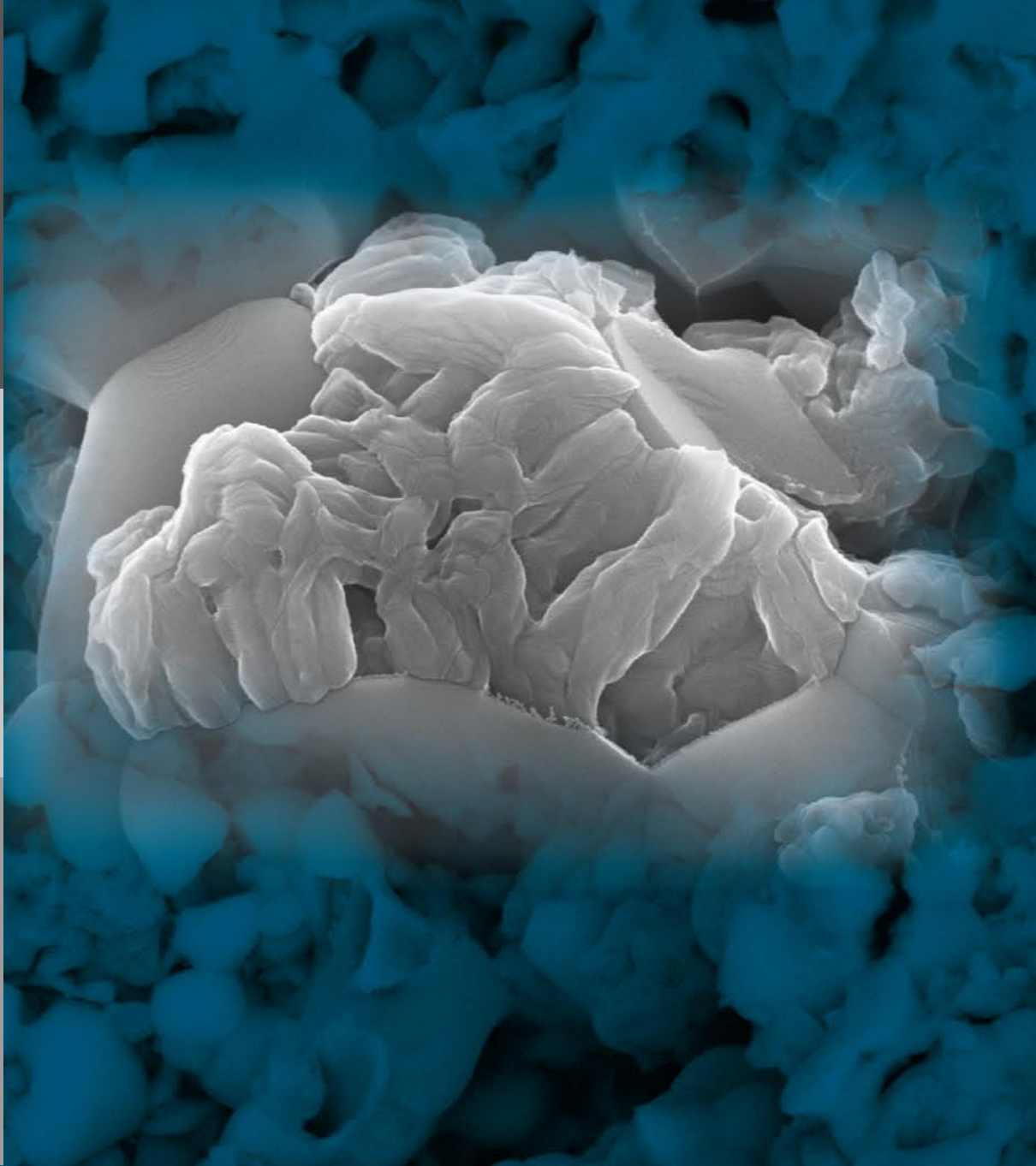




Einfluss von Reoxidationszyklen auf die Betriebsfestigkeit von anodengestützten Festoxid-Brennstoffzellen

Manuel Ettler

Forschungszentrum Jülich GmbH
Institut für Energieforschung (IEF)
Werkstoffsynthese und Herstellungsverfahren (IEF-1)

Einfluss von Reoxidationszyklen auf die Betriebsfestigkeit von anoden- gestützten Festoxid-Brennstoffzellen

Manuel Ettler

Schriften des Forschungszentrums Jülich
Reihe Energie & Umwelt / Energy & Environment

Band / Volume 36

ISSN 1866-1793

ISBN 978-3-89336-570-8

Bibliografische Information der Deutschen Nationalbibliothek.
Die Deutsche Nationalbibliothek verzeichnet diese Publikation in der
Deutschen Nationalbibliografie; detaillierte Bibliografische Daten
sind im Internet über <<http://dnb.d-nb.de>> abrufbar.

Herausgeber und Vertrieb: Forschungszentrum Jülich GmbH
Zentralbibliothek, Verlag
D-52425 Jülich
Telefon (02461) 61-5368 · Telefax (02461) 61-6103
e-mail: zb-publikation@fz-juelich.de
Internet: <http://www.fz-juelich.de/zb>

Umschlaggestaltung: Grafische Medien, Forschungszentrum Jülich GmbH

Druck: Grafische Medien, Forschungszentrum Jülich GmbH

Copyright: Forschungszentrum Jülich 2009

Schriften des Forschungszentrums Jülich
Reihe Energie und Umwelt / Energy and Environment Band / Volume 36

D 294 (Diss., Bochum, Univ., 2008)

ISSN 1866-1793
ISBN 978-3-89336-570-8

Vollständig frei verfügbar im Internet auf dem Jülicher Open Access Server (JUWEL)
unter <http://www.fz-juelich.de/zb/juwel>

Alle Rechte vorbehalten. Kein Teil des Werkes darf in irgendeiner Form (Druck, Fotokopie oder in einem anderen Verfahren) ohne schriftliche Genehmigung des Verlages reproduziert oder unter Verwendung elektronischer Systeme verarbeitet, vervielfältigt oder verbreitet werden.

Kurzfassung

Brennstoffzellen sind elektrochemische Aggregate, mit Hilfe derer die chemische Energie eines Brennstoffs direkt und somit ohne Verluste durch Umwandlungen in andere Energieformen in elektrische Energie überführt werden kann. Die unterschiedlichen Typen von Brennstoffzellen können entsprechend des verwendeten Elektrolytmaterials in Klassen unterteilt werden. Im Falle der Festoxid-Brennstoffzelle (SOFC) ist dieses Material eine Sauerstoffionen leitende Oxidkeramik, zumeist Yttriumoxid stabilisiertes Zirkoniumdioxid (YSZ).

Das SOFC-Konzept eines sogenannten planaren Zellaufbaus auf ein Anoden-Substrat wird am Forschungszentrum Jülich seit ca. 15 Jahren entwickelt. Dabei besteht die Anode der elektrochemischen Zelle aus zwei Teilen, dem mechanisch tragenden, dickeren und poröseren Anoden-Substrat und einer dünneren, feiner strukturierten, sogenannten Anoden-Funktionsschicht. Beide Schichten bestehen aus einem Cermet (Verbundwerkstoff aus einem keramischen Werkstoff in einer metallischen Matrix) aus Nickel und YSZ. Das Substrat wird mittels Warmpressens einer im Coat-Mix[®]-Verfahren hergestellten Pulvermischung oder durch Foliengießen hergestellt und anschließend über Vakuum-Schlicker-Guss oder Siebdruck mit der Anoden-Funktionsschicht sowie dem Elektrolyten und der Kathode beschichtet. Für die Herstellung beider Anodenschichten werden Pulvermischungen aus NiO und YSZ verwendet, so dass die anschließenden Sinterprozesse an Luft durchgeführt werden können. Erst bei Inbetriebnahme der Zelle oder des Zellstapels (engl. Stacks) geschieht die Reduktion von NiO zu Nickel.

Die Erhöhung des Sauerstoffpartialdrucks im Anodengasraum durch absichtlich eingeleitete Luft oder durch Fehlfunktionen im Systembetrieb führt zu einer wesentlichen Beschränkung der Lebensdauer der Brennstoffzelle. Diese Erhöhung kann zur Reoxidation des Nickels in der Anode führen, die mit irreversiblen, strukturellen Veränderungen der Mikrostruktur einhergeht und zu einer makroskopischen Ausdehnung des Anodensubstrats und der Anodenfunktionsschicht führt. Übersteigen die dadurch im Elektrolyten induzierten Zugspannungen die Eigenspannungen und Bruchfestigkeit des Elektrolyten, so kommt es zu Rissbildung und somit zum vollständigen Versagen der Zelle.

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurden Zellen auf verschiedenen Substraten hinsichtlich ihres Verhaltens bei Reoxidation des Nickels in der Anode charakterisiert. Untersucht wurden sogenannte Halbzellen, bestehend aus Substrat, Funktionsschicht und Elektrolyt. In verschiedenen Messreihen wurden die Einflüsse von Temperatur, Reoxidationszeit und Luft-Durchfluss entlang der Anode sowie Substratporosität und Substratdicke auf die Zellantwort bei Reoxidation untersucht. Die Experimente ergaben, dass die untersuchten Einflussgrößen die Zellantwort über den Grad und die Homogenität der Reoxidation beeinflussen. Die bestimmenden Prozesse für den Ablauf der Reoxidation konnten identifiziert und der Fortschritt des Reoxidationsprozesses modellhaft beschrieben werden. Die Untersuchung der mechanischen Integrität des Elektrolyten nach jedem Versuch erlaubte die Bestimmung des maximal tolerierbaren Reoxidationsgrades, bei dem keine mechanische Schädigung auftritt, die die Stabilität der Brennstoffzelle dauerhaft beeinträchtigt.

Darüber hinaus wurden sogenannte Halbkassetten (in Metallrahmen gefügte Halbzellen) wiederholt reoxidiert und reduziert (redox-zykliert), um den Effekt der Redox-Zyklierung von Zellen in fixiertem Zustand und damit in einer möglichst systemnahen Konfiguration zu untersuchen. In den Versuche wurden Informationen für die Festlegung von Spezifikationen

hinsichtlich Temperatur, Reoxidationszeit und Luftdurchfluss für beabsichtigte Redox-Zyklierungen von Stacks, die für den Systembetrieb berücksichtigt wurden, generiert. Die Untersuchungen lieferten wichtige, bis zum Zeitpunkt des zugrundeliegenden Forschungsprojekts nicht bekannte Daten hinsichtlich der Betriebsfestigkeit von SOFC Systemen im APU (Auxiliary Power Unit) Betrieb. Diese Basisdaten flossen in die Entwicklung weiterer Systemkomponenten (z. B. des Reformers) sowie die Definition möglicher Betriebsweisen von SOFC-APU-Systemen ein. Abschließend wurde gezeigt, dass die Lebensdauer von Brennstoffzellensystemen durch die Optimierung der Spezifikationen für Redox-Zyklen entscheidend verbessert werden kann.

Abstract

Fuel cells are electrochemical devices which directly convert the chemical energy of a fuel into electrical energy without conversion losses to other forms of energy. The various types of fuel cells can be classified by their electrolyte material. In the case of a solid oxide fuel cell (SOFC), this material is an oxygen-ion-conducting oxide ceramic, mostly yttria-stabilized zirconia (YSZ).

Forschungszentrum Jülich has been developing the SOFC concept of a planar cell design based on an anode substrate for approx. fifteen years. In this concept, the anode of the electrochemical cell consists of two parts: the mechanically supporting, thicker and more porous anode substrate, and a thinner, fine-structured so-called anode functional layer. Both layers are made of cermet (composite of a ceramic material in a metallic matrix) of nickel and YSZ. The anode substrate is fabricated by warm pressing a powder mixture made by the Coat-Mix[®]-process or by tape casting and is then coated with the anode functional layer, as well as electrolyte and cathode by vacuum slip casting or screen printing.

Both substrate and functional layer are produced using powder mixtures of NiO and YSZ, so that the sinter process can be performed in air. The NiO is reduced to nickel during the initial operation of the cell or stack.

A fundamental limitation of the reliability of the fuel cell is an intended (by air supply) or accidental (by system failure) increase in the oxygen partial pressure on the anode side of the cell. This increase may cause reoxidation of the nickel in the anode, leading to irreversible structural changes in the microstructure and to the macroscopic expansion of both the anode substrate and the anode functional layer. The expansion induces tensile stresses in the electrolyte. If these stresses exceed its residual stresses and its tensile strength, cracks will occur in the electrolyte layer leading to complete cell failure.

The aim of this work is the characterization of cells based on various types of substrates with respect to their behaviour upon reoxidation of the nickel in the anode. Tests were therefore carried out on so-called free-standing half cells consisting of anode substrate, anode functional layer and electrolyte. In various series of measurements, the influences of temperature, time of reoxidation, air flow to the anode, substrate porosity and substrate thickness were investigated on the mechanical behaviour of the cell upon reoxidation. The experiments showed that the observed parameters strongly affect the mechanical behaviour of the cell in terms of degree and homogeneity of oxidation. The dominant processes for the progress of reoxidation were identified and the progress of the reoxidation process was described in terms of a model. The investigation of the mechanical integrity of the electrolyte after each test permitted the determination of the maximal tolerable degree of oxidation causing no mechanical damage that permanently affected the integrity of the fuel cell.

Moreover, so-called half-cassettes (half cells assembled to a metal frame) were reoxidized and reduced repeatedly (redox cycled) to study the effect of the redox cycling of cells in a fixed state and therefore in a system-like configuration. The investigations revealed information for the definition of specifications regarding temperature, time of reoxidation and air flow for the possible intended redox cycling of stacks which were taken into account for system operation. The studies provided important data regarding the operational stability of SOFC systems operated as auxiliary power units (APUs) which were not available prior to the underlying research project. These data were fed directly into the development of other system

components (e.g. the reformer), as well as the definition for possible modes of operation for SOFC-APU systems. Finally, it was successfully demonstrated that the durability of fuel cells can be improved by optimizing the specifications for redox cycles.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung und Zielsetzung	3
1.1	Einleitung	3
1.2	Problemstellung und Zielsetzung	4
2	Grundlagen	6
2.1	Effizienz der Energieumwandlung – Carnot-Prozess	6
2.2	Brennstoffzellen	8
2.2.1	Historisches zur Brennstoffzelle	8
2.2.2	Prinzip der Brennstoffzelle	9
2.2.3	Vergleich mit konventionellen Kraftwerken	10
2.2.4	Brennstoffzellentypen	12
2.3	Die oxidkeramische Brennstoffzelle (SOFC)	14
2.3.1	Aufbauvarianten	17
2.3.2	Funktionelle Schichten	20
2.4	Nickel in SOFC Substraten und Anoden	26
2.4.1	Thermodynamik der Oxidationsvorgänge bei Metallen	28
2.4.2	Oxidationsmodelle von Metallen	30
2.4.3	Bestimmende Prozesse der NiO-Reduktion	32
2.4.4	Bestimmende Prozesse und Kinetik der Nickel-Oxidation	33
2.4.5	Bestimmende Prozesse und Kinetik der Oxidation von porösen Nickel/YSZ-Cermets	34
2.4.6	Stand der Forschung zur Redox-Problematik	34
3	Experimentelle Methoden	42
3.1	Probenherstellung	42
3.1.1	Freie Halbzellen	43
3.1.2	Halbkassetten	44
3.2	Aufbau der Messapparaturen	45
3.2.1	Aufbau für die Versuche an freien Halbzellen	45
3.2.2	Aufbau für Versuche an G-Design Halbkassetten	46
3.2.3	Aufbau für Versuche an CS-Design Halbkassetten	48
3.3	Durchgeführte Experimente	50
3.3.1	Versuchsablauf	50
3.3.2	Varierte Einflussgrößen	51
3.4	Untersuchungs- und Charakterisierungsmethoden	52
3.4.1	Substratcharakterisierung	52
3.4.2	Pyknometermessungen	52

3.4.3	Chemisorption	53
3.4.4	Untersuchungen an reoxidierten Proben	54
3.4.5	Lichtmikroskopische Untersuchungen	56
3.4.6	Rasterelektronenmikroskopie	57
3.4.7	Topographische Untersuchungen	58
3.4.8	Röntgendiffraktometrie	58
4	Ergebnisse und Diskussion	60
4.1	Substratcharakterisierung	60
4.2	Untersuchungen an freien Halbzellen	65
4.2.1	Einfluss der Reoxidationsbedingungen	65
4.2.2	Einfluss von Substrateigenschaften	71
4.2.3	Bestimmende Prozesse der Reoxidation	77
4.2.4	Ursache der Reoxidationsproblematik	83
4.2.5	Modellhafte Beschreibung der Reoxidation	85
4.3	Untersuchungen an Halbkassetten	95
4.3.1	Versuche an G-Design Halbkassetten	96
4.3.2	Versuche an CS-Design Halbkassetten	100
4.4	Untersuchungen an Stacks	110
5	Zusammenfassung	116
6	Literatur	121
7	Abkürzungen	137

1 Einleitung und Zielsetzung

1.1 Einleitung

Eine der großen Herausforderungen des 21. Jahrhunderts an die Menschheit ist die Sicherstellung der Energieversorgung. Dabei sind vielfältige Probleme und Aufgaben in den Bereichen Energieforschung und -technik zu bewältigen. Im Zuge der aktuellen öffentlichen Diskussion um Veränderungen des weltweiten Klimas und knapper werdende Vorräte an fossilen Energieträgern, mit denen heute der Hauptteil des weltweiten Primärenergiebedarfs gedeckt wird, ist dieses Thema stark in den Vordergrund gerückt [1]. Die Energieforschung und -technik halten mit der Reduzierung des Energiebedarfs, der Erschließung alternativer Energieträger und einer effizienteren Umwandlung der Primärenergie in Nutzenergie mehrere Ansätze zur Lösung der Energiefrage bereit. So werden als Quellen für den Energiemix der Zukunft Biomasse, Geothermie, Wasserkraft, Kernenergie, Solarenergie sowie Windkraft diskutiert. Insbesondere die Tatsache, dass die Energie aus diesen verschiedenen Quellen permanent verfügbar sein muss, bringt eine weitere Herausforderung mit sich. In Politik, Forschung und Technik wird Wasserstoff als Energieträger der Zukunft und gleichzeitig als potentieller Energiespeicher angesehen [2]. Wasserstoff kann in Brennstoffzellen mit hohem Wirkungsgrad in elektrische Energie umgewandelt werden, in umgekehrter Richtung betrieben können Brennstoffzellen zur Wasserspaltung durch Elektrolyse eingesetzt werden. Damit können Brennstoffzellen die Rolle einer Brückentechnologie für eine Wasserstoffwirtschaft spielen. Doch während Wasserstoff als Energieträger noch ein Zukunftsmodell ist, kann bereits heute durch den Einsatz von Brennstoffzellen eine effizientere Nutzung der Vorräte fossiler Energieträger erreicht werden. Die Effizienz der Umwandlung von einer Energieform in eine Andere wird über den Wirkungsgrad angegeben, der die eingesetzte und die nutzbare Energie in Relation setzt. Er ergibt sich aus der Beschreibung der Umwandlung durch den Carnotschen Kreisprozess. Heutige Wärmekraftmaschinen haben in der Praxis einen elektrischen Wirkungsgrad von 30 – 40% [3], d. h. nur 30 – 40% der eingesetzten Primärenergie ist in Form von elektrischer Energie verfügbar. Der restliche Anteil der Primärenergie wird in Wärmeenergie umgewandelt, die in zentralen Wärmekraftmaschinen wie den älteren Großkraftwerken als Abwärme abgeleitet wird und ungenutzt bleibt bzw. geht über Leitungsverluste verloren. In der Brennstoffzelle geschieht die Wandlung chemischer Energie in elektrische Energie direkt. Der verlustbehaftete Umweg der Umwandlung in thermische bzw. mechanische Energie kann umgangen werden. Auf diese Weise kann ein elektrischer Wirkungsgrad von mehr als 50% erreicht werden. Beim zusätzlichen Übergang von der zentralen zur dezentralen Energieerzeugung, etwa zu Blockheizkraftwerken im Leistungsbereich von einigen Hundert Kilowatt oder gar zur Einzelhausversorgung, bei der die Abwärme zudem zum Heizen genutzt werden kann, steigt der potentielle Gesamtwirkungsgrad (Summe des elektrischen und thermischen Wirkungsgrades) auf bis zu 90%. Unter der Vielzahl unterschiedlicher Typen von Brennstoffzellen ist insbesondere die oxidkeramische Brennstoffzelle für einen solchen Einsatz vielversprechend. Sie zeichnet sich gegenüber den anderen Typen vor allem dadurch aus, dass sie aufgrund der hohen Prozesstemperaturen (600 – 1000°C) neben Wasserstoff zum Beispiel auch mit Methan, Erdgas, Heizöl oder Biogas als Brennstoff betrieben werden kann. Dies macht sie insofern attraktiv, als dass der Aufwand zur Erzeugung von ge-

eigneten Brennstoffen aus Energieträgern fossilen oder regenerativen Ursprungs erheblich reduziert wird. In jüngster Zeit wird der Einsatz der Festoxid-Brennstoffzelle außerdem in mobilen Anwendungen, etwa als Bordstromaggregat (engl. APU für Auxiliary Power Unit) zum Beispiel in PKWs, LKWs, Baufahrzeugen, Schiffen oder Flugzeugen erwogen [4,5].

Zur erfolgreichen Markteinführung jedoch sind die Verbesserung der Leistungsstabilität und die Reduzierung der Herstellungskosten von Brennstoffzellensystemen grundlegende Voraussetzungen. Dabei ergeben sich für stationäre und mobile Anwendungen jeweils unterschiedliche Anforderungen an die Konstruktion des Systems. Legt man die Kosten der Herstellung solcher Systeme zugrunde, so muss die Langzeitstabilität für stationäre Systeme mindestens 40.000h betragen, während bei mobilen Systemen 5.000 – 10.000h ausreichen [4,6]. Dagegen müssen mobile Systeme wiederholtes An- und Ausschalten tolerieren, d. h. in hohem Maße zyklierbar sein. Der schnelle und häufige Wechsel zwischen Umgebungstemperatur und einer Betriebstemperatur von 600 - 1000°C stellt hohe Ansprüche an die für die Systemkomponenten verwendeten Werkstoffe und Verbindungselemente.

1.2 Problemstellung und Zielsetzung

Das Kernstück einer Festoxid-Brennstoffzelle (engl. SOFC für Solid Oxide Fuel Cell), auch Hochtemperatur-Brennstoffzelle genannt, ist eine dünne, keramische, gasdichte und Sauerstoffionen leitende Schicht, der sogenannte Elektrolyt. Er besteht meist aus mit Yttriumoxid stabilisiertem Zirkoniumdioxid (YSZ), muss sowohl gegen ein oxidierendes, als auch ein reduzierendes Medium beständig sein und liegt zwischen zwei gasdurchlässigen, elektronisch leitenden Elektroden auf der Basis funktionskeramischer Werkstoffe, und zwar der Kathode auf der Luft-Seite (oxidierendes Medium) und der Anode auf der Brenngas-Seite (reduzierendes Medium). Als mechanisch tragende Schicht wird je nach Konzept der Elektrolyt oder eine der Elektroden ausgelegt. Am Forschungszentrum Jülich wird das Konzept der sogenannten ASC (Anode Supported Cell) verfolgt. Dabei wird die Zelle auf einem mehrere Hundert bis zu 1500µm dicken Substrat aufgebaut, das aus dem gleichen Material besteht wie die Anode. Das Substrat unterscheidet sich nur in der Mikrostruktur von der Anode, die wie der Elektrolyt nur wenige Mikrometer dick ist. Substrat und Anode bestehen aus einem Cermet (Verbundwerkstoff aus einem keramischen Werkstoff in einer metallischen Matrix) mit Nickel als metallische und YSZ als keramische Komponente. Die Herstellung des Substrats geschieht durch Warmpressen eines im Coat-Mix[®]-Verfahren hergestellten Pulvers aus Nickeloxid (NiO) und YSZ oder durch Foliengießen [7]. Das Substrat wird mittels Vakuum-Schlicker-Guss (VSG) oder Siebdruck mit Anode, Elektrolyt und Kathode beschichtet. Die Reduktion des Nickeloxids in Substrat und Anode erfolgt durch das Brenngas unmittelbar vor Inbetriebnahme der Brennstoffzelle, wobei durch den Ausbau des Sauerstoffs und die damit verbundene Reduktion des Feststoffvolumens die Porosität in beiden Schichten erhöht wird. Kommt es in Folge eines Sauerstoffeinbruchs in den Anodengasraum oder durch ein Überangebot an Sauerstoffionen an der Grenze zwischen Elektrolyt und Anode zur Reoxidation des Nickels in Substrat und Anode, so resultiert aus dem Einbau von Sauerstoff nicht nur die Vergrößerung des Feststoffvolumens und damit eine Verringerung der Porosität. Durch die Entstehung innerer Porosität bei der Reoxidation im NiO, die im Ursprungszustand nicht vorhanden war, kommt es zu mikrostrukturellen Veränderungen in Substrat und Anode. Diese führen zu einer Ausdehnung beider Schichten, die Spannungen in Substrat und Anode induzieren und poten-

tiell Schädigungen (z. B. Risse) hervorrufen können. Da der Elektrolyt der Ausdehnung von Substrat und Anode nicht folgen kann, wirken auf ihn Zugspannungen, die, falls sie die Eigenspannungen und Bruchfestigkeit des Elektrolyten übersteigen, zur Ausbildung von Rissen auch im Elektrolyten führen können. Die Umwandlung von Nickel zu NiO kann also zu Schädigungen in Substrat, Anode und Elektrolyt führen, die einen Verlust an Zelleistung oder sogar ein vollständiges Versagen der Zelle verursachen. Eine solche Reoxidation durch Sauerstoffeinbruch kann unkontrolliert, auf Grund von undichten Stellen oder Systemfehlern, aber auch kontrolliert erfolgen. So können Wartungs- oder Systemzyklen eine Unterbrechung der Brenngaszufuhr oder gar die bewusste Einleitung von Sauerstoff in den Anodengasraum nötig machen. Insbesondere in mobilen Anwendungen kann es im Laufe der Lebensdauer des Systems wiederholt zur Reoxidation und Reduktion des Nickels in Substrat und Anode und damit zu einer Vielzahl von sogenannten Redox-Zyklen kommen.

Im Anschluss an grundsätzliche Betrachtungen zu Brennstoffzellen und speziell der oxidkeramischen Brennstoffzelle sowie der Reduktion und Oxidation von Metallen, besonders von Nickel, ist in Kapitel 2 dargelegt, welche Ansätze bereits verfolgt wurden um die Redox-Problematik näher zu untersuchen, zu charakterisieren, zu verstehen und möglicherweise zu entschärfen. Dabei wurde versucht der Ursache für die strukturelle Instabilität von Substrat und Anode bei Reoxidation auf den Grund zu gehen. Ausgehend von der Erkenntnis, dass die ursprüngliche Mikrostruktur vor der initialen Reduktion einen signifikanten Einfluss auf das Reoxidationsverhalten hat, wurde als Lösungsansatz die Optimierung verschiedener Strukturparameter, wie Porosität oder Partikelgrößen, vorgeschlagen. Die Untersuchungen wurden dabei überwiegend an Substraten und seltener an ganzen Zellen durchgeführt, ihre Ergebnisse waren zum Teil widersprüchlich. Weitere Untersuchungen zeigten einen Einfluss der Reoxidationsbedingungen und des Grades und der Homogenität der Reoxidation. Dies ist im entsprechenden Abschnitt ausführlich dargelegt.

Ziel dieser Arbeit ist die systematische Untersuchung des Einflusses von Reoxidationszyklen auf anodengestützte Festoxid-Brennstoffzellen in Abhängigkeit verschiedener Einflussgrößen, wie Temperatur, Reoxidationszeit und Luftdurchfluss bzw. Zelleigenschaften, wie Substratporosität oder Substratdicke, im Hinblick auf ihre mechanische Stabilität. Dabei sollen die grundlegenden Prozesse, die das Fortschreiten der Reoxidation bestimmen, und die Schädigungsmechanismen identifiziert werden. Für einen Projektpartner aus der Industrie wurden die Untersuchungen auch hinsichtlich der Systemrelevanz interpretiert. In Experimenten in möglichst anwendungsnaher Umgebung wurden in Redox-Zyklierversuchen zudem die Übertragbarkeit der Ergebnisse der grundlegenden Versuche auf die Situation im System unter praxisnahen Bedingungen untersucht, die Unterschiede herausgearbeitet und einige einfache Lösungsansätze geprüft. Schließlich wurden reale Systeme redox-zykliert und nachuntersucht, um deren Leistungsstabilität im Hinblick auf mobile Anwendungen zu untersuchen. In Kapitel 3 sind die experimentellen Methoden, d. h. vor allem die Proben, die Messaufbauten und Versuchsabläufe sowie die Untersuchungs- und Charakterisierungsmethoden, ausführlich beschrieben. In Kapitel 4 werden die Ergebnisse der jeweiligen Untersuchungen dargestellt und hinsichtlich grundlegender Mechanismen interpretiert und diskutiert. Abschließend werden die wichtigsten Ergebnisse der Arbeit nochmals kurz zusammengefasst.

2 Grundlagen

2.1 Effizienz der Energieumwandlung – Carnot-Prozess

Eine effizientere Nutzung von Energieträgern ist ein wesentliches Ziel der heutigen Energieforschung. Im Hinblick auf eine effizientere Umwandlung einer Energieform in eine Andere besitzt die Brennstoffzelle erhebliches Potenzial. Dies ist eine wesentliche Motivation für die Forschungs- und Entwicklungsaktivitäten im Bereich der Brennstoffzelle. Die Effizienz der Umwandlung von einer Energieform in eine Andere wird über den Wirkungsgrad angegeben, der die eingesetzte und die nutzbare Energie in Relation setzt. Er ergibt sich aus der Beschreibung der Umwandlung durch den 1824 von Carnot eingeführten Kreisprozess, der damit historisch gesehen das wissenschaftliche Gebiet der Thermodynamik begründete. Aufgrund seiner fundamentalen Bedeutung für die Energieforschung im Allgemeinen und die Brennstoffzellenforschung im Speziellen wird dieser im Folgenden kurz beschrieben.

Der Carnot-Prozess ist ein rein theoretischer Prozess, dessen Wirkungsgrad von keinem realen thermodynamischen Kreisprozess, für den $\Delta T_{ges} = 0$ gilt und wobei sich ein Arbeitsstoff zwischen zwei Temperaturen T_h und T_k (mit $T_h > T_k$) bewegt, übertroffen werden kann. T_h ist dabei die konstant hohe Temperatur eines Wärmereservoirs (aus dem der Arbeitsstoff Wärme aufnimmt) und T_k die konstant niedrige Temperatur eines anderen Wärmereservoirs (an das der Arbeitsstoff Wärme abgibt). Der Arbeitsstoff erreicht nach vollständigem Durchlauf des Prozesses wieder den Ausgangszustand. Alle Zustandsgrößen, wie Temperatur T , Druck p , Volumen V und innere Energie U sind wieder so groß wie zu Beginn des Prozesses. Der Prozess ist theoretisch als ideale Wärmekraftmaschine oder in umgekehrter Richtung als ideale Wärmepumpe denkbar. Aufgrund dieser Umkehrbarkeit wird er als reversibel bezeichnet. Der Kreisprozess kann mit einem idealen Gas als Arbeitsstoff wie folgt beschrieben werden (vgl. pV-Diagramm in Abb. 2.1):

1. Zustandsänderung: Isotherme Kompression (1→2 im pV-Diagramm)
Durch Kontakt mit dem kalten Wärmereservoir wird dem Gas bei konstanter Temperatur (isotherm) eine Wärmemenge $Q_{1,2}$ entzogen. Dadurch verringert sich das Volumen.
2. Zustandsänderung: Adiabatische Kompression (2→3 im pV-Diagramm)
Das Gas wird mittels mechanischer Arbeit (ohne Entropieänderung) verdichtet und dadurch auf ein höheres Temperaturniveau T_h gebracht. Dies geschieht ohne Austausch von thermischer Energie (adiabatisch) und reibungsfrei ($Q_{2,3} = 0$).
3. Zustandsänderung: Isotherme Expansion (3→4 im pV-Diagramm)
Durch Kontakt mit dem heißen Wärmereservoir wird dem Gas die Wärmemenge $Q_{3,4}$ zugeführt. Dadurch expandiert das Gas bei konstanter Temperatur T_h .
4. Zustandsänderung: Adiabatische Expansion (4→1 im pV-Diagramm)
Das Gas expandiert isentrop ($Q_{4,1} = 0$) unter Verrichtung mechanischer Arbeit, bis der Ausgangszustand wieder erreicht wird.

Aus dem ersten Hauptsatz der Thermodynamik

$$dU = \delta Q + \delta W \quad (2.1)$$

mit der inneren Energie U , der Wärme Q und der Arbeit W lässt sich der Wirkungsgrad η des Carnot-Prozesses ableiten. Nach dem Durchlaufen des Prozesses hat die innere Energie U wieder ihren Ausgangswert. Es gilt also $\Delta U = 0$. Damit ergibt sich die nutzbare Arbeit W_{Nutz} aus

$$W_{\text{Nutz}} = -Q \quad (2.2)$$

Man erhält durch Einsetzen der Definition der Entropie (zweiter Hauptsatz der Thermodynamik für reversible Prozesse)

$$dS = \frac{\delta Q}{T} \quad (2.3)$$

für den Betrag der nutzbaren Arbeit

$$|W_{\text{Nutz}}| = Q_{3,4} + Q_{1,2} \stackrel{dQ=TdS}{=} T_h \cdot (S_2 - S_1) - T_k (S_2 - S_1) = (T_h - T_k) \cdot (S_2 - S_1) \quad (2.4)$$

Somit ergibt sich für den Wirkungsgrad

$$\eta = \frac{|W_{\text{Nutz}}|}{Q_{3,4}} = \frac{(T_h - T_k) \cdot dS}{T_h \cdot dS} = 1 - \frac{T_k}{T_h} < 1, \text{ da } T_h > T_k \text{ und } T_k \neq 0 \text{ (3. Hauptsatz)} \quad (2.5)$$

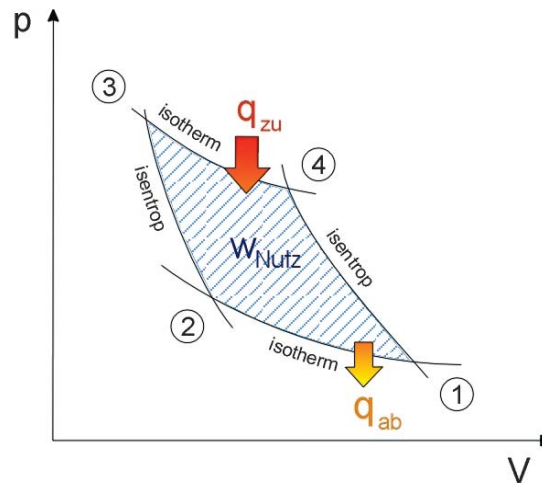


Abb. 2.1: Carnot-Prozess im pV-Diagramm mit einem idealen Gas als Arbeitsstoff

Der Kreisprozess lässt sich in der Wirklichkeit nie völlig reversibel führen. Der Wärmeaustausch erfolgt immer unter Temperaturgefällen, die untere Temperaturgrenze des Prozesses ist meist nicht gleich der Umgebungstemperatur und die den Prozess ausführende Arbeitsmaschine läuft nicht reibungsfrei, wodurch Energie dissipiert wird.

2.2 Brennstoffzellen

2.2.1 Historisches zur Brennstoffzelle

Die Brennstoffzelle geht auf die Entdeckung des Phänomens der direkten elektrochemischen Stromerzeugung aus Brenngasen durch Christian Friedrich Schönbein im Jahre 1838 und die praktische Bestätigung bei Untersuchungen der Elektrolyse von Wasser durch Sir William Robert Grove im darauf folgenden Jahr zurück. Grove beschrieb in einer Veröffentlichung 1839 das Prinzip einer galvanischen „Gasbatterie“ [8], mit der sich aus Wasserstoff und Sauerstoff über eine sogenannte „kalte Verbrennung“ chemische Energie in elektrische Energie umwandeln lässt.

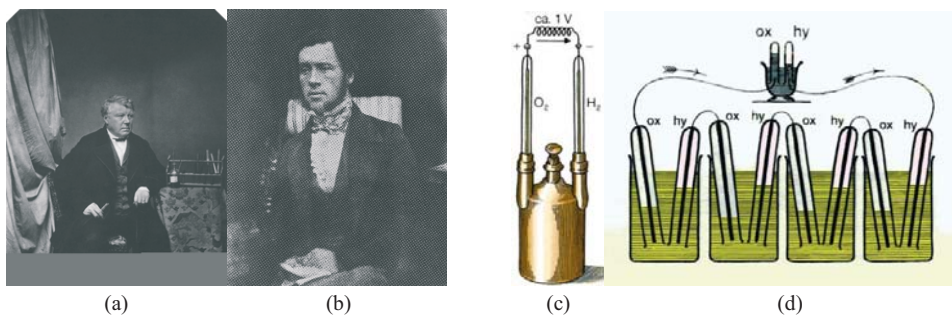


Abb. 2.2: (a) Christian Friedrich Schönbein, (b) Sir William Robert Grove, (c) Grove's galvanische „Gasbatterie“ [8], (d) Reihenschaltung mehrerer Einheiten [9]

Groves Gasbatterie bestand aus Platinelektroden in Glaszylindern, die mit Wasserstoff bzw. Sauerstoff gefüllt und in eine elektrisch leitende Lösung (Elektrolyt) getaucht waren (vgl. Abb. 2.2 (c) und (d)). Diese Anordnung ermöglichte eine räumliche Trennung der Teilreaktionen der „Verbrennung“, der Reduktion und der Oxidation und damit auch eine Trennung der elektrischen Ladung. Somit konnten die frei werdenden Elektronen über einen äußeren Stromkreis geleitet und als elektrischer Strom nutzbar gemacht werden. Durch eine Reihenschaltung mehrerer solcher Einheiten konnte die abzugreifende Spannung erhöht werden (siehe Abb. 2.2 (d)).

Als Geburtsstunde der Festoxid-Brennstoffzelle können die Experimente von J.- M. Gauguin im Jahre 1853 mit Zellen aus Glas, Platindrähten, Luft und Alkoholdampf angesehen werden [10]. Im Jahre 1932 entwickelte F. T. Bacon Wasserstoff-Sauerstoff-Zellen und gab der Entwicklung von Brennstoffzellen neuen Auftrieb. Yttriumoxid stabilisiertes Zirkoniumdioxid, das bereits 1897 in der sogenannten Nernstlampe zur Anwendung gekommen war, fand seinen Weg in die Brennstoffzelle durch E. Bauer und H. Preis, die 1937 die erste Zirkoniumdioxid-basierte Festelektrolytbrennstoffzelle vorstellten. Mitte der 1960er Jahre wurden Brennstoffzellensysteme für den Einsatz in U-Booten und in der Raumfahrt für das NASA-Apollo-Programm entwickelt. Seitdem ist die Brennstoffzellentechnologie auch zunehmend in das Interesse der Industrie gerückt. Beginnend mit der Anmeldung erster Patente zur SOFC durch die Firma Westinghouse (heute Siemens-Fuel Cells) noch in den 1960er Jahren sind im Laufe der Jahre namhafte Firmen wie Mitsubishi Heavy Industries, Tokyo Gas, Sulzer Hexis (heute Hexis), Rolls Royce, BMW, Haldor Topsøe (heute Topsøe Fuel Cells), Delphi Automotive, Global Thermal Electric (heute Versa Power), General Electric etc. in der Entwicklung von

SOFC-Systemen tätig geworden. Auf Grund dieses zahlreichen Engagements ist die Markteinführung von Brennstoffzellen und damit der Einzug in unseren Alltag heute in greifbare Nähe gerückt. Noch sind die Hürden bei Kosten, Leistung und Langzeitstabilität jedoch nicht endgültig genommen.

2.2.2 Prinzip der Brennstoffzelle

Die Brennstoffzelle (engl. fuel cell) ist ein elektrochemischer Reaktor, in dem chemische Energie direkt in elektrische Energie umgewandelt wird. Damit kann die verlustbehaftete Umwandlung in weitere Energieformen umgangen werden (dissipative Energie). Durch die elektrochemische Oxidation entstehen dieselben Endprodukte wie bei der thermischen Verbrennung des jeweiligen Brennstoffs, nämlich H_2O bzw. CO_2 . Erstere wird daher auch oft als kalte Verbrennung bezeichnet. Im Unterschied zu Batterien oder Akkumulatoren, die nach dem gleichen Prinzip funktionieren, befindet sich der „Energievorrat“ bei Brennstoffzellen nicht in der Zelle, sondern wird von außen zugeführt. Bis heute wurden verschiedene Brennstoffzellentypen entwickelt. Bei allen Typen sind jedoch der grundsätzliche Aufbau und die Funktionsweise gleich (vgl. Abb. 2.3): Sie bestehen aus einer gasdurchlässigen, elektrisch leitenden Sauerstoffelektrode (Kathode), die mit einem Oxidationsmittel (Luft oder Sauerstoff) versorgt wird, sowie aus einem gasdichten, elektrisch isolierenden Elektrolyten, der beide Reaktionspartner räumlich voneinander trennt und einer ebenfalls gasdurchlässigen und elektrisch leitenden Brenngaselektrode (Anode), die mit dem sogenannten Brenngas (z. B. H_2 oder Erdgas) versorgt wird.

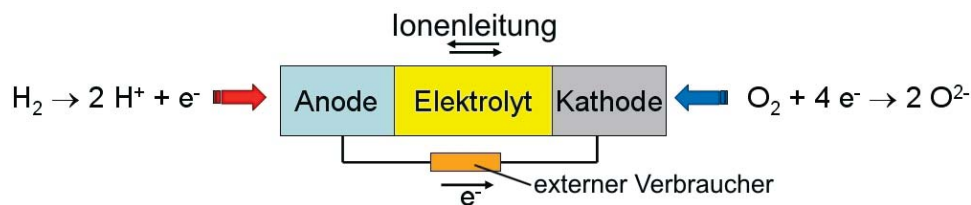


Abb. 2.3: Grundprinzip der Brennstoffzelle

Der Elektrolyt ist für einen der beiden Reaktionspartner in ionischer Form durchlässig. Diese Ionen entstehen an der entsprechenden Grenzfläche Elektrode/Elektrolyt unter Abgabe bzw. Aufnahme von Elektronen, wodurch die Gesamtreaktion in zwei Teilreaktionen (Reduktion und Oxidation) aufgespalten wird. Die Elektroden an den Grenzflächen sorgen für die katalytische Unterstützung der Teilreaktionen. Die Erzeugung der Ladungsträger erfolgt an den Grenzflächen Brenngas/Elektrolyt und Oxidationsmittel/Elektrolyt. Auf Grund der Partialdruckdifferenz zwischen den beiden Gasräumen diffundieren Ionen durch den Elektrolyten hindurch. Der damit verbundene Ladungstransport baut durch die Ladungstrennung ein entgegengesetzt gerichtetes elektrisches Feld auf. Im thermodynamischen Gleichgewicht stellt sich eine konstante Spannung, die sogenannte offene Zellspannung (engl. OCV für open circuit voltage), ein. Wird der Stromkreis über einen externen Verbraucher geschlossen, so kann der über die Elektroden abfließende Strom genutzt werden.

2.2.3 Vergleich mit konventionellen Kraftwerken

Die potentiellen Vorteile von Brennstoffzellen gegenüber heutigen konventionellen Kraftwerken sind ein höherer elektrischer Wirkungsgrad und geringere Schadstoffemissionen. Der hohe elektrische Wirkungsgrad wird erreicht, weil die chemische Energie der Brennstoffe in der Brennstoffzelle direkt in Elektrizität umgewandelt wird. Im Gegensatz dazu wird die chemische Energie in herkömmlichen Wärmekraftmaschinen, wie Verbrennungsmotoren oder Gasturbinen, über Umwege, zunächst durch Verbrennung in thermische, dann in mechanische Energie und schließlich in elektrische Energie umgewandelt. Der maximale Wirkungsgrad, also das Verhältnis zwischen nutzbarer und brennstoffinhärenter Energie, eines reversiblen Carnot-Prozesses ergibt sich, wie in Abschnitt 2.1 dargelegt zu

$$\eta = 1 - \frac{T_k}{T_h} \quad (2.6)$$

wobei T_k die Temperatur der Wärmesenke und T_h die Temperatur der Wärmequelle ist. Der Wirkungsgrad ist also umso höher, je höher die Verbrennungstemperatur des Brennstoffs ist. Im Betrieb mit konstantem T_k (Raumtemperatur) und einer Verbrennungstemperatur von $T_h = 1300^\circ\text{C}$ kann somit nach (2.6) ein theoretischer Wirkungsgrad von 81,5% erreicht werden. Der theoretische Wirkungsgrad kann in Kraftwerken aufgrund irreversibler Dissipationsprozesse jedoch nicht erreicht werden. Moderne Gas- und Dampfturbinen-Kraftwerke erreichen einen maximalen Wirkungsgrad von ca. 60% [11], ältere Braunkohle-Kleinkraftwerke, insbesondere im Teillastbetrieb, zum Teil nur ca. 30% [3].

Bei Brennstoffzellen ist der Wirkungsgrad im Unterschied zu konventionellen Kraftwerken nur dadurch begrenzt, dass ein Teil der Energie eine Entropieänderung ΔS verursacht. Er ergibt sich aus dem Quotienten aus nutzbarer freier Reaktionsenthalpie (Gibbs'sche Energie) ΔG und zugeführter Reaktionsenthalpie ΔH

$$\eta = \frac{\Delta H - T\Delta S}{\Delta H} = \frac{\Delta G}{\Delta H} \quad (2.7)$$

wobei ΔG die freie Enthalpie, ΔS die Entropieänderung, ΔH die Enthalpieänderung und T die Temperatur ist. Damit kann der theoretische elektrische Wirkungsgrad je nach Brenngas bis zu 100% betragen. In realen Systemen kann dieser jedoch ebenfalls nicht erreicht werden. Ohmsche Verluste, Verluste auf Grund unvollständiger Brenngasnutzung sowie Verluste durch andere Systemkomponenten reduzieren den Systemwirkungsgrad. Eine detailliertere Betrachtung hierzu findet sich z. B. bei Minh und Takahashi [12] oder Vielstich [13]. Der reale Wirkungsgrad von Brennstoffzellensystemen ist jedoch im Allgemeinen auch bei Kleinanlagen oder im Teillastbetrieb höher als der von konventionellen Wärmekraftmaschinen. Deshalb werden sie besonders für die dezentrale Energieversorgung und mobile Anwendungen als geeignet angesehen.

Abb. 2.4 zeigt eine Übersicht realer Wirkungsgrade verschiedener konventioneller Kraftwerkstypen sowie unterschiedlicher Brennstoffzellensysteme im Leistungsbereich zwischen 10kW und 1GW. Verglichen werden Gasmotor und Gasturbine mit der Polymermembran-Brennstoffzelle (PEFC), der Phosphorsauren Brennstoffzelle (PAFC), der Karbonatschmelzen-Brennstoffzelle (MCFC) und der oxidkeramischen Brennstoffzelle (SOFC), sowie mit

Gas- und Dampf-Kraftwerken (GuD-Kraftwerke) bzw. kombinierten Systemen aus SOFC oder MCFC und GuD-Kraftwerken.

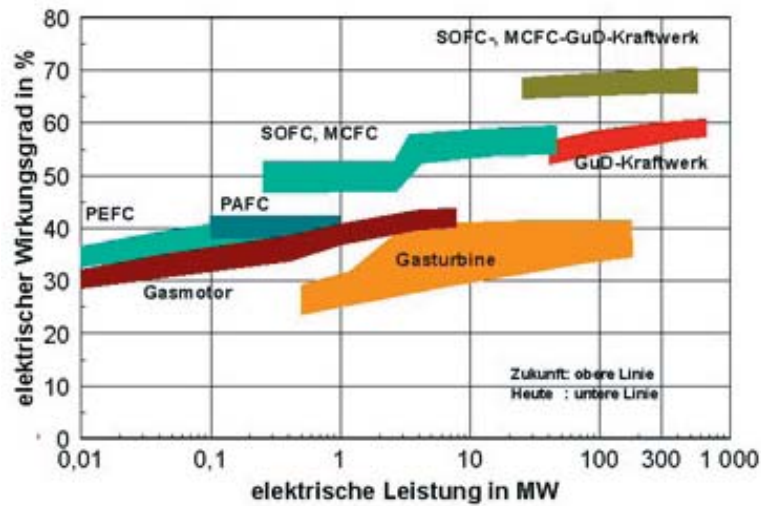


Abb. 2.4: Vergleich der elektrischen Wirkungsgrade verschiedener Kraftwerks- und Brennstoffzellensysteme [14]

Ein Beispiel für ein Brennstoffzellensystem für eine mobile Anwendung ist der Einsatz als Auxiliary Power Unit (APU) für die Bordstromversorgung im Automobil.

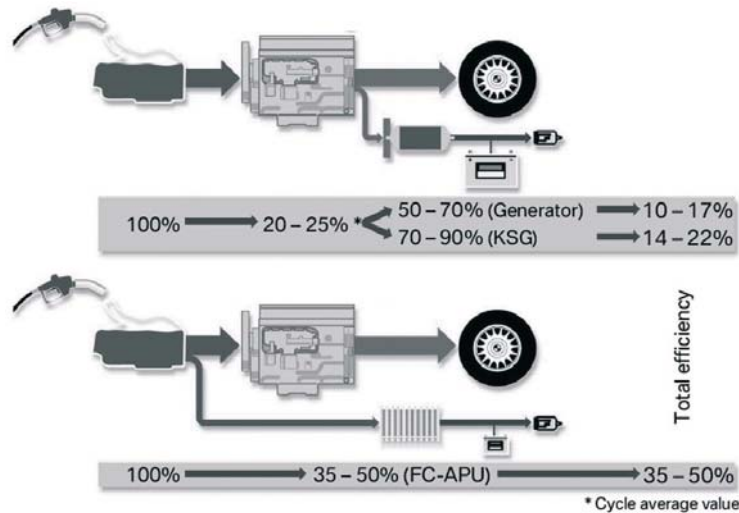


Abb. 2.5: Vergleich des Wirkungsgrades einer Einheit aus Generator und Batterie (oben) und einer Brennstoffzellen-APU (FC-APU), die Untervariante KSG steht für Kurbelwellenstartergenerator [15]

In Folge des enormen Anstiegs des elektrischen Energiebedarfes im PKW in den letzten 20 Jahren [3] müssen trotz Leistungs- und Kapazitätssteigerungen bei der bisher verwendeten Kombination aus Generator und Batterie [16] neue Konzepte für die Bereitstellung dieser En-

ergie verfolgt werden. Verschiedene Automobilhersteller setzen dabei auf die Entwicklung eines Brennstoffzellensystems [3, 16-21]. Die zugrundeliegende Idee ist eine Entkopplung des Antriebs und der elektrischen Energieversorgung des Fahrzeugs. Statt bisher einem System aus Motor und Generator werden zwei voneinander getrennte Systeme eingesetzt, die lediglich auf den gleichen Brennstoff zurückgreifen. Der Motor generiert die Energie für den Vortrieb, während das Brennstoffzellensystem die elektrische Energie bereitstellt. Hauptargument ist auch hier die Möglichkeit, in der Brennstoffzelle den Energiegehalt eines Brennstoffes auf direktem elektrochemischem Weg in elektrische Energie umzuwandeln. Dies ermöglicht eine Steigerung des Wirkungsgrades von 10-17% für die Kombination aus Verbrennungsmotor und Generator auf 35-50% für ein Brennstoffzellensystem (vgl. Abb. 2.5) und damit eine Kraftstoff-Verbrauchsminderung und eine Reduktion der CO₂-Emission.

2.2.4 Brennstoffzellentypen

Die verschiedenen Typen von Brennstoffzellen lassen sich je nach Betriebstemperatur und Elektrolytmaterial in verschiedene Klassen einordnen. Anhand der Temperatur lässt sich eine Unterscheidung zwischen Niedertemperatur- und Hochtemperatur-Brennstoffzellen vornehmen. Zum Niedertemperatur-Bereich werden die alkalische, die Polymer Elektrolyt Membran und die phosphorsaure Brennstoffzelle gezählt, während die Schmelzkarbonat und die Festoxid Brennstoffzelle dem Hochtemperatur-Bereich zugeordnet werden. Die verschiedenen Typen, unterschieden nach Elektrolytmaterial, werden im Folgenden kurz beschrieben.

Alkalische Brennstoffzelle (AFC)

Die AFC (Alcaline Fuel Cell) wurde in der Raumfahrt (z. B. Apollo-Mission) verwendet, da zusätzlich zur Energie auch Wasser gewonnen werden kann. Als Elektrolyt wird Kalilauge (Kaliumhydroxid-Lösung) verwendet. Die Leitfähigkeit dieses Elektrolyten basiert auf der Beweglichkeit von Hydroxidionen in der Lauge. Diese reagiert mit CO₂ zu Karbonat, daher müssen hochreine Gase (Wasserstoff als Brenngas und Sauerstoff als Oxidationsgas) eingesetzt werden, was zusammen mit der Verwendung von Katalysatoren aus Edelmetallen zu hohen Herstellungs- und Betriebskosten führt. Die Betriebstemperatur liegt bei 60 - 90°C. Der elektrische Wirkungsgrad ist mit 50 – 70% relativ hoch [22]. Mit der AFC wurden Leistungen im Bereich 1 – 100kW realisiert. Der Entwicklungsstand der AFC ist hoch, ein Einsatz kommt allerdings aufgrund der hohen Kosten nur in Bereichen in Betracht, in denen diese eine untergeordnete Rolle spielen, was vornehmlich in der Raumfahrt und in militärischen Anwendungen der Fall ist [23].

Polymermembran-Brennstoffzelle (PEM)

Die PEM (Polymer Electrolyte Membrane) besteht aus einer protonenleitenden Kunststoffmembran, die mit edelmetallhaltigen Elektroden beschichtet wird. Sie arbeitet bei einer Betriebstemperatur von 50 - 80°C und erreicht Wirkungsgrade zwischen 50 – 60% [22]. Die Entwicklung dieses Brennstoffzellentyps geht ebenfalls ursprünglich auf Raumfahrtprojekte zurück. Die niedrige Betriebstemperatur, der hohe elektrische Wirkungsgrad und die relative Unempfindlichkeit gegenüber Erschütterungen macht sie attraktiv für die Kraftfahrzeugindustrie [23]. Aufgrund der Unverträglichkeit der PEM gegenüber CO, die eine aufwändige

Brenngasreinigung nötig macht, kommt für Brennstoffzellen-Antriebskonzepte auch eine Abwandlung der PEM, die DMFC (Direct Methanol Fuel Cell) in Betracht. Auch bei dieser kommt als Elektrolyt eine protonenleitende Polymer Membran zum Einsatz, es kann jedoch Methanol ohne Vorreformierung als Brennstoff verwendet werden. Diverse Automobilhersteller haben bereits Fahrzeuge mit diesem Brennstoffzellen-Antrieb vorgestellt und getestet. Noch sind die zu hohen Herstellungskosten im Vergleich zu Verbrennungsmotoren jedoch das entscheidende Hindernis für den Markteintritt [24].

Phosphorsaure Brennstoffzelle (PAFC)

Bei der PAFC (Phosphoric Acid Fuel Cell) wird Phosphorsäure als Elektrolyt verwendet. Die Betriebstemperatur liegt bei 160 - 220°C, der Wirkungsgrad im Bereich 40 – 60% [25]. Eingesetzt werden Erdgas und Luft als Brenn- bzw. Oxidationsgas. Die Möglichkeit Kohlenwasserstoffe als Brenngas einsetzen zu können, ist ein Vorteil der PAFC gegenüber anderen Brennstoffzellen Typen, die auf hochreinen Wasserstoff angewiesen sind. Der Einsatz der PAFC kommt in der Anwendung als Blockheizkraftwerk (BHKW) in Betracht. In den USA wurden erste 200kW-BHKWs für Erdgas zur Marktreife gebracht. Systeme bis zu einer Leistung von 20MW wurden versuchsweise installiert [23].

Karbonatschmelzen-Brennstoffzelle (MCFC)

Die MCFC (Molten Carbonate Fuel Cell) besteht aus einer Karbonatschmelze (Li_2CO_3 oder K_2CO_3). Sie eignet sich gut für die Verwendung von kohlenstoffhaltigen Gasen, da CO_2 in die Zellreaktionen integriert ist. Die hohe Betriebstemperatur von 600 – 650°C ermöglicht prinzipiell eine Reformierung von Erdgas oder anderen Kohlenwasserstoffen. Die Schmelze ist jedoch bei der Betriebstemperatur hochkorrosiv für die restlichen Bauteile des Systems, was die Lebensdauer des Systems reduziert. Der elektrische Wirkungsgrad liegt im Bereich 50 – 65%. Von der Firma Energy-Research in den USA wurde ein 2MW-MCFC-Kraftwerk realisiert. Die Firma MTU bietet Karbonatschmelzen-Brennstoffzellen-Kraftwerke an, die zur Kraft-Wärme-Kopplung geeignet sind und deren Leistungsspektrum im Bereich 200kW bis 6MW liegt [23,24].

Oxidkeramische Brennstoffzelle (SOFC)

Bei der SOFC (Solid Oxide Fuel Cell) besteht der Elektrolyt aus einer ionenleitenden Keramik, meist Yttriumoxid stabilisiertes Zirkoniumdioxid. Die Betriebstemperatur liegt bei 600 – 1000°C, da der Elektrolyt erst in diesem Temperaturbereich eine ausreichende ionische Leitfähigkeit aufweist. Die SOFC ist unempfindlich gegenüber Kohlenmonoxid. Dieses kann sogar, ebenso wie Kohlenwasserstoffe (z. B. Methan), als Brenngas verwendet werden. Die SOFC kann insbesondere für eine dezentrale Energieversorgung mit Kraftwerken bis zu 10MW, kleineren Blockheizkraftwerken oder noch kleineren Einheiten für die Hausenergieversorgung eingesetzt werden. In jüngster Zeit werden SOFC-Systeme auch für mobile Anwendungen, etwa als Bordstromaggregat im PKW oder LKW, diskutiert. Bei Kopplung der stationären Systeme mit Gas- oder Dampfturbinen kann ein Gesamtwirkungsgrad von ca. 55 – 65% erreicht werden und somit eine deutliche Effizienzsteigerung im Vergleich zu konventionellen Wärme-Kraft-Anlagen, die einen Wirkungsgrad von 40 – 50% aufweisen [26]. Auf das

Funktionsprinzip, den Aufbau, die verwendeten Werkstoffe, die Technik und die Anwendungen dieses Brennstoffzellentyps wird im folgenden Abschnitt detaillierter eingegangen. Eine Übersicht über die verschiedenen Typen von Brennstoffzellen ist in Abb. 2.6 dargestellt.

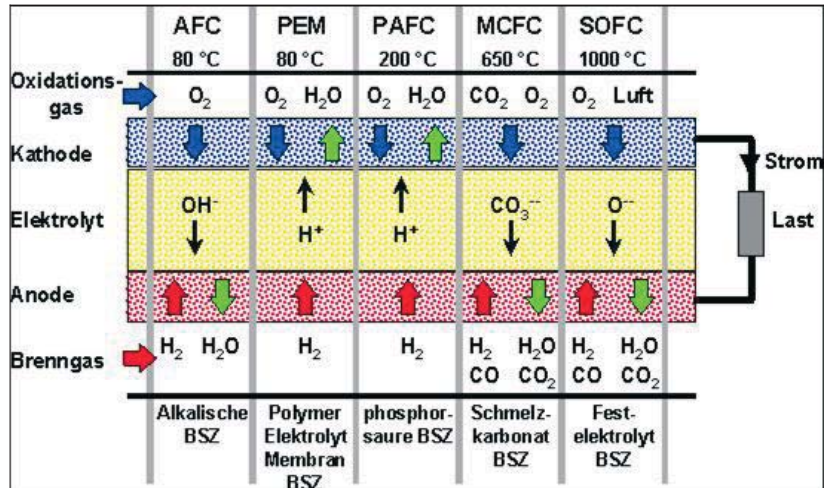


Abb. 2.6: Übersicht über die verschiedenen Typen von Brennstoffzellen [22]

2.3 Die oxidkeramische Brennstoffzelle (SOFC)

Eine schematische Darstellung des Aufbaus einer planaren SOFC ist in Abb. 2.7 gezeigt.

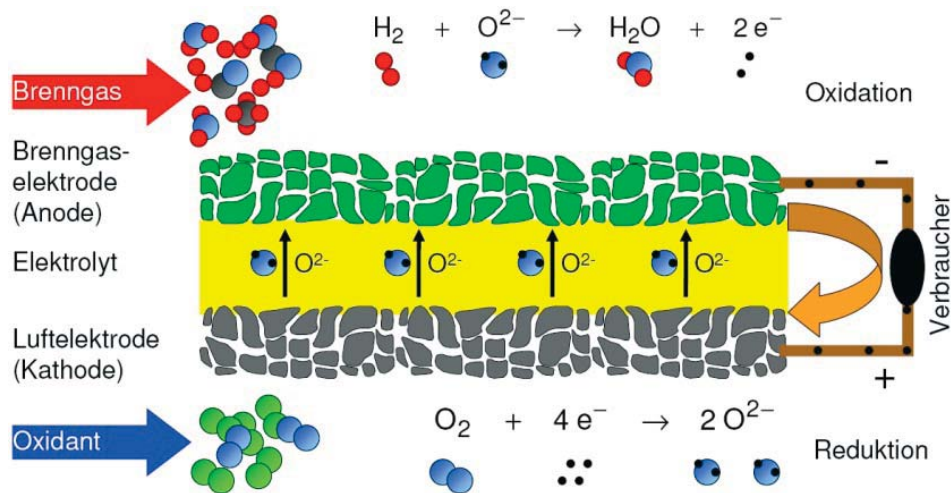


Abb. 2.7: Schematische Darstellung des Aufbaus einer SOFC und der entsprechenden Elektrodenreaktionen [27]

Kernstück ist der gasdichte und elektrisch isolierende, aber Sauerstoffionen leitende Elektrolyt, an den die porösen und elektronenleitenden Elektroden (Anode und Kathode) angrenzen. Im Betrieb wird die Anode mit Brenngas, z. B. Wasserstoff oder Methan, durchströmt. Auf

der Kathodenseite wird Luft zugeführt. Es entsteht ein Sauerstoff-Partialdruckgefälle, das die treibende Kraft für die Ionenleitung durch den Elektrolyten und damit für die ablaufenden elektrochemischen Prozesse darstellt. Sauerstoffionen aus der Luft adsorbieren auf der Kathodenoberfläche, dissoziieren dort und werden zu O^{2-} -Ionen reduziert:



Die Sauerstoffionen diffundieren durch den Elektrolyten auf die Anodenseite, wo sie in einer exothermen Reaktion Wasserstoff, Kohlenmonoxid, Methan oder Reformate höherer Kohlenwasserstoffe oxidieren. Im Fall der Umsetzung der Sauerstoffionen mit Wasserstoff lautet die Reaktionsgleichung:



Die beschriebenen elektrochemischen Reaktionen laufen an den sogenannten „Drei-Phasen-Grenzen“ ab, wo Gas, Elektrolyt und Elektrode zusammentreffen [28,29] (vgl. Abb. 2.8). Für eine hohe Leistungsfähigkeit der Brennstoffzelle muss daher die Drei-Phasen-Grenze möglichst groß sein. Um dies zu erreichen, werden die Elektroden möglichst fein strukturiert, wodurch die Oberfläche vergrößert wird. Außerdem wird den Elektroden Elektrolytmaterial beigemischt bzw. es werden elektronisch und ionisch leitende Elektrodenmaterialien eingesetzt, um die elektrochemisch aktive Zone in die Elektroden hinein auszudehnen. Die Sauerstoffionen diffundieren so lange durch den Elektrolyten, bis das sich aufbauende, elektrische Feld gleich groß ist, wie das chemische Potenzial. Dann kompensieren sich Feld- und Diffusionsstrom.

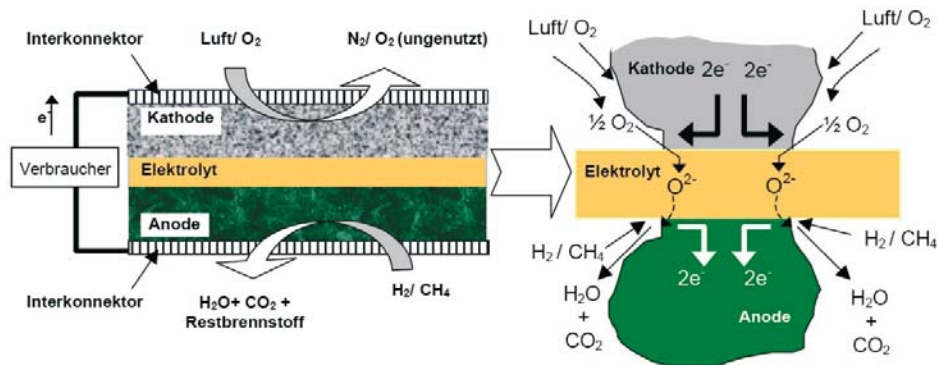


Abb. 2.8: Schematische Darstellung der elektrochemisch aktiven Zone einer SOFC [30]

Die aus dem elektrischen Feld resultierende Spannung wird auch Elektromotorische Kraft (EMK) genannt. Bei Anschluss eines externen Verbrauchers an die Elektroden fließen die Elektronen über den Verbraucher zurück auf die Kathodenseite. Die Gesamtreaktion der Brennstoffzelle lautet demnach mit reinem Wasserstoff als Brenngas:



Ist der äußere Stromkreis unterbrochen, stellt sich die sogenannte offene Zellspannung (OCV) ein. Die theoretische, offene Zellspannung U_0 einer SOFC ergibt sich aus dem Verhältnis der Sauerstoffpartialdrücke $p(O_2)$ an Kathode und Anode gemäß der Nernst-Gleichung

$$U_0 = \frac{R \cdot T}{z \cdot F} \cdot \ln \frac{p(O_2)_{Kathode}}{p(O_2)_{Anode}} \quad (2.11)$$

Hierbei ist $R = 8,314472 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ die allgemeine Gaskonstante, T die Temperatur, z die Zahl der überführten Elektronen je Molekül (für O_2 ist $z = 4$) und $F = 96485,3399 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$ die Faraday-Konstante. Für typische Betriebsbedingungen mit $T = 800^\circ\text{C}$, $p(O_2)_{Kathode} = 0,21 \text{ bar}$ und $p(O_2)_{Anode} = 10^{-21} \text{ bar}$ ergibt sich die theoretische OCV zu 1,1V. In der Praxis ist sie aufgrund von Leckagen oder geringen Anteilen elektronischer Leitfähigkeit des Elektrolyten geringer.

Der Elektronenfluss über einen Verbraucher kann durch die kontinuierliche Zuführung der Prozessgase aufrecht erhalten werden und somit kontinuierlich Arbeit am Verbraucher verrichten. Bei Belastung der Zelle ist das thermodynamische Gleichgewicht gestört. Das elektrochemische Potential ist nicht mehr konstant, sondern es existiert ein Gradient in Richtung Anode. Aufgrund innerer Verluste sinkt die Zellspannung mit steigender Strombelastung. Die Verluste können in einen ohmschen und einen Polarisationsanteil aufgeteilt werden, wobei die von der Stromdichte abhängigen Polarisationsverluste durch Polarisationswiderstände beschrieben werden können. Es ergibt sich für die Zellspannung

$$U_{Zelle} = U_0 - (R_{ohm} + R_{pol,Kat} + R_{pol,An}) \cdot I \quad (2.12)$$

wobei U_0 für die offene Zellspannung, R_{ohm} für ohmsche Widerstände in der Zelle, $R_{pol,Kat}$ bzw. $R_{pol,An}$ für die Polarisationswiderstände in Kathode bzw. Anode und I für den Stromfluss stehen. Ein charakteristischer Strom-Spannungs-Kennlinienverlauf ist in Abb. 2.9 schematisch dargestellt.

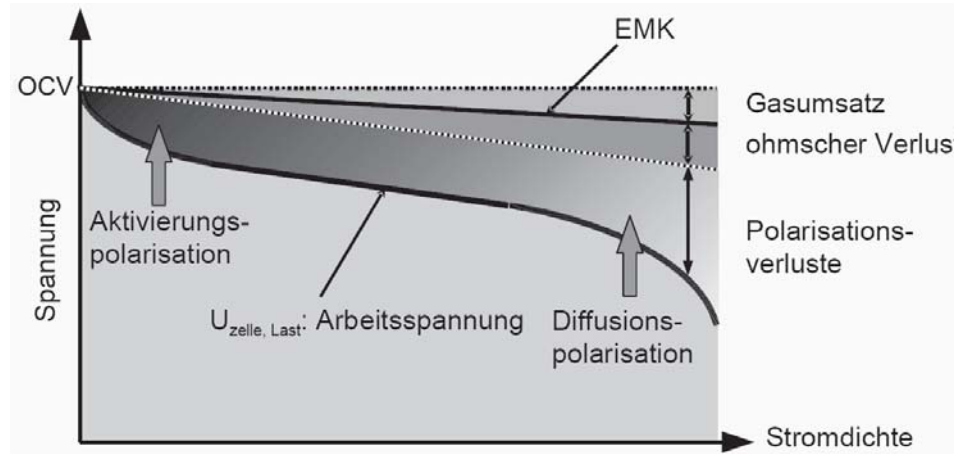


Abb. 2.9: Typischer Verlauf der Kennlinie einer Brennstoffzelle [31]

Der Verlauf wird durch den Gasumsatz, der eine Änderung der Partialdrücke an den Elektroden verursacht und die ohmschen Verluste an Elektrolyt und Elektroden sowie aus Kontakt- und Übergangswiderständen zwischen den einzelnen Zellbestandteilen beeinflusst. Polarisationsverluste werden bei den Elektrodenprozessen Adsorption, Desorption, Oxidation und Reduktion hervorgerufen. Für geringe Stromdichten ist der geschwindigkeitsbestimmende Prozess der Ladungsdurchtritt an den Grenzflächen. Es muss eine Art Barriere überwunden werden, was eine bestimmte Aktivierungsenergie erfordert. Dieser Effekt wird als Aktivierungs-

polarisation bezeichnet. In der Kennlinie drückt sie sich in einem exponentiellen Verlauf zu Beginn aus. Die Steigung im linearen Bereich der Kennlinie wird durch die ohmschen Verluste bestimmt. Bei sehr hohen Stromdichten fällt die Zellspannung schließlich stark ab. Dies geht auf eine Unterversorgung der an den Grenzflächen stattfindenden Reaktionen mit den jeweiligen Reaktanden zurück und wird als Diffusionspolarisation bezeichnet. In realen Brennstoffzellen treten meist noch weitere Polarisationsverluste auf. An der Kennlinie können daher die Leistung einer Brennstoffzelle, ihr ohmscher Widerstand, die katalytische Aktivität und der Stromfluss, bei dem der Gasfluss unzureichend wird, abgelesen werden.

2.3.1 Aufbauvarianten

Um mittels SOFCs höhere Spannungen und Leistungen in einem System zu erzielen, sind diese in Brennstoffzellenstapeln (engl. Stacks) zusammengefasst. Dabei unterscheidet man zunächst zwei Konzepte, den tubularen und den planaren Aufbau (siehe Abb. 2.10).

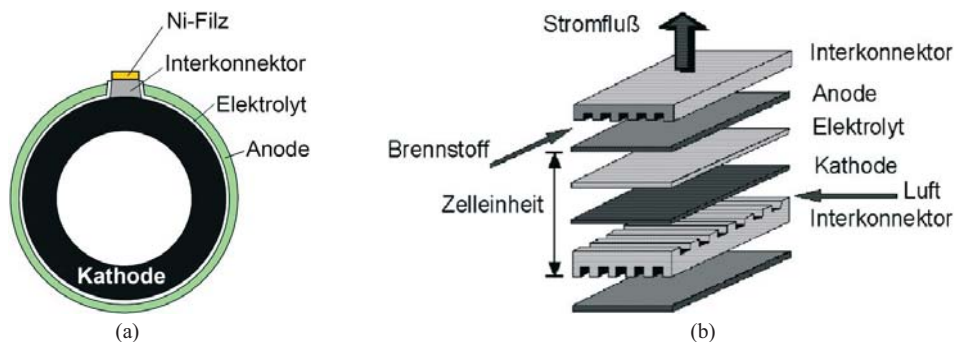


Abb. 2.10: (a) Aufbau einer tubularen SOFC [32], (b) Aufbau einer planaren SOFC

Das System von Siemens-Fuel Cells, das auf tubularen Zellen beruht, ist das am weitesten Fortgeschrittene. Die Zellen sind Rohre mit einem geschlossenen Ende, einem Durchmesser von 2,2cm und einer Länge von 150cm. Sie werden bei 950°C betrieben. Das Zellinnere wird mit Luft und die Umgebung mit Brenngas versorgt. Eine einzelne Zelle erreicht eine offene Zellspannung von 0,9 – 1V. Um höhere Spannungen erzielen zu können, werden viele solcher Zellen über einen Interkonnektor und einen Nickel-Filz in Reihe geschaltet. Es wurden Kraftwerke mit elektrischen Leistungen im Bereich 25 bis 250kW errichtet und zum Teil bis zu 20.000h getestet. Dabei konnten elektrische Systemwirkungsgrade von bis zu 53% erzielt werden [33]. Attraktiv am tubularen Konzept ist, dass keine Dichtungen im Hochtemperaturbereich nötig sind. Dafür ergeben sich relativ lange Wege für Gas und Strom durch die Zelle, was zu verminderten Leistungsdichten durch höhere ohmsche Verluste führt.

Der planare Aufbau ermöglicht kürzere Transportwege für Gas und Strom und damit wesentlich höhere Leistungsdichten. Außerdem können durch den einfacheren Aufbau der Zellen leichter großtechnisch nutzbare Fertigungstechniken wie z. B. Foliengießen und Siebdruck zum Einsatz kommen. Planare Systeme müssen dafür allerdings mit Dichtungen im Hochtemperaturbereich versehen werden, was eine große Herausforderung im Hinblick auf deren Werkstoffwahl mit sich bringt [34]. Das planare Konzept wird u. a. von der Firma Hexis (früher Sulzer Hexis) verfolgt [35] (siehe Abb. 2.11).

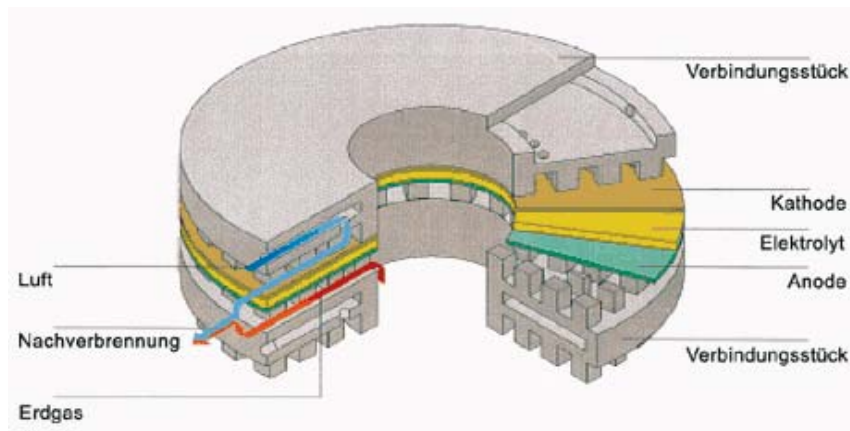
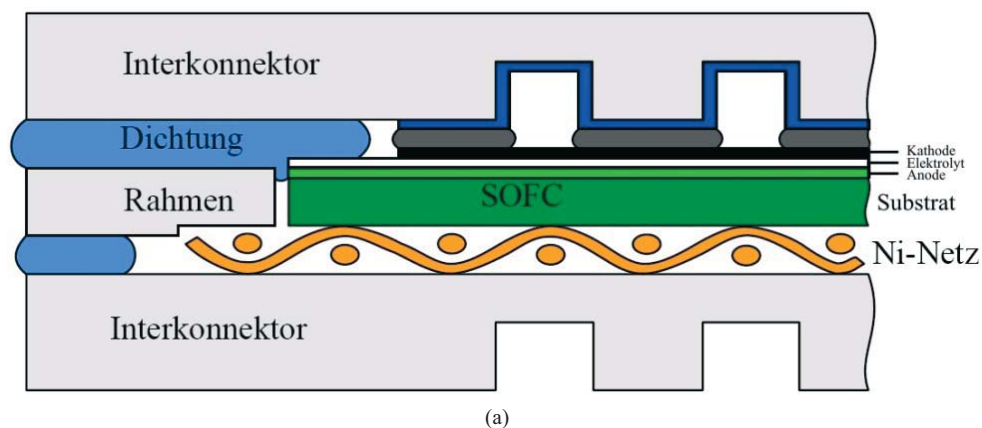


Abb. 2.11: Aufbau des Hexis Systems [36]

Die Zelle hat eine runde Geometrie und das Brenngas wird über die innere Öffnung zugeführt, die Luft von außen. Ungenutztes Brenngas wird im Außenraum verbrannt. Hexis integriert den Stack mit einer elektrischen Leistung von 1kW und einer thermischen Leistung von etwa 2,5kW in sein aktuelles Brennstoffzellen-Heizsystem Galileo 1000 N, das den Wärmebedarf und Stromgrundbedarf eines Einfamilienhauses decken soll. Im Bedarfsfall kann ein ins System integrierter Gasbrenner weitere 20kW Heizwärme bereitstellen. Die Betriebstemperatur beträgt 900 – 1000°C. Der elektrische Wirkungsgrad des Systems liegt bei 25 – 30%, der Gesamtwirkungsgrad bei über 90%. Als Brennstoff wird Erdgas verwendet. Ein Vorserien-Modell wurde in rund 110 Häusern eingebaut und getestet. Eine breite Markteinführung behindern bisher die hohen Kosten für den Brennstoffzellen-Stack und seine noch nicht ausreichende Lebensdauer.

Am Forschungszentrum Jülich wird ein planarer Stackaufbau aus quadratischen Zellen mit Dichtung im Hochtemperaturbereich verfolgt (siehe Abb. 2.12).



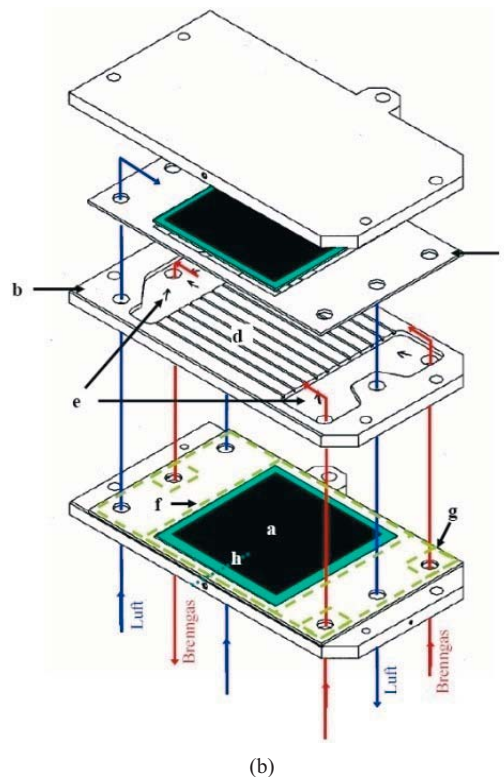


Abb. 2.12: Stackaufbau des Forschungszentrums Jülich [34], (a) Querschnitt durch eine einzelne Stapleinheit, (b) Zellstapelung

Beim planaren Aufbau können nochmals zwei Konzepte des Zellaufbaus unterschieden werden, je nachdem ob der Elektrolyt oder eine der Elektroden als mechanisch tragende Schicht ausgelegt wird. Beide Varianten sind in Abb. 2.13 schematisch dargestellt.

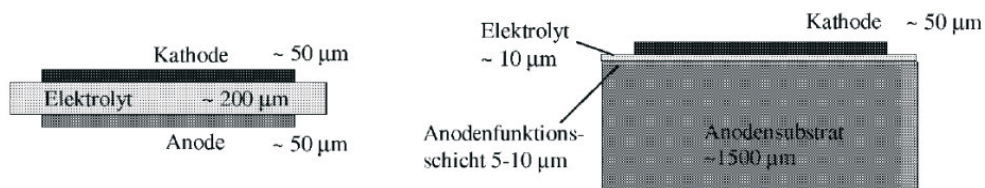


Abb. 2.13: Elektrolytgestütztes Aufbaukonzept (links) im Vergleich zum anodengestützten Aufbaukonzept des Forschungszentrums Jülich (rechts) [37]

Das Hexis System setzt auf elektrolytgestützte SOFCs, während am Forschungszentrum Jülich eine anodengestützte Zelle zum Einsatz kommt. Bei Ersterem wird eine selbsttragende, ca. 150 – 200µm dicke Elektrolytschicht mit den ca. 50µm dicken Elektroden beschichtet. Da der Elektrolyt die mechanische Stabilität der Zelle gewährleisten und die Belastungen bei den Beschichtungen und der Stackassemblierung aushalten soll, darf er eine Mindestdicke von 150µm nicht unterschreiten. Damit ist die Möglichkeit der Reduzierung des inneren Zellwiderstandes und damit der Energieverluste begrenzt. Zudem ist die realisierbare Zellfläche aufgrund der geringen mechanischen Stabilität der Elektrolytfolie auf $150 \times 150 \text{ mm}^2$ be-

schränkt. Daher wurde am Forschungszentrum Jülich das sogenannte Anodensubstrat-Konzept entwickelt [38]. Dieses hat folgende Vorteile:

Da der Elektrolyt nicht mechanisch selbsttragend sein muss, kann er sehr dünn sein (5 – 10 µm). Dies reduziert seinen Widerstand und damit die ohmschen Verluste. Es ermöglicht ferner hohe Leistungsdichten bei niedrigen Betriebstemperaturen von 700 – 800°C [39]. In diesem Temperaturbereich können zudem ferritische Stähle statt teurer Hochtemperaturlegierungen für das Stackgehäuse eingesetzt werden. Durch die hohe mechanische Stabilität des Anodensubstrates ist es möglich, große Zellen (250 × 250 mm²) herzustellen und somit die spezifischen Produktionskosten zu senken. Die Anode wird der Kathode als tragende Schicht vorgezogen, da das Anodenmaterial kostengünstiger ist. Zudem ist die Verwendung der Anode als tragendes Element im Hinblick auf die Sinterung bei der Herstellung, d. h. die Reihenfolge der Sinterschritte zur Vermeidung von Wechselwirkungen zwischen Kathode und Elektrolyt, vorteilhaft.

Im Zuge der Weiterentwicklung der Zelle hat sich ein zweischichtiger Aufbau der Anode und je nach verwendetem Werkstoff teilweise auch der Kathode bewährt. Sie werden jeweils aus einer dünneren elektrochemisch aktiven Schicht, der Anoden- und Kathodenfunktionsschicht, mit feiner Struktur bzw. einer dickeren Schicht, dem Anodensubstrat als mechanisch tragendem Element, und der Kathodenschicht als Stromkollektor, mit grober Struktur aufgebaut. Durch diese Zweiteilung konnte die Drei-Phasen-Grenzfläche und damit die Leistungsdichte erhöht werden. Darüber hinaus ist der Schichtverbund durch Schutz- und Kontaktschichten erweitert worden, um Leistung und Langzeitstabilität zu optimieren. Auf die in den einzelnen Schichten verwendeten Werkstoffe und die Herstellung der Schichten wird in den folgenden Abschnitten im Detail eingegangen.

2.3.2 Funktionelle Schichten

Substrat und Anode

Substrat und Anode haben unterschiedliche Aufgaben und müssen daher auch zum Teil unterschiedliche Anforderungen erfüllen. Das Substrat muss die mechanische Stabilität der Zelle gewährleisten und daher eine hohe Festigkeit aufweisen. Für eine hohe Stabilität wäre eine feine Mikrostruktur von Vorteil, da diese die Fehlergröße vermindern würde. Die Anforderung einer hohen Gasdurchlässigkeit erfordert jedoch eine grobe Mikrostruktur. Somit muss die Substratstruktur stets einen Kompromiss zwischen beiden Anforderungen finden und möglichst niedrige Material- und Herstellungskosten verursachen. Die Anode dagegen muss fein strukturiert sein, um eine möglichst große Drei-Phasen-Grenze zu erzeugen, benötigt aber zur Sicherstellung der Gasversorgung der Grenzfläche Anode-Elektrolyt ebenfalls eine ausreichende Porosität [12,40]. Beiden Schichten ist außerdem gemein, dass das verwendete Material die Oxidation des Brenngases katalysieren und die Reformierung von Kohlenwasserstoffen (z. B. CH₄) ermöglichen muss. Dabei muss es unter Anodenbedingungen chemisch stabil sein und eine hohe elektronische Leitfähigkeit besitzen, keine unerwünschten Reaktionen mit dem Elektrolyten eingehen sowie im Hinblick auf die thermische Ausdehnung möglichst gut an den Elektrolyten angepasst sein. Einige Edelmetalle und Übergangsmetalle wie Nickel und Kobalt kommen grundsätzlich für den Einsatz in Frage, da der niedrige Sauer-

stoffpartialdruck auf der Anodenseite eine Oxidation verhindert. Bewährt hat sich das vergleichsweise kostengünstige Nickel insbesondere aufgrund seiner hohen katalytischen Aktivität und elektronischen Leitfähigkeit [41]. Sein thermischer Ausdehnungskoeffizient ist jedoch mit $\alpha = 18 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ zu hoch verglichen mit dem Elektrolytmaterial mit $\alpha = 10,6\text{--}11,1 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ [42]. Zudem neigt es bei der Betriebstemperatur von 800°C zur Agglomeration, wodurch die katalytische Oberfläche verringert wird. Dies kann zu Einbußen in der Zellleistung führen. Durch Zugabe des mit Yttriumoxid stabilisierten Zirkoniumdioxid (YSZ) kann der Ausdehnungskoeffizient herabgesetzt [43], der Agglomeration von Nickel entgegengewirkt [44,45] und zusätzlich die Drei-Phasen-Grenze in die Anode hinein vergrößert werden [46]. Daher wird als Anodenmaterial üblicherweise ein Cermet aus Nickel und YSZ verwendet [47]. Dabei ist zu beachten, dass das Mischungsverhältnis die Ausbildung von elektronischen Leitpfaden zulässt. Dies ist der Fall, wenn die Nickel-Perkulationsgrenze überschritten ist, d.h. die Berührung benachbarter Nickel-Partikel sichergestellt ist. Nach einer Untersuchung von Dees et al. muss der Nickelanteil dazu oberhalb von 30Vol.-% bezogen auf das Gesamtvolumen der festen Phase liegen [48]. Der genaue Wert des Perkulationspunktes hängt jedoch nicht nur vom Nickelanteil in der festen Phase, sondern auch von der Partikelgrößenverteilung der Nickel- bzw. YSZ-Phase und von der Porosität und Porengrößenverteilung in der Anode ab [24]. Bei der Zusammensetzung muss ein Kompromiss zwischen Anpassung des thermischen Ausdehnungskoeffizienten und ausreichender elektrischer Leitfähigkeit gefunden werden [42]. Zu den Reaktionsmechanismen an der Anode existieren in der Literatur verschiedene Vorschläge, die einige Diskrepanzen aufweisen [49–65]. Klar ist allerdings, dass die Reaktion nur an der Drei-Phasen-Grenze stattfinden kann, wo Gasphase, ionen- und elektronenleitende Phase aufeinander treffen und diese jeweils durchgehende Pfade zum Elektrolyten bzw. Interkonnektor aufweisen. Dies ist in Abb. 2.14 schematisch dargestellt. Am Forschungszentrum Jülich wird für Substrat und Anode je nach Herstellungsrouten ein Cermet aus 44Vol.-% Nickel und 56Vol.-% mit 8Mol.-% Yttriumoxid stabilisiertem Zirkoniumdioxid (8YSZ) für das Substrat bzw. 40Vol.-% Nickel und 60Vol.-% 8YSZ für die Anode verwendet [66].

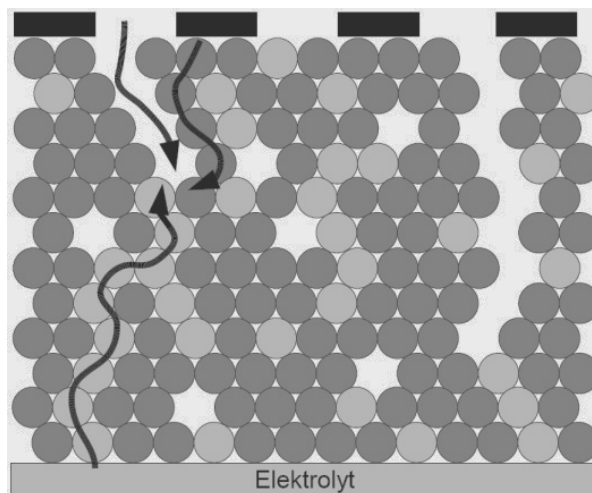


Abb. 2.14: Schematische Skizze der Drei-Phasen-Grenze mit jeweils durchgehenden Pfaden (schwarze Pfeile), dunkelgrau: Nickel, hellgrau: YSZ, weiss: Gasraum [31]

Herstellung von Substrat und Anode

Das Substrat kann im uniaxialen Pressverfahren in der Zusammensetzung 36Vol.-% Nickel und 64Vol.-% 8YSZ oder durch Foliengießen in der Zusammensetzung 40Vol.-% Nickel und 60Vol.-% 8YSZ hergestellt werden [6,67,68]. Bei Ersterem wird ein über das Coat-Mix[®]-Verfahren [37,69,70] mit Binder (thermoplastisches Phenolformaldehydharz) beschichtetes NiO/YSZ-Pulver bei einer Temperatur von 120°C und einem Druck von ca. 1MPa verpresst. Im Coat-Mix[®]-Verfahren wird der Binder bei ca. 60°C in Ethanol gelöst und die Pulvermischung in diese Lösung eingerührt. Die entstehende Suspension wird abgekühlt und ihr wird angesäuertes Wasser zugegeben. Da das Harz in Wasser nicht löslich ist, fällt dieses aus und umhüllt die Pulverkörner. Eine anschließende Wärmebehandlung entfernt Lösungsmittelreste, die flüssige Phase wird durch Dekantieren entfernt und schließlich wird das umhüllte Pulver über einen Vakuumtrockenprozess getrocknet. Beim Warmpressen wird der Binder zunächst weich und verbindet die Pulver-Partikel, bevor dessen Aushärtung beginnt, wobei sich Wasser vom Phenolformaldehyd abspaltet. Anschließend findet ein Sinterprozess statt, bei dem auch der Binder ausgebrannt wird. Durch den Binderausbrand wird im hergestellten Bauteil ein hoher Anteil durchgehender Porosität erzeugt. Die entstehenden Substrate können in verschiedenen Dicken hergestellt werden. Je nach Anwendung sind sie in der Regel 1000 oder 1500µm dick.

Beim Foliengießen wird ein Schlicker unter Nutzung eines sogenannten Doctor-Blade-Messers vergossen [37,71-73]. Der Schlicker enthält neben den NiO- und YSZ-Ausgangspulvern ein organisches Bindemittel, ein Lösungsmittel sowie weitere Additive. Dabei handelt es sich im Wesentlichen um Plastifizierer, Entschäumer, Dispergierer und rheologische Additive [68,74,75]. Um sowohl eine durchgehende Porosität als auch eine durchgehende Feststoffphase einzustellen, können verschiedene Wege beschritten werden. In der Vergangenheit wurde dabei am Forschungszentrum Jülich auf den Zusatz von Phenolformaldehydharz oder Graphit, die beim Ausbrennen Porenstrukturen hinterlassen, oder von Grobkornmischungen zur Behinderung der Verdichtung beim Sintern gesetzt [37,76,77]. Neuerdings wird als Porenformer Reisstärke, ein häufig verwendeter Porenformer in Foliengießschlickern, eingesetzt [78]. Sie wird ebenfalls beim Sinterprozess verbrannt. Nach der Herstellung wird der Schlicker zunächst entlüftet und schließlich vergossen. So entsteht nach der Trocknung eine gut handhabbare Folie, aus der die gewünschten Geometrie gestanzt und ggf. mehrere Lagen laminiert werden können. Auch hier folgt ein abschließender Sinterprozess [72,79]. Mittels Foliengießen lassen sich Substrate im sub-Millimeter Bereich herstellen.

Die Anode wird mittels Vakuum-Schlicker-Guss (VSG) [80] oder Siebdruck [37,81] auf das Substrat aufgebracht. Beim VSG wird das poröse Substrat in eine abgedichtete Form eingespannt und durch eine Pumpe an der Unterseite ein Unterdruck erzeugt. Auf die Oberseite des Substrats wird eine Suspension gegossen, deren Pulvermischung eine feinere Partikelgrößenverteilung hat, als die Pulvermischung zur Herstellung des Substrats, jedoch nahezu das gleiche Mischungsverhältnis aus NiO und YSZ. Die flüssige Phase wird durch das Substrat hindurch gesaugt, während der Feststoffanteil als Schicht auf der Oberfläche zurückbleibt. Für den Siebdruck wird eine Bindemittellösung aus 6% Ethylcellulose in Terpeneol hergestellt, in der die Pulvermischung mittels 3-Walzwerk dispergiert wird. Die so hergestellte Paste wird verdrückt und bei 60°C getrocknet. Auf beide Verfahren folgt jeweils eine Sinterung, bei der auch die Entbinderung stattfindet. Die Dicke der Anode nach der Sinterung beträgt nur ca.

10 μm , da dies nach Brown et al. [82] für die Sicherstellung der elektrochemischen Prozesse ausreicht. Auch um die Oberflächenrauigkeiten des Substrats auszugleichen und damit den nächsten Beschichtungsschritt mit einem gasdichten Elektrolyten zu ermöglichen, hat sich diese Dicke als ausreichend erwiesen.

Elektrolyt

Wie bereits mehrfach erwähnt ist das zentrale Element einer SOFC der Elektrolyt. Dieser muss eine Reihe von Anforderungen erfüllen [12]. Er muss bei der Betriebstemperatur und sowohl unter anodischer (reduzierender) als auch kathodischer (oxidierender) Atmosphäre eine möglichst hohe ionische Leitfähigkeit bei vernachlässigbarer elektronischer Leitfähigkeit besitzen, um den geringstmöglichen Widerstand für die Diffusion der Sauerstoffionen zu garantieren und Leckströme zu minimieren. Als Richtwert wurde von Brandon et al. vorgeschlagen, dass keine der Schichten in der Zelle mehr als $0,15 \Omega \text{cm}^2$ zum flächenspezifischen Widerstand einer SOFC beitragen sollte, um bei 0,7V eine Leistung von $0,5 \text{W/cm}^2$ erreichen zu können [83]. Eine zu hohe elektronische Leitfähigkeit würde zu zellinternen Kurzschlussströmen führen, die eine Verringerung der Zellspannung und damit auch der Zelleistung zur Folge hätten. Das Elektrolytmaterial muss zudem chemisch kompatibel zu den angrenzenden Elektrodenmaterialien, chemisch stabil unter Kathoden- und Anodenbedingungen und zu gasdichten, rissfreien Schichten mit ausreichender Festigkeit verarbeitbar sein. Schließlich darf der verwendete Werkstoff keine Phasenumwandlung zwischen Raum- und Herstellungstemperatur durchlaufen, da diese häufig mit Volumenänderungen verbunden sind, die Spannungen im Zellverbund induzieren würden. Nur wenige Materialien erfüllen diese Kriterien. In Frage kommen etwa dotiertes CeO_2 [84] oder Lanthangallate $((\text{La}, \text{Sr})(\text{Ga}, \text{Mg})\text{O}_3)$ [85]. Letztergenanntes hat sich jedoch unter Betriebsbedingungen als nicht ausreichend stabil erwiesen [30, 86, 87]. Sein Einsatz ist aufgrund der geringen mechanischen Stabilität und der hohen Rohstoffpreise für Gallium sowie aufgrund der Sublimation von Gallium in reduzierender Atmosphäre nachteilig [88]. Reines CeO_2 besitzt eine sehr geringe ionische Leitfähigkeit. Durch Substitution mit Ionen einer niedrigeren Valenzzahl lässt sich diese zwar deutlich erhöhen, unter reduzierenden Atmosphären ($p(\text{O}_2) \leq 10^{-12} \text{bar}$) jedoch wird in dotiertem CeO_2 unter Sauerstoffabgabe Ce^{4+} zu Ce^{3+} reduziert. Das hat eine nicht vernachlässigbare elektronische Fehlstellenleitung und eine Volumenänderung zur Folge [89, 90]. Damit wird das Material insbesondere bei Temperaturen oberhalb von 600°C als Elektrolyt unbrauchbar. Es kommt dennoch in der Hochtemperatur-Brennstoffzelle als Schutzschicht zwischen Kathode und Elektrolyt ($p(\text{O}_2) > 10^{-12} \text{bar}$) zum Einsatz, um unerwünschte chemische Reaktionen zwischen beiden zu unterbinden (s. Abschnitt Schutz- und Kontaktschichten).

Als Elektrolytmaterial wird zumeist dotiertes Zirkoniumdioxid (ZrO_2) eingesetzt, da es den besten Kompromiss zwischen allen Anforderungen bietet. Seine ionenleitenden Eigenschaften wurden von W. Nernst entdeckt [91]. Erstmals als Elektrolytmaterial für eine Brennstoffzelle vorgeschlagen wurde es von Schottky im Jahre 1935 [92]. Der erste Funktionsnachweis einer Zelle mit einem solchen Elektrolyten gelang Baur und Preis 1937 [93]. Reines ZrO_2 hat eine geringe Ionenleitfähigkeit und durchläuft zwischen Raumtemperatur und seinem Schmelzpunkt bei 2680°C mehrere Phasenumwandlungen, wodurch es sich für eine Verwendung als Elektrolyt nicht eignet. Es kann jedoch mit di- oder trivalenten Ionen (z. B. Y^{3+} , Sc^{3+} , Ca^{2+} oder Mg^{2+}) dotiert werden, was zu einer Stabilisierung der kubischen Fluoritstruktur führt. In

reinem ZrO_2 wäre diese nur bei Temperaturen über 2370°C stabil. Durch geeignete Substitution bleibt die kubische Form im gesamten Temperaturbereich erhalten. Der Einbau von Kationen niedriger Valenz in das ZrO_2 -Gitter führt durch die einhergehende Erhöhung der Sauerstofffehlstellenkonzentration zu einer verbesserten ionischen Leitfähigkeit [84,94-96]. Die am häufigsten für die Substitution eingesetzten Oxide sind CaO , Y_2O_3 , MgO und Sc_2O_3 , die alle eine hohe Löslichkeit in ZrO_2 besitzen [97]. Das gängigste Elektrolytmaterial für die SOFC ist mit 8Mol-% Y_2O_3 dotiertes ZrO_2 (8YSZ), das vollständig in der kubischen Phase vorliegt (vollstabilisiertes Zirkoniumdioxid) und unter Betriebsbedingungen ($T = 800^\circ\text{C}$, $p(\text{O}_2)_{\text{Anode}} \approx 10^{-18}\text{bar}$, $p(\text{O}_2)_{\text{Kathode}} \approx 0,2\text{bar}$) mit $3,14 \cdot 10^{-2}\text{S/cm}$ eine relativ hohe ionische Leitfähigkeit und praktisch keine elektronische Leitfähigkeit besitzt [12,24,98].

Herstellung des Elektrolyten

Der Elektrolyt wird mittels Vakuum-Schlicker-Guss (VSG) oder Siebdruck (vgl. Abschnitt Substrat und Anode) aufgebracht. Der Schlicker bzw. die Paste werden nach dem dort beschriebenen Verfahren auf Basis eines 8YSZ-Pulvers hergestellt. Nach der Beschichtung wird die Einheit aus Substrat, Funktionsschicht und Elektrolyt (SFE) bei 1400°C für 5h gesintert. Der Elektrolyt weist dann eine Schichtdicke von 5 bis $10\mu\text{m}$ auf [39]. Aufgrund des unterschiedlichen Sinterverhaltens von Elektrolyt, Anodenfunktionsschicht und Anodensubstrat kommt es bei diesem sogenannten Co-Firing zu einer Durchbiegung der Einheit, was jedoch durch Auflage von Gewichten im heißen Zustand direkt nach der Endsinterung minimiert werden kann [99].

Kathode

Die Leistungsfähigkeit einer anodengestützten SOFC ist im Temperaturbereich $650 - 900^\circ\text{C}$ vor allem durch die Prozesse an der Kathode bestimmt [30,100]. Dies lässt sich mittels Impedanzspektroskopie-Untersuchungen zeigen [101]. An der Kathode findet die Dissoziation und Reduktion des Sauerstoffs statt, was ein Material mit hohem Oberflächenaustauschkoeffizienten und hoher katalytischer Aktivität erfordert. Um einen möglichst ungehinderten Transport von Elektronen zur Drei-Phasen-Grenze zu ermöglichen, muss es außerdem eine hohe elektronische Leitfähigkeit besitzen. Bei Betriebstemperatur muss es chemisch stabil an Luft und im Hinblick auf unerwünschte Reaktionen mit benachbarten Zellkomponenten sein. Von Vorteil ist auch ein gut an den Elektrolyten angepasster thermischer Ausdehnungskoeffizient, um die Gefahr von Rissbildung beim Aufheizen und im Betrieb zu verringern (siehe z. B. [12,40]). Die genannten Anforderungen erfüllen einige Edelmetalle (z. B. Platin), die jedoch aufgrund der hohen Kosten nicht in Frage kommen. Die am häufigsten genutzten Materialien sind oxidkeramische Werkstoffe mit perowskitischer Kristallstruktur. Diese wurden schon früh in der SOFC-Forschung eingesetzt [9] und weisen zum Teil sogar bessere Eigenschaften auf als die Edelmetalle. Ein häufig verwendetes Material ist Lanthanmanganat, das zur Erhöhung der elektrischen Leitfähigkeit mit Strontium dotiert ist ($(\text{La,Sr})\text{MnO}_3$ oder kurz LSM) [5,26,31,40,97,102,103]. Durch Beimischungen von Elektrolytmaterial zum LSM wird eine bessere Anpassung des thermischen Ausdehnungskoeffizienten an den Elektrolyten und eine Erweiterung der Drei-Phasen-Grenze in die Kathode hinein erreicht. Letzteres ist für das im Vergleich zum rein elektronisch leitenden LSM mit höherer elektrochemischer Aktivität ausgestattete $(\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x)(\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y)\text{O}_{3-\delta}$ (LSCF) nicht nötig, da es elektronisch und ionisch leitfähig

ist. Auch LSCF wird häufig als Kathodenmaterial eingesetzt [97]. Seine höhere elektrochemische Aktivität resultiert aus einer geringeren thermodynamischen Stabilität verglichen mit LSM. Im Hinblick auf unerwünschte Reaktionen mit benachbarten Zellkomponenten ist dies von Nachteil. Bei der Sinterung kann es zur Bildung von $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ und SrZrO_3 an der Grenzfläche zwischen Kathode und Elektrolyt kommen. Beide Phasen weisen einen hohen elektrischen Widerstand auf, ihre Entstehung kann daher zu einer erheblichen Minderung der Zellleistung führen, was jedoch durch Aufbringen einer Barrierschicht aus Gd_2O_3 dotiertem CeO_2 (CGO) verhindert wird [97]. Jedes Kathodenmaterial muss sich schließlich in einer Struktur mit ausreichender Porosität auf den Elektrolyten aufbringen lassen. Dies ist für alle genannten Materialien problemlos möglich.

Herstellung der Kathode

Die Herstellung der Kathodenschicht geschieht am Forschungszentrum Jülich mittels des im Abschnitt Substrat und Anode beschriebenen Siebdruck-Verfahrens, wobei bei LSM-Kathoden zunächst die feiner strukturierte Kathodenfunktionsschicht mit Beimischungen von Elektrolytmaterial als elektrochemisch aktive Schicht und darauf die gröber strukturierte Kathode, die als Stromkollektor dient, aufgebracht wird. Bei Verwendung des gemischt leitenden LSCF wird auf den Einsatz einer Kathodenfunktionsschicht verzichtet, da durch die Mischleitung die elektrochemisch aktive Zone auch ohne Beimischung von Elektrolytmaterial eine gewisse Ausdehnung besitzt. Dafür wird in diesem Fall zunächst eine CGO Zwischenschicht auf den Elektrolyten aufgebracht, um die oben beschriebenen Reaktionen zwischen Elektrolyt und Kathode zu unterbinden. Die Pasten für den Siebdruck der Kathodenmaterialien werden auf Basis von Pulvern hergestellt, die im Sprühtrocknungsverfahren oder über die Citrat-Komplexierungsmethode (Pechini-Verfahren) hergestellt werden. Auf eine detaillierte Beschreibung der Verfahren wird hier verzichtet, sie kann in [97] gefunden werden.

Interkonnektoren

Um die für den jeweiligen Einsatz gewünschte Gesamtleistung und Spannung des Systems zu erreichen, werden die Brennstoffzellen zu Stacks aufgebaut. Dazu werden zwischen den einzelnen Zellen Kontaktelemente integriert, die als Interkonnektoren bezeichnet werden und deren Hauptaufgabe in der elektrischen Verbindung der Zellen untereinander besteht [67]. In der planaren Bauweise sind sie so ausgelegt, dass sie auch die Trennung der Gasräume benachbarter Zellen und die Führung der Gasströme ermöglichen. Die Interkonnektoren sind sowohl kathodenseitigen als auch anodenseitigen Bedingungen ausgesetzt. Somit müssen die dafür verwendeten Werkstoffe in beiden Atmosphären thermodynamisch stabil sein, außerdem eine hohe elektrische Leitfähigkeit besitzen und ihr thermischer Ausdehnungskoeffizient muss möglichst gut an den der keramischen Zelle angepasst sein. Bei Systemen mit Betriebstemperaturen oberhalb von 800°C werden zumeist keramische Interkonnektormaterialien auf Basis von Lanthanchromit oder seltener Cr-Basislegierungen verwendet [104,105].

Bei Betriebstemperaturen unterhalb von 800°C ist der Einsatz ferritischer Stähle möglich. Diese sind aufgrund des niedrigen Materialpreises, der Möglichkeiten zur großtechnischen Herstellung sowie ihrer mechanischen Bearbeitbarkeit deutlich wirtschaftlicher. Außerdem eröffnen sie die Möglichkeit die Verbindung mit der Zelle durch Schweißen oder Löten vorzunehmen. Eine gute Hochtemperaturkorrosionsbeständigkeit bieten insbesondere Cr_2O_3 -bildenden

de Stähle mit geringen Al- und Si-Gehalten. Ihre passivierende Oxidschicht besitzt eine ausreichende elektronische Leitfähigkeit. Allerdings können sich aufgrund der Verdampfung von Cr-Verbindungen aus der kathodenseitigen Oxidschicht Cr-Oxide an der Grenzfläche Kathode-Elektrolyt bilden. Dies wird als eine der Hauptursachen für die Alterung von SOFC-Stacks betrachtet [106]. Um den Effekt der Chromabdampfung zu minimieren wurde am Forschungszentrum Jülich ein Spezialstahl mit der Bezeichnung JS-3 entwickelt [107]. Die Firma Thyssen Krupp VDM hat diesen unter dem Handelsnamen Crofer22APU kommerzialisiert [108]. Er bildet eine zweilagige Oxidschicht aus Cr_2O_3 auf der Innen- und einem $(\text{Cr,Mn})_3\text{O}_4$ -Spinell auf der Außenseite. Letztere verringert die Freisetzung von Chrom aus dem Interkonnektor. Der Stahl ist außerdem gut an die Anwendung in der SOFC angepasst, da er eine gute Korrosionsbeständigkeit und niedrige Kontaktwiderstände aufweist.

Kontakt- und Schutzschichten

Neben Anode, Elektrolyt und Kathode, die als funktionellen Schichten einer SOFC bezeichnet werden, sind weitere Schichten nötig, um Leistung und Langzeitstabilität zu verbessern. Neben der bereits erwähnten CGO-Schicht zwischen Elektrolyt und Kathode, die eine Reaktion der beiden Schichten unterbindet, verhindern auf der anderen Seite $(\text{Cr,Mn})_3\text{O}_4$ -Spinell-Schichten auf den Interkonnektoren den Eintrag flüchtiger Cr-Verbindungen aus dem Interkonnektorstahl (z. B. Crofer 22 APU) in die Kathode [67]. Außerdem werden Kontaktschichten mit hoher elektronischer Leitfähigkeit zwischen Kathode und Interkonnektor eingefügt, um geringe Übergangswiderstände zu erzielen und gegebenenfalls Fertigungstoleranzen auszugleichen. Auf der Anodenseite erfolgt die elektrische Kontaktierung zwischen Zelle und Interkonnektor durch ein Nickelnetz. An der Grenzfläche zwischen Interkonnektor und Nickelnetz kommt es zu einer Interdiffusion der Elemente Eisen, Chrom und Nickel, was zu einer lokalen Austenitisierung des Interkonnektors durch Nickel und einer inneren Korrosion des Nickelnetzes durch Eisen und Chrom führen kann [109]. Um die Korrosion des Nickelnetzes hinauszuzögern, kann der Interkonnektor anodenseitig mit einer Nickel-Opferschicht plattiert werden [110]. Die Wechselwirkungen zwischen Zelle und Interkonnektor auf der Anodenseite haben sich allerdings bisher nicht als kritisch im Hinblick auf die Langzeitstabilität von SOFC-Systemen erwiesen. Auf der Kathodenseite hingegen hat sich gezeigt, dass die Diffusion von Chrom-Verbindungen aus dem Interkonnektorstahl in die Kathode negative Auswirkungen auf die Kathode und somit die Zelleistung hat. Ein Ansatz diese Diffusion von Chrom-Verbindungen aus dem Interkonnektorstahl zu verringern ist die Voroxidation des Interkonnektors [111]. Grenzflächenreaktionen an dieser Stelle scheinen bei Betriebstemperaturen von 800°C jedoch nicht limitierend für Leistung und Langzeitstabilität des Systems zu sein, so dass dort bislang auf Schutzschichten verzichtet wird.

2.4 Nickel in SOFC Substraten und Anoden

Die Herstellung beider Schichten ausgehend von NiO und nicht von dem eigentlich benötigten Nickel geschieht vor allem weil sich NiO unter Luft sintern lässt. Die Reduktion zu metallischem Nickel erfolgt mit Betriebsbeginn. Dabei erhöht sich gleichzeitig die Porosität. Die Anwesenheit von Nickel als katalytischer Komponente für die auf der Anodenseite stattfin-

denden chemischen Reaktionen sowie als elektronischem Leiter in Substrat und Anode ist essentiell, hat jedoch auch unerwünschte Konsequenzen. Ein Problem ergibt sich aus der Verwendung einer Nickel/YSZ-Anode bei Verwendung von Kohlenwasserstoffen als Brennstoff. Die hohe katalytische Aktivität von Nickel führt zur Bildung von Kohlenstoff, der die Nickel-Oberfläche passivieren und Poren verstopfen kann. Leistungseinbußen der Zelle können die Folge sein. Das Problem kann allerdings durch Wasserdampfzugabe oder eine Vorreformierung des Brenngases umgangen werden. Eines der gravierendsten Probleme ist die Instabilität von Substrat und Anode in struktureller Hinsicht, die zu einer makroskopischen Ausdehnung führt, wenn reduziertes Nickel reoxidiert wird [112]. Unter Betriebsbedingungen wird die Anodenseite der Zelle kontinuierlich mit Brenngas versorgt, wodurch Nickel bei den hohen Betriebstemperaturen im reduzierten Zustand verbleibt. Wenn die Brenngasversorgung jedoch unterbrochen wird, sei es durch einen Systemfehler im Betrieb oder bewusst (z. B. beim Herunterfahren des Systems), kann Sauerstoff von der Kathodenseite aus durch den Elektrolyten oder über Undichtigkeiten von außerhalb des Systems in den Anodenraum gelangen, wo er dann nicht mehr mit Wasserstoff reagieren kann. Dies führt zur Erhöhung des Sauerstoffpartialdrucks im Anodenraum und es kann zur Reoxidation des Nickels kommen. Bei der Betriebstemperatur (800°C) setzt diese Reoxidation bereits ein, wenn der Sauerstoffpartialdruck im Anodenraum auf Werte oberhalb von 10^{-16} bar ansteigt (vgl. Ellingham-Richardson-Diagramm – Abb. 2.15 im folgenden Abschnitt). Diese Reoxidation ist mit einer mikrostrukturellen Veränderung gegenüber dem Ausgangszustand verbunden. Die Ausbildung einer Mikroporosität bei der Reoxidation in den im Ursprungszustand dichten und kompakten NiO-Partikeln führt zu einer größeren Volumenzunahme als allein durch die Umwandlung von Nickel zu NiO zu erwarten wäre. Dies kann zur Schädigung der Anode und sogar zur Rissbildung im Elektrolyten führen, was gleichbedeutend mit der Zerstörung der Zelle ist [112-121]. Dieses Szenario kann auch beim Betrieb des Systems mit zu hoher Brenngasnutzung oder beim Betrieb der Zelle bei hohen Stromstärken bis zum Leistungsmaximum auftreten, da dann nicht genug Wasserstoff zur Verfügung steht mit dem die durch den Elektrolyten diffundierenden Sauerstoffionen reagieren können, was ebenfalls zu einem hohen anodenseitigen Sauerstoffpartialdruck führt. Man spricht dann von elektrochemischer Reoxidation [112]. Die Reoxidation kann zwar durch die Wiederaufnahme der Brenngasversorgung und damit eine erneute Reduktion wieder rückgängig gemacht werden, dies jedoch nicht ohne die bereits erwähnten grundlegenden, strukturellen Veränderungen in Substrat und Anode zu hinterlassen. Diese beeinflussen deren Eigenschaften, die anderen Schichten der Zelle, ihre Leistungsfähigkeit und sogar die gesamte Funktion.

Es gibt Bestrebungen, alternative Anodenmaterialien zum Einsatz zu bringen [37,42,85,122-133]. Als konkrete Beispiele seien Nickel/TiO₂-Cermets und Lanthantitanate genannt. Um u. a. die Reoxidationsproblematik aufzulösen, wird besonders die Verwendung vollkeramischer Anoden angestrebt. Aufgrund der geringeren katalytischen Aktivität für die Oxidation des Brenngases reichen ihre Leistungen jedoch nicht an die des Nickel/YSZ-Cermets heran. Auch andere Cermets sind im Gespräch, so zum Beispiel die Kombination aus Kupfer und CeO₂, bei der Kupfer die elektronische Leitfähigkeit und CeO₂ die Katalyse sicherstellen soll. Solche Anoden befinden sich jedoch noch im Versuchsstadium. Ein Funktionsnachweis als stabile Anode für längere Betriebszeiten im System, den das Nickel/YSZ-Cermet vielfach erbracht hat, steht noch aus. Schließlich wird auch der Übergang von sogenannten „self-supported“ SOFCs, bei denen eine Funktionsschicht der Zelle auch die mechanische Trägerfunktion über-

nimmt, zu SOFCs auf metallischen Substraten als Träger erwogen [134]. Hierfür könnten metallische Interkonnektormaterialien wie ferritische Stähle, die eine für den Gasdurchtritt ausreichende Porosität aufweisen, zum Einsatz kommen. Motivation für einen solchen Ansatz sind eine höhere Toleranz der auf solchen Substraten aufgebauten Zellen gegenüber schnellen thermischen Zyklen und Redoxzyklierungen. Stand der Technik in der SOFC sind jedoch heute trotz der zuvor beschriebenen Reoxidationsproblematik Substrate und Anoden aus Nickel/YSZ-Cermets. Für den Aufbau langzeitstabiler SOFC-Systeme ist daher eine eingehende Untersuchung der Problematik unabdingbar. Im Folgenden werden zunächst verschiedene grundlegende Aspekte der Oxidation von Metallen diskutiert.

2.4.1 Thermodynamik der Oxidationsvorgänge bei Metallen

Für den Fall der Oxidationsreaktion kann das Metall/Gas-Gleichgewicht mit folgender Gleichung beschrieben werden



Für die Betrachtung des chemischen Gleichgewichts aus Sicht der Thermodynamik ist die Änderung der freien Reaktionsenthalpie ΔG bei einer chemischen Reaktion zu berücksichtigen. Die treibende Kraft jeder Reaktion, also auch der Metall-Sauerstoff-Reaktion, ist die Minimierung der freien Reaktionsenthalpie. Bei konstantem Druck und konstanter Temperatur ergibt sich aus dem ersten und zweiten Hauptsatz der Thermodynamik die Gibbs-Helmholtz-Gleichung für eine solche Reaktion zu

$$\Delta G(\text{Me}_a\text{O}_b) = \Delta H(\text{Me}_a\text{O}_b) - T\Delta S(\text{Me}_a\text{O}_b) \quad (2.14)$$

Dabei ist T die absolute Temperatur, ΔH die Änderung der Reaktionsenthalpie und ΔS die Änderung der Reaktionsentropie. In Ellingham-Richardson-Diagrammen wird z. B. für Oxide die freie Bildungsenthalpie als Funktion der Temperatur für die jeweilige Reaktion aufgetragen und zwar unter der Annahme, dass die Reaktionen unter Standardbedingungen stattfinden. Dies bedeutet, dass alle beteiligten Komponenten in reinem Zustand vorliegen, also bei der chemischen Aktivität $a = 1$ und einem Partialdruck $p(\text{O}_2)$ von 1 bar. Die Werte werden auf jeweils ein Mol des nichtmetallischen Reaktionspartners bezogen. Aus der ersten Ableitung der Gibbs-Helmholtz-Gleichung ergibt sich, dass die Steigung der $\Delta G^0(T)$ -Kurven, die in das Ellingham-Richardson-Diagramm eingezeichnet werden (Index 0 für Standardbedingungen), der negativen Entropieänderung entspricht:

$$\frac{d(\Delta G^0)}{dT} = -\Delta S \quad (2.15)$$

Da die freie Standardreaktionsenthalpie und der Dissoziationsdruck eines Oxids direkt miteinander verknüpft sind, ist es möglich aus den Ellingham-Richardson-Diagrammen den Dissoziationsdruck für verschiedene Oxide bei einer bestimmten Temperatur direkt abzulesen (vgl. Abb. 2.15).

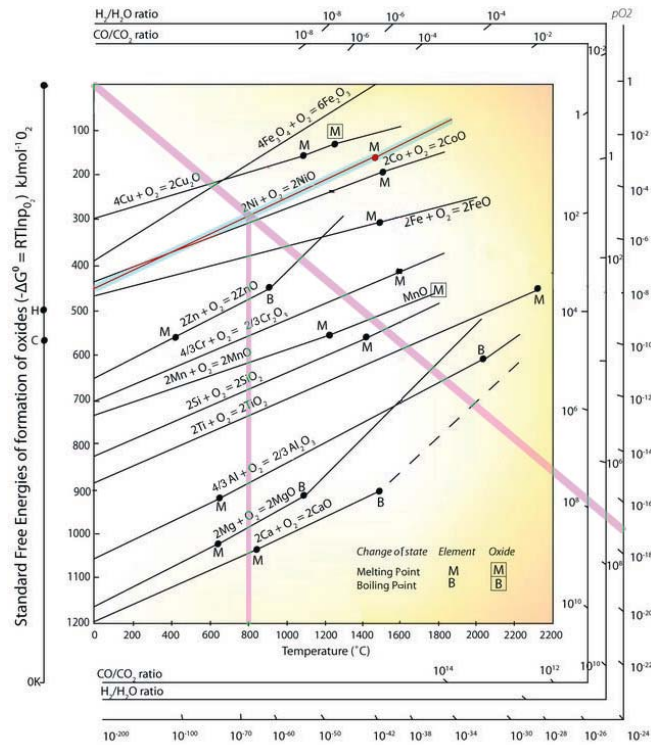


Abb. 2.15: Ellingham-Richardson-Diagramm für verschiedene Metalloxidationsreaktionen [135]

Die freie Reaktionsenthalpie ergibt sich aus der Standardreaktionsenthalpie gemäß

$$\Delta G(Me_a O_b) = \Delta G^0(Me_a O_b) + RT \cdot \ln K_p \quad (2.16)$$

mit der allgemeinen Gaskonstante R und der Gleichgewichtskonstante K_p . Im thermodynamischen Gleichgewicht wird $\Delta G(Me_a O_b) = 0$ und es gilt

$$\Delta G^0(Me_a O_b) = -RT \cdot \ln K_p \quad (2.17)$$

Aus dem Massenwirkungsgesetz lässt sich die Gleichgewichtskonstante K_p für die Reaktion bezogen auf ein Mol O_2 folgendermaßen berechnen:

$$K_p = \frac{a_{Me_a O_b}^{2/b}}{a_{Me}^{2a/b} \cdot p(O_2)} \quad (2.18)$$

Im idealen Fall sind die Aktivitäten a reiner und fester Phasen gleich eins. Somit ergibt sich

$$K_p = \frac{1}{p(O_2)} \quad (2.19)$$

Der Sauerstoffpartialdruck $p(O_2)$ stellt also den Dissoziationsdruck für das Reaktionsprodukt $Me_a O_b$ dar und lässt sich aus

$$p(O_2) = \exp\left(\frac{\Delta G^0}{RT}\right) \quad (2.20)$$

berechnen. Das Oxid bildet sich, wenn der Sauerstoffpartialdruck den Dissoziationsdruck des Oxids überschreitet. Ob dies bei gegebenen Bedingungen der Fall ist, kann aus den Ellingham-Richardson-Diagrammen direkt abgelesen werden. Rückschlüsse auf die Kinetik der Oxidation können jedoch aus diesem nicht gezogen werden, da die freie Reaktionsenthalpie nicht abhängig von der Zeit ist. Diese Information ist jedoch im Zusammenhang mit der Reduktion und Reoxidation von Nickel in Substrat und Anode einer SOFC besonders interessant. Da die Prozesse die Kinetik der Reaktion bestimmen, ist die Betrachtung der bestimmenden Prozesse beim Ablauf insbesondere der Oxidation und der sich daraus ergebenden Oxidationsmodelle von großer Bedeutung.

2.4.2 Oxidationsmodelle von Metallen

Da eine große Anzahl von Parametern (z. B. Temperatur, Sauerstoffpartialdruck, Oberflächenbearbeitung) die Oxidationskinetik beeinflussen, kann der Reaktionsmechanismus nicht vollständig in einer einfachen Gleichung beschrieben werden. Anhand der Reaktionsgeschwindigkeiten können unterschiedliche Oxidationsmechanismen jedoch unterschieden werden [136].

Für die Beschreibung der Kinetik der Oxidation von Metallen gibt es folgende Modelle [37,137]:

Lineares Modell

Dieses Modell ist folgendermaßen charakterisiert:

$$\frac{dx}{dt} = k = \text{const} \Leftrightarrow x = kt + c \quad (2.21)$$

mit der Massenzunahme der Probe durch Oxidbildung bezogen auf die Gesamtoberfläche der Probe x , der Geschwindigkeitskonstanten k , der Zeit t und einer Konstanten c , die dem Achsenabschnitt entspricht und somit festlegt ab wann die Oxidation im linearen Modell zu beschreiben ist.

Die Oxidationsgeschwindigkeit bleibt konstant, unabhängig vom Angebot an Reaktanden. Das System befindet sich in einem stationären Zustand. Geschwindigkeitsbestimmend ist eine Reaktion, die auf der Oberfläche oder an einer Phasengrenze stattfindet, z. B. eine Reaktion, die durch Adsorption des Sauerstoffs auf der Oberfläche kontrolliert ist [136,138].

Parabolisches Modell

Das Modell basiert auf der experimentellen Arbeit von G. Tammann und ist durch die Wagnersche Oxidationstheorie erweitert worden [139,140]. Die Theorie basiert auf den folgenden idealen Voraussetzungen: Die Oxidschicht ist geschlossen und gut haftend. Der geschwindigkeitsbestimmende Faktor ist die Diffusion eines oder beider Reaktanden durch eine wachsende Oxidschicht. Es herrscht ein lokales thermodynamisches Gleichgewicht an den Grenzflächen Gas/Oxid und Oxid/Metall. Die Oxidphasenzusammensetzung ist nahezu stöchiometrisch. Die Sauerstofflöslichkeit im Metall ist vernachlässigbar.

Es ergibt sich folgende Gleichung

$$\frac{dx}{dt} = \frac{k_p'}{x} \Leftrightarrow x^2 = 2k_p' t + c = k_p t + c \quad (2.22)$$

mit der Oxidschichtdicke x , der parabolischen Zunderkonstante k_p , der Zeit t und einer Konstanten c , die auch hier wieder festlegt, ab wann das parabolische Modell zur Beschreibung der Oxidation greift, also etwa wann die zuvor beschriebenen Voraussetzungen erfüllt sind. Ausgedrückt durch die Massenänderung Δm bezogen auf die gesamte Oberfläche A der Probe ($x = \Delta m/A$) lautet das parabolische Zundergesetz

$$x^2 = k_{p,m} t \quad (2.23)$$

mit der massenbezogenen Zunderkonstante $k_{p,m}$. Schichtdickenbezogene und massenbezogene Zunderkonstante lassen sich gemäß

$$k_p = k_{p,m} \cdot \left(\frac{M_{Ox}}{\rho_{Ox} \cdot b \cdot M_O} \right)^2 \quad (2.24)$$

ineinander umrechnen, wobei M_{Ox} die relative Molekülmasse des Oxids, M_O die relative Atommasse des Sauerstoffs, b die Anzahl der Mole Sauerstoff pro Mol $Me_a O_b$ und ρ_{Ox} die Dichte des Oxids ist.

Wie bereits erwähnt wird das Oxidwachstum von thermisch aktivierten Diffusionsvorgängen kontrolliert, nämlich der Diffusion von Metall-Kationen durch die wachsende Oxidschicht in Richtung Grenzfläche Gas/Oxid sowie der Diffusion von Sauerstoff-Anionen durch die Oxidschicht in Richtung Grenzfläche Oxid/Metall. Thermisch aktivierte Prozesse werden nach Arrhenius beschrieben. Daher hängt die parabolische Oxidationskonstante gemäß folgender Beziehung von der Temperatur T ab [136]:

$$k_p = k_{p,0} \cdot \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \quad (2.25)$$

Dabei ist $k_{p,0}$ ein Vorfaktor, E_a die Aktivierungsenergie des geschwindigkeitsbestimmenden Diffusionsprozesses und R die allgemeine Gaskonstante.

Logarithmische Modelle

$$\text{Direkt logarithmisch: } x = k \cdot \log(t + t_0) + A \quad (2.26)$$

$$\text{Reziprok logarithmisch: } \frac{1}{x} = A - k \cdot \log(t) \quad (2.27)$$

Es ist x die Massenzunahme der Probe durch Oxidbildung bezogen auf die Gesamtoberfläche der Probe, k die Geschwindigkeitskonstante, t die Zeit und A bzw. t_0 Konstanten, die wiederum festlegen ab wann das entsprechende Modell den Fortschritt der Oxidation beschreibt.

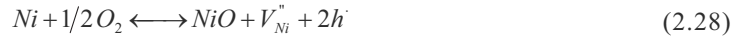
Bei beiden Varianten sind zunächst hohe Massenzunahmen zu beobachten, die aber schnell zu kleinen Werten hin abfallen. Es wurden verschiedene Theorien vorgeschlagen, die zur Beschreibung der Oxidation mit diesem Modell führen. Sie bauen auf mehreren geschwindigkeitsbestimmenden Schritten auf, z. B. dem Transport von Elektronen und Ionen aufgrund ei-

nes elektrischen Feldes entlang der oder quer zur Oxidschicht, bzw. der Bildung von Hohlräumen oder der Chemisorption [136].

2.4.3 Bestimmende Prozesse der NiO-Reduktion

Die Reduktion von NiO wird als zweistufiger Prozess beschrieben [141-147].

Im NiO-Gitter liegen Nickel-Fehlstellen als Schottky Defekte V_{Ni}'' vor. Aus Gründen der Ladungskompensation bilden sich trivalente Nickel-Kationen oder Elektronenlöcher [41,148].



Die Reduktion wird durch die Chemisorption, d. h. durch eine Adsorption von H_2 in einer dünnen Grenzschicht der NiO Oberfläche durch starke chemische Bindungen initiiert [142] gemäß

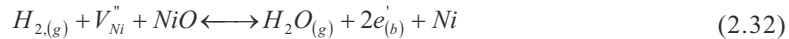
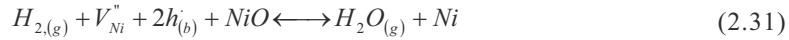


Die adsorbierten Wasserstoff Spezies erzeugen im Verlauf der Chemisorption Elektronen in der Grenzschicht:



Es entsteht ein p-n-Übergang zwischen der Grenzschicht und der inneren NiO-Phase.

Der Induktionsschritt ist bestimmt durch die Besetzung von Nickel-Fehlstellen, die Reaktionsrate ist sehr klein [145]. Es entstehen Nickel-Keime an der NiO-Partikeloberfläche. Über die Reaktionen



werden weitere Nickel-Fehlstellen besetzt, bis das chemische Potential von Nickel in der Grenzschicht den gleichen Wert wie im Nickel-Keim erreicht. Dann erst kann an der NiO-Oberfläche weitere spontane Nickel-Keimbildung auftreten. Das Wachstum dieser Keime konnte durch in-situ Untersuchungen mittels Transmissionselektronenmikroskop (TEM) beobachtet werden [149,150]. Nach dem Induktionsschritt erhöht sich die Reduktionsrate stark, was auf den autokatalytischen Effekt der Nickel-Keime zurückzuführen ist [143-145]. Einfach positiv geladene Wasserstoffionen werden über Zwischengitterplätze des Nickel-Gitters oder kleine Poren zur Grenzfläche Nickel/NiO befördert [41,145]. Gleichzeitig wird Sauerstoff aus dem NiO-Gitter durch die Nickel-Schicht zur Oberfläche transportiert, wo er mit Wasserstoff reagiert [142,145,151]. Die NiO-Reduktion schreitet an der Grenzfläche zwischen zuvor reduziertem Nickel und NiO voran. Bei Temperaturen zwischen 200 und 600°C ist die Reaktionsrate hoch und bestimmt durch die Prozesse an der Grenzfläche. Die Aktivierungsenergie beträgt 85-90 kJmol⁻¹. Bei höheren Temperaturen treten Sintereffekte am porösen Nickel auf, wodurch der Zugang der Wasserstoffspezies zur Metall-Oxid-Grenzschicht behindert wird

[152,153]. Verglichen mit reinem NiO ist die Reduktion im Gemisch aus NiO und YSZ aufgrund der Diffusion von Sauerstoffionen aus dem YSZ in das NiO verlangsamt [154].

2.4.4 Bestimmende Prozesse und Kinetik der Nickel-Oxidation

Auch die Nickel-Oxidation verläuft in zwei Phasen.

Sie beginnt mit der Adsorption und Dissoziation von O₂ an der Nickel-Oberfläche [148,155] gemäß



Der Adsorptionsprozess wird dabei in zwei Mechanismen eingeteilt, die als physikalische Adsorption oder Physisorption und chemische Adsorption oder Chemisorption bezeichnet werden [155]. Bei der Physisorption werden Gasmoleküle durch Van der Waals-Kräfte an die Oberfläche gebunden. Bei der Chemisorption wird Sauerstoff chemisch an freien Metallbindungen der Oberfläche gebunden, wobei es zur Übertragung von Elektronen kommt. Während der Induktionsphase wächst über die Chemisorption eine dünne, gleichmäßige Oxidschicht auf der metallischen Phase auf. Die Oxidationsrate wird durch eine Schicht aus Raumladungen bestimmt, die sich aus Defektelektronen bildet. An der Grenzschicht zwischen NiO und Gasphase werden Elektronen verbraucht, um zweifach negativ geladene Sauerstoffionen zu bilden. Gleichzeitig werden Nickel-Fehlstellen durch das NiO-Gitter zur Nickel/NiO-Grenzschicht transportiert. Bei Temperaturen oberhalb von 300°C und oxidierenden Bedingungen bildet sich diese Schicht sofort. Das Schichtwachstum in dieser Phase verläuft nach dem logarithmischen Modell. Bei Temperaturen unterhalb von 500°C und einem Sauerstoffpartialdruck zwischen 0,2 und 1bar bleibt es bei der Oxidation gemäß dem logarithmischen Modell. Es gibt jedoch keinen Mechanismus, der dies erklären kann [156]. Bei Temperaturen von 500°C und darüber ist die Kinetik der weiteren Oxidation durch Diffusionsprozesse kontrolliert [37,41,148,155], sobald die NiO-Schicht die Schicht aus Raumladungen reduziert. Die treibende Kraft für die Diffusionsvorgänge sind Gradienten des elektrochemischen Potentials innerhalb der Oxidschicht. Einerseits wandern Nickel-Fehlstellen durch das NiO-Gitter in Richtung Nickel/NiO-Grenzschicht bzw. Nickel-Kationen in Richtung der Grenzfläche zwischen NiO und Gasphase. Andererseits werden Sauerstoffionen in Richtung Nickel/NiO-Grenzfläche durch das NiO-Gitter transportiert. Dies führt zu einem Oxidwachstum an beiden Grenzflächen. Dabei ist die Diffusionsrate der Nickel-Fehlstellen bzw. Nickel-Kationen in NiO deutlich höher als die der Sauerstoffionen [37,155]. Die Kinetik der Oxidation verläuft nach dem parabolischen Modell [37,157-159]. Verglichen mit der Reduktion schreitet die Oxidation aufgrund der niedrigeren Diffusionsraten in NiO langsamer voran. Nach einer Abschätzung von Sarantaridis et al. beträgt die Wachstumsrate der NiO-Schicht ca. 0,25µm pro Minute [112]. Nickel-Oxidation bei hohen Temperaturen ist dennoch ein schnell ablaufender Prozess. Die Aktivierungsenergie wurde in verschiedenen Untersuchungen von Atkinson et al. zu 144kJmol⁻¹ und die Oxidationskonstante k_p bei 800°C zu Werten im Bereich 10⁻¹¹ bis 10⁻¹²cm²s⁻¹ bestimmt [160-162]. Desweiteren hängt laut Wagner Theorie k_p neben der Temperatur auch vom Sauerstoffpartialdruck in der oxidierenden Gasphase ab ($k_p \propto (p(O_2))^{1/6}$) [163].

2.4.5 Bestimmende Prozesse und Kinetik der Oxidation von porösen Nickel/YSZ-Cermets

Die vorhergehenden Betrachtungen sind gültig für die Oxidation von massiven Nickel-Proben. Diese Betrachtungen können jedoch aufgrund ihrer Komposit-Struktur nicht ohne weiteres auf die Oxidation von Nickel-basierten SOFC Substraten und Anoden angewendet werden, weil die Oxidationskinetik im Cermet durch das YSZ im Cermet beschleunigt wird. Eine Erklärung dafür liefert die Anwesenheit eines zusätzlichen Transportpfades für Sauerstoff durch den Ionenleiter YSZ [119,141,164]. Das Oxidwachstum durch Nickel-Ionentransport nach außen kann dafür sorgen, dass der Kontakt an der Metall-Oxid-Grenzschicht verloren geht. Wenn die Oxidschicht zu starr ist und das Zurückweichen der Grenzschicht behindert, kann sie durch den Transport von Sauerstoffmolekülen durch kleine Risse in der Oxidschicht auch nach innen wachsen [165]. Dies trifft für kleine Nickel-Partikel in Substrat und Anode zu [112]. Karmhag et al. haben die Oxidation von Nickel-Partikeln verschiedener Größen untersucht. Versuche an kleinen polykristallinen Nickel-Partikeln von ca. 5 µm Durchmesser haben gezeigt, dass die Aktivierungsenergie unabhängig von der Morphologie und der Oberflächenstruktur der Partikel ist. Auch die ermittelten Oxidationskonstanten liegen im Bereich von massiven Nickel-Proben. Allerdings weicht die Oxidationskinetik mit zunehmendem Abbau des Nickel-Kerns vom parabolischen Verhalten ab [166,167]. Oxidationsexperimente an Proben aus Nickel/YSZ-Cermets ergaben unterschiedliche Resultate. Tikekar et al. führten Versuche an nahezu dichten, rechteckförmigen Stäben im Temperaturbereich von 600 – 800°C durch. Sie fanden eine diffusionskontrollierte parabolische Oxidationskinetik. Der geschwindigkeitsbestimmende Schritt schien allerdings die Diffusion von Sauerstoff durch die Poren zu sein, da der ermittelte Diffusionskoeffizient unabhängig von der Temperatur und die Probe nicht gleichmäßig oxidiert war [168]. Bei Oxidationsversuchen von Waldbillig et al. an Anoden-Cermets ergab sich ein parabolisches Verhalten bei niedrigen Temperaturen und Oxidationsgraden. Bei höheren Temperaturen zwischen 700 und 850°C jedoch zeigten sich Abweichungen vom parabolischen Verhalten [113]. Untersuchungen von Simwonis, Stathis et al. sowie Modena et al. ergaben im Temperaturbereich von 550 – 800°C ein logarithmisches Verhalten [37, 169,170]. Im Unterschied zu den Proben bei Tikekar et al. wiesen alle anderen Proben eine deutlich höhere Porosität auf, was ein Erklärungsansatz für das unterschiedliche Verhalten sein kann. Die Abweichung vom parabolischen Wachstum bzw. das logarithmische Verhalten legt in jedem Fall nahe, dass neben der bei reinem, massivem Nickel dominierenden Nickel-Kationen Diffusion durch die wachsende Oxidschicht auch noch andere Transportphänomene einen nachhaltigen Einfluss auf die Oxidationskinetik des Nickel/YSZ-Cermets haben.

2.4.6 Stand der Forschung zur Redox-Problematik

Im Verlauf einer zyklischen Abfolge von Reduktion und Oxidation (Redox-Zyklen) ist es wichtig, dass die elektrochemische Leistungsfähigkeit der Drei-Phasen-Grenzen und die mechanische Integrität des Elektrolyten gewahrt bleiben. Die Reduktion des NiO in Substrat und Anode bei Inbetriebnahme der Zelle führt nicht zu makroskopischen Längenänderungen bei beiden Schichten, obwohl der Ausbau des Sauerstoffs eine Volumenreduktion von 41% mit sich bringt [141,171,172]. Offenbar ist die (NiO-)YSZ-Matrix nach der Sinterung bei

relativ hohen Temperaturen so stabil, dass sie durch die Reduktion zunächst nicht beeinflusst werden kann. Der Ausbau des Sauerstoffs schlägt sich in einer entsprechend erhöhten Porosität nieder. Verschiedene Untersuchungen haben jedoch gezeigt, dass Substrat und Anode nach Reoxidation des Nickels durch erneute Reduktion nicht in den ursprünglichen Zustand zurückversetzt werden können [113,114,116-120,141,172-174]. Die strukturellen Veränderungen in Folge der Reoxidation führen zu einer makroskopischen Ausdehnung beider Schichten über das Maß des Ursprungszustands hinaus. Die Dehnungen nach jedem Reoxidations-Zyklus akkumulieren und rufen Spannungen in Substrat, Anode und anderen Zellkomponenten hervor. Dadurch können Schädigungen im gesamten Zellverbund, also auch im Elektrolyten, hervorgerufen werden, die zu Leistungseinbußen und sogar zum vollständigen Versagen der Zelle führen können [112,114,115,117,121]. Untersuchungen zur Redox-Toleranz von SOFC Substraten und Anoden haben wachsendes Interesse erlangt seit SOFC Systeme nicht nur für zukünftige stationäre, dezentrale Energieversorgung im kleinen bis mittleren Maßstab (z. B. Hausenergie- oder industrielle Energieversorgung) diskutiert werden, sondern auch für mobile Anwendungen, z. B. als Auxiliary Power Unit (APU) für die Bordstromversorgung etwa im Automobil [3,4,16-21,175]. Neben stark verschärften Anforderungen an das Design eines SOFC-Systems bringt die mobile Anwendung auch die Notwendigkeit der Tolerierung einer großen Zahl von Thermozyklen sowie kontrollierter Redox-Zyklen beim Herunterfahren bzw. Neustart des Systems im Verlaufe der Systemlebensdauer mit sich [3,5]. Die Redox-Zyklen beim Herunterfahren des Systems können dabei durch die Unterbrechung der Brenngaszufuhr und einen damit verbundenen Anstieg des Sauerstoffpartialdrucks im Anodenraum verursacht werden. In diesem Fall wird Nickel so lange relativ schnell reoxidiert, bis die Temperatur des Systems so weit abgefallen ist, dass die Reaktionskinetik extrem langsam wird. Dies ist etwa bei 400°C der Fall [37]. Umgekehrt kann es beim Systemstart zur Reoxidation kommen, wenn die Brenngaszufuhr erst nach Überschreiten einer Stacktemperatur von 400°C gestartet wird. Auch eine bewusste Einleitung von Luft in den Anodengasraum ist in Folge eines möglicherweise nötigen Freibrandes eines ins System integrierten Vorreformers denkbar. Geschieht dies bei Temperaturen oberhalb von 400°C können Substrat und Anode mehr oder weniger stark reoxidiert werden, abhängig davon wieviel Sauerstoff in welcher Zeit und bei welcher Temperatur eingeleitet wird. In der Literatur wurden verschiedene „System-Lösungen“ diskutiert, um die Reoxidation von Substrat und Anode zu unterbinden. So wurde vorgeschlagen, die Brenngasversorgung beim Abschaltvorgang aufrecht zu erhalten, bis die Systemtemperatur unter einen kritischen Wert (z. B. 400°C) gefallen ist. Auch der Einsatz eines inerten Spülgases für die Abfahrprozedur, eine Umkehrung des Zellbetriebes oder „passive Lösungen“ wie der Einsatz von Hydriden, Sauerstoffgettern oder einer Dampf-Spülung wurde erwogen [121]. Für den Markteintritt müssen SOFC-Systeme hohe Anforderungen an die Wirtschaftlichkeit erfüllen, weshalb relativ teure oder aufwändige „System-Lösungen“ nicht praktikabel sind, insbesondere nicht für die noch stärker von der Redox-Problematik betroffenen mobilen Anwendungen. Unabhängig vom Einsatzbereich ist schließlich auch ein Eindringen von Sauerstoff in den Anodengasraum durch Leckagen oder Systemfehler denkbar. Dann läuft die Reoxidation nicht mehr kontrolliert ab. Die eindringende Sauerstoffmenge und die Temperatur können bei einer solchen Reoxidation nicht gesteuert werden. In diesem Fall kann ebenfalls nicht auf die zuvor genannten „System-Lösungen“ zurückgegriffen werden. Eine Schädigung der Zelle ist dann nicht zu verhindern.

In verschiedenen Beiträgen in der Literatur wurden mögliche Ursachen für die strukturelle Instabilität des Nickel/YSZ-Cermets bei Reoxidation und die damit verbundene Ausdehnung im Vergleich zum Ursprungszustand diskutiert. Cassidy et al. schlagen als Erklärung Sintereffekte und Vergrößerung der fein verteilten NiO-Partikel während der Reduktion in ein größeres Netzwerk mit größeren Partikeln vor [173]. Die Konsequenz ist, dass die lokale Volumenzunahme bei der Reoxidation zu groß wird, als dass sie durch Poren kompensiert werden könnte. Den Ursprung der Redox-Instabilität sehen Klemensø et al. ebenfalls in der Reduktion [117,118]. Auf der Basis experimenteller Beobachtungen wurde ein Modell für den Mechanismus hinter der Redox-Instabilität vorgeschlagen. Darin sind die Abrundung und das Zusammenwachsen von Nickel-Partikeln während der Reduktion und die Reorganisation der Struktur bei der Reoxidation die entscheidenden Prozesse. Diese hängen dabei stark von der ursprünglichen Mikrostruktur und der Reoxidationstemperatur ab. Eine andere Erklärung liefern Waldbillig et al. [114]. Danach entsteht bei der Reduktion eine große Zahl interkristalliner Poren. Diese wirken dann bei der Reoxidation als Keime für die Bildung von vielen kleinen NiO-Körnern mit zufällig verteilter Orientierung. Die Verfeinerung der Kornstruktur verursacht schließlich die Bildung einer schwammartigen NiO-Mikrostruktur, die ein deutlich größeres Volumen einnimmt als im Ursprungszustand. Auch Sarantaridis et al. machen die Bildung von geschlossener Porosität in den NiO-Körnern bei der Reoxidation für die makroskopische Ausdehnung verantwortlich [176]. Alle Erklärungsansätze suggerieren, dass die ursprüngliche Mikrostruktur von Substrat und Anode vor der initialen Reduktion einen signifikanten Einfluss auf das Redoxverhalten hat. Deshalb haben einige Gruppen versucht, diesen Einfluss in gezielten Untersuchungen herauszuarbeiten und darauf basierend potentielle Lösungen für das Redox-Problem durch Anpassung verschiedener Parameter vorgeschlagen. Dilatometermessungen der Ausdehnung eines Nickel/YSZ-Cermets in Abhängigkeit der Sinter Temperatur und der Partikelgrößen bei den Ausgangspulvern ergaben keine Längenänderung bei der initialen Reduktion und eine verbesserte Reoxidationsstabilität von Proben, die bei niedrigeren Temperaturen gesintert wurden [172]. Dies wurde mit einer höheren verbleibenden Porosität bei niedrigeren Sintertemperaturen begründet, die die Volumenänderung bei Reoxidation entsprechend besser kompensieren kann. Malzbender et al. argumentieren aus thermoelastischer Sicht und kommen ebenfalls zu dem Schluss, dass eine höhere Porosität vorteilhaft für die Redox-Toleranz sein sollte [116]. Im Hinblick auf die Partikelgrößen der Pulver bei der Herstellung der Cermets gibt es widersprüchliche Ergebnisse. Während Fouquet et al. eine verbesserte Redoxstabilität bei feinerer Mikrostruktur und kleineren NiO-Partikeln finden [174], sehen Waldbillig et al. eine bessere Reoxidationsstabilität bei größerer Mikrostruktur und führen als Erklärung wiederum die größeren Poren an, die die Volumenzunahme des NiO besser aufnehmen können [113]. Parametrische Studien der Effekte von Substratkomposition und Mikrostruktur, in denen bei der Herstellung des Substrats verschiedene Verhältnisse von feiner zu grober Fraktion der YSZ-Partikel, verschiedene NiO-Partikelgrößen, unterschiedliche NiO-Anteile sowie verschiedene Sintertemperaturen verwendet wurden, zeigten bei hohem NiO-Anteil eine starke Ausdehnung des Substrats bei Reoxidation, wobei der irreversible Beitrag vernachlässigbar war [177]. Ein großes Verhältnis von feiner zu grober YSZ-Partikelfraktion resultierte ebenfalls in einer starken Expansion bei Reoxidation, wobei der irreversible Anteil der Dehnung groß war. Schließlich ergab eine hohe Sinter Temperatur eine relativ rigide Struktur, die fast keine Verformung bei der Reduktion zeigte. Aus den Ergebnissen schlossen die Autoren, dass es ein Optimum für die Komposition und Mikro-

struktur von Substrat und Anode geben muss, welches ein Minimum an Belastung und mechanischer Degradation durch Redox-Zyklisierung garantiert. Betrachtet man die verschiedenen Ansätze in diesem Bereich und ihre zum Teil widersprüchlichen Ergebnisse wird allerdings klar, dass zum Auffinden dieses Optimums noch weitere Untersuchungen nötig sind [112,121]. Der Einfluss von Partikelgrößen bzw. Partikelgrößenverhältnissen, Porosität, Komposition und Sinterbedingungen auf die Redox-Toleranz von Substrat und Anode bzw. das Potenzial für eine technologische Lösung des Redox-Problems durch Mikrostruktur Optimierung sind noch nicht geklärt.

Über die Mikrostruktur beeinflusst auch die Reduktions-Temperatur das Redox-Verhalten von Substrat und Anode. Grahl-Madsen et al. fanden einen beinahe linearen Zusammenhang zwischen der elektrischen Leitfähigkeit des Substrates bei Raumtemperatur und der Reduktions-Temperatur [178]. Substrate, die bei 1000°C reduziert worden waren, hatten eine doppelt so hohe Leitfähigkeit wie solche, die bei 800°C reduziert wurden. Die Leitfähigkeit der bei niedrigeren Temperaturen reduzierten Substrate konnte auch durch weitere Wärmebehandlungsschritte bei höheren Temperaturen nicht signifikant erhöht werden. Offensichtlich findet bei der Formierung des Nickel-Netzwerkes ein kombinierter Prozess aus Reduktion und Sinterung statt, der starken Einfluss auf die Mikrostruktur des Substrats, seine Eigenschaften und auch sein Redox-Verhalten hat. Schließlich wird die makroskopische Dehnung des Substrats durch Reoxidation auch von den Reoxidations-Bedingungen, wie z. B. der Temperatur beeinflusst. Bei Versuchen zwischen 500 und 950°C unter Luft bzw. unter bei 40 und 80°C mit Wasserdampf gesättigtem Argon von Stathis et al. zeigte sich, dass die makroskopische Dehnung mit steigender Reoxidations-Temperatur ansteigt [169]. Je höher also die Reaktionsrate, desto höher ist auch die Volumenzunahme. Ähnliche Ergebnisse mit der Konsequenz, dass hohe Reoxidations-Temperaturen eine starke Schädigung des Substrats nach sich ziehen, ergaben auch die Studien von Waldbillig et al. [113], Zhang et al. [120] und Klemensø et al. [117,118]. Sarantaridis et al. fanden, dass die Ausdehnung von redox-zyklerten Nickel/YSZ-Cermets stark von den Oxidationsbedingungen und vom Anteil des reoxidierten Nickels in der Probe abhängt [176]. Im Rahmen dieser Arbeit wurde der Anteil des reoxidierten Nickels mit „Grad der Oxidation (engl. *DoO* für Degree of Oxidation)“ bezeichnet und als das Verhältnis zwischen der Massenzunahme des Substrats / der Anode durch Sauerstoffeinbau und der maximal möglichen Massenzunahme des Substrats bei vollständiger Oxidation definiert

$$DoO = \frac{m_{oxy}(absorbiert)}{m_{oxy}(max)} \quad (2.34)$$

Die Einflüsse der Reoxidation auf Substrat und Anode sind relativ gut untersucht worden. Deutlich weniger Aufmerksamkeit hat bisher die Untersuchung des Verhaltens von ganzen Zellen bei Redox-Zyklisierung erhalten. Dabei ist zu beachten, dass reine Substrate aufgrund ihres homogenen Aufbaus und ihrer offenen Porosität gleichmäßig durchströmt werden. Inhomogenitäten in der Reoxidation der Probe sind für solche Versuche also nicht zu erwarten. Der Transport von Sauerstoff in die Substratstruktur hat keinen Einfluss auf das Versuchsergebnis. Anders verhält es sich bei Versuchen an ganzen Zellen oder sogenannten Halbzellen bestehend aus Substrat, Anode und Elektrolyt. Diese weisen einen inhomogenen Aufbau auf. Das Substrat ist mit einer deutlich dichteren Anode und einem dichten Elektrolyten praktisch

auf einer Seite versiegelt. Sauerstoff kann also nicht, wie beim reinen Substrat, durch die Probe permeieren sondern nur über Diffusion in die Substrat- bzw. Anodenstruktur gelangen. Damit ist zu erwarten, dass der Sauerstofftransport in die Substratstruktur den Versuchsablauf wesentlich beeinflusst. Es kommt zu Inhomogenitäten in der Reoxidation der Probe. Die Ergebnisse von Versuchen an reinen Substraten und Halbzellen sind demnach von unterschiedlichen Prozessen bestimmt und damit nur bedingt vergleichbar. Außerdem liefern Versuche an Halbzellen im Gegensatz zu jenen an reinen Substraten zusätzliche Informationen über das Verhalten des gesamten Zellverbundes bei Reoxidation. Die Reoxidation und die damit verbundenen Veränderungen in der Mikrostruktur von Anode und Substrat können zu mechanischer Degradation in Substrat und Anode (z. B. durch Unterbrechung von Leitungspfaden) und somit zu Leistungseinbußen der Zelle führen, ziehen jedoch nicht notwendigerweise den vollständigen Ausfall der Zelle nach sich. Jedoch können Veränderungen in Substrat und Anode auch Schädigungen in anderen Zellkomponenten, wie z. B. dem Elektrolyten, hervorrufen. Entstehen im Elektrolyten etwa Risse, führen diese langfristig zwangsläufig zum Versagen der Zelle. Dieser Schädigungsmechanismus kann nur anhand von Versuchen an ganzen Zellen bzw. Halbzellen untersucht werden. Der Elektrolyt wie auch alle anderen Komponenten der Zelle können der Ausdehnung von Substrat und Anode bei Reoxidation nicht folgen. Es entstehen Spannungen im Zellverbund die sich zunächst in einer Verbiegung der Zelle zeigen. Übersteigen die Spannungen jedoch die Festigkeit einer Zellkomponente, kommt es zur Rissbildung. Dies geschieht vornehmlich im Elektrolyten [113-115,169,173,177,179-182]. Spannungen, Verbiegung und Rissbildung hängen stark von der Homogenität der Oxidation und dem Grad der Oxidation ab [113-115,169,180,182]. Homogenität und Oxidationsgrad sind ihrerseits wiederum stark abhängig von den Oxidationsbedingungen, wie z. B. Temperatur und Oxidationszeit [180]. Malzbender et al. haben den Verlauf der Verbiegung der Zelle während der Redox-Zyklisierung beobachtet. Sie fanden eine inhomogene Reoxidation bei 800°C in Luft, die zu einer komplizierten Spannungsverteilung in der Zelle und schließlich zum Bruch des Elektrolyten führten. Die Reoxidation sorgte zunächst für die erwartete Verbiegung der Zelle in Richtung des Elektrolyten. Nach einiger Zeit jedoch kehrte sich die Richtung der Biegung um, was durch lokale Veränderungen des Elastizitätsmoduls des Substrats mit Fortschreiten der Reoxidation erklärt wurde [115]. Nach der Sinterung befinden sich aufgrund der Unterschiede im thermischen Ausdehnungskoeffizienten das Substrat unter Zugspannungen und der Elektrolyt unter Druckspannungen [183]. Dies führt zu einer Verbiegung der Zelle. Da Relaxation und Kriechprozesse keine Rolle spielen, bleiben diese Eigenspannungen bei der Reduktion in der Zelle erhalten. Diese führt zu einer Verringerung der Festigkeit des Substrats, wodurch sich die Zelle noch stärker verbiegt. Durch wiederholte Redox-Zyklisierung nimmt die Verbiegung im reduzierten Zustand noch weiter zu. Dieses Verhalten wird durch ein Modell von Malzbender et al. erklärt [115]. Es wird angenommen, dass durch die Redox-Zyklisierung Mikrorisse im Substrat entstehen und dadurch die Festigkeit des Substrats weiter reduziert wird. Gerät der Elektrolyt unter Zugspannungen und übersteigen diese seine Festigkeit, so kommt es zur Rissbildung. Die Entstehung sowohl von Mikrorissen im Substrat, als auch von Rissen im Elektrolyten infolge der Redox-Zyklisierung konnten in Untersuchungen mittels Rasterelektronenmikroskopie beobachtet werden (vgl. Abb. 2.16) [116,115,141,184].

Die im ursprünglichen Zustand noch dichten NiO-Partikel (Abb. 2.16 (a)) schrumpfen durch die Reduktion zu Nickel und erhöhen die Porosität des Substrats (Abb. 2.16 (b)). Nach der

ersten Reoxidation sind die NiO-Partikel stark porös und nehmen ein deutlich größeres Volumen ein als im Ursprungszustand (Abb. 2.16 (c)). Sowohl Mikrorisse im Substrat, als auch ein Riss im Elektrolyten sind deutlich zu erkennen. Durch erneute Reduktion zu Nickel schrumpfen die Partikel erneut, nehmen jedoch nicht wieder die gleiche Gestalt an wie nach der initialen Reduktion und besitzen im Vergleich dazu weiterhin ein größeres Volumen (Abb. 2.16 (d)). Durch wiederholte Reoxidation werden die zuvor beschriebenen Effekte nochmals verstärkt (Abb. 2.16 (e)). Makroskopisch betrachtet erhöht sich durch die wiederholte Reoxidation die Rissdichte sowohl im Substrat als auch im Elektrolyten. Durch Röntgendiffraktometrie wurden die Eigenspannungen eines 10µm dicken Elektrolyten bei Raumtemperatur auf einem 1500µm dicken Substrat im Ursprungszustand vor der initialen Reduktion zu 560MPa und nach der Reduktion zu 520MPa bestimmt [185]. Wiederholte Reoxidation und Reduktion reduzierte die Eigenspannungen um 60% im reoxidierten Zustand und 30% im reduzierten Zustand [186]. Die verminderten Eigenspannungen nach Redoxzyklisierung können ebenfalls mit der Entstehung von Mikrorissen im Substrat erklärt werden. Mittels Transmissionselektronenmikroskopie konnte außerdem Mikroporosität in reoxidierten NiO-Partikeln nachgewiesen werden [184]. Dies stimmt gut mit den Erklärungsansätzen von Waldbillig et al. und Sarantaridis et al. für die Strukturveränderungen im reoxidierten Substrat überein [114,172].

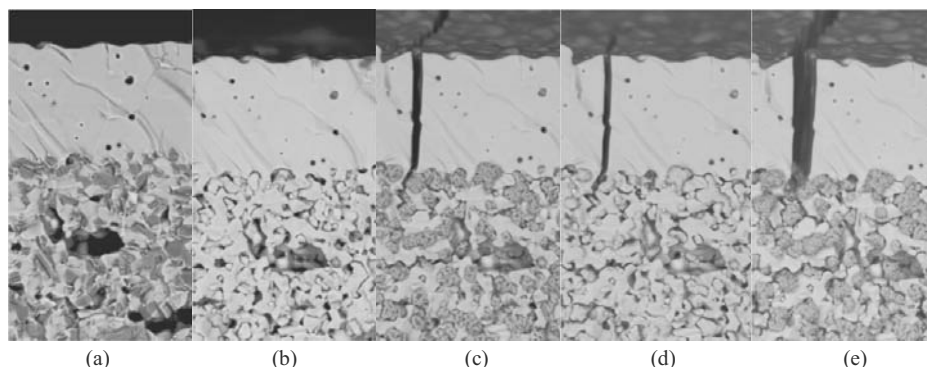


Abb. 2.16: Untersuchung der mikrostrukturellen Veränderungen in Substrat und Elektrolyt durch Redox-Zyklierung mittels Rasterelektronenmikroskop,
(a) Ursprungszustand, (b) reduzierter Zustand, (c) reoxidierten Zustand,
(d) re-reduzierter Zustand, (e) re-reoxidierten Zustand

In einigen Versuchen wurde die elektrochemische Antwort von Zellen auf die Reoxidation untersucht. Bei den Versuchen von Cassidy et al. ergab sich ein Abfall in der offenen Zellspannung (OCV) von 0,85 auf 0,4V nach einem Redox Zyklus [173]. Dieser konnte auf Risse im Elektrolyten zurückgeführt werden. Auch bei Tests mit Zellen der Firma Sulzer Hexis konnte ein Abfall im OCV beobachtet werden. Der Wert sank von ursprünglich 0,99 auf 0,85V. Die dafür verantwortlichen Schädigungen wurden ebenfalls nicht in Substrat und Anode, sondern im Elektrolyten und der Kathode gefunden [181]. Versuche, die Substratstruktur hinsichtlich Reoxidationsstabilität zu optimieren, ergaben, dass der OCV-Abfall signifikant reduziert werden konnte, wenn die Pulvermischung bei der Herstellung des Substrats ein niedriges Verhältnis von feinen zu groben YSZ-Partikeln und einen hohen NiO-Anteil aufwies. In diesem Fall wurden Risse im Elektrolyten nur noch im Randbereich der Zellen beob-

achtet. Diese Zusammensetzung hatte in den Dilatometertests auch die geringste Ausdehnung infolge der Oxidation gezeigt. Vollständige Reoxidation bei 750°C ohne katastrophale Verluste bei der Zelleistung konnten Waldbillig et al. demonstrieren, wobei der tatsächlich gemessene Verlust in der Zelleistung mit dem Reoxidationsgrad und der Anzahl der Redox-Zyklen anstieg [114]. Auch hier wurden die Verluste den zugspannungsinduzierten Rissen im Elektrolyten zugeschrieben. Die Redox-Toleranz konnte etwas verbessert werden, indem die Anode mit einer Gradierung im Nickel-Gehalt versehen wurde. Außerdem wurde das Substrat auf beiden Seiten mit einer solchen Anodenschicht versehen, um den Sauerstoffeintritt in das Substratgefüge zu behindern [187]. In einem Vergleich von anodengestützten Zellen auf einem 1500µm dicken Nickel/8YSZ-Substrat mit 10µm 8YSZ-Elektrolyt und elektrolytgestützten Zellen mit 150µm dickem 8YSZ-Elektrolyt und 30µm Ni/8YSZ-Anode wurden beide Typen jeweils 100mal redox-zykliert. Die Reoxidationszeit betrug 1min bei den ersten 50 Zyklen und 10min bei den Übrigen. Bei den ASCs (Anode Supported Cells) wurden die Reoxidationen bei Temperaturen von 600, 700 und 800°C durchgeführt, bei den ESC (Elektrolyte Supported Cell) lediglich bei 800°C. Vor und nach jedem Redoxzyklus wurden die offene Zellspannung (OCV) und die Leistung der Zelle bei einer festen Zellspannung von 0,7V gemessen. Es ergab sich folgendes Bild [141]: Der OCV der ESCs blieb unverändert, der Elektrolyt unbeschädigt. Die Zelleistung begann nach dem fünften Zyklus langsam von ursprünglich 300mW/cm² auf ca. 100mW/cm² nach Zyklus Nummer 80 abzufallen und blieb anschließend konstant. Bei den ASCs (Anode Supported Cells) bleibt der OCV nach den 1-minütigen Zyklen konstant, der Elektrolyt bleibt intakt. Der Leistungsverlust nach den 50 Zyklen ist temperaturabhängig. Bei 800°C ist er relativ groß (Abfall von 600 auf 180mW/cm²), bei 700°C sehr moderat (Abfall von 400 auf 330mW/cm²) und bei 600°C ist sogar kein Abfall zu beobachten. Der Wert bleibt konstant bei 100mW/cm². Bei den 10 Minuten Zyklen ist ebenfalls ein Einfluss der Temperatur sichtbar. Bei 800°C Reoxidationstemperatur bricht der Elektrolyt sofort nach dem ersten 10 Minuten Zyklus. Dies ist nicht der Fall bei 700 und 600°C. Dort bleibt der Elektrolyt intakt, wodurch die Funktion der Zelle erhalten bleibt, aufgrund von Veränderungen in der Anode allerdings auf etwas niedrigerem Niveau im Vergleich zum Ursprungszustand vor der Redox-Zyklisierung. Damit bleibt der Vorteil der höheren Leistungsfähigkeit von ASCs gegenüber ESCs auch nach Redox-Zyklisierung erhalten, insbesondere bei niedrigeren Temperaturen. Auch die ESCs sind nicht vollkommen redoxstabil. Für die Anwendung von ASCs im Stack entscheiden die jeweiligen Rahmenbedingungen bei Redox-Zyklisierung (z. B. Temperatur) über Integrität oder Versagen des Dünnschicht-Elektrolyten und damit der Zelle.

Schließlich wurde von Holtappels et al. ein Drei-Zellen-Stack im Sulzer-Design redox-zykliert [188]. Dieser zeigte einen schnellen Abfall des OCV nach nur einem Redox-Zyklus bei zwei der drei Zellen. Bei der dritten Zelle hingegen blieb der OCV unverändert und der flächenspezifische Widerstand (engl. area-specific-resistance (ASR)) ging gar zurück. Letztgenannte Zelle wies in Substrat und Anode eine gröbere YSZ-Mikrostruktur auf, zeigte eine schlechtere Leistung aber gleichzeitig auch eine bessere Redox-Toleranz.

Außer diesem Stacktest sind in der Literatur keine weiteren Versuche zur Reoxidationsstabilität von SOFCs unter systemnahen Bedingungen dokumentiert. Im Hinblick auf die Untersuchung des Einflusses der Reoxidation auf die Langzeitstabilität von SOFC-Systemen sind jedoch gerade diese Versuche von besonderer Wichtigkeit. Es ist zu erwarten, dass die Problematik durch die Wechselwirkung der Zellen mit anderen Stackkomponenten zusätzlich ver-

schärft wird, da die Zellen im Stack fest eingespannt sind und sich somit nicht mehr frei ausdehnen bzw. verbiegen können. Auch der Einfluss von durch die Anströmung der Zellen im Stack entstehenden, zusätzlichen Inhomogenitäten in der Reoxidation kann in Versuchen an freien Zellen nicht untersucht werden. Daher wurden im Rahmen dieser Arbeit erstmals auch Versuche an weiteren Einheiten, sogenannten Halbkassetten (vgl. Abschnitt 3.1.2), durchgeführt. Der Aufbau wurde dabei so gewählt, dass in diesen Versuchen die Situation im Stack unter realen Betriebsbedingungen möglichst exakt nachgebildet werden konnte. Die Auswertung der Versuche lieferte wichtige Informationen über den Einfluss der Systemkonfiguration im Hinblick auf die Reoxidationsproblematik und bildete die Grundlage für die Versuchsplanung für im Anschluss durchgeführte Stackversuche.

3 Experimentelle Methoden

3.1 Probenherstellung

Bei den in dieser Arbeit untersuchten Proben handelte es sich um Halbzellen, also Einheiten bestehend aus Substrat, Anode und Elektrolyt. Die Kathode spielt bei den Untersuchungen zum Reoxidationsverhalten eine untergeordnete Rolle, da die Gasdichtigkeit des Elektrolyten von entscheidender Bedeutung ist. Wichtig ist der freie Zugang zum Elektrolyten, um diesen auf Schädigungen und Risse untersuchen zu können. Die Herstellung der Proben erfolgte mittels der zuvor bereits vorgestellten Verfahren [66]:

Das mechanisch tragende Substrat wird entweder aus einem im Coat-Mix[®]-Verfahren hergestellten Pulver mittels Warmpressen oder durch Foliengießen gefertigt. Vor der Beschichtung des Substrats wird dieses zwecks Entbinderung und Vorsinterung einer Wärmebehandlung unterzogen. Dazu wird das Substrat einem genau definierten Temperaturprogramm unterzogen in dessen Verlauf für 3h eine Maximaltemperatur von 1230°C eingestellt wird. Anode und Elektrolyt werden durch Vakuum-Schlicker-Guss oder Siebdruck aufgebracht. Zwischen beiden Beschichtungen, nach der Trocknung der aufgetragenen Anodenschicht erfolgt mit der Kalzination ein weiterer Wärmebehandlungsschritt. Erneut wird ein genau definiertes Temperaturprogramm abgefahren, dessen Maximaltemperatur diesmal 1000°C bei einer Haltezeit von 1h beträgt. Nach Auftrag und Trocknung der Elektrolytschicht erfolgt schließlich die Endsinterung in einem Temperaturprogramm mit einer Haltezeit von 5h bei der Maximaltemperatur von 1400°C. Durch die Endsinterung weisen die Halbzellen aufgrund des unterschiedlichen Schrumpfungsverhaltens von Elektrolyt, Anode und Substrat bei diesem sogenannten Co-Firing eine Durchbiegung auf. Diese kann durch eine Belastung der gesinterten Einheiten mit Gewichten noch im heißen Zustand im Anschluss an die Endsinterung minimiert werden. Über das Coat-Mix[®]- und Warmpress-Verfahren wurden Substratdicken von 1,5 und 1,0mm hergestellt. Zellen auf Basis eines 1,5mm Substrates kommen bis heute am Forschungszentrum Jülich in F-Design Stacks zum Einsatz [189-191]. Dieser Substrattyp wird im Weiteren als dickes Coat-Mix-Substrat bezeichnet. Zellen auf Basis dieses Substrats bilden die Grundlage der Brennstoffzellen- und Systementwicklung und wurden mit Blickrichtung stationäre Anwendung konzipiert und entwickelt. Die Zellen wurden allerdings auch in den Leichtbaustacks erster Generation, d. h. im sogenannten G-Design eingebaut [192]. Die Herstellung der dünneren 1,0mm Substrate, im weiteren als dünne Coat-Mix Substrate bezeichnet, wurde u. a. auch durch die geänderten Anforderungen an Stacks und Systeme beim Übergang von der stationären zur mobilen Applikation motiviert. Sie wurden etwa in CS-Design Stacks verwendet [192,193], einer gegenüber dem G-Design weiterentwickelten Version sogenannter Leichtbaustacks. Für Laborversuche hinsichtlich verschiedener Fragestellungen (u. a. Reoxidationsversuche) wurden auch Halbzellen auf 500µm dicken, warmgepressten Substraten aufgebaut. Diese wurden jedoch nicht in Stacks verwendet.

Zellen auf Basis eines mittels Foliengießen hergestellten Substrats werden in Leichtbaustacks neuerer Bauart und damit für die mobile Anwendung eingesetzt. Die realisierbaren Substratdicken liegen im Bereich 300 bis 800µm. Derzeit werden in der Regel Substrate mit einer Dicke von 500µm gefertigt [78].

3.1.1 Freie Halbzellen

Für die Untersuchungen an freien Halbzellen wurden die Proben mittels Diamantsäge oder Laserschneiden auf ein Maß von ca. $50 \times 25 \text{ mm}^2$ zugeschnitten. Zwei Beispiele von Halbzellen im Ursprungszustand auf 1500 bzw. 500 μm dicken warmgepressten Substraten zeigt die Abb. 3.1.

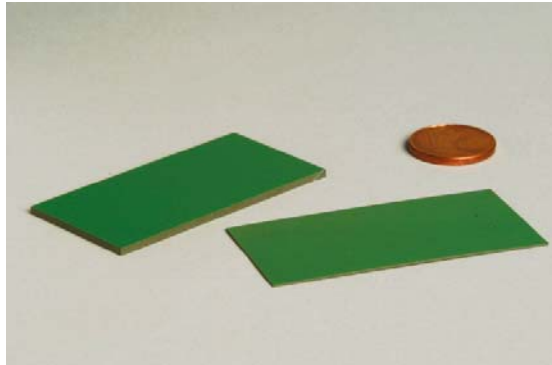


Abb. 3.1: Proben für die Versuche an freien Halbzellen im Ursprungszustand auf warmgepressten Substraten, links 1500 μm und rechts 500 μm dicke Probe (Elektrolytseite)

Die Proben werden anschließend in einer standardisierten Prozedur in einem Gasgemisch aus Ar mit 4% H_2 bei 900°C für 3-5h vollständig reduziert und können dann für die Reoxidationsversuche verwendet werden. Abb. 3.2 zeigt den Vergleich einer Probe im unbehandelten (rechts) und im reduzierten (links) Zustand.

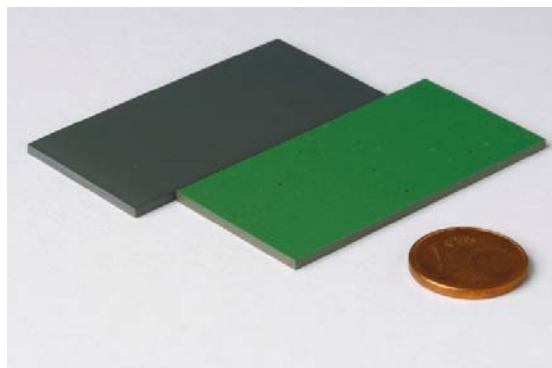


Abb. 3.2: Vergleich zweier Proben für Versuche an freien Halbzellen (auf 1500 μm dickem warmgepresstem Substrat), links reduzierter und rechts Ursprungszustand (Elektrolytseite)

Die Experimente an freien Zellen dienen der grundsätzlichen Charakterisierung des Reoxidationsverhaltens der Zellen ohne Einbeziehung von Wechselwirkungen mit anderen Stack- und Systemkomponenten. Dabei sollen die grundlegenden Prozesse, die das Fortschreiten der Reoxidation bestimmen, und die Schädigungsmechanismen identifiziert werden.

3.1.2 Halbkassetten

Untersuchungen zum Einfluss von Wechselwirkungen der Zelle mit anderen Stackkomponenten auf das Verhalten bei Reoxidation wurden an einem zweiten Probenotypus, sogenannten Halbkassetten, durchgeführt. Als Kassetten bezeichnet man die Wiederholeinheiten in Leichtbaustacks, die für den Einsatz in mobilen Anwendungen ausgelegt sind [3]. Sie bestehen in der Regel aus zwei speziell geformten Blechen, der sogenannten Oberschale und der Unterschale, die für die elektrische Verbindung zwischen benachbarten Zellen und die Gasverteilung und -führung sowohl des Brenngases, als auch der Luft zuständig sind, ggfs. weiteren Blechteilen, wie Einlegerahmen etc. und der Zelle. Letztere wird in die Oberschale gefügt, die dann mit der Unterschale und evtl. den weiteren Teilen mittels Schweißen, Löten oder anderen Verfahren fest verbunden wird. Ein Leichtbaustack entsteht durch Stapelung und Verschaltung mehrerer solcher Kassetten. Für Reoxidationsversuche ist insbesondere die Wechselwirkung der Zelle mit der Oberschale relevant, mit der sie fest verbunden ist. Eine Ausdehnung oder Verbiegung der Zelle infolge der Reoxidation erzeugt in diesem Fall besonders lokal im Bereich der Fügung erhebliche zusätzliche Spannungen, die zu Schädigungsmechanismen führen, die bei nicht fixierten, freien Zellen nicht vorkommen. Die Halbkassetten bestehen daher aus Halbzellen, die in reale Kassettenoberschalen gefügt werden. Für die Versuche im Rahmen dieser Arbeit wurden Halbkassetten im G- und CS-Design mit Jülicher Zellen auf dicken und dünnen Coat-Mix Substraten verwendet. Beim G-Design handelt es sich um eine erste Version von Leichtbaustacks, die nach Vorbild des für die stationäre Anwendung verhältnismäßig weit entwickelten F-Designs konstruiert wurde und auf quadratischen Zellen mit 100mm Kantenlänge basiert. Die nächste Generation von Leichtbaustacks im CS-Design unterscheidet sich in mehrerlei Hinsicht vom G-Design. Neben der reduzierten Dicke haben die Zellen eine rechteckige Form mit Kantenlängen von $147 \times 83\text{mm}^2$ und abgerundete Ecken. In Abb. 3.3 sind beide Design-Varianten von Halbkassetten im Ursprungszustand gezeigt.



Abb. 3.3: Halbkassetten im Ursprungszustand, (a) G-Design, (b) CS-Design, (Elektrolytseite)

Die Versuche sollen einen ersten Schritt in Richtung von Tests im realen System darstellen. Damit soll die Übertragbarkeit der an freien Zellen gefundenen Vorgänge und Mechanismen bei Reoxidation auf die Situation im Stack untersucht, sowie Unterschiede zwischen Laborversuch und Versuch in einer systemnahen Anordnung aufgezeigt und herausgearbeitet werden. Die Reduktion der Proben erfolgt im Fall der Halbkassetten im jeweiligen Messstand

unter $\text{Ar}/4\%\text{H}_2$ bei 800°C . Abb. 3.4 zeigt je eine CS-Design Halbkassette vor (rechts) und nach (links) der vollständigen Reduktion im Messaufbau.



Abb. 3.4: Vergleich zweier CS-Design Halbkassetten vor (rechts) und nach (links) der vollständigen Reduktion im Messstand bei 800°C (Elektrolytseite)

3.2 Aufbau der Messapparaturen

Im Rahmen dieser Arbeit wurden, wie im vorherigen Abschnitt erläutert, Experimente mit verschiedenen Typen von Proben durchgeführt. Dabei kamen verschiedene Messaufbauten zum Einsatz. Für die Durchführung der Experimente mussten bereits vorhandene Aufbauten für den beabsichtigten Einsatz angepasst und umgebaut sowie neue Messstände aufgebaut werden.

3.2.1 Aufbau für die Versuche an freien Halbzellen

Ein für die Untersuchungen an freien Zellen geeigneter Aufbau war bereits vorhanden. Dieser wurde für die Durchführung der Versuche geringfügig erweitert. Um die Kapazität für die Durchführung von Versuchen zu erhöhen, wurde im Laufe der Arbeit ein zweiter, identischer Messstand aufgebaut. Die Versuche wurden in Quarzglasrohren durchgeführt, die in Rohröfen eingelegt sind. Die Proben wurden auf Glasschiffchen, angelehnt an SiC-Blöcke, in die Mitte der Rohre hineingeschoben, wobei die Substratseite dem Gaseinlass zugewandt ist. An beiden Enden der Rohre wird ein Wärmestrahlungsschutz eingesetzt. Die Rohre können beidseitig über Schliffkappen verschlossen werden, an die jeweils Gasleitungen für die Zuleitung und den Auslass verschiedener Gase angeschlossen sind. Die Öfen besitzen Steuerungen, mit denen das gewünschte Temperaturprogramm festgelegt wird. Mittels Thermoelementen wird zu Kontrollzwecken permanent die genaue Temperatur am Ort der Probe (in der Ofenmitte) gemessen und aufgezeichnet, da die Öfen ein ortsabhängiges Temperaturprofil entlang der Rohrachse aufweisen. Die Ofenprogrammierung wird daher so vorgenommen, dass die gewünschte Temperatur am Ort der Probe während der Durchführung der Versuche erreicht wird. Über zwei Massenflussregler, die über eine Steuereinheit geregelt werden, können Ar/H_2 und Luft mit unterschiedlichen Durchflüssen in den Probenraum eingeleitet werden.

Sie werden am anderen Ende des Rohres über einen Gasauslass einer zentralen Abgasleitung zugeführt. Die entsprechenden Gasleitungen können durch Sperrventile vor den Massenflussreglern abgesperrt werden, hinter den Reglern befindet sich jeweils ein 3-2-Wege Ventil, mit dem das Gas wahlweise in den Probenraum oder die Umgebung geleitet werden kann. Über eine separate Leitung kann außerdem noch N_2 als Inertgas in den Probenraum eingeleitet werden. Die Einstellung des Durchflusses geschieht hier mittels eines Nadelventils.

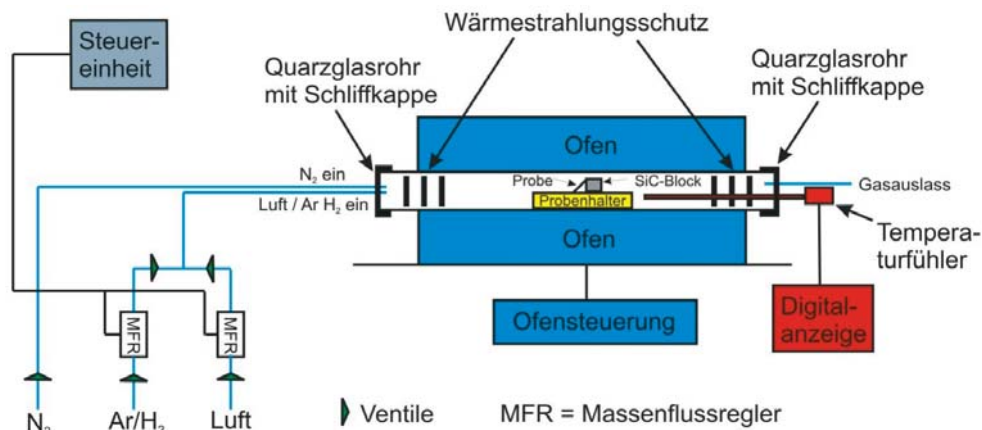


Abb. 3.5: Schematische Aufbauskinne der Messstände für Reoxidationsversuche an freien Halbzellen

Der Aufbau der Messstände ist in Abb. 3.5 skizziert. Abb. 3.6 zeigt einen der beiden Messstände in der Übersicht, sowie die Probenanordnung.

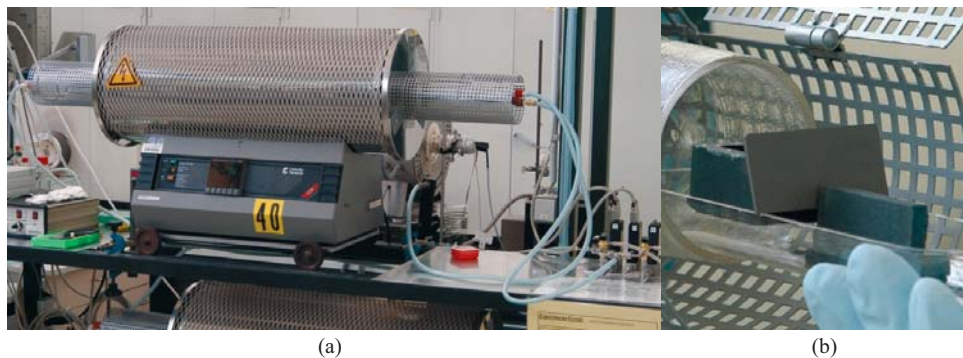


Abb. 3.6: Bilder des Messstandes für Reoxidationsversuche an freien Halbzellen, (a) Übersicht, (b) Probenanordnung

3.2.2 Aufbau für Versuche an G-Design Halbkassetten

Auch der Aufbau für Versuche an G-Design Halbkassetten war bereits vorhanden. Die Probenhalterung wurde allerdings neu konstruiert, um die Situation im Stack bei den Versuchen besser abbilden zu können. Außerdem wurde eine neue Methode zur Dichtung verwendet, um Probenraum und Ofenraum gegeneinander abzudichten.

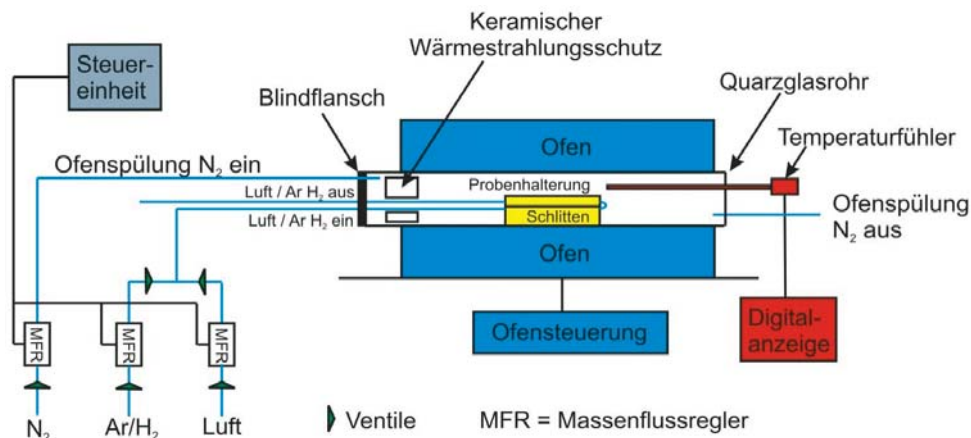


Abb. 3.7: Schematische Aufbauskinne des Messstandes für Redoxversuche an G-Design Halbkassetten



Abb. 3.8: Bild einer Probe und der Probenhalterung des Messstandes für Reoxidationsversuche an G-Design Halbkassetten, zugehöriger Ofen im Hintergrund

Die Halterung ist aus einem Hochtemperaturstahl gefertigt und besteht zum einen aus einem Probenaufnehmer, in den eine Halbkassette mit der Substratseite nach unten eingelegt wird. Der Aufnehmer ist so konstruiert, dass die Halbkassette exakt hineinpasst und nicht verrutschen kann. Diese wird auf den Falz der Oberschale aufgelegt. Dann wird die Anordnung mit einem Deckel verschlossen, der mit dem Aufnehmer mit sechs Schrauben verschraubt wird. Zwischen Aufnehmer und Deckel sorgt ein Flexitallic Thermiculite XJ 866 Dichtrahmen für die Abdichtung des Probenraums gegen den Ofenraum. Auf einer Seite der Zelle können über einen Einlass in der Halterung verschiedene Gase zugeführt werden. Diese strömen durch einen schmalen Spalt zwischen Substrat und einer in die Halterung eingefrästen Kanalstruktur, die die Unterschale einer Kassette simulieren soll, an der Substratfläche entlang und schließlich über zwei Löcher auf der anderen Seite der Zelle wieder aus dem Probenraum heraus. Der Ofenraum wird über den gesamten Versuch hinweg mit N₂ gespült. In den Probenraum

können ein Gasgemisch aus 96% Ar und 4% H₂ und Luft eingeleitet werden. Die jeweiligen Durchflussraten werden über drei Massenflussregler kontrolliert, die von einer zentralen Steuereinheit aus gesteuert werden können. Alle Gasleitungen können mittels Sperrventilen vor den Massenflussreglern abgesperrt werden. In die Ar/H₂- und die Luftleitung sind jeweils 3-2-Wege Ventile eingebaut, mit denen der Gasfluss in den Probenraum oder in die Umgebung geleitet werden kann. Die Probenhalterung sitzt auf einem Metallschlitten. Dieser wird nach dem Einbau der Probe in das Quarzglasrohr, das in den Rohrofen eingebaut ist, hineingeschoben. Das Rohr hat auf der Rückseite eine kleine Öffnung, über die das Spülgas in eine zentrale Abgasleitung geführt wird. Die große Öffnung auf der Vorderseite des Quarzglasrohres wird über einen Blindflansch mit Gummidichtung verschlossen und gedichtet, der mit einer Klammer mit dem Quarzglasrohr verspannt wird. Der Deckel des Blindflansches ist über die Rohrleitungen für die Zu- und Ableitung der Gase in den Probenraum und wieder heraus mit dem Probenhalter und dem Metallschlitten verbunden. Auf diese Rohre ist ein keramischer Wärmestrahlungsschutz aufgeschoben. Auch hier wird die tatsächliche Ofentemperatur am Ort der Probe mit einem Thermoelement gemessen und aufgezeichnet. Der Ofen wird über die Steuerung so geregelt, dass am Ort der Probe die gewünschte Temperatur herrscht. In Abb. 3.7 ist eine schematische Skizze des Aufbaus dargestellt. Abb. 3.8 zeigt ein Bild der Probenhalterung mit Probe und Deckel, sowie den Ofenaufbau.

3.2.3 Aufbau für Versuche an CS-Design Halbkassetten

Der Messstand für die Durchführung von Versuchen mit CS-Design Halbkassetten wurde im Rahmen dieser Arbeit neu aufgebaut. In einen aufklappbaren Rohrofen mit separater Steuereinheit wurde ein Quarzglasrohr eingelegt und an beiden Enden mit wassergekühlten Blindflanschen versehen. Um Zugbelastungen auf das Quarzglasrohr auszuschließen wurden die Flansche mit Stativen abgestützt. Auf einer Seite des Rohres ist das Stativ auf eine Schiene aufgesetzt. Am Deckel ist zudem von innen ein Schlitten angeschraubt, der die Probenhalterung trägt. Über diese Anordnung kann die gesamte Probenhalterung durch Öffnen des Flansches zum Ein- und Ausbau aus dem Ofenraum herausgefahren und zum Versuchsstart wieder hineingefahren werden. Auf dem Schlitten sitzt ein keramischer Wärmestrahlungsschutz. Auch auf der anderen Seite ist ein solcher in das Quarzglasrohr eingesetzt. Wie bei den anderen Messständen wird die Temperatur des Ofens am Ort der Probe mittels eines zusätzlichen Thermoelements ständig kontrolliert. Die Probenhalterung besteht, wie beim G-Design, aus zwei Teilen, dem Probenaufnehmer und dem Deckel. Die Halbkassette wird beim Einbau auf den Falz der Oberschale mit nach unten weisender Substratseite in den Probenaufnehmer eingelegt. Dieser ist so gefertigt, dass sie im Aufbau fixiert ist und nicht verrutschen kann. Dann wird ein Dichtrahmen aus Flexitallic Thermiculite XJ 866 auf die Dichtfläche aufgelegt und die Halterung mit dem Auflegen und Verschrauben des Deckels mit dem Aufnehmer verschlossen und abgedichtet. In den Probenraum kann über drei Öffnungen im Probenaufnehmer auf einer Seite der Zelle von unten ein Gasgemisch aus 96% Ar und 4% H₂, N₂ oder Luft eingeleitet werden. Über vier Öffnungen im Probenaufnehmer auf der anderen Seite der Zelle strömt es wieder aus dem Probenraum aus. Dieser Raum ist so angelegt, dass ein kleiner Spalt zwischen Substratoberfläche und einer in den Aufbau integrierten Kanalstruktur (Simulation des Wellenblechs zur Kontaktierung der Unterschale in der Kassette) das Ent-

langströmen der eingeleiteten Gase an der Substratoberfläche ermöglicht. Das Abgas aus dem Probenraum wird in einen O_2 -Sensor geleitet. Dieser ermöglicht eine ständige Kontrolle der Verhältnisse im Probenraum. Während der Reduktion kann so überprüft werden, ob tatsächlich eine reduzierende Atmosphäre, bzw. welcher Sauerstoffpartialdruck im Probenraum herrscht oder ob, z. B. durch Undichtigkeiten, unbeabsichtigt Sauerstoff eintritt. Die Anzeige ermöglicht auch eine Abschätzung, wann eine Probe vollständig reduziert ist. Während der Reduktion sinkt der Sauerstoffpartialdruck nach und nach langsam ab. Bleibt der Wert schließlich für längere Zeit konstant, ist die Reduktion vollständig abgeschlossen. Auch bei der Reoxidation der Probe kann der Sensor einen Anhaltspunkt geben, wann sie vollständig reoxidiert ist. Da der Sensor für kleine Durchflüsse ausgelegt ist, wird mittels einer Kombination aus Massenfluss- und Druckregler der Durchfluss auf höchstens 8 l/h begrenzt, um einer Zerstörung des Sensors vorzubeugen. Kommt mehr Gas aus dem Probenraum am Sensor an, so wird das überschüssige Gas durch diese Regelung in die Umgebung abgeleitet. Das Volumen des Quarzglasrohres wird während des Versuches ständig mit N_2 gespült. Dies geschieht durch Zuleitung und Ableitung über kleine Rohre durch die Deckel der Blindflansche. Das Abgas wird einer zentralen Abgasleitung zugeführt. Die Gasflüsse in Ofen- und Probenraum können über sechs Massenflussregler kontrolliert werden, je zwei für N_2 , Ar/H_2 und Luft. Dabei ist ein N_2 -Massenflussregler nur für die Ofenraumpülung verantwortlich. Über den anderen kann der Probenraum nach einem Reoxidationszyklus mit Inertgas gespült werden, um die Verhältnisse nach der Reoxidation zu konservieren, bis der Ofen abgekühlt ist und die Probe ausgebaut werden kann. Für Ar/H_2 und Luft stehen jeweils ein Massenflussregler für kleine und einer für große Durchflüsse zur Verfügung. Alle Regler können über eine zentrale Einheit gesteuert werden. Alle Gasleitungen können vor den Massenflussreglern über Ventile abgesperrt werden.

Eine schematische Darstellung des Aufbaus ist in Abb. 3.9 gezeigt. Eine Übersicht über den Aufbau und der Probenaufnehmer sind in Abb. 3.10 gezeigt.

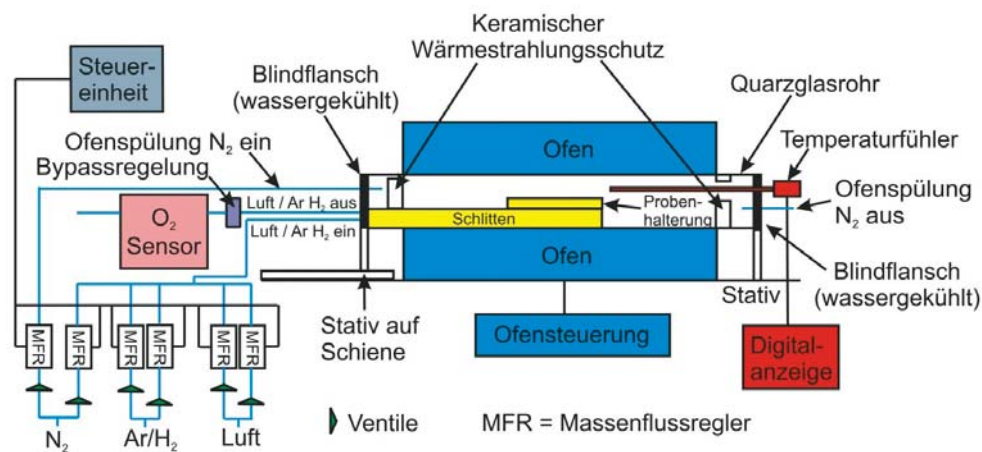


Abb. 3.9: Schematische Aufbauskinne des Messstandes für Redoxversuche an CS-Design Halbkassetten



Abb. 3.10: Bilder des Messstandes für Reoxidationsversuche an CS-Design Halbkassetten,
(a) Übersicht, (b) Probenaufnehmer

3.3 Durchgeführte Experimente

3.3.1 Versuchsablauf

Freie Halbzellen

Bei den Versuchen an freien Halbzellen werden die reduzierten Proben in den Probenraum eingebracht, auf die gewünschte Temperatur erhitzt und unter den gewünschten Bedingungen reoxidiert. Nach dem Einbau der reduzierten Probe und dem Verschluss des Rohres wird das Rohrvolumen zunächst für einige Zeit mit Ar/H_2 gespült bis das Gas im gesamten Rohrvolumen mehrfach ausgetauscht worden ist. Dann herrscht eine reduzierende Atmosphäre im Probenraum und der Ofen wird mit einer Heizrate von 100K/h auf die Zieltemperatur aufgeheizt. Während dieser Aufheizphase wird der Ar/H_2 Durchfluss unverändert aufrecht erhalten. Ist die Zieltemperatur erreicht, wird der gewünschte Luftdurchfluss für den Reoxidationsversuch am Massenflussregler für Luft eingestellt. Dieser benötigt einige Sekunden, um auf den eingestellten Wert zu regeln. Daher wird die Luft über das 3-2-Wege Ventil zunächst in die Umgebung abgeleitet, bis sich der Durchfluss auf den gewünschten Wert stabilisiert hat. Dies ist insbesondere wichtig bei Einleitung von Luft für kurze Zeiten, bei denen eine Abweichung vom gewünschten Durchfluss während der Einschwingzeit der Regelung große Unterschiede zwischen gewünschtem und tatsächlich eingeleitetem Gesamtluftvolumen verursachen kann. Nun wird der Ar/H_2 Durchfluss gestoppt und die Luft mit dem gewünschten Durchfluss für die gewünschte Dauer in den Ofenraum eingeleitet. Es stellt sich eine oxidierende Atmosphäre ein, die Probe wird unter definierten Bedingungen reoxidiert. Nach Ablauf der Reoxidationszeit muss der Zustand der Probe möglichst konserviert werden, d. h. es darf möglichst keine weitere Oxidation und auch keine erneute Reduktion mehr stattfinden, um die Probe nach dem Versuch untersuchen und die Ergebnisse den eingestellten, genau definierten Bedingungen zuordnen zu können. Daher wird sofort nach Unterbrechung der Luftzufuhr N_2 als Inertgas in den Ofenraum eingeleitet. Anschließend wird der Ofen abgeschaltet und kontrolliert abgekühlt. Während des Abkühlens wird die N_2 -Spülung permanent aufrecht erhalten. Ist der Ofen auf Raumtemperatur abgekühlt, kann das Glasrohr wieder geöffnet, der Wärmestrahlungsschutz entfernt und die reoxidierte Probe herausgezogen werden. Diese kann dann

der Nachuntersuchung zugeführt werden. Dabei wird als Erstes über die Wägung der Probe der Reoxidationsgrad (*DoO*) bestimmt (vgl. Abschnitt 3.4.4).

Halbkassetten

Im Fall der Halbkassetten findet vor Beginn des eigentlichen Reoxidationsversuches auch die erste Reduktion der Probe im Messaufbau statt. Dazu wird die Probe im Ursprungszustand eingebaut, die N_2 -Spülung des Ofenraums gestartet und der Probenraum für einige Zeit mit Ar/H_2 gespült. Die vor Reduktionsbeginn eingestellten Durchflüsse bleiben während des gesamten Reduktionsvorgangs unverändert. Nachdem sichergestellt ist, dass im Probenraum eine reduzierende Atmosphäre herrscht, wird der Ofen mit $100K/h$ bis auf $800^\circ C$ aufgeheizt und dort gehalten, bis die Halbzelle vollständig reduziert ist. Ist dies der Fall wird der Ofen ausgeschaltet und langsam abgekühlt. Auch während des Abkühlens wird der Gasfluss unverändert aufrechterhalten, um eine Reoxidation durch unbeabsichtigten Sauerstoffeinbruch auszuschließen. Anschließend wird die Probe ausgebaut und nachuntersucht. Ist sie unbeschädigt wird sie für Reoxidationsversuche verwendet. Bei den Halbkassetten wird in der Regel nicht nur eine Reoxidation durchgeführt, sondern eine Reihe von Redox-Zyklen, also eine wiederholte Reduktion und Reoxidation, wie sie auch in einem Stack vorkommen würde. Dazu wird die Probe nach der Reduktion erneut eingebaut. Wieder werden Ofenraum und Probenraum vor und während des Aufheizens auf die Zieltemperatur mit $100K/h$ mit N_2 bzw. Ar/H_2 gespült. Ist diese erreicht, wird der Ar/H_2 -Durchfluss gestoppt und ohne vorherige Spülung mit Inertgas Luft mit dem gewünschten Durchfluss für die angestrebte Reoxidationszeit eingeleitet. Nach Abschluss der Reoxidation wird die Probe entweder sofort wieder reduziert, wenn ein weiterer Zyklus durchgeführt werden soll, oder die Halbkassette unter Inertbedingungen abgekühlt und zwecks Nachuntersuchung ausgebaut. Im ersten Fall wird nach der Unterbrechung der Luftzufuhr sofort wieder Ar/H_2 in den Probenraum eingeleitet, ohne zuvor einen Gasaustausch mit Inertgas durchzuführen. Die Halbkassette wird so lange reduzierenden Bedingungen ausgesetzt, bis sie wieder vollständig reduziert ist. Für den Ausbau wird der Ofen ausgeschaltet und abgekühlt. Auch hierbei wird der Probenraum mit N_2 gespült, um jede weitere Reaktion während der Abkühlphase, die das Versuchsergebnis verfälschen würde, zu verhindern. Während des gesamten Ablaufs wird auch die Spülung des Ofenraums mit N_2 aufrechterhalten, um ungewolltem Sauerstoffeinbruch durch Leckagen in der Apparatur vorzubeugen. Bei der Durchführung vieler Redox-Zyklen mit derselben Probe, wird diese nach der ersten Reoxidation ausgebaut und untersucht. Im weiteren Verlauf finden Untersuchungen dann in regelmäßigen Abständen, z. B. alle 10 Zyklen, statt. Die Bestimmung des Reoxidationsgrades geschieht auch hier bei jeder Untersuchung der Probe durch Wägung (vgl. Abschnitt 3.4.4).

3.3.2 Variierte Einflussgrößen

Freie Halbzellen

Durch die Versuche an freien Halbzellen soll das Verhalten anodengestützter Brennstoffzellen bei Reoxidation von Substrat und Anode umfassend charakterisiert werden. Dazu wurden die Halbzellen in den Versuchen unter definierten Bedingungen reoxidiert und anschließend eingehend untersucht. In den Messreihen wurden die Einflüsse verschiedener Parameter unter-

sucht. Dazu wurde jeweils eine Größe variiert und alle Anderen konstant gehalten. Neben dem Verhalten verschiedener Proben, sowohl was die Substratdicke als auch das Herstellungsverfahren und somit die Mikrostruktur bzw. Porosität des Substrats angeht, wurde der Einfluss von Temperatur, Reoxidationszeit und Durchfluss untersucht.

Halbkassetten

Die Halbkassettenversuche sollen Aufschluss über die Einflüsse der Redox-Zyklisierung im Stack geben. Daher sind die Messanordnungen so konstruiert, dass die Situation im Stack möglichst gut nachgebildet wird. Auch hier werden die Proben unter definierten Bedingungen reoxidiert. Neben der Untersuchung der verschiedenen Kassetten-Designs wurden Temperatur, Reoxidationszeit und Durchfluss variiert. Die Halbkassetten wurden zudem, im Gegensatz zu den freien Halbzellen, unter jeweils gleichen Bedingungen mehrfach redox-zykliert. Außerdem wurden verschiedene konstruktive Veränderungen bei den Designs vorgenommen und auf ihren Einfluss im Hinblick auf die Reoxidations-Problematik untersucht.

3.4 Untersuchungs- und Charakterisierungsmethoden

3.4.1 Substratcharakterisierung

Die Herstellungsrouten für das Substrat über Warmpressen einer im Coat-Mix®-Verfahren hergestellten Pulvermischung ist die ältere im Vergleich zum Foliengießen, das insbesondere im Hinblick auf die Fertigung im industriellen Maßstab verfolgt und entwickelt wurde. Das Coat-Mix®-Pulver und das warmgepresste Substrat wurden in der Arbeit von Simwonis eingehend charakterisiert [37]. Dabei wurde u. a. die Agglomeratgrößenverteilung und die Reindichte des Pulvers, die sich auf das Volumen des reinen Feststoffanteils ohne Poren bezieht, mittels eines Helium-Pyknometers bestimmt. Die Porosität bzw. Porengrößenverteilung des Substrats wurde über die geometrische Dichte, Quecksilberporosimetrie und mittels quantitativer Bildanalyse ermittelt. Im Zusammenhang mit den Reoxidationsexperimenten sind vor allem die Porosität und die Nickel-Oberfläche des reduzierten Substrats von Interesse.

Im Rahmen dieser Arbeit wurden daher die Reindichte des reduzierten Substrates mittels Helium-Pyknometer, seine Rohdichte mittels Geo-Pyknometer und die Nickel-Oberfläche durch Chemisorption für Substrate aus beiden Herstellungsrouten (Warmpressen und Foliengießen) bestimmt.

3.4.2 Pyknometermessungen

Reindichte ρ_0 und Rohdichte ρ der unterschiedlichen Substrate wurden in Auftrags-Pyknometermessungen durch die Firma Micromeritics GmbH bestimmt und aus beiden Werten über die Beziehung

$$\Phi[\%] = \left(1 - \frac{\rho}{\rho_0}\right) \cdot 100 \quad (3.1)$$

die Porosität Φ des jeweiligen Bauteils in Prozent ermittelt.

Die Reindichten der unterschiedlichen Substrate wurden mittels eines Helium-Pyknometers vom Typ AccuPyc 1340 bestimmt. Das Messprinzip beruht auf der Messung der Druckänderung auf Grund der Verdrängung des Messgases durch eine Probe beim Expandieren des Messgases aus der Proben- in eine Expansionskammer. Wird Helium als Messgas verwendet, so ist sichergestellt, dass auch sehr kleine Hohlräume ausgefüllt und somit korrekt erfasst werden. Proben- und Expansionskammer befinden sich gemeinsam in einem Metallblock, um sicherzustellen, dass sie exakt die gleiche Temperatur haben.

Die Rohdichten wurden in einem Geo-Pyknometer vom Typ GeoPyc® 1360 V3.01 bestimmt. Dort wird ebenfalls das Verdrängungsprinzip angewendet. Ein Präzisionszylinder wird mit einem Messsand aus kleinen, festen und sphärischen Partikeln mit enger Größenverteilung und hoher Rieselfähigkeit gefüllt, der mittels eines Kolbens zusammengedrückt wird. Dann wird die Probe im Messzylinder in den Messsand eingebettet. Die Partikel des Messsand sind klein genug, um sich während eines Konsolidierungsprozesses eng um die Probe herum zu gruppieren und groß genug, um nicht in die Poren der Probe eindringen zu können. Messsand und Probe werden wiederum mittels eines Kolbens komprimiert. Über die Differenz der Distanzen, über die der Kolben bei der Kompression der Probe mit und ohne Messsand vordringt, kann auf das Volumen der Probe und damit ihre Rohdichte geschlossen werden.

Eine detailliertere Beschreibung der Funktionsweise von Helium- und Geo-Pyknometer mit entsprechenden Illustrationen ist in [194] zu finden.

3.4.3 Chemisorption

Die Chemisorption beruht auf der chemischen Bindung von Molekülen aus Gasen, Dämpfen oder Flüssigkeiten an der Oberfläche von Feststoffen [195]. Sie ist sehr selektiv, d. h. sie findet beim Zusammentreffen bestimmter Reaktionspartner statt, nur wenn die chemisch aktive Oberfläche frei von zuvor bereits adsorbierten Molekülen ist und so lange wie direkter Kontakt zwischen den Reaktionspartnern möglich ist. Es bildet sich eine einlagige Schicht auf der aktiven Oberfläche der Probe aus. Bei geeigneter Wahl des Messgases ermöglichen es isotherme Chemisorptionsuntersuchungen und temperaturgesteuerte Tests, katalytisch aktive Oberflächen eines bestimmten Materials in einer Probe zu charakterisieren. Für die Charakterisierung der Nickel-Oberfläche im reduzierten Substrat wurde eine Pulschemisorptionsmessung mit H_2 durchgeführt. Bei dieser isothermen dynamischen Chemisorptionsmessung, die bei Umgebungsdruck durchgeführt wird, werden jeweils kleine Dosen bekannter Menge des Messgases in Pulsen in einem Inertgasstrom auf die Probe appliziert, bis diese gesättigt ist. Gemessen wird dann die Menge des Messgases, die nicht vom aktiven Metall in der Probe aufgenommen worden ist. Durch Subtraktion dieser Menge von der bei jeder Injektion jeweils eingeleiteten Menge erhält man die bei jedem Puls adsorbierte Menge des Messgases. Summiert man die aufgenommenen Mengen aller Pulse auf, so ergibt sich die Aufnahmekapazität der Probenmasse. Für die Chemisorptionsmessungen sind nur die fest an die aktive Oberfläche gebundenen Moleküle relevant. Die Probe adsorbiert bei einem einzelnen Puls jedoch auch weitere Moleküle, die nur schwach gebunden sind und die das Ergebnis der einzelnen Messung verfälschen würden. Bei der Pulschemisorption werden diese schwachen Bindungen jedoch in der Zeit zwischen zwei Pulsen durch den Inertgasstrom, der einen Partialdruck des Messgases von Null garantiert, wieder gelöst. Somit werden wirklich nur die fest über die sogenannte irreversible Adsorption gebundenen Moleküle für die Bestimmung der Kapazität der

Probe gezählt. Bei der Verwendung von H_2 als Messgas kann es zur Spaltung der H_2 -Moleküle kommen und einzelne Wasserstoffatome können die aktiven Stellen auf der Oberfläche besetzen. Dies wird dissoziative Adsorption oder Adsorption zweiten Grades genannt. Tritt dies ein, entspricht die Anzahl der als von der Probe adsorbiert gezählten H_2 -Moleküle nicht den aktiven Oberflächenatomen der Probe. Außerdem ist es möglich, dass adsorbierte Moleküle in mehr als nur einer Konfiguration von der aktiven Oberfläche gebunden werden. Diese Phänomene müssen bei der Auswertung der Messungen über einen stöchiometrischen Faktor berücksichtigt werden. Die spezifische aktive Oberfläche der Probe folgt schließlich aus der Anzahl der adsorbierten Moleküle auf der aktiven Oberfläche von einem Gramm der Probe. Sie wird bestimmt durch Multiplikation der Fläche, die durch ein Oberflächenmolekül eingenommen wird, mit der Anzahl adsorbierter Moleküle pro Gramm. Die durch ein einzelnes Atom aus dem Messgas eingenommene Fläche kann entweder aus der Literatur entnommen, oder, wenn nötig, durch eine BET-Messung (benannt nach Brunauer, Emmett und Teller) der Oberfläche einer Probe des reinen aktiven Materials mit N_2 [196] und einer Bestimmung der molaren Aufnahme des aktiven Messgases an der gleichen Probe experimentell bestimmt werden.

Die Chemisorptionsmessungen im Rahmen dieser Arbeit wurden von der Firma Micromeritics an einem AutoChem 2920 durchgeführt. Es wurden zwei Typen von Substraten im vollständig reduzierten Zustand untersucht, nämlich das Coat-Mix-Substrat mit einer Porosität von ca. 43Vol.-% und ein 0,5mm dickes, foliengegossenes Substrat mit ca. 30Vol.-% Porosität. Für die Messungen wurden mehrere $50 \times 5\text{mm}^2$ große Substratstücke verwendet. Die Proben wurden mit einer Heizrate von 20K/min unter einem Durchfluss von 50ml/min Ar mit 10% H_2 auf 350°C aufgeheizt, dort bei konstantem Durchfluss für 10min gehalten und schließlich unter 50ml/min Ar mit 20K/min auf 500°C aufgeheizt und weitere 30min bei 500°C gehalten. Dann wurden sie auf 50°C herunter gekühlt. Bei dieser Temperatur wurde das Pulsexperiment mit Ar/10% H_2 als Messgas durchgeführt.

3.4.4 Untersuchungen an reoxidierten Proben

Die Reoxidation von anodengestützten Festoxid-Brennstoffzellen kann zu zweierlei Arten von Schädigungen führen. Die strukturellen Veränderungen in Substrat und Anode können im Verlust von Leitungspfaden für die elektronische Leitung oder in einer Verkleinerung der elektrochemisch aktiven Drei-Phasen-Grenze resultieren. Es ergibt sich ein erhöhter Innenwiderstand im Zellverbund und damit ein Verlust an Zelleistung. Ist der Verlust nicht zu groß, kann die Zelle dennoch weiterbetrieben werden. Wie bereits früher erläutert, beeinflussen die strukturellen Veränderungen in Substrat und Anode infolge der Reoxidation allerdings auch den Elektrolyten. Es kann zur Entstehung von mechanischen Schädigungen, also Rissen, im Elektrolyten kommen, wodurch dieser eine entscheidende Anforderung, nämlich die Gasdichtigkeit, nicht mehr erfüllt. Dies hat den vollständigen Ausfall der Zelle zur Folge. Die Untersuchungen in dieser Arbeit konzentrieren sich vor allem auf den mechanischen Schädigungsmechanismus. Die in den Versuchen untersuchten Einflussgrößen Temperatur, Reoxidationszeit und Durchfluss können in einem realen System leicht kontrolliert werden. Dies gilt zumindest für Reoxidationszyklen, die im Betriebszyklus vorgesehen sind und bewusst durchgeführt werden. Bei einem Lufteinbruch in den Anodenraum aufgrund von Leckagen oder Betriebsstörungen ist eine Steuerung dieser Parameter nicht möglich. Ziel ist es da-

her einerseits, herauszufinden, ob eine Reoxidation von Substrat und Anode grundsätzlich zu einer mechanischen Schädigung führt unabhängig von den Bedingungen unter denen sie stattfindet oder ob eine Reoxidation unter bestimmten Bedingungen auch ohne Folgen für die mechanische Integrität der Zelle sein kann. Andererseits ist von Interesse, welche Mechanismen den Ablauf der Reoxidation und ihre Folgen bestimmen.

Es ist zu erwarten, dass die Zellantwort bei der Reoxidation maßgeblich durch den Grad der Reoxidation (engl. *DoO* für Degree of Oxidation) bestimmt wird, d. h. von der Menge Nickel in der Zelle, das zu NiO reagiert ist im Verhältnis zur Gesamtmenge Nickel in der Zelle. Dieser Reoxidationsgrad in Prozent wurde für alle reoxidierten Proben bestimmt. Ein einfacher und zuverlässiger Weg ihn zu ermitteln, ist die Wägung der Proben nach dem Zuschnitt im Ursprungszustand, nach der vollständigen Reduktion und schließlich nach der Reoxidation. Der Reoxidationsgrad ergibt sich aus der Massenzunahme infolge der Reoxidation Δm_{reox} , die sich aus der Differenz zwischen den Massen nach der Reoxidation m_{reox} und nach der vollständigen Reduktion m_{red} ergibt, im Verhältnis zum Massenverlust der Probe bei der vollständigen Reduktion Δm_{red} . Dieser ergibt sich aus der Differenz zwischen der Masse der Probe im ursprünglichen Zustand m_0 und der im vollständig reduzierten Zustand m_{red} . Es gilt also folgende Beziehung:

$$DoO[\%] = \frac{\Delta m_{reox}}{\Delta m_{red}} = \frac{m_{reox} - m_{red}}{m_0 - m_{red}} \cdot 100 \quad (3.2)$$

Mit dem Reoxidationsgrad hängt eine weitere Größe direkt zusammen, die bei der Beurteilung eines Reoxidationszyklus von Interesse ist, nämlich der Sauerstoffumsatz. Bei allen Versuchen wird eine definierte Luftmenge in den Probenraum eingeleitet, die über den eingestellten Durchfluss und die Reoxidationszeit genau kontrolliert werden kann. Daraus ergibt sich sofort die eingeleitete Sauerstoffmenge. Setzt man diese ins Verhältnis zu der Menge an Sauerstoff, die sich tatsächlich auf der Zelle niedergeschlagen hat (Wägung der Zelle), so erhält man den Sauerstoffumsatz (engl. *OxUt* für Oxygen Utilisation). Auch dieser wurde für jede reoxidierte Probe bestimmt. Die eingestellten Durchflüsse und sich daraus ergebenden Volumina beziehen sich jeweils auf Standardbedingungen (engl. NTP für Normal Temperature and Pressure). Diese sind in Europa wie folgt definiert: Der Standarddruck beträgt $p = 1013,25 \text{ hPa}$, die Standardtemperatur $T = 298,15 \text{ K}$. Gemäß DIN 1871 [197] besteht Luft zu ca. 21 Vol.-% aus Sauerstoff. Bei einem eingeleiteten Gesamtvolumen an Luft V_{air} ergibt sich für das eingeleitete Sauerstoffvolumen folglich: $V_{oxy} = 0,21 \cdot V_{air}$. Sauerstoff liegt in O_2 -Molekülen vor. Die Molare Molekülmasse beträgt $m_m(\text{O}_2) = 31,9988 \text{ g/mol}$, das molare Volumen von Sauerstoff $V_m(\text{O}_2) = 24464 \text{ ml/mol}$. Damit lässt sich aus dem eingeleiteten Luftvolumen die Masse des eingeleiteten Sauerstoffs errechnen:

$$m_{oxy} = 0,21 \cdot V_{air} \cdot \frac{31,9988 \text{ g/mol}}{24464 \text{ ml/mol}} \quad (3.3)$$

Setzt man nun die Massenzunahme der Probe infolge der Reoxidation $\Delta m_{reox} = m_{reox} - m_{red}$ (siehe oben) zur Masse des eingeleiteten Sauerstoffs m_{oxy} ins Verhältnis, so ergibt sich der Sauerstoffumsatz:

$$OxUt[\%] = \frac{\Delta m_{reox}}{m_{oxy}} = \frac{m_{reox} - m_{red}}{m_{oxy}} \cdot 100 \quad (3.4)$$

Es ist zu erwarten, dass ein möglichst niedriger Sauerstoffumsatz und damit auch Reoxida-
tionsgrad im Hinblick auf die Integrität der Zelle nach dem Versuch von Vorteil ist. Sauer-
stoffumsatz und Reoxida-tionsgrad sind durch den Aufbau der Messapparatur beeinflusst. Die
Interpretation eines Vergleichs beider Größen für Proben unterschiedlichen Typs, die in unter-
schiedlichen Messständen reoxidiert wurden, ist daher schwierig. Es ist lediglich möglich, die
Grenzwerte, ab denen eine Schädigung der Probe eintritt, zu vergleichen und damit die Unter-
schiede zwischen freien und fixierten Zellen aufzuzeigen. Der Vergleich für Proben desselben
Typs jedoch gibt Aufschluss über die die Reoxidation bestimmenden Mechanismen und ihren
Einfluss in Abhängigkeit verschiedener Parameter. Für weitere Erkenntnisse hinsichtlich des
Verhaltens der Proben bei Reoxidation, der bestimmenden Prozesse und Schädigungsmecha-
nismen wurden verschiedene Untersuchungsmethoden eingesetzt. Diese werden im Folgen-
den vorgestellt.

3.4.5 Lichtmikroskopische Untersuchungen

Für die Untersuchung der Oberfläche des Elektrolyten auf Schädigungen und Risse wurde ein
Stereomikroskop des Typs SXZ 12 der Firma Olympus mit einer maximalen Vergrößerung
von 1:50000 verwendet. Insbesondere bei Beleuchtung der Probe schräg von der Seite können
Risse im Elektrolyten durch den Schattenwurf auf der Probe sehr gut aufgelöst werden. In
Abb. 3.11 sind exemplarisch drei solcher Aufnahmen mit unterschiedlicher Vergrößerung
dargestellt.



Abb. 3.11: Aufnahmen von Rissen im Elektrolyten reoxidiertter Proben mit einer Color View Soft
Imaging System Digitalkamera durch ein Stereomikroskop des Typs SXZ 12 der
Firma Olympus

Durch die Untersuchung der Probe unter dem Stereomikroskop ist es möglich, zuverlässig zu
beurteilen, ob der Elektrolyt durch den Reoxida-tionszyklus geschädigt worden ist oder nicht.
Neben der Beleuchtung von der Seite ist auch eine Frontalbeleuchtung der Proben über die
Olympus Highlight 3100 Einheit möglich. Über eine Optik ist an das Stereomikroskop eine
Color View Soft Imaging System Digitalkamera angeschlossen. Diese kann wie auch der ver-
fahrbare Probentisch über einen Corvus High Resolution Positioning Controller von einem
PC aus gesteuert werden. Bilder der zu untersuchenden Proben können über die Bildanalyse
Software analySIS_FIVE erstellt, analysiert und bearbeitet werden. Mit diesem System wur-
den Bilder von der Elektrolytoberfläche und Bruchflächen reoxidiertter Halbzellen aufgenom-
men. An solchen Bruchflächen wurden die reoxidierten Bereiche mittels eines Auswertewerk-
zeuges vermessen und damit das Fortschreiten der Reoxida-tionsfront entlang der Substrat-
dicke analysiert. Ein Beispiel ist in Abb. 3.12 dargestellt.



Abb. 3.12: Bruchfläche einer reoxidierten Probe unter dem Stereomikroskop,
(a) Aufnahme, (b) Vermessung des reoxidierten Substratteils

3.4.6 Rasterelektronenmikroskopie

Für mikrostrukturelle Untersuchungen von Substrat und Anode nach der Reoxidation wurde die Rasterelektronenmikroskopie (REM) eingesetzt. Diese bietet eine deutlich höhere Auflösung als die Lichtmikroskopie und eine weitaus größere Tiefenschärfe. Außerdem kann unter Zuhilfenahme verschiedener Detektoren gleichzeitig auch eine Materialanalyse durchgeführt werden.

Ein Rasterelektronenmikroskop besteht aus einer Anordnung aus Kathode und Anode. Zwischen diesen wird eine Hochspannung angelegt, mit der freie Elektronen, die thermisch durch Beheizen der Kathode erzeugt werden, zur Anode hin beschleunigt werden [198]. Durch eine Bohrung in der Anode treten sie in ein Linsensystem ein und werden auf die zu untersuchende Probe gelenkt. Die Energie des so erzeugten Elektronenstrahls ist proportional zur angelegten Hochspannung. Der Strahl wird durch verschiedene elektrische und magnetische Ablenkspulen so beeinflusst, dass die Probe damit abgerastert werden kann. Treffen diese sogenannten Primärelektronen aus dem Elektronenstrahl auf die Probe, werden durch inelastische Streuung an der Elektronenhülle niederenergetische Sekundärelektronen (SE) freigesetzt, die über eine Kollektorspannung auf einen SE-Detektor gelenkt werden können. Dies ermöglicht ein Abbild der Topografie der Probe [199,200]. Über einen weiteren Detektor können auch an der Probe rückgestreute Elektronen (BSE) detektiert werden. Der BSE-Detektor nutzt die Abhängigkeit der Intensität der Rückstreuung von der mittleren Massenzahl der Atome im Anregungsbereich, um einen Materialkontrast abzubilden. Die Elementanalyse wird dadurch möglich, dass beim Auftreffen des Elektronenstrahls auf der Probe auch Elektronen aus den inneren Schalen der Atome herausgelöst werden können. Die Wiederbesetzung dieser Energieniveaus durch Elektronen aus einer höheren Schale geht mit der Emission von charakteristischer Röntgenstrahlung einher, die spezifisch für die Elemente ist und nicht von den chemischen Bindungen beeinflusst wird [198-200]. Diese diskreten Signale überlagern das Spektrum der kontinuierlichen Bremsstrahlung, d. h. elektromagnetischer Strahlung, die entsteht, wenn geladene Teilchen (z. B. Elektronen) beschleunigt werden. Über die Detektion dieser Röntgenstrahlung mittels eines Röntgendetektors erhält man somit die Verteilung der Elemente im Anregungsbereich der Probe.

Für die Aufnahmen in dieser Arbeit wurde ein Gerät vom Typ Ultra 55 mit Gemini-Säule der Firma Zeiss verwendet. Dieses verfügt über zwei Sekundärelektronendetektoren (SE), zwei Rückstreuerelektronendetektoren (BSE) sowie einen energiedispersiven Röntgendetektor

(EDX) der Firma Oxford Instruments. Die EDX-Signale werden über die Software Inca von Oxford Instruments ausgewertet. Eine quantitative Auswertung ist über die Intensitätsverhältnisse der Röntgenlinien möglich.

3.4.7 Topografische Untersuchungen

Die topografischen Untersuchungen wurden unter Anwendung eines berührungsfreien, laserbasierten Verfahrens durchgeführt. Zum Einsatz kam ein Gerät vom Typ CyberScan Vantage 3D und CT200 der Firma Cyber Technologies GmbH. Dieses misst mittels eines Lasersensors die Höhe der Probe an einem einzelnen Punkt. Die Probe kann mit einem Verfahrtsch in x- und y- Richtung bewegt und so Punkt für Punkt abgerastert und hinsichtlich der Höhe vermessen werden. Dadurch ergibt sich ein Höhenprofil entlang einer definierten Linie oder über eine festgelegte Oberfläche der Probe. Dieses kann dann mittels der entsprechenden Software Scan CT an einem PC grafisch dargestellt und ausgewertet werden. Das Verfahren kann neben der Durchbiegung einer Zelle nach der Herstellung bzw. Endsinterung und der Bestimmung der Verbiegung einer Zelle durch Reoxidation von Substrat und Anode auch für die Vermessung von Bauteilen für den Stackbau und die Verbiegung von Zellen beim Kassetten- bzw. Stackbau sowie für die exakte Vermessung von Schichtdicken und Oberflächen-Rauigkeiten eingesetzt werden. Je nach Anwendung kommen verschiedene Lasersensoren zum Einsatz, mit welchen, basierend auf verschiedenen Mess- und Funktionsprinzipien, unterschiedliche Messbereiche abgedeckt und unterschiedliche Auflösungen erzielt werden können. Eine detailliertere Beschreibung des Systems, seiner Funktion und Einsatzmöglichkeiten mit Beispielen für mögliche Anwendungen, die demonstrieren, dass seine Verwendung zu präzisen und akkuraten Messergebnissen führt, ist in [201] zu finden. Im Zusammenhang mit der Reoxidation von Substrat und Anode ist vor allem die Verbiegung der Zelle in Abhängigkeit der Bedingungen, unter denen die Reoxidation stattfindet, von Interesse. Daher wurde für die Messungen der Sensor DRS (Digital Range Sensor)-8000 verwendet, der sich für die Bestimmung der Verbiegung, d. h. von Biegungsradien, und Makrotopografie eignet. Er bedient sich eines diffusiven Messprinzips. Der Laserstrahl trifft senkrecht auf die Probe. Laserquelle, Detektor und Probe bilden eine Dreiecksanordnung. Wölben sich die Ränder der Probe in Richtung des Elektrolyten auf, so wird das im Weiteren als Durchbiegung zum Elektrolyten bezeichnet, bei Aufwölbung der Probenränder in Richtung Substrat als Durchbiegung zum Substrat.

3.4.8 Röntgendiffraktometrie

Mittels Röntgendiffraktometrie wurde die Eigenspannung des Elektrolyten einer anodengestützten SOFC bestimmt. Das Verfahren bedient sich der Beugung von Röntgenstrahlung an den Gitteratomen einer Probe. Ist die sogenannte Bragg-Bedingung

$$n \cdot \lambda = 2d \cdot \sin \theta \quad (3.5)$$

mit n = ganze Zahl, λ = Wellenlänge der Röntgenstrahlung, d = Netzebenenabstand und θ = Glanzwinkel erfüllt, so kommt es zu einer konstruktiven Interferenz der gebeugten Wellen. θ ist dabei der Komplementärwinkel zum Einfallswinkel α , den der einfallende Strahl mit dem Lot der Gitterebenen bildet ($\theta = 90^\circ - \alpha$). Ist die Wellenlänge λ und der Glanzwinkel θ der auftreffenden Strahlung bekannt, so können aus den Reflexen im Beugungsdiagramm die Ab-

stände der Netzebenen berechnet und daraus die Gitterkonstanten ermittelt werden. Wie daraus auf die Eigenspannungen in der vermessenen Schicht geschlossen werden kann ist in [202,203] erläutert. Die Untersuchungen wurden bei Raumtemperatur an Halbzellen, bestehend aus Substrat, Anode und Elektrolyt, und zwar im Ursprungszustand und im vollständig reduzierten Zustand durchgeführt. Außerdem wurden Halbzellen mit bei unterschiedlichen Bedingungen teilweise reoxidiertem Substrat vermessen.

4 Ergebnisse und Diskussion

In diesem Kapitel werden die im Rahmen der Arbeit durchgeführten Untersuchungen im Einzelnen dargestellt, diskutiert und interpretiert. Sie sind hinsichtlich des verwendeten Proben-typs bzw. der untersuchten Einflussgrößen aufgeschlüsselt. Der erste Abschnitt beschäftigt sich mit der Bestimmung maßgeblicher Charakteristika des Substrats, der im Zusammenhang mit der Reoxidationsproblematik wichtigsten Schicht der Zelle. Daran anschließend werden die Versuchsreihen an freien Halbzellen hinsichtlich des Einflusses der Reoxidationsbedingungen vorgestellt. Dies sind Temperatur und Reoxidationszeit sowie der Luftdurchfluss. Die weiteren Abschnitte beschreiben die Versuchsreihen zum Einfluss der Substrateigenschaften Porosität und Dicke. Die Ursache der Reoxidationsproblematik wird erläutert und schließlich der Fortschritt der Reoxidation modellhaft beschrieben. In einem weiteren Absatz werden die Ergebnisse der Versuche an Halbkassetten diskutiert und die Unterschiede im Vergleich zu freien Halbzellen erläutert. Abschließend werden die Stackversuche dargestellt.

4.1 Substratcharakterisierung

Das Coat-Mix-Substrat der am Forschungszentrum Jülich hergestellten Zellen wurde bereits in einer früheren Arbeit von Simwonis [37] mittels mehrerer Verfahren hinsichtlich Substratporosität charakterisiert. Seither wurde neben der Herstellungsrouten über das Warmpressen von im Coat-Mix[®]-Verfahren hergestelltem Pulver, die unverändert geblieben ist, auch eine weitere Herstellungsrouten über das Foliengießen etabliert. Über Pyknometermessungen wurden daher Reindichte und Rohdichte von Coat-Mix-Substraten bestimmt, um die Vergleichbarkeit der Ergebnisse der verschiedenen Verfahren zu überprüfen. Anschließend wurden die Analysen für unterschiedliche Typen reduzierter foliengegossener Substrate durchgeführt und daraus die Substratporositäten ermittelt. Dieses Verfahren wurde gewählt, da es im Vergleich zu den von Simwonis genutzten Verfahren der geometrischen Dichtebestimmung, Quecksilberporosimetrie und quantitativen Bildanalyse schneller und einfacher durchzuführen ist und vor Allem eine zerstörungsfreie Bestimmung der Porosität ermöglicht. Über die Einwaagen bei der Herstellung sowie die Stoffdichten wurden die theoretischen Feststoffdichten berechnet und mit den gemessenen Werten verglichen, um die Zuverlässigkeit der Messwerte zu überprüfen.

Die Dichte von NiO beträgt $\rho_{NiO} = 6,67 \text{ g/cm}^3$, die von Nickel $\rho_{Ni} = 8,9 \text{ g/cm}^3$. Aus diesen lässt sich die Abnahme des Feststoffvolumens bei Reduktion von NiO zu Nickel errechnen. Betrachtet man 1 cm^3 NiO, so teilt sich die Masse wie folgt auf:

$$m_{Ni} = \frac{M_{Ni}}{M_{NiO}} \cdot 6,67 \text{ g} = 5,24 \text{ g} \quad (4.1)$$

$$m_O = \frac{M_O}{M_{NiO}} \cdot 6,67 \text{ g} = 1,43 \text{ g} \quad (4.2)$$

mit den Molmassen $M_{Ni} = 58,7\text{g/mol}$, $M_O = 16\text{g/mol}$ und $M_{NiO} = 74,7\text{g/mol}$ von Nickel, Sauerstoff und NiO. Nach dem Ausbau des Sauerstoffs aus dem Oxid ergibt sich folglich das Volumen des verbleibenden Nickel zu

$$V_{Ni} = \frac{m_{Ni}}{\rho_{Ni}} = 0,589\text{cm}^3 \quad (4.3)$$

D. h. bei der Reduktion von NiO zu Nickel reduziert sich das Feststoffvolumen um ca. 41%. Über die Einwaage des NiO- und YSZ-Pulvers bei der Herstellung des Substrats werden die Anteile von NiO und YSZ am Feststoffvolumen bestimmt. Mit Hilfe des oben errechneten Faktors kann dies auch für das reduzierte Substrat im Bezug auf Nickel und YSZ erfolgen. Für diese Berechnungen muss die Dichte des verwendeten YSZ-Pulvers bekannt sein. Sie wird vom Hersteller mit $\rho_{YSZ} = 5,9\text{g/cm}^3$ angegeben. Für die warmgepressten Substrate werden folgende Massenanteile eingewogen:

$$\frac{m_{NiO}}{m_{NiO} + m_{YSZ}} = 56\% \quad (4.4)$$

$$\frac{m_{YSZ}}{m_{NiO} + m_{YSZ}} = 44\% \quad (4.5)$$

Berechnet man damit das Feststoffvolumen für 1g des Substrats, so ergibt sich

$$m_{NiO} = 0,56\text{g} \Rightarrow V_{NiO} = \frac{m_{NiO}}{\rho_{NiO}} = 0,084\text{cm}^3 \quad (4.6)$$

$$m_{YSZ} = 0,44\text{g} \Rightarrow V_{YSZ} = \frac{m_{YSZ}}{\rho_{YSZ}} = 0,075\text{cm}^3 \quad (4.7)$$

und somit ein Gesamtfeststoffvolumen von $V_{ges} = 0,159\text{cm}^3$. Die Volumenanteile betragen demnach 53Vol.-% NiO und 47Vol.-% YSZ. Bei der Reduktion des NiO zu Nickel wird das NiO-Volumen um den oben berechneten Faktor kleiner, womit sich auch das Gesamtfeststoffvolumen verringert, während das YSZ-Volumen unverändert bleibt. Es gilt

$$V_{Ni} = 0,589 \cdot V_{NiO} = 0,05\text{cm}^3 \quad (4.8)$$

Somit ergibt sich ein neues Gesamtfeststoffvolumen von $V_{ges} = 0,125\text{cm}^3$. Die Anteile betragen nunmehr 40Vol.-% Nickel und 60Vol.-% YSZ.

Mit diesen Volumenanteilen lässt sich auch die theoretische Feststoffdichte des reduzierten Substrats über die Stoffdichten errechnen. Es gilt

$$\rho_0(\text{red.Sub.}) = 0,4 \cdot \rho_{Ni} + 0,6 \cdot \rho_{YSZ} = 7,1\text{g/cm}^3 \quad (4.9)$$

Mittels eines Helium-Pyknometers wurde die Reindichte des Substrats experimentell bestimmt. Die Messung ergab $\rho_0 = 7,17 \pm 0,01\text{g/cm}^3$ und stimmt somit sehr gut mit dem berechneten Wert überein.

Im Hinblick auf eine massenhafte Fertigung im industriellen Maßstab wurde mit dem Folien gießen ein weiteres Herstellungsverfahren für das Substrat etabliert. Zur Herstellung des

Foliengießschlickers wird eine andere Einwaage der NiO und YSZ Pulver verwendet. Hier gilt:

$$\frac{m_{\text{NiO}}}{m_{\text{NiO}} + m_{\text{YSZ}}} = 60\% \quad (4.10)$$

$$\frac{m_{\text{YSZ}}}{m_{\text{NiO}} + m_{\text{YSZ}}} = 40\% \quad (4.11)$$

Die Volumenanteile betragen somit entsprechend der oben dargestellten Rechnung 57Vol.-% NiO und 43Vol.-% YSZ bzw. nach der Reduktion 44Vol.-% Nickel und 56Vol.-% YSZ. Die Reindichte des foliengegossenen Substrats ergibt sich daher zu

$$\rho_0(\text{red.Sub.}) = 0,44 \cdot \rho_{\text{Ni}} + 0,56 \cdot \rho_{\text{YSZ}} = 7,22 \text{ g/cm}^3 \quad (4.12)$$

Es wurden insgesamt 4 Messungen mit dem Helium-Pyknometer an unterschiedlichen Varianten des foliengegossenen Substrats durchgeführt, bei deren Herstellung jedoch jeweils die gleichen Massen eingewogen wurden. Diese ergaben im Mittel eine Reindichte von $\rho_0 = 7,23 \pm 0,02 \text{ g/cm}^3$ und somit ebenfalls eine sehr gute Übereinstimmung mit dem errechneten Wert. Die Porosität des Substrats ist u. a. im Hinblick auf die Gasdurchlässigkeit für das Brenngas von Bedeutung. Sie hat somit ebenfalls Einfluss auf die Durchlässigkeit des Substrats für Sauerstoff und damit auf das Reoxidationsverhalten. Die Porosität von Coat-Mix-Substraten wurde von Simwonis, wie bereits erwähnt, unter Anwendung dreier verschiedener Methoden bestimmt [37]. Die Bestimmung aus der geometrischen Dichte ergab eine Porosität von $28 \pm 2 \text{ Vol.-%}$ für das Substrat im endgesinterten Zustand und $40 \pm 2 \text{ Vol.-%}$ nach Reduktion des NiO zu Nickel. Die Messung der offenen Porosität mittels Quecksilberporosimetrie ergab $26 \pm 2 \text{ Vol.-%}$ im Ursprungszustand und $40 \pm 2 \text{ Vol.-%}$ im reduzierten Zustand. Da der Unterschied zwischen der Gesamtporosität und der offenen Porosität gering ist, liegen im Substrat nur sehr wenige geschlossene Poren vor. Schließlich ergab die Porositätsbestimmung mit quantitativer Bildanalyse Werte von $27 \pm 1 \text{ Vol.-%}$ bzw. $37 \pm 1 \text{ Vol.-%}$ in endgesintertem bzw. reduziertem Zustand. Die geometrische Bestimmung der Porosität an verschiedenen Stellen eines reduzierten Bauteils der Größe $100 \times 100 \text{ mm}^2$ ergab Meßwerte zwischen 40,5 und 44Vol.-%.

Unter der Annahme, dass sich bei der Reduktion des NiO zu Nickel das Gesamtvolumen des Bauteils nicht verändert, kann aus der von Simwonis bestimmten Porosität die zu erwartende Porosität im reduzierten Zustand berechnet werden. Das Substrat besteht im Ursprungszustand zu 28Vol.-% aus Poren, zu 38Vol.-% aus NiO und zu 34Vol.-% aus YSZ. Durch die Reduktion des Nickel zu NiO ergibt sich der Volumenanteil des Nickels zu 22Vol.-%, der Poren zu 44Vol.-% und des YSZ zu 34Vol.-%. Der Wert für die Porosität stimmt gut mit den von Simwonis in drei verschiedenen Verfahren ermittelten Werten überein. Um die entsprechenden Werte auch für die foliengegossenen Substrate zuverlässig zu bestimmen wurden im Rahmen dieser Arbeit mittels eines Geo-Pyknometers Rohdichten ρ verschiedener Substrate bestimmt und mit den Reindichten ρ_0 über die Beziehung

$$\Phi[\text{Vol.-%}] = \left(1 - \frac{\rho}{\rho_0}\right) \cdot 100 \quad (4.13)$$

die Porositäten Φ in Vol.-% berechnet. Die Rohdichte des Coat-Mix-Substrats wurde zu $\rho = 4,03 \pm 0,01 \text{ g/cm}^3$ bestimmt, was eine Porosität von ca. 43,8 Vol.-% ergibt. Dies stimmt gut mit den von Simwonis ermittelten Werten und besonders mit dem berechneten Wert überein. Eine Übersicht über die berechnete Reindichte sowie die mittels Pyknometer gemessene Rein- und Rohdichte des Coat-Mix-Substrats gibt Tab. 4.1.

Tab. 4.1: Rein- und Rohdichte des Coat-Mix-Substrats

Substrattyp	Messmethode	Reindichte (reduziert)	Rohdichte (reduziert)
Coat-Mix	Berechnung aus Stoffdichten und Einwaagen	7,1 g/cm ³	-
Coat-Mix	Pyknometermessungen	7,17 ± 0,01 g/cm ³	4,03 ± 0,01 g/cm ³

Eine Übersicht über die mittels verschiedener Messmethoden bestimmten Porositäten des Coat-Mix-Substrats gibt Tab. 4.2.

Tab. 4.2: Porositäten des Coat-Mix-Substrats bestimmt über verschiedene Messmethoden

Substrattyp	Messmethode	Jahr	Porosität (endgesintert)	Porosität (reduziert)
Coat-Mix	geometrische Dichtebestimmung	1999 (Simwonis [37])	28 ± 2 Vol.-% (Gesamtporosität)	40 ± 2 Vol.-% (Gesamtporosität)
Coat-Mx	quantitative Bildanalyse	1999 (Simwonis [37])	27 ± 1 Vol.-% (Gesamtporosität)	37 ± 1 Vol.-% (Gesamtporosität)
Coat-Mix	Quecksilberporosimetrie	1999 (Simwonis [37])	26 ± 2 Vol.-% (offene Porosität)	40 ± 2 Vol.-% (offene Porosität)
Coat-Mix (Streuung über 100 × 100 mm ² Platten ohne AFS)	geometrische Dichtebestimmung	1999 (Simwonis [37])	-	40 – 42 Vol.-% (Gesamtporosität)
Coat-Mix (Streuung über 100 × 100 mm ² Platten mit AFS)	geometrische Dichtebestimmung	1999 (Simwonis [37])	-	41 – 44 Vol.-% (Gesamtporosität)
Coat-Mix	Pyknometermessungen	2008	-	44 ± 1 Vol.-% (Gesamtporosität)

Da das Substrat die mechanisch tragende Komponente der Zelle ist, wurden für die verschiedenen Substrattypen jeweils Untersuchungen zu den mechanischen Eigenschaften durchgeführt. Mittels Doppelring-Meßmethode wurde die Biegebruchfestigkeit von Halbzellen auf einem dünnen Coat-Mix-Substrat zu $70 \pm 1 \text{ MPa}$ im gesinterten Zustand und $82 \pm 2 \text{ MPa}$ nach der Reduktion bestimmt, wobei der Einfluss des Elektrolyten nicht weiter berücksichtigt wurde.

Ziel der Entwicklung des foliengegossenen Substrats war zunächst eine möglichst ähnliche Mikrostruktur zu erhalten, wie im Coat-Mix-Substrat, wobei es durch das Foliengießverfahren möglich wird dünnere Substrate herzustellen als durch Warmpressen. Die Porosität im reduzierten Zustand wurde auch hier über die Bestimmung von Rein- und Rohdichte mittels Helium- und Geo-Pyknometermessungen ermittelt. Die Messung der Rohdichte ergab einen Wert von $\rho = 3,79 \pm 0,02 \text{ g/cm}^3$ und somit eine Porosität von ca. 47Vol.-% für die im Folgenden als poröses Foliengießsubstrat bezeichnete Variante. Die Biegebruchfestigkeit dieser Substratvariante bei einer Dicke von 500 μm liegt etwa in der gleichen Größenordnung, wie die, die an den Halbzellen auf Coat-Mix-Substraten bestimmt wurde. Außerdem wurde eine Variante des foliengegossenen 500 μm dicken Substrats mit geringerer Porosität (dichtes Foliengießsubstrat) mit dem vorrangigen Ziel hergestellt, die Biegebruchfestigkeit zu erhöhen. Dessen Rohdichte wurde zu $\rho = 4,79 \pm 0,01 \text{ g/cm}^3$ bestimmt, die Porosität beträgt damit 33Vol.-%. Für diese Variante von Foliengießsubstraten ergaben Doppelringversuche Werte für die Biegebruchfestigkeit von $163 \pm 3 \text{ MPa}$ im endgesinterten und $160 \pm 10 \text{ MPa}$ im reduzierten Zustand (gemessen nur an Substraten ohne Elektrolyt). Tab. 4.3 und Tab. 4.4 geben eine Übersicht über die berechnete Reindichte, die mittels Pyknometer gemessenen Rein- und Rohdichten des porösen und des dichten Foliengießsubstrats, sowie die entsprechenden Porositäten.

Tab. 4.3: Rein- und Rohdichten des porösen und dichten Foliengießsubstrats im reduzierten Zustand

Substrattyp	Messmethode	Reindichte (reduziert)	Rohdichte (reduziert)
Foliengießen	Berechnung aus Stoffdichten und Einwagen	$7,22 \text{ g/cm}^3$	-
Foliengießen (porös)	Pyknometermessungen	$7,23 \pm 0,02 \text{ g/cm}^3$	$3,79 \pm 0,02 \text{ g/cm}^3$
Foliengießen (dicht)	Pyknometermessungen	$7,18 \pm 0,01 \text{ g/cm}^3$	$4,79 \pm 0,01 \text{ g/cm}^3$

Tab. 4.4: Porositäten des porösen und dichten Foliengießsubstrats

Substrattyp	Messmethode	Gesamtporosität im reduzierten Zustand
Foliengießen (porös)	Pyknometermessungen	$48 \pm 1 \text{ Vol.-%}$
Foliengießen (dicht)	Pyknometermessungen	$33 \pm 1 \text{ Vol.-%}$

In Tab. 4.5 ist schließlich ein Überblick über die durch Doppelringversuche bestimmten Biegebruchfestigkeiten der unterschiedlichen Substrattypen gegeben. Eingehende Betrachtungen zu den mechanischen Eigenschaften verschiedener Substrattypen sind in [204,205] zu finden.

Tab. 4.5: In Doppelringversuchen bestimmte Biegebruchfestigkeiten der verschiedenen Substrattypen im endgesinterten und reduzierten Zustand

Substrattyp	Biegebruchfestigkeit (endgesintert)	Biegebruchfestigkeit (reduziert)
dünnes Coat-Mix-Substrat	$70 \pm 1 \text{ MPa}$	$82 \pm 2 \text{ MPa}$
poröses Foliengießsubstrat	ca. 70MPa	ca. 80MPa
dichtes Foliengießsubstrat	$160 \pm 10 \text{ MPa}$	$163 \pm 3 \text{ MPa}$

In den Reoxidationsversuchen an freien Halbzellen wurden sowohl Proben auf Basis der Coat-Mix-Substrate als auch der porösen und dichten Foliengießsubstrate untersucht.

4.2 Untersuchungen an freien Halbzellen

4.2.1 Einfluss der Reoxidationsbedingungen

Temperatur und Reoxidationszeit

Wie bereits im Abschnitt 2.4.4 dargelegt, hängt es vor allem von der Temperatur bei der Nickel-Oxidation ab, welche Prozesse den Ablauf der Reaktion bestimmen. Über die Oxidationskonstante k beeinflusst die Temperatur die Kinetik der Oxidation maßgeblich. Daher ist zu erwarten, dass die Temperatur, bei der die Reoxidation des Substrats erfolgt, großen Einfluss auf das Verhalten der Zelle hat. Aus diesem Grund wurden zahlreiche Messreihen an freien Halbzellen bei Temperaturen zwischen 300 und 800°C durchgeführt. Abb. 4.1 zeigt eine Messreihe an Halbzellen auf Basis des dünnen Coat-Mix-Substrats.

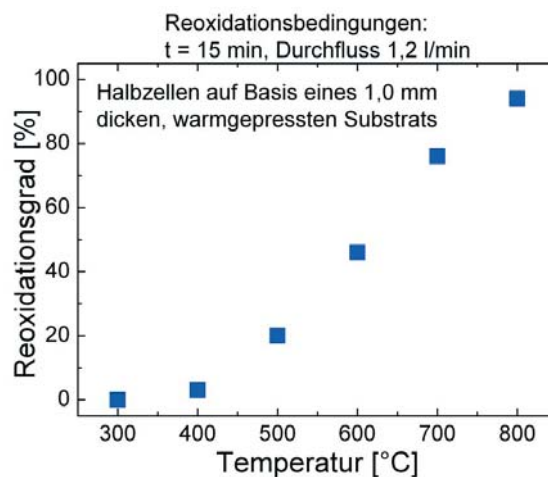


Abb. 4.1: Reoxidationsgrad von Halbzellen auf Basis des dünnen Coat-Mix-Substrats in Abhängigkeit der Temperatur, Reoxidationszeit $t = 15 \text{ min}$, Durchfluss $1,2 \text{ l/min}$

Die Proben wurden jeweils für 15min bei einem Luftdurchfluss von $1,2 \text{ l/min}$ und unterschiedlichen Temperaturen ausgelagert. Bei 300°C konnte keine Reoxidation beobachtet werden, bei 400°C ergab sich ein sehr niedriger Reoxidationsgrad von ca. 3%. Mit steigender Tempe-

ratur stieg dieser immer weiter an, bis er bei 800°C schließlich einen Wert von 94% erreichte. Dies zeigt den erheblichen Einfluss, den die Temperatur auf die Reoxidation hat.

Die mikroskopische Untersuchung der Proben offenbarte, dass der Elektrolyt bei den Versuchen bis einschließlich 600°C durch die Reoxidation unbeschädigt geblieben ist, während die bei 700 und 800°C reoxidierten Proben Risse im Elektrolyten aufwiesen. Die Reoxidationsgrade bei 700 und 800°C sind deutlich höher, was eine stärkere Ausdehnung des Substrats durch die Reoxidation zur Folge hat. Dadurch gerät der Elektrolyt unter Zugspannungen und reißt schließlich.

Den ausgeprägten Einfluss der Temperatur auf die Kinetik der Reoxidations-Reaktion bestätigt auch der Vergleich von Messreihen an Halbzellen auf dünnen Coat-Mix-Substraten bei 400, 500, 600, 700 und 800°C, in denen bei einem konstanten Durchfluss von 1,2l/min die Reoxidationszeit variiert wurde (vgl. Abb. 4.2). Die Ergebnisse zeigen, dass eine Abschätzung der Massenzunahme durch die Reoxidation und somit des Reoxidationsgrades für Zellen in Abhängigkeit von Temperatur und Zeit möglich ist. Dabei müssen allerdings weitere Einflussgrößen, wie Durchfluss und Substrateigenschaften, berücksichtigt werden.

Für Zellen auf dünnen Coat-Mix-Substraten stellt sich der zeitliche Verlauf der Reoxidation bei konstantem Durchfluss folgendermaßen dar: Bei 400°C oxidieren die Nickel-Partikel im Substrat oberflächlich. Das Wachstum der Oxidschicht nach der anfänglichen Oxidation ist jedoch so langsam, dass der Reoxidationsgrad auch nach 120min kaum ansteigt. Deutlich schneller ist die Kinetik der Oxidation bereits bei 500°C. Nach 15min beträgt der Reoxidationsgrad bereits 20%, nach 120min mehr als 40%. Vollständig ist die Halbzelle allerdings erst nach mehr als 48h reoxidiert. Bei einer Temperatur von 600°C wird die vollständige Reoxidation nach ca. 9h erreicht. Nach 120min beträgt der Reoxidationsgrad bereits knapp 80%, nach 15min 46%. Nach 90min bei 700°C und 30min bei 800°C sind die Proben vollständig reoxidiert. Innerhalb der ersten 15min steigen die Reoxidationsgrade sehr schnell bis auf Werte von 76% bei 700°C bzw. 94% bei 800°C an.

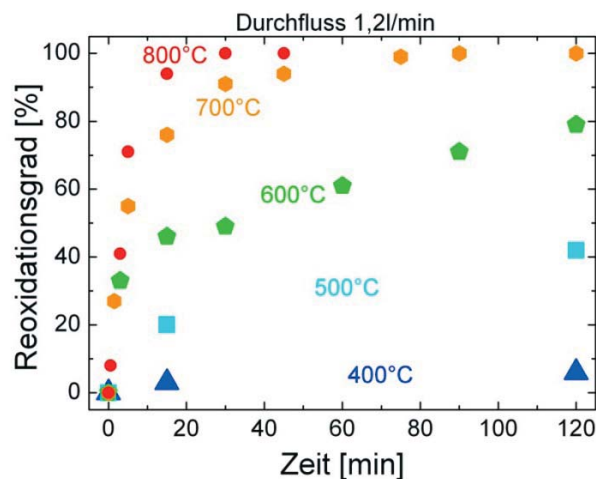


Abb. 4.2: Reoxidationsgrad von Halbzellen auf Basis eines dünnen Coat-Mix-Substrats in Abhängigkeit der Reoxidationszeit bei einem Durchfluss von 1,2l/min bei Temperaturen von 400°C (Dreieck), 500°C (Quadrat), 600°C (Pentagon), 700°C (Hexagon) und 800°C (Kreis)

Die mikroskopische Untersuchung der Elektrolyten nach der Reoxidation ermöglicht die Feststellung ab welchem Reoxidationsgrad Risse zu beobachten sind. Es zeigt sich, dass der Grenzwert temperaturabhängig ist. Bei 400°C wird nach einer Reoxidationszeit von 48h lediglich ein Reoxidationsgrad von 25% erreicht, der Elektrolyt ist unbeschädigt. Bei 500°C sind erste Risse bei einem Reoxidationsgrad von 83% zu beobachten, wobei dieser Wert nach 24h erreicht wird. Die für 12h reoxidierte Probe weist einen Reoxidationsgrad von 69% auf und ist unbeschädigt. Nach 120min bei 600°C wird ein Reoxidationsgrad von 79% erreicht. Die Zelle weist jedoch noch keine mechanischen Schäden auf. Erst bei 94% ($t = 4h$) sind einzelne Risse im Elektrolyten zu erkennen. Bei 700°C ergibt sich nach 15min ein Reoxidationsgrad von 76%, wobei der Elektrolyt Risse aufweist. Eine Reoxidation von 5min führt zu einem Reoxidationsgrad von 55%, bei dem die Zelle ohne Schädigung bleibt. Schließlich ergeben sich erste Risse im Elektrolyten in der Messreihe bei 800°C nach einer Reoxidationszeit von 3min zu 41%. Einen Reoxidationsgrad von 21% nach 1,5min hingegen kann die Zelle noch ohne mechanische Schädigung tolerieren. Entsprechende Untersuchungen wurden auch mit Zellen auf dicken Coat-Mix-Substraten durchgeführt.

Einen Überblick über die maximal tolerierbaren Reoxidationsgrade für Zellen auf Coat-Mix-Substraten bietet die folgende Tabelle.

Tab. 4.6: Übersicht über die maximal tolerierbaren Reoxidationsgrade für Zellen auf dünnen bzw. dicken Coat-Mix-Substraten bei konstantem Durchfluss von 1,2l/min

Substratdicke	500°C	600°C	700°C	800°C
1,0mm	75%	80%	65%	25%
1,5mm	95%	60%	40%	20%

Der große Einfluss der Temperatur auf die Zellantwort ist optisch sofort erkennbar durch den Vergleich von Proben auf dünnen Coat-Mix-Substraten, die bei 500, 600, 700 und 800°C jeweils zu ca. 40% reoxidiert wurden (vgl. Abb. 4.3).

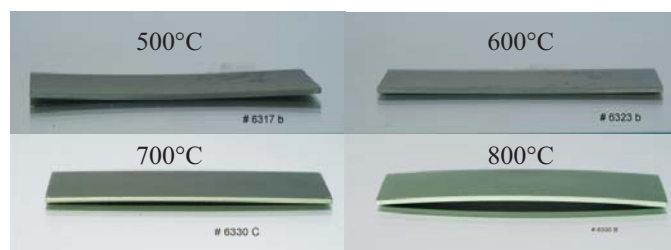


Abb. 4.3: Proben auf einem dünnen Coat-Mix-Substrat reoxidiert zu ca. 40% bei 500, 600, 700 und 800°C

Bei der Probe, die bei 500°C reoxidiert wurde, ist das Substrat kaum verfärbt. Die Probe ist zum Substrat hin gebogen, d. h. der Probenrand ist in Richtung des Substrats aufgewölbt und der Elektrolyt unbeschädigt. Nach der Reoxidation bei 600°C ist die Probe weniger zum Substrat hin gebogen, als bei 500°C. Das Substrat schimmert grünlich und der Elektrolyt ist ohne Schädigung. Die bei 700 und 800°C reoxidierten Substrate haben sich grün verfärbt und die Halbzellen sind erkennbar zum Elektrolyten hin gebogen (Probenrand nun in Richtung des Elektrolyten aufgewölbt), wobei die resultierende Durchbiegung bei 800°C deutlich größer ist als bei 700°C. Der Elektrolyt bleibt bei 700°C unbeschädigt, während bei 800°C Risse entste-

hen. Obwohl der Reoxidationsgrad bei allen vier Proben etwa gleich groß ist ergeben sich also große Unterschiede in der Zellantwort, je nachdem bei welcher Temperatur die Reoxidation stattgefunden hat.

Zusammenfassend kann man sagen, dass Temperatur und Reoxidationszeit einen großen Einfluss auf das Verhalten der Zellen bei der Reoxidation haben. Der Reoxidationsgrad steigt erwartungsgemäß mit der Reoxidationszeit an. Wie schnell dieser Anstieg vonstatten geht hängt sehr stark von der Temperatur ab, bei der die Reoxidation stattfindet. Die Temperatur hat zudem auch Einfluss darauf, welche Prozesse den Fortschritt der Reoxidation bestimmen. Proben mit gleichem Reoxidationsgrad, die bei unterschiedlichen Temperaturen reoxidiert wurden verhalten sich zum Teil stark unterschiedlich im Hinblick auf Verfärbung, Verbiegung und mechanische Integrität. So sind auch die ohne mechanische Schädigung maximal tolerierbaren Reoxidationsgrade temperaturabhängig. Es ist möglich den Reoxidationsgrad einer Zelle in Abhängigkeit von Temperatur und Reoxidationszeit vorauszusagen. Dabei müssen allerdings auch weitere Einflussgrößen berücksichtigt werden. Der Luftdurchfluss war bei den in diesem Abschnitt vorgestellten Versuchen stets konstant gehalten worden. Im folgenden Abschnitt werden Untersuchungen zum Einfluss des Durchflusses auf die Reoxidation vorgestellt und diskutiert.

Durchfluss

Der Luftdurchfluss bei den Reoxidationsversuchen beeinflusst das Sauerstoffangebot und damit den Sauerstoffpartialdruck im Substrat. Daher ist zu erwarten, dass der Durchfluss ebenfalls Einfluss auf den Reoxidationsprozess hat. Es wurden diverse Messreihen an Zellen auf Coat-Mix-Substraten bei unterschiedlichen Temperaturen durchgeführt. Abb. 4.4 zeigt den Vergleich dreier Messreihen bei Temperaturen von 600, 700 und 800°C an Zellen auf dünnen Coat-Mix-Substraten.

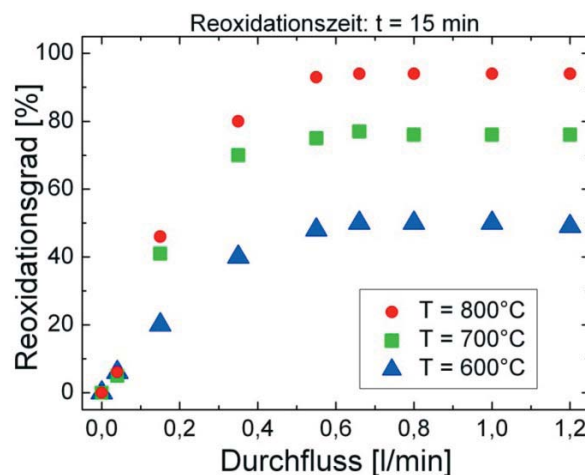


Abb. 4.4: Reoxidationsgrad von Halbzellen auf Basis eines dünnen Coat-Mix-Substrats nach Reoxidation für 15 min in Abhängigkeit des Durchflusses bei Temperaturen von 600°C (Dreieck), 700°C (Quadrat) und 800°C (Kreis)

Die Versuche zeigen bei allen drei Messreihen einen Anstieg des Reoxidationsgrades mit steigender Durchflussrate bis zu einem Wert von ca. 0,7l/min. Bei weiterer Erhöhung des Durchflusses über diesen Wert hinaus bleibt der Reoxidationsgrad konstant. Der in 15min maximal erreichbare Reoxidationsgrad bei Zellen auf dünnen Coat-Mix-Substraten hängt von der Temperatur ab, bei der die Messreihe durchgeführt wurde. Er beträgt ca. 50% bei 600°C, 76% bei 700°C und 94% bei 800°C. Dies stimmt mit den im vorherigen Abschnitt beschriebenen Ergebnissen bezüglich des Einflusses der Temperatur überein. Die Sättigung ist dadurch zu erklären, dass ein durch die von der Temperatur bestimmte Reoxidationsgeschwindigkeit vorgegebenes Maximum an Sauerstoff pro Zeiteinheit in das Material eingebaut werden kann. Wird mehr Sauerstoff angeboten kann dennoch nicht mehr eingebaut werden. Eine mikroskopische Untersuchung des Elektrolyten der Proben ergab folgendes Ergebnis: Der maximal erreichbare Reoxidationsgrad von 50% bei 600°C führt zu keiner Schädigung des Elektrolyten. Bei 700°C sind erste Risse im Elektrolyten bei einem Reoxidationsgrad von 70% zu beobachten (Durchfluss 0,35l/min), während ein Reoxidationsgrad von 65% (Durchfluss 0,25l/min) noch keine Schädigung hervorruft. In der Messreihe bei 800°C sind erste Risse im Elektrolyten bei einem Reoxidationsgrad von 46% (Durchfluss 0,15l/min) zu erkennen. Ein Reoxidationsgrad von 20% (Durchfluss 0,08l/min) führt nicht zu einer Schädigung. Damit sind die Ergebnisse hinsichtlich des ohne mechanische Schädigung der Zelle maximal tolerierbaren Reoxidationsgrades konsistent mit den Ergebnissen aus den Messreihen zum Einfluss von Temperatur und Reoxidationszeit. Allein der erreichte Reoxidationsgrad bei gegebener Temperatur ist maßgeblich dafür, ob die Zelle bzw. der Elektrolyt mechanisch geschädigt wird und nicht die übrigen Reoxidationsbedingungen.

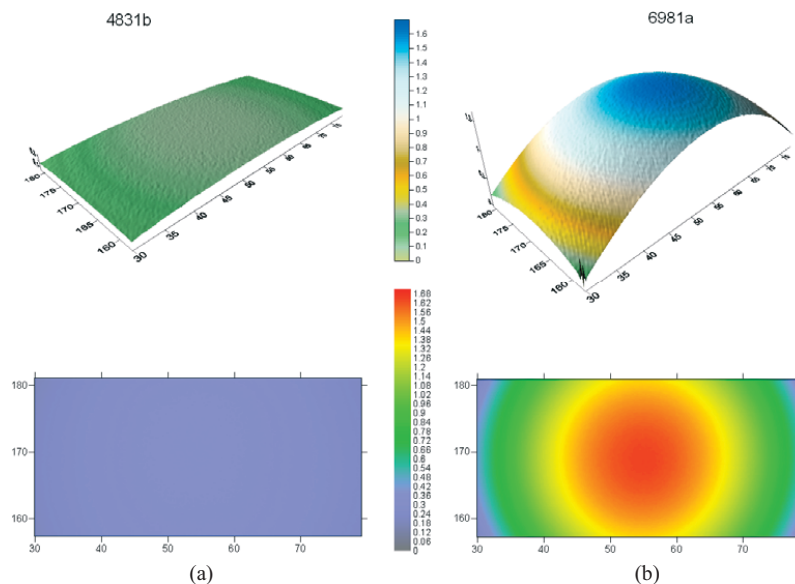


Abb. 4.5: Zwei- und dreidimensionale Darstellung der Verbiegung zweier Zellen nach Reoxidation bei 800°C und unterschiedlichem Durchfluss für 15min, Reoxidationsgrad: (a) 20%, (b) 74%, überhöhte Darstellung (erstellt von Dr. Robert Mücke)

Wie sich die Steigerung des Reoxidationsgrades auf die Zelle auswirkt illustriert Abb. 4.5. Sie zeigt die Durchbiegung zweier Zellen auf Basis eines dicken Coat-Mix-Substrats, die bei 800°C für 15min bei Durchflüssen von 0,1 bzw. 1,2l/min zu 20 bzw. 74% reoxidiert wurden. Das Substrat der Zellen wurde anschließend topografisch vermessen. Die überhöhte dreidimensionale Darstellung zeigt eine geringe Durchbiegung der zu 20% und eine sehr starke Durchbiegung der zu 74% reoxidierten Probe zum Elektrolyten hin. Die Durchbiegung der Zellen nimmt also mit steigendem Reoxidationsgrad signifikant zu. Die zweidimensionale Ansicht zeigt deutlich, dass die Zellen sich durch die Reoxidation kalottenförmig verbiegen.

Wird im Betrieb für einen bewusst durchgeführten Reoxidationszyklus das auf der Anodenseite eingeleitete Luftvolumen bei freier Wählbarkeit von Reoxidationszeit und Durchfluss vorgeschrieben, so kann die Kombination dieser Parameter durchaus von entscheidender Bedeutung sein. Dies ergaben Messreihen bei 600, 700 und 800°C, in welchen das eingeleitete Luftvolumen konstant gehalten wurde und Reoxidationszeit und Durchfluss variiert wurden. Trägt man den Reoxidationsgrad gegen die Reoxidationszeit auf, so zeigt sich dass dieser umso niedriger bleibt, je kürzer die Reoxidationszeit und damit je höher der Durchfluss gewählt wird (vgl. Abb. 4.6). Bei 800°C und einem eingeleiteten Luftvolumen von 18l variiert der Reoxidationsgrad zwischen 74% bei einer Reoxidationszeit von 15min mit einem Durchfluss von 1,2l/min und 100% bei 60min mit einem Durchfluss von 0,3l/min. Bei 600°C ergibt sich bei gleichem Luftvolumen ein Reoxidationsgrad von 49% nach 15min und 81% nach 120min. Hierbei wird besonders deutlich, dass kurze Reoxidationszeiten mit hohen Durchflüssen von Vorteil sind, zumal die Probe, die für 120min reoxidiert wurde, einen Reoxidationsgrad erreicht der über dem mechanisch tolerierbaren Grenzwert liegt und somit Risse im Elektrolyten aufweist, während die anderen Proben, die für 60, 30 und 15min mit entsprechend höheren Durchflüssen reoxidiert wurden unterhalb des Grenzwertes und damit unbeschädigt bleiben.

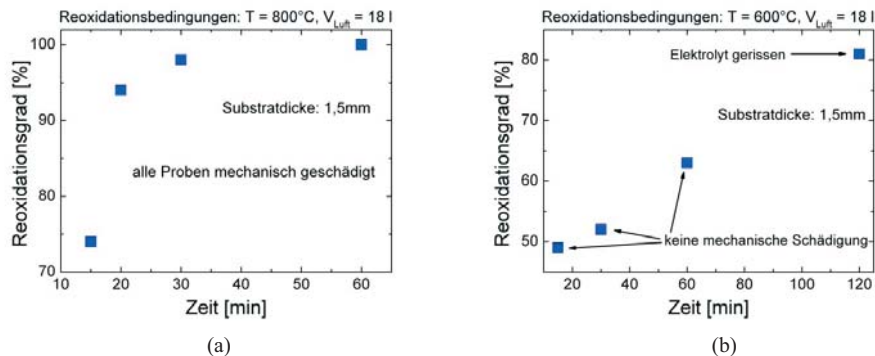


Abb. 4.6: Reoxidationsgrad von Halbzellen auf Basis eines dicken Coat-Mix-Substrats in Abhängigkeit der Reoxidationszeit bei Zuleitung von 18l Luft, (a) $T = 800^{\circ}\text{C}$, (b) $T = 600^{\circ}\text{C}$

Der Durchfluss ist damit neben der Temperatur und der Reoxidationszeit die dritte maßgebliche Einflussgröße im Hinblick auf das Verhalten der Zellen bei Reoxidation. Je höher der Durchfluss, desto höher wird auch der Reoxidationsgrad. Dies gilt allerdings nur bis zu einem bestimmten Wert. Wird er über diesen Wert hinaus gesteigert, erhöht sich der Reoxidationsgrad nicht weiter. Dies weist darauf hin, dass nicht mehr mehr Sauerstoff pro Zeiteinheit in

das Material eingebaut werden kann, auch wenn das Sauerstoffangebot weiter erhöht wird. Die Reoxidation ist also durch die die Nickel-Oxidation bestimmenden Prozesse kontrolliert. Dies lässt sich ausnutzen, um den Reoxidationsgrad bei einer bewusst durchgeführten Reoxidation möglichst niedrig zu halten. Wird ein vorgegebenes Luftvolumen in möglichst kurzer Zeit mit möglichst hohem Durchfluss eingeleitet, so wird ein geringerer Anteil des eingeleiteten Sauerstoffs in das Material eingebaut, als bei Reoxidation über lange Zeiten mit kleinen Durchflüssen.

Neben den Reoxidationsbedingungen Temperatur, Zeit und Durchfluss beeinflussen auch die Eigenschaften des Substrats den Ablauf und die Folgen der Reoxidation. Dies wird in den folgenden Abschnitten diskutiert.

4.2.2 Einfluss von Substrateigenschaften

Substratporosität

Wie schon in Abschnitt 2.4.6 dargelegt haben frühere Untersuchungen ergeben, dass die Mikrostruktur und damit vor allem die Porosität des Substrats Einfluss auf die Reoxidationsstabilität hat. Dabei hatten Malzbender et al. [116] sowie Fouquet et al. [172] argumentiert, dass sich das Substrat bei höherer Substratporosität durch die Reoxidation des Nickels weniger stark ausdehnt, was vorteilhaft für das Reoxidationsverhalten sein sollte. Ob dies tatsächlich von Vorteil im Hinblick auf die mechanische Integrität von ganzen Zellen ist, wurde bisher jedoch nicht überprüft. Daher wurden in diversen Messreihen Proben auf Basis beider Typen des foliengegossenen Substrats unter jeweils gleichen Bedingungen reoxidiert, das dichte Substrat mit 33Vol.-% Porosität und das poröse mit 48Vol.-%.

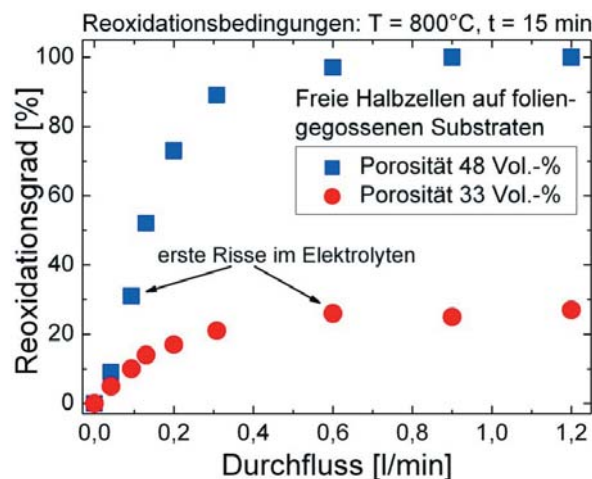


Abb. 4.7: Halbzellen auf Basis unterschiedlich poröser Foliengießsubstrate: Reoxidationsgrad in Abhängigkeit des Luftdurchflusses, Reoxidation bei $T = 800^{\circ}\text{C}$ für $t = 15 \text{ min}$

Bei der Reoxidation unter jeweils gleichen Bedingungen lag der Reoxidationsgrad in allen Messreihen beim dichten Substrat niedriger, als beim porösen Substrat. In der Messreihe bei 800°C mit variablem Durchfluss waren im Elektrolyten der Zelle auf dem porösen Substrat erste Risse bereits bei einem Durchfluss von 0,09l/min zu erkennen. Die Probe erreicht bei

diesem Versuch einen Reoxidationsgrad von 31% und zeigt eine Durchbiegung zum Elektrolyten, während die Probe, die bei 0,04l/min Durchfluss zu ca. 9% reoxidiert wurde, unbeschädigt bleibt und eine Krümmung zum Substrat hin zeigt. Dagegen zeigen sich erste Risse im Elektrolyten der Zellen auf dem dichteren Substrat erst bei einem Durchfluss von 0,6l/min. Der Reoxidationsgrad beträgt dabei 26%, die Probe ist zum Elektrolyten hin gewölbt. Die Grenzwerte für den Reoxidationsgrad bezüglich mechanischer Schädigungen bei 800°C konnten in einer weiteren Messreihe bei 800°C, bei der der Durchfluss bei 1,2l/min konstant gehalten und die Reoxidationszeit variiert wurde, bestätigt werden. Sie hängen folglich auch bei Zellen auf foliengegossenen Substraten nur von der Temperatur, nicht aber von den übrigen Reoxidationsbedingungen ab. Eine Durchbiegung zum Elektrolyten ist beim dichten Substrat bereits bei Reoxidationsgraden ab 14% zu beobachten. Dennoch entstehen die ersten Risse erst ab einem Reoxidationsgrad von 26%. Während die Erhöhung des Durchflusses beim porösen Substrat eine Erhöhung des Reoxidationsgrades bis hin zur vollständigen Reoxidation mit sich bringt, bleibt beim dichten Substrat der Reoxidationsgrad bei Erhöhung des Durchflusses über den Wert von 0,7l/min hinaus konstant bei ca. 26%. Der Grenzwert des Reoxidationsgrades, ab dem der Elektrolyt Risse aufweist unterscheidet sich im Vergleich beider Substrattypen nicht signifikant. Die Reoxidationsgeschwindigkeit ist jedoch beim dichten Substrat offensichtlich stark verlangsamt, was sich positiv auf die Reoxidationsstabilität der Zelle auswirkt.

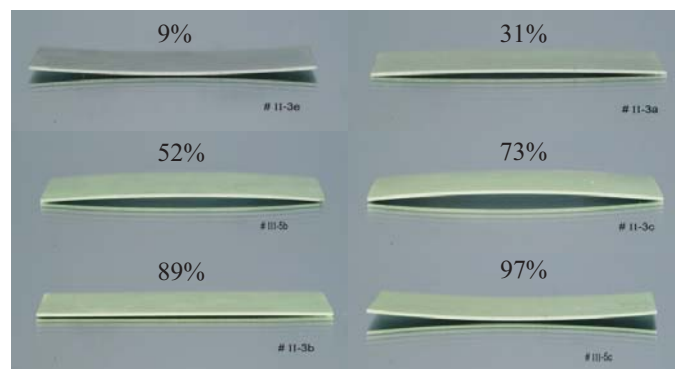


Abb. 4.8: Krümmungsverhalten von Zellen auf Basis des porösen Foliengießsubstrats in Folge der Reoxidation bei $T = 800^{\circ}\text{C}$ für $t = 15\text{min}$ mit zunehmendem Luftdurchfluss, Reoxidationsgrad: 9, 31, 52, 73, 89 und 97%

Die Zellen mit porösem Substrat sind nach der Reduktion stark in Richtung des Substrats gekrümmt. Die Durchbiegung nimmt durch die Reoxidation bei 800°C mit steigendem Reoxidationsgrad immer mehr ab, bis sie ihre Richtung umkehrt. Bei einem Reoxidationsgrad von 89% wird die Zelle wieder flach. Bei nahezu vollständiger Reoxidation ergibt sich schließlich wieder eine starke Krümmung in Richtung des Substrats. Dieses Verhalten ist in Abb. 4.8 illustriert. Die Verbiegung lässt sich wie folgt erklären: Bei der Reduktion schrumpft das Substrat durch den Ausbau des Sauerstoffs geringfügig. Der Elektrolyt kann dieser Schrumpfung nicht folgen. Die Zelle verbiegt sich in Richtung des Substrats. Durch die Reoxidation dehnt sich der reoxidierte Teil des Substrats wieder aus. Die Durchbiegung der Zelle zum Substrat wird reduziert. Erreicht das Substrat wieder die Dimensionen des Ursprungszustandes ist die Zelle wieder flach. Bei weiterer Ausdehnung des Substrats durch die fortschreitende Reoxida-

tion über das ursprüngliche Maß hinaus beginnt die Zelle sich in die entgegengesetzte Richtung zu biegen. Der Elektrolyt gerät unter Zugspannungen. Übersteigen diese seine Bruchfestigkeit und Eigenspannung, so entstehen Risse im Elektrolyten. Sie entstehen zunächst nur in den Ecken der Proben (vgl. Abb. 4.9) und breiten sich mit zunehmendem Reoxidationsgrad immer weiter Richtung Zellmitte aus. Schließlich ist der gesamte Elektrolyt von solchen Rissen durchzogen und vollständig zerrüttet. Wird das Substrat weiter reoxidiert, so geht die Durchbiegung wieder zurück. Die Zelle wird wieder flach, wenn das gesamte Substrat vollständig reoxidiert ist. Schließlich wird auch die dichtere Anode reoxidiert. Diese dehnt sich stärker aus als das Substrat, wodurch sich die Zelle wieder in Richtung Substrat biegt.

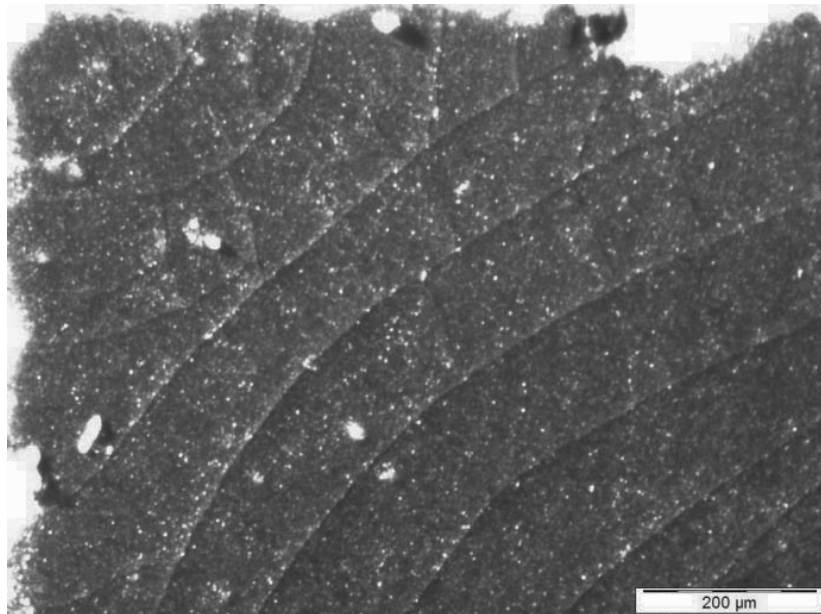


Abb. 4.9: Typischer Verlauf von Rissen im Elektrolyten in einer Ecke der Probe nach der Reoxidation, Risse entstehen zunächst in den Ecken und entlang der Kanten der Probe und breiten sich mit steigendem Reoxidationsgrad nach und nach weiter Richtung Zellmitte aus

In der Messreihe mit variabler Reoxidationszeit bei 600°C ergibt sich nach 90min Reoxidationszeit ein Reoxidationsgrad von 76% für das poröse Substrat und 60% für das dichte Substrat. Mit zunehmender Reoxidationszeit steigt der Reoxidationsgrad des dichten Substrats langsam weiter an bis auf einen Wert von 88% nach einer Reoxidationszeit von 48h. Das poröse Substrat hingegen ist nach spätestens 6h vollständig reoxidiert (vgl. Abb. 4.10). Auch hier tritt also die langsamere Kinetik der Reoxidation beim dichten Substrat deutlich hervor.

Die Halbzellen auf Basis des porösen Substrats zeigen selbst nach vollständiger Reoxidation bei 600°C und 700°C keine Risse im Elektrolyten. Die Zellen sind nach der Reduktion stark zum Substrat hin gekrümmt. Durch die Reoxidation reduziert sich diese Krümmung etwas, die Richtung der Krümmung bleibt aber stets erhalten. Dies ist in Abb. 4.11 exemplarisch für die Proben, die bei 600°C reoxidiert wurden, illustriert.

Die Zellen auf Basis des dichten Substrats dagegen sind im vollständig reduzierten Zustand nur leicht zum Substrat hin gekrümmt. Durch die Reoxidation kehrt sich die Biegrichtung

tung um. Die Krümmung zum Elektrolyten hin nimmt mit steigendem Reoxidationsgrad immer stärker zu, bis sie im Falle der Messreihe bei 600°C bei 84% wieder geringer wird. Bei 88% schließlich beginnen sich die Proben wieder leicht Richtung Substrat zu biegen. Die Grenzwerte für den Reoxidationsgrad, ab denen Risse im Elektrolyten zu erkennen sind, betragen ca. 65% bei 600°C und ca. 40% bei 700°C.

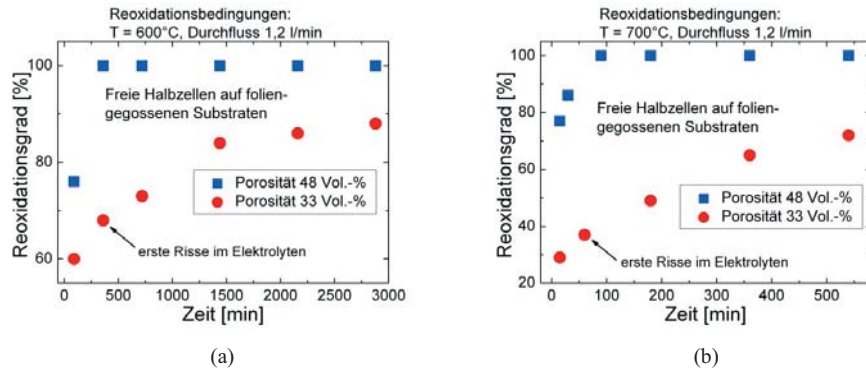


Abb. 4.10: Halbzellen auf Basis unterschiedlich poröser Foliengießsubstrate: Reoxidationsgrad in Abhängigkeit der Reoxidationszeit, (a) Reoxidation bei $T = 600^\circ\text{C}$, (b) Reoxidation bei $T = 700^\circ\text{C}$, Luftdurchfluss 1,2l/min

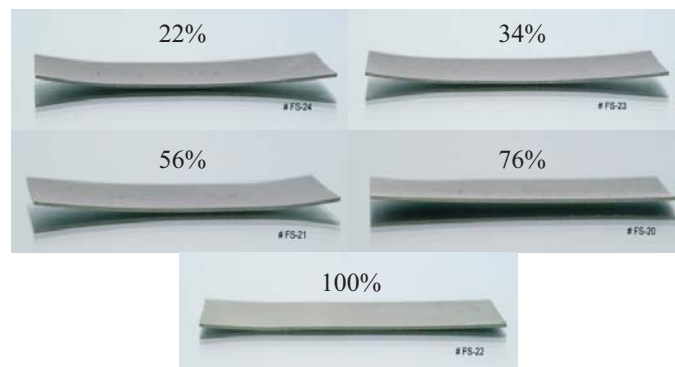
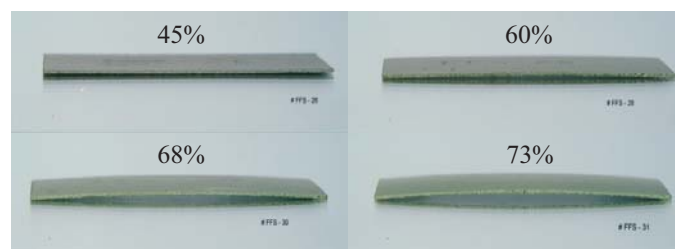


Abb. 4.11: Krümmungsverhalten von Zellen auf Basis des porösen Foliengießsubstrats in Folge der Reoxidation bei $T = 600^\circ\text{C}$ mit einem Durchfluss von 1,2l/min mit zunehmender Reoxidationszeit



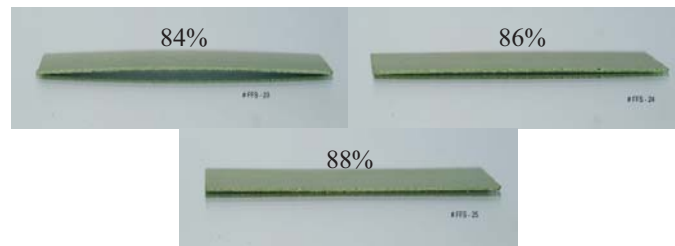


Abb. 4.12: Krümmungsverhalten von Zellen auf Basis des dichten Foliengießsubstrats in Folge der Reoxidation bei $T = 600^\circ\text{C}$ mit einem Durchfluss von $1,2\text{l/min}$ mit zunehmender Reoxidationszeit

Der Elektrolyt auf dem porösen Substrat bleibt unter Druckspannung und ohne Schädigung. Im Fall des dichten Substrats wirken durch die größere Ausdehnung des Substrats Zugspannungen auf den Elektrolyten. Dies wird insbesondere durch die Durchbiegung zum Elektrolyten deutlich. Auch hier entstehen Risse zunächst in den Ecken und entlang der Kanten der Proben. Die Risse breiten sich mit zunehmendem Reoxidationsgrad immer weiter Richtung Zellmitte aus, bevor der Elektrolyt schließlich von einer Vielzahl von Rissen durchzogen und somit vollständig zerrüttet erscheint. Einen Überblick über die maximal tolerierbaren Reoxidationsgrade von Zellen auf den Foliengießsubstraten unterschiedlicher Porosität gibt die folgende Tabelle.

Tab. 4.7: Übersicht über die maximal tolerierbaren Reoxidationsgrade für Zellen auf foliengegossenen Substraten mit unterschiedlicher Porosität

	600°C	700°C	800°C
48Vol.-% Porosität	100%	100%	20%
33Vol.-% Porosität	65%	40%	20%

Somit sind Zellen auf Basis des porösen Substrats bei 600 und 700°C im Hinblick auf den maximal tolerierbaren Reoxidationsgrad reoxidationsstabiler als diejenigen auf dem dichten Substrat. Dies entspricht den Erwartungen von Malzbender et al. [116] sowie Fouquet et al. [172], wobei angemerkt werden muss, dass der kritische Reoxidationsgrad des dichten Substrats erst nach einer Reoxidationszeit von 12h bei 600°C und $1,5\text{h}$ bei 700°C erreicht wird. Ein bewusst durchgeführter, kontrollierter Reoxidationszyklus wird in der Praxis kaum eine so lange Reoxidationszeit vorsehen. Bei 800°C ist der Grenzwert für den Reoxidationsgrad für Zellen auf beiden Substrattypen in etwa gleich, wobei sich die deutlich verlangsamte Kinetik der Reoxidation bei den dichteren Substraten als Vorteil herausstellt. Die grundlegenden Prozesse, die den Ablauf der Reoxidation bestimmen sind bei beiden Substrattypen gleich. Als Gründe für die langsamere Reoxidation des dichten Substrates kommen eine Hemmung des Sauerstofftransports in das Substrat und eine im Vergleich zum porösen Substrat kleinere frei zugängliche Nickel Oberfläche im dichten Substrat in Betracht. Neben der Substratporosität ist auch ein Einfluss der Substratdicke auf den Ablauf der Reoxidation und das Verhalten der Zellen zu erwarten. Die Untersuchungen dazu werden im folgenden Abschnitt vorgestellt.

Substratdicke

Der Sauerstofftransport in das Substrat beeinflusst den Ablauf der Reoxidation. Daher ist der Reoxidationsgrad und die Zellantwort bei Reoxidation auch von der Schichtdicke des Substrats abhängig. Dies zeigen Messreihen in welchen Zellen auf Basis unterschiedlich dicker Substrate, die jedoch analog hergestellt wurden und somit eine ähnliche Mikrostruktur aufweisen, unter jeweils gleichen Bedingungen reoxidiert wurden. Die folgenden Abbildungen zeigen den Vergleich von Messreihen bei 800°C bei welchen Zellen mit Substratdicken von 0,5, 1,0 und 1,5mm reoxidiert wurden. In der ersten Messreihe wurden die Proben für 15min bei variablem Durchfluss, in der Zweiten bei konstantem Durchfluss von 1,2l/min für unterschiedliche Zeiten reoxidiert.

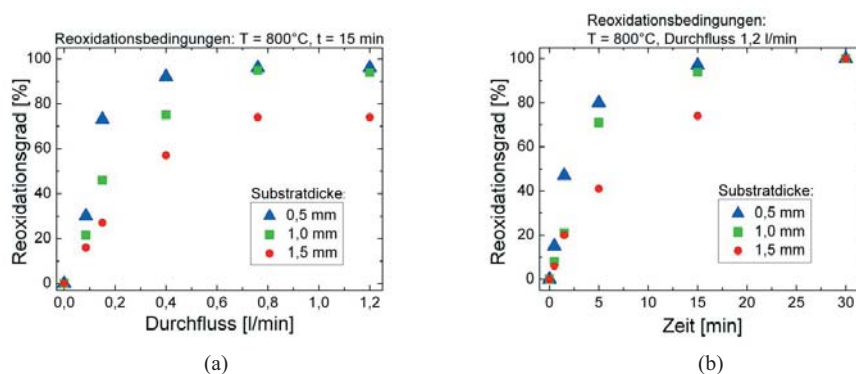


Abb. 4.13: Reoxidationsgrad von Halbzellen mit unterschiedlicher Substratdicke in Abhängigkeit (a) des Durchflusses nach Reoxidation für 15 min und (b) der Reoxidationszeit bei einem Durchfluss von 1,2l/min, jeweils bei einer Temperatur von 800°C

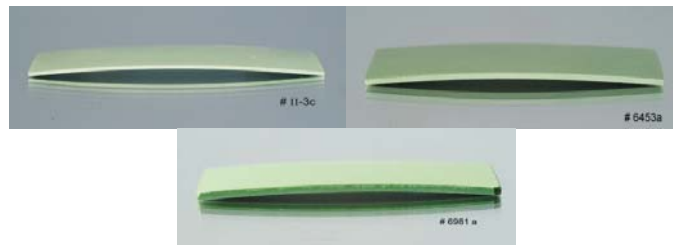


Abb. 4.14: Durchbiegung von Zellen auf Substraten von 0,5 (oben links), 1,0 (oben rechts) und 1,5mm (unten) Dicke nach Reoxidation bei 800°C zu 74%

Je dünner das Substrat ist, desto schneller steigt der Reoxidationsgrad mit Durchfluss und Reoxidationszeit an. Während Zellen auf 0,5mm dicken Substraten in 15min vollständig reoxidiert werden können, erreichen Zellen auf 1,0 bzw. 1,5mm Substraten in 15min Reoxidationsgrade von maximal 95 bzw. 75%. Vollständige Reoxidation wird bei 1,0mm Substraten nach ca. 20min und bei 1,5mm Substraten nach ca. 30min erreicht.

Erste Risse im Elektrolyten ergaben sich bei Reoxidationsgraden von 31% bei 0,5mm Substraten, 34% bei 1,0mm Substraten und 24% bei 1,5mm Substraten. Die Grenzwerte bei 800°C liegen somit in der gleichen Größenordnung und unterscheiden sich nicht signifikant. Auch das Biegeverhalten von Proben mit unterschiedlichen Substratdicken bei Reoxidation bei 800°C unterscheidet sich kaum. Dies zeigt der Vergleich von Proben, die zu 74% re-

oxidiert wurden (siehe Abb. 4.14). Die Ecken der Proben wölben sich unabhängig von der Substratdicke jeweils um ca. 1,2mm auf. Bei tieferen Temperaturen sind die maximal tolerierbaren Reoxidationsgrade allerdings je nach Substratdicke stark unterschiedlich. Ein Erklärungsansatz dafür könnte der je nach gewählter Temperatur stark unterschiedliche Fortschritt der Reoxidation sein. Die Untersuchung reoxidierter Proben hat ergeben, dass das Substrat bei Temperaturen oberhalb von 600°C stark inhomogen reoxidiert. Es kommt zur Ausbildung von Reoxidationsfronten, d. h. ein Teil des Substrats wird stark reoxidiert, während der andere Teil im vollständig reduzierten Zustand verbleibt (vgl. Abschnitt 4.2.3). Dieser Effekt ist umso ausgeprägter, je höher die Temperatur ist. Die inhomogene Reoxidation induziert zusätzliche Spannungen in der Zelle, die zu mechanischen Schädigungen schon bei relativ niedrigen Reoxidationsgraden führen. Bei tieferen Temperaturen sind die Spannungen aufgrund inhomogener Reoxidation weniger ausgeprägt. Dort spielt somit das unterschiedliche Schichtdickenverhältnis zwischen Substrat und Elektrolyt eine größere Rolle, welches zu stark unterschiedlichen Grenzwerten hinsichtlich mechanischer Integrität des Elektrolyten führt.

4.2.3 Bestimmende Prozesse der Reoxidation

Aus der Auswertung und Analyse der durchgeführten Messreihen ergibt sich, dass zwei Prozesse den Ablauf der Reoxidation und somit die Zellantwort maßgeblich bestimmen. Dies ist einerseits die Gasdiffusion von Luft und damit von Sauerstoff durch die offene Porosität in die Substratstruktur und andererseits die Oxidationsreaktion selbst, die durch die Nickelionen- oder O^{2-} -Diffusion in der bereits gebildeten NiO-Schicht bestimmt wird. Es handelt sich um voneinander abhängige Prozesse, die Gasdiffusion sorgt für den Transport von Sauerstoff in das Substrat, die Oxidationsreaktion für den Sauerstoffverbrauch. Wie die Reoxidation abläuft hängt davon ab, welcher Prozess dominierend ist. Die Oxidationsreaktion kann nur in den Teilen des Substrats stattfinden, in denen eine Mindestkonzentration an Sauerstoff vorliegt. Ist der Antransport von Sauerstoff schneller als der Verbrauch wird sich eine gleichmäßige Sauerstoff-Konzentration in den Poren des Substrats einstellen. Dieses wird also in allen Bereichen gleichmäßig reoxidiert, die Kinetik der Reoxidation wird durch das Oxidwachstum auf den Nickel-Partikeln bestimmt. Wird der Sauerstoff hingegen schneller verbraucht, als er durch Gasdiffusion antransportiert werden kann, reagiert jedes Sauerstoffmolekül, das in die Substratstruktur gelangt sofort ab. Die oberflächennahen Bereiche werden stark reoxidiert, während andere Bereiche des Substrats im reduzierten Zustand verbleiben. Es entsteht eine Reoxidationsfront mit relativ scharfer Grenze zwischen reoxidiertem und reduziertem Bereich. In stereomikroskopischen Untersuchungen von Bruchflächen von Zellen auf dicken und dünnen Coat-Mix-Substraten konnten beide Fälle, eine gleichmäßige Reoxidation des gesamten Substrats und die Ausbildung einer Reoxidationsfront beobachtet werden. Als Beispiel sind in Abb. 4.15 Aufnahmen von Bruchflächen von Zellen auf einem dicken Coat-Mix-Substrat dargestellt. Sie wurden bei Temperaturen von 400, 500, 600, 700 und 800°C zu ca. 20% reoxidiert. Während bei 400 und 500°C keine Front zu erkennen und das Substrat gleichmäßig reoxidiert ist, sind bei 600, 700 und 800°C die Fronten deutlich zu erkennen. Je höher die Temperatur desto kleiner ist der reoxidierte Bereich und desto größer der reduzierte Bereich. Bei 800°C ist im Bereich der angeströmten Substratoberfläche (in den Bildern jeweils rechts) eine starke Grünfärbung des Substrats zu erkennen, was darauf hinweist, dass es dort vollständig reoxidiert ist.

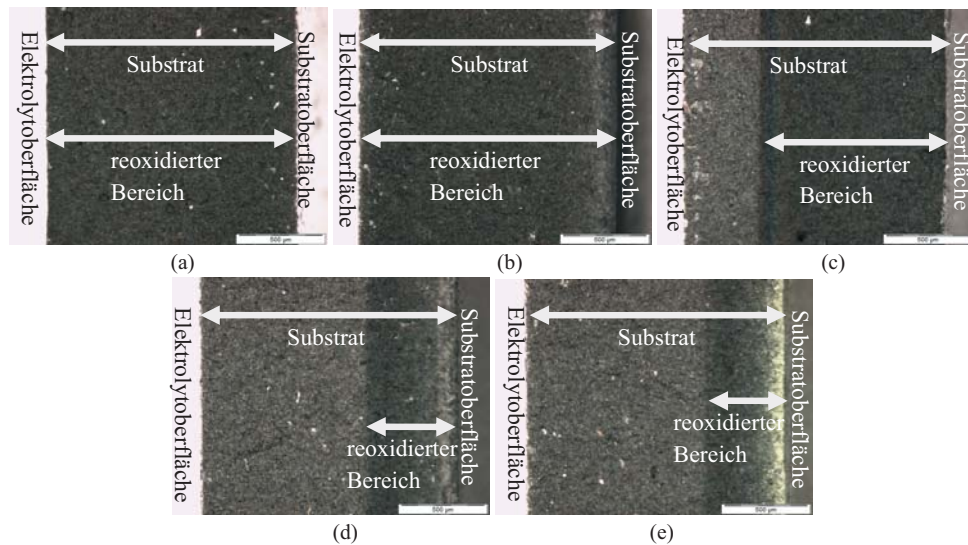
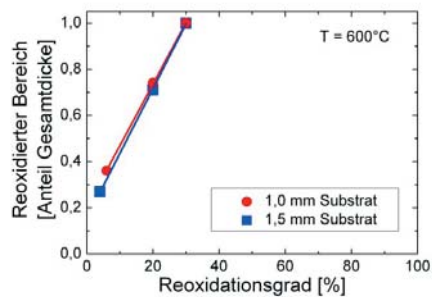
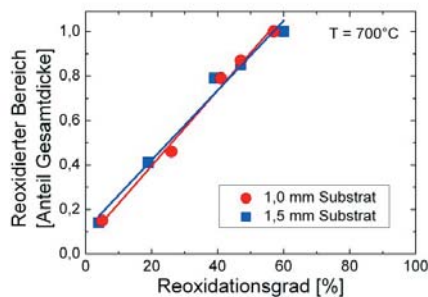


Abb. 4.15: Reoxidationsfronten in dicken Coat-Mix-Substraten reoxidiert zu ca. 20% bei Temperaturen von (a) 400°C, (b) 500°C (keine Fronten) sowie (c) 600°C, (d) 700°C, (e) 800°C, angeströmte Substratoberfläche jeweils im Bild rechts, Anode und Elektrolyt auf der linken Seite (nicht erkennbar)

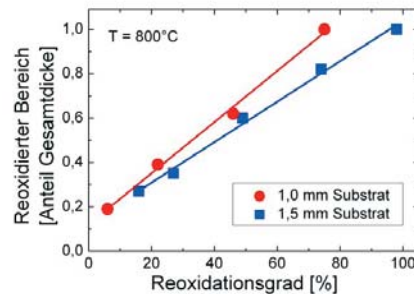
Um das Fortschreiten der Reoxidationsfronten zu untersuchen wurden an den Bruchflächen der Proben auf dicken und dünnen Coat-Mix-Substraten der Messreihen bei 600, 700 und 800°C mit konstanter Reoxidationszeit von $t = 15\text{min}$ und variablem Durchfluss die Anteile der oxidierten Bereiche an der Gesamtsubstratdicke über die Bildanalyse Software `analySIS_FIVE` gemessen. In Abb. 4.16 sind diese gegen den Reoxidationsgrad aufgetragen. Es ergibt sich ein linearer Zusammenhang. An die Messwerte wurden mittels Regression Geraden angepasst. Die Unterschiede in den Geradensteigungen deuten darauf hin, dass der Einfluss der Temperatur auf das Fortschreiten der Reoxidation groß ist. Die Abhängigkeit der Geradensteigung von der Substratdicke dagegen ist vernachlässigbar. Lediglich bei 800°C ergibt sich eine Differenz zwischen dicken und dünnen Coat-Mix-Substraten, die Regressionsgraden für die beiden Substrattypen bei 600 und 700°C unterscheiden sich kaum.



(a)



(b)



(c)

Abb. 4.16: Anteil des reoxidierten Bereiches an der Gesamtdicke des Substrats in Abhängigkeit des Reoxidationsgrades bei Temperaturen von (a) 600°C, (b) 700°C und (c) 800°C

Aus der linearen Regression ergeben sich mittlere Geradensteigungen von 0,0274 bei 600°C, 0,0163 bei 700°C sowie 0,01 bei 800°C. D. h. je höher die Temperatur, desto geringer wird die Steigung. Die Reoxidationsfront wandert also umso langsamer durch das Substrat, je höher die Temperatur ist. Die Geraden verlaufen nicht durch den Nullpunkt. Die mittleren Achsenabschnitte der Regressionsgeraden betragen 0,18 bei 600°C, 0,083 bei 700°C und 0,123 bei 800°C. Dies deutet darauf hin, dass der lokale Reoxidationsgrad im reoxidierten Bereich nicht überall gleich ist, sondern variiert. Insbesondere die Substratoberfläche wird relativ stark reoxidiert, bevor eine Front entlang der Substratdicke sichtbar wird. Die hier bestimmten Gleichungen der Regressionsgeraden werden später für die modellhafte Beschreibung der Reoxidation zur Bestimmung der Reoxidationskoeffizienten für das Cermet aus den Messdaten verwendet.

Über die zuvor genannten bestimmenden Prozesse können die in den Versuchen beobachteten Effekte der verschiedenen Einflussgrößen erklärt werden:

Die Diffusion des molekularen Sauerstoffs in die Substratstruktur hängt von der Differenz der Sauerstoffkonzentration innerhalb und außerhalb des Substrats ab. Im Substrat kann eine von der Temperatur T und der Zeit t abhängige Menge an Sauerstoff umgesetzt werden. Wird wenig Luft in den Probenraum nachgeführt, so sinkt die Sauerstoffkonzentration ab und verringert die Triebkraft für die Diffusion in das Substrat. Bei höheren Luftdurchflüssen kann die Sauerstoffkonzentration im Probenraum und die Diffusion von molekularem Sauerstoff in das Substrat konstant gehalten werden. Dies erklärt den beobachteten Einfluss des Luftdurchflusses auf die Reoxidation.

Die großen Unterschiede in der Zellantwort bei unterschiedlichen Reoxidationstemperaturen aber gleichem Reoxidationsgrad ergeben sich je nachdem ob die Oxidationsreaktion oder die Sauerstoffdiffusion ins Substrat den Ablauf der Reoxidation bestimmen. Bei 800°C dominiert das Nickeloxid-Wachstum so stark, dass das Substrat von der Oberfläche aus schichtweise reoxidiert wird. Sauerstoff gelangt erst in andere Substratbereiche, wenn die nah an der Oberfläche gelegenen Bereiche nahezu vollständig reoxidiert sind. Es entsteht eine scharfe Reoxidationsfront. Der reoxidierte Teil des Substrats dehnt sich stark aus, während der reduzierte Bereich unverändert bleibt. Dies induziert erhebliche Spannungen innerhalb des Substrats, die

eine starke Durchbiegung hervorrufen. In welche Richtung die Zelle biegt hängt davon ab, wo sich die Reoxidationsfront ausgehend von der Substratoberfläche im Substrat befindet. Einen Erklärungsansatz für das Biegeverhalten der Zelle im Laufe der Reoxidation, d. h. des Fortschreitens der Reoxidationsfront haben Malzbender et al. formuliert [115]. Im reduzierten Zustand ist die Zelle leicht in Richtung Substrat gebogen (vgl. schematische Darstellung in Abb. 4.17 (a)). Mit Beginn der Reoxidation beginnt sich die Zelle zum Elektrolyten hin zu biegen (siehe Abb. 4.17 (b)). Dies kann durch zweierlei Effekte erklärt werden. Einerseits wandert die neutrale Achse durch die erhöhte Festigkeit des reoxidierten Bereichs des Substrats im Vergleich zum reduzierten Bereich in Richtung der freien Substratoberfläche. Andererseits unterstützt die Ausdehnung des reoxidierten Bereichs die Biegung in Richtung des Elektrolyten. Überschreitet die Reoxidationsfront die neutrale Achse erzeugt die Ausdehnung des reoxidierten Bereichs ein Moment in die entgegengesetzte Richtung. Die Richtung der Durchbiegung kehrt sich um. Die Zelle biegt wieder in Richtung des Substrats. Die neutrale Achse wandert weg von der Substratoberfläche. Läuft die Front in die dichtere Anode hinein, so nimmt die Durchbiegung in Richtung des Substrats schnell stark zu, da sich die Anode aufgrund ihrer geringeren Porosität stärker ausdehnt, als das Substrat. Die Durchbiegung der Zelle zum Substrat hin ist nach vollständiger Reoxidation größer als im endgesinterten Zustand (vgl. Abb. 4.17 (c)), was auf die Veränderungen in der Mikrostruktur von Substrat und Anode durch die Reoxidation zurückzuführen ist.

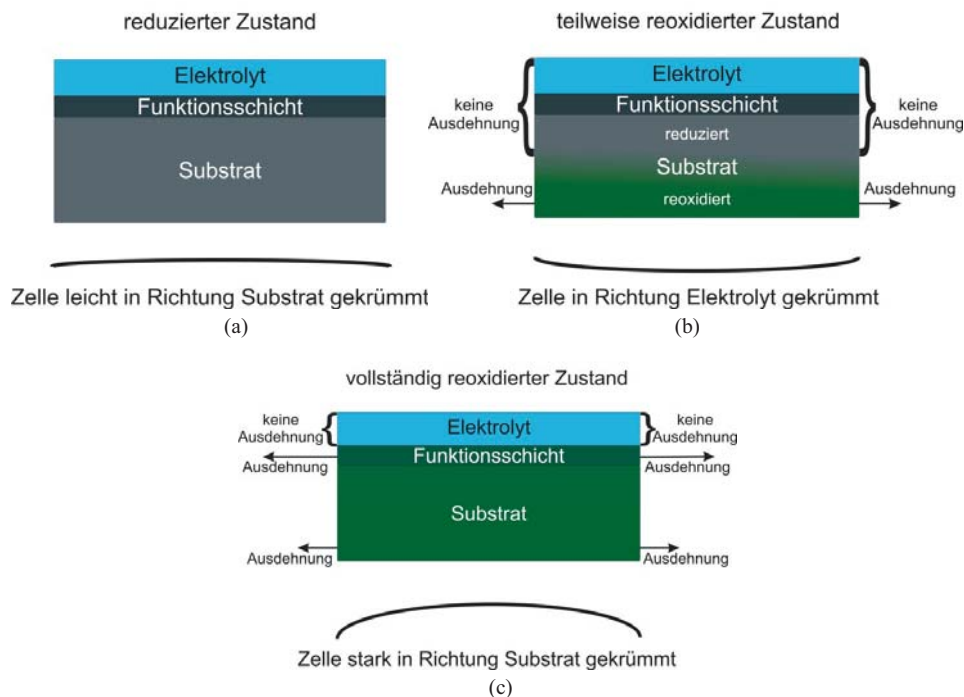


Abb. 4.17: Schematische Darstellung der Krümmung der Zelle im Verlauf der Reoxidation, (a) vollständig reduzierter Zustand, (b) teilweise reoxidierte Zustand, (c) vollständig reoxidierte Zustand

Die Veränderungen in der Mikrostruktur sind in Abschnitt 4.2.4 näher beschrieben. Der beschriebene Ansatz von Malzbender et al. [115] erklärt somit nicht nur das Biegeverhalten der Zellen sondern auch die Temperaturabhängigkeit der maximal tolerierbaren Reoxidationsgrade. Durch die starke Ausdehnung von Teilen des Substrats gegenüber dem Elektrolyten bei 800°C gerät dieser unter starke Zugspannungen. Übersteigt die Summe aus den von außen aufgetragenen Zugspannungen und den herstellungsbedingten Eigenspannungen des Elektrolyten seine Bruchspannung, so kommt es zur Rissbildung bereits bei geringen Reoxidationsgraden. Rissbildung im Substrat oder der Anode tritt nur bei hohen Reoxidationsgraden auf. Bei Temperaturen von 700 und 600°C dominiert das Nickeloxid-Wachstum nicht mehr so stark. Es bilden sich jedoch weiterhin scharfe Reoxidationsfronten. Der mittlere Reoxidationsgrad im reoxidierten Bereich wird aber geringer, womit auch seine Ausdehnung geringer wird als bei höheren Temperaturen. Dies hat geringere Zugspannungen auf den Elektrolyten und somit eine geringere Durchbiegung zur Folge, wodurch der Elektrolyt erst bei höheren Reoxidationsgraden reißt. Ab 500°C und darunter bildet sich keine Reoxidationsfront im Substrat mehr aus (vgl. Abb. 4.18). Die gleichmäßige Reoxidation des Substrats und somit seine gleichmäßige Ausdehnung hat zur Folge, dass der Elektrolyt erst bei relativ hohen Reoxidationsgraden durch die Ausdehnung des Substrats unter nennenswerte Zugspannungen gerät und reißen kann. Der maximal tolerierbare Reoxidationsgrad wird jedoch erst nach sehr langen Zeiten erreicht.

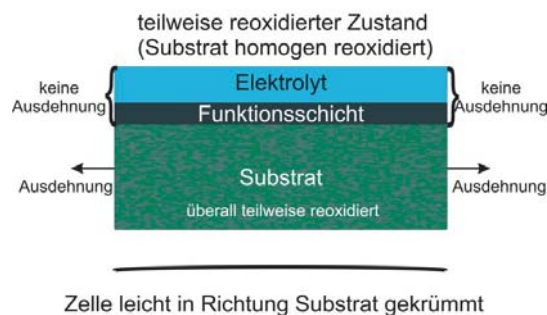


Abb. 4.18: Schematische Darstellung der gleichmäßigen Reoxidation des Substrats bei Temperaturen von 500°C und darunter

Mittels Röntgendiffraktometrie wurden die Spannungszustände von Elektrolyten auf dicken und dünnen Coat-Mix-Substraten bei Raumtemperatur gemessen. Dabei wurden die Substrate im Ursprungszustand, in reduziertem Zustand sowie nach einer Teilreoxidation untersucht. Es wurden Proben mit Reoxidationsgraden von 5 bzw. 20% bei Temperaturen von 600 und 800°C analysiert.

Die Messungen zeigen, dass der Elektrolyt nach der Endsinterung unter Druckspannungen steht. Diese sind beim dickeren Substrat geringfügig höher, als beim Dünneren. Durch die Reduktion des Substrats werden die Druckspannungen auf den Elektrolyten reduziert. Der Effekt ist beim dünnen Substrat deutlich größer. Die Reoxidation bei 600°C zu 5% resultiert in einer weiteren Verminderung der Druckspannungen im Elektrolyten. Eine Erhöhung des Reoxidationsgrades auf 20% bringt jedoch im Vergleich zu 5% keine signifikante Veränderung der Spannungsverhältnisse. Wird das Substrat bei 800°C zu 5% reoxidiert, ergibt sich keine signifikante Veränderung im Spannungszustand des Elektrolyten im Vergleich zum vollständig

reduzierten Substrat. Bei einem Reoxidationsgrad von 20% erhöhen sich die Druckspannungen im Elektrolyten beim dicken Substrat wieder leicht, während sie beim dünnen Substrat leicht abnehmen.

Die Untersuchungen bestätigen grundsätzlich den Erklärungsansatz für die Zellantworten. Sie zeigen, dass die Reduktion und Reoxidation die nach der Endsinterung auf den Elektrolyten wirkenden Druckspannungen allmählich reduzieren. Für die Messungen der Spannungszustände mussten allerdings Reoxidationsgrade deutlich unterhalb der kritischen Werte gewählt werden, um Risse im Elektrolyten definitiv auszuschließen, weshalb die Messungen lediglich geeignet sind die grundlegende Tendenz aufzuzeigen.

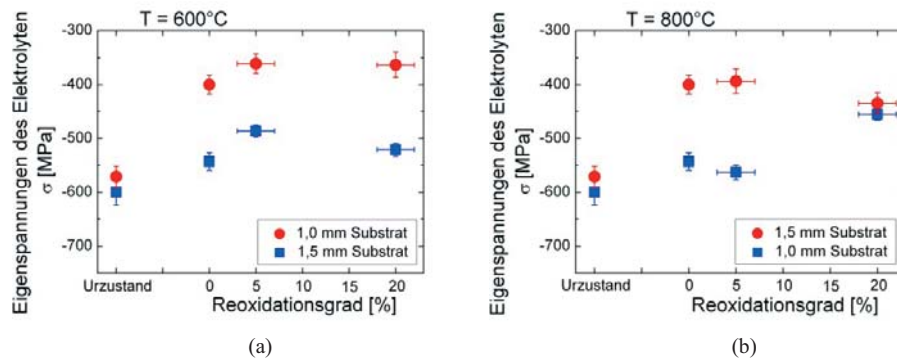


Abb. 4.19: Eigenspannungen des Elektrolyten auf dicken und dünnen Coat-Mix-Substraten im Ursprungszustand, vollständig reduzierten Zustand und nach Reoxidation zu 5 bzw. 20%, (a) Reoxidation bei 600°C, (b) Reoxidation bei 800°C

Der starke Einfluss der Porosität auf die Reoxidationskinetik geht auf zwei Größen zurück, nämlich einerseits auf die von der Substratporosität und Porengrößenverteilung abhängige Größe der katalytisch aktiven Nickel-Oberfläche im Substrat und die ebenfalls von beiden Größen abhängige Diffusionsgeschwindigkeit von molekularem Sauerstoff in die Substratstruktur.

Mittels Pulschemisorption wurden die katalytisch aktiven Nickel-Oberflächen von Coat-Mix-Substraten mit einer Porosität von 43Vol.-% und foliengegossenen Substraten mit 30Vol.-% Porosität bestimmt. Der Vergleich ergab eine Aufnahme von Wasserstoff von 0,032 cm³/g beim poröseren und 0,007cm³/g beim dichteren Substrat. Damit ist die katalytisch aktive Nickel-Oberfläche im poröseren Substrat etwa 4,6mal größer, als die im dichteren Substrat. Dies stimmt gut mit dem Ergebnis der in Abb. 4.7 dargestellten Messreihe überein, in der Zellen auf 0,5mm dicken Foliengießsubstraten mit Porositäten von 48Vol.-% bzw. 33Vol.-% bei 800°C und variablen Durchflüssen für 15min reoxidiert wurden. Die Zellen auf dem poröseren Substrat wurden dabei ab einem Durchfluss von ca. 0,7l/min vollständig reoxidiert, während der Reoxidationsgrad der Zellen auf dem dichteren Substrat ab 0,7l/min bei ca. 26% eine Sättigung erreichte. Somit ergibt sich ein Faktor von 4 zwischen den Reoxidationsgraden des dichteren und poröseren Substrates, der offenbar auf die kleinere für Sauerstoff zugängliche Nickel-Oberfläche zurückzuführen ist. Aufgrund der geringen Substratdicke von 0,5mm bei dieser Messreihe und der lang gewählten Reoxidationszeit bei einer Temperatur von 800°C kann der große Unterschied im Reoxidationsgrad nicht mit einem unterschiedlich schnellen Sauerstofftransport in das Substrat erklärt werden. Die hohen Porositäten sämtlicher Substrat-

varianten von 30% oder höher führen dazu, dass der Einfluss der Porosität auf den Sauerstofftransport in die Substratstruktur zu vernachlässigen ist.

Die Versuche an Substraten mit unterschiedlicher Porosität haben gezeigt, dass die ohne mechanische Schädigung maximal tolerierbaren Reoxidationsgrade beim dichteren Substrat bei Temperaturen unterhalb von 800°C aufgrund der inhomogeneren Reoxidation sowie der größeren Ausdehnung bei der Reoxidation niedriger liegen, als bei einem poröseren Substrat (vgl. Tab. 4.7). Der Reoxidationsgrad steigt jedoch bei den dichteren Substraten so viel langsamer an, dass sich im Hinblick auf die mechanische Integrität der Zellen die dichteren Substrate hinsichtlich bewusst durchgeführter und kontrollierter Reoxidationszyklen als reoxidationsstabiler herausgestellt haben. Reoxidationszyklen, die lang genug wären, um zu einem für die Zellen auf dem dichteren Substrat kritischen Reoxidationsgrad zu führen, kommen für einen in den Gesamtbetriebszyklus integrierten Reoxidationszyklus nicht in Frage.

Aufgrund der in den Versuchen beobachteten Effekte konnten in diesem Abschnitt mit dem Transport von Sauerstoff über Gasdiffusion in die Substratstruktur und der durch die Nickelionen- oder O^{2-} -Festkörperdiffusion in der bereits gebildeten NiO-Schicht bestimmten Oxidationsreaktion die den Ablauf der Reoxidation bestimmenden Prozesse identifiziert und somit jeweils Erklärungen für das Verhalten der Zellen bei Reoxidation in Abhängigkeit der verschiedenen Einflussgrößen formuliert werden. Daran anknüpfend konnten auch die Konsequenzen aus den jeweiligen Zellantworten im Hinblick auf die mechanische Integrität erklärt werden. Damit sind die für den Systembetrieb relevanten Effekte auf die zugrundeliegenden Prozesse zurückführbar. Im folgenden Abschnitt wird schließlich die Ursache der irreversiblen, mikrostrukturellen Veränderungen in Substrat und Anode diskutiert.

4.2.4 Ursache der Reoxidationsproblematik

Die mikrostrukturellen Veränderungen im Substrat in Folge der Nickel-Reoxidation wurden mittels Rasterelektronenmikroskopie untersucht. Abb. 4.20 zeigt die Aufnahme der Bruchfläche einer Probe, die bei 600°C zu 50% reoxidiert wurde. Am oberen Bildrand ist ein Teil des Elektrolyten zu erkennen. Die poröse Struktur darunter weist zwei Phasen auf. Bei den glatten und dichten Partikeln handelt es sich um 8YSZ. Die porösen, schwammartigen Strukturen bestehen aus dem bei der Reoxidation gebildeten NiO. Man erkennt deutlich, dass in die ehemals dichten Nickelpartikel nicht nur Sauerstoff eingebaut wird. Es ist auch die Ausbildung einer inneren Mikroporosität zu beobachten. Die Bildung der Mikroporosität ist die Ursache für die irreversible Veränderung der Mikrostruktur von Substrat und Anode bei der Reoxidation. Durch die Entstehung der Mikroporen dehnen sich Substrat und Anode makroskopisch über das Maß des Ursprungszustandes hinaus aus. Wie diese Mikroporosität entsteht wird in Abb. 4.21 deutlich. Dort sind Aufnahmen von Bruchflächen von bei 600 und 800°C reoxidierten Halbzellen mit noch höherer Vergrößerung gezeigt.

Es ist deutlich zu erkennen, dass das NiO nicht in einer dichten Schicht auf dem Nickel Partikel aufwächst, sondern in übereinanderliegenden Platten. Dabei bilden sich kleine Zwischenräume und Löcher aus, wodurch die Mikroporosität in den Partikeln entsteht. Die für die makroskopische Dehnung von Substrat und Anode maßgebliche Änderung in der Mikrostruktur entsteht also offenbar bei der Reoxidation. Dies widerspricht den Ergebnissen von Klemensø et al., die die Ursache der makroskopischen Dehnung vor allem in der Vergrößerung des Ni-

ckels während der Reduktion sehen [87,88]. Das plattenförmige Wachstum der NiO-Schicht tritt unabhängig von der Reoxidationstemperatur auf, wobei sich die entstehenden Mikrostrukturen unterscheiden. Bei 800°C bilden sich kleinere Platten und somit eine feinere Mikroporosität im NiO. Bei 600°C wachsen größere Platten auf, die eine dichtere Mikrostruktur bilden.

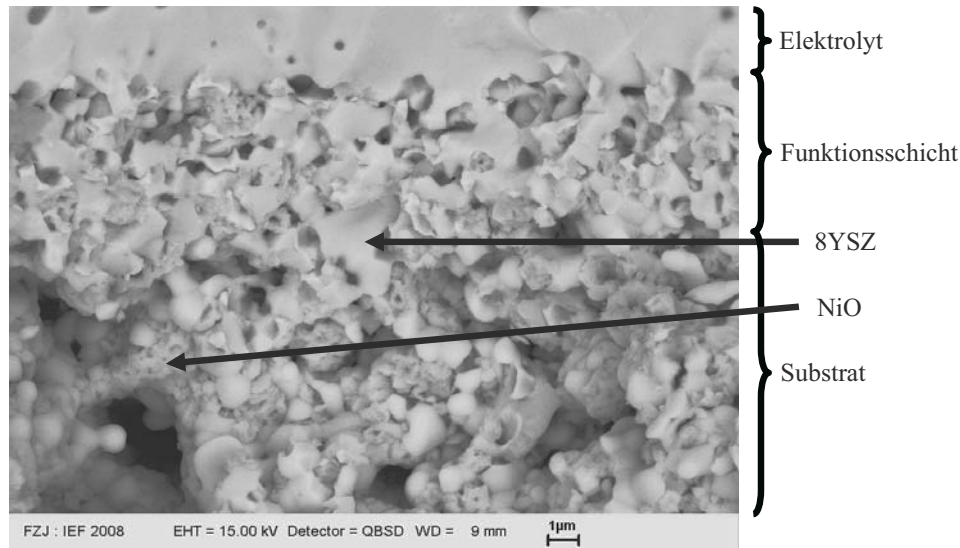


Abb. 4.20: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme von der Bruchfläche einer Halbzelle nach Reoxidation bei 600°C [206]

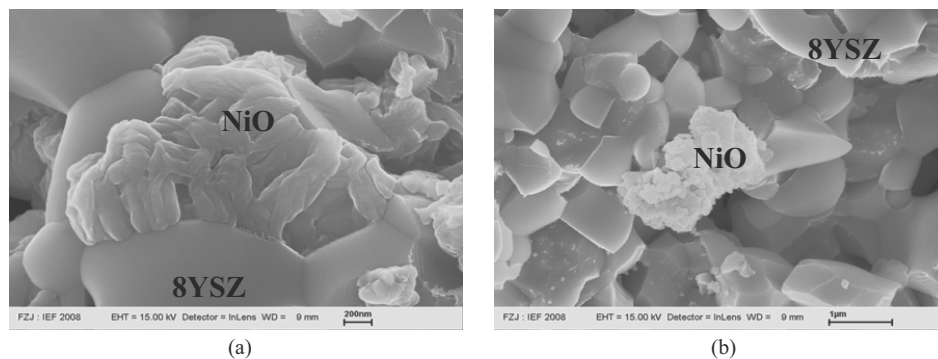


Abb. 4.21: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme von Bruchflächen zweier Halbzellen nach Reoxidation bei (a) 600°C und (b) 800°C [206]

Mittels REM-Untersuchungen wurde somit das plattenförmige Wachstum des NiO als Ursache für die Bildung der Mikroporosität, die daraus folgenden Veränderungen in der Mikrostruktur von Substrat und Anode und folglich das Reoxidationsproblem identifiziert. Um in Zukunft den zu erwartenden Reoxidationsgrad einer Zelle bei Reoxidation unter gegebenen Bedingungen vorhersagen zu können wurde die Reoxidation in einem Modell beschrieben, das alle untersuchten Einflussgrößen berücksichtigt. Dieses wird im folgenden Abschnitt entwickelt und mit den Messwerten verschiedener Messreihen verglichen.

4.2.5 Modellhafte Beschreibung der Reoxidation

Basierend auf den Ergebnissen der Versuche an freien Zellen und den identifizierten, bestimmenden Prozessen wurde ein Ansatz für die modellhafte Beschreibung der Reoxidation formuliert. Aus den Versuchen an den Zellen auf Basis des dünnen Coat-Mix-Substrats mit konstantem Durchfluss und variabler Reoxidationszeit wurden die Oxidationskoeffizienten für das Oxidwachstum im Nickel/YSZ-Cermet in Abhängigkeit von der Temperatur bestimmt. Dabei wurden nur Versuche mit einer Reoxidationsdauer von 1,5min und länger berücksichtigt um die anfängliche, oberflächengesteuerte Reaktion aus der Betrachtung auszuschließen. Um den Einfluss des Gastransports des Sauerstoffs in das Substrat zu eliminieren, wurde jeder Messwert in den mittleren Reoxidationsgrad $\overline{DoO}$ der zugehörigen Probe im reoxidierten Bereich des Substrats umgerechnet. Dazu wurde der gemessene Reoxidationsgrad DoO durch den Anteil des reoxidierten Bereichs an der Gesamtdicke des Substrats geteilt.

$$\overline{DoO} = DoO/n(T, DoO) \quad (4.14)$$

Diese Normierung setzt die Gültigkeit des Superpositionsprinzips beider Prozesse, nämlich des Oxidwachstums auf den Nickel-Partikeln und der Gasdiffusion des molekularen Sauerstoffs in das Substrat, voraus.

Der „Normierungsfaktor“ $n(T, DoO)$, der der jeweiligen Position der Oxidationsfront entspricht, ergibt sich in Abhängigkeit von Temperatur und Reoxidationsgrad aus den in Abb. 4.16 ermittelten Geradengleichungen. Die beste Anpassung an die normierten Messwerte liefert das parabolische Modell. Trägt man das Quadrat des mittleren Reoxidationsgrades gegen die Zeit auf, so ergibt sich eine lineare Abhängigkeit. Die Oxidationskoeffizienten ergeben sich aus den Steigungen der Regressionsgeraden (vgl. Abb. 4.22).

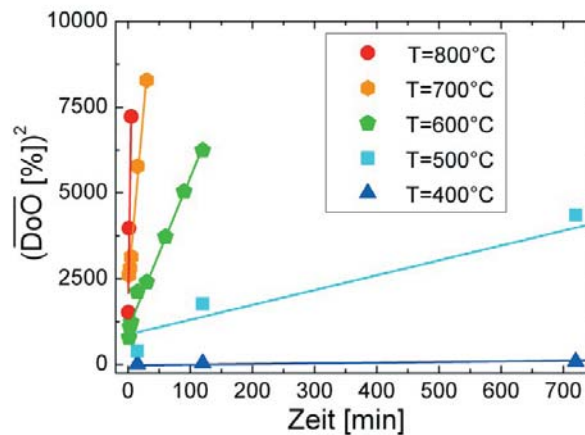


Abb. 4.22: Bestimmung der Oxidationskoeffizienten an Zellen auf Basis eines dünnen Coat-Mix-Substrats durch Anpassung an das parabolische Modell

In Tab. 4.8 sind die Steigungen, Achsenabschnitte und Fehlerquadrate der Regressionsgeraden aufgelistet.

Tab. 4.8: Ergebnisse der Regressionen zur Bestimmung der Oxidationskoeffizienten für Zellen auf Basis eines dünnen Coat-Mix-Substrats

Temperatur [°C]	Oxidationskoeffizient (k_p)	Achsenabschnitt	Fehlerquadrat
400	$0,2 \pm 0,02$	$-27,6 \pm 39,5$	0,93
500	$4,3 \pm 0,5$	870 ± 392	0,96
600	$44,2 \pm 1,9$	1036 ± 109	0,99
700	$205,8 \pm 11,8$	2278 ± 179	0,99
800	1180 ± 275	1486 ± 832	0,90

Trägt man die sich aus den Regressionen ergebenden Oxidationskoeffizienten k_p gegen T in einem Arrheniusgraph ($\ln(k_p)$ gegen $1/T$) auf, so ergibt sich folgendes Bild:

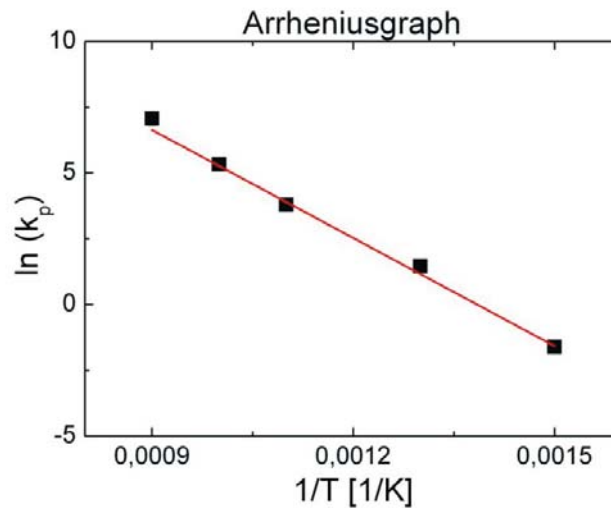


Abb. 4.23: Arrheniusauftragung der ermittelten Oxidationskoeffizienten

Die Oxidationskoeffizienten zeigen demnach ein Arrheniusverhalten. Dies stimmt gut mit Beobachtungen von Haugsrud bei Untersuchungen zur Hochtemperatur-Oxidation von Nickel überein [207]. Aus der Arrhenius-Gleichung

$$k_p = A \cdot \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \quad (4.15)$$

ergibt sich in obiger Darstellung

$$\ln k_p = \ln A - \frac{E_a}{R} \cdot \left(\frac{1}{T}\right) \quad (4.16)$$

Somit lässt sich aus der Regressionsgeraden die Funktion des Oxidationskoeffizienten k_p für die Reoxidation des Substrats in Abhängigkeit der Temperatur sowie die entsprechende Aktivierungsenergie bestimmen. Es gilt

$$k_p = 1,7 \cdot 10^8 \cdot \exp\left(-\frac{114 \text{ kJ/mol}}{RT}\right) \quad (4.17)$$

mit $R = 8,314 \text{ J/mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ (allgemeine Gaskonstante).

Die Aktivierungsenergie E_a ergibt sich somit zu $114 \pm 4 \text{ kJ/mol}$. Sie liegt damit etwas niedriger als die an reinen Nickel-Proben gemessenen Werte von 145 bzw. 150 kJ/mol [157,162]. Dies stimmt wiederum gut mit der Beobachtung überein, dass die Reoxidation des Nickel/YSZ-Cermets aufgrund des Vorhandenseins eines zusätzlichen Transportpfades für Sauerstoff durch den Ionenleiter YSZ gegenüber reinem Nickel beschleunigt ist [119,141,164].

Damit kann nach dem parabolischen Modell für die Reoxidation einer Probe bei einer Temperatur T zwischen 400 und 800°C für die Zeit t der zu erwartende mittlere Reoxidationsgrad vorausgesagt werden. Dieser ergibt sich mit dem nach $t_0 = 1,5 \text{ min}$ bei der jeweiligen Temperatur gemessenen Reoxidationsgrad DoO_s gemäß

$$\overline{DoO} = DoO_s(T) + \sqrt{k_p \cdot t} = DoO_s(T) + \sqrt{1,7 \cdot 10^8 \cdot \exp\left(-\frac{114 \text{ kJ/mol}}{RT}\right) \cdot (t - t_0)} \quad (4.18)$$

mit den folgenden Werten für $DoO_s(T)$:

Tab. 4.9: Gemessene Reoxidationsgrade nach 1,5min Reoxidationszeit bei einem Durchfluss von 1,2l/min

Temperatur [°C]	400	500	600	700	800
$DoO_s(T)$	0	15	22	27	21

Der mittlere Reoxidationsgrad entspricht jedoch nicht den in den Experimenten gemessenen Gesamt-reoxidationsgraden, da die Diffusion des Sauerstoffs in die Substratstruktur hier nicht berücksichtigt ist. Ergeben sich Werte größer als 100, so muss $\overline{DoO} = 100$ gesetzt werden, da der Reoxidationsgrad nicht größer als 100% werden kann.

Wie in Abschnitt 4.2.3 dargelegt läuft bei der Reoxidation bei 800°C eine sehr scharfe Reoxidationsfront durch das Substrat, die den mit Sauerstoff versorgten Bereich des Substrats von dem trennt, in den noch keinerlei Sauerstoff diffundiert ist und der somit im reduzierten Zustand verblieben ist. Der Sauerstoffumsatz ist hier so viel schneller als der Sauerstoffantransport in das Substratgefüge, dass dieser stets sofort reagiert bis kein metallisches Nickel mehr vorliegt. Erst dann kann molekularer Sauerstoff weiter in das Substrat eindringen. Dies ermöglicht die Analyse des Sauerstofftransports in die Substratstruktur anhand der Messdaten. Trägt man das Fortschreiten der Reoxidationsfront in 1,0 und 1,5mm dicken Substraten bei 800°C gegen die Zeit auf, so ergibt sich das in Abb. 4.24 dargestellte Bild. Das Fortschreiten der Reoxidationsfront ist unabhängig von der Substratdicke, in beiden Substrattypen wandert die Front gleich schnell. Die Auftragung des Voranschreitens der Front gegen $\ln(t)$ ergibt einen linearen Zusammenhang (vgl. Abb. 4.25).

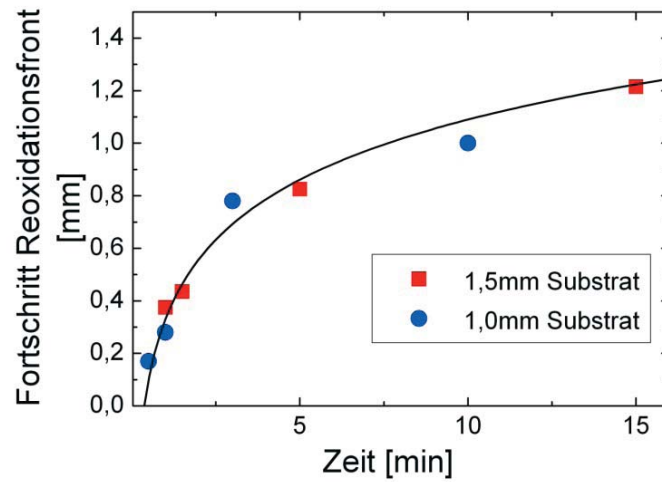
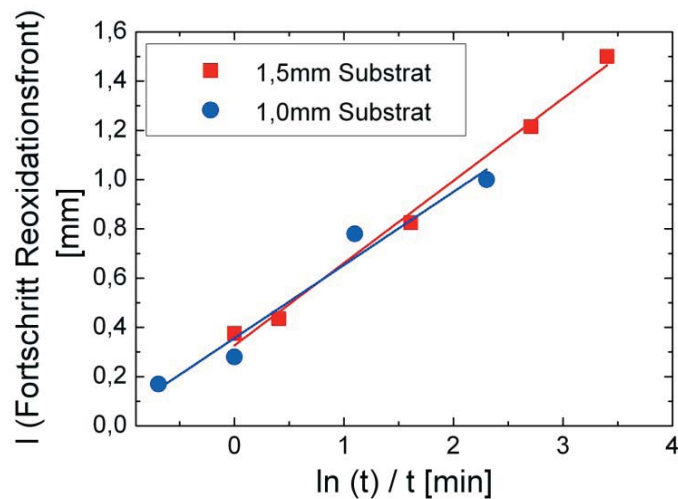


Abb. 4.24: Fortschreiten der Reoxidationsfront in Abhängigkeit der Reoxidationszeit bei 800°C

Abb. 4.25: Fortschreiten der Reoxidationsfront in Abhängigkeit von $\ln(t)$ bei 800°C

Die Regressionsgeraden für beide Substrattypen stimmen in Steigung und Achsenabschnitt sehr gut überein. Die Steigungen betragen $0,3 \pm 0,04$ für die 1,0mm Substrate und $0,33 \pm 0,02$ für die 1,5mm Substrate. Für die Achsenabschnitte ergibt sich $0,36 \pm 0,05$ bzw. $0,33 \pm 0,03$. Mittels Steigung und Achsenabschnitt lässt sich somit eine Funktion für den Sauerstofftransport in das Substrat angeben. Dafür werden aufgrund der besseren Anpassung (Fehlerquadrat 0,99 im Vergleich zu 0,95) die Werte der 1,5mm Substrate benutzt. Damit kann für eine gegebene Reoxidationszeit t mit der folgenden Formel berechnet werden, wie weit molekularer Sauerstoff in das Substrat diffundiert ist:

$$l = 0,33 \cdot \ln t + 0,33 \quad (4.19)$$

Dividiert man l durch die Gesamtdicke des Substrates d , so ergibt sich ein Korrekturfaktor

$$c_1 = \frac{l}{d} = \frac{0,33 \cdot \ln t + 0,33}{d} \quad (4.20)$$

Falls $c_1 < 1$ ist, muss der mittlere Reoxidationsgrad $\overline{DoO}$ mit c_1 multipliziert werden um den gemessenen Reoxidationsgrad einer Zelle mit der Substratdicke d bei der Temperatur T nach der Zeit t voraussagen zu können. Ist $c_1 \geq 1$ entfällt die Korrektur und der mittlere Reoxidationsgrad $\overline{DoO}$ entspricht dem gemessenen Reoxidationsgrad. Die bisherigen Betrachtungen berücksichtigen jedoch noch nicht den Einfluss des Luftdurchflusses im Versuch.

Die Versuche zum Einfluss des Durchflusses haben gezeigt, dass dieser bei Variation zwischen 0 und 0,7 l/min den Reoxidationsgrad bei allen Substrattypen beeinflusst. Bei weiterer Erhöhung des Durchflusses wird keine Veränderung im Reoxidationsgrad mehr beobachtet. Dies gilt unabhängig von der Temperatur, bei der die Versuche durchgeführt werden. Den Beschreibungen von Oxidationskinetik und Gasdiffusion in das Substrat liegen Messreihen zugrunde, bei welchen ein konstanter Durchfluss von 1,2 l/min eingestellt wurde. Dieser lag also deutlich im Sättigungsbereich. Um die Reoxidationsgrade für Versuche bei geringerem Durchfluss voraussagen zu können bedarf es also einer Korrektur.

Dazu wurde der Einfluss des Durchflusses an einer Messreihe mit Zellen auf einem dicken Coat-Mix-Substrat bei $T = 800^\circ\text{C}$ analysiert, bei welchem die Proben jeweils für $t = 15$ min mit unterschiedlichen Durchflüssen reoxidiert wurden.

In Abb. 4.26 und Abb. 4.27 wurde der gemessene Reoxidationsgrad in Relation zum maximal erreichbaren Reoxidationsgrad (in dieser Messreihe 74%) gegen den Durchfluss bzw. den natürlichen Logarithmus des Durchflusses aufgetragen.

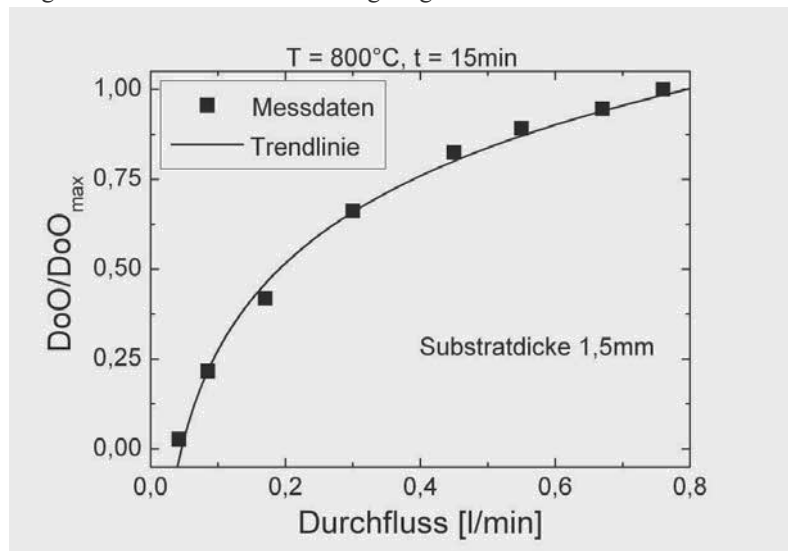


Abb. 4.26: Reoxidationsgrad in Relation zum maximal erreichbaren Reoxidationsgrad in Abhängigkeit des Durchflusses

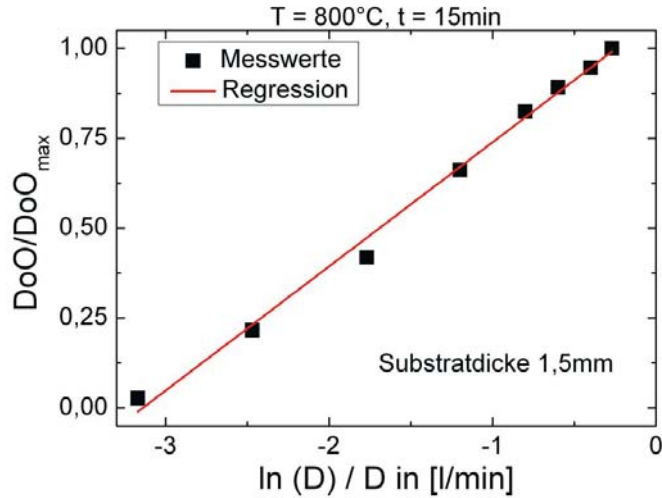


Abb. 4.27: Reoxidationsgrad in Relation zum maximal erreichbaren Reoxidationsgrad in Abhängigkeit des natürlichen Logarithmus des Durchflusses

Die Auftragung gegen $\ln(D)$ ergibt eine lineare Beziehung. Die Regressionsgrade hat eine Steigung von $0,35 \pm 0,01$, einen Achsenabschnitt von $1,08 \pm 0,01$ und liefert eine sehr gute Anpassung an die Messwerte (Fehlerquadrat 0,99).

Damit kann der Korrekturfaktor wie folgt berechnet werden:

$$c_2 = 0,35 \cdot \ln D + 1,08 \quad (4.21)$$

Auch hier gilt: Ist $c_2 < 1$, so muss der mittlere Reoxidationsgrad $\overline{DoO}$ mit c_2 multipliziert werden um den gemessenen Reoxidationsgrad einer Zelle bei Reoxidation beim Durchfluss D vorauszusagen. Falls $c_2 \geq 1$ entfällt die Korrektur.

Schließlich gilt es noch den Einfluss der Substratporosität zu berücksichtigen. Neben der Gesamtporosität des Substrats spielt dabei insbesondere auch die Porengrößenverteilung eine wichtige Rolle. Beide Größen zusammen haben großen Einfluss auf die Mikrostruktur des Substrats und damit auf die Gesamtoberfläche der Probe. Versuche haben gezeigt, dass sich Zellen auf Coat-Mix-Substraten und porösen foliengegossenen Substraten mit gleicher Substratdicke bei Reoxidation unter gleichen Bedingungen nahezu gleich verhalten. Dies ist dadurch zu erklären, dass die Mikrostrukturen beider Substrattypen ähnlich sind [37]. Die dichteren Foliengießsubstrate dagegen weisen eine abweichende Mikrostruktur auf und damit zum Beispiel auch eine andere Gesamtoberfläche bzw. frei zugängliche Nickel-Oberfläche [78]. Die aus den Experimenten an Zellen auf Coat-Mix-Substraten bestimmten, massenbezogenen Oxidationskoeffizienten können folglich für die Beschreibung der Reoxidation von Zellen auf solchen Substraten nicht zur Anwendung kommen. Die Oxidationskoeffizienten für diesen Substrattyp müssen ebenfalls entsprechend dem oben angewendeten Verfahren bestimmt werden. Da die Substratporosität mit ca. 30% immer noch hoch ist, bleibt der Ablauf der Gasdiffusion des Sauerstoffs in das Substrat aller Voraussicht nach weitgehend unverändert. Eine Normierung der Messwerte ist nicht nötig, da die kürzesten Reoxidationszeiten der

Messreihen bei 600, 700 und 800°C jeweils 15min betragen und die Substrate lediglich 0,5mm dick sind. Auch der Einfluss des Durchflusses bleibt unverändert. Dies geht eindeutig aus Abb. 4.7 hervor.

Die Anwendung des parabolischen Modells ergibt erneut die beste Anpassung an die Messwerte. Die Quadrate der gemessenen Reoxidationsgrade aufgetragen gegen die Reoxidationszeit ergeben lineare Abhängigkeiten aus denen die Oxidationskoeffizienten bestimmt werden können (vgl. Abb. 4.28).

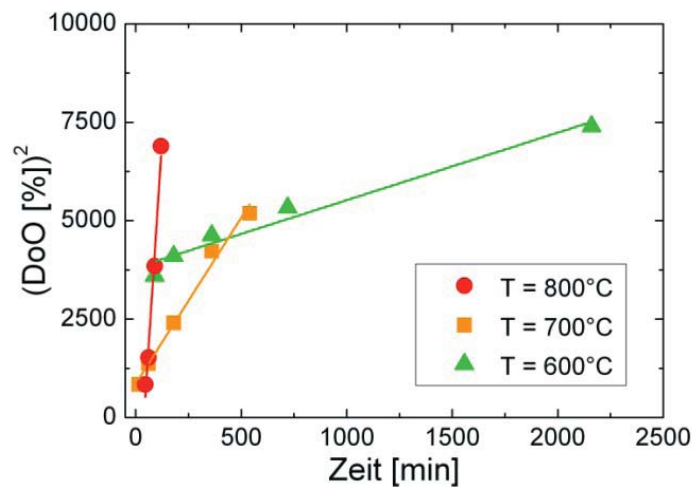


Abb. 4.28: Bestimmung der Oxidationskoeffizienten an Zellen auf Basis des dichten, 0,5mm dicken, foliengegossenen Substrats durch Anpassung an das parabolische Modell

In Tab. 4.10 sind die Ergebnisse der Regressionen aufgelistet.

Tab. 4.10: Ergebnisse der Regressionen zur Bestimmung der Oxidationskoeffizienten für Zellen auf Basis des dichten 0,5mm dicken, foliengegossenen Substrats

Temperatur [°C]	Oxidationskoeffizient (k_p)	Achsenabschnitt	Fehlerquadrat
600	$1,7 \pm 0,2$	3805 ± 181	0,96
700	$8,4 \pm 0,6$	855 ± 171	0,98
800	82 ± 7	-3145 ± 596	0,98

Die sich aus den Regressionen ergebenden Oxidationskoeffizienten k_p werden gegen T in einer Arrheniusdarstellung ($\ln(k_p)$ gegen $1/T$) aufgetragen (siehe Abb. 4.29).

Für die Funktion des Oxidationskoeffizienten k_p zur Beschreibung der Reoxidation des dichten foliengegossenen Substrats in Abhängigkeit der Temperatur ergibt sich somit

$$k_p = 22 \cdot \exp\left(-\frac{161 \text{ kJ/mol}}{RT}\right) \quad (4.22)$$

Die Aktivierungsenergie E_a beträgt für dichte foliengegossene Substrate $161 \pm 16 \text{ kJ/mol}$ und liegt demnach etwas höher, als die an den Coat-Mix-Substraten gemessene Aktivierungsenergie.

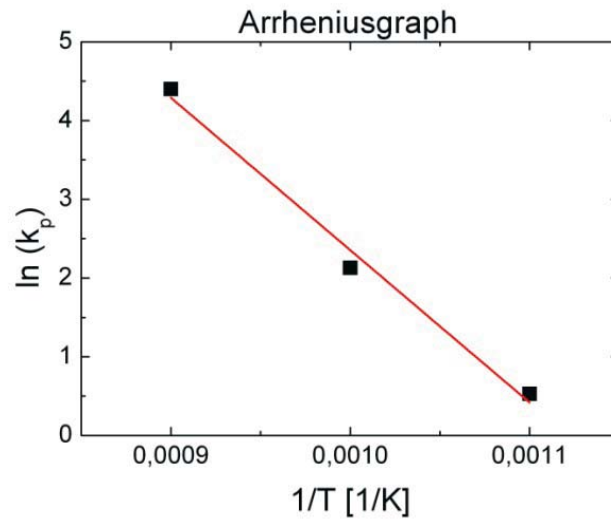


Abb. 4.29: Reoxidationsgrad in Relation zum maximal erreichbaren Reoxidationsgrad in Abhängigkeit des natürlichen Logarithmus des Durchflusses

In Abb. 4.30 und Abb. 4.31 sind Messdaten und Modell im Hinblick auf die Einflussgrößen Temperatur, Reoxidationszeit und Luftdurchfluss für das Beispiel des porösen Substrats verglichen. Es ergibt sich eine gute Übereinstimmung.

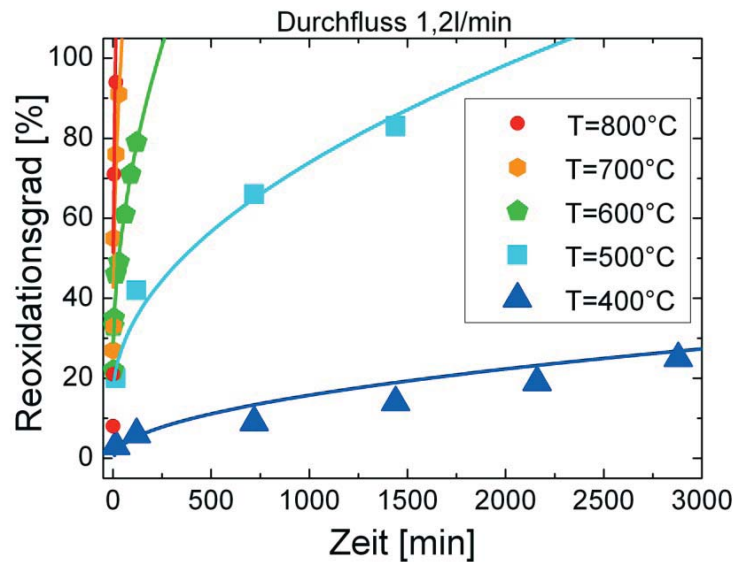


Abb. 4.30: Vergleich von Messdaten (Symbole) und Modell (Linien) im Hinblick auf Temperatur und Reoxidationszeit

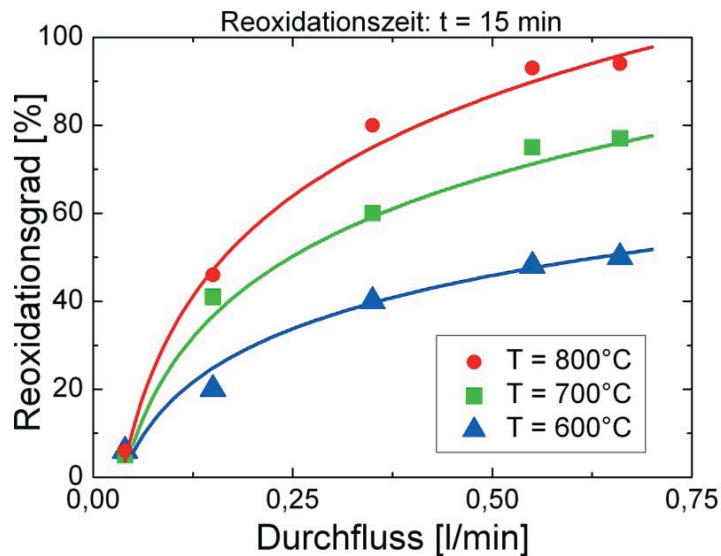


Abb. 4.31: Vergleich von Messdaten (Symbole) und Modell (Linien) im Hinblick auf Temperatur und Luftdurchfluss

Das Modell ist somit geeignet den Reoxidationsgrad einer Zelle in Abhängigkeit von Temperatur und Reoxidationszeit sowie über Korrekturfaktoren auch in Abhängigkeit von Durchfluss und Substratdicke vorauszusagen. Die Substratporosität und damit die Mikrostruktur des Substrats haben sehr großen Einfluss auf die Reoxidation. Werden Zellen auf Substraten mit stark unterschiedlicher Mikrostruktur verglichen, so müssen unterschiedliche Oxidationskoeffizienten zu Grunde gelegt werden. In Verbindung mit den in den verschiedenen Messreihen ermittelten maximal tolerierbaren Reoxidationsgraden bei unterschiedlichen Temperaturen und Substrattypen kann über das Modell abgeschätzt werden, ob ein gegebener Reoxidationszyklus zu einer mechanischen Schädigung der Zelle führt, oder nicht. Darüber hinaus ist es auch möglich das Fortschreiten der Reoxidation zu beschreiben und damit vorauszusagen, ob das Substrat homogen reoxidiert wird, bzw. wo im Substrat sich die Reoxidationsfront ausbilden wird. Diese Vorhersagen machen eine zuverlässige Beurteilung eines Reoxidationszyklus an freien Zellen möglich, ohne dass dieser in jedem Einzelfall durchgeführt werden muss.

Fazit der Versuche an freien Zellen:

Die Untersuchungen zur Reoxidation an freien Zellen haben gezeigt, dass verschiedene Einflussgrößen die Reoxidation und ihren Ablauf maßgeblich bestimmen. Dies geschieht über den Reoxidationsgrad, den die Zelle während der Reoxidation erreicht sowie die Homogenität der Reoxidation. Großen Einfluss auf Beides hat die Temperatur. Bei 800°C reoxidiert die Probe stark inhomogen und erreicht in vergleichsweise kurzen Zeiten hohe Reoxidationsgrade. Die Zelle verbiegt sich durch die Reoxidation stark und wird bereits bei niedrigen Reoxidationsgraden von ca. 20% mechanisch geschädigt. Je niedriger die Temperatur, desto homogener wird das Substrat reoxidiert, desto weniger verbiegt sich die Zelle durch die Reoxidation, desto länger werden die Zeiten bis zum Erreichen hoher Reoxidationsgrade und

umso höhere Reoxidationsgrade kann die Zelle ohne mechanische Schädigung tolerieren. Bei gleichbleibender Reoxidationszeit steigt der Reoxidationsgrad mit dem Luftdurchfluss an, bis er ein Maximum erreicht. Eine weitere Erhöhung des Durchflusses führt dann nicht mehr zu einer Erhöhung des Reoxidationsgrades. Wird ein gegebenes Luftvolumen eingeleitet, so führt eine kurze Reoxidationszeit bei hohem Durchfluss zu signifikant niedrigeren Reoxidationsgraden als lange Reoxidationszeiten bei geringem Durchfluss. Eine geeignete Wahl der Parameter kann somit über die mechanische Schädigung der Zelle durch einen Reoxidationszyklus entscheiden. Bei einem Substrat des gleichen Typs (ähnliche Mikrostruktur) hat die Substratdicke Einfluss auf den zeitlichen Verlauf der Reoxidation und die ohne mechanische Schädigung maximal tolerierbaren Reoxidationsgrade. Dabei ergibt sich keine klare Tendenz nach der die Zellen umso redoxtolanter sind, je dicker bzw. dünner das Substrat ist. Die Substratporosität und somit Mikrostruktur spielt eine große Rolle bei der Reoxidation. Dichtere Substrate dehnen sich bei der Reoxidation stärker aus und weisen im Vergleich zu poröseren Substraten bereits bei niedrigeren Reoxidationsgraden Risse im Elektrolyten auf. Allerdings sind die Zeiten bis zum Erreichen des kritischen Reoxidationsgrades deutlich länger, als bei poröseren Substraten. Damit sind die dichteren Substrate hinsichtlich bewusst und kontrolliert durchgeführter Reoxidationszyklen (Systembetrieb) toleranter.

Die beschriebenen Effekte konnten aufgrund der durchgeführten Versuche auf die die Reoxidation bestimmenden Prozesse zurückgeführt bzw. anhand dieser erklärt werden. Es handelt sich um die Gasdiffusion von Sauerstoff in die Substratstruktur und die Oxidation des Nickels, die durch Festkörperdiffusionsprozesse innerhalb der bereits gebildeten NiO-Schicht bestimmt wird. Beide Prozesse beeinflussen sich gegenseitig. Die Zellantwort wird letztlich dadurch bestimmt, welcher Prozess den Fortschritt der Reoxidation dominiert.

Die Reoxidationsproblematik geht grundsätzlich auf die Veränderung der Substratmikrostruktur gegenüber dem Ursprungszustand und die damit verbundene makroskopische Ausdehnung des Substrats bei der Reoxidation über das Maß des Ursprungszustands hinaus zurück. Aufnahmen von Bruchflächen reoxidierter Proben mittels Rasterelektronenmikroskop zeigen, dass die Ursache dafür die Bildung von Mikroporen in den NiO-Partikeln ist. Diese Mikroporen entstehen bei der Reoxidation. Grund dafür ist die Tatsache, dass die NiO-Schicht nicht gleichmäßig auf dem Ni-Partikel aufwächst. Es bilden sich kleine Plättchen aus, die unabhängig voneinander wachsen und sich teilweise überlappen, so dass kleine Hohlräume entstehen. Bei 600°C bilden sich größere Platten mit größeren Poren aus, während bei 800°C kleinere Platten und eine sehr feinporöse Mikrostruktur entstehen. Die Reoxidationstemperatur wirkt sich also auch auf den Wachstumsmechanismus des NiO aus.

Im Hinblick auf den Systembetrieb, in dem die Reoxidationsproblematik vor Allem mit Blick auf kontrolliert durchgeführte Reoxidationszyklen und die mechanische Integrität der Zellen zu betrachten ist, können folgende Schlußfolgerungen aus den Versuchen an freien Zellen gezogen werden:

Anodengestützte SOFCs auf Basis eines Ni/YSZ-Substrats sind nicht reoxidationsstabil, können jedoch eine Reoxidation des Substrats unter bestimmten Bedingungen ohne mechanische Schädigung tolerieren. Die Toleranz wird umso höher, je tiefer die Reoxidationstemperatur gewählt wird. 600°C sollten dabei möglichst nicht überschritten werden. Das in den Anodenraum eingeleitete Luftvolumen sollte möglichst klein sein, um den Reoxidationsgrad möglichst niedrig zu halten. Reoxidationsgrade von unter 20% konnten von allen untersuchten Zelltypen bei den untersuchten Reoxidationstemperaturen zwischen 400 und 800°C ohne

mechanische Schädigung toleriert werden. Das benötigte Luftvolumen sollte in möglichst kurzer Zeit mit möglichst hohem Durchfluss zugeführt werden, um den Reoxidationsgrad zu minimieren. Sind die Reoxidationszeiten kurz (günstig sind Zeiten unterhalb von 10min), dann sind dichtere Substrate aufgrund des langsameren Ablaufs der Reoxidation toleranter. Abschließend muss erwähnt werden, dass die Versuche an freien Zellen grundlegende Erkenntnisse hinsichtlich der Reoxidation geliefert haben. Es ist zu erwarten, dass sich die Situation hinsichtlich Reoxidationstoleranz im Stack weiter verschärft. Dort sind die Zellen nicht frei beweglich sondern fest eingespannt und wechselwirken mit anderen Komponenten. Um zu untersuchen, welche Veränderungen sich im Hinblick auf die Reoxidation im Stack ergeben, wurden Versuche an Proben durchgeführt, die die Situation im Stack simulieren. Diese werden im folgenden Abschnitt beschrieben. Mit der mechanischen Integrität wurde außerdem nur ein Aspekt der möglichen Schädigung der Zellen durch Reoxidation untersucht. Eine mechanisch intakte Zelle kann durch die mikrostrukturellen Veränderungen im Substrat infolge der Reoxidation z. B. durch Verlust von Leitpfaden erheblich an Leistung einbüßen. Deshalb wurden auch Reoxidationsversuche an Stacks durchgeführt, die in Abschnitt 4.4 beschrieben sind.

4.3 Untersuchungen an Halbkassetten

Die Untersuchungen an freien Zellen haben Informationen über Einflussgrößen, ihre Wirkung und die bestimmenden Prozesse der Reoxidation anodengestützter Zellen geliefert. Im Hinblick auf die mechanische Integrität der Zellen wurden Grenzwerte für den Reoxidationsgrad, abhängig von Substrattyp und Temperatur, definiert. Es ist jedoch fraglich, ob die an freien Zellen gewonnenen Erkenntnisse ohne Weiteres auf den Betrieb solcher Zellen in Stacks übertragbar sind. Für den Einsatz von SOFCs in mobilen Anwendungen, für die das Problem der Reoxidation besonders relevant ist, wurden sogenannte Leichtbaustacks entwickelt. In diesen Stacks werden als Wiederholeinheiten sogenannte Kassetten verbaut. Diese sind Einheiten, bestehend aus der Zelle und zwei Blechbauteilen, der Oberschale und der Unterschale, die als Interkonnektor dient. Die Zelle wird auf der Kathodenseite in die Oberschale gefügt. Dann werden beide Blechteile verschweißt. Damit ist die Zelle fest eingespannt und kann sich nicht mehr frei krümmen, wie es die freien Zellen in den Reoxidationsversuchen tun konnten. Außerdem erfolgt die Anströmung der Zelle im Stack einseitig über eine Kante. Damit ist zu erwarten, dass sie bei Einleitung von Luft in den Anodenraum stark inhomogen reoxidiert. Inhomogene Reoxidation entlang der Substratdicke hatte bereits bei den freien Zellen zu einer Verschärfung des Reoxidationsproblems geführt. Zusätzliche Inhomogenitäten in der Reoxidation über die Zellfläche würden zusätzliche Spannungen im Zellverbund generieren und somit das Problem weiter verschärfen.

Um relevante Parameter und Grenzbedingungen auch für eingespannte Zellen zu untersuchen, wurden Versuche an sogenannten Halbkassetten durchgeführt. Dies sind in einen Metallrahmen, die sogenannte Oberschale, eingefügte Halbzellen. Auf das Verschweißen mit der Unterschale wird verzichtet. Die fehlende Unterschale wird im Messaufbau durch einen entsprechend gestalteten Probenhalter simuliert. Der Probenraum wird nach Außen abgedichtet. Damit wird die Situation bei der Reoxidation in einer Kassette innerhalb eines Stacks nachgestellt. Es wurden verschiedene Typen von Leichtbaustacks entwickelt. Die ersten Halbkasset-

tenversuche wurden an Proben eines älteren Designs, dem sogenannten G-Design, durchgeführt. Später wurde auf das sogenannte CS-Design umgestellt.

Die Versuchsbedingungen bei den ersten Halbkassettenversuchen wurden durch Vorgaben für den Betriebszyklus von kompletten Brennstoffzellensystemen, also Stack und Peripherie, bestimmt. Bestandteil eines SOFC-APU-Systems im PKW ist auch ein Reformer, in dem Diesel in Kohlenwasserstoffe umwandelt wird, mit denen die SOFC betrieben werden kann. Der Reformer kann während des An- oder Abfahrens des Systems in Betriebszustände gelangen, in welchen sich Kohlenstoff bildet und ablagert. Dies würde zum Verstopfen und zu Leistungseinbußen führen. Der Kohlenstoff muss also thermisch abgebrannt werden. Dazu wird Luft benötigt. Welche Menge Kohlenstoff sich im Reformer bildet und ablagert hängt stark vom Betriebszyklus des Reformers ab und kann bei bekannten Betriebsparametern abgeschätzt werden. Die Abschätzung der gebildeten Menge Kohlenstoff wurde vom Hersteller des Reformers im Projekt ENSA nicht kommuniziert. Vorgegeben wurde jeweils die für den Freibrand einzuleitende Luftmenge und die Zeit, in der diese Menge einzuleiten ist. Es wird in der Regel eine größere Luftmenge zum Freibrennen des Reformers eingeleitet werden, als thermodynamisch nötig ist, um sicherzugehen, dass der Kohlenstoff wirklich vollständig abgebrannt werden kann. Somit gelangt der nicht abreagierte Luftsauerstoff auf die Anodenseite der SOFC im Stack. In den Halbkassettenversuchen wurde die gesamte Luftmenge pro Zelle, die laut Betriebsvorschrift für den Reformer-Freibrand zugeleitet werden soll direkt auf die Anode geleitet. Damit werden in den Halbkassettenversuchen die Extrembedingungen für Reoxidationszyklen im Rahmen eines bestimmungsgemäßen Betriebs simuliert. Außerdem werden die Halbkassetten im Gegensatz zu den freien Zellen nicht nur einmal reoxidiert, sondern, wie im Betrieb zu erwarten, wiederholt reoxidiert und wieder reduziert (redox-zykliert).

4.3.1 Versuche an G-Design Halbkassetten

Im ersten Versuch mit einer G-Design Halbkassette wurde die Probe bei 800°C für 160s mit 4,7l Luft beaufschlagt. Bei vollständigem Umsatz des eingeleiteten Sauerstoffs ergäbe sich ein Reoxidationsgrad von ca. 15%. Die Wägung nach dem ersten Zyklus ergab einen Reoxidationsgrad von ca. 10%. Wie schon bei den freien Halbzellen beobachtet wird also auch in den Halbkassettenversuchen nicht der gesamte Sauerstoff umgesetzt. Ein Teil strömt über die Probe hinweg und wieder aus dem Probenraum heraus, ohne zu reagieren. Der Versuch zeigt erwartungsgemäß eine stark inhomogene Reoxidation des Substrats. Auf der Substratoberfläche ist ein Reoxidationsprofil mit äußerst scharfem Übergang zwischen reoxidiertem und reduziertem Bereich zu erkennen (vgl. Abb. 4.32). Die starke Grünfärbung im reoxidierten Bereich weist darauf hin, dass der lokale Reoxidationsgrad dort deutlich über dem integralen Wert von 10% liegt. Im Gegensatz dazu weist die Zelle auch große Bereiche auf, in denen keinerlei Reoxidation stattgefunden hat.

Das Reoxidationsprofil spiegelt das Strömungsprofil wieder, wie es im Messstand vorliegt. Die Luft wurde über zwei Gaszuführungslöcher (im Bild von rechts) eingeleitet, strömt über die Zelle und wird auf der anderen Seite der Zelle (im Bild links) über ein Loch wieder herausgeführt. Im mittleren Teil der Zelle ist anhand des Strömungsprofils die Kanalstruktur des Probenhalters zu erkennen. Die Zelle war nach dieser einmaligen Reoxidation intakt, Risse waren weder im Substrat noch im Elektrolyten zu erkennen. Die Metalllotverbindung zwischen Zelle und Blech war unbeschädigt. Im Bereich der offensichtlich stark reoxidierten An-

strömkante war allerdings eine leichte Aufwölbung des Zellrandes in Richtung des Elektrolyten zu erkennen.

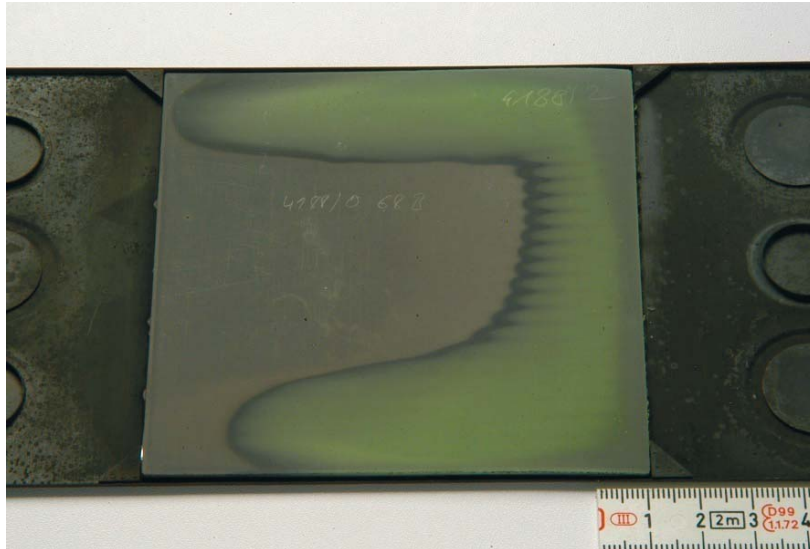


Abb. 4.32: Reoxidationsprofil einer Zelle in einer G-Design Halbkassette (Reoxidationsgrad 10%) nach einmaliger Reoxidation bei 800°C (Gaszuführung im Bild von rechts)

Die Probe wurde weiteren neun exakt gleichen Redox-Zyklen unterzogen und anschließend abermals zur Untersuchung aus dem Messstand ausgebaut. Dabei wies sie einen Reoxidationsgrad von ca. 9% und ein ähnliches Reoxidationsprofil wie nach dem ersten Versuch auf. Wieder blieben Zelle und Lotverbindung unbeschädigt. Die Aufwölbung der Zelle an den Ecken der Anströmkante wurde durch die weiteren Redox-Zyklierungen jedoch sichtbar verstärkt.

Die nächste Kontrolle der Probe erfolgte nach weiteren 40 Redox-Zyklen unter den gleichen Bedingungen. Abb. 4.33 zeigt die Probe nach dem insgesamt 50. Zyklus.



Abb. 4.33: G-Design Halbkassette (Reoxidationsgrad 4%) nach 50 Reoxidationszyklen bei 800°C mit 4,7l Luft n 160s, (a) Substratseite, (b) Elektrolytseite

In einer Ecke nahe der Anströmkante ist die Zelle komplett gebrochen. Durch die wiederholte Zyklisierung hat sich das gesamte Bauteil (Zelle und Blech) aufgewölbt. Diese Wölbung war schon bei den ersten Zyklen beobachtet worden und geht eindeutig von der Zelle aus, die die

Oberschale mitgezogen hat. Während einem der Zyklen 11 bis 50 konnte die Oberschale der Verbiegung der Zelle nicht mehr folgen, was zum Bruch der Zelle geführt hat. Auffällig ist auch, dass die Metalllotverbindung der Belastung durch die Verbiegung der Zelle nicht mehr standhalten konnte. Sie ist im Bereich des Risses in der Zelle ebenfalls gebrochen. Das Reoxidationsprofil unterscheidet sich deutlich von dem nach der ersten und zehnten Reoxidation. Anströmkante und Seitenkanten sind in vergleichsweise schmalen Streifen reoxidiert. Der Reoxidationsgrad beträgt nur etwa 4%. Dies deutet darauf hin, dass die Schädigung nicht erst beim 50. sondern bereits einem früheren Zyklus entstanden ist. Bei den weiteren Zyklen konnte ein Teil des Sauerstoffs durch den Riss auf die Elektrolytseite gelangen und über den Auslass entweichen, ohne das Substrat zu reoxidieren, wodurch der Reoxidationsgrad deutlich unter den erwarteten 10% blieb. Durch die Verbiegung von Zelle und Blech, sowie dem Bruch der Zelle und des Lots haben sich also offenbar die Strömungsverhältnisse im Probenraum erheblich verändert, was zu dem veränderten Reoxidationsgrad und -profil geführt hat (vgl. Abb. 4.33).

Die Ergebnisse dieses ersten Versuchs deuten bereits an, dass das Reoxidationsproblem in einer systemnahen Konfiguration erheblich verschärft wird. Obwohl der Reoxidationsgrad mit 10% nur die Hälfte des an freien Zellen ermittelten maximal tolerierbaren Wertes bei 800°C und dem verwendeten Substrattyp erreicht hat, übersteht die Zelle 50 Redox-Zyklen nicht. Die durch die Fixierung der Zelle zusätzlich entstehenden Spannungen im Zellverbund insbesondere im Randbereich der Zelle verursachen bereits bei geringeren Reoxidationsgraden nach wenigen Zyklen katastrophale Schädigungen.

Im Anschluss an die erste Vielfachzyklisierung einer G-Design Halbkassette wurde im Messstand die Richtung des Gasstroms umgekehrt. Im neuen Aufbau wurde die Luft bei der Reoxidation nunmehr durch eine Zuführung eingeströmt und durch zwei Löcher wieder abgeführt. Der Umbau erfolgte, um den Einfluss der Strömungsbedingungen auf das Reoxidationsprofil zu untersuchen. Dazu wurde eine Halbkassette bei 800°C für 1h zu ca. 18% reoxidiert. Abb. 4.34 zeigt das auf der Substratseite entstehende, deutlich veränderte Reoxidationsprofil. Die Anströmkante ist in einem breiten Streifen stark reoxidiert. Auch die Seitenkanten und die Abströmkante sind in schmaleren Streifen reoxidiert. In der Mitte der Zelle verbleibt ein großer Teil im vollständig reduzierten Zustand. Der Übergang zwischen reoxidiertem und reduziertem Bereich ist auch hier sehr scharf. Der Versuch demonstriert eindeutig, dass die Führung des Gasstroms entlang der Zelle einen großen Einfluss auf das sich bildende Reoxidationsprofil hat. Bei der mit 1h sehr lang gewählten Reoxidationszeit strömt ein erheblicher Teil des eingeleiteten Gases durch die Bypässe links und rechts an der Zelle vorbei und führt zur Reoxidation von Seitenkanten und Abströmkante. Kritisch ist jedoch insbesondere die sehr starke Reoxidation der Zelle im Bereich der Anströmkante. Dort ist ein Reoxidationsprofil sogar von der Elektrolytseite aus zu sehen (vgl. Abb. 4.35). Dies deutet darauf hin, dass die Zelle im Anströmbereich vollständig reoxidiert ist. Sie zeigt eine leichte Aufwölbung der Ecken in Richtung des Elektrolyten. Zwar sind Zelle und Lot nach der Reoxidation nicht gebrochen, mikroskopische Untersuchungen zeigen jedoch, dass der Elektrolyt im Bereich der Anströmkante eine Vielzahl von Rissen aufweist, was im Betrieb das vollständige Versagen der Zelle zur Folge hat. Aufgrund der stark inhomogenen Reoxidation des Substrats über die gesamte Fläche, mit vollständig reoxidierten und vollständig reduzierten Bereichen kann eine eingespannte Zelle einen für freie Zellen tolerierbaren Reoxidationsgrad von 20% nicht

tolerieren. Dies unterstreicht die bereits zuvor beschriebene Verschärfung des Reoxidationsproblems in systemnahen Konfigurationen.



Abb. 4.34: Reoxidationsprofil einer Zelle in einer G-Design Halbkassette (Reoxidationsgrad 18%) nach einmaliger Reoxidation bei 800°C für 1h (Gaszuführung im Bild von rechts)



Abb. 4.35: Reoxidationsprofil einer Zelle in einer G-Design Halbkassette auf der Elektrolytseite (Reoxidationsgrad 18%) nach einmaliger Reoxidation bei 800°C für 1h (Gaszuführung im Bild von unten)

4.3.2 Versuche an CS-Design Halbkassetten

Versuche gemäß durch Anforderungen für den Reformerfreibrand definiertem Reoxidationszyklus

Der eingangs des Abschnitts 4.3 beschriebene Freibrand des Reformers, der zu bewusst durchgeführten Reoxidationszyklen führt, wurde seitens der Projektpartner für ein Labor-muster eines SOFC-APU Systems mit CS-Design Stack innerhalb des Betriebszyklus zu-nächst während des Abfahrens des Systems vorgesehen. Aufgrund der in den Versuchen an freien Zellen herausgearbeiteten hohen Anfälligkeit der Zellen für mechanische Schädigungen bei Reoxidation bei hohen Temperaturen, wurde für die Prozedur eine Stacktemperatur von 600°C vorgeschrieben. Zusammen mit dem für den Freibrand benötigten Luftvolumen und der Stackgröße (Anzahl der Ebenen) ergab sich für die ersten Testreihen an CS-Design Halbkassetten ein Reoxidationszyklus bei $T = 600^{\circ}\text{C}$ mit einem Durchfluss von $0,061/\text{min}$ für $t = 60\text{min}$, also einem Luftvolumen von $3,6\text{l}$. Dies kann unter der Annahme, dass kein Sauerstoff für den Freibrand des Reformers verbraucht wird, bei einer Zelle im CS-Design (Substrat-dicke $1,0\text{mm}$ im Vergleich zu $1,5\text{mm}$ im G-Design) wiederum zu einem maximalen Reoxida-tionsgrad von ca. 15% führen. Der entsprechend durchgeführte Halbkassettenversuch ergab einen Reoxidationsgrad von 10%. Zelle und Metalllot blieben unbeschädigt, daher wurden neun weitere Zyklen durchgeführt. Die Untersuchung nach dem insgesamt zehnten Zyklus er-gab wiederum einen Reoxidationsgrad von 10%. Abb. 4.36 illustriert die entsprechenden Reoxidationsprofile nach dem ersten und zehnten Zyklus. Die Halbkassette blieb nach 10 Zyklen ohne mechanische Schädigung. Die zuvor vorgestellten Versuche an G-Design Halbkassetten lassen allerdings vermuten, dass bei Durchführung weiterer Zyklen auch hier ein ka-tastrophales Versagen der Zelle zu erwarten ist. Die Zellen sind entlang aller vier Kanten re-oxidiert, dabei ist der reoxidierte Bereich an der Anströmkante und den Seitenkanten deutlich größer, als der entlang der Abströmkante. Aufgrund des beim CS-Design im Vergleich zum G-Design größeren Bypasses reoxidiert die Zelle bei Ersterem insbesondere entlang der Sei-tenkanten deutlich stärker. Die Reoxidationsprofile weisen etwas weniger scharfe Übergänge zwischen reoxidiertem und reduziertem Bereich auf, als jene bei G-Design Zellen, die bei 800°C reoxidiert wurden.



Abb. 4.36: Reoxidationsprofil einer Zelle in einer CS-Design Halbkassette (Reoxidationsgrad 10%) nach Reoxidation bei 600°C für 1h mit einem Luftdurchfluss von $0,061/\text{min}$ (Gaszuführung im Bild von unten), (a) nach dem ersten Zyklus, (b) nach dem zehnten Zyklus

Um den Einfluss der Reoxidationstemperatur auch in der systemnahen Konfiguration zu untersuchen wurden entsprechende Redox-Zyklen an weiteren CS-Design Halbkassetten auch bei Temperaturen von 700 und 800°C durchgeführt. Die Versuche bei 700°C ergaben Reoxidationsgrade von 9 bzw. 13% nach dem ersten bzw. zehnten Reoxidationszyklus. Die Reoxidationsprofile unterscheiden sich von denen bei 600°C und sind in Abb. 4.37 gezeigt.



Abb. 4.37: Reoxidationsprofil einer Zelle in einer CS-Design Halbkassette (Reoxidationsgrad 9 bzw. 13%) nach Reoxidation bei 700°C für 1h mit einem Luftdurchfluss von 0,06l/min (Gaszuführung im Bild von unten), (a) nach dem ersten Zyklus, (b) nach dem zehnten Zyklus

Auch bei 700°C überstand die Probe alle 10 Zyklen ohne mechanische Schädigung. Im Vergleich zu der Reoxidation bei 600°C fällt auf, dass nunmehr alle vier Kanten nahezu gleich stark reoxidiert sind. Die Fläche des reoxidierten Bereichs ist kleiner, als bei 600°C. Dafür weist die starke Grünfärbung darauf hin, dass der lokale Reoxidationsgrad in diesem Bereich höher liegt, als bei 600°C. Zudem ergibt sich ein schärferer Übergang zwischen reoxidiertem und reduziertem Bereich im Vergleich zu den Versuchen bei 600°C. Ein ähnliches Bild ergab sich nach der Reoxidation bei 800°C. Nach dem ersten Zyklus blieb die Halbkassette auch hier unbeschädigt und wies einen Reoxidationsgrad von ca. 9% auf. Nach dem zehnten Zyklus betrug dieser 10%. Die Zelle wies nun jedoch in den Ecken Risse durch alle Schichten hindurch auf (siehe Abb. 4.38).



Abb. 4.38: Reoxidationsprofil einer Zelle in einer CS-Design Halbkassette (Reoxidationsgrad 10%) nach Reoxidation bei 800°C für 1h mit einem Luftdurchfluss von 0,06l/min (Gaszuführung im Bild von unten)

Der stark unterschiedliche lokale Reoxidationsgrad an der Anströmkante ist in Aufnahmen vom Bereich der Anströmkanten zweier Zellen im Rasterelektronenmikroskop deutlich sichtbar (vgl. Abb. 4.39). Bei beiden Proben sind Elektrolyt und Substrat zu erkennen. YSZ und Nickel erscheinen in den Bildern hellgrau. Die beiden Phasen sind nur schwer zu unterscheiden. NiO erscheint dunkelgrau, Poren sind schwarz. Nach der Reoxidation bei 800°C ist das Substrat in diesem Bereich fast vollständig durchoxidiert. Die dunkelgraue Phase dominiert. Nur ganz vereinzelt sind noch Nickel-Partikel zu erkennen (siehe Pfeile in Abb. 4.39 (a)). Durch die Reoxidation bei 600°C dagegen ergibt sich lediglich ein niedriger lokaler Reoxidationsgrad. Im Substrat dominieren die hellgrauen Nickel- und YSZ-Phasen. Die Nickel-Partikel sind lediglich oberflächlich oxidiert. Besonders deutlich ist dies an dem in Abb. 4.39 (b) mit dem Pfeil markierten Partikel zu erkennen.

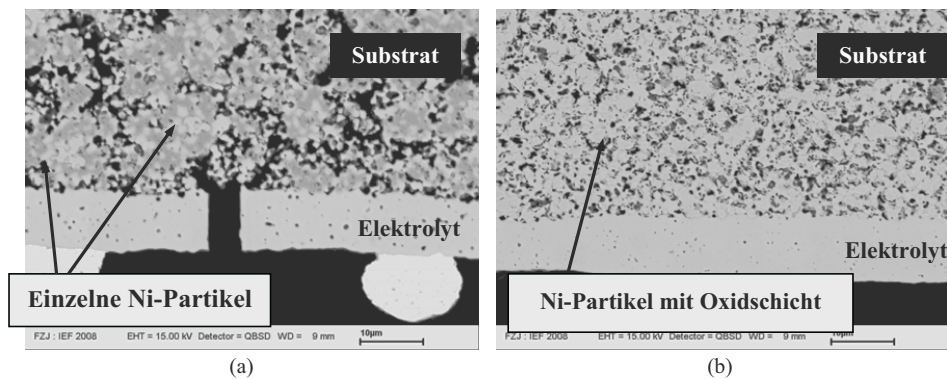


Abb. 4.39: Querschliffe von Zellen aus reoxidierten Halbkassetten im Bereich der Anströmkante nach Reoxidation unter den gleichen Bedingungen bei (a) 800°C und (b) 600°C

Damit unterscheidet sich in den Halbkassettenversuchen nicht der Reoxidationsgrad in Abhängigkeit der Temperatur, sondern das Reoxidationsprofil. Bei höheren Temperaturen werden kleinere Bereiche der Zelle reoxidiert, diese allerdings mit einem hohen lokalen Reoxidationsgrad. Bei niedrigeren Temperaturen dagegen ergeben sich geringere lokale Reoxidationsgrade und größere reoxidierte Bereiche. Dies lässt sich, ähnlich wie die Entstehung von Reoxidationsfronten in freien Zellen, ebenfalls mit der Wechselwirkung des Oxidschichtwachstums und der Gasdiffusion von Sauerstoff in die Substratstruktur erklären. Bei tieferen Temperaturen läuft die für das Oxidschichtwachstum geschwindigkeitsbestimmende Festkörperdiffusion von Ionen durch die Oxidschicht im Verhältnis zur Gasdiffusion von molekularem Sauerstoff in die Substratstruktur langsamer ab. Somit können Sauerstoffmoleküle von der Zellkante aus weiter in das Substrat vordringen, als bei höheren Temperaturen, bei denen sie sofort nach Eintritt in das Substrat mit metallischem Nickel reagieren. Bei hohen Temperaturen ergibt sich eine nahezu vollständige Reoxidation eines schmalen Bereichs entlang der Zellkanten, der sich daraufhin stark ausdehnt. Dort sind die Zellen jedoch über eine Lotverbindung an der Oberschale fixiert. Somit wirken dort nicht nur große Spannungen innerhalb des Zellverbundes, die nicht mehr, wie bei den freien Zellen, durch die Verbiegung der Zelle abgebaut werden können, sondern auch auf die Lotverbindung, deren Reißen im Betrieb ebenfalls katastrophale Folgen hätte.

Versuche gemäß überarbeiteter Definition des Reoxidationszyklus

Aufgrund der Ergebnisse der ersten Messreihen und der Weiterentwicklung des Reformers wurden die Parameter für den Reformer-Freibrand überarbeitet. Die benötigte Luftmenge konnte auf 0,37l reduziert werden. Diese muss gepulst über eine Zeit von 10min zugeführt werden. Die Temperatur bleibt unverändert bei 600°C. Damit wurden auch die Parameter für die weiteren Halbkassettenversuche verändert. Die Proben werden bei 600°C für 10min mit einem Durchfluss von 0,037l/min reoxidiert. Eine Zelle im CS-Design kann damit bis zu maximal 1,5% reoxidiert werden. Damit wurde der Reoxidationszyklus deutlich entschärft und in den entsprechenden Versuchen an Halbkassetten die Demonstration von 100 Redox-Zyklen ohne mechanische Schädigung angestrebt.

Abb. 4.40 zeigt eine Halbkassette nach dem ersten Zyklus. Der gemessene Reoxidationsgrad beträgt 1,5%. Das Reoxidationsprofil verläuft in einem schmalen Streifen entlang der Anströmkante und etwa dem ersten Drittel der Seitenkanten. Die Halbkassette wurde so lange redox-zykliert, bis sie erstmals eine mechanische Schädigung aufwies. Alle 10 Zyklen erfolgte eine optische Untersuchung auf mechanische Schädigungen. Bei den Untersuchungen variierten die gemessenen Reoxidationsgrade zwischen 1,2 und 1,8%, wobei die Reoxidationsprofile stets dem in Abb. 4.40 gezeigten Profil entsprachen. Die Halbkassette überstand 80 Zyklen ohne Schädigung. Die Untersuchung nach dem 90. Zyklus ergab eine Schädigung der Zelle. Im Bereich der Anströmkante wurden mittels Lichtmikroskop zwei Risse im Elektrolyten gefunden (vgl. Abb. 4.41). Somit konnten trotz des geringen Reoxidationsgrades nicht die angestrebten 100 Redox-Zyklen ohne Schädigung demonstriert werden. Der im Bereich der Anströmkante relativ hohe Reoxidationsgrad und die Fixierung der Zelle durch die Oberschale führen dazu, dass die Zelle auch diesen vergleichsweise moderaten Reoxidationszyklus nicht dauerhaft übersteht.



Abb. 4.40: CS-Design Halbkassette nach der Reoxidation bei 600°C für 10min mit einem Durchfluss von 0,037l/min (Gaszuführung im Bild von oben)

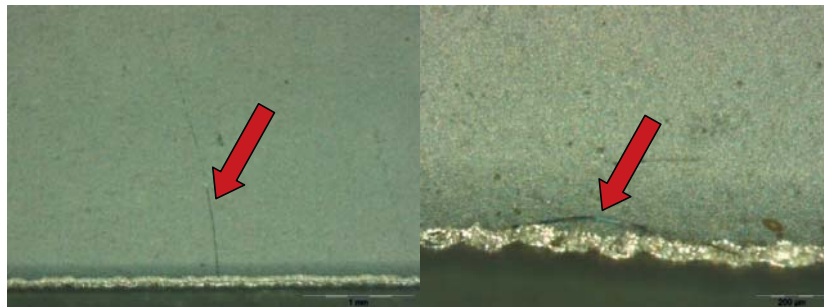


Abb. 4.41: Lichtmikroskopische Aufnahme von Rissen im Elektrolyten im Bereich der Anströmkante nach 90 Redox-Zyklen (die Pfeile markieren die Risse)

Neben der CS-Design Halbkassette mit einer Halbzelle auf einem dünnen Coat-Mix-Substrat wurde noch eine weitere Halbkassette, diesmal mit einer Zelle eines anderen Herstellers, vielfach-zykliert. Dabei handelt es sich ebenfalls um eine anodensubstratgestützte SOFC, deren Substrat allerdings deutlich dünner ($< 300\mu\text{m}$) ist. Aufgrund der geringeren Substratdicke ist der absolute Nickel Gehalt einer solchen Zelle geringer, so dass sich bei der Reoxidation unter den gleichen Bedingungen ein höherer maximal erreichbarer Reoxidationsgrad ergibt. Die genaue Substratzusammensetzung der Zelle wurde seitens des Herstellers nicht mitgeteilt. Eine überschlägige Rechnung unter der Annahme, dass die Substratzusammensetzung in etwa der des Coat-Mix-Substrats entspricht, ergibt einen Gesamt-Nickelgehalt im Substrat von ca. 30 – 35% des Coat-Mix-Substrats. Der maximal erreichbare Reoxidationsgrad der Zelle bei Reoxidation bei 600°C für 10min mit einem Durchfluss von $0,037\text{l/min}$ dürfte somit in etwa 4 – 5%, betragen. Die Untersuchung nach dem ersten Zyklus ergab einen Reoxidationsgrad von ca. 4%. Nach dem erfolgreichen Startversuch, nach welchem die Probe keine Schädigungen aufwies, wurden weitere neun Zyklen durchgeführt. Der Reoxidationsgrad nach dem zehnten Zyklus betrug 5%, das Reoxidationsprofil entsprach dem nach dem ersten Zyklus. Dieses ist in Abb. 4.42 gezeigt.



Abb. 4.42: CS-Design Halbkassette mit extern hergestellter Zelle nach einmaliger Reoxidation bei 600°C für 10min mit einem Luftdurchfluss von $0,037\text{l/min}$ (Gaszuführung im Bild von oben)

Im Unterschied zum Coat-Mix-Substrat wird hier nur ein Streifen entlang der Anströmkante reoxidiert. An den Seitenkanten ist keine Reoxidation zu erkennen. Die Grünfärbung direkt an der Kante weist darauf hin, dass dort der größte lokale Reoxidationsgrad erreicht wird. Auch nach zehn Zyklen blieb die Probe unbeschädigt und wurde weiteren zehn Zyklen unterzogen. Nach dem 20. Zyklus betrug der Reoxidationsgrad erneut 4%. Die Untersuchung der Zelle unter dem Mikroskop ergab nun allerdings eine Vielzahl von Rissen im Elektrolyten im Bereich der Anströmkante. Zwei Beispiele sind in Abb. 4.43 gezeigt.

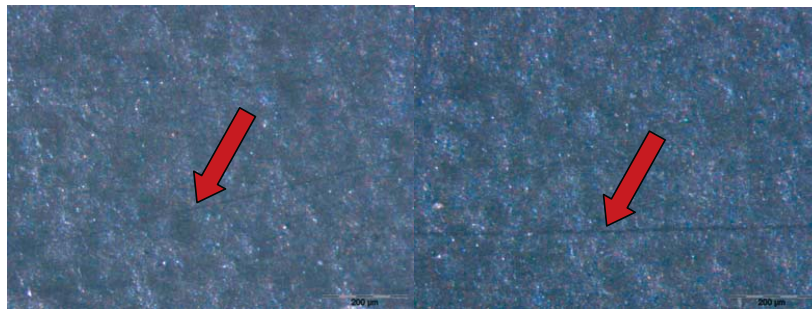


Abb. 4.43: Lichtmikroskopische Aufnahme von Rissen im Elektrolyten im Bereich der Anströmkante nach 20 Redox-Zyklen (die Pfeile markieren die Risse)

Zum Abschluss der Versuchsreihen an Halbkassetten wurde der CS-Design Messstand nochmals umgebaut und auf das sogenannte CSZ8-Design der Firma BMW angepasst. Der Aufbau der beiden Probenhalterungen für CS- bzw. CSZ-Design ist in Abb. 4.44 schematisch aus Sicht des Probenaufnehmers dargestellt.

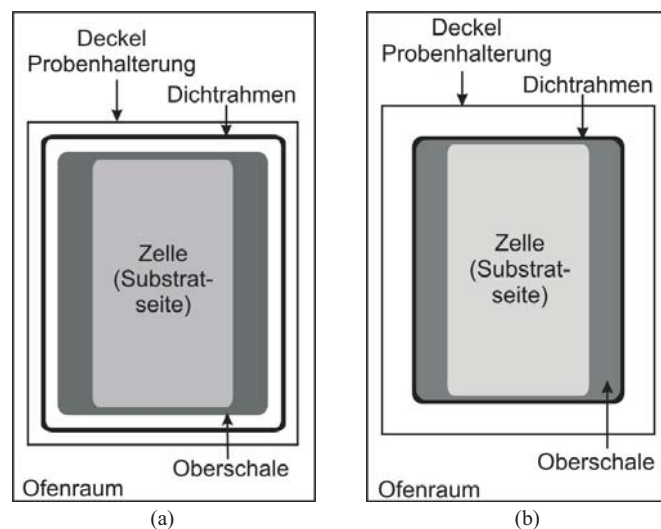


Abb. 4.44: Schematische Darstellung des Aufbaus der Probenhalterung für die Versuche mit (a) CS- bzw. (b) CSZ-Design Halbkassetten, Ansicht aus Sicht des Probenaufnehmers

Die CS-Design Halbkassetten wurden lediglich in die Vertiefung im Probenaufnehmer eingelegt und dort nicht weiter fixiert. Der Dichtrahmen wurde auf die äußere Umrandung des Probenaufnehmers aufgelegt, der dann mit dem Deckel verschraubt wurde. Dadurch wird der Probenraum gegen den Ofenraum abgedichtet. Beim CSZ-Design wird der Dichtrahmen in

die Vertiefung des Probenaufnehmers eingelegt, darauf wird die Probe und auf diese wiederum der Deckel aufgelegt. Durch die Verschraubung des Deckels mit dem Probenaufnehmer wird die Probe somit fest eingespannt und nicht mehr der Probenraum, sondern sogar nur der Anodenraum gegen den Ofenraum abgedichtet. Durch diese Veränderungen konnte der Messplatzaufbau noch mehr dem Aufbau im Stack angenähert werden.

Zunächst wurden einige Vorversuche zur Überprüfung der Funktionalität des neuen Aufbaus durchgeführt, auftretende Probleme behoben und schließlich der Testbetrieb wieder aufgenommen. Ziel des Versuchs war erneut die Demonstration von 100 Redox-Zyklen mit Reoxidation zu je 5% mit einer CSZ8-Halbkassette. Nach dem ersten und zehnten Zyklus ergaben sich Reoxidationsgrade von ca. 5 bzw. 6%. Das Reoxidationsprofil zeigte in beiden Fällen den gleichen Verlauf und konnte auch nach 21, 31 und 41 Zyklen bei Reoxidationsgraden von 4, 5 und nochmals 5% reproduziert werden. Abb. 4.45 zeigt das Reoxidationsprofil nach dem 31. Zyklus. Das Profil verläuft in einem breiten Streifen entlang der Anströmkante. Die Positionen der drei Gaszuführungslöcher im Probenhalter sind anhand des Profils zu erkennen. Das Streifenmuster auf der Zelle spiegelt die Kanalstruktur im Probenhalter wieder, der die Unterschale simulieren soll. Wieder entsteht eine scharfe Grenze zwischen reoxidiertem und reduziertem Bereich. Die Halbkassette überstand 41 Zyklen ohne jede Schädigung. Nach 46 Zyklen führte eine Funktionsstörung im Messaufbau zu einer ungewollten Reoxidation der Zelle über die gesamte Fläche. Die Wägung ergab einen Reoxidationsgrad von ca. 31%. Dadurch wurde die Probe massiv geschädigt. In einer Ecke der Anströmkante brach die Zelle. Außerdem brach das Lot entlang der gesamten Anströmkante, so dass sich die Zelle dort komplett von der Oberschale ablöste. Daraufhin musste der Versuch abgebrochen werden.

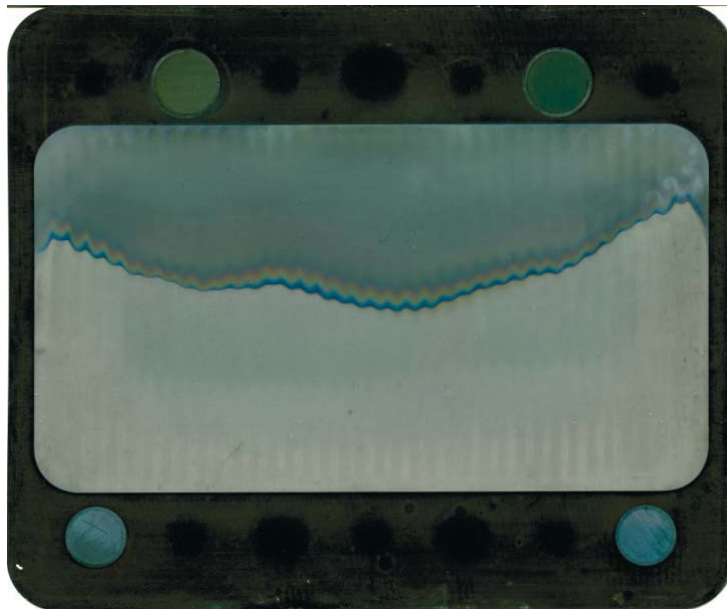


Abb. 4.45: CSZ8-Design Halbkassette mit extern hergestellter Halbzelle nach 31. Reoxidation zu 5% (Gaszuführung im Bild von oben)

Ergänzende Versuche

Für den Reoxidationszyklus im System ist eine gepulste Einleitung der für den Reformier-Freibrand benötigten Luftmenge vorgesehen. Daher wurde an G-Design Halbkassetten untersucht, ob die gepulste Zuleitung im Halbkassettenversuch zu anderen Resultaten führt als die kontinuierliche Gaszuleitung. Innerhalb der 10minütigen Versuchszeit wurde die Luft in zehn Pulsen von jeweils 10s Länge mit dazwischen liegenden Ruhezeiten von je 50s eingeleitet. Der Durchfluss wurde so angepasst, dass die Gesamtluftmenge gegenüber der kontinuierlichen Zuleitung unverändert blieb. Die Untersuchung der Halbkassette nach Abschluss des Versuchs ergab jedoch keine signifikanten Abweichungen in Reoxidationsgrad und -profil gegenüber dem kontinuierlichen Verlauf. Die Halbkassette in Abb. 4.46 (a) zeigt das Reoxidationsprofil bei kontinuierlicher Luftzuleitung. Abb. 4.46 (b) zeigt das Profil bei gepulster Zuleitung.



Abb. 4.46: G-Design Halbkassetten (Reoxidationsgrad 1,2%) nach einem Reoxidationszyklus bei 600°C für 10min, (a) kontinuierliche Luftzuleitung, (b) gepulste Luftzuleitung (Gaszuführung im Bild jeweils von rechts)

Die Anströmung der Zelle über eine Kante und damit die Ausbildung von Reoxidationsprofilen bzw. die Entstehung hoher lokaler Reoxidationsgrade bei den Halbkassettenversuchen stellt den Hauptgrund für die Schädigungen der Proben bereits bei sehr geringen Gesamt-reoxidationsgraden dar. Daher wurde in einigen Testreihen versucht durch zwei verschiedene Maßnahmen das Reoxidationsprofil zu beeinflussen und eine gleichmäßigere Reoxidation der Zelle zu erreichen. An einigen Halbkassetten wurden die Kanten der Zellen mit Glaslot versehen und dieses anschließend geschmolzen, wodurch die poröse Struktur des Substrats im Kantenbereich versiegelt wurde. Ziel dieser Maßnahme war, dass die eingeströmte Luft nicht mehr direkt im Bereich der Kante reagiert, sondern gleichmäßiger über die Substratfläche strömt und dieses in der Ebene homogen reoxidiert. Der gewünschte Effekt konnte in den Versuchen allerdings nicht nachgewiesen werden. Bei Reoxidation unter gleichen Bedingungen ergab sich zwischen den Halbkassetten mit und ohne Zellkantenversiegelung kein signifikanter Unterschied in den Reoxidationsprofilen (vgl. Abb. 4.47). Auch bei Versuchen mit längerer Reoxidationszeit oder höherem Durchfluss ergab sich kein signifikanter Unterschied, weder in den Reoxidationsprofilen noch im gemessenen Reoxidationsgrad (siehe Abb. 4.48). Auch mit CS-Design Halbkassetten wurden entsprechende Versuche durchgeführt. Diese konnten ebenfalls keine Veränderungen im Reoxidationsprofil durch Zellkantenversiegelung nachweisen.



Abb. 4.47: G-Design Halbkassetten (Reoxidationsgrad 1,2%) nach einem Reoxidationszyklus bei 600°C mit einem Durchfluss von 0,037l/min für 10min, (a) mit Zellkantenversiegelung, (b) ohne Zellkantenversiegelung (Gaszuführung im Bild links von links und im Bild rechts von rechts)



Abb. 4.48: G-Design Halbkassetten (Reoxidationsgrad 8%) nach einem Reoxidationszyklus bei 600°C mit einem Durchfluss von 0,37l/min für 10min, (a) mit Zellkantenversiegelung, (b) ohne Zellkantenversiegelung (Gaszuführung im Bild jeweils von links)

Als zweite Maßnahme wurde bei einigen Halbkassetten versucht den Bypass links und rechts der Zelle mittels Glaslot zu verschließen. Auch dies brachte jedoch keine Veränderung des Reoxidationsprofils (siehe Abb. 4.49 und Abb. 4.50).



Abb. 4.49: G-Design Halbkassetten (Reoxidationsgrad 1,2%) nach einem Reoxidationszyklus bei 600°C mit einem Durchfluss von 0,037l/min für 10min, (a) mit Bypassversiegelung, (b) ohne Bypassversiegelung (Gaszuführung im Bild links von links und im Bild rechts von rechts)



Abb. 4.50: G-Design Halbkassetten (Reoxidationsgrad 12,5%) nach einem Reoxidationszyklus bei 600°C mit einem Durchfluss von 0,42l/min für 10min, (a) mit Bypassversiegelung, (b) ohne Bypassversiegelung (Gaszuführung im Bild jeweils von rechts)

Fazit aus den Reoxidationsversuchen an Halbkassetten:

Die ohne Schädigung der Zelle tolerierbaren Reoxidationsgrade sind bei den Halbkassetten gegenüber den Versuchen an freien Zellen deutlich reduziert. Die einmalige Reoxidation einer G-Design Halbkassette zu 18% führte sofort zu einer mechanischen Schädigung. Ein Reoxidationsgrad von 10% bei Temperaturen von 600 bis 800°C ist grundsätzlich tolerierbar. Erste Schädigungen traten in einem Versuch mit einer CS-Design Halbkassette bei 800°C allerdings bereits nach 10 Zyklen auf. Bei 700 und 600°C überstanden die Proben die 10fach-Zyklisierung zu 10%. Nach der Überarbeitung des Redox-Zyklus wurde eine extern hergestellte Zelle in einer CS-Design Halbkassetten zu 5% reoxidiert. Sie überstand lediglich 20 Zyklen ohne Schädigung. Eine Zelle auf Basis des dünnen Coat-Mix-Substrats, ebenfalls in einer CS-Design Halbkassette, überstand 80 Zyklen mit einem Reoxidationsgrad von 1,5%. Die bestimmenden Parameter für Integrität bzw. Schädigung der Zelle sind die gleichen, wie bei den freien Zellen. Hauptgründe für die verminderte Reoxidationsbeständigkeit sind die großen Inhomogenitäten im lokalen Reoxidationsgrad, die durch die Anströmung der Zelle über eine Kante verursacht werden. Dabei variiert der Reoxidationsgrad zwischen nahezu 100% im Bereich der Anströmkante und bis zu 0% in weiten Teilen der Zellmitte, was zu einer zusätzlichen Erhöhung der Spannungen in der Zelle führt. Diese sind insofern besonders kritisch, als die Zelle in der Oberschale fest eingespannt ist. Daher können die Spannungen nicht durch die Verbiegung der Zelle zumindest teilweise abgebaut werden. Die größten Spannungen treten im Bereich der stark reoxidierten Anströmkante auf, wo sie zum Bruch des Elektrolyten, der ganzen Zelle oder des Lotes führen können. Alle drei Arten der Schädigung ziehen katastrophales Versagen der Zelle nach sich. Die mehrfache Reoxidation und erneute Reduktion (Redox-Zyklisierung) verschärft das Problem zusätzlich. Die induzierten Spannungen werden von Zyklus zu Zyklus immer größer und führen schließlich zum Versagen der Zelle. Mehrfache Reoxidation unter moderaten Bedingungen zu Reoxidationsgraden von unter 5% ist tolerierbar. Es ist jedoch nicht gelungen 100 Zyklen ohne Schädigung mit einer Halbkassette zu demonstrieren. Selbst das für die industrielle Anwendung im Bereich APU jedoch bei weitem nicht ausreichen. Kleinere Eingriffe in das Halbkassettdesign mit dem Ziel eine homogenere Reoxidation und somit eine höhere Reoxidationsstabilität zu erreichen waren nicht erfolgreich. Es muss allerdings darauf hingewiesen werden, dass die jeweils gewählten Reoxidationsbedingungen im Hinblick auf den Systembetrieb Maximalbedingungen darstellen. Im realen Betrieb wird beim Freibrand des Reformers ein Teil des Luftsauerstoffs verbraucht, so dass deutlich weniger Sauerstoff in den Anodengasraum der SOFC eingetragen wird, als bei

den durchgeführten Halbkassettenversuchen. Dies würde folglich auch zu nochmals deutlich verminderten Reoxidationsgraden führen. Nach den Ergebnissen der Halbkassettenversuche sollten die zyklisch wiederkehrende Reoxidation der Zellen im Stack vermieden werden. Ist dies nicht möglich, so empfiehlt es sich die Reoxidation möglichst bei Temperaturen unterhalb von 600°C durchzuführen. Wie schon bei den freien Zellen zeigen auch die Versuche an Halbkassetten, dass der Reoxidationsgrad so niedrig wie möglich sein sollte. Der in den Anodenraum eingeleitete Sauerstoff sollte in möglichst kurzer Zeit mit möglichst hohem Durchfluss zugeführt werden. Der maximal tolerierbare Reoxidationsgrad bei Halbkassetten bewegt sich im Bereich um 10%. Diesen Wert darf eine Zelle allerdings nur wenige Male erreichen. Bei einer großen Anzahl von Zyklen sollte der Reoxidationsgrad deutlich unter 1% liegen. Damit haben die Halbkassetten die in den Versuchen an freien Zellen gefundenen grundlegenden Mechanismen bei der Reoxidation bestätigt. Im Hinblick auf den Systembetrieb haben sie allerdings auch demonstriert, dass Zellen im Stack deutlich anfälliger für Beschädigungen durch die Reoxidation des Substrats sind. Im nächsten Schritt wurden schließlich Stacks redox-zykliert, um zu überprüfen ob solche Systeme grundsätzlich eine gewisse Toleranz gegenüber der Reoxidation des Substrats nicht nur in mechanischer, sondern auch in elektrochemischer Hinsicht (also im Hinblick auf die Stackleistung) aufweisen. Im folgenden Abschnitt sind die Stackversuche, die im Bezug auf die Versuchsbedingungen an die Halbkassettenversuche anknüpfen, dargestellt.

4.4 Untersuchungen an Stacks

Angelehnt an die Halbkassettenversuche wurden insgesamt vier Stacks mit jeweils fünf Ebenen redox-zykliert. Zielvorgabe war die Demonstration von 250 Redox-Zyklen bei 600 bzw. 700°C ohne elektrochemisch messbare Schäden. Zwei Stacks waren mit Zellen eines anderen Herstellers bestückt und zwei mit Zellen auf Basis dünner Coat-Mix-Substrate. In diesem Abschnitt werden die Versuchsprogramme, die an den einzelnen Stacks durchgeführt wurden und die entsprechenden Versuchsergebnisse kurz beschrieben.

Stack CSZ05-41 HT

Der erste redox-zyklierte Stack mit der Bezeichnung CSZ05-41 HT (mit extern hergestellten Zellen) wurde zunächst versehentlich zweimal mit 3,7l Luft pro Ebene innerhalb von 10min bei 600°C reoxidiert, also dem Zehnfachen des eigentlich vorgesehenen Luftvolumens. Trotzdem überstand er diese Zyklen ohne messbare Schädigung. Das Ziel von 250 Reoxidationszyklen mit 370ml Luft pro Ebene innerhalb von 10min bei 600°C erreichte er jedoch nicht. Probleme mit dem Teststand führten zu einem vorzeitigen Abbruch des Versuchs. Daher wird hier nicht die entsprechende Betriebskurve dargestellt. Der Versuch wurde mit einem zweiten, baugleichen Stack wiederholt.

Stack CSZ05-52 HT

Der zweite Stack mit den extern hergestellten Zellen (CSZ05-52 HT) überstand die 250 Zyklen bei 600°C schadlos und wurde anschließend 250 weiteren Zyklen, diesmal bei 700°C unterzogen. Auch danach zeigte er keine Anzeichen für eine Schädigung durch die Reoxidation.

Abb. 4.51 und Abb. 4.52 zeigen die Betriebskurve bzw. die in regelmäßigen Abständen bestimmten Kenndaten des Stacks während des Betriebs.

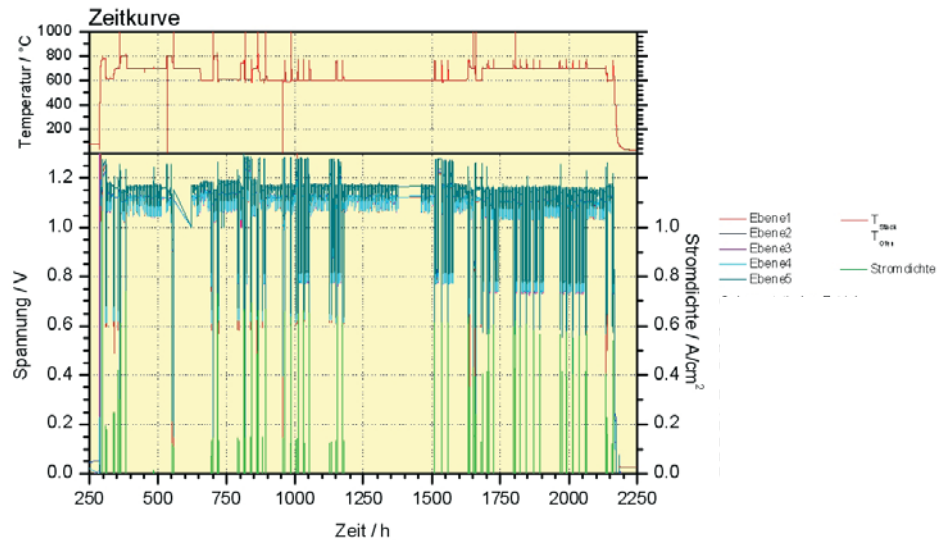


Abb. 4.51: Betriebskurve des Stacks CSZ05-52 HT

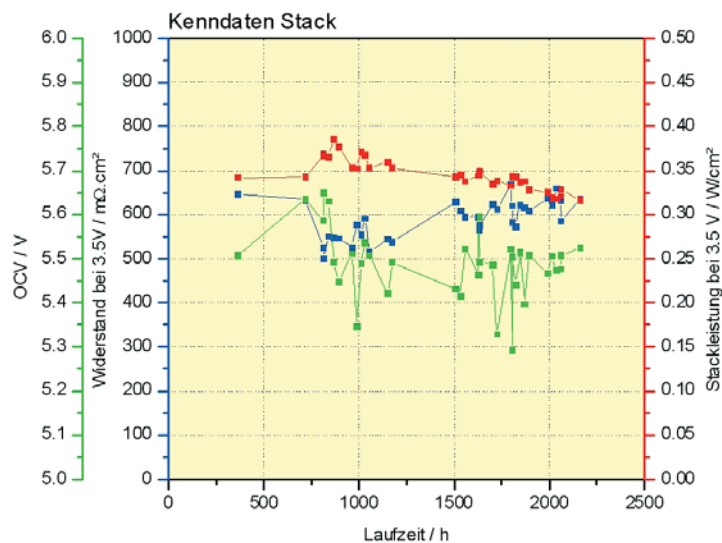


Abb. 4.52: Verlauf der Kenndaten des Stacks CSZ05-52 HT während des Betriebs aufgenommen bei 750°C mit Durchflüssen von 5l/min H₂, 5l/min Ar, 0,15l/min H₂O und 20l/min Luft

Nach dem letzten Redox-Zyklus und der anschließenden Messung der Kennlinie wurde der Stack noch einmal reoxidiert und unter Inertbedingungen mit Stickstoffspülung abgekühlt, um bei der Nachuntersuchung das Reoxidationsprofil analysieren zu können. Keine der Zellen zeigte bei der Untersuchung eine mechanische Schädigung. Die Reoxidationsprofile der Ebenen zwei und fünf sind in Abb. 4.53 gezeigt. Ähnlich wie bei den Halbkassetten ergibt

sich ein stark reoxidierter Bereich entlang der Anströmkante (im Bild oben). Die Kanalstruktur der Unterschale ist im Reoxidationsprofil deutlich zu erkennen. Seitenkanten und Abströmkante sind ebenfalls in einem schmalen Streifen stark reoxidiert. Die Reoxidationsprofile zeigen, dass die Untersuchungen an Halbkassetten die Situation im Stack in dieser Hinsicht also durchaus realistisch nachbilden.

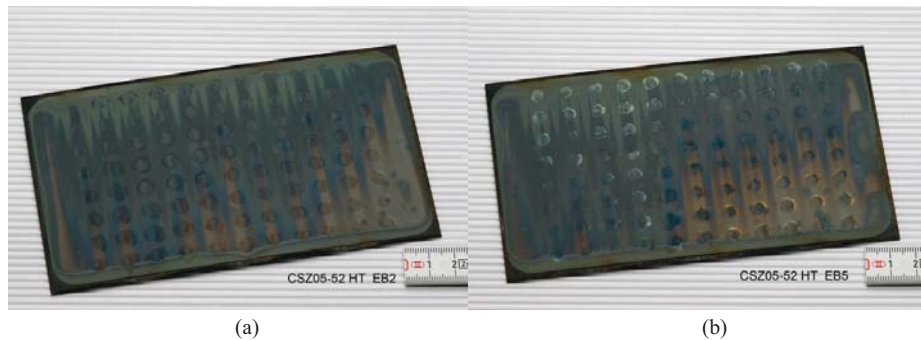


Abb. 4.53: Zellen aus dem Stack CSZ05-52 HT nach einem Reoxidationszyklus bei 600°C mit einem Durchfluss von 0,037l/min für 10min, (a) Ebene 2, (b) Ebene 5 (Gaszuführung im Bild jeweils von oben)

Stack CS05-19

Der mit Zellen auf Basis dünner Coat-Mix-Substrate bestückte Stack CS05-19 überstand ebenfalls 250 Reoxidationszyklen bei 600°C mit 370ml Luft pro Ebene in 10min ohne Schädigung. Nach 125 Zyklen bei 700°C zeigte er jedoch Spannungseinbrüche, so dass der Versuch abgebrochen werden musste. Abb. 4.54 zeigt die entsprechende Betriebskurve. In Abb. 4.55 sind die Kenndaten aufgetragen.

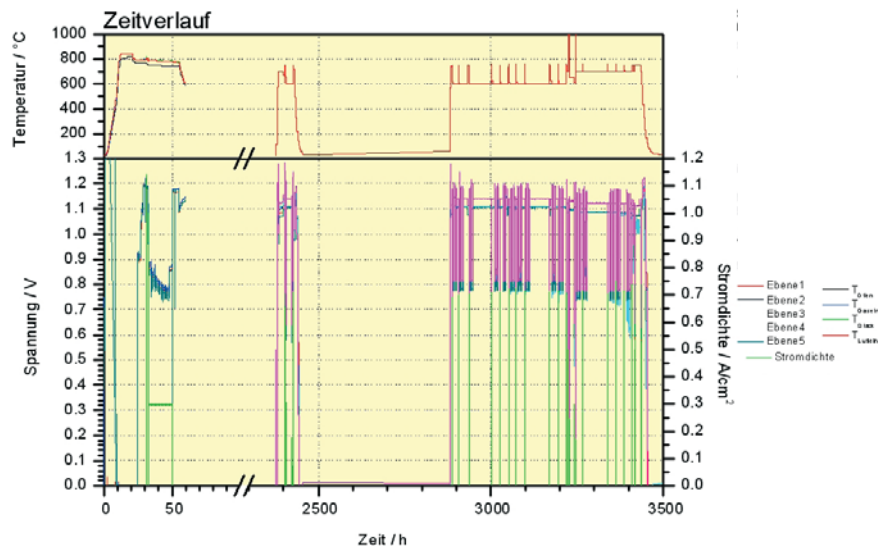


Abb. 4.54: Betriebskurve des Stacks CS05-19

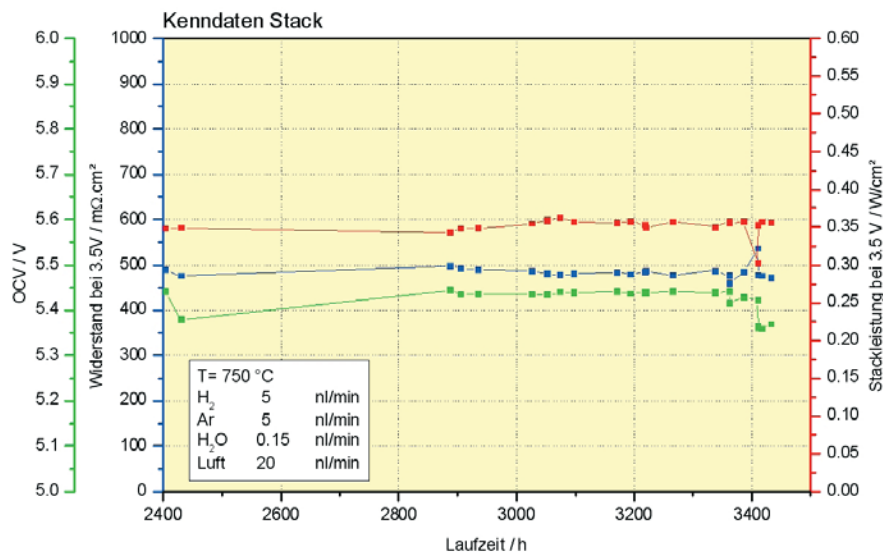


Abb. 4.55: Verlauf der Kenndaten des Stacks CS05-19 während des Betriebs aufgenommen bei 750°C mit Durchflüssen von 5l/min H₂, 5l/min Ar, 0,15l/min H₂O und 20l/min Luft

Der Stack konnte nicht im reoxidierten Zustand abgekühlt werden. Die Nachuntersuchung ergab Risse in vier der fünf Zellen. Die Ebene 3 wies im Anströmbereich starke Verwölbungen und extrem viele Risse auf (siehe Abb. 4.56). Es ist unklar, ob diese Schädigung nur durch die Redoxzyklisierung hervorgerufen worden ist, oder ob eine Vorschädigung der Fügenaht vorhanden war. Durch den Bruch des Lotes im Betrieb ist offensichtlich Luft direkt in den Anodenraum gelangt, was zu einem Brand geführt hat. Die dadurch hervorgerufenen sehr hohen Temperaturen haben schließlich die starke Aufwölbung der Zelle am Brandherd verursacht.



Abb. 4.56: Ebene 3 aus dem Stack CS05-19 nach 250 Redox-Zyklen bei 600 und 125 Zyklen bei 700°C

Stack CS05-20

Der letzte Stackversuch wurde mit dem Stack CS05-20 durchgeführt. Dieser wurde zunächst 25 Zyklen bei 600°C, weiteren 25 bei 750°C und schließlich 250 bei 700°C mit 370ml Luft pro Ebene in 10min unterzogen (vgl. Abb. 4.57) und überstand alle 300 Zyklen ohne Schädigung.

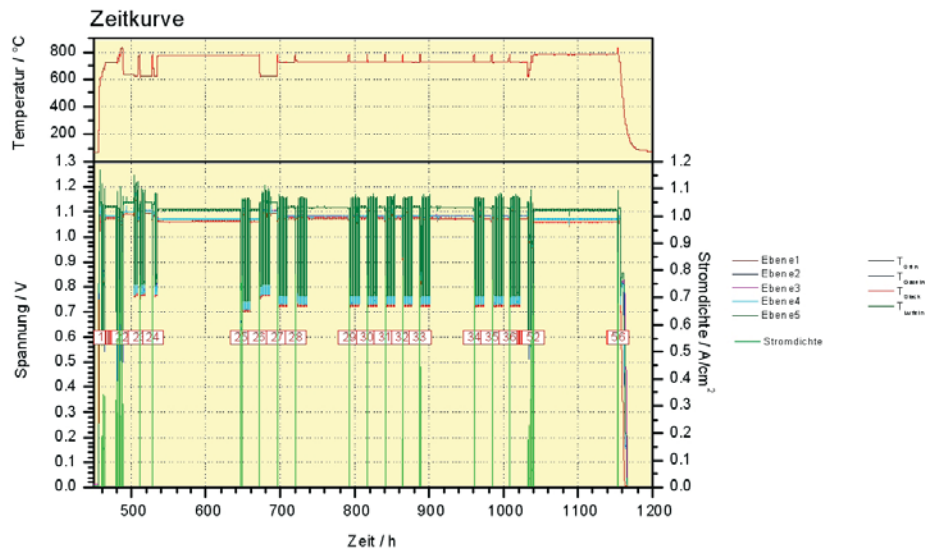


Abb. 4.57: Betriebskurve des Stacks CS05-20

Nach dem insgesamt 1100-stündigen Betrieb zeigte er lediglich eine leichte Degradation in der Stackleistung, wobei nicht klar ist ob diese auf die Betriebsdauer an sich oder die Redox-Zyklisierung zurückzuführen ist (siehe Abb. 4.58).

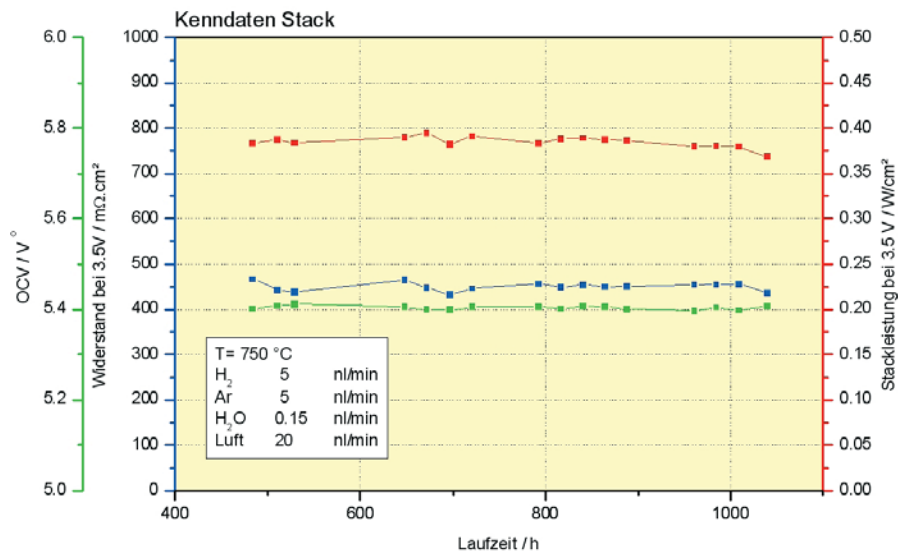


Abb. 4.58: Verlauf der Kenndaten des Stacks CS05-20 während des Betriebs aufgenommen bei 750°C mit Durchflüssen von 5l/min H₂, 5l/min Ar, 0,15l/min H₂O und 20l/min Luft

Bei der Nachuntersuchung wurde lediglich in Ebene 1 ein Riss gefunden, wobei der Risstyp untypisch für Reoxidationsrisse ist. Möglicherweise ist dieser erst während des Abkühlprozesses entstanden. Bei den vier anderen Zellen konnten auch unter dem Lichtmikroskop keine Risse gefunden werden.

Fazit aus den Reoxidationsversuchen an Stacks:

Der Nachweis der Redox-Zyklierbarkeit von Stacks gemäß dem aufgrund des Reformierfreibrandes definierten Zyklus mit beiden verwendeten Zelltypen konnte erbracht werden. Das Ziel der Demonstration von 250 Zyklen mit 370ml Luft pro Ebene innerhalb von 10min bei 600°C wurde mit drei von vier Stacks erreicht. Zwei Stacks überstanden gar entsprechende Zyklen bei 700°C. Bei diesen Stacks sind weder mechanische Schädigungen entstanden, noch wurden Veränderungen im Hinblick auf das elektrochemische Verhalten beobachtet. Die Stacks haben sich somit als toleranter gegenüber Redox-Zyklen gezeigt, als nach den Ergebnissen der Halbkassettenversuche zu erwarten war. Eine mögliche Erklärung dafür könnte die zusätzliche mechanische Belastung der Halbkassetten durch den wiederholten Ein- und Ausbau und die damit verbundene zusätzliche Thermozyklisierung (wiederholtes Erhitzen auf Versuchstemperatur und anschließendes Abkühlen auf Raumtemperatur) sein, die bei den Stackversuchen nicht vorkommt. Auch für die Stacks gilt, dass die gewählten Reoxidationsbedingungen im Hinblick auf den Systembetrieb Maximalbedingungen darstellen. Die demonstrierte Zyklenzahl reicht für die industrielle Anwendung im Bereich APU nicht aus. Dennoch haben die Versuche gezeigt, dass für Festoxid-Brennstoffzellensysteme eine Redox-Zyklisierung bei geeigneter Wahl der Parameter grundsätzlich tolerierbar sein und die Lebensdauer der Systeme durch die Optimierung der Spezifikationen für Redox-Zyklen entscheidend verbessert werden kann.

5 Zusammenfassung

Die Verbesserung der Leistungsstabilität ist eine wichtige Voraussetzung für eine erfolgreiche Markteinführung von Festoxid-Brennstoffzellen. In diesem Zusammenhang ist die Toleranz gegenüber der Reoxidation der typischerweise aus einem Cermet aus Nickel und Yttriumoxid stabilisiertem Zirkoniumdioxid (YSZ) bestehenden Anode ein entscheidendes Kriterium. Wie in der Einführung in das Thema dargelegt, hat die Reoxidationsproblematik insbesondere im Zuge der Diskussion um einen Einsatz der Festoxid-Brennstoffzelle im Bereich mobiler Anwendungen wachsende Aufmerksamkeit erlangt. Dass die Reoxidation des Nickels in der Anode sich negativ auf die Leistungsstabilität der SOFC auswirkt, war bereits früh bekannt. Die ersten Untersuchungen des Phänomens konzentrierten sich vornehmlich auf Versuche an Substraten. An ganzen Zellen oder gar Stacks wurden nur wenige Versuche durchgeführt.

In dieser Arbeit wurde der Einfluss der Reoxidation auf anodengestützte Festoxid-Brennstoffzellen systematisch von der Ursache über die bestimmenden Prozesse und Einflussgrößen bis hin zu anwendungsbezogenen Tests untersucht. Dabei galt das Hauptaugenmerk, wie in der Zielsetzung dargelegt, bewusst und daher kontrolliert durchgeführten Reoxidationszyklen, die unter Umständen in einem SOFC-Betriebszyklus, besonders in mobilen Anwendungen, vorgesehen werden müssen. Die Untersuchungen wurden an sogenannten freien Halbzellen, bestehend aus Substrat, Anode und Elektrolyt, an Halbkassetten (in speziell geformte Rahmenbleche fest eingefügte Halbzellen) und Stacks durchgeführt.

Die Versuche an freien Zellen haben folgende Erkenntnisse geliefert:

Aufnahmen von reoxidierten Nickel-Partikeln im Substrat offenbarten, dass das NiO nicht flächig in einer dichten Schicht auf der frei zugänglichen Nickel-Oberfläche aufwächst. Bei der Reoxidation entstehen vielmehr kleine, sich teilweise gegenseitig überlappende NiO Plättchen. Zwischen den Plättchen bilden sich Zwischenräume. Innerhalb des NiO entsteht eine Mikroporosität und somit eine stark veränderte Morphologie des NiO im Vergleich zum Ursprungszustand. Dies ist die grundlegende Ursache der Reoxidationsproblematik. Sie kann durch Veränderungen der Mikrostruktur von Substrat und Anode nicht grundsätzlich behoben werden.

Das schwammartige Wachstum des NiO hat zur Folge, dass die NiO-Partikel sich über das Maß des Ursprungszustands hinaus ausdehnen. Es entstehen Spannungen in Substrat und Anode, die zu Mikrorissen führen können. Solche Risse beeinflussen durch den Verlust von Leitpfaden die Leistung der Zelle negativ, führen allerdings noch nicht zum vollständigen Versagen der Zelle. Die mikrostrukturellen Veränderungen führen jedoch auch zu einer makroskopischen Ausdehnung des Substrats bzw. der Anode über das ursprüngliche Maß hinaus. Die übrigen Zellkomponenten, also Elektrolyt und Kathode, können dieser Ausdehnung nicht folgen. Insbesondere der direkt an die Anode angrenzende Elektrolyt kann unter Zugspannungen geraten und mechanisch geschädigt werden. Eine mechanische Schädigung der Kernkomponente der SOFC hat katastrophale Folgen für die Zelle und führt zu ihrem vollständigen Versagen. Die Schädigung des Elektrolyten hat nicht nur schlimmere Folgen sondern tritt auch häufiger und früher auf. Daher galt bei den durchgeführten Untersuchungen der mechanischen

Schädigung des Elektrolyten durch die Reoxidation von Substrat und Anode die Hauptaufmerksamkeit.

Ob die Reoxidation zu einer Schädigung der Zelle führt, hängt maßgeblich von dem erreichten Reoxidationsgrad, also dem Anteil des Nickels in Substrat und Anode, welches reoxidiert wurde, und der Homogenität der Reoxidation ab. Beide Faktoren werden über verschiedene Einflussgrößen bestimmt. Dies sind Temperatur, Zeit, Luftdurchfluss, Substratdicke und Substratporosität. Die Untersuchungen hinsichtlich des Einflusses dieser Größen haben ergeben, dass zwei Prozesse den Ablauf der Reoxidation bestimmen. Dies sind die Oxidationsreaktion selbst, die durch Festkörperdiffusion von Ionen durch die bereits gebildete NiO-Schicht bestimmt wird und die Gasdiffusion von Sauerstoffmolekülen in die Substratstruktur hinein. Über diese Prozesse beeinflussen die genannten Einflussgrößen den Ablauf der Reoxidation und damit auch die Zellantwort. Die Zelle verhält sich bei der Reoxidation völlig unterschiedlich, je nachdem welcher Prozess den Ablauf der Reoxidation dominiert. Maßgeblich dafür ist die Reoxidationstemperatur. Bei Temperaturen ab 600°C aufwärts läuft die Oxidationsreaktion sehr schnell ab. Somit dominiert der Sauerstofftransport ins Substrat. Je höher die Temperatur, desto schneller die Oxidationsreaktion, desto höher der in gleichen Zeiten erreichte Reoxidationsgrad und desto inhomogener die Reoxidation. Es bilden sich Reoxidationsfronten im Substrat aus, die den bereits reoxidierten und noch reduzierten Bereich voneinander abgrenzen. Bei Temperaturen unterhalb von 600°C dagegen dominiert die nun deutlich langsamere Oxidationsreaktion gegenüber dem Sauerstofftransport ins Substrat, der nun praktisch keine Rolle spielt. Die Reoxidation erfolgt homogen. Die in gleichen Zeiten erreichten Reoxidationsgrade nehmen mit sinkender Temperatur immer weiter ab. Bei 300°C findet praktisch keine Reoxidation mehr statt.

Eine inhomogene Reoxidation führt zur Entstehung zusätzlicher Spannungen im Substrat, die zunächst zu einer von der Position der Reoxidationsfront abhängigen Verbiegung der Zelle führen. Diese zusätzlichen Spannungen sorgen dafür, dass mechanische Schädigungen bei umso niedrigeren Reoxidationsgraden eintreten, je höher die Temperatur bei der Reoxidation ist.

Der Reoxidationsgrad steigt erwartungsgemäß mit der Reoxidationszeit an. Die beste Anpassung an die Messwerte ergab die Beschreibung mittels des parabolischen Oxidationsmodells. Bei Erhöhung des Luftdurchflusses bei der Reoxidation steigt der Reoxidationsgrad ebenfalls an, allerdings nur bis zu einem auch durch die Versuchsanordnung bestimmten Wert. Bei weiterer Erhöhung des Durchflusses bleibt der Reoxidationsgrad konstant. Ab diesem Wert kann die Reoxidation durch eine Erhöhung des Sauerstoffangebots nicht weiter beschleunigt werden. Dies kann man sich im Betrieb zu Nutze machen, indem man eine vorgegebene Luftmenge in möglichst kurzer Zeit mit möglichst hohem Durchfluss einleitet und damit den Reoxidationsgrad möglichst niedrig hält.

Der maximal tolerierbare Reoxidationsgrad für eine freie Zelle ist neben der Temperatur auch von den Substrateigenschaften, also Substratdicke und -porosität, abhängig. Im Rahmen dieser Arbeit wurden für Temperaturen zwischen 400 und 800°C für alle getesteten Zelltypen Grenzwerte für den Reoxidationsgrad definiert unterhalb dessen die Zellen ohne mechanische Schädigung bleiben. Der Einfluss der Substratporosität konnte dabei auf die geänderte Gewichtung der bestimmenden Prozesse beim Ablauf der Reoxidation und die geringere freizugängliche Nickel-Oberfläche bei dichteren Substraten zurückgeführt werden. Zellen auf dich-

teren Substraten zeigten generell einen geringeren maximal tolerierbaren Reoxidationsgrad. Die Reoxidationszeit, die bei gleichen Bedingungen nötig ist, um die Grenzwerte zu erreichen, ist jedoch deutlich länger, als bei Zellen auf poröseren Substraten. Die Zellen auf dichteren Substraten können daher hinsichtlich des Systembetriebs als toleranter gegenüber der Reoxidation bezeichnet werden.

Aus den Erkenntnissen der Versuchsreihen wurde ein Modell zur Berechnung des zu erwartenden Reoxidationsgrades einer freien Zelle in Abhängigkeit von Temperatur, Zeit, Luftdurchfluss, Substratdicke und Substratporosität auf Basis des parabolischen Oxidationsmodells entwickelt. Damit und mit den in den Messreihen ermittelten maximal tolerierbaren Reoxidationsgraden verschiedener Zelltypen bei Temperaturen zwischen 400 und 800°C kann eine fundierte Prognose erfolgen, ob eine freie Zelle bekannten Typs einen definierten Reoxidationszyklus ohne Schädigung überstehen kann oder nicht.

Die Versuche an Halbkassetten haben gezeigt, dass die Reoxidationsproblematik im Vergleich zu den freien Zellen in einer systemnahen Konfiguration nochmals erheblich verschärft wird. War bei den freien Zellen ein Reoxidationsgrad von 20% noch in jedem Fall tolerierbar, so zeigen die Halbkassetten bei Reoxidationsgraden in diesem Bereich bereits Schädigungen. Im Gegensatz zu den freien Zellen wurden die Halbkassetten wiederholt reduziert und wieder reoxidiert (redox-zykliert). Die für die Versuche gewählten Versuchsbedingungen wurden gemäß den für einen realistischen Betriebszyklus vorgesehenen Reoxidationszyklen eingestellt. Damit konnten erste Erkenntnisse darüber gewonnen werden, ob ein solcher Reoxidationszyklus grundsätzlich vom System toleriert werden kann, ob mit dem entsprechenden Zyklus eine wiederholte Redox-Zyklisierung möglich ist und welche Parameter geändert werden müssen, um eine große Anzahl von Redox-Zyklen ohne Schädigung der Zellen im System tolerieren zu können. Die ersten Versuche an Halbkassetten ergaben auf der Substratoberfläche erkennbare Reoxidationsprofile. Teile des Substrats, insbesondere im Bereich der Anström- und Seitenkanten, werden stark reoxidiert, während andere Teile im vollständig reduzierten Zustand verbleiben. Dies sorgt für die Entstehung zusätzlicher Spannungen im Bereich der Zellkanten, die nicht wie bei den freien Zellen durch Verbiegung abgebaut werden können und somit für eine Schädigung der Zellen bei relativ niedrigen Reoxidationsgraden sorgen.

Im Rahmen des Projekts ENSA wurde mit dem CS-Design ein neues Stackdesign für den Einsatz in mobilen Anwendungen entwickelt und getestet. Der erste im Projekt definierte Reoxidationszyklus wurde daher an CS-Design Halbkassetten untersucht. Die Zellen wurden bei 600, 700 und 800°C mit 3,6l Luft innerhalb 1h reoxidiert. Sie erreichten Reoxidationsgrade von um 10%. Alle vier Kanten der Zelle wurden reoxidiert, wobei der Bereich in der Mitte der Zelle im vollständig reduzierten Zustand verblieb. Es wurde deutlich, dass Design, Gasführung und Strömungsbedingungen die Reoxidation in systemnahen Konfigurationen stark beeinflussen. Bei 600 und 700°C überstanden die Halbkassetten 10 Zyklen ohne Schädigung, bei 800°C ergaben sich bereits nach 10 Zyklen massive Schädigungen der Zelle. Die unterschiedlichen Temperaturen hatten keinen Unterschied im erreichten Reoxidationsgrad sondern Veränderungen im Reoxidationsprofil zur Folge. Je höher die Temperatur, desto schmaler der reoxidierte Bereich und desto höher der lokale Reoxidationsgrad entlang der Zellkanten. Nach diesen ersten Versuchen wurde der Reoxidationszyklus überarbeitet und entschärft. Die Luftmenge wurde auf ein Zehntel reduziert und die Reoxidationszeit auf 10min sowie die Temperatur auf 600°C festgelegt. Der Reoxidationsgrad ergab sich nunmehr zu ca. 1,5% bei

den Jülicher Zellen für das CS-Design bzw. 5% bei Zellen eines anderen Herstellers. Die Profile erstreckten sich nur noch entlang der Anströmkante und Teilen der Seitenkanten. Dennoch gelang die angestrebte Demonstration von 100 Zyklen ohne Schädigung nicht. Versuche die Reoxidationsprofile in ihrer Form durch kleinere Eingriffe in das Design zu beeinflussen hatten keinen Erfolg.

Damit haben die Halbkassettenversuche demonstriert, dass die Reoxidationstoleranz anodengestützter Festoxid-Brennstoffzellen in systemnahen Konfigurationen deutlich geringer ist, als die freier Zellen. Selbst sehr kleine Reoxidationsgrade führen nach wenigen Zyklen zur Schädigung. Dies ist insbesondere auf die stark inhomogene Reoxidation der Zellen zurückzuführen. Kleine Bereiche werden stark reoxidiert, während der Rest der Zelle nicht tangiert wird. In den reoxidierten Bereichen ergeben sich aufgrund des hohen lokalen Reoxidationsgrades katastrophale Schädigungen. Über Veränderungen im Kassetten-Design kann dieses grundsätzliche Problem nicht behoben werden. Den Ergebnissen der Halbkassettenversuche zur Folge sollten Reoxidationszyklen im System vermieden oder die Bedingungen für die Reoxidation noch stärker entschärft werden, d. h. geringere Reoxidationstemperaturen und Luftvolumina sowie kürzere Reoxidationszeiten für einen kontrollierten Reoxidationszyklus vorgeschrieben werden.

Für die Stacktests hinsichtlich Redox-Zyklisierung war ebenfalls der zuvor beschriebene Reoxidationszyklus bei 600°C mit Einleitung von 0,37l Luft in 10min pro Zelle vorgesehen. Neben Erkenntnissen über das Verhalten der Stacks bei Redox-Zyklisierung über die Ergebnisse der Halbkassettenversuche hinaus war das Ziel der Stacktests auch die Beobachtung der Leistungsentwicklung der Stacks. Auch mechanisch unbeschädigte Zellen können durch wiederholte Reoxidation an Leistung einbüßen. Der erste Stack mit extern hergestellten Zellen überstand zunächst zwei versehentlich durchgeführte Reoxidationen mit der 10fachen Luftmenge und anschließend auch 250 Zyklen gemäß der Vorschrift ohne mechanische Schädigung aber auch ohne jeden Einfluss auf die Zellleistung. Erst nach 125 Zyklen bei 700°C brach seine Leistung ein. Ein zweiter, baugleicher Stack überstand nach 250 Zyklen bei 600°C auch 250 Zyklen bei 700°C ohne mechanische Schädigung und Leistungsverluste. Die Nachuntersuchungen des Stacks zeigten, dass die Halbkassettenversuche die Situation im Stack durchaus realistisch nachzubilden vermögen. Dennoch erwiesen sich die Stacks als reoxidations-toleranter als die Halbkassetten. Eine mögliche Erklärung dafür könnte die Tatsache sein, dass die Halbkassetten neben den Redox-Zyklen auch mehreren Thermo-Zyklen unterzogen wurden um regelmäßige Untersuchungen durchführen zu können. Dies war bei den Stackversuchen nicht der Fall. Die beiden getesteten Stacks mit Jülicher Zellen bestätigten die vorgenannten Versuche. Der erste Stack musste nach 250 Zyklen bei 600°C und 125 bei 700°C abgeschaltet werden, da er deutliche Spannungseinbrüche zeigte. Ein zweiter Stack mit Jülicher Zellen überstand 25 Zyklen bei 600°C, 25 bei 750°C und 250 bei 700°C ohne jede Schädigung oder Degradation. Damit bestätigen die Stackversuche einerseits, dass bereits niedrige Reoxidationsgrade bei Redox-Zyklisierung zum Zellversagen führen können. Andererseits überstanden alle Stacks deutlich mehr Zyklen, als alle Halbkassetten. Für einen Einsatz im Bereich mobiler Anwendungen sind 500 Zyklen zwar noch längst nicht ausreichend. Dennoch zeigt sich, dass die Redox-Zyklisierung im System nicht grundsätzlich ausgeschlossen werden muss. Insbesondere bei weiterer Entschärfung der Zyklen durch niedrigere Temperaturen,

kleinere Luftmengen und kürzere Reoxidationszeiten ist die Tolerierung einer ausreichend großen Anzahl von Zyklen durch das System grundsätzlich denkbar.

Die Untersuchungen im Rahmen dieser Arbeit haben ergeben, dass anodengestützte Festoxid-Brennstoffzellen auf Basis von Substraten und Anoden aus einem Cermet aus Nickel und YSZ nicht reoxidationsstabil sind. Reoxidationsstabilität kann nur durch Verwendung anderer Werkstoffe für Substrat und Anode erreicht werden. Es ist jedoch bis heute nicht gelungen alternative Substrate und Anoden zu entwickeln, die den Anforderungen in einer SOFC im gleichen Maße gerecht werden, wie die heute Verwendeten. Die Ursache der Instabilität gegenüber der Reoxidation liegt im Ablauf der Nickel-Oxidation selbst begründet. Somit kann die Problematik nicht grundsätzlich aufgelöst werden. Wie die ursächliche Ausdehnung von NiO-Partikeln sich auswirkt und welche Zusammenhänge zu den beobachteten Zellantworten bis hin zum Zellversagen führen, konnte in dieser Arbeit aufgeklärt werden. Trotzdem das Problem nicht endgültig lösbar ist weisen heutige Festoxid-Brennstoffzellen eine gewisse Toleranz gegenüber der Reoxidation ihrer Anode auf. Diese Toleranz kann geringfügig durch Anpassungen in der Mikrostruktur von Substrat und Anode beeinflusst werden. Müssen im Rahmen des Betriebs einer Festoxid-Brennstoffzelle bewusste Reoxidationszyklen durchgeführt werden, so sind die mechanische und die Leistungsstabilität stark von den Reoxidationsbedingungen, also der Temperatur bei der sie stattfindet, ihrer Zeitdauer und des Luftvolumens mit der Substrat und Anode beaufschlagt werden, abhängig. Muss das System eine große Anzahl solcher Zyklen tolerieren, so können die Reoxidationsbedingungen nur in sehr engen Grenzen variiert werden. Die Substrate dürfen nur sehr geringe Reoxidationsgrade erreichen. Viele Reoxidationszyklen müssen insbesondere Systeme für den Einsatz im Bereich mobiler Anwendungen tolerieren. Diese sind zumeist zudem noch mit Thermo-Zyklen, also dem wiederholten Abkühlen des Systems auf Raumtemperatur und anschließendem wieder Aufheizen auf Betriebstemperatur, verbunden. Das Zusammenwirken beider Effekte belastet die Werkstoffe und Komponenten der Brennstoffzellen zusätzlich und verschärft die Problematik. Daher sollte die Vermeidung einer Reoxidation von Substrat und Anode im System angestrebt werden. Eine unkontrollierte Reoxidation aufgrund von Fehlfunktionen oder Undichtigkeiten kann das System nicht überstehen. Ein unter Umständen erfolgsversprechender Ansatz zur Verbesserung der Reoxidationstoleranz von Festoxid-Brennstoffzellen, der an diese Arbeit anschließen könnte ist die Passivierung des Nickels im Substrat durch Schutzbeschichtungen. Ein solcher Ansatz bringt große Herausforderungen im Hinblick auf eine geeignete Beschichtungstechnologie mit sich. Die Wirksamkeit solcher oder anderer Maßnahmen zur Erhöhung der Reoxidationstoleranz von Festoxid-Brennstoffzellen kann allerdings nunmehr mit den vorhandenen Versuchsaufbauten und durch den Vergleich mit der in dieser Arbeit geschaffenen Datenbasis überprüft werden.

6 Literatur

- [1] IPCC, 2007: Climate Change 2007: Synthesis Report. Contribution of Working Groups I, II and III to the Fourth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change [Core Writing Team, Pachauri, R.K. and Reisinger, A. (eds.)]. IPCC, Geneva, Switzerland, 104 pp.
http://www.ipcc.ch/pdf/assessment-report/ar4/syr/ar4_syr.pdf
- [2] Strategiekreis Wasserstoff des Bundesministeriums für Wirtschaft und Arbeit: *Strategiepapier zum Forschungsbedarf in der Wasserstoff-Energietechnologie*; München, im Januar 2005
http://www.ffe.de/download/strath2/SKH2_deutsch.pdf
- [3] RWE Power Aktiengesellschaft Essen / Köln: *Kraftwerk Niederaußem – Ein Standort voller Energie*
<http://www.rwe.com/generator.aspx/property=Data/id=135278/broschuere-kraftwerk-niederaussem-pdf.pdf>
- [4] P. Lamp, J. Tachtler, O. Finkenwirth, S. Mukerjee, S. Shaffer; *Development of an Auxiliary Power Unit with Solid Oxide Fuel Cells for Automotive Applications*; Fuel Cells, 3, (2003), S.146
- [5] J. Botti; *The Revolution Through Evolution: Delphi Solid Oxide Fuel Cell for APU and Hydrogen Reformation*; Powertrain Int., 5, Nr. 4, (2003), S. 20
- [6] E. Ivers-Tiffée, A. Weber, D. Herbrist; *Materials and Technologies for SOFC-Components*; J. Eur. Ceram. Soc., 21, (2001), S. 1805
- [7] D. Simwonis, H. Thulen, F. J. Dias, A. Naoumidis, D. Stöver; *Properties of Ni/YSZ Porous Cermets for SOFC Anode Substrates Prepared by Tape Casting and Coat-Mix® Process*; J. Mater. Process. Tech., 93, (1999), S. 107
- [8] W. R. Grove; *On Voltaic Series and the Combination of Gases by Platinum*; Phil. Mag., XIV, (1839), S. 127
- [9] W. R. Grove; *On a Gaseous Voltaic Battery*; Phil. Mag., XXI, (1842), S. 417
- [10] H. H. Möbius; *On the History of Solid Electrolyte Fuel Cells*; J. Sol. Stat. Electrochem., 1, (1997) S. 2
- [11] R. Elsen; *GuD-Kraftwerke*; Präsentation auf dem Energie-Forum “Life Needs Power – Perspektiven für Energienutzung”, Hannover, (2003)
- [12] N. Q. Minh, T. Takahashi; *Science and Technology of Ceramic Fuel Cells*; Elsevier, Amsterdam, (1995)

- [13] W. Vielstich; *Ideal and Effective Efficiencies of Cell Reactions and Comparison to Carnot Cycles*; Handbook of Fuel Cells Volume 1, Hrsg.: W. Vielstich, A. Lamm, H. A. Gasteiger, John Wiley & Sons Ltd., Chichester, England, (2003), S. 26
- [14] U. Flach, U. Burchardt, H. J. Fell, A. E. Fischer, A. Marquardt;
Technikfolgenabschätzung: Brennstoffzellen-Technologie; Bericht des Ausschusses für Bildung, Forschung und Technikfolgenabschätzung, Drucksache 14/5054, (2001)
http://www.bhkwi-info.de/brennstoffzellen/uebersicht/brennstoffzelle_bhkwi.html
- [15] J. Tachtler; *Fuel Cells for the Energy Supply of Electric Power Nets*; Präsentation auf dem Internationalen SATG Symposium, Wil, (2002)
- [16] D. Frank; *APU – Der Weg der Brennstoffzelle in die mobile Anwendung*; Beitrag zum Tag der Brennstoffzelle des Bayerischen Staatsministeriums für Wissenschaft, Forschung und Kunst, München, (2000)
- [17] R. Henne; *First Status Report on SOFC Applications*; Bericht SOFCnet, Projektnummer NNE5-2001-00747, Arbeitspaket 6, (2004)
- [18] S. Mukerjee, K. Haltiner, S. Shaffer, K. Meinhardt, L. Chick, V. Sprenkle, S. Weil, J. Y. Kim; *Development Update on Delphi's SOFC Stack*; Proc. 9th Inter. Symp. SOFC, Hrsg.: S. C. Singhal, J. Mizusaki, Electrochemical Society Proceedings, Pennington, NJ, (2005), S. 48
- [19] S. Mukerjee, S. Shaffer, J. Zizelman, L. Chick, K. Meinhardt, V. Sprenkle, S. Weil, D. Paxton, J. Deibler; *Solid Oxide Fuel Cell Stack for Auxiliary Power Units: A Development Update*; Fuel Cell Seminar, Miami Beach, (2003)
- [20] J. Zizelman, S. Shaffer, S. Mukerjee; *Delphi's Generation 2 APU System: From Gasoline to Electric Power*; Fuel Cell Seminar, Miami Beach, (2003)
- [21] M. Stelter; *Bridging the Gap: Design of a SOFC APU Stack from an Automotive Supplier's Perspective*; Proc. 9th Inter. Symp. SOFC, Hrsg.: S. C. Singhal, J. Mizusaki, Electrochemical Society Proceedings, Pennington, NJ, (2005), S. 59
- [22] K. Ledjeff; *Brennstoffzellen-Entwicklung, Technologie, Anwendung*; C. F. Müller-Verlag, Heidelberg, (1995)
- [23] D. Stöver; *Einführung: Funktionsprinzip – Typen – Wirkungsgrade – Anwendungen*; Präsentation auf dem DGM Fortbildungsseminar Werkstofffragen der Hochtemperatur-Brennstoffzelle (SOFC), Jülich, (2006)
- [24] E. Wanzenberg; *Herstellung und Charakterisierung von dünnen Elektrolytschichten auf mikrostrukturell modifizierten Anodensubstraten für die Hochtemperatur-Brennstoffzelle*; Dissertation, RWTH Aachen, Berichte des Forschungszentrums Jülich Jül-4027, (2003)
- [25] *Fuel Cell Systems*, Hrsg.: L. J. M. J. Blomen, M. N. Mugerwa, Plenum Press, New York, (1993)

- [26] N. Q. Minh; *Ceramic Fuel Cells*; J. Am. Ceram. Soc., 76, (1993), S. 563
- [27] L. G. J. de Haart; *Elektrochemische Charakterisierung I-V Charakteristiken von Zellen und Stacks*; Präsentation auf dem DGM Fortbildungsseminar Werkstofffragen der Hochtemperatur-Brennstoffzelle (SOFC), Jülich, (2006)
- [28] T. Kawada, N. Sakai, H. Yokokawa, M. Dokiya, M. Mori, T. Iwata; *Characteristics of Slurry-Coated Nickel Zirconia Cermet Anodes for Solid Oxide Fuel Cells*; J. Electrochem. Soc., 137, (1990), S. 3042
- [29] A. Ioselevich, A. A. Kornyshev, W. Lehnert; *Degradation of Solid Oxide Fuel Cell Anodes due to Sintering of Metal Particles*; J. Electrochem. Soc., 144, (1997), S. 3010
- [30] A. Ahmad-Khanlou; *Alternative Werkstoffe für Komponenten der Hochtemperatur-Brennstoffzelle (SOFC) zur Herabsetzung der Betriebstemperatur*; Dissertation, Ruhruniversität Bochum, Berichte des Forschungszentrums Jülich Jül-3797, (2000)
- [31] A. Müller; *Mehrschicht-Anode für die Hochtemperatur-Brennstoffzelle (SOFC)*; Dissertation, Universität Fridericiana zu Karlsruhe, (2005)
- [32] S. C. Singhal; *Tubular Solid Oxide Fuel Cell*; Proc. 3rd Inter. Symp. SOFC, Hrsg.: S. C. Singhal, Electrochemical Society Proceedings, Pennington, NJ, (1993), S. 665
- [33] Siemens Power Generation
<http://www.powergeneration.siemens.de/products-solutions-services/products-packages/fuel-cells/demonstrations/>
- [34] F. Wiener; *Entwicklung eines Dichtungskonzepts mit elastischer Komponente für die oxidkeramische Brennstoffzelle*; Dissertation, Ruhruniversität Bochum, Berichte des Forschungszentrums Jülich Jül-4244, (2006)
- [35] Hexis AG
<http://www.hexis.com/index.htm>
- [36] R. Diethelm, M. Schmidt; *Status of the Sulzer Hexis Product Development*; Proc. 6th Inter. Symp. SOFC, Hrsg.: S. C. Singhal, M. Dokiya, Electrochemical Society Proceedings, Pennington, NJ, (1999), S. 60
- [37] D. Simwonis; *Optimierung von Anoden der Hochtemperatur-Brennstoffzelle durch Korrelation von Herstellungsverfahren, Gefüge und Eigenschaften*; Dissertation, Ruhruniversität Bochum, Berichte des Forschungszentrums Jülich Jül-3678, (1999)
- [38] H. P. Buchkremer, U. Diekmann, D. Stöver; *Components Manufacturing and Stack Integration of an Anode Supported Planar SOFC System*; Proc. 2nd European Solid Oxide Fuel Cell Forum, Hrsg.: B. Thorstensen, European Fuel Cell Forum, Oberrohrdorf, Schweiz, (1996), S. 221

- [39] H. P. Buchkremer, U. Diekmann, L. G. J. de Haart, H. Kabs, D. Stöver, I. C. Vinke; *Advances in Manufacturing and Operation of Anode Supported SOFC Cells and Stacks*; Proc. 3rd European Solid Oxide Fuel Cell Forum, Hrsg.: P. Stevenson, European Fuel Cell Forum, Oberrohrdorf, Schweiz, (1998), S. 143
- [40] T. Kawada, J. Mizusaki; *Current Electrolytes and Catalysts*; Handbook of Fuel Cells Volume 4, Hrsg.: W. Vielstich, A. Lamm, H. A. Gasteiger, John Wiley & Sons Ltd., Chichester, England, (2003), S. 987
- [41] K. E. Volk; *Nickel und Nickellegierungen*, Springer-Verlag Berlin Heidelberg New York, (1970)
- [42] 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
- [43] M. Mori, T. Yamamoto, H. Itoh, H. Inaba, H. Tagawa; *Thermal Expansion of Nickel-Zirconia Anodes in Solid Oxide Fuel Cells during Fabrication and Operation*; J. Electrochem. Soc., 145, (1998), S. 1374
- [44] A. Atkinson, S. Barnett, R. J. Gorte, J. T. S. Irvine, A. J. McEvoy, M. Mogensen, S. C. Singhal, J. Vohs; *Advanced Anodes for High-Temperature Fuel Cells*; Nat. Mater., (2004), S. 17
- [45] W. Z. Zhu, S. C. Deevi; *A Review on the Status of Anode Materials for Solid Oxide Fuel Cells*; Mater. Sci. Eng. A, 362, (2003), S. 228
- [46] D. Stöver, H. P. Buchkremer, S. Uhlenbruck; *Processing and Properties of the Ceramic Conductive Multilayer Device Solid Oxide Fuel Cell (SOFC)*; Ceram. Int., 30, (2004), S. 1107
- [47] H. S. Spacil; *Electrical Device Including Nickel-Containing Stabilized Zirconia Electrode*, US Patent 3,558,360, (1970)
- [48] D. W. Dees, T. D. Claar, T. E. Easler, D. C. Fee, F. C. Mrazek; *Conductivity of Porous Ni/ZrO₂-Y₂O₃ Cermets*; J. Electrochem. Soc., 134, (1987), S. 2141
- [49] R. J. Aaberg, R. Tunold, S. Tjelle, R. Odegard; *Oxidation of CO and H₂ on Ni/YSZ Cermet Electrodes*; Proc. 17th Risø Int. Symp. on Materials Science, Hrsg.: F. W. Poulsen, N. Bonanos, S. Linderroth, M. Mogensen, B. Zachau-Christiansen, Roskilde, (1996), S. 511
- [50] A. Bieberle, L. J. Gauckler; *Reaction Mechanism of Ni Pattern Anodes for Solid Oxide Fuel Cells*; Solid State Ionics, 135, (2000), S. 337
- [51] A. Bieberle, L. P. Meier, L. J. Gauckler; *The Electrochemistry of Ni Pattern Anodes Used as Solid Oxide Fuel Cell Model Electrodes*; J. Electrochem. Soc., 148, (2001), S. A646

- [52] A. Bieberle, L. J. Gauckler; *State-Space Modeling of the Anodic SOFC System Ni, H₂-H₂O/YSZ*; Solid State Ionics, 146, (2002), S. 23
- [53] B. de Boer; *Hydrogen Oxidation at Porous Nickel and Nickel/Yttria-Stabilised Zirconia Cermet Electrodes*; Dissertation, University of Twente, (1998)
- [54] K. Eguchi, T. Setoguchi, K. Okamoto, H. Arai; *An Investigation of Anode Material and Anodic Reaction for Solid Oxide Fuel Cell*; Proc. 3rd Int. Symp. SOFC, Hrsg.: S. C. Singhal, H. Iwahara, Pennington, NJ, (1993), S. 494
- [55] J. Geyer, H. Kohlmüller, H. Landes, R. Stübner; *Investigations into the Kinetics of the Ni-YSZ-Cermet-Anode of a Solid Oxide Fuel Cell*; Proc. 5th Int. Symp. SOFC, Hrsg.: U. Stimming, S. C. Singhal, H. Tagawa, W. Lehnert, Pennington, NJ, (1997), S. 585
- [56] J. Guindet, C. Roux, A. Hammou; *Hydrogen Oxidation at the Ni/Zirconia Electrode*; Proc. 2nd Int. Symp. SOFC, Hrsg.: F. Gross, P. Zegers, S. C. Singhal, O. Yamamoto, Pennington, NJ, (1991), S. 553
- [57] P. Holtappels; *Die Elektrokatalyse an Nickel-Cermet-Elektroden*; Dissertation, Ruhruniversität Bochum, Berichte des Forschungszentrums Jülich Jül-3414, (1997)
- [58] J. Mizusaki, H. Tagawa, T. Saito; *Kinetic Studies of the Reaction at the Nickel Pattern Electrode on YSZ in H₂---H₂O Atmospheres*; Solid State Ionics, 70/71, (1994); S. 52
- [59] M. Mogensen, T. Lindegaard; *The Kinetics of Hydrogen Oxidation on a Ni-YSZ SOFC Electrode at 1000°C*; Proc. 3rd Int. Symp. SOFC, Hrsg.: S. C. Singhal, H. Iwahara, Pennington, NJ, (1993), S. 484
- [60] M. Mogensen; *Electrode Kinetics of SOFC Anodes and Cathodes*; Proc. 14th Risø Int. Symp. on Materials Science, Hrsg.: F. W. Poulsen, J. J. Bentzen, T. Jacobsen, E. Skou, M. J. L. Ostergard, Roskilde, (1993), S. 117
- [61] S. Primdahl, M. Mogensen; *Gas Conversion Impedance: SOFC Anodes in H₂/H₂O Atmospheres*; Proc. 5th Int. Symp. SOFC, Hrsg.: U. Stimming, S. C. Singhal, H. Tagawa, W. Lehnert, Pennington, NJ, (1997), S. 530
- [62] S. Primdahl, M. Mogensen; *Gas Diffusion Impedance in Characterization of Solid Oxide Fuel Cell Anodes*; J. Electrochem. Soc., 146, (1999), S. 2827
- [63] S. Primdahl; *Nickel/Yttria-Stabilised Zirconia Cermet Anodes for Solid Oxide Fuel Cells*; Dissertation, University of Twente, Risø National Laboratory, (1999)
- [64] T. Setoguchi, K. Okamoto, K. Eguchi, H. Arai; *Effects of Anode Material and Fuel on Anodic Reaction of Solid Oxide Fuel Cells*; J. Electrochem. Soc., 139, (1992), S. 2875
- [65] T. Yamamura, H. Tagawa, T. Saito; *Reaction Kinetics at the Nickel Pattern Electrode on YSZ and its Dependence on Temperature*; Proc. 4th Inter. Symp. SOFC, Hrsg.: M. Dokiya, O. Yamamoto, H. Tagawa, S. C. Singhal, Pennington, NJ, (1995), S. 741

- [66] W. A. Meulenbergh, N. H. Menzler, H. P. Buchkremer, D. Stöver; *Manufacturing Routes and State-of-the-Art of the Planar Jülich Anode-Supported Concept for Solid Oxide Fuel Cells*; Ceram. Trans., 127, (2002), S. 99
- [67] S. C. Singhal, K. Kendall; *High Temperature Solid Oxide Fuel Cells – Fundamentals, Design and Applications*; Elsevier, Oxford, UK, (2003)
- [68] R. E. Mistler, E. R. Twiname; *Tape Casting – Theory and Practice*, The American Ceramics Society, Ohio, USA, (2000)
- [69] H. Luhleisch, F. J. Dias, H. Nickel; *The Coat-Mix Procedure Using Carbon Fillers*; Carbon, 35, (1997), S. 95
- [70] F. J. Dias, M. Kampel, F. J. Koch, H. Nickel; *Manufacture and Evaluation of Highly Porous Ceramics with Adjustable Electrical Resistance*; Proc. 2nd Int. Conf. Ceramics in Energy Applications, Pergamon, NY, (1994), S. 9
- [71] R. E. Mistler, D. J. Schanefield, R. B. Runk; *Ceramic Processing before Firing*; Hrsg.: G. Onoda, L. L. Hench, John Wiley & Sons, NY, (1978), S. 411
- [72] A. Roosen; *Basic Requirements for Tape Casting of Ceramic Powders*; Ceramic Transactions 1, Ceramic Powder Science II, Westerville, Hrsg.: G. L. Messing, E. R. Fuller, H. Hausner, (1988), S. 675
- [73] H. Hellebrand; *Tape Casting, Materials Science and Technology*; Hrsg.: R. W. Cahn, P. Haasen, E. J. Kramer, 17A, (1996), S. 189
- [74] R. Moreno; *The Role of Slips Additives in Tape Casting Technology: Part I—Solvents and Dispersants*; Am. Ceram. Soc. Bull., 71, 10, (1992), S. 1521
- [75] R. Moreno; *The Role of Slips Additives in Tape Casting Technology: Part II—Binders and Plasticizers*; Am. Ceram. Soc. Bull., 71, 11, (1992), S. 1647
- [76] H. Thülen; *Entwicklung poröser, gasdurchlässiger Keramikfolien für ein Anodensubstrat der Hochtemperatur-Brennstoffzelle*; Dissertation, RWTH Aachen, (1997)
- [77] C. Lutz, A. Roosen, D. Simwonis, A. Naoumidis, H. P. Buchkremer; *Foliengießen eines porösen Anodensubstrates für die Hochtemperatur Brennstoffzelle*; Proc. Werkstoffwoche 98, Band 3, Wiley-VCH Verlag, (1998), S. 155
- [78] W. Schafbauer, R. Kauert, N. H. Menzler, H. P. Buchkremer; *Tape Casting of Anode Substrate for SOFCs*; Proc. 8th European Solid Oxide Fuel Cell Forum, Hrsg.: U. Bossel, European Fuel Cell Forum, Oberrohrdorf, Schweiz, (2008), B0512
- [79] T. Claßen, N. Claussen; *Processing of Ceramic-Matrix/Platelet Composites by Tape Casting and Lamination*; J. Eur. Ceram. Soc., 10, (1992), S. 263

- [80] R. Förthmann, G. Blaß, H. P. Buchkremer; *Deposition of Thin Anode and Electrolyte Layers for Medium Operation Temperatures of Solid Oxide Fuel Cells*; Proc. 5th Int. Symp. SOFC, Hrsg.: U. Stimming, S. C. Singhal, H. Tagawa, W. Lehnert, Pennington, NJ, (1997), S. 1003
- [81] U. Schäfer, H. Grumm; *Grundlagen der Siebdrucktechnik*; Fortschrittsberichte der deutschen keramischen Gesellschaft, Hrsg.: A. Roosen, Band 18, Heft 1, (2004) S. 83
- [82] M. Brown, S. Primdahl, M. Mogensen; *Structure/Performance Relations for Ni/Yttria-Stabilized Zirconia Anodes for Solid Oxide Fuel Cells*; J. Electrochem. Soc., 147, (2000), S. 475
- [83] N. P. Brandon, S. Skinner, B. C. H. Steele; *Recent Advances in Materials for Fuel Cells*; Annu. Rev. Mater. Res., 33, (2003), S. 183
- [84] T. H. Etsell, S. N. Flengas; *Electrical Properties of Solid Oxide Electrolytes*; Chem. Rev., 70, (1970), S. 340
- [85] T. Ishihara, T. Shibayama, H. Nishiguchi, Y. Takita; *Nickel-Gd-Doped CeO₂ Cermet Anode for Intermediate Temperature Operating Solid Oxide Fuel Cells Using LaGaO₃-Based Perovskite Electrolyte*; Solid State Ionics, 132, (2000), S. 209
- [86] B. Hobein; *Herstellung von dünnen Elektrolytschichten mittels Laserablation und Kathodenzerstäubung für Hochtemperatur Brennstoffzellen*; Dissertation, RWTH Aachen, (2003)
- [87] O. Yamamoto; *Low Temperature Electrolytes and Catalysts*; Handbook of Fuel Cells Volume 4, Hrsg.: W. Vielstich, A. Lamm, H. A. Gasteiger, John Wiley & Sons Ltd., Chichester, England, (2003), S. 1002
- [88] K. Yamaji, H. Negishi, T. Horita, N. Sakai, H. Yokokawa; *Vaporization Process of Ga from Doped LaGaO₃ Electrolytes in Reducing Atmospheres*; Solid State Ionics, 135, (2000), S. 389
- [89] B. Calés, J. F. Baumard; *Transport Properties and Defect Structure of Nonstoichiometric Yttria Doped Ceria*; J. Phys. Chem. Solids, 45, (1984), S. 929
- [90] T. Kudo, H. Obayashi; *Oxygen Ion Conduction of the Fluorite-Type Ce_{1-x}Ln_xO_{2-x/2} (Ln = Lanthanoid Element)*; J. Electrochem. Soc., 122, (1975), S. 142
- [91] W. Nernst; *Über die Elektrolytische Leitung fester Körper bei sehr hohen Temperaturen*; Z. Elektrochem., 6, (1899), S. 41
- [92] W. Schottky; *Über stromliefernde Prozesse im Konzentrationsgefälle fester Elektrolyte*; Wiss. Veröff. Siemens Werke, 14[2], (1935), S. 1
- [93] E. Baur, H. Preis; *Über Brennstoff-Ketten mit Festleitern*; Z. Elektrochem., 43, (1937), S. 727

- [94] S. P. S. Badwal; *Zirconia-Based Solid Electrolytes: Microstructure, Stability and Ionic Conductivity*; Solid State Ionics, 52, (1992), S. 23
- [95] J. F. Baumard, P. Papet, P. Abelard; *Science and Technology of Zirconia IIIb.*, Hrsg.: S. Somiya, N. Yamamoto, H. Yanagida, Westerville, Ohio, (1988), S. 779
- [96] O. Yamamoto, Y. Arachi, H. Sakai, Y. Takeda, N. Imanishi, Y. Mizutani, M. Kawai, Y. Nakamura; *Zirconia Based Oxide Ion Conductors for Solid Oxide Fuel Cells*; Ionics, 4, (1998), S. 403
- [97] A. Mai; *Katalytische und elektrochemische Eigenschaften von eisen- und cobalthaltigen Perowskiten als Kathoden für die oxidkeramische Brennstoffzelle (SOFC)*; Dissertation, Ruhruniversität Bochum, Berichte des Forschungszentrums Jülich, Energietechnik, 31, (2004)
- [98] J. H. Park, R. N. Blumenthal; *Electronic Transport in 8 Mole Percent Y_2O_3 - ZrO_2* ; J. Electrochem. Soc., 136, (1989), S. 2867
- [99] R. W. Steinbrech, A. Caron, G. Blass, F. Dias; *Influence of Sintering Characteristics on Component Curvature of Electrolyte-Coated Anode Substrates*; Proc. 5th Inter. Symp. SOFC, Hrsg.: U. Stimming, S. C. Singhal, H. Tagawa, W. Lehnert, Pennington, NJ, (1997), S. 727
- [100] M. Lang, T. Franco, R. Henne, S. Schaper, G. Schiller; *Characterisation of Plasma Sprayed Thin Film SOFC for Reduced Operating Temperatures*; Proc. 4th European Solid Oxide Fuel Cell Forum, Hrsg.: A. J. McEvoy, European Fuel Cell Forum, Oberrohrdorf, Schweiz, (2000), S. 231
- [101] M. Sahibzada, B. C. H. Steele, K. Zheng, R. A. Rudkin, I. S. Metcalfe; *Development of Solid Oxide Fuel Cells Based on a $Ce(Gd)O_{2-x}$ Electrolyte Film for Intermediate Temperature Operation*; Catal. Today, 38, (1997), S. 459
- [102] N. Christiansen, S. Kristensen, H. Holm-Larsen, P. H. Larsen, M. Mogensen, P. V. Hendriksen, S. Linderøth; *Status of the SOFC Development at Haldor Topsø/Risø*; Proc. 8th Inter. Symp. SOFC, Hrsg.: S. C. Singhal, M. Dokiya, Electrochemical Society Proceedings, Pennington, NJ, (2003), S. 105
- [103] K. Sasaki, J. P. Wurth, M. Gödickemeier, A. Mitterdorfer, L. J. Gauckler; *Processing-Microstructure-Property Relations of Solid Oxide Fuel Cell Cathodes*; Proc. 4th Inter. Symp. SOFC, Hrsg.: M. Dokiya, O. Yamamoto, H. Tagawa, S. C. Singhal, Pennington, NJ, (1995), S. 625
- [104] W. J. Quadackers, J. Piron-Abellan, V. Shemet, L. Singheiser; *Metallic Interconnectors for Solid Oxide Fuel Cells - A Review*; Materials at High Temperatures, 20, (2003), S. 115

- [105] W. Glatz, G. Kunschert, M. Janousek; *Powder-Metallurgical Processing and Properties of High Performance Metallic SOFC Interconnect Materials*; Proc. 6th European Solid Oxide Fuel Cell Forum, Hrsg.: M. Mogensen, European Fuel Cell Forum, Oberrohrdorf, Schweiz, (2004), S. 1612
- [106] K. Hilpert, D. Das, M. Miller, D. H. Peck, R. Weiß; *Chromium Vapor Species over Solid Oxide Fuel Cell Interconnect Materials and Their Potential for Degradation Processes*; J. Electrochem. Soc., 143, (1996), S. 3642
- [107] W. J. Quadakkers, J. Piron-Abellan, V. Shemet, L. Singheiser; *Metallic Materials in Solid Oxide Fuel Cells*; Materials Research, 7(1), (2004), S. 203
- [108] Crofer22APU Material Data Sheet No. 8005, Thyssen Krupp VDM, June 2004 Edition
- [109] D. Stöver, U. Diekmann, U. Flesch, H. Kabs, W. J. Quadakkers, F. Tietz, I. C. Vinke; *Recent Developments in Anode Supported Thin Film SOFC at Research Centre Jülich*; Proc. 6th Inter. Symp. SOFC, Hrsg.: S. C. Singhal, M. Dokiya, Electrochemical Society Proceedings, Pennington, NJ, (1999), S. 812
- [110] Y. Yamazaki, T. Namikawa, T. Ide, H. Kabumoto, N. Oishi, T. Motoki, H. Tagawa, W. Lehnert; *Side-Lead Interconnection for Alloy-Separator Planar Stacks*; Proc. 5th Inter. Symp. SOFC, Hrsg.: U. Stimming, S. C. Singhal, H. Tagawa, W. Lehnert, Electrochemical Society Proceedings, Pennington, NJ, (1997), S. 1291
- [111] W. A. Meulenbergh, S. Uhlenbruck, E. Wessel, H. P. Buchkremer, D. Stöver; *Oxidation Behaviour of Ferrous Alloys Used as Interconnecting Material in Solid Oxide Fuel Cells*; J. Material Science, 38, (2003), S. 507
- [112] D. Sarantaridis, A. Atkinson; *Redox Cycling of Ni-Based Solid Oxide Fuel Cell Anodes: A Review*; Fuel Cells, 7, (2007), S. 246
- [113] D. Waldbillig, A. Wood, D. G. Ivey; *Thermal Analysis of the Cyclic Reduction and Oxidation Behaviour of SOFC Anodes*; Solid State Ionics, 176, (2005), S. 847
- [114] D. Waldbillig, A. Wood, D. G. Ivey; *Electrochemical and Microstructural Characterization of the Redox Tolerance of Solid Oxide Fuel Cell Anodes*; J. Power Sources, 145, (2005), S. 206
- [115] J. Malzbender, E. Wessel, R. W. Steinbrech, L. Singheiser; *Reduction and Re-Oxidation of Anodes for Solid Oxide Fuel Cells (SOFC)*; 28th International Conference on Advanced Ceramics and Composites A: Ceramic Engineering and Science Proceedings, 25 (3), Hrsg.: E. Lara-Curzio, M. J. Readey, (2004), S. 387
- [116] J. Malzbender, E. Wessel, R. W. Steinbrech, L. Singheiser; *Reduction and Re-Oxidation of Anodes for Solid Oxide Fuel Cells*; Solid State Ionics, 176, (2005), S. 2201

- [117] T. Klemensø, C. Chung, P. H. Larsen, M. Mogensen; *The Mechanism Behind Redox Instability of Anodes in High-Temperature SOFCs*; J. Electrochem. Soc., 152, (2005), S. A2186
- [118] T. Klemensø, C. C. Appel, M. Mogensen; *In Situ Observations of Microstructural Changes in SOFC Anodes during Redox Cycling*; Electrochem. Solid-State Lett., 9, (2006), S. A403
- [119] D. Fouquet, A. C. Müller, A. Weber, E. Ivers-Tiffée; *Kinetics of Oxidation and Reduction of Ni/YSZ Cermets*; Ionics, 9, (2003), S. 103
- [120] Y. Zhang, B. Liu, B. Tu, Y. Dong, M. Cheng; *Redox Cycling of Ni-YSZ Anode Investigated by TPR Technique*; Solid State Ionics, 176, (2005), S. 2193
- [121] A. Wood, M. Pastula, D. Waldbillig, D. G. Ivey; *Initial Testing of Solutions to Redox Problems with Anode-Supported SOFC*; J. Electrochem. Soc., 153, (2006), S. A1929
- [122] R. Cracium, S. Park, R. J. Gorte, J. M. Vohs, C. Wang, W. L. Worrell; *A Novel Method for Preparing Anode Cermets for Solid Oxide Fuel Cells*; J. Electrochem. Soc., 146, (1999), S. 4019
- [123] P. Holtappels, J. Bradley, J. T. S. Irvine, A. Kaiser, M. Mogensen; *Electrochemical Characterization of Ceramic SOFC Anodes*; J. Electrochem. Soc., 148, (2001), S. A923
- [124] S. Hui, A. Petric; *Evaluation of Yttrium-Doped SrTiO₃ as an Anode for Solid Oxide Fuel Cells*; J. Eur. Ceram. Soc., 22, (2002), S. 1673
- [125] A. Kaiser, A. J. Feighery, D. G. Fagg, J. T. S. Irvine; *Electrical Characterization of Highly Titania Doped YSZ*; Ionics, 4, (1998), S. 215
- [126] H. Kim, C. Lu, W. L. Worrell, J. M. Vohs, R. J. Gorte; *Cu-Ni Cermet Anodes for Direct Oxidation of Methane in Solid-Oxide Fuel Cells*; J. Electrochem. Soc., 149, (2002), S. A247
- [127] N. Kiratzis, P. Holtappels, C. E. Hatchwell, M. Mogensen, J. T. S. Irvine; *Preparation and Characterization of Copper/Yttria Titania Zirconia Cermets for Use as Possible Solid Oxide Fuel Cell Anodes*; Fuel Cells, 1, (2001), S. 211
- [128] O. A. Marina, C. Bagger, S. Primdahl, M. Mogensen; *A Solid Oxide Fuel Cell with a Gadolinia-Doped Ceria Anode: Preparation and Performance*; Solid State Ionics, 123, (1999), S. 199
- [129] K. Morimoto, M. Shimotsu; *The Fuel Electrode Material Using Fe-YSZ Cermet*; Proc. 4th Inter. Symp. SOFC, Hrsg.: M. Dokiya, O. Yamamoto, H. Tagawa, S. C. Singhal, Pennington, NJ, (1995), S. 769

- [130] F. Tietz, F. J. Dias, B. Dubiel, H. J. Penkalla; *Manufacturing of NiO/NiTiO₃ Porous Substrates and the Role of Zirconia Impurities During Sintering*; Mater. Sci. Eng., B, 68, (1999), S. 35
- [131] F. Tietz, F. J. Dias, A. Naoumidis; *Novel Anode Substrates for Planar Solid Oxide Fuel Cells*; Proc. 3rd European Solid Oxide Fuel Cell Forum, Hrsg.: P. Stevenson, European Fuel Cell Forum, Oberrohrdorf, Schweiz, (1998), S. 171
- [132] J. T. S. Irvine, P. R. Slater, A. Kaiser, J. L. Bradley, P. Holtappels, M. Mogensen; *Optimisation of Perovskite Titanates and Niobates as Anode Materials for SOFCs*; Proc. 4th European Solid Oxide Fuel Cell Forum, Hrsg.: A. J. McEvoy, European Fuel Cell Forum, Oberrohrdorf, Schweiz, (2000), S. 471
- [133] J. Canales-Vázquez, S. W. Tao, J. T. S. Irvine; *Electrical Properties in La₂Sr₄Ti₆O_{19-δ}: A Potential Anode for High Temperature Fuel Cells*; Solid State Ionics, 159, (2003), S.159
- [134] M. Brandner; *Herstellung einer Metall/Keramik-Verbundstruktur für Hochtemperatur-Brennstoffzellen in mobilen Anwendungen*; Dissertation, Ruhruniversität Bochum, Berichte des Forschungszentrums Jülich Jül-4238, (2006)
- [135] A. S. Khanna; *High Temperature Oxidation and Corrosion*; ASM International, (2002)
- [136] P. Kofstad; *High Temperature Corrosion*; Elsevier, London New York, (1988)
- [137] M. Baccalaro; *Hochtemperaturkorrosion von porösen Sinterstahlelementen*; Dissertation, Ruhruniversität Bochum, (2007)
- [138] N. Birks, G. H. Meier; *Introduction to High Temperature Oxidation of Metals*; Hrsg.: E. Arnold, (1983)
- [139] G. Tammann; *Über Anlauffarben von Metallen*; Zeitung anorg. Chemie, 111, (1920), S. 78
- [140] C. Wagner; *Oxidation of Alloys Involving Noble Metals*; J. Electrochem. Soc., 103, (1956), S. 571
- [141] E. Ivers-Tiffée, H. Timmermann, A. Leonide, N. H. Menzler, J. Malzbender; *Methane Reforming Kinetics, Carbon Deposition, and Redox Durability of Ni/8 Yttria-Stabilized Zirconia (YSZ) Anodes*; Handbook of Fuel Cells – Fundamentals, Technology and Applications, Volume 5: Advances in Electrocatalysis, Materials, Diagnostics and Durability, Hrsg.: W. Vielstich, H. A. Gasteiger, H. Yokokawa; John Wiley & Sons Ltd., Chichester, England, (Veröffentlichung in 2009)
- [142] B. Bonvalot-Dubois, G. Dhalenne, J. Berthon, A. Revcolevschi, R. A. Rapp; *Reduction of NiO Platelets in a NiO/ZrO₂(CaO) Directional Composite*; J. Am. Ceram. Soc., 71[4], (1988), S. 296

- [143] M. E. Brown; *The Prout-Tompkins Rate Equation in Solid-State Kinetics*; Thermochim. Acta, 300, (1997), S. 93
- [144] K. Hauffe; *Reaktionen in und an festen Stoffen*; Springer-Verlag, Berlin Heidelberg New York, (1966)
- [145] A. H. Rashed, Y. K. Rao; *Kinetics of Reduction of Nickel Oxide with Hydrogen Gas in the 230-452°C Range*; Chem. Eng. Comm., 156, (1996), S. 1
- [146] J. R. Rostrup-Nielsen; *Steam Reforming Catalysts*; Springer-Verlag, Berlin Heidelberg New York, (1984)
- [147] S. Sridhar, D. Sichen, S. Seetharaman; *Investigation of the Kinetics of Reduction of Nickel Oxide and Nickel Aluminate by Hydrogen*; Z. Metallkd., 85, (1994), S. 616
- [148] K. Hauffe; *Oxydation von Metallen und Metallegierungen*; Springer-Verlag, Berlin Göttingen Heidelberg, (1956)
- [149] J. A. Little, J. W. Evans, K. H. Westmacott; *Early Stages of Reduction of Nickel Oxide Single Crystals: An Investigation by Transmission Electron Microscope*; Metall. Trans. B, 11B, (1980), S. 519
- [150] K. M. Ostyn, C. B. Carter; *On the Reduction of Nickel Oxide*; Surf. Sci., 121, (1982), S. 360
- [151] J. A. Rodriguez, J. C. Hanson, A. I. Frenkel, J. Y. Kim, M. Perez; *Experimental and Theoretical Studies on the Reaction of H_2 with NiO: Role of O Vacancies and Mechanism for Oxide Reduction*; J. Am. Chem. Soc., 124, (2002), S. 346
- [152] J. T. Richardson, R. Scates, M. V. Twigg; *X-Ray Diffraction Study of Nickel Oxide Reduction by Hydrogen*; Appl. Catal. A, 246, (2003), S. 137
- [153] T. A. Utigard, M. Wu, G. Plascencia, T. Marin; *Reduction Kinetics of Goro Nickel Oxide Using Hydrogen*; Chem. Eng. Sci., 60, (2005), S. 2061
- [154] T. Shirakawa, S. Matsuda, A. Fukushima; *Characterization of NiO/YSZ Electrode by Temperature-Programmed Reduction*; Proc. 3rd Int. Symp. SOFC, Hrsg.: S. C. Singhal, H. Iwahara, Pennington, NJ, (1993), S. 464
- [155] P. Kofstad; *High-Temperature Oxidation of Metals*; Wiley, New York, (1966)
- [156] E. S. Lambers, C. N. Dykstal, M. S. Lee, J. E. Rowe, P. H. Holloway; *Room-Temperature Oxidation of Ni(110) at Low and Atmospheric Oxygen Pressures*; Oxidation of Metals, 45, (1996), S. 301
- [157] W. J. Moore, J. K. Lee; *Kinetics of the Formation of Oxide Films on Nickel Foil*; Trans. Faraday Soc., 48, (1952), S. 916
- [158] W. L. Phillips; *Oxidation Rates of Pure and Less Pure Nickel*; J. Electrochem. Soc., 110, (1963), S. 1014

- [159] E. B. Evans, C. A. Phalnikar, W. M. Baldwin; *High Temperature Scaling of Nickel - Manganese Alloys*; J. Electrochem. Soc., 103, (1956), S. 367
- [160] A. Atkinson; *Transport Processes During the Growth of Oxide Films at Elevated Temperature*; Rev. Mod. Phys., 57, (1985), S. 437
- [161] A. Atkinson, R. I. Taylor, A. E. Hughes; *A Quantitative Demonstration of the Grain Boundary Diffusion Mechanism for the Oxidation of Metals*; Philos. Mag. A, 45, (1982), S. 823
- [162] A. Atkinson, R. I. Taylor, P. D. Goode; *Transport Processes in the Oxidation of Ni Studied Using Tracers in Growing NiO Scales*; Oxid. Met., 13, (1979), S. 519
- [163] A. Atkinson, R. I. Taylor; *The Diffusion of Ni in the Bulk and Along Dislocations in NiO Single Crystals*; Philos. Mag. A, 39, (1979), S. 581
- [164] A. C. Müller, D. Herbstritt, A. Weber, E. Ivers-Tiffée; *Properties of Ni/8YSZ Cermets for SOFC Anodes: First Steps in Development of a Multilayer Anode*; Proc. 4th European Solid Oxide Fuel Cell Forum, Hrsg.: A. J. McEvoy, European Fuel Cell Forum, Oberrohrdorf, Schweiz, (2000), S. 579
- [165] A. Atkinson, D. W. Smart; *Transport of Nickel and Oxygen During the Oxidation of Nickel and Dilute Nickel/Chromium Alloy*; J. Electrochem. Soc., 135, (1988), S. 2886
- [166] R. Karmhag, G. A. Niklasson, M. Nygren; *Oxidation Kinetics of Large Nickel Particles*; J. Mater. Res., 14, (1999), S. 3051
- [167] R. Karmhag, G. A. Niklasson, M. Nygren; *Oxidation Kinetics of Small Nickel Particles*; J. Appl. Phys., 85, (1999), S. 1186
- [168] N. M. Tikekar, T. J. Armstrong, A. V. Virkar; *Reduction and Re-Oxidation Kinetics of Nickel-Based Solid Oxide Fuel Cell Anodes*; Proc. 8th Inter. Symp. SOFC, Hrsg.: S. C. Singhal, M. Dokiya, Electrochemical Society Proceedings, Pennington, NJ, (2003), S. 670
- [169] G. Stathis, D. Simwonis, F. Tietz, A. Moropoulou, A. Naoumides; *Oxidation and Resulting Mechanical Properties of Ni/8Y₂O₃- Stabilized Zirconia Anode Substrate for Solid-Oxide Fuel Cells*; J. Mater. Res., 17, (2002), S. 951
- [170] S. Modena, S. Ceschini, A. Tomasi, D. Montinaro, V. M. Sglavo; *Reduction and Reoxidation Processes of NiO/YSZ Composite for Solid Oxide Fuel Cell Anodes*; J. Fuel Cell Sci. Tech., 3, (2006), S. 487
- [171] M. Radovic, E. Lara-Curzio; *Mechanical Properties of Tape-Cast Nickel-Based Anode Materials for Solid Oxide Fuel Cells Before and After Reduction in Hydrogen*; Acta Mater., 52 (2004), S. 5747

- [172] D. Fouquet, A. C. Müller, A. Weber, E. Ivers-Tiffée; *Kinetics of Oxidation and Reduction of Ni/YSZ Cermets*; Proc. 5th European Solid Oxide Fuel Cell Forum, Hrsg.: J. Huijsmanns, European Fuel Cell Forum, Oberrohrdorf, Schweiz, (2002), S. 467
- [173] M. Cassidy, G. Lindsay, K. Kendall; *The Reduction of Nickel-Zirconia Cermet Anodes and the Effects on Supported Thin Electrolytes*; J. Power Sources, 61, (1996), S. 189
- [174] R. J. Aaberg, R. Tunold, F. W. Poulsen, N. Bonanos; *Short Term Structural Changes in NiO/YSZ Electrodes upon Reduction*; Proc. 2nd European Solid Oxide Fuel Cell Forum, Hrsg.: B. Thorstensen, European Fuel Cell Forum, Oberrohrdorf, Schweiz, (1996), S. 363
- [175] L. Blum, H. P. Buchkremer, S. Gross, A. Gubner, L. G. J. de Haart, H. Nabilek, W. J. Quadackers, U. Reisgen, M. J. Smith, R. Steinberger-Wilckens, R. W. Steinbrech, F. Tietz, I. C. Vinke; *Solid Oxide Fuel Cell Development at Forschungszentrum Juelich*; Fuel Cells, 7, (2007), S. 204
- [176] D. Sarantaridis, R. J. Chater, A. Atkinson; *Changes in Physical and Mechanical Properties of SOFC Ni-YSZ Composites Caused by Redox Cycling*; J. Electrochem. Soc., 155, (2008), S. B467
- [177] G. Robert, A. Kaiser, E. Batawi; *Anode Substrate Design for RedOx-Stable ASE Cells*; Proc. 6th European Solid Oxide Fuel Cell Forum, Hrsg.: M. Mogensen, European Fuel Cell Forum, Oberrohrdorf, Schweiz, (2004), S. 193
- [178] L. Grahl-Madsen, P. H. Larsen, N. Bonanos, J. Engell, S. Linderroth; *Manufacture and Properties of NiO-YSZ Anode Supports and Current Collectors*; Proc. 5th European Solid Oxide Fuel Cell Forum, Hrsg.: J. Huijsmanns, European Fuel Cell Forum, Oberrohrdorf, Schweiz, (2002), S. 82
- [179] W. Li, K. Hasinska, M. Seabaugh, S. Swartz, J. Lannutti; *Curvature in Solid Oxide Fuel Cells*; J. Power Sources, 138, (2004), S. 145
- [180] M. Ettler, G. Blaß, N. H. Menzler; *Characterisation of Ni-YSZ-Cermets with Respect to Redox Stability*; Fuel Cells, 7, (2007), S. 349
- [181] G. Robert, A. Kaiser, K. Honegger, E. Batawi; *Anode Supported Solid Oxide Fuel Cells with a Thick Anode Substrate*; Proc. 5th European Solid Oxide Fuel Cell Forum, Hrsg.: J. Huijsmanns, European Fuel Cell Forum, Oberrohrdorf, Schweiz, (2002), S. 116
- [182] M. Ettler, N. H. Menzler, H. P. Buchkremer, D. Stöver; *Characterization of the Re-Oxidation Behaviour of Anode-Supported SOFCs*; Advances in Solid Oxide Fuel Cells IV: Ceramic Engineering and Science Proceedings, 29 (5), Hrsg.: P. Singh, N. P. Bansal, (2008)
- [183] J. Malzbender, R. W. Steinbrech, L. Singheiser; *Failure Probability of Solid Oxide Fuel Cells*; Ceram. Eng. Sci. Proc., 26/4, (2005), S. 293

- [184] J. Malzbender, R. W. Steinbrech; *Advanced Measurement Techniques to Characterize Thermo-Mechanical Aspects of Solid Oxide Fuel Cells*; J. Power Sources, 173, (2007), S. 60
- [185] W. Fischer, J. Malzbender, G. Blaß, R. W. Steinbrech; *Residual Stresses in Planar Solid Oxide Fuel Cells*; J. Power Sources, 150, (2005), S. 73
- [186] H. Sumi, K. Ukai, M. Yokoyama, Y. Mizutani, Y. Doi, S. Machiya, Y. Akinwa, K. Tanaka; *Changes of Internal Stress in Solid-Oxide Fuel Cell During Red-Ox Cycle Evaluated by In Situ Measurement with Synchrotron Radiation*; Trans. ASME, 3, (2006), S. 68
- [187] D. Waldbillig, A. Wood, D. G. Ivey; *Enhancing the Redox Tolerance of Anode Supported Solid Oxide Fuel Cells by Microstructural Modification*; Proc. 9th Inter. Symp. SOFC, Hrsg.: S. C. Singhal, J. Mizusaki, Electrochemical Society Proceedings, Pennington, NJ, (2005), S. 1244
- [188] P. Holtappels, T. Graule, B. Gut, U. Vogt, L. J. Gauckler, M. Jorger, D. Perednis, K. Honegger, G. Robert, S. Rambert, A. J. McEvoy; *Fabrication and Performance of Anode-Supported Solid Oxide Fuel Cells*; Proc. 8th Inter. Symp. SOFC, Hrsg.: S. C. Singhal, M. Dokiya, Electrochemical Society Proceedings, Pennington, NJ, (2003), S. 1003
- [189] R. Steinberger-Wilckens, L. G. J. de Haart, I. C. Vinke, L. Blum, A. Cramer, J. Rimmel, G. Blaß, F. Tietz, W. J. Quadakkers; *Recent Results of Stack Development at Forschungszentrum Jülich*; Proc. 8th Inter. Symp. SOFC, Hrsg.: S. C. Singhal, M. Dokiya, Electrochemical Society Proceedings, Pennington, NJ, (2003), S. 98
- [190] R. Steinberger-Wilckens, L. G. J. de Haart, H. P. Buchkremer, H. Nabelek, W. J. Quadakkers, U. Reisgen, R. W. Steinbrech, F. Tietz, I. C. Vinke; *Recent Results of Solid Oxide Fuel Cell Development at Forschungszentrum Jülich*; Proc. Fuel Cell Seminar, San Antonio, TX, (2004)
- [191] L. Blum, H. P. Buchkremer, S. M. Gross, B. de Haart, J. W. Quadakkers, U. Reisgen, R. Steinberger-Wilckens, R. W. Steinbrech, F. Tietz; *Overview of the Development of Solid Oxide Fuel Cells at Forschungszentrum Jülich*; Proc. 9th Inter. Symp. SOFC, Hrsg.: S. C. Singhal, J. Mizusaki, Electrochemical Society Proceedings, Pennington, NJ, (2005), S. 39
- [192] T. Koppitz, D. Federmann, S. Reichle, U. Reisgen, J. Rimmel, H. R. Zerfass; *Weiterentwicklung des Reactive-Air-Brazing (Reaktionslöten an Luft) als Füge-technik für Werkstoffkombinationen der Hochtemperaturbrennstoffzelle*
Development of Reactive-Air-Brazing as a Joining Technology for Material Combinations of the High Temperature Solid Oxide Fuel Cell; DVS-Berichte, Band 243, (2007), S. 124

- [193] N. H. Menzler, P. Batfalsky, L. Blum, M. Bram, S. M. Gross, V. A. C. Haanappel, J. Malzbender, V. Shemet, R. W. Steinbrech, I. C. Vinke; *Studies of Material Interaction After Long-Term Stack Operation*; Fuel Cells, 7, (2007), S. 356
- [194] P. A. Webb; *Volume and Density Determinations for Particle Technologists*; Micromeritics Instrument Corp., (2001)
- [195] P. A. Webb; *Introduction to Chemical Adsorption Analytical Techniques and Their Applications to Catalysts*; MIC Technical Publications, Micromeritics Instrument Corp., Norcross, Georgia (2003)
- [196] S. Brunauer, P. H. Emmett, E. Teller; *Adsorption of Gases in Multimolecular Layers*; J. Am. Chem. Soc., 60, (1938), S. 309
- [197] DIN 1871 Gasförmige Brennstoffe und sonstige Gase; *Dichte und relative Dichte, bezogen auf den Normzustand*; (05/99)
- [198] C. Gerthsen, H. O. Kneser, H. Vogel; *Physik*; Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, (1992)
- [199] H. Alexander; *Physikalische Grundlagen der Elektronenmikroskopie*; Teubner, Stuttgart, (1997)
- [200] P. F. Schmidt; *Praxis der Rasterelektronenmikroskopie und Mikrobereichsanalyse*; expert-Verlag, Renningen-Malmsheim, (1994)
- [201] R. Mücke, N. H. Menzler, F. Kemnitzer, K. Blöchl; *The Application of Laser Topography in SOFC Development*; Proc. 8th European Solid Oxide Fuel Cell Forum, Hrsg.: U. Bossel, European Fuel Cell Forum, Oberrohrdorf, Schweiz, (2008), A0301
- [202] V. Hauk; *Structural and Residual Stress Analysis by Nondestructive Methods, Evaluation – Application – Assessment*; Elsevier, (1997)
- [203] Proceedings of the Conference on Residual Stresses, Darmstadt 1990, Hrsg.: V. Hauk, H. Hougardy, E. Macherauch, Deutsche Gesellschaft für Materialkunde – DGM Informationsgesellschaft mbH, Oberursel, (1991)
- [204] V. A. C. Haanappel, J. Mertens, J. Malzbender; *Characterisation of Ni-Cermets SOFCs with Varying Anode Densities*; J. Power Sources, 171, (2007), S. 789
- [205] J. Malzbender, R. W. Steibrech; *Threshold Fracture Stress of Thin Ceramic Components*; J. Eur. Ceram. Soc., 28, (2008), S. 247
- [206] N. H. Menzler, M. Ettler, H. P. Buchkremer, I. C. Vinke, D. Stöver; *Towards Understanding Failure of Anode-Supported Solid Oxide Fuel Cells with Respect to Re-Oxidation Damage*; Präsentation auf der International Conference for Electronic Materials (ICEM), Sydney, (2008)
- [207] R. Haugsrud; *On the High-Temperature Oxidation of Nickel*; Corrosion Science, 45, (2003), S. 211

7 Abkürzungen

AFC	Alcaline Fuel Cell
APU	Auxiliary Power Unit
ASC	Anode Supported Cell
ASR	Area Specific Resistance
BET-Messung	Brunauer-Emmett-Teller Methode zur Messung der spezifischen Oberfläche einer Probe durch Stickstoffadsorption
BSE	Back Scattered Electrons
Cermet	Verbundwerkstoff aus keramischem Werkstoff in einer metallischen Matrix
CGO	Gd ₂ O ₃ dotiertes CeO ₂
DMFC	Direct Methanol Fuel Cell
DoO	Degree of Oxidation
EDX	Energy Dispersive X-Rays
EMK	Elektromotorische Kraft
ESC	Electrolyte Supported Cell
GuD-Kraftwerk	Gas- und Dampf-Kraftwerk
LSCF	Lanthan-Strontium-Kobalt-Eisen-Oxid
LSM	Lanthanstrontiummanganat
MCFC	Molten Carbonate Fuel Cell
OCV	Open Circuit Voltage
OxUt	Oxygen Utilisation
PAFC	Phosphoric Acid Fuel Cell
PEFC	Proton Exchange Fuel Cell
PEM	Polymer Electrolyte Membrane
Redox-Zyklus	zyklische Abfolge von Reduktion und Oxidation
REM	Rasterelektronenmikroskopie
SFE	Einheit aus Substrat, (Anoden-) Funktionsschicht und Elektrolyt

SOFC	Solid Oxide Fuel Cell
TEM	Transmissionselektronenmikroskopie
VSG	Vakuum-Schlicker-Guss
YSZ	Yttriumoxid (Y_2O_3) stabilisiertes Zirkoniumdioxid (ZrO_2)

Danksagung

Diese Arbeit entstand während meiner Tätigkeit am Institut für Energieforschung (IEF-1: Werkstoffsynthese und Herstellungsverfahren) des Forschungszentrums Jülich im Rahmen des Forschungs- und Industrieprojektes „Entwicklung Nebenaggregate SOFC-APU (ENSA)“. Ich danke Herrn Prof. Dr. rer. nat. Detlev Stöver für die Themenstellung, die Betreuung und Unterstützung sowie für die Übernahme des Hauptreferats.

Frau Prof. Dr.-Ing. Ellen Ivers-Tiffée vom Institut für Werkstoffe der Elektrotechnik (IWE) der Universität Karlsruhe danke ich für die Übernahme des Korreferats.

Herrn Prof. Dr.-Ing. Marcus Petermann, dem Inhaber des Lehrstuhls für Feststoffverfahrenstechnik der Fakultät Maschinenbau der Ruhr-Universität Bochum gilt mein Dank für die Übernahme des Vorsitzes der Prüfungskommission.

Allen Kolleginnen und Kollegen des IEF-1 danke ich für ein sehr angenehmes Arbeitsklima und viel hilfreiche Unterstützung während der Entstehung dieser Arbeit, auch wenn ich hier nicht jeden Einzelnen namentlich nennen kann.

Ein besonderer Dank gilt Dr. Norbert H. Menzler für die hervorragende Betreuung und viele hilfreiche Anregungen und Diskussionen. Sein Interesse am Thema war stets ein großer Ansporn für mich, sein breites Fachwissen eine große Hilfe für das Gelingen dieser Arbeit. Für meine Fragen und für Diskussionen stand seine Tür zu jeder Zeit offen, wobei seine freundliche und positive Art stets für eine außerordentlich gute Arbeitsatmosphäre gesorgt hat. Dank gebührt ihm zudem für die kritische und konstruktive Durchsicht der Arbeit.

Dr. Hans Peter Buchkremer als stellvertretendem Institutsleiter danke ich für die vielfältige Unterstützung in allen Bereichen und seine äußerst ermunternde Art.

Für die Einweisung in die Experimente und Messstände danke ich Günter Blass. Für seine unverzichtbare Unterstützung beim Um- und Aufbau der verschiedenen Messstände zu Beginn meiner Arbeit gilt Stefan Küpper großer Dank. Josef Mertens und Werner Herzhof danke ich für die hervorragende Zusammenarbeit und die Bereitstellung der vielen Proben. Beide haben mit den Mitgliedern der Fertigungsgruppe viel Arbeit in die Herstellung dieser Proben gesteckt. Marian Kampel, Marie-Theres Gerhards, Jochen Rippahn, Ralf Kauert, Kiriaki Portulidou ebenso wie Volker Bader und Stefan Heinz sei für ihre Beiträge dazu herzlich gedankt. Dr. Robert Mücke danke ich für seine Unterstützung bei der topografischen Analyse von Proben sowie für eine sehr angenehme und fruchtbare Zusammenarbeit in allen Fragen rund um die Reoxidation. Vielen Dank auch an Mark Kappertz für die Herstellung und Einweisung in die Herstellung von metallographischen Schliffen, seine stete Hilfsbereitschaft, seine ansteckend fröhliche Art und sein großes Engagement. Bei Herrn Dr. W. Fischer bedanke ich mich für die Durchführung von röntgenographischen Messungen und ihre kompetente Erläuterung und Interpretation. Dr. Doris Sebold gilt großer Dank für die hervorragenden Aufnahmen mit dem Rasterelektronenmikroskop, die kompetente Hilfe bei deren Interpretation und besonders auch für ihre Geduld mit mir bei der Erstellung dieser Bilder sowie meiner Bedienung des Phenom Tisch-REMs. Hiltrud Moitroux danke ich für die Aufnahmen von unzähligen Proben, mit denen ich sie immer wieder beladen habe. Dank gilt auch Stephan Giesen und Frank Weidler, die immer sofort da waren und eine Lösung gefunden haben, wenn Computerprobleme welcher Art auch immer aufgetreten sind. Desweiteren sei Gerd Mattonet, Fred Oellers und allen anderen Mitarbeitern der Institutswerkstatt für die stets

schnelle und immer exakte und zuverlässige Arbeit, die Ideen und all die Unterstützung beim Um- und Aufbau von Messständen und vielen anderen technischen Fragen gedankt. Vicky Rostin, Marlene Pionke, Hannelore Rüther, Stefan Weitz und Gerda Bruch danke ich für die Hilfe und Unterstützung bei allen organisatorischen und verwaltungstechnischen Fragen.

Im Laufe der Arbeit habe ich das Büro mit verschiedenen Kollegen geteilt. Zu Beginn hat mich Dr. Dag Hathiramani mit offenen Armen empfangen und in das Leben und Arbeiten am Institut eingeführt. Dafür und für seine vielen hilfreichen Tipps und Ratschläge danke ich ihm ebenso, wie für seine Ausdauer mit der er mich zum Kaffeetrinken erzogen hat. Joel Kuhn, den ich im Rahmen seines dreimonatigen Praktikums am Institut betreuen durfte, danke ich für eine sehr schöne Zeit im Büro auch bei lange anhaltenden Temperaturen jenseits der 30°C im Sommer 2006, seine hilfreiche Unterstützung bei meiner Arbeit und die Möglichkeit im Zuge der Betreuung auch persönlich dazuzulernen. Auch Michael Betz, meinem dritten Bürokollegen, danke ich für die außerordentlich angenehme Zeit im gemeinsamen Büro und die vielen schönen Diskussionen über Fachliches und weniger Fachliches. Den Kollegen vom Nachbarbüro Ana Paula Cysne Barbosa, Manuel Köhl und Wolfgang Schafbauer danke ich für die immer gut gefüllte Kaffekanne, aus der ich mich stets bedienen durfte und die vielen angenehmen wie hilfreichen Gespräche über die Arbeit und Anderes. Für die gute Gemeinschaft und Begleitung sowie gegenseitige Unterstützung sei all meinen Doktoranden-Kollegen in meiner Zeit am Institut gedankt. Ich wünsche allen, die ihre Arbeit vor mir abgeschlossen haben viel Erfolg auf Ihrem weiteren beruflichen Werdegang und denen, deren Arbeiten noch nicht abgeschlossen sind, weiter viel Erfolg dabei. Holger Kaßner danke ich zudem für die Führung des Protokolls bei der mündliche Prüfung.

Für die Unterstützung beim Aufbau der Messstände bzw. die Fügung der Proben für die Halbkassettenversuche bedanke ich mich bei Dr.-Ing. Josef Remmel, Bernd Ottmann und Giovanni D'Orsaneo und den Mitarbeitern der Glaswerkstatt, bzw. bei Dr. Sonja-Michaela Groß, Arnold Cramer und Kai Fischer von der Zentral Abteilung Technologie. Aus den Schwesterinstituten IEF-2 und IEF-3 gilt mein Dank Dr. Jürgen Malzbender und Dr. Rolf W. Steinbrech für die vielfältigen Hinweise zu Fragen der Mechanik, Prof. Ludger Blum für die angenehme Zusammenarbeit im Rahmen des Projektes ENSA, Dr. Bert de Haart und Dr. Ico Vinke für die Zusammenarbeit im Bereich der Halbkassettenversuche und Stacktests sowie Dr. Martin Spiller für die Unterstützung bei Fragen der Modellierung.

Entscheidenden Anteil am Gelingen dieser Arbeit hat natürlich auch mein privates Umfeld. Aus Kollegen sind im Laufe der Zeit Freunde geworden. Vielen Dank für eine sehr schöne Zeit bei der Arbeit aber auch nach Feierabend an Michael Betz, Manuel Köhl und Wolfgang Schafbauer. Auch mit dem ehemaligen Doktoranden-Kollegen George van der Donk verbindet mich nach unseren vielen gemeinsamen Laufkilometern mehr als nur die Begeisterung für den Ausdauersport. Michael Betz hat auch die Last des Durchlesens der „ersten Version“ dieser Arbeit auf sich genommen (und das in seiner Freizeit) und die „zweite Version“ damit maßgeblich beeinflusst. Großen Dank dafür. Dies gilt auch für Christian Paape, dem ich darüber hinaus für eine großartige Freundschaft und die stundenlangen Telefongespräche, die sie lebendig halten, danke. Meine Heranführung an die „rheinländische Lebensart“ haben viele Sportkameraden aus dem TV Huchem-Stammeln übernommen, die dabei schnell zu guten Freunden wurden. Besonders zu nennen sind dabei die Mitglieder der Damen- und Herren-Tennismannschaften, der Läufergruppe und der Radabteilung.

Danksagung

Ein ganz besonderer Dank gilt schließlich meinen Eltern für ihre Unterstützung in allen Bereichen auf meinem Weg vor und während der Entstehung dieser Arbeit.

1. **Einsatz von multispektralen Satellitenbilddaten in der Wasserhaushalts- und Stoffstrommodellierung – dargestellt am Beispiel des Rureinzugsgebietes**
von C. Montzka (2008), XX, 238 Seiten
ISBN: 978-3-89336-508-1
2. **Ozone Production in the Atmosphere Simulation Chamber SAPHIR**
by C. A. Richter (2008), XIV, 147 pages
ISBN: 978-3-89336-513-5
3. **Entwicklung neuer Schutz- und Kontaktierungsschichten für Hochtemperatur-Brennstoffzellen**
von T. Kiefer (2008), 138 Seiten
ISBN: 978-3-89336-514-2
4. **Optimierung der Reflektivität keramischer Wärmedämmschichten aus Yttrium-teilstabilisiertem Zirkoniumdioxid für den Einsatz auf metallischen Komponenten in Gasturbinen**
von A. Stuke (2008), X, 201 Seiten
ISBN: 978-3-89336-515-9
5. **Lichtstreuende Oberflächen, Schichten und Schichtsysteme zur Verbesserung der Lichteinkopplung in Silizium-Dünnschichtsolarzellen**
von M. Berginski (2008), XV, 171 Seiten
ISBN: 978-3-89336-516-6
6. **Politiksznarien für den Klimaschutz IV – Szenarien bis 2030**
hrsg.von P. Markewitz, F. Chr. Matthes (2008), 376 Seiten
ISBN 978-3-89336-518-0
7. **Untersuchungen zum Verschmutzungsverhalten rheinischer Braunkohlen in Kohledampferzeugern**
von A. Schlüter (2008), 164 Seiten
ISBN 978-3-89336-524-1
8. **Inorganic Microporous Membranes for Gas Separation in Fossil Fuel Power Plants**
by G. van der Donk (2008), VI, 120 pages
ISBN: 978-3-89336-525-8
9. **Sinterung von Zirkoniumdioxid-Elektrolyten im Mehrlagenverbund der oxidkeramischen Brennstoffzelle (SOFC)**
von R. Mücke (2008), VI, 165 Seiten
ISBN: 978-3-89336-529-6
10. **Safety Considerations on Liquid Hydrogen**
by K. Verfondern (2008), VIII, 167 pages
ISBN: 978-3-89336-530-2

11. **Kerosinreformierung für Luftfahrtanwendungen**
von R. C. Samsun (2008), VII, 218 Seiten
ISBN: 978-3-89336-531-9
12. **Der 4. Deutsche Wasserstoff Congress 2008 – Tagungsband**
hrsg. von D. Stolten, B. Emonts, Th. Grube (2008), 269 Seiten
ISBN: 978-3-89336-533-3
13. **Organic matter in Late Devonian sediments as an indicator for environmental changes**
by M. Kloppisch (2008), XII, 188 pages
ISBN: 978-3-89336-534-0
14. **Entschwefelung von Mitteldestillaten für die Anwendung in mobilen Brennstoffzellen-Systemen**
von J. Latz (2008), XII, 215 Seiten
ISBN: 978-3-89336-535-7
15. **RED-IMPACT**
Impact of Partitioning, Transmutation and Waste Reduction Technologies on the Final Nuclear Waste Disposal
SYNTHESIS REPORT
ed. by W. von Lensa, R. Nabbi, M. Rossbach (2008), 178 pages
ISBN 978-3-89336-538-8
16. **Ferritic Steel Interconnectors and their Interactions with Ni Base Anodes in Solid Oxide Fuel Cells (SOFC)**
by J. H. Froitzheim (2008), 169 pages
ISBN: 978-3-89336-540-1
17. **Integrated Modelling of Nutrients in Selected River Basins of Turkey**
Results of a bilateral German-Turkish Research Project
project coord. M. Karpuzcu, F. Wendland (2008), XVI, 183 pages
ISBN: 978-3-89336-541-8
18. **Isotopengeochemische Studien zur klimatischen Ausprägung der Jüngerer Dryas in terrestrischen Archiven Eurasiens**
von J. Parplies (2008), XI, 155 Seiten, Anh.
ISBN: 978-3-89336-542-5
19. **Untersuchungen zur Klimavariabilität auf dem Tibetischen Plateau - Ein Beitrag auf der Basis stabiler Kohlenstoff- und Sauerstoffisotope in Jahrringen von Bäumen waldgrenznaher Standorte**
von J. Griessinger (2008), XIII, 172 Seiten
ISBN: 978-3-89336-544-9

20. **Neutron-Irradiation + Helium Hardening & Embrittlement Modeling of 9%Cr-Steels in an Engineering Perspective (HELENA)**
by R. Chaouadi (2008), VIII, 139 pages
ISBN: 978-3-89336-545-6
21. **Messung und Bewertung von Verkehrsemissionen**
von D. Klemp, B. Mittermaier (2009), ca. 230 Seiten, erscheint in Kürze
ISBN: 978-3-89336-546-3
22. **Verbundvorhaben APAWAGS (AOEV und Wassergenerierung) – Teilprojekt: Brennstoffreformierung – Schlussbericht**
von R. Peters, R. C. Samsun, J. Pasel, Z. Porš, D. Stolten (2008), VI, 106 Seiten
ISBN: 978-3-89336-547-0
23. **FREEVAL**
Evaluation of a Fire Radiative Power Product derived from Meteosat 8/9 and Identification of Operational User Needs
Final Report
project coord. M. Schultz, M. Wooster (2008), 139 pages
ISBN: 978-3-89336-549-4
24. **Untersuchungen zum Alkaliverhalten unter Oxycoal-Bedingungen**
von C. Weber (2008), VII, 143, XII Seiten
ISBN: 978-3-89336-551-7
25. **Grundlegende Untersuchungen zur Freisetzung von Spurstoffen, Heißgaschemie, Korrosionsbeständigkeit keramischer Werkstoffe und Alkalirückhaltung in der Druckkohlenstaubfeuerung**
von M. Müller (2008), 207 Seiten
ISBN: 978-3-89336-552-4
26. **Analytik von ozoninduzierten phenolischen Sekundärmetaboliten in *Nicotiana tabacum* L. cv Bel W3 mittels LC-MS**
von I. Koch (2008), III, V, 153 Seiten
ISBN 978-3-89336-553-1
27. **IEF-3 Report 2009. Grundlagenforschung für die Anwendung**
(2009), ca. 180 Seiten
ISBN: 978-3-89336-554-8
28. **Influence of Composition and Processing in the Oxidation Behavior of MCrAlY-Coatings for TBC Applications**
by J. Toscano (2009), 168 pages
ISBN: 978-3-89336-556-2
29. **Modellgestützte Analyse signifikanter Phosphorbelastungen in hessischen Oberflächengewässern aus diffusen und punktuellen Quellen**
von B. Tetzlaff (2009), 149 Seiten
ISBN: 978-3-89336-557-9

30. **Nickelreaktivlot / Oxidkeramik – Fügungen als elektrisch isolierende Dichtungskonzepte für Hochtemperatur-Brennstoffzellen-Stacks**
von S. Zügner (2009), 136 Seiten
ISBN: 978-3-89336-558-6

31. **Langzeitbeobachtung der Dosisbelastung der Bevölkerung in radioaktiv kontaminierten Gebieten Weißrusslands – Korma-Studie**
von H. Dederichs, J. Pillath, B. Heuel-Fabianek, P. Hill, R. Lennartz (2009),
Getr. Pag.
ISBN: 978-3-89336-532-3

32. **Herstellung von Hochtemperatur-Brennstoffzellen über physikalische Gasphasenabscheidung**
von N. Jordán Escalona (2009), 148 Seiten
ISBN: 978-3-89336-532-3

33. **Real-time Digital Control of Plasma Position and Shape on the TEXTOR Tokamak**
by M. Mitri (2009), IV, 128 Seiten
ISBN: 978-3-89336-567-8

34. **Freisetzung und Einbindung von Alkalimetallverbindungen in kohle-befeuerten Kombikraftwerken**
von M. Müller (2009), 155 Seiten
ISBN: 978-3-89336-568-5

35. **Kosten von Brennstoffzellensystemen auf Massenbasis in Abhängigkeit von der Absatzmenge**
von J. Werhahn (2009), 242 Seiten
ISBN: 978-3-89336-569-2

36. **Einfluss von Reoxidationszyklen auf die Betriebsfestigkeit von anodengestützten Festoxid-Brennstoffzellen**
von M. Ettler (2009), 138 Seiten
ISBN: 978-3-89336-570-8



Band | Volume 36
ISBN 978-3-89336-570-8

