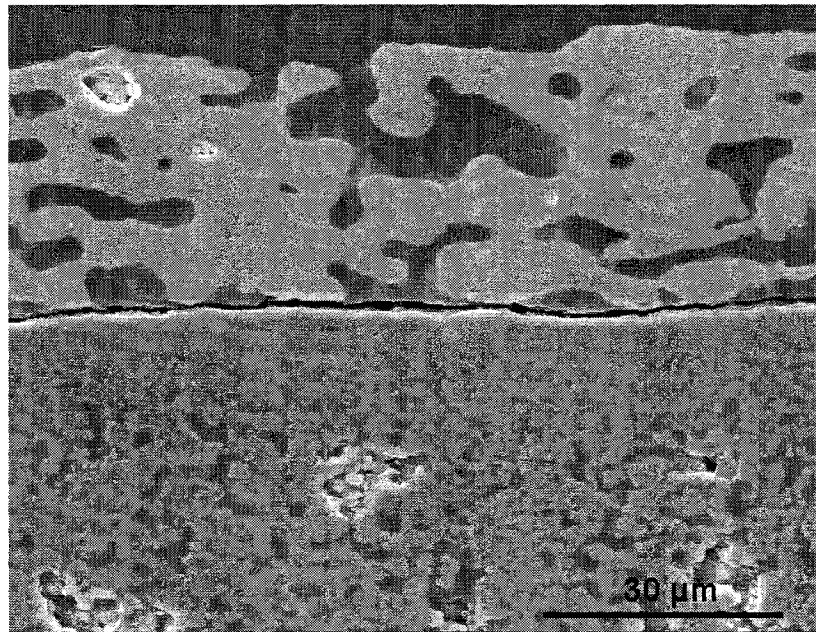


Abbildung 4.32: Schliffbild des Anodensubstrates mit einer über VSG hergestellten Elektrolytschicht und einer aufgespritzten Ag-Schicht. Der Riß in der Einbettmasse zwischen Elektrolytschicht und Ag-Schicht ist durch die Präparation entstanden.

dieses Verhältnis 3,0. Es besteht also bei diesen Elektrolytschichten eine Abhängigkeit der gemessenen Leitfähigkeit von der Schichtdicke. In Abbildung 4.32 ist ein Schliffbild des kontaktierten VSG-Elektrolyten ($5\text{ }\mu\text{m}$ dick) mit der Ag-Paste zu sehen. Aus mehreren dieser Bilder wurde bildanalytisch eine mittlere Breite der Kontaktpunkte von $6,6\text{ }\mu\text{m}$ und ein mittlerer Abstand der Kontaktmittelpunkte von $14,7\text{ }\mu\text{m}$ bestimmt. Daraus erhält man eine effektive Kontaktfläche von 20% und ein Verhältnis der Schichtdicke zum Kontaktabstand von 0,34 für die $5\text{ }\mu\text{m}$ dicke Schicht und 0,68 für die $10\text{ }\mu\text{m}$ dicke Schicht. Abbildung 4.31 zeigt, daß damit ein R_{eff}/R_{theor} -Verhältnis von ca. 3,4 bzw. 2,7 zu erwarten wäre. Die hier gemessenen R_{eff}/R_{theor} -Verhältnisse waren etwas geringer, was sich damit erklären läßt, daß die Elektrolytschicht nur auf einer Seite mit der Platinpaste kontaktiert war, während auf der anderen Seite der Kontakt über das feinverteilte Nickel in der Anodenfunktionsschicht bestand.

Die Leitfähigkeit der gesputterten YSZ-Schichten war etwas geringer, als die der

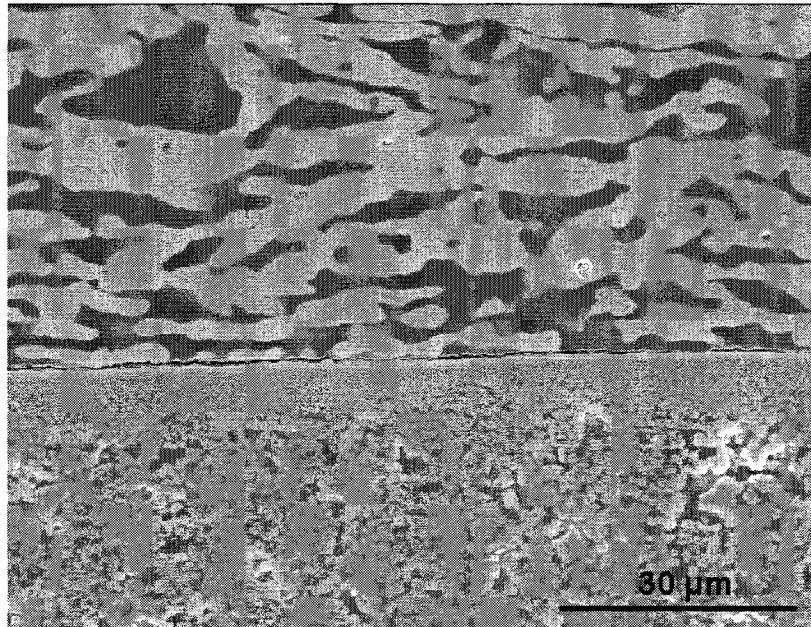


Abbildung 4.33: Schliffbild des Anodensubstrates mit einer gesputterten Elektrolytschicht und einer aufgespritzten Ag-Schicht. Der Riß in der Einbettmasse zwischen Elektrolytschicht und Ag-Schicht ist durch die Präparation entstanden.

über VSG hergestellten Elektrolyten. Zum Vergleich ist auch hier ein Schliffbild der Kontaktierung zu sehen (Abb. 4.33). Hier ergab sich eine mittlere Breite der Kontaktpunkte von $4,6 \mu\text{m}$ und ein mittlerer Abstand der Kontaktmittelpunkte von $9,8 \mu\text{m}$. Für die in Tabelle 4.8 angegebenen gesputterten Elektrolytschichten ergab sich also ein Verhältnis der Schichtdicke zum Kontaktabstand von 0,31 bis 0,87 bei einer effektiven Kontaktfläche von 22%. Das damit berechnete R_{eff}/R_{theor} -Verhältnis liegt zwischen 2,25 und 3,6. Gemessen wurde ein Verhältnis zwischen 3,75 und 4,7. Hierbei wurde eine Leitfähigkeit von $9 \cdot 10^{-5} \text{ S/cm}$ bei 10 mol% YSZ-Substraten als Bezugspunkt gewählt (siehe Tabelle 4.8). In dem Fall der gesputterten Elektrolytschichten war die Leitfähigkeit also etwas schlechter, als aufgrund der Kontaktierung zu erwarten gewesen wäre. Zusätzlich ist bei diesen Schichten untereinander die Abhängigkeit der Leitfähigkeit von der Schichtdicke nicht zu sehen. Da die Leitfähigkeit von YSZ abhängig von der Mikrostruktur des YSZ ist und die Elektrolytschichten abhängig von der Herstellungsmethode stark unterschiedliche Mikrostrukturen aufweisen (siehe Abbildung 4.25), wird dies der Grund für den Un-

terschied in der Leitfähigkeit sein. Auch verschiedene Mengen an Verunreinigungen aufgrund der unterschiedlichen Herstellungsmethoden können Abweichungen in der Leitfähigkeit bewirken.

4.3 Zelltests

Um die Auswirkungen der verschiedenen Sintertemperaturen des Anodensubstrates vor der Beschichtung mit der YSZ-Schicht im Brennstoffzellenbetrieb zu testen, wurden Anodensubstrate bei 1300 °C, 1320 °C und 1360 °C gesintert und mit Elektrolytschicht besputtert. Bei einigen dieser Brennstoffzellen wurde der Elektrolyt bei 1360 °C nachgesintert, um den Einfluß der Nachsinterung auf das Verhalten der Brennstoffzelle im Betrieb festzustellen. Tabelle 4.9 zeigt die gemessenen Proben und die Herstellungsparameter. Es wurden Strom-Spannungs-Kennlinien und Impedanzspektren gemessen.

Tabelle 4.9: Probennummern und Herstellungsparameter der für die Zelltests benutzten Brennstoffzellen.

Probe	$T_{\text{Sinter}}(\text{Anode})$ / °C	Beschichtung	$T_{\text{Sinter}}(\text{Elektrolyt})$ / °C	Schichtdicke / μm	Kathodendicke / μm
E0201	1300	gesputtert	—	8	83
E0215	1320	gesputtert	—	8	55
E0208	1360	gesputtert	—	8	55
E0214	1360	gesputtert	—	8	55
E0202	1300	gesputtert	1360	7	83
E0203	1320	gesputtert	1360	7	96
E0209	1320	gesputtert	1360	8	55
E0210	1360	gesputtert	1360	8	55
E0204	1285	VSG	1400	10	52

Bei der Durchführung dieser Zelltests erwies sich die Kontaktierung der Brennstoffzellen über die Platinnetze und die gleichzeitige Abdichtung der Gasräume mit der Golddichtung teilweise als sehr problematisch. Die Dicke der Kathoden der Brennstoffzellen war nicht bei jeder Probe gleich, so daß die Golddichtung jeweils neu angepaßt werden mußte. Bei zu dünner Golddichtung reoxidierte die Anode aufgrund der Durchmischung der Gase und die Probe konnte nicht mehr benutzt werden. Zusätzlich war das Gewicht, welches die Platinnetze auf die Probe preßte, zu gering,

um immer eine gute Kontaktierung zu gewährleisten. Somit wiesen die Ergebnisse der Zelltests teilweise große Streuungen auf und konnten oft nur schwer, teilweise aufgrund mangelnder Proben gar nicht reproduziert werden.

4.3.1 Kennlinien und Leistungen der Brennstoffzellen

In Abbildung 4.34 ist ein repräsentativer Satz von Strom-Spannungs-Kennlinien der Probe E0201 aufgetragen. Für die Messungen dieser Kennlinien bestand das Brenngas aus Wasserstoff mit einem Wasserdampfanteil von 3 %. Bei Temperaturen oberhalb von 750 °C sind die Kurven annähernd linear, was bedeutet, daß hier die Ohmschen Verluste gegenüber nicht Ohmschen Verlusten überwiegen. Unterhalb von 750 °C waren die nicht Ohmschen Verluste ausgeprägter. Mit dieser Probe wurde bei 790 °C und 700 mV eine Stromdichte von ca. 550 mA/cm² erreicht, was einer Leistung von 0,4 W/cm² entspricht. Der flächenspezifische Widerstand der Brennstoffzelle stieg von 0,56 Ω·cm² bei 830 °C auf 1,43 Ω·cm² bei 650 °C.

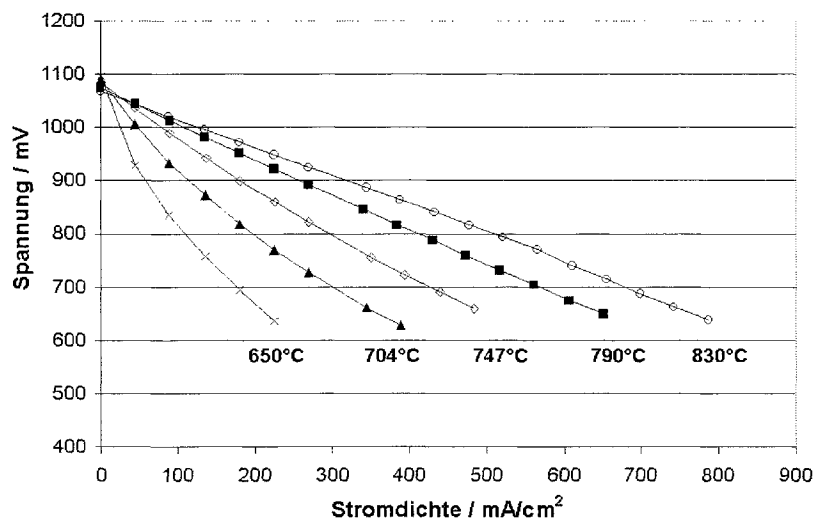


Abbildung 4.34: Strom-Spannungs-Kennlinien der Probe E0201 in Wasserstoff mit 3% H₂O.

Die Abhängigkeit der Strom-Spannungs-Kennlinien bei 830 °C von der Wasserdampfkonzentration im Brenngas ist in Abbildung 4.35 zu sehen. Mit zunehmender

Wasserdampfkonzentration nahm die Leistung der Brennstoffzelle ab. Die Kurven verlaufen annähernd parallel, d.h., daß der flächenspezifische Widerstand der Brennstoffzelle durch den Gehalt von Wasserdampf im Brenngas kaum beeinflusst wurde. Die abfallende Leistung der Brennstoffzelle wurde hauptsächlich durch die niedrigere offene Zellspannung aufgrund des angestiegenen Sauerstoffpartialdruckes an der Anodenseite verursacht.

In Abbildung 4.36 sind die bei 700 mV gemessenen Leistungen der Brennstoffzellen im Vergleich dargestellt. Man erkennt, daß die Brennstoffzellen mit nicht nachgesintertem Elektrolyten die besten Leistungen ergaben. Aufgrund der wenigen Proben und der oben beschriebenen Probleme mit der Meßapparatur sollen die hier gezeigten Meßwerte eher Tendenzen aufweisen, als belastbare Ergebnisse liefern, da dafür wegen der auftretenden Streuungen eine größere Anzahl an Proben und eine ausgearbeitete Statistik notwendig ist. Die höheren Leistungen der Brennstoffzellen mit nicht gesinterten Elektrolytschichten können einerseits durch die Mikrostruktur der YSZ-Schichten verursacht worden sein, da die Schichten eine kolumnare Struktur aufweisen und keinen Beitrag der Korngrenzen zur Leitfähigkeit zeigten. Andererseits, kann der Grund aber auch in der niedrigen Sintertemperatur der Anode liegen. Beim Nachsintern der Einheit Anode+Elektrolyt wurde die Mikrostruktur der Anode vergrößert, die Porosität sank. Dies kann zu höheren Widerständen und somit zu schlechteren Leistungen der Zellen führen. Diese Tendenz sollte in weiteren Messungen mit einer größeren Statistik nachgeprüft werden.

Es ließ sich weder ein Zusammenhang zwischen der Leistung der Brennstoffzellen und der Leckrate finden (siehe Abb. 4.36), noch zwischen offener Zellspannung und Leckrate, wie in Abbildung 4.37 zu sehen ist. Der Einfluß der Leckrate auf die Leistung bei den im Forschungszentrum Jülich hergestellten Brennstoffzellen wurde von Förthmann et al. in [24] beschrieben. Dort zeigten Brennstoffzellen mit einer Leckrate über $1 \cdot 10^{-4}$ mbar·l/cm²s eine wesentlich schlechtere Leistung als die Brennstoffzellen mit einer Leckrate im Bereich von 10^{-5} mbar·l/cm²s. Diese Leckraten wurden allerdings an nicht reduzierten Anodensubstraten gemessen. Heute liegt der untere Grenzwert für die Leckraten dieser Brennstoffzellen nach der Reduktion bei $1 \cdot 10^{-3}$ mbar·l/cm²s.

Die offene Zellspannung berechnet sich nach Gleichung 2.4 aus den Sauerstoffpartialdrücken an Kathoden- und Anodenseite. Bei einer großen Leckrate vermischen

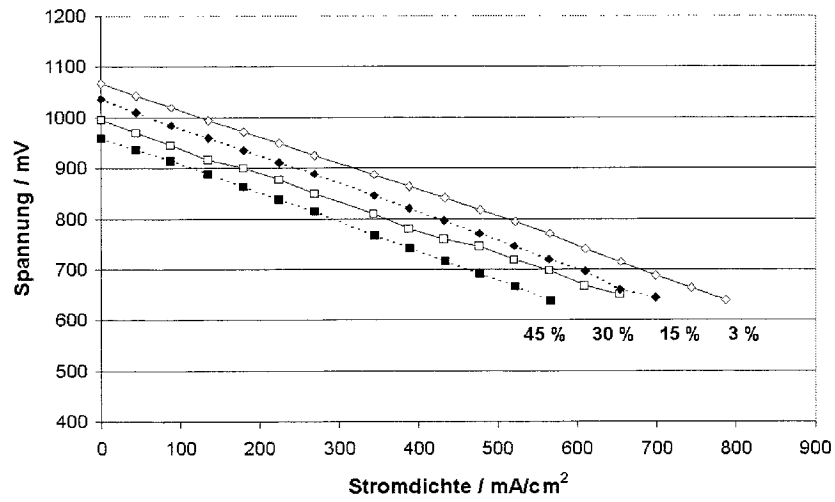


Abbildung 4.35: Strom-Spannungs-Kennlinien der Probe E0201 bei 830 °C mit verschiedenen Wasserdampfkonzentrationen im Brenngas.

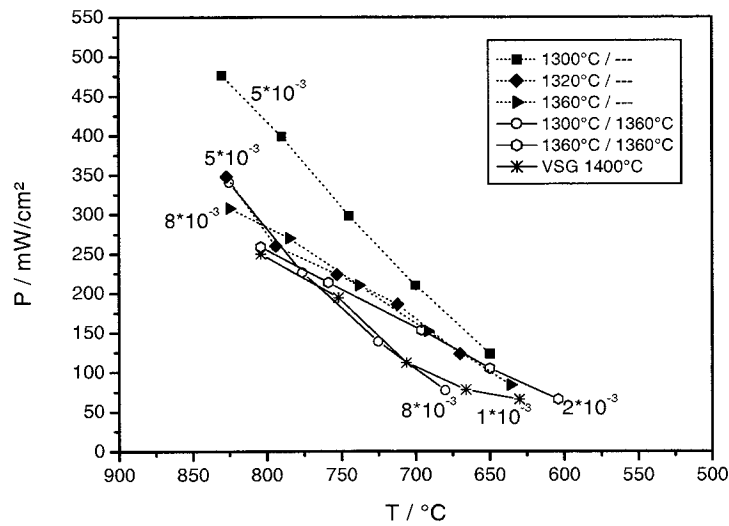


Abbildung 4.36: Bei 700 mV bestimmte Leistungen der Brennstoffzellen. In der Legende sind die Sintertemperaturen von Vorsinterung der Anode und Nachsinterung des Elektrolyten angegeben ($T_{\text{Sinter}}(\text{Anode}) / T_{\text{Sinter}}(\text{Elektrolyt})$). An den einzelnen Kurven können die Leckraten der Brennstoffzellen nach Reduktion in mbar·l/cm²s abgelesen werden.

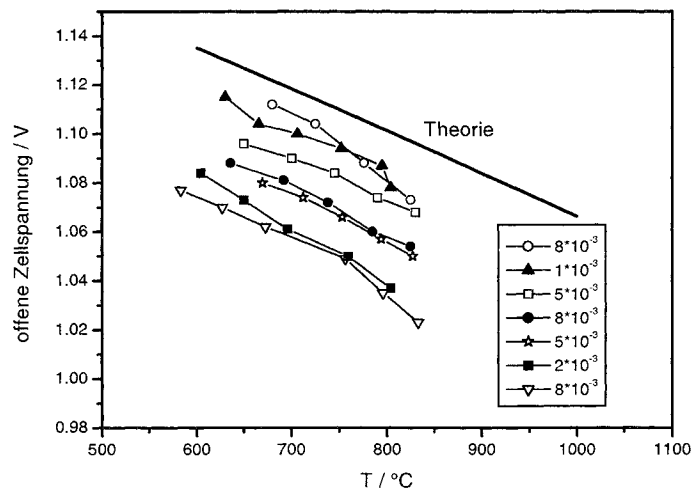


Abbildung 4.37: Vergleich der offenen Zellspannungen mit den theoretisch erreichbaren Werten. In der Legende sind die Leckraten der Brennstoffzellen nach der Reduktion in $\text{mbar}\cdot\text{l}/\text{cm}^2\text{s}$ angegeben.

sich die Gase, ein Teil des Wasserstoffes brennt ab, und der Sauerstoffpartialdruck an der Kathodenseite verringert sich. Somit sollte auch die offene Zellspannung mit ansteigender Leckrate absinken.

Ein Grund für den nicht zu erkennenden Einfluß der Leckrate auf Leistung und offene Zellspannung kann im hohen Fluß von Brenn- und Oxidationsgas liegen. Dieser war $500 \text{ ml}/\text{min}$ bei einer aktiven Fläche von $1,131 \text{ cm}^2$. Durch den schnellen Abtransport der Gase und die stete Nachlieferung konnte eine Vermischung der Gase durch Undichtigkeiten weitgehend verhindert werden. Auch die oben erwähnten Probleme bei der Abdichtung der Proben mit den Golddichtungen könnten diese Effekte verfälschen, wenn die Undichtigkeiten über die Golddichtung in der gleichen Größenordnung wie die Leckraten der Brennstoffzellen selbst oder noch größer sind. Die Leistungen der in dieser Arbeit getesteten Brennstoffzellen waren geringer, als die Leistungen der im Forschungszentrum Jülich standardmäßig hergestellten Brennstoffzellen mit über VSG abgeschiedenen Elektrolyten. Dies trifft auch für die zum Vergleich getestete „Standardzelle“ zu. Die standardmäßig hergestellten Brennstoffzellen werden in einer anderen Geometrie ($50 \times 50 \text{ mm}^2$) in anderen Prüfständen

getestet. Für einen aussagekräftigen Vergleich der gesputterten Elektrolyten mit den Standardelektrolyten sollten daher quadratische Brennstoffzellen der Geometrie $50 \times 50 \text{ mm}^2$ mit gesputtertem Elektrolyten hergestellt und in den entsprechenden Prüfständen untersucht werden.

4.3.2 Impedanzmessungen an Brennstoffzellen

Neben den Strom–Spannungs–Kennlinien wurden auch Impedanzspektren der Brennstoffzellen gemessen, um die Auswirkungen der verschiedenen Sintertemperaturen von Anode und Elektrolyt direkt auf das Verhalten der jeweiligen Komponente der Brennstoffzelle festzustellen. Dazu ist es wichtig, die verschiedenen Elemente des Spektrums bzw. des Äquivalentstromkreises den Komponenten der Brennstoffzelle zuordnen zu können. Um diese Zuordnungen zu treffen, wurde auf der Anodenseite die Zusammensetzung des Brenngases bezüglich des Wasserdampfanteiles variiert. Auf der Kathodenseite wurde der Sauerstoffpartialdruck im Gas variiert. Die Auswirkungen sollten sich jeweils in dem Teil des Spektrums zeigen, der der Anode bzw. der Kathode zugeordnet werden kann.

Ein typisches Impedanzspektrum der Brennstoffzellen unter Betriebsbedingungen ist in Abbildung 4.38 in der Nyquist–Darstellung für die Probe E0215 dargestellt. Es wurde bei offener Zellspannung aufgenommen. Nach dem Abzug einer durch den Meßaufbau verursachten Induktivität konnten drei Halbkreise im Nyquist–Plot erkannt werden. Zur Auswertung wurde dieses Spektrum mit Hilfe des in derselben Abbildung dargestellten Äquivalentschaltkreises angefitet. Dieser besteht aus einem Widerstand R_0 , der in Serie mit drei R,CPE–Elementen geschaltet ist, bei denen R und das CPE parallel geschaltet sind. Die Admittanz eines Constant Phase Elements wird gemäß Gleichung 3.7 berechnet. Die aus dem Fit erhaltenen Werte des in Abbildung 4.38 dargestellten Spektrums sind in Tabelle 4.10 zusammengefasst. Die Summe aller erhaltenen flächenspezifischen Widerstände ($R_0 + R_1 + R_2 + R_3 = R_{\text{ges}} = 0,6 \Omega \cdot \text{cm}^2$) entspricht dem über die Strom–Spannungs–Kennlinien ermittelten flächenspezifischen Widerstand dieser Brennstoffzelle.

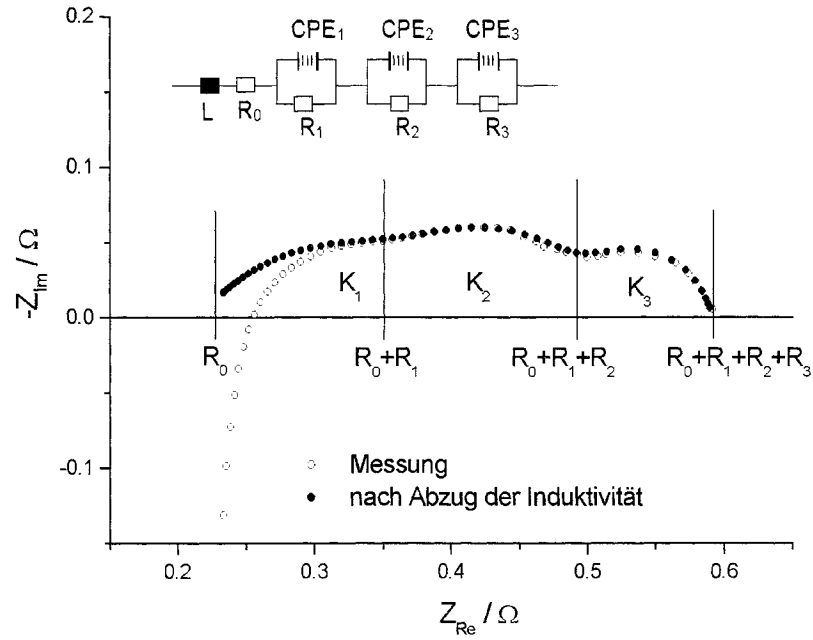


Abbildung 4.38: Impedanzspektrum der Probe E0215 bei 827 °C mit 3 % H₂O im Brenngas. Der zur Auswertung des Spektrums benutzte Äquivalentschaltkreis ist oben im Bild zu sehen.

Tabelle 4.10: Aus dem Fit erhaltene Werte für das in Abbildung 4.38 gezeigte Spektrum.

$R_0 / \Omega \text{ cm}^2$	$R_1 / \Omega \text{ cm}^2$	$R_2 / \Omega \text{ cm}^2$	$R_3 / \Omega \text{ cm}^2$	$Q_1 / \Omega^{-1} \text{ s}^n$	$Q_2 / \Omega^{-1} \text{ s}^n$	$Q_3 / \Omega^{-1} \text{ s}^n$	n_1	n_2	n_3
0,22	0,19	0,10	0,09	0,026	0,056	1,01	0,55	0,82	0,87

Der Widerstand R_0

Der Widerstand R_0 beinhaltet sämtliche in Reihe geschalteten Widerstände von Brennstoffzelle und Meßanordnung, wie die Ionenleitung des Elektrolyten, elektronische Leitung von Anode und Kathode sowie Kontaktierungen. Bei den in Kapitel 4.2.2.2 beschriebenen Leitfähigkeitsmessungen der Sputterschichten wurde festgestellt, daß bei Temperaturen oberhalb von 500 °C der Widerstand der Anode immer bedeutenderen Einfluß auf die Messung des Widerstandes nimmt. Da hier in einem weit höheren Temperaturbereich von 600 °C bis 850 °C gemessen wurde, konnte bei den Messungen an den Brennstoffzellen R_0 nicht, wie es zunächst naheliegend erschien, zum größten Teil der Ionenleitung des Elektrolyten zugeordnet werden. In Abbildung 4.39 kann gesehen werden, daß sowohl der Widerstand R_0 selbst, als auch die dazugehörige Aktivierungsenergie stark variierten. Die Aktivierungsenergien aller hier bestimmten Widerstände sind in Tabelle 4.11 aufgelistet. Die Aktivierungsenergie für R_0 lag zwischen 15 und 97 kJ/mol. Die niedrigsten Widerstandswerte in R_0 zeigte Probe E0201 mit einer Aktivierungsenergie von 36 kJ/mol. Die Werte von R_0 waren unabhängig von Stromdichte und Wasserdampfgehalt im Brenngas.

Tabelle 4.11: Aktivierungsenergien der verschiedenen Proben und Prozesse.

Probe	$T_S(\text{An})/T_S(\text{El})$ °C / °C	$E_A(R_0)$ kJ/mol	$E_A(R_1)$ kJ/mol	$E_A(R_2)$ kJ/mol	$E_A(R_3)$ kJ/mol	$E_A(R_{\text{gesamt}})$ kJ/mol
E0201	1300 / —	36 ± 4	90 ± 7	133 ± 15	—	38 ± 8
E0215	1320 / —	—	83 ± 11	—	—	—
E0208	1360 / —	21 ± 6	106 ± 14	105 ± 12	—	36 ± 6
E0214	1360 / —	24 ± 3	79 ± 7	114 ± 20	57 ± 10	33 ± 3
E0202	1300 / 1360	97 ± 5	84 ± 28	165 ± 17	—	86 ± 3
E0203	1320 / 1360	—	76 ± 8	175 ± 17	—	—
E0209	1320 / 1360	15 ± 6	85 ± 19	115 ± 12	77 ± 20	—
E0210	1360 / 1360	23 ± 6	76 ± 6	109 ± 5	74 ± 17	35 ± 2
E0204	VSG 1400	48 ± 19	90 ± 4	166 ± 26	—	55 ± 7
$T_S(\text{An})$: Vorsintertemperatur der Anode						
$T_S(\text{El})$: Nachsintertemperatur des Elektrolyten						

Der niederfrequente Halbkreis K_3

In Abbildung 4.40 sind die Spektren der Probe E0201 bei 790 °C mit verschiedenen Wasserdampfkonzentrationen dargestellt. Zur besseren Übersicht der Auswirkungen

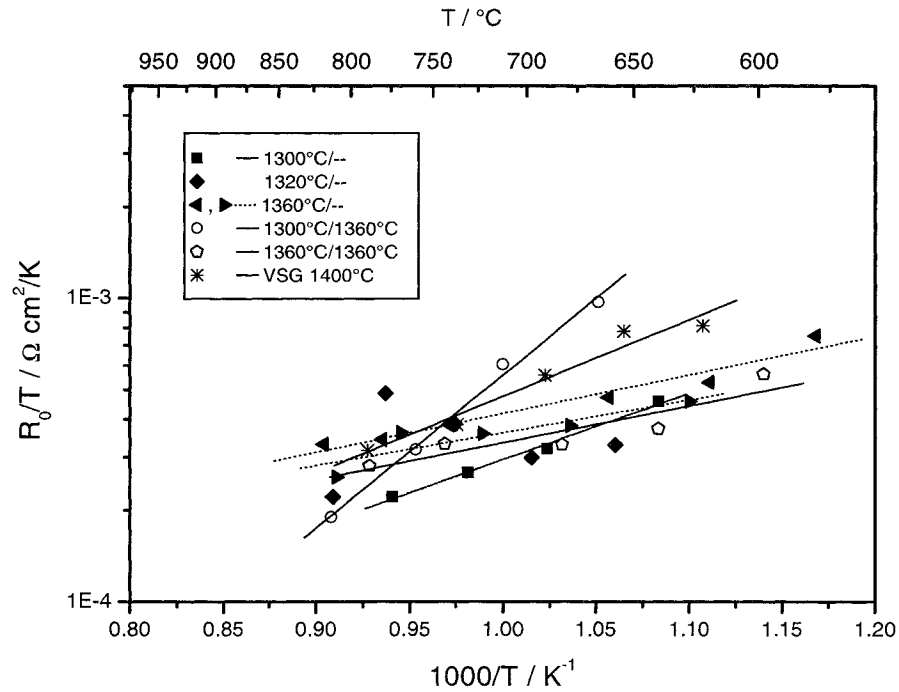


Abbildung 4.39: Vergleich der R_0 -Werte der verschiedenen Proben im Arrhenius-Plot. In der Legende sind die Sinter Temperaturen für die Vorsinterung der Anode und die Nachsinterung des Elektrolyten angegeben ($T_{Sinter}(\text{Anode})/T_{Sinter}(\text{Elektrolyt})$). VSG bezeichnet einen über Vakuum-Schlickerguß hergestellten und bei 1400 °C gesinterten Elektrolyten.

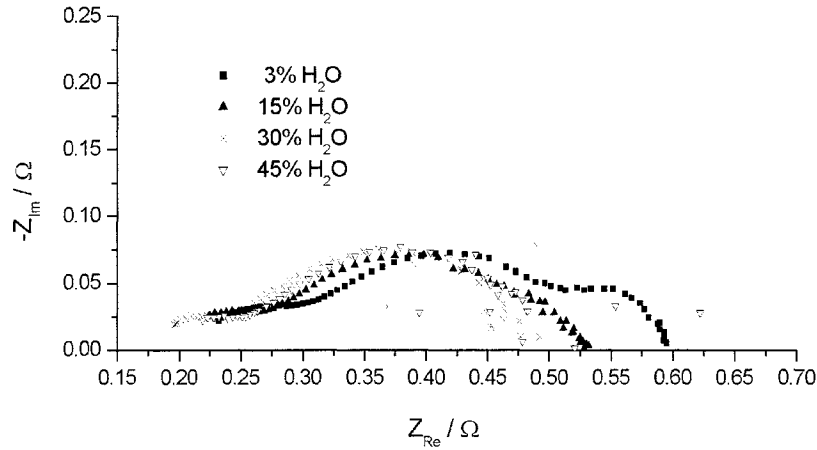


Abbildung 4.40: Impedanzspektren der Probe E0201 bei 790 °C mit verschiedenen Wasserdampfanteilen im Brenngas. Der induktive Anteil im Spektrum wurde abgezogen.

auf das Spektrum wurde der induktive Anteil des Spektrums in der Darstellung abgezogen. Besonders im niederfrequenten Bereich des Spektrums ist eine Abhängigkeit von der Wasserdampfkonzentration zu erkennen. Der niederfrequente Halbkreis ist in dem Spektrum mit 3 % H_2O klar zu erkennen. Schon bei einer Konzentration von 15 % H_2O konnte dieser Halbkreis nicht mehr sehr deutlich von dem mittelfrequenten Halbkreis unterschieden werden und bei einer weiteren Erhöhung der Konzentration auf 30 bzw. 45 % wurde die Streuung der Meßwerte im niederfrequenten Teil des Spektrums so groß, daß dort kein weiterer Halbkreis mehr detektiert werden konnte. Diese Ergebnisse deuten darauf hin, daß der niederfrequente Halbkreis im Spektrum, bzw. das (R_3, CPE_3) -Element des Äquivalentschaltkreises, einem Prozeß an der Anodenseite der Brennstoffzelle zugeordnet werden kann. Ähnliche Effekte, die auch in einem Anstieg der Wasserdampfkonzentration begründet sind, zeigten sich in den Impedanzspektren, die bei verschiedenen Stromdichten im Betrieb der Brennstoffzelle aufgenommen wurden. Hierzu sind einige Spektren in Abbildung 4.41 zu sehen. Durch die Produktion von Wasser während des Betriebs schrumpfte der niederfrequente Halbkreis mit zunehmender Stromdichte.

Der niederfrequente Halbkreis K_3 konnte bei hohen Wasserdampfanteilen im Brenngas und bei hohen Stromdichten oft nicht zuverlässig angefitet werden, da entweder

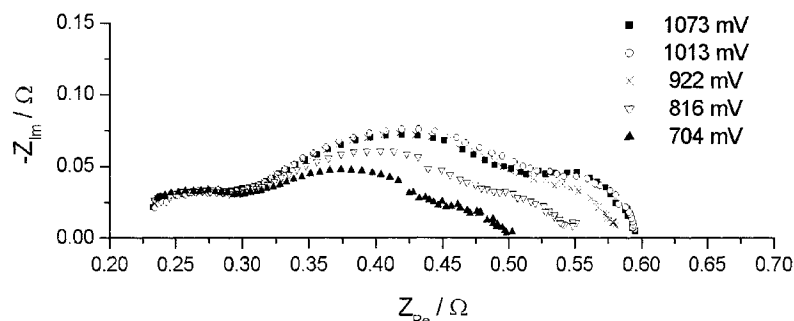


Abbildung 4.41: Impedanzspektren der Probe E0201 bei 790 °C und unterschiedlicher Überspannung. Der induktive Anteil im Spektrum wurde abgezogen.

die Streuungen im niederfrequenten Bereich des Spektrums zu groß waren, oder K_2 und K_3 nicht mehr getrennt werden konnten. Letzteres war auch bei tieferen Temperaturen der Fall, so daß häufig keine Aktivierungsenergien bestimmt werden konnten, und selbst wenn die Bestimmung der Aktivierungsenergien möglich war, diese sehr stark streuten und keine verlässlichen Werte ergaben (siehe Abbildung 4.42).

Die aus R_3 , Q_3 und n_3 bestimmten Kapazitäten lagen im Bereich von 10^{-1} bis 10^0 F/cm² und nahmen mit steigender Temperatur zu. Das Maximum dieses Halbkreises lag im Bereich von 10^1 Hz.

Die starke Abhängigkeit des niederfrequenten Halbkreises im Impedanzspektrum vom Wasserdampfanteil im Brenngas wurde auch von Brown et al. an elektrolytgetragenen Brennstoffzellen festgestellt [84]. Sie untersuchten im Forschungszentrum Jülich hergestellte Ni/YSZ-Cermets auf einem 8 mol% YSZ-Substrat. Als Gegenelektrode wurde Platinpaste benutzt. Bei feiner strukturierten Anoden beobachteten sie ebenfalls eine Impedanz im Frequenzbereich von 10 bis 100 Hz, die sie der Diffusion in der Anode zuschrieben. Bei noch niedrigerer Frequenz von etwa 1 Hz entdeckten sie eine sogenannte Gasumwandlungsimpedanz, einen Effekt, der den Wechsel in der Gaszusammensetzung an der Anode wiedergibt und bei Stromfluß durch die Elektrode und einem endlichen Gasfluß auftritt. Diese Impedanz ist allerdings nur bei Messungen zu sehen, in denen die Elektrode gegen eine stabile Referenzelektrode gemessen wird [85]. In den Messungen der hier vorliegenden Arbeit wurde keine Referenzelektrode benutzt, so daß es naheliegend ist, den niederfrequenten Halbkreis

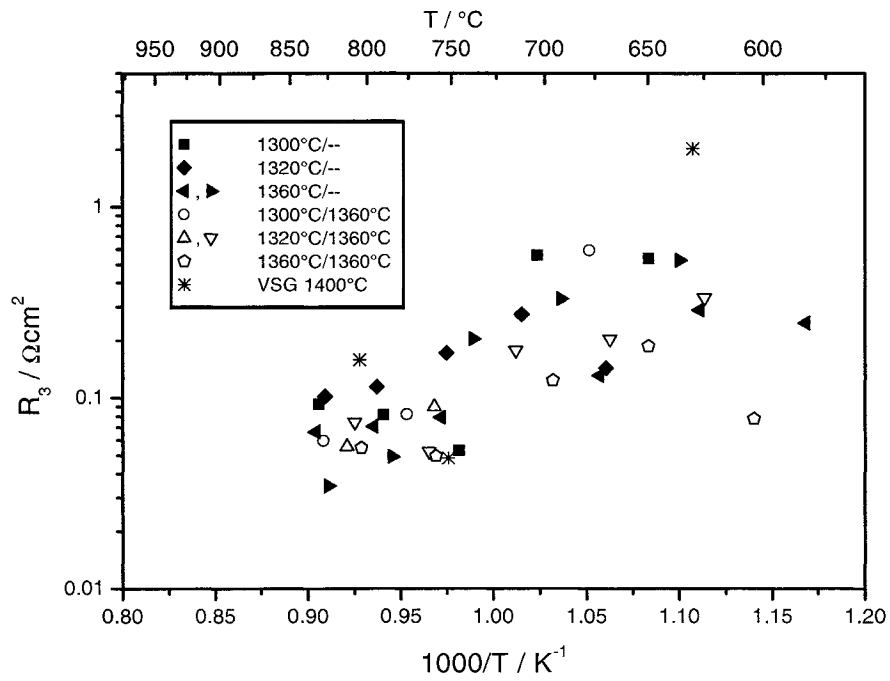


Abbildung 4.42: Vergleich der R_3 -Werte der verschiedenen Proben im Arrhenius-Plot. In der Legende sind die Sintertemperaturen für die Vorsinterung der Anode und die Nachsinterung des Elektrolyten angegeben ($T_{Sinter}(\text{Anode})/T_{Sinter}(\text{Elektrolyt})$). VSG bezeichnet einen über Vakuum-Schlickerguß hergestellten und bei 1400 °C gesinterten Elektrolyten.

dem Diffusionsprozeß an der Anode zuzuordnen. Gegen eine Interpretation als Diffusionsprozeß sprechen die teils hohen n_3 -Werte, die im Bereich zwischen 0,6 und 1 lagen. Allerdings war auch hier die Streuung der gemessenen Werte aufgrund der Probleme diesen Halbkreis anzufitten sehr groß, und auch Primdahl und Mogensen berichten in ihren Untersuchungen zu Ni/YSZ-Anoden von einer Diffusionsimpedanz im Frequenzbereich zwischen 10 und 100 Hz mit einem n -Wert von 0,75 [86].

Der mittelfrequente Halbkreis K_2

Um kathodenseitig ablaufende Prozesse zu identifizieren, wurde der Sauerstoffpartialdruck an der Kathodenseite zwischen 0,21 und 0,01 bar entsprechend 100 % Luft und 5 % Luft in Argon variiert. In Abbildung 4.43 sind die entsprechenden Spektren der Probe E0204 bei 805 °C und offener Zellspannung zu sehen. Der mittelfrequente Halbkreis K_2 wuchs mit abnehmendem Sauerstoffpartialdruck stark an. Dies legt nahe, den mittelfrequenten Halbkreis im Spektrum, bzw. das (R_2, CPE_2) -Element des Äquivalentschaltkreises, einem an der Kathodenseite der Brennstoffzelle ablaufenden Prozeß zuzuordnen. Der Widerstand R_2 dieses Prozesses nahm mit zunehmender Stromdichte, d.h. mit zunehmender Überspannung ab, was um so ausgeprägter war, je niedriger die Temperatur war (siehe Abbildung 4.44). In Abbildung 4.45 sind die Widerstände R_2 im Arrhenius-Plot aufgetragen. Man erkennt, daß die Widerstände der Kathoden, die im gleichen Beschichtungsvorgang aufgebracht wurden, ähnliche Aktivierungsenergien zwischen 105 und 115 kJ/mol aufweisen. Bei diesen Proben war die Kathode 55 μm dick. Die übrigen Proben zeigten höhere Aktivierungsenergien zwischen 133 kJ/mol und 175 kJ/mol. Bei diesen Proben war die Kathode zwischen 83 und 96 μm dick und wurde nicht im selben Beschichtungsvorgang aufgebracht.

Das Maximum dieses Halbkreises lag bei etwa 100 Hz, die Kapazitäten im Bereich 10^{-3} bis 10^{-2} F/cm².

Jorgensen und Mogensen berichten von Messungen an LSM/YSZ-Kathoden auf YSZ-Elektrolyten und einer Gegenelektrode aus Pt-Paste [87]. Sie fanden insgesamt 5 verschiedene Prozesse, die sie wie folgt zuordnen: zwei hochfrequente Anteile, die von der Geometrie der Kathode abhängig sind, einen mittelfrequenten Prozeß, der mit der Oberflächendiffusion der Sauerstoffionen erklärt werden konnte, einen Gasdiffusionsprozeß und einen niederfrequenten induktiven Anteil, der mit der Drei-

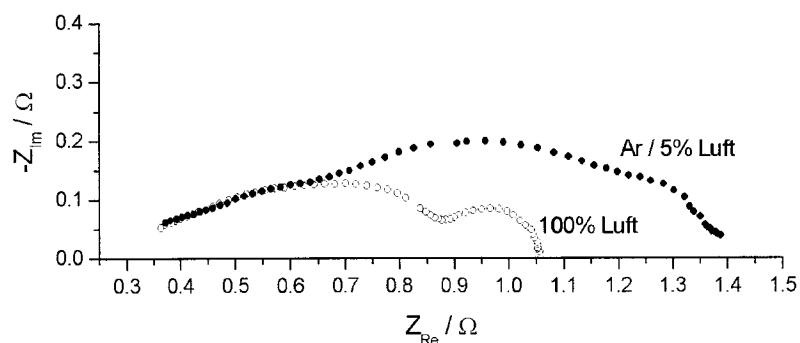


Abbildung 4.43: Impedanzspektren der Probe E0204 bei 805 °C mit unterschiedlichen Sauerstoffpartialdrücken im Kathodenraum. Der induktive Anteil im Spektrum wurde abgezogen.

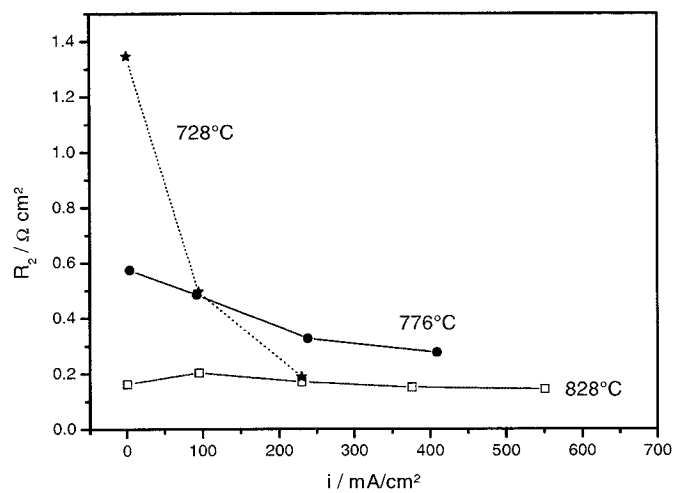


Abbildung 4.44: Abhängigkeit des Widerstandes R_2 von der Stromdichte. Abgebildet sind die Ergebnisse der Probe E0202, deren Anode bei 1300 °C vorgesintert wurde und deren Elektrolyt bei 1360 °C nachgesintert wurde.

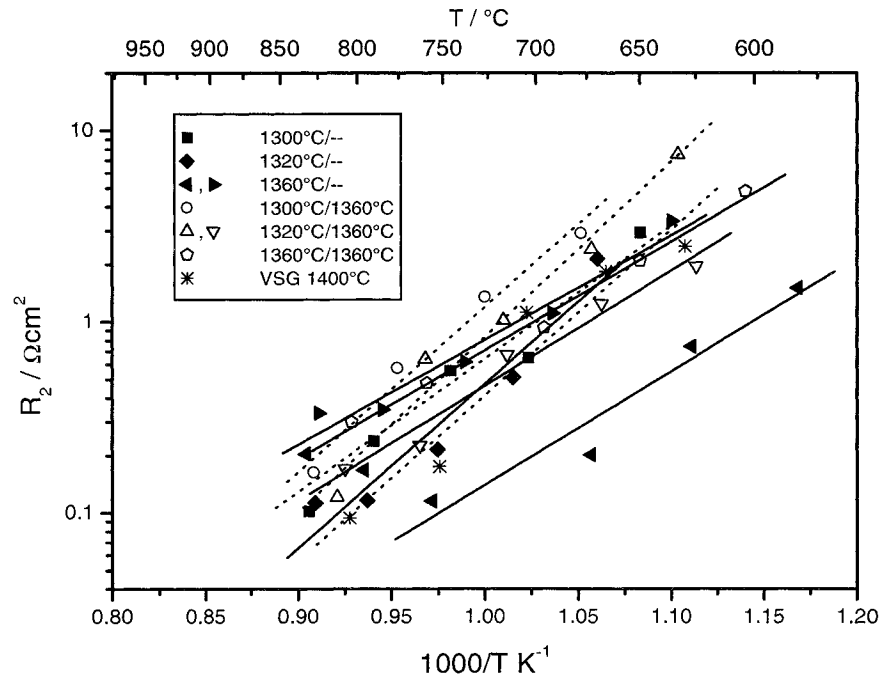


Abbildung 4.45: Vergleich der R_2 -Werte der verschiedenen Proben im Arrhenius-Plot. In der Legende sind die Sintertemperaturen für die Vorsinterung der Anode und die Nachsinterung des Elektrolyten angegeben ($T_{Sinter}(\text{Anode})/T_{Sinter}(\text{Elektrolyt})$). VSG bezeichnet einen über Vakuum-Schlickerguß hergestellten und bei 1400 °C gesinterten Elektrolyten. Durchgezogene Linien bezeichnen die Brennstoffzellen, deren Kathoden im selben Beschichtungsvorgang aufgebracht wurden. Die Kathoden der Brennstoffzellen mit gestrichelten Linien wurden in unterschiedlichen Beschichtungsvorgängen aufgebracht.

Phasen-Grenze korreliert ist.

Kim et al. untersuchten LSM/YSZ-Kathoden in verschiedenen Zusammensetzungen und fanden jeweils 3 unterscheidbare Prozesse [88]. Der hochfrequente Prozeß wurde dem Sauerstoffionentransfer von der Drei-Phasen-Grenze zum Elektrolyten zugeordnet. Er zeigte keine Abhängigkeit vom Sauerstoffpartialdruck und wies Kapazitäten im Bereich von 10^{-4} F/cm² auf. Der mittelfrequente Prozeß wurde aufgrund seiner Abhängigkeit vom Sauerstoffpartialdruck ($1/R \sim p_{\text{O}_2}^{1/4}$) der Sauerstoffionendiffusion an der LSM-Oberfläche zur Drei-Phasen-Grenze zugeordnet. Der Widerstand dieses Prozesses wurde bei Aufbringen eines Potentials geringer, wie es auch bei dem hier gemessenen Kathodenprozeß der Fall war. Der niederfrequente Anteil zeigte eine $1/R$ -Abhängigkeit vom Sauerstoffpartialdruck. Er wurde der Gasphasendiffusion des O₂ zugeordnet. Aufgrund der auffälligen Abhängigkeit des Widerstandes R_2 von der Stromdichte kann angenommen werden, daß K_2 den Prozeß der Sauerstoffionendiffusion an der LSM-Oberfläche beinhaltet.

Der hochfrequente Halbkreis K_1

Die Zuordnung des hochfrequenten Halbkreises zu einem Prozeß in der Brennstoffzelle ist nicht so offensichtlich. Es konnte allerdings festgestellt werden, daß R_1 mit steigendem Wasserdampfanteil im Brenngas abfiel. Zusätzlich nahm die Streuung der Q_1 -Werte mit zunehmendem Wasserdampfanteil ebenfalls zu. Dies läßt darauf schließen, daß dieser Teil des Spektrums, bzw. das (R_1, CPE_1) -Element des Äquivalentschaltkreises, ebenfalls einem Prozeß an der Anodenseite der Brennstoffzelle zugeordnet werden kann.

Im Arrhenius-Plot in der Abbildung 4.46 ist zu erkennen, daß der Widerstand R_1 eine Abhängigkeit von der Sintertemperatur aufweist. Die Probe, die bei maximal 1300 °C gesintert wurde, zeigte den geringsten Widerstand R_1 , während die Probe, deren Elektrolyt — und damit dann auch die Anode — bei 1400 °C gesintert wurde, den größten Widerstand zeigte. Der niedrigere Widerstand R_1 kann ein Grund für die besseren Leistungen der Brennstoffzellen mit nicht nachgesinterten Elektrolyten sein. Die Aktivierungsenergien für den Widerstand R_1 waren bei allen Proben mit Ausnahme von E0201 ca. 80 kJ/mol. Die Aktivierungsenergie der Probe E0201 betrug 114 kJ/mol.

Die aus R_1 , Q_1 und n_1 berechneten Kapazitäten lagen im Bereich von 10^{-3} bis

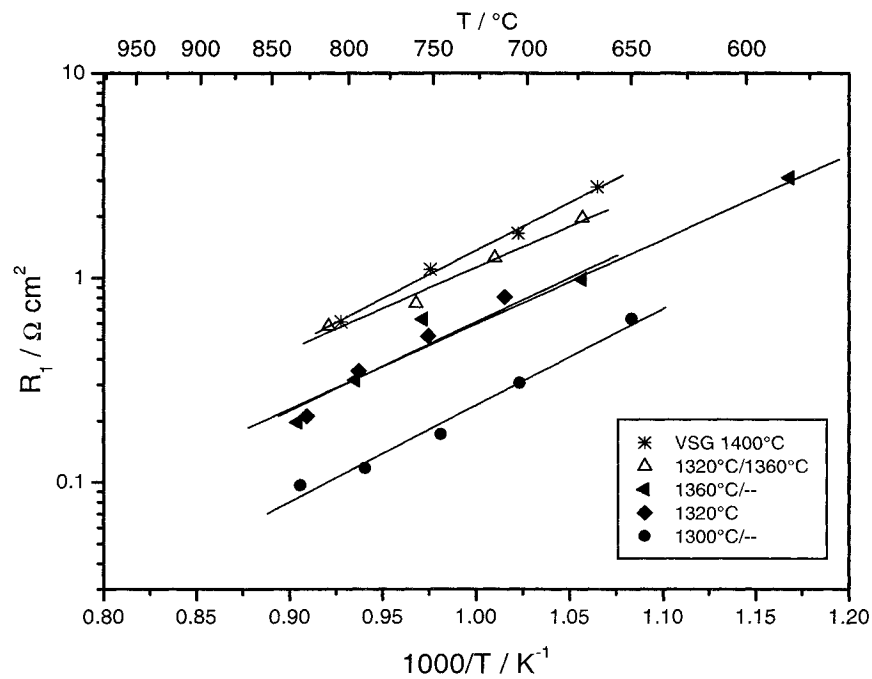


Abbildung 4.46: Vergleich der R_1 -Werte der verschiedenen Proben im Arrhenius-Plot. In der Legende sind die Sintertemperaturen für die Vorsinterung der Anode und die Nachsinterung des Elektrolyten angegeben ($T_{Sinter}(\text{Anode})/T_{Sinter}(\text{Elektrolyt})$). VSG bezeichnet einen über Vakuum-Schlickerguß hergestellten und bei 1400 °C gesinterten Elektrolyten.

10^{-4} F/cm² und der Widerstand R_1 sank mit zunehmender Stromdichte ab.

Bieberle und Gauckler fanden in ihren Untersuchungen an foliengegossenen Ni/YSZ-Anoden zwei Prozesse, von denen der hochfrequente eine Aktivierungsenergie von ca. 87 kJ/mol und einen exponentiellen Abfall des Widerstandes mit der angelegten Überspannung aufwies [89]. Sie identifizierten diesen Prozeß mit der Adsorption und dem Ladungstransfer des Wasserstoffs.

Chan und Xia entwickelten ein Modell einer Ni/YSZ-Cermet Anode, das die elektrochemischen Reaktionen an der Anode und die dazugehörigen Transportphänomene von Gas, Elektronen und Ionen beschreibt [90]. Dabei gingen sie von einem Cermet mit gleichen Anteilen von Nickel und YSZ aus, die in sphärischen Partikeln vorliegen und eine Porosität von 41 Vol.% aufweisen. Sie wiesen mit diesem Modell nach, daß eine feinere Mikrostruktur der Anode und damit eine größere aktive Fläche für die elektrochemischen Reaktionen eine niedrigere Überspannung an der Anode zur Folge hat, solange die Diffusion des Brenngases gewährleistet ist. Zu diesem Ergebnis gelangten auch Brown et al. in ihren Untersuchungen an Anoden mit verschiedenen Mikrostrukturen [84]. Bei einem feiner strukturierten Cermet mit Korngrößen zwischen 0,5 und 3 μ m zeigte die Anode eine Gesamtimpedanz von weniger als 0,2 Ω ·cm², während die Anode mit Korngrößen zwischen 3 und 5 μ m eine Gesamtimpedanz von mehr als 1,2 Ω ·cm² aufwies. Diese Messungen wurden bei 1000 °C, offener Zellspannung und Wasserstoff mit 3 % H₂O als Brenngas gemacht.

Auch Wagner et al. [91] und Lang et al. [92] berichten über Impedanzmessungen an SOFCs, allerdings mit plasmagespritzten Elektrolyten aus YSZ bzw. Sc₂O₃-stabilisiertem Zirkondioxid (ScSZ). Sie beobachteten ähnliche Impedanzspektren, wie die hier beschriebenen Spektren, ebenfalls mit drei Zeitkonstanten, bzw. Halbkreisen im Nyquist-Plot, und sie benutzten denselben Äquivalentschaltkreis zum Fitten der Spektren. Sie ordneten den hochfrequenten Halbkreis dem Ladungsdurchtritt an der Grenzfläche Anode/Elektrolyt zu und den mittelfrequenten der Polarisation an der Grenzfläche Kathode/Elektrolyt. Der niederfrequente Halbkreis mit seinem Maximum bei ca. 10 Hz wurde einer Nernst-Impedanz — verursacht durch die Diffusion von Wasserstoff und Wasserdampf an der Anodenseite der Brennstoffzelle — zugeordnet.

Kapitel 5

Kapitelübergreifende Diskussion

Bei den hier gezeigten Untersuchungen wiesen die Brennstoffzellen mit gesputterten und nicht nachträglich gesinterten Elektrolyten bessere Leistungen auf, als die nachträglich gesinterten Elektrolyte bzw. die über VSG hergestellte Elektrolytschicht. Zunächst bieten sich dafür zwei verschiedene Begründungen an. Zum einen kann dies an der Mikrostruktur des Elektrolyten liegen. Die gesputterten Elektrolyte wuchsen kolumnar auf und ein Beitrag der Korngrenzen zur Leitfähigkeit konnte nicht nachgewiesen werden. Zum anderen kann der Grund aber auch in der niedrigen Sintertemperatur der Anode und damit in deren feineren Mikrostruktur liegen. Bei einer feineren Mikrostruktur der Anode ist die elektrochemisch aktive Fläche größer und durch die größere Porosität wird ein besserer Transport des Brenngases zur Drei-Phasen-Grenze gewährleistet. Impedanzmessungen zeigten, daß der Widerstand in der Anodenreaktion (R_1) mit abnehmender Sintertemperatur sank. Da die gesputterten Elektrolyte eine niedrigere Bulkleitfähigkeit aufwiesen als die über VSG hergestellten Elektrolyte und zusätzlich festgestellt wurde, daß bei den hohen Betriebstemperaturen der SOFC der Einfluß des Elektrolytwiderstandes gegenüber den Widerständen von Anode, Kontaktierung und Stromzuleitungen immer geringer wurde, wird der Grund für die besseren Leistungen der Brennstoffzellen mit nicht gesinteter Elektrolytschicht nicht in der Mikrostruktur des Elektrolyten sondern eher in der feineren Mikrostruktur der Anode liegen. Hier zeigten Chan und Xia [90] in ihren Modellierungen, daß die Anodenreaktionen bei ausreichender Diffusion des Brenngases zur Drei-Phasen-Grenze nahe der Grenzfläche Anode/Elektrolyt stattfinden, da die ionische Leitfähigkeit des YSZ gegenüber der elektronischen Leitfähigkeit des Nickels gering ist. Dies wird auch aus den Ergebnissen von Buchkremer et

al. deutlich, die zeigten, daß bei den im Forschungszentrum Jülich hergestellten Brennstoffzellen eine Dicke der Anodenfunktionsschicht von $5\text{ }\mu\text{m}$ optimal ist. Für die Anodenreaktionen muß hier somit insbesondere die Mikrostruktur der Anodenfunktionsschicht betrachtet werden. Die Betrachtungen von Chan und Xia bezogen sich auf ein Gefügemodell mit einer Porosität von 41 % und einer Dicke der Anode von $150\text{ }\mu\text{m}$. Zusätzlich gingen sie davon aus, daß mittlere Porengröße und mittlere Partikelgrößen gleich seien. Bei einer Porengröße unterhalb von $0,1\text{ }\mu\text{m}$ stellten sie einen Anstieg der Überspannung in der Anode aufgrund des nicht mehr ausreichenden Transports des Brenngases fest. Gleichzeitig verlagerte sich die Reaktionszone mehr in Richtung Mitte der Anode, die Reaktionen fanden nicht mehr ausschließlich an der Grenzfläche zwischen Anode und Elektrolyt statt. Bei einer Porengröße von $0,1\text{ }\mu\text{m}$ betrug der Reaktionsbereich, in dem 80 % der Anodenreaktionen stattfanden, $30\text{ }\mu\text{m}$. Eine Porengröße unterhalb von $0,1\text{ }\mu\text{m}$ wurde bei den hier gezeigten Untersuchungen nicht erreicht. Die Anodenfunktionsschicht wies nach einer Sinterung bei $1300\text{ }^{\circ}\text{C}$ im oxidierten Zustand eine mittlere Porengröße von ca. $0,4\text{ }\mu\text{m}$ und eine Porosität von 25 % auf. Im reduzierten Zustand betrug die Porosität 33 %. Nach einer Sinterung bei $1400\text{ }^{\circ}\text{C}$ sank die mittlere Porengröße in der oxidierten Anodenfunktionsschicht auf ca. $0,26\text{ }\mu\text{m}$. Die Porosität war allerdings mit 16 % in der reduzierten Anodenfunktionsschicht wesentlich geringer als in den Untersuchungen von Chan und Xia. Sobald hier eine ausreichende Diffusion des Brenngases zur Drei-Phasen-Grenze nicht mehr gewährleistet ist, wird sich die Reaktionszone verbreitern und schließlich in das Anodensubstrat hineinreichen, wo die Mikrostruktur wesentlich gröber ist, als in der Anodenfunktionsschicht. Bei hohen Sintertemperaturen kann dies — zusätzlich zu einer verringerten Drei-Phasen-Grenze in der Anodenfunktionsschicht selbst — zu einem höheren Widerstand in der Anodenreaktion und zu einem Abfall der Zelleistung führen.

Neben einer Verringerung des Widerstandes R_1 in der Anodenreaktion sank aber auch die elektronische Leitfähigkeit der Anode mit abnehmender Sintertemperatur aufgrund der zunehmenden Porosität. In Kapitel 4.1 wurde gezeigt, daß die Leitfähigkeit der Anode bei einem Ni-Anteil von 16 Vol.% bzw. einer Porosität von 60 Vol.% den kritischen Punkt erreichte und aufgrund des nicht mehr vorliegenden kontinuierlichen Nickelnetzwerkes stark abnahm. Durch eine Sinterung der Anode bei $1300\text{ }^{\circ}\text{C}$ wurde dieser Punkt mit einer Porosität des reduzierten Anodensub-

strates von 57 Vol.% fast erreicht und die Leitfähigkeit des Anodensubstrates war schon um etwa 28 % gegenüber der Leitfähigkeit eines bei 1400 °C gesinterten Anodensubstrates abgesunken. Bei den Leitfähigkeitsmessungen an den gesputterten Elektrolytschichten wurde deutlich, daß bei Temperaturen oberhalb von ca. 500 °C der Widerstand des Systems Anode+Kontaktierung und Stromzuleitungen in die Größenordnung des Widerstandes des Elektrolyten kam und immer größeren Einfluß auf den Widerstand R_0 gewann. Es war aber weder bei den Leitfähigkeitsmessungen der gesputterten Elektrolytschichten noch bei den Impedanzmessungen an den Brennstoffzellen eine Abhängigkeit des Widerstandes R_0 von der Sinter Temperatur der Anode zu erkennen. Bei den Messungen an den Brennstoffzellen ist in R_0 zusätzlich auch noch der Widerstand der Kathode enthalten. Bei einer Betriebstemperatur von 800 °C lag der flächenspezifische Widerstand R_0 zwischen 0,16 und 0,38 $\Omega\cdot\text{cm}^2$. Eine Extrapolation der Leitfähigkeitswerte der gesputterten YSZ-Schichten ergibt bei dieser Temperatur einen flächenspezifischen Widerstand von $3,7\cdot 10^{-2} \Omega\cdot\text{cm}^2$. Das Anodensubstrat wies nach einer Sinterung von 1300 °C eine Dicke von 1,7 mm und damit einen flächenspezifischen Widerstand von $2\cdot 10^{-2} \Omega\cdot\text{cm}^2$ bei 800 °C auf (siehe Tabelle 4.3). Nach einer Sinterung bei 1400 °C war es 1,6 mm dick und hatte einen flächenspezifischen Widerstand von $3,5\cdot 10^{-4} \Omega\cdot\text{cm}^2$. Der Widerstand der bei 1300 °C gesinterten Anode liegt also in der gleichen Größenordnung wie der Widerstand des Elektrolyten. Der größte Teil des Widerstandes R_0 wurde aber bei diesen Messungen durch die Kathode und Kontaktierung verursacht. Die gleichen Betrachtungen ergaben bei einer Betriebstemperatur von 600 °C einen flächenspezifischen Widerstand R_0 zwischen 0,5 und 0,8 $\Omega\cdot\text{cm}^2$ und flächenspezifische Widerstände von etwa 0,48 $\Omega\cdot\text{cm}^2$ für den Elektrolyten, $1,7\cdot 10^{-2} \Omega\cdot\text{cm}^2$ für die bei 1300 °C gesinterte Anode und $3,1\cdot 10^{-4} \Omega\cdot\text{cm}^2$ für die bei 1400 °C gesinterte Anode. Wie erwartet hatte hier also der Widerstand des Elektrolyten einen größeren Einfluß auf den Widerstand R_0 als bei höheren Betriebstemperaturen und eine weitere Verringerung der Elektrolytdicke würde den Widerstand R_0 etwas herabsetzen. Der höhere Widerstand der niedrig gesinterten Anode hatte bei dieser Betriebstemperatur keinen maßgeblichen Einfluß mehr auf R_0 . Es wäre sinnvoll diese Betrachtungen für eine im Stack kontaktierte Brennstoffzelle nachzuvollziehen. Zusätzlich muß beachtet werden, daß der Widerstand R_0 nur einen kleinen Teil des Gesamtwiderstandes der Brennstoffzelle ausmacht. Die beste Probe (E0201) wies bei 650 °C einen Gesamtwiderstand

von $1,43 \Omega \cdot \text{cm}^2$ auf, Probe E0204 hatte bei 630°C einen Gesamtwiderstand von ca. $3 \Omega \cdot \text{cm}^2$. In diesem Sinne ist es fragwürdig, ob eine weitere Verringerung der Schichtdicke eine bedeutende Verbesserung in der Leistung der Brennstoffzelle erbringen würde, oder ob es zunächst nicht sinnvoller ist, die katalytischen Eigenschaften von Anode und Kathode zu verbessern.

Kapitel 6

Zusammenfassung und Ausblick

Es wurden zwei verschiedene Verfahren zur Abscheidung dünner YSZ-Elektrolyte auf Anodensubstrate getestet: die elektrochemische Gasphasenabscheidung und die reaktive Kathodenzerstäubung. Beide Verfahren sind prinzipiell dazu geeignet sehr dünne, gasdichte Schichten auf poröse Substrate abzuscheiden, wobei eine Sinterung zur Verdichtung der Schicht nach dem Aufbringen nicht mehr zwingend notwendig ist.

Zur Vorbereitung der Anoden auf die Beschichtung wurde die Porenstruktur der Anodensubstrate und der Anodenfunktionsschichten durch Sintern bei Temperaturen im Bereich von 1300 °C bis 1400 °C modifiziert. Die Porosität der Anodensubstrate und Anodenfunktionsschichten wurde im oxidierten und reduzierten Zustand der Anode bestimmt. Die Porosität des Anodensubstrates stieg nach der Reduktion des NiO zu Ni um 10 bis 15 % und betrug im reduzierten Zustand nach einer Sinterung bei 1300 °C ca. 57 % und nach einer Sinterung bei 1400 °C ca. 41 %. Da die Ergebnisse der Hg-Porosimetrie und der Bildanalyse keine großen Unterschiede in den Porositäten aufwiesen, kann angenommen werden, daß die Porosität hauptsächlich aus offener Porosität bestand.

Die Porosität der Anodenfunktionsschicht war wesentlich geringer. Sie betrug im oxidierten Zustand nach einer Sinterung bei 1300 °C ca. 25 %. Nach einer Sinterung bei 1400 °C wies die Anodenfunktionsschicht mit einer Porosität von ca. 2 % nur noch geschlossene Porosität auf. Die Porengröße in der oxidierten Anodenfunktionsschicht betrug ca. 0,4 µm nach der Sinterung bei 1300 °C und 0,26 µm nach der Sinterung bei 1400 °C. Eine Reduktion des NiO zu Ni brachte eine Vergrößerung der Porosität auf 33 % bzw. 16 %, so daß bei allen Proben wieder offene Porosität

in der Anodenfunktionsschicht vorlag und eine Diffusion des Brenngases zur Drei-Phasen-Grenze ermöglicht wurde.

Die Leitfähigkeit der reduzierten Anodensubstrate nahm mit zunehmender Porosität bzw. mit abnehmendem Volumenanteil an Nickel ab. Dieses Verhalten konnte mit der „Generalised Effective Medium Theorie“ beschrieben werden. Es ergab sich eine kritische Porosität von 60 %, oberhalb derer kein durchgehendes Nickelnetzwerk mehr gebildet werden konnte und die Leitfähigkeit stark abfällt. Nach einer Sinterung der Anodensubstrate bei 1300 °C lag die Porosität mit 57 % knapp unterhalb des kritischen Punktes.

Die elektrochemische Gasphasenabscheidung mit den Precursoren ZrCl_4 und YCl_3 erwies sich als nicht geeignet für die Abscheidung dünner YSZ-Schichten auf den Anodensubstraten, da das NiO der Anode zu NiCl_2 reagierte und aus dem Anodensubstrat herausgelöst wurde. Dabei vergrößerten sich die Poren in der Anodenfunktionsschicht, und es konnte sich keine gasdichte Schicht bilden. Einen Ausweg zur Vermeidung dieses Prozesses könnte die Nutzung von metallorganischen Precursoren bieten. Alternativ können auch Kathodensubstrate beschichtet werden, wie es bei der Firma Westinghouse realisiert wird.

Mit der reaktiven Kathodenerstäubung wurden Elektrolytschichten mit einer Schichtdicke von etwa 7 μm auf die bei verschiedenen Temperaturen vorgesinterten Anodensubstrate abgeschieden. Die Bulkleitfähigkeit dieser Schichten war etwas geringer als die Leitfähigkeit der über VSG hergestellten Elektrolyte. Es konnte kein Beitrag der Korngrenzen zur Leitfähigkeit festgestellt werden. Allgemein besteht bei der Messung der Leitfähigkeit von dünnen Schichten eine Schwierigkeit in der Kontaktierung der Schichten, da die kontaktierte Fläche aus vielen Punktkontakten besteht, so daß die effektive Kontaktfläche kleiner ist, als zunächst angenommen.

Zur weiteren Verdichtung der Elektrolytschichten wurden diese nach dem Aufbringen auf das Anodensubstrat nochmals gesintert. Die Sintertemperatur wurde höher als die Sintertemperatur des Anodensubstrates gewählt, um durch ein weiteres Schrumpfen von Elektrolyt und Substrat die Gasdichtigkeit des Elektrolyten zu erhöhen. Die Leckraten der gesputterten Elektrolytschichten wurden vor und nach der Sinterung bestimmt. Zunächst ergaben sich die besten Leckraten bei Elektrolytschichten, die auf 1320 °C vorgesinterte Anodensubstrate aufgebracht und anschließend bei 1360 °C nachgesintert wurden. Hier ergaben sich Leckraten bis in den

Bereich von 10^{-8} mbar·l/cm²s. Diese Leckraten wurden im oxidierten Zustand der Anode bestimmt. Nach der Reduktion der Anodensubstrate zeigte sich allerdings, daß die Anodenfunktionsschichten einen maßgeblichen Einfluß auf die gemessenen Leckraten hatten. Die bei 1360 bis 1400 °C gesinterten Proben zeigten nach der Reduktion größere Leckraten als im oxidierten Zustand. Bei den bei 1300 bzw. 1320 °C gesinterten Proben war die Porosität in der oxidierten Anodenfunktionsschicht noch so groß, daß die Anodenfunktionsschicht keinen wesentlichen Einfluß auf die Leckraten hatte. Hier lagen die Leckraten der oxidierten und reduzierten Proben im gleichen Meßbereich. Die Leckratenmessungen an den reduzierten Proben zeigten, daß die Sinterung der Anode vor der Beschichtung keinen Einfluß auf die Leckrate der nicht gesinterten Elektrolytschichten hatte. Eine nachfolgende Sinterung des Elektrolyten bei hohen Sintertemperaturen von 1380 bzw. 1400 °C führte zu einer Verschlechterung der Leckrate gegenüber den nicht nachgesinterten, auf 1300 bzw. 1320 °C gesinterte Anodensubstrate aufgetragenen Elektrolytschichten. Der Grund der verschlechterten Leckrate lag in der Ablösung der Elektrolytschicht von der Anode aufgrund einer zu starken Schrumpfung des Anodensubstrates.

Querschliffe der gesputterten Elektrolytschichten zeigten gleichmäßige dicht aussehende Schichten. Nach der Sinterung bildeten sich allerdings Poren entlang der kolumnar aufgewachsenen Struktur der Schicht aus, die darauf hindeuten, daß die kolumnaren Körner der Schicht nicht sehr dicht gepackt sind. Nach dem Thornton Modell empfiehlt es sich hier, die Substrattemperatur bei der Abscheidung der Schicht zu erhöhen, um eine größere Diffusion der auftreffenden Teilchen zu ermöglichen und die Schicht somit zu verdichten. Eine andere Möglichkeit zur Verdichtung der Schicht wäre, die Schicht bei Temperaturen unterhalb der Anodensintertemperatur zu sintern, um eine Ablösung der Schicht aufgrund zu starker Schrumpfung des Anodensubstrates zu verhindern.

Nach der Beschichtung der Anodensubstrate mit der Elektrolytschicht wurde auf den Elektrolyten eine Kathode aufgebracht und diese Brennstoffzellen wurden elektrochemisch getestet. Beste Leistungen brachte eine Zelle, deren Anodensubstrat bei 1300 °C gesintert wurde und deren Elektrolyt nicht nachgesintert wurde. Hier wurden 0,4 W/cm² bei 790 °C und 700 mV gemessen. Allgemein zeigte sich, daß die Brennstoffzellen mit nicht nachgesinteter Elektrolytschicht bessere Leistungen erbrachten. Die Leistungen der Brennstoffzellen nahmen aufgrund der niedrigeren

offenen Zellspannung mit zunehmendem Wasserdampfanteil im Brenngas ab. Es ließ sich kein Einfluß der Leckrate auf die Leistung oder auf die offene Zellspannung nachweisen. Zum besseren Vergleich der Brennstoffzellen mit gesputtertem Elektrolyten mit den in Jülich standardmäßig hergestellten Brennstoffzellen wäre es sinnvoll, zu einer Geometrie von $50 \times 50 \text{ mm}^2$ überzugehen und diese Brennstoffzellen in den üblicherweise genutzten Prüfständen zu testen.

Impedanzmessungen an den Brennstoffzellen zeigten drei unterscheidbare Prozesse, von denen zwei der Anode und einer der Kathode zugeordnet werden konnten. Der niederfrequente Prozeß im Bereich von 10 Hz zeigte eine starke Abhängigkeit von der Wasserdampfkonzentration im Brenngas und wurde der Diffusion des Brenngases in der Anode zugeordnet. Aufgrund starker Streuungen im niederfrequenten Bereich ließ sich hier keine Abhängigkeit von der Sintertemperatur der Anode finden und keine zuverlässige Aktivierungsenergie für diesen Prozeß bestimmen.

Der mittelfrequente Prozeß im Bereich von etwa 100 Hz wurde aufgrund seiner starken Abhängigkeit vom Sauerstoffpartialdruck im Kathodenraum der Kathode zugeordnet. Die starke Abhängigkeit seines Widerstandes von der Stromdichte läßt vermuten, daß die Sauerstoffionendiffusion an der LSM-Oberfläche in diesem Prozeß enthalten ist. Die Aktivierungsenergien dieses Widerstandes zeigten starke Abhängigkeit vom Sprühdurchlauf, in dem die Kathode aufgebracht wurde, und lagen zwischen 105 und 175 kJ/mol.

Der hochfrequente Prozeß wurde aufgrund seines zunehmenden Widerstandes bei abnehmender Wasserdampfkonzentration im Brenngas ebenfalls der Anode zugeordnet. Dieser Widerstand wurde mit abnehmender Sintertemperatur der Anode geringer, was auch ein Grund für die bessere Leistung der niedrig gesinterten Anode/Elektrolyt Verbände sein könnte. Die Aktivierungsenergien dieses Prozesses lagen bei ca. 80 kJ/mol.

Der den oben beschriebenen Prozessen vorgeschaltete Widerstand, der die Ionenleitung des Elektrolyten, die Elektronenleitung der Elektroden und die Widerstände der Kontakte enthielt, wurde bei hohen Betriebstemperaturen von 800 °C nur im geringen Maße vom Elektrolyten bestimmt. Bei tieferen Betriebstemperaturen von ca. 600 °C hatte der Elektrolyt einen größeren Einfluß auf diesen Widerstand. Da dieser Widerstand aber nur einen geringen Anteil am Gesamtwiderstand der Brennstoffzelle hat, ist es fraglich, ob eine Verringerung der Elektrolytdicke eine wesentliche

Verbesserung in der Leistung der Brennstoffzelle bringt.

Ein Einfluß der vor der Beschichtung mikrostrukturell modifizierten Anodenfunktionsschicht auf die Mikrostruktur, Gasdurchlässigkeit und Leitfähigkeit der gesputterten Elektrolytschichten wurde nicht festgestellt. Somit ist es für den Sputterprozeß nicht notwendig, die Anodenfunktionsschicht vor der Beschichtung bei 1400 °C dicht zu sintern. Größere Auswirkungen auf die Gasdurchlässigkeit der Elektrolytschichten hatte die Sinterung nach der Beschichtung. Andererseits konnte aber ein Einfluß der modifizierten Mikrostruktur der Anodenfunktionsschicht selbst auf das elektrochemische Verhalten der Brennstoffzellen festgestellt werden: Brennstoffzellen mit einer feiner strukturierten Anodenfunktionsschicht zeigten die Tendenz zu höheren Leistungen, da der Widerstand in der Anodenreaktion (R_1) sank. Daher scheint es sinnvoll, die Anodensubstrate vor der Beschichtung mittels reaktiver Kathodenzerstäubung nicht dicht zu sintern, sondern die Sintertemperatur niedrig zu wählen, um eine möglichst fein strukturierte Anodenfunktionsschicht zu erhalten.

Literaturverzeichnis

- [1] R. Grove; Phil. Mag. 14, (1839), S. 127
- [2] W. Ostwald; Z. Electrochem. 1, (1894), S. 1519
- [3] F. Schönbein, Phil. Mag. 14, (1839), S. 85
- [4] W. Nernst; Z. Elektrochem. 6, (1899), S. 41
- [5] E. Baur, Z. H. Preis; Z. Elektrochem. 43, (1937), S. 727
- [6] C. Wagner; Naturwissenschaften 31, (1943), S. 265
- [7] K. Ledjeff; Brennstoffzellen–Entwicklung, Technologie, Anwendung; C. F. Müller– Verlag, Heidelberg, Deutschland, (1995)
- [8] Fuel Cell Systems, Plenum Press, New York, (1993)
- [9] N. Q. Minh; J. Am. Ceram. Soc. 76, (1993), S. 563
- [10] A. Ahmad–Khanlou; Alternative Werkstoffe für Komponenten der Hochtemperatur–Brennstoffzelle (SOFC) zur Herabsetzung der Betriebstemperatur, Berichte des Forschungszentrums Jülich, Jül–3797, Diss. Univ. Bochum, (2000)
- [11] S. C. Singhal; Proc. 5th Int. Symp. SOFC, Hrsg. U. Stimming, S. C. Singhal, H. Tagawa und W. Lehnert; The Electrochemical Society, Pennington, NJ, USA, (1997), S. 37
- [12] D. Stolten, R. Späth, R. Schamm; Proc. 5th Int. Symp. SOFC, Hrsg. U. Stimming, S. C. Singhal, H. Tagawa und W. Lehnert; The Electrochemical Society, Pennington, NJ, USA (1997), S. 88

- [13] H. P. Buchkremer, U. Diekmann, D. Stöver; Proc. 2nd Eur. SOFC Forum, Hrsg. B. Thorstensen; European SOFC Forum, Oberrohrdorf, Schweiz, (1996), S. 221
- [14] R. Diethelm, J. Brun, Th. Gamper, M. Keller, R. Kruschwitz, D. Lenel; Proc. 5th Int. Symp. SOFC, Hrsg. U. Stimming, S. C. Singhal, H. Tagawa und W. Lehnert; The Electrochemical Society, Pennington, NJ, USA, (1997), S. 97
- [15] J. B. Goodenough; Solid State Ionics 94, (1997), S. 17
- [16] H. P. Buchkremer, U. Diekmann, L. G. J. de Haart, H. Kabs, D. Stöver, I. C. Vinke; Proc. 3rd Eur. SOFC Forum, Hrsg. P. Stevenson; European SOFC Forum, Oberrohrdorf, Schweiz, (1998), S. 143
- [17] Landolt-Börnstein, Band 15, Teil a, Hrsg. J. Bass und K. H. Fischer; Springer-Verlag, Berlin, Deutschland (1982), S. 52
- [18] M. Mori, T. Yamamoto, H. Itoh; Proc. 5th Int. Symp. SOFC, Hrsg. U. Stimming, S. C. Singhal, H. Tagawa und W. Lehnert; The Electrochemical Society, Pennington, NJ, USA, (1997), S. 869
- [19] D. Simwonis; Optimierung von Anoden der Hochtemperatur-Brennstoffzelle durch Korrelation von Herstellungsverfahren, Gefüge und Eigenschaften, Berichte des Forschungszentrums Jülich, Jül-3678, Diss. Univ. Bochum, (1999)
- [20] F. Tietz, F. J. Dias, A. Naoumidis; Proc. 3rd Eur. SOFC Forum, Hrsg. P. Stevenson; European SOFC Forum, Oberrohrdorf, Schweiz, (1998), S. 171
- [21] A. Tsoga, A. Naoumidis, P. Nikolopoulos; Acta Mater. 44, (1996), S. 3670
- [22] F. J. Dias, M. Kampel, F. J. Koch, H. Nickel; Proc. 2nd Int. Conf. Ceramics in Energy Applications, Pergamon, NY, (1994), S. 9
- [23] H. P. Buchkremer, U. Diekmann, L. G. J. de Haart, H. Kabs, U. Stimming, D. Stöver; Proc. 5th Int. Symp. SOFC, Hrsg. U. Stimming, S. C. Singhal, H. Tagawa und W. Lehnert; The Electrochemical Society, Pennington, NJ, USA, (1997), S. 160

- [24] R. Förthmann, G. Blaß, H. P. Buchkremer; Proc. 5th Int. Symp. SOFC, Hrsg. U. Stimming, S. C. Singhal, H. Tagawa und W. Lehnert, The Electrochemical Society, Pennington, NJ, USA, (1997), S. 1005
- [25] W. Schatt, Sintervorgänge, VDI Verlag GmbH, Düsseldorf, Deutschland, (1992)
- [26] J. E. Geguzin, Physik des Sinterns; VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig, Deutschland, (1973)
- [27] R. M. German; Sintering Theory and Practice, John Wiley & Sons Verlag, New York, USA, (1996)
- [28] E. C. Subbarao; Advances in Ceram. Vol. 3, The Am. Ceram. Soc., Columbus, Ohio, USA, (1981)
- [29] F. A. Kröger, H. J. Vink; Solid State Physics 3, (1956), S. 307
- [30] S. Ikeda, O. Sakurai, K. Uematsu, N. Mizatani, M. Kato; J. Mater. Sci. 20, (1985), S. 3042
- [31] J. A. Kilner, B. C. H. Steele; in: Nonstoichiometric Oxides, Hrsg. O. Toft Sørensen; Academic Press, New York, USA, (1981), S. 233
- [32] J. E. Bauerle; J. Phys. Chem. Solids 30, (1969), S. 2657
- [33] M. V. Inozemtsev, M. V. Perfil'ev, A. S. Lipilin; Elektrokimiya 10, (1974), S. 1471
- [34] A. I. Ioffe, M. V. Inozemtsev, A. S. Lipilin, M. V. Perfil'ev, S. V. Karpachov; Phys. Status Solidi A 30, (1975), S. 87
- [35] J.-H. Park, R. N. Blumenthal; J. Electrochem. Soc. 136, (1989), S. 2867
- [36] M. Kleitz, E. Fernandez, J. Fouletier, P. Fabry; Adv. in Ceramics, Vol. 3, Science and Technology of Zirconia, Hrsg. A. H. Heuer et L. W. Hobbs; The Am. Ceram. Soc., Columbus, Ohio, USA, (1981), S. 349
- [37] H. Matzke; in: Nonstoichiometric Oxides, Hrsg. O. Toft Sørensen; Academic Press, New York, USA, (1981), S. 156

- [38] A. Rouanet; Rev. Int. Hautes Temp. Refract 8, (1971), S. 161
- [39] N. Q. Minh; 6th Int. Symp. SOFC, Hrsg. S. C. Singhal, M. Dokiya; The Electrochemical Society, Pennington, NJ, USA, (1999), S. 127
- [40] R. W. Steinbrech, A. Caron, G. Blass, F. Dias; Proc. 5th Int. Symp. SOFC, Hrsg. U. Stimming, S. C. Singhal, H. Tagawa und W. Lehnert; The Electrochemical Society, Pennington, NJ, USA, (1997), S. 727
- [41] M. F. Carolan, J. N. Michaels; Solid State Ionics 37, (1990), S. 189
- [42] E. S. Thiele, L. S. Wang, T. O. Mason, S. A. Barnett; J. Vac. Sci. Technol. A9, 6, (1991), S. 3054
- [43] P. K. Srivastava, T. Quach, Y. Y. Duan, R. Donelson, S. P. Jiang, F. T. Ciacchi, S. P. S. Badwal; Solid State Ionics 99, (1997), S. 311
- [44] H. Frey, in : Dünnschichttechnologie; Hrsg. H. Frey, G. Kienel; VDI-Verlag GmbH, Düsseldorf, Deutschland, (1987), S. 102
- [45] J. L. Vossen, J. J. Cuomo, in: Thin Film Processes, Hrsg. J. L. Vossen, W. Kern; Academic Press, New York, USA, (1978), S. 12
- [46] A. F. Jankowski, J. P. Hayes; Surf. Coat. Techn. 76–77, (1995), S. 126
- [47] J. A. Thornton; J. Vac. Sci. Technol. 11, Nr. 4, (1974), S. 666
- [48] J. A. Thornton, A. S. Penfold, in: Thin Film Processes, Hrsg. J. L. Vossen, W. Kern; Academic Press, New York; USA, (1978), S. 76
- [49] B. Hobein, F. Tietz, D. Stöver, M. Čekada, P. Panjan; J. Eur. Ceram. Soc 21, (2001), S. 1843
- [50] A. O. Isenberg; ECS Symp. Electrode Materials, Processes Energy Conver. Storage 77-6, (1977), S. 963
- [51] L. G. J. de Haart, Y. S. Lin, K. J. de Vries, A. J. Burggraaf, in: Brennstoffzellen, Hrsg. H. Wendt, V. Plzak; VDI-Verlag GmbH, Düsseldorf, Deutschland, (1990), S. 144

- [52] Y. S. Lin, K. J. De Vries, A. J. Burggraaf; Coll. Phys. C5, (1989), S. 861
- [53] G. Dietrich, W. Schafer; Int. J. Hydrogen Energy 9, (1984), S. 747
- [54] M. F. Carolan, J. N. Michaels; Solid State Ionics 25, (1987), S. 207
- [55] U. B. Pal, S. C. Singhal; Proc. 1st Int. Symp. SOFC, Hrsg. S. C. Singhal; The Electrochemical Society, Pennington, NJ, USA, (1989), S. 41
- [56] M. F. Carolan, J. N. Michaels; Solid State Ionics 37, (1990), S. 197
- [57] D. Kek, P. Panjan, E. Wanzenberg, J. Jamnik; J. Eur. Ceram. Soc. 21, (2001), S. 1861
- [58] B. Navinsek, J. Fine; Vacuum 36, (1986) S. 711
- [59] R. Kuipers; Manual of the SOFC–EVD reactor, CT 92. 107. 128, University of Twente, Niederlande, (1992)
ähnlich: L. G. J. de Haart, Y. S. Lin, K. J. de Vries, A. J. Burggraaf; J. Eur. Ceram. Soc. 8, (1991), S. 59
- [60] H. E. Exner, H. P. Hougardy; Einführung in die quantitative Gefügeanalyse, DGM Verlag, Oberursel, Österreich, (1986)
- [61] W. K. Pratt; Digital Image Processing, John Wiley & Sons Verlag, New York, USA, (1991)
- [62] M. I. Mendelson; J. Am. Ceram. Soc. 52, Nr. 8, (1969), S. 443
- [63] E. W. Washburn; Proc. Natl. Acad. Sci. 7, (1921), S. 115
- [64] Van Brakel, S. Modry, M. Svata; Powder Technology 29, (1981), S. 1
- [65] A. Baiker; Chimia 35, Nr. 10, (1981), S. 408
- [66] J. R. Macdonald; Impedance Spectroscopy, Emphasizing Solid Materials and Systems, John Wiley and Sons Inc., New York, USA, (1987)
- [67] B. A. Boukamp; Solid State Ionics 20, (1986), S. 31

- [68] D. Nichols, in: *Comprehensive Inorganic Chemistry* 3, Hrsg. J. C. Bailer, H. J. Emeléus, R. Nyholm, A. F. Trottmann–Dickenson; Pergamon Press, New York, USA, (1973), S. 1109
- [69] D. W. Dees, T. D. Claar, T. E. Easler, D. C. Fee, F. C. Mrazek; *J. Electrochem. Soc.* 134, (1987), S. 2141
- [70] R. W. Powell, R. P. Tye, M. J. Hickman; *Int. J. Heat Mass Transfer* 8, (1965), S. 679
- [71] N. Deprez, D. S. McLachlan, I. Sigalas; *Solid State Commun.* 66, (1988), S. 869
- [72] Z. Ogumi, T. Ioroi, Y. Uchimoto, Z.-I. Takehara; *J. Am. Ceram. Soc.* 78, (1995), S. 593
- [73] Y. S. Lin, K. J. de Vries, H. W. Brinkmann, A. J. Burggraaf; *J. Membrane Sci.* 66, (1992), S. 211
- [74] U. Schulz, K. Fritscher, C. Leyen, M. Peters, in: *Ceramic Engineering and Science Proceedings* 22, Hrsg. M. Singh, T. Jessen; The Am. Ceram. Soc., Westerville, Ohio, USA, (2001), S. 347
- [75] R. Vaßen, D. Stöver, L. G. J. de Haart, M. Cappadonia, in: *Ceramic Oxygen Ion Conductors and Their Technological Applications*, Hrsg. B. C. H. Steele; The University Press, Cambridge, Großbritannien, (1996), S. 35
- [76] A. P. Sellars, B. C. H. Steele, in: *Proc. 2nd Eur. Ceram. Soc. Conf. (ECerS '91)*, Hrsg. G. Ziegler, H. Hausner; Deutsche keramische Gesellschaft, Köln, Deutschland, (1991), S. 2091
- [77] K. Keizer, M. van Hemert, M. A. C. G. van de Graaf, A. J. Burggraaf; *Solid State Ionics* 16; (1985), S. 67
- [78] T. Norby, P. A. Osborg, in: *Proc. 1st Eur. SOFC Forum*, Hrsg. U. Bossel; Eur. Fuel Cell Forum, Oberrohrdorf, Schweiz, (1994), S. 671
- [79] R. Maenner, E. Ivers–Tiffée, W. Wersing, W. Kleinlein, in: *Proc. 2nd Eur. Ceram. Soc. Conf. (ECerS '91)*, Hrsg. G. Ziegler, H. Hausner; Deutsche keramische Gesellschaft, Köln, Deutschland, (1991), S. 2085

- [80] B. Steele; C. R. Acad. Sci. Paris, t. 1, Série II c, (1998), S. 533
- [81] I. R. Gibson, G. P. Dransfield, J. T. S. Irvine; J. Eur. Ceram. Soc. 18, (1998), S. 661
- [82] T. Kenjo, T. Nakagawa; J. Electrochem. Soc. 143, (1996), S. L92
- [83] F. Kundracik, M. Hartmanova, J. Mullerova, M. Jergel, I. Kostic, R. Tucoulou; 8th NEC Symposium Fundamental Approaches to New Materials Phases; Volume B84, (2001), S. 167
- [84] M. Brown, S. Primdahl, M. Mogensen; J. Electrochem. Soc. 147, (2000), S. 475
- [85] S. Primdahl, M. Mogensen; J. Electrochem. Soc. 145, (1998), S. 2413
- [86] S. Primdahl, M. Mogensen; J. Electrochem. Soc. 146, (1999), S. 2827
- [87] M. Jorgensen, M. Mogensen; J. Electrochem. Soc. 148, (2001), S. 433
- [88] J.-D. Kim, G.-D. Kim, J.-W. Moon, Y.-I. Park, W.-H. Lee, K. Kobayashi, M. Nagai, C.-E. Kim; Solid State Ionics 143, (2001), S. 379
- [89] A. Bieberle, L. J. Gauckler; Z. Metallkd. 92, (2001), S. 796
- [90] S. H. Chan, Z. T. Xia; J. Electrochem. Soc. 148, (2001), S. 388
- [91] N. Wagner, W. Schnurnberger, B. Müller, M. Lang; Electrochim. Acta 43, (1998), S. 3785
- [92] M. Lang, T. Franco, R. Henne, S. Schaper, G. Schiller, in: Proc. 4th Eur. SOFC Forum, Hrsg. A. J. McEnvoy; Eur. Fuel Cell Forum, Oberrohrdorf, Schweiz, (2000), S. 231

Danksagung

Diese Arbeit entstand während meiner Tätigkeit als Doktorandin am Institut für Werkstoffe und Verfahren der Energietechnik des Forschungszentrums Jülich und wurde im Rahmen des Schwerpunktprogrammes *Neuartige Schichtstrukturen für Brennstoffzellen* von der Deutschen Forschungsgemeinschaft finanziert.

Herrn Prof. Dr. D. Stöver danke ich für die Themenstellung und Betreuung dieser Arbeit und für die Übernahme des Koreferates.

Herrn Prof. Dr. L. Singheiser vom Institut für Werkstoffe und Verfahren der Energietechnik II des Forschungszentrums Jülich danke ich für die Übernahme des Hauptreferates und das entgegengebrachte Interesse für diese Arbeit.

Herrn Prof. Dr. H. Bonka und Herrn Prof. Dr. E. Lugscheider danke ich für die Übernahme des Beisitzes bzw. des Vorsitzes der Prüfungskommission.

Herrn Dr. F. Tietz möchte ich für die wissenschaftliche Betreuung und seine vielen Ideen und Anregungen danken.

Ebenfalls für die wissenschaftliche Betreuung und für die Bereitstellung der Geräte sowohl für die Impedanzmessungen als auch zum Aufbau der EVD-Anlage danke ich Herrn Dr. L. G. J. de Haart.

Großer Dank gebührt Herrn Volker Bader für seine Hilfsbereitschaft und sein Interesse beim Aufbau der EVD-Anlage ebenso wie Herrn Günther Blass für die Herstellung der Anodensubstrate.

Herrn H. Wesemeyer und Herrn Dr. I. Vinke danke ich für die Unterstützung bei den elektrochemischen Zelltests.

Desweiteren möchte ich mich bei der Arbeitsgruppe des *Department of Thin Films and Surfaces* des Jožef Stefan Instituts in Ljubljana bedanken: Herrn Dr. Peter Panjan für die Anfertigung der Sputterschichten, Frau Dr. Darja Kek für ihre große Hilfe bei den Impedanzmessungen und die vielen Diskussionen, die mir dieses Thema näher gebracht haben. In ihnen und Herrn Miha Čekada habe ich nette Kollegen gefunden, die mir einen Einblick in die slowenische Forschung und Kultur ermöglicht

haben und mein Interesse für dieses vielfältige Land geweckt haben.

Besonders bedanken möchte ich mich bei meinem Bürokollegen Bert für seinen nahezu unaufhaltsamen Optimismus, seine Hilfsbereitschaft und jede Menge Spaß im Büro.

Meinen Mitdoktoranden Andreas, Ariane, Bernhard, Dimitri, Edith, Gerold und Juliane und allen anderen, namentlich nicht genannten Kollegen danke ich dafür, daß sie mehr als nur Arbeitskollegen waren und mir durch die freundschaftliche Atmosphäre eine schöne Zeit bereitet haben.

Meinen Freundinnen Bettina und Susanne danke ich für das gewissenhafte Durchsehen des Manuskriptes.

Ganz besonders herzlich möchte ich meinen Eltern danken, die durch ihre Unterstützung und Liebe meine Ausbildung und diese Arbeit möglich machten.

Ebenso herzlich bedanke ich mich bei meinem Freund Ingo, der mich – auch wenn es „mal nicht so gut lief“ – immer wieder zum Lachen bringen konnte.

Forschungszentrum Jülich
in der Helmholtz-Gemeinschaft



Jül-4027
Januar 2003
ISSN 0944-2952