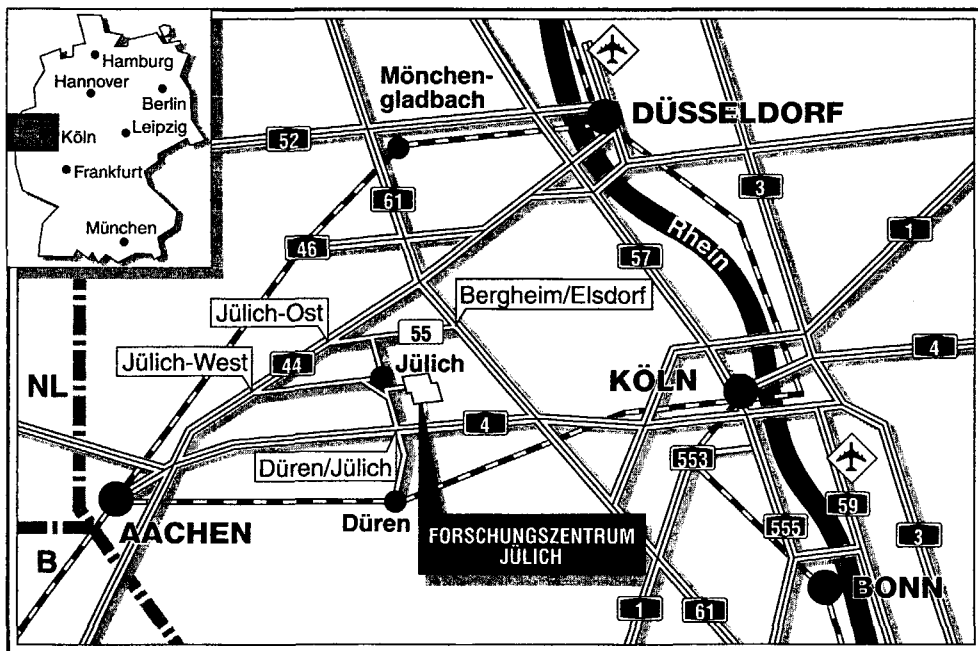




Institut für Werkstoffe der Energietechnik

***Alternative Methoden zur Herstellung
von Anoden der Hochtemperatur-
Brennstoffzelle***

A. Kontogeorgakos, A. Naoumidis, H. Nickel



Berichte des Forschungszentrums Jülich ; 3344
 ISSN 0944-2952
 Institut für Werkstoffe der Energietechnik Jül-3344
 D82 (Diss. RWTH Aachen)

Zu beziehen durch: Forschungszentrum Jülich GmbH · Zentralbibliothek
 D-52425 Jülich · Bundesrepublik Deutschland
 ☎ 02461/61-6102 · Telefax: 02461/61-6103 · e-mail: zb-publikation@fz-juelich.de

Forschungszentrum Jülich



Jül-3344
Januar 1997
ISSN 0944-2952

Alternative Methoden zur Herstellung von Anoden der Hochtemperatur- Brennstoffzelle

A. Kontogeorgakos,★A. Naoumidis, H. Nickel

*Dissertation

ABSTRACT

The Industry of the high developed countries strives for the commercialisation of Solid Oxide Fuel Cell (SOFC). The high operation temperatures around 950 °C pose severe requirements on SOFC materials. The Ni/8YSZ cermet has been established as an anode material world-wide.

The metallic nickel forms a continuous network which provides the necessary electrical conductivity of the anode. The agglomeration of nickel which may occur during service interrupts the continuity of the Ni network. This leads to a decrease in the conductivity and in the long-time stability of the anode.

Efforts to reduce the agglomeration phenomenon are being undertaken. The aim of this work was to minimise the tendency of the agglomeration by two means:

⇒ modification of the microstructure morphology. By modification of the morphology, agglomeration could be prevented.

⇒ modification of the interfacial properties to improve the wetting properties.

Several powders were treated and produced using three different procedures.

1. 8YSZ particles were coated with nickel by means of electroless plating.
2. Powders were produced by means of a sol-gel method, to give a fine intermixture of NiO and 8YSZ.
3. Four types of 8YSZ powder were produced using a spray drying procedure. Three of these were doped with Mn, Cr, or Ti oxide. The Ni/8YSZ interface properties should be modified by the additions.

Specimens of the cermets were made by uniaxial pressing and the long-time stability with respect to the conductivity was investigated.

It was found that the first of the above methods of powder production yielded better results than the conventional methods.

It was observed that the electrical conductivity and the long-time stability cermets produced by the sol-gel process increases, if the powder grain size finer. The first results of the electrochemical activity measurements were above averaged values.

The results obtained for the doped powders showed that there was a strong influence of the metal oxide additions on the sinter activity and thus on the porosity. However the direct influence of the additions on the specific electrical conductivity and on the long-time stability was masked.

KURZFASSUNG

Die Kommerzialisierung der Hochtemperatur-Brennstoffzelle wird heute von der Industrie in hochentwickelten Ländern angestrebt. Die hohen Betriebstemperaturen von etwa 950 °C stellen an die Werkstoffe der Brennstoffzelle hohe Anforderungen. Als Anodenwerkstoff hat sich weltweit das Ni/8YSZ-Cermet durchgesetzt. Das metallische Nickel (Ni) bildet ein durchgehendes Netzwerk, und sorgt dabei unter anderem für die notwendige elektronische Leitfähigkeit der Anode. Die bei Betriebstemperatur auftretende Agglomeration von Ni zerstört die Kontinuität des leitenden Netzwerkes, als Folge nimmt die Leitfähigkeit stark ab. Die Langzeitstabilität dieser Anode ist noch ein ungelöstes Problem. Deshalb konzentrieren sich die Forderungen auf die Verringerung dieses Phänomens und die Verlängerung der Funktionsfähigkeit der Anode.

In dieser Arbeit wurde über zwei Wege versucht, diese Agglomerationstendenz zu verringern:

- ⇒ Durch Änderung der Geometrie des Mikrogefüges, so daß die Agglomeration durch die räumliche Beschaffenheit des Gefüges verhindert wird.
- ⇒ Durch Änderung der Oberflächeneigenschaften, so daß eine bessere Benetzung des 8YSZ durch das metallische Nickel stattfindet.

Dazu wurden unterschiedliche Pulver über drei verschiedene Verfahren hergestellt und untersucht.

1. Durch chemische Vernickelung wurden 8YSZ-Partikel mit einer dünnen Schicht von metallischem Nickel überzogen.
2. Mit Hilfe der Sol-Gel-Methode wurden Pulver hergestellt, die zu einer feinen Verteilung der NiO- und 8YSZ-Phasen im Pulvergemisch führen.
3. Durch Sprühtrocknung wurden vier 8YSZ-Pulver hergestellt. Die drei Pulver wurden mit Mn-, Cr-, bzw. Ti-Oxid dotiert. Mit Hilfe dieser Dotierungen sollten die Grenzflächeneigenschaften zwischen Ni und 8YSZ beeinflußt werden.

Aus diesen Pulvern wurden Preßlinge hergestellt. Anschließend wurde die Langzeitstabilität bezüglich ihrer spezifischen elektrischen Leitfähigkeit untersucht.

Es wurde festgestellt, daß die aus vernickeltem Pulver produzierten Preßlinge in Abhängigkeit von ihrem Ni-Gehalt eine elektrische Leitfähigkeit und eine Langzeitstabilität aufweisen, die weit über der mit Hilfe konventioneller Methoden hergestellten Cermets liegen.

Bei den Preßlingen aus Sol-Gel-Pulver wurde beobachtet, daß die elektrische Leitfähigkeit und die Langzeitstabilität mit abnehmender Korngrößenverteilung zunimmt. Die erste Untersuchung bezüglich der elektrochemischen Aktivität hat gezeigt, daß aus Sol-Gel-Pulver erzeugte Anoden eine überdurchschnittliche elektrochemische Aktivität aufweisen.

Die Ergebnisse der Untersuchungen an den dotierten Pulvern weisen darauf hin, daß ein starker Einfluß der Metalloxid-Zusätze auf die Sinteraktivität und somit auf die entstehende Porosität besteht. Allerdings war dadurch der direkte Einfluß dieser Zusätze auf die spezifische elektrische Leitfähigkeit und auf die Langzeitstabilität durch Beeinflussung der Ni/8YSZ-Grenzflächeneigenschaften der Cermets überdeckt.

INHALTSVERZEICHNIS

KAPITEL	SEITE
INHALTSVERZEICHNIS	1
Abkürzungen	3
A EINLEITUNG	5
A.1 Allgemeines - Geschichtliches	5
A.2 Die Sauerstoffionenleitende Oxidkeramische Brennstoffzelle (SOFC)	7
B THEORETISCHER TEIL	11
B.1 Werkstoffe der SOFC	11
B.2 Die Ni/8YSZ- Anode für SOFC	15
B.3 Chemische Vernickelung	19
B.3.1 Das Verfahren	22
B.4 Sol-Gel-Methode	24
B.5 Aufgabenstellung	26
C EXPERIMENTELLER TEIL	27
C.1 Ausgangsmaterialien	27
C.2 Chemische Vernickelung	28
C.2.1 Die Vorbehandlung	28
C.2.2 Chemische Vernickelung von 8YSZ-Partikeln	29
C.2.3 Ni-Imprägnierung von 8YSZ-Substraten	30
C.3 Herstellung von NiO/8YSZ-Pulver mittels Sol-Gel-Prozeß	30
C.4 Herstellung von 8YSZ-Pulver mit verschiedenen Dotierungen mittels Sprühtrocknung.	31
C.5 Herstellung von Preßlingen	32
C.5.1 Mahlen	32
C.5.2 Pressen	32
C.6 Herstellung von Anodenschichten auf Elektrolytsubstraten	32
C.6.1 Pastenherstellung	32
C.6.2 Beschichtung	33
C.7 Nachbehandlung	33
C.7.1 Reduktion	33
C.7.2 Auslagerung	33

C.8	Elektrochemische Charakterisierung	33
C.8.1	Messung der elektrischen Leitfähigkeit	33
C.8.2	Messung der Überspannung	34
C.9	Charakterisierung	34
C.9.1	Chemische Analyse	34
C.9.2	Infrarotspektroskopie (IR)	34
C.9.3	Korngrößenbestimmung	34
C.9.4	Rasterelektronenmikroskopie (REM)	35
C.9.5	Optische Mikroskopie	35
C.9.6	Bildanalyse	35
C.9.7	Röntgendiffraktometrie (XRD)	36
D	ERGEBNISSE - DISKUSSION	37
D.1	Cermet-Herstellung durch chemische Vernickelung von 8YSZ-Substraten.	37
D.1.1	Herstellung von Ni-B-Schichten auf 8YSZ-Pulverteilchen.	37
D.1.2	Herstellung von reinen Ni-Schichten auf 8YSZ-Pulverteilchen.	41
D.1.3	Imprägnierung von porösen 8YSZ-Substraten mit Ni.	44
D.2	Cermets aus Sol-Gel-Pulver	46
D.2.1	Herstellung von NiO/8YSZ-Mischpulver mittels Sol-Gel	46
D.2.2	Untersuchung der aus Sol-Gel-Pulver hergestellten Cermets	55
D.2.3	Elektrochemische Messungen von Anoden aus Sol-Gel-Pulver	63
D.3	Untersuchung von dotiertem 8YSZ als keramische Komponente für die SOFC-Anode	64
D.3.1	Herstellung von sprühgetrockneten 8YSZ-Pulver - dotiert und undotiert	64
D.3.2	Herstellung von Anodenschichten auf 8YSZ-Substraten	66
D.3.3	Herstellung von Cermets	71
D.4	Diskussion	76
D.4.1	Elektrische und elektrochemische Eigenschaften.	76
D.4.2	Chemische Aspekte.	84
E	ZUSAMMENFASSUNG	89
	LITERATUR	93

ABKÜRZUNGEN

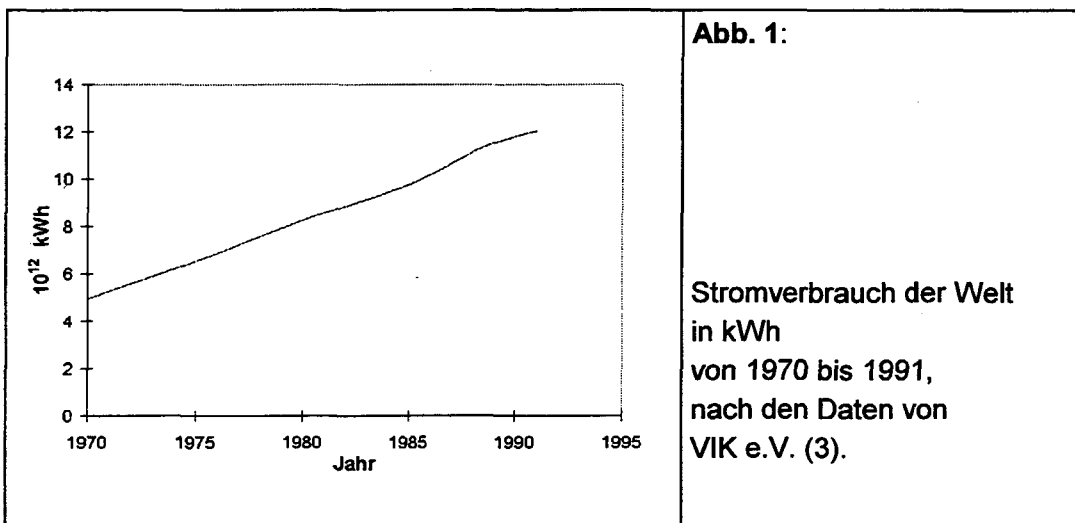
a	Gitterkonstante
Ac-	Acetyl-
AcO ⁻	Acetat
AcOH	Essigsäure
bzw.	beziehungsweise
DEA	Diethylaminhydrochlorid
EDA	Ethylendiamin
engl.	englisch
Et-	Ethyl-
EtOH	Ethanol
h	Stunde /-n
HTBZ	Hochtemperatur-Brennstoffzelle
IR	Infrarot-Spektroskopie
Nr.	Nummer
P	Porosität
Pr-	Propyl-
Pr-O-	Propylat
PrOH	Propanol
PVA	Polyvinylalkohol
r _i	Ionenradius
R	Widerstand
REM	Rasterelektronenmikroskop
RG	Reaktionsgleichung
RT	Raumtemperatur
S.	Seite
Sdp	Siedepunkt
SOFC	Solid oxide fuel cell (engl.)
T	Temperatur
t	Reaktionszeit
TAK	Termischer Ausdehnungskoeffizient
th.	theoretisch-
Vol.-%	Volumenprozent
Gew.-%	Gewichtsprozent
XRD	Röntgendiffraktogramm
8YSZ	mit 8 mol-% Y ₂ O ₃ stabilisiertes ZrO ₂
η	Wirkungsgrad
θ	Winkel
σ	spezifische Leitfähigkeit
Ø	Durchmesser

A EINLEITUNG

A.1 Allgemeines - Geschichtliches (1-4)

Die elektrische Energie ist eine der wichtigsten und verbreitetsten Energieformen. Sie ist eng mit unserem Wohlstand verbunden und läßt sich leicht und umweltfreundlich in fast alle gebräuchlichen Energieformen umwandeln.

Großtechnische Prozesse wie Galvanisieren und Elektrolysieren verbrauchen direkt große Mengen an elektrischer Energie. Sogar im Verkehrsbereich gewinnt diese Form der Energie stetig an Bedeutung. Straßenbahnen und die meisten Züge in den Industrieländern werden heute elektrisch betrieben. Demnächst werden sich wahrscheinlich elektrisch betriebene Fahrzeuge zumindest in den Städten durchsetzen. Weltweit und besonders in industrialisierten Ländern wird die Handarbeit von elektrischen Maschinen übernommen. Der Bedarf an elektrischer Energie (3) ist aus all diesen Gründen enorm und wird noch steigen.



Seit der Erfindung des Dynamoprinzips durch Werner von Siemens am Anfang des neunzehnten Jahrhunderts wird die elektrische Energie praktisch nur von Stromgeneratoren aus mechanischer Energie gewonnen. Abgesehen von den verhältnismäßig wenigen Wasser- und Windkraftwerken wird diese mechanische Energie aus thermischer Energie erzeugt, die wiederum heute noch größtenteils aus der Verbrennung von sogenannten fossilen Energieträgern (d.h. Kohle, Erdöl und Erdgas) entsteht. Nach diesen Umwandlungsprozessen ist es eigentlich selbstverständlich, daß viel Energie durch verschiedene Reibungs- und Strahlungsvorgänge verloren geht. Sogar der theoretische Wert liegt entsprechend dem Carnot-Prozeß (Umwandlung der Wärme zu mechanischer Energie) deutlich unter 100 %. Die theoretisch mögliche Nutzenergie ist von der Differenz zwischen der Eintrittstemperatur T_1 der Verbren-

nungsprodukte und deren Austrittstemperatur T_2 (Abgastemperatur) aus der folgenden Formel zu ermitteln.

Der Carnot-Faktor ist definiert als die theoretisch maximale Energieumwandlung in einem Carnot-Prozeß:

$$\eta_{th} = \frac{T_1 - T_2}{T_1} * 100 \quad \begin{array}{l} T_1: \text{ Eintrittstemperatur} \\ T_2: \text{ Austrittstemperatur} \end{array} \quad \text{Gl.: 1}$$

Moderne Dieselgeneratoren können heute einen Gesamtwirkungsgrad von etwa 60 % erreichen (5,6).

Niemand kann heute genau voraussagen, wielange die Reserven an Kohle, Erdöl und Erdgas noch ausreichen. Aber auch wenn neue Lagerstätten entdeckt werden, reichen sie nur noch für wenige Generationen aus (7), denn die Stoffe, von denen jährlich Millionen von Tonnen verbrannt werden, brauchen zu ihrer Entstehung mindestens eine Million Jahre.

Neben der Frage nach den Reserven tritt das Problem der Umweltbelastungen auf. Auf der einen Seite sind es die Abgase, die das Gleichgewicht der Atmosphäre stören und durch das Kohlendioxid (CO_2) zum Treibhauseffekt führen. Auf der anderen Seite trägt die Wärme, die bei der Verbrennung nicht zu elektrischer Energie umgewandelt wird oder aufgrund anderer Verluste entsteht, zur Erhöhung der Umgebungstemperatur bei.

Ein Beitrag zur Brennstoffeinsparung und Umweltschonung könnte durch die Verwendung von alternativen Energieumwandlungssystemen geleistet werden, etwa durch Verwendung von Brennstoffzellen.

Brennstoffzellen sind Systeme, die die chemische Energie einer Oxidationsreaktion in einem vorwiegend isothermen und isobaren Prozeß direkt in elektrische Energie umwandeln.

Obwohl Humphry Davy im Jahr 1801 eine Brennstoffzelle mit Kohlenstoff und Salpetersäure baute, gilt W.R. Grove als eigentlicher Erfinder der Brennstoffzelle. Er hat im Jahre 1839 die Umkehrbarkeit der Wasserelektrolyse entdeckt.

Im Jahre 1894 wies der deutsche Chemiker W. Ostwald auf die Problematik des schlechten Wirkungsgrades von Dampfmaschinen hin (Carnot-Wirkungsgrad) und betonte bereits die günstigeren thermodynamischen Eigenschaften von Brennstoffzellen als Erzeuger elektrischer Energie. E. Baur und seine Mitarbeiter hatten sich bis 1937 die Umwandlung von Kohle in elektrische Energie mit Hilfe von Brennstoffzellen zum Ziel gesetzt. In den fünfziger Jahren wurden dann weltweit Untersuchungen und Entwicklungen auf dem Brennstoffzellensektor gemacht, die im Zusammenhang mit der Raumfahrt stehen. Man hatte erkannt, daß sich andere Brennstoffe, wie Wasserstoff, Hydrazin, Methanol und Kohlenwasserstoffe, wesentlich leichter in elektrische Energie umwandeln lassen als Kohle. Neue Werkstoffe und neue technische Möglichkeiten brachten den Brennstoffzellen, bei deren praktischer Anwendung viele Materialprobleme auftraten, eine reale Chance für die kommerzielle Nutzung.

Die Brennstoffzellen lassen sich nach den verschiedenen Elektrolyten in folgende Gruppen einteilen:

- Alkalischer Elektrolyt (AFC: Alkaline Fuel Cell) mit KOH-Elektrolyt und mit einer Betriebstemperatur von etwa 80°C.
- Protonenleitender Membran-Elektrolyt (SPFC: Solid Polymer Fuel Cell) bei 70°C.
- Phosphorsäure-Elektrolyt (PAFC: Phosphoric Acid Fuel Cell) bei 160 bis 220°C.
- Alkalikarbonat-Schmelzelektrolyt (MCFC: Molten Carbonate Fuel Cell) bei 600 bis 650°C.
- Sauerstoffionenleitender oxidkeramischer Elektrolyt (SOFC: Solid Oxide Fuel Cell) bei 800 bis 1000°C.

A.2 Die Sauerstoffionenleitende Oxidkeramische Brennstoffzelle (8-17)

Die Kommerzialisierung der sauerstoffionenleitenden oxidkeramischen Brennstoffzelle - wegen der höheren Betriebstemperatur auch **Hochtemperaturbrennstoffzelle** (HTBZ) genannt - wird heute von der Industrie der hochentwickelten Länder mit der Unterstützung der Regierungen angestrebt. Großforschungseinrichtungen mit multidisziplinärer Struktur, wie das Forschungszentrum Jülich (KFA), tragen wesentlich dazu bei (6,12).

Wie alle Brennstoffzelltypen hat die SOFC folgende Vorteile (15,16):

1. Direkte elektrochemische Energieumwandlung,
2. Hoher Wirkungsgrad, der bei Teillast ansteigt,
3. Geräuschlose und vibrationsfreie Stromproduktion.

Die SOFC hat gegenüber den anderen Systemen außerdem noch folgende Vorteile (1,2,6):

- Nach Ausnutzung der entstehenden Wärme weist sie den höchsten Wirkungsgrad auf.
- Wegen der hohen Temperatur ist sie nicht auf Edelmetallkatalysatoren angewiesen.
- Als Brennstoff können prinzipiell sowohl an der Anode reformierte Kohlenwasserstoffe (interne Reformierung) als auch Synthesegas aus Kohle verwendet werden.
- Emissionen sind direkt abhängig vom zugeführten Brennstoff und der Verbrennungstemperatur. Deshalb ist die Bildung von Stickstoffoxiden (NO_x) unter den Arbeitsbedingungen der SOFC zu vernachlässigen.
- Die Zelle könnte ohne wesentliche Modifikationen für den Umkehrprozeß, das heißt für die Hochtemperaturelektrolyse, zur Erzeugung von Wasserstoff eingesetzt werden.

Auf der anderen Seite stellt die hohe Funktionstemperatur hohe Anforderungen sowohl an die Werkstoffe der Zelle selbst als auch an die der Peripherie (Leitungen, Wärmetauscher, Kompressoren usw.).

Funktionsprinzip und Aufbau der SOFC (9,18-25)

Das Funktionsprinzip und die heute verwendeten Materialien der SOFC führen noch zu ungelösten Problemen, mit denen sich die Forschung derzeit beschäftigt.

Für die SOFC wurden verschiedene Aufbaumodelle entwickelt (18,19,23). Einige Beispiele sind in der Abbildung 2 dargestellt. In der Bundesrepublik Deutschland wird ausschließlich das Flachzellenprinzip verfolgt (Abb. 2a). Eine SOFC besteht aus einem sauerstoffionenleitenden Elektrolyten und zwei Elektroden; der Anode und der Kathode. Eine Zelle liefert abhängig von der Belastung (z.B. 500-1000 mA/cm²) eine Spannung von etwa 0,7 bis 1,0 V. Um höhere Spannungen und bessere Effektivität zu erreichen, werden mehrere Zellen hintereinander durch den Interkonnektor in Serie geschaltet. Er stellt die elektrische Verbindung zwischen der Anode der einen Zelle und der Kathode der nächsten Zelle dar. Die Rillen auf dem Interkonnektor erlauben die Zufuhr der Reaktionsgase zu und die Abfuhr der Abgase aus den Elektroden.

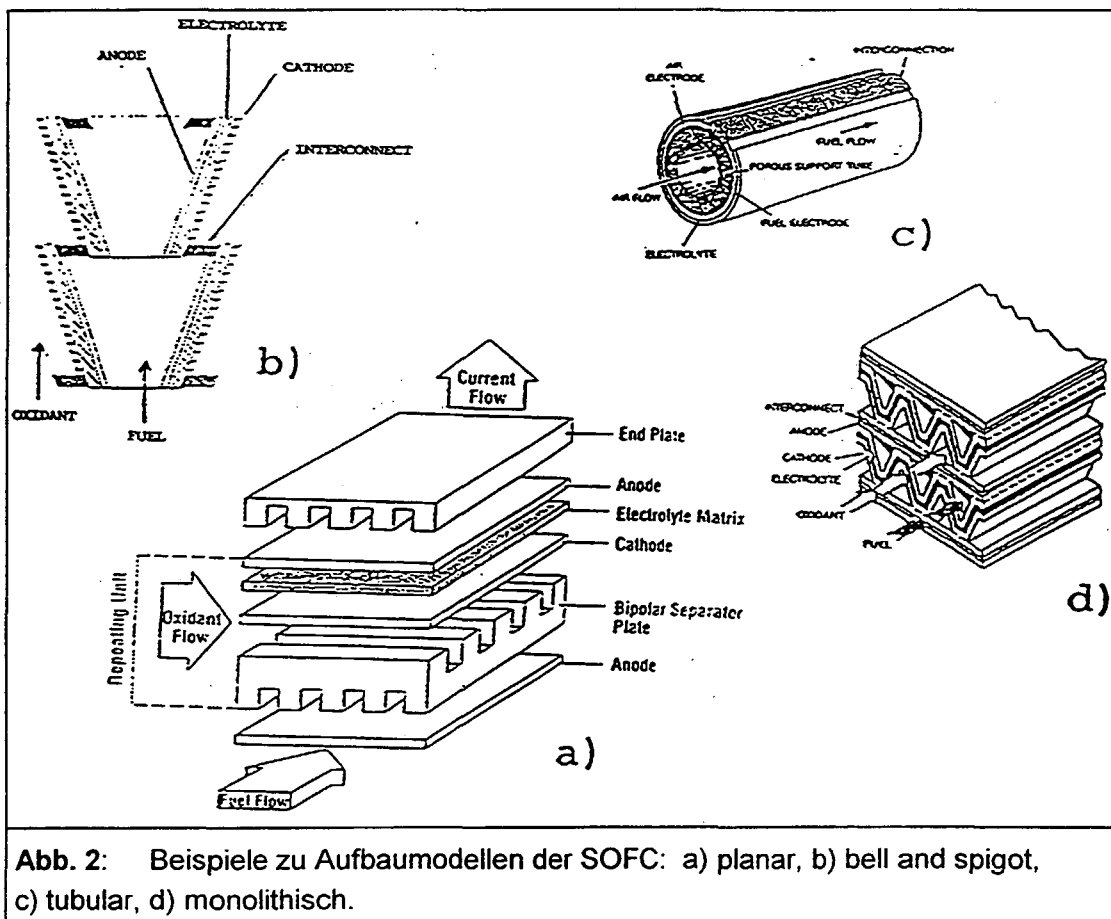


Abb. 2: Beispiele zu Aufbaumodellen der SOFC: a) planar, b) bell and spigot, c) tubular, d) monolithisch.

Die Kathode wird mit Sauerstoff, entweder rein oder in Form von Luft, versorgt. Der Sauerstoff reagiert an der Grenzfläche zwischen Kathode und Elektrolyt unter Annahme von Elektronen aus dem Stromkreis zu Sauerstoffanionen (Reduktion). Diese diffundieren durch den Elektrolyten an die Anode, wo auch der Brennstoff (z.B. Wasserstoff) fließt. Der Brennstoff reagiert an der Grenzfläche Elektrolyt/Anode mit den Sauerstoffionen unter Abgabe von Elektronen an den Stromkreis (Oxidation) und Bildung von Verbrennungsprodukten (z.B. Wasser (H₂O)). Elektronen fließen also

außerhalb der Zelle von der Anode zur Kathode und Sauerstoffionen von der Kathode durch die Zelle zur Anode (Abb. 3).

Das ist eine sehr einfache Darstellung des Funktionsprinzips der SOFC. In Wirklichkeit laufen sehr komplexe, zum Teil noch unerforschte Prozesse ab (z.B. Diffusionsprozesse, elektrochemische Reaktionen, Tunneleffekte u.a.) (18-21,25). Trotz der einfachen Darstellung werden jedoch die Anforderungen an die verschiedenen Komponenten der SOFC deutlich, die für eine möglichst lange Zeit erfüllt werden müssen.

Der Elektrolyt muß eine möglichst gute ionische, aber keine elektronische Leitfähigkeit besitzen. Er muß gasdicht sein, um die Reaktanden (Brennstoff und Sauerstoff) voneinander zu trennen. Werden diese Anforderungen nicht erfüllt, kommt es zu einem starken Leistungsverlust und eventuell zu einer Gasexplosion. Der Elektrolyt muß auch bei Arbeitstemperatur sowohl in reduzierender (Anodenseite) als auch in oxidierender Atmosphäre (Kathodenseite) beständig sein.

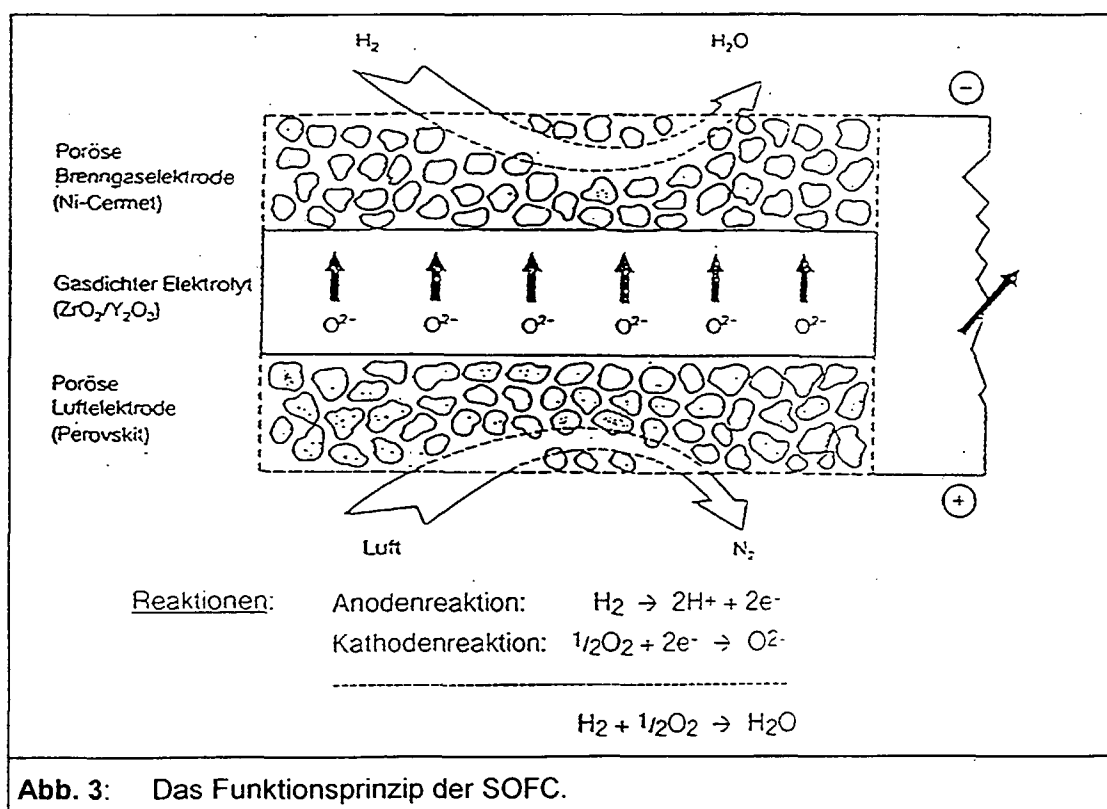


Abb. 3: Das Funktionsprinzip der SOFC.

Die Kathode muß neben einer elektronischen nach Möglichkeit auch eine ionische Leitfähigkeit besitzen. Der thermische Ausdehnungskoeffizient (TAK) der Kathode, wie auch aller anderen Komponenten der SOFC, muß an den TAK des Elektrolyten angepaßt sein, um thermomechanische Spannungen in der Zelle zu vermeiden. Der Kathodenwerkstoff muß chemisch inaktiv sein sowohl gegenüber dem Elektrolyten als auch in oxidierender Atmosphäre bei Betriebstemperatur. Die Kathode muß außerdem eine offene Porosität aufweisen, damit der Sauerstoff die Grenzfläche zum Elektrolyten unbeschwert erreichen kann.

Die Anode muß auch aus den bereits erwähnten Gründen folgende Voraussetzungen erfüllen: Gute elektronische und ionische Leitfähigkeit, angepaßter TAK und chemische Stabilität gegenüber dem Elektrolyten und einer reduzierenden Atmosphäre. Die Porosität dient dabei nicht nur der Zuführung der Brenngase, sondern auch der Abführung der Abgase.

Der Interkonnektor muß gasdicht sein, elektronisch leitend, beständig in oxidierender und reduzierender Atmosphäre und chemisch inaktiv gegenüber den Elektrodenwerkstoffen.

B THEORETISCHER TEIL

B.1 Werkstoffe der SOFC (18,19,21-45)

Der Elektrolytwerkstoff

Als Elektrolytwerkstoff hat sich weltweit das mit 8 Mol-% Yttrium-stabilisierte Zirkoniumoxid (8YSZ) durchgesetzt (15,16,19).

Das Zirkoniumoxid (ZrO_2) hat einen besonders hohen Wert in der modernen Anwendungstechnologie. Wegen seiner guten mechanischen Eigenschaften, der sehr guten Sauerstoffionenleitfähigkeit, der hohen Temperaturbeständigkeit und der günstigen Widerstandsfähigkeit gegenüber chemischen Einflüssen, wird es bereits in vielen Bereichen eingesetzt. Als Beispiele können Anwendungen als Dichtungsventile, in chemischen Pumpen, als künstliche Gelenke, Schneidwerkzeug, λ -Sonden zur Regulierung der Luft - Brennstoffverhältnisse in Kraftfahrzeugen und auch in der SOFC genannt werden.

Das ZrO_2 tritt gewöhnlich je nach Temperatur in drei Modifikationen (Kristallstrukturen) auf (18,39)

monoklin $\xleftrightarrow{1170^\circ\text{C}}$ tetragonal $\xleftrightarrow{2370^\circ\text{C}}$ kubisch $\xleftrightarrow{2680^\circ\text{C}}$ Schmelze

Beim Abkühlen aus der Schmelze bildet sich die kubische Phase aus, die bis 2370°C stabil ist. Unterhalb dieser Temperatur wandelt sich die kubische Phase in die tetragonale Phase um, die wiederum bei weiterem Abkühlen unterhalb 1170°C in die monokline Phase übergeht. Die letzte Umwandlung, die mit einer Volumenzunahme von 3-5 % verbunden ist, führt zur Zerstörung des Sinterkörpers. Aus diesem Grund ist reines ZrO_2 für die Anwendung nicht geeignet.

Durch Dotierungen von Metalloxiden wie CaO , MgO , Y_2O_3 u.a. kann abhängig von der Konzentration eine Teil- oder Vollstabilisierung der kubischen Modifikation erreicht werden (9,41).

Wegen der besseren chemischen Stabilität sowohl in oxidierender als auch in reduzierender Atmosphäre und der Kompatibilität mit den anderen SOFC-Komponenten sowie der günstigeren Preislage gegenüber anderen Additiven (wie z.B. Yb_2O_3) hat sich Y_2O_3 bei der SOFC durchgesetzt.

Die kubische Phase besitzt die CaF_2 -Struktur. Die Sauerstoffionen bilden ein kubisches Gitter, wobei die Metallionen die Hälfte aller Tetraederlücken besetzen. Durch die Substitution von Zr^{4+} durch das trivalente Y^{3+} entstehen Sauerstoffleerstellen, die den Ladungsunterschied ausgleichen sollen (Abb. 5). Diese Leerstellen verursachen Verschiebungen der in ihrer unmittelbaren Umgebung liegenden Ionen und dadurch eine Änderung der Gitterstruktur, die sich durch Änderung der Gitterkonstante bemerkbar macht (38). So verschiebt sich mit steigendem Y_2O_3 -Gehalt die Umwandlungstemperatur von ZrO_2 zu niedrigeren Temperaturen, und mit 8 Mol-% ist die kubische Phase bis zur Raumtemperatur stabil (Abb. 4).

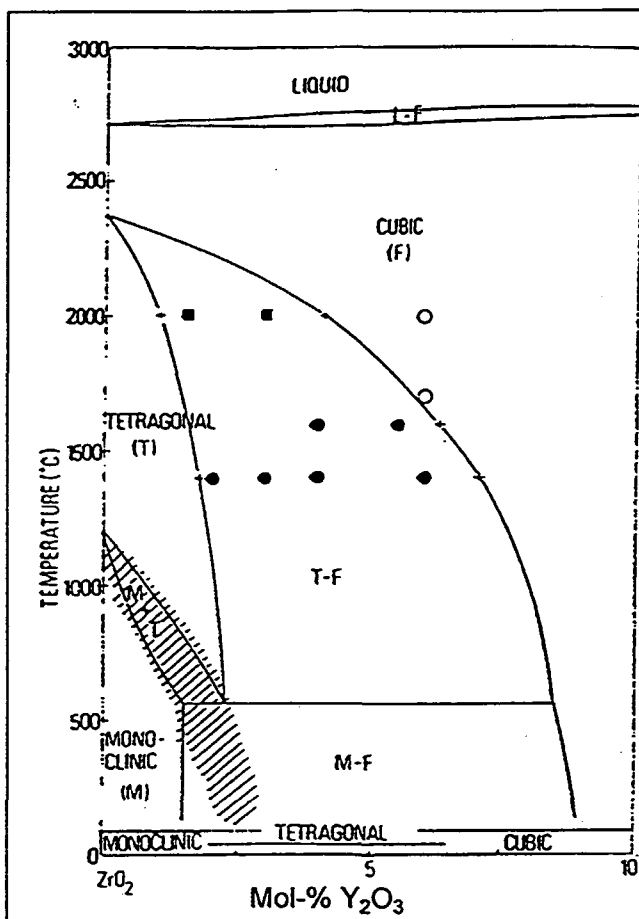


Abb. 4:

Phasendiagramm des Systems $\text{ZrO}_2 - \text{Y}_2\text{O}_3$ für den ZrO_2 -reichen Bereich (46).

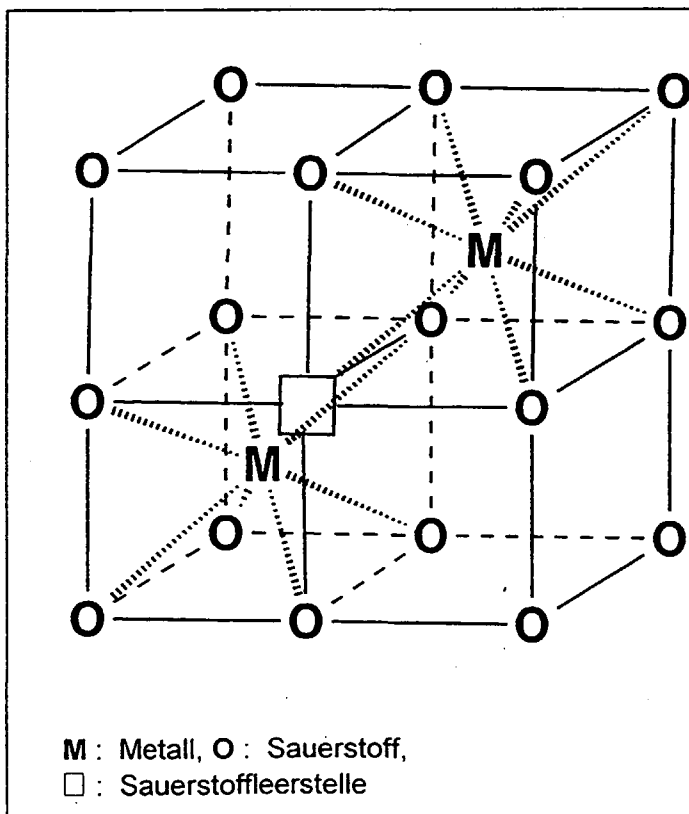
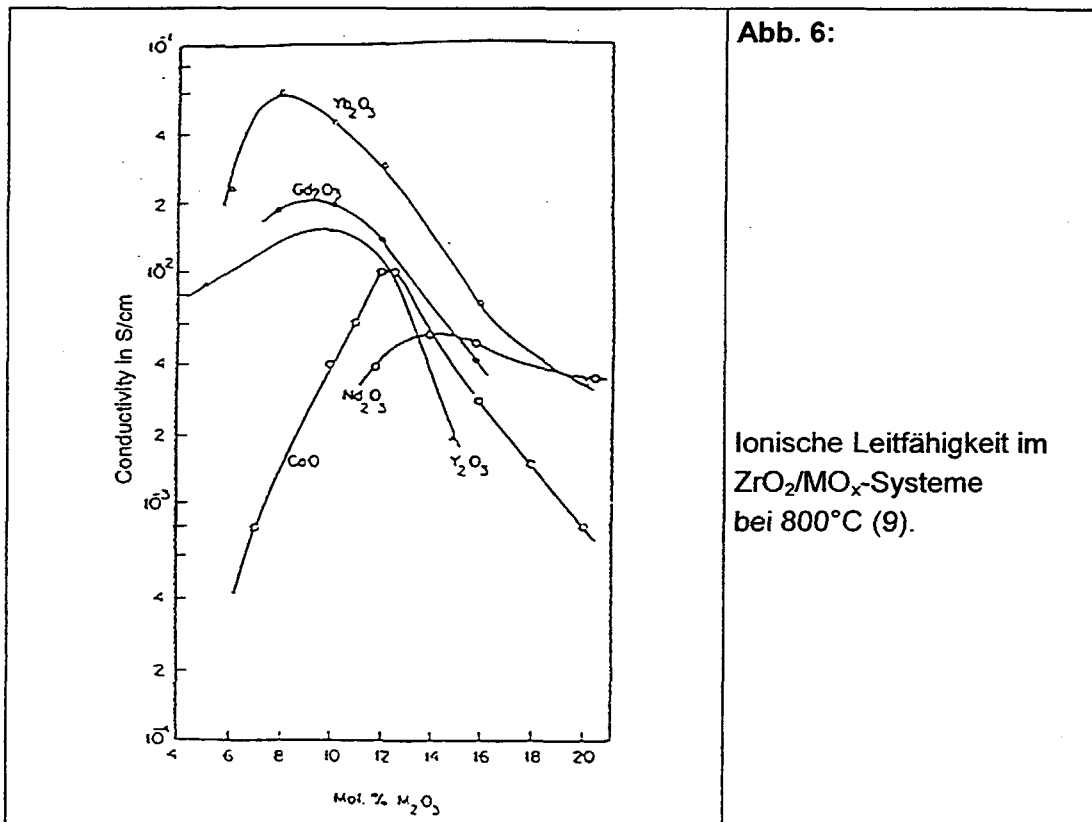


Abb. 5:

Die elementare Zelle von stabilisiertem ZrO_2 .

Die ionische Leitfähigkeit, die auch für den Elektrolyten der SOFC notwendig ist, ist direkt von den Sauerstoffleerstellen abhängig. Durch die Leerstellen wird die Diffusion der Sauerstoffionen im Gitter begünstigt.

Im Diagramm (Abb. 6) der ionischen Leitfähigkeit von ZrO_2 in Abhängigkeit von der Dotierungsmenge verschiedener Metalloxide ist für das Y_2O_3 ein Maximum der Leitfähigkeit bei einem Gehalt von 8 Mol-% festzustellen (9).



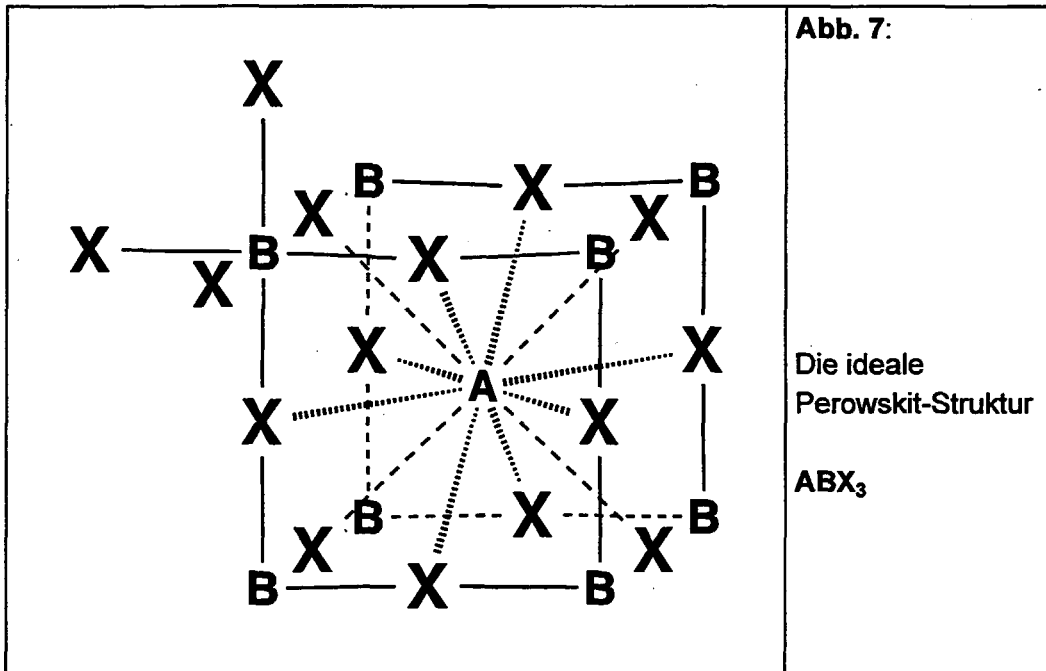
Nach diesen Gesichtspunkten hat sich also das mit 8 Mol-% stabilisierte ZrO_2 als Elektrolytwerkstoff durchgesetzt.

Der Kathodenwerkstoff

Als Kathodenwerkstoff haben sich oxidische Perowskite auf Lanthan-Mangan-Oxid (LaMnO_3)-Basis durchgesetzt (21,30).

Die Perowskitstruktur geht auf das Mineral CaTiO_3 zurück. Heute sind viele Verbindungen mit der allgemeinen Formel ABX_3 bekannt, die der idealen Form oder verzerrten Formen der Perowskitstruktur entsprechen.

Im Idealfall entspricht die Struktur einer kubisch dichtesten Kugelpackung, bei der die Atome A und X der Gitterstruktur von AuCu_3 entsprechen und die B-Atome die Würfecken der Elementarzelle besetzen (Abb. 7).



Für die SOFC-Kathode werden Verbindungen mit der allgemeinen Formel $\text{La}_{y-x}\text{L}_x\text{Mn}_{1-u}\text{M}_u\text{O}_3$ ($\text{L}=\text{Ca}, \text{Sr}$ und $\text{M}=\text{Co}, \text{Fe}$) verwendet, die die Anforderungen für Langzeitstabilität ausreichend erfüllen.

Der Anodenwerkstoff

Als Anode wird meistens ein Nickel - 8YSZ-Verbundwerkstoff (Ni-8YSZ-Cermet) eingesetzt. Das 8YSZ erhöht einerseits die Kompatibilität des TAK mit dem Elektrolyten, andererseits verbessert sie auch die elektrochemische Wechselwirkung an der Grenzfläche Anode-Elektrolyt. Das Nickel (Ni) übernimmt dabei die elektronische Leitfähigkeit. Nickel (47,48) ist ein Metall mit guter elektrischer Leitfähigkeit (146 kS/cm), verhältnismäßig guter chemischer Beständigkeit (Komponenten aus Eisen werden zum Schutz gegen wässrige Korrosion vernickelt (49,50)) und besitzt einen genügend hohen Schmelzpunkt (1455 °C). Die Anode besteht also aus zwei festen Phasen, einer keramischen und einer metallischen Phase. Dazu kommt noch die offene Porosität für den Gastransport des Brennstoffes und der Abgase bis zur und von der Grenzfläche mit dem Elektrolyten. Die elektrochemische Reaktion findet an den sogenannten Dreiphasengrenzen statt. Die Dreiphasengrenzen sind die Punkte, an denen 8YSZ, Ni und Brennstoff zusammentreffen (49). Je feiner das Ni in der keramischen Phase verteilt ist, desto größer ist die Gesamtfläche der Dreiphasengrenze und demnach höher die elektrochemische Aktivität der Anode.

Der Nachteil des Ni/8YSZ-Werkstoffes liegt an der Agglomerationstendenz des Nickels bei Betriebstemperatur der SOFC, die eine Folge der ungünstigen Grenzflächeneigenschaften von Ni und 8YSZ ist.

Als alternative Werkstoffe für die SOFC-Anode werden auch weitere Cermets vorgeschlagen, wobei das Ni durch andere Metalle ersetzt wird. Das Co/8YSZ-Cermet (51) ist auch geeignet als Anodenwerkstoff. Kobalt (Co) ist auch weniger empfindlich

gegen Schwefelverunreinigungen, wird aber wegen des hohen Preises nicht bevorzugt.

Auch Ruthen (48) wurde als metallische Komponente des Anoden-Cermets untersucht (13C). Als edleres Metall zeigt es sich reaktiver als Ni und bildet deshalb eine kleinere Polarisationsüberspannung. Wegen des hohen Schmelzpunktes (2450°C) zeigt es auch eine kleinere Agglomerationstendenz. Aber auch Ruthen ist in der Regel zu teuer und wird deshalb nicht eingesetzt.

Eine Verbesserung der Oberflächeneigenschaften von Ni und 8YSZ wurde durch Beschichtung von YSZ-Pulver mit Oxiden von $\text{La}_{0,25}\text{Ce}_{0,75}$, Ce, $\text{Sm}_{0,20}\text{Ce}_{0,80}$ und Pr erreicht. Die dotierten Proben, außer denjenigen mit Pr-Dotierung, zeigten eine Erweiterung der Fläche der Anodenreaktion in den Zweiphasengrenzen Ni/dotiertes YSZ (52C).

Durch Dotierung von TiO_2 in YSZ wurde eine Zunahme der elektronischen Leitfähigkeit von YSZ beobachtet, während die ionische Leitfähigkeit unverändert blieb. Die Dotierung von CeO_2 dagegen führte zu einer Abnahme der elektronischen Leitfähigkeit von YSZ (53,54).

Außer den Cermets wurden auch die oxidischen Werkstoffe $\text{La}_{0,8}\text{Ca}_{0,2}\text{CrO}_3$ (Perowskit), $\text{Ti}_{0,97}\text{Nb}_{0,03}\text{O}_2$ (Rutilstruktur), $\text{Mg}_{0,3}\text{Nb}_{0,1}\text{Ti}_{2,6}\text{O}_5$ und $\text{MgTi}_{1,95}\text{Nb}_{0,05}\text{O}_5$ (Pseudobrukitstruktur), $\text{Sm}_2\text{Ti}_{1,9}\text{Nb}_{0,1}\text{O}_7$ (Pyrochlorstruktur), CrTi_2O_5 (V_3O_5 -Struktur) und Sm_2O_3 mit elektronischer Leitfähigkeit von Steele und Mitarbeitern hergestellt und als Anodenwerkstoff für die Oxidation von Methan untersucht (52D,55).

Der Interkonnektorwerkstoff (52A,53B,56,57)

Für den Interkonnektor wird zur Zeit sowohl ein keramischer als auch ein metallischer Werkstoff im Betracht gezogen.

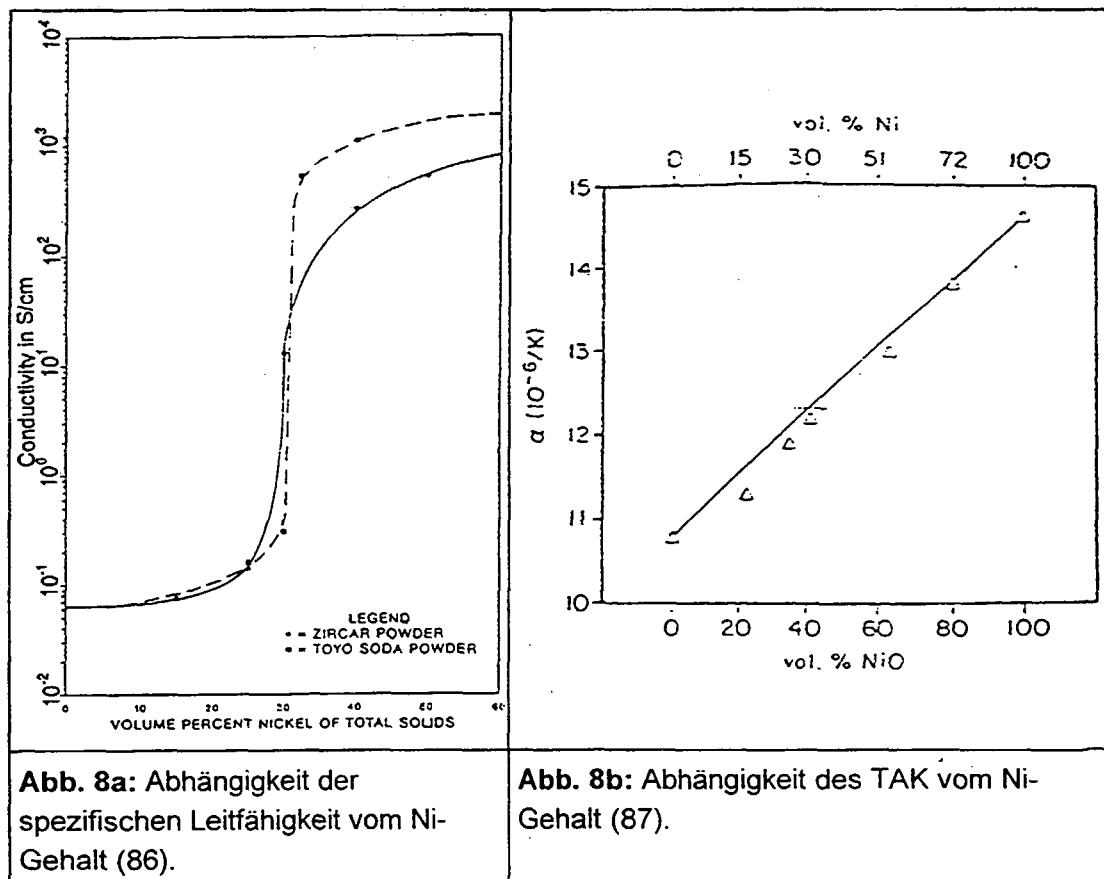
Als keramischer Interkonnektor wird eine calciumdotierte Lanthanchromatverbindung ($\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{CrO}_3$) bevorzugt. Die Vorteile dieses Werkstoffes liegen in der ausreichenden chemischen Stabilität und der Korrosionsbeständigkeit gegenüber den extremen Bedingungen an den beiden Seiten des Interkonnektors. Probleme gibt es jedoch bei der Herstellung der gasdichten und komplex geformten Komponente.

Als metallischer Werkstoff wird zur Zeit eine Chrom-Eisen-Legierung ($\text{CrFe5Y}_2\text{O}_3\text{1}$) wegen des günstigen Ausdehnungskoeffizienten vorgeschlagen. Diese ist jedoch weniger beständig gegenüber der oxidierenden Atmosphäre. Die Oxidationsprodukte bilden elektrisch isolierende Schichten, die die Leistung der Zelle durch Erhöhung des inneren Widerstandes stark herabsetzen können. Dispersoide wie das Y_2O_3 sollen die Oxidationsgeschwindigkeit durch die Anreicherung des gebildeten Cr_2O_3 an den Korngrenzen herabsetzen und so zur Stabilität des Interkonnektors beitragen.

B.2 Die Ni/8YSZ-Anode für SOFC (20,22,58-85)

Wie im vorherigen Kapitel erwähnt, besteht das Anodenmaterial meistens aus einem Ni-8YSZ-Cermet. Cermets (60) (CERamic-METal) sind Werkstoffe, die aus Keramik und Metall bestehen. Sie sollen die Temperaturbeständigkeit und den

niedrigen Ausdehnungskoeffizienten der keramischen Materialien sowie die thermische und elektrische Leitfähigkeit der Metalle vereinigen (61). Durch die metallische Komponente können hohe Temperaturgradienten schneller abgebaut werden, und so kann das mechanische Versagen des Materials verhindert werden. Sie werden angewendet, wenn eine hohe thermische und mechanische Beanspruchung an das Material gestellt wird, z.B. bei Raketendüsen, Strahltriebwerken, Metallschmelztiegeln, in Nuklearreaktoren und thermischen Kathoden (83). Cermets können im Prinzip einfach hergestellt werden, indem man das Pulver der keramischen Komponenten mit Metall-Pulver zusammenmischt und anschließend sintert. Ähnlich wird heute auch die Anode der SOFC hergestellt. Seitdem Westinghouse in den sechziger Jahren das Ni-8YSZ als Anodenmaterial eingeführt hat, haben die meisten Nachfolgeprojekte die Ni-8YSZ - Anode übernommen. Das Problem der ungenügenden Langzeitstabilität wegen der Ni-Agglomeration ist bis heute noch nicht befriedigend gelöst worden. In den letzten Jahren wird das 8YSZ teilweise oder ganz durch andere Materialien wie Cer- oder Titanoxid ersetzt (40C). Grund hierfür ist auf der einen Seite die Verbesserung der Benetzbarkeit des 8YSZ durch Ni und auf der anderen Seite die Forderung nach neuen Elektrolytwerkstoffen, die auch bei niedrigeren Temperaturen ($<800^{\circ}\text{C}$) eine ausreichende ionische Leitfähigkeit besitzen. Ziel einer solchen Verbesserung ist die Erniedrigung der Betriebstemperatur der SOFC.



Eine der Voraussetzungen für die Anode ist eine ausreichende elektronische Leitfähigkeit, die erst bei etwa 30 Vol.-% Nickel, bezogen auf das gesamte Feststoff-

volumen, erreicht wird. Wie sich in der Abbildung 8a zeigen läßt, steigt bei diesem Metall-Gehalt die Leitfähigkeit etwa um vier Größenordnungen an. Der genaue Wert hängt auch von der Porosität des Cermets sowie vom Radiusverhältnis der Korngrößen von NiO- und 8YSZ-Pulvern ab (13B,18,49,52B,86). Mit steigendem Ni-Gehalt steigt aber auch, wie in der Abbildung 8b dargestellt, der TAK der Anode. Bis zum Gehalt von etwa 30 Vol.-% Ni wird dieser Wert vom Elektrolyten toleriert. Darüberhinaus aber führt es zur Rißbildung der Elektrode oder zerstört den Elektrolyten (87).

Aufgrund der schon erwähnten Ni-Agglomeration reicht ein Ni-Gehalt von 30 Vol.-% nicht aus, um die elektronische Leitfähigkeit für eine lange Betriebsdauer von etwa 100.000 h, die für eine kommerzielle Nutzung erreicht werden soll, auf einem ausreichend hohen Wert konstant zu halten (56,88).

Der Grund für diese Agglomeration ist die Oberflächenspannung von Ni und dessen Benetzungsverhalten für 8YSZ-Keramik.

Die Oberflächenspannung (γ) (68-71,74-77,89-93) ist in der physikalischen Chemie definiert als:

$$\gamma = \left(\frac{dG}{dA} \right)_{T,V,n}$$

Gl. 2

- G: Freie Enthalpie
- A: Oberfläche
- T: Temperatur (konstant)
- V: Volumen (konstant)
- n: Stoffmenge (konstant)

Die Oberflächenspannung ist immer positiv. Das heißt, daß eine Zunahme der Oberfläche einer Phase unter konstanten Bedingungen immer mit einer Energiezunahme verbunden ist, eine Abnahme der Oberfläche dagegen immer mit einer Energieabnahme. Weil alle Körper immer das niedrigste Energieniveau anstreben, streben sie auch eine Form mit möglichst kleiner Oberfläche an. Das läßt sich leichter an Flüssigkeiten beobachten. Diese streben immer eine sphärische Form an, weil diese Form die kleinste Oberfläche bei gegebenem Volumen hat. Bei Festkörpern können sich die Atome nicht so leicht wie bei Flüssigkeiten bewegen, denn sie sind im Kristallgitter des Festkörpers durch die Gitterenergie fest gebunden. Mit zunehmender Temperatur werden die Atome beweglicher. So wandern die Atome über Leerstellen und nehmen Plätze mit günstigeren Energieniveaus ein. Ähnlich auch im Falle des Ni: Bei hoher Betriebstemperatur durch Atombewegungen ändert sich langsam die Form der metallischen Phase im Ni-8YSZ-Cermet, und es bilden sich Agglomerate, die nach Möglichkeit eine kugelförmige Oberfläche anstreben.

Bei der Betrachtung des Ni in seinem Streben nach Oberflächenverringerung muß man auch die Wechselwirkungen berücksichtigen, die zwischen Ni und 8YSZ auftreten. Die Kontaktfläche Ni/8YSZ heißt Grenzfläche, und analog der

Oberflächenspannung wird auch die Grenzflächenspannung zweier in Kontakt liegender Körper beschrieben:

$$\gamma_{\text{Ni/8YSZ}} = \left(\frac{dG}{dA} \right)_{T, V, n_i} \quad \text{Gl. 3}$$

Es ist jedoch sehr schwierig, oft sogar unmöglich, die Grenzflächenspannung zweier Festkörper zu messen, denn Faktoren wie Oberflächenbeschaffenheit, Kristallitgröße sowie Kristallorientierung können das Ergebnis beeinflussen (94). Deshalb werden meistens die Oberflächeneigenschaften zweier Feststoffe bei höherer Temperatur untersucht, wenn einer der beiden Stoffe als Schmelze vorliegt (68). Durch die Bestimmung der Benetzbarkeit durch die Ni-Schmelze einer glatten Oberfläche des 8YSZ bei 1500°C in Argon wurden Rückschlüsse auf die Oberflächeneigenschaften der beiden Stoffe gezogen. In einem Dreiphasen - System, das aus einer festen (8YSZ-Unterlage), einer flüssigen (Ni-Tropfen) und einer gasförmigen Phase (Ar) besteht, nimmt die ruhende flüssige Phase im Gleichgewicht unter Einfluß der Gravitation die Form eines Rotationskörpers an. Wenn man die Oberflächen- bzw. Grenzflächenspannungen als Vektoren mit dem Ursprung am Dreiphasen-Punkt auffaßt (Abb. 9), gelangt man zu einer einfachen von Dupré hergeleiteten Beziehung, die die drei Größen miteinander verknüpft:

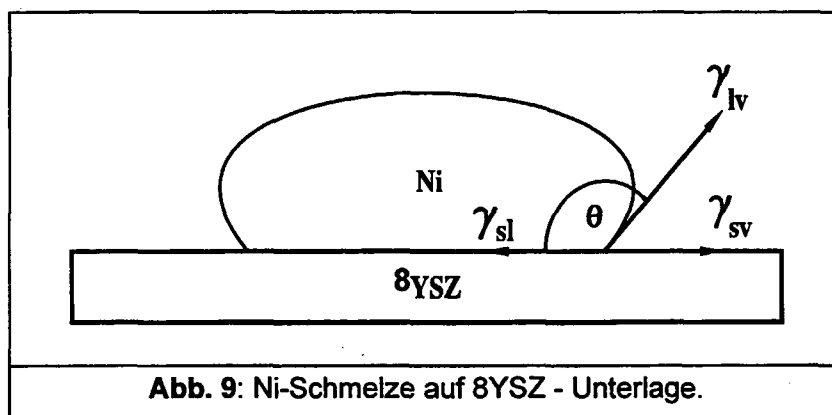
$$\gamma_{sv} = \gamma_{sl} + \gamma_{lv} \cdot \cos\theta \quad \text{Gl. 4}$$

γ_{sv} : Grenzflächenspannung fest - Gas

γ_{lv} : Grenzflächenspannung flüssig - Gas

γ_{sl} : Grenzflächenspannung fest - flüssig

θ : Benetzungswinkel



Der Winkel θ wird in der Literatur als Grenz-, Rand-, Kontakt- bzw. Benetzungswinkel angeführt und ist ein Maß für die Benetzbarkeit des Systems. Er ist temperatur-

abhängig, nimmt im allgemeinen mit steigender Temperatur ab und ist invariant gegenüber Edelgasatmosphäre.

Wenn $\theta = 180^\circ$ ist, gibt es keine gemeinsame Grenzfläche zwischen fester und flüssiger Phase; es findet keine Benetzung statt. Bei einem Winkel $180^\circ > \theta > 90^\circ$ spricht man von schlechter Benetzung. In diesem System werden Sintervorgänge bei Verbundwerkstoffen nicht gefördert. Für $90^\circ > \theta > 0^\circ$ spricht man von unvollständiger Benetzung. In diesem System ist eine gute Verdichtung des Sinterkörpers möglich. Wenn $\theta = 0^\circ$, dann tritt eine vollständige Benetzung oder „Spreiten“ ein. Die flüssige Phase wird gleichmäßig über die gesamte Feststoffoberfläche verteilt.

Für das System Ni/8YSZ bei 1500°C in Ar-Atmosphäre beträgt der Benetzungswinkel 117°C . Es findet also nur eine schlechte Benetzung statt.

Die Oberflächeneigenschaften eines Systems können aber durch Dotierungen an der Grenzfläche mit sogenannten oberflächenaktiven Stoffen beeinflusst werden. Für Ni/8YSZ wurde festgestellt, daß die Verbindungen Titanoxid, Manganoxid und Chromoxid eine leichte Verbesserung der Benetzbarkeit hervorrufen (29,91A,92).

Tabelle 1: Benetzungswinkel von Ni-Tropfen auf glatter 8YSZ-Oberfläche bei 1500°C in Ar-Atmosphäre.

System	θ (Grad)	
	Molybdän-Suszeptor nicht reaktiv	Graphit-Suszeptor reaktiv
YSZ/Ni	117	105
YSZ/TiO ₂ /Ni	103	98
YSZ/Ni,Ti	129	107
YSZ/Cr ₂ O ₃ /Ni	-	117
YSZ/Ni,Cr	108	100
YSZ/Mn ₂ O ₃ /Ni	111	89
YSZ/Ni,Mn	123	103

B.3 Chemische Vernickelung (50,95-157)

Die chemische oder stromlose Vernickelung macht es möglich, Ni-Schichten auf nicht leitfähigen Unterlagen oder Unterlagen, deren geometrische Form eine galvanische Vernickelung nicht erlaubt, aufzubringen. Über 1500 Tonen metallisches Nickel werden jährlich mit dieser Methode abgeschieden. Das entspricht eine Fläche von 7500 Quadratkilometer mit einer Dicke von $25\ \mu\text{m}$. Die Automobilindustrie ist der größte Verbraucher von chemisch vernickelten Kunststoffformteilen, weiterhin werden auch Bremszylinder, Kolben und andere Autoteile vernickelt. In der Luft- und Raum-

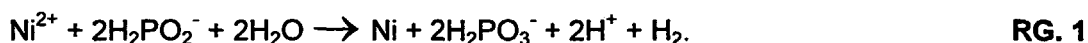
fahrttechnik wird so die Oberflächenhärte von Aluminium- und Magnesiumlegierungen erhöht. Weitere Anwendungen findet die chemische Vernickelung in der Elektrotechnik, der chemischen Industrie, der Energieerzeugung u.a. (50,103,141,146).

Die chemische Vernickelung erfolgt im großtechnischen Maßstab in sogenannten Vernickelungsbädern. Dort werden die vorbereiteten Substrate eingetaucht und mit einer Abscheidungsrate je nach Bad zwischen 1 und 25 $\mu\text{m/h}$ beschichtet.

Die in der Industrie verwendeten Vernickelungsbäder haben meistens folgende Bestandteile:

1. **Nickelsalz:** Meistens wird Nickelchloridhexahydrat ($\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) und seltener Nickelsulfatheptahydrat als Nickelquelle eingesetzt.
2. **Reduktionsmittel:** Durch das Reduktionsmittel werden die im Vernickelungsbad gelösten Ni^{2+} -Ionen zu Ni^0 reduziert.

Das meiste Nickel wird durch Reduktion mit **Natriumhypophosphit (NaH_2PO_2)** als Reduktionsmittel abgeschieden. Die chemische Reaktion lautet (147,148):

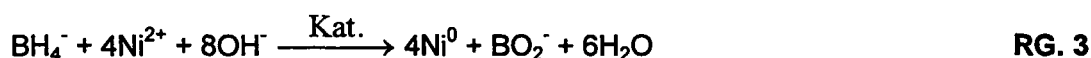


Als Nebenreaktion tritt die Reduktion des P nach folgendem Schema auf:

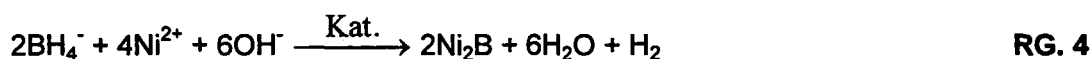


Die entstehende Schicht enthält 3-15 % Phosphor. Dieser Phosphorgehalt ist in der Industrie meistens erwünscht, weil dadurch eine Härtezunahme der Schicht erreicht wird (100,108,149). Wie aber aus dem Phasendiagramm (Abb. 10a) der Elemente Ni und P zu entnehmen ist, nimmt die Schmelztemperatur mit steigendem P-Gehalt ab.

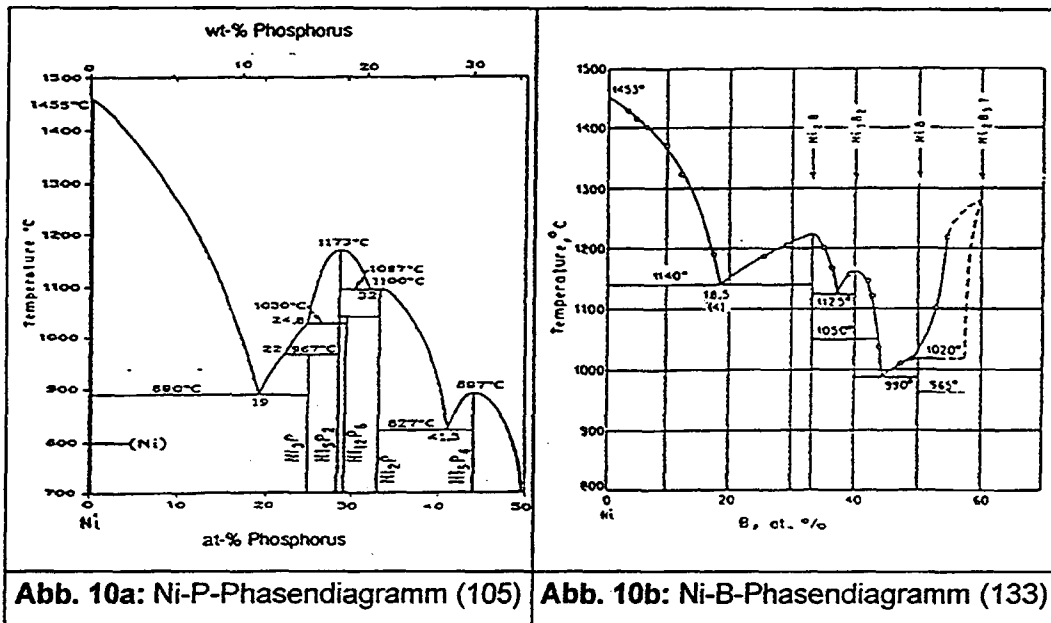
Dagegen sind **Natriumborhydrid (NaBH_4)** (130,132) und dessen Aminoderivate die Aminoborane weniger verbreitete Reduktionsmittel. Die Entwicklung fand in den sechziger Jahren in Europa hauptsächlich bei der Bayer AG in Leverkusen statt (137,150-152). Wegen der guten Stabilität der sogenannten Boranat-, oder Amino-boran-Bäder, und der mildereren Reaktionsbedingungen. Im Diäthylaminoboranbad z.B. verläuft die Vernickelung bei einem pH-Wert zwischen 6 und 9 und einer Temperatur zwischen 25 und 50°C (131,134,153). Früher wurde erwartet, daß dieses Verfahren in der Zukunft sehr große Verbreitung finden würde. Die erwartete Anwendung in der Industrie wurde aber nicht erreicht (154). Der Reaktionsverlauf ist analog mit dem von NaH_2PO_2 nach dem Schema (133,155):



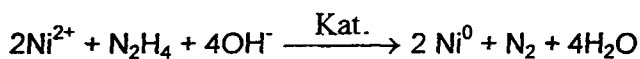
Dabei tritt folgende Konkurrenzreaktion auf:



Es ist also auch hier eine Bor-Kontamination der Schichten zu erwarten, die allerdings laut Literaturangaben mit steigendem pH-Wert abnimmt und bis zu 0,5 Gew.-% erreichen kann (152). Der Schmelzpunkt nimmt ebenfalls mit steigendem B-Gehalt ab, wie das aus dem Phasendiagramm in der Abbildung 10b zu entnehmen ist.



Mit Hydrazin (N₂H₄) als Reduktionsmittel bekommt man dagegen praktisch kontaminationsfreie Schichten, denn die entstehenden Reaktionsprodukte sind gasförmig (138,139):



RG. 5

Die Hydrazinbäder finden aber in der Industrie kaum Anwendung, weil erstens, wie erwähnt, die phosphorhaltigen Nickelschichten für die meisten technischen Anwendungen wie Verschleiß-, Korrosionsschutzschichten u.a. erwünscht sind und zweitens die Hydrazinbäder noch Stabilitätsprobleme im industriellen Einsatz haben.

3. Komplexbildner: Unter Komplexbildner versteht man mehrzählige Liganden wie Ethylendiamin, Glycol, Milchsäure u.a., die das Nickelion binden und die alkalische Lösung niederschlagsfrei halten.

4. Stabilisatoren: Stabilisatoren sollen die Badstabilität erhöhen und spontane Ausscheidungsreaktionen verhindern. Als Stabilisatoren werden schwefelhaltige Verbindungen z.B. Bleisulfid, Thioharnstoff u.a. bevorzugt. Bei größeren Mengen dieser Katalysatorgifte wird die Reaktionsgeschwindigkeit stark herabgesetzt.

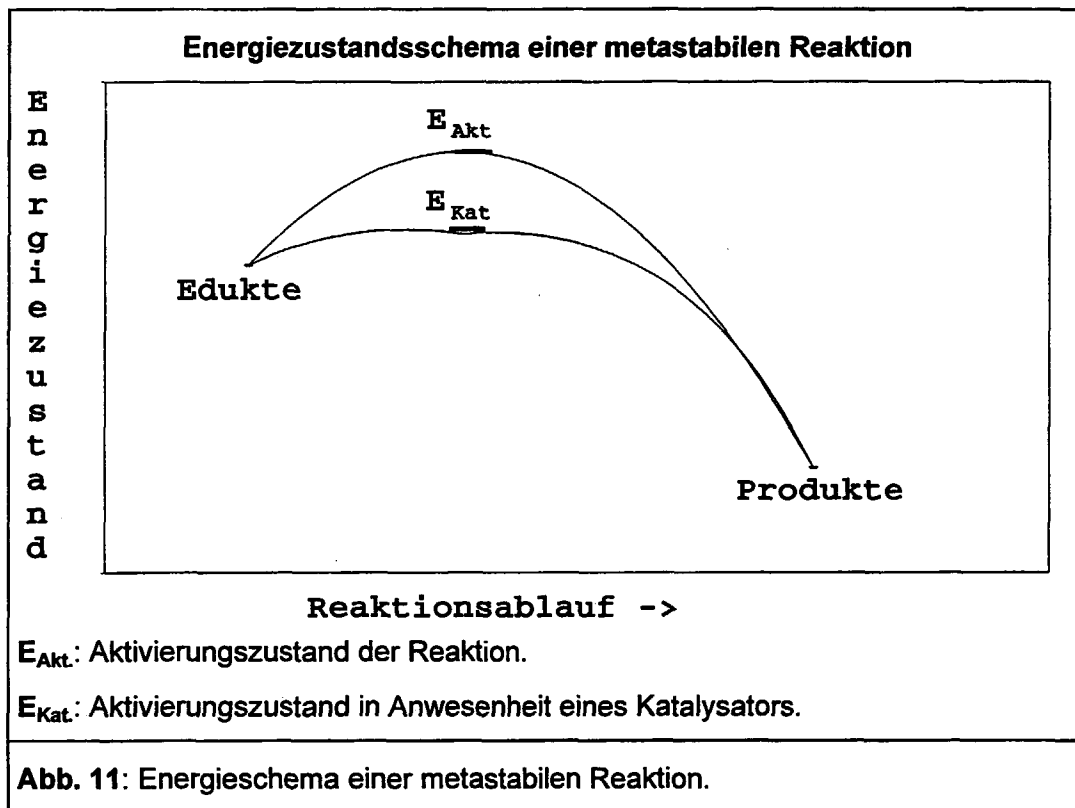
Weitere Bestandteile eines industriellen Bades sind **Netzmittel**, **Glanzbildner** und **Beschleuniger**. Der pH-Wert wird meistens mit Natriumhydroxid und Puffersubstanzen wie Natriumacetat eingestellt.

B.3.1 Das Verfahren

Die vorgestellten Vernickelungsbäder sind **metastabil**, d. h. die Produkte auf der rechten Seite der Reduktionsreaktionen sind thermodynamisch günstiger. Die Reaktion sollte eigentlich spontan ablaufen. Das geschieht aber nicht, weil die Aktivierungsenergie höher ist als die aktuelle Energie des Systems (Abb. 11).

Es gibt zwei Möglichkeiten, eine metastabile Reaktion in Gang zu bringen:

1. Durch Energiezufuhr beim Heizen wird die notwendige Aktivierungsenergie erreicht, und die Reaktion läuft unkontrolliert ab.
2. Die Aktivierungsenergie wird durch einen Katalysator herabgesetzt, und die Reaktion läuft auf der Oberfläche des Katalysators ab.



Damit die Nickelabscheidung also gezielt auf der Oberfläche der Substrate abläuft, müssen diese katalytisch wirken. Wenn das nicht der Fall ist, müssen sie mit geeigneter Vorbehandlung aktiviert werden. In der Literatur wird für keramische Werkstoffe praktisch unabhängig vom Reduktionsmittel folgende Vorbehandlungsprozedur empfohlen (138,153,156):

1. **Ätzen:** Durch Ätzen soll die Oberfläche aufgeraut werden. Damit wird eine gute mechanische Haftung der Schicht gewährleistet, denn Nickel geht mit dem Substrat keine Verbindungen ein. Zum Ätzen sind aggressive Chemikalien nötig, wie

Schwefelsäure (H_2SO_4), Flußsäure (HF) oder Ammoniumfluorid (NH_4F) und Chromtrioxid (CrO_3).

2. **Sensibilisieren:** Durch Eintauchen des Substrates in eine leicht saure Zinnchloridlösung wird die Oberfläche mit Sn^{2+} -Ionen angereichert, die, wie weiter beschrieben wird, für die eigentliche Aktivierung notwendig sind.

3. **Aktivieren:** Anschließend wird das Substrat in eine verdünnte Palladiumchloridlösung mit einer maximalen Konzentration von 600 mg/l getaucht. Auf der Oberfläche des Substrates läuft dann die Reduktion der Palladiumionen durch Zinnionen zu elementarem Palladium ab:



RG. 6

Die entstehenden Palladiumkeime bleiben auf der Oberfläche des Substrates haften. Noch vor dem Eintauchen in das Vernickelungsbad muß das Substrat gründlich gewaschen werden, denn loses Palladium darf nicht ins Bad gelangen. Das kann zur Zersetzung des Bades führen. Die Palladiumkeime wirken katalytisch, und dadurch wird die Vernickelungsreaktion gestartet. Nachdem sich das Nickel gebildet hat, läuft die Reaktion autokatalytisch. Das heißt, daß das frisch entstandene Nickel als Katalysator wirkt und so die Reaktion in Gang hält.

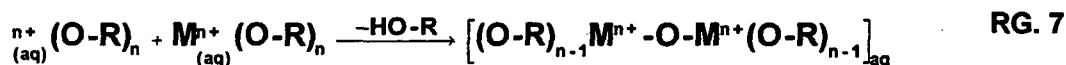
Die exakte Zusammensetzung und das jeweilige Vorgehen müssen stets an das Substrat angepaßt werden. Dabei sind die chemische Zusammensetzung sowie die Glühungs- bzw. Sintertemperatur von großer Bedeutung. Auch andere Faktoren wie die Form und die Oberfläche des Substrates müssen berücksichtigt werden. Die in der Literatur beschriebenen Bäder sind zur Beschichtung von fertigen Komponenten optimiert. Bei der Beschichtung von Pulvern kann die große Oberfläche die Reaktion jedoch außer Kontrolle bringen.

Die Vernickelung von 8YSZ-Pulverteilchen in einem NaH_2PO_2 -Bad wurde im IWE der KFA Jülich von Jablonski weitgehend optimiert (157). Die entstandene Ni-Schicht wies einen P-Gehalt von 1,4 Gew.-% auf. Die P-Kontamination der Schichten hatte eine Schmelzpunktniedrigung des Ni und somit eine Zerstörung der Schichten bei Temperaturen oberhalb 900°C zur Folge. Auf den geschmolzenen Ni-Teilchen wurde eine oberflächliche Anreicherung von P beobachtet, wobei ein Atomverhältnis Ni:P = 75:25 nachgewiesen wurde. Das entspricht dem Verhältnis beim Eutetikum Ni_3P , das einen Schmelzpunkt von 880°C aufweist, wie man aus dem Phasendiagramm (Abb. 10a) entnehmen kann.

B.4 Sol-Gel-Methode (36,158-199)

Die Sol-Gel-Methode gibt uns die Möglichkeit zur Herstellung von Mehr-Komponenten-Werkstoffen -sowohl Gläsern als auch Keramiken und Verbundwerkstoffen-, die sowohl in Pulverform, als auch in dünnen Schichten oder anderen Formen produziert werden können (171,172,178).

Das Prinzip der Sol-Gel-Methode ist die Herstellung einer wäßrigen oder alkoholischen Lösung eines Metalles. Der pH-Wert muß so eingestellt sein, daß kein Niederschlag wie Metallhydroxid ausfällt. Nach Wasser- bzw. Alkoholkondensation werden langsam Dimere, Trimere und Polymere gebildet (182,191,198A):



M: Metall, n: Oxidationsstufe des Metalles

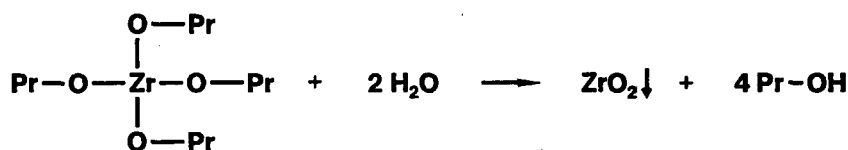
R: H oder Alkyl, aq: hydrolysierter Zustand

So entstehen Oligomere, also größere Moleküle, und die Lösung wird kolloid (**Sol**). Die genauere Oligomerisationszahl ist von den chemischen Eigenschaften des Systems abhängig. Wenn das entstehende Wasser bzw. der Alkohol ständig entzogen wird, entsteht ein **Gel**. Die Metallionen sind nicht mehr frei beweglich wie im flüssigen Sol, aber es liegt noch kein kristallisierter Zustand vor. Bei etwas höherer Temperatur (bis 150°C) werden das restliche Wasser und der Alkohol, die nicht an Moleküle gebunden sind, entzogen, und es entsteht das sogenannte **Xerogel**. Das Xerogel ist noch röntgenamorph. Bei noch höherer Temperatur etwa oberhalb 300°C, je nach physikalisch-chemischen Eigenschaften des Systems, fängt die Kristallisation an; bei Gläsern wird der amorphe Zustand stabilisiert (182).

Die meisten Metalle tendieren in einer wäßrigen oder alkoholischen Lösung zur Ausscheidung von Hydroxiden, deshalb werden diese Lösungen meistens durch Alkohole oder organische Säuren stabilisiert. Wenn möglich, werden diese direkt in die Lösung als Alkoholate oder Acetate eingebracht. Zusätzliche Stabilisierung ist meistens bei Mehr-Komponenten-Systemen notwendig. Sie wird durch mehrzählige Liganden, wie mehrwertige Alkohole, α - β -Diketone, oder mehrwertige Säuren erreicht (170,191A).

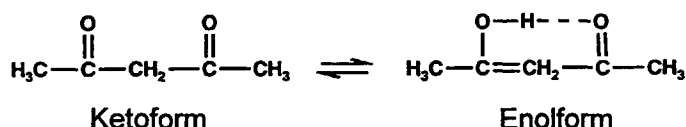
ZrO₂-Sole werden sowohl zur Herstellung von Gläsern (191,198B,199) (mit Si, Ti, Pb u.a.), als auch von keramischen Materialien angewendet (177). Als Ausgangsstoffe werden dabei anorganische Verbindungen wie ZrCl₄ und ZrOCl₂ (177C), bzw. organische Substanzen eingesetzt. Um eine Cl-Kontamination zu vermeiden, sollte man besser ein Zr-Alkoholat verwenden.

In einer wäßrigen Lösung läuft folgende Hydrolysereaktion ab:

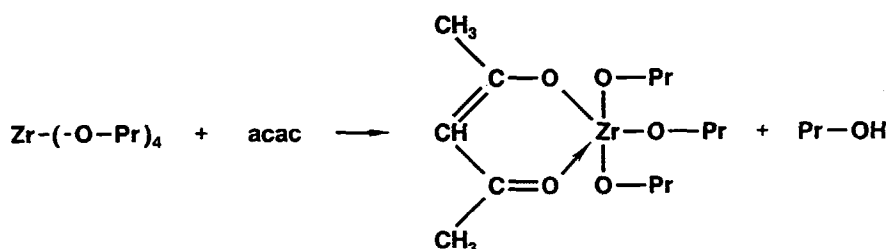


RG. 8

Es entsteht ein schwerlöslicher und schnell alternder ZrO_2 -Niederschlag. Um die Hydrolysereaktion zu kontrollieren, wird ein Komplexbildner benötigt. In der Literatur (191B, 199, 200) wird dafür das Acetylaceton (acac: $\text{CH}_3\text{-CO-CH}_2\text{-CO-CH}_3$) verwendet. Das ist ein α - β -Diketon, das in der Lösung in zwei Formen (Tautomeren) auftritt:

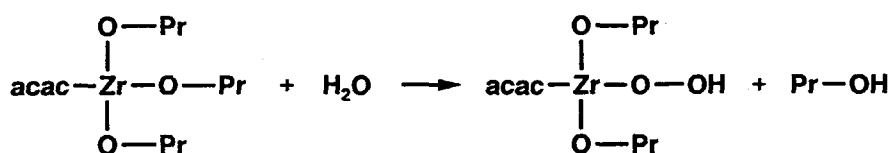


Die Enolform stabilisiert das Zirkonium vermutlich nach dem Schema:



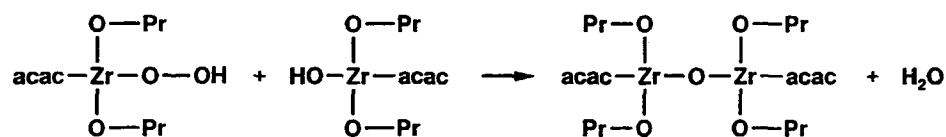
RG. 9

Anschließend wird dieser Komplex teilweise mit wässrigem Ethanol, das mit wenig Salpetersäure angesäuert ist, hydrolysiert:



RG. 10

Nach dem Entzug von Wasser kondensiert es schließlich nach folgendem Schema:



RG. 11

Ähnlich können über die Alkoxide z.B. von Yttrium- und Nickel-Sole gebildet werden (173A, 191B). Bei der Herstellung von Solen aus mehreren Metallkomponenten ist auch die Bildung von Mischoligomeren oder Polymeren wie z.B. Zr-O-Ni wahrscheinlich (186C). Auf diese Weise entsteht eine homogene Verteilung der Ionen im Molekularbereich, das zu einer homogenen Oxidmischung nach der Zerstörung des Xerogels führt.

B.5 Aufgabenstellung

Bei der Betriebstemperatur der SOFC tendiert, wie erwähnt, das Ni in dem Anoden-Cermet zur Agglomeration. Das Ni muß aber in der Anode eine durchgehende metallische Phase bilden. Ni-Agglomerate, die sich zusammenklumpen, verlieren den Kontakt mit den benachbarten metallischen Agglomeraten. Das führt zum Verlust des elektrischen Kontaktes und zur Herabsetzung der Leitfähigkeit der Anode. Auf der anderen Seite verringert die Agglomeration von Ni die Anzahl der Kontaktflächen mit der Keramik und damit die Dreiphasengrenzen. Die Folge davon ist die Herabsetzung der elektrochemischen Aktivität der Anode. Dieser Vorgang wird als Alterung bezeichnet.

Die Forderungen auf dem Gebiet der Anode konzentrieren sich auf die Verringerung dieses Phänomens und die Verlängerung der Funktionsfähigkeit der Anode. Die Langzeitstabilität der Anode der SOFC ist direkt abhängig von der Agglomerationsgeschwindigkeit des metallischen Nickels.

Ziel dieser Arbeit ist es, die Agglomerationsgeschwindigkeit von Nickel zu verringern. Dazu werden zwei Wege beschritten:

Zum einen wird versucht, durch Änderung des Mikrogefüges eine bessere Ni-Verteilung zu erzielen und damit durch eine sterische Behinderung eine Agglomeration zu vermeiden. Um dieses Ziel zu erreichen, soll über die Vernickelung von 8YSZ eine präzise Positionierung von Ni auf 8YSZ-Substraten erreicht werden, so daß nach der Sinterung eine durchgehende Nickelphase auch bei geringeren Ni-Gehalten entsteht. Dazu sollen chemische Vernickelungswege erprobt und entwickelt werden.

Außerdem wird versucht, die Verteilung der zwei Phasen besser als bei der konventionellen Pulvermischung zu gestalten und damit das Mikrogefüge positiv zu beeinflussen. Dazu werden Pulvermischungen durch Variation des Sol-Gel-Verfahrens hergestellt und getestet.

Zum anderen wird mit Hilfe von Additiven in der 8YSZ-Keramik versucht, die Grenzflächeneigenschaften zwischen metallischem Ni und 8YSZ zu verbessern. Dazu soll der Einfluß der Oxide der Elemente Mn, Cr und Ti untersucht werden. Solche Oxidmischungen werden mittels Sprühtrocknung hergestellt, mit NiO vermischt und bezüglich ihrer Leitfähigkeit und elektrochemischer Aktivität nach Langzeitauslagerung untersucht.

C EXPERIMENTELLER TEIL

C.1 Ausgangsmaterialien

Die verwendeten Ausgangsstoffe, deren Ursprung und Reinheit, soweit sie vom Hersteller angegeben sind, sind in der Tabelle 2 zusammengestellt.

Tabelle 2: Ausgangsstoffe.

Chemikalie	Hersteller	Reinheit oder Kennzeichnung
Acetylaceton (acac)	Merck	> 99 %
Ammoniak	Riedel-de Haën	min. 25 %
$\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	Merck	98 %
Diethylaminhydrochlorid ($\text{CH}_3\text{-CH}_2)_2\text{NH} \cdot \text{HCl}$ (DEA)	Fluka	> 98 %
Essigsäure (AcOH)	Merck	96 %-ig
Ethanol (EtOH)	Werner Hofmann & Co	96 %, 1 % Petrolether
Ethylcellulose	Sigma Chemical Company	No E-8003 Ethoxy content 48,6 Lot: 117F-0878
Ethylendiamin $\text{H}_2\text{N-CH}_2\text{CH}_2\text{-NH}_2$ (EDA)	Merck	> 99 %
Glyzerin ($\text{HOCH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{OH}$)	Merck	etwa 87 %
$\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	Merck	98,5 %
NaOH	Merck	min. 99,0 %
NaBH_4	Riedel-de Haën	95 %
$\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Merck	> 99 %
$\text{NiAc}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	Fluka	99 %-ig
$\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Merck	97 %
NiO (grün)	J.T. Becker B.V. (Hol)	min 99,0 % $\varnothing$ max 3 μm
Salzsäure (HCl)	Riedel-de Haën	32 %
Flußsäure (HF)	Riedel-de Haën	40 %

$\text{H}_2\text{N-NH}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	Merck	ca. 80 %
Schwefelsäure (H_2SO_4)	Riedel-de Haën	95-97 %
PdCl_2	Merck	99 %
$\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	Merck	99 %
TiCl_3 in HCl	Merck	15 %-ige Lösung
Lösungsmittel Thinner 8250	DuPont de Nemours	Lotnummer: EIE049,
$\text{Y}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Merck	ohne Angabe
$\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	Merck	99%
Zirkoniumpropylat $\text{Zr}(\text{O-Pr})_4$	Merck	70 %-ig in Pr-OH
Silberdraht $\varnothing$ 0,25 mm	Heraeus GmbH	99,9 %
Leitsilber 200	Demetron GmbH	Pr.Nr.:626000007
TOSOH Zirconia TZ-8Y	TOSOH Corporation Tokyo	

Wasser: Für alle Versuche wurde vollentsalztes Wasser verwendet.

Elektrolytsubstrate: Die verwendeten Elektrolytsubstrate wurden aus TOSOH 8YSZ-Pulver durch Foliengießen hergestellt (37).

8YSZ-Sustrate: Die für die Ni-Imprägnierung verwendeten 8YSZ-Scheiben wurden mittels Coat-Mix-Verfahren (201) hergestellt.

C.2 Chemische Vernickelung

C.2.1 Die Vorbehandlung

Das TOSOH-Pulver enthält Agglomerate bis zu einer Größe von etwa 50 μm , die aus feinsten Kristalliten bestehen. Diese Agglomerate wurden zuerst bei 1400°C für 1 Stunde geglüht, so daß kugelförmige Teilchen entstanden.

Ätzen: 50 g geglühtes TOSOH-Pulver wurden in eine Lösung von 25 ml H_2SO_4 , 15 ml HF und 10 ml Wasser gegeben, die sich in einem Teflon-Becher befand. Die Suspension wurde mit einem Magnetrührer gerührt und in einem Wasserbad für 3 h erhitzt. Die Lösung wurde dekantiert, das Pulver mit Wasser pH-neutral gewaschen und getrocknet.

Sensibilisieren: In einem Becherglas wurden 2 g $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ in 100 ml EtOH gelöst und dann das geätzte Pulver dazugegeben. Die Suspension wurde auf 60°C erhitzt und mit einem Magnetrührer für 0,5 h gerührt. Das Pulver wurde abfiltriert und mit wenig Wasser gewaschen.

Aktivieren: 50 mg PdCl_2 wurden in 50 ml 0,1 n HCl-Lösung gelöst. Das sensibilisierte Pulver wurde in die PdCl_2 -Lösung zugegeben und bei 60°C für 1 h gerührt. Das Pulver wurde abfiltriert und gründlich mit Wasser gewaschen.

C.2.2 Chemische Vernickelung von 8YSZ-Partikeln

Ni -B-Schichten

Zur Optimierung des Vernickelungsbades mit NaBH_4 als Reduktionsmittel wurde eine Reihe von Vorversuchen durchgeführt. Die Konzentrationsangaben werden in mol / l angegeben. An dieser Stelle wird der Versuch 1,5 B beschrieben. Die anderen Versuche wurden analog durchgeführt.

Tabelle 3: Konzentrationsangaben und Versuchsparameter der Versuche mit NaBH_4 als Reduktionsmittel.

Versuch:	B8	B18	B39	B59	B61	1,5B
8YSZ-Pulver (g/l)	33	10	2,5	25	15	20
$\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (mol/l)	0,288	0,042	0,040	0,0630	0,084	0,126
NaBH_4 (mol/l)	0,127	0,083	0,030	0,120	0,140	0,214
Komplexbildner (mol/l)		EDA 0,509	EDA 0,509	EDA 0,609	EDA 0,70	EDA 2,096
pH-Einstellung (mol/l)	NH_3 5	NaOH 1	NaOH 1	NaOH 1	NaOH 1	NaOH 1,6
Katalysator (mol/l)				DEA $7 \cdot 10^{-4}$	DEA 0,006	DEA 0,010
Stabilisator			Thioglu- kolsäure.			
T (°C)	90	65	75	70	50	55
t (h)	0,2	0,25	0,5	0,5	1	1

1,5 B: In einem 2 l- Einhalskolben wurden der Reihe nach 37,61 g (158 mmol) $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 175 ml (2,62 mol) Ethylendiamin, 80 g (2 mol) NaOH , 10,09 g (267 mmol) NaBH_4 und 1,38 g (12,5 mmol) Diethylaminhydrochlorid in 1 l kaltem Wasser gelöst. Anschließend wurden 25 g vorbehandeltes TOSOH-Pulver zugegeben. Der Kolben wurde an einen Rotationsverdampfer angeschlossen (75 Umdrehungen / min) und im Wasserbad langsam ($2^\circ\text{C}/\text{min}$) auf 55°C erhitzt. Die Reaktion dauerte 1 h. Anschließend wurde das durch die Beschichtung schwarz verfärbte Pulver zuerst mit Wasser, dann mit Et-OH gewaschen und getrocknet.

Ni-Schichten

Die Herstellung reiner Ni-Schichten erfolgte mit Hydrazin (N_2H_4) als Reduktionsmittel. Das Verfahren wird hier beschrieben.

B1/P: In einem 1 l-Einhalskolben wurde eine Lösung aus 37,5 g (153 mmol) $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 150 ml (2 mol) NH_3 , 105 ml (1728 mmol) Hydrazin und 100 ml Wasser hergestellt. Zu der kalten Lösung wurden 25 g aktiviertes Pulver gegeben und an den Rotationsverdampfer angeschlossen (75 Umdrehungen / min). Die Reaktionslösung wurde im Wasserbad mit 20°C/h auf 80°C erhitzt. Nach 3 h ist die Reaktion abgelaufen. Die Lösung war nach dem Ablauf der Reaktion farblos und das Pulver durch die Ni-Schicht schwarz. Das Pulver wurde abfiltriert, mit Wasser und EtOH gewaschen und anschließend getrocknet.

C.2.3 Ni-Imprägnierung von 8YSZ-Substraten

Eine keramische Scheibe (Durchmesser: 19 mm, Dicke: 2 mm, Gewicht: 1,5 g) wurde in einem Teflonbecher mit H_2SO_4 bedeckt. Der Becher wurde in einen Vakuum-Exsikkator gestellt und mit einer Ölpumpe evakuiert, um eventuelle Gaseinschlüsse in der Probe zu eliminieren. Danach wurde der Becher aus dem belüfteten Exsikkator genommen und mit HF und Wasser versetzt, so daß ein Volumenverhältnis $\text{H}_2\text{SO}_4:\text{HF}:\text{Wasser} = 50:30:20$ entsteht. Anschließend erfolgte eine 3 h Erhitzung im Wasserbad.

Die poröse Keramikscheibe wurde mit Wasser und EtOH gewaschen und in einem Schlenkkolben mit Tropftrichter ohne Druckausgleich eingesetzt. Der Kolben wurde mit Hilfe der Ölpumpe evakuiert. Nachdem der Kolben unter Vakuum stand, wurde die Scheibe durch den Tropftrichter mit einer alkoholischen 2 %-igen $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ Lösung überdeckt. Die Lösung wurde 0,5 h lang in einem Wasserbad bei ca. 70°C erhitzt und danach mit Wasser gewaschen.

Nach der gleichen Prozedur wurde die Scheibe mit einer salzsauren (0,1 n) 0,1 %-igen PdCl_2 Lösung bedeckt und 1 h lang im Wasserbad aktiviert. Danach wurde die Oberfläche der Scheibe mit wenig konz. HCl vom Pd freigemacht und anschließend noch einmal mit Wasser gewaschen.

Im Vakuum wurde auch das Vernickelungsbad zugegeben und mit 20°C/h bis auf 50°C für 3 Tage erhitzt. Das Vernickelungsbad bestand aus 2 g (8,16 mmol) $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 8 ml (107 mmol) NH_3 , 5,6 ml (92,2 mmol) Hydrazin und 5,3 ml Wasser.

C.3 Herstellung von NiO/8YSZ-Pulvern mittels Sol-Gel-Prozeß

SG1w: Sol Herstellung auf wäßriger Basis

Die Angaben beziehen sich auf 30 g Cermet-Pulver mit 30 Vol.-% Ni. Es wurden separat 3 Lösungen hergestellt.

1. 62,24 g (133 mmol) $\text{Zr}(\text{O-Pr})_4$ wurde mit 32 ml (542 mmol) AcOH komplexiert. Dabei wird das Reaktionsgefäß durch die Reaktionswärme erwärmt und muß im Wasserbad gekühlt werden.

2. 9,0 g (23,1 mmol) $\text{Y}(\text{NO})_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ wurden in 10 ml EtOH zum Sieden erhitzt, bis das Salz sich auflöste.

3. 52,60 g (209 mmol) $\text{Ni}(\text{Ac})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ und 32 ml Glyzerin (372 mmol Glyzerin) wurden in 250 ml Wasser gelöst und zum Sieden gebracht.

Anschließend wurden alle Lösungen kalt zusammengemischt, in einem Wasserbad bis zu 60°C erhitzt und über Nacht bei dieser Temperatur peptisiert

Dann wurde das entstandene Sol bei 120°C zu Xerogel getrocknet und anschließend bei 850°C für 3 h kalziniert.

SG2e: Sol-Herstellung in alkoholischer Lösung

Die Lösungen 1 und 2 wurden in gleicher Weise wie in **SG1w** hergestellt.

3. 52,60 g (209 mmol) $\text{Ni}(\text{Ac})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ wurden zu 200 ml EtOH zugegeben und intensiv gerührt. Die Suspension wurde im Wasserbad vorsichtig bis auf 60°C erhitzt und weiter gerührt bis alles $\text{Ni}(\text{Ac})_2$ gelöst war.

Die Verarbeitung der Lösung erfolgte wie bei **SG1w**.

SG3N: Sol-Herstellung in alkoholischer Lösung mit $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

Auch hier wurde nur die Lösung 3 geändert.

3. 62,66 g (209 mmol) $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ wurden in 150 ml EtOH gelöst und zum Sieden erhitzt.

Anschließend wurde wie bei **SG1w** verfahren.

C.4 Herstellung von 8YSZ-Pulver mit verschiedenen Dotierungen mittels Sprühtrocknung.

Das $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ wurde in Wasser gelöst und mit konz. Ammoniak quantitativ gefällt. Der Niederschlag wurde abfiltriert, mit Wasser Cl^- -frei gewaschen, mit konz. Salpetersäure wieder in Lösung gebracht und auf 600 ml aufgefüllt.

Dasselbe wurde auch mit TiCl_3 durchgeführt, das ebenfalls Cl^- -frei gewaschen werden mußte.

4 salpetersaure Lösungen zu je 600 ml wurden mit verschiedenen Dotierungen vorbereitet und in die Sprühtrocknungsanlage versprüht. Daraus ergaben sich jeweils 110 g Pulver. Die folgende Tabelle 4 zeigt die Mengen der Salze, die verwendet wurde.

Die entstandenen Pulver wurden bei 900°C für 3 h kalziniert.

Tabelle 4: Ausgangsstoffe und Mengen für die Herstellung der Nitrat-Lösungen, die bei der Sprühtrocknung eingesetzt wurden.

Pulver	ZrOCl ₂ *8H ₂ O g (mmol)	Y(NO ₃) ₃ *6H ₂ O g (mmol)	Dotierung Salz: g (mmol)
d1O	248,0 (770)	51,27 (133)	ohne
d2M	241,3 (749)	49,87 (130)	Mn(NO ₃) ₂ *4H ₂ O: 10,75 (42,83)
d3C	240,8 (747)	49,78 (130)	Cr(NO ₃) ₃ *9H ₂ O: 17,11 (42,75)
d4T	240,4 (746)	49,70 (130)	TiCl ₃ : 6,585 (42,69)

C.5 Herstellung von Preßlingen

C.5.1 Mahlen

Die Pulver wurden in einer Kugelmühle mit ZrO₂-Kugeln (Ø 1 cm) und EtOH gemahlen:

Tabelle 5: Mahldauer der kalzinierten Pulver.

Pulver:	SG1w/P	SG2e/P	SG3N/P	d1O/P	d2M/P	d3C/P	d4T/P
Zeit (h)	24	24	24	120	120	120	120

C.5.2 Pressen

Jeweils 1 g Pulver wurde mit 200 mg 1 %-iger wäßriger PVA Lösung vermischt. Anschließend wurde es in einem Preßgesenk von 40*0,4 cm² mit einer Kraft von 60 kN uniaxial gepreßt.

C.6 Herstellung von Anodenschichten auf Elektrolytsubstraten

Die Herstellung von Anodenschichten auf Elektrolytsubstraten erfolgte mittels Siebdruckverfahren⁹⁾.

C.6.1 Pastenherstellung

Jeweils 5 g Pulver aus den gemahlenen Pulvern d1O/P, d2M/P, d3C/P und d4T/P wurden mit jeweils 7,85 g NiO-Pulver vermischt und weitere 120 h in EtOH gemahlen.

Anschließend wurden je 4 g Pulver mit 1 g Lösungsmittel Thinner 8250 der Firma DuPont und 2 g Ethylcellulose vermischt und am Walzenstuhl zu Paste verarbeitet

⁹⁾Herrn A. Gupta danke ich für die Zusammenarbeit auf diesem Gebiet.

C.6.2 Beschichtung

Die Pasten wurden dann durch Siebdruck beidseitig auf runde Elektrolytsubstrate aufgebracht. Die Schicht wurde 4 h bei 60°C getrocknet und dann die andere Seite beschichtet. Danach erfolgte die Sinterung bei 1380°C. Dieser Vorgang wurde bei jedem Substrat dreimal wiederholt, um eine Schichtdicke von etwa 30 µm zu erreichen.

C.7 Nachbehandlung

C.7.1 Reduktion

Die Reduktion des NiO zu Ni in den Preßlingen und in den Schichten fand in einem Rohrofen mit einem Durchmesser von 10 cm statt. Die Proben befanden sich auf ZrO₂-Unterlagen, und der Ofen wurde von Ar/4 Vol.-% H₂ durchgeströmt (20 cm³/h). Nach einem Temperaturanstieg mit 3°C/min auf 600°C wurde die Temperatur 1 h konstant gehalten. Danach wurde die Temperatur auf 900°C erhöht und für eine weitere Stunde geglüht.

C.7.2 Auslagerung

Die Auslagerung der Proben fand ebenfalls in einem Rohrofen mit einem Durchmesser von 10 cm statt. Die Proben befanden sich auf ZrO₂-Unterlagen, und der Ofen wurde von Ar/4 Vol.-% H₂ durchgeströmt (20 cm³/h). Die Temperatur stieg mit 3°C/min auf 900°C (Anodenschichten auf Elektrolytsubstraten) oder gegebenenfalls auf 1000°C und dann weiter mit 1°C/min bis auf 1100°C (Preßlinge).

C.8 Elektrochemische Charakterisierung

C.8.1 Messung der elektrischen Leitfähigkeit

Die Leitfähigkeit wurde nach der 4-Punkt-Methode gemessen. An den Preßlingen wurden an jedem Ende je zwei Silberdrähte in einem Abstand von 2-3 mm mechanisch befestigt. Um einen besseren elektrischen Kontakt herzustellen, wurde die Probe entlang der Drähte mit Silberpaste bestrichen. Die Endflächen wurden über die ganze Querschnittsfläche kontaktiert. Durch die äußeren Kontakte wurde eine konstante Stromstärke (I) geleitet und an den beiden Drähten in der Mitte der Spannungsabfall (U) gemessen. Für jede Messung wurde die Spannung bei -10, -5, -1, 0, 1, 5, 10 mA gemessen.

Für die Messungen bei höheren Temperaturen wurde die Probe in einem Rohrofen in strömendem Ar/4 Vol.-% H₂ erhitzt.

C.8.2 Messung der Überspannungⁱ⁾

Die beidseitig bedruckten Elektrolytsubstrate wurden auf beiden Seiten mit einem Pt-Netz kontaktiert und in einem Ofen in Ar/H₂O Atmosphäre erhitzt. An den Elektroden wurde eine Spannung angelegt, so daß eine Wasserelektrolyse stattfand. So wurde die Spannung (U) bei einer konstanten Stromstärke (I=50 mA und I=100 mA) gemessen.

Aus den gleichzeitig aufgenommenen Impedanzspektren wurde der Ohmsche Anteil des Widerstandes (R_{Ohm}) entnommen.

Die Polarisationsüberspannung wurde aus der folgenden Gleichung ermittelt:

$$U_{\text{Pol}} = U - R_{\text{Ohm}} \cdot I \quad \text{Gl. 5}$$

C.9 Charakterisierung

C.9.1 Chemische Analyseⁱⁱ⁾

Für die Untersuchung der Reinheit der Ni-Schicht wurde aus den Proben durch einstündiges Erhitzen in Königswasser die metallische Schicht herausgelöst. Mit Hilfe der Atom-Emissions-Spektrometrie mit induktiv gekoppeltem Argonplasma (ICP-OES) wurden in dieser Lösung Palladium, Bor und Nickel bestimmt.

Zur Bestimmung des Zirkonium- und Yttriumgehaltes sowie der Additive Mn, Cr und Ti in den keramischen Pulvern wurde die Probe mit NH₄HSO₄ und H₂SO₄ ("SUPRAPUR") erhitzt, in H₂O und HCl gelöst und mit ICP-OES bestimmt.

C.9.2 Infrarotspektroskopie (IR)ⁱⁱⁱ⁾

Je 1,5 mg Pulver wurde mit 300 mg KBr-Pulver im Mörser gründlich vermahlen. Anschließend wurde in einer Preßmatrize von 13 mm Ø unter Vakuum mit 110 kN gepreßt.

Die Messung fand statt am Gerät CYGNUS 100 von Mattson Instruments mit einem DTGS Detektor. Es wurden 32 Scans pro Messung aufgenommen mit einer Auflösung von 4 cm⁻¹.

ⁱ⁾ Die Überspannung wurde im Institut für Energieverfahrenstechnik (IEV) des Forschungszentrums KFA Jülich von Herrn Dr. T. Hauber gemessen.

ⁱⁱ⁾ Die chemischen Analysen wurden in der Zentralabteilung für Chemische Analysen (ZCH) des Forschungszentrums KFA Jülich durchgeführt.

ⁱⁱⁱ⁾ Das IR-Spektrum wurde im Institut für physikalische Chemie (IPC) des Forschungszentrums KFA Jülich von Herrn Dr. G. Dongmann aufgenommen.

C.9.3 Korngrößenbestimmung

Die Korngrößenverteilung erfolgte mittels Sedimentationsanalyse an einem Shimadzu Centrifugal Particle Size Analyser SA-CP3. Als Lösungsmittel wurde EtOH verwendet.

C.9.4 Rasterelektronenmikroskopie (REM)

Untersuchungen der Qualität und der Gleichmäßigkeit der Oberfläche der Ni-Schicht wurden mit Hilfe eines Rasterelektronenmikroskopes der Firma Leitz, Typ AMR 1600T durchgeführt. Die Proben wurden nach der Beschichtung auf eine elektrisch leitende Unterlage geklebt und mit Gold bedampft.

C.9.5 Optische Mikroskopie

Die Proben wurden unter Vakuum in durchsichtige Epoxidharze schräg eingebettet. Nach dem Schleifen und der Politur wurde mit Hilfe eines optischen Mikroskopes photographiert.

C.9.6 Bildanalyse¹⁾

Mittels Bildanalyse wurden die Teilchendichte und die mittlere Teilchendichte der Ni-Teilchen aus Querschliffaufnahmen von Cermets ermittelt. Für die Bildanalyse wurde das Interaktives Bildanalyzesystem IBAS der Firma Kontron Bildanalyse GmbH, München verwendet.

¹⁾ Die Bildanalyse wurde im Institut für Werkstoffe der Energietechnik (IWE) des Forschungszentrums KFA Jülich von Herrn D. Simwonis durchgeführt.

C.9.7 Röntgendiffraktometrie (XRD)¹⁾

Die Phasenreinheit, Kristallisierungsgrad, mögliche Feststoffreaktionen vor und nach der thermischen Behandlung oder der Auslagerung wurden mit Hilfe der Röntgendiffraktometrie untersucht. Die Proben wurden zu Pulver fein gemörsert und auf einen Glaträger mit doppelseitiger Klebefolie als Dünnschichtpräparat aufgebracht. Die röntgenographische Messung erfolgte in einem Winkelbereich (2θ) von 20° - 80° mit einer Meßzeit von 2 s pro $0,020^\circ$. Die qualitative Zuordnung der Beugungslinien erfolgte mit Hilfe der JCPDS-Datei (1995).

Die Diagramme wurden bei einem Röntgendiffraktometer Siemens D 5000 gemacht.

Strahlung : Cu-K α (= 0,154058 nm)

Monochromator : Graphit

Detektor : Geiger-Müller-Zählrohr

Generator : Siemens Kristalloflex

Strom / Spannung : 40 mA / 40 kV

Auswertungsprogramm : Diffrac AT (Siemens)

¹⁾ Die Gitterparameter wurden im Institut für Werkstoffe der Energietechnik (IWE) der Forschungszentrum KFA Jülich von Herrn P. Lersch ermittelt.

D ERGEBNISSE - DISKUSSION

D.1 Cermet-Herstellung durch chemische Vernickelung von 8YSZ-Substraten.

Durch chemische Vernickelung wurde versucht, das Nickel gezielt auf 8YSZ-Partikeln zu plazieren, so daß in den aus diesem Pulver hergestellten Cermets eine durchgehende Ni-Phase auch bei geringeren Ni-Gehalten entsteht. Für den gleichen Zweck wurde auch die Imprägnierung poröser 8YSZ-Substrate mit Ni versucht.

Die chemische Vernickelung von kugelförmigen Pulverteilchen aus stabilisiertem Zirkoniumoxid (8YSZ) mit einem Durchmesser von etwa 30 µm erfolgte in weitgehend optimierten Vernickelungsbädern sowohl auf NaBH₄- als auch auf N₂H₄-Basis.

D.1.1 Herstellung von Ni-B-Schichten auf 8YSZ-Pulverteilchen.

Die Abscheidung von Ni auf 8YSZ-Substrate mit NaBH₄ fand in einer alkalischen wäßrigen Lösung statt. Zur Parameteroptimierung des Vernickelungsbades wurde eine Versuchsreihe durchgeführt. Exemplarisch werden hier nur die Ergebnisse von 5 Versuchen vorgestellt.

Tabelle 6: Ergebnisse der Versuche der chemischen Vernickelung mit NaBH₄ als Reduktionsmittel.

Versuch:	B8	B18	B39	B59	B61	1,5B
Gew.-% B in Ni	15	7	n.unter. ¹	6	6	5,8
T (°C)	90	65	75	70	50	55
t (h)	0,2	0,25	0,5	0,5	1	1
Ni-Schicht	grob ²	grob ²	unvollst. ³	fein ⁴	glatt ⁵	glatt ⁵

¹n.unter.: Nicht untersucht

²grob: In REM mit einer 1000-fachen Vergrößerung erscheinen auf der Oberfläche der Teilchen grobe Ni-Körner von etwa 0,3 µm Durchmesser.

³unvollst.: Nicht alle Teilchen wurden beschichtet.

⁴fein: Im REM erscheinen kleine Ni-Körner (<0,1 µm) auf der Teilchenoberfläche.

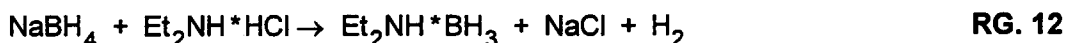
⁵glatt: Im REM erweist sich die Schicht als glatt mit wenigen feinen Rissen auf der Schichtoberfläche.

Die ersten Beschichtungsversuche, wie es beim Experiment B8 der Fall war, wurden in ammoniakalischer Lösung durchgeführt, um eine Na-Kontamination der Schichten durch NaOH zu vermeiden. Die entstehenden Ni-Schichten wiesen einen B-Gehalt von etwa 15 Gew.-% auf. Das entspricht 49 At-% und damit einem

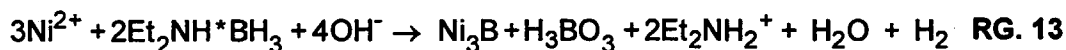
Schmelzpunkt, wie sich auch aus dem Phasendiagramm in Abb. 10b erkennen läßt, von etwa 1000°C (133).

Für die weiteren Versuche wurden dann mit 1 molarer NaOH ein pH-Wert von 12 eingestellt. Eine erhöhte NaOH- Konzentration über 1 Mol erbrachte keine Erhöhung des pH-Wertes wegen der Pufferung der verwendeten Lösung. Die in NaOH-alkalischen Lösungen erhaltenden Ni-Schichten hatten alle eine Na-Kontamination von etwa 3 Gew.-%. Um die Bildung eines $\text{Ni}(\text{OH})_2$ -Niederschlages zu vermeiden, mußte die Ni^{2+} -Lösung mit Hilfe eines Komplexbildners (Ethylendiamin (EDA)) stabilisiert werden. Damit wurden eine deutliche Erniedrigung des B-Gehaltes bis auf 6 Gew.-% (25 At.-%) erreicht und der Schmelzpunkt der Legierung auf etwa 1200°C heraufgesetzt. Die Schichten waren noch sehr spröde und grobkörnig (B18). Das hängt mit der Reaktionsgeschwindigkeit und folglich mit der Schichtwachstumsgeschwindigkeit zusammen. Aus der physikalischen Chemie ist bekannt, daß bei einer langsamen Abscheidung die Schichten in einem zweidimensionalen Modus wachsen. Mit steigender Geschwindigkeit steigt auch die Zahl der Gitterdefekte, und damit werden die Schichten spröder. Deshalb wurde versucht, mit Zugabe von Stabilisatoren (Thioglukolsäure) die Reaktionsgeschwindigkeit zu drosseln. Das Drosseln der Reaktionsgeschwindigkeit mit Thioglukolsäure hatte im Experiment B39 zu Folge, daß einige Pulverteilchen überhaupt nicht vernickelt waren. Das ist vermutlich eine Besonderheit bei der Vernickelung von Pulverteilchen. Bei der Beschichtung großer Substrate, wie sie bei der industriellen Vernickelung eingesetzt werden (50,136-156), ist die Zahl der Pd-Keime auf einem Substrat groß genug, so daß auch nach der Vergiftung eines Teiles davon durch den Stabilisator (Thioglukolsäure) genügend Keime übrig bleiben, um die Reaktion zu initiieren. Bei den Pulverteilchen war aber die Oberfläche jedes einzelnen Teilchens sehr klein, und damit die Anzahl der Pd-Keime pro Teilchen begrenzt, so daß auf manchen Pulverteilchen alle Keime vergiftet wurden und die Reaktion auf der Oberfläche dieser Teilchen nicht initiiert werden konnte. So blieb ein Teil der Pulverpartikeln unbeschichtet (In der Tabelle 6 als unvollständige Beschichtung bezeichnet). Die Reaktionsgeschwindigkeit konnte also durch einen Stabilisator reduziert werden, aber wegen dieses Effektes konnte kein Stabilisator eingesetzt werden.

Ein anderer Faktor, der bei der Reaktionsgeschwindigkeit eine wesentliche Rolle spielt, ist die Temperatur. Damit aber die Reaktion bei niedrigerer Temperatur überhaupt abläuft, mußte ein Kokatalysator (Diethylaminhydrochlorid (DEA)) zugeführt werden. Das DEA reagiert in situ mit dem NaBH_4 :



und das entstehende Aminoboran kann dann bei niedriger Temperatur das Ni^{2+} reduzieren (120,122):



Damit konnte die Temperatur bis auf 50°C herabgesetzt werden, wobei gleichmäßige glatte Schichten auf den 8YSZ-Pulverteilchen entstanden (B61).

Beim Experiment **1,5 B** waren die Versuchsparmeter weitgehend optimiert. Die Schichtdicke war von der Ni-Konzentration des Bades abhängig. Allerdings mußte damit gerechnet werden, daß, wie auch in der Literatur (116-119,126,156) berichtet wird, in NaBH_4 -Bädern nur etwa 30 % des Ni^{2+} zu Ni reduziert wird.

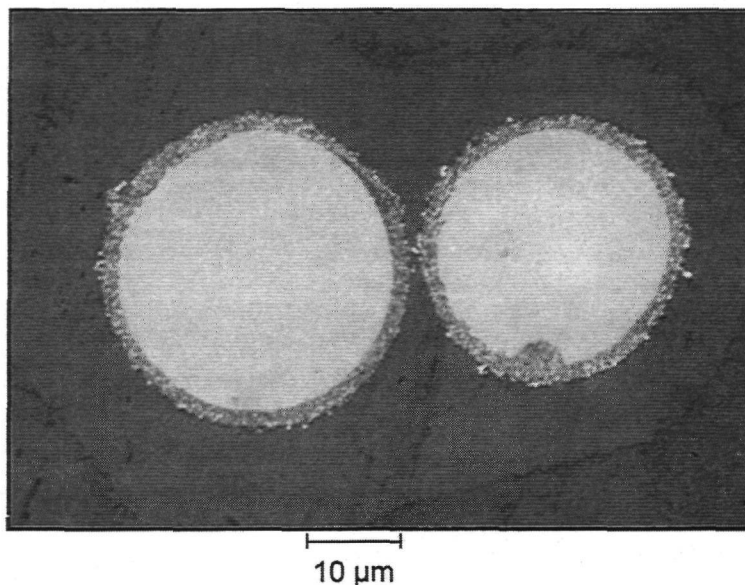
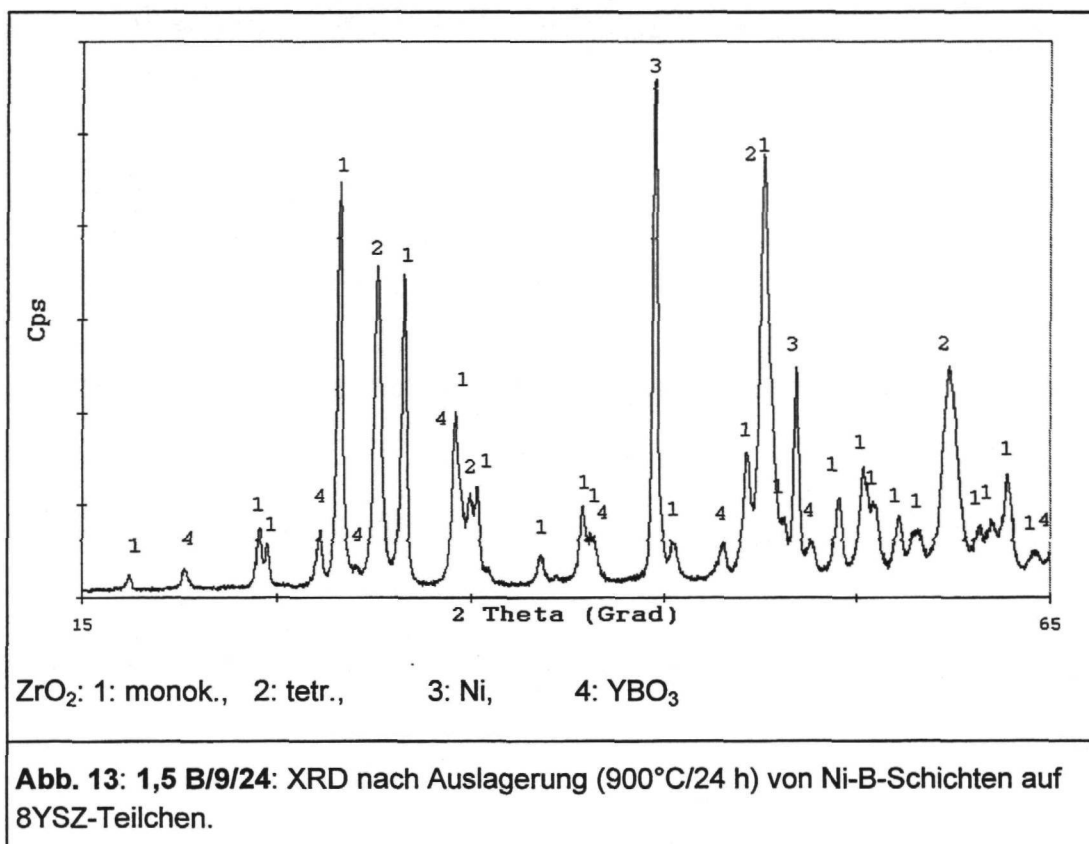


Abb. 12

1,5 B:
Querschliffaufnahme
von Ni-beschichteten
8YSZ-Kügelchen;
B-Gehalt 5,8 Gew.-%,
röntgenamorph.



Die erzeugten Ni-B-Schichten enthielten bis 7 Gew.-% Bor, und sie waren röntgenamorph. Um die Stabilität der Ni-B-Schichten zu prüfen, wurden die

beschichteten YSZ-Teilchen in Ar/4 Vol.-% H₂ Atmosphäre bei 900°C ausgelagert. Schon nach 24 h trat eine Reaktion des B aus der Schicht mit dem Y₂O₃ aus dem 8YSZ-Substrat auf. Das YBO₃ wurde mittels XRD nachgewiesen. Im Diffraktogramm der Abb. 13 ist deutlich monoklines und teilstabilisiertes tetragonales ZrO₂ festzustellen, so daß als Folge eine Y-Verarmung des 8YSZ-Gitters auftrat. Die Reaktion lief während der Auslagerung nach folgendem Schema:

Erstens reagierte das B aus der Schicht mit den Wasserspuren, die als Verunreinigung in Ar/4 Vol.-% H₂-Gas existieren:



Für die Reaktion errechnet sich eine freie Enthalpie von $\Delta G = -429 \text{ kJ/mol}$ bei 900°C und eine Gleichgewichtskonstante $K = 1,32 \cdot 10^{19}$. Die Probe lag in einem Ar/4 Vol.-% H₂ Strom mit einem Partialdruck des Wasserstoffes von $P_{\text{H}_2} = 0,04 \text{ bar}$. Für die Oxidation von B reicht ein Partialdruck von Wasserdampf von $P_{\text{H}_2\text{O}} = 1,69 \cdot 10^{-8} \text{ bar}$.

Der H₂O-Gehalt des Schutzgases liegt bei der verwendeten Qualität bei etwa 10^{-5} bar

Anschließend reagierte das gebildete B₂O₃ mit dem Y₂O₃:



Nach der Reaktion des B₂O₃ mit dem Y₂O₃ entstand auf der Oberfläche der Partikeln und bis ins Innere des Substrates eine feine Porosität. Das Ni, das sich normalerweise auf einer glatten Substratoberfläche zu größeren runden Agglomeraten zusammenzieht, wurde auf der Oberfläche der 8YSZ-Kügelchen zu vielen kleinen Kügelchen verteilt, die wie in der Abb. 15 zu sehen ist, neben der nadelförmigen YBO₃-Kristallen vorliegen. Der Rest ist in das Innere des Substrates eindiffundiert (Abb. 14).

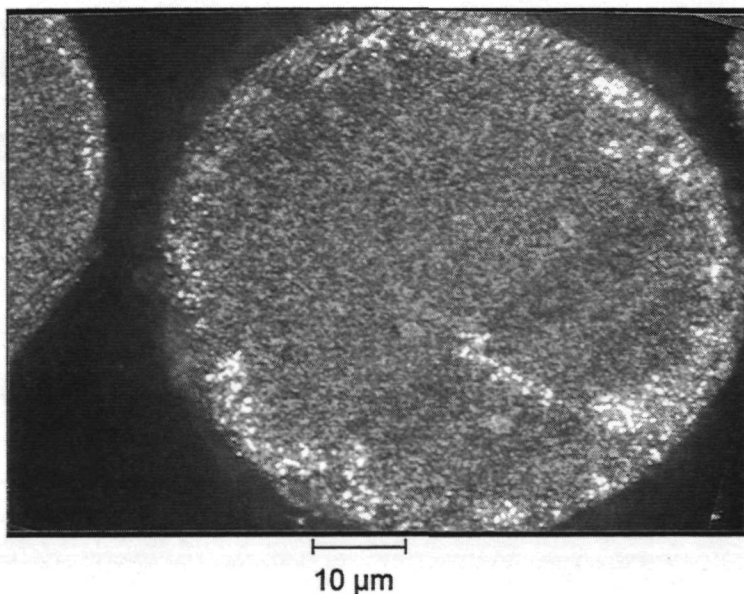


Abb. 14

1,5 B/9/24:
Querschliffaufnahme von
8YSZ-Kügelchen nach
der
Beschichtung mit Ni-B
und
Auslagerung von
900°C/24 h, unter
Ar/4 Vol.-% H₂

Im Falle der Verwendung von Ni-beschichteten 8YSZ-Partikeln im Anodenraum muß die B-Kontamination der Ni-Schicht vermieden werden, weil das Bor zur Destabilisierung des 8YSZ bei Betriebsbedingungen der SOFC führen würde. Eine

Entfernung des Bors aus der Schicht wäre so umständlich, daß eine wirtschaftliche Herstellung der Anode mit dieser Methode nicht mehr vertretbar wäre. Aus diesen Gründen wurde auch die weitere Verfolgung dieses Weges aufgegeben.

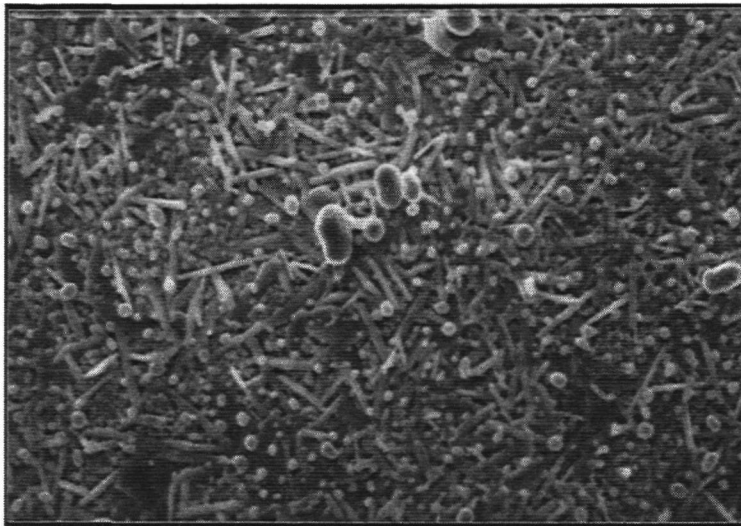


Abb. 15

1,5 B/9/24:
REM Aufnahme von Ni-Kügelchen und YBO₃-Kristallen auf der Oberfläche von 8YSZ nach Auslagerung von 900°C/ 24h, unter Ar/4 Vol.-% H₂.

D.1.2 Herstellung von reinen Ni-Schichten auf 8YSZ Pulverteilchen.

Durch chemische Vernickelung im Hydrazinbad wurden keramische 8YSZ-Pulverteilchen mit einem Durchmesser bis zu 30 µm beschichtet. Das vernickelte Pulver sollte weiter durch Sintern und Reduzieren zu Cermets verarbeitet und bezüglich der Leitfähigkeit untersucht werden.

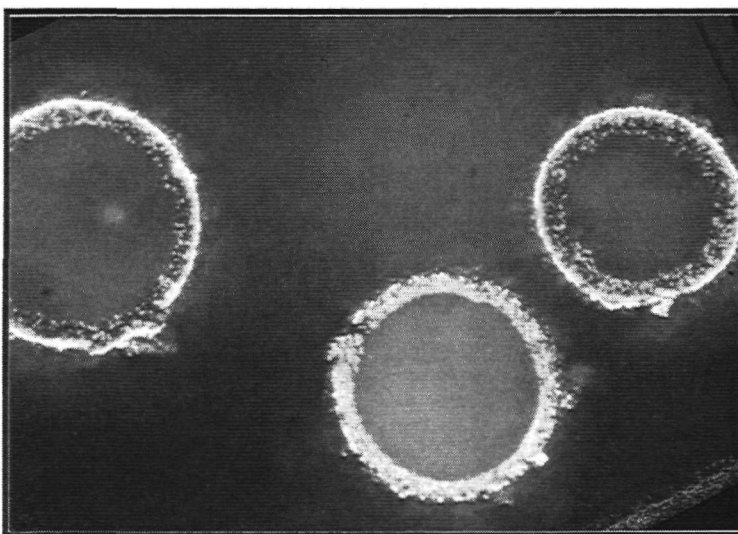


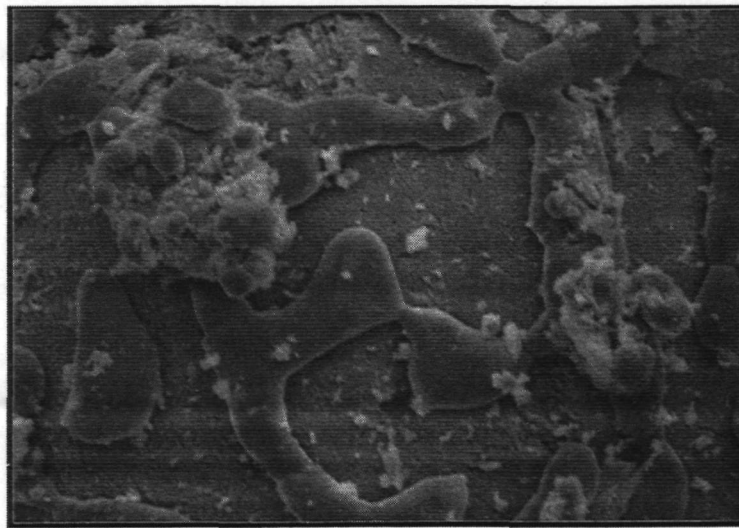
Abb. 16

Querschliffaufnahme von im Hydrazinbad Ni-beschichteten 8YSZ-Teilchen.

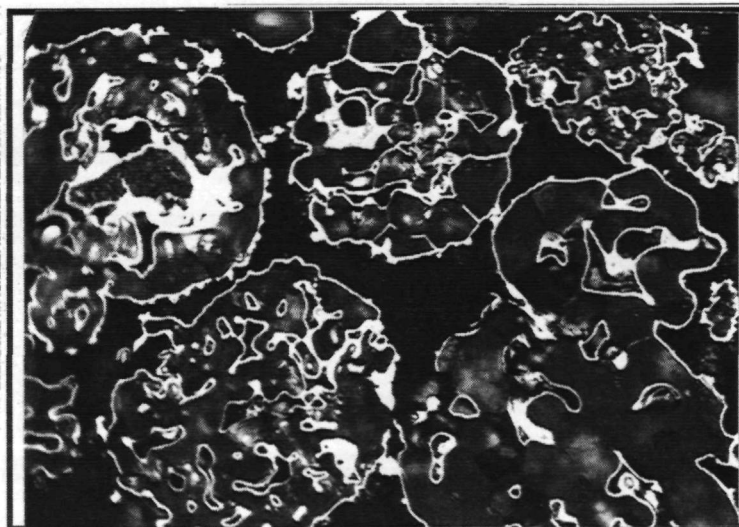
Parallel wurde durch eine chemische Vernickelung versucht, gesinterte poröse keramische Körper mit Nickel zu imprägnieren und dadurch auch ein leitfähiges Cermet herzustellen.

Die Beschichtung der 8YSZ-Partikeln im Hydrazinbad verlief unter starker Gasentwicklung. Die Umsetzung des Ni-Salzes war vollständig, und die Ni-Schicht bestand praktisch aus 100 %-igem Ni. Die Schichten waren gleichmäßig auf der Teilchenoberfläche mit einem hohen kristallinen Anteil, der die Ni-Schicht im Querschliff glänzend erscheinen läßt (Abb. 16), das konnte auch röntgenographisch bestätigt werden.

Das Problem der Agglomeration trat auch hier auf. Die Ni-Schichten werden bei Temperaturen zwischen 900 und 1000°C teilweise zerstört unter Bildung von flachen Strukturen, die wie ein Netz die Teilchen umwickelten (Abb. 17).

**Abb. 17**

REM-Aufnahme von der Oberfläche von im Hydrazinbad Ni-beschichteten 8YSZ-Teilchen nach Auslagerung von 1000°C/ 24h in Ar/4-Vol.-% H₂.

**Abb. 18**

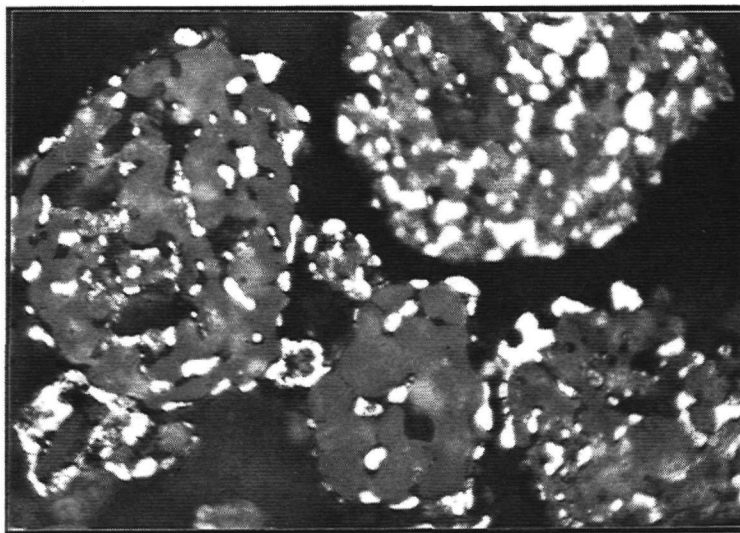
Querschliffaufnahme von Ni-beschichteten stark verätzten 8YSZ-Agglomeraten.

Ni-Gehalt:
34,5 Gew.-%
(26 Vol.-%)

Nach der Erfahrung mit Ni-B-beschichteten 8YSZ-Partikeln, bei denen das Ni in die durch Bor entstandenen Poren eingedrungen war, wurde versucht, durch chemisches Ätzen eine ähnliche Porosität an den 8YSZ-Teilchen zu erzielen.

Die 8YSZ-Partikel wurden 3 h in HSO_4/HF -Lösung bei 95°C geätzt. So wurde die glatte Oberfläche stark aufgeraut und Poren sind bis ins Innere der Partikel ausgebildet. Trotz der komplexen Geometrie der Teilchen erfolgte die Beschichtung gleichmäßig bis in die Poren hinein (Abb. 18).

Die verätzten Ni-beschichteten Partikel wurden, wie es im experimentellen Teil beschrieben wurde, zu Preßlingen präpariert und bei $1300^\circ\text{C}/1\text{ h}$ an Luft gesintert. Die Schrumpfung betrug etwa 5 %. Die mechanische Stabilität war nicht sehr gut, weil das TOSOH-Pulver schon bei 1400°C vorgeglüht war. Normalerweise können so vorbehandelte Pulverteilchen nicht sintern. Durch die chemische Verätzung und in Folge dessen durch die erneut aufgeraute Teilchenoberfläche wird ein Teil der Sinterfähigkeit zurückgewonnen, und deshalb waren die Proben nach dem Sintern bequem handhabbar. Anschließend wurden die Grünlinge bei 900°C in $\text{Ar}/4\text{ Vol.-% H}_2$ reduziert. Die Porosität bei den entstehenden Cermets, die aus der geometrischen Dichte berechnet wurde, betrug 40 Vol.-%. Mittels chemischer Analyse wurde ein Ni-Gehalt von 34,5 Gew.-% ermittelt, der einem 26 Vol.-%-igen Ni-Anteil in der Feststoffphase entspricht. Trotz des niedrigen Ni-Gehaltes waren die Proben nach 24 h Auslagerung bei 1100°C leitfähig (etwa 2500 S/cm bei RT). Die Auslagerung wurde bis zu 1000 h fortgesetzt. Die Leitfähigkeit betrug nach der Auslagerung 1670 S/cm bei RT. Dieser Wert ist noch deutlich höher, als Literaturwerte (13B,18,49,86) (Abb. 8a, S. 15) von mit $\text{NiO}/8\text{YSZ}$ -Pulvermischungen hergestellte Cermets. In der Abb. 19 sind die 8YSZ-Partikel zu sehen, die vollständig mit Ni imprägniert sind. Größere Ni-Agglomerate zwischen den Körnern waren sehr selten.



10 µm

Abb. 19

Querschliffaufnahme
vom Cermet aus Ni-
beschichteten, stark
verätzten 8YSZ-
Agglomeraten.
Porosität: 34 Vol.-%
Ni-Gehalt: 26 Vol.-%
Auslagerung:
 $1100^\circ\text{C}/1000\text{ h}$
Leitfähigkeit: 1680 S/cm

Diese höhere Leitfähigkeit und die besondere Langzeitstabilität dieser Cermets läßt sich folgendermaßen erklären. Wie man auch in den Schliffbildern (Abb. 18 und Abb. 19) erkennen kann, befindet sich die größte Masse des Nickels in den durch die Ätzung erzeugten Poren jedes Kornes. Diese Verteilung in den feinen Poren von 8YSZ erlaubt es dem Ni nicht, in den Räumen zwischen den Teilchen zu agglomerieren. Weil in den feinen Ni-imprägnierten Poren kein Leerraum zu Verfügung steht, bleibt das Ni

in diesen Poren unverändert. Damit verändert sich mit der Zeit die elektronische Leitfähigkeit jedes Teilchens kaum. Der Kontakt zwischen allen benachbarten Kügelchen gewährleistet eine elektrische Verbindung durch den ganzen Preßkörper. Nachdem sich ein Gleichgewicht eingestellt hat, das frei bewegliche Ni also agglomeriert ist, resultiert daraus eine mit der Zeit praktisch unveränderte elektrische Leitfähigkeit.

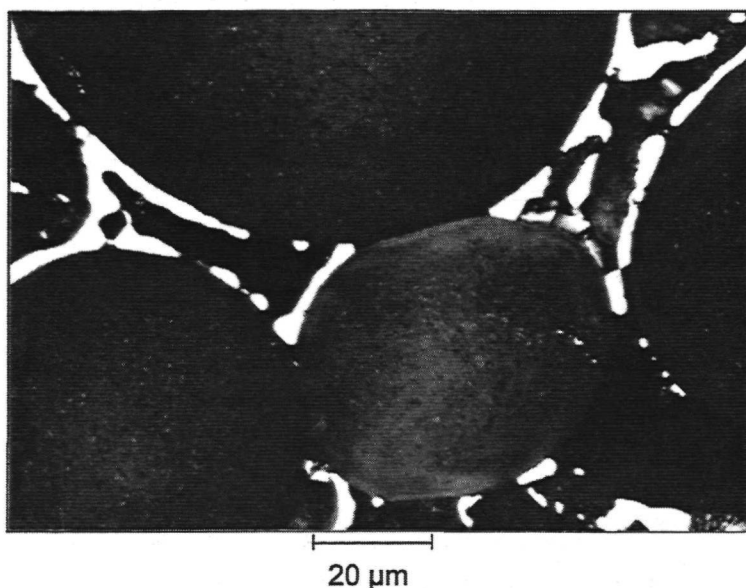
D.1.3 Imprägnierung von porösen 8YSZ-Substraten mit Ni.

Weitere Vernickelungsversuche wurden auch mit fertig gesinterten keramischen porösen Körpern mit einer Dicke von etwa 2 mm durchgeführt. Diese Körper wurden aus 8YSZ-TOSOH-Pulver nach der in Institut für Werkstoffe der Energietechnik (IWE) der Forschungsanlage KFA Jülich entwickelten Coat-Mix-Methode (201) geformt und bei 1400°C an Luft gesintert. Die Porosität betrug etwa 45 %. Man geht davon aus, daß diese Substrate den gleichen TAK mit dem Elektrolyten besitzen. Durch die Imprägnierung mit Ni sollten die Substrate elektrisch leitend werden.

Bei der Vorbehandlung wurde darauf geachtet, daß die Aktivierung bis ins Innere des Substrates gelangen konnte. Mit Hilfe der Vakuumtechnik konnte dies problemlos erreicht werden. Damit die Ni-Schicht nicht zuerst auf der Oberfläche des Substrates wachsen konnte, wodurch das Eindringen der Reaktanden in das Innere verhindert würde, wurde die Oberfläche des Substrates nach der Aktivierung mit konzentrierter Salzsäure von den Pd-Keimen befreit. Die Beschichtung mußte langsam bei möglichst niedriger Temperatur (etwa 50 °C) im Hydrazinvernicksbad ablaufen. Dies dauerte etwa drei Tage. Die Ni-Schicht wuchs von innen nach außen, anschließend wurde auch die Oberfläche mit Ni bedeckt. Es wurden nur wenige Versuche zur Ni-Imprägnierung dieser keramischen Körper durchgeführt, weil nur die Machbarkeit demonstriert werden sollte. Für eine Produktion wäre dieses Verfahren möglicherweise sehr zeitaufwendig, wenn jeder Anodenteil mit Ni imprägniert werden sollte. Nur wenn ein solches Substrat deutliche Vorteile gegenüber anderen hätte, sollten Überlegungen zur Industrialisierung dieses Verfahrens vorgenommen werden. Diese Vorteile sind z.B. identischer TAK mit dem Elektrolyten oder deutlich bessere Langzeitstabilität als die, die mit anderen Herstellungsverfahren erreichbar wäre,

Zwei Beispiele aus dieser Versuchsreihe werden hier beschrieben. Die porösen keramischen Körper wurden, wie oben beschrieben, hergestellt. Sie wurden mit Ni imprägniert und anschließend bei 1100°C / 12 h ausgelagert. Die Aufnahmen der Querschliffe sind jeweils aus den Zentrum jeder Probe.

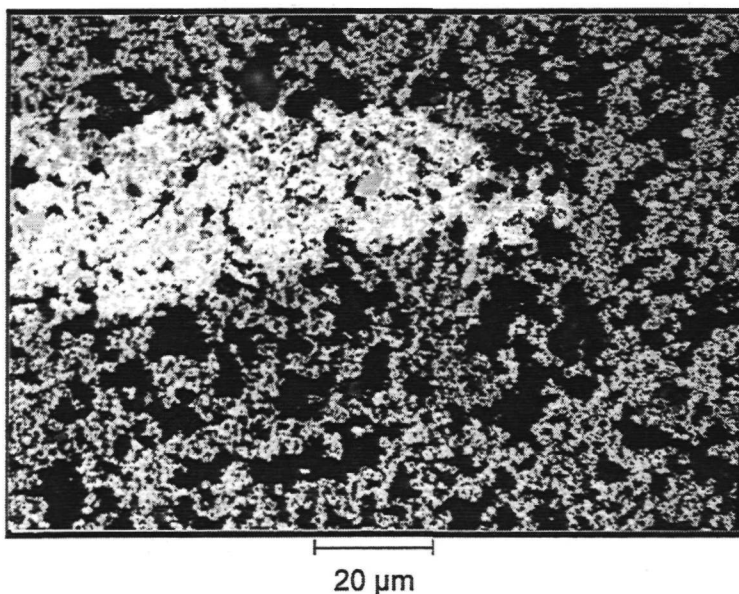
Die eine Probe bestand aus gesinterten kugelförmigen 8YSZ-Agglomeraten mit glatten Oberflächen. Das Ni zog sich während der Auslagerung zu größeren Agglomeraten in den Zwischenräumen zusammen (Abb. 20). Damit wurde der Kontakt zwischen den einzelnen Ni-Teilchen unterbrochen, und die Probe war nach der Auslagerung nicht mehr leitfähig. Hier ist das Ätzen der Teilchen im Inneren der Probe nicht ausreichend, und das Ni konnte nicht in den Kapillaren stabilisiert werden (Abb. 20).

**Abb. 20**

Querschliffaufnahme von aus kugelförmigen 8YSZ-Agglomeraten mittels COAT-MIX hergestellter Keramik nach der Vernickelung und Auslagerung: 1100°C/12 h
Ni-Agglomerate auf der glatten 8YSZ Oberfläche:
Nicht leitfähig.

Die zweite Probe wurde aus feinem YSZ-Pulver hergestellt. Die Querschliffaufnahme (Abb. 21) zeigt die feine Verteilung von Ni bis ins Innere der Probe. Hier haben sich während der Auslagerung keine Ni-Agglomerate gebildet, obwohl genug Volumen für die Agglomeration zur Verfügung stand.

An Hand der beiden Proben wurde noch einmal deutlich demonstriert, daß die Morphologie der Oberfläche, wo Ni auf YSZ aufgebracht wird, eine große Rolle für die Agglomeration von Ni spielt. Es ist also möglich durch eine starke Aufrauhung der Oberfläche des YSZ eine Stabilisierung der Agglomeration des abgeschiedenen Ni in dünnen Kapillaren zu erzielen.

**Abb. 21**

Querschliffaufnahme von aus feinem YSZ-Pulver mittels COAT-MIX hergestellter Keramik nach der Vernickelung und Auslagerung von 1100°C/ 12 h. Das Ni ist nicht agglomeriert.
Elektrisch leitfähig:
(1874 S/cm).

Aus den Ergebnissen der chemischen Vernickelung können folgende Schlüsse gezogen werden:

1. Ni-imprägnierte 8YSZ-Agglomerate ($\varnothing$ etwa 30 μm), bei denen sich die größte Menge des Ni in Poren befindet, neigen nicht zu Agglomeration des Metalles auf der Oberfläche der Partikel. Diese geometrische Phasenverteilung läßt den Effekt der Grenzflächenspannung nicht zu Wirkung kommen.

2. Ein metallischer Ni-Tropfen bildet auf einer glatten 8YSZ-Oberfläche einen rotationsymmetrischen Körper. Auf einer rauhen Oberfläche teilt dieser sich zu mehreren kleinen Tropfen auf, wie es auf der Oberfläche der REM-Aufnahme (Abb. 15) zu sehen ist. Daraus kann man schließen, daß glatte Ni/8YSZ-Grenzflächen vermieden werden müssen.

In diese Richtung laufen auch die Versuche mit der konventionellen Herstellungsmethode der Pulvermischung aus NiO und 8YSZ. Durch intensives Mahlen, bei dem das Pulver Korngrößen bis unterhalb 1 μm erreicht, wird eine möglichst feine Verteilung der beiden Phasen erreicht. Die Verwendung von sehr feinen Pulverteilchen führt aber zu anderen Problemen, z.B. die Einstellung einer ausreichenden offenen Porosität, die für die SOFC-Anode eine Voraussetzung ist.

Zur chemischen Vernickelung wurde das Problem der Agglomeration von Ni durch das Aufrauen der keramischen Oberfläche gelöst. Es konnte gezeigt werden, daß das Ni aus den feinen Poren ($< 1\mu\text{m}$) nicht mehr herauswandert und damit nicht agglomerieren kann. Teilchen beliebiger Größe oder keramische Körper können nach einer geeigneten Aufrauhung (z.B. durch chemisches Ätzen) vernickelt werden. Diese Teile bleiben leitfähig, sie verfügen über eine große Fläche von Dreiphasengrenzen.

D.2 Cermets aus Sol-Gel-Pulver

D.2.1 Herstellung von NiO/8YSZ-Mischpulver mittels Sol-Gel

Die konventionelle Herstellung der Anode der SOFC erfolgt meist durch mechanisches Mischen von NiO und 8YSZ-Pulvern und intensives Mahlen. Dadurch wird versucht, eine möglichst homogene Pulvermischung zu erzielen.

Zum gleichen Ziel, also zur Herstellung einer homogenen Mischung von feinem NiO und 8YSZ Pulver, könnte man einfacher und viel effektiver durch den chemischen Verfahrensweg kommen. Ausgehend von einer organometallischen Lösung wurde, wie im experimentellen Teil beschrieben, durch vorsichtiges Trocknen aus einem Sol ein Xerogel-Pulver hergestellt. In diesem noch amorphen Pulver sind die Ionen von Ni^{2+} , Zr^{4+} und Y^{3+} noch im molekularen Bereich verteilt. Nach der Kalzinierung trennen sich zwar die beiden Oxidphasen (NiO und 8YSZ) voneinander, aber es bleibt eine homogene Mischung von feinen Oxidteilchen. Das Wachstum der Teilchen ist diffusionsbedingt und bei niedriger Temperatur langsam. Die Größe der Teilchen ist deshalb von der Sol-Zusammensetzung, der Kalzinierungstemperatur und der Zeit abhängig.

Die Herstellung eines Sols aus Ni^{2+} , Y^{3+} und Zr^{4+} ist etwas problematisch in dem Sinne, daß Ni-Salze im unpolaren Lösungsmittel nicht löslich und Zr-Alkoholate sehr

hydrolyseempfindlich sind. So mußten die Sole der drei metallischen Komponenten separat vorbereitet und stabilisiert werden.

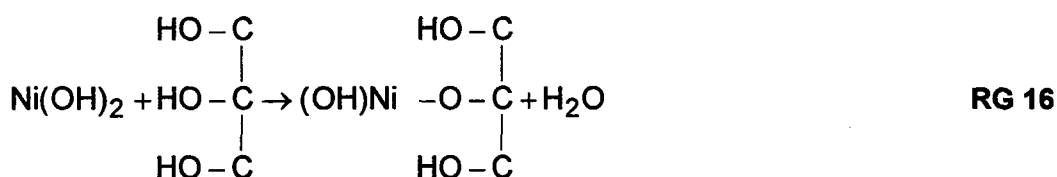
Aus einer Mehrzahl von Experimenten wurden die drei hier vorgestellten Wege genauer untersucht. In der Literatur wird zur Herstellung von Zr-Solen unter meist unpolaren Lösungsmitteln wie Toluol und Benzol auch der polare absolute EtOH vorgeschlagen (199). Die kleinsten Spuren von Wasser führen allerdings zu einem $\text{ZrO}(\text{OH})_2$ -Niederschlag. Das Problem läßt sich lösen, indem das $\text{Zr}(\text{-O-Pr})_4$ direkt mit AcOH stabilisiert wird. Anschließend konnte technisches EtOH (96 %-ig) oder sogar Wasser verwendet werden.

Die Herstellung des Y-Sols war unproblematisch. Nach dem Kochen von $\text{Y}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ in EtOH entstand gleich nach dem Abkühlen ein mehr oder weniger viskoses (je nach EtOH-Gehalt) farbloses Sol. Andere Lösungsmittel, die unter Umständen auch den Zusatz von Stabilisatoren benötigen, schienen dann nicht angebracht, da technisches EtOH ein preisgünstiges und ungiftiges Lösungsmittel ist.

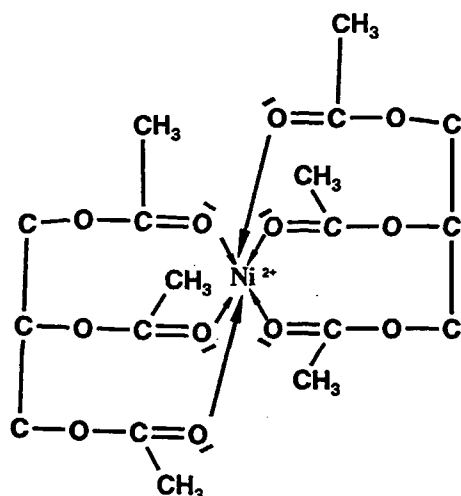
Bei Ni^{2+} gelang es, sowohl in Wasser als auch in EtOH ein Sol herzustellen. In EtOH-Lösung konnte sowohl $\text{Ni}(\text{Ac})_2$ als auch $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ als Ausgangssalz verwendet werden. Dabei wurde festgestellt, daß die Art des Anions (Ac^- oder NO_3^-) eine wichtige Rolle bei der Kalzinierung und dem Kristallwachstum spielen kann. Insgesamt wurden drei Ni^{2+} -Sole hergestellt, die mit dem Zr^{4+} -Sol kompatibel waren, so daß beim Zusammenmischen der Sole kein Niederschlag ausfiel. Diese Variationen des Ni^{2+} -Sols haben einen Einfluß auf das Verhalten des Xerogels und auf das daraus gewonnene Pulver, wie später noch detailliert beschrieben wird. Im folgenden werden diese Variationen der Herstellung und die daraus gewonnenen Materialien in einzelnen diskutiert.

Herstellung von Sol-Gel-Pulver aus wäßrigem Sol (SG1w).

Das Ni^{2+} -Sol wurde in wäßriger Lösung durch Zugabe von Glycerin, wie im experimentellen Teil detailliert beschrieben, vorbereitet. Die deutlich schnellere Auflösung des $\text{Ni}(\text{Ac})_2$ im Wasser (etwa 1/4 der Zeit) durch die Zugabe von Glycerin weist auf eine Reaktion auf. Entweder bindet Glycerin die Metallionen zu Metallglyzeriden:



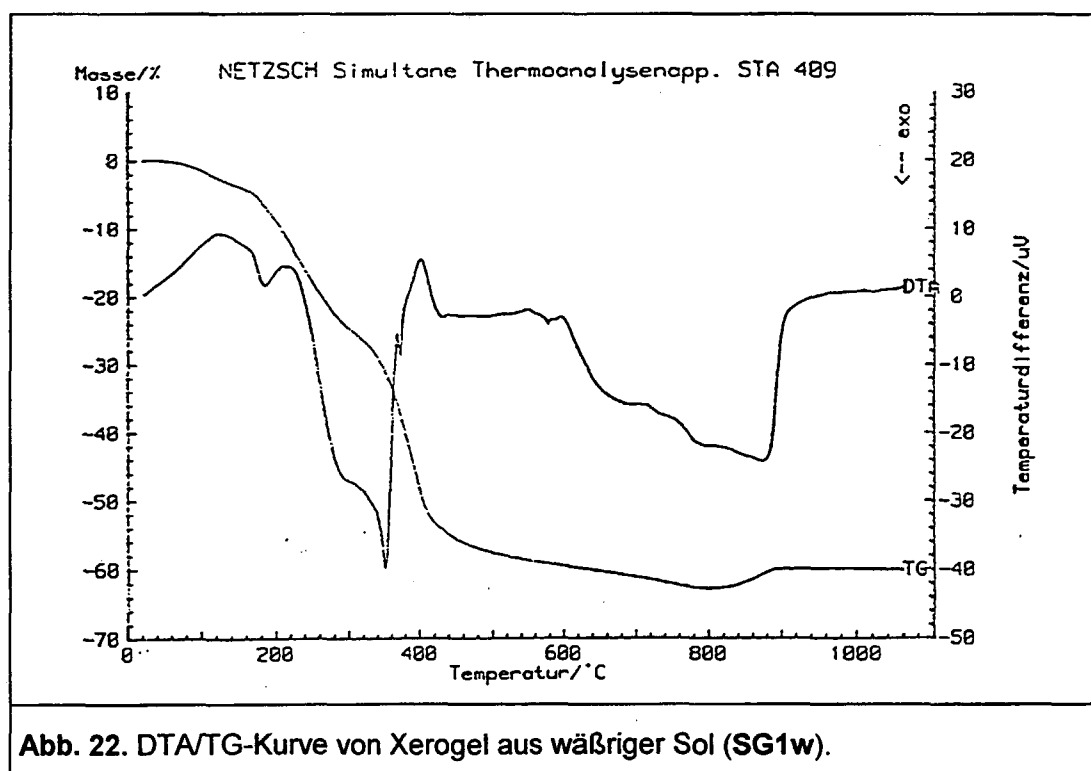
oder es findet eine Verseifung des Glycerins mit dem Ac^- Komplex nach folgendem Schema statt (48,170,173A,173B):



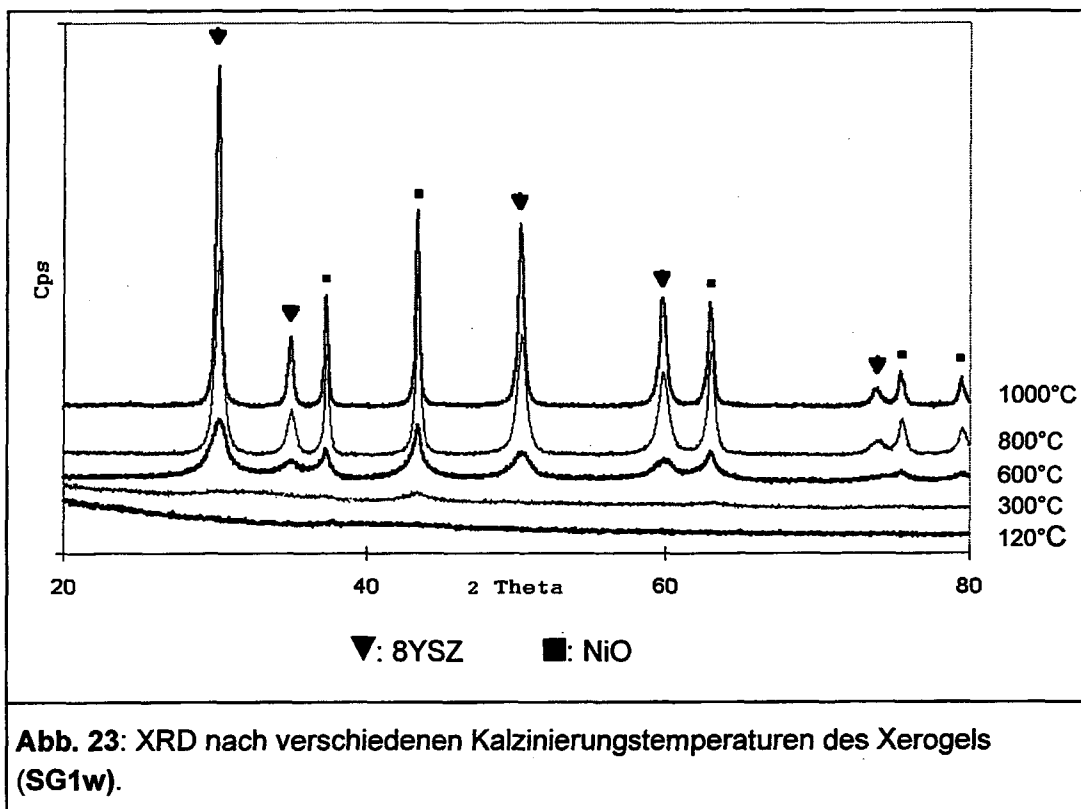
RG 17

Ob sich in der Ni^{2+} -Lösung Oligomere bilden, die zu einem Sol führen könnten, wurde nicht untersucht. Der Thyndall-Effekt war in dieser Lösung nicht eindeutig erkennbar. Die Lösung wurde gleich nach der Auflösung des $\text{Ni}(\text{Ac})_2$ weiter mit den Zr- und Y-Solen zusammengemischt. Anschließend wurde die Lösung über 20 h zur Peptisierung bei 60°C stehengelassen.

Das entstandene Sol war eine grüne Flüssigkeit. Die Viskosität stieg während der Peptisierung. Beim Trocknen bei 120°C wurde das Sol immer dunkler und viskoser. Mit der Fortsetzung der Trocknung bekam das entstandene Xerogel Risse und Blasen, die das Xerogel undurchsichtig machten. Bei vorsichtigem Trocknen in dünnen Filmen auf Glasplättchen entstanden durchsichtige grüne Schichten.



Die DTATG-Analyse des Xerogels (Abb. 22) weist zwischen 200 und 400°C eine exotherme Reaktion auf, die mit einem Gewichtsverlust verbunden ist. Hier findet die Verbrennung der nicht gebundenen organischen Verbindungen (z.B. Glycerin) statt. Bei höheren Temperaturen (bis 600°C) findet schließlich die Zersetzung bzw. Verkohlung von nicht flüchtigen metallorganischen Glyzeriden statt. Die Gewichtsabnahme setzt sich fort bis 800°C, wo auch der Restkohlenstoff verbrannt wird. Die leichte Gewichtszunahme bei etwa 850°C ist auf die Reoxidation des durch den Kohlenstoff teilreduzierten Nickels zurückzuführen. Die Teilreduktion des NiO zu Ni wurde auch röntgenographisch nachgewiesen, in dem eine Probe des Xerogels bei 800°C kalziniert wurde. Anschließend wurden die am Boden des Tiegels gezielt ausgesuchten dunklen Pulverteilchen untersucht, wobei neben den in Abb. 23 bei 800°C erkennbaren Oxiden auch Spuren von Ni identifiziert werden konnten. Bei weiter steigender Kalzinierungstemperatur wird das Ni wieder oxidiert, was auch die kleine Gewichtszunahme oberhalb 800°C erklärt. Der Gewichtsverlust, der dem organischen Anteil des Xerogels entspricht, betrug 59 Gew.-%. Nach dieser Behandlung bleiben nur die Metalloxide im Tiegel.



Die Reduktion von Ni ist ein unerwünschter Effekt, weil die Ni-Phase während der weiteren thermischen Behandlung zu einer beschleunigten Kristallisation und Agglomeration neigt. Es ist aus der Literatur bekannt, daß die Kristallisation von amorphem Nickel (nach der chemischen Beschichtung) schon ab 250°C beginnt (122,149,152,156).

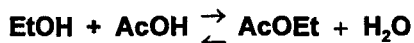
Das Xerogel-Pulver war bei 300°C röntgenamorph. Bei 600°C setzte die Kristallisation ein. Mit zunehmender Kalzinierungstemperatur schritt die Kristallisation der Metalloxide fort. Das wird durch die Erhöhung der Intensität der Röntgenreflexe und die Abnahme der Halbwertsbreite erkennbar. Das Y- und das Zr-Oxid bildeten sofort ein Mischoxid, das auch ein Hinweis für die Bildung von gemischten Polymeren im Xerogel-Pulver ist. Wenn sich Polymere aus einer Metallart gebildet hätten, dann hätten sich auch die Oxide von Zr und Y gebildet, ein Effekt, der im Diffraktogramm nicht erkennbar war.

Die zwei Phasen NiO und 8YSZ sind im Röntgendiffraktogramm (Abb. 23) als zwei klar voneinander getrennte kristallisierte Phasen zu erkennen.

Herstellung von Sol-Gel-Pulver in EtOH mit Ni(Ac)₂ (SG2e).

Die Herstellung eines Sols in ethanolischer Lösung lief, soweit es die Herstellung von Y- und Zr-Sol angeht, ähnlich wie im wäßrigen Zustand ab. Die Auflösung des Ni(Ac)₂ in EtOH war nur bei Temperaturen zwischen 50 und 60°C möglich. Bei niedrigeren Temperaturen löste sich das Ni(Ac)₂ nicht auf, und bei höheren Temperaturen verlief die Hydrolyse zu Ni(OH)₂ so schnell, daß das Ni²⁺ nicht mehr mit dem EtOH einen Komplex bilden konnte und infolgedessen als Ni(OH)₂ ausfiel. Dieses konnte in EtOH nicht mehr gelöst werden.

Nach der Auflösung des Ni(Ac)₂ im EtOH wurden wieder die drei Sole von Ni, Zr und Y vereinigt, auf 60°C erwärmt und zur Peptisierung etwa 20 h bei RT stehengelassen. Das entstandene Sol war eine dunkle grüne Flüssigkeit mit intensivem Estergeruch. Der Ester bildet sich durch die Verseifung von EtOH und AcOH bzw. AcO⁻ nach der folgenden Reaktion 18:



RG. 18

Das Sol wurde auf 120°C erhitzt und zu Xerogel getrocknet. Während der Trocknung wurde es mit der Zeit immer viskoser. Mit der Fortsetzung der Trocknung bekam das entstandene Xerogel Risse und Blasen, die das Xerogel undurchsichtig machten. Bei vorsichtigem Trocknen in dünnen Filmen auf Glasplättchen entstanden wieder durchsichtige grüne Schichten.

Die DTATG-Analyse des Xerogels zeigt, wie bei dem aus der wäßrigen Lösung entstandenen Xerogel, exotherme Reaktionen, die mit Gewichtsabnahmen verbunden sind. Dabei handelte es sich wieder um Zersetzungsreaktionen von Ethanolaten und Acetaten der Metalle bis 400°C. Bei höherer Temperatur werden auch die fester gebundenen Metallalkoholate und Acetate zersetzt und verbrannt. Obwohl hier auch die TG-Kurve durch ein Minimum läuft, konnte in den bei verschiedenen Temperaturen kalzinierten Pulvern kein metallisches Ni nachgewiesen werden.

Die Röntgendiffraktogramme der bei verschiedenen Temperaturen kalzinierten Pulver zeigen ebenfalls nach dem Trocknen bei 120°C keine Reflexe (amorphes Gefüge). Mit steigender Kalzinierungstemperatur wurden die Röntgenreflexe wieder stärker und die Halbwertsbreiten kleiner. Die NiO- und die kubische 8YSZ-Phase sind wieder in den Diffraktogrammen der Abbildung 25 deutlich erkennbar. Weitere Reflexe,

die auf eine separate Entstehung von Zr- oder Y-Oxid hinweisen könnten, konnten nicht beobachtet werden.

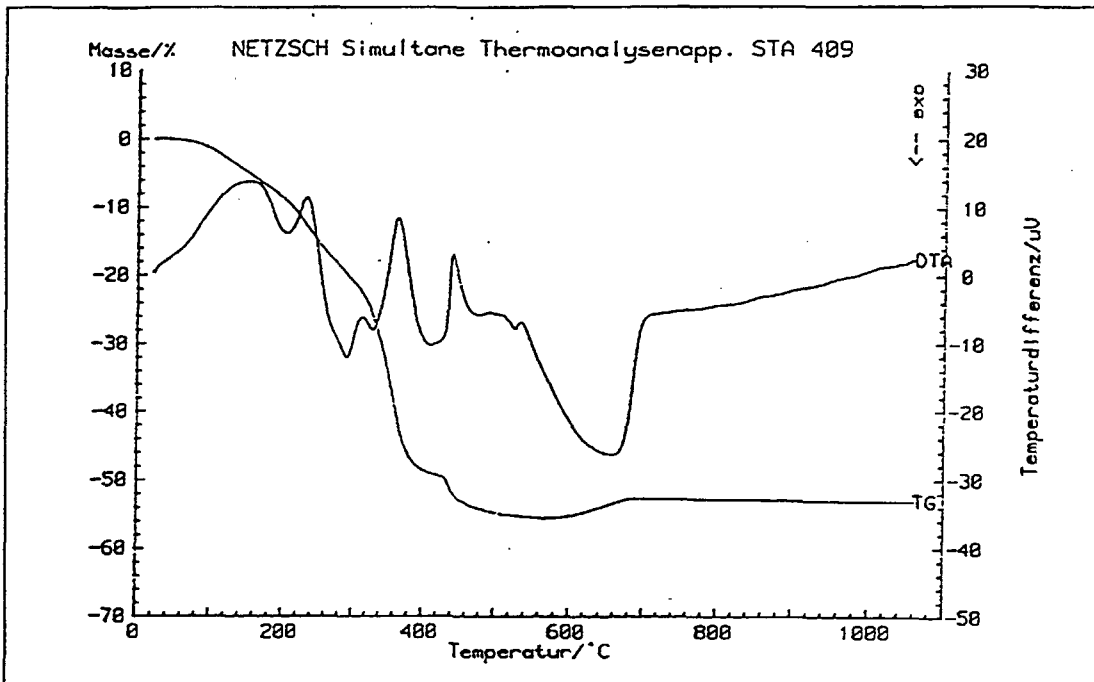


Abb. 24: DTA/TG-Analyse von Xerogel aus EtOH-Sol (SG2e).

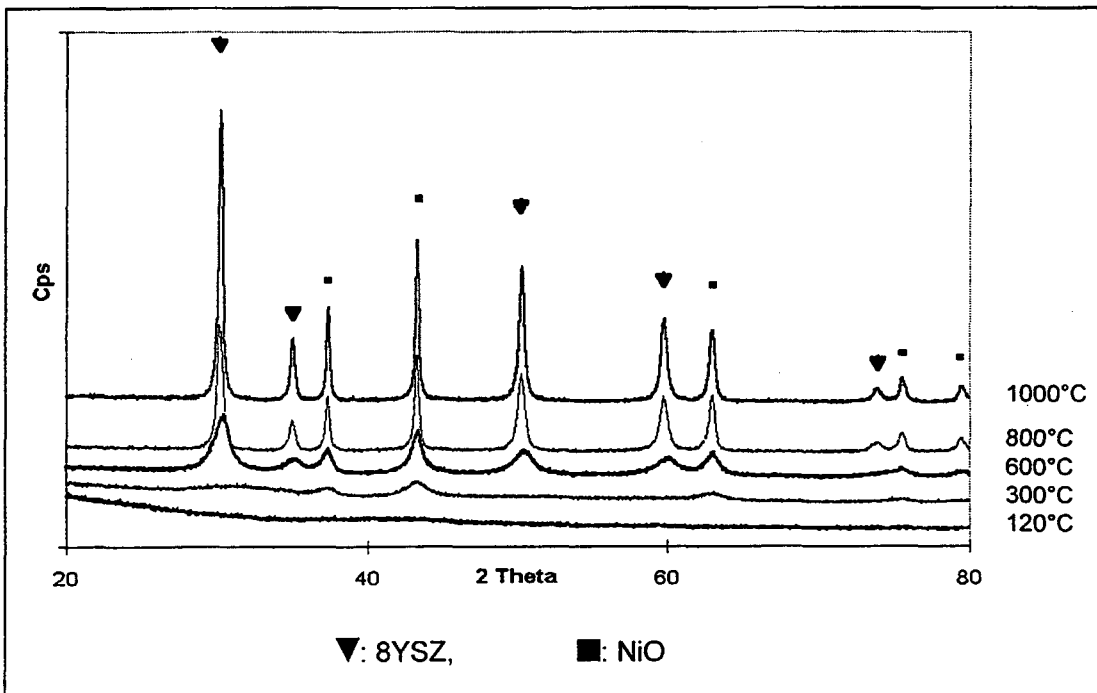


Abb. 25: XRD nach verschiedenen Kalzinierungstemperaturen des Xerogels SG2e.

Herstellung von Sol-Gel-Pulver in EtOH mit $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ (SG3N)

Im Gegensatz zu $\text{Ni}(\text{Ac})_2$ löste sich das $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ sehr leicht in EtOH, und nach kurzem Kochen entstand direkt in wenigen Minuten ein Sol. Nach dem Zusammenfügen von Y- und Zr-Solen entstand eine grüne Lösung, die wieder nach kurzzeitigem Erhitzen auf 60°C zur Peptisierung für 20 h bei Raumtemperatur stehengelassen wurde. Nach dem Trocknen entstand ein hellgrünes Xerogel. Nach vorsichtigem Trocknen auf Glasplatten entstanden diesmal undurchsichtige grüne Filme. Nach der Betrachtung unter dem Stereomikroskop stellte man fest, daß der Xerogel-Film kleine Gasbläschen enthielt, die den Film undurchsichtig machten. Die Gasbläschen entstehen durch die Reaktion des NO_3^- mit dem EtOH zu N_2 , NO_x und CO_x .

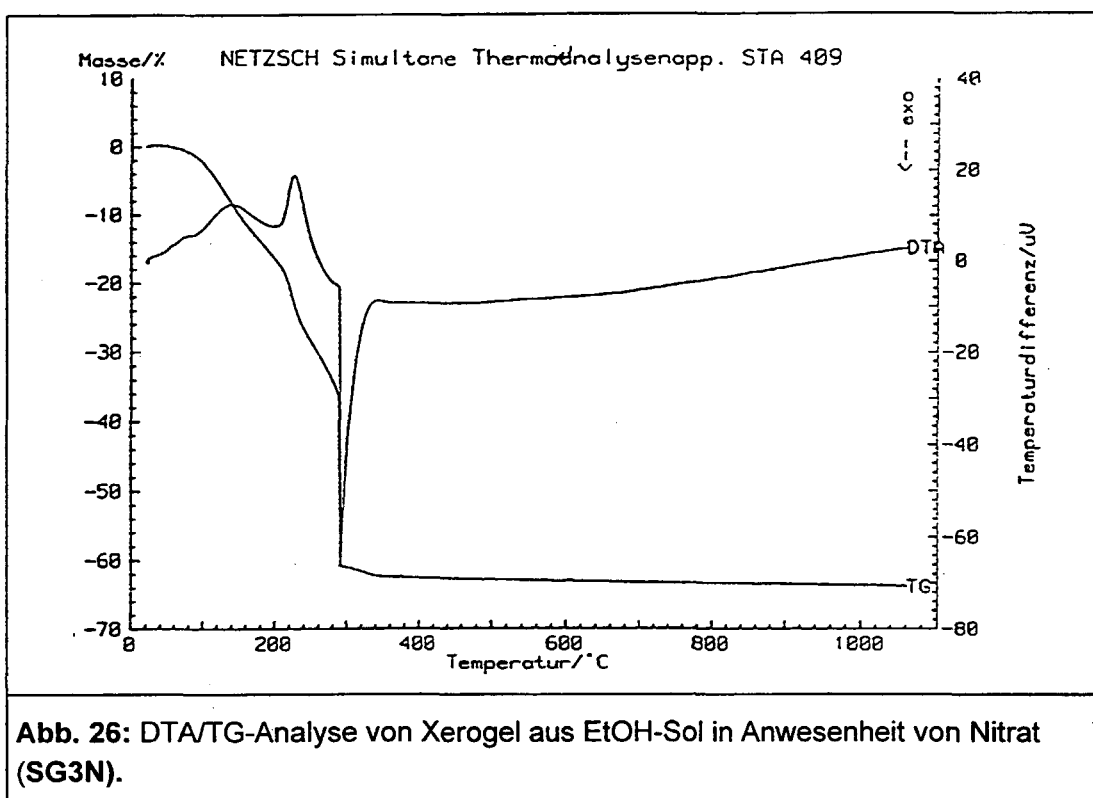
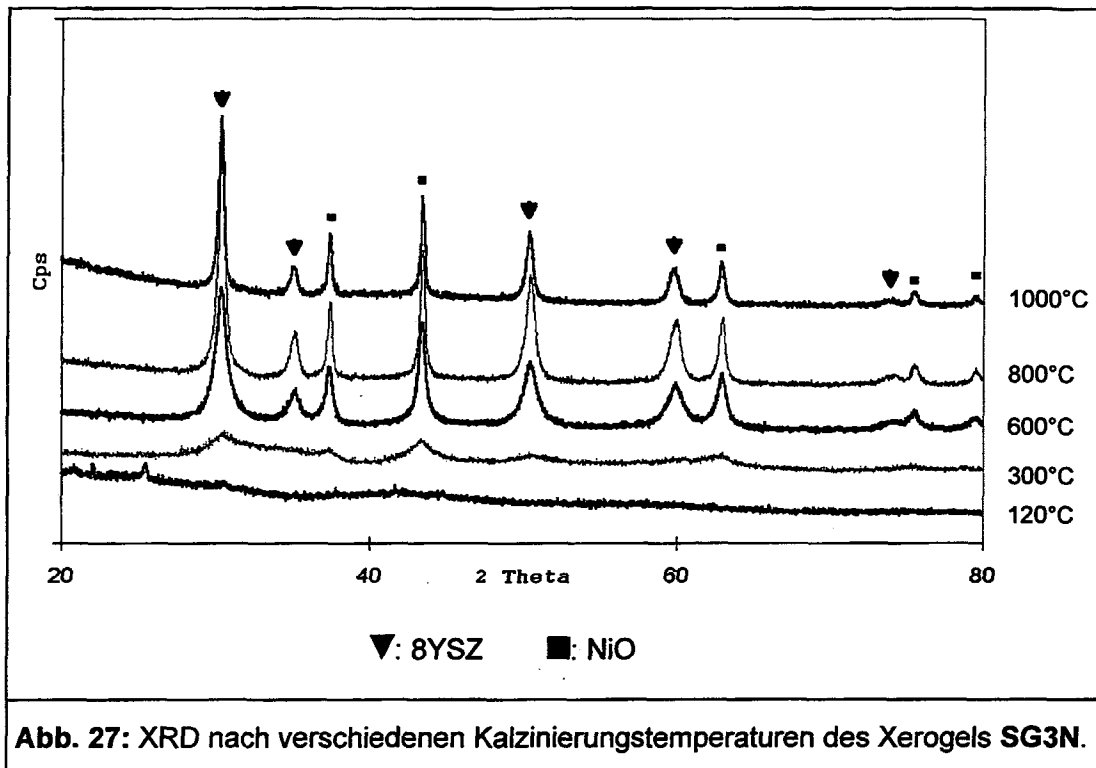


Abb. 26: DTA/TG-Analyse von Xerogel aus EtOH-Sol in Anwesenheit von Nitrat (SG3N).

Die DTA/TG-Analyse (Abb. 26) zeigt ein starkes Signal bei 300°C , das mit einer großen Gewichtsabnahme verbunden ist. Das deutet auf eine heftige exotherme Reaktion, wobei das NO_3^- mit den organischen Verbindungen zu N_2 und CO_2 reagiert. Oberhalb 350°C wird kein Signal, weder als Gewichtsänderung bei der TG-Kurve noch als Reaktion bei der DTA-Kurve, beobachtet. Die gesamte Gewichtsabnahme vom Xerogel bis zu den entstandenen Metalloxiden betrug 60 Gew.-%. Das entspricht dem Gewicht der organischen Additive und der Nitrats, die das Xerogel nach dem Trocknen enthält.

Das bei 120°C getrocknete Pulver ist röntgenamorph. Mit steigender Kalzinierungstemperatur bilden sich die NiO- bzw. 8YSZ- Kristallite. Bei dieser Probe

ist festzustellen, daß sich die Diagramme ab 600°C sehr wenig voneinander unterscheiden (Abb. 27). Da die organischen Verbindungen schon bei 350°C entwichen sind, fängt die Kristallisierung der Oxide schon bei deutlich niedrigeren Temperaturen als bei den anderen Sol-Gel-Pulvern an.



IR-spektroskopische Charakterisierung der Xerogele

Die drei Xerogele wurden auch mittels IR-Spektroskopie charakterisiert. Die genaue Interpretation der Spektren eines Xerogels mit organometallischen Verbindungen von drei Metallen verlangt einen sehr großen Aufwand, der den Rahmen dieser Arbeit überschreitet. Eine qualitative Zuordnung der Absorptionsbanden wird nachfolgend mit Hilfe der Literatur (186C,200) versucht.

Das Absorptionsband bei 3400 cm^{-1} wird den Hydroxyl-Gruppen zugeordnet. Bei etwa 2900 cm^{-1} zeigt ein kleines Signal nur bei Probe SG1w den qualitativen Unterschied zu den zwei anderen Proben. Es kommt aus der -C-H-Schwingung und ist dem Glycerin zuzuordnen. Die Signale bei 1450 bis 1550 cm^{-1} sind wahrscheinlich -C-O-Schwingungen bei Metalloxiden wie Zr-O-Zr-O-C- oder Ni-O-Zr-O-C-. Dieser festgebundene Kohlenstoff wird bei Glyceriden erst bei 750°C unter Bildung von CO_2 und gleichzeitiger Reduktion von NiO zu Ni^0 verflüchtigt (Abb. 22: DTA/TG von SG1w). Bei 1000 und 630 cm^{-1} kommen noch Schwingungen aus der -C=O-Gruppe.

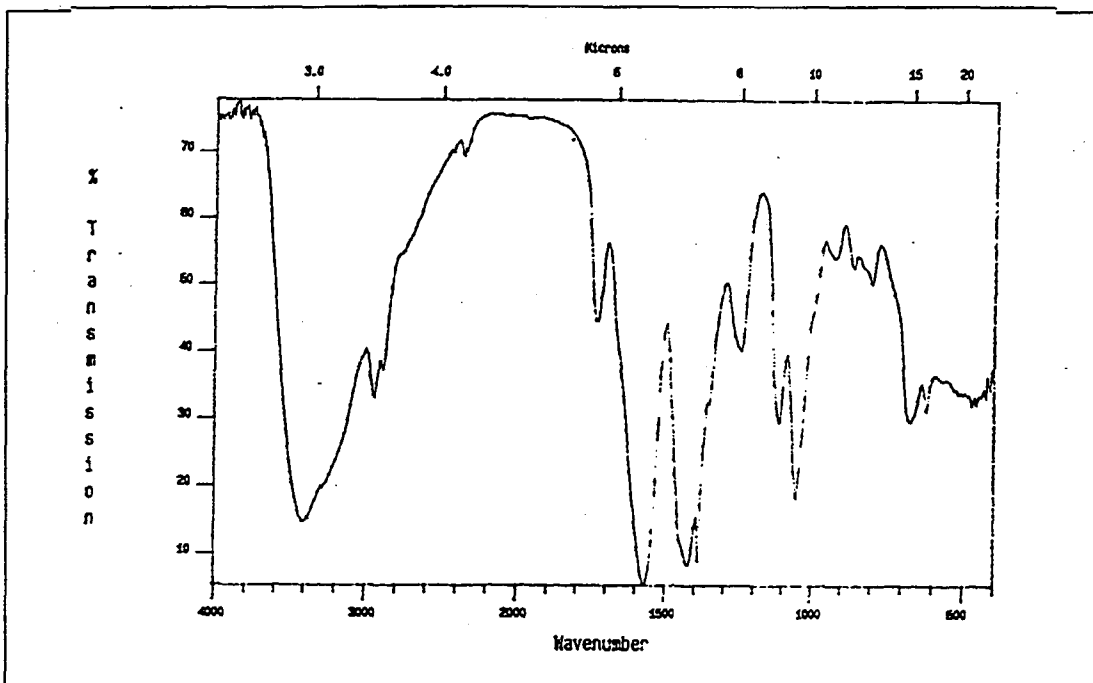


Abb. 28: IR-Spektrum des Xerogels SG1w.

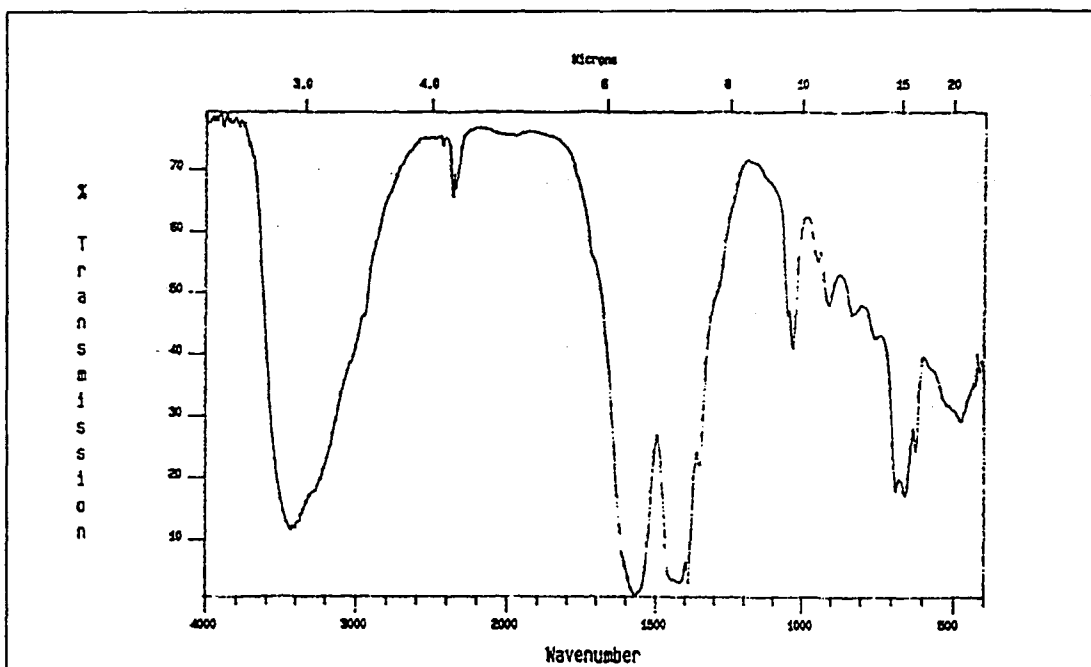


Abb. 29: IR-Spektrum des Xerogels SG2e.

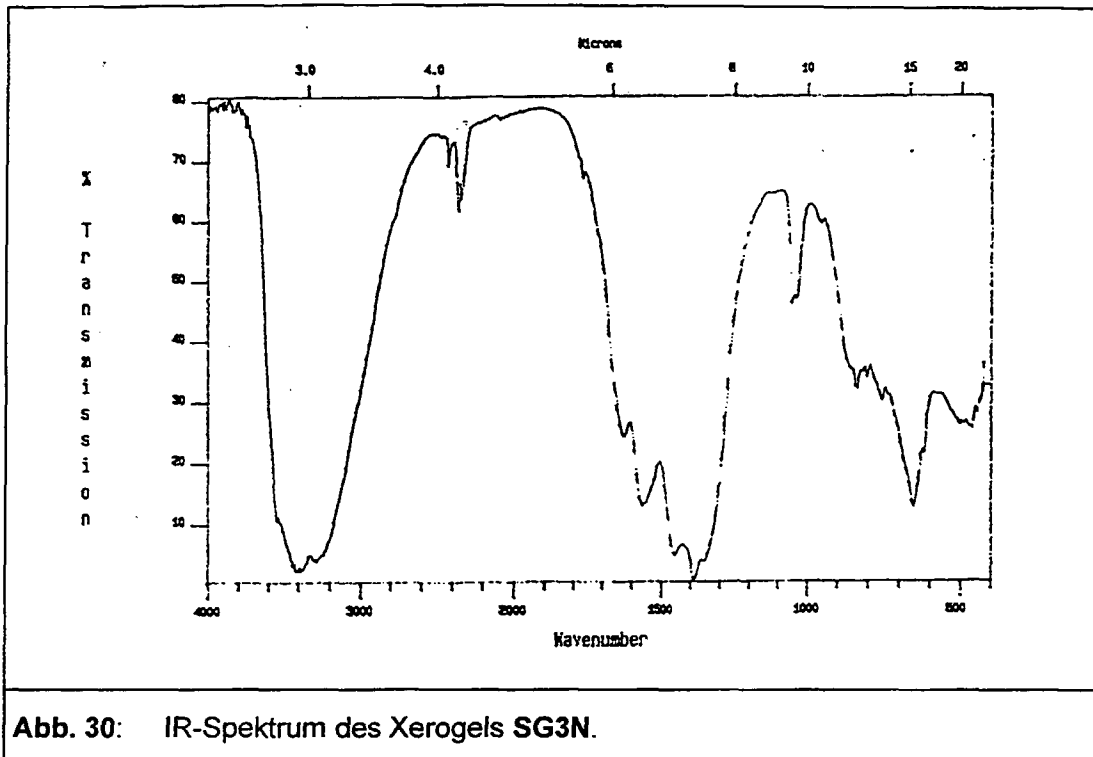


Abb. 30: IR-Spektrum des Xerogels SG3N.

D.2.2 Untersuchung der aus Sol-Gel-Pulver hergestellten Cermets

Die drei NiO/8YSZ-Pulver **SG1w/P**, **SG2e/P** und **SG3N/P** wiesen ohne aufwendiges Mahlen und mechanisches Mischen eine hohe Homogenität der beiden Oxidphasen auf. Sie sollten weiter bezüglich ihrer Eignung für die Herstellung eines porösen Ni/8YSZ -Cermets als Anodenwerkstoff untersucht werden.

Der Ni-Gehalt wurde so ausgewählt, daß er in den Cermets etwa 30 Vol.-% entspricht. Laut Literatur (21A,86,202,203) besitzen Cermets mit einem so niedrigen Gehalt an Ni bei 1000°C eine spezifische Leitfähigkeit von 100 bis 355 S/cm, haben aber keine ausreichende Langzeitstabilität. Deshalb wird in der Praxis bei den Anoden-Cermets ein Ni-Gehalt von über 40 Vol.-% verwendet.

Die drei Sol-Gel-Pulver wurden nach der Kalzinierung (850°C/3 h) in Kugelmøhlen 24 h gemahlen, wie im experimentellen Teil beschrieben. Das Mahlen sollte größere Agglomerate zerkleinern und Hohlräume zerstören, so daß preßfähige Pulver entstehen konnten. Die Tabelle 7 faßt die Korngrößenverteilung der drei Sol-Gel-Pulver nach dem Mahlvorgang zusammen.

Tabelle 7: Korngrößenverteilung der Sol-Gel-Pulver.

Probe	Mahlzeit t (h)	Durchmesser		
		größter (µm)	kleinster (µm)	mittlerer (µm)
SG1w/P	24	6	0,5	2,4
SG2e/P	24	5	0,5	1,1
SG3N/P	24	3	0,5	1,0

Die gemahlten Pulver wurden anschließend uniaxial zu Stangen ($4 \times 0,4 \times 0,2 \text{ cm}^3$) gepreßt. Nach dem Sintern ($1380^\circ\text{C}/3\text{h}$) und der Reduktion ($900^\circ\text{C}/1\text{h}$) hatten die Preßlinge folgende Eigenschaften:

Tabelle 8: Integrale Daten der Sol-Gel-Pulver.

Probe	Schrumpfung (%)	Dichte (g/cm^3)	th. Dichte (g/cm^3)	Porosität (%)	Ni-Gehalt (Vol.-%)
SG1w/C	19,8	4,99	6,80	27	30
SG2e/C	24,8	5,35	6,76	21	28,5
SG3N/C	22,8	5,09	6,73	24	28

Nach dem Einwiegen der Ausgangssubstanzen sollte der Ni-Gehalt der Cermets aus den Sol-Gel-Pulvern 30 Vol.-% sein. Die hergestellten Cermets zeigten aber eine Abweichung bis über 2 %. Der Grund für diese Abweichung ist die Flüchtigkeit der in der Lösung noch vor der Peptisierung entstehenden Ni-organischen Verbindungen. Im Sol bilden sich am Anfang monomere und oligomere Alkoholate, die je nach Alkoholgehalt unterschiedliche Flüchtigkeit aufweisen. In der Literatur gibt es sogar Angaben für manche destillierbare Oligomere-Metallalkoholate (170A). Die Metallalkoholate weisen je nach Alkoholat einen bestimmten Dampfdruck auf, und sie werden mit dem Ethanol verdampft. Bei den schwerflüchtigen Komplexen mit Glycerin (**SG1w**) ist praktisch kaum Ni entwichen. Bei den leichter flüchtigen Komplexen mit EtOH (**SG2e**) war eine deutliche Abweichung von der Ausgangsmenge festzustellen. Bei **SG3N**, wo das Ni^{2+} als $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ($T_{\text{Sdp}}: 137^\circ\text{C}$) eingesetzt wurde, ist die stärkste Abweichung festzustellen. Diese Erklärung wird durch die Tatsache unterstützt, daß das an der Trockenschrankwand abgeschiedene Destillat grün gefärbt war. Die grüne Farbe wurde auf Ni^{2+} -Ionen zurückgeführt, die das hauptsächlich aus EtOH und Wasser bestehende Destillat gefärbt haben.

Messung der spezifischen elektrischen Leitfähigkeit der Cermets

An den reduzierten Preßlingen wurde die elektrische Leitfähigkeit, sowohl nach der Reduktion als auch nach Auslagerung bis zu 1000 h bei 1100°C in Ar/4 Vol.-% H_2 -

Atmosphäre gemessen. Die Ergebnisse der Messungen sind in den Tabellen 9 bis 11 zusammengefaßt.

Tabelle 9: Probe **SG1w/C**: Spezifische Leitfähigkeit in S/cm bei verschiedenen Temperaturen und nach Auslagerung bis 1000 h bei 1100°C in Ar/4 Vol.-% H₂.

	25°C	300°C	600°C	900°C
0 h	615	196	126	100
300 h	330	109	65	54
1000 h	220	58	41	33

Tabelle 10: Probe **SG2e/C** Spezifische Leitfähigkeit in S/cm bei verschiedenen Temperaturen und nach Auslagerung bis 1000 h bei 1100°C in Ar/4 Vol.-% H₂.

	25°C	300°C	600°C	900°C
0 h	1580	430	280	210
300 h	1563	492	330	257
1000 h	980	350	233	180

Tabelle 11: Probe **SG3N/C**: Spezifische Leitfähigkeit in S/cm bei verschiedenen Temperaturen und nach Auslagerung bis 1000 h bei 1100°C in Ar/4 Vol.-% H₂.

	25°C	300°C	600°C	900°C
0 h	270	88	54	33
300 h	65	20	14	12
1000 h	60	16	11	10

Ein Ni-8YSZ-Cermet mit statistischer Ni-Verteilung weist eine elektronische Leitfähigkeit erst bei 30 Vol.-% auf. Deshalb wurde dieser Ni-Gehalt bei diesen Proben gewählt, damit die Effekte der Langzeitauslagerung, wie Ni-Verteilung, Agglomeratgröße, Agglomeratform, auf die Leitfähigkeit einen starken Einfluß ausüben konnten.

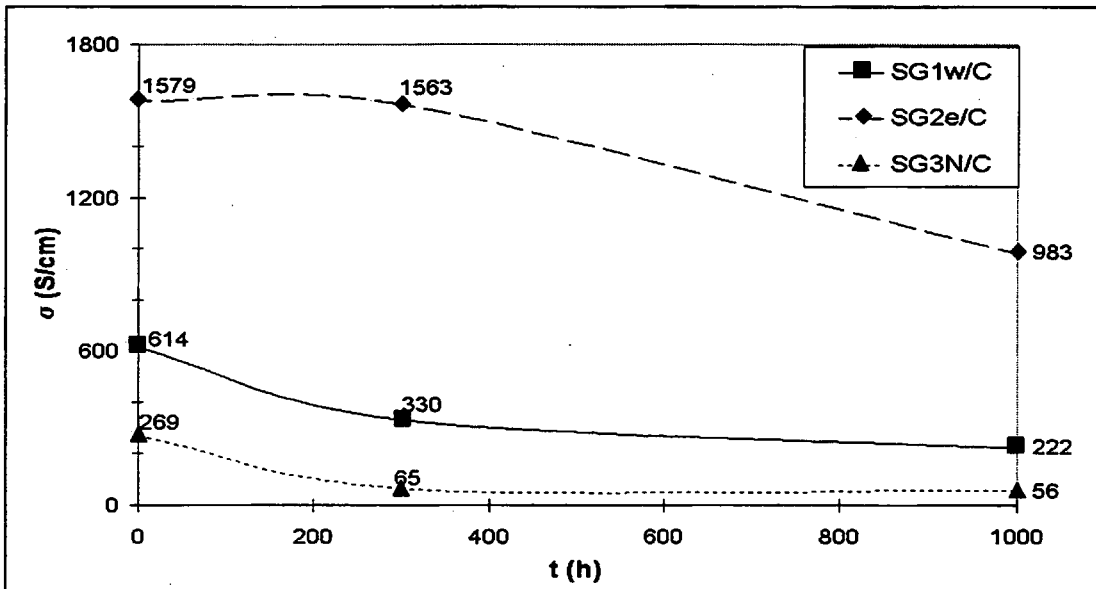


Abb. 31a: σ - t -Diagramme. Vergleich SG1w/C, SG2e/C und SG3N/C. Bis 1000 h Auslagerung bei 1100°C in Ar/4 Vol.-% H₂. σ gemessen bei Raumtemperatur (RT).

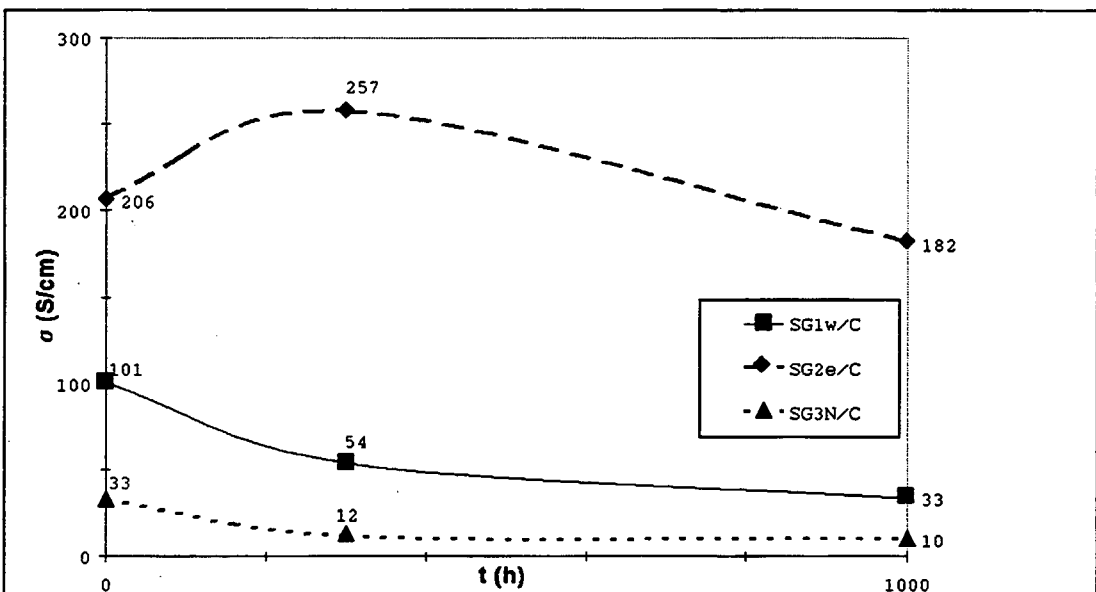


Abb. 31b: σ - t -Diagramme. Vergleich SG1w/C, SG2e/C und SG3N/C. Bis 1000 h Auslagerung bei 1100°C in Ar/4 Vol.-% H₂. σ gemessen bei 900°C.

Bei der Herstellung der drei Pulver SG1w/P, SG2e/P und SG3N/P wurden organometallische Sole erzeugt mit genügend Stabilität, so daß bis zum Trocknen (120°C) kein Niederschlag gebildet wurde. Das heißt, die Homogenität der einzelnen Komponenten war bis zu diesem Zeitpunkt gewährleistet. Bei weiterem Aufheizen bis zur Kalzinierungstemperatur reagierten die drei Pulver unterschiedlich, wie man bei den DTA-TG-Analysen feststellte.

Bei der Probe SG1w war eine Reduktion von NiO zum metallischen Ni erkennbar und konnte mit Hilfe der Röntgendiffraktometrie nachgewiesen werden. Diese

Reduktion wurde durch den Kohlenstoff verursacht, der als Zersetzungsprodukt der Glycerinkomplexe bei 750°C (Abb. 22) entsteht. Dieser Effekt führte schon bei der Kalzinierung des Pulvers zu einer stärkeren Agglomeration als bei **SG2e**, wo nur NiO vorhanden war.

Eine Entfernung (Verbrennung) aller organischen Anteile bei relativ niedriger Temperatur wurde bei der Probe **SG3N** beobachtet. Dadurch begann auch eine vorzeitige Kristallkeimbildung und damit das Kristallwachstum von NiO und 8YSZ. Das führte zu einer vorzeitigen Separation der beiden Oxidphasen bei der Kalzinierung, wie man auch aus der röntgenographischen Untersuchung der Zwischenprodukte erkennen konnte.

Die aus die beiden Proben **SG1w/P** und **SG3N/P** hergestellten Preßlinge weisen nach der Reduktion eine gröbere Verteilung von Ni als der aus **SG2e/P** auf.

Nach der Reduktion bei **SG1w/C** sind bei der Probe kugelförmige Ni-Agglomerate zu erkennen, die bis zu 3 µm Durchmesser reichen (Abb. 32), sie werden auf eine Zwischenreduktion von NiO zu Ni zurückgeführt.

Die Ni-Verteilung im Cermet aus **SG2e/P**-Pulver ist deutlich feiner, und die Ni Partikeln weisen verschiedene Formen auf, die meistens die Größe von 1 µm nicht überschreiten (Abb. 33).

Die schnelle Verbrennung der stabilisierenden Organoverbindungen bei **SG3N** hatte ein Wachstum von verzweigten Kristalliten zur Folge, die nach der Reduktion des Preßlings eine Länge von wenigen µm erreichten. (Abb. 34).

Nach der Auslagerung der Cermets (1100°C/1000 h) fand eine gewisse Agglomeration statt. Die Form der Ni-Phase ist bei allen drei Proben gleich geblieben, aber die Ni-Teilchen sind größer geworden, als ob man die gleichen Schliffe mit einer stärkeren Vergrößerung aufgenommen hätte. Die runden Agglomerate bei **SG1w/C/1000h** reichen bis zu einem Durchmesser von 5 µm, die zweigartigen Strukturen von **SG3N/C/1000h** wuchsen auf etwa das Dreifache, und bei **SG2e/C/1000h** reicht die Größe der Ni-Partikel bis zu 3 µm.

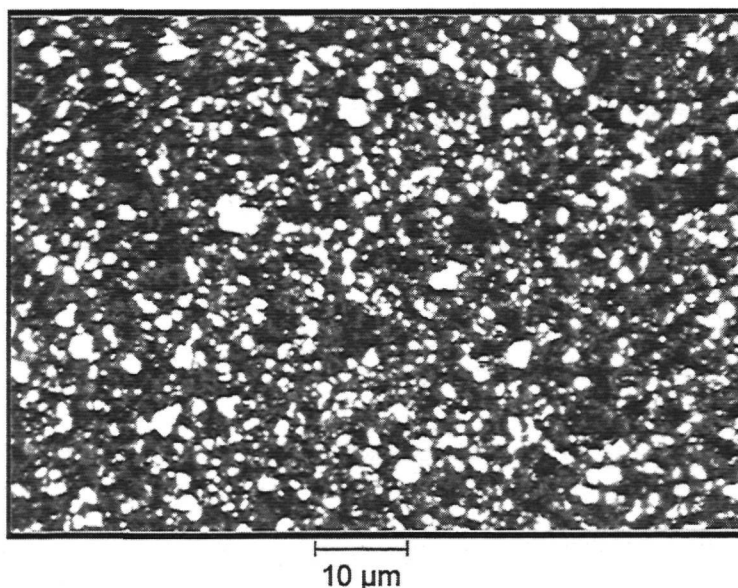
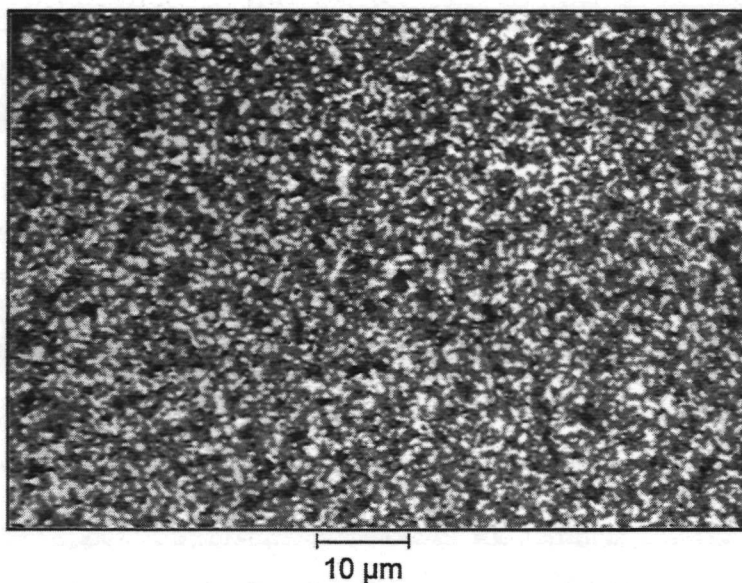


Abb. 32

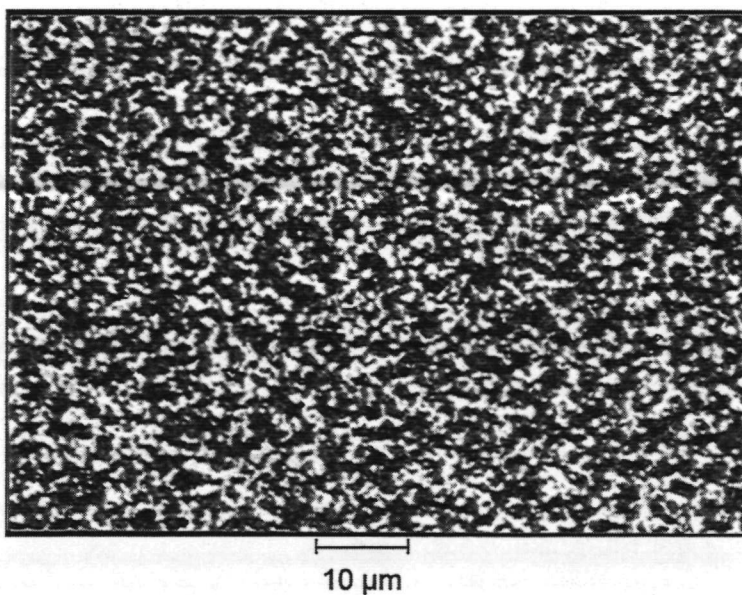
Querschliff von **SG1w/C**-
Cermet:
Sintern: 1380°C/3h
Reduktion: 900°C in Ar/4
Vol.-% H₂.

$\rho = 4,99 \text{ g/cm}^3$
Ni: 30 Vol.-%

**Abb. 33**

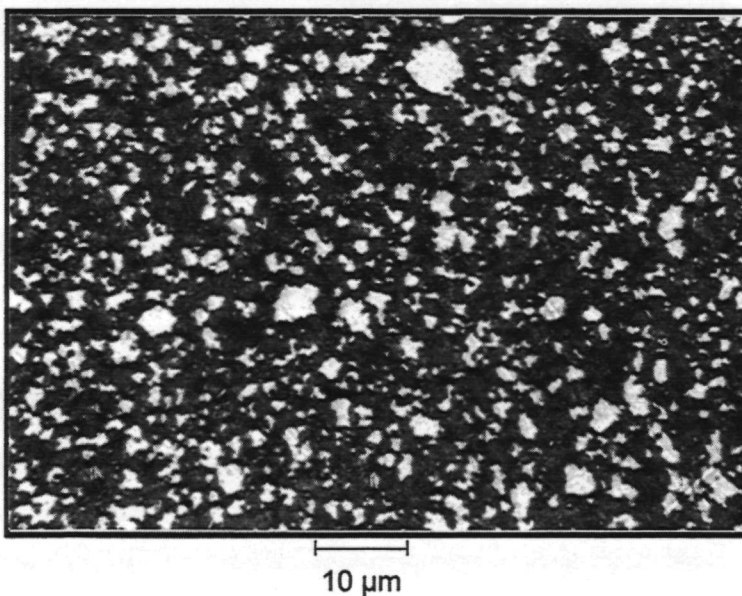
Querschliff von **SG2e/C-**
Cermet:
Sintern: 1380°C/3h
Reduktion: 900°C in Ar/4
Vol.-% H₂.

$\rho = 5,35 \text{ g/cm}^3$
Ni: 28,5 Vol.-%

**Abb. 34**

Querschliff von **SG3N/C-**
Cermet:
Sintern: 1380°C/3h
Reduktion: 900°C in Ar/4
Vol.-% H₂.

$\rho = 5,09 \text{ g/cm}^3$
Ni: 28 Vol.-%

**Abb. 35**

Querschliff von
SG1w/C/1000h-Preßling:
nach Auslagerung von
1100°C/1000 h
in Ar/4 Vol.-% H₂.

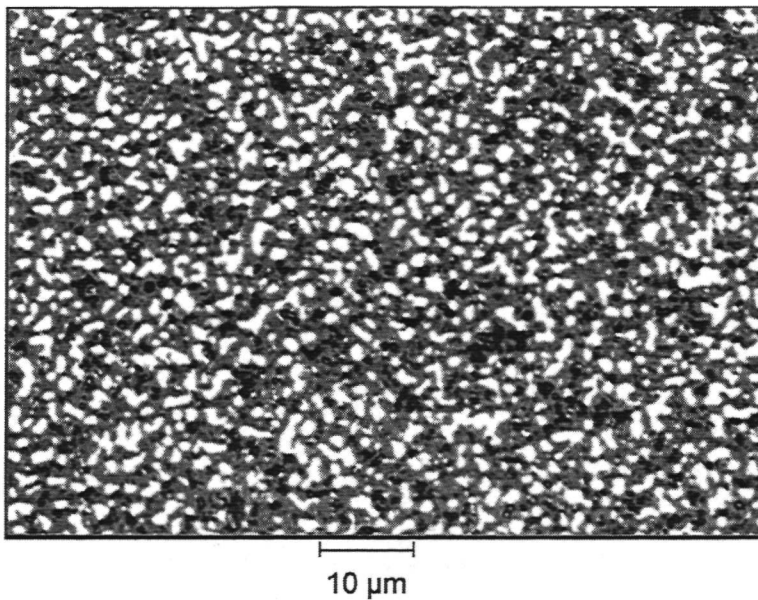


Abb. 36

Querschliff von
SG2e/C/1000h-Preßling:

nach Auslagerung von
1100°C/1000 h
in Ar/4 Vol.-% H₂.

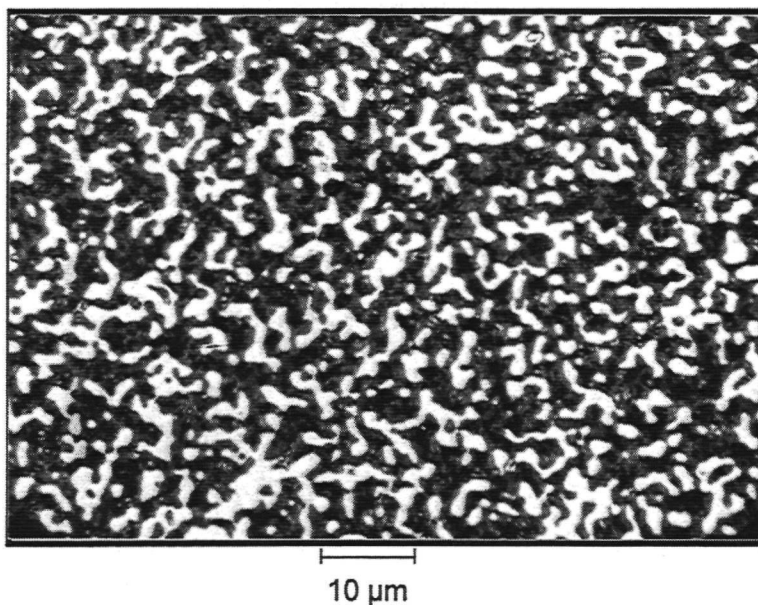


Abb. 37

Querschliff von
SG3N/C/1000h-Preßling:

nach Auslagerung von
1100°C/1000 h
in Ar/4 Vol.-% H₂.

In der Tabelle 12 werden noch einmal die Ergebnisse der Leitfähigkeitsmessungen vor und nach der Auslagerung sowohl bei Raumtemperatur (RT) als auch bei 900°C dargestellt. Außerdem werden auch die wichtigsten integralen Größen zusammengestellt, die für die Leitfähigkeit eine Rolle spielen.

Diese Größen sind:

- Die Porosität (P) in Vol.-%, bezogen auf das Gesamtvolumen des Cermets.
- Der Ni-Gehalt in Vol.-%, bezogen auf den Feststoffanteil im Cermet.

Bei dem Vergleich der Proben **SG1w/C**, **SG2e/C** und **SG3N/C** konnte ein Zusammenhang zwischen Leitfähigkeit und Ni-Verteilung in den Cermets festgestellt werden. Die Probe **SG2e/C** ($\sigma = 1580 \text{ S/cm}$) mit der homogensten Verteilung weist eine fast dreimal so hohe Leitfähigkeit auf wie die Probe **SG1w/C** ($\sigma = 615 \text{ S/cm}$), ob schon **SG1w/C** einen höheren Ni-Gehalt in der Feststoffphase besitzt.

Tabelle 12: Vergleich der Leitfähigkeit ($\sigma_{(RT)}$).

Größe	Einheit	SG1w/C	SG2e/C	SG3N/C
$\sigma_{(RT)}$	S/cm	615	1580	270
$\sigma_{(1000\text{ h}) (RT)}$	S/cm	220	980	60
$\sigma_{(900^\circ\text{C})}$	S/cm	100	210	33
$\sigma_{(1000\text{ h})(900^\circ\text{C})}$	S/cm	33	180	10
P	Vol.-%	27	21	24
Ni-Gehalt:	Vol.-%	30	28,5	27,7

In der Tabelle 13 wird die Langzeitstabilität der Cermets aus Sol-Gel-Pulvern miteinander verglichen, indem der Anteil der spezifischen Leitfähigkeit nach der Auslagerung durch die spezifische Leitfähigkeit der Proben vor der Auslagerung dividiert wurde. In der Tabelle wird der Anteil der Restleitfähigkeit in Prozent angegeben.

Tabelle 13: Vergleich der Proben bezüglich deren Langzeitstabilität.

	vor der Auslagerung.	nach der Auslagerung.	Restleitfähigkeit
SG1w/C	615 (S/cm)	220 (S/cm)	36 %
SG2e/C	1580 (S/cm)	980 (S/cm)	62 %
SG3N/C	270 (S/cm)	60 (S/cm)	20 %
SG1w/C_(900°C)	100 (S/cm)	33 (S/cm)	33 %
SG2e/C_(900°C)	210 (S/cm)	180 (S/cm)	88 %
SG3N/C_(900°C)	33 (S/cm)	10 (S/cm)	30 %

Die Probe **SG2e/C** hat also auch die beste Langzeitstabilität. Sie hat nach der Auslagerung (1100°C/1000 h) noch 62 % der Leitfähigkeit behalten, und beim Vergleich bei 900°C hat sie sogar 88 % der Anfangsleitfähigkeit beibehalten. Weitere Vergleiche der Proben miteinander und mit den Cermets, die durch chemische Vernickelung, und denen, die aus dotierten 8YSZ-Pulvern hergestellt wurden, werden bei der Diskussion im Kapitel D.4.1 zusammengefaßt.

Mittels Sol-Gel-Verfahren wurden drei Pulver hergestellt, die wegen der unterschiedlichen Zusammensetzungen der Sole auch unterschiedliches Verhalten bei der Kalzinierung aufwiesen. Die Folge war, daß die aus diesen drei Pulvern hergestellten Preßlinge auch unterschiedliche Ni-Verteilung in der 8YSZ-Matrix aufwiesen. Die Probe **SG2e/C** besaß die homogenste Ni-Verteilung in der Feststoffphase. Die gleiche Probe zeigte auch die höchste spezifische Leitfähigkeit und hat nach der Auslagerung den maximalen Anteil der spezifischen Anfangsleitfähigkeit beibehalten. Die Homogenität, also die feinste Verteilung von Nickel in der 8YSZ-Matrix muß eine entscheidende Rolle sowohl bei der Leitfähigkeit als auch bei der Langzeitstabilität spielen. Durch das Sol-Gel-Verfahren ist es möglich, ausgehend von einer Lösung, die alle metallischen Komponenten (Zr, Y und Ni) in den gewünschten Verhältnissen enthält, Pulver herzustellen, die eine optimale Verteilung der drei Komponenten bzw. der zwei Phasen (keramische und metallische) aufweisen. Weitere Versuche sollten die Kalzinierungsbedingungen (Temperatur, Temperatursteigerungsrate, Zeit) so optimieren, daß bei der Kalzinierung nach Möglichkeit eine kleine Separation der beiden Phasen, der keramischen und der metallischen stattfindet. Durch die Kalzinierungsbedingungen kann auch die Korngrößenverteilung des Sol-Gel-Pulvers eingestellt werden. Das mit dieser Methode entstehende Pulver weist unabhängig von der Korngröße eine bessere Homogenität auf als die konventionelle NiO/8YSZ-Pulvermischung und damit eine höhere elektronische Leitfähigkeit bei vergleichbarem Ni-Gehalt.

D.2.3 Elektrochemische Messungen von Anoden aus Sol-Gel-Pulver

Zur elektrochemischen Charakterisierung von Anoden wurde Sol-Gel-Pulver aus ethanolischer Lösung mit $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ hergestellt, wie im experimentellen Teil bei der Herstellung von **SG3N/P** beschrieben. Aus diesem Pulver wurden Pasten bereitet und mittels Siebdruckverfahren auf 8YSZ-Substraten ($\varnothing$ 19 mm) aufgetragen. Diese Proben wurden allerdings nur einseitig mit der Sol-Gel-Anode beschichtet. Die Anode wurde bei 1400°C für 4 h an Luft gesintert. Auf die andere Seite wurde eine Kathode aus $\text{La}_{0,25}\text{Sr}_{0,30}\text{MnO}_3$ aufgebracht. Die Kathode wurde bei 1200°C für 0,5 h an Luft gesintert. Anschließend wiesen die Elektroden eine Schichtdicke von 25 µm und einen Durchmesser von 17 mm auf. Der Ni-Gehalt der Anode betrug 40 Vol.-%.

Das Ergebnis aus den elektrochemischen Messungen wurde kurz vor der Fertigstellung dieses Manuskriptes bekannt. Die Zelle wurde unter realen Bedingungen, d.h. mit Luft auf der Kathodenseite und einem $\text{Ar}/\text{H}_2/\text{H}_2\text{O}$ -Gemisch auf der Anodenseite getestet. Die Proben zeigten folgende Charakteristik:

T (C°)	I (mA)	U_{Pol} (mV)
950	300	60

T: die Temperatur bei der Messung;

I: der durch die Probe fließende Strom;

U_{Pol} : die Polarisationsüberspannung an der Anode

Das ist im Vergleich zu Literaturwerten ein sehr gutes Ergebnis. Die aus konventionellen Pulvermischungen hergestellten Anodenschichten aus NiO/8YSZ wiesen bereits bei einer Stromstärke von 100 mA eine höhere Polarisationsüberspannung auf, als die im vorliegenden Fall gemessenen Daten.

Hier soll noch erwähnt werden, daß das hierfür verwendete Sol-Gel-Pulver bei den Leitfähigkeitsuntersuchungen an Preßlingen wie im Kapitel D.2.2 beschrieben, die niedrigste Leitfähigkeit und geringere Langzeitstabilität hatte als die anderen zwei Pulver, die auf unterschiedlichen Herstellungswegen nach der Sol-Gel-Methode hergestellt wurden. Damit ist zu erwarten, daß die Anoden aus Sol-Gel-Pulver noch wesentlich besseren elektrochemischen Charakter zeigen können. Das Sol-Gel-Pulver zeigt bei der Pastenherstellung und beim Sintern ein anderes Verhalten als die bis jetzt verwendeten NiO/8YSZ-Pulvermischungen. Die Herstellungsparameter der Anodenschichten, sowohl die Kalzinierungsbedingungen als auch die Aufbereitung der Siebdruckpaste und die Sinterbedingungen, müssen deshalb künftig auf das Sol-Gel-Pulver angepaßt werden.

D.3 Untersuchung von dotiertem 8YSZ als keramische Komponenten für die SOFC-Anode

D.3.1 Herstellung von sprühgetrocknetem 8YSZ-Pulver - dotiert und undotiert

Nach der Feststellung, daß die Dotierung von 8YSZ mit den Oxiden von Mn, Cr und Ti zu leichter Beeinflussung der Grenzflächeneigenschaften mit Ni führt, wurden diese Dotierungen für das Anoden-Cermet verwendet und die elektrochemische Aktivität dieser Cermets untersucht.

Zu diesem Zweck wurden vier verschiedene 8YSZ-Pulver mittels Sprühtrocknung, wie im Kapitel C.4 beschrieben, hergestellt:

d1O	8YSZ ohne Dotierung
d2M	mit 5 Mol-% $\text{MnO}_{1,5}$
d3C	mit 5 Mol-% $\text{CrO}_{1,5}$
d4T	mit 5 Mol-% TiO_2

Die vier Pulver hatten nach der Sprühtrocknung unterschiedliche Farben: **d1O** weiß, **d2M** hellbraun, **d3C** gelb und **d4T** hellgelb. Die DTA/TG -Kurven zeigten keine Unterschiede untereinander. Die Zersetzungsreaktion der Nitrats begann bei 200°C, und ab 500°C blieb das Gewicht konstant.

Die Kalzinierung erfolgte bei 900°C/ 3 h. Die Röntgendiagramme der kalziierten Pulver zeigen bei allen vier Proben ein einphasiges Pulver mit der kubischen Struktur von 8YSZ. Es ergaben sich kleine Abweichungen bei den Gitterkonstanten im Vergleich zu den Literaturangaben (204) für 8YSZ (Tabelle 14):

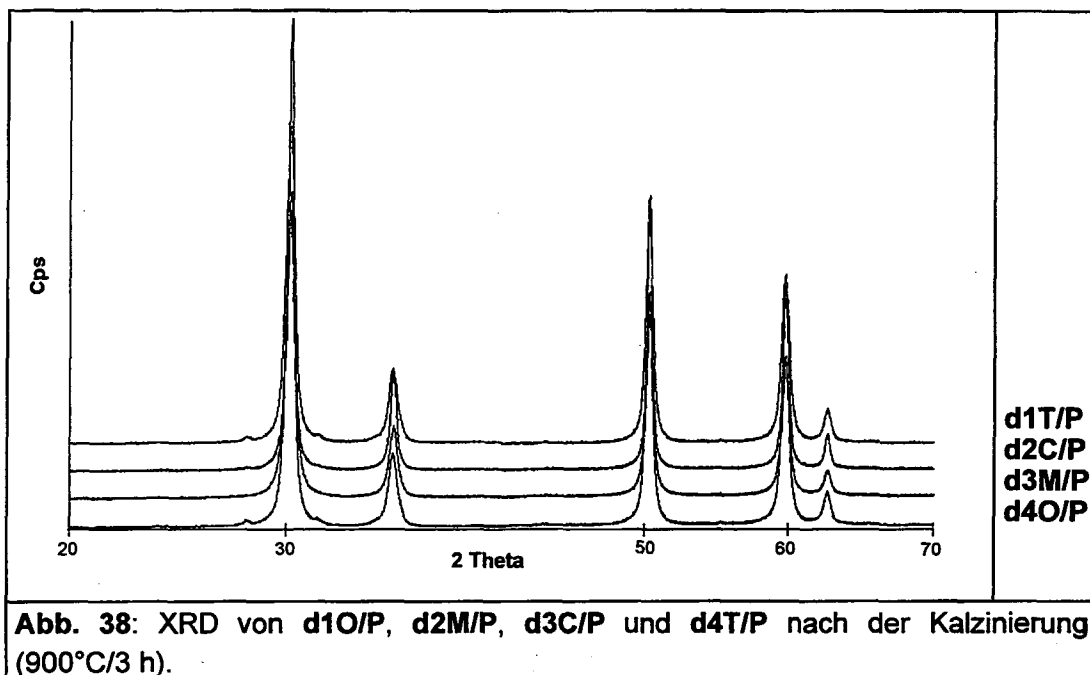


Abb. 38: XRD von d1O/P, d2M/P, d3C/P und d4T/P nach der Kalzinierung (900°C/3 h).

Tabelle 14: Gitterkonstanten (a) von 8YSZ-Pulvern, dotiert und undotiert, nach der Kalzinierung für 3 h bei 900°C.

Probe	a (nm)	relative Fehler (nm)
d1O/P	0,5136	0,0001
d2M/P	0,5127	0,0001
d3C/P	0,5128	0,0001
d4T/P	0,5130	0,0001
8YSZ (204)	0,5139	

Die Änderung der Gitterparameter entsteht durch die Substitution der Zr^{4+} -Ionen ($r_{Zr^{4+}} = 0,084$ nm) (205) oder Y^{3+} ($r_{Y^{3+}} = 0,102$ nm) (205) Ionen durch Dotierungionen, da diese kleinere Ionenradien aufweisen: Cr^{3+} : 0,08 nm (205)*, Ti^{4+} : 0,074 nm (205) und Mn^{4+} : 0,07 nm (205)* oder Mn^{3+} : 0,08 nm (205)*. Nach der Zersetzung von Mangannitrat entsteht normalerweise MnO_2 , das bis 550°C stabil ist. Ab 550°C findet unter O_2 -Abgabe teilweise Reduktion zu Mn_2O_3 statt. Nach der Kalzinierung bei 900°C

* Die Ionenradien wurden durch Vergleichsinterpolation ermittelt.

sind also sowohl Mn^{4+} als auch Mn^{3+} -Ionen wahrscheinlich, wobei in reiner Form, also nicht in Verbindung mit 8YSZ, Mn^{3+} die stabilere Oxidationsstufe ist.

Die Teilchengrößenverteilung der Pulver nach 120 h Mahlen in der Kugelmühle ist in der folgenden Tabelle dargestellt:

Tabelle 15: Korngrößenverteilung der kalzinierten 8YSZ-Pulver nach 120 h Mahlen.

Probe	Durchmesser		
	größter (μm)	kleinster (μm)	mittlerer (μm)
d1O/P	3	0,6	1,3
d2M/P	2	0,4	0,73
d3C/P	3	0,3	0,57
d4T/P	3	0,5	1,2

D.3.2 Herstellung von Anodenschichten auf 8YSZ-Substraten

Die vier kalzinierten Pulver wurden mit NiO-Pulver vermischt, so daß nach der Reduktion ein Anoden-Cermet mit 45 Vol.-% Ni-Gehalt entstehen sollte. Diese verhältnismäßig hohe Ni-Konzentration war notwendig, damit die aus dem Pulver entstehenden Anodenschichten eine für die elektrochemische Messung genügend hohe Leitfähigkeit aufwiesen.

Die Ni-haltigen Pulver wurden zur Pasten verarbeitet und mittels Siebdruck auf runden 8YSZ-Substraten ($\varnothing$ 19 mm) aufgebracht. Die Proben wurden bei 1380°C für 3 h gesintert und bei 900°C in Ar/4 Vol.-% H_2 reduziert. Die aufgebrachten Schichten hatten anschließend einen Durchmesser von 12 mm und eine Dicke von etwa 20 μm . Die Proben wurden bei 900°C in Ar/4 Vol.-% H_2 -Atmosphäre für 0, 150, 500 und 1000 h ausgelagert. Anschließend wurden in einem Ar/ H_2O -Gemisch bei 900°C und angelegten Stromstärken (I) von 50 und 100 mA die Überspannung (U) gemessen. Die Polarisationsüberspannung (U_{Pol}) wurde nach der Gleichung 5 berechnet, wobei R_{Ohm} der ohmische Widerstand des Systems ist. Die Ergebnisse sind in der Tabelle 16 zusammengefaßt.

$$U_{\text{Pol}} = U - R_{\text{Ohm}} \cdot I$$

Gl. 5

Vor der Auslagerung (0 h) gab die undotierte Probe (**d1O/S**) den maximalen Wert der Polarisationsüberspannung (164mV bei 100 mA). Mit nahezu gleichen Werten folgen die Mn- (**d2M/S(Mn)**) und die Ti-dotierten (**d4T/S(Ti)**) Proben mit 100 bzw. 104 mV bei 100mA. Den besten Wert wies am Anfang die Cr-dotierte Probe mit 54 mV bei 100 mA auf.

Diese Unterschiede werden nach 150 h Auslagerung bei 900°C fast ausgeglichen. Alle Proben, außer diejenige mit Mn-Dotierung, zeigen eine Erniedrigung der Polarisationsüberspannung.

Tabelle 16: Polarisationsüberspannungen der NiO/8YSZ-Anodenschichten, dotiert und undotiert, gemessen bei 900°C und Stromstärken von 50 und 100 mA.

Probe:	d3O/S (ohne)	d2M/S (Mn)	d3C/S (Cr)	d3T/S (Ti)
Auslagerungszeit	I = 50 mA			
t (h)	U_{Pol} (mV)	U_{Pol} (mV)	U_{Pol} (mV)	U_{Pol} (mV)
0	68	49,5	26	47
150	10,5	72	21,5	11
500	39,5		91,5	87,5
1000	27,5		70,5	163,5
	I = 100 mA			
t (h)	U_{Pol} (mV)	U_{Pol} (mV)	U_{Pol} (mV)	U_{Pol} (mV)
0	164	100	54	104
150	26	138	46	26
500	65		175	194
1000	72		138	428

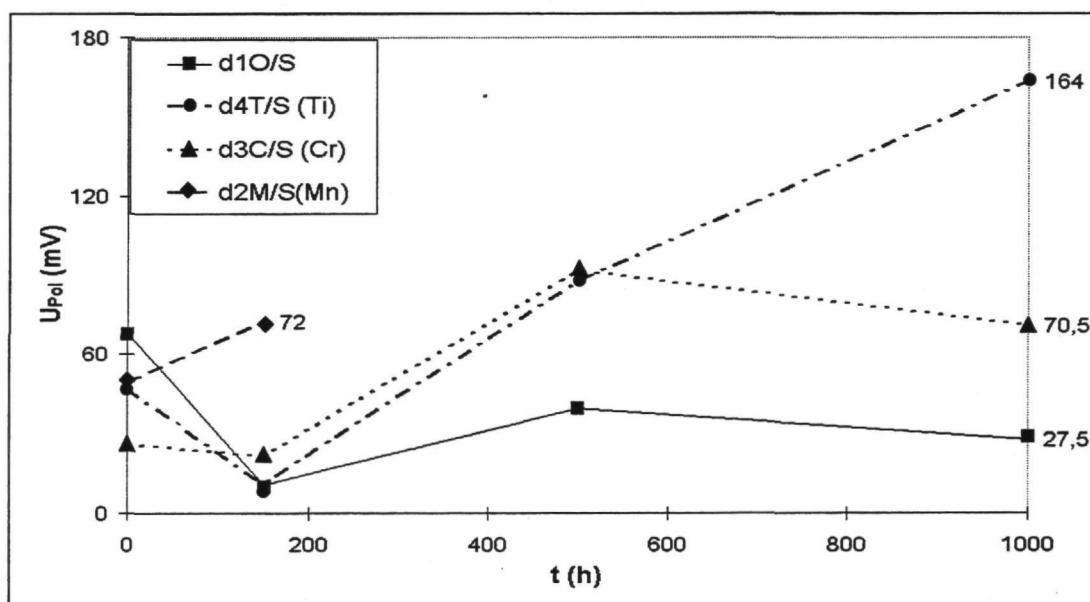


Abb. 39: U_{Pol} -t-Diagramme. I = 50 mA.

Vergleich: d1O/S (ohne Dot.), d2M/S (Mn), d3C/S (Cr), d4T/S (Ti).

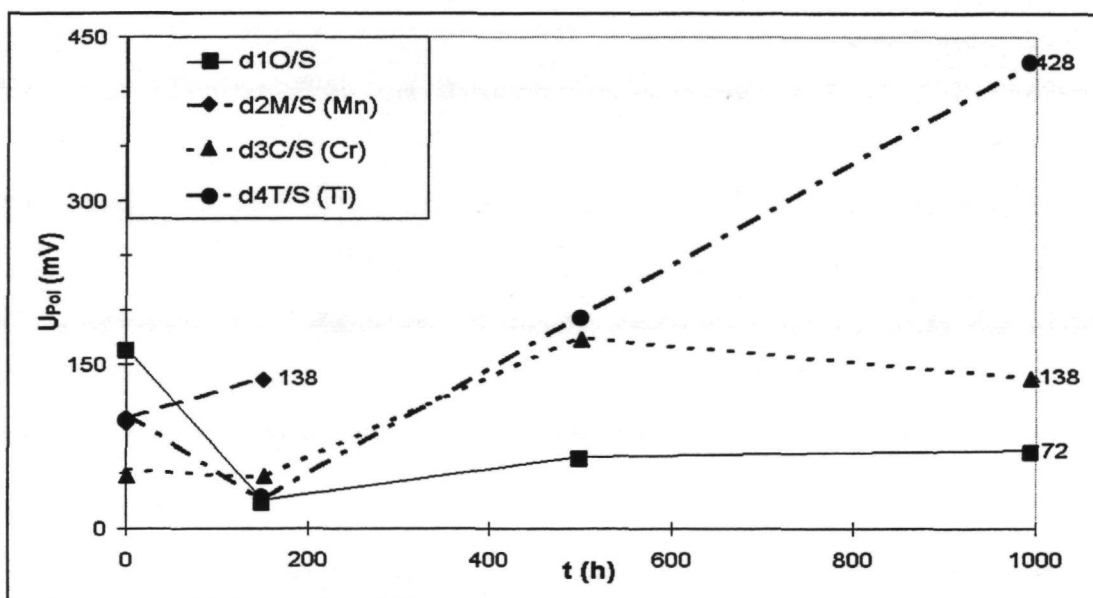


Abb. 40: U_{Pol} - t -Diagramme. $I = 100$ mA.

Vergleich: d1O/S (ohne Dot.), d2M/S(Mn), d3C/S(Cr), d4T/S(Ti).

Nach weiteren 350 h gehen die Polarisations-Zeit-Kurven wieder auseinander. Die undotierte Probe weist eindeutig niedrigere Überspannungen als die dotierten Proben auf. Den schlechtesten Wert lieferte die Mn-dotierte Probe. Sie war schon nach 500 h nicht mehr meßbar. Etwas besser war die Ti-dotierte Probe. Obwohl die Cr-dotierte Probe auch höhere Überspannungen als die undotierten Proben aufwies, zeigte sie jenseits von 500 h Auslagerung eine deutliche Verbesserung und näherte sich mit der Zeit dem Wert der undotierten Probe an. Es war leider aus technischen Gründen nicht möglich, die genaue Dichte und die Porosität der siebgedruckten Anoden zu messen, und so bleibt nur die qualitative Betrachtung aus den Schliffaufnahmen (Abb. 41 - 44) zur Erklärung dieser Befunde.

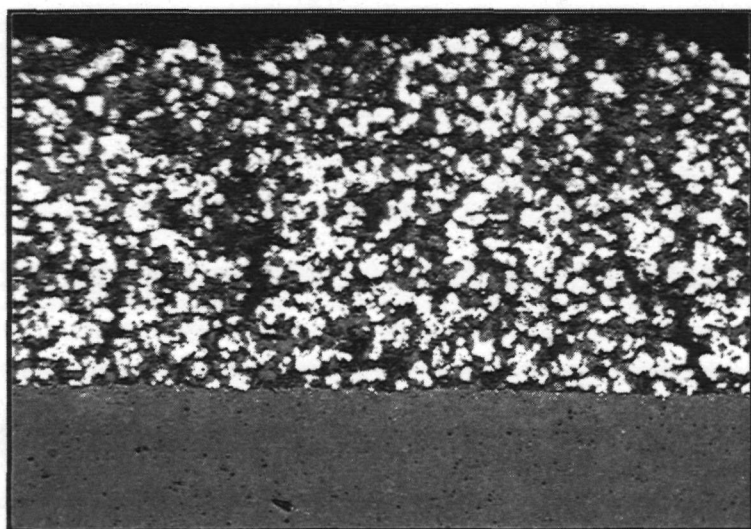


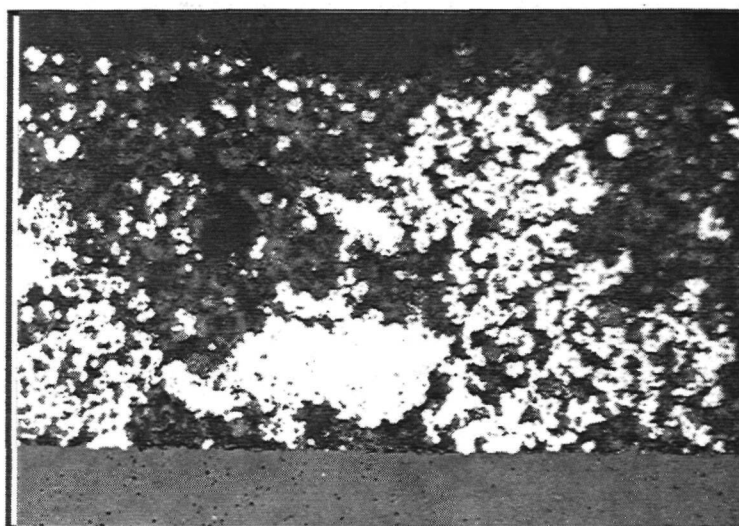
Abb. 41a

Querschliffaufnahme
(schräg eingebettet)

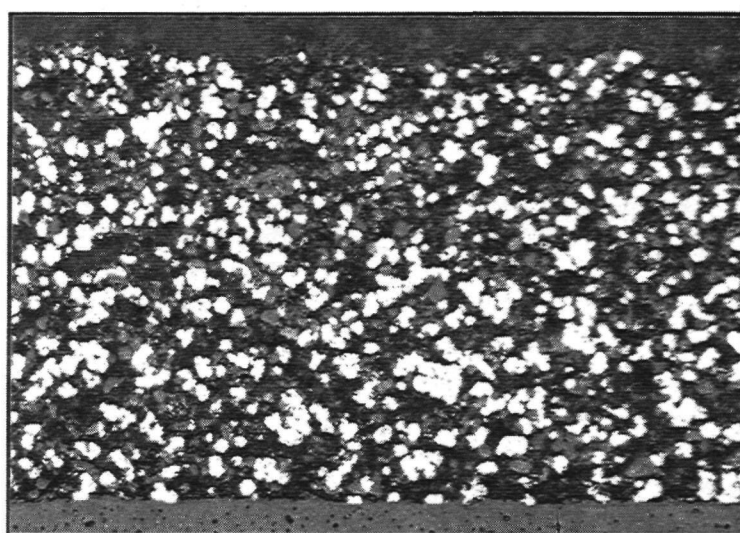
d1O/S (ohne Dot.)
Anodenschicht auf 8YSZ-
Substrat

Sintern: 1380°C/3 h,
Reduktion: 900°C/1 h.

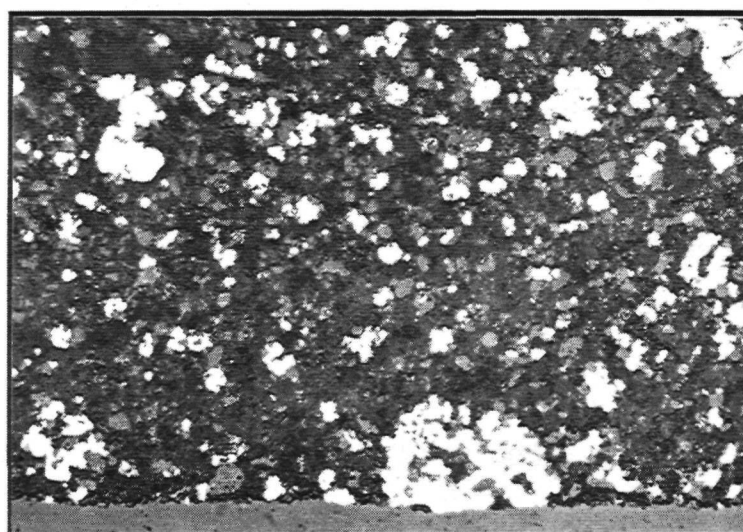
20 µm

**Abb. 41b**

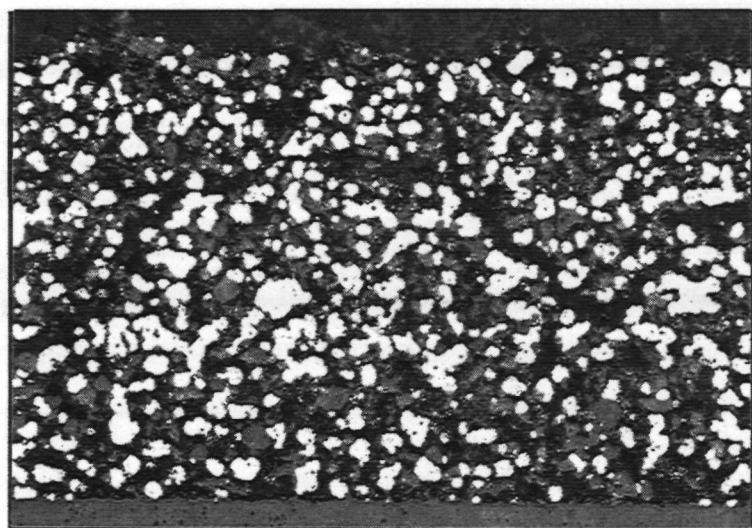
d1O/S/1000 h (ohne Dot.)
Anodenschicht auf 8YSZ-Substrat
Sintern: 1380°C/3 h,
Reduktion: 900°C/1 h,
nach
Auslagerung: 900°C / 1000 h,
in Ar/4Vol.-% H₂.

**Abb. 42a**

Querschliffaufnahme
(schräg eingebettet)
d2M/S (Mn- Dot.)
Anodenschicht auf 8YSZ-Substrat
Sintern: 1380°C/3 h,
Reduktion: 900°C/1 h.

**Abb. 42b**

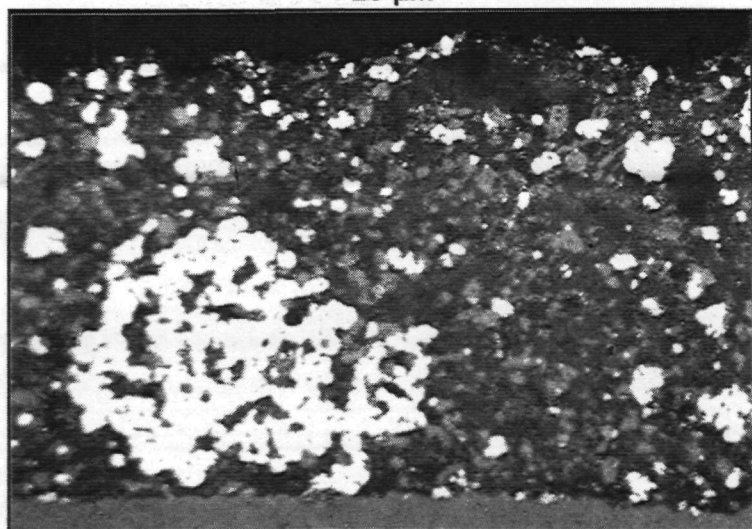
d2M/S/1000 h (Mn-Dot.)
Anodenschicht auf 8YSZ-Substrat
Sintern: 1380°C/3 h,
Reduktion: 900°C/1 h,
nach
Auslagerung: 900°C / 1000 h,
in Ar/4Vol.-% H₂.

**Abb. 43a**

Querschliffaufnahme
(schräg eingebettet)

a) d3C/S (Cr-Dot.)
Anodenschicht auf 8YSZ-
Substrat

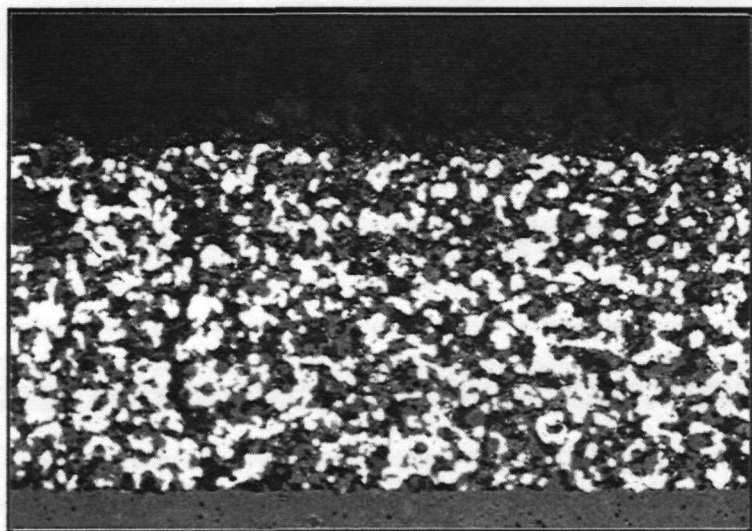
Sintern: 1380°C/3 h,
Reduktion: 900°C/1 h.

**Abb. 43b**

d3C/S/1000 h (Cr-Dot.)

Anodenschicht auf 8YSZ-
Substrat

Sintern: 1380°C/3 h,
Reduktion: 900°C/1 h,
nach
Auslagerung: 900°C /
1000 h,
in Ar/4Vol.-% H₂.

**Abb. 44a**

Querschliffaufnahme
(schräg eingebettet)

d4T/S (Ti-Dot.)
Anodenschicht auf 8YSZ-
Substrat

Sintern: 1380°C/3 h,
Reduktion: 900°C/1 h.

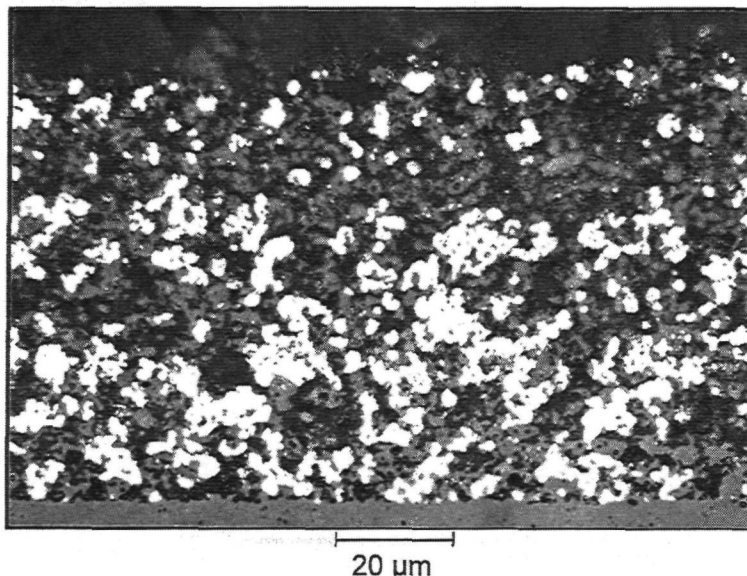


Abb. 44b

d4T/S/1000 h (Ti-Dot.)

Anodenschicht auf 8YSZ-Substrat

Sintern: 1380°C/3 h,
Reduktion: 900°C/1 h,
nachAuslagerung: 900°C /
1000 h,
in Ar/4Vol.-% H₂.

Am Anfang - vor der Auslagerung - zeigen alle Anodenschichten eine gleichmäßige Verteilung von Ni-Partikeln in der Anodenschicht (Abb. 41a - 44a). Die Partikel sind mit einem Durchmesser bis zu einigen µm nicht sehr fein, aber sie deuten auf eine gleichmäßige Ni-Verteilung in den Cermets hin. Porositätsunterschiede sind vorhanden, und nach optischer Beurteilung scheint es, daß die Probe **d2M/S/0h** (Mn-Dot.) eine deutlich größere Porosität als die anderen Proben besitzt. Die Unterschiede bei den Ausgangsproben sind, wie später noch gezeigt wird, präparationsbedingt und zwar wegen der unterschiedlichen Sinterfähigkeit der untersuchten Pulver. Es konnten deshalb Proben mit der gleichen Porengröße und Porosität im Rahmen dieser Arbeit nicht hergestellt werden. Der Versuch sollte die Auswirkung der Dotierungen auf die Leitfähigkeit und die Langzeitstabilität der Anoden-Cermets zeigen, also ob und wie die Anfangswerte sich mit der Zeit ändern. Der Einfluß der Dotierungen auf die Sinterfähigkeit und damit auch auf die entstandene Porosität der Proben hat aber den erwarteten Einfluß der Dotierungen auf die Grenzflächeneigenschaften und damit auf die Leitfähigkeit und die Langzeitstabilität überdeckt.

Die Querschliffphotos der Proben nach der Auslagerung für 1000 h (Abb. 41b - 44b), zeigen eine deutliche Agglomeration bei allen vier Anodenschichten. Es sind Ni-ärmere und Ni-reiche Bereiche entstanden. Anhand der Bilder kann keine befriedigende Erklärung des unterschiedlichen Verhaltens der Überspannung gegeben werden. Wenn die Porosität der Proben sehr unterschiedlich ist und bei Mn-dotierten Proben (**d2M/S**) größere Poren im Cermet vorliegen, dann besteht die Möglichkeit, daß sich das Ni in diesen Poren gesammelt hat und durch die Agglomeration sowohl die Leitfähigkeit als auch die elektrochemische Aktivität wegen des geringeren Anteiles von Dreiphasengrenzen schlechter wurde.

D.3.3 Herstellung von Cermets

Aus den für die Pastenherstellung verwendeten Pulvern wurden auch Preßlinge hergestellt. Sie wurden ebenfalls auf 1380°C für 3 h gesintert und bei 900°C 1 h in

Ar/4 Vol.-% H₂ reduziert. Anschließend wurden die Proben bei 1100°C bis zu 1000 h in Ar/4 Vol.-% H₂ ausgelagert. Von den Proben wurden die Leitfähigkeit (σ) und die geometrische Dichte (d) vor und nach der Auslagerung gemessen. Die Werte sind in den Tabellen 17 bzw. 18 zusammengefaßt. Aus der Dichte wurde die Porosität (P) errechnet.

Tabelle 17: Spezifische Leitfähigkeitswerte in S/cm vor und nach der Auslagerung für 1000h bei 1100°C in Ar/4 Vol.-% H₂, gemessen bei Raumtemperatur (RT) und bei 900°C.

	Auslagerungszeit:	0 h		1000 h	
	Meßtemperatur:	RT	900°C	RT	900°C
d1O/C	σ (S/cm):	15200	2050	14200	2260
d2M/C	σ (S/cm):	6950	910	3400	565
d3C/C	σ (S/cm):	7400	830	10800	1800
d4T/C	σ (S/cm):	10850	1160	3200	570

Tabelle 18: Geometrische Dichte vor und nach der Auslagerung und die daraus errechnete Porosität.

Auslagerungszeit:	0 h		1000 h	
	d (g/cm ³)	P (%)	d _(1000 h) (g/cm ³)	P _(1000 h) (%)
d1O/C	5,35	26	5,35	26
d2M/C	4,29	41	4,29	41
d3C/C	4,63	36	5,93	18
d4T/C	4,38	40	4,70	35

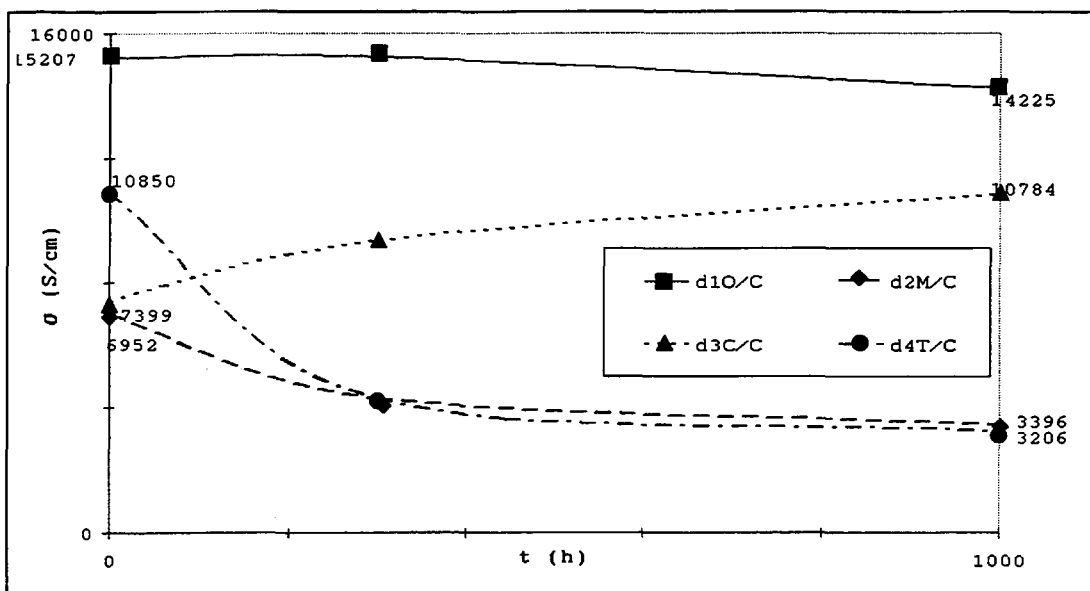


Abb. 45: $\sigma_{(RT)}-t$ -Diagramme, Vergleich d1O/C, d2M/C, d3C/C und d4T/C.

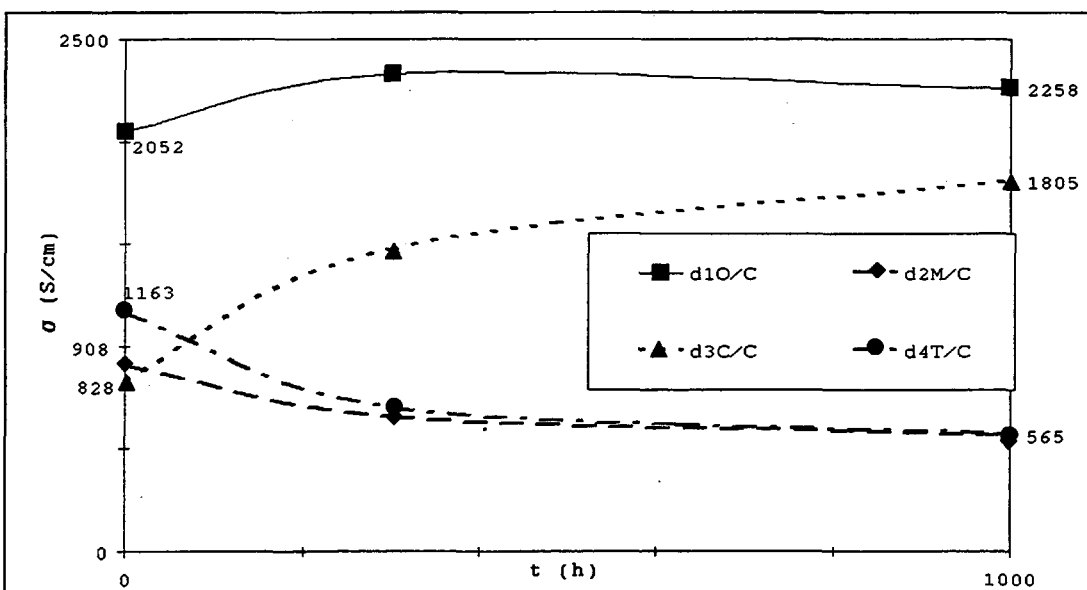


Abb. 46: $\sigma_{(900^\circ\text{C})}-t$ -Diagramme. Vergleich: d1O/C, d2M/C, d3C/C und d4T/C.

Der Verlauf der Leitfähigkeit, gemessen an den Preßlingen, stimmt mit dem Verlauf der Polarisationsüberspannung bei Anodenschichten überein. Während die undotierte Probe (d1O/C/1000h) die niedrigste Überspannung besitzt, wies die d1O/C-Probe die höchste Leitfähigkeit auf. Es folgt die Cr-dotierte Probe (d3C/C), die sich während der Auslagerung verbesserte, ähnlich wie dies auch bei der Messung der Polarisationsüberspannung der Probe d3C/C der Fall war. Danach folgten die Ti-(d4T/C) und schließlich die Mn-dotierte Probe (d2M/C), die durch die Auslagerung die höchsten Werte lieferten. Es zeigt sich also, daß die gemessenen Überspannungen in einer direkten Beziehung zur elektronischen Leitfähigkeit der Anodenwerkstoffe

stehen. Die Unterschiede der elektrischen Leitfähigkeit sind in Zusammenhang mit den unterschiedlichen Porositätswerten der Proben zu bringen. Obwohl alle Pulver gleich behandelt wurden, weisen sie einen beträchtlichen Unterschied bei der Porosität auf. Die **d2M/C**-Probe mit der niedrigsten Leitfähigkeit besaß eine Porosität von 41 %, während die Probe **d1O/C** mit der höchsten Leitfähigkeit mit 26 % die niedrigste Porosität aufwies.

Die Cr-dotierte Probe zeigte nach der Auslagerung eine unerwartete Verbesserung sowohl bei den Überspannungsmessungen, wo die Probe **d3C/C** nach 500 h Auslagerung einen Überspannungswert von 175 mV und nach 1000 h einen Wert von 138 mV bei $I = 100$ mA aufwies, als auch bei den Leitfähigkeitsmessungen, wo die Probe **d3C/C** von 7400 S/cm bei 0 h auf 10800 S/cm nach 1000 h Auslagerung gestiegen war. Bei diesem Cr-dotierten Werkstoff wurde nach der Auslagerung eine deutlich höhere Dichte des Preßlings festgestellt. Die Dichte betrug vor der Auslagerung $4,6 \text{ g/cm}^3$ und nach der Auslagerung $5,9 \text{ g/cm}^3$, was einer Porosität von 36 % bzw. 18 % entspricht. Das heißt, daß der Werkstoff während der Auslagerung nachsinterte. Die Proben wurden deshalb dichter, und infolgedessen stieg die Leitfähigkeit. Diese Dichtezunahme trat bei der Auslagerung bei 1100°C nach relativ kurzer Zeit auf, und so steigt die Leitfähigkeitskurve in den Abbildungen 45 und 46 direkt an. Die Anodenschichten wurden jedoch bei 900°C ausgelagert. Deshalb zeigte die Cr-dotierte Probe **d3C/C** erst ein Maximum in den Überspannungswerten nach 500 h Auslagerung. Wegen der niedrigeren Temperatur war die Nachsinterungsgeschwindigkeit kleiner, und so zeigte diese Probe erst nach 500 h eine Verbesserung.

Eine Nachsinterung macht sich auch bei der Ti-dotierten Probe **d4T/C** bemerkbar. Bei dieser Probe betrug die Dichte $4,4 \text{ g/cm}^3$ vor und $4,7 \text{ g/cm}^3$ nach der Auslagerung. Demnach betrug die Porosität vor der Auslagerung 40 % und danach 35 %. Die Porositätsabnahme ist in dem Falle deutlich kleiner. Die Ni-Agglomeration, wodurch eine Abnahme der Leitfähigkeit resultiert, konnte mit dieser Porositätsabnahme nicht ausgeglichen werden. So zeigt diese Probe keinen Anstieg der Leitfähigkeit trotz der Nachsinterung.

Die Röntgendiffraktogramme weisen bei allen dotierten Proben nach der Auslagerung auf die Bildung neuer Phasen hin. Die undotierte Probe zeigte erwartungsgemäß keine Reaktion.

Die Mn-dotierte Probe wies Spuren einer Phase auf, deren Kristallstruktur mit der Struktur des NiMnO_3 isotyp ist. Die Frage nach der Oxidationsstufe des Mn in YSZ ist noch nicht eindeutig geklärt. Die Löslichkeit des MnO_x in YSZ wurden von Kawada et al. (206) untersucht. Dabei wurde gezeigt, daß bei einem Sauerstoffpartialdruck der Luftatmosphäre Mn^{3+} vorliegt und bei $p_{\text{O}_2} < 10^{-10}$ Pa eine Reduktion zum Mn^{2+} erwartet wird. Weitere Hinweise auf die Oxidationsstufe ergaben Studien der Diffusion von Mn^{x+} aus dem perowskitischen Kathodenmaterial, wobei eine Messung der magnetischen Suszeptibilität zeigt, daß das Mn in dem 8YSZ-Elektrolyt als zweiwertiges Ion vorliegt (207).

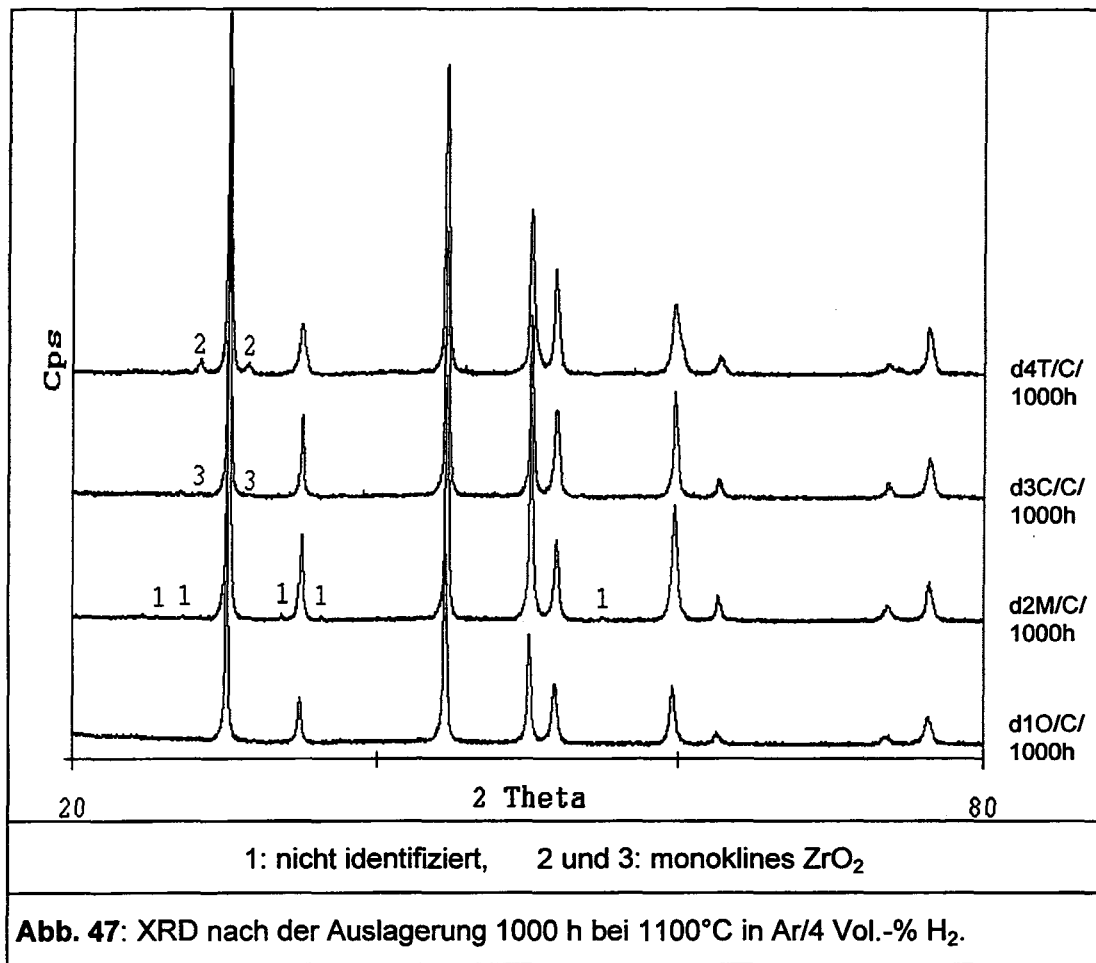


Tabelle 19: Gitterkonstanten von Ni/8YSZ-Cermets, dotiert und undotiert, nach Auslagerung für 1000 h bei 1100°C in Ar/4 Vol.-% H_2 .

Probe	a (nm)	relativer Fehler (nm)
d1O/C/1000h	0,5141	0,0004
d2M/C/1000h	0,5140	0,0004
d3C/C/1000h	0,5139	0,0004
d4T/C/1000h	0,5138	0,0003
8YSZ (204)	0,5139	

Das Röntgendiffraktogramm der Cr-dotierten Probe deutet durch zwei Reflexe bei $2\theta = 28,17$ und $31,46$ Grad auf Spuren einer neuen Phase hin, die als monoklines ZrO_2 identifiziert werden konnte.

Die Ti-dotierte Probe zeigte eindeutig monoklines ZrO_2 . Der Grund dafür ist vermutlich eine Verminderung der Sauerstoffleerstellen im kubischen YSZ-Gitter. Dies

führt zur Destabilisierung der kubischen Struktur, die laut Literatur (38) auch durch Leerstellen stabilisiert wird. So scheidet sich monoklines ZrO_2 aus.

Es wurde gezeigt, daß die Eigenschaften des 8YSZ-Pulvers durch die Dotierungen der Oxide von Mn, Cr und Ti stark beeinflusst werden.

Eine Verbesserung der Benetzbarkeit der 8YSZ-keramischen Phase von Ni durch die Dotierungen der Oxiden von Mn, Cr und Ti konnte mittels elektrischer und elektrochemischer Messungen nicht nachgewiesen werden. Das unterschiedliche Sinterverhalten der vier hergestellten Pulver und die daraus entstandenen großen Porositätsunterschiede haben die Meßergebnisse so stark beeinflusst, daß dadurch eventuelle kleine Benetzungsunterschiede überdeckt wurden.

Die bei der Messung der Grenzflächeneigenschaften mit der Methode des aufliegenden Tropfens beobachtete Grenzflächenaktivität der Dotierungen zeigte nur eine kleine Verbesserung von wenigen Grad. Der Kontaktwinkel blieb oberhalb 90° und so lag bei allen Proben eine schlechte Benetzung vor (29A,91,92).

Damit ein möglicher Nachweis einer Verbesserung der Benetzbarkeit auf das Langzeitverhalten von Ni/8YSZ-Cermets festgestellt werden kann, sollte vor allem die Porosität bei allen Proben gleich sein.

D.4 Diskussion

Das Ziel dieser Arbeit war die Untersuchung des Einflusses der Herstellungsmethode auf die Mikrostruktur von Ni/8YSZ-Cermets und damit auf die elektrische Leitfähigkeit und die Langzeitstabilität. Diese Cermets wurden prinzipiell auf drei unterschiedlichen Wegen hergestellt:

1. Durch Mischung von NiO mit keramischem sprügetrocknetem 8YSZ-Pulver mit und ohne Dotierung.
2. Durch Herstellung von homogenem Pulver aus NiO/8YSZ mittels Sol-Gel-Verfahren
3. Durch chemische Vernickelung von 8YSZ-Teilchen und anschließendes Sintern.

D.4.1 Elektrische und elektrochemische Eigenschaften.

Der Vergleich der Meßergebnisse vor und nach der Auslagerung führte zu dem Schluß, daß nicht nur der Ni-Gehalt der Feststoffphase (N_{Vol}), sondern auch die Porosität eine beträchtliche Rolle sowohl für die Leitfähigkeit als auch deren Langzeitstabilität spielten. In der Literatur wird normalerweise der Ni-Gehalt des Anoden-Cermets in bezug auf die Leitfähigkeit in Vol.-% des Feststoffanteiles angegeben, weil die elektrische Leitfähigkeit von 8YSZ vernachlässigbar ist. Aber bei der Betrachtung der elektrischen Leitfähigkeit sollte auch die Porosität als eine nicht leitende Phase mitberechnet werden. Deshalb wurde eine weitere Größe definiert: Der Ni-Gehalt im Gesamtvolumen (N_{GVol}). Dieser Volumenanteil des Cermets entspricht auch dem Anteil seiner leitenden Phase.

In der Tabelle 20 werden diese Größen für alle Proben zusammengefaßt:

Tabelle 20: Vergleich der Leitfähigkeit, der Porosität und des Ni-Gehaltes in der Feststoffphase und im Gesamtvolumen für die auf drei Wegen hergestellten Cermets vor und nach Auslagerung.

Herstellungsverfahren des Pulvers	Probe	$\sigma_{(RT)}$ S/cm	N_{vol} %	P %	N_{GVol} %
1. Pulvermischung von NiO mit sprühgetrocknetem 8YSZ-Pulver, dotiert und undotiert.	d1O/C	15200	45	26	33
	d1O/C/1000h	14200	45	26	33
	d2M/C	6950	45	41	27
	d2M/C/1000h	3400	45	41	27
	d3C/C	7400	45	36	29
	d3C/C/1000h	10800	45	18	37
	d4T/C	10850	45	40	27
	d4T/C/1000h	3200	45	35	29
2. Mittels Sol-Gel hergestelltes NiO/8YSZ -Pulver.	SG1w/C	615	30	27	22
	SG1w/C/1000h	220	30	27	22
	SG2e/C	1580	28,5	21	23
	SG2e/C/1000h	980	28,5	21	23
	SG3N/C	270	28	24	21
	SG3N/C/1000h	60	28	24	21
3. Chemisch vernickeltes 8YSZ- Pulver.	B1/C	2520	26	41	15
	B1/C/1000h	1680	26	41	15

$\sigma_{(RT)}$: gemessene spezifische Leitfähigkeit bei Raumtemperatur.

N_{vol} : Volumengehalt an Ni bezogen auf den Feststoff.

P: Porosität bezogen auf das Volumen des Cermets.

N_{GVol} : Volumengehalt an Ni bezogen auf das gesamte Volumen des Cermets.

1) Die Cermets nach dem Verfahren 1 wurden alle durch mechanisches Mischen von NiO mit sprühgetrocknetem 8YSZ -Pulver im gleichen Verhältnis hergestellt. Nimmt man an, daß die Dotierung wenig Einfluß auf die Leitfähigkeit und die Langzeitstabilität dieser Proben ausübt, dann ist der Einfluß der Porosität aus dem Vergleich der Werte vor und nach der Auslagerung bei 1100°C/1000 h in Ar/4 Vol.-% H₂ erkennbar.

Die höchste Porosität mit 41 % besitzt die Mn-dotierte Probe (d2M/C). Sie weist vor der Auslagerung auch die niedrigste spezifische Leitfähigkeit von 6950 S/cm auf. Nach der Auslagerung liefert die gleiche Probe (d2M/C/1000h) nur noch 3400 S/cm. Das ist ein Verlust von über 50 % des Anfangswertes.

Die zweithöchste Porosität mit 40 % besitzt die Ti-dotierte Probe (**d4T/C**). Sie hatte vor der Auslagerung eine spezifische Leitfähigkeit von 10850 S/cm. Dieser Wert ist höher als der der **d2M/C**-Probe mit etwa der gleichen Porosität. Nach der Auslagerung sinkt die Leitfähigkeit von Probe **d4T/C/1000h** auf das gleiche Niveau, wie das der **d2M/C/1000h**-Probe und weist eine Leitfähigkeit von 3200 S/cm auf. Dabei trat auch durch Nachsintern eine kleine Veränderung der Porosität auf, die keinen erkennbar positiven Einfluß auf die Langzeitstabilität und die Leitfähigkeit auszuüben scheint.

Die drittgrößte Porosität hatte die Cr-dotierte Probe **d3C/C**. Sie unterscheidet sich von den ersten beiden Proben, indem sie einen Anstieg der Leitfähigkeit während der Auslagerung erfuhr. Sie weist mit 36 % Porosität vor der Auslagerung eine spezifische Leitfähigkeit von 7400 S/cm auf und liegt damit höher als die **d2M/C**-Probe mit 41 % Porosität. Nach der Auslagerung sind die spezifische Leitfähigkeit auf 10800 S/cm angestiegen und die Porosität auf 18 % reduziert. Der Anstieg der Leitfähigkeit dieser Probe wird auf deren Nachsinterung zurückgeführt. Das beweist wiederum, daß eine Verminderung der Porosität zu einer Steigerung der Leitfähigkeit beitragen kann.

Die geringste Porosität dieser Proben besitzt die undotierte Probe (**d1O/C**) mit 26 % Porosität. Sie weist vor der Auslagerung die höchste spezifische Leitfähigkeit von 15200 S/cm und auch die beste Langzeitstabilität bezüglich der Leitfähigkeit auf. Nach der Auslagerung betrug die spezifische Leitfähigkeit noch 14200 S/cm, das entspricht 93 % des Anfangswertes.

Dieser Vergleich beweist, daß die elektrische Leitfähigkeit und deren Änderung bei gleichem Ni-Gehalt eines Cermets durch die Porosität deutlich beeinflußt wird.

2) Die aus den drei Sol-Gel-Pulvern hergestellten Cermets **SG1w/C**, **SGe/C** und **SGN/C** sind nur bedingt miteinander vergleichbar, denn der Ni-Gehalt der drei Proben ist nicht identisch. Die Gründe dafür sind im Kapitel D.2.2 erläutert. Es wird auch bei diesen Proben festgestellt, daß bei Verminderung der Porosität und folglich Erhöhung des Ni-Gehaltes im Gesamtvolumen der Cermets die Leitfähigkeit und die Langzeitstabilität zunehmen. Dabei darf auch das unterschiedliche Herstellungsverfahren und die unterschiedliche Verteilung der Ni-Teilchen in Cermets, wie in den Querschliffen festgestellt wurde, nicht außer acht gelassen werden.

In Abb. 48 wurden die $\sigma_{(RT)}$ -Werte in Abhängigkeit vom N_{GVol} aufgetragen. Der obere Teil der aus der Literatur (27,28,86) bekannten S-Kurve der Funktion $\sigma = f(N_{Vol})$ ist auch hier gut erkennbar, allerdings im Gegensatz zu veröffentlichten Daten, etwas zu niedrigeren Ni-Gehalten verschoben. Der Grund hierfür ist in der Berücksichtigung der Porosität bei der Ermittlung des Ni-Gehaltes zu finden.

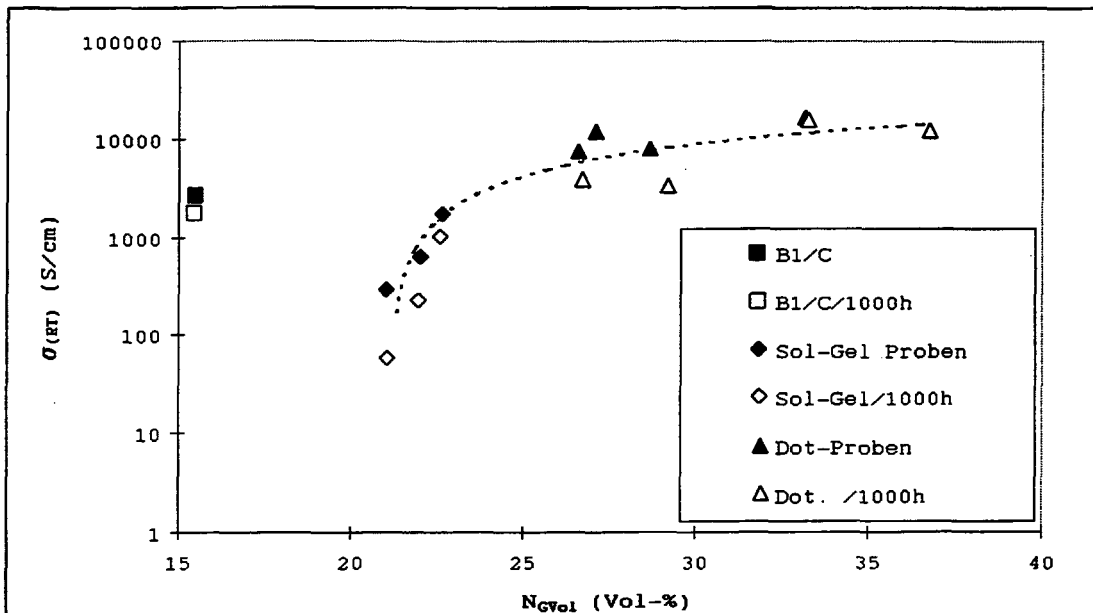
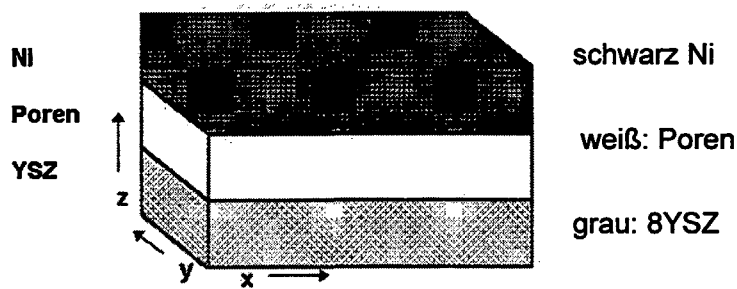


Abb. 48: $\sigma_{(RT)}$ in Abhängigkeit von N_{GVol} .

Eine deutliche Abweichung dieser Gesetzmäßigkeit ist bei den mit chemisch beschichtetem Pulver hergestellten Preßlingen erkennbar. Die Probe **B1/C** besitzt einen Porositätsanteil von 41 % und einen Ni-Gehalt im Feststoffvolumen von $N_{Vol} = 26$ %. Das entspricht einem Ni-Gehalt im gesamten Volumen N_{GVol} von nur 15 %. Trotzdem weist sie eine spezifische Leitfähigkeit von 2520 S/cm auf. Nach der Auslagerung war sie mit 1680 S/cm noch gut leitfähig. Nach Literaturangaben (13B,18,86) ist ein durch Pulvermischung aus YSZ und NiO hergestelltes Cermet mit dieser Zusammensetzung nicht leitend. Der Grund für die elektrische Leitfähigkeit der hier untersuchten Probe wird auf die spezifische Mikrostruktur zurückgeführt, die mit dem Herstellungsverfahren im Zusammenhang steht.

Die metallische Phase hat in dieser Probe eine gezielte Positionierung, welche die Perkolation gewährleistet. Das Ni wurde als leitende Schicht auf der Oberfläche der 8YSZ-Partikel aufgetragen und war auch in die Poren eingedrungen. Damit bildet es ein Metallnetz, das den elektrischen Strom durch das poröse Cermet leiten kann. So wird das gesamte metallische Ni zur Leitfähigkeit in der Anode der SOFC und zur elektrochemischen Reaktion genutzt.

Nachfolgend soll modellhaft die maximal erreichbare Leitfähigkeit eines porösen Cermets, z.B. die einer SOFC-Anode, definiert werden. Ein Anoden-Cermet besteht aus drei Phasen, der elektrisch leitenden metallischen Phase, der bei Raumtemperatur nicht leitenden keramischen Phase und den ebenso nicht leitenden Poren. Im folgenden Schema wird das Nickel im Cermet als Balken dargestellt:



Das Metall wird dadurch eine spezifische Leitfähigkeit in der x-Richtung aufweisen.

$$\sigma_{\text{Ni-x}} = \sigma_{\text{Ni}} * N_{\text{GVol}} \quad \text{Gl. 6}$$

$\sigma_{\text{Ni-x}}$: theoretische spezifische Leitfähigkeit des Cermets in die x-Richtung.

σ_{Ni} : spezifische Leitfähigkeit des Ni = 146 kS/cm.

N_{GVol} : Ni-Gehalt in gesamt Volumen.

Die gleiche Leitfähigkeit hätte das Cernet auch dann, wenn die drei Phasen aus mehreren geradlinigen drahtähnlichen Formteilen bestünden. Diese Leitfähigkeit wäre allerdings nur in der x-Richtung des Cermets gewährleistet, während in den Richtungen y und z kein Strom fließen könnte. Damit das idealisierte Cernet auch in den anderen Richtungen leitfähig ist, sollte jede Phase und somit auch die Ni-Phase aus einem dreidimensionalen Netz gebildet sein. Damit würde für die elektrische Leitung in jeder der drei Richtungen nur ein Drittel der Ni-Phase zur Verfügung stehen. Die maximal theoretisch erreichbare Leitfähigkeit σ_{th} für das Cernet wäre dann:

$$\sigma_{\text{th}} = \frac{1}{3} \sigma_{\text{Ni-x}} = \frac{1}{3} \sigma_{\text{Ni}} * N_{\text{GVol}} \quad \text{Gl: 7}$$

Danach wäre die theoretisch erreichbare Leitfähigkeit für das Cernet **B1/C** mit einem $N_{\text{GVol}} = 15 \text{ Vol.-%}$ $\sigma_{\text{Cernet}} = 7476 \text{ S/cm}$. Die gemessene Leitfähigkeit betrug aber 2520 S/cm, das entspricht etwa 34 % des theoretischen Wertes. Der erreichte Wert ist sehr hoch, wenn man bedenkt, daß die maximal erreichbare Leitfähigkeit nur mit einer idealisierten Struktur mit drahtähnlichen Verbindungen erreichbar ist. Eine solche Struktur kann in einem Cernet, das pulvermetallurgisch hergestellt wird, nicht einmal annähernd verwirklicht werden. Daß man bei der Probe **B1/C** trotzdem einen so hohen elektrischen Leitfähigkeitswert erreichen konnte, liegt an der Struktur des metallischen Ni im Inneren der keramischen Agglomerate. Dort bildete das in die keramische Matrix eingeschlossene Ni drahtähnliche Strukturen aus (Abb. 19), wie es das Modell auch vorsieht. Jede Abweichung von dieser Geometrie durch Umstrukturierungen des Ni-

Metalles, wie es bei der Agglomeration geschieht, reduziert diesen Wert. Daß die Probe **B1/C** die theoretisch erreichbare elektrische Leitfähigkeit nicht erreichte, lag an dem Ni-Anteil, der auf der Teilchenoberfläche lag und nicht die drahtähnliche Form besaß und somit nur einen geringeren Beitrag zur elektrischen Leitung leistete. Dieser Anteil der metallischen Phase ist es auch, der bei der Auslagerung der Proben agglomerierte und die elektrischen Kontakte zwischen den keramischen Teilchen weiter reduzierte. Trotzdem zeigt das aus dem chemisch mit Nickel beschichteten Pulver hergestellte Cermet eine deutlich höhere spezifische Leitfähigkeit als die, die von einem Cermet mit statistischer Ni-Verteilung, wie es bei der Herstellung durch Pulvermischen der Fall ist, erwartet werden kann.

Eine statistische Verteilung der metallischen und der keramischen Phase lieferten die aus Sol-Gel-Pulver hergestellten Cermets. Der Unterschied zu den durch Pulvermischen hergestellten Cermets lag daran, daß die beiden Phasen bei den Sol-Gel-Proben wesentlich homogener verteilt sind. An den Querschliffen dieser Proben konnten sowohl vor als auch nach der Auslagerung (1000 h bei 1100°C in Ar/4 Vol.-% H₂), (Abb. 32 - 37) optisch keine Gradienten der Ni-Verteilung beobachtet werden, wie das bei den Proben aus der Pulvermischung der Fall war (Abb. 41 - 44). Aus diesen Gründen wurden die Sol-Gel-Proben ausgewählt, um sie mittels Bildanalyse zu analysieren. Bei dieser Untersuchung wurden bei den Cermets **SG1w/C**, **SG2e/C** und **SG3N/C** die Anzahl der Teilchen pro Fläche und der Flächenanteil des Ni aus der Querschnittsfläche (F_{Ni}) ermittelt. Aus diesen Daten wurde auch die mittlere Fläche der Ni-Teilchen berechnet. Damit sollte eine Beziehung zwischen der Ni-Verteilung im Cermet und der Leitfähigkeit sowie der Langzeitstabilität ermittelt werden.

In der Tabelle 21 sind neben der gemessenen spezifischen Leitfähigkeit $\sigma_{(RT)}$, auch die theoretische spezifische Leitfähigkeit σ_{th} und der erreichte Anteil $\sigma_{(RT)}/\sigma_{th}$ des theoretischen Wertes aller untersuchten Cermets zusammengefaßt. Weiterhin sind auch die mit Hilfe der Bildanalyse bestimmten Daten der Teilchendichte (n/mm^2) und der mittleren Ni-Teilchenfläche (A_{mit}) aufgeführt.

Nimmt man an, daß Nickel in einem Cermet homogen verteilt ist, dann besitzt jede Querschnittsfläche A_i des Cermets numerisch den gleichen Ni-Flächen- und Volumenanteil: $F_{Ni} = N_{GVol}$. Im Beispiel der Probe **SG1w/C**, die einen Ni-Anteil $N_{GVol} = 22\%$ besitzt, bestehen 22 % jeder Querschnittsfläche aus Nickel.

Weiterhin wurde der erreichte Anteil der theoretischen spezifischen Leitfähigkeit aus dem Bruch $\frac{\sigma_{(RT)}}{\sigma_{th}}$ berechnet, der als Effektivität bezeichnet werden kann. Die Effektivität der Probe **SG1w/C** ist somit 0,06; d.h. daß nur 6 % des Nickels in dieser Probe zur Leitfähigkeit des Cermets beiträgt.

Tabelle 21: Vergleich der gemessenen spezifischen Leitfähigkeit $\sigma_{(RT)}$ und der theoretisch erreichbaren spezifischen Leitfähigkeit σ_{Cermet} der durch die drei Methoden hergestellten Proben vor und nach der Auslagerung.

	Probe	N_{GVol} Vol.-%	$\sigma_{(RT)}$ S/cm	σ_{th} S/cm	$\sigma_{(RT)} / \sigma_{th}$	n/mm^2 $\cdot 10^3$	A_{mit} μm^2
1.	d1O/C	33	15200	16168	0,94		
	d1O/C/1000h	33	14200	16168	0,87		
	d2M/C	27	6950	12960	0,53		
	d2M/C/1000h	27	3400	12960	0,26		
	d3C/C	29	7400	13981	0,52		
	d3C/C/1000h	37	10800	17917	0,60		
	d4T/C	27	10850	13230	0,89		
	d4T/C/1000h	29	3200	14215	0,23		
2.	SG1w/C	22	615	10686	0,06	198	1,1
	SG1w/C 1000h	22	220	10686	0,02	142	1,5
	SG2e/C	23	1580	10981	0,14	268	0,7
	SG2e/C 1000h	23	980	10981	0,09	199	1,2
	SG3N/C	21	270	10228	0,03	212	1,1
	SG3N/C /1000h	21	60	10228	0,006	120	2,6
3.	B1/C	15	2520	7474	0,34		
	B1/C/1000h	15	1680	7474	0,22		

N_{GVol} : Ni-Gehalt bezogen auf das gesamte Volumen des Cermets.

$\sigma_{(RT)}$: gemessene spezifische Leitfähigkeit bei Raumtemperatur.

σ_{th} : theoretische spezifische Leitfähigkeit des Cermets.

n/mm^2 : Ni-Teilchen pro mm^2 , gemessen mittels Bildanalyse.

A_{mit} : Mittlere Querschnittsfläche der Teilchen, am Querschliff gemessen mittels Bildanalyse.

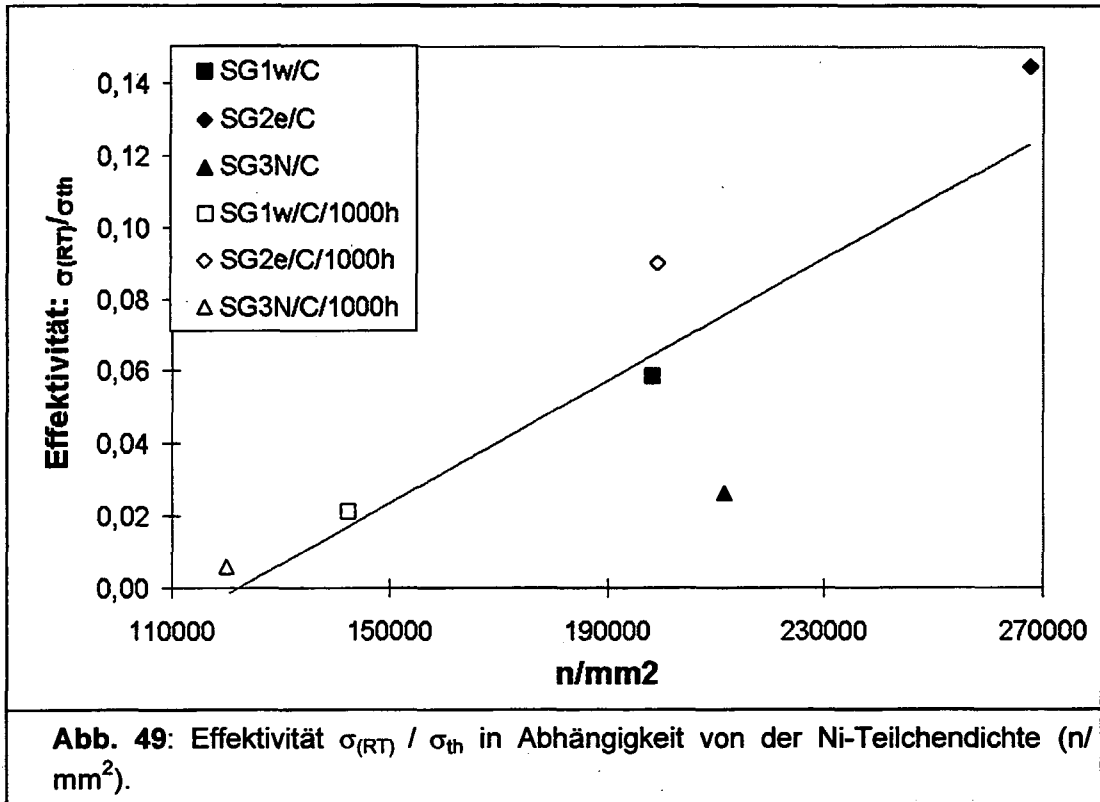
Durch die Bildanalyse wurde für die Probe **SG1w/C** eine mittlere Teilchenfläche von $1,1 \mu m^2$ errechnet. Unter der Annahme, daß jedes Teilchen den gleichen Anteil der Stromleitung zur gesamten Leitfähigkeit der Fläche beiträgt, wird der Strom über Teilchen einer Kontaktfläche von $0,066 \mu m^2$ übertragen. Solche Verbindungen besitzen jedoch Dimensionen, die optisch nicht erfaßbar sind.

Aus der Tabelle 21 kann man auch entnehmen, daß für die Sol-Gel-Werkstoffe mit steigender Anzahl der Ni-Teilchen pro Flächeneinheit eine höhere spezifische Leitfähigkeit erzielt werden kann. Die Probe mit der maximalen Teilchendichte ist **SG2e/C** mit $268 \cdot 10^3/\text{mm}^2$. Sie weist auch die höchste Effektivität mit 14 % der theoretisch erreichbaren spezifischen Leitfähigkeit auf. Die kleinste Ni-Teilchendichte besitzt die Probe **SG3N/C/1000h** mit $120 \cdot 10^3/\text{mm}^2$. Sie weist die kleinste Effektivität mit 0,6 % auf. Die Tendenz ist eindeutig in Abb. 49 erkennbar. Die einzige Probe, die nicht in die Gesetzmäßigkeit hineinpaßt und eine geringere Effektivität aufweist, als die, die durch die Ni-Teilchendichte zu erwarten wäre, ist die Probe **SG3N/C**. Sie zeigt mit $212 \cdot 10^3/\text{mm}^2$ nur eine Effektivität von 3 %. Als Ursachen für diesen Effekt können die folgenden Punkte genannt werden:

1. Die Probe hat mit 21 Vol.-% den kleinsten Ni-Gehalt. Sie befindet sich gerade an der Grenze der Leitfähigkeit, und es ist möglich, daß der verminderte Ni-Gehalt von etwa 1 bzw. 2 % gegenüber den anderen beiden Proben den Abfall bei der Leitfähigkeit trotz der feinen Verteilung des Ni bewirkt hat.

2. Die Probe weist die größte Inhomogenität auf, die durch die Streuung der gemessenen Werte verdeutlicht wird. Die gemessenen Werte zeigten ein Maximum von $168 \cdot 10^3$ und ein Minimum von $72 \cdot 10^3$ Teilchen pro mm^2 . Dem entsprach auch die Differenz des Ni-Flächenanteiles pro Querschnittsfläche. Die Werte reichten von 30 % bis 18 % Ni-Flächenanteil pro gemessener Fläche. Daraus folgt, daß diese Probe am stärksten agglomeriert ist, und sie besitzt Bereiche mit Ni-reicheren und Ni-ärmeren Anteilen. Die Gründe der starken Agglomeration sind im Kapitel D.2.1 erläutert. Die Ni-ärmeren Bereiche führen wegen des niedrigeren Ni-Gehaltes zwangsläufig zu „Engpässen“, wodurch der elektrische Strom schwieriger fließen kann. Dies sind die Bereiche mit niedriger Leitfähigkeit. Die Ni-ärmeren Bereiche setzen die Leitfähigkeit des ganzen Cermets herab. Weil die Homogenität nicht mehr gewährleistet ist, folgt daraus, daß die Probe **SG3N/C** im Verhältnis zur eigenen großen Ni-Teilchendichte eine niedrigere spezifische Leitfähigkeit als die anderen Proben aufweist.

In Abb. 49 ist die Effektivität der aus Sol-Gel-Pulver hergestellten Cermets in Abhängigkeit von der Ni-Teilchendichte dargestellt. Trotz der großen Streuung ist die als Linie dargestellte Tendenz eindeutig. Es ist auch zu erwarten, daß mit steigender Anzahl der Ni-Teilchen pro Fläche die Wahrscheinlichkeit des Zusammentreffens dieser Teilchen mit den Ni-Teilchen der nächsten Fläche steigt. Dadurch können mehr Verbindungen zwischen den Flächen aufgebaut werden. Somit folgt daraus eine höhere Leitfähigkeit und eine bessere Effektivität bei Cermets mit dem gleichen Ni-Gehalt.

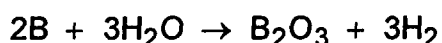


Anhand der unterschiedlichen Ni-Gehalte der drei Sol-Gel-Proben ist es sehr schwierig, ein genaueres Verhältnis zwischen der Leitfähigkeit und der Ni-Verteilung in den Cermets zu ermitteln. Dazu sind weitere Versuche notwendig, bei denen bei konstantem Ni-Gehalt gezielt die Form und die Teilchengröße variiert werden sollen.

D.4.2 Chemische Aspekte.

Chemische Vernickelung.

Die chemische Vernickelung mit $NaBH_4$ als Reduktionsmittel verlief schnell und unkompliziert, wie in den Kapiteln C.2.2 und D.1.1 beschrieben wird. Probleme für die spezielle Anwendung der beschichteten Teilchen als Anodenwerkstoff für die SOFC bereitete, wie erwähnt, die Bor-Kontamination der Ni-Schichten. Nach Literaturangaben (136-156) tritt bei Aufheizung oberhalb $250^\circ C$ in Luft die Kristallisation der amorphen Ni-Schicht auf. Durch die B-Kontamination entsteht die Verbindung Ni_3B und bei etwa $600^\circ C$ in Vakuum das metastabile Ni_2B . Bei den Experimenten dieser Arbeit konnte keine Ni-B-Verbindung nachgewiesen werden. Der Grund dafür liegt an den jeweils unterschiedlichen Atmosphären der experimentellen Anordnung. An Luft oder unter Vakuum wird Ni durch das B zu Ni_xB oxidiert. In den eigenen Experimenten wurde aber eine Atmosphäre aus Ar /4Vol.-% H_2 verwendet. Dabei reagierte das Bor mit dem Restwasserdampf nach der Gleichung:



die thermodynamisch auch bei niedrigeren Temperaturen ($\Delta G_{500^\circ\text{C}} = 452 \text{ kJ/Mol}$) günstiger ablaufen kann, als die Reaktion zur Bildung von Ni_3B . Die entstehenden wasserhaltigen B-Oxide sind meistens amorph (48,132), und so ist es zu erklären, daß nach einer Temperaturbehandlung von wenigen Stunden bei 900°C im Röntgendiffraktogramm neben 8YSZ des Substrates nur Ni festgestellt wurde. Bei längerer Auslagerung (12 h) trat dann die beschriebene Reaktion mit dem Substrat zu YBO_3 ein.

Imprägnierung von porösen keramischen Körpern mit Ni

Die Beschichtung von keramischen Körpern mit Ni unter Verwendung von N_2H_4 dauert einige Tage. Grund dafür ist die in diesem Fall diffusionskontrollierte Reduktion des Ni in den feinen Poren. Auf der einen Seite müssen die Reaktanden (Ni-Aminokomplex und N_2H_4) durch die Lösung bis in die engen Poren hineindiffundieren, wo die Reaktion abläuft, und auf der anderen Seite müssen die während der Reaktion entstehenden Gase und andere Reaktionsprodukte teilweise als Gasblasen und teilweise gelöst herausdiffundieren, damit die Reaktion weiter ablaufen kann. Deshalb ist es günstig, bei der Ni-Imprägnierung das Substrat in Bewegung zu halten, so daß die entstehenden Gasblasen aus den Hohlräumen der Poren heraustreten können, oder die Reaktion unter reduziertem Druck durchzuführen.

Dotiertes 8YSZ

Bei den röntgendiffraktometrischen Untersuchungen der dotierten 8YSZ-Materialien wurde sowohl vor als auch nach der Auslagerung von 1000 h bei 1100°C in $\text{Ar}/4 \text{ Vol.-% H}_2$ festgestellt, daß neben dem 8YSZ und dem metallischen Nickel keine Reflexe der zudotierten Oxide - mit Ausnahme der Mn-Oxid-dotierten Probe - zu beobachten waren. Das bedeutet, daß die zudotierten Oxide feste Lösungen mit 8YSZ gebildet haben. Es wurden bei Dotierungen mit Cr_2O_3 und TiO_2 lediglich Spuren von monoklinem ZrO_2 beobachtet. Eine Dotierung von 8 Mol-% Y_2O_3 ist die kleinste Menge zur Vollstabilisierung der kubischen ZrO_2 -Phase, wie am Phasendiagramm in Abb. 4 gezeigt wird. So ist es möglich, daß Dotierungen wie Cr_2O_3 und TiO_2 eine Destabilisierung der kubischen Phasen hervorrufen können.

Veröffentlichte Studien (42) über die ionische Leitfähigkeit von TiO_2 -YSZ-Keramiken zeigten, daß die Löslichkeitsgrenze über 10 Mol-% liegt. Das dabei verwendete YSZ hatte einen Y_2O_3 -Gehalt von 12 Mol-%. Damit wurde gezeigt, daß zur Stabilisierung der kubischen Phase des ZrO_2 bei einer Dotierung mit dem vierwertigen TiO_2 die Menge des Stabilisators Y_2O_3 über 8 Mol-% liegen sollte, um die Sauerstoffleerstellen auszugleichen. Tsukuma et al. (44B) stellten fest, daß erst bei einer Dotierung oberhalb 20 Mol-% in 8YSZ die Verbindung ZrTiO_4 auftritt. Ob bei Dotierungen unterhalb 20 Mol-% TiO_2 eine Ausscheidung von monoklinem ZrO_2 beobachtet wurde, wird in dieser Veröffentlichung nicht berichtet.

Die Löslichkeitsgrenze von Cr_2O_3 in 8YSZ wird von Manikpurage et al. (208) mit 0,7 Mol-% angegeben. Oberhalb dieser Grenze wurde von den Autoren die Phase Cr_2O_3 nachgewiesen.

In der vorliegenden Arbeit wurde bei einer Dotierung von 5 Mol-% $\text{CrO}_{1,5}$ (das entspricht 2,5 Mol-% Cr_2O_3) keine Ausscheidung von Cr_2O_3 , sondern nur Spuren von monoklinem ZrO_2 gefunden, was wahrscheinlich, wie bei der TiO_2 -Dotierung, auch auf die begrenzte Menge von Y_2O_3 zurückgeführt werden kann. Der scheinbare Widerspruch zwischen der eigenen und den veröffentlichten Untersuchungen über die Löslichkeit von Cr_2O_3 in YSZ kann auf die unterschiedliche experimentelle Durchführung in den beiden Untersuchungen zurückgeführt werden. Das Pulver aus Cr_2O_3 , Y_2O_3 und ZrO_4 für die eigenen Untersuchungen wurde mittels Sprühtrocknungsverfahren hergestellt. In der Sprühtrocknungsanlage wird die wäßrige Lösung der Metallionen Zr^{4+} , Y^{3+} und Cr^{3+} in feinen Tropfen mit einem Durchmesser von etwa 10 μm eingesprüht. Die Tropfen werden bei einer Temperatur oberhalb 150°C spontan getrocknet. Damit wird die Separation der Phasen, Salze oder Zersetzungsprodukte auf ein Minimum reduziert. Bei der anschließenden Kalzinierung gelangen die drei amorphen Metalloxide, die nur einige Nanometer von einander entfernt liegen, direkt zum Gleichgewichtszustand, in diesem Falle zu einer festen Lösung der kubischen ZrO_2 -Phase. Weitere Phasen, wie z.B. das Cr_2O_3 wurden nicht beobachtet.

In der genannten Literaturstelle (208) wurde das Pulvergemisch dagegen durch die gemeinsame Fällung mit NH_3 hergestellt. Das führt zwangsläufig zu einer Separation der Kationen, weil sich die Löslichkeitsprodukte der gebildeten Hydroxide deutlich voneinander unterscheiden und deshalb nacheinander ausfallen. Während des anschließenden Heispreßvorganges in Graphitmatrize fand, wie die Autoren berichten, die Reduktion des Cr_2O_3 zu metallischem Cr statt, was auch zu einer zusätzlichen Trennung der beiden Materialien führt. Nach der Oxidation bildete sich wieder Cr_2O_3 , das an den YSZ Korngrenzen ausgeschieden wurde. Die anschließende Auslagerung für 24 h bei 1450°C war nicht ausreichend, um diese Phase in YSZ zu lösen. So wurde eine Löslichkeit von 0,7 Mol-% festgestellt, was aber nicht dem tatsächlichen Phasengleichgewicht entspricht.

Hier ist zu betonen, daß in der eigenen Arbeit auch noch nach mehreren Tagen Auslagerung der Cermets (1000 h bei 1100°C in Ar/4 Vol.-% H_2) ein Nachsintern der Cr-dotierten Probe beobachtet wurde, was auf ein sich langsam einstellendes Gleichgewicht hindeutet.

Gitterparameter

In der Tabelle 22 sind die gemessenen Gitterkonstanten von 8YSZ aus der Sol-Gel-Probe **SG3N** und aus den dotierten Proben vor und nach der Auslagerung zusammengefaßt.

Nach der Kalzinierung bei 900 bis 1000°C weist das aus Sol-Gel hergestellte Pulver **SG3N** eine Gitterkonstante $a = 0,5137 \text{ nm}$ auf. Dieser Wert stimmt mit dem des undotierten sprühtrockneten Pulvers **d10** (0,5136 nm) überein. Die dotierten 8YSZ-Pulver weisen kleinere Gitterkonstanten auf, weil die zudotierten Metallionen kleinere Ionenradien besitzen.

Tabelle 22: Gitterkonstanten von 8YSZ aus Versuchen mit und ohne Dotierung.

Probe	Kalzinierungs- bzw. Auslagerungs- bedingungen $T(^{\circ}\text{C})/t(\text{h})/\text{Atmosphäre}$	Gitter- konstante (nm)	Ionenradius r_i (nm)
SG3N	1000 /3/ ¹	0,5137	$r_{\text{Zr}^{4+}} = 0,084$ (205)
d1O	900 /3/ ¹	0,5136	$r_{\text{Y}^{3+}} = 0,102$ (205)
d1O/C	1100 /1000/ ²	0,5141	
d2M	900 /3/ ¹	0,5126	$r_{\text{Mn}^{3+}} = 0,078$ (205)*
d2M/C	1100 /1000/ ²	0,5140	$r_{\text{Mn}^{2+}} = 0,096$ (205)
d3C	900 /3/ ¹	0,5128	$r_{\text{Cr}^{3+}} = 0,080$ (205)*
d3C/C	1100 /1000/ ²	0,5139	
d4T	900 /3/ ¹	0,5130	$r_{\text{Ti}^{4+}} = 0,074$ (205)
d4T/C	1100 /1000/ ²	0,5138	
8YSZ	Literaturwert (205)	0,5139	

Atmosphäre: ¹: Luft²: Ar/4 Vol.-% H₂.

Nach der Auslagerung wurde ein Zuwachs der Gitterkonstante von 8YSZ an allen Cermets beobachtet. Das Cermet mit dem undotierten sprühgetrockneten 8YSZ-Pulver **d1O/C** wies nach der Auslagerung eine Gitterkonstante $a = 0,5141$ nm auf.

Die maximale Zunahme der Gitterkonstante von 0,5126 auf 0,5140 nm ist bei den Mn-dotierten Proben **d2M** und **d2M/C/1000h** festzustellen. Bei Mn ist durch die Zersetzung des Nitrates nach der Kalzinierung in Luft bei 900°C eine Oxidationsstufe von 3⁺ wahrscheinlich. Messungen der magnetischen Suszeptibilität an gesintertem Mn-haltigem YSZ bestätigen die Existenz von Mn²⁺ (207). Aufgrund der eigenen Ergebnisse ist nach 1000 h Auslagerung in reduzierender Atmosphäre eine vollständige Reduktion zu Mn²⁺ möglich. Dadurch steigt auch der Ionenradius von $r_{\text{Mn}^{3+}} = 0,078$ nm (205)* zu $r_{\text{Mn}^{2+}} = 0,096$ nm (205) und dieser Wert übertrifft den Ionenradius von Zr⁴⁺ $r_{\text{Zr}^{4+}} = 0,084$ nm (205) und liegt etwas unter dem von $r_{\text{Y}^{3+}} = 0,102$ nm (205). Damit hat die Gitterkonstante von **d2Mn/C/1000h** fast den Wert der undotierten Probe **d1O/C/1000h** erreicht.

Die Cr-dotierten Proben **d3C** und **d3C/C/1000h** zeigen die zweitgrößte Änderung der Gitterkonstante von $a = 0,5128$ nm vor der Auslagerung zu 0,5139 nm nach der Auslagerung. Das ist ein zusätzlicher Hinweis auf die langsamere Einstellung des Gleichgewichtes. Die Gitterkonstante hat den Literaturwert (204) für das undotierte

* Die Ionenradien wurden durch Vergleichsinterpolation ermittelt.

8YSZ $a = 0,5139$ nm erreicht. Der von Manikpurage et al. (208) angegebene Wert von $a = 0,51345$ nm bei einer $\text{CrO}_{1,5}$ -Dotierung von 1,4 Mol-% konnte hier nicht bestätigt werden. Die kleinste Änderung der Gitterkonstanten während der Auslagerung wurde bei den Proben **d4T** und **d4T/C/1000h** beobachtet. Sie weisen die Werte von $a = 0,5130$ bzw. $a = 0,5138$ nm auf.

Vergleicht man die Gitterkonstanten der dotierten Cermets nach der Auslagerung, so wird deutlich, daß diese mit abnehmendem Ionenradius des dotierten Metalles linear abnehmen (Abb. 50).

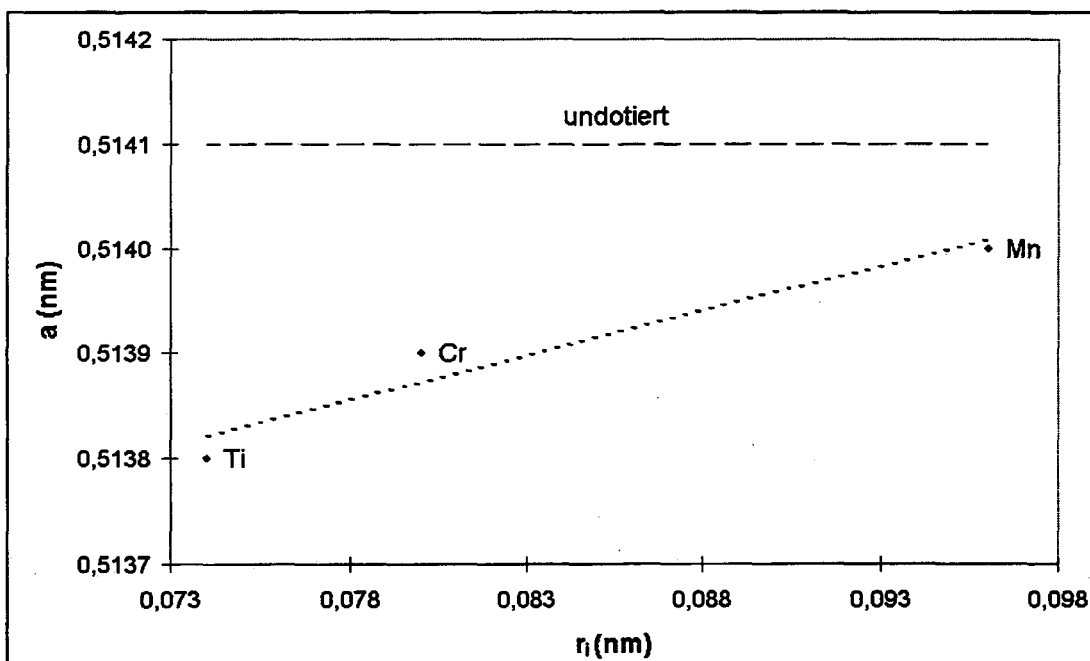


Abb. 50: Abhängigkeit der Gitterkonstante (a) vom Ionenradius (r_i) des dotierten Metalles.

E ZUSAMMENFASSUNG

In dieser Arbeit wurden drei verschiedene Verfahren zur Herstellung von Pulvern für die Herstellung von Anoden -Ni/8YSZ -Cermets vorgestellt.

1. Cermet-Herstellung aus chemisch vernickeltem Pulver

Das erste Verfahren besteht aus chemischem Ätzen und der Vernickelung von 8YSZ-Pulver. Vernickeltes 8YSZ-Pulver wurde anschließend zu Cermets verarbeitet und bezüglich der elektrischen Leitfähigkeit und der Langzeitstabilität untersucht. Die hergestellten Cermets wiesen mit einem Ni-Gehalt von 26 Vol.-%, bezogen auf den Feststoffanteil des Cermets, eine überdurchschnittlich hohe Leitfähigkeit auf. Die spezifische Leitfähigkeit lag oberhalb von 2500 S/cm. Nach einer Auslagerung von 1000 h bei 1100°C in Ar/4 Vol.-% H₂ besaß die Probe noch eine Leitfähigkeit von 1680 S/cm. Konventionell hergestellte Anoden-Cermets aus Pulvermischungen von 8YSZ mit NiO zeigen erst ab einen Ni-Gehalt von 30 Vol.-% metallische Leitfähigkeit. Die sehr guten elektrischen Eigenschaften und die Langzeitstabilität der aus vernickelten Teilchen hergestellten Cermets werden dadurch erreicht, daß Ni in die dünnen durchgehenden Kanäle des chemisch geätzten 8YSZ eindringt, wo es unter den Betriebsbedingungen der SOFC nicht mehr austreten kann. Der einzige Nachteil der Methode liegt darin, daß zum Ätzen aggressive Chemikalien, wie konzentrierte Schwefel- und Flußsäure verwendet werden, die ein Entsorgungsproblem darstellen können.

2. Cermet-Herstellung aus Sol-Gel-Pulver

Die zweite Methode war die Herstellung von NiO/8YSZ -Pulver mittels des Sol-Gel-Verfahrens. Diese Methode ist eine vielversprechende Alternative zur konventionellen Herstellung von Anoden-Cermets. Ausgehend von einer kolloidalen Lösung (Sol), die alle zur Herstellung des Cermets benötigten Metalle enthielt, wurden nach Variation der Herstellungsmethode drei Pulver erzeugt. Die aus diesen Pulvern mit einem etwa 30 Vol.-% betragenden Ni-Anteil hergestellten Cermets zeigten, bedingt durch die Ausgangsstoffe, unterschiedliches Verhalten bei der Kalzinierung des Xerogels und ergaben eine unterschiedliche Ni-Verteilung. Es konnte auch beobachtet werden, daß die Probe mit der feinsten Ni-Verteilung im Cermet die höchste Leitfähigkeit von 1580 S/cm und eine gute Langzeitstabilität besaß. Nach der Auslagerung bei 1100°C / 1000 h in Ar /4 Vol.-% H₂ wies diese Probe noch eine Leitfähigkeit von 980 S/cm. Mit 29 Vol.-% Ni, bezogen auf den Feststoffanteil, lag diese Probe unterhalb der Grenze von 30 Vol.-% Ni, bei der nach Literaturangaben das Ni/8YSZ -Cermet erst eine metallische Leitfähigkeit aufweist. Durch diese Methode, die allerdings noch optimiert werden muß, wird das aufwendige und kostspielige Mahlen und Mischen umgangen. Jedes der durch diese Methode hergestellten Pulverteilchen weist, unabhängig von dessen Größe, eine homogene Verteilung von NiO und 8YSZ auf. Der Nachteil der Methode im Vergleich mit der oben vorgestellten chemischen Vernickelung ist, daß, wie auch bei der konventionellen Ni/8YSZ-Cermet-Herstellung durch Pulvermischen, die zwei Phasen statistisch verteilt sind und keine gezielte Positionierung des Nickels im Cermet eingestellt werden kann.

3. Untersuchung von dotiertem 8YSZ als keramische Komponente für die SOFC-Anode.

Durch Sprühtrocknung wurden vier 8YSZ-Pulver hergestellt:

1. undotiertes 8YSZ
2. mit 5 Mol-% Mn-Oxid dotiertes 8YSZ
3. mit 5 Mol-% Cr-Oxid dotiertes 8YSZ
4. mit 5 Mol-% Ti-Oxid dotiertes 8YSZ.

Durch diese Dotierungen sollten die Grenzflächeneigenschaften zwischen Ni und 8YSZ beeinflusst werden, so daß die daraus hergestellten Cermets eine höhere spezifische Leitfähigkeit und bessere Langzeitstabilität aufweisen sollten als die undotierten Cermets.

Die Pulver wurden mit dem gleichen NiO-Anteil, der 45 Vol.-% Ni in Cermet entsprach, vermischt und sowohl nach der Siebdruckmethode auf 8YSZ-Substraten aufgetragen als auch zu Preßlingen verpreßt. Nach dem Sintern und der Reduktion wurden die Anodenschichten auf den 8YSZ -Substraten elektrochemisch untersucht. Nach der Auslagerung bei 900°C bis zu 1000 h in Ar /4 Vol.-% H₂ zeigten die Mn- und Ti-Oxid -dotierten Proben eine starke Zunahme der Polarisationsüberspannung bzw. einen starken Verlust der elektrochemischen Aktivität. Die undotierte Probe wies einen leichteren Abfall und die Cr-dotierte Probe einen Anstieg der elektrochemischen Aktivität jenseits 500 h Auslagerung auf. Einen ähnlichen Verlauf zeigte auch die elektrische Leitfähigkeit der reduzierten Preßlinge (Cermets) während der Auslagerung bei 1100°C. Die Mn- und Ti-dotierten Cermets zeigten die niedrigsten Werte der spezifischen Leitfähigkeit. Der höchste Wert wurde an dem undotierten Cermet gemessen. Die Cr-dotierte Probe wies während der Auslagerung eine Zunahme der spezifischen Leitfähigkeit auf.

Beim Vergleich der Porositätswerte der Cermets wurden wesentliche Unterschiede festgestellt. Darauf lassen sich auch die unterschiedlichen Werte der spezifischen Leitfähigkeit zurückführen. Die Verbesserung der Cr-dotierten Proben während der Auslagerung war eine Folge der starken Abnahme der Porosität, die während der Auslagerung wegen Nachsinterung stattfand.

Der Einfluß der Dotierungen auf die spezifische Leitfähigkeit und auf die Langzeitstabilität durch die Beeinflussung der Ni/8YSZ-Grenzflächeneigenschaften der Cermets konnte mit den eingesetzten Methoden nicht erfaßt werden. Der starke Einfluß dieser Dotierungen auf die Sinteraktivität und somit auf die entstehende Porosität übt indirekt auch einen starken Einfluß auf die elektrischen Eigenschaften der Cermets aus. Der Einfluß der Dotierungen auf die Grenzflächeneigenschaften wurde damit überdeckt. Zukünftige Untersuchungen sollen die unterschiedliche Sinterfähigkeit dieser Materialien quantitativ beschreiben und die Voraussetzungen schaffen, damit Cermets mit unterschiedlichen Dotierungen, aber der gleichen Porosität miteinander verglichen werden können.

Der Vergleich der verschiedenen Herstellungsmethoden führt zu dem Schluß, daß die chemische Vernickelung qualitativ das beste Verfahren zur Herstellung von Ni/8YSZ-Anoden-Cermets in Bezug auf die Langzeitstabilität und die relevanten Eigenschaften wie z.B. die elektrische Leitfähigkeit ist. Diese Methode verlangt aber einen wesentlich größeren Aufwand als die bis jetzt untersuchten Methoden und wird deshalb zur Zeit nicht weiter verfolgt.

Für die kommerzielle Herstellung der Ni/8YSZ-Anode ist die Anwendung der Sol-Gel-Methode für die Pulversynthese sehr geeignet. Dafür sprechen:

1. die unkomplizierte Prozeßführung,
2. die einfache Variation der Gehalte aller drei Metalle (Ni, Zr und Y),
3. die leicht zugänglichen Chemikalien,
4. im Falle von Additiven im Ni/8YSZ-Cermet können die meisten Metalle als Alkoholate zu Solen verarbeitet werden,
5. das aufwendige Mahlen von NiO- und YSZ-Pulver entfällt.

Die heute verwendete Mischung von NiO- und YSZ-Pulver führt trotz aufwendigem Mahlen nicht zu vergleichbaren Ergebnissen.

Die ersten Ergebnisse der elektrochemischen Aktivität aus Vorversuchen mit Anoden aus Sol-Gel-Pulver (mit 40 Vol.-% Ni-Gehalt) zeigten bei einer Stromstärke von 300 mA eine Überspannung von 60 mV. Diesen Wert erhält man bei den aus konventioneller Pulvermischung hergestellten Anoden bereits bei einer Stromstärke von 100 mA. Diese vielversprechenden Resultate machen Anoden aus Sol-Gel-Material zu attraktiven Kandidaten für zukünftige Brennstoffzellen.

LITERATUR

1. E. Rummich; **Nichtkonventionelle Energienutzung**, Springer-Verlag, Wien - New York, Nachdruck, 1981.
2. H. Lehmann, T. Reetz; **Zukunftsenergien**, Birkhäuser-Verlag, Berlin, 1995.
3. Verband der Industriellen Energie- und Kraftwirtschaft e.V. (Hrsg.); **Statistik der Energiewirtschaft 1993/94**, Verlag Energieberatung GmbH, Essen, 1995.
4. Mineralölwirtschaftsverband eV, (Hrsg.); **Mineralöl-Zahlen 1994**, Saphir Druck und Verlag, Ribbesbüttel, 1995.
5. R. Hanitsch, U. Lorenz, D. Petzold; **Handbuchreihe Energieberatung/Energiemanagement**, Band V: Elektrische Energietechnik, Springer-Verlag Berlin Heidelberg New York Tokyo, Verlag TÜV Rheinland, Köln, 1986.
6. K. Strauß; **Kraftwerkstechnik zur Nutzung fossiler, regenerativer und nuklearer Energiequellen**, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, 1994.
7. Bundesministerium für Wirtschaft; **Energie Daten '95**.
8. Verein deutscher Ingenieure (Hrsg.); **Energieversorgung mit Brennstoffzellenanlagen**, VDI Verlag, Düsseldorf, 1995.
9. H. Obayashi, T. Kudo; High-Temperature Electrolysis/Fuel Cells; Materials Problems, *Adv. Chem. Ser.*, **163**, (1976) S. 316-363..
10. Kolloquium 1994 des Sonderforschungsbereiches 270 der Universität Stuttgart; **Wasserstoff als Energieträger**, VDI Verlag, Düsseldorf, 1994.
11. H. Holick, H. Kleinschmager, R. Krapf, A. Minor, F.J. Rohr; **Entwicklung des Prototyps einer Hochtemperatur-Brennstoffzellen-Batterie**. Bundesministerium für Forschung und Technologie; Forschungsbericht T 77-17 (1976).
12. R.H. Simen (Hrsg.); **Wege für die Welt von Morgen**, Verlag Deutscher Forschungsdienst, Bonn-Bad Godesberg, 1993.
13. A) S. Murakami, Y. Akiyama, N. Ishida, T. Yasuo, T. Saito, N. Furukawa; Development of a solid oxide fuel cell with composite anodes, *Proc. of the 2nd Inter. Symp. on SOFC*, Athen, 1991, S. 561-565.
B) G. Maggio, I. Ielo, V. Antonucci, N. Giordano; Morphological Optimization of a SOFC Anode, *ibid*, S. 611-620.
C) M. Suzuki, H. Sasaki, S. Ootoshi, M. Ippomatsu; Development of Ru/ZrO₂ SOFC Anode, *ibid*. S. 585-591.
D) M. Mori, H. Itoh, N. Mori, C. Asakawa, T. Abe; Cell Performance for Solid Oxide Fuel Cells, *ibid*. S. 821-829
14. H. Wendt, V. Plzak (Hrsg.); **Brennstoffzellen**, VDI Verlag, Düsseldorf, 1990.
15. C.J. Winter; **Energie von A-Z**, SDV Verlag, Saarbrücken, Druckerei und Verlag GmbH, Saarbrücken, 1993.
16. J. Divisek, M.J. Schwuger; **Brennstoffzellen als Wandler chemischer Energie in Elektrizität**, KFA Jülich, Jahresbericht 1990.
17. B. Group; **Evaluation of the Westinghouse Solid Oxide Fuel Cell Technology for Electric Utility Applications in Japan**, Research Project 1676-1613 Final Report, May 1992.
18. N.Q. Minh; *J. Am. Ceram. Soc.* **76**, (1993) S. 563-588. Ceramic Fuel Cells.
19. L.M. Sheppard; **Advanced Materials & Processes inc. Metal Progress**, **87**(6) (1987) S. 46-51. Ceramics for Future
20. M. Kleitz; Electrode and Interface Reactions in Solid-State Cells, *Solid State Ionics*, **3**, (1981) S. 513-523.
21. A. Tintinelli, C. Rizzo, G. Giunta, A. Selvaggi; Ni-YSZ Porous Cermets: Microstructure and Electrical Conductivity. European Solid Oxide Fuel Cell (SOFC) Forum. Konferenz Lucerne - Switzerland, Oktober 1994. S. 455

22. M.E. Seiersten, P.H. Middleton; Redox Behaviour of Plasma Sprayed Nickel Anodes, *Proc. of the 2nd Inter. Symp. on SOFC*, Athen, 1991, S. 569-576.
23. N.J. Maskalick; Design and Performance of Tubular Solid Oxide Fuel Cells, *Proc. of the 1st Inter. Symp. on SOFC*, Athen, 1989, S. 279-287.
24. A.O. Isenberg; Energy Conversion via Solid Oxide Electrolyte Electrochemical Cells at High Temperatures, *Solid State Ionics*, **3**, (1981) S. 431.
25. K. Rühling; **Untersuchungen der physikalischen, katalytischen und technischen Probleme bei der Druckelektrolyse von Wasser und der Rekombination in Brennstoffzellen**, Dissertation, Universität Kassel 1990.
26. **Hochtemperatur-Brennstoffzelle; Aufgaben und Ziele**. KFA Jülich, HWS-Jahresbericht 1991.
27. E. Ivers-Tiffée, W. Wersing, M. Schießl, H. Greiner; Ceramic and Metallic Components for a Planar SOFC, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, **94**, (1990) S. 978-981.
28. W. Göpel, H.D. Wiemhöfer; Electrode Kinetics and Interface Analysis of Solid Electrolytes for Fuel Cells and Sensors, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, **94**, (1990) S. 981.
29. A. Naoumidis, A. Tsoga, P. Nikolopoulos, H. Grübmeier; Influence of Additives on Interfacial Properties between Ni and YSZ, *Proc. of the 4th Inter. Symp. on SOFC*, 18-23 June 1995 in Yokohama, S. 667-675.
30. P. Kountouros, R. Förthmann, A. Naoumidis, G. Stochniol, E. Syskakis; Synthesis, Forming and Characterization of Ceramic Materials for the Planar Solid Oxide Fuel Cell (SOFC), *Ionics*, **1**, (1995) S. 40-50.
31. K. Haberkro, R. Pampuch; Influence of Ytria Content on Phase Composition and Mechanical Properties of Y-PSZ, *Ceram. Inter.*, **9**, (1983) S. 8-12.
32. T.K. Gupta, J.H. Bechtold, R.C. Kuznicki, L.H. Cadoff, B.R. Rossing; *J. Mater. Sci.*, **12**, (1977) S. 2421-2426.
33. F. Wakai, S. Sakaguchi, Y. Matsuno; Superplasticity of Ytria-Stabilized Tetragonal ZrO₂ Polycrystals; *Adv. Ceramic Mater.*, **1**, (1986) S. 259-263
34. H.G. Scott; Phase Relationship in the Zirconia-Ytria System, *J. Mat. Science*, **10**, (1975) S. 1527-1535.
35. C. Morierra, R. Aschieri, M. Volante; Surface Characterization of Zirconium Oxide. I. Surface Activation and the Development of a strong Lewis Acidity, *Mater. Chem. Phys.*, **20**, (1988) S. 539-557.
36. A) R. Di Maggio, P. Scardi, A. Tomasi; Characterization of Ceria Stabilized Zirconia Coatings on Metal Substrates. **Better Ceramics Through Chemistry IV**. Konf. 16-20 April 1990, San Francisco, California, S. 481-484.
B) F.G. Sherif, H. Herman; Chemically Derived Ytria-Stabilized Zirconia for Plasma-Spraying, *ibid.* S. 831-835.
37. H. Nickel, A. Naoumidis, E. Syskakis; Foliengießen zur Herstellung von Komponenten für die planare Hochtemperatur-Brennstoffzelle, *VDI Berichte 1151*, Werkstofffragen '95, „Effizienzsteigerung durch innovative Werkstofftechnik“ März'95, (1995) S. 185-193.
38. P.N.W. Kountouros; **Korrelation zwischen Defektchemie, Phasenstabilisierung und Eigenschaften von stabilisierten ZrO₂-Keramiken**, Dissertation, Max-Planck-Institut für Metallforschung, Institut für Werkstoffwissenschaften, Stuttgart, 1993.
39. A.H. Heuer, L.W. Hobbs (Hrsg.); **Advances in Ceramics, Vol. 3**, Science and Technology of Zirconia, The American Ceramic Society, Columbus, Ohio, 1981.
A) C.A. Andersson, T.K. Gupta; Phase Stability and Transformation Toughening in Zirconia, *ibid.* S. 273.
40. A) K. Haberkro, W. Pyda, M.M. Bucko; Zirconia Polycrystals in the System TiO₂-Y₂O₃-ZrO₂, **Materials Science Monographs 66A**, Ceramics Today - Tomorrow's

- Ceramics, 7th International Meeting on Modern Ceramics Technologies (7th CIMTEC - World Ceramics Congress) Montecatini Terme, Italy, 24-30 June 1990, S. 1563-1572.
- B) L. Orio, V. Bolis, B. Fubini, C. Morterra; Surface Characterisation of Monoclinic Zirconia by Spectroscopic and Microcalorimetric Methods, *ibid.* S. 1789-1798.
- C) P. Duran, M.T. Hernandez, C. Moure, M. Gonzalez, P. Recio, C. Pascual, J.R. Jurado; Aging Behaviour Properties of SOFC Electrolytes, *ibid.* S. 2219-2228.
41. M. Gonzalez, C. Moure, J.R. Jurado, P. Duran; Solid-State Reaction, Microstructure and Phase Relations in the ZrO_2 -Rich Region of ZrO_2 - Yb_2O_3 , *J. Materials Science*, **28**, (1993) S. 3451-3456.
42. K.E. Swider; **The Electrical Properties of Bulk and Thin Film Yttria-Stabilized Zirconia-Titania**, Dissertation, University of Pennsylvania, 1992.
43. N. Claussen, M. Rühle, A.H. Heuer (Hrsg.); **Advances in Ceramics**, **12**, **Science and Technology of Zirconia**, 2nd Inter. Conference on the Science and Technology of Zirconia, Stuttgart, June 21-23, 1983, Verlag: The American Ceramic Society, Inc. Ohio, 1984.
- A) A.H. Heuer; Phase Transformations in ZrO_2 -Containing Ceramics, *ibid.* S. 1-13.
- B) M. Iwase, E. Ichise; Mixed Ionic and Electronic Conduction in Zirconia and Its Application in Metallurgy, S. 646-659.
44. A) V.S. Stubican; Phase Equilibria and Metastabilities in the Systems ZrO_2 - MgO , ZrO_2 - CaO , and ZrO_2 - Y_2O_3 , **Advances in Ceramics; Science and Technology of Zirconia III**, 3rd Inter. Conference on the Science and Technology of Zirconia, Tokyo Sept. 9-10, 1986. Verlag: The American Ceramic Society, Inc. Ohio, 1986, S. 71-82.
- B) K. Tsukuma, T. Takahata, T. Tsukidate; Transperent TiO_2 - Y_2O_3 - ZrO_2 Ceramics, *ibid.* S. 287-291.
45. A.C. Firatli; **Sinterung von Mehrphasen-Keramik im Dreistoffsystem $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3$ - ZrO_2** . Dissertation, RWTH Aachen, 1982.
46. R. Ruh, K.S. Mazdidasni, P.G. Valentine, H.O. Bielstein; Phase Relations in the System ZrO_2 - Y_2O_3 at Low Y_2O_3 Content, *J. Am. Soc.*, **67** (1984) S. 190-192.
47. J.C. Bailar, H.J. Emeléus, R. Nyholm, A.F. Trotman-Dickenson; **Comprehensive Inorganic Chemistry**. Verlag: Pergamon Press, Oxford, 1973.
48. N.N. Greenwood, A. Earnshaw; **Chemie der Elemente**, VCH-Verlag, Weinheim, 1990.
49. T. Kawada, N. Sakai, H. Yokokawa, M. Dokiya; Structure and Polarization Characteristics of Solid Oxide Fuel Cell Anodes. *Solid State Ionics*, **40**, (1990) S. 402.
50. K. Müller; Herstellung metallischer Überzüge durch Reduktion, *Galvanotechnik*, **54**, (1963) S. 609-619.
51. T.L. Markin, R.J. Bones, R.M. Dell; High Temperature Solid Electrolyte Fuel Cells. *Proc. of a Conf. on Superionic Conductors*, Plenum Press, New York, 1976, S. 15-35.
52. A) H. Seto, T. Miyata, A. Tsunoda, T. Yoshida, S. Sakurada; Cermet for Interconnection of SOFC, *Proc. of the 3th Inter. Symp. on SOFC*, Honolulu, 1993, S. 421-427.
- B) K.C. Chou, S. Yuan, U. Pal; Deposition, Electrical Property and Direct Porosity Measurement of - ZrO_2 Cermet Electrodes, *ibid.* S. 431-443.
- C) H. Miyamoto, M. Sumi, K. Mori, I. Koshiro; Improvement of Anode Performance by YSZ Surface Modification, *ibid.* S. 504-512.

- D) P.H. Middleton, H.J. Steiner, G.M. Christie, R. Baker, I.S. Metcalfe, B.C.H. Steele; Evaluation of Novel Oxide Anodes for Methane Conversion in SOFC Systems, *ibid.* S. 542-551.
53. A) S.S. Liou, W.L. Worell; **Proc. of the 1st Symp. on SOFC**, The Electrochemical Society, Pennington, NJ, 1989, S. 81-89.
B) P.A. Lessing, L.W. Tai, K.A. Klemm; Fabrication Technologies for a Planar SOFC, *ibid.* S. 337-360.
 54. H. Sawai, T. Kanamori, I. Koiwa, S. Shibata, K. Kihei; A Study on the Low Energy Consumption Thermal Head Using Electroless Ni-W-P Alloy Films as Heating Resistors. **J. Electrochem. Soc.** 137, (1990) S. 3653.
 55. B.C.H. Steele, P.H. Middleton, R.A. Rudkin; Material Science Aspects of SOFC Technology with Special Reference to Anode Development, **Solid State Ionics**, 40, (1990) S. 388.
 56. K. Eguchi, T. Setoguchi, M. Sawano, S. Tamura, H. Arai; A Study on Anode and Interconnector Materials for Solid Oxide Fuel Cells, **Proc. of the 2nd Inter. Symp. on SOFC**, Athen, 1991, S. 603-610.
 57. V.E. van Dieten; **Electrochemical Vapour Deposition of SOFC Interconnection Materials**. Dissertation Delft University, Delft University Press, Delft, 1993.
 58. R.P. Furstenau, G. McDougall, M.A. Langell; Initial Stages of Hydrogen Reduction of NiO, **Surface Science**, 150, (1985) S. 55-79.
 59. T. Ford; Fehlererkennung in Verbundwerkstoffen, **Kontrolle**, 9, (1995) S. 28.
 60. W.F. Smith; **Principles of Materials Science and Energies**, Verlag Mac Graw, New York, 1986.
 61. W. Schatt; **Pulvermetallurgie Sinter- und Verbundwerkstoffe**, Verlag Dr. Alfred Hüthig, Aufl. 3, Heidelberg, 1988.
 62. T. Werber; Joining of Nickel Powder Grains by Thermal Oxidation, **Solid State Ionics**, 42, (1990) S. 205-211.
 63. E. Syskakis, A. Naoumidis; Properties of Ceramic Materials for High Temperature Solid Oxide Fuel Cell (SOFC), **Proc. of the 7th Panellenic Conf. on Solid State Physic**, Thessaloniki, 22-25 Sept. 1991, S. 234-238.
 64. H. Stadelmann, E. Reich; Preparation of Powdered Nickeloxid-Zirconia Mixture for Plasma Spray Manufacture of Fuel-Cell Anodes, **Ger DE 4,122,942**, 30/1/1992.
 65. J. Karthikeyan, K.P. Sreekumar; Metal Pin Reinforced Thick Ceramic Coating Prepared by Plasma Spraying, **Proc. of the 4th Natl. Thermal Spray Conf.**, Pittsburg PA, 4-10 May 1991, S. 371-374
 66. T. Kawada, N. Sakai, H. Yokokawa, M. Dokiya; Characteristics of Slurry-Coated Nickel Zirconia Cermet Anodes for Solid Oxide Fuel Cells, **J. Electrochem. Soc.**, 137, (1990) S. 3042.
 67. W. Raith; **Festkörper**, Walter de Gruyter Verlag, Berlin, 1992.
 68. P. Nikolopoulos; **Bestimmung von Grenzflächenenergien für Oxid-Metall-Kombinationen**, Dissertation (KFK 2038) Kernforschungszentrum Karlsruhe, Institut für Material- und Festkörperforschung, Karlsruhe, 1974.
 69. F. Halla; **Kristallchemie und Kristallphysik metallischer Werkstoffe**, Johann Ambrosius Barth Verlag, Leipzig, 1957.
 70. M. Henzler, W. Göpel, C. Ziegler; **Oberflächenphysik des Festkörpers**, B.G. Teubner Verlag, Stuttgart, 1991.
 71. K. Schwabe; **Physikalische Chemie**, Akademie-Verlag, Berlin, 1986.
 72. A Shiratori, H Takagi; Fuel Elektrode for Solid Oxide Fuel Cell, EP 93108602.9, 1/12/1993.

73. R. Millini, M.F. Gagliardi; Physico-Chemical Characterization of NiO/YSZ Powders Prepared by the Citrate Route, **J. Mater. Science**, **29**, (1994) S. 4629-4632.
74. P. Haasen; **Physikalische Metallkunde**, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, Tokyo, 1984.
75. A.R. West; **Grundlagen der Festkörperchemie**, Verlag: VCH Weinheim, 1992.
76. J.F. Padday; **Wetting, Spreading and Adhesion**, Verlag: Academic Press, London, New York, San Francisco, 1978.
77. D. Sander; **Absorbat-induzierte Oberflächenspannungen**, Dissertation (Jül 2572) RWTH Aachen, Forschungszentrum Jülich GmbH, Jülich, 1992.
78. T. Kawada, N. Sakai, H. Yokokawa, M. Dokiya; Characteristics of Slurry-Coated Nickel Zirconia Cermet Anodes for Solid Oxide Fuel Cells, **J. Electrochem. Soc.**, **137**, (1990) S. 3042-3047.
79. G. Brauer; **Handbuch der Präparativen Anorganischen Chemie**, 3. Aufl. Verlag: Ferdinand Enke, Stuttgart, 1975.
80. K.L. Mittal; **Adhesion Measurement of Thin Films, Thick Films, and Bulk Coatings** Verlag: American Society for Testing and Materials, Baltimore, 1978.
81. C. Bischof, W. Possart; **Adhäsion** Theoretische und experimentelle Grundlagen. Akademie Verlag, Berlin, 1983.
82. K.L. Wolf - **Physik und Chemie der Grenzflächen**, Springer-Verlag, Berlin, Göttingen, Heidelberg, 1. Band, 1957, 2. Band, 1959.
83. H.P. Williams; Die Metallisierung von keramischen Pulvern, **Ber. Dtsch. Keram. Ges.** **41**, (1964) S. 639-644.
84. W. Raith (Hrsg.); **Vielteilchen-Systeme**, Verlag: Walter de Gruyter, Berlin, 1992.
85. F. Lux; Review Models Proposed to Explain the Electrical Conductivity of Mixtures Made of Conductive and Insulating Materials, **J. Mater. Sci.**, **28**, (1993) S. 285-301.
86. D.W. Dees, T.D. Claar, T.E. Easler, D.C. Fee, F.C. Mrazek; Conductivity of Porous Ni/ZrO₂ Cermets, **J. Electrochem. Soc.** **134**, (1987) S. 2141.
87. S. Majumdar, T. Claar, B. Flandermeyer; Stress and Fracture Behavior of Monolithic Fuel Cell Tapes, **J. Am. Ceram. Soc.**, **69**, (1986) S. 628.
88. P.H. Middleton, M.E. Seiersten, B.C.H. Steele; Morphology and Electrochemistry of Porous Nickel/ Zirconia Cermets, **Proc. of the 1st Symp. on SOFC**. The Electrochemical Society, Pennington, NJ, 1989, S. 90-98.
89. W.J. Moore; **Physikalische Chemie**. 2. Aufl. Verlag: Walter de Gruyter, Berlin, New York, 1973.
90. H. Gobrecht; **Bergmann-Schaefer Lehrbuch der Experimentalphysik**, 7. Aufl. Verlag: Walter de Gruyter, Berlin, New York, 1987.
91. S. Meriani, C. Palmonari (Hrsg.); **Zirconia '88. Advances in Zirconia Science and Technology**. Elsevier Science Publishers Ltd, New York, 1989.
A) P. Nikolopoulos, D. Sotiropoulou; Surface and interfacial energies in zirconia - liquid metal systems, *ibid.* S. 199-207.
92. A. Tsoga; **Improvements of Interfacial Properties in the Cermet (YSZ/Ni) Anode of the Solid Oxide Fuel Cell**, Dissertation, Patras University, Patra, Griechenland, 1996.
93. P. Uhlmann, K. Grundke; Grenzflächenphänomene an Pulverlackfilmen. **Farbe & Lack (BRD)**, **102**, (1996) S. 48-55.
94. P.J. Sell, A.W. Neumann; Die Oberflächenspannung fester Körper. **Angew. Chem.**, **78**, (1966) S. 321.
95. Bericht der Technischen Akademie Esslingen; Funktionelle chemische Nickelabscheidung für Korrosions- und Verschleißschutz, **Galvanotechnik**, **80**, (1989) S. 3440.
96. W. Bergmann; **Werkstofftechnik**, 2, Verlag Hanser, München, 1987.

97. O.F. Tower; On the Preparation of Colloidal Solutions of Nickel Hydroxides. **J. Phys. Chem.**, 28, (1924) S. 176.
98. W.H. Stockmayer, D.W. Rice, C.C. Stephenson; Thermodynamic Properties of Sodium Borhydride and Aqueous Borohydride Ion, **J. Am. Chem. Soc.**, 77, (1955) S. 1980.
99. H. Wiegand, K. Schwitzgebel; Eigenspannungen, Kristallitgröße und Texturen in galvanischen und chemischen Nickelschichten und ihr Zusammenhang mit mechanischen und technologischen Werkstoffkennwerten, **Metall**, 21, (1967) S. 1024.
100. W. Riedel; Galvanisch und chemisch aufgebrachte Schichten zur Verschleißminderung, **Jahrbuch Oberflächentechnik**, Band 48, S. 47-58, Metall-Verlag GmbH, Berlin, Heidelberg, 1992.
101. H. Mahlkow; Metallabscheidung ohne äußere Stromquelle **Jahrbuch Oberflächentechnik**, Band 48, S. 145-155, Metall-Verlag GmbH, Berlin, Heidelberg, 1992.
102. Vorträge und Mitteilungen aus der Arbeit und den Bezirksgruppen der Deutschen Gesellschaft für Galvanotechnik e.V.; **Galvanotechnik**, 62, (1971) S. 55-60.
103. Deutsche Gesellschaft für Oberflächentechnik e.V.; Einsatz und Anwendungen von Ni- und Ni-Legierungsüberzügen, **Galvanotechnik**, 87, S. 789-797.
104. E. Roth; Quo Vadis Galvanotechnik, **Galvanotechnik**, 87, (1996) S. 751-760.
105. K.H. Müller; Herstellung metallischer Überzüge durch Reduktion, **J. Vac. Sci. Technol.**, A4, (1986) S. 184.
106. U. Schuster von Metallisieren von Keramik; **Galvanotechnik**, 87, (1996) S. 245-254.
107. Aus der Praxis - für die Praxis: Stromlose Vernickelung von molybdänhaltigem legiertem Stahl, **Galvanotechnik**, 87, (1996) S. 1179-1180.
108. A. Vaskelis; Möglichkeiten der außenstromlosen Abscheidung von Schichten mit guten korrosionsschützenden und mechanischen Eigenschaften, **Galvanotechnik**, 87, (1996) S. 412.
109. H. Simon, R. Suchentrunk; Werkstoffe und Schichten für hohe Beanspruchungen in der Luft- und Raumfahrt, **Galvanotechnik**, 87, (1996) S. 396.
110. Z. Bangwei, H. Wangyu, Q. Xuanyuan, Z. Qinglong, Z. Heng, T. Zhaosheng; Preparation, Formation and Corrosion for Ni-W-P Amorphous Alloys by Electroless Plating, **Transact. Institute Met. Finish**, (1996) S. 69-71.
111. M. Nishira, K. Yamagishi, H. Matsuda, M. Suzuki, O. Takano; Uniform Dispersibility of PTEE Particles in Electroless Composite, **Transactions Institute Met. Finishing**, (1996) S. 62-64.
112. S.M. Mayanna, L. Ramesh, B.S. Sheshadri; Ni-Plating-Influence of Mixed Ligands, **Transact. Institute Met. Finish**, (1996) S. 66-68.
113. J. Pohl; Automated Process Control of Electroless Nickel Deposition, **Oberfläche JOT**, 32, (1992) S. 24-26.
114. M. Lelental; Effect of Amine Borane Structure on Activity in Electroless Plating, **J. Catal.**, 32, (1974) S. 429-433.
115. J. Dumesic, J.A. Koutsky, T.W. Chapman; The Rate of Electroless Copper Deposition by Formaldehyd Reduktion, **J. Electrochem. Soc.**, 121, (1974) S. 1405-1411.
116. G. Hermann; Zur chemischen Metallabscheidung, **Galvanotechnik**, 65, (1974) S. 462.
117. T. Yamada, A. Yamamoto, M. Fujiwara, Y. Kunugi; Strength Evaluation and Effect of Graphite on Strength of Electroless Nickel Plating on Cast Iron, **J. Mater. Sci.**, 28, (1993) S. 3513.
118. P. Konrad; Elektroless Ni State of the Art, **Plat. Surf. Finish**, 79, (1992) S. 29-33.

119. G. Gawrilov; Die chemische Abscheidung von Dispersionsschichten mit Ni-P und Ni-B-Matrix. Einlagern von Oxiden: Zirkoniumdioxid, **Galvanotechnik**, 65, (1974) S. 858.
120. H. Haberland, R. Stroh; Verfahren zur Herstellung von durch Alkyl- und/oder Cyclo-alkylgruppen N-trisubstituierten Borazanen, **DBP** 1,088,971, 24/5/1957.
121. O. Kunio, S. Mitsuru, K. Johji, C. Saitama; Verfahren zur Herstellung von Keramik-Komposit-Pulvern, **DE** 40 23 001, 24/1/1992.
122. H. Niederprüm, H.G. Klein; Neuere Ergebnisse der chemogalvanischen Metallisierung von Kunststoffen mit Borhydriden, **Metalloberfläche**, 24, (1970) S. 468.
123. H. Loose; Neues Verfahren zur stromlosen Metallabscheidung, **Oberfläche**, 10, (1971) S. 546.
124. P.A. Taskinen, M.J. Kaskiala, S.T. Kemppinen, J.L. Niemelä, H.J. Volotinen; Method for the Treatment and Produktion of Material. **EP** 90109373.2 17/5/1990.
125. A. Green; Determination of Growth Stresses in Nickel Oxide Using X-Ray Diffraction, **Mater. Sci. Technol.**, 8, (1992) S. 159.
126. H. Niederprüm; Chemische Vernickelung, **Angew. Chem.**, 87, (1975) S. 652.
127. A.G. Lappin, A. McAuley; The Redox Chemistry of Nickel, **Advances in Inorganic Chemistry**, 32, (1988) S. 241-295.
128. R.W. Anderson, W.A. Neff; Nickel-Bath Recovery, **Plat. Surf. Finish.**, 79, (1992) S. 18-26.
129. H.G. Klein, H. Niederprüm, K. Glaser; Neuerungen bei der Galvanisierung von Kunststoffen, **Galvanotechnik**, 62, (1971) S. 799.
130. F. Schubert, K. Lang; Neue Wege zur Herstellung von Natriumborant und dessen Verwendung, **Angew. Chem.**, 72, (1960) S. 994-1000.
131. H. Nöth, H. Beyer; Darstellung und Eigenschaften der Alkylamin-borane, und Dipolmomente einiger Alkylamin-borane, **Chem. Ber.**, 93, (1960) S. 928-945.
132. R. Steudel; **Chemie der Nichtmetalle**; Verlag Walter de Gruyter, Berlin, 1974.
133. A. Srivastva, S. Mohan, V. Agarwala, R.C. Agarwala; On the Crystallization Behaviour of an Amorphous Ni-17,8 at.% B Electroless Deposit, **Z. Metallkd.**, 83, (1992) S. 251-253.
134. **Beilstein**, Ammine-Boranes L-BH₃. 4, III 235e, IV 438.
135. F. Seel; **Grundlagen der analytischen Chemie**, Verlag Chemie, Weinheim, 1970.
136. J.W. Dini, J.R. Helms, H.R. Jonson; Ring shear test for quantitatively measuring adhesion of metal deposits, **Electroplating and Met. Finishing**, 25, (1972) S. 5.
137. E. Zirngiebl, H.G. Klein; Wäßriges Bad zur chemischen Abscheidung von borhaltigen Metallüberzügen, **DBP** 1,243,493, 4/1/1968.
138. D.J. Levy; Thin Nickel Films by Hydrazine Autocatalytic Reduktion, **Electrochem. Techn.**, (1963) S. 38-42.
139. J.W. Dini, P.R. Coronado; Thick Nickel Deposits of High Purity by Electroless Methods, **Plating**, **East Orange**; 54, (1967) S. 385-390.
140. S. Büttgenbach; **Mikromechnik. Einführung in Technologie und Anwendungen**, Verlag: B.G. Teubner, Stuttgart, 1991.
141. G. Gawrilov; Chemisch abgeschiedene Dispersionsschichten auf Schleifwerkzeugen, **Kammer der Technik**, Suhl. Tagung. Tagungsband. 68 (1982) S. 111-116.
142. G. Gawrilov; Chemische Nickelüberzüge auf Al-Si- Legierungen, **Kammer der Technik**, Suhl. Tagung. Tagungsband. 83, (1987) S.136-143.
143. G. Gawrilov; Herstellung, Aufbau und Eigenschaften von chemisch abgeschiedenen Dispersionsschichten, Tagungsber. **Wiss. Tag. Tech. Hochsch.**, Karl-Marx-Stadt, (1983). S.107-112.

144. B. Steele; Applications of ceramic electrolytes in electrochemical engineering systems, **Chemistry and Industry**, (1986) S. 651-656.
145. K.M. Gorbunova, A.A. Nikiforova; **Physicochemical principles of Nickel Plating**, Israel Program for Scientific Translations, Jerusalem, 1963.
146. **Vernicklung - Verfahrenstechnik und Anwendungen**; Hrsg. International Nickel Limited, London, 1967.
147. A. Szasz, D.J. Favian, Z. Paal, J. Kojnok; Chemical Mechanism in Electroless Deposition, **J. of Non-Crystalline Solids**, 103, (1988) S. 21-27.
148. Z. Jusys, J. Liaukonis, A. Vaskelis; The Mechanism of Electroless Ni-P-Deposition Studied by Electrochemical Mass Spectrometry, **J. Electroanal. chem.**, 325, (1992) S. 247-255.
149. H.H. Urlberger; . Eigenschaften von Chemisch-Nickel-Schichten, **Galvanotechnik**, 80, (1989) S. 3807
150. K. Lang; Die stromlose Vernicklung, **Galvanotechnik**, 56, (1965) S. 347.
151. K. Lang; Ein neues Verfahren zur stromlosen Vernickelung, **Metalloberfläche**, 19, (1965). S. 257
152. H.G. Klein, H. Niederprüm, E.M. Horn; Untersuchungen an chemisch abgeschiedenen Ni-B-Schichten auf Metallen, **Metalloberfläche** 25, (1971) S. 305.
153. W. Frick, M. Schlötter; Galvanisierung keramischer Materialien, **Oberfläche**, 11, (1971) S.. 564-573.
154. G. Gawrilov; Gedanken zum Thema "Chemische Vernicklung". **Galvanotechnik**, 79, (1988) S. 3654.
155. A. Srivastva, S. Mohan, V. Agarwala, R.C. Agarwala; Factors Influencing the Deposition Rate of Ni Boron Electroless Films, **Z. Metallkd.**, 83, (1992) S. 254.
156. G. Gawrilov; **Chemische (stromlose) Vernickelung**, Verlag: E.G. Leuze Saulgau, 1974.
157. R. Jablonski, A. Naoumidis, H. Nickel; Beitrag zur Entwicklung eines Moduls für die Hochtemperatur-Brennstoffzelle, **Berichte des Forschungszentrums Jülich**, Jül 3102, Institut für Werkstoffe der Energietechnik (IWE) des Forschungszentrums Jülich, 1995.
158. W. Feitknecht, R. Signer, A. Berger; Zur Kenntnis der Sole mit blätchenförmigen Teilchen, **Kolloid. Z.** 108, (1942) S. 12-20.
159. O.F. Tower, M.C. Cooke; On the Preparation of Colloidal Solutions of Nickel Hydroxides, **J. Phys. Chem.**, 26, (1922) S. 728.
160. F.A. Cotton; **Progress in Inorganic Chemistry**, Verlag: Interscience Publishers, New York, London, Sydney, 1964.
161. M. Kerker, A.C. Zettlemoyer, R.L. Rowell; **Colloid and Interface Science**. Verlag: Academic Press Inc., New York, San Francisco, London, 1977.
162. G. Schramm; **Einführung in praktische Viskosimetrie**, Verlag: Haake, Karlsruhe, 1981.
163. D.L. Andrews; **Lasers in Chemistry**, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, 1986.
164. P.W. Jolly, G. Wilke; **The Organic Chemistry of Nickel**, 1, Organonickel complexes, Verlag: Academic Press, New York, 1974.
165. D. Weigel, B. Imelik, P. Laffitte; Étude physico-chimique de la pyrolyse du nitrate de nickel hexahydraté, **Bull. Soc. Chim. Fr.**, 1962, (1962) S. 345-349, *ibid.* Étude des structures des nitrates de nickel, S. 544-549.
166. **Gmelins Handbuch der Anorganische Chemie**, Nickel, Nr. 57, Aufl.8, Verlag Chemie, Weinheim, 1966, S. 505-510.
167. R.D. Kaiser; **Erzeugung, Charakterisierung und Trennung verschiedener Ni-Verbindungen in Luft - Ein Beitrag zur Speziation von Metallen in Aerosolen**, Dissertation, Universität Dortmund, 1985.
168. U. Wittig; **Struktur und Dynamik kolloidaler Suspensionen**, Dissertation, Universität Dortmund, 1989.

169. C.J. Brinker, D.M. Smith, R. Deshpande, P.M. Davis, S. Hietala, G.C. Frye, F.S. Ashley, R.A. Assink; *Sol-Gel Processing of Controlled Pore Oxides*, **Catal. Today**, 14, (1992) S. 155-163.
170. L.C. Klein; **Sol-Gel Technology for Thin Films, Fibers, Preforms, Electronics and Specialty Shapes**. Noyes Publications, Park Ridge, New Jersey, 1988.
A) Shyama P. Mukherjee; *Ultrapure Glasses from Sol-Gel Processes*, *ibid.* S. 247-259.
171. B. Dunn, G.C. Farrington, B. Katz; *Sol-gel Approaches for Solid Electrolytes and Electrode Materials*, **Solid State Ionics**, 70/71, (1994) S. 3-10.
172. D. Bär R. Förthmann, A. Naoumidis, H. Nickel; *Untersuchungen zur Herstellung von Aluminiumoxidkeramiken mit definierten Gefügeparametern unter Verwendung kolloidchemischer Verfahren*, **Berichte des Forschungszentrums Jülich**, Jül 2612, Institut für Werkstoffe der Energietechnik (IWE) des Forschungszentrums Jülich, 1992.
173. A) R.C. Mehrotra; *Chemistry of Metal (Including Polymetal) Alkoxides*, **Proc. of the Winter School on Glasses and Ceramics from Gels**, Sao Carlos (SP), Brazil 14 - 19 August 1989; Verlag: World Scientific Singapore; 1989, S. 17-39.
B) R.C. Mehrotra; *Metal Alkoxides and their Derivatives with Carboxylic Acids and β -Diketones as Precursors in Solution-Sol-Gel Process*; *ibid.* S. 40.
174. S.E. Friberg, Z. Ma; *Amphiphilic Association Structures: Some Recent Applications*; **Advan. Colloid Interface Science**, 41, (1992) S. 45-56.
175. J. Rhee, D.S. Jo; *Continuous Processing of Monodispersed Zirconia Powders*, **J. of the Korean Ceramic Soc.**, 29, (1992) S. 919-925.
176. E. Sauer; **Kolloid chemisches Praktikum**. Verlag für Angewandte Wissenschaften, Wiesbaden, 1953.
177. M.J. Hampden-Smith, W.G. Klemperer, C.J. Brinker (Editors); **Better Ceramics Through Chemistry V**. Symposium held April 27 - May 1, 1992, San Francisco, California, U.S.A. Verlag: Materials Research Society, Pittsburgh, Pennsylvania, 1992.
A) L.G. Hubert-Pfalzgraf; *Heterometallic Aggregates as Intermediates on the Molecular Routes to Multicomponent Oxides*, *ibid.* S. 15.
B) I. Iaziz, A. Larbot, C. Guizard, A. Julbe, L. Cot; *Hydrolysis of Zirconium Propoxide by an Esterification Reaction*; *ibid.* S.71.
C) A.W. Apblett, J. Lei, G.D. Georgeva; *Molecular Design of Carboxylic Precursors for Zirconia*, *ibid.* S. 77.
D) H. Suzuki, H. Saito, H. Hayashi; *Properties of ZrO_2 Gels Prepared by Controlled Chemical Modification Method of Alkoxide*, *ibid.* S. 83.
E) J. Livage, M. Chatry, M. Henry, F. Taulelle; *Complexation of Zr(IV) precursors in aqueous solutions*, *ibid.* S. 201.
F) M.R. Boutz, R.J. O. Scholtenhuis, A.J.A. Winnubst, A.J. Burggraaf; *Stability of Aqueous Suspensions of High Surface Area Zirconia Powders in the Presence of Polyacrylic Acid Polyelectrolyte*, *ibid.* S. 303.
G) M. Atik, M.A. Aegerter; *Corrosion Resistant ZrO_2 SOL-GEL Coating on Stainless Steel*, *ibid.* S. 471.
H) A. Tomasi, P. Scardi, F. Marchetti; *Protective Zirconia Thin Films on Metal Substrates*, *ibid.* S. 477.
178. J.D. Mackenzie, D.R. Ulrich; **Ultrastructure Processing of Advanced Ceramics**,. Verlag: John Wiley and Sons, Toronto, 1988.
179. E. Crucean, B. Rand; *Calcination of Zirconia Gels*, **Trans. J. Brit. Ceram. Soc.**, 78, (1979) S. 58-64.
180. D. Kundu, D. Ganguli; *Monolithic Zirconia Gels from Metal-Organic Solutions*, **J. Mater. Sci. Lett.**, 64, (1981) S. 37-39.

181. J.D. Mackenzie; Unusual Non-Crystalline Solids from Gels in 2004, **J. Non-Cryst. Solids**, **73**, (1985) S. 631
182. C.J. Brinker, G.W. Scherer; **Sol-Gel Science. The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing**, Verlag: Academic Press, San Diego, 1990.
183. H.G. Floch, J.J. Priotton; Colloidal Sol-Gel Optical Coatings, **Ceramic Bulletin** **69**; (1990) S. 1141.
184. A.E. Regazzoni, E. Matijevic; Formation of Spherical Colloidal Nickel Ferrite Particles as Model Corrosion Products, **Corrosion**, **38**, (1982) S. 212.
185. J.H. Adair, S.A. Touse, P.J. Melling; Chemically Derived Multilayer Ceramics, **Am. Ceram. Soc. Bull.**, **66**, (1987) S. 1490.
186. A.K. Cheetham, C.J. Brinker, M.L. Mecartmey, C. Sanchez (Editors); **Better Ceramics through Chemistry VI**, Symposium held April 4-8, 1994, San Francisco, California, Verlag: Materials Research Society Pittsburg, Pennsylvania, 1994.
 - A) D. Burgard, C. Kropf, R. Nass, H. Schmidt; Routes to Deagglomerated Nanopowder by Chemical Synthesis, *ibid.* S.101.
 - B) J.G. Darab, M.F. Buehler, J.C. Linehan, D.W. Matson; Nano-Crystalline Powders and Suspensions Generated Using a Flow-Through Hydrothermal Process, *ibid.* S. 499.
 - C) H.C. Zeng; Retention Behaviours of Carbon in SOL-GEL Derived ZrO₂ Studied by Fourier Transform Infrared Spectroscopy, *ibid.* S. 715.
187. L.D. Pye, W.C. La Course, H.J. Stevens; **The Physics of Non-Crystalline Solids**, Verlag: Taylor & Francis, London; 1992.
188. L. Spiccia, B.O. West, J. Cullen, D. de Villiers, I. Watkins, J.M. Bell, B. Ben-Nissan, M. Anast, G. Johnston; Sol-Gel Precursor Chemistry, **Engin. Mater.**, **53-55**, (1991) S. 445-450.
189. R.A. Roy, R. Roy; Diphasic Xerogels: I. Ceramic-Metal Composites, **Mat. Res. Bull.**, **19**, (1984) S. 169.
190. G.H. Cullum; Sol-Gel Processing of Ceramic Composites, **Flight-Vehicle Materials, Structures and Dynamics**, **3**, (1992) S. 139.
191. S. Sakka (Editor); **Glasses and Glass Ceramics from Gels**, Proceeding of the Fourth International Workshop on Glasses and Glass Ceramics from Gels, Kyoto, Japan, July 13-15, 1987, **J. Non Crystalline Sol.**, **100**, (1988).
 - A) R.C. Mehrotra; Synthesis and Reactions of Metal Alkoxides, *ibid.* S. 1-15.
 - B) M. Guglielmi, G. Carturan; Precursors for SOL-GEL Preparations, *ibid.* S. 16-30.
 - C) K. Yamada, T.Y. Chow, T. Horiata, M. Nagata; A Low Temperatur Synthesis of Zirconium Oxide Coating Using Chelating Agents, *ibid.* S. 316-320.
192. A.E. Regazzoni, E. Matijevic; Formation of Uniform Colloidal Mixed Cobalt-Nickel Ferrite Particles, **Colloids and Surfaces**, **6**, (1983) S. 189.
193. S. Sakka, K. Kamiya, K. Makita, Y. Yamamoto; Formation of Sheets and Coating Films from Alkoxide Solutions, **J. Non-Crystalline Sol.**, **63**, (1984) S. 223.
194. P.J. Sanchez-Soto, M.A. Aviles, G. Colon, M. Macias, J.A. Navio; Thermal Evolution of TiO₂-ZrO₂ Composites Prepared by Chemical Coating Processing, **Materials Letters**, **20**, (1994) S. 339-344.
195. D. Ganguli; Sol-Gel Processing: A Versatile Concept for Special Glasses and Ceramics, **Bull. Mater. Sci.**, **16**, (1993). S. 523-531.
196. M. Anast, A. Wong, J.M. Bell, B. Ben-Nissan, J. Cullen, L. Spiccia, D. De Villiers, I. Watkins, B.O. West, G. Johnston; Thin Film Ceramic Coatings via the Sol-Gel Process, **Key Engineering Materials**, **53**, (1991) S. 427-432.
197. L. Michalowsky (Hrsg.); **Neue keramische Werkstoffe**, Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig, Stuttgart 1994.

198. M. Tomozawa, R.H. Doremus; **Treatise on Materials Science and Technology**, 22, Academic Press, New York, 1982.
A) H.H. Dunken; Glass Surfaces, *ibid.* S.1.
B) S. Sakka; Gel Method for Making Glass, *ibid.* S.129.
199. A. Aronne, P. Pernice, A. Marotta; Crystallization of Gel-Derived Zirconia Glass, **J. Mater. Science Lett.** 10, (1991) S. 1136.
200. J.C. Debsikdar; Transparent Zirconia Gel-Monolith from Zirconium Alkoxide, **J. Non-Crystalline Sol.**, 86, (1986) S. 231.
201. H. Luhleisch, F. Dias, P. Pflaum, H. Nickel; Das Coat-Mix-Verfahren, Ein neues Verfahren zur Herstellung von Füller-Binder-Mischungen, **Berichte der Kernforschungsanlage Jülich**, Jül 1221, Institut für Reaktorwerkstoffe, Jülich 1975.
202. J. Gasperic, B. Navinsek; Some Electrical Properties of Thin Cermet Films; **Thin Solid Films**, 36, (1976) S. 353.
203. G. Ondracek, B. Schulz; The Electrical Conductivity of Cermets, **Rev. Inter. Hautes Temper. et Refract.**, 1970, (1970). S. 397.
204. JCPDS-ICDD 1994 PDF-2 Sets 1-44 database.
205. R.D. Shannon; Revised Effective Ionic Radii and Systematic Studies of Interatomic Distances in Halides and Chalcogenides, **Acta Cryst.**, A32, (1976) S. 751-767
206. H. Yokokawa, N. Sakai, T. Kawada, M. Dokiya; Chemical Thermodynamic Consideration on Reactivity of Perovskite Oxide Electrodes, **Denki-kagaku**, 57, (1989) S. 821.
207. G. Stochniol, A. Naoumidis, H. Nickel; Einfluß der chemischen Festkörperreaktionen auf die Funktion von Kathoden- und Elektrolytmaterialien der Hochtemperatur-Brennstoffzelle SOFC, **Berichte des Forschungszentrums Jülich**, Jül 3226, Institut für Werkstoffe der Energietechnik (IWE) des Forschungszentrums Jülich, 1996.
208. J. Manikpurage, Y. Masahiro, S. Shigeyuki; Hot Pressing of Y₂O₃-Stabilized ZrO₂ with Cr₂O₃ Additions, **J. Mater. Sci.**, 21, (1986) S. 591-596.