

Mehrschicht-Anode für die Hochtemperatur-Brennstoffzelle (SOFC)

Zur Erlangung des akademischen Grades eines

Doktor-Ingenieurs

von der Fakultät für Elektrotechnik und Informationstechnik
der Universität Fridericiana zu Karlsruhe genehmigte

Dissertation

von
Dipl.Phys. Axel Müller
aus Rastatt

Tag der mündlichen Prfung:
Hauptreferent:
Korreferent:

05.07.2004
Prof. Dr.-Ing. Ellen Ivers-Tiffée
Prof. Dr. Ludwig J. Gauckler

*für
meine Tochter Mila*

*Nicht Kunst und Wissenschaft allein,
Geduld muss bei dem Werke sein.
Johann Wolfgang von Goethe*

Vorwort

Die vorliegende Arbeit entstand während meiner Tätigkeit als wissenschaftlicher Assistent am Institut für Werkstoffe der Elektrotechnik der Universität Karlsruhe.

Mein Dank gilt an erster Stelle Frau Prof. Dr.-Ing. Ellen Ivers-Tiffée für die Ermöglichung und Förderung dieser Arbeit, sowie die Schaffung einer ausgezeichneten Arbeitsumgebung, welche als Basis für ein vertrauensvolles und selbständiges Arbeiten diente.

Bei Herrn Prof. Dr. Ludwig J. Gauckler von der ETH Zürich möchte ich mich für die konstruktive Kritik und Übernahme des Korreferats bedanken.

Weiterhin möchte ich mich bei allen Mitarbeitern des IWE für die gute Zusammenarbeit über all die Jahre bedanken. Hervorzuheben seien hierbei besonders die Herren Dr.-Ing. André Weber, Dr.-Ing. Albert Krügel, Dr.-Ing. Dirk Herbstritt, Dipl.-Ing. Thilo Hilpert, Dr.-Ing. Frédéric Zimmermann und Dr.-Ing. Helge Schichlein für Ihre wertvolle Unterstützung anhand vielfältiger Diskussionen sowie durch Rat und Tat. Ebenso möchte ich in meinen Dank Frau Sylvia Schöllhammer, Herrn Alwin Hertweck und Herrn Herman Dilger einschließen, welche ebenfalls viel zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben.

Desweiteren gilt mein Dank meiner Seminararbeiterin Dipl.-Ing. Baicheng Pei sowie meinen Diplomanden Dipl.-Ing. Alexander Schneider, Dipl.-Ing. (FH) Bastian Sauer, Dipl.-Ing. Daniel Fouquet, Dipl.-Ing. Frank Scholl und Dipl.-Ing. Eric Dannhäuser für die produktive Zusammenarbeit.

Schließlich gilt ein besonders herzlicher Dank meiner liebevollen Frau Irina, welche mich während all der Jahre meiner Promotion moralisch unterstützt hat und schlussendlich möchte ich mich bei meinen Eltern Margareta und Karl-Heinz bedanken, die dies alles erst möglich gemacht haben.

Axel Müller

11.06.2005

Inhalt

1	Einleitung	1
2	Grundlagen	3
2.1	Historie	3
2.2	Brennstoffzellen im Überblick	3
2.3	Technische Realisation	6
2.4	Funktionsweise der Hochtemperatur-Festelektrolyt-Brennstoffzelle SOFC	7
2.5	Werkstoffe	9
2.5.1	Elektrolyt	9
2.5.1.1	Ionenleitfähigkeit	10
2.5.1.2	Kristallstruktur	13
2.5.1.3	Alterung	15
2.5.2	Elektroden	16
2.5.2.1	Kathode	16
2.5.2.2	Anode	17
2.6	Impedanzspektroskopie	18
2.6.1	Grundlagen	18
2.6.2	Ersatzschaltbilder	20
2.6.3	RELAX-Verfahren	22
2.7	Formalkinetik	27
2.8	Ziel der Arbeit	29
3	Verfahrens- und Messtechnik	33
3.1	Präparation	33
3.1.1	Pulveraufbereitung	33
3.1.1.1	Korngrößenverteilung	33
3.1.1.2	Mahlen	35
3.1.1.3	Thermische Behandlung	35
3.1.2	Bulkproben	35
3.1.3	Siebdruck	35
3.1.4	Siebdruckpaste	36
3.1.5	Sintern	37
3.1.5.1	Bulk	38
3.1.5.2	Elektrolyt	38
3.1.5.3	Elektroden	39
3.1.6	IWE-Standard-Einzelzelle	39
3.2	Thermoanalyse	39
3.2.1	Dilatometrie	40
3.2.2	Thermogravimetrie	41

3.2.3	Differenzkalorimetrie	41
3.3	Analytik	42
3.3.1	Rasterelektronenmikroskopie	42
3.3.2	Röntgenelementanalyse	42
3.3.3	Röntgenstrukturanalyse	43
3.3.4	Porositätsmessung	43
3.4	Elektrische Messtechnik	44
3.4.1	Elektrolytsubstrate	44
3.4.2	Elektrochemische Charakterisierung	45
4	Anodenstrukturen	49
4.1	Porosität	51
4.2	Thermischer Ausdehnungskoeffizient	52
4.3	Reduktions- und Oxydationskinetik	54
4.3.1	Pulver	55
4.3.1.1	Reduktion	55
4.3.1.2	Oxydation	58
4.3.1.3	XRD	59
4.3.2	Bulkproben	59
4.3.2.1	Reduktion	59
4.3.2.2	Oxydation	61
4.3.2.3	XRD	63
4.4	Redox-Stabilität	64
4.5	Diskussion	67
4.5.1	Porosität	67
4.5.2	Thermischer Ausdehnungskoeffizient	68
4.5.3	Reduktionskinetik	69
4.5.4	Oxydationskinetik	73
4.5.5	Redox-Stabilität	75
4.5.6	Leitfähigkeit	76
4.5.7	Mehrschicht-Anode	79
5	Technologie	81
5.1	Elektrolyt	81
5.1.1	Binderausbrand	82
5.1.2	Sinterverhalten	85
5.1.3	Elektrische Leitfähigkeit	89
5.2	Cofiring Anode/Elektrolyt	91
5.2.1	Experimente	94
5.2.1.1	Dilatometer	94
5.2.1.2	Modellproben	95
5.2.2	Modellierung	96
5.2.2.1	Verifikation	97
5.2.2.2	Simulationen	100
5.3	Herstellung von Einzelzellen	103
5.4	Diskussion	110
5.4.1	Elektrolyt	110
5.4.2	Cosintern	114
5.4.3	Einzelzellen mit Mehrschicht-Anode	118

6 Elektrodenkinetik	121
6.1 Leistungsfähigkeit	121
6.2 Impedanzspektroskopie	127
6.2.1 Wasserstoffpartialdruck	129
6.2.2 Brenngasausnutzung	130
6.2.3 Temperatur	131
6.2.4 Laststrom	132
6.2.5 Anodenschichten	133
6.3 Diskussion	134
6.3.1 Leistungsfähigkeit	134
6.3.2 Impedanzspektroskopie	136
7 Degradationsmechanismen	139
7.1 Langzeitstabilität	139
7.1.1 Elektrolyt	139
7.1.1.1 Gleichstromleitfähigkeit	140
7.1.1.2 Impedanzspektroskopie	146
7.1.1.3 XRD	151
7.1.2 Anode	152
7.1.2.1 Impedanzspektroskopie	153
7.1.2.2 Mikrostruktur-Analyse	154
7.2 Redox-Stabilität	155
7.2.1 Mikrostruktur-Analyse	160
7.3 Diskussion	162
7.3.1 Elektrolyt	162
7.3.2 Anode	168
7.3.2.1 Langzeitstabilität	169
7.3.2.2 Redox-Stabilität	170
7.3.2.3 Modell für Agglomeration	173
8 Zusammenfassung	177
Literatur	185
A Verschiedene Berechnungen	199
A.1 Fehlerberechnung für Leitfähigkeit	199
A.2 Berechnung der Cermetzusammensetzung	199
A.3 Flächennutzung Wabenstruktur	200
B Literaturwerte für die Aktivierungsenergie von Zirkonoxid	203
Bilder	205
Tabellen	211
Lebenslauf	213

Symbole und Abkürzungen

Symbole

α	thermischer Ausdehnungskoeffizient
α_{tec}	technischer Ausdehnungskoeffizient
β	Brenngasausnutzung
ΔG	freie Reaktionsenthalpie
ΔH	Reaktionsenthalpie
ΔH_a	Assoziationsenthalpie
ΔH_m	Migrationsenthalpie
Δl	Längenänderung
Δs	Sinterschwindungsdifferenz
ΔT	Temperaturintervall
Δ	Korngrößenverteilung
η	Wirkungsgrad
η	Überspannung
η	elektrochemisches Potential
γ	Korngrößenverhältnis
γ	Verhältnis der E-Moduli E_e/E_a
$\gamma(\tau)$	Verteilungsfunktion der Relaxationszeiten
λ	Regularisierungsparameter
μ	Beweglichkeit
μ	chemisches Potential
ν	Poissonzahl
ν_0	Häufigkeit der Sprünge pro Sekunde
ω	Kreisfrequenz
ϕ	elektrisches Potential
ϕ_c	Perkolationsschwelle
σ	Leitfähigkeit
σ_{comp}	Leitfähigkeit eines Mehrphasensystems (Composite)
σ_0	Leitfähigkeit zum Zeitpunkt $t = 0$
σ_∞	Endwert der Leitfähigkeit bei Alterung
σ_m	mechanische Spannung
τ	Relaxationszeit
τ	Zeitkonstante
ε	Dielektrizitätskonstante
ρ	Dichte
A	Präexponentialfaktor
a	Gitterkonstante
a	Sprungdistanz eines Ions

b	Breite der Probe
C	Kapazität
C	Wärmekapazität
c	Konzentration besetzter Leerstellen
c_0	Gesamtkonzentration an Sauerstoffleerstellen
D	Diffusionskoeffizient
d	Dicke der Probe
E	Elastizitätsmodul, E-Modul
e	Eduktkonzentration
E_A	Aktivierungsenergie
F	Faraday-Konstante
f	Korrelationsfaktor
f_r	Relaxationsfrequenz
F_S	Trennungsgrad
$f_{\alpha c}$	kontinuierlicher Volumenanteil
G	Leitwert
$g(x)$	Verteilungsfunktion der Relaxationsfrequenzen
I	elektrischer Strom
i	imaginäre Einheit ($i^2 = -1$)
j	Stromdichte
K	Kernelmatrix
k	Boltzmannkonstante
k	Geschwindigkeitskonstante
$K(x, y)$	Kernelfunktion einer Integralgleichung
k_{iso}	charakteristische Kenngröße für Wärmeabgabe eines Ofens
L	Stabilisierungsmatrix
l	Probenlänge
l_0	Probenlänge bei Raumtemperatur
n	Exponent von CPE
n	Ladungsträgerdichte
n	Molzahl
N_A	Avogadro-Konstante
n_v	Anzahl freier Sauerstoffleerstellen
P	Porosität
p	Partialdruck
p	Produktkonzentration
Q	Flächennutzung
Q	Kapazität eines CPE
Q	Wärmeenergie
q	elektrische Ladung
$Q(x)$	Verteilungssumme
$q(x)$	Verteilungsdichte
R	Gaskonstante
R	Krümmungsradius
R	Widerstand
R_{ct}	Ladungstransportwiderstand, charge transfer resistance
R_{KG}	Korngrenzwiderstand
R_K	Kornwiderstand

R_{pol}	Polarisationswiderstand
R_{∞}	Ohmscher Anteil der Impedanz
T	absolute Temperatur
t	Zeit
U	Spannung
U	Umsatzfunktion
U_{Zelle}	Zellspannung
U_{Zelle}°	Standardzellspannung
W_{el}	elektrische Arbeit
x_c	kritische Anzahl an Teilchen für durchgängige Clusterbildung
Z	Impedanz
z	Anzahl äquivalenter Nachbarn
Z'	Realteil der Impedanz
Z''	Imaginärteil der Impedanz
$z(x)$	Imaginärteil der Impedanz

Abkürzungen

10Sc1CeSZ	ZrO ₂ dotiert mit 10 mol% Sc ₂ O ₃ und 1 mol% CeO ₂
10ScSZ	ZrO ₂ dotiert mit 10 mol% Sc ₂ O ₃
10YSZ	ZrO ₂ dotiert mit 10 mol% Y ₂ O ₃
11ScSZ	ZrO ₂ dotiert mit 11 mol% Sc ₂ O ₃
3YSZ	ZrO ₂ dotiert mit 3 mol% Y ₂ O ₃
4ScSZ	ZrO ₂ dotiert mit 4 mol% Sc ₂ O ₃
6ScSZ	ZrO ₂ dotiert mit 6 mol% Sc ₂ O ₃
8Y1ASZ	ZrO ₂ dotiert mit 8 mol% Y ₂ O ₃ und 1 mol% Al ₂ O ₃
8YSZ	ZrO ₂ dotiert mit 8 mol% Y ₂ O ₃
AFC	Alkaline Fuel Cell (Alkalische BSZ)
APU	Auxiliary Power Unit (Bordstromversorgung)
ASR	Area specific resistance, flächenspezifischer Widerstand
BGA	Brenngasausnutzung
BSZ	Brennstoffzelle
CGO	Ceria doped with Gadolinium Oxide (CeO ₂ dotiert mit Gd ₂ O ₃)
CHRS	Constant Heating Rate Sintering (Sintern mit konstanter Heizrate)
CNLS	Complex Nonlinear Least Squares (komplexe nichtlineare Regression)
CPE	Constant Phase Element (Konstantphasenelement)
DIL	Dilatometrie
DSC	Differential Scanning Calorimetry (Dynamische Differenz-Kalorimetrie)
EDX	Energy Dispersive X-Ray Analysis (Energiedispersive Röntgenanalyse)
EMK	Elektromotorische Kraft
ESB	Ersatzschaltbild
FEM	Finite-Elemente-Methode
LSGM	La _{1-x} Sr _x Ga _{1-y} Mg _y O _{3-δ}
LSM	(La _{1-x} Sr _x)MnO _{3+δ}
MCFC	Molten Carbonate Fuel Cell (Schmelzkarbonat BSZ)
MFC	Mass Flow Controller (Massenflussregler)
MVCNLS	Multivariate Complex Nonlinear Least Squares (Multivariate komplexe nichtlineare Regression)
OCV	Open Circuit Voltage (Leerlaufspannung)

PAFC	Phosphor Acid Fuel Cell (phosphorsaure BSZ)
PEMFC/PEM	Polymere Membrane Fuel Cell (Polymermembran-BSZ)
PTEC	pseudo-thermischer Ausdehnungskoeffizient
RCM	Rate Controlled Mass Loss (Ratenkontrollierter Masseverlust)
RCS	Rate Controlled Sintering (Ratenkontrollierte Sinterschwindung)
REM	Rasterelektronenmikroskop
ScSZ	Scandia Stabilized Zirconia (ZrO_2 dotiert mit Sc_2O_3)
SE	Sekundärelektronen
SOFC	Solid Oxide Fuel Cell (Hochtemperatur=Festelektrolyt=Brennstoffzelle)
TA	Thermische Analyse
TEC	Thermal Expansion Coefficient (thermischer Ausdehnungskoeffizient)
TEM	Transmissionselektronenmikroskopie
TG	Thermogravimetrie
TPB	triple phase boundary (Dreiphasengrenze)
TPR	Temperature Programmed Reduction (Temperaturabhängige Reduktion)
TZP	Tetragonal Zirconia Polycrystals (polykristallines tetragonales Zirkonoxid)
ULSM	unterstöchiometrisches LSM
XRD	X-Ray Diffraction Analysis (Röntgenstrukturanalyse)
YSZ	Yttria Stabilized Zirconia (ZrO_2 dotiert mit Y_2O_3)

Kapitel 1

Einleitung

Die Reduzierung treibhausrelevanter Emissionen sowie die umweltgerechte Deckung des weiter steigenden Energiebedarfs ist eine Herausforderung, der wir uns weltweit in den nächsten Jahrzehnten stellen müssen. Neben dem verstärktem Einsatz regenerativer Energien kommt vor allem der Effizienzsteigerung der Energieerzeugung eine große Bedeutung zu [310]. In diesem Zusammenhang sind gerade Brennstoffzellen wieder aktuell geworden, welche die chemische Energie des Brennstoffes direkt in elektrische Energie und Wärme umgewandelt und sich durch eine hohen Wirkungsgrad und geringe Schadstoff- und Geräuschemissionen auszeichnen. Im Unterschied zur konventionellen Stromerzeugung in Kondensationskraftwerken, bei denen der Wirkungsgrad aus physikalischen Gründen begrenzt ist, können mit Brennstoffzellen in Kombination mit Gasturbinen elektrische Wirkungsgrade von bis zu 70 % erreicht werden [82]. Neben dem Einsatz in der stationären Energieversorgung, wo Brennstoffzellen aufgrund ihrer modularen Bauweise insbesondere für den Betrieb als dezentrales Blockheizkraftwerk im Bereich einiger Hundert Kilowatt oder für die Einzelhausversorgung geeignet erscheinen, ist auch ein vielfältiger Einsatz im mobilen Bereich — vom mit Brennstoffzellen betriebenen Laptop bis zum Nullemissionsfahrzeug — möglich. Brennstoffseitig bieten sich neben Wasserstoff auch kohlenwasserstoffbasierte Brennstoffe wie Erdgas, Heizöl und Methanol, welche fossilen oder regenerativen Ursprungs sind, als Energieträger an, so dass ein der Übergang zur — regenerativ basierten — Wasserstoffinfrastruktur problemlos möglich ist.

Unter den verschiedenen Brennstoffzellentypen tritt in letzter Zeit besonders die Hochtemperatur-Brennstoffzelle SOFC¹ mit oxidkeramischem Festelektrolyt in Vordergrund. In der augenblicklichen Situation, in der Erdgas und andere kohlenstoffhaltige Energieträger favorisiert werden, besitzt die SOFC aufgrund ihrer Verträglichkeit gegenüber Kohlenmonoxid und der Möglichkeit Erdgas direkt zu reformieren gegenüber anderen Brennstoffzellentypen deutliche Vorteile. Dies ermöglicht den Verzicht auf komplexe Reformervorstufen, welche den Wirkungsgrad mindern und die Systemkosten erhöhen. Die spezifischen Schadstoffemissionen von Kohlendioxid, Schwefeldioxid sowie Stickoxiden werden sowohl durch den höheren Wirkungsgrad als auch durch die Betriebstemperatur der SOFC von 600 bis 1000 °C erheblich reduziert. Der Verzicht auf komplexe Reformereinheiten, welche den Wirkungsgrad mindern und die Kosten erhöhen, zu nutzen. Das Einsatzpotential der SOFC wird zunächst in der stationären dezentralen Energieversorgung im Leistungsbereich von einigen Kilowatt bis mehreren 100 Kilowatt, später auch bis einige Megawatt, gesehen. Neuere Bestrebungen gehen auch in die Richtung mobile Anwendung mit der SOFC als APU² für die elektrische Bordversorgung von Großlimousinen und Lastwagen [40, 171].

Weltweit arbeiten zahlreiche namhafte Firmen wie Mitsubishi Heavy Industries, Tokyo Gas, Siemens-Westinghouse, Sulzer Hexis, Rolls Royce, BMW, Haldor Topsøe, Delphi Automotive, Global Ther-

¹ SOFC: Solide Oxide Fuel Cell

² APU: Auxiliary Power Unit

mal Electric, General Electric etc. an der Entwicklung von SOFC-Systemen. Verschiedenen Pilotanlagen im Bereich von 1 bis 200 kW wurden bereits erfolgreich getestet, jedoch sind noch einige Hürden zu überwinden, um die gesteckten Zielwerte bei den Kosten, der Leistung und der Langzeitstabilität zu erreichen. Die Werkstoffentwicklung als eine der Schlüsseltechnologien des 21. Jahrhunderts spielt hierbei eine entscheidende Rolle.

Der elektrochemisch aktive Teil der SOFC besteht aus dünnen, selbsttragenden Einzelzellen aus Keramik, die mittels elektrisch leitfähiger Interkonnektoren aus Keramik oder Metall zu leistungsfähigen Einheiten verschaltet werden [10, 143, 186]. Jede Einzelzelle besteht aus einem gasdichten, sauerstoffionenleitenden Festelektrolyt und gasdurchlässigen, elektronisch leitenden Elektroden auf der Basis funktionskeramischer Werkstoffe. Der Festelektrolyt, welcher meist aus Yttrium stabilisiertem Zirkonoxid (YSZ) besteht, muss gegen das oxidierende Medium auf der Kathodenseite (Luftelektrode) und das reduzierende, wasserdampfhaltige Medium auf der Anodenseite (Brenngaselektrode) beständig sein.

Untersuchungen an SOFC-Einzelzellen und kleinen Stack-Einheiten zeigen zu geringe Leistung und/oder zu hohe Alterungsraten (Degradation) für einen wirtschaftlichen Betrieb. Die Ursachen sind sowohl in der Leistungsfähigkeit und Langzeitstabilität der Einzelzellen als auch in der Langzeitstabilität der anderen Werkstoffe eines SOFC-Systems zu sehen. Beschränkt man sich auf die Einzelzelle, sind die auftretenden Verluste hauptsächlich auf Polarisierungseffekte an der Dreiphasengrenze Elektrode/Elektrolyt/Gasraum und auch auf ohmsche Leitungsverluste in den Elektroden und im Elektrolyt zurückzuführen, wobei bei Elektrolyt gestützten Zellen der Anteil des Elektrolyten signifikant wird.

Ziel dieser Arbeit war die Entwicklung und Charakterisierung einer Anodenstruktur für die SOFC, die unter realen Betriebsbedingungen die geforderte Leistungsfähigkeit und Langzeitstabilität aufweist. Die zwischen Festelektrolyt und Interkonnektor liegende, aus einem Nickel-YSZ-Cermet³ bestehende Anode sollte aus mehreren Funktionsschichten aufgebaut werden. Die einzelnen Funktionsschichten sollten in ihrer Zusammensetzung und Mikrostruktur optimale Eigenschaften bezüglich der verschiedenen Verlustmechanismen und Degradationsprozesse, die Leistungsfähigkeit und Langzeitstabilität der Zelle einschränken, aufweisen. Von daher waren umfassende Untersuchungen zur Elektrodenkinetik sowie zu Degradationsprozessen in Anode und auch Elektrolyt, welcher sowohl die Grenzfläche Anode/Elektrolyt als auch bei den hier untersuchten Einzelzellen als tragendes Element nicht unerheblich die Zelleistung beeinflusst, notwendig. Ebenfalls sollten die eingesetzten Herstellungstechnologien nicht aus dem Blickwinkel verloren werden, denn kostengünstige Verfahren sind unabdingbar für eine technische Umsetzung der SOFC vom Labor in ein großtechnisches serienreifes Produkt. Die Optimierung bestehender Verfahren birgt ein großes Potential hinsichtlich Kostenersparnis aber auch Verbesserung unterschiedlichster Zelleigenschaften.

³ Cermet: ceramic metal

Kapitel 2

Grundlagen

2.1 Historie

Entdeckt wurde das Phänomen der direkten elektrochemischen Stromerzeugung aus Brenngasen von CHRISTIAN FRIEDRICH SCHÖNBEIN im Jahre 1838 und wurde von SIR WILLIAM GROVE im Jahr darauf bei Untersuchungen der Elektrolyse von Wasser praktisch bestätigt. Einige Jahre später, 1853, experimentierte J.-M. GAUGAIN mit Zellen aus Glas, Platindrähten, Luft und Alkoholdampf und entdeckte dabei einen Stromfluss sowie die starke Änderung der Spannung, wenn verschiedene Gase mit Sauerstoff jenseits eines bestimmten Punkts¹ gemischt wurden und realisierte die wichtige Rolle des Sauerstoffs bei der Elektrodenreaktion [192]. Dies kann als die Geburtsstunde der Festelektrolytbrennstoffzelle gesehen werden². Zwar wurde die elektrochemische Stromerzeugung weiterhin wissenschaftlich erforscht, aber technisch machte die 1866 von WERNER VON SIEMENS erfundene Dynamomaschine, welche Strom aus Bewegungsenergie erzeugt, das Rennen um die Erzeugung von elektrischer Energie und seither nutzt jedes Kraftwerk diesen Effekt über den Zwischenschritt einer Wärmekraftmaschine. Die technischen und materiellen Voraussetzungen für die Brennstoffzelle sowie das genaue Verständnis der mikroskopischen Prozesse waren zu jener Zeit nicht gegeben. Erneut Auftrieb gaben die Entwicklungen der Wasserstoff/Sauerstoff-Zellen durch F.T. BACON ab 1932. Sein Konstruktionskonzept war später Grundlage für das Brennstoffzellensystem des NASA-Apollo-Programms. Die erste Festelektrolytbrennstoffzelle auf Zirkonoxidbasis wurde 1937 von E. BAUER und H. PREIS vorgestellt, wobei die 1897 von Nernst patentierte so genannte Nernstlampe bereits Yttrium dotiertes Zirkonoxid verwendete. Die erste Renaissance erlebte die Brennstoffzelle Mitte der 60er Jahre mit ihrem Einsatz in Unterseebooten und vor allem in der Raumfahrt. In die 60er Jahre fallen auch einige erste Patente zur SOFC verschiedener Firmen wie Westinghouse. Heute, über 160 Jahre nach der Entdeckung ist die Markteinführung der Brennstoffzelle aufgrund der zahlreichen Entwicklungen der letzten 10 Jahre in greifbare Nähe gerückt.

2.2 Brennstoffzellen im Überblick

Die Brennstoffzelle (BSZ) ist ein galvanisches Element, in dem unter ständiger Zufuhr von Brennstoff und Oxydationsmittel elektrischer Strom erzeugt wird. Der Brennstoff wird dabei in einer elektrochemischen Reaktion oxidiert. Obwohl der Reaktionsweg grundsätzlich unterschiedlich ist, entstehen beim Brennstoffzellen-Prozess durch die elektrochemische Oxydation die selben Endprodukte wie bei der thermischen Verbrennung. Deshalb nennt man diese auch kalte Verbrennung. Die freie Reaktionsenthalpie (Gibbssche Energie) wird ohne den Umweg über die Wärmeenergie direkt in elektrische Energie

¹ Heutzutage bekannt als der Sprung beim stöchiometrischen Punkt $\lambda = 1$.

² Später verifizierte Warburg Na-Ionen als die Ladungsträger in der Glaselektrode.

umgewandelt. Der maximale Wirkungsgrad einer Brennstoffzelle ist definiert durch das Verhältnis zwischen nutzbarer Gibbsscher Energie ΔG und zugeführter Reaktionsenthalpie ΔH .

$$\eta_{\max,BSZ} = \frac{\Delta G}{\Delta H} \tag{2.1}$$

Dadurch erhält man einen höheren thermodynamischen Wirkungsgrad als bei einer konventionellen Verbrennung des Brennstoffes in einer Wärmekraftmaschine, deren Wirkungsgrad aufgrund des zugrunde liegenden Carnot-Prozesses durch die maximale Temperaturdifferenz zwischen Wärmequelle und -senke beschränkt ist. In Bild 2.1 ist ein Vergleich der Wirkungsgrade von unterschiedlichen Kraftwerkstypen auf Erdgasbasis in Abhängigkeit der Kraftwerksleistung gegeben. Deutlich ist der höhere

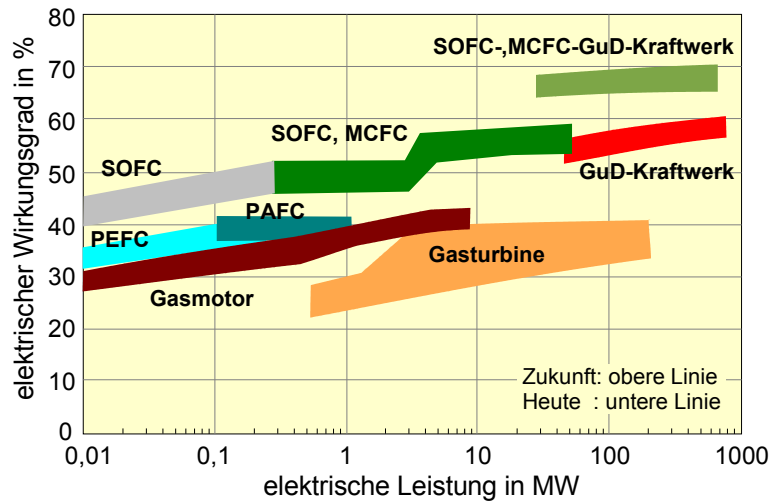


Bild 2.1: Vergleich der elektrischen Wirkungsgrade unterschiedlicher Kraftwerkstypen auf Erdgasbasis [82].

Wirkungsgrad der verschiedenen BSZ-Typen erkennbar.

Bei allen Brennstoffzellentypen werden auf der Anodenseite ein Brennstoff und auf der Kathodenseite ein Oxydationsmittel (Luft oder Sauerstoff) zugeführt. Die beiden Reaktionspartner der Redoxreaktion sind über einen Elektrolyten räumlich voneinander getrennt. Der Elektrolyt ist in allen Brennstoffzellen für einen der beiden Reaktionspartner in ionischer Form durchlässig. In Bild 2.2 ist die Wirkungsweise einer BSZ am Beispiel der SOFC schematisch dargestellt. Die Ionen entstehen an der jeweiligen

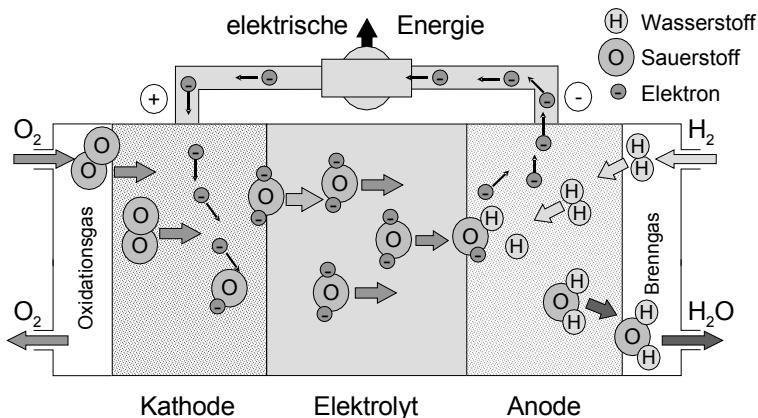


Bild 2.2: Schematische Darstellung der Wirkungsweise einer SOFC-Brennstoffzelle.

Grenzfläche Elektrode/Elektrolyt unter Abgabe bzw. Aufnahme von Elektronen. Die chemische Reaktion wird dadurch in zwei Teilreaktionen (Reduktion/Oxydation) aufgespalten, der Ladungstransfer erfolgt dann an den Grenzflächen Brenngas/Elektrolyt und Oxydationsmittel/Elektrolyt. Die Ionen wandern aufgrund der Differenz im chemischen Potential zwischen den beiden Seiten des Elektrolyten durch diesen hindurch. Damit verbunden ist ein Ladungstransport, so dass sich ein dem Diffusionsstrom entgegen gerichtetes elektrisches Feld aufbaut. Sind beide Anteile gleich groß, ist ein thermodynamisches Gleichgewichtszustand erreicht und eine konstante Spannung stellt sich ein. Wird eine Brennstoffzelle elektrisch belastet, so sorgen die Elektroden an den Grenzflächen für die katalytische Unterstützung der beiden Teilreaktionen und für den Gas- bzw. Stromtransport.

Brennstoffzellen werden allgemein nach dem Material des Elektrolyten und der daraus resultierenden Betriebstemperatur eingeteilt. In Bild 2.3 ist eine Übersicht der verschiedenen technisch relevanten Brennstoffzellentypen aufgeführt. Die alkalische Brennstoffzelle AFC (Alkaline Fuel Cell) war die erste,

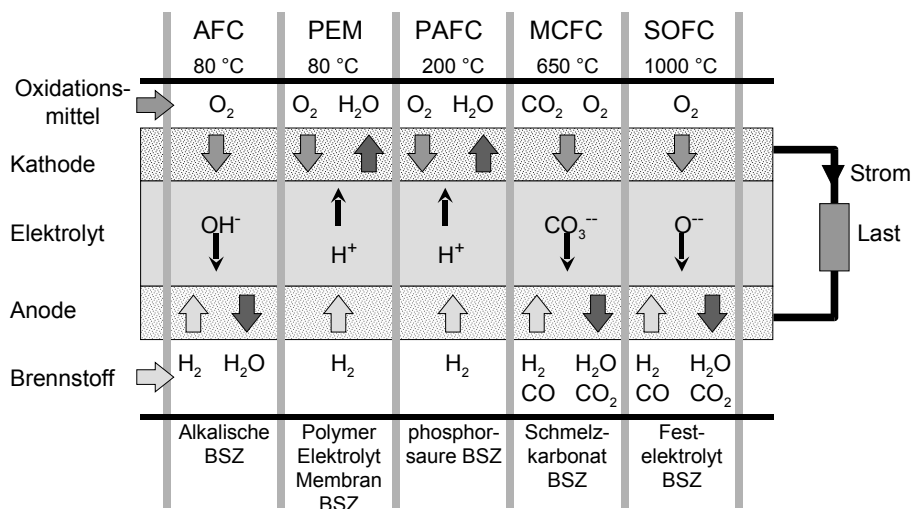


Bild 2.3: Prinzipieller Aufbau verschiedener technisch relevanter Brennstoffzellentypen, welche sich sowohl in Hinblick auf den Elektrolyten und die daraus resultierende Betriebstemperatur als auch in den elektrochemischen Reaktionen unterscheiden.

die als BSZ-System für die Raumfahrt bereits in den 60er Jahren technische Verwendung fand. Für einen großtechnischen Einsatz z. B. in Kraftfahrzeugen oder zur dezentralen Energieversorgung werden ihr trotz akzeptablem Wirkungsgrad und Leistungsdichte kaum Chancen eingeräumt, da an die Qualität der Gase (H₂, Luft/O₂) hohe Anforderungen gestellt werden. In der PEMFC (Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cell) wird ein protonenleitender Polymermembran-Festelektrolyt verwendet. Der Ionentransport erfolgt über H₃O⁺-Ionen und wird vom Wassergehalt der Membran entscheidend beeinflusst. Aufgrund der niedrigen Betriebstemperatur, sind in den Elektrodenstrukturen Edelmetalle (Platin) als Katalysator notwendig. Neben dem Einsatz in Kraftfahrzeugen, der inzwischen von fast allen Automobilherstellern verfolgt wird, kommt die PEMFC auch für die stationäre Energieversorgung mit elektrischer und thermischer Energie in Frage. Auch der Einsatz in kleinen Mobilgeräten wie Laptops und Videokameras wird kräftig erforscht. Die PAFC (Phosphoric Acid Fuel Cell) und MCFC (Molten Carbonate Fuel Cell) sind BSZ-Systeme mit flüssigem bzw. schmelzflüssigem Elektrolyten für den stationären Einsatz in Blockheizkraftwerken. Die PAFC ist derzeit das am weitesten entwickelte System. Weltweit ist eine Vielzahl kleinerer Einheiten (100 kW bis 11 MW) im Einsatz. Die Betriebstemperatur von etwa 200 °C reicht für die direkte Umsetzung des Erdgas nicht aus, deshalb ist eine externe Reformierung notwendig. Die MCFC (Molten Carbonate Fuel Cell) arbeitet bei einer Betriebstemperatur von ca. 650 °C mit einer Lithium- oder Kaliumkarbonatschmelze als Elektrolyt. Auch in der MCFC ist eine Erdgasreformie-

nung notwendig, die jedoch in die Zelleinheit integriert werden kann. Die Bereitstellung von CO₂ für die kathodenseitige Teilreaktion erfordert zusätzlichen Aufwand sowie die Abdichtung des chemisch aggressiven, schmelzflüssigen Elektrolyten stellen ein Problem dar. Die MCFC befindet sich noch im Entwicklungsstadium, bisher wurden erst wenige MCFC-Systeme mit Leistungen zwischen einigen Kilowatt bis zu 2 MW installiert. Die SOFC (Solide Oxide Fuel Cell) besitzt einen Sauerstoffionen leitenden Festelektrolyten und arbeitet daher bei Betriebstemperaturen von zur Zeit 800 bis 1000 °C, wobei eine Absenkung der Betriebstemperaturen auf 600 bis 800 °C oder weniger in Zukunft angestrebt wird. Bisher wurden SOFC-Systeme mit Leistungen zwischen 1 kW_{el} für den Energiebedarf eines Einfamilienhauses und 320 kW_{el} für die dezentrale stationäre Energieversorgung realisiert. Die Anwendung der SOFC im mobilen Bereich als APU für die elektrische Bordversorgung von Großlimousinen und Lastwagen hat sich in den letzten Jahren ebenfalls als ein intensives Forschungsgebiet erwiesen.

Die weiteren Ausführungen beschränken sich auf die Hochtemperatur-Brennstoffzelle SOFC.

2.3 Technische Realisation

Aufgrund der typischen Leistungsdichten (< 1 W/cm²) und Arbeitsspannungen (< 1 V) von Einzelzellen, werden für technisch nutzbare Leistungen eine große Anzahl von Zellen seriell verschaltet, um eine akzeptable Spannung für einen Wechselrichter oder elektrischen Verbraucher zu erhalten. Die Einzelzellen werden zusammen mit den Interkonnektoren zu Stacks (Zellstapeln) zusammengefügt. Für die Realisierung solcher Stacks existieren bei der SOFC verschiedene Zell- und Stackdesigns. Die meist verbreiteten Vertreter sind das planare Konzept und das Röhrenkonzept wie sie in Bild 2.4 skizziert sind. Beim planaren Konzept werden quadratische oder rund Einzelzellen verwendet. Das tragende Element

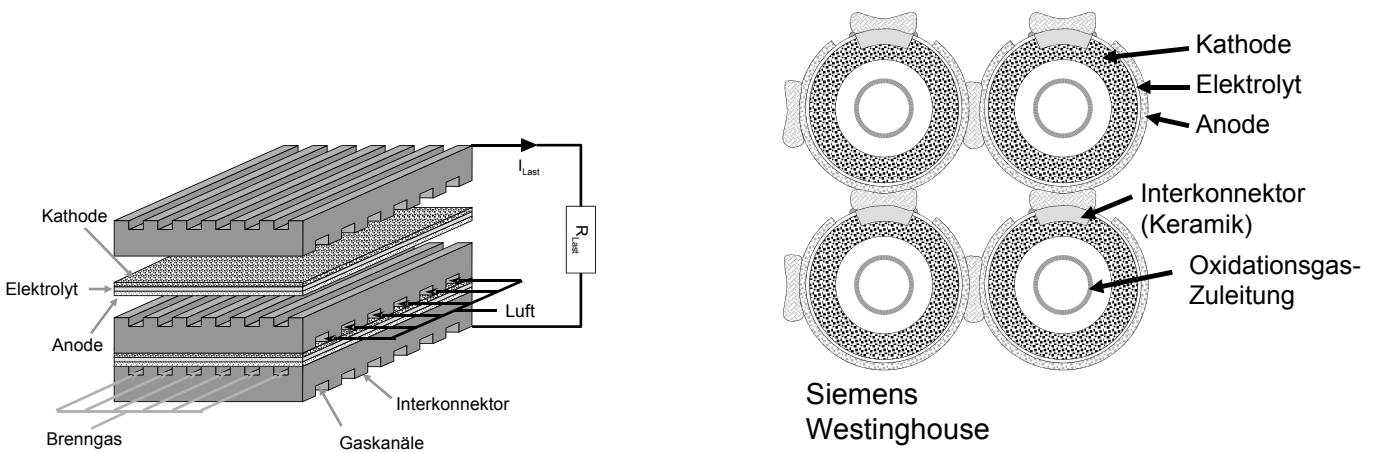


Bild 2.4: Die beiden am weitesten verbreiteten Baukonzepte (Links: planar, Rechts: Röhrenkonzept) für SOFC-Einzelzellen. Um technisch nutzbare Spannungen zu erzielen, werden eine Reihe von Zellen in einer Einheit (Stack) über Interkonnektoren seriell miteinander verbunden.

der Einzelzelle kann entweder der Elektrolyt, eine der Elektroden oder auch ein metallisches oder keramisches Substrat, welches elektrochemisch inaktiv ist, sein. Die einzelnen Ebenen parallel geschalteter Einzelzellen werden durch den metallischen oder keramischen Interkonnektor, der jeweils Kathode und Anode zweier benachbarter Ebenen elektrisch leitend verbindet, seriell verschaltet. Zudem hat der Interkonnektor die Aufgabe, Brenngas und Oxydationsmittel zu trennen. Die Gase werden durch in die Platte eingearbeitete Kanäle an den Elektroden entlang geführt. Da die keramischen Einzelzellen nur eine geringe mechanische Stabilität besitzen, dient der Interkonnektor auch als tragendes Element. Zur Dichtung der einzelnen Platten werden meist Glaslote oder Glaskeramik verwendet. Beim Röhrenkon-

zept werden die Einzelzellen als 2 - 3 m lange Rohre mit einem Durchmesser von 5 mm geformt sind, dessen eines Ende geschlossen ist. Auf die tragende poröse Kathode wird außen der Elektrolyt und die Anode aufgebracht. Durch das Innere der Röhren strömt das Oxydationsmittel, während der Außenraum mit Brenngas gespült wird. Das nicht oxidierte Brenngas wird am offenen Ende verbrannt und erzeugt zusätzliche Wärme. Der Vorteil dieser Bauweise ist, dass kein Abdichten der Gasräume erforderlich ist. Jedoch wird eine wesentlich niedrigere Leistungsdichte als mit dem planaren Konzept erreicht, da der Strompfad durch die Zelle relativ lange ist.

Desweiteren existieren noch eine Vielzahl weiterer Stackkonzepte. Auf die verschiedenen Vor- und Nachteile der einzelnen Baukonzepte für die Einzelzelle bzw. den Stack soll hier jedoch nicht weiter eingegangen werden. In der vorliegenden Arbeit wurden ausschließlich Einzelzellen untersucht, bei denen der ca. 150 μm dicke Elektrolyt das tragende Element war.

Die SOFC besitzt aufgrund ihrer hohen Betriebstemperatur im Vergleich zu anderen Brennstoffzellentypen den Vorteil der einfacheren Brennstoffaufbereitung. Auf eine CO-Reinigung kann vollständig verzichtet werden, da dies ebenfalls elektrochemisch oxidiert werden kann oder über die Shift-Reaktion mit Wasserdampf H_2 zur Verfügung stellt. Schwefel, welches Erdgas als Odoriermittel beigegeben wird, muss bei den meist eingesetzten Nickel basierten Anoden vorher entfernt werden, da es sonst vergiftend auf die katalytischen Eigenschaften von Nickel wirkt [92, 161, 185]. Eine direkte interne Reformierung von z. B. Erdgas, welches hauptsächlich aus Methan besteht, ist bei Einzelzellen realisiert worden [5, 66, 72, 81, 125, 209, 218, 230, 277, 324], kann aber momentan in Stacks aufgrund Problemen mit der Kohlenstoffablagerung noch nicht eingesetzt werden. Von daher wird dem Stack ein Pre-Reformer vorgeschaltet, der das Brenngas mittels Wasserdampfreformierung oder katalytisch partieller Oxydation in ein wasserstoffreiches Gas umsetzt. Der Reformier ist meist thermisch in das System integriert.

2.4 Funktionsweise der Hochtemperatur-Festelektrolyt-Brennstoffzelle SOFC

Wie schon zuvor erwähnt, wandern solange Sauerstoffionen durch den Elektrolyten, bis das sich aufbauende elektrische Feld mit dem chemischen Potential im Gleichgewicht ist, d. h. bis sich Feld- und Diffusionsstrom kompensieren. Die daraus resultierende Spannung wird auch *Elektromotorische Kraft* (EMK) genannt. Die Summe aus chemischen Potential μ und elektrischen Potential ϕ , das elektrochemische Potential η , ist nun über die ganze Zelle konstant.

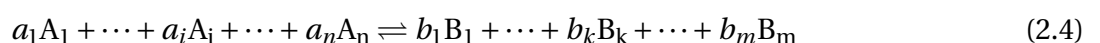
$$\eta = \mu + nF\phi = \text{const.} \quad (2.2)$$

Wegen der guten Ionenleitfähigkeit des Elektrolyten bzw. der hohen Leitfähigkeit der Elektroden sind diese im stromlosen Zustand jeweils feldfrei, d. h. das elektrische Potential im Volumen ist konstant. Daher fällt die gesamte Zellspannung an den Grenzen zwischen Elektroden und Elektrolyt ab [22]. Dort bilden sich so genannte elektrochemische Doppelschichten, ähnlich denen in p/n-Halbleiterübergängen.

Die chemische Reaktion in der Brennstoffzelle hat eine Abnahme der freien Enthalpie der Reaktionspartner zur Folge.

$$\Delta G < 0 \quad (2.3)$$

Bei einer Reaktion der Art



folgt für die Temperatur- und Druckabhängigkeit von ΔG

$$\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln \frac{\prod_{k=1}^m p_k^{b_k}}{\prod_{i=1}^n p_i^{a_i}} \quad (2.5)$$

ΔG° : freie Standardreaktionsenthalpie bei 1 bar
 A_i, B_k : Edukte bzw. Produkte der Reaktion
 a_i, b_k : stöchiometrische Koeffizienten
 p_i, p_k : Partialdrücke

Die elektrische Arbeit ist das Produkt von Ladung und Spannung.

$$W_{\text{el}} = qU_{\text{Zelle}} \quad (2.6)$$

Im Falle von n übertragenen Elektronen pro Formelumsatz ist die elektrische Arbeit pro Mol

$$W_{\text{el}} = nN_A e U_{\text{Zelle}} = nF U_{\text{Zelle}} \quad (2.7)$$

Im Falle einer ideal arbeitenden Brennstoffzelle entspricht die erzeugte elektrische Arbeit W_{el} der freien Reaktionsenthalpie ΔG . Man erhält nun für die Zellspannung die bekannte Nernst-Gleichung

$$U_{\text{Zelle}} = -\frac{\Delta G^\circ(T)}{nF} - \frac{RT}{nF} \ln \frac{\prod_{k=1}^m p_k^{b_k}}{\prod_{i=1}^n p_i^{a_i}} \quad (2.8)$$

Der Ausdruck $-\frac{\Delta G^\circ(T)}{nF}$ ist die Standardzellspannung $U_{\text{Zelle}}^\circ(T)$. Beim Betrieb der Brennstoffzelle mit Wasserstoff an der Anode und Sauerstoff bzw. Luft an der Kathode ergibt sich die Zellspannung zu

$$U_{\text{Zelle}} = U_{\text{Zelle}}^\circ(T) + \frac{RT}{nF} \ln \frac{p_{\text{H}_2, \text{A}} \sqrt{p_{\text{O}_2, \text{K}}}}{p_{\text{H}_2\text{O}, \text{A}}} \quad (2.9)$$

Die Belastung der Zelle mit einem Strom führt zu einer Störung des thermodynamischen Gleichgewichts. Das elektrochemische Potential ist nun nicht mehr konstant, sondern es existiert ein Gradient in Richtung Anode. Wegen innerer Verluste sinkt die Zellspannung mit steigender Strombelastung. Die Verluste können in ohmsche und *Polarisationsverluste* aufgeteilt werden. Die von der Stromdichte abhängigen Polarisationsverluste können entweder als Polarisationswiderstand oder als Überspannung η deklariert werden, so dass für die Zellspannung folgt

$$U_{\text{Zelle, Last}} = U_{\text{Zelle}} - R_{\text{Ohm}} \cdot j - \eta_{\text{Kat}} - \eta_{\text{An}} = U_{\text{Zelle}} - (R_{\text{Ohm}} + R_{\text{pol, Kat}} + R_{\text{pol, An}}) j \quad (2.10)$$

In Bild 2.5 ist der prinzipielle Verlauf einer Strom/Spannungs-Kennlinie, wie sie sich anhand der verschiedenen Verlustanteile in der Brennstoffzelle ergibt, dargestellt. Die Leerlaufspannung (OCV³) sinkt entsprechend Gl. 2.9 aufgrund des Gasumsatzes, der eine Änderung der Partialdrücke insbesondere an der Anodenseite verursacht. Desweiteren sind ohmsche Verluste zu berücksichtigen. Diese werden zum einen durch die endliche Leitfähigkeit des Elektrolyten und der Elektroden hervorgerufen, aber auch Kontaktwiderstände und der Innenwiderstand des Interkonnektors spielen hierbei eine Rolle. Diese Verluste sind stromunabhängig — daher die Bezeichnung ohmsche Verluste — werden aber durch die Zellgeometrie bestimmt. Bei Zellen mit einem Elektrolyten als tragendem Element dominieren dessen ohmschen Verluste. Den weitaus größeren Anteil an den Spannungsverlusten verursachen aber in der Regel die Polarisationsverluste, welche unterschiedlicher Natur sein können und an den Grenzflächen Elektrolyt/Elektrode auftreten.

³ OCV: open circuit voltage

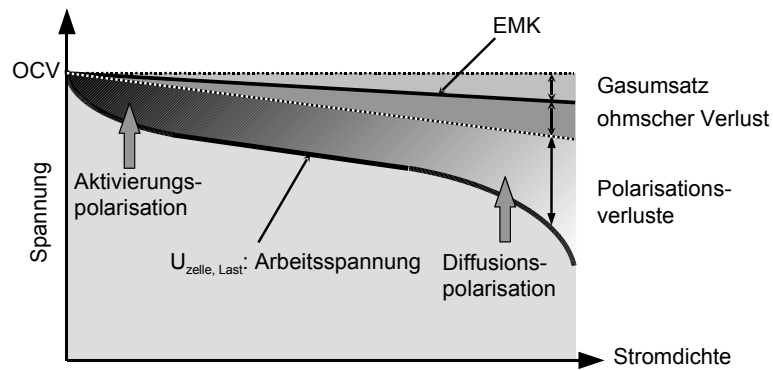


Bild 2.5: Prinzipieller Verlauf der Strom/Spannungs-Kennlinie einer Brennstoffzelle. Die verschiedenen Verlustanteile führen zu einer Abnahme der Zellspannung mit steigender elektrischer Belastung.

Bei geringen Stromdichten ist der Ladungsdurchtritt an der Grenzfläche der geschwindigkeitsbestimmende Schritt und kann oftmals durch die Butler-Volmer-Gleichung beschrieben werden [22]. Der Ladungsdurchtritt stellt eine Art Barriere dar, deren Überwindung eine Aktivierungsenergie erfordert. Dies führt zu einer Aktivierungspolarisation, die mit steigender Stromdichte verschwindet. Daher der exponentielle Verlauf der Kennlinie zu Beginn. Bei sehr hohen Stromdichten ist meist ein starker Abfall der Zellspannung zu beobachten. Dies hängt mit der Diffusionspolarisation zusammen, welche eine Unterversorgung der an der Grenzfläche stattfindenden Reaktionen mit Spezies symbolisiert. In einer realen BSZ treten jedoch meist noch weitere Polarisationsverluste auf.

2.5 Werkstoffe

2.5.1 Elektrolyt

Die Aufgabe des Festelektrolyten besteht darin, die beiden Gasräume von Anode und Kathode voneinander zu trennen⁴ und den Transport von Ionen zwischen Kathode und Anode zu ermöglichen. Deshalb muss er gasdicht sein und eine hohe Ionenleitfähigkeit besitzen, wobei die elektronische Leitfähigkeit zur Vermeidung von internen Kurzschlüssen gering sein sollte. Zudem muss er sowohl in oxidierender als auch in reduzierender Atmosphäre bis zu 1000°C chemisch stabil sein und keine Phasenveränderungen beim Aufheizen auf die Betriebstemperatur durchlaufen. Bei Einzelzellen mit Elektrolyt als tragendem Element ist ebenfalls eine hohe mechanische Festigkeit erwünscht.

Für die SOFC hat sich im Laufe der Jahrzehnte die Verwendung von Zirkonoxid, einem Sauerstoffionenleiter, welches meist mit Yttrium⁵ dotiert ist, etabliert, wobei die Anfänge auf Baur und Preis [23] zurückreichen.

Obwohl sich die Leerstellenkonzentration stöchiometrisch auf den äußeren Sauerstoffpartialdruck einstellt, ist die Ionenleitfähigkeit über mehrere Größenordnungen unabhängig vom Partialdruck wegen der hohen Leerstellenkonzentration im Gitter (siehe Bild 2.6). Zudem zeichnet sich Zirkonoxid dadurch aus, dass es eine sehr niedrige elektronische Leitfähigkeit besitzt [74, 155], weil die Elektronen im Gitter nicht frei beweglich sind wie bei Metallen, sondern auf Störstellen lokalisiert sind (siehe Bild 2.6).

Weitere Sauerstoffionenleiter wie dotiertes Ceroxid⁶ [74] oder Lanthangallate⁷ [135] wurden in den letzten Jahren oftmals als Ersatz für YSZ ins Gespräch gebracht, da sie — insbesondere bei abgesenkten Betriebstemperaturen — eine wesentlich höhere Leitfähigkeit als YSZ besitzen. Jedoch tritt beim

⁴ diese Aufgabe fällt bei einer „single chamber SOFC“ mit nur einem Gasraum weg [115]

⁵ YSZ: Yttrium stabilisiertes Zirkonoxid

⁶ CeO₂ dotiert mit Gadolinium, Samarium oder Yttrium

⁷ LSGM: La_{1-x}Sr_xGa_{1-y}Mg_yO_{3-δ} mit x,y= 0.1...0.2

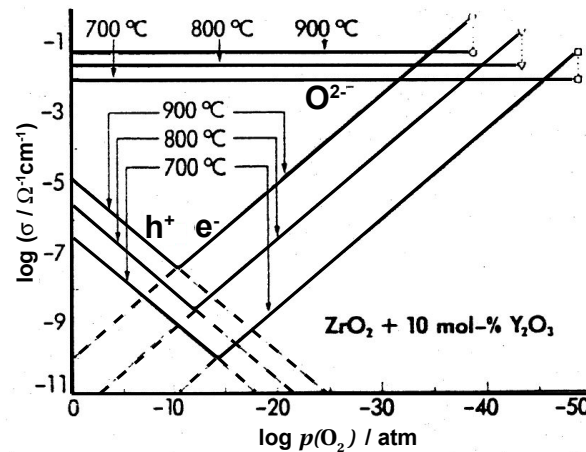


Bild 2.6: Vergleich von elektronischer (e^-) bzw. Löcherleitfähigkeit (h^+) zur ionischen Leitfähigkeit in Abhängigkeit des Sauerstoffpartialdrucks in dotiertem ZrO_2 .

CeO_2 aufgrund der Wertigkeitsänderung von Ce^{4+} zu Ce^{3+} unter reduzierenden Bedingungen, wie sie an der Anode vorherrschen, eine signifikante elektronische Leitfähigkeit auf [50, 170]. Dies führt zu einer Erniedrigung der Leerlaufspannung der Zelle und somit einem geringeren Wirkungsgrad bei geringer elektrischer Belastung [95, 96, 247]. Desweiteren wird die Wertigkeitsänderung von einer Volumenaufweitung begleitet. Neben dem hohen Rohstoffpreis für Gallium und der geringen mechanischen Stabilität ist der Einsatz von LSGM aufgrund der Abscheidung von Gallium in die Gasphase in reduzierender Atmosphäre [316] fraglich.

Andere exotischere Verbindungen wie dotiertes BiO_2 , ThO_2 , UO_2 etc., die auch sauerstoffionenleitend sind, scheiden aufgrund zu geringer Leitfähigkeit bzw. chemischer Instabilität aus.

ZrO_2 ist eine Oxidkeramik, die bis zu ihrem Schmelzpunkt verschiedene Kristallphasen durchläuft (siehe Kap. 2.5.1.2). Da Phasenumwandlungen meist mit Volumenänderungen verbunden sind, die zu Rissen oder Brechen des Elektrolyten führen können, ist eine Stabilisierung einer Phase von Raum- bis Betriebstemperatur erwünscht. Durch die Dotierung von ZrO_2 mit Erdalkali oder Seltenen Erden wie CeO , CaO , MgO , Yb_2O_3 , Gd_2O_3 , Nd_2O_3 , Y_2O_3 , Sc_2O_3 etc. kann die tetragonale oder kubische Phase — je nach Dotierungskonzentration — stabilisiert werden [18, 28, 74, 320].

2.5.1.1 Ionenleitfähigkeit

Bei der Dotierung kommt es zur Bildung von zweifach negativ geladenen Sauerstoffleerstellen aufgrund der unterschiedlichen Wertigkeit von Zr^{4+} und dem Dotierkation M^{3+} bzw. M^{2+} [27, 157]. In der Kröger-Vink-Notation [167] ausgedrückt lautet dies



- M'_{Zr} : Dotierkation auf Zirkonplatz mit einer gegen das reguläre Gitter negativen Ladung
- O_O^\times : Sauerstoffion auf einem regulären Sauerstoffplatz
- $V_O^{\bullet\bullet}$: gegenüber dem Gitter zweifach positiv geladene Sauerstoffleerstelle

Durch den Einbau von zwei Yttriumatomen auf den Zr-Gitterplätzen entsteht somit eine Sauerstoffleerstelle $V_O^{\bullet\bullet}$. Diese Leerstellen sind im Gitter frei beweglich und fungieren als Ladungsträger⁸. Die Sauerstoffionen können von Leerstelle zu Leerstelle springen, wobei mit Hilfe der Random-Walk-Theorie

⁸ Aufgrund von Schottky- oder Frenkel-Defekten im Gitter können auch im undotierten ZrO_2 intrinsische Leerstellen entstehen. Diese spielen aber erst bei Temperaturen oberhalb 1600 °C eine Rolle [27, 103].

folgende Abhängigkeit des Diffusionskoeffizient D gilt [157]

$$D = \frac{z}{6} f (1 - c) a^2 v_0 \exp\left(-\frac{\Delta H_m}{kT}\right) \quad (2.12)$$

- z : Anzahl äquivalenter Nachbarn
- c : Konzentration besetzter Leerstellen
- a : Sprungdistanz eines Ions
- v_0 : Häufigkeit der Sprünge pro Sekunde
- k : Boltzmannkonstante
- ΔH_m : Migrationsenthalpie
- T : absolute Temperatur

Der Faktor f ist der so genannte Korrelationsfaktor und symbolisiert die Abweichung der Sprünge von der Zufälligkeit und hat im einfach kubischen Gitter einen Werte von ≈ 0.65 .

Mit Hilfe der Nernst-Einstein-Beziehung [91] für die Beweglichkeit

$$\mu = \frac{qD}{kT} \quad (2.13)$$

und der allgemeinen Gleichung für die Leitfähigkeit [91, 109]

$$\sigma = n q \mu \quad (2.14)$$

kann mit Gl. 2.12 die Temperaturabhängigkeit der Leitfähigkeit in ZrO_2 bestimmt werden

$$\sigma = \frac{A}{T} \exp\left(-\frac{E_A}{kT}\right) \quad (2.15)$$

Der Präexponentialfaktor A ist eine Konstante.

$$A \propto n q^2 a^2 v_0 / k \quad (2.16)$$

In Bild 2.7 ist auf der linken Seite die elektrische Leitfähigkeit von ZrO_2 bei 1000°C für verschiedene Dotierstoffe als Funktion der Dotierkonzentration dargestellt. Es ist zum einen zu erkennen, dass die Leitfähigkeit stark vom verwendeten Dotierelement abhängt, zum anderen, dass die Leitfähigkeit anfangs mit der Dotierkonzentration ansteigt wie aus Gl. 2.15 zu erwarten, dann aber zwischen 8 bis 12 mol% — dies entspricht einer Leerstellenkonzentration von 3.5 % bzw. 6.5 % — ein Maximum durchschreitet und wieder abfällt. Die höchste Leitfähigkeit wird für die Dotierelemente Sc, Yb und Y in dieser Reihenfolge erzielt. Eine Erklärung für die Abhängigkeit der Leitfähigkeit vom Dotierelement liefert die rechte Seite von Bild 2.7, in dem die Leitfähigkeit bei 1000°C über dem Ionenradius des Dotierkations aufgetragen ist. Je näher der Dotierkationenradius, dem Ionenradius von Zr^{4+} (0.84 Å) ist, desto höher ist die Leitfähigkeit, da die Dotierung weniger Gitterverzerrungen [87], die die Beweglichkeit der Sauerstoffleerstellen einschränken, verursacht wie am Absinken der Migrationsenthalpie zu erkennen ist [155, 320].

Obwohl mit Sc_2O_3 die höchste Leitfähigkeit im ZrO_2 -System erreichbar ist, wird es bis jetzt dennoch kaum eingesetzt, da der Rohstoffpreis wesentlich höher liegt als der von Y_2O_3 , welches normalerweise zur Stabilisierung verwendet wird. Fallende Rohstoffpreise und höhere Verfügbarkeit von Sc_2O_3 als erwartet, führen langsam zum Einsatz von ScSZ-Elektrolyten in der SOFC [20, 285].

Die unerwartete Abnahme der Leitfähigkeit mit steigender Dotierkonzentration für alle Dotierstoffe, wird in der Literatur allgemein auf die Bildung von komplexähnlichen Verbindungen wie $[\text{M}'_{\text{Zr}}'' - \text{V}_\text{O}^{\bullet\bullet}]^\times$, $[\text{M}'_{\text{Zr}}' - \text{V}_\text{O}^{\bullet\bullet}]^\bullet$ oder $[\text{M}'_{\text{Zr}}' - \text{V}_\text{O}^{\bullet\bullet} - \text{M}'_{\text{Zr}}']^\times$ zurückgeführt [13, 27, 156, 157, 177, 212, 312].



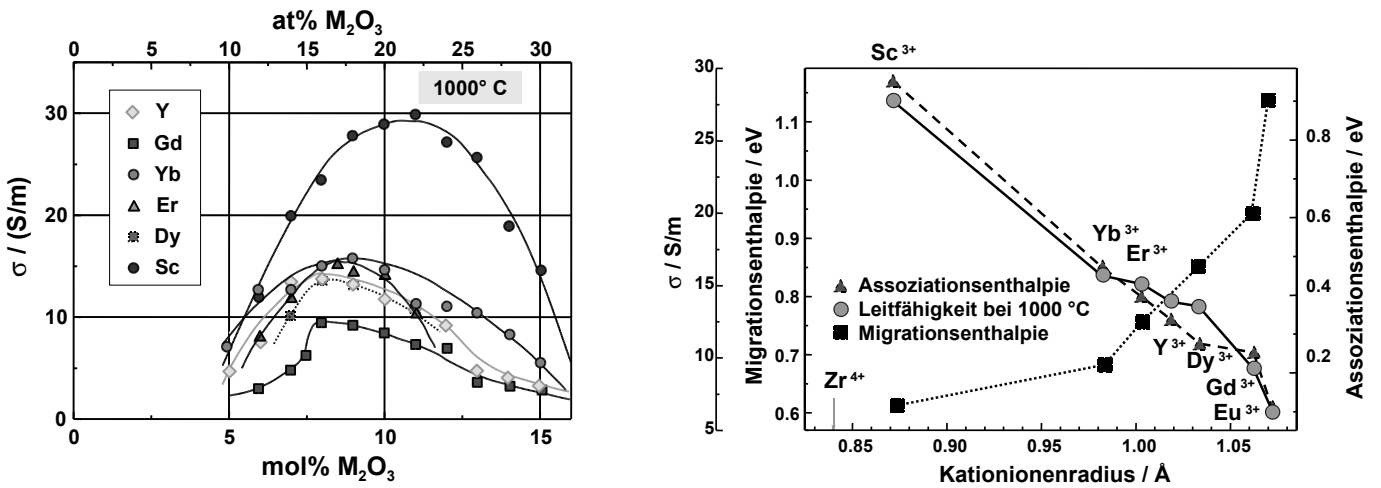


Bild 2.7: Elektrische Leitfähigkeit von ZrO_2 bei $1000^\circ C$ in Abhängigkeit der Dotierung.
 Links: Abhängigkeit der elektrische Leitfähigkeit von ZrO_2 bei $1000^\circ C$ vom Dotierstoff und der Dotierkonzentration [320].
 Rechts: Elektrische Leitfähigkeit und Aktivierungsenergie (Migrations- und Assoziationsenthalpie) von ZrO_2 als Funktion des Ionenradius des Dotierkations [320].



Diese Assoziate bilden sich aufgrund von coulombschen Anziehungskräften zwischen Leerstelle und Dotierkation, so dass die Beweglichkeit der Leerstelle vermindert wird und entsprechend Gl. 2.14 die Leitfähigkeit sinkt. Mit steigender Dotierkonzentration erhöht sich zwar entsprechend Gl. 2.15 die absolute Zahl an Leerstellen, aber gleichzeitig erhöht sich auch deren Dichte, so dass die Wahrscheinlichkeit steigt, dass eine Leerstelle nicht nur ein sondern zwei oder drei Dotierkationen als Nachbar hat [27]. Es kommt zur Clusterbildung. Experimentell konnten diese Assoziate von verschiedenen Gruppen nachgewiesen werden [177, 311, 312].

Zwischen der Anzahl an freien Sauerstoffleerstellen n_v und der Assoziationsenthalpie ΔH_a , welche für die Bewegung der Leerstellen zusätzlich aufgebracht werden muss besteht folgender Zusammenhang

$$n_v = \frac{c_0}{a^3} \exp\left(-\frac{\Delta H_a}{kT}\right) \quad (2.19)$$

- a : Gitterkonstante
- c_0 : Gesamtkonzentration an Sauerstoffleerstellen (frei und gebunden)

Diese zusätzliche Assoziationsenthalpie erklärt auch den Knick in der Steigung, der beim Auftragen des Logarithmus der Leitfähigkeit über $1/T$ zu erkennen ist (siehe Bild 2.8). Im unteren Temperaturbereich ist die Aktivierungsenergie E_A die Summe von Migrations- und Assoziationsenthalpie. Mit Erhöhung der Temperatur werden die Assoziate aufgebrochen und der Anteil der Assoziationsenthalpie verschwindet [13, 18]. Eine Abschätzung ergibt bei $1000^\circ C$ 70 % und bei $400^\circ C$ nur 4 % freie Leerstellen [25]. Eine alternative Erklärung von Bauerle [25] zum Knick der Leitfähigkeitsgeraden auf der Basis unterschiedlicher Aktivierungsenergie von Korn und Korngrenzen, konnte durch vergleichbare Messungen von Badwal [13] an Einkristallen widerlegt werden. Im Anhang B ist eine Tabelle mit Aktivierungsenergien von YSZ und ScSZ⁹ unterschiedlicher Dotierung aus der Literatur gegeben. Es sind teilweise große Unterschiede in den Werten zu erkennen, die auf unterschiedliche Verunreinigungen und Messmethoden (teilweise 2-Punkt anstatt 4-Punkt-Widerstandsmessungen, siehe Kap. 3.4.1) zurückzuführen sind. Verunreinigungen an den Korngrenzen vermindern die Leitfähigkeit [18, 57, 94, 222], da sie eine Glasphase bilden

⁹ mit Scandium stabilisiertes Zirkonoxid

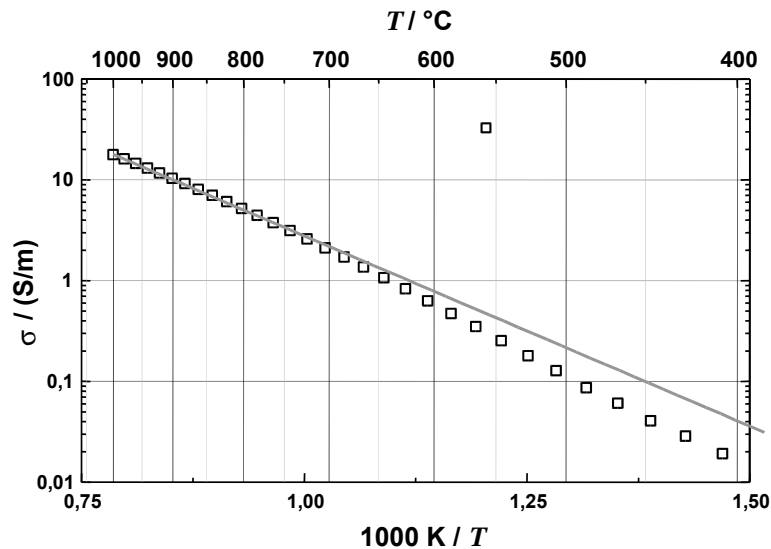


Bild 2.8: Leitfähigkeit von 8YSZ als Funktion der Temperatur. Im Bereich von 600 bis 700°C ist ein Knick in der Steigung zu erkennen, der zu unterschiedlichen Aktivierungsenergien im unteren und oberen Temperaturbereich führt.

und den Ionen transport blockieren. Generell lässt sich sagen, dass die Aktivierungsenergie mit steigender Dotierungskonzentration ansteigt [131], die Aktivierungsenergie der Korngrenzen größer als die des Korns ist und die Aktivierungsenergie im oberen Temperaturbereich niedriger ist.

2.5.1.2 Kristallstruktur

ZrO₂ besteht in ihrer kubischen Phase aus einem kubisch-flächenzentriertes Teilgitter aus Zr⁴⁺-Ionen (Fluorit-Struktur). Die O²⁻-Ionen bilden wiederum ein kubisches Teilgitter, in dessen Lücken die kleineren Kationen eingebaut sind (Bild 2.9 links). Alle anderen Kristallstrukturen sind gegenüber der Fluo-

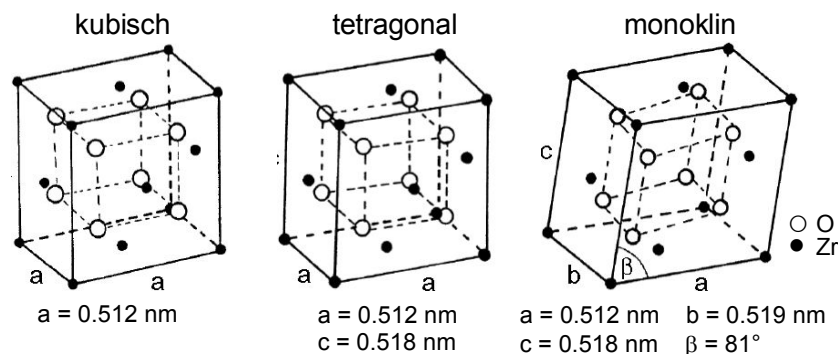


Bild 2.9: Vergleich der kubischen, tetragonalen sowie monoklinen Kristallstruktur von ZrO₂.

ritstruktur verzerrt. Bei Temperaturen unter 1170°C liegt reines ZrO₂ in einer monoklinen Phase (m) vor und geht dann in eine tetragonale Phase (t) über, die bis 2370°C stabil ist. Darüber hinaus bis zum Schmelzpunkt von 2680°C ist die Gitterstruktur kubisch (c) [18]. All diese Phasenumwandlungen sind martensitisch und reversibel bei Abkühlung. Der Phasenübergang t-ZrO₂ ↔ m-ZrO₂ ist mit einer großen Volumenänderung von ca. 4 % verbunden, so dass die Keramik beim Abkühlen bricht. Durch die Dotierung von ZrO₂ mit Erdalkali oder Seltenen Erden kann die tetragonale bzw. kubische Phase von Raumtemperatur bis zur SOFC-Betriebstemperatur stabilisiert werden. In Bild 2.10 sind die Phasendiagramme von YSZ und ScSZ abgebildet.

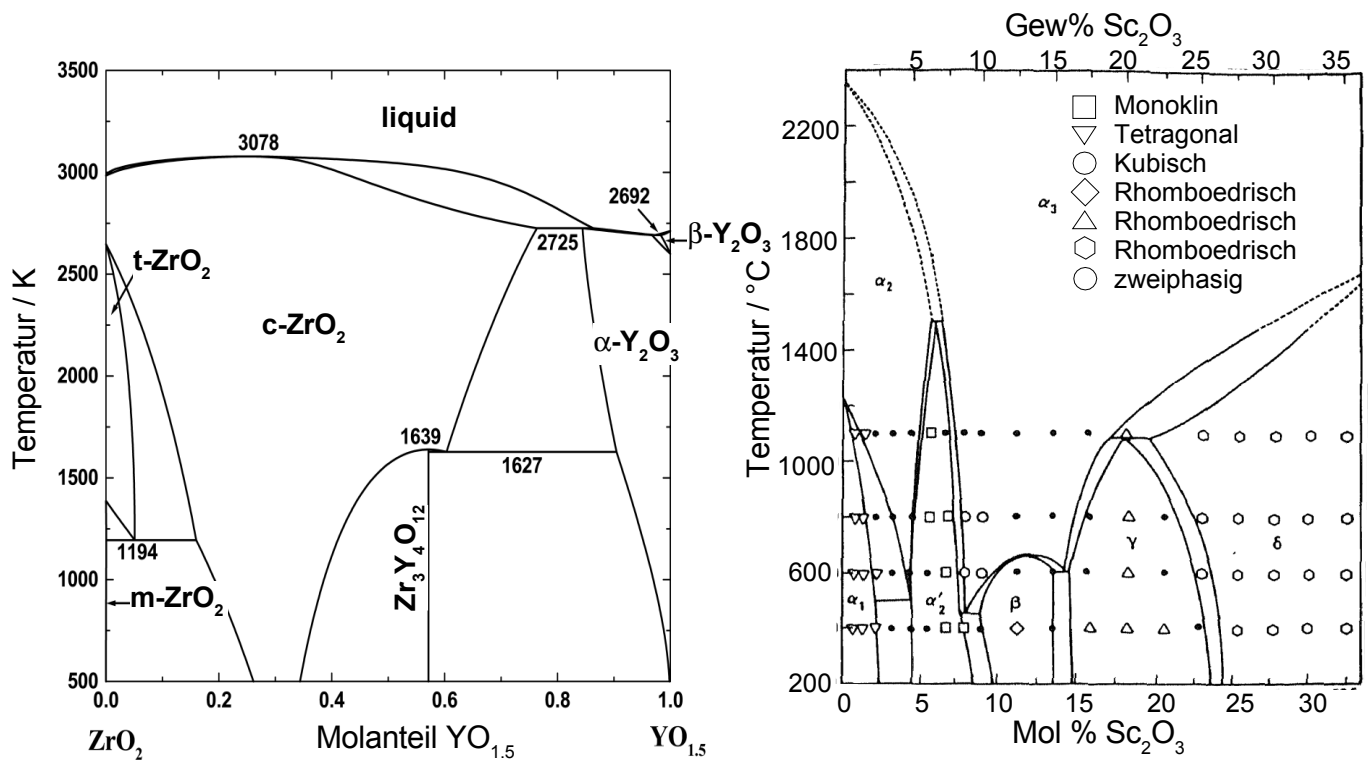


Bild 2.10: Phasendiagramme von YSZ [56] und ScSZ [172].

Wirtschaftlich sehr interessant, auch für andere Anwendungsgebiete als die SOFC, sind so genannte TZP-Keramiken, deren Gefüge aus sehr kleinen tetragonalen Körnern (< 500 nm) besteht und vorwiegend einphasig ist [58]. Die tetragonale Phase in TZP-Keramiken ist bei Raumtemperatur metastabil. Durch Abkühlen, mechanische Beanspruchung oder Kornwachstum kann sie in einem diffusionslosen Prozess in die monokline Modifikation umklappen. Durch die geringe Korngröße findet eine mechanische Verzahnung statt, die der $t \rightarrow m$ Umwandlung entgegenwirkt und damit das Material stabilisiert. Die Umwandlungsverstärkung ist verantwortlich für die guten mechanischen Eigenschaften der TZP-Keramiken (Festigkeit > 1000 MPa). Dabei wird der Bereich um die Risspitze durch die hohen mechanischen Spannungen in die monokline Phase umgewandelt. Durch die hohe Umwandlungsdehnung wird der Riss geklemmt und eine weitere Rissausbreitung erschwert.

Daneben existieren noch weitere metastabile Phase wie t' und t'' , welche sich während der Herstellung bei hohen Temperaturen bilden können und beim schnellen Abkühlen bestehen bleiben [172, 322, 323].

Das Minimum der Dotierkonzentration zur vollständigen Stabilisierung der kubischen Phase liegt bei 8–9 mol% und fällt mit dem Maximum der Leitfähigkeit zusammen (siehe Bild 2.7). Entscheidend hierbei ist nicht der Stabilisatorgehalt, sondern die Anzahl der Sauerstoffleerstellen [165]. Der Verlauf der Phasengrenze $t \leftrightarrow c$ ist temperaturabhängig und nicht eindeutig geklärt in der Literatur. Neuere Untersuchungen [56, 93, 323] deuten darauf hin, dass im Falle von YSZ ein Stabilisatorgehalt von mindestens 9.5 mol% notwendig ist, um die kubische Phase tatsächlich bis zur Raumtemperatur zu stabilisieren.

Das System Sc₂O₃ – ZrO₂ weist ein komplexes Phasendiagramm auf [87]. Ab einer Dotierung von 9 mol% ist die kubische Phase nicht mehr stabil bei Raumtemperatur, sondern geht bei ca. 600 °C in eine niedrig leitende rhomboedrische Phase (β -Phase) über. Die Volumenänderung von ca. 0.3 % beim Phasenübergang ist zwar unkritisch [103], aber ein Sprung in der Leitfähigkeit ist in Bild 2.11 erkennbar, welcher durch eine geringe Zudotierung von Al₂O₃, CeO₂, Y₂O₃ oder Ga₂O₃ vermieden werden kann [11, 137].

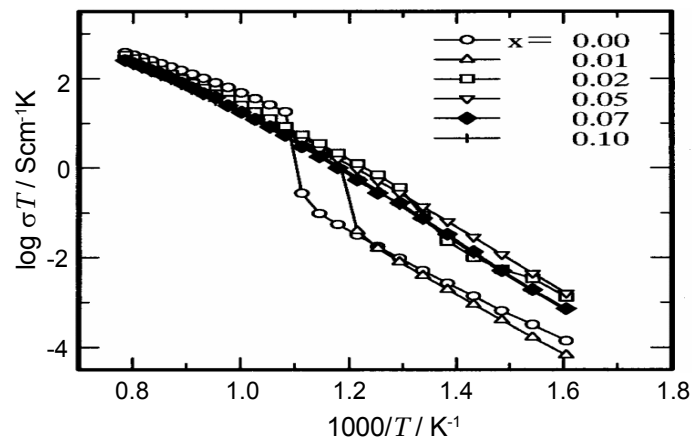


Bild 2.11: Stabilisierung der kubischen Phase in 11ScSZ bis zur Raumtemperatur durch Zudosierung von x mol% CeO_2 [11].

2.5.1.3 Alterung

Die Abnahme der Leitfähigkeit von dotiertem ZrO_2 nach einer Wärmebehandlung wurde erstmals in den 60er Jahren intensiv untersucht [26, 51, 74] und im Laufe der Jahre erschien eine Vielzahl von Veröffentlichungen zur Langzeitstabilität von ZrO_2 mit unterschiedlichen Dotierungen [9, 16, 18, 20, 57, 102, 103, 155, 162–164, 172, 215, 216, 287, 302, 318–320]. Es ist übereinstimmend zu erkennen, dass bei Dotie-

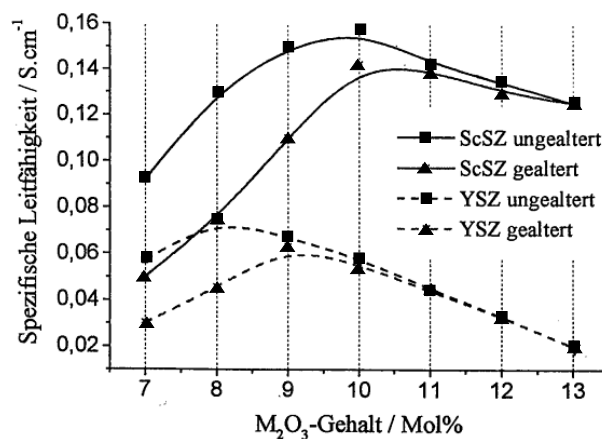


Bild 2.12: Abnahme der Leitfähigkeit von YSZ- und ScSZ-Elektrolyten unterschiedlicher Dotierung nach einer Wärmebehandlung von 1000 h bei 850°C [103].

rungen unterhalb von 10 mol% eine Degradation der Leitfähigkeit über einen Zeitraum von mehreren 1000 Stunden zu beobachten ist, wobei oberhalb dieser Dotierungskonzentration kaum Degradation auftritt (siehe Bild 2.12)¹⁰. Die Degradationsrate hängt von der Auslagerungstemperatur und -dauer ab, wobei im Bereich von 800 bis 1100°C die höchsten Raten erreicht werden. Ein erneutes Tempern bei Temperaturen über 1350°C macht die Degradation rückgängig, so dass die Leitfähigkeit des Ausgangszustands wieder erreicht wird [9, 57, 215].

Verschiedene Zeitgesetze wie \sqrt{t} oder $(1 - e^{-t})$ werden für die Alterung vorgeschlagen [26, 51, 302] und als Ursache für die Degradation werden verschiedene Mechanismen zur Diskussion gestellt.

- Ausscheidung von Verunreinigungen an den Korngrenzen [57, 318]
- Entmischung der Dotierkationen im Korn oder zu den Korngrenzen [16]

¹⁰ es gibt aber auch Hinweise, dass bei sehr hohem Dotiergehalt (20 bis 25 mol%) Alterung zu finden ist [74, 302]

- Ausscheidung von tetragonalen Mikrodomänen [9, 20, 57, 74, 93, 215, 302, 320]
- Ausbildung von Überstrukturen durch Ordnung der Leerstellen oder Bindung von Leerstellen durch Assoziate mit den Kationen (Ordnungs-Unordnungs-Transformation) [18, 20, 26, 51, 57, 74, 162–164, 318]
- Zersetzung metastabiler Phasen ($t' \leftrightarrow t, c \leftrightarrow t$) [18, 57, 155]

2.5.2 Elektroden

Die Leistung der SOFC hängt zum großen Teil von den Elektrodenmaterialien ab. Sowohl physikalische Eigenschaften als auch die Mikrostruktur sind entscheidende Kriterien. Folgende Anforderungen werden an die Elektroden gestellt:

- hohe elektronische Leitfähigkeit für ausreichenden Stromtransport
- ionische Teilleitfähigkeit, um die elektrochemischen Reaktionen möglichst auf das gesamte Elektrodenvolumen auszudehnen
- hohe katalytische Aktivität für die Reduktion von Sauerstoff an der Kathode bzw. der Oxydation des Brenngases an der Anode
- chemisch stabil in oxidierender bzw. reduzierender Atmosphäre bei hohen Temperaturen
- keine Phasenumwandlungen beim Aufheizen auf Betriebstemperatur bzw. beim Abkühlen
- an den Elektrolyt angepasster thermischer Ausdehnungskoeffizient
- guter elektrischer Kontakt und gute Haftung am Elektrolyten
- ausreichende Porosität
- chemisch kompatibel zum Elektrolyt bei Sinter- und Betriebstemperatur

Aufgrund der wenigen Alternativen zu Zirkonoxid als Elektrolyt sind angepasster Ausdehnungskoeffizient¹¹ und chemische Kompatibilität mit diesem Werkstoff die k.O. Kriterien für alle Elektrodenwerkstoffe. Im Falle stark unterschiedlicher Ausdehnungskoeffizienten der einzelnen Komponenten treten hohe mechanische Spannungen auf, die zu Verformung, Delamination oder Rissbildung führen können. Dies schränkt die Auswahl natürlich entsprechend ein. Aufgrund der hohen Materialkosten und da bei den hohen Betriebstemperatur die katalytische Aktivität vieler Werkstoffe meist ausreichend hoch ist, verbietet sich der Einsatz von teuren und seltenen Edelmetallen.

2.5.2.1 Kathode

Aufgrund der oben genannten Anforderungen kommen nur elektronisch bzw. mischleitende Metalloxyde als Kathodenmaterial in Frage. Schon früh in der SOFC-Forschung [192] wurden Perowskite (ABO_3) unterschiedlichster Zusammensetzung eingesetzt. Der heutzutage am meisten verwendete Kathodenwerkstoff ist Lanthanmanganat, welches zur Erhöhung der elektrischen Leitfähigkeit mit Strontium dotiert wird ($La_{1-x}Sr_x$) $MnO_{3+\delta}$ (kurz LSM) [144, 186, 253].

Die Sauerstoffstöchiometrie im Gitter hängt vom Sauerstoffpartialdruck und der Temperatur ab. Ab einem Sauerstoffpartialdruck von 10 Pa und einer Temperatur von 1000 °C stellt sich eine Sauerstoffüberstöchiometrie ein, die durch Leerstellen im Kationenteilgitter erzeugt wird. In diesem Bereich wird die Leitfähigkeit nur gering beeinflusst. Sinkt der Sauerstoffpartialdruck jedoch unter $1 \cdot 10^{-9}$ Pa, so kann besonders bei hohen Temperaturen eine Zersetzung des Materials infolge von Sauerstoffausbau erfolgen [186, 189, 190, 211, 307].

Durch die Bildung schlecht leitender Phasen aus Lanthanzirkonaten ($La_2Zr_2O_7$) an der LSM/YSZ-Grenzfläche kann es zu einer Verringerung der elektrischen Leistungsfähigkeit kommen [150, 289, 317]. Durch eine Reaktion von überschüssigem Lanthan werden die nur gering leitfähigen Pyrochlorphasen während des Sinterns direkt an der Grenzfläche von Kathodenmaterial und Elektrolyten gebildet.

¹¹ der Ausdehnungskoeffizient von 8YSZ ist $10.9 \cdot 10^{-6} K^{-1}$ [294]

Durch einen so genannten Aktivierungsschritt (siehe Kap. 3.4.2) können diese wieder abgebaut werden [304, 305, 307]. Eine Verringerung des Lanthangehalts im Verhältnis zum Mangan um 5 % reicht aus, eine Fremdphasenbildung zu verhindern. Daher wird in dieser Arbeit ausschließlich solch unterstöchiometrisches LSM (ULSM) $\text{La}_{0.75}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_{3+\delta}$ als Kathodenmaterial eingesetzt.

2.5.2.2 Anode

Da an der Brenngasseite der Zelle eine reduzierende Atmosphäre herrscht, können Metalle für die Anode eingesetzt werden. Es muss jedoch beachtet werden, dass im Stack bei hoher Brenngasausnutzung der Wasserdampfanteil auf Werte von über 80 % ansteigen kann, so dass das Anodenmaterial resistent gegen Hochtemperaturkorrosion sein sollte. Hier hat sich Nickel aufgrund seiner geringeren Kosten gegenüber Edelmetallen durchgesetzt. Neben seiner hohen elektronischen Leitfähigkeit ist Nickel auch bekannt als guter Katalysator für die Wasserstoffoxydation [303]. Da eine reine Nickelanode bei den hohen Betriebstemperaturen eine poröse Struktur aufgrund einer Versinterung der Metallpartikel nicht aufrechterhalten könnte und da der thermische Ausdehnungskoeffizient von Nickel ($\alpha_{tec} = 18 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$) wesentlich höher als der des Elektrolyten ist, was ein Abplatzen zur Folge hat, wurde schon früh erkannt, dass die Anode als ein *Ceramic Metal* (Cermet) aufgebaut sein sollte [275]. Wie in Bild 2.13 zu sehen, nimmt der thermische Ausdehnungskoeffizient eines Ni-YSZ-Cermets linear mit dem YSZ-Gehalt ab. Andererseits sinkt die Leitfähigkeit bei einem Nickelgehalt unter 30 vol% drastisch um mehrere Größen-

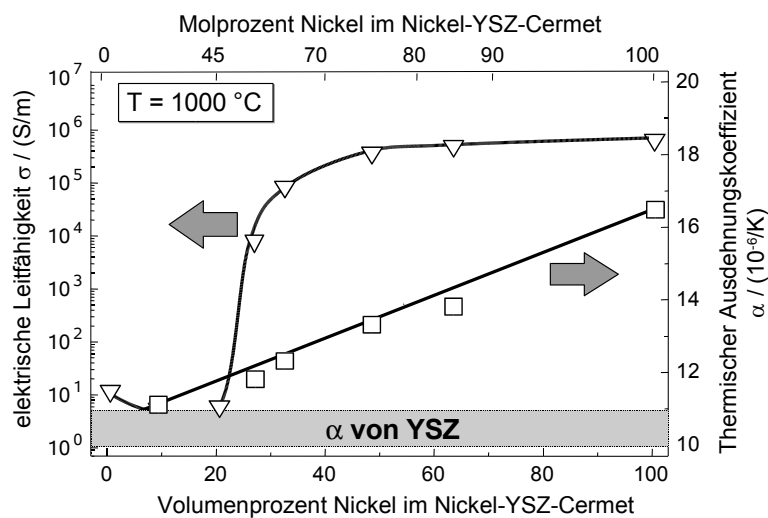


Bild 2.13: Elektrische Leitfähigkeit σ und thermischer Ausdehnungskoeffizient α_{tec} von Ni-8YSZ-Anodencermets in Abhängigkeit vom Ni-Anteil [143].

ordnungen auf den niedrigen Wert des YSZ ab [64, 143]. Dies hängt damit zusammen, dass die Perkolationschwelle unterschritten wurde und kein zusammenhängender Kontakt zwischen den Nickelkörnern mehr besteht. Als Kompromiss zwischen thermischer Ausdehnung und Leitfähigkeit hat sich deshalb eine Zusammensetzung von 50 vol% Nickel erwiesen. Die Beimischung von YSZ hat zudem den Vorteil, dass die Anode nun auch eine gewisse ionische Leitfähigkeit aufweist und die elektrochemische Oxydation des Wasserstoffs, welche auf die so genannte Dreiphasengrenze¹² dem Ort an dem Gasphase, ionen- und elektronenleitende Phase aufeinander treffen beschränkt ist, nun auch im Anodenvolumen stattfinden kann wie in Bild 2.14 skizziert. Für die Zusammensetzung der Anode wird in der Regel auf Partikelgrößen von Nickel und YSZ im Bereich von $0.5 \mu\text{m}$ zurückgegriffen, um eine möglichst lange TPB zu ermöglichen.

¹² TPB: triple phase boundary

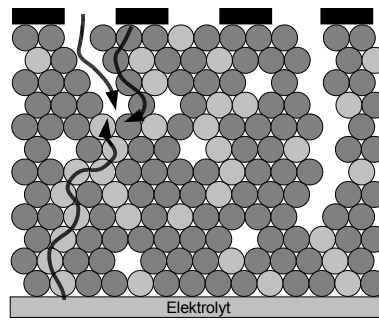


Bild 2.14: Schematische Skizze der Dreiphasengrenze (TPB) an der Gasphase, ionen- und elektronenleitende Phase aufeinander treffen. Nur wenn alle drei Phasen einen durchgängigen Pfad aufweisen ist eine Reaktion möglich (dunkelgrau: YSZ; hellgrau: Nickel; weiss: Gasraum).

Metallisches Nickel kann nicht direkt bei der Herstellung der Einzelzelle verwendet werden, da es beim Sintern der Elektroden in Luft oxidieren würde. Das Sintern in reduzierender Atmosphäre ist nicht möglich, weil die Kathode sich bei zu niedrigen Sauerstoffpartialdrücken zersetzen würde. Daher wird die Anode *in situ* bei Betriebstemperatur durch Zufuhr des Brenngases zu Nickel reduziert. Die Reduktion ist mit einer Volumenverringerung von 40 % verbunden, so dass sich die Porosität vergrößert.

In der Literatur ist mehrfach von einer Agglomeration der Nickelpartikel während des Langzeitbetriebs berichtet worden [2, 72, 98, 139–141, 145, 186, 200–203, 308]. Die genauen Ursachen der Agglomeration sind jedoch nicht vollständig aufgeklärt und wird meist mit der Affinität der Metallpartikel zur Verringerung ihrer Oberfläche begründet. Verschiedene Untersuchungen haben gezeigt, dass eine Stabilisierung der Mikrostruktur durch eine geschickte Wahl der Korngrößen insbesondere von YSZ erzielt werden kann [139–141].

Verschiedene Vorschläge zu den Reaktionsmechanismen an der Ni-YSZ-Cermetanode kursieren in der Literatur [1, 32–34, 36, 71, 92, 100, 121, 191, 193, 194, 236–238, 267, 321]. Diese weisen jedoch Diskrepanzen auf, da sich die Mikrostrukturen der Anoden in der Regel stark unterscheiden. Dies wirft die Frage auf inwieweit die Polarisationsverluste an der Grenzfläche Anode/Elektrolyt vom Material alleine oder doch mehr von der Mikrostruktur bestimmt werden und welches Optimierungspotential noch vorhanden ist.

Neben Ni-YSZ-Cermetanoden werden auch alternative Werkstoffe hinsichtlich ihrer Eignung als Anode für die SOFC untersucht [61, 123, 129, 136, 149, 158, 159, 183, 198, 295]. Einige dieser Materialien weisen recht vielversprechende Eigenschaften auf. Dennoch sind für ein abschließendes Urteil weitere Untersuchungen abzuwarten.

2.6 Impedanzspektroskopie

2.6.1 Grundlagen

Eine genaue Untersuchung der unterschiedlichen Verlust- und Degradationsprozesse, die im Betrieb der SOFC-Einzelzelle in Abhängigkeit verschiedener Betriebsparameter auftreten, ist allein aus der Messung von U/I-Kennlinien nicht möglich. Anhand einer U/I-Kennlinie kann lediglich der Gesamtverlust, der die Summe der Einzelprozesse darstellt, ermittelt werden. Eine Möglichkeit, weitere Informationen über die in der Zelle ablaufenden Prozesse zu gewinnen, bietet die Impedanzspektroskopie, bei der die Impedanz Z — der komplexe elektrische Widerstand des zu untersuchenden Systems — in Abhängigkeit von der Frequenz der Anregung bestimmt wird. Ursprünglich zur Untersuchung wässriger Elektrolytsysteme eingesetzt, fand es im Laufe der Jahre auch Anwendung bei der Charakterisierung von physikalisch-chemischen Prozessen in Festkörpern bzw. heterogenen Systemen [89, 182].

Jedes lineare System, das einer Störung $x(t)$ unterliegt, reagiert darauf mit einer Antwort $y(t)$. Dies lässt sich durch die folgende Differentialgleichung beschreiben [89]

$$a_0 \frac{d^m x(t)}{dt^m} + a_1 \frac{d^{m-1} x(t)}{dt^{m-1}} + \dots + a_m x(t) = b_0 \frac{d^n y(t)}{dt^n} + b_1 \frac{d^{n-1} y(t)}{dt^{n-1}} + \dots + b_n y(t) \quad (2.20)$$

Eine sinusförmige Störung $x(t) = A \sin \omega t$ ergibt wiederum eine sinusförmige Antwort $y(t) = B \sin(\omega t + \phi)$, die eine Phasenverschiebung gegenüber der Störung aufweist.

Eine Übertragungsfunktion $h(t)$, welche Störung und Antwort miteinander verknüpft, kann nun definiert werden

$$y(t) = \int_{-\infty}^{\infty} h(\theta) x(\theta - t) d\theta \quad (2.21)$$

Dies entspricht mathematisch einer Faltung $h(t) * x(t)$, die durch Fourier-Transformation vom Zeit- in den Frequenzbereich in eine algebraische Gleichung überführt werden kann [41, 43].

$$Y(\omega) = H(\omega) \cdot X(\omega) \quad (2.22)$$

ω : Kreisfrequenz
 H, Y, X : Fouriertransformierte von h, y, x

Diese Beziehung gilt unabhängig von der Natur des Störsignals (sinusförmig, Stufenfunktion, Impuls etc.).

Ist das Kleinstörersignal $x(t)$ ein Strom und $y(t)$ eine Spannung, so beschreibt $H(\omega)$ die Impedanz $Z(\omega)$ des Systems¹³.

$$Z(\omega) = \frac{U(\omega)}{I(\omega)} = Z'(\omega) + iZ''(\omega) \quad (2.23)$$

Z' : Realteil der Impedanz
 Z'' : Imaginärteil der Impedanz
 i : imaginäre Einheit ($i^2 = -1$)

Es sei noch anzumerken, dass die oben beschriebenen Relationen prinzipiell nur für kausale, lineare und zeitinvariante Systeme gültig sind. Obwohl viele System wie z. B. die Brennstoffzelle in der Regel nichtlinear sind, kann bei einem kleinen Störsignal von einer linearen Antwort des Systems ausgegangen werden, so dass die Impedanzspektroskopie anwendbar ist. Die Kausalität — die Antwort erfolgt nicht vor der Störung — sollte einfach zu erfüllen sein. Die Zeitinvarianz — während der Messung darf sich das System nicht verändern — kann bei Messungen über einen großen Frequenzbereich, der kleine Frequenzen einschließt, ein Problem darstellen, so dass ein stabiler Betriebspunkt für die Impedanzmessung zu wählen ist. Zur Überprüfung der Kausalität, Linearität und Zeitinvarianz eignen sich die Kramers-Kronig-Relationen, welche nur bei Erfüllung dieser drei Kriterien gültig sind und eine Relation zwischen Real- und Imaginärteil der Impedanz darstellen [168, 182].

$$Z'(\omega) - Z'(\infty) = \frac{2}{\pi} \int_0^{\infty} \frac{xZ''(x) - \omega Z''(\omega)}{x^2 - \omega^2} dx \quad (2.24)$$

$$Z''(\omega) = \frac{2\omega}{\pi} \int_0^{\infty} \frac{Z'(x) - Z'(\omega)}{x^2 - \omega^2} dx \quad (2.25)$$

¹³ Da wir ein lineares System voraussetzen, ist das Ergebnis prinzipiell unabhängig davon, ob wir ein Strom- oder Spannungssignal als Störung einsetzen.

2.6.2 Ersatzschaltbilder

Das aus einer Messung erhaltene Impedanzspektrum ist je nach System mehr oder weniger kompliziert. Zur Beschreibung des Impedanzspektrums wird in der Regel auf ein Ersatzschaltbild (ESB), welches sich hauptsächlich aus bekannten Elementen der Elektrotechnik wie Widerständen und Kondensatoren zusammensetzt, zurückgegriffen. Eine Grenzfläche Elektrolyt/Elektrode kann z. B. im einfachsten Fall durch einen Durchtrittswiderstand, der den Ladungstransport über diese Grenzfläche beschreibt und einem parallel dazu geschaltetem Kondensator, der die Doppelschichtkapazität wiedergibt, dargestellt werden [22] (Bild 2.15a). Die Impedanz dieses Systems erfüllt folgende Gleichung

$$Z_{RC}(\omega) = \frac{R}{1 + i\omega\tau} \quad \tau = RC \tag{2.26}$$

- R: Widerstand
- C: Kapazität
- τ : Relaxationszeit

Dieses ESB wird im folgenden als RC-Element bezeichnet werden. Das Produkt von R und C bezeichnet die Relaxationszeit τ dieses Prozesses und entspricht dem Scheitelpunkt der Ortskurve.

Für die Darstellung eines Impedanzspektrums existieren verschiedene Möglichkeiten. Weit verbreitet ist die so genannte Ortskurvendarstellung — auch Nyquist-Plot genannt — mit der Auftragung des Imaginärteils über dem Realteil. Das oben vorgestellte RC-Element erscheint in der Ortskurvendarstellung als ein Halbkreis (Bild 2.15b)¹⁴. Der Schnittpunkt der Kurve mit der reellen Achse für $\omega \rightarrow \infty$ stellt

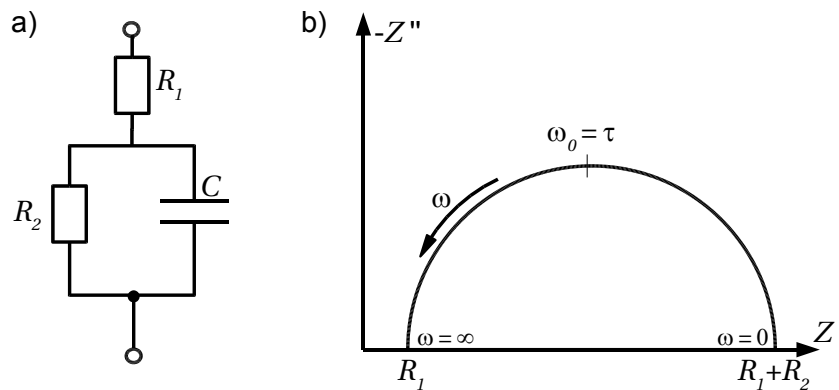


Bild 2.15: Einfaches Ersatzschaltbild für die elektrochemischen Prozesse an der Grenzfläche Elektrolyt/Elektrode (a) und das zugehörige Impedanzspektrum in der Ortskurvendarstellung (b).

den ohmschen Anteil R_∞ der Impedanz dar. Der Schnittpunkt für $\omega \rightarrow 0$ — der Gleichstromfall — entspricht der Steigung der U/I-Kennlinie. Die Differenz der beiden Schnittpunkte wird als Gesamtpolarisationswiderstand R_{pol} bezeichnet. Ebenfalls gebräuchlich für die Darstellung eines Impedanzspektrums ist der Bode-Plot mit dem Betrag und der Phase bzw. dem Real- und Imaginärteil über der Frequenzachse.

Bei realen Systemen wird im Gegensatz zu dem idealen Halbkreis in Bild 2.15b meist ein gestauchter Halbkreis, dessen Mittelpunkt jenseits der reellen Achse liegt. Zur Beschreibung dieses Verhaltens wurde das Constant-Phase-Element (CPE) eingeführt [60, 182], welches folgendermaßen definiert ist:

$$Z_{CPE} = \frac{1}{(Qi\omega)^n} \tag{2.27}$$

¹⁴ Hier ist im ESB dem RC-Element ein weiterer ohmscher Widerstand vorgeschaltet.

Für $n = 1$ ist es ein idealer Kondensator, für $n = 0$ ein Widerstand und für $n = -1$ eine Induktivität. Für alle dazwischenliegenden Werte von n existieren unterschiedliche Erklärungsmodelle. Einerseits kann das CPE als ein verlustbehafteter Kondensator angesehen werden, andererseits stellt es ein Maß für die Breite der Verteilung der elektrischen Eigenschaften dar. Die Parallelschaltung von Widerstand und CPE (RQ-Element) lässt sich durch eine unendliche Anzahl an RC-Elementen, deren Relaxationszeiten einer Cole-Cole-Verteilung unterliegen, darstellen [60, 182]. In Bild 2.16 ist schematisch die Verteilungsfunktion der Relaxationszeiten für zwei Werte von n abgebildet. Die Kapazität des Maximums

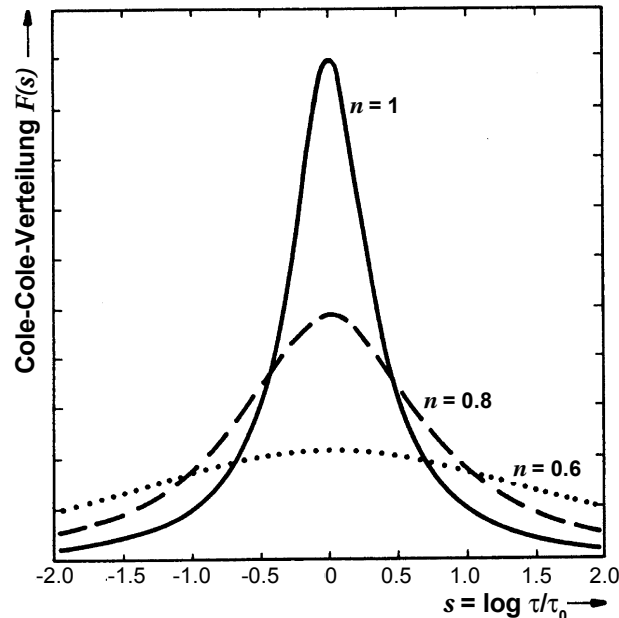


Bild 2.16: Verteilung der Relaxationszeiten bei einem RQ-Element in Abhängigkeit des Exponenten n [182].

der Verteilung — der Kondensator mit der größten Wichtung — lässt sich folgendermaßen berechnen [146]

$$C = (R^{1-n} \cdot Q)^{1/n} \quad (2.28)$$

Die Verteilung der Relaxationszeiten trägt der Realität Rechnung in der es keine idealen Vorgänge mit diskreten Eigenschaften gibt. Die Verteilung kann z. B. hervorgerufen werden durch die unterschiedliche Länge des Stromtransports in einer porösen Elektrode oder durch die Unebenheiten einer Grenzfläche [42]. Der Spezialfall $n = 0.5$ stellt eine Warburgimpedanz dar, mit der Diffusionsvorgänge beschrieben werden können [39, 97, 182]. Sie lässt sich direkt aus der Diffusionsgleichung herleiten. Daneben existieren weitere spezielle ESB-Elemente wie die Gerischer-Impedanz, welche eine Durchtrittsreaktion mit vorgelagerter heterogener chemischer Reaktion beschreibt [97].

Für die Aufgabe der Parameterextraktion, d. h. einem Fit der Impedanzkurven an ein vorgegebenes ESB, werden meist die beiden Programme LEVM [179, 180] oder EQUIVCRT [38, 39] herangezogen, die auf komplexer nichtlinearer Regression¹⁵ beruhen. Diesen Programmen ist bei all ihren Vorzügen ein Nachteil gemeinsam: sie betrachten jeweils nur eine Messung auf einmal. Variiert man an der gleichen Probe eine Umgebungsbedingung (Zeit, Temperatur, Gasumgebung, etc.) und misst für jeden Zustand das Impedanzspektrum, so möchte man meist die Parameter des ESB als Funktion der variierten Größe beschreiben¹⁶. Die allgemeine Herangehensweise ist der getrennte Fit jedes einzelnen Impedanzspektrums und der anschließende Fit der ESB-Parameter an das höhere Modell. Dies ist stark fehlerbehaftet

¹⁵ CNLS: Complex Nonlinear Least Squares

¹⁶ z. B. die Abhängigkeit eines Widerstands von der Temperatur

und liefert nur lokal gültige Werte. Hier setzt die MVCNLS-Software¹⁷, welche am IWE im Rahmen einer Dissertation entwickelt worden ist [116–118], an. Mit MVCNLS werden mehrere Impedanzspektren, die dem gleichen ESB gehorchen, auf einmal gefittet¹⁸, wobei die Abhängigkeit jedes Ersatzschaltbildelements von der variierten Größe durch eine breite Auswahl an Funktionen beschreibbar ist. Die MVCNLS-Software ermittelt nun aus allen Messungen die Parameter dieser Funktion(en), welche global gültig sind. Durch diese Methode wird das oben beschriebene fehlerbehaftete Zweischrittverfahren umgangen und es sind wesentlich genauere und zuverlässigere Ergebnisse möglich¹⁹. Ein weiterer Vorteil liegt in der Bestimmung von Prozessen, die sich bei einer Impedanzmessung nur teilweise im betrachteten Frequenzbereich befinden. Verändert sich das Impedanzspektrum mit der Umgebungsbedingung, was oftmals der Fall ist, so verschieben sich die Relaxationszeiten der Prozesse. Damit ist bei mehreren Impedanzspektren, die einen Prozess auch nur teilweise enthalten, eine akzeptable Genauigkeit erreichbar.

Von daher wurde für die Auswertung der Impedanzspektren von Elektrolytsubstraten auf ZrO₂-Basis (Kap. 7.1.1.2) die MVCNLS-Software herangezogen. Bekanntermaßen lässt sich das Impedanzverhalten von polykristallinem ZrO₂ bei niedrigen Temperaturen (< 600 °C) durch die Serienschaltung von drei RQ-Elementen²⁰, welche die Prozesse im Korn, den Korngrenzen und der Elektrode beschreiben, darstellen [24, 67, 182]. Sowohl die Korn- als auch die Korngrenzleitfähigkeit besitzen eine Temperaturabhängigkeit, welche sich durch Gl. 2.15 beschreiben lässt. Ebenso weist die Dielektrizitätskonstante ϵ , welche in der Kapazität enthalten ist, eine Temperaturabhängigkeit auf [116]. Diese Temperaturmodelle können mit Hilfe von MVCNLS in den Fit integriert werden.

2.6.3 RELAX-Verfahren

Neben den experimentellen Herausforderungen bei der Impedanzspektroskopie bereitet die Interpretation von Impedanzspektren bei komplexen Systemen wie der SOFC einige Schwierigkeiten. In diesem Fall können solch einfache ESB wie sie z. B. oben für die Beschreibung des Impedanzverhaltens von polykristallinem ZrO₂ angewandt wurden nicht mehr herangezogen werden. An den Grenzflächen Elektrode/Elektrolyt und innerhalb der Elektroden laufen mehrere Prozesse parallel oder in Serie ab, welche sich im Impedanzspektrum überlagern.

In der Literatur wird daher oftmals sehr kontrovers diskutiert welches ESB eine Impedanzkurve oder ein System am besten beschreibt. Bei dieser Diskussion wird aber oftmals die Tatsache vergessen, dass ein ESB nicht eindeutig ist [180, 182]. Durch geeignete Wahl der Einzelelemente können verschiedene ESB ineinander überführt werden. Dies soll anhand des ESB in Bild 2.17 veranschaulicht werden. Die zeitliche Änderung der Spannung \dot{U}_i an den beiden Kondensatoren kann durch folgende Matrixgleichung beschrieben werden

$$\begin{pmatrix} \dot{U}_1 \\ \dot{U}_2 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} -\frac{1}{R_a C_a} & \frac{1}{R_a C_a} \\ \frac{1}{R_a C_b} & -\frac{R_a + R_b}{R_a R_b C_b} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} U_1 \\ U_2 \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} \frac{1}{C_a} \\ 0 \end{pmatrix} I \quad (2.29)$$

oder allgemein

$$\vec{y} = \mathbf{A}\vec{x} + \vec{b}I \quad (2.30)$$

Dies kann als eine lineare Abbildung, welche \vec{x} nach \vec{y} abbildet, aufgefasst werden. Bekanntermaßen kann jede Matrix \mathbf{A} durch die Transformation $\mathbf{C}^{-1}\mathbf{A}\mathbf{C}$ auf eine Diagonalform, welche aus den Eigenwer-

¹⁷ MVCNLS: Multivariate Complex Nonlinear Least Squares

¹⁸ multivariater Fit

¹⁹ siehe hierzu auch das Unterkapitel Formalkinetik 2.7

²⁰ Eigentlich sollten RC-Elemente genügen, jedoch wird aufgrund einer nichtmonomodalen Korngrößenverteilung und anderen Effekten in der Regel CPE-Verhalten beobachtet.

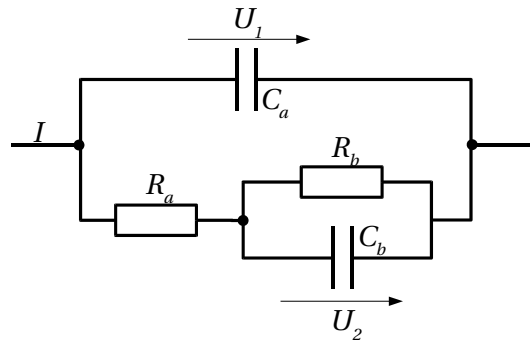


Bild 2.17: Ersatzschaltbild für einen Ladungstransport R_a mit vorgelagerter Adsorption (R_b und C_b) und einer Doppelschichtkapazität C_a parallel dazu.

ten von \mathbf{A} besteht, gebracht werden [43]²¹. \mathbf{C} besteht dabei aus den Eigenvektoren von \mathbf{A} . In unserem Fall in Gl. 2.29 können die Eigenwerte durch geeignete Substitution von R_a , C_a , C_a und C_b so umgeformt werden, dass die Matrixgleichung nach der Transformation folgende Form bekommt

$$\begin{pmatrix} \dot{U}_1 \\ \dot{U}_2 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} -\frac{1}{R_1 C_1} & 0 \\ 0 & -\frac{1}{R_2 C_2} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} U_1 \\ U_2 \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} \frac{1}{C_1} \\ \frac{1}{C_2} \end{pmatrix} I \quad (2.31)$$

Diese Matrixgleichung beschreibt das ESB von zwei RC-Elementen in Serie so wie es in Bild 2.18 abgebildet ist. Die hier vorgeführte Transformation kann prinzipiell für jedes noch so komplexe ESB durch-

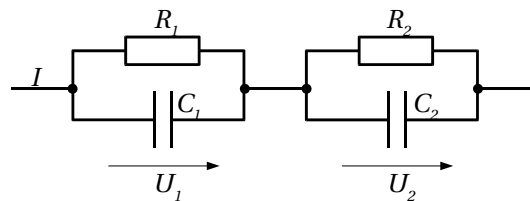


Bild 2.18: Ersatzschaltbild von zwei RC-Elementen in Serie.

geführt werden, so dass letztendlich immer eine Serienschaltung von RC-Elementen resultiert, welches vielleicht nicht so anschaulich wirkt wie das ESB in Bild 2.17, aber mathematisch gesehen identisch ist. Die Eigenwerte der Matrix in Gl. 2.31 sind die Relaxationsfrequenzen f_r ²²

$$f_r = \frac{1}{\tau} = \frac{1}{RC} \quad (2.32)$$

Ausgehend davon soll eine alternative Herangehensweise an die Analyse eines Impedanzspektrums demonstriert werden. Betrachtet man die physikalischen Prozesse in einem elektrochemischen System²³ so reagieren sie auf eine Störung des Systems wie sie z. B. eine Anregung bei einer Impedanzmessung darstellt nicht unmittelbar, sondern mit einer gewissen Verzögerung, der charakteristischen Relaxationszeit τ . Die Relaxation ist eine grundlegende Eigenschaft aller physikalischen Vorgänge und beschreibt die Rückkehr in einen Gleichgewichtszustand nach einer äußeren Auslenkung [109]. Bekannte

²¹ Notwendig und hinreichend dafür ist, dass alle Eigenwerte von \mathbf{A} reell sind und für jeden Eigenwert λ mit der Vielfachheit ρ gilt: $\text{Rg}(\mathbf{A} - \lambda \mathbf{E}) = n - \rho$. n ist hierbei die Anzahl linear unabhängiger Eigenvektoren [43].

²² Das Minuszeichen in der Matrix kann problemlos auf die andere Seite gebracht werden, so dass die Eigenwerte positiv sind.

²³ Im Prinzip ist dies auf jedes System, welches mittels Impedanzspektroskopie sinnvoll analysiert werden kann, anwendbar.

Vertreter sind die Transporttheorie in Metallen (Maxwellsche Relaxationsgleichung), die Kernspinresonanz, die photonische Anregung von Energieniveaus in Atomen sowie die dielektrische Relaxation nach Debye. Somit kann jedem Prozess eine Relaxationszeit zugewiesen werden. In Bild 2.19a ist die schematische Darstellung eines idealen Relaxationsspektrums skizziert. Die beiden Prozesse zeichnen sich

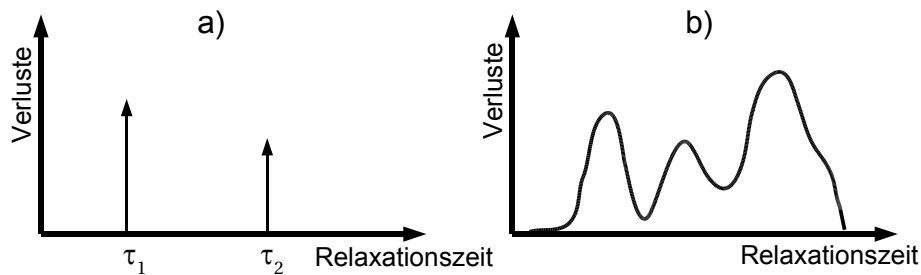


Bild 2.19: Schematische Darstellung eines idealen Relaxationsspektrums bestehend aus zwei Prozessen (a) und eines realen Relaxationsspektrums.

durch eine charakteristische Relaxationszeit und einen spezifischen Verlust Λ aus. Die Art des Verlust hängt vom System ab. Bei einem elektrischen System wie in Bild 2.17 bzw. 2.18, welches durch ein solches Relaxationsspektrum komplett beschreibbar wäre, würde hier der Widerstand stehen und die Relaxationszeiten sind durch die Entladung der Kondensatoren gegeben. Der Verlust — hier durch die unterschiedliche Höhe der Pfeile skizziert — lässt sich mathematisch mittels der Diracschen δ -Funktion beschreiben.

$$\Lambda = \int_0^\infty \delta(t - \tau) dt \tag{2.33}$$

Dies bedeutet, dass die Peakfläche die Verluste repräsentiert.

In einem realen System würde sich das Ganze weitaus komplexer darstellen, so dass sich z. B. ein Relaxationsspektrum, wie in Bild 2.19b dargestellt, ergeben würde. Dies könnte aus drei Prozessen bestehen, welche stark verbreitert sind²⁴ oder aus einer Vielzahl von Prozessen, welche sich überlagern und nicht einzeln auflösbar sind.

Letztendlich besteht die Analyse eines elektrochemischen Systems immer in der Suche nach einem solchen Relaxationsspektrums wie es in Bild 2.19b skizziert ist. Es ist absolut modellfrei und kann als das *natürliche Spektrum* eines Systems bezeichnet werden. Dies erlaubt die Einschätzung wieviele Prozesse vorliegen sowie welche Relaxationszeiten und welche Verlustanteile sie besitzen, ohne dass wie im Falle der Anpassung von Ortskurven an ein ESB dem System ein Modell aufgedrückt wird. Zudem kann eine höhere spektrale Auflösung erreicht werden, wie später noch bewiesen werden wird. Im folgenden wird nun skizziert werden, wie aus einem gemessenen Impedanzspektrum ein solches Relaxationsspektrum gewonnen werden kann.

Wie bereits erwähnt und auch jedem sofort klar wird, ergibt sich das Relaxationsspektrum von Bild 2.19a aus dem ESB in Bild 2.18, wobei jedes RC-Element einem Peak (hier ein Pfeil) entspricht, dessen Impedanz durch Gl. 2.26 gegeben ist. Man denkt sich nun das „reale“ Relaxationsspektrum in Bild 2.19b aus einer Vielzahl N von solchen Einzelpeaks mit unterschiedlicher Höhe zusammengesetzt²⁵, so dass sich folgende Gleichung für die Impedanz $Z(\omega)$ ergibt

$$Z(\omega) = \sum_{k=1}^N \frac{R_k}{1 + i\omega\tau_k} = R_{\text{pol}} \sum_{k=1}^N \frac{\gamma_k}{1 + i\omega\tau_k} \quad \text{mit} \quad \sum_{k=1}^N R_k = R_{\text{pol}} \tag{2.34}$$

²⁴ CPE-Verhalten

²⁵ Dies ist letztendlich nichts anderes als die mathematische Herleitung des Integrales zur Berechnung der Fläche unter einer Kurve [43].

Die Beiträge R_k der Einzelemente werden durch γ_k gewichtet, wobei gilt

$$\sum_{k=1}^N \gamma_k = 1 \quad (2.35)$$

mit dem Gesamtwiderstand R_{pol} , der die Gesamtfläche unter der Kurve des Relaxationsspektrums repräsentiert.

Durch die Erhöhung der Zahl der Glieder mit $N \rightarrow \infty$ gelingt der Übergang von der Summe zum Integral

$$Z_{\text{pol}}(\omega) = R_{\text{pol}} \int_0^{\infty} \frac{\gamma(\tau)}{1 + i\omega\tau} d\tau \quad (2.36)$$

mit der Verteilungsfunktion $\gamma(\tau)$ für die gilt

$$\int_0^{\infty} \gamma(\tau) d\tau = 1 \quad (2.37)$$

Diese Verteilungsfunktion $\gamma(\tau)$ ist das gesuchte Relaxationsspektrum, welches bei Kenntnis des komplexen Impedanzspektrums $Z(\omega)$ mit Hilfe von Gl. 2.36 berechnet werden kann. Die Herleitung von Gl. 2.36 beruht zwar auf der Serienschaltung unendlich vieler RC-Elemente, aber weiter oben konnte ja bereits gezeigt werden, dass jedes ESB auf ein solche Serienschaltung transformiert werden kann, so dass Gl. 2.36 für beliebige Impedanzspektren angewandt werden kann.

Das Konzept der verteilten Relaxationszeiten wurde schon früh meist im Bereich der Charakterisierung dielektrischer Werkstoffe zur Interpretation und Auswertung von Impedanzmessdaten eingesetzt [60, 85, 88, 182, 188]. Diese Idee wurde von Müller, Schichlein und Feuerstein aufgegriffen und erstmals zur Auswertung von Impedanzspektren der SOFC herangezogen [80, 201, 204, 257, 259, 261, 262]. Im Anschluss daran wurde das Verfahren auch von anderen Forschergruppen eingesetzt [166, 272].

Für die Lösung von Gl. 2.36 beschränken wir uns auf den Imaginärteil, da dieser den gleichen Informationsgehalt wie der Realteil enthält mit dem er über die Kramers-Kronig-Relationen verbunden ist (siehe Gl. 2.24 und 2.25)²⁶.

$$Z''(\omega) = -R_{\text{pol}} \int_0^{\infty} \frac{\omega\tau}{1 + (\omega\tau)^2} \gamma(\tau) d\tau \quad (2.38)$$

Da das Impedanzspektrum im Frequenzraum in der Regel logarithmisch abgetastet wird, führen wir eine Substitution mit $x = \ln \omega / \omega_0$ und $y = \ln \omega\tau$ durch.

$$Z''(\omega) \equiv z(x) = -\frac{R_{\text{pol}}}{2} \int_{-\infty}^{\infty} \text{sech}(y-x) g(x) dy \quad (2.39)$$

Dies stellt eine Faltung der Verteilungsfunktion $g(x)$ mit dem *secans hyperbolicus*²⁷ dar. Man beachte, dass die Funktion $g(x)$ die Verteilung der Relaxationsfrequenzen in logarithmischer Abtastung repräsentiert. Diese Darstellung ist ebenbürtig mit der bisherigen Verteilungsfunktion $\gamma(\tau)$.

Durch Fouriertransformation kann Gl. 2.39 in eine algebraische Gleichung umgewandelt werden [43] und die gesuchte Funktion $g(x)$, dann durch Rücktransformation gewonnen werden.

Die Gl. 2.39 stellt ein Fredholm Integral der ersten Art zur Lösung eines inversen Problems dar. Allgemein lässt sich es mit dem Kernel K , der gegebenen Funktion z und der unbekanntenen Lösung g beschreiben

$$\int_a^b K(x, y) g(y) dy = z(x) \quad (2.40)$$

²⁶ Der Realteil könnte für die weitere Rechnung ebenfalls herangezogen werden, führt aber im Laufe der Rechnungen zu einem Integral, welches einen nicht quadratisch integrierbaren Kernel besitzt, der nur durch einen Trick zu umgehen ist.

²⁷ $\text{sech}(x) = \frac{2}{e^x + e^{-x}}$

Unterliegt die Lösung g einer Störung mit $\Delta g(y) = \varepsilon \sin(2\pi p y)$ mit $p = 1, 2, \dots$ dann ist die entsprechende Störung auf der rechten Seite von Gl. 2.40

$$\Delta z(x) = \varepsilon \int_a^b K(x, y) \sin(2\pi p y) dy \tag{2.41}$$

und aufgrund des Riemann-Lebesgue Lemmas folgt, dass $\Delta z \rightarrow 0$ für $p \rightarrow \infty$. Dies bedeutet, dass das Verhältnis $\|\Delta g\|/\|\Delta z\|$ durch ein genügend groß gewähltes p beliebig große Werte annehmen kann, so dass die Lösung sehr empfindlich auf hochfrequente Störungen reagiert. Für den Fall verrauschter Messdaten ist daher die Eindeutigkeit der Lösung nicht gesichert, so dass das Problem als schlecht gestellt („ill-posed“) eingestuft wird. Um Aufschwingungen in der Lösung zu vermeiden, muss daher im Bildraum der Fouriertransformation eine Filterung erfolgen.

Alternativ kann Gl. 2.39 bzw. 2.40 als ein lineares Gleichungssystem der Art

$$Kg = z \tag{2.42}$$

angesehen werden und die Lösung besteht in der Suche des Minimums

$$\min \|Kg - z\| \tag{2.43}$$

Da das schlecht gestellte Problem leicht zu Aufschwingungen neigt, führt man zur Stabilisierung der Lösung einen weiteren Term ein, der über einen Regularisierungsparameter λ kontrolliert wird. Die bekannteste und meist verbreitete Form der Regularisierung ist die Tikhonov-Regularisierung [124, 296, 309]. Die Lösung g_λ ergibt sich dann als

$$g_\lambda = \min \{ \|Kg - z\|^2 + \lambda^2 \|L(g)\|^2 \} \tag{2.44}$$

wobei L die Einheitsmatrix oder die zweite Ableitung darstellen kann.

Der Regularisierungsterm wirkt ähnlich einem Filter und stabilisiert die Lösung, wobei der Wert von λ die Filterstärke bestimmt. Mit steigendem λ wird die Lösung zunehmend stabilisiert und glatter. Überschreitet λ jedoch einen Optimalwert, sinkt der Informationsgehalt der Lösung wieder. Für die Wahl des optimalen Regularisierungsparameters wurde in dieser Arbeit auf Algorithmen²⁸, welche in [104, 105] beschrieben werden, zurückgegriffen.

Die Methode der Tikhonov-Regularisierung führt prinzipiell zum gleichen Ergebnis d. h. der gleichen Verteilungsfunktion wie die Methode der Lösung der Faltung über die Fouriertransformation. Die dortige Filterung im Bildbereich entspricht der Regularisierung in Gl. 2.44. Die Regularisierung bietet jedoch den unschätzbaren Vorteil einer automatischen Bestimmung der optimalen Filterlänge sprich eines optimalen Regularisierungsparameters und wurde daher in dieser Arbeit entgegen früheren Analysen vorgezogen.

Die Gl. 2.39 erfordert eine Abtastung des Impedanzspektrums über einen möglichst großen Frequenzbereich. Da der experimentellen Impedanzspektroskopie sowohl im unteren als auch oberen Frequenzbereich Grenzen gesetzt sind, muss das Spektrum künstlich erweitert werden. Bisher wurde dies über die Extrapolation der Messdaten mittels eines RQ-Elements an den Frequenzenden erreicht [80, 257, 259, 261, 262]. Dieser Ansatz wurde hier verworfen, da die Extrapolation den Messwerten eine Modellvorstellung aufprägen, die nicht unbedingt der Realität entsprechen. Neuere Berechnungen [205] haben zudem gezeigt, dass die Extrapolation im oberen Frequenzbereich mittels eines CPE nicht als gültig anzusehen ist. Ausgehend von der Definition in Gl. 2.27 ergibt sich in Gl. 2.39 ein nicht quadratisch integrierbarer Kernel, so dass keine Lösung angegeben werden kann²⁹. Von daher wurde eine Vergrößerung des Frequenzbereichs durch Zero-Padding d. h. dem Auffüllen mit Nullen bewerkstelligt. Sämtliche Berechnungen wurden mit dem Softwaretool SCILAB [265] durchgeführt.

²⁸ Für die Findung von λ wurde das *quasi-optimality criterion* herangezogen.

²⁹ In [182] wurde bereits darauf hingewiesen, dass Gl. 2.27 eine nicht normierbare Verteilungsfunktion liefert. Im Zeitbereich ist daher die Cole-Cole-Verteilung vorzuziehen [60], für welche jedoch kein elektrisches Element existiert.

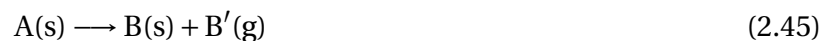
2.7 Formalkinetik

Generell existieren zwei Möglichkeiten ein Modell zu erstellen. Beim *wissenschaftlichen Ansatz* wird der Prozess durch Kombination unterschiedlichster Messmethoden und physikalisch/chemischer Interpretation dieser in seine elementaren Reaktionen aufgeschlüsselt. Dadurch erhält man eine große Flexibilität, da bei Kenntnis der spezifischen Materialparameter dieses Modell auf eine große Klasse von Materialien anwendbar ist und Herstellungsparameter direkt in das Modell einfließen können. Jedoch ist dieser Ansatz bei komplexen Systemen sehr zeitintensiv, da zum einen Messdaten unterschiedlicher Messverfahren ausgewertet werden müssen und daraus die richtigen Schlüsse für das Modell gezogen werden müssen. Zum anderen müssen Eingangs- und Endzustände sehr genau bekannt sein und in vielen Fällen ist es notwendig die Probe unterschiedlich herzustellen, um bestimmte Eigenschaften sichtbar zu machen. Dies ist jedoch oftmals gar nicht möglich, da die Proben von Drittanbietern kommen und kein Einfluss auf deren Herstellung besteht bzw. der Hersteller sein Know-How schützen möchte.

Beim *technischen Ansatz* hingegen werden die Messkurven *einer* Messmethode durch ein einfaches phänomenologisches Modell basierend auf einer einfachen aber prinzipiell beliebigen mathematischen Formel beschrieben, so dass die Messdaten einfach auf wenige Parameter reduziert werden. Eingangs- und Endzustand müssen hier nicht bekannt sein, sondern nur reproduzierbar sein d. h. für eine Probe gleicher Zusammensetzung **und** Herstellung ist dieses Modell ebenso gültig. Der Nachteil an dieser Methode ist jedoch die fehlende physikalisch/chemische Interpretation der Vorgänge und die Beschränkung der Modellaussagen aufgrund der statistischen Natur des Modells auf den untersuchten Messbereich. Die im vorigen Unterkapitel beschriebene Beschreibung von Impedanzspektren mittels einer Ortskurve entspricht im Prinzip solch einem mathematischen Modell bei dem die Impedanzmessdaten auf wenige Parameter — die Elemente des Ersatzschaltbildes — reduziert werden.

Der technische Ansatz auf der Basis der Formalkinetik wird in Kap. 5.1 für die Modellerstellung des Binderausbrands und der Sinterschwindung von Elektrolytgrünfolien aufgrund der Komplexität der zugrunde liegenden physikalischen Vorgänge eingesetzt werden. Messkurven mit unterschiedlichen Heizraten werden durch ein komplexes, mehrstufiges, thermokinetisches Modell beschrieben, welches auf dem Formalismus der homogenen Reaktionskinetik beruht [221]. Die Reaktanten in diesem Modell sind rein formal und ihre Konzentrationen können nur Werte zwischen 0 und 1 annehmen. Obwohl streng genommen der Formalismus der Homogenkinetik nicht auf heterogene Reaktionen angewendet werden darf, ist dies vom technischen Gesichtspunkt gerechtfertigt, da das Modell nur als formale Beschreibung der Messkurven dient.

Zur Verdeutlichung der Vorgehensweise gehen wir von folgender einstufiger Reaktion aus, der Zersetzung des Edukts A in das Produkt B unter Abgabe einer gasförmigen Spezies B'



Die zeitliche Änderung der Konzentration e des Edukts A wird durch folgende Differentialgleichung beschrieben

$$\frac{de}{dt} = -U(t, T, e, p) \quad (2.46)$$

e : Eduktkonzentration
 p : Produktkonzentration
 t : Zeit
 T : Temperatur

Die Umsatzfunktion U , welche von der Konzentration des Edukts und des Produkts, der Zeit und der Temperatur abhängt, kann in zwei Funktionen $k(T)$ und $f(e, p)$ separiert werden.

$$U(t, T, e, p) = k(T) \cdot f(e, p) \quad (2.47)$$

wobei für $k(T)$ ein Arrhenius-Ansatz angenommen wird

$$k(T) = A \cdot \exp\left(-\frac{E_A}{RT}\right) \tag{2.48}$$

Die konzentrationsabhängige Funktion $f(e, p)$ bestimmt den Reaktionstyp, z. B. gilt bei einer Reaktion n -ter Ordnung $f = e^n$, für eine eindimensionale Diffusion $f = \frac{1}{2(1-\theta)}$ etc.. In dem für die Auswertung der Messkurven verwendeten Softwaretool KINETICS [223] kann aus einer Vielzahl von Reaktionstypen aus der klassischen Homogenkinetik und typischen Festkörperreaktionen (z. B. Prout-Tompkins, Avrami-Erofeev) ausgewählt werden.

Im Falle von mehrstufigen Reaktionen ist eine komplette Variablenseparation wie in Gl. 2.47 nicht mehr möglich, da die Differentialgleichung in Gl. 2.46 in ein System von Differentialgleichungen übergeht, so dass eine analytische Lösung nicht mehr möglich ist. In Bild 2.20 sind die möglichen Reaktionsverläufe bei einer zweistufigen Reaktion dargestellt. Die Reaktionen können hintereinander ablaufen oder konkurrierend bzw. als Parallelreaktionen. Zwei voneinander unabhängige Reaktionen sind ebenfalls denkbar. Eine Erhöhung der Reaktionsstufe steigert die Anzahl möglicher Reaktionsschemata entsprechend.

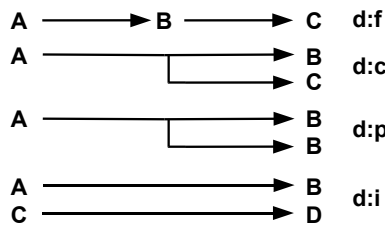


Bild 2.20: Mögliche Reaktionsverläufe bei einer zweistufigen Reaktion. In der Spalte rechts sind die im Softwaretool KINETICS [223] verwendeten Bezeichnungen angegeben: **d**:double reaction, **f**:following, **c**:concurrent, **p**:parallel, **i**:independent

In der klassischen Thermoanalyse werden Kurven einer Messreihe einzeln analysiert und anschließend eine allgemeine Lösung durch Mittelung der berechneten kinetischen Parameter erstellt. Dieser Ansatz liefert aber in den meisten Fällen falsche Resultate bzw. eine nur lokal gültige Lösung wie Opfermann und auch Burnham eindeutig zeigen konnten [48, 221]. Bei der multivariaten³⁰ kinetischen Analyse wird von der Annahme ausgegangen, dass alle Modellparameter *a priori* für alle Messungen identisch sind. Daher werden die Parameter durch einen gleichzeitigen Fit aller Messkurven gewonnen (multivariate nonlinear regression) und man erhält eine globale Lösung. Falls die Qualität des Fits mit dem vorgegebene Modell ungenügend ist, muss das Modell eventuell durch weitere Reaktionssschritte bzw. Kombinationen erweitert werden. Mittels eines F -Tests [43, 223] kann die Signifikanz eines zusätzlichen Reaktionsschrittes geklärt werden. Liegt der experimentelle Wert F_{exp} über dem statistischen Quantil F_{crit} , welches von der Anzahl der Freiheitsgrade und dem Konfidenzlevel abhängt, so ist der zusätzliche Reaktionsschritt als statistisch relevant anzusehen. Der F -Test wird ebenfalls herangezogen um Modelle mit identischer Anzahl Freiheitsgrade miteinander zu vergleichen. Modelle mit $F_{\text{exp}} < F_{\text{crit}}$ sind statistisch gesehen gleichwertig. Um einen möglichst hohen Vertrauensgrad der Modellvorhersage zu erreichen, muss der Messbereich Zeit/Temperatur möglichst groß gewählt werden: mehrere dynamische Messungen bei unterschiedlichen Heizraten und/oder mehrere isotherme Messungen bei verschiedenen Temperaturen. Wobei zu bemerken ist, dass konkurrierende Reaktionen mit unterschiedlichen Aktivierungsenergien nur bei Messungen mit verschiedenen Heizraten unterscheidbar sind [221].

³⁰ von mehreren Variablen abhängig

2.8 Ziel der Arbeit

Untersuchungen an SOFC-Einzelzellen und kleinen Stack-Einheiten im Bereich von 1 kW zeigen zu geringe Leistung und/oder zu hohe Alterungsraten (Degradation) für einen wirtschaftlichen Betrieb von über 40 000 h [82]. Die Ursachen sind sowohl in der Leistungsfähigkeit und Langzeitstabilität der Einzelzellen als auch in der Langzeitstabilität der anderen Werkstoffe eines SOFC-Systems zu sehen. Beschränkt man sich auf die Einzelzelle, sind die auftretenden Verluste hauptsächlich auf Polarisationseffekte an den Dreiphasengrenzen Elektrode/Elektrolyt/Gasraum und auch auf ohmsche Leitungsverluste in den Elektroden und im Elektrolyt zurückzuführen, wobei bei Elektrolyt gestützten Zellen der Anteil des Elektrolyten signifikant wird. Kenntnisse der Verlustmechanismen können sowohl bei der Verbesserung bestehender Systeme hilfreich sein als auch bei der Neuentwicklung unterstützend wirken. In den letzten Jahren trugen Verbesserungen der Grenzfläche Kathode/Elektrolyt dazu bei sowohl die dort auftretenden Verluste als auch Degradationseffekte signifikant abzusenken [111, 113, 114], so dass die bisher oftmals vernachlässigten Verluste an Anode und Elektrolyt wieder ins Rampenlicht rücken.

Neben der Leistungsfähigkeit ist die Lebensdauer der Zellen von zentraler Bedeutung. Je nach Anwendungsbereich — mobil oder stationär — werden Laufzeiten von mehr als 5000 bzw. 40 000 h [144, 171] gefordert. Dies ergibt sich hauptsächlich aus der Konkurrenz zu existierenden konventionellen Systemen, die durch die Brennstoffzellentechnik langfristig ersetzt werden sollen. Innerhalb dieses Zeitraums soll die Degradation der elektrischen Spannung unter systemtechnisch sinnvollen Bedingungen (Stromdichte 0.3 A/cm^2 , Zellspannung 0.7 bis 0.8 V, Brenngasausnutzung 80 %) den Wert von 10 bzw. 1 mV pro 1000 h nicht nennenswert überschreiten [99, 144]. Außer den Alterungseffekten, die sich allein aus dem Betrieb bei hoher Temperatur ergeben — Interdiffusion, Entmischung, Reaktionen zwischen verschiedenen Materialien, Veränderungen der Mikrostruktur — müssen auch Degradationsmechanismen berücksichtigt werden, die bei elektrischen Lastwechseln, Thermozyklisierung des Stacks und Redox-Zyklisierung der Anode auftreten, denn es kann nicht von konstanten Betriebsbedingungen über die gesamte Lebensdauer ausgegangen werden. Desweiteren sind vielfältige Degradationsmechanismen an der Anode bei Betrieb mit kohlenwasserstoffhaltigen Brenngasen (Aufkohlung) inklusive Verunreinigungen wie z. B. Schwefel zu erwarten.

Transportprozesse (Brenngase, Reaktionsprodukte, Ladungsträger) und elektrochemische Reaktionen verursachen beim Betrieb verschiedene Verluste und Degradationsprozesse. Die Polarisationsverluste an der Anodenseite können entscheidend durch die Eigenschaften der Dreiphasengrenze Anode/Elektrolyt/Gasraum beeinflusst werden. Eine große Anzahl kleiner Nickelkörner an der Dreiphasengrenze senkt die Polarisationsverluste. Beim Transport der elektronischen Ladungsträger von der Dreiphasengrenze zum Interkonnektor sind jedoch wesentlich größere Nickelkörner wünschenswert, da ansonsten bei den (technisch erforderlichen) hohen Stromdichten bei kleinen Leitungsquerschnitten hohe ohmsche Verluste entstehen. Bei einer Ni-YSZ Anode mit 50 vol% Nickel und 30 % Porosität bestehen 35 vol% der Mikrostruktur aus elektronisch leitendem Metall. Nimmt man kugelförmige Partikel an, ergibt das eine projizierte Fläche von 35 %, die stromleitend ist (die Keramik kann hierzu vernachlässigt werden). Dies bedeutet, dass nach einer einfachen Abschätzung die reale Stromdichte mindestens dreimal größer als die angegebene Stromdichte, die sich auf die Gesamtfläche bezieht, sein muss. Tragen nicht alle Metallpartikel zum Stromfluss bei erhöht sich die reale Stromdichte nochmals. Dies kann zu einer stetigen Versinterung der feinen Nickelkörner zu größeren Agglomeraten führen [201] und erhöht mit der Zeit den Polarisationswiderstand an der Dreiphasengrenze erheblich.

Eine belastbare Anodenstruktur muss hinsichtlich der Ladungsträger- und Gastransportprozesse sowie der katalytischen und elektrochemischen Reaktionsschritte optimiert sein. Die verschiedenen Prozesse stellen teilweise gegensätzliche Anforderungen an die Eigenschaften einer Anode.

- Geringe Polarisationsverluste bei elektrochemischen Teilreaktionen – hohe Dichte aktiver Drei-

phasenpunkte – feine Ni-Körner auf aktiver d. h. mit dem Elektrolytsubstrat leitend verbundener Elektrolytoberfläche

- Geringe ohmsche Verluste – großer Leiterquerschnitt in der Ni-Matrix – große, gut versinterte Ni-Körner
- Geringe Gasdiffusionspolarisation – hohe Porosität, offene Poren
- Geringe Nickelagglomeration – große Ni-Partikel, umgeben von feinen YSZ-Partikeln

Da diese Prozesse auf Teilbereiche innerhalb der Anode beschränkt sind bzw. ortsabhängig in unterschiedlichem Umfang auftreten, kann eine Anode aus verschiedenen Funktionsschichten, die sich in Zusammensetzung und Mikrostruktur unterscheiden, ein erfolgversprechender Ansatz für eine Steigerung der Leistungsfähigkeit und Langzeitstabilität darstellen [52].

In Bild 2.21 ist eine nach dem heutigen Verständnis der Verlust- und Degradationsmechanismen denkbare, aus drei Schichten bestehende Anode dargestellt. Auf der Seite zum Festelektrolyt (Schicht

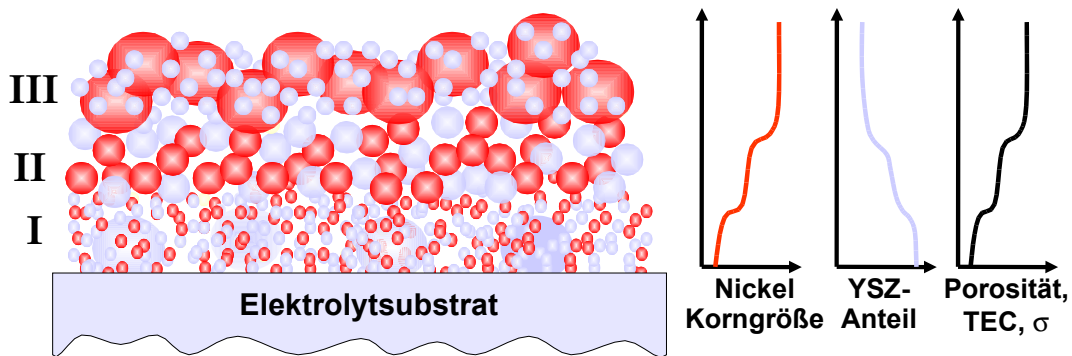


Bild 2.21: Mehrschicht-Anode aus Ni-YSZ-Cermets mit unterschiedlichen Ni/YSZ-Verhältnissen, Porositäten, Partikelgrößen und dem daraus resultierenden Verlauf des thermischen Ausdehnungskoeffizienten sowie der elektronischen Leitfähigkeit.

I) weist die Anode eine feine Strukturierung auf, um eine größtmögliche elektrochemisch aktive Dreiphasengrenze zu erreichen. Das wird durch den großen Anteil von Nickelkörnern unmittelbar am Festelektrolyt, aber auch durch die zahlreichen Kontaktpunkte zwischen den Nickel- und YSZ-Körnern untereinander erreicht. In dieser ersten Schicht, die voraussichtlich relativ dünn sein kann ($\approx 10 \mu\text{m}$), sollten Verluste und Degradation, die durch die elektrochemische Oxydation des Brenngases bei hohen Stromdichten auftreten, entscheidend verringert werden. Der thermische Ausdehnungskoeffizient muss hier möglichst gut an den des Festelektrolyts angepasst sein, d. h. der Nickel-Gehalt sollte 40 vol% möglichst nicht überschreiten. Durch wenige, gut verteilte, große YSZ-Partikel kann die effektive Elektrolytoberfläche vergrößert und die Haftung am Elektrolyten verbessert werden [111, 113, 114]. Zudem vermindern die großen YSZ-Partikel die Nickelversinterung [139–141].

Der elektronische Ladungstransport, der in Richtung des Interkonnektors erfolgt, erfordert eine modifizierte Strukturierung der nachfolgenden Schicht (Schicht II). Ein niedriger Bahnwiderstand wird durch eine Vergrößerung des Volumenanteils und der mittleren Korngröße von Nickel gewährleistet. Eine insgesamt höhere mittlere Porosität wird auch durch gröbere YSZ-Körner erreicht, wodurch der Transport der Brenngase (H_2 , CO , CH_4) und Produkte (H_2O und CO_2) erleichtert wird. Dadurch sollte auch bei hohen Stromdichten sowohl die Gasdiffusionspolarisation als auch eine Oxydation der Nickelkörner verringert werden können.

In der dritten und letzten Schicht berühren sich Anode und Nickelnetz bzw. Anode und Interkonnektor. Hier wird eine weitere Vergrößerung des Volumenanteils und der mittleren Korngröße von Nickel vorgesehen, die YSZ-Korngröße kann voraussichtlich der von Schicht II entsprechen. An der Grenzfläche Nickelkorn/Nickelnetz wird so für möglichst viele Kontaktpunkte des Netzes ein Nickel-Gegenkon-

takt gewährleistet, was eine homogene Verteilung des elektronischen Ladungstransports im Anodenvolumen unterstützt und somit die Lebensdauer der Anode verlängern sollte. Da diese letzte Schicht direkt an den Gasraum grenzt, kann sie auch für die interne Reformierung von Methan optimiert werden.

Die Herstellung und elektrochemische Charakterisierung von Einzelzellen mit solchen Mehrschicht-Anoden ist in der Regel sehr zeitaufwendig. Außerdem treten die verschiedenen Verlustmechanismen und Degradationsprozesse unter realen Betriebsbedingungen gleichzeitig auf. Daher sollten zunächst homogene Anodenstrukturen hergestellt und charakterisiert werden. Diese Ergebnisse sollten dann in die Entwicklung einer Mehrschicht-Anode einfließen.

Um die Komplexität der Mehrschicht-Anode zu verringern, sollte die Zusammensetzung der einzelnen Schichten auf Ni-YSZ beschränkt bleiben und unterschiedliche Eigenschaften ausschließlich durch Modifikation der Mikrostruktur (Volumenanteile, Korngrößenverteilung, Sinter Temperatur) erreicht werden.

Ein Betrieb der Einzelzellen mit Mehrschicht-Anode bei realistischen Betriebsbedingungen sollte die Leistungsfähigkeit als auch die Grenzen der Belastbarkeit aufzeigen. Ursachen verschiedener Degradationsmechanismen bei Langzeitmessungen wie auch bei Redox-Zyklisierung der Anodengasatmosphäre sollten identifiziert und möglichst minimiert werden. Desweiteren bestand Interesse an der Aufklärung der Elektrodenkinetik von unterschiedlichen Anodentypen.

Bei der Entwicklung von Einzelzellen sollten die eingesetzten Herstellungstechnologien nicht aus dem Blickwinkel verloren werden. Kostengünstige Verfahren sind unabdingbar für eine technische Umsetzung der SOFC vom Labor in ein großtechnisches serienreifes Produkt. Die Optimierung bestehender Verfahren birgt ein großes Potential hinsichtlich Kostenersparnis aber auch Verbesserung unterschiedlichster Zelleigenschaften. So kann durch das gemeinsame Sintern von Anode und Elektrolyt (cosintern/cofiring) eine bessere mechanische Haftung der Anode und geringere Polarisationsverluste bzw. höhere Leistungsfähigkeit bei gleichzeitiger Senkung der Herstellungskosten für die Einzelzellen erreicht werden [53, 187, 238, 239]. Von daher sollte die erste Anodenschicht, welche direkt an den Elektrolyt anschließt, mit diesem gemeinsam gesintert werden. Dies stellt ein nichttriviales Problem dar, welches eingehende Analysen erforderte.

Bei der Entwicklung und Charakterisierung der Anode sollte der Elektrolyt nicht in Vergessenheit geraten. Er grenzt direkt an die Anode und beeinflusst somit die Grenzfläche Anode/Elektrolyt. Dies spielt zum einen bei der Herstellung der Anode — insbesondere beim Cosintern — eine nicht zu vernachlässigende Rolle, andererseits werden dadurch natürlich auch die Polarisationsverluste an dieser Grenzfläche beeinflusst.

Im Falle Elektrolyt gestützter Zellen erfolgt die Herstellung dünner, großflächiger Elektrolytfolien nach dem Foliengießverfahren (siehe Kap. 3.1.5.2). Zur Erzeugung eines dichten keramischen Körpers aus der Grünfolie wird in einem nachfolgenden Prozess der restliche Binder entfernt und die Folie bei hohen Temperaturen gesintert. Da der Elektrolyt auf jeden Fall gasdicht sein sollte, sind für das Sinterprogramm niedrige Heizraten und hohe Temperaturen vorzuziehen. Diese Bedingungen widersprechen jedoch industriellen Anforderungen, bei denen Zeit und Kosten maßgebend sind. Ein Verfahren um beiden Anforderungen — hohe Sinterdichte und ein schnelles Temperaturprofil — wurde erstmals von Palmour [226–228] vorgestellt und ist bekannt als *Rate Controlled Sintering* (RCS). Hierbei wird das Temperaturprofil so gestaltet, dass der Sinterofen nur die gerade notwendige Sinterenergie liefert und somit eine konstante Sinterschwindigkeit erreicht wird. Für die Erstellung eines optimalen Temperaturprofils für den Sinterprozess wurde auf die im vorangehenden Unterkapitel angesprochene Formalkinetik zurückgegriffen.

Desweiteren unterliegt, wie aus Kap. 2.5.1 bekannt, die Leitfähigkeit des ZrO_2 -Elektrolyten einer Degradation. Dies hat zum einen offensichtliche Auswirkungen auf die ohmschen Verluste im Elektrolyt

und somit auf die Langzeitstabilität der Zelle, zum anderen ist zu beachten, dass das Elektrolytmaterial auch im Anodencermet zum Einsatz kommt. Mögliche Einflüsse auf die Degradation der Anode aufgrund der Leitfähigkeitsabnahme des Elektrolyten sind bisher kaum untersucht worden. Die hier durchgeführten Untersuchungen zur Abnahme der Leitfähigkeit des Elektrolyten unterscheiden sich von bisherigen Untersuchungen in der Literatur an Bulkproben (siehe Kap. 2.5.1.3 zum einen durch die Verwendung von dünnen Elektrolytsubstraten, welche kommerziell in hoher Qualität, was das Pulver betrifft (geringe Verunreinigungen) und auch was die Folienherstellung selbst betrifft, hergestellt wurden. Diese Elektrolyte werden teilweise in realen Stacks eingesetzt. Zum anderen wurden die Proben über den gesamten Auslagerungszeitraum elektrisch belastet. Durch Variation der Zusammensetzung und Herstellungsbedingungen sowie der Messbedingungen sollte die Ursachen der Degradation aufgeklärt werden.

Aufgrund der Vielfältigkeit der Ergebnisse wurde für die Gliederung der Arbeit folgendes Schema gewählt. Die Untersuchungen wurden zu Paketen zusammengeschnürt und in jeweils einem eigenen Kapitel werden die zugehörigen Messungen beschrieben und diskutiert. Die Ergebnisse der einzelnen Kapitel werden schließlich im letzten Kapitel 8 nochmals zusammengefasst und im Ganzen betrachtet und diskutiert. Im nun folgenden Kapitel 3 werden die im Rahmen dieser Arbeit eingesetzten Präparations- und Verfahrenstechniken sowie die eingesetzten Analysemethoden dargestellt und beschrieben. Desweiteren wird auf die Messtechnik, welche zur elektrischen bzw. elektrochemischen Charakterisierung herangezogen wurden, näher eingegangen. Für die Entwicklung einer Mehrschicht-Anode ist eine individuelle Charakterisierung der einzelnen Anodenschichten unabdingbar. Von daher werden in Kapitel 4 die Untersuchungen an unterschiedlichen Anodenstrukturen beschrieben und diskutiert. Schwerpunkt liegt hierbei auf dem thermischen Ausdehnungskoeffizient, der Reduktions- bzw. Oxydationskinetik sowie der Redox-Stabilität. Das Kapitel 5 widmet sich den technologischen Gesichtspunkten dieser Arbeit, die die Analyse und Optimierung des Sinterverhaltens von Elektrolytsubstraten sowie die Probleme und Lösungsvorschläge zur Problematik des Cosinterns von Anode und Elektrolyt beinhalten. Es mündet in die Herstellung von Einzelzellen mit einer Mehrschicht-Anode. Das darauf folgende Kapitel 6 beschäftigt sich mit der Leistungsfähigkeit von Einzelzellen mit unterschiedlichen Anodentypen sowie vielfältigen Untersuchungen zur Elektrodenkinetik von verschiedenen Anoden mittels Impedanzspektroskopie. Im letzten Ergebniskapitel 7 werden die Untersuchungen der unterschiedlichen Degradationsformen in Anode sowie Elektrolyt vorgestellt und ausführlich diskutiert.

Kapitel 3

Verfahrens- und Messtechnik

Dieses Kapitel umfasst die Präparations- sowie Analysemethoden und elektrische Messtechnik, welche im Laufe dieser Arbeit zum Einsatz kamen. Zu Beginn des Kapitels werden die eingesetzten Verfahrenstechniken zur Herstellung von Bulkproben¹ und SOFC-Einzelzellen zunächst allgemein vorgestellt und anschließend Details, welche die Herstellmethoden in dieser Arbeit betreffen, näher erläutert. Der Analytikteil ist unterteilt in verschiedene Messverfahren der Thermoanalyse sowie in Analysemethoden zur Struktur- und Elementanalyse. Abschließend wird die elektrische und elektrochemische Messtechnik, welche zur Charakterisierung herangezogen wurde, vorgestellt.

Soweit in den nachfolgenden Kapiteln nicht anders erwähnt wurden für die Präparation und Messungen die hier genannten Parameter verwendet.

3.1 Präparation

Die Präparation umfasste die Pulveraufbereitung - und Charakterisierung zur Herstellung von Bulkproben bzw. Siebdruckpasten sowie der Siebdruck und das anschließende Sintern der Bulkproben, Elektrolyten sowie Einzelzellen.

3.1.1 Pulveraufbereitung

Um ein monomodales Pulver mit geeigneter mittlerer Korngröße zu erhalten, mussten die Ausgangspulver aufbereitet werden. Dies umfasste das Mahlen der Pulver sowie die thermische Behandlung, falls das Ausgangspulver zu fein vorlag. Nach jedem Schritt wurde eine Bestimmung der Korngrößenverteilung durchgeführt.

3.1.1.1 Korngrößenverteilung

Jedes einzelne Partikel eines diskret-dispersen Systems ist durch Angabe eines einzigen Längenmaßes x zu kennzeichnen. Dieses Längenmaß wird als Partikelgröße oder Partikeldurchmesser bezeichnet unter der Annahme, dass die Partikel als Kugelgestalt approximiert werden können. Zur Charakterisierung eines Partikel kollektivs sind verschiedene Angaben möglich. Üblich sind die Verteilungssumme $Q(x)$ und die Verteilungsdichte $q(x)$, welche in Abhängigkeit der Partikelgröße x angegeben werden [175]. Die Größen sind wie folgt definiert:

$$Q(x_i) = \frac{\text{Menge aller Partikel mit } x \leq x_i}{\text{Gesamtmenge aller Partikel}} \quad (3.1)$$

¹ gesinterter voluminöser Formkörper

Die Verteilungssumme gibt an, welcher Anteil der Partikel kleiner oder größer als ein bestimmter Wert ist. Aus der Darstellung ihrer Funktion ist der d_{50} -Wert ablesbar, welcher das Kollektiv in zwei mengenmäßig gleich große Teile teilt.

Im Falle einer stetigen Funktion $Q(x)$ ist es möglich, die Verteilungsdichte zu berechnen

$$q(x) = \frac{dQ(x)}{dx} \tag{3.2}$$

so dass umgekehrt gilt

$$Q(x_i) = \int_{x_{min}}^{x_i} q(x) dx \tag{3.3}$$

Die Verteilungsdichte besitzt den Vorteil großer Anschaulichkeit. Sie ist dabei so normiert, dass die Fläche unter der Kurve im Diagramm stets dem Wert 1 entspricht. Aus ihr ist direkt ablesbar, in welchem Größenintervall die meisten Partikel zu erwarten sind (Bild 3.1). Neben dem d_{50} -Wert sind der d_{10} und der d_{90} -Wert eine wichtige charakteristische Größe, die die Breite der Verteilung definieren.

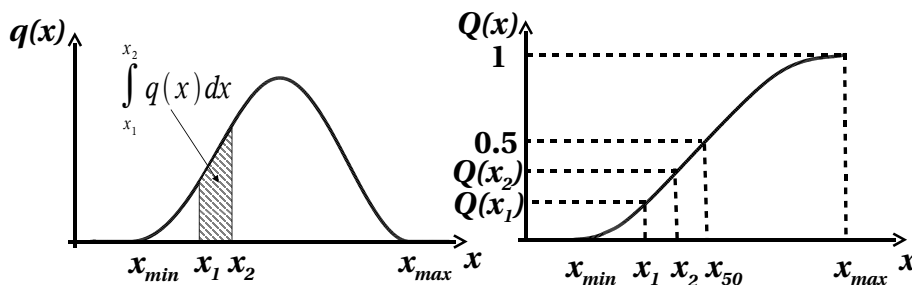


Bild 3.1: Verteilungsdichte $q(x)$ und Verteilungssumme $Q(x)$ [175].

Die Korngrößenverteilung der verwendeten Pulver wurde mit einem CILAS 1064-Particlessizer bestimmt, welches zur Charakterisierung von Pulverfraktionen in einem Partikelgrößenbereich von 0.1 bis 500 μm geeignet ist. Das Gerät funktioniert nach dem Prinzip der Laserlicht-Beugung. Kohärentes Licht mit einer Wellenlänge von 830 nm (Infrarot) durchleuchtet kontinuierlich eine von einer wässrigen Pulversuspension durchströmte Küvette. Dabei wird das Licht in Abhängigkeit von der Größe der enthaltenen Partikel gebeugt. Bei runden Partikeln der selben Größe entsteht ein Beugungsbild aus mehreren konzentrischen Ringen um einen zentralen Lichtpunkt. Der Durchmesser eines solchen Beugungsrings ist indirekt proportional zum Partikeldurchmesser. Je feiner der Partikel, desto größer der Beugungswinkel. Für eine Lösung mit mehreren Partikelgrößen ergibt sich ein kontinuierliches Beugungsbild. Mit Hilfe der Lorenz-Mie-Theorie lässt sich diese Intensitätsfunktion in die Partikelgrößenverteilung des Pulvers umrechnen. Vor und während der Messung wurde die Suspension mit Ultraschall beaufschlagt. Dadurch werden große Pulveragglomerate zerstört. Zusätzlich wird dem Wassertank vor Zugabe der Probe noch ein Dispergiermittel (Natriumpolyphosphat-Lösung) zugesetzt, um die Haftung der suspendierten Teilchen untereinander oder an den Wänden des Messgerätes zu vermeiden. Im Normalfall werden 5 bis 10 Messzyklen gefahren, deren Mittelwert anschließend ausgegeben wird.

Es sei noch anzumerken, dass die gemessene Korngrößenverteilung nicht die unbedingt die tatsächliche Korngröße der Primärpartikel widerspiegelt. Diese sind oftmals im Nanometerbereich und bilden kleinere Agglomerate, die im Particlessizer nicht zerstört werden im Gegensatz zu großen weichen Agglomeraten. Möchte man daher die reale Korngröße und die Morphologie des Pulvers bestimmen, muss man auf die Rasterelektronenmikroskopie zurückgreifen (siehe Abschnitt 3.3.1).

3.1.1.2 Mahlen

Beim Mahlen werden durch Einbringen von mechanischer Energie die Kräfte zwischen den Partikeln überwunden, so dass es zum Bruch kommt. Die Zerkleinerungsarbeit nimmt mit abnehmender Partikelgröße zu. Ursache dafür sind Fehler im Gitteraufbau ebenso wie makroskopische Risse und Kerben im Material. Die Anzahl dieser Fehler nimmt mit abnehmender Partikelgröße ab.

Wegen ihrer Übersichtlichkeit und leichten Bedienbarkeit ist die Rollenbank mit einer zylindrischen Kugelmühle — hier 500 ml PE-Flaschen — ein häufig verwendetes Mittel für einfache Mahlversuche im Labormaßstab. Die Mahlkörper (meist Kugeln) sind härter als das zu mahlende Material. Sie werden nicht zerkleinert und dürfen keinen Abrieb haben, damit keine Verunreinigung im System verursacht wird. Daher wurden in dieser Arbeit ausschließlich Zirkonoxidkugeln eingesetzt. Es wurden entweder nur große Kugeln (\varnothing 10 mm) oder eine Mischung aus kleinen (\varnothing 2 mm) und großen (\varnothing 10 mm) Kugeln verwendet, wobei im zweiten Fall meist eine engere Korngrößenverteilung erreicht wird. Durch eine Nassmahlung mit 2-Propanol wird eine Agglomeration der Partikel oder eine Anhaftung an der Behälterwand während des Mahlens unterbunden. Die Pulvermenge lag bei 20 bzw. 50 g und die Drehzahl des Mahlbehälters wurde konstant auf 160 U/min festgesetzt, so dass eine Kataraktbewegung vorlag, bei der der größtmögliche Energieeintrag erreicht wird. Um unterschiedliche Korngrößen zu erhalten, wurde die Mahldauer zwischen einer halben und mehreren Stunden variiert.

3.1.1.3 Thermische Behandlung

Falls das Ausgangspulver in einer zu feinen Korngrößenverteilung vorlag, war es notwendig einen thermischen Behandlungsschritt einzufügen. Während der Auslagerung bei hohen Temperaturen versintern die feinen Partikel miteinander und bilden größere Partikel. Der Grad der Versinterung hängt stark von der Maximaltemperatur und Haltezeit sowie der Morphologie des Pulvers ab.

Es wurden 20 bis 50 g des Pulvers in einen vorher bei 1600 °C ausgeheizten Aluminiumoxid-Tiegel (99.7 % Al_2O_3) gegeben und das ganze in einem Kammerofen bei Temperaturen zwischen 1200 und 1500 °C für mehrere Stunden ausgelagert. Die Aufheiz- und Abkühlraten lagen zwischen 2 und 5 K/min. Zum Schutz vor Verunreinigungen wurde eine Al_2O_3 -Platte als Deckel verwendet und unterschiedliche Tiegel für verschiedene Pulver eingesetzt.

3.1.2 Bulkproben

Als Bulkprobe bezeichnet man einen gesinterten voluminösen Formkörper, welcher aus einem verpressten Grünkörper hervorging. Das Pulver wird vor dem Sintern verdichtet, um das Porenvolumen zu verringern. Das Pressen erfolgt in zwei Schritten: Durch uniaxiales Vorpressen in einer Stahlform wird dem Pulver eine stabile Form gegeben, so dass es zur weiteren Verdichtung in der isostatischen Presse verwendet werden kann. Beim anschließenden isostatischen Pressen im Wasserbad wird der vorgepresste Grünkörper einem Druck von ca. 70 kN einer Minute lang ausgesetzt. Das Porenvolumen kann dabei nochmals stark verringert werden. Die quaderförmigen Bulkproben hatten nach dem Pressen Abmessungen von ca. $20 \times 7 \times 7 \text{ mm}^3$.

3.1.3 Siebdruck

Das Siebdruckverfahren ist ein technisch einfaches Verfahren, das es erlaubt, komplizierte Strukturen in Form und Dicke reproduzierbar herzustellen [246]. Dieses der Dickschichttechnik zugeordnete für die Massenproduktion taugliche Verfahren kommt in der Elektronikindustrie und auch in der SOFC-Einzelzellherstellung vielfach zum Einsatz. Das Siebdruckverfahren wird hier für das Aufbringen der Elektroden auf den Elektrolyten eingesetzt.

In Bild 3.2 sind das Prinzip und grundlegende Begriffe des Siebdrucks dargestellt. Ein auf einem Me-

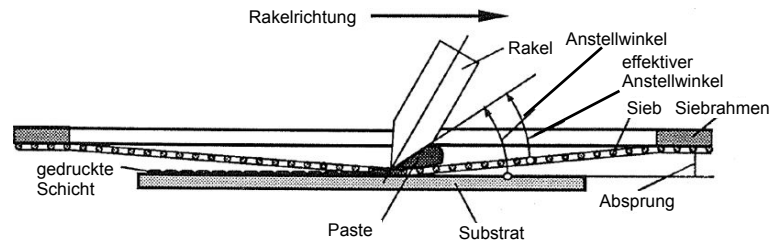


Bild 3.2: Schematische Darstellung des Siebdrucks [246].

tallrahmen aufgespanntes Sieb, dessen nicht zu bedruckende Bereiche mit einem dünnen Siebdruckfilm aus Kunststoff beschichtet sind, befindet sich in einem definierten Abstand (Absprung) über dem Substrat. Im ersten Schritt — dem Fluten — wird der durchlässige Bereich des Siebs mit einem Füllrakel (nicht in Bild 3.2 zu sehen) mit Paste gefüllt. Anschließend wird diese mit dem Druckrakel auf das Substrat gedruckt. Über den Rakeldruck, den Absprung und die Viskosität der Paste kann die aufgedruckte Pastenmenge eingestellt werden.

Für den Druck der Elektroden auf das Elektrolytsubstrat wurden Stahlsiebe mit einer Maschenweite von 80 mesh² verwendet und für das Aufdrucken der Anode auf die Elektrolytgrünfolie ein 325 mesh-Sieb. Der Absprung lag bei 0.6 mm und der Rakeldruck bei 40 N mit einer Rakelgeschwindigkeit von 30 mm/s. Der Druck erfolgte mit einer rechnergesteuerten Siebdruckmaschine (EKRA MIROTRONIC 2-K). Die Proben werden anschließend im Trockenschrank für mehrere Stunden bei ca. 70°C gelagert, damit das in der Paste enthaltene Lösungsmittel verdampft. Nach dem Siebdruck werden der Masseübertrag auf den Elektrolyten sowie der Masseverlust nach dem Trocknen und dem Sintern bestimmt und protokolliert. Bei der Herstellung von Einzelzellen werden die Elektroden nacheinander separat gedruckt und getrocknet.

3.1.4 Siebdruckpaste

Die Siebdruckpasten für die Elektroden wurden ausnahmslos in Eigenarbeit hergestellt. Die Siebdruckpaste besteht aus einem Gemisch aus der funktionellen Komponente (Pulver) und einem organischen Vehikel. Das Vehikel hat die Aufgabe eine langzeitstabile, homogene Dispersion der funktionellen Komponente in der Paste gewährleisten. Zusätzlich muss ein Verdünner zur Einstellung der rheologischen Eigenschaften beigemischt werden. Für die Kathode wurde auf eine Standardpaste des Instituts zurückgegriffen, welche zu 60 gew.% aus ULSM-Kathodenpulver und 40 gew.% Siebdruckbinder auf der Basis von Ethylzellulose, Terpeneol und verschiedenen Additiven besteht. Homogenität der Paste wird durch Kalandrieren auf einem Walzenstuhl erzielt.

Bei der Anodenpaste ist zu unterscheiden zwischen der IWE-Standardpaste 75NZ und Pasten, die eigens für die Mehrschicht-Anode entwickelt wurden. Bei der IWE-Standardpaste werden 75 mol% NiO-Pulver (Hersteller: Baker), welches zuvor auf einen d_{50} -Wert von 0.5 μm gemahlen wurde, mit 25 mol% 8YSZ (Hersteller: Tosoh) vermischt und auf der Rollenbank für 2 h dispergiert. Um eine geeignete Morphologie zu erhalten wird das Pulver nach dem Trocknen durch ein Sieb (Maschenweite 100 μm) gerüttelt. Die erhaltenen Granulen haben in der Regel eine sphärische Form. Für die Siebdruckpaste werden 68 gew.% NiO/8YSZ-Pulver mit 32 gew.% Anodenbinder vermischt. Der Anodenbinder unterscheidet sich vom Kathodenbinder nur in den Additiven, die zugegeben werden. Kalandrieren entfällt, da sonst die beim Sieben gebildeten Granulen zerstört würden.

² 80 mesh \triangleq 80 Maschen pro square inch

Bei den Pasten für die Mehrschicht-Anode wurde auf ein abgewandeltes Herstellungsverfahren zurückgegriffen. NiO- bzw. 8YSZ-Pulver wurden separat vorgemahlen (siehe Kap. 3.1.1.2) und nach dem Trocknen entsprechend ihrem Anteil vermischt. Das Pulvergemisch wurde manuell mit Terpeneol und Ethylzellulose (ECT-10 0100, Fa. Hercules) vermengt. Über die Anteile von Pulver, Ethylzellulose und Terpeneol kann eine für den Siebdruck geeignete Viskosität eingestellt werden. Der Festkörperanteil lag in der Regel bei ca. 68 %. Anschließend wurde diese noch relative viskose Paste zusammen mit Zirkonoxidkugeln (\varnothing 1 mm) und Aceton ein bis zwei Tage auf der Rollenbank dispergiert, um eine homogene Durchmischung von Pulver und Binder zu erreichen. Die Kugeln wurden im Anschluss mit einem Sieb entfernt und das Aceton auf einer Heizplatte mit Magnetrührer bei einer Temperatur von ca. 40 °C langsam verdampft.

3.1.5 Sintern

Die Herstellung keramischer Proben und Verbundstrukturen erfolgte über die Sinterung von Bulkproben, Grünfolien bzw. siebgedruckten Schichten. Mit Sintern bezeichnet man ein Fertigungsverfahren, in dessen Verlauf ein so genannter Grünkörper in eine Keramik überführt wird, unter entsprechender Zunahme der mechanischen Festigkeit. Während des Sinterns vermindert sich die Porosität P des Festkörpers in Abhängigkeit der Sinteremperatur und der Haltezeit wie in Bild 3.3 dargestellt.

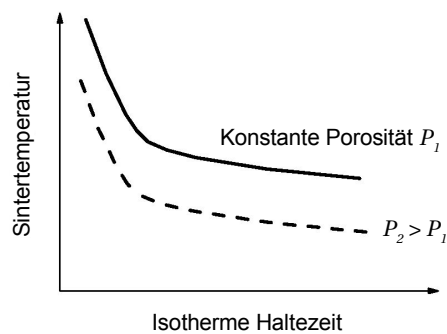


Bild 3.3: Entwicklung der Porosität P bei Variation der Sinteremperatur und der Haltezeit.

Da die Porosität des Ausgangskörpers mit einer großen inneren Oberfläche verbunden ist, kann die Triebkraft des Sintervorgangs in dem Bestreben des Systems zur Verminderung der Oberfläche gesehen werden [90, 130].

Der Sintervorgang läuft bei erhöhter Temperatur in zwei Stufen ab. In der ersten Stufe werden die Zwischenräume zwischen den Teilchen unter Bildung kugelförmiger Poren abgerundet (Bild 3.4, obere Reihe). Obwohl die Gesamtporosität und der Abstand der Teilchenmittelpunkte im wesentlichen erhalten bleibt, wird die Oberflächenenergie des Systems vermindert, weil die Form der Hohlräume von komplizierten Gebilden in die einfache Kugelform übergeht, welche die geringste Oberfläche erfordert. Für die Formänderung der Hohlräume ist ein Stofftransport von den „Bäuchen“ der Teilchen weg zu den „Hälsen“ an den Kontaktstellen hin verantwortlich. Die Richtung wird dabei durch die unterschiedliche Krümmung, die einen Kapillardruck hervorruft, bestimmt. Als Ursache des Stofftransports kommen Oberflächendiffusion, Volumendiffusion über Leerstellen oder Verdampfung an den Bäuchen und Kondensation an den Hälsen in Frage. In der zweiten Sinterstufe schwindet der Sinterkörper durch Abbau der Porosität unter Einschaltung der Korngrenzen (Bild 3.4, untere Reihe). Der Mittelwert aller Porenradien und somit die Gesamtoberfläche nimmt mit zunehmender Sinterzeit ab. Das Material zur Auffüllung der Poren wird durch Korngrenzdiffusion oder Volumendiffusion in die Poren hineinbefördert. Reißt der Kontakt der Korngrenzen zu den Poren ab, bleiben isolierte Poren zurück, die sich nicht mehr

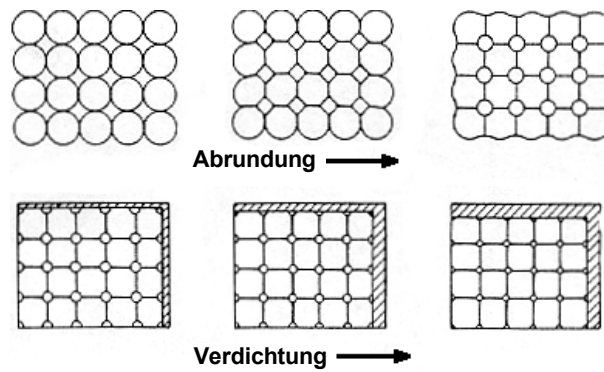


Bild 3.4: Einzelne Stufen des Sintervorgangs [130].

weiter verdichten. In einem letzten Schritt kommt es zu Kornwachstum, was jedoch keine weitere Volumenverminderung zur Folge hat. Große Körner wachsen mit Hilfe von Korngrenzwanderung auf Kosten kleiner Körner.

3.1.5.1 Bulk

Das Sintern erfolgte in einem Al_2O_3 -Tiegel. Da Wechselwirkungen mit der Al_2O_3 -Keramik nicht zu vernachlässigen sind, wurde der Boden des Tiegels mit einem NiO-Pulverbett bedeckt. NiO reagiert mit Al_2O_3 zum Spinell Al_2NiO_3 . Zum Schutz vor Verunreinigungen aus dem Sinterofen diente eine Al_2O_3 -Platte als Abdeckung. Der Tiegel wurde im Ofen mit einer Rampe von 2 bis 5 K/min bis zur Maximaltemperatur von 1200 bis 1400 °C aufgeheizt und für einige Stunden gehalten und anschließend mit der gleichen Rate abgekühlt.

3.1.5.2 Elektrolyt

Die Herstellung dünner, großflächiger Elektrolytfolien erfolgt nach dem Foliengießverfahren, auch als Doctor- Blade-Prozess bekannt, das seinen Ursprung in der Film- und Kunststofftechnik hat und seit den vierziger Jahren zunächst zur industriellen Fertigung von keramischen Kondensatoren genutzt wurde. Im Laufe der Jahrzehnte wurde die Verfahrenstechnik weiter verfeinert und auf eine Vielzahl von keramischen Stoffe erweitert, so dass Folien im Dickenbereich von 25 μm bis zu einigen Millimetern gezogen werden können [249]. Beim Foliengießen wird ein keramisches Pulver gleichmäßig in eine Kunststoffphase eingebettet. Nach dem Vergießen des Schlickers unter einem so genannten Doctor-Blade-Messer, entsteht eine „Grünfolie“, die plastisch und gut handhabbar ist. Der verbleibende Binderanteil in der Grünfolie liegt meist bei ca. 20 gew.%. Aus der Grünfolie kann nun die gewünschte Probengeometrie geschnitten oder gestanzt werden. Zur Erzeugung eines dichten keramischen Körpers aus der Grünfolie wird in einem nachfolgenden Prozess der restliche Binder entfernt (Binderausbrand) und die Folie bei hohen Temperaturen gesintert. Da der Elektrolyt auf jeden Fall gasdicht (Dichte $\geq 98\%$) und eben sein sollte, sind für das Sinterprogramm niedrige Heizraten und hohe Temperaturen vorzuziehen.

Um eine hohe Qualität und Reproduzierbarkeit des Folienziehenverfahrens zu gewährleisten, wurden alle in dieser Arbeit verwendeten Elektrolytsubstrate von kommerziellen Herstellern erworben. Ein Großteil der Substrate wurde als Grünfolie geliefert und dann selbst gesintert. Es kamen zwei Sinterverfahren zum Einsatz.

Beim 2-Schritt-Sinterverfahren wird das Elektrolytsubstrat zuerst auf einer rauen Al_2O_3 -Sinterplatte (35 % Porosität, 1,5 mm Dicke) bei einer Temperatur von 1300 °C für 5 h vorgesintert. Eine geringe Heizrate bis 400 °C inklusive einer Isothermen gewährleistet den Ausbrand des organischen Binders. In einem zweiten Sinterschritt — dem „Bügeln“ — wird das vorgesinterte Substrat mit einer dichten Al_2O_3 -

Sinterplatte beschwert (5 mm Dicke) und bei 1550 °C für 2 h dicht und eben gesintert. Die Abkühlrate lag bei 2 K/min bis 1000 °C und erhöht sich dann auf 5 K/min bis zur Raumtemperatur.

Ein alternatives 1-Schritt-Sinterverfahren, welches in dieser Arbeit entwickelt wurde, wird in Kap. 5.1 näher erläutert.

3.1.5.3 Elektroden

Bei der Wahl der Sintertemperatur ist zum einem darauf zu achten, dass die Elektrode nach dem Sintern eine ausreichende Haftung zum Elektrolyten aufweist, es aber auch zu keiner unerwünschten Interdiffusion oder Ausbildung von Fremdphasen mit dem Elektrolyt kommt [305, 307]. Dies vermindert die Leistungsfähigkeit der Elektrode aufgrund zusätzlicher Polarisationsverluste und kann die Lebensdauer nachhaltig beeinträchtigen. Desweiteren sollte die Sintertemperatur so gewählt werden, dass sich eine ausreichende Porosität in der Elektrode einstellt. Um Gefügeveränderungen durch Nachsintern während des Betriebs über längere Zeiträume zu unterbinden, sollte die Sintertemperatur möglichst über der späteren Betriebstemperatur liegen. Zur Gewährleistung der Ebenheit werden während des Sinterns poröse Sinterplatten mit einer Dicke von 1.5 mm auf die Elektroden gelegt. Aufgrund der Porosität der Sinterplatten von ca. 30 % kann der organische Binder aus der Elektrodenpaste ohne Probleme entweichen. Für die in dieser Arbeit eingesetzten Kathoden- und Anodenwerkstoffe wurden Sinterplatten aus YSZ eingesetzt, da diese keine unerwünschten Reaktionen mit den Elektroden eingehen.

Bei Standard-Einzelzellen wurden Kathode und Anode gemeinsam bei 1300 °C für 5 h in Luft gesintert. Im Falle des Cosinterns von Anode und Elektrolyt sei auf das Kapitel 5.3 für weitere Details bzgl. der Herstellung von Einzelzellen verwiesen.

3.1.6 IWE-Standard-Einzelzelle

Abschließend seien hier nochmals die Präparationsschritte für die in den folgenden Kapiteln bezeichnete IWE-Standard-Einzelzelle zusammengefasst.

- Sintern des 150 µm dicken 8YSZ-Elektrolyten bei 1550 °C (2-Schritt-Sinterverfahren) bzw. 1500 °C (Optimiertes 1-Schritt-Sinterverfahren nach Kap. 5.1)
- Siebdruck einer ULSM-Kathode und einer NiO-8YSZ-Cermetanode (IWE-Standardanodenpaste: 75 mol% NiO/0.5 µm - 25 mol% 8YSZ/0.5 µm)³; die Elektrodenfläche beträgt 10 cm²; zusätzliche Referenzelektrode mit 0.25 cm² Fläche werden auf beide Seiten gedruckt
- die Elektroden werden gemeinsam in Luft bei 1300 °C für 5 h gesintert; dies resultiert in ca. 30 µm dicken Elektroden

Die IWE-Standard-Einzelzelle diente für die neu zu entwickelten Einzelzellen mit Mehrschicht-Anode als Referenz sowohl in Hinsicht auf Leistungsfähigkeit als auch auf Langzeitstabilität. Diese Wahl wurde einerseits durch die bereits existierende breite Messdatenbasis am IWE begünstigt [111, 114, 200–203, 262, 307, 308], welche Vergleiche problemlos ermöglichte, andererseits war dadurch sichergestellt, dass die Messdaten an identischen Messplätzen gewonnen wurden, was beim Vergleich von SOFC-Einzelzellen ein nicht zu vernachlässigender Faktor sein kann [306, 307].

3.2 Thermoanalyse

Bei der thermischen Analyse (TA) werden physikalische und chemische Eigenschaften einer Substanz als Funktion der Temperatur oder der Zeit gemessen, wobei die Probe einem kontrolliertem Temperaturprogramm unterworfen ist [110]. Thermoanalytische Methoden bieten eine Vielzahl an Einsatzmöglichkeiten. Bei fast jeder physikalischen oder chemischen Reaktion kann diese mit einem oder mehreren

³ Für die Umrechnung von mol% in vol% siehe Anhang A.2

Verfahren untersucht werden. Hierbei wird entweder die Temperaturabhängigkeit des absoluten Wertes einer Probeneigenschaft gemessen oder die Geschwindigkeit der Änderung des Messwertes. Thermoanalytische Methoden werden häufig bei der Qualitätskontrolle eingesetzt, da sie ein schnelles und kostengünstiges Instrument darstellen. In der vorliegenden Arbeit wurden die Methoden der Dilatometrie, Thermogravimetrie und Differenzkalorimetrie eingesetzt.

Da Untersuchungen in unterschiedlichen Gasatmosphären (oxidierend/reduzierend) vonnöten waren, musste eine Gasmischbatterie aufgebaut werden. In den beiden Gassträngen (siehe Bild 3.5) wurde

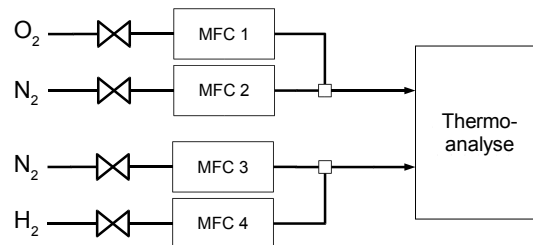


Bild 3.5: Fließbild für Gasmischbatterie der Thermoanalyse.

Sauerstoff bzw. Wasserstoff mit Stickstoff mittels eines MFC⁴ gemischt und getrennt an die jeweiligen Geräte der Thermoanalyse geführt⁵. Um eine automatisierte Steuerung der Gasmischung zu gewährleisten, wurde eine Steuersoftware erstellt. Über eine einfache Skriptsprache kann die Gasmischung in Abhängigkeit der Zeit oder eines Signals vom Thermoanalysegerät, welches ein neues Temperatursegment einleitet, variiert werden.

3.2.1 Dilatometrie

Bei der Dilatometrie (DIL) wird die thermische Ausdehnung der Probe im Verlauf eines vorgegeben Temperatur-Zeit-Programms in definierter Atmosphäre gemessen. Die Längenänderung ist zum einen bedingt durch die Ausdehnung des Kristallgitters, zum anderen können Phasenänderungen im Material auftreten, die auf Temperatur- oder Atmosphärenwechsel zurückzuführen sind.

Es wurde ein Schubstangendilatometer horizontaler Bauart verwendet. Zum Einsatz kam dabei ein Gerät der Firma NETZSCH (DIL 402C), welches eine Bestimmung der Längenänderung in einem Temperaturbereich von -150 bis 1500 °C mit einer wählbaren Heizrate zwischen 0.1 und 50 K/min und die Messung in unterschiedlichen Atmosphären erlaubt [235]. Die Auflösung beträgt 1 digit/1.25 nm bei einer maximalen Probenlängenänderung von ± 2.5 mm. Das Messsystem ist thermostatisiert, um den Einfluss der eventuell schwankenden Raumtemperatur zu eliminieren. Der Fühlstempel aus Al_2O_3 drückt mit einer Kraft von 25 cN auf die Probe. Diese Kraft ist so gewählt, dass die Probe nicht herunterfällt, aber auch die Messung nicht durch Verformen der Probe beeinflusst. Er überträgt die Längenänderung der Probe in das Messsystem, wo diese mit einem induktiven Wegaufnehmer erfasst wird. Um eine chemische Reaktion bzw. eine Interdiffusion zwischen Probe und Stempel zu vermeiden, wurden entweder 0.1 mm dicke Platin-Plättchen oder 1 mm dicke Al_2O_3 -Scheibchen als Diffusionsbarriere verwendet. Aufgrund der unbekanntenen Eigenausdehnung des gesamten Messsystems sind Korrekturmessungen mit einem Standard⁶, dessen Längenänderung als Funktion der Temperatur bekannt ist, mit dem für die Probe identischen Temperaturprogramm (inkl. Gasatmosphäre) notwendig [235]. Die wahre Ausdehnung der

⁴ MFC: Mass Flow Controller

⁵ ein versehentliches Mischen von Sauerstoff und Wasserstoff wird über die Steuersoftware verhindert

⁶ in diesem Fall 99.9 % Al_2O_3

untersuchten Probe Δl_{Probe} kann dann folgendermaßen berechnet werden:

$$\Delta l_{\text{System}} = \Delta l_{\text{Standard, Tabelle}} - \Delta l_{\text{Standard, Messung}} \quad (3.4)$$

$$\Delta l_{\text{Probe}} = \Delta l_{\text{Probe, Messung}} + \Delta l_{\text{System}} \quad (3.5)$$

Δl_{System} :	Korrekturkurve für Ausdehnung des Messsystems
$\Delta l_{\text{Standard, Tabelle}}$:	Tabellenwert für Ausdehnung des Standards
$\Delta l_{\text{Standard, Messung}}$:	gemessene, unkorrigierte Ausdehnung des Standards
$\Delta l_{\text{Probe, Messung}}$:	gemessene, unkorrigierte Ausdehnung der Probe

Aus der Längenänderung der Probe kann der thermische Ausdehnungskoeffizient $\alpha(T)$ als Funktion der Temperatur berechnet werden.

$$\alpha(T) = \frac{1}{l_0} \left(\frac{\partial l}{\partial T} \right)_p \quad (3.6)$$

l_0 : Probenlänge bei Raumtemperatur

Wichtiger ist jedoch der technische Ausdehnungskoeffizient α_{tec} ⁷, der die Längenänderung in einem vorgegebenen Temperaturintervall angibt.

$$\alpha_{\text{tec}} = \frac{1}{l_0} \frac{l(T_2) - l(T_1)}{T_2 - T_1} = \frac{1}{l_0} \frac{\Delta l}{\Delta T} \quad (3.7)$$

Der Ausdehnungskoeffizient von unterschiedlichen NiO/Ni-YSZ-Bulks wurde in Luft bzw. in reduzierender Atmosphäre im Temperaturbereich von 200 bis 1000 °C bestimmt (Kap. 4.2), sowie die Längenänderung beim Wechsel von oxidierender zu reduzierender Atmosphäre wurde aufgezeichnet (Kap. 4.4). Desweiteren wurde der Sinterschwund von NiO/YSZ-Bulks und Elektrolytsubstraten mittels Dilatometrie erfasst (siehe Kap. 5.2.1.1 und Kap. 5.1.2).

3.2.2 Thermogravimetrie

Bei der Thermogravimetrie (TG) wird die Gewichtsänderung der Probe während eines vorgegebenen Temperatur-Zeit-Programms in einer definierten Atmosphäre gemessen.

Es stand eine Thermomikrowaage TG 439 von NETZSCH zur Verfügung, die nach dem Differenzprinzip arbeitet und aus einer elektronisch kompensierenden symmetrischen Balkenwaage mit Gehängedrähten für Proben- und Referenztiegel in einem wassergekühlten Doppelofensystem besteht. In einem Temperaturbereich von 25 bis 1500 °C, wobei Heiz- bzw. Kühlraten zwischen 0.1 und 50 K/min gewählt werden können, kann mit einer maximalen Auflösung von 0.1 µg gemessen werden. Die Temperatur wird über zwei Thermoelemente neben Proben- und Referenzaufhängung gemessen. Aufgrund der symmetrischen Aufhängung muss keine Auftriebskorrektur vorgenommen werden.

In der Thermowaage wurde die Reduktions- und Oxydationskinetik von NiO/Ni-Pulver bzw. NiO-8YSZ/Ni-8YSZ-Cermets bestimmt (Kap. 4.3). Desweiteren wurde der Binderausbrand von Zirkonoxidgrünfolien untersucht (Kap. 5.1.1).

3.2.3 Differenzkalorimetrie

Bei der Differenzkalorimetrie (Differential Scanning Calorimetry: DSC) wird die Temperaturdifferenz zwischen einer Probe und einer Referenz als Funktion der Temperatur gemessen. Bei idealer thermischer Symmetrie — gleiche Wärmekapazität und Wärmeübergänge zur Umgebung — sind die Wärmeströme

⁷ TEC: Thermal Expansion Coefficient

vom Ofen zur Probe und Referenz gleich groß, so dass kein Temperaturunterschied existiert. Wird durch eine Reaktion in der Probe Wärme freigesetzt oder verbraucht bzw. ändert sich deren Wärmekapazität aufgrund eines Phasenwechsels, so ist die Temperaturdifferenz nicht mehr Null. Die gemessene Temperaturdifferenz ist proportional der Reaktionswärme.

Mit der am IWE vorhandenen DSC 404 der Firma NETZSCH sind quantitative Messungen im Temperaturbereich von 25 bis 1500°C möglich. Es wurde eingesetzt, um die Oxydation/Reduktion von Ni/NiO-Pulver zu analysieren (Kap. 4.3).

3.3 Analytik

Dieses Unterkapitel widmet sich den unterschiedlichen Analysemethoden, die zur Bestimmung von Mikrostruktur, Kristallstruktur und Elementzusammensetzung zum Einsatz kamen.

3.3.1 Rasterelektronenmikroskopie

Zur Untersuchung der Pulvermorphologie und dem Gefüge⁸ von Bruch- und Oberflächen von Bulkproben, Elektrolytsubstraten und Einzelzellen wurde auf ein Rasterelektronenmikroskop (REM) zurückgegriffen. Bei der Lichtmikroskopie stößt man bei den hier untersuchten Proben leicht an die maximale Auflösung von 0.35 bis 0.5 µm [6]. Desweiteren bietet das REM eine weitaus größere Tiefenschärfe und unter Zuhilfenahme unterschiedlicher Detektoren kann auch gleichzeitig eine Materialanalyse durchgeführt werden.

Die Elektronen werden thermisch mittels einer beheizten Kathode erzeugt [91] und durch eine Hochspannung zur Anode hin beschleunigt, durch deren Bohrung sie in das Linsensystem eintreten und schließlich auf die Probe treffen. Die Energie des Elektronenstrahls ist proportional zur Hochspannung. Verschiedene elektrische und magnetische Ablenspulen sorgen für eine Abrasterung der Probe mit dem Elektronenstrahl. Beim Auftreffen der Primärelektronen auf die Probe werden durch inelastische Streuung an der Elektronenhülle niederenergetische Sekundärelektronen (SE) erzeugt, die über eine Kollektorspannung abgesaugt werden und mit einem SE-Detektor detektiert werden. Dies ermöglicht ein Abbild der Topologie der Probe [6, 263].

Bei dem hier verwendeten Gerät LEO GEMINI 1530 mit einer Feldemissionskathode kann eine maximale Auflösung von 2 nm erreicht werden bei variabler Beschleunigungsspannung von 200 V bis 30 kV. Aufgrund des geringen Kathodenstroms bei geringer Beschleunigungsspannung kann auf eine die Submikrostruktur verfälschende leitfähige Sputterschicht aus Gold oder Kohlenstoff verzichtet werden, die ansonsten bei nicht leitenden keramischen Proben notwendig ist. Neben einem SE-Detektor besitzt dieses Gerät auch einen so genannten In-Lense-Detektor, der direkt im Strahlengang sitzt und bei hohen Vergrößerungen und niedrigem Abstand Probe-Strahlaustritt aufgrund der fehlenden Detektion von SE-Elektronen aus der Tiefe reine Informationen über die Oberfläche liefert.

3.3.2 Röntgenelementanalyse

Die üblichen physikalischen oder chemischen Analyseverfahren (z. B. Nasschemie, optische Spektralanalyse) liefern eine Aussage zur Zusammensetzung der gesamten Probe. Um eine Aussage zur räumlichen Verteilung von Materialien bei kleinen Proben machen zu können, wird ein Verfahren benötigt, mit dem möglichst zerstörungsfrei mikroskopische Teilbereiche analysiert werden können.

Beim Auftreffen des Elektronenstrahls im REM auf die Probe können Elektronen aus den inneren Schalen der Atome herausgelöst werden. Die Wiederbesetzung dieser Energieniveaus geht mit der Emis-

⁸ Mikrostruktur

sion charakteristischer Röntgenstrahlung einher [6, 91, 263], die das Spektrum der Bremsstrahlung überlagert. Die charakteristische Röntgenstrahlung ist spezifisch für ein Element und wird nicht durch chemische Bindungen beeinflusst, so dass man eine Verteilung der Elemente erhält. Die Detektion und Auswertung erfolgt mit dem am REM angeflanschten EDX-System⁹ INCA von OXFORD. Die laterale Auflösung des EDX ist auf ca. 1 µm beschränkt, da ein entsprechendes Volumen vom Primärstrahl angeregt wird. Aufgrund der für EDX-Untersuchungen notwendigen hohen Beschleunigungsspannungen, ist ein Aufputtern einer dünnen leitfähigen Kohlenstoffschicht notwendig

3.3.3 Röntgenstrukturanalyse

Um den Phasenbestand eines keramischen Pulvers oder Sinterkörpers zu analysieren, wird die Beugung von Röntgenstrahlen, deren Wellenlänge in der Größenordnung der Gitterebenenabstände der Kristalle liegt, ausgenutzt. Ein Kristallgitter erzeugt in Abhängigkeit von der Kristallstruktur und den Gitterebenenabständen ein charakteristisches Beugungsmuster [91, 109]. Ein Vergleich des Spektrums mit bekannten Referenzspektren aus einer umfangreichen Datenbank (Joint Committee on Powder Diffraction Standards) erlaubt unter Berücksichtigung der Kenntnis über die in der Probe enthaltenen Elemente eine Bestimmung der enthaltenen Phasen. Neue Zusammensetzungen bzw. solche mit veränderten Dotierstoffkonzentrationen, die eine vorgegebene Gitterstruktur aufweisen sollten, können mit ähnlichen Zusammensetzungen verglichen werden. Fremdphasen, die z. B. durch Reaktion zwischen Elektrolyt und Elektrodenmaterial entstanden, weisen in der Regel eine andere Kristallstruktur auf und können somit einfach identifiziert werden. Die Nachweisgrenze bei ausreichender Kristallinität liegt bei etwa 1 bis 2 %, amorphe Zweitphasen können nicht detektiert werden.

Im Rahmen dieser Arbeit wurde ein SIEMENS D5000 Röntgendiffraktometer¹⁰ zur Untersuchung von Pulvern (Kap. 4.3) und Elektrolytsubstraten (Kap. 7.1.1) verwendet. Das Gerät wurde in der Bragg-Brentano-Geometrie mit monochromatischer Cu-K_α-Röntgenstrahlung im 2Θ-Winkelbereich von 20 bis 80° zusammen mit einem Szintillationsdetektor betrieben. Bei den Pulvermessungen wurde eine Schrittweite von 0.0143° bei einer Schrittdauer von 3 s und bei den Elektrolytsubstraten wurden 0.0357° und 8 s gewählt.

3.3.4 Porositätsmessung

Die Gesamtporosität eines Körpers setzt sich zusammen aus offener und geschlossener Porosität d. h. Poren, die isoliert von den restlichen Poren sind. Zur Bestimmung der Porosität von Bulkproben (siehe Kap. 4.1) wurde auf zwei Verfahren zurückgegriffen. Anhand der Masse und den Abmessungen der quaderförmigen Bulkproben wurde deren reale Dichte bestimmt. Ein Vergleich mit der theoretischen Dichte (Gl. A.11) ergab die Gesamtporosität zu

$$P_{\text{ges}} = 100 \left(1 - \frac{\rho_{\text{real}}}{\rho_{\text{theo}}} \right) \quad (3.8)$$

Mit dem Helium-Pyngrometer ACCUPYC 1330 von MICROMERITICS wurde die offene Porosität anhand des Verdrängungsvolumens und der Masse der Probe bestimmt. Die geschlossene Porosität ergab sich somit zwangsläufig als Differenz von Gesamt- und offener Porosität.

⁹ Energy Dispersive X-Ray Analysis

¹⁰ XRD: X-Ray Diffraction Analysis

3.4 Elektrische Messtechnik

Die Bestimmung der elektrischen Leitfähigkeit von keramischen Proben und die elektrochemische Charakterisierung von Einzelzellen unter realistischen Betriebsbedingungen erfordert einige Anforderungen an die Messtechnik, um belastbares Datenmaterial zu erhalten. Die in den folgenden Abschnitten beschriebenen Messplätze sind alle im Rahmen verschiedener Diplom- und Doktorarbeiten am IWE im Selbstbau entstanden und haben ihre Tauglichkeit unter Beweis gestellt. Die Steuerung der Messplätze erfolgt über eine komplexe Software [169], die die Einstellung unterschiedlicher Betriebsparameter erlaubt und aktuelle Messdaten grafisch darstellt. Alle Messdaten werden protokolliert und für die spätere Auswertung abgespeichert. Für wiederkehrende Messroutinen bzw. zur autonomen Steuerung des Messplatzes wurde in [201] eine Skriptsprache entwickelt und in die Steuersoftware integriert (siehe hierzu auch Kap. 3.2). Dies ermöglicht identische Messabläufe für alle Proben bei optimaler Ausnutzung der Messzeit.

3.4.1 Elektrolytsubstrate

Zur Bestimmung der elektrischen Leitfähigkeit von dünnen Elektrolytsubstraten auf Zirkonoxidbasis als Funktion der Temperatur und der Zeit wurden 4-Punkt-Widerstandsmessungen [17] durchgeführt (siehe Bild 3.6). Bei der 4-Punkt-Widerstandsmessung können Messfehler, die durch die Messleitungen

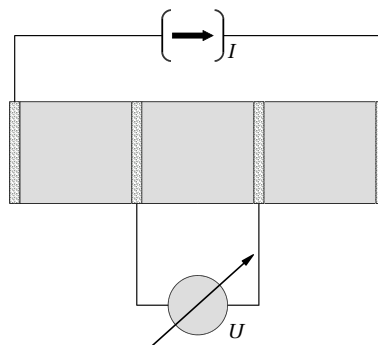


Bild 3.6: Messaufbau zur Bestimmung der Leitfähigkeit von Elektrolytsubstraten mittels 4-Punkt-Widerstandsmessungen.

selbst verursacht werden, vermieden werden. Zur Kontaktierung der Proben wurden Platinpaste und Platindrähte verwendet. Die Messung des Probenwiderstands bzw. des Leitwerts erfolgt mit einer Konstantstromquelle (KEITHLEY, PCS 224) und einem Digitalmultimeter (KEITHLEY, DMM2000). Aus der Geometrie der Probe kann dann die Leitfähigkeit σ berechnet werden

$$\sigma = \frac{I}{U} \frac{l}{db} \quad (3.9)$$

- I : Strom
- U : Spannung
- l : Probenlänge
- b : Breite der Probe
- d : Dicke der Probe

Die Messungen wurden alle in Luft durchgeführt, da die Leitfähigkeit von dotiertem Zirkonoxid in einem großen Bereich unabhängig vom Sauerstoffpartialdruck ist (Kap. 2.5.1). Auf die separate Bestimmung der ionischen und elektronischen Leitfähigkeitsanteile wurde verzichtet, da die Transportzahl t_i von Zirkonoxid >0.99 ist [74].

Für die Messungen der Leitfähigkeit über der Temperatur (siehe Kap. 5.1.3) stand ein Leitfähigkeitsmessplatz zur Verfügung der Probengeometrien von 3 bis 6 mm Breite und ca. 10 mm Länge erlaubte, wobei die Spannungsabgriffe einen Abstand von 5 mm hatten, so dass eine homogene Feldverteilung im Bereich der Spannungsabgriffe vorausgesetzt werden kann. Der Messstrom lag bei 3 mA und die Temperatur wurde im Bereich von 400 bis 1000 °C mit 1 K/min variiert. Ein Thermoelement vom Typ S nahe der Probe lieferte die für die Auswertung herangezogene Proben temperatur. Zweifaches Aufheizen und Abkühlen lieferte Hinweise auf eine mögliche Hysterese der Leitfähigkeit. Dies war bei keiner der untersuchten Proben der Fall. Entsprechend Gl. A.2 (siehe Anhang A.1) war der Fehler bei der Bestimmung der Leitfähigkeit <5 %.

Für die Bestimmung der Langzeitstabilität (siehe Kap. 7.1.1) kam ein anderer Messplatz zum Einsatz, der prinzipiell gleich aufgebaut ist, bei dem jedoch fünf Proben mit ca. 10 mm Breite und 50 mm Länge gleichzeitig vermessen werden können. Die Proben sind in Serie geschaltet. Die Spannungsabgriffe liegen in einem Abstand von 20 mm. Die Messungen wurden bei konstanter Temperatur von 850 bzw. 950 °C über einen Zeitraum von mindestens 1000 h bis maximal 3500 h durchgeführt. Die Stromdichte wurde über den gesamten Messzeitraum konstant bei ca. 0.17 A/cm² gehalten¹¹. Zur Gewährleistung von belastbaren Daten wurden immer zwei identische Proben bei gleichen Bedingungen untersucht. Am Ende der Langzeitmessung wurde bei einigen Proben die Leitfähigkeit während des Abkühlens über der Temperatur gemessen, um daraus u. a. die Aktivierungsenergie E_A zu bestimmen. Der Fehler bei der Bestimmung der Leitfähigkeit lag hier bei 5 %.

Um die Anteile von Korn und Korngrenzen am Gesamtwiderstand (Kap. 2.5.1) zu ermitteln, wurde die komplexe Impedanz der Elektrolytsubstrate im Frequenzbereich von 10 Hz bis 1 MHz mit zehn Messpunkten pro Dekade bestimmt (Kap. 2.6). Dafür stand ein spezieller Messplatz, welche die simultane Messung von vier Proben bei Temperaturen von bis zu 500 °C erlaubt und speziell für die Anforderungen zur korrekten Impedanzmessung — insbesondere im hochfrequenten Messbereich — ausgelegt ist, zur Verfügung [116]. Für die Kontaktierung der Proben wurden mit Hilfe einer Magnetron-Sputteranlage dünne Platin-Elektroden mit 6×6 mm² Fläche beidseitig deckungsgleich auf die Substrate aufgebracht [116]. Die Impedanzmessungen wurden im Temperaturbereich von 275 bis 450 °C mit Schritten von 50 K mit einem SOLARTRON 1260 [273] Impedanzanalysator und einer Anregungsspannung von 10 mV Amplitude durchgeführt.

3.4.2 Elektrochemische Charakterisierung

Die elektrochemische Charakterisierung von Einzelzellen spielt bei der Entwicklung neuer Werkstoffe und Verbundstrukturen für die SOFC eine entscheidende Rolle. Während die separate elektrochemische Charakterisierung eines Werkstoffs oder einer Elektrodenstruktur nur eingeschränkt Aussagen bezüglich der Eignung für den Einsatz in der SOFC zulässt, kann in Einzelzellmessungen die Funktionalität einer in einem Zellkonzept integrierten Elektrodenstruktur nachgewiesen werden. Bei der Entwicklung von neuen Zelltypen ist es sinnvoll die Untersuchungen zunächst an Einzelzellen in einer inerten Umgebung, d. h. unter Verwendung von Materialien, die keine Auswirkungen auf die Leistungsfähigkeit der Zelle haben, durchzuführen.

Die für Einzelzellmessungen eingesetzten Messplätze beruhen auf einem bei Siemens entwickelten Konzept und wurden im Laufe der Jahre am IWE modifiziert [307]. In Bild 3.7 ist der prinzipielle Aufbau eines SOFC-Einzelzellmessplatzes skizziert. Die Zelle befindet sich in einem keramischen Testgehäuse (Housing) aus Aluminiumoxid, welches gasdicht, hochtemperaturbeständig und chemisch stabil sowohl in reduzierenden als auch oxidierenden Atmosphären ist. Eine gasdichte Fügung an den Kontaktflächen zum Housing erfolgt über Goldrahmen, die bei einer Fügtemperatur von ca. 1000 °C aus-

¹¹ Je nach Probendicke und -breite variierte der Wert ein bisschen

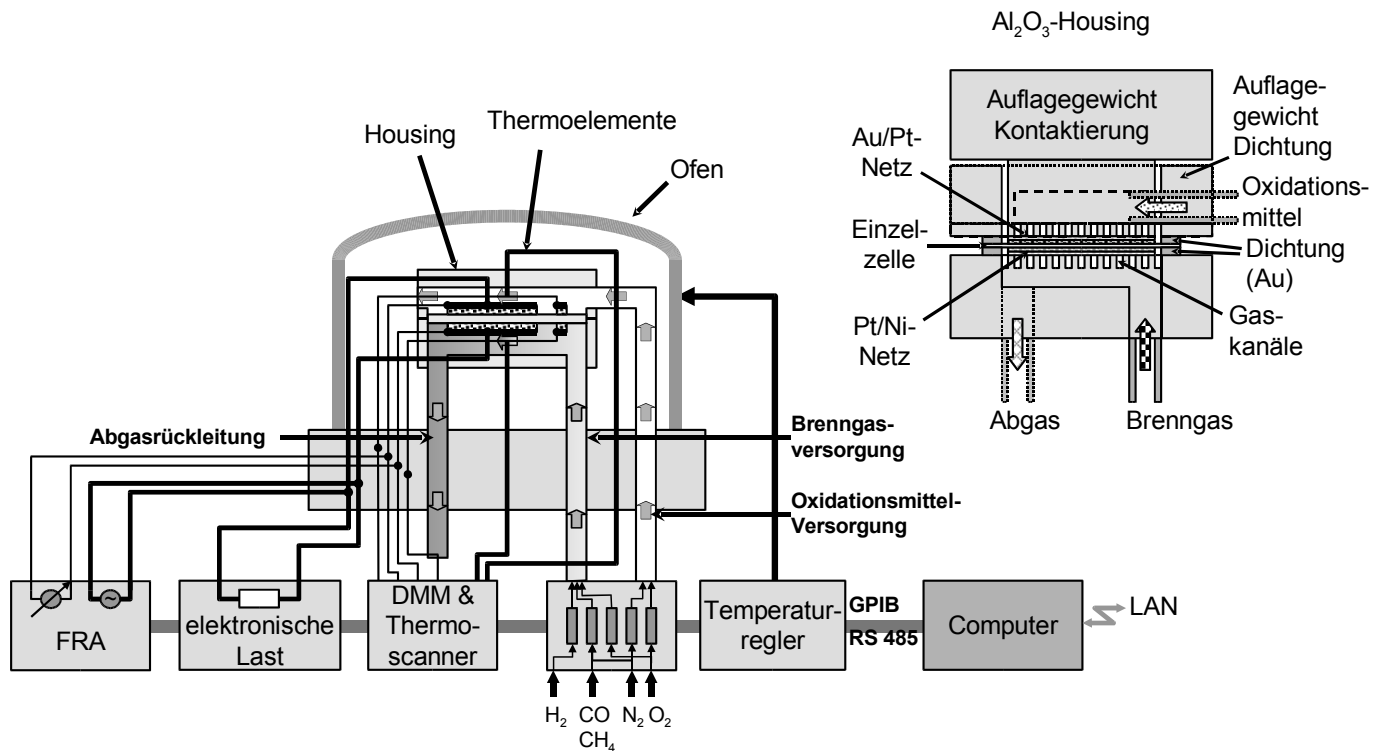


Bild 3.7: Prinzipieller Aufbau eines SOFC-Einzelzellmessplatzes bestehend aus dem im Ofen integrierten Housing mit der Zelle, einer Gasmischbatterie, einer elektronischen Last, einem Digitalmultimeter zur Erfassung von Spannungen, Strömen und Temperaturen und einem Impedanzmessgerät für Impedanzmessungen unter Betriebsbedingungen. Rechts oben ist die Kontaktierung einer Einzelzelle nochmals vergrößert dargestellt [307].

reichend weich werden und den Übergang Zelle/Housing abdichten. Da die in einer Einzelzelle entstehende Verlustwärme nicht ausreicht um die Messanordnung auf Betriebstemperatur zu halten, ist der gesamte Messaufbau in einem elektrisch beheizten Ofen untergebracht. Über die Ofentemperatur kann die Betriebstemperatur der Einzelzelle vorgegeben werden, sie ist somit in einem weiten Bereich (500 bis 1000 °C) variabel und unabhängig vom Betriebszustand der Zelle. Die Temperatur der Zelle wird an verschiedenen Punkten über Thermoelemente aufgenommen. Die Zelle wird an den Elektroden mit der jeweiligen Gaszusammensetzung, d. h. dem Oxydationsmittel an der Kathode und dem Brenngas an der Anode über in das Housing eingearbeitete Gaskanäle versorgt. Die Gasmischung erfolgt über digitale Mass-Flow-Controller. Bei den hier untersuchten Einzelzellen mit einer Elektrodenfläche von 10 cm² lag die Durchflussmenge auf beiden Seiten bei 0.5 l/min. Die Kathode wurde mit Luft betrieben und an der Anode kam H₂ zum Einsatz.

In einem realen Stack ändert sich die Gaszusammensetzung an der Anode entlang des Gaskanals aufgrund der elektrochemischen Oxydation des Brenngases. Im einfachsten Fall von Wasserstoff als Brenngas steigt entsprechend der Abnahme von H₂ der Wasserdampfanteil. Die Brenngasausnutzung (BGA) β definiert sich daher als

$$\beta = \frac{p(\text{H}_2\text{O})}{p(\text{H}_2\text{O}) + p(\text{H}_2)} \quad (3.10)$$

und entspricht somit dem Wasserdampfpartialdruck $p(\text{H}_2\text{O})$. Zur Simulation der Brenngasausnutzung kann dem Brenngas O₂ in entsprechender Dosierung beigemischt werden¹². Die Mischung erfolgt im heißen Bereich des Ofens, so dass die Reaktion von H₂ und O₂ nicht mehr kinetisch gehemmt ist und

¹² Das Gleiche gilt natürlich auch für die Kathodenseite bei Verwendung von Luft. Jedoch ist die Ausnutzung nur halb so groß im Vergleich zur Anode und beeinflusst die Zelleistung kaum.

beide sofort miteinander zu Wasserdampf reagieren und keine gefährliche Knallgas Mischung bilden. Dies erlaubt es, im Gegensatz zur Befeuchtung über ein beheiztes Wasserbad, die Brenngasausnutzung problemlos über einen Bereich von 0 bis 100 % genau und zeitlich konstant einzustellen [200, 201].

Die Einzelzelle wird im Messplatz mit einer elektronischen Last, einer geregelten Konstantstromsenke die einen elektrischen Verbraucher simuliert, belastet. Die Kontaktierung erfolgt über feinmaschige Platin- bzw. Nickelnetze an Kathoden- und Anodenseite. Die Zellspannung sowie weitere Referenz- und Verlustspannungen werden über ein Digitalmultimeter gemessen. In Bild 3.8 ist die prinzipielle Verschaltung der Zelle skizziert. Die Referenzelektroden, welche nicht elektrisch belastet wer-

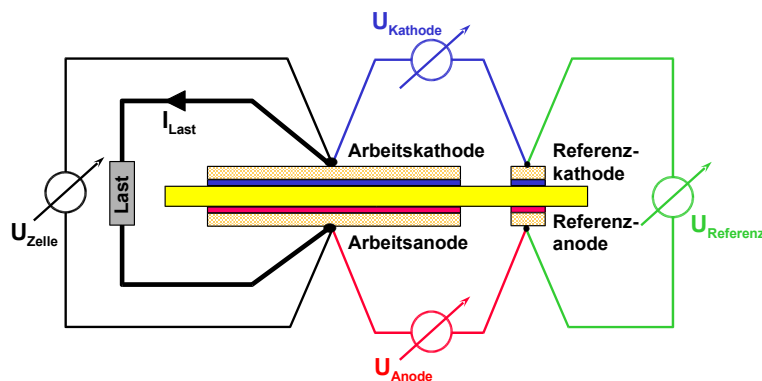


Bild 3.8: Elektrische Verschaltung einer Einzelzelle inklusive Referenzelektrode an Anoden- und Kathodenseite Weber2002.

den, dienen zur Bestimmung der Leerlaufspannung und können ebenfalls zur Bestimmung der anoden- und kathodenseitigen Verluste herangezogen werden. Um korrekte Werte zu erhalten, muss darauf geachtet werden, dass der Versatz der Elektroden beim Siebdruck geringer als die Elektrolytdicke ist. Ansonsten liegen die Referenzelektroden auf dem falschen Potential und verfälschen die Messung [152, 281, 306, 307, 314]. Aufgrund dieser Problematik, die insbesondere bei der Herstellung von mehrschichtigen Anode nicht immer vermeidbar war, wurde auf die Zuhilfenahme von Referenzelektroden zur Trennung von Anoden- und Kathodenverlusten verzichtet. Die Referenzelektroden dienen lediglich zur Überprüfung der OCV und waren bei der Posttest-Analyse hilfreich, um einen Vergleich der mikrostrukturellen Veränderungen mit und ohne elektrische Belastung zu bekommen.

Für Impedanzmessungen wird der elektrischen Konstantlast ein kleines Wechselstromsignal von 60 mA überlagert und die Spannungsantwort mit einem Impedanzanalysator SOLARTRON 1260 gemessen¹³ [89, 273]. Der Frequenzbereich liegt zwischen 100 MHz und 1 MHz mit 12 Messpunkten pro Frequenzdekade. Die Verdrahtung im Messplatz ist so ausgelegt, dass parasitäre Einflüsse des Ofens und der Messleitungen insbesondere im hochfrequenten Messbereich möglichst gering sind [307].

Die Einzelzellen besitzen in der Regel eine Impedanz im Bereich von 100 bis 2000 mΩ·cm², so dass bei einer Elektrodenfläche von 10 cm² die resultierende Spannungsamplitude, welche die Zellspannung im Bereich von 0.6 bis 1.2 V überlagert, im Bereich weniger mV liegt. Zur Erhöhung der Messempfindlichkeit wird daher im Frequenzbereich über 1 kHz der Gleichanteil der Spannung durch einen im Solartron integrierten Hochpassfilter unterdrückt [273]. Der Einfluss des Hochpasses wird bei der späteren Auswertung korrigiert [201]. Im unteren Messbereich kann der Hochpass wegen zu starker Verfälschung des Signals nicht eingesetzt werden. Von daher wird hier bei der Auswertung der Impedanzspektren ein rekursiver digitaler Butterworth-Filter 2.Ordnung angewandt [201], um eine Glättung der Messwerte zu ermöglichen.

¹³ Bei Impedanzmessungen im Leerlaufbetrieb der Zelle wird zusätzlich ein kleiner Biasstrom aufgeschaltet, um ein Umpolen der Zelle, welches in der Regel das Kathodenmaterial zersetzt, zu verhindern.

Der prinzipielle Messablauf gestaltet sich folgendermaßen:

Einbau: Es muss darauf geachtet werden, dass eine homogene Kontaktierung der Elektroden durch die Kontaktnetze vorliegt, um eine scheinbar geringere Leistungsfähigkeit und mögliche Degradation aufgrund punktueller Belastung zu vermeiden. Ein Al_2O_3 -Klotz dient als Kontaktgewicht.

Aufheizen: Der Ofen wird mit 3 K/min aufgeheizt. Die Kathode wird dabei aktiv mit Luft und die Anode mit Stickstoff gespült. Zur besseren Fügung der Goldrahmen wird zunächst bis 1020°C geheizt und 2 h gehalten. Anschließend wird die Ofentemperatur auf die Betriebstemperatur, die in der Regel bei 950°C liegt, gefahren.

Reduktion: Zur Reduktion des NiO in der Anode wird der Stickstoff in kleinen Schritten durch Wasserstoff substituiert. Am Ende der Reduktion sollte sich bei guter Dichtung der Zelle eine Leerlaufspannung von ca. 1.15 V einstellen.

Aktivierung Es hat sich gezeigt, dass bei einer neuen Zelle eine langsame Erhöhung der elektrischen Belastung zu einer erhöhten Leistungsfähigkeit und Langzeitstabilität führt [307]. Während dieser Aktivierungs- oder Formierungsphase sinkt die kathodische Überspannung drastisch ab, da sich die Grenzfläche Kathode/Elektrolyt verändert [204, 307].

Messphase Es werden U/I-Kennlinien und Impedanzmessungen bei verschiedenen Betriebsbedingungen durchgeführt. Teilweise folgen Langzeitmessungen bei konstanter elektrischer Belastung über mehrere 100 h.

Abkühlen Die Abkühlung erfolgt mit 3 K/min und einer H_2/N_2 -Mischung an der Anodenseite, um eine Oxydation der Ni-YSZ-Cermetanode zu verhindern.

Kapitel 4

Anodenstrukturen

Aufgrund der Variation der Zusammensetzung und Mikrostruktur innerhalb der Mehrschicht-Anode ist eine ebensolche Variation der Anodenschichten in ihren Eigenschaften zu erwarten. Für die Entwicklung einer Mehrschicht-Anode ist daher eine individuelle Charakterisierung der einzelnen Anodenschichten unabdingbar um eine vernünftige Vorauswahl zu treffen und die Messungen an Mehrschicht-Anoden sinnvoll zu interpretieren.

Ein generell sehr wichtiges Kriterium von Komponenten für den Hochtemperatureinsatz ist die Kompatibilität der thermischen Ausdehnungskoeffizienten. Sind die Komponenten bei der Sintertemperatur noch im mechanischen Gleichgewicht, so kommt es beim Abkühlen aufgrund unterschiedlicher Längenänderung zu mechanischen Zug- bzw. Druckspannungen, die je nach Haftung entweder zu einer Delamination einer Komponente oder dem Bruch des schwächsten Elements führen. Daher sollte der thermische Ausdehnungskoeffizient (TEC) der Anode im oxidierten Zustand möglichst gut an den Elektrolyten angepasst sein. Desweiteren sollte im reduzierten Zustand der Anode eine ausreichende Porosität für den Gastransport vorhanden sein.

Die Untersuchung und Bestimmung der Reduktions- und Oxydationskinetik sowie der Redox-Stabilität ist insofern wichtig, als dass die Ni-8YSZ-Cermetanode aus NiO hergestellt wird, welches in-situ bei Betriebstemperatur zu Nickel reduziert wird und eine Reoxydation der Anode im Betrieb nicht auszuschließen ist. So ist zum einen ein Brenngasausfall denkbar, aber auch ein gewolltes Abschalten der Brenngaszufuhr zur Wartung bzw. bei Abkühlung des Systems ist möglich. Insbesondere bei mobilen Systemen wie der APU tritt eine mehrmalige Oxydation und Reduktion der Anode (Redox-Zyklus) während ihrer Lebenszeit aufgrund der vielen Thermozyklen des Systems auf [144, 171]. Solch ein Redox-Zyklus ist meist mit Volumenänderungen in der Anode, die zu unerwünschten Veränderungen im Gefüge führen können, verbunden. Während bei großen stationären Systemen eine Spülung mit Stickstoff während der Thermozyklisierung bzw. als Schutz bei Brenngasausfall durchaus technisch machbar ist und relativ kostengünstig gehandhabt werden könnte¹, sind solche Überlegungen bei kleinen stationären Anlagen für die dezentrale Versorgung und besonders bei mobilen Systemen schon aus Kostengründen auszuschließen.

Für die folgenden Untersuchungen wurden monomodales Pulver von Nickeloxid (NiO Baker) und 8YSZ (Tosoh TZ8Y) mit mittleren Korngrößen zwischen 0.5 und 8 µm mittels Mahlen auf der Rollbank (Kap. 3.1.1.2) hergestellt und zu quaderförmigen Bulkproben verpresst und anschließend gesintert (5×5×10 mm³ nach dem Sintern). Der NiO-Anteil lag bei 65/75 bzw. 85 mol%². In Bild 4.1 sind ex-

¹ bezogen auf die kW-Leistung des Systems

² Dies entspricht 49/61/74 vol% Nickeloxid bzw. 36/47/63 vol% Nickel. Da in dieser Arbeit mehrmals von Proben aus NiO-YSZ bzw. Ni-YSZ geredet wird, welche sich nur im Oxydationszustand des Nickels unterscheiden, hat die Angabe der Zusammensetzung in mol% den großen Vorteil, dass sie unverändert bleibt. Angaben in vol% oder gew.% dagegen ändern sich mit dem Oxydationszustand. Für die Umrechnung von mol% in vol% bzw. in gew.% und umgekehrt siehe Anhang A.2

emplarisch die REM-Aufnahmen zweier solcher Bulkproben mit unterschiedlicher Zusammensetzung abgebildet. Die Auswahl dieser Zusammensetzungen lässt sich anhand von Bild 4.2 begründen, in dem

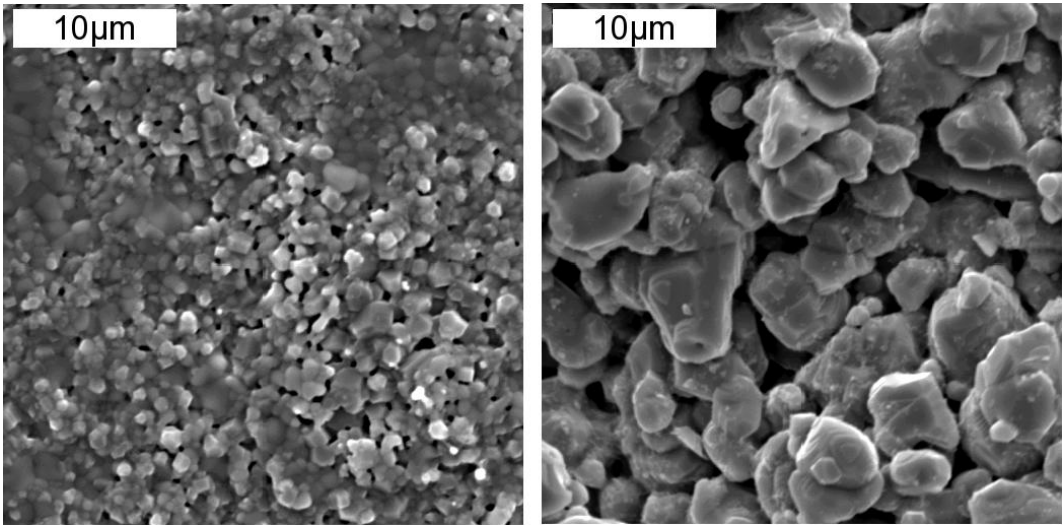


Bild 4.1: Exemplarische REM-Aufnahmen zweier NiO-8YSZ Bulkproben.
 Links: NiO: 65 mol%, 0.7µm; 8YSZ: 1µm; Rechts: NiO: 85 mol%, 8µm; 8YSZ: 7µm

die elektrische Leitfähigkeit und der thermische Ausdehnungskoeffizient von Ni-8YSZ-Bulkproben in Abhängigkeit des Nickelanteils dargestellt sind. Die für die Bulkproben gewählten Nickelanteile — mit

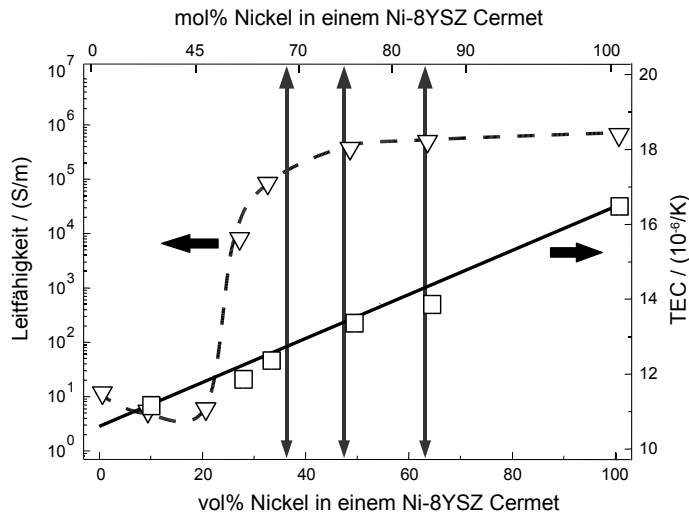


Bild 4.2: Leitfähigkeit und thermischer Ausdehnungskoeffizient einer Ni-8YSZ Bulkprobe in Abhängigkeit des Nickelanteils [143]. Die eingezeichneten senkrechten Pfeile markieren die Zusammensetzung, der hier untersuchten Proben.

Pfeilen markiert — stellen eine untere und obere Grenze dar. Wie in Kap. 2.5.2.2 bereits erläutert, steigt die Leitfähigkeit eines Ni-8YSZ-Cermet bei Überschreiten der Perkolationschwelle drastisch um mehrere Größenordnungen an. Damit verbunden ist jedoch auch ein Ansteigen des TEC zu beobachten. Von daher ist für die Anodenschicht direkt am Elektrolyten ein geringer Nickelanteil vorteilhaft, um möglichst geringe mechanische Spannungen aufgrund einer TEC-Differenz zwischen Anode und Elektrolyt zu erhalten. Die oberste Anodenschicht — der Stromkollektor — benötigt dagegen eine hohe Leitfähigkeit.

Tabelle 4.1: Totale und offene Porosität verschiedener Ni/8YSZ-Cermet-Bulkproben mit unterschiedlicher Zusammensetzung, Partikelgrößen und Sintertemperatur in oxidierender bzw. reduzierender Atmosphäre.

NiO-Anteil / mol%	Korngröße / μm		T_{sint} / $^{\circ}\text{C}$	Porosität (ox.) / %		Porosität (red.) / %	
	NiO	8YSZ		gesamt	offen	gesamt	offen
65	0.6	0.6	1300	17	–	34	30
65	0.6	0.6	1400	8	–	26	21
65	0.7	1	1300	13	8	27	11
65	0.8	1	1300	18	–	32	–
65	1.5	1	1300	11	7	28	23
75	0.8	1	1300	12	7	33	26
75	0.8	1	1400	4	–	27	21
75	1.5	1	1300	15	6	32	–
75	1.5	1	1400	8	–	30	25
75	1 + 10 [§]	1	1400	12	4	34	29
75*	0.5	0.5	1300	20	–	30	–
85	0.8	1	1300	21	8	41	–
85	1.5	1	1300	22	7	39	21
85	1.5	1	1400	10	0	33	28
85	1 + 10 [§]	1	1400	18	–	41	35
85	1 + 10 [§]	1 + 4 [§]	1400	19	–	43	38
85	8	1	1300	27	16	46	33
85	8	7	1300	19	–	37	–

* Standardanodenzusammensetzung

[§] bimodal

4.1 Porosität

Die offene und Gesamtporosität der Bulkproben wurde nach dem Sintern bei verschiedenen Temperaturen sowohl im oxidierten Zustand als auch nach der Reduktion von NiO zu Ni bestimmt. Die Reduktion wurde in Formiergas bei 1000 °C durchgeführt (siehe nächsten Abschnitt 4.2). Die gemessenen Porositätswerte in Abhängigkeit vom NiO-Anteil, der Korngrößen³ von NiO sowie 8YSZ und der Sintertemperatur sind in Tabelle 4.1 aufgelistet. Die Gesamtporosität aller Proben im oxidierten Zustand lag zwischen 4 und 27 %, wobei 40 % davon offenen Poren zuzurechnen sind. Nach der Reduktion der Proben in H₂ bei 1000 °C erhöhte sich die Gesamtporosität auf 26 bis 46 %. Anzumerken wäre auch, dass der Anteil offener Porosität nach der Reduktion bei 80 % lag. Bei der hohen Gesamtporosität wäre eigentlich zu erwarten gewesen, dass alle Poren miteinander verbunden und daher offen sind.

Die Porosität der reduzierten Proben erhöhte sich wie zu erwarten mit steigendem Ni-Anteil und Proben mit einer Sintertemperatur von 1400 °C besaßen im oxidierten Zustand eine deutlich niedrigere Porosität als Proben gleicher Zusammensetzung, die bei 1300 °C geworden war. Interessanterweise war dieser Unterschied in der Porosität nach der Reduktion weniger deutlich ausgeprägt. Ein Einfluss der Korngrößen von NiO und 8YSZ auf die Porosität konnte nicht klar herausgearbeitet werden.

³ Die Korngrößen entsprechen dem d_{50} -Wert der gemahlten Pulver. Die Korngröße im Bulk nach dem Sintern wurde nicht bestimmt.

4.2 Thermischer Ausdehnungskoeffizient

Die Veränderung des Ausdehnungskoeffizienten mit der Zusammensetzung und der Pulvermorphologie wurde an gesinterten Bulkproben im Dilatometer bestimmt. Alle Proben wurden sowohl in oxidierender Atmosphäre als auch in reduzierender Atmosphäre untersucht. Die Heizrate lag bei 5 K/min und die Maximaltemperatur bei 1100 °C bzw. 1000 °C in reduzierender Atmosphäre. Im Falle der reduzierten Ni-8YSZ-Proben erfolgte die Reduktion während des Aufheizens. Ab 600 °C wurde der N₂-Atmosphäre 5 % H₂ beigemischt. Während der Haltezeit im reduzierten Zustand ist bei manchen Proben ein leichtes Nachsintern erkennbar. Für die Bestimmung des technischen Ausdehnungskoeffizienten α_{tec} (siehe Gl. 3.7) wurde in beiden Fällen die Abkühlphase herangezogen, wobei der obere Temperaturpunkt bei 1000 °C und der untere bei 200 °C lag. In Tabelle 4.2 sind die Werte des thermischen Ausdehnungskoeffizienten in Abhängigkeit vom NiO-Anteil, der Korngrößen von NiO sowie 8YSZ und der Sintertemperatur gegeben. Der TEC der NiO-8YSZ Proben liegt zwischen 11.6 und 13.4 · 10⁻⁶K⁻¹ und erhöht sich in der Regel mit steigendem NiO-Anteil, jedoch ist auch eine Abhängigkeit von den Ausgangskorngrößen auszumachen. Zur Verdeutlichung ist in Bild 4.3 der TEC der NiO-8YSZ Proben als Funktion des NiO-Anteils bzw. in Abhängigkeit des Korngrößenverhältnisses γ von NiO zu 8YSZ aufgetragen.

$$\gamma = d_{NiO} / d_{8YSZ} \quad (4.1)$$

Der Vergleich der Messdaten mit verschiedenen Theorien [256, 297] zur Bestimmung des Ausdehn-

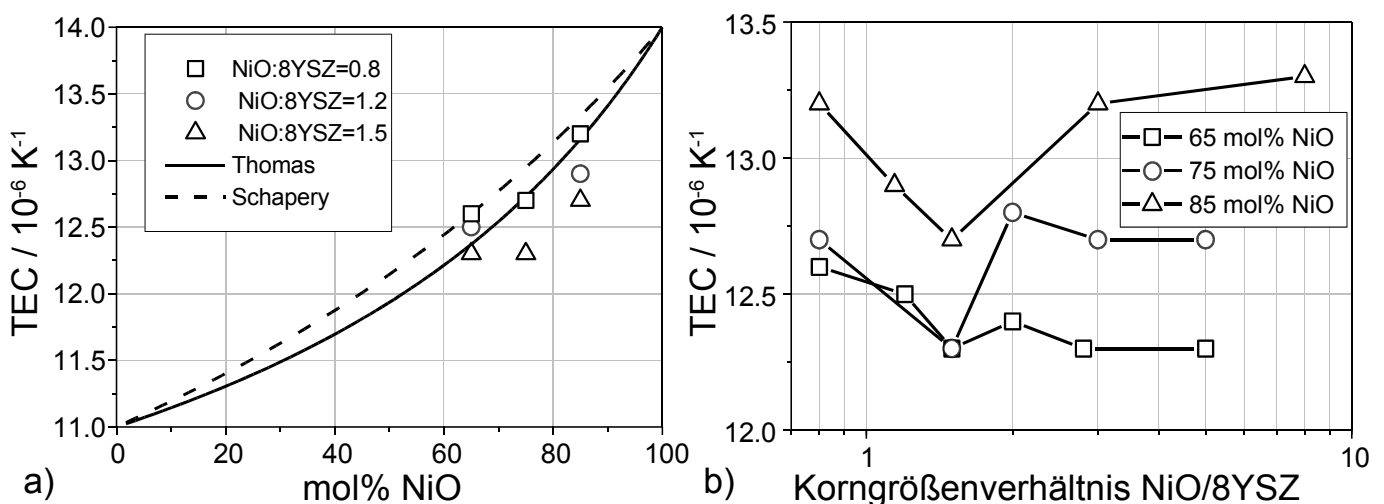


Bild 4.3: Abhängigkeit des thermischen Ausdehnungskoeffizienten (TEC) von NiO/8YSZ Bulkproben vom NiO-Anteil und den Korngrößen von NiO und 8YSZ (Sintertemperatur 1300 °C). Links: In Abhängigkeit des NiO-Anteils und Vergleich der Messdaten mit verschiedenen Theorien [256, 297]. Rechts: Auftragung über dem Korngrößenverhältnis NiO:8YSZ.

nungskoeffizienten eines Composites aus unterschiedlichen Materialien zeigt eine moderate Übereinstimmung. Die Proben mit höherer Sintertemperatur von 1400 °C hatten größtenteils einen geringfügig größeren TEC. Dies kann auf die laut Tabelle 4.1 ebenfalls verminderte Porosität zurückgeführt werden.

Erwartungsgemäß ist der TEC der Ni-8YSZ Proben nach der Reduktion höher als der der NiO-8YSZ Proben, aufgrund des höheren Ausdehnungskoeffizienten von Nickel im Vergleich zu Nickeloxid. Dennoch ist keine drastische Erhöhung feststellbar. Bei einem Ni-Anteil von 85 mol% war der TEC größer 13.7 · 10⁻⁶K⁻¹ und bei den Proben mit weniger Nickel lag der TEC unter 12.8 · 10⁻⁶K⁻¹. Es konnte jedoch kein direkter Zusammenhang zwischen Korngrößen bzw. Korngrößenverhältnis und TEC detektiert werden wie im Falle der NiO-8YSZ Proben im oxidierten Zustand. Dies liegt vermutlich an den Änderungen in der Mikrostruktur bei der Reduktion, die die Phasenverteilung verändern.

Tabelle 4.2: Thermischer Ausdehnungskoeffizient (TEC) von unterschiedlichen NiO/Ni-8YSZ Bulkproben in Abhängigkeit der Zusammensetzung und Mikrostruktur.

NiO-Anteil / mol%	Korngröße / μm		$T_{\text{sint}} / ^\circ\text{C}$	TEC / 10^{-6}K^{-1}	
	NiO	8YSZ		oxidiert	reduziert
65	0.6	0.5	1300	12.5	12.7
65	0.6	0.5	1400	12.4	12.7
65	0.8	1	1300	12.6	12.6
65	1	0.2	1300	12.3	–
65	1	0.5	1300	12.4	–
65	1.4	0.5	1300	12.3	–
65	1.5	1	1300	12.3	12.1
75	0.8	1	1300	12.7	11.7
75	0.8	1	1400	12.9	12.6
75	0.8	41	1300	12.0	–
75	1	0.2	1300	12.7	–
75	1	0.5	1300	12.8	–
75	1.5	0.5	1300	12.7	–
75	1.5	1	1300	12.3	12.4
75	1.5	1	1400	12.9	13.0
75	1.5	41	1300	11.6	–
75 [§]	0.5	0.5	1300	13	14.6
75	1 + 10	1	1400	12.9	12.4
85	0.8	1	1300	13.2	–
85	1.5	0.5	1300	13.2	–
85	1.5	1	1300	12.7	14.5
85	1.5	0.5	1400	12.8	14.1
85	1 + 10	1	1400	13.0	13.8
85	1 + 10	1 + 4	1400	13.4	13.7
85	8	1	1300	13.3	13.7
85	8	7	1300	12.9	–

* Temperaturbereich 200 bis 1000 °C

§ Standardanodenzusammensetzung

Im Bild 4.4 ist der TEC verschiedener NiO-8YSZ Proben als Funktion der Temperatur abgebildet. Deutlich ist ein Peak bei einer Temperatur von ca. 240 °C erkennbar. Dies wird durch den Übergang des NiO vom antiferromagnetischen in den paramagnetischen Bereich verursacht [91, 109]. Dieser Übergang wird durch die Néel-Temperatur charakterisiert, die bei reinem NiO bei 250 °C liegt [65, 217] und ist erwartungsgemäß unabhängig von der Korngröße wie in Bild 4.4 auf der rechten Seite bestätigt wird. Bei den vorliegenden Proben wurde ebenfalls kein Einfluss des NiO-Anteils — zumindest im untersuchten Bereich — festgestellt.

Ein ähnlicher Effekt wurde an den reduzierten Ni-8YSZ Proben beobachtet. Hier ist wie aus Bild 4.5 ersichtlich ein Maximum des TEC bei ca. 300 °C zu sehen. Dies wird durch den Übergang des Nickels vom ferro- in den paramagnetischen Bereich (Curie-Punkt) verursacht [91, 109], der beim reinen Nickel bei 350 °C liegt [303]. Auch hier ist keine Abhängigkeit von den Korngrößen oder dem Ni-Anteil erkennbar.

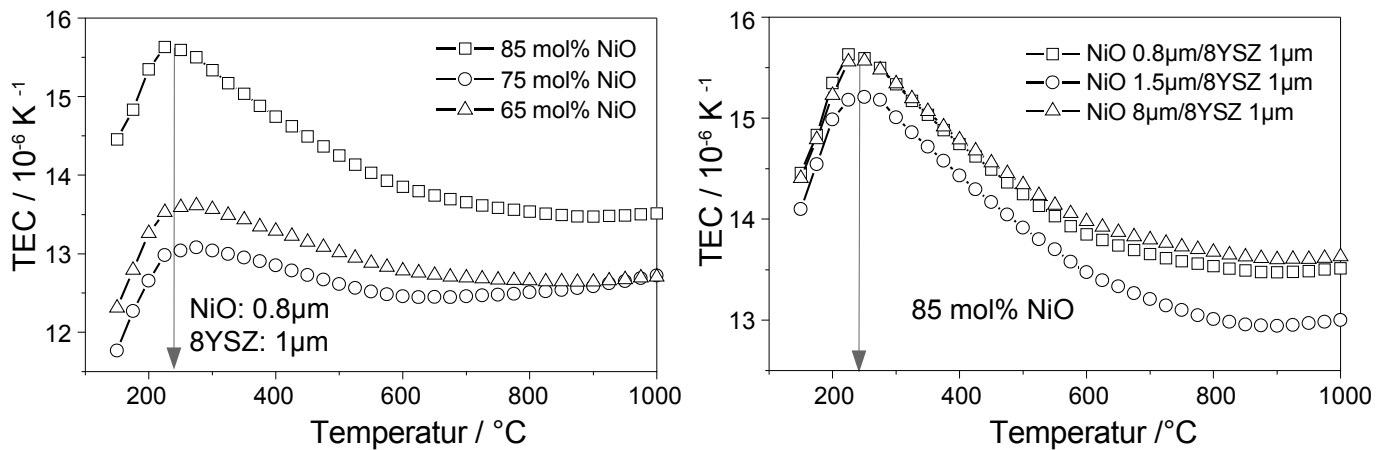


Bild 4.4: Thermischer Ausdehnungskoeffizient verschiedener NiO-8YSZ Proben als Funktion der Temperatur. Links: Variation des NiO-Anteils; Rechts: Variation der Korngrößen

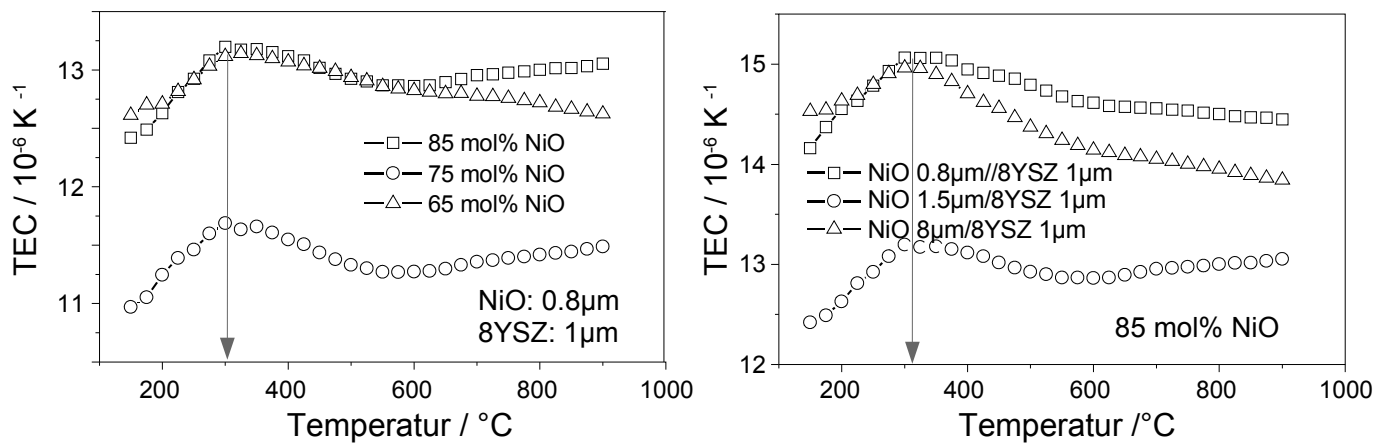


Bild 4.5: Thermischer Ausdehnungskoeffizient verschiedener Ni-8YSZ Proben als Funktion der Temperatur. Links: Variation des Ni-Anteils; Rechts: Variation der Korngrößen

Einige der Kurven in Bild 4.5 zeigen zwischen 550 und 600°C einen weiteren Knick in der Ausdehnung, was in der Regel auf eine Phasenänderung hindeutet. Die Ursache ist jedoch unbekannt, da sowohl von Nickel als auch 8YSZ keine weiteren Phasenübergänge in diesem Temperaturbereich bekannt sind.

4.3 Reduktions- und Oxydationskinetik

Die Analyse der Reduktions- und Oxydationskinetik wurde mittels Thermogravimetrie durchgeführt [83]. Verschiedene Parameter wie Heizrate, Partialdruck, Korngröße etc. wurden variiert. Neben den Voruntersuchungen an reinen NiO- bzw. Ni-Pulvern wurden ebenfalls vergleichbare Messungen an NiO/Ni-8YSZ Bulkproben gemacht.

Alle Messungen wurden, wenn nicht anders angegeben, dynamisch mit einer Heizrate von 10 K/min bis 1000°C mit einem Gasvolumenstrom von 100 ml/min gefahren. Dies unterscheidet sich vom in der Literatur allgemein üblichen Vorgehen, bei dem die Masseänderung bei einer konstanten Temperatur über der Zeit beobachtet wird. Jedoch sind konkurrierende Reaktionen mit unterschiedlichen Aktivierungsenergien nur bei Messungen mit verschiedenen Heizraten unterscheidbar [221]. Für die Reduktion wurde eine Mischung aus 94 % N₂ mit 6 % H₂ eingesetzt und die Oxydation wurde in reinem Sauerstoff

durchgeführt. Die Einwaage lag bei ca. 40 mg.

4.3.1 Pulver

4.3.1.1 Reduktion

Das NiO-Pulver von Baker wurde vor den Reduktionsuntersuchungen auf einen d_{50} -Wert von $0.5\ \mu\text{m}$ gemahlen. Die Oberfläche betrug $5.3\ \text{m}^2/\text{g}$ laut BET-Analysen. Um den Einfluss des Wasserstoffpartialdrucks $p(\text{H}_2)$ auf die Reduktion zu studieren wurde zuerst bei konstantem Gesamtfluss der H_2 -Anteil zwischen 3 und 10 vol% variiert. In Bild 4.6 ist der Masseumsatz⁴ während der Reduktion dargestellt. Zunächst ist festzuhalten, dass die Reduktion bei ca. $270\ ^\circ\text{C}$ beginnt, offensichtlich in zwei Massestufen

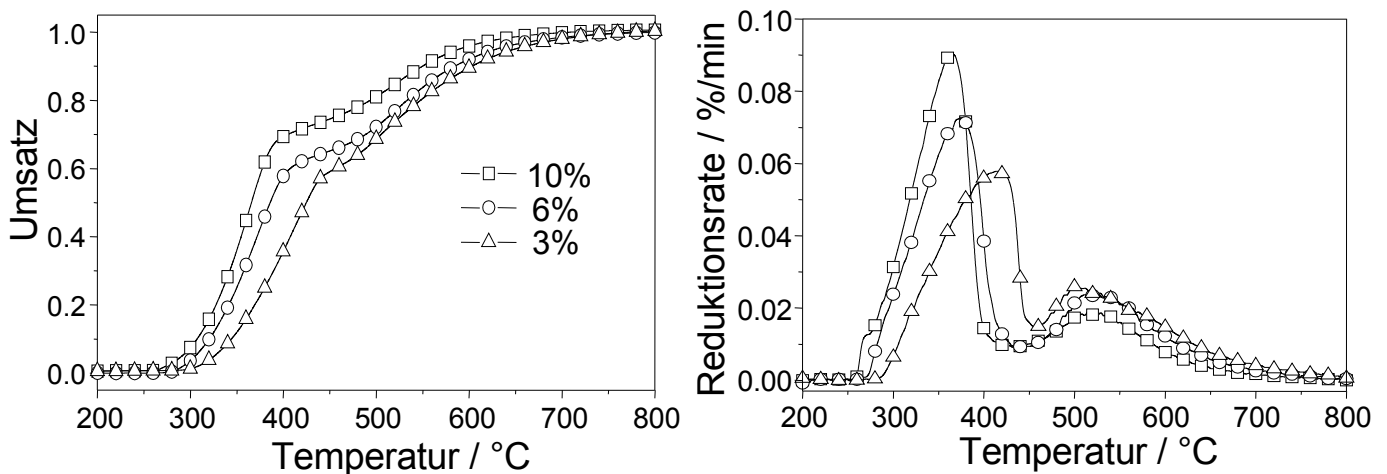


Bild 4.6: Vergleich des Reduktionsverhaltens von NiO-Pulver bei Variation des Wasserstoffpartialdrucks [83].
Links: Umsatz; Rechts: Reduktionsrate

abläuft und mit einem Gesamtmasseverlust von 21.4 gew.% einhergeht, der auch bei allen drei Messkurven erreicht wird. Dies entspricht dem theoretisch zu erwartenden Wert bei der Reduktion von NiO zu Ni. Bei ca. $750\ ^\circ\text{C}$ ist die Reduktion vollständig abgeschlossen. Mit abnehmendem $p(\text{H}_2)$ verschiebt sich die Reduktionskurve hin zu höheren Temperaturen. Der Abschluss der ersten Stufe findet umso früher statt, je niedriger der Partialdruck ist. Der Umsatz an diesem Punkt verschiebt sich von 0.7 bei der 10 vol% H_2 -Kurve zu 0.6 bei der 3 vol% H_2 -Kurve. Ebenso ist eine Abnahme der Reduktionsrate in der differentiellen Darstellung erkennbar⁵. Generell ist die Geschwindigkeit der ersten Stufe um einiges größer als die der zweiten Stufe, dessen Rate bei einer Absenkung des $p(\text{H}_2)$ leicht zunimmt.

In einer zweiten Versuchsreihe wurde der Einfluss des Gesamtflusses auf die Reduktion untersucht. Der Gesamtfluss wurde bei konstanten H_2 -Anteil von 6 vol% zwischen 100 und 20 ml/min variiert. Die Messkurven sind in Bild 4.7 abgebildet. Mit der Verringerung des Gesamtflusses verschieben sich die Reduktionskurven hin zu höheren Temperaturen. Der Abschluss der ersten Stufe liegt jedoch bei allen drei Kurven bei 0.6, wobei bei der Kurve mit 20 ml/min Gesamtfluss die erste Stufe nur noch in der differentiellen Auftragung erkennbar ist. Bei diesem geringen Volumenstrom liegt der H_2 -Volumenstrom ($5.36 \cdot 10^{-5}\ \text{mol}/\text{min}$) nur knapp über dem Wert, der im Peakmaximum verbraucht wird ($3 \cdot 10^{-5}\ \text{mol}/\text{min}$), so dass eine Limitierung vorliegt. Dies ist deutlich an der Erniedrigung der Peakhöhe d. h. einer Abnahme der Reduktionsrate zu sehen. Die Lage des zweiten Peaks bleibt unbeeinflusst von der Änderung des Volumenstroms.

⁴ ein Umsatz von 1 entspricht 100 prozentiger Reduktion

⁵ Wenn im folgenden von Reduktionsrate gesprochen wird, bezieht sich dies immer auf die Rate im Peakmaximum

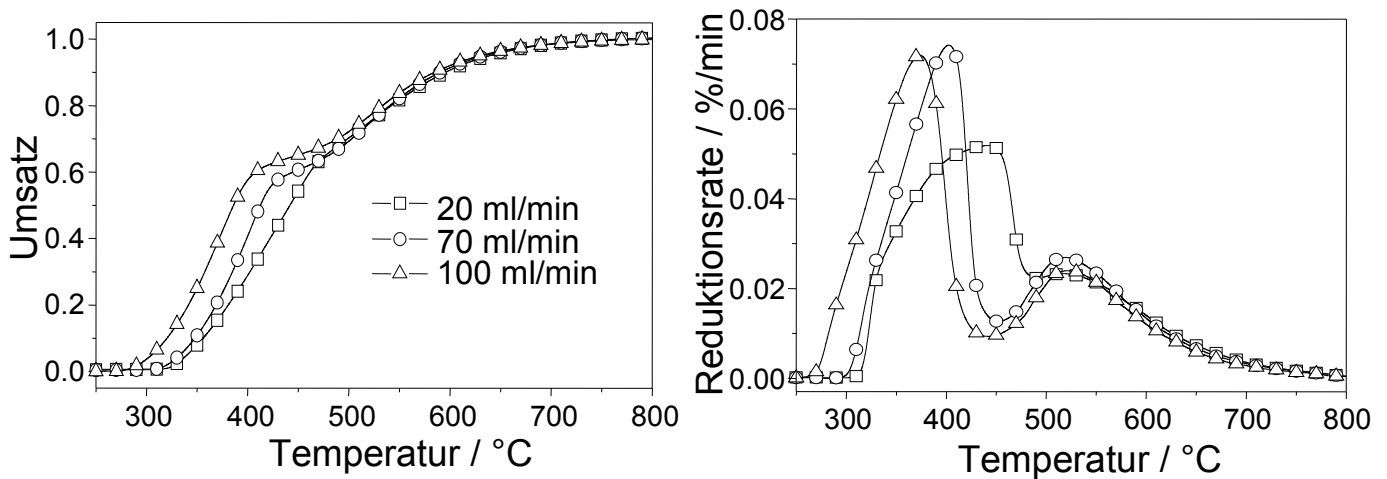


Bild 4.7: Vergleich des Reduktionsverhaltens von NiO-Pulver bei Variation des Gesamtflusses [83].
Links: Umsatz; Rechts: Reduktionsrate

Ein weiterer Parameter, der untersucht wurde, stellte die Korngröße der NiO-Partikel dar. Es wurden hierbei Pulver verwendet, die nach dem Mahlen eine unterschiedliche mittlere Korngröße von 0.5 bzw. 1 μm besaßen und eine Pulvercharge, welche nach einer thermischen Behandlung bei 1200 °C aufgemahlen wurde zu einer mittleren Korngröße von 0.9 bzw. 1.4 μm . Wie aus Bild 4.8 ersichtlich, unterscheiden sich die beiden Pulverfraktionen, welche unterschiedlich lange gemahlen wurden, nur kaum in ihrem Reduktionsverhalten. Wohingegen das Reduktionsverhalten der thermisch vorbehandelten Pulver

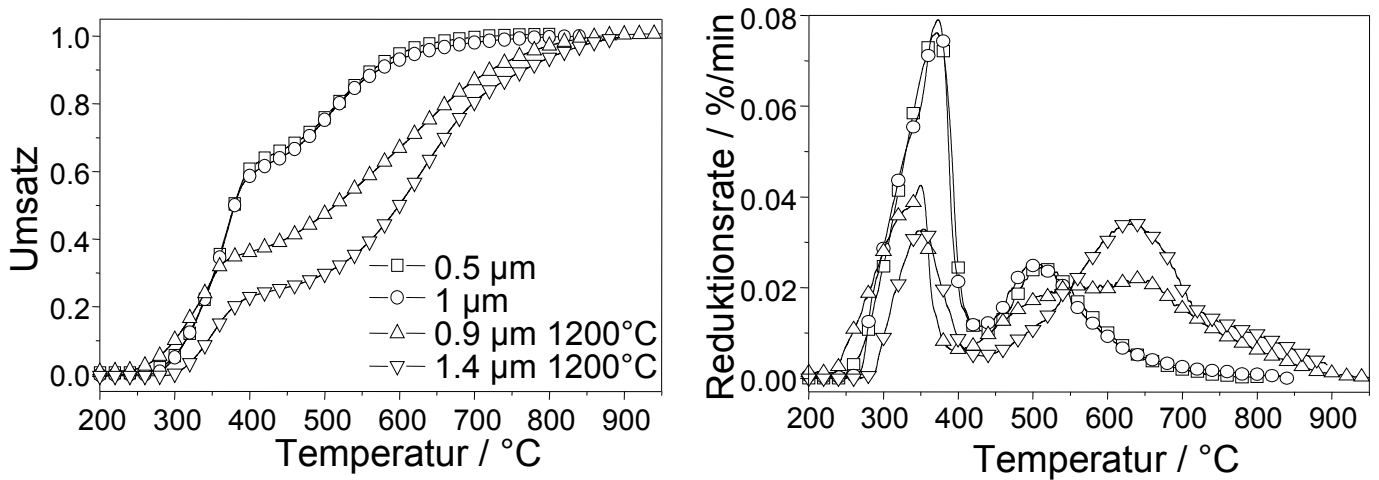


Bild 4.8: Vergleich des Reduktionsverhaltens von NiO-Pulver bei Variation der Korngröße durch unterschiedliches Aufmahlen und thermische Behandlung [83].
Links: Umsatz; Rechts: Reduktionsrate

deutlich davon abweicht und auch untereinander Unterschiede aufweist. Sowohl der Anteil der ersten Stufe am Gesamtumsatz als auch eine Erniedrigung der Reduktionsgeschwindigkeit ist mit steigender Korngröße zu sehen, wobei sich die Peaklage nicht verschiebt. Jedoch ist ein verzögerter Beginn der Reduktion festzustellen. Ein Blick auf die Reduktionsrate (Bild 4.8 rechts) enthüllt zudem, dass sich die Lage des zweiten Peaks zu höheren Temperaturen verschiebt und auch der Abschluss der Reduktion bei höheren Temperaturen angesiedelt ist. Dies kann problemlos mit der verminderten Oberfläche der thermisch vorbehandelten Pulverfraktionen erklärt werden. In Bild 4.9 sind REM-Aufnahmen der Pulver ohne und mit thermischer Vorbehandlung abgebildet. BET-Messungen ergaben eine Oberfläche von

0.4 m²/g für das Pulver mit einer Korngröße von 1.4 µm (Vergleiche hierzu 5.3 m²/g ohne thermische Behandlung). Desweiteren ist zu erkennen, dass sich im oberen Temperaturbereich im Anschluss an den

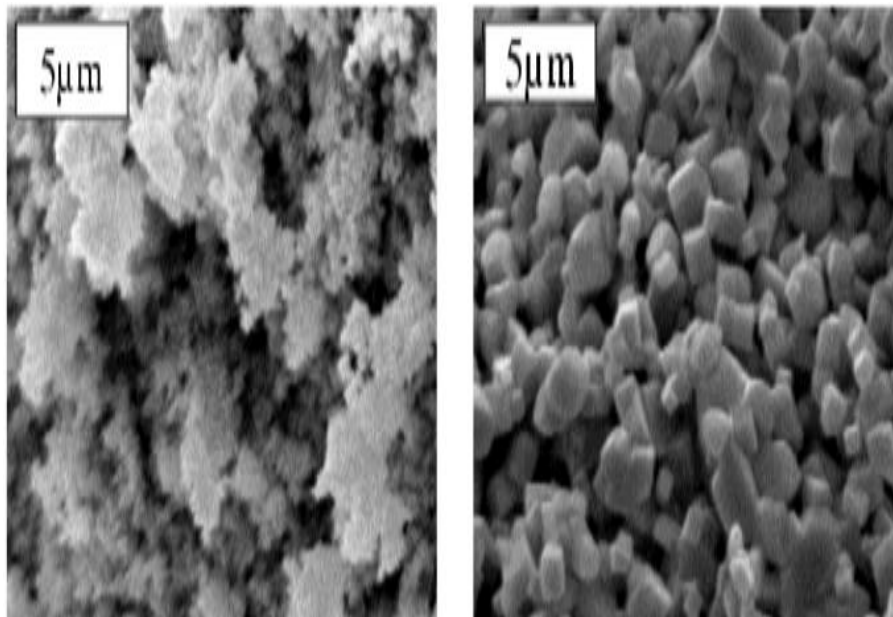


Bild 4.9: REM-Aufnahmen des NiO-Pulvers ohne (links) und mit thermische Vorbehandlung (rechts).

zweiten Peak ein dritter Peak herauszuschälen scheint.

In einer abschließenden Untersuchung wurde die Heizrate zwischen 1 und 20 K/min variiert⁶. Aus Bild 4.10 ist deutlich zu erkennen, dass die Kurven mit zunehmender Heizrate hin zu höheren Temperaturen verschoben sind⁷. Die Reduktion setzt also bei höherer Heizrate erst bei höheren Temperatu-

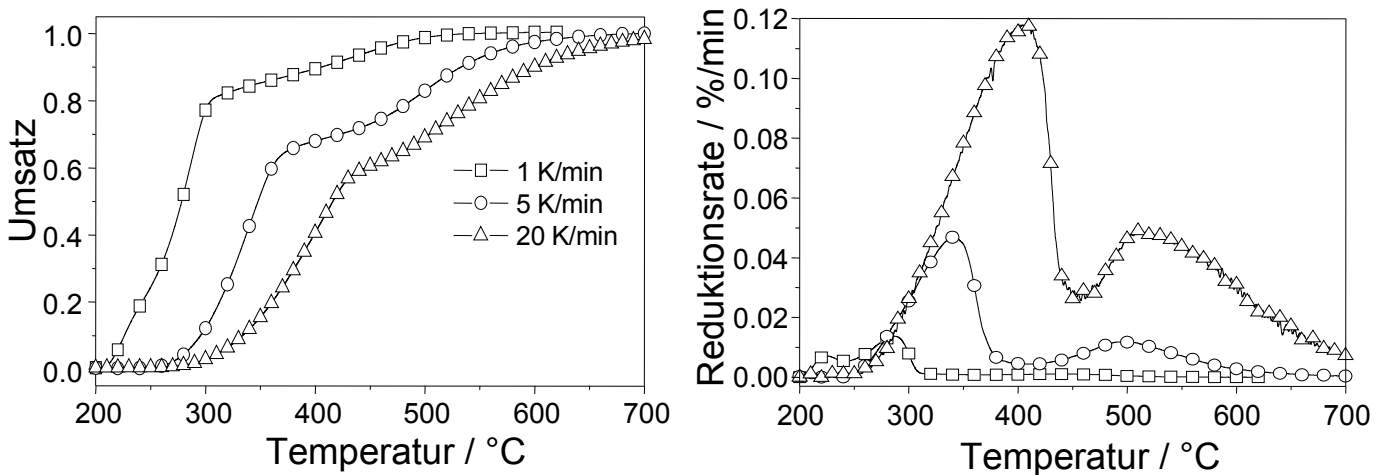


Bild 4.10: Vergleich des Reduktionsverhaltens von NiO-Pulver bei Variation der Heizrate [83].

Links: Umsatz; Rechts: Reduktionsrate

ren ein und schließt auch bei deutlich höheren Temperaturen ab. Die Höhe aller Peaks (Reduktionsgeschwindigkeit) nimmt mit steigender Heizrate zu.

⁶ 1/2/5/10 und 20 K/min

⁷ Zur besseren Übersicht sind nicht alle Messkurven dargestellt.

Bei sehr kleinen Heizraten offenbart sich in der differentiellen Auftragung ein dritter Peak zu Beginn der Reduktion, der bei höheren Heizraten nicht auflösbar ist bzw. dessen Anteil am Gesamtumsatz schwindet. Interessanterweise ist auch eine Abhängigkeit des Anteils der einzelnen Stufen am Gesamtumsatz von der Heizrate zu beobachten. Mit steigender Heizrate nimmt der Anteil der ersten Stufe ab und entsprechend steigt der Anteil der zweiten Stufe.

4.3.1.2 Oxydation

Bei der Untersuchung der Oxydation wurde zuvor reduziertes NiO-Pulver von Baker mit einer Korngröße von $0.5\ \mu\text{m}$ ⁸ als Ausgangsmaterial verwendet. Durch die vorangehende Reduktion des Pulvers war eine definierte Ausgangskorngröße des Nickels nicht möglich, da nur immer kleine Pulverfraktionen ($\approx 40\ \text{mg}$) von NiO reduziert wurden und diese nicht im Particlesizer analysiert werden konnten. Aufgrund der geringen Oxydationsgeschwindigkeit musste das Temperaturprofil auf $1300\ \text{°C}$ erweitert werden und zusätzlich eine isotherme Haltezeit von 2 h angehängt werden⁹, um eine vollständige Oxydation zu erreichen. Aus diesen Gründen beschränkten sich die Untersuchungen zur Oxydation von Ni-Pulver auf die Variation der Heizrate.

Wie aus Bild 4.11 ersichtlich, lief die Oxydation wie schon zuvor die Reduktion in zwei Stufen ab¹⁰, wobei die Stufen hier nicht so ausgeprägt sind. Die erste Stufe wurde innerhalb des dynamischen Be-

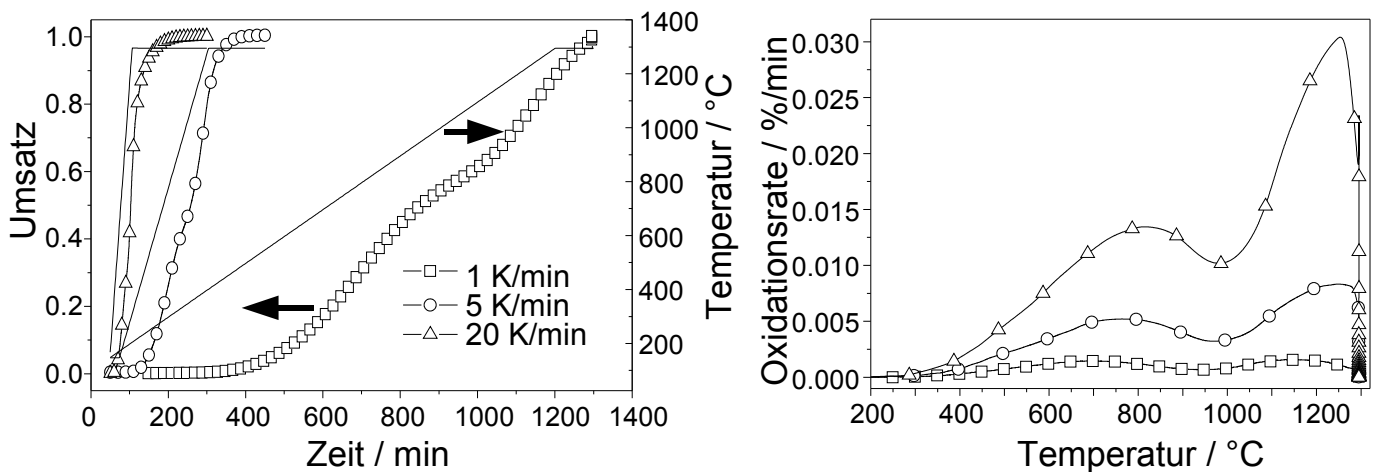


Bild 4.11: Vergleich des Oxydationsverhaltens von Ni-Pulver bei Variation der Heizrate [83].

Links: Umsatz; Rechts: Oxydationsrate

reichs bei allen Heizrampen abgeschlossen, die zweite kam erst im isothermen Bereich zum Abschluss. Bei Erreichen der Isothermen bei $1300\ \text{°C}$ liegt der Umsatz je nach Heizrate erst bei 0.7 bis 0.9. Der Beginn der Oxydation verschob sich mit steigender Heizrate von $249\ \text{°C}$ auf $325\ \text{°C}$. Der Anteil der ersten Stufe am Umsatz sank von 0.5 auf 0.4 mit steigender Heizrate. In der Auftragung der differentiellen Masseänderung ist eindeutig zu sehen, dass die Oxydationsrate mit steigender Heizrate größer wird. Zudem ist erkennbar, dass die Geschwindigkeit der ersten Stufe geringer als die der zweiten Stufe ist, wobei die Geschwindigkeiten generell deutlich kleiner als bei der Reduktion sind.

⁸ reduziert mit einer Heizrate von $10\ \text{K/min}$ bis $900\ \text{°C}$, Gesamtvolumenstrom von $100\ \text{ml/min}$ mit $6\ \text{vol\% H}_2$

⁹ Eine weitere Temperaturerhöhung war gerätetechnisch nicht möglich.

¹⁰ ein Umsatz von 1 entspricht 100 prozentiger Oxydation

4.3.1.3 XRD

Um mögliche Phasenänderungen während der Reduktion und Oxydation zu detektieren, wurde das NiO/Ni-Pulver in unterschiedlichen Reduktions- bzw. Oxydationsstufen mittels Röntgendiffraktometrie analysiert. Es wurde jeweils eine vollständig reduzierte, eine vollständig oxidierte Probe, sowie eine bis zur ersten Massestufe reduzierte bzw. oxidierte Probe untersucht. Die gewonnenen XRD-Spektren sind in Bild 4.12 gezeigt. Ausgehend von den beiden Scans des reinen Nickeloxids und des reinen Nickels

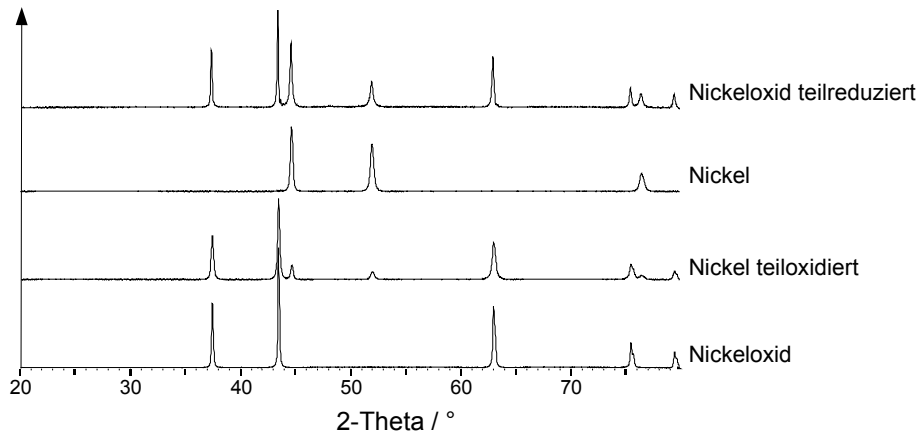


Bild 4.12: XRD-Aufnahmen unterschiedlicher Reduktions- bzw. Oxydationsstadien von NiO/Ni-Pulvern [83].

stellen die Peaks des teilweise reduzierten/oxidierten NiO/Ni-Pulvers die Superposition zwischen vollständig reduziert und vollständig oxidiert dar. Keine weitere Phase ist nachweisbar.

4.3.2 Bulkproben

Im folgenden wurde die Reduktions-/Oxydationskinetik an NiO/Ni-8YSZ-Bulkproben mittels Thermogravimetrie im Hinblick auf Unterschiede zu den vorangegangenen Untersuchungen an den reinen Pulvern analysiert. Neben der Korngröße und der Zusammensetzung wurde ebenfalls die Sinteremperatur als Parameter der Analysen verwendet. Die Messbedingungen in der Thermowaage waren identisch zu den vorigen Pulveruntersuchungen.

4.3.2.1 Reduktion

Um die Unterschiede im Verhalten der Reduktion zwischen NiO-Pulver und Bulkprobe aufzuzeigen, sind in links in Bild 4.13 die Kurven von NiO (0.5 μm), einer ungesinterten Pulvermischung (65 mol% NiO/0.5 μm - 35 mol% 8YSZ/0.2 μm) und einer bei 1300 °C gesinterten Bulkprobe identischer Zusammensetzung dargestellt. Für den besseren Vergleich ist zusätzlich auf der rechten Seite von Bild 4.13 die Reduktionsrate aufgetragen. Das Reduktionsverhalten von NiO-Pulver mit und ohne zusätzlich beige-mischtes YSZ-Pulver ist nahezu identisch. Völlig anders präsentiert sich jedoch der Verlauf der Reduktion bei der Bulkprobe. Der Umsatz der ersten Stufe sowie deren Reduktionsrate sind signifikant verringert und zu höheren Temperaturen verschoben. Beginn und Abschluss der zweiten Stufe, welche eine höhere Geschwindigkeit aufweist als die erste Stufe, liegt mehr als 200 °C höher im Vergleich zum Pulver und aus der differentiellen Auftragung ist im oberen Temperaturbereich ein dritter Peak ersichtlich. Insgesamt ist die Reduktion erst bei 1000 °C abgeschlossen.

Im Anschluss wurde der Einfluss der Korngröße, sowohl von NiO als auch von 8YSZ, auf das Reduktionsverhalten untersucht. Für NiO wurden die Korngrößen 0.5 und 1.4 μm gewählt, für 8YSZ 0.2 und

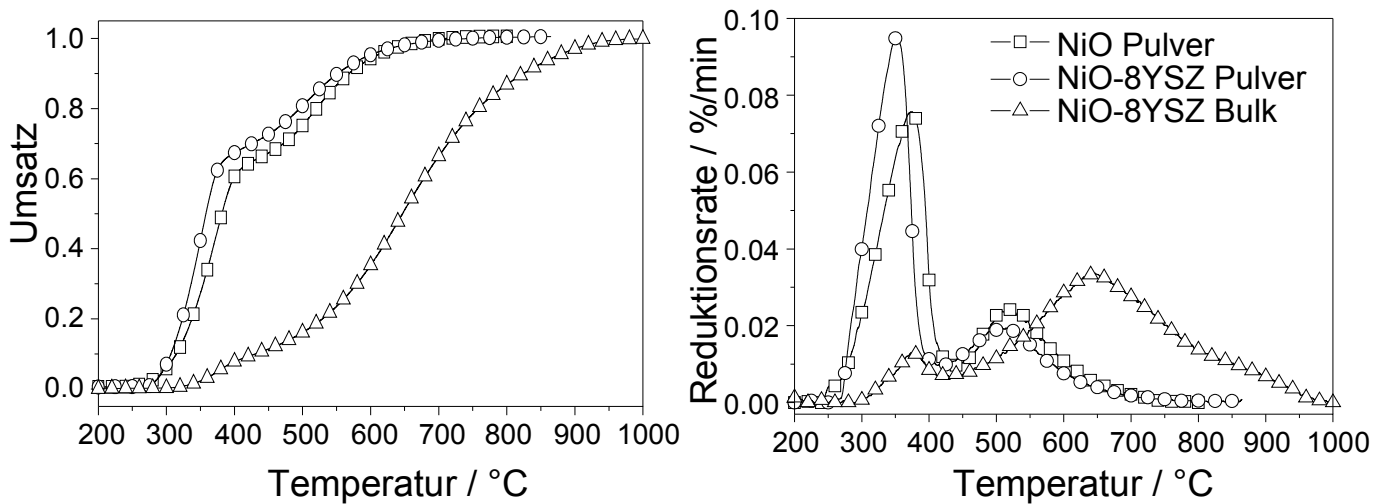


Bild 4.13: Vergleich der Reduktion von NiO Pulver ($0.5\mu\text{m}$), einer ungesinterten NiO-8YSZ Pulvermischung (65 mol% NiO/ $0.5\mu\text{m}$ - 35 mol% 8YSZ/ $0.2\mu\text{m}$) und einer bei 1300°C gesinterten Bulkprobe identischer Zusammensetzung [83, 84].
Links: Umsatz; Rechts: Reduktionsrate

$0.8\mu\text{m}$. Der NiO-Anteil betrug jeweils 65 mol% und die Sintertemperatur lag bei 1300°C . Die Messkurven sind in Bild 4.14 dargestellt. Die Kurven unterscheiden sich in ihrem Verlauf nicht wesentlich. Ein

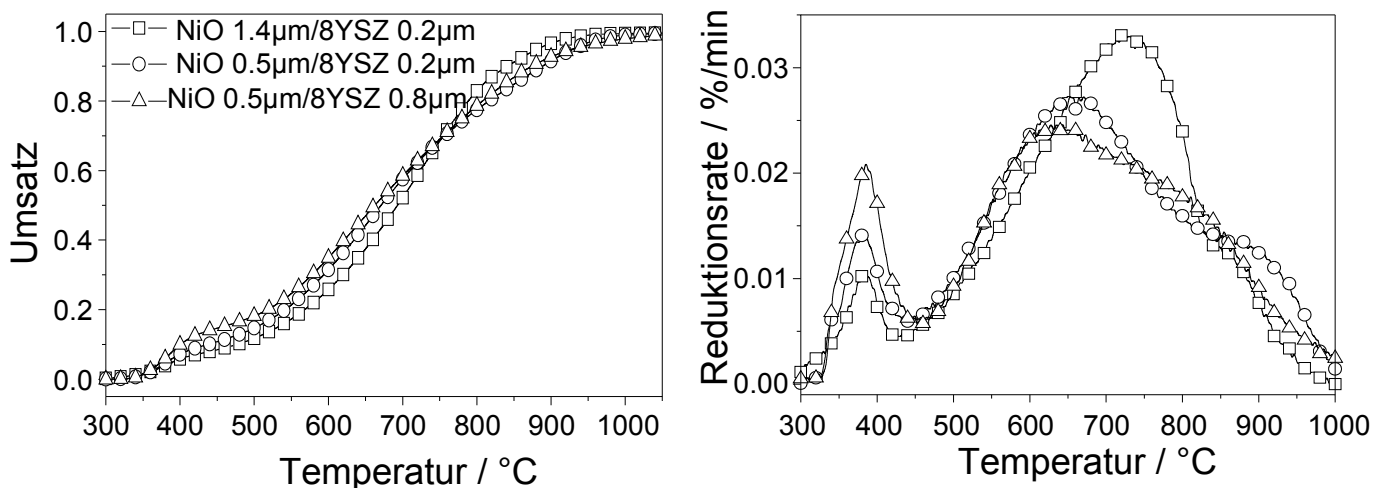


Bild 4.14: Vergleich des Reduktionsverhaltens von NiO-8YSZ Bulkproben bei Variation der Korngröße von NiO bzw. 8YSZ [83, 84].
Links: Umsatz; Rechts: Reduktionsrate

Vergleich der Proben mit unterschiedlichen NiO-Korngrößen lässt erkennen, dass, wie schon bei den reinen Pulverproben, der größere Korndurchmesser aufgrund der geringeren Oberfläche die Reduktionsgeschwindigkeit vermindert. Desweiteren ist der Peak der zweiten Stufe zu höheren Temperaturen hin verschoben. Interessanterweise sind jedoch auch Unterschiede in den beiden Bulkproben mit identischer NiO-Korngröße zu sehen. Eine Verringerung der 8YSZ-Korngröße führt ebenfalls zu einer Verminderung der Reduktionsgeschwindigkeit in der ersten Massestufe. Generell lässt sich bei allen drei Proben feststellen, dass im Gegensatz zu den Pulverproben die Reduktionsrate der zweiten Stufe deutlich größer als die der ersten Stufe ist und sich daran ein dritter Prozess anschließt. Ein ähnliches Verhalten konnte auch bei den thermisch vorbehandelten Pulver detektiert werden. Jedoch nicht so ausge-

prägt wie hier.

Auch die Sintertemperatur sollte erwartungsgemäß einen Einfluss auf das Reduktionsverhalten der Bulkproben haben. Bei unveränderter Zusammensetzung (65 mol% NiO/0.5 μm - 35 mol% 8YSZ/0.2 μm) wurde deshalb die Sintertemperatur zwischen 1200 und 1400 °C variiert. Die Ergebnisse sind in Bild 4.15 dargestellt. Je geringer die gewählte Sintertemperatur war, desto weiter ist die Reduktionskurve

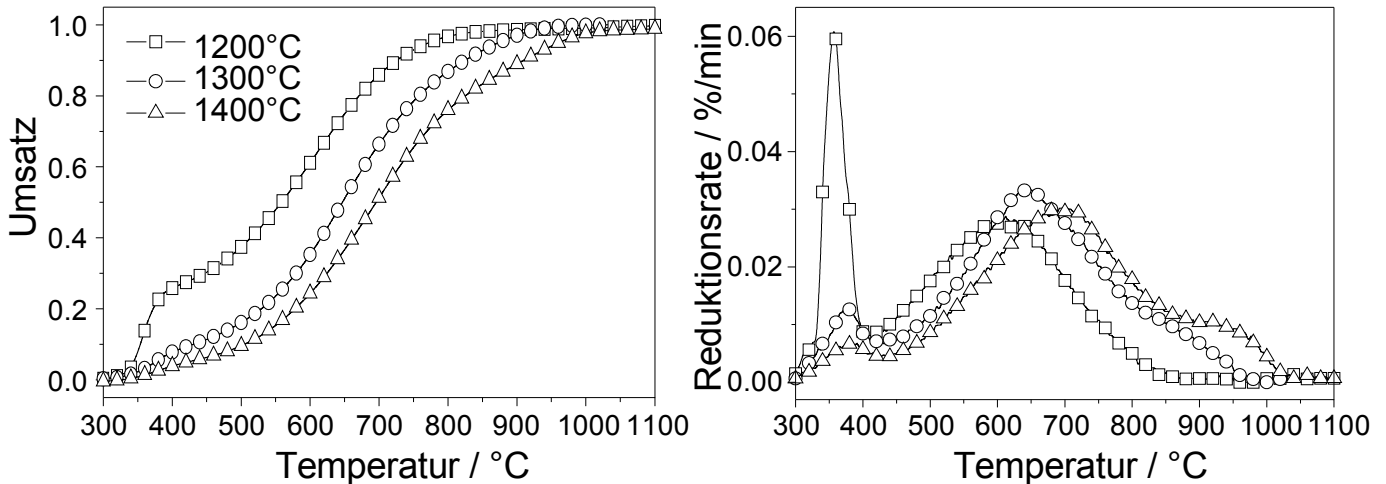


Bild 4.15: Vergleich des Reduktionsverhaltens von NiO-8YSZ Bulkproben bei Variation der Sintertemperatur [83, 84].

Links: Umsatz; Rechts: Reduktionsrate.

hin zu niedrigeren Temperaturen verschoben. Der Start der Reduktion fällt bei den Kurven zusammen, wohingegen der Abschluss der zweiten Massestufe sich klar unterscheidet. Die Lage des ersten Peaks ist zwar unverändert, jedoch weist die bei 1200 °C gesinterte Probe eine signifikant höhere Reduktionsrate auf, die sich auch in der größeren ersten Massestufe widerspiegelt. Die Reduktionsrate in der zweiten Stufe nimmt leicht bei Erhöhung der Sintertemperatur zu. Der dritte Peak bei 850 bis 900 °C ist nur bei den beiden höheren Sintertemperaturen erkennbar.

Schließlich folgte die Untersuchung des Einflusses der Heizrate. In Bild 4.16 sind die Reduktionskurven einer NiO-8YSZ Bulkprobe (65 mol% NiO/0.5 μm - 35 mol% 8YSZ/0.2 μm) in Abhängigkeit der Heizrate abgebildet. Wie bei den Pulverproben verschieben sich mit zunehmender Heizrate die Kurven hin zu höheren Temperaturen, wobei der Reduktionsbeginn relativ unverändert bleibt. Der Umsatzanteil der ersten Stufe sinkt mit steigender Heizrate, wohingegen der Anteil der zweiten Stufe ansteigt. Die Reduktionsraten beider Stufen erhöhen sich deutlich. Der schon zuvor beobachtete dritte Peak tritt nur bei der höchsten Heizraten auf.

4.3.2.2 Oxydation

Im Gegensatz zum Ni-Pulver, bei dem die Oxydation nicht vollständig im dynamischen Bereich bis 1300 °C abgeschlossen werden konnte, war es möglich die Oxydation einer reduzierten Bulkprobe bis 1000 °C mit den gewählten Heizraten vollständig abzuschließen, so dass keine Isotherme angehängt werden musste. Die Untersuchungen zur Oxydationskinetik beschränkten sich hierbei auf die Variation der Heizrate und der Zusammensetzung der Bulkproben.

In Bild 4.17 ist ein Vergleich des Oxydationsverhaltens von Pulver und Bulkprobe abgebildet. Der Start der beiden Reaktionen liegt dicht beieinander. Erst im weiteren Verlauf der Oxydation kommt es zu deutlichen Unterschieden. Die erste Stufe beim Pulver ist erst bei 1000 °C abgeschlossen, wohingegen bei der Bulkprobe dies bereits bei 650 °C erreicht ist. Ein Blick auf die Oxydationsrate zeigt deutlich, dass

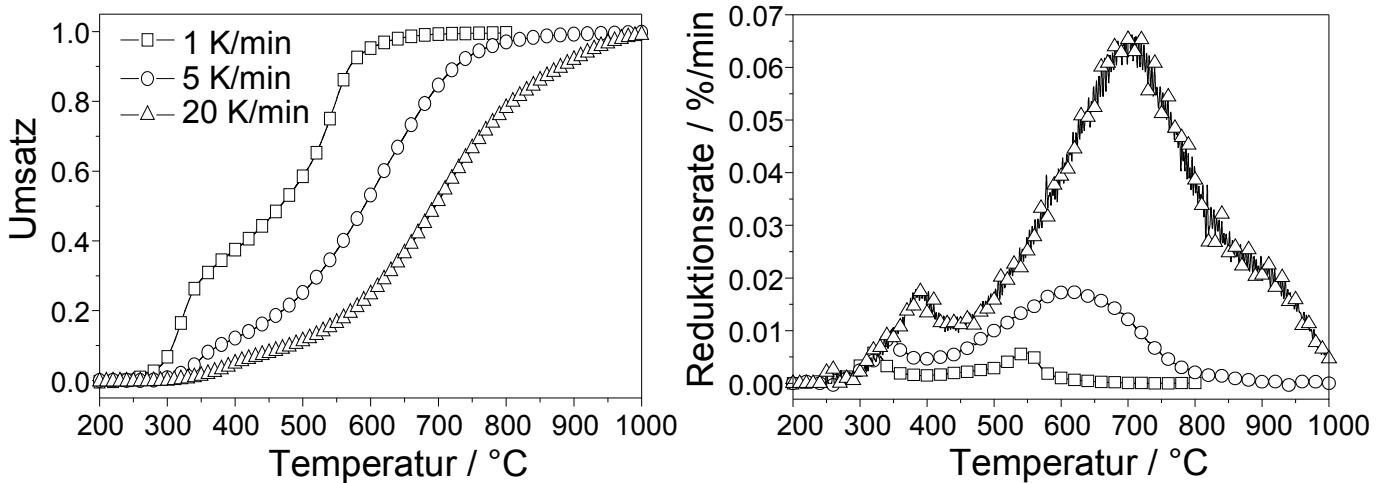


Bild 4.16: Vergleich des Reduktionsverhaltens von NiO-8YSZ Bulkproben bei Variation der Heizrate [83].
Links: Umsatz; Rechts: Reduktionsrate

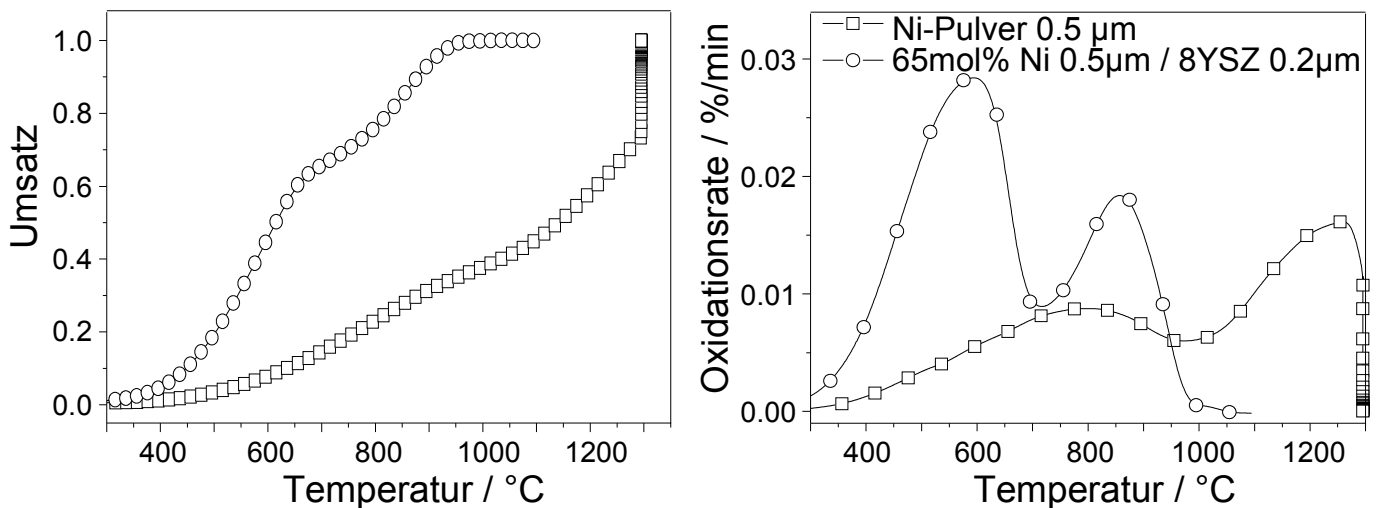


Bild 4.17: Vergleich der Oxydation von Ni-Pulver (reduziert aus NiO 0.5 µm) und einer bei 1300 °C gesinterten Ni-8YSZ Bulkprobe (reduziert aus 65 mol% NiO/0.5 µm - 35 mol% 8YSZ/0.2 µm) [83].
Links: Umsatz; Rechts: Oxidationsrate

beide Oxydationsstufen bei der Bulkprobe zu kleineren Temperaturen hin verschoben sind und auch dass die Rate an sich größer ist. Das Maximum der Oxydationsrate liegt nun im Gegensatz zum Pulver beim ersten Peak.

Wie bereits bei der Reduktion geschehen, wurde auch die Oxydation zweier Bulkproben unterschiedlicher Zusammensetzung verglichen: 65 mol% Ni/0.5 µm - 35 mol% 8YSZ/0.2 µm und 75 mol% Ni/1.0 µm - 25 mol% 8YSZ/0.8 µm¹¹. Beide Bulkproben wurden bei 1300 °C gesintert. Die Oxydationskurven sind in Bild 4.18 dargestellt. Liegen die Kurven beim Start der Oxydation und während der ersten Massestufe noch dicht zusammen, so läuft die weitere Oxydation in der Bulkprobe mit 65 mol% Ni und kleineren Korngrößen schneller ab und schließt bei einer niedrigeren Temperatur. Die Probe mit den größeren Nickelkörnern offenbart eine deutliche Abnahme der Oxydationsrate in der zweiten Massestufe.

Eine Variation der Heizrate wurde in einer abschließenden Untersuchung gefahren und die Ergebnisse sind in Bild 4.19 zu sehen. Eine Erhöhung der Oxydationsgeschwindigkeit mit steigender Heizra-

¹¹ Die Korngrößen beziehen sich auf die NiO-Ausgangspulver.

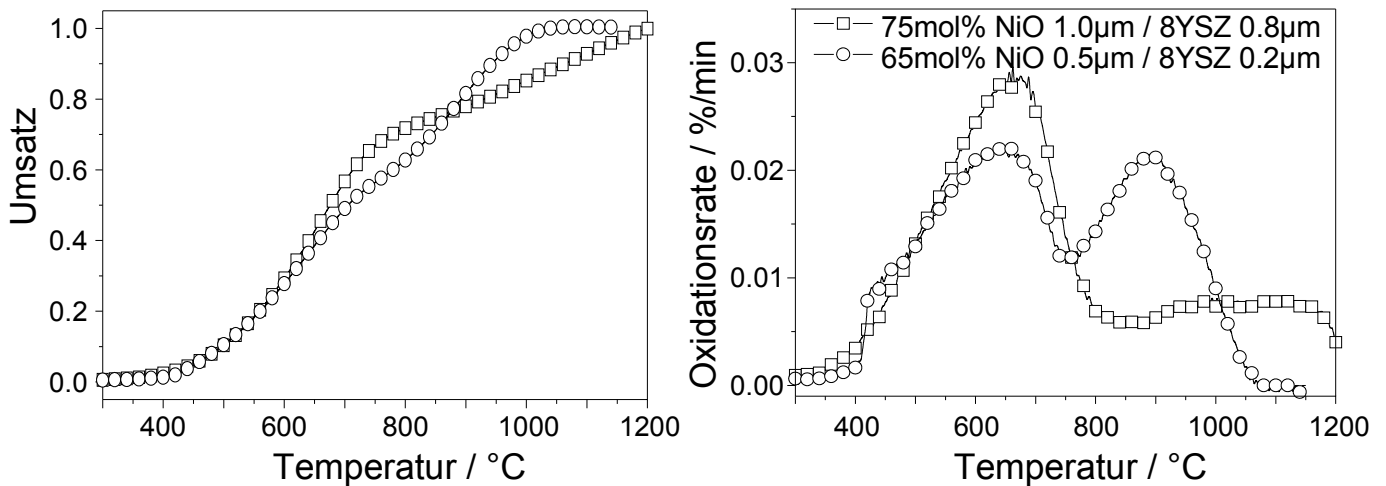


Bild 4.18: Vergleich des Oxydationsverhaltens von Ni-8YSZ Bulkproben bei Variation der Korngröße und der Zusammensetzung [83].

Links: Umsatz; Rechts: Oxydationsrate

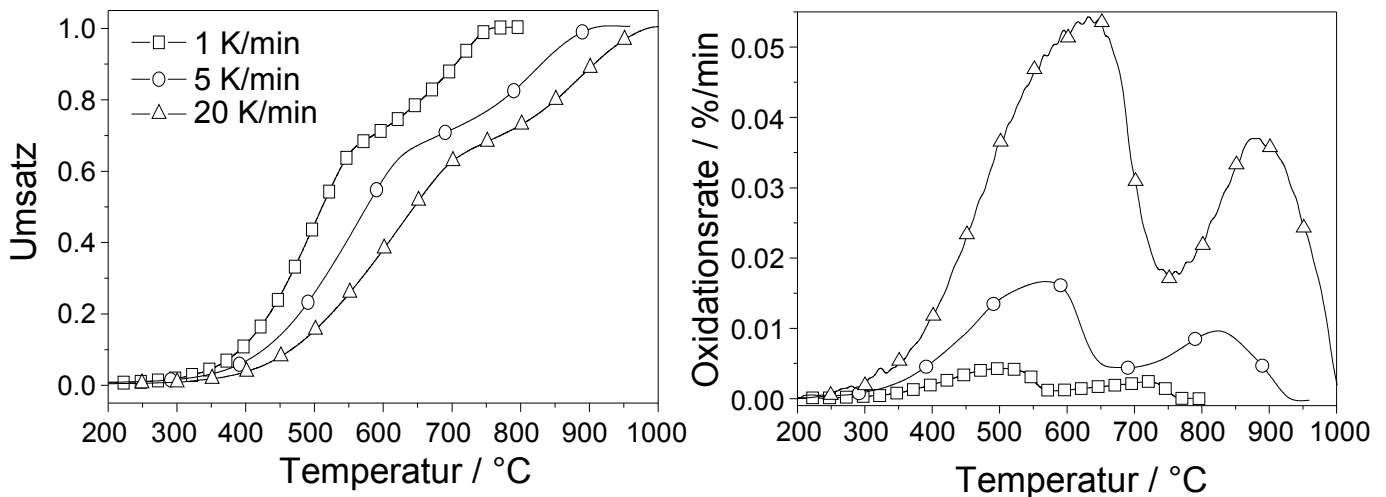


Bild 4.19: Vergleich des Oxydationsverhaltens von Ni-8YSZ Bulkproben bei Variation der Heizrate [83].

Links: Umsatz; Rechts: Oxydationsrate

te sowie einer Verschiebung der Massestufen zu höheren Temperaturen hin konnte festgestellt werden. Der Beginn verschiebt sich von 225 auf 290 °C und das Oxydationsende von 770 auf 1030 °C für die höchste Heizrate. Bei einer Heizrate von 1 K/min ist die Oxydationsrate beider Massestufen noch gleich, doch dann steigt die Rate der ersten Stufe wesentlich stärker an. Die beiden Massestufen weisen eine geringe Abhängigkeit ihres Anteils am Gesamtumsatz von der Heizrate auf.

4.3.2.3 XRD

Wie beim Pulver sollte auch bei den Bulkproben festgestellt werden, ob während der Reduktion bzw. Oxydation des enthaltenen NiO/Ni Fremdphasen auftreten, insbesondere im Hinblick auf das enthaltene 8YSZ. Das Auftreten einer chemischen Verbindung zwischen Ni/NiO und 8YSZ könnte wesentlichen Einfluss auf die Kinetik haben. Im XRD wurden die Spektren einer vollständig reduzierten, teilreduzierten, vollständig oxidierten und teiloxidierten Bulkprobe aufgenommen. Die Teilreaktionen wurden nach dem Abschließen der ersten Massestufe abgebrochen. Zum Vergleich wurden die Spektren von

reinem Nickel, Nickeloxid und 8YSZ herangezogen. Alle Peaks im XRD-Spektrum der unterschiedlichen Reduktions- bzw. Oxydationsstadien stellten die Superposition aus den Spektren von Ni, NiO und YSZ dar und konnten alle den Ausgangsspektren eindeutig zugeordnet werden. Die Bulkproben enthielten, oberhalb der Nachweisgrenze von 1 gew.% keine nachweisbaren Fremdphasenanteile.

4.4 Redox-Stabilität

Im Dilatometer wurde der Einfluss von den Parametern Sintertemperatur, Zusammensetzung und Korngröße auf die relative Längenänderung bei Reduktion und Oxydation der NiO/Ni-8YSZ Bulkproben untersucht [83]. Dazu wurden so genannte Redox-Zyklen bei einer konstanten Temperatur von 950 °C gefahren. Unter einem Redox-Zyklus ist die Reduktion und anschließende Oxydation zu verstehen. Der Messablauf sah folgendermaßen aus:

- Aufheizen der Probe auf 950 °C mit 15 K/min in Stickstoff
- Haltezeit von 10 min
- Start des Redox-Zyklus
 - (1) Vollständige Oxydation des Cermets mit dem Gasgemisch 80 vol% O₂ + 20 vol% N₂ für 60 min
 - (2) Spülen des Probenraumes mit Stickstoff für 20 min
 - (3) Vollständige Reduktion des Cermets mit dem Gasgemisch 10 vol% H₂ + 90 vol% N₂ für 60 min
 - (4) Spülen des Probenraumes mit Stickstoff für 20 min
- dreimaliges Durchlaufen des Redox-Zyklus
- Abkühlen auf Raumtemperatur mit 15 K/min in Stickstoff

Durch vorige Messungen in der Thermowaage wurde bei diesen Parametern eine vollständige Oxydation bzw. Reduktion verifiziert. Die Reduktion dauert ca. 15 min und die Oxydation ca. 10 min.

Zuerst wurde der Einfluss unterschiedlicher Korngrößen von Ni und 8YSZ bei ansonsten gleicher Zusammensetzung (65 mol% Ni) und Sintertemperatur (1300 °C) genauer untersucht. Die Ergebnisse sind in Bild 4.20 dargestellt und in Tabelle 4.3 sind zusätzlich die jeweilige Längenänderung nach jedem Redox-Zyklus aufgelistet. Zunächst einmal fällt auf, dass während und nach der Reduktion der Proben keine Längenänderung festzustellen ist. Im Gegensatz dazu kommt es bei der Reoxydation zu einer Längenzunahme, die von der Mikrostruktur, sprich den Korngrößen von Ni und 8YSZ, abhängt. Bei genauer Betrachtung ist erkennbar, dass es auch schon während der Spülphase mit Stickstoff zu einer leichten Längenzunahme kommt. Der Sauerstoffpartialdruck im Stickstoff¹² ist ausreichend, um eine Teiloxydation des Nickels zu erreichen. Die relativen Längenänderung bei einem Redox-Zyklus bewegen sich in

Tabelle 4.3: Vergleich der Längenänderung bei Redox-Zyklisierung von Ni-8YSZ-Bulkproben bei Variation der Korngrößen von Nickel und 8YSZ (65 mol% Ni, Sintertemperatur 1300 °C).

Korngröße* / μm		Korngrößenverhältnis	Längenzunahme nach Redox / %		
NiO	8YSZ		1.Zyklus	2.Zyklus	3.Zyklus
0.5	0.2	2.5	0.4	0.6	0.6
0.5	0.8	0.6	0.6	0.9	1.2
1.4	0.2	7	0.8	1.7	2.2

* mittlere Korngröße der Ausgangspulver

einem Bereich von 0.4 bis 2.2 %, wobei ein Ansteigen mit jedem Redox-Zyklus zu beobachten ist. Eben-

¹² Stickstoff aus der Flasche mit der Qualität 5.0

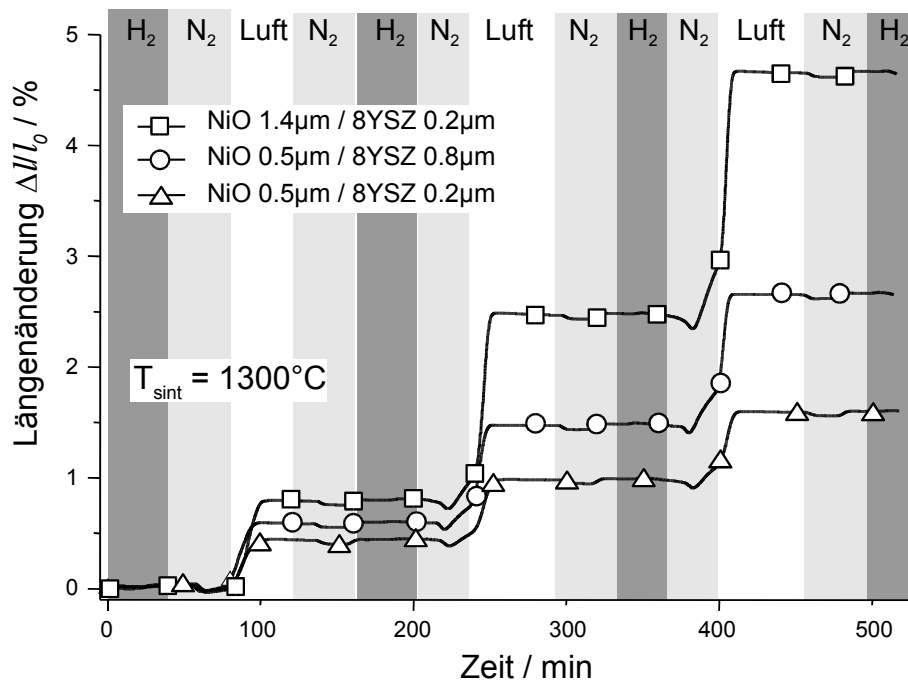


Bild 4.20: Vergleich der Längenänderung bei Redox-Zyklisierung von Ni-8YSZ-Bulkproben bei Variation der Korngrößen von Nickel und 8YSZ (65 mol% Ni, Sintertemperatur 1300°C) [83, 84].

falls verringert sich die Zeit bis zur vollständigen Oxydation von 20 auf 10 min. Auch hier scheint, wie bei den Messungen des thermischen Ausdehnungskoeffizienten, nicht die absolute Korngröße relevant zu sein, sondern das Korngrößenverhältnis, wobei hier eine minimale Längenänderung bei einem Verhältnis von 5:2 erkennbar ist¹³. Die Probe mit einem Korngrößenverhältnis von 7 zeigt im Vergleich dazu eine mehr als dreifache Längenänderung nach drei Redox-Zyklen.

In Bild 4.21 und Bild 4.22 sind REM-Aufnahmen der drei NiO-8YSZ-Bulkproben nach den Redox-Zyklen abgebildet¹⁴. In allen drei Proben haben sich Risse in der 8YSZ-Matrix gebildet, wobei die Rissdich-

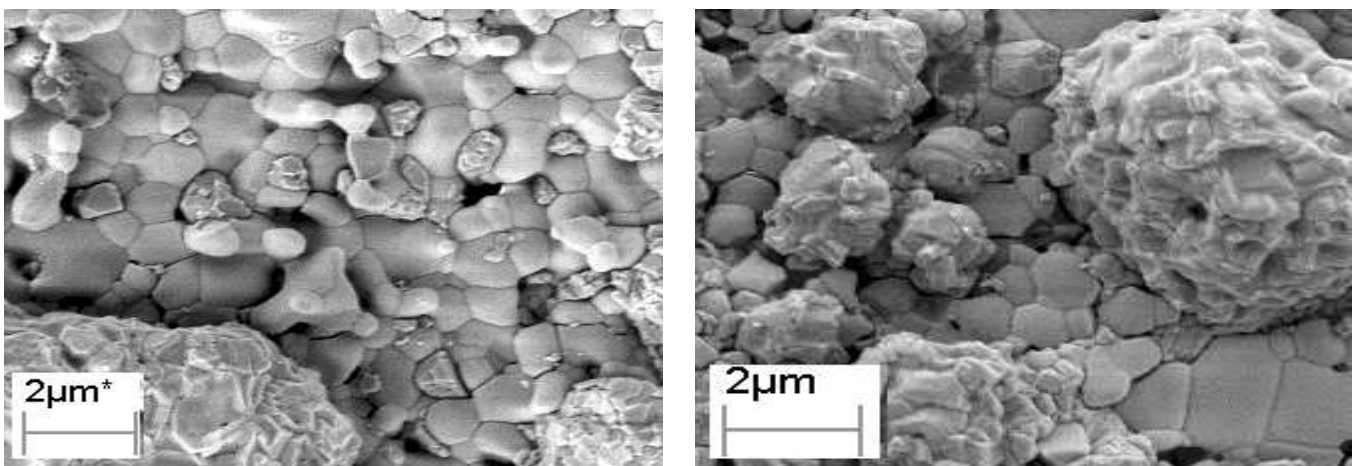


Bild 4.21: REM-Aufnahmen der NiO-8YSZ-Bulkproben nach drei Redox-Zyklen [83].

Links: NiO/0.5μm - 8YSZ/0.2μm; Rechts: NiO/0.5μm - 8YSZ/0.8μm

¹³ beim TEC lag das Minimum bei 3:2

¹⁴ im oxidierten Zustand da die Abkühlung in Stickstoff erfolgte

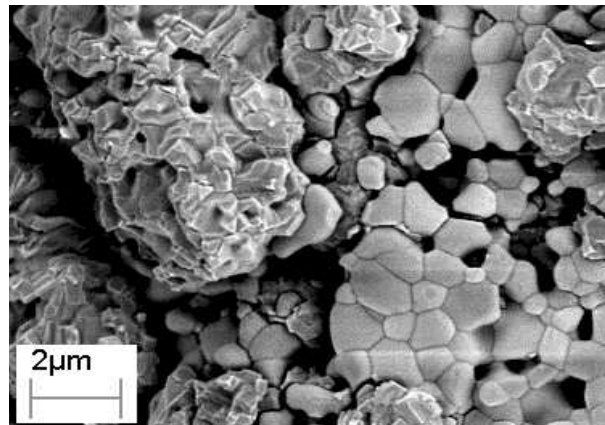


Bild 4.22: REM-Aufnahmen einer NiO-8YSZ-Bulkprobe (NiO/1.4 µm - 8YSZ/0.2 µm) nach drei Redox-Zyklen [83].

te und -größe bei der Proben mit der meisten Längenzunahme entsprechend größer ist. Desweiteren ist auch erkennbar, dass sich NiO-Agglomerate gebildet haben, die wesentlich größer als die Ursprungskörner sind.

In einer weiteren Versuchsreihe wurde der Einfluss der Sintertemperatur auf das Redox-Verhalten untersucht. Die Zusammensetzung wurde dabei nicht verändert und entsprechend der minimalen Längenänderung bei der vorigen Versuchsreihe mit Variation der Korngrößen gewählt (65 mol% Ni/0.5 µm - 35 mol% 8YSZ/0.2 µm). Die Dilatometerkurven sind in Bild 4.23 und die daraus gewonnenen relativen Längenänderungen nach jedem Redox-Zyklus sind in Tabelle 4.4 gegeben. Die relative Längenänderung

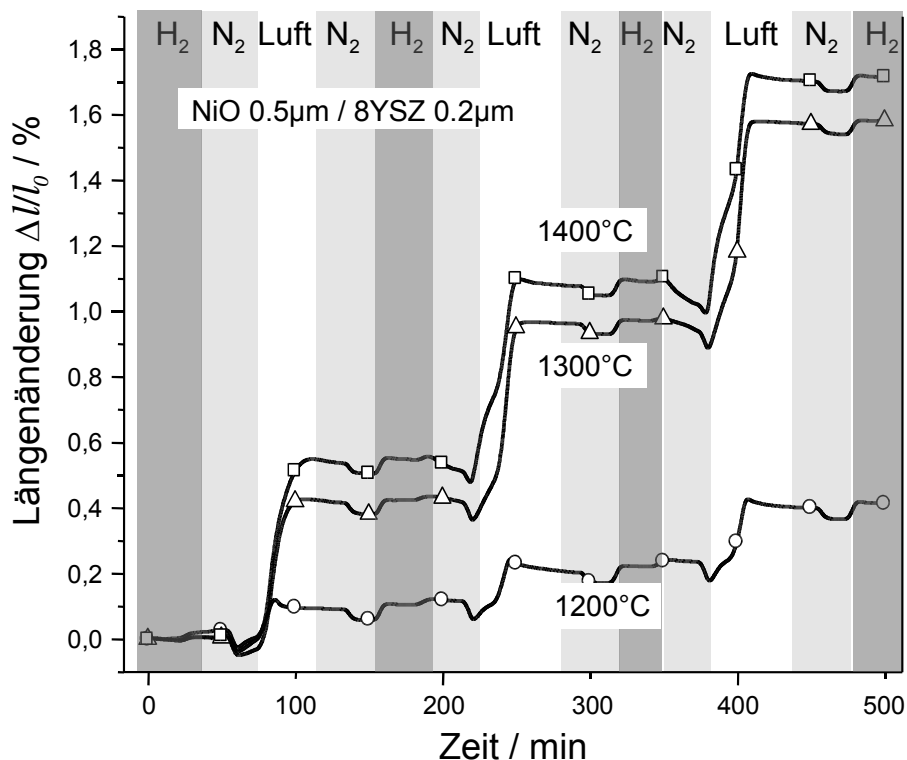


Bild 4.23: Vergleich der Längenänderung bei Redox-Zyklisierung von Ni-8YSZ-Bulkproben unterschiedlicher Sintertemperatur (Zusammensetzung: 65 mol% NiO/0.5 µm - 35 mol% 8YSZ/0.2 µm) [83, 84].

und auch die Unterschiede sind geringer als bei der Variation der Korngrößen. Dennoch ist eine deutliche Zunahme der Längenänderung bei Erhöhung der Sintertemperatur beobachtbar. Dies spiegelt sich

auch in den Tabellenwerten wider. Die bei 1200 °C gesinterte Probe weist nur eine geringe Längenzunahme

Tabelle 4.4: Vergleich der Längenänderung bei Redox-Zyklisierung von Ni-8YSZ-Bulkproben unterschiedlicher Sintertemperatur (Zusammensetzung: 65 mol% NiO/0.5 μm - 35 mol% 8YSZ/0.2 μm).

Sintertemperatur / °C	Längenzunahme nach Redox / %		
	1.Zyklus	2.Zyklus	3.Zyklus
1200	0.1	0.1	0.2
1300	0.4	0.6	0.6
1400	0.6	0.5	0.6

me auf. Ein Blick auf die Proben mittels REM offenbart auch sofort die Unterschiede in der Mikrostruktur (Bild 4.24 und Bild 4.25). Die Bulkprobe mit 1200 °C Sintertemperatur weist insgesamt eine sehr

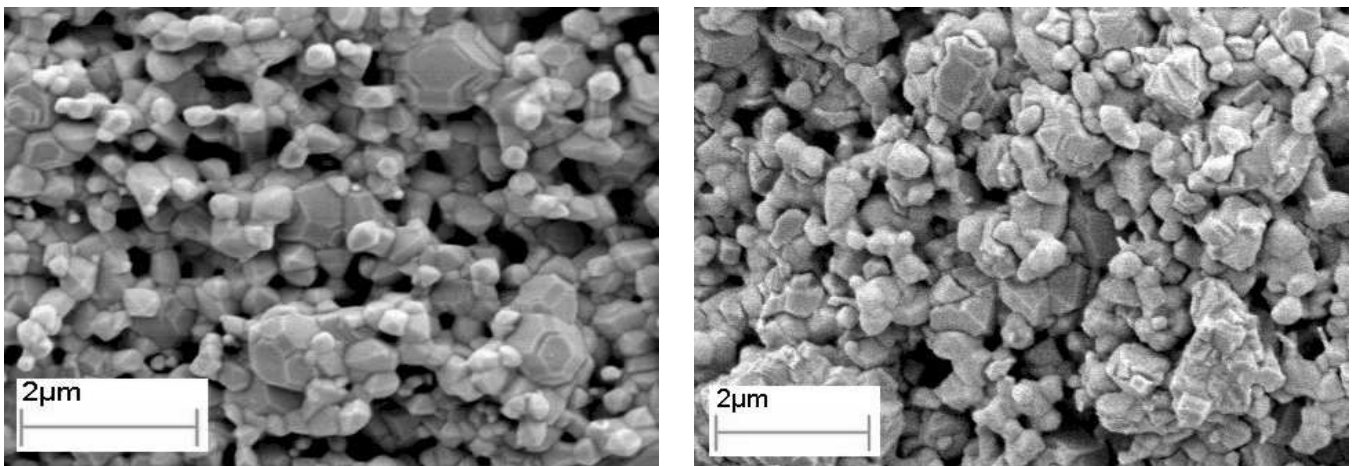


Bild 4.24: REM-Aufnahmen der bei 1200 °C gesinterten NiO-8YSZ-Bulkprobe vor (links) und nach (rechts) drei Redox-Zyklen [83, 84].

feine und poröse Struktur auf, die sich nach der Redox-Zyklisierung kaum verändert hat. Hingegen besaß die bei 1400 °C gesinterte Probe nur eine geringe Porosität vor der Redox-Zyklisierung. Zudem waren die Körner stärker versintert. Während den Redox-Zyklen sind sowohl Mikrorisse als auch Makrorisse, die mit bloßem Auge sichtbar sind, entstanden. Desweiteren haben sich NiO-Agglomerate gebildet.

4.5 Diskussion

Die Untersuchungen an verschiedenen Anodenstrukturen bezüglich deren Porosität, Ausdehnungskoeffizient und Reduktions- und Oxydationskinetik sowie der Redox-Stabilität dienen zur Evaluierung der Zusammensetzung der einzelnen Schichten in einer Mehrschicht-Anode.

4.5.1 Porosität

Die Porosität der hergestellten NiO-8YSZ-Bulkproben zeigte eine deutliche Abhängigkeit vom NiO-Anteil, der Korngrößenverteilung der Ausgangspulver sowie der Sintertemperatur. Betrachtet man die Aus-

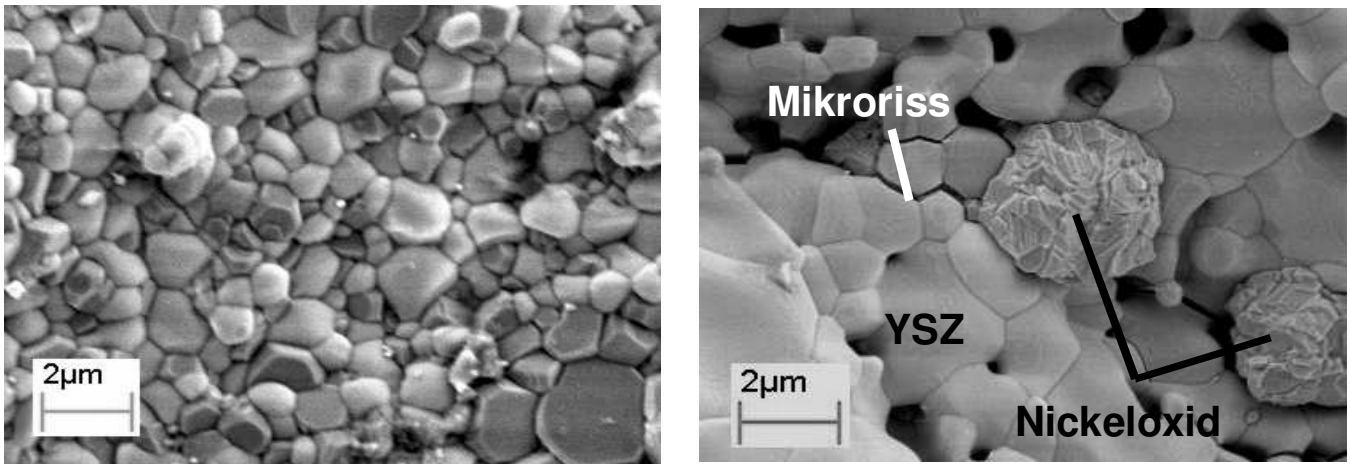


Bild 4.25: REM-Aufnahmen der bei 1400° C gesinterten NiO-8YSZ-Bulkprobe vor (links) und nach (rechts) drei Redox-Zyklen [83, 84].

gangspulver als Kugeln unterschiedlicher Größe so ist dieses Ergebnis nicht verwunderlich, da die Packungsdichte von der Verteilung der Kugeldurchmesser abhängt [30, 31, 62, 63]. Aufgrund von Kornwachstum und Versinterung der Partikel untereinander abhängig vom Ausgangszustand kann jedoch solch ein einfaches Modell von Kugelpackungen nicht mehr angewandt werden, so dass eine Korrelation zwischen Durchmesser und Menge der Ausgangspartikel und Porosität nach dem Sintern nicht möglich ist.

Interessant für die Anwendung ist jedoch nicht die Porosität der Bulkproben nach dem Sintern im oxidierten Zustand, sondern nach der Reduktion von NiO zu Nickel, welche mit einer Volumenabnahme von 41 % einhergeht. Vergleicht man die Porosität der Proben im reduzierten Zustand mit theoretischen Werten, welche anhand der Porosität im oxidierten Zustand und dem NiO-Anteil berechnet wurden, ist eine gute Übereinstimmung erkennbar. Teilweise liegt die gemessene Porosität etwas unter dem Erwartungswert (0 bis 7 %), was darauf hindeutet, dass während der Reduktion Veränderungen in der Mikrostruktur stattfanden. Von ähnlichen Beobachtungen wird auch in der Literatur berichtet [2, 53, 139]. Dies rührt von einem geringen Nachsintern der Proben während der Reduktion bei hohen Temperaturen her (siehe Kap. 4.2).

Insgesamt wurde bei allen Proben nach der Reduktion eine Gesamtporosität von 26 bis 46 % gemessen, wobei die offene Porosität lediglich im Bereich von 11 bis 38 % lag. Für einen möglichst verlustarmen Gastransport ist eine offene Porosität von mindestens 30 % vonnöten. Dies ist insbesondere für die beiden oberen Anodenschichten wichtig, um einen schnellen Transport des Brenngases zu den Dreiphasenpunkten, aber auch einen schnellen Abtransport der Produktgase zu ermöglichen. Die Proben mit einem Nickelanteil von 75 bzw. 85 mol% erfüllen diese Anforderung. Bei 65 mol% Nickel liegt die Porosität in der Regel unter 30 %. Es sei noch anzumerken, dass bei siebgedruckten Anoden eine etwas höhere Porosität zu erwarten ist, da der Pressvorgang, welcher für die Herstellung der Bulkproben notwendig ist, entfällt.

4.5.2 Thermischer Ausdehnungskoeffizient

Der TEC der unterschiedlichen NiO-8YSZ-Bulkproben lag zwischen 11.6 und $13.4 \cdot 10^{-6} \text{K}^{-1}$. Neben der zu erwartenden Abhängigkeit des TEC der NiO-8YSZ-Bulkproben vom NiO-Anteil konnte bei den Messungen auch eine Abhängigkeit vom Verhältnis der Korngrößen von NiO und 8YSZ festgestellt werden (Bild 4.3). Der TEC besitzt ein Minimum bei einem Korngrößenverhältnis von ca. 3:2. Dies ist besonders ausgeprägt bei den Proben mit 75 bzw. 85 mol% NiO. Dies bedeutet, dass selbst bei einem NiO-Anteil von

85 mol% ein TEC unter $13 \cdot 10^{-6} \text{K}^{-1}$ möglich ist. Ein ähnliches Verhalten der Abhängigkeit des TEC von den Korngrößen der Komponenten wurde ebenfalls von Elomari [73] bei einem Al-SiO₂-Cermet beobachtet. Diese Abhängigkeit von den Korngrößen, die ebenfalls schon bei den Porositätswerten detektiert wurde, ist auf die unterschiedliche Packungskonstellation je nach Korngrößenverhältnis zurückzuführen. Wobei auch die räumliche Verteilung der Körner der beiden Phasen NiO und 8YSZ eine Rolle spielt. Bei im Vergleich zu den 8YSZ-Partikeln kleinen NiO-Partikeln bestimmen diese den Ausdehnungskoeffizienten stärker, d. h. der TEC wird größer, da die YSZ-Körner in einer NiO-Matrix eingebettet sind. Bei im Verhältnis zum NiO sehr großen 8YSZ-Partikeln (41 µm) wiederum nähert sich der TEC dem Wert von reinem 8YSZ. Bei gleichen Partikelgrößen wird der TEC hauptsächlich entsprechend den Volumenanteilen der beiden Phasen bestimmt. Dieser Fall wird auch von den verschiedenen theoretischen Abhandlungen zu Eigenschaften von Composite-Materialien [213, 256, 297] behandelt. Dem Autor ist jedoch keine Abhandlung zur theoretischen Beschreibung der Abhängigkeit des TEC von der Mikrostruktur bekannt.

4.5.3 Reduktionskinetik

Die Untersuchungen zur Reduktionskinetik von NiO-Pulvern bzw. NiO-8YSZ-Bulkproben ergaben, dass die Reduktion in mindestens zwei Stufen abläuft aufgrund der sichtbaren Massestufen bzw. Peaks in der differentiellen Auftragung der Reduktionskurven. Die Peakmaxima lagen bei den Pulverproben bei 350 und 500 °C und bei den Bulkproben bei 400 und 650 °C. Untersuchungen von Drescher [70] und Diskin [68], welche den H₂-Konsum bei der Reduktion von NiO-YSZ-Bulks mittels TPR¹⁵ analysierten, fanden ebenfalls zwei Peaks im selben Temperaturbereich. Der Anteil der ersten Massestufe am Gesamtumsatz lag bei den Pulverproben bei ca. 0.6 und bei den Bulkproben bei nur 0.1. Der Reduktionsbeginn, welcher bei den Pulverproben bei ca. 270 °C beobachtet wurde, verschob sich im Falle der Bulkproben zu 300 °C und endete anstatt bei 750 erst bei 1000 °C, so dass die Reduktion der Bulkproben insgesamt deutlich langsamer ablief als bei den Pulverproben.

Die erste Massestufe bei den Pulverproben zeigte eine eindeutige Abhängigkeit vom $p(\text{H}_2)$ und der verfügbaren NiO-Oberfläche. Mit sinkendem $p(\text{H}_2)$ konnte sowohl eine Abnahme des Umsatzes als auch der Reduktionsrate sowie eine Verzögerung des Reduktionsbeginns beobachtet werden (Bild 4.6). Bei einer Absenkung des Gesamtflusses tritt eine deutliche Limitierung auf, sobald das Angebot an Wasserstoff in den Bereich des tatsächlich während der Reduktion umgesetzten Wasserstoffs gelangt. Diese äußert sich in einer drastischen Abnahme der Reduktionsrate und einer Verschiebung des Peakmaximums der ersten Stufe zu höheren Temperaturen (Bild 4.7).

Die erste Massestufe offenbarte ebenso eine deutliche Abhängigkeit von der zur Verfügung stehenden NiO-Oberfläche. Während eine Variation der Korngröße bei den Pulverproben durch unterschiedliches langes Aufmahlen keinen Einfluss auf das Reduktionsverhalten zeigte, da dies nur zu einer Veränderung der Agglomeratgröße führte und die reale Oberfläche, welche durch die wesentlich kleineren Primärpartikel definiert ist, somit unverändert blieb, konnte bei thermischer Vorbehandlung der Pulver, welche eine Vergrößerung der Primärpartikel zur Folge hat, eine deutliche Abnahme der Reduktionsrate und dem Anteil am Gesamtumsatz beobachtet werden (Bild 4.8). Diese Beobachtung konnte bei den Bulkproben bestätigt werden, da hier eine Erhöhung der Agglomeratgröße des NiO-Ausgangspulvers (Bild 4.14) sowie eine Erhöhung der Sintertemperatur (Bild 4.15) ebenfalls eine sichtbare Abnahme der Reduktionsrate der ersten Stufe sowie ihrem Anteil am Gesamtumsatz zur Folge hatte.

Die zweite Massestufe, welche bei der Reduktion der NiO-Pulver einen Anteil von 0.4 am Gesamtumsatz aufwies, zeigte keinerlei Abhängigkeit vom Gesamtfluss. Jedoch konnte eine geringe Erhöhung der Reduktionsrate bei Verminderung des $p(\text{H}_2)$ beobachtet werden. Eine Verringerung der NiO-Oberfläche führte zu einer Verschiebung des Peakmaximums um ca. 150 K nach oben, wobei die Redukti-

¹⁵ Temperature Programmed Reduction

onsgeschwindigkeit gleich blieb oder sich sogar erhöhte (Bild 4.8). Im Falle der Bulkproben erhöhte sich der Anteil der zweiten Massestufen auf 0.9 vom Gesamtumsatz. Eine Erhöhung der NiO-Korngröße der Ausgangspulver bzw. einer Erhöhung der Sinter Temperatur führte wie bei den Pulverproben zu einer Verschiebung des Peakmaximums und einer geringen Erhöhung der Reduktionsgeschwindigkeit (Bild 4.14 und Bild 4.15).

Sowohl bei den Pulver- als auch bei den Bulkproben konnte bei Erhöhung der Heizrate eine Verschiebung der Massestufen bzw. Peaks zu höheren Temperaturen hin sowie eine Erhöhung aller Reduktionsraten beobachtet werden (Bild 4.10 und Bild 4.16). Dies deutet auf eine thermische Aktivierung der Prozesse hin. Desweiteren war eine Abhängigkeit des Anteils der beiden Massestufen am Gesamtumsatz erkennbar. Mit zunehmender Heizrate nahm der Anteil der zweiten Stufe auf Kosten der ersten Stufe zu. Dies ist ein schwerwiegendes Indiz auf zwei konkurrierende Reaktionspfade, die aus jeweils zwei Teilprozessen bestehen [220, 221]. Bei Erhöhung der Heizrate wird der Reaktionspfad mit der höheren Aktivierungsenergie dominant, wohingegen bei kleinen Heizraten der Reaktionspfad mit der niedrigen Aktivierungsenergie in Erscheinung tritt. Entsprechend ändern sich die Anteile um Gesamtumsatz mit der Heizrate.

Bei sehr kleinen Heizraten tritt zusätzlich zu Beginn der Reduktion ein Peak mit relativ kleinem Anteil am Umsatz auf. Desweiteren konnte sowohl bei Pulvern, welcher einer Temperaturbehandlung unterzogen worden waren als auch bei Bulkproben, die oberhalb 1200 °C gesintert worden waren ein vierter Peak bei hohen Temperaturen bzw. großen Heizraten ausgemacht werden, so dass der Reduktionsvorgang in insgesamt sechs Teilprozesse aufgeteilt werden muss. In Bild 4.26 ist eine schematische Darstellung des Reduktionsprozesses wie er sich anhand der gemessenen Reduktionskurven ergibt. Die Buch-

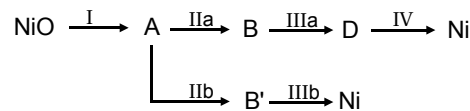


Bild 4.26: Schematischer Ablauf der NiO-Reduktion.

staben A, B, B' und D stellen unbekannte Zwischenprodukte oder -stufen dar, die über Teilprozesse, welche durch Pfeile markiert sind, miteinander verknüpft sind. Da kein prinzipieller Unterschied im Reduktionsverlauf an sich zwischen Pulver und Bulkprobe festgestellt werden konnte, wird dieser Reduktionsablauf für beide als gültig angesehen. Geschwindigkeit und Wichtung der verschiedenen Prozesse ist jedoch unterschiedlich.

Zur näheren Betrachtung der NiO-Reduktion sollte zunächst ein Blick auf die Literatur geworfen werden in der die Reduktion gewöhnlich als ein zweistufiger Vorgang betrachtet wird [37, 44, 108, 245, 251, 276]. Im NiO-Gitter, welches in der NaCl-Struktur vorliegt, existieren, wie in Bild 4.27 dargestellt, Nickelleerstellen (Schottky-Defekte). Für jede Leerstelle V''_{Ni} im Kationengitter muss, um Ladungsneutralität im Kristall zu gewährleisten, die fehlende zweifach positive Ladung von höherwertigen Kationen übernommen werden. Es bilden sich also für jede Leerstelle zwei dreiwertige Nickelionen (siehe Bild 4.27) bzw. zwei Defektelektronen (Löcher), wenn man in den Terminus der Defektchemie übergeht [107, 303].



NiO ist somit *p*-leitend.

Die Reduktion von Nickel beginnt zunächst mit der Chemisorption von H₂ an der NiO-Oberfläche unter Vernichtung von Löchern in einer dünnen Randschicht von 100 bis 1000 Å Dicke, die durch das Symbol (R) gekennzeichnet ist [108].



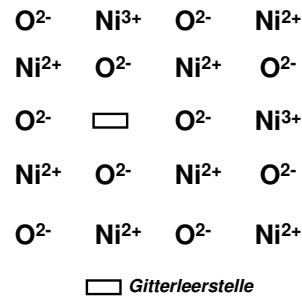


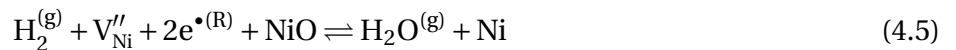
Bild 4.27: Fehlerordnungsmodell des NiO-Gitters mit Ni-Leerstellen [303].

Im Fortgang der Chemisorption erzeugt der adsorbierte H_2 Elektronen in der Randschicht



Durch diese Elektronenstörstellen-Inversion kommt es zur Ausbildung eines p-n-Übergangs zwischen Randschicht und NiO-Innenphase.

Daran schließt sich eine Induktionsphase mit sehr kleiner Reaktionsgeschwindigkeit [245]. Da die Chemisorption des H_2 schnell erfolgt [108], kann diese nicht dafür verantwortlich sein. Die Dauer der Induktionsphase wird vielmehr durch die Vernichtung von Ni-Leerstellen bestimmt, wodurch sich erst eine kritische Anzahl an Nickelkeimen an der Oberfläche bilden kann. Nach Gleichgewichtsbetrachtungen muss die Reaktion



bzw.



so lange unter Vernichtung von Ni-Leerstellen ablaufen, bis das chemische Potential des Nickels in der Randschicht $\mu_{\text{Ni}}^{(\text{R})}$ gleich dem des Ni-Keims $\mu_{\text{Ni}}^{(\text{K})}$ ist. Erst dann kann spontane Keimbildung mit auf der NiO-Oberfläche verteilten Nickelkeimen beginnen. Das Wachstum dieser Nickelkeime, welche sich bevorzugt an Fehlstellen (Korngrenzen, Ecken, Kanten) bilden, konnte in-situ mittels TEM nachgewiesen werden [174, 224]. Die Induktionsphase ist maßgeblich durch den Transport der Nickelionen in der Randschicht bestimmt. Bei fallendem $p(\text{H}_2)$ verlängert sich die Induktionsphase und eine Abnahme der Reduktionsgeschwindigkeit ist zu beobachten [108].

Im Anschluss an die Induktionsphase steigt die Reduktionsgeschwindigkeit zunächst stark an aufgrund der autokatalytischen Wirkung der Nickelkeime [44, 108, 245]. Die metallische Nickelschicht wächst zunächst epitaktisch auf [224] bis sie die gesamte Oberfläche bedeckt. Bei der weiteren Reduktion kann H^+ über Zwischengitterplätze durch die Nickelschicht wandern [303] oder durch kleine Poren, die sich während der Reduktion gebildet haben, zur NiO/Ni-Phasengrenze diffundieren [245]. Gleichzeitig wandert Sauerstoff aus dem NiO-Gitter durch die sich bildende Nickelschicht an die Oberfläche [37, 245, 248] um dort mit dem Wasserstoff in der Gasphase zu reagieren.

Beide Reaktionspfade laufen in Konkurrenz zueinander ab, so dass das in Bild 4.26 vorgeschlagene Reaktionsschema nun mit den Einzelprozessen aufgefüllt werden kann wie in Bild 4.28 dargestellt. Die vorgelagerte Reaktion I symbolisiert die Induktionsphase, die kaum zum Gesamtumsatz beiträgt und den Beginn der Reduktion u. a. in Abhängigkeit des $p(\text{H}_2)$ bestimmt. Der dominante Reaktionspfad ist die Diffusion von H^+ durch die sich bildende Nickelschicht zur NiO/Ni Phasengrenze und der anschließenden Reduktion des Nickel dort. Der entstehende Wasserdampf bricht die Nickelschicht auf und diffundiert durch Poren im Nickel nach außen [108]. Der alternative Reaktionspfad führt über die Diffusion von O^{2-} -Ionen durch die Nickelschicht zur Gasphase. Dieser Pfad trägt im allgemeinen wenig zum Gesamtumsatz bei, da die Diffusion der O^{2-} -Ionen deutlich langsamer als die der Protonen ist. Zu

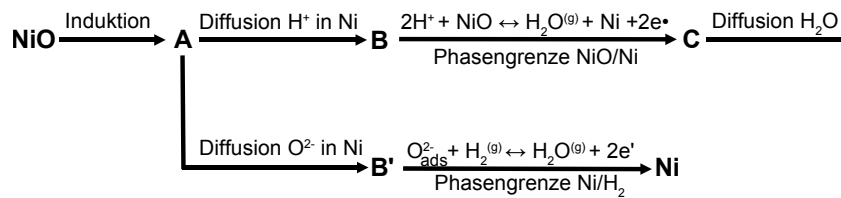


Bild 4.28: Reaktionsschema der Reduktion von NiO in H₂ mit Einzelprozessen.

Beginn der Reduktion ist die Diffusion in beiden Reaktionspfaden noch nicht ausschlaggebend, da die Diffusionswege kurz sind. Die Phasengrenzreaktionen dominieren die Reduktionsrate. Diese erscheinen in der TG-Messung anhand der ersten Massestufe, welche eine Abhängigkeit vom $p(\text{H}_2)$ sowie der NiO-Oberfläche aufweist und somit die Reduktion von NiO im oberflächennahen Bereich repräsentiert. Die Abnahme der Oberfläche aufgrund Versinterung der Körner durch thermische Behandlung des Pulvers oder Sintern der NiO-8YSZ-Bulkproben mindert den Anteil dieses Prozesses am Gesamtumsatz. Mit Fortschreiten der Reduktion wird aufgrund des Anwachsens der Nickelschicht die Diffusion ratenkontrollierend. Dies wird durch die zweite Massestufe symbolisiert, welche die Reduktion des inneren NiO-Volumens darstellt. Sein Anteil wird bei hohen Temperaturen dominant, wenn die Diffusion ausreichend schnell ist. Im unteren Temperaturbereich läuft dieser Reaktionsschritt jedoch nur sehr langsam ab, wegen der kleinen Diffusionskonstanten, was die große Breite des zugehörigen Peaks in der differentiellen Auftragung erklärt. Ebenso überwiegt diese Stufe bei den versinterten NiO-Körnern (Pulver oder Bulk), da das Verhältnis Oberfläche zu Volumen kleiner geworden ist. Bei großen Nickelkörnern und hohen Heizraten bestimmt der letzte Prozessschritt der Abtransport von H₂O von der Phasengrenze NiO/Ni weg die Reduktionsrate.

Bei den bisherigen Betrachtungen zur Reduktion bei den Bulkproben ist die Rolle des YSZ nicht berücksichtigt worden. Ein Vergleich mit den Pulverproben demonstriert allerdings eindeutig eine Verzögerung der Reduktion sowie eine Abnahme der Reduktionsrate. Zur Verdeutlichung ist in Bild 4.29 exemplarisch das Reduktionsverhalten zwischen einem NiO-Pulver, welches bei 1200 °C thermisch vorbehandelt wurde und einer NiO-8YSZ-Bulkprobe, die aus eben diesem NiO sowie 8YSZ-Pulver hergestellt und bei 1300 °C gesintert wurde, abgebildet. Die deutliche Abnahme der Reduktionsrate in der ersten Stufe

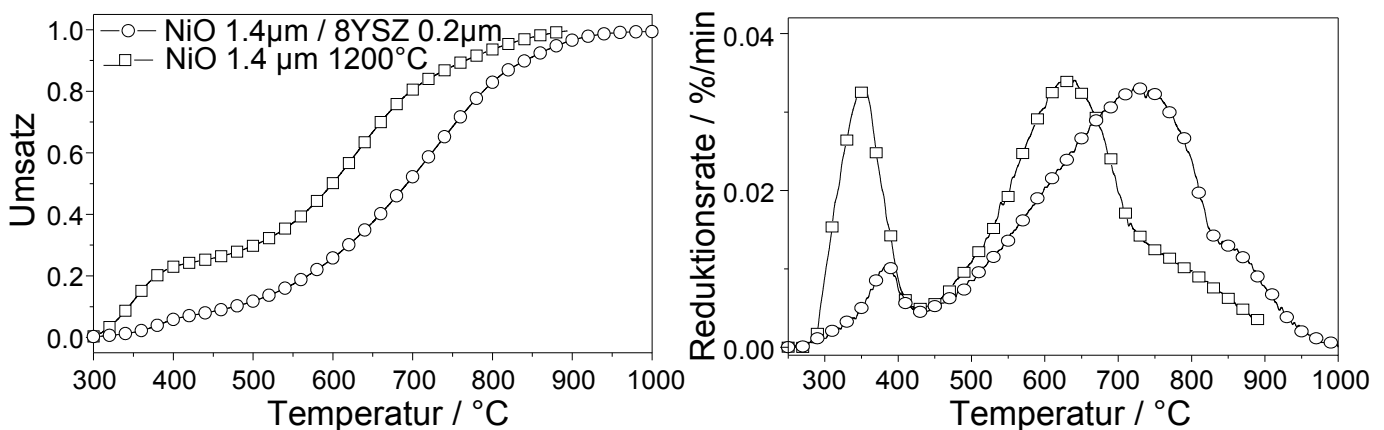


Bild 4.29: Vergleich der Reduktion von NiO Pulver (1.4 µm), welches bei 1200 °C thermisch vorbehandelt wurde und einer Bulkprobe aus diesem NiO-Pulver und 8YSZ bei 1300 °C gesintert (65 mol% NiO/1.4 µm - 35 mol% 8YSZ/0.2 µm).

Links: Umsatz; Rechts: Reduktionsrate

sowie die Verzögerung des Reduktionsbeginns kann in diesem Fall nicht auf die unterschiedliche NiO-

Oberfläche zurückgeführt werden, da der Korndurchmesser von NiO sehr ähnlich ist. Zwar tritt in der Bulkprobe eine stärkere Versinterung der NiO-Körner untereinander und mit den YSZ-Körnern auf, was die dem Gasraum ausgesetzte Oberfläche verringert, dennoch kann dies alleine eine Verminderung der Reduktionsrate um den Faktor 3 wohl nicht erklären. Zudem ist auch eine Verschiebung der zweiten Stufe, welche die Reduktion des inneren NiO-Volumens repräsentiert und somit unabhängig von der Oberfläche ist, um 150 K erkennbar. Zwar deuten XRD-Analysen auf keine Bildung von Fremdphasen zwischen NiO/Ni und YSZ innerhalb der Nachweisgrenze hin. Die Absenkung der Néel-Temperatur im Vergleich zu reinem NiO (siehe Kap. 4.2) könnte aber ein Hinweis auf eine Wechselwirkung zwischen NiO und 8YSZ sein. In der Literatur wurde eine Verzögerung der Reduktion von NiO bei Zugabe verschiedener Materialien wie MgO, Al₂O₃ und YSZ beobachtet [231, 251, 268]. Im Gegensatz dazu berichtet Bonvalet-Dubois von einer beschleunigten Reduktion von NiO in einer CO-Atmosphäre in Gegenwart von Calcium dotierten ZrO₂ (CaSZ) [37]. Dies erklärte er anhand der alternativen Diffusion von O²⁻-Ionen aus dem NiO durch das CaSZ zur Gasphase, was wesentlich schneller ist als die Diffusion durch die sich bildende Nickelschicht. Der Reaktionspfad der schnellen Diffusion von H⁺ über Zwischengitterplätze durch das Nickel ist nicht möglich wie dies hier im Falle der Reduktion von NiO in einer H₂-Atmosphäre möglich ist. Die verzögerte Reduktion in Anwesenheit von YSZ ist daher eher auf die umgekehrte Diffusion von O²⁻-Ionen aus dem YSZ, welches seine Sauerstoffkonzentration auf die Umgebung einstellt, in das nachbarliche NiO zurückzuführen.

4.5.4 Oxydationskinetik

Die Untersuchungen zur Oxydationskinetik beschränkten sich weitestgehend auf die Variation der Heizrate als Parameter. Es wurden die gleichen Proben, welche vorher zur Untersuchung der Reduktionskinetik herangezogen worden waren, verwendet.

Bei der Oxydation von Ni-Pulver wurde ein sehr langsamer Ablauf der Oxydation detektiert, so dass im Vergleich zur Reduktion eine Erweiterung des dynamischen Temperaturprofils auf 1300 °C sowie die Anhängung einer isothermen Phase für eine vollständige Oxydation notwendig war (Bild 4.11). Die Oxydation beginnt bei ca. 250 bis 325 °C und lief wie die Reduktion in zwei Stufen ab, deren Teilumsatz bei ca. 0.5 lag, sich jedoch bei Änderung der Heizrate änderte. Die Maxima der Oxydationsrate lagen bei 700 und 1200 °C, wobei die Rate der zweiten Stufe doppelt so groß ist wie die der ersten Stufe. Insgesamt sind die Oxydationsraten deutlich geringer als die Reduktionsraten an NiO-Pulverproben. Dies kann teilweise auf eine Versinterung der Oberfläche während der vorangegangenen Reduktion zurückgeführt werden. Interessanterweise war die Oxydationsrate der Bulkproben wesentlich höher als beim Pulver, so dass die Oxydation bereits bei 1000 °C abgeschlossen war. Die beiden Maxima der Oxydationsrate verschoben sich deutlich zu kleineren Temperaturen (550 und 850 °C). Vergleichbare Werte für die Oxydation eines Ni-8YSZ-Cermet wurden auch in [279] bestimmt. Bei Variation der Korngröße des Nickel in der Bulkprobe war eine Abnahme der Oxydationsrate in der zweiten Massestufe bei Erhöhung der Korngröße festzustellen. Eine Erhöhung der Heizrate führte erwartungsgemäß zu einer Zunahme der Oxydationsrate. Desweiteren konnte eine Verschiebung der Umsatzanteile beobachtet werden, so dass wie im Falle der Reduktion von zwei konkurrierenden Reaktionspfaden auszugehen ist. Ein mögliches Reaktionsschema ist in Bild 4.30 zu sehen. Wiederum ist der prinzipielle Reaktionsablauf bei Pulver und

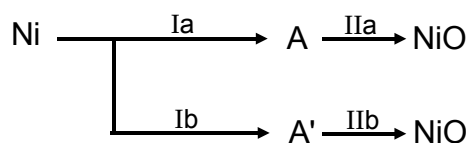


Bild 4.30: Schematischer Ablauf der Ni-Oxydation.

Bulk als gleich anzusehen.

Laut Literatur beginnt die Oxydation von Nickel mit einer Adsorption und anschließender Dissoziation von O_2 an der Nickeloberfläche [107, 160].



Es bilden sich komplexe Strukturen, die zu einer Veränderung der Oberfläche führen [160]. Nach vollständiger Bedeckung der Oberfläche mit chemisorbiertem O_2 bilden sich an Inhomogenitäten wie Ecken, Kanten und Versetzungen Oxidkeime, die anwachsen bis sie die gesamte Oberfläche bedecken. Diese Phase der Ausbildung eines dünnen Oxidfilms wird als Induktionsperiode bezeichnet. Die Bildung von positiven Defektelektronen in der dünnen Randschicht führt zur Ausbildung einer Raumladungszone, die zunächst die Oxydationsrate bestimmt. Elektronen wandern in Richtung Gasphase, wo sie an der Phasengrenze NiO/Gasphase durch die Bildung von O^{2-} verbraucht werden (Gl. 4.2) und wegen der damit verbundenen Bildung eines Leerstellenüberschusses wandern Nickelleerstellen (V''_{Ni}) mit Hilfe des elektrischen Feldes der Raumladungszone schon bei niedrigen Temperaturen durch das NiO-Gitter (Bild 4.27) zur Ni/NiO Phasengrenze. Die Schichtdicke wächst proportional zur zweiten oder dritten Wurzel der Zeit bis das Anwachsen der Oxidschichtdicke¹⁶ die Raumladungszone weitgehend abgeschwächt hat. Die weitere Oxydation wird nun diffusionskontrolliert entsprechend der Wagner-Theorie [107, 160, 303]. Einerseits wandern V''_{Ni} durch das NiO-Gitter zur Ni/NiO Phasengrenze andererseits wandern aber auch O^{2-} -Ionen in die gleiche Richtung durch das NiO-Gitter, so dass die Oxidschicht sowohl an der Grenze NiO/Gasphase als auch an der Grenze Ni/NiO anwächst [303].

Das vorgeschlagene Reaktionsschema in Bild 4.30 kann somit mit Leben erfüllt werden wie in Bild 4.31 dargestellt. Nach der Ausbildung eines dünnen Oxidfilms stehen zwei konkurrierende Reaktions-

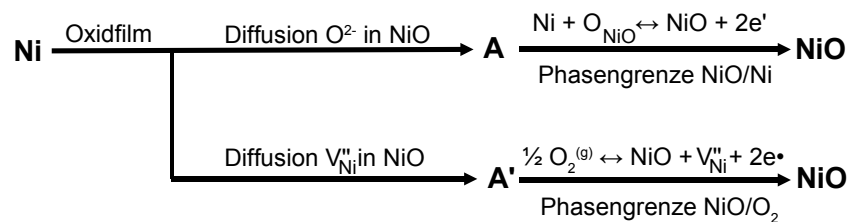


Bild 4.31: Reaktionsschema der Oxydation von Nickel mit Einzelprozessen.

pfade zur Verfügung. Ein Pfad führt über die Diffusion von O^{2-} , welche zuvor aus der Gasphase an der NiO-Oberfläche dissoziativ adsorbiert sind¹⁷, durch die Oxidschicht zur Phasengrenze NiO/Ni mit anschließender Oxydation der Nickelschicht. Alternativ wandern Nickelleerstellen durch das NiO aufgrund eines Konzentrationsgradienten zur Gasphase, so dass die Oxidschicht auch von außen weiter wächst [303]. Die Diffusionsrate der V''_{Ni} im NiO ist in der Regel schneller als die der O^{2-} [160], so dass dieser Reaktionspfad bevorzugt wird. Zu Beginn der Oxydation bestimmen wie schon bei der Reduktion die Phasengrenzreaktionen die Oxydationsrate. Dies ist die erste Massestufe. Nach Anwachsen der Oxidschicht kontrollieren dann aber die Diffusionsvorgänge die Oxydationsrate, so dass die zweite Massestufe sichtbar wird. Die Abnahme der Oxydationsrate der zweiten Massestufe bei Erhöhung der Korngröße ist daher auf die längeren Diffusionswege zurückzuführen. Die im Vergleich zur Reduktion kleineren Raten sind anhand der kleineren Diffusionsraten im NiO erklärbar.

Wie bei der Reduktion ist auch hier ein Einfluss des 8YSZ auf die Oxydationskinetik feststellbar. Die Ausbildung von Fremdphasen ist wiederum auszuschließen, da diese weder mittels XRD nachweisbar waren noch aus der Literatur bekannt sind [267]. Dennoch ist eine deutliche Absenkung des Curie-

¹⁶ oftmals auch Zunderschicht genannt

¹⁷ Die Adsorption läuft im allgemeinen sehr schnell ab [107], so dass sie hier nicht im Reaktionsschema auftritt.

Punkt, welcher bei reinem Nickel bei 358 °C [303] ist, um 50 K zu beobachten (siehe Kap. 4.2), so dass eine Wechselwirkung zwischen den beiden Werkstoffen nicht auszuschließen ist. Die beschleunigte Oxydation der Bulkproben im Vergleich zum Nickelpulver ist aber eher auf den alternativen Transport der O^{2-} -Ionen über das 8YSZ, was wesentlich schneller ist als die Diffusion durch die NiO-Schicht, zurückzuführen.

4.5.5 Redox-Stabilität

Die Untersuchungen zur Redox-Stabilität der Anode stellen ein wichtiges Kriterium für den Betrieb der SOFC unter realen Betriebsbedingungen dar. Abgesehen von den elektrochemischen Eigenschaften der Anode ist auch ihre strukturelle Integrität als wichtig anzusehen. Die Längenänderung unterschiedlicher Ni-8YSZ-Bulkproben wurde daher in einem Dilatometer bei Variation der Gasatmosphäre von reduzierend zu oxidierend und umgekehrt bei Betriebstemperatur beobachtet.

Generell konnte bei den Redox-Versuchen festgestellt werden, dass es während der Reduktion zu keiner Längenänderung kam. Dies dürfte auf die stabilisierende Wirkung der keramischen YSZ-Matrix zurückzuführen sein, welche bekanntermaßen keine Volumenänderung beim Atmosphärenwechsel aufweist. Wohingegen die Reduktion des NiO mit einer Volumenabnahme von 41 % verbunden ist. Bei Reoxydation konnte dann aber je nach Zusammensetzung und Herstellungsparametern der Proben eine deutliche Längenzunahme im Bereich von 0.1 bis 2.2 % beobachtet werden. Anhand der beobachteten Längenänderung wurde ein Zeitraum von 10 bis 20 min für die vollständige Oxydation benötigt. Die Längenzunahme bei der Reoxydation lässt sich durch eine Umstrukturierung der Nickelkörner während der Reduktion erklären [2, 53]. Darauf deuteten ja auch schon die Untersuchungen zur Porosität hin. Bei der Reoxydation wächst das Volumen der Nickelkörner um fast 70 %. Ist dann nicht genügend Platz vorhanden, brechen die NiO-Körner die YSZ-Matrix auf, so dass eine Längenzunahme detektiert wird. Dies ist in Bild 4.32 veranschaulicht.

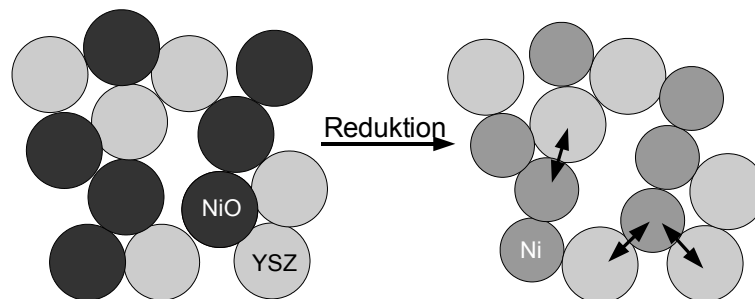


Bild 4.32: Eine Umstrukturierung der Nickelkörner nach der Reduktion kann an den mit Pfeilen gekennzeichneten Stellen zu mechanischen Spannungen bei der Reoxydation führen.

Bei der Variation der jeweiligen Korngrößen von Nickel und YSZ war — wie schon zuvor beim TEC — eine Abhängigkeit der Längenzunahme nach einem Redox-Zyklus von Verhältnis γ der Korngrößen feststellbar (Bild 4.20). Bei den untersuchten Proben wurde für ein Korngrößenverhältnis Ni:YSZ=5:2 die geringste Längenänderung detektiert. Sie war bereits beim ersten Redox-Zyklus um den Faktor 2 geringer als eine Probe mit größeren Nickelkörnern (Korngröße von YSZ unverändert). Dieser Unterschied wurde mit zunehmender Anzahl an Redox-Zyklen deutlicher. Die Oxydationsrate schien hierbei nicht der ausschlaggebende Faktor zu sein, da diese bei allen drei Proben ähnlich war. Vielmehr ist die Mikrostruktur ausschlaggebend.

Eine Absenkung der Sintertemperatur von 1300 auf 1200 °C reduzierte die Längenänderung bei einem Redox-Zyklus auf 0.1 % (Bild 4.23). Dies konnte bei unterschiedlichen Korngrößenverhältnissen beobachtet werden.

Eine Analyse der Mikrostrukturen vor und nach den Redox-Zyklen mittels REM offenbarte bei allen Proben die Ausbildung von Rissen im Gefüge und die Entstehung von Nickel- bzw. NiO-Agglomeraten. Die Anzahl und Größe der Risse korrelierte dabei mit der zuvor gemessenen Längenänderung im Dilatometer nach einem Redox-Zyklus. Eine poröse Struktur feinkörniger Partikel scheint die Volumenänderung des Nickels während den Redox-Zyklen wesentlich besser zu verkraften, als eine dicht gesinterte Struktur aus großen Partikeln (Bild 4.24 und Bild 4.25). Bei einer niedrigen Sinter Temperatur ist zudem der Sinterkontakt zwischen den Körnern nicht so stark ausgeprägt, so dass die gesamte Mikrostruktur einschließlich YSZ bei mechanischen Spannungen besser relaxieren kann. Bei geringer Porosität wird jedoch die YSZ-Matrix aufgebrochen und Nickel sammelt sich an der Oberfläche, wo es bei weiteren Redox-Zyklen bevorzugt agglomeriert.

Untersuchungen in [53] stellten ebenfalls eine deutliche Volumenzunahme bei der Reoxydation von Ni-YSZ-Anodensubstraten fest, die zu Rissen führten. In [279] wurde ein Aufwölben und teilweise Aufbrechen des Anodensubstrats registriert. Eine langsame und homogene Oxydation verhalf jedoch zur Relaxation der mechanischen Spannungen, so dass ein Bruch verhindert wurde.

4.5.6 Leitfähigkeit

Ein weiterer wichtiger Aspekt, der insbesondere für die Stromkollektorschicht zu berücksichtigen gilt, ist die elektrische Leitfähigkeit der Ni-YSZ-Cermets in Abhängigkeit ihrer Zusammensetzung. Bei Überschreiten der Perkolationschwelle, welche bei gleicher Partikelgröße von Nickel und YSZ bei ca. 33 vol% Nickelanteil liegt, steigt die Leitfähigkeit um mehrere Größenordnungen an, da die Nickelkörner nun eine durchgängige Verbindungsmatrix aufbauen können. Aufgrund der bisherigen Untersuchungen ist zu erwarten, dass diese Perkolationschwelle eine Abhängigkeit von der Mikrostruktur d. h. von den Korngrößen von Nickel und YSZ sowie deren Verteilung aufweisen wird. Da die Bestimmung der Perkolationschwelle für unterschiedliche Korngrößenverhältnisse eine Vielzahl von Experimenten erfordern würde, wurde auf Modellierungsansätze aus der Literatur zurückgegriffen.

Zunächst einmal wurde von Fan et al. [76–78] eine allgemein gültige Formel zur Beschreibung von mechanischen und Transporteigenschaften von mehrphasigen Materialien aufgestellt. Neben den reinen Volumenanteilen der verschiedenen Phasen, gehen auch mikrostrukturelle Eigenschaften (Topologie) ein. Mittels einer topologischen Transformation wird eine Zweiphasenmikrostruktur¹⁸ (als α und β bezeichnet) mit beliebiger Korngrößen-, Kornform- und Phasenverteilung wie sie in Bild 4.33a schematisch abgebildet ist, in einen Körper mit drei mikrostrukturellen Elementen¹⁹ abgebildet (Bild 4.33b). Element I (EI) besteht nur aus Körnern der α -Phase mit einem kontinuierlichen Volumenanteil $f_{\alpha c}$ und beinhaltet lediglich α - α Korngrenzen und entsprechendes gilt für das Element II (EII), welches nur Körner der β -Phase enthält. Element III (EIII) beinhaltet nur α - β Fernverkettungen. Dies bedeutet, dass nur in EIII Phasengrenzen existieren. Der Volumenanteil von EIII ist definiert über den Trennungsgrad F_S .

$$F_S = 1 - f_{\alpha c} - f_{\beta c} \quad (4.8)$$

Physikalisch kann der Trennungsgrad als die Wahrscheinlichkeit zur Bildung von α - β Fernverkettungen angesehen werden. Der Volumenanteil $f_{\alpha_{III}}$ der α -Phase im 3-E Körper kann folgendermaßen berechnet werden

$$f_{\alpha_{III}} = \frac{f_{\alpha} - f_{\alpha c}}{F_S} \quad (4.9)$$

wobei f_{α} das Gesamtvolumen der α -Phase darstellt.

Entsprechend gilt für $f_{\beta_{III}}$

$$f_{\beta_{III}} = 1 - f_{\alpha_{III}} \quad (4.10)$$

¹⁸ mehrphasige Systeme können durch iteratives Vorgehen beschrieben werden [78]

¹⁹ als 3-E Körper bezeichnet

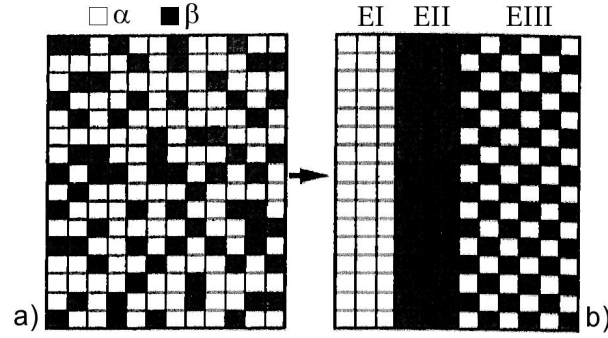


Bild 4.33: Schematische Darstellung der topologischen Transformation einer Zweiphasenmikrostruktur (a) in einen so genannten 3-E Körper (b), der mechanisch und elektrisch äquivalent ist [76–78].

Die Bestimmung der Leitfähigkeit²⁰ σ_{comp} eines Zweiphasensystems mit einer komplexen Mikrostruktur lässt sich nun auf die einfache Bestimmung der Leitfähigkeit des 3-E Körpers reduzieren, welcher mechanisch und elektrisch äquivalent ist, so dass folgt

$$\sigma_{\text{comp}} = \sigma_{\alpha} f_{\alpha c} + \sigma_{\beta} f_{\beta c} + \frac{\sigma_{\alpha} \sigma_{\beta} F_S}{\sigma_{\beta} f_{\alpha \text{III}} + \sigma_{\alpha} f_{\beta \text{III}}} \quad (4.11)$$

$\sigma_{\alpha, \beta}$: Leitfähigkeit der Einzelphasen

Im allgemeinen können die topologischen Parameter aus Schliffbildern der Proben gewonnen werden. Eine monomodale Korngrößenverteilung für beide Phasen jeweils vorausgesetzt, können die kontinuierlichen Phasenanteile $f_{\alpha c}$ bzw. $f_{\beta c}$ auch direkt berechnet werden

$$f_{\alpha c} = \frac{f_{\alpha}^2}{f_{\beta} \gamma + f_{\alpha}} \quad (4.12)$$

$$f_{\beta c} = \frac{f_{\beta}^2}{f_{\beta} + f_{\alpha} / \gamma} \quad (4.13)$$

mit dem Korngrößenverhältnis $\gamma = d_{\alpha} / d_{\beta}$. Im folgenden soll α die Nickelphase und β die YSZ-Phase bezeichnen, so dass $\gamma = d_{\text{Ni}} / d_{\text{YSZ}}$ gilt (siehe Gl. 4.1).

Alternativ kann das kontinuierliche Volumen auch über einen Potenzgesetz approximiert werden

$$f_{\alpha c} = f_{\alpha}^m \quad (4.14)$$

Für $m=1$ liegt eine homogene Verteilung der Phase vor und je größer m wird, desto mehr voneinander isolierte Cluster bilden sich.

Für die Berechnung der Leitfähigkeit eines Ni-YSZ-Cermets in Abhängigkeit der Mikrostruktur wurde nun folgendes Vorgehen ausgewählt. Unterhalb der Perkolationschwelle ϕ_c ist noch keine durchgängige Ni-Matrix vorhanden, so dass die Mikrostruktur der Nickelphase am besten durch Gl. 4.14 mit einem großen Exponenten m beschrieben werden kann. Oberhalb von ϕ_c wird eine homogene Verteilung entsprechend des Korngrößenverhältnisses γ angenommen (Gl. 4.12).

$$f_{\alpha c} = \begin{cases} f_{\alpha}^m, & m = 10 & f_{\alpha c} < \phi_c \\ \frac{f_{\alpha}^2}{f_{\beta} \gamma + f_{\alpha}} & & f_{\alpha c} > \phi_c \end{cases} \quad (4.15)$$

²⁰ Diese Formel kann auch auf andere Transporteigenschaften wie thermische Leitfähigkeit, Dielektrizitätskonstante, Diffusionskoeffizient etc. angewandt werden [78].

Für YSZ wird durchgängig eine homogene Verteilung entsprechend Gl. 4.12 angenommen²¹.

Für die Bestimmung der Perkolationschwelle ϕ_c in Abhängigkeit der Korngrößenverhältnisse γ , wurde auf die Arbeiten von Ioselevich [134] und Sunde [286] zurückgegriffen, die auf der statistischen Verteilung von leitenden und nicht leitenden Partikeln in einem kubischen Gitter basieren. Die kritische Anzahl x_c an Partikeln, die zur Bildung einer durchgängigen leitenden Matrix notwendig ist, lässt sich folgendermaßen berechnen

$$\frac{3x_c}{2} \left[\left(1 + \frac{1}{x_c + (1-x_c)/\gamma^2} \right)^2 + \frac{\Delta}{(x_c + (1-x_c)/\gamma^2)^2} \right] \approx 2 \quad (4.16)$$

Δ bezeichnet hierbei die Korngrößenverteilung der leitenden Partikel²². Für eine monomodale Mischung mit $\Delta = 0$ ergibt sich

$$x_c \left(1 + \frac{1}{x_c + (1-x_c)/\gamma^2} \right)^2 = \frac{4}{3} \quad (4.17)$$

Bei bekannten x_c , welches numerisch berechnet werden muss, da obige Gleichung nicht analytisch lösbar ist, kann daraus die Perkolationschwelle ϕ_c bestimmt werden

$$\phi_c = -\frac{1}{1/\gamma^3 - 1 - 1/(\gamma^3 x_c)} \quad (4.18)$$

Im einfachsten Fall von identischer Partikelgröße von Metall und Keramik ($\gamma = 1$) liegt die Perkolationschwelle bei $\phi_c = 1/3$ d. h. 33 vol%. Dies ist auch der Wert, der sich aus der allgemeinen Perkolations-theorie ergibt [280]. In Bild 4.34 ist die Perkolationschwelle in Abhängigkeit des Korngrößenverhältnisses dargestellt. Es ist zu erkennen, dass die Perkolationschwelle mit sinkender Korngröße der Metallpar-

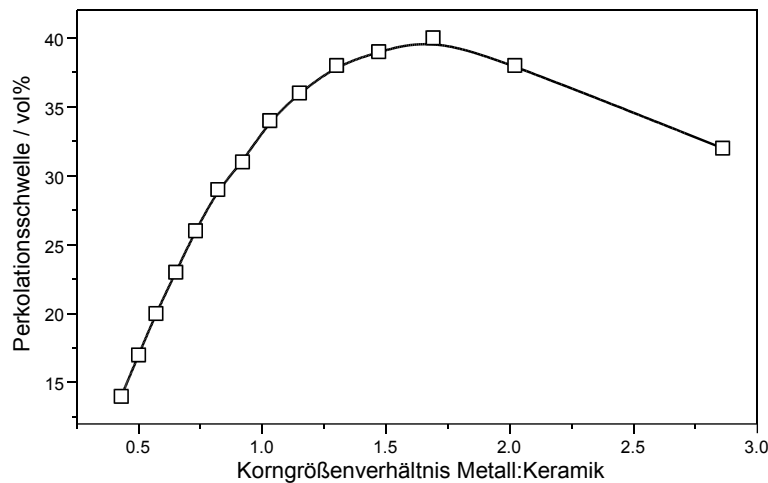


Bild 4.34: Perkolationschwelle in einem Cermet in Abhängigkeit des Korngrößenverhältnisses Metall:Keramik.

tikel kleiner wird.

Mit Hilfe der Gleichungen 4.11, 4.15 und 4.18 kann nun die Leitfähigkeit eines Ni-YSZ-Cermets in Abhängigkeit der Korngrößen von Nickel und YSZ berechnet werden. In Bild 4.35 ist ein Vergleich der berechneten Leitfähigkeitskurven für unterschiedliche Korngrößenverhältnisse Ni:YSZ mit realen Messdaten [143], welche aus Cermets mit identischer Korngröße von Nickel und 8YSZ gewonnen wurden. Die

²¹ bei kleinem YSZ-Anteil setzt auch eine Clusterbildung ein, aber aufgrund der sehr viel kleineren Leitfähigkeit von YSZ im Vergleich zum Nickel kann dies gefahrlos vernachlässigt werden.

²² in unserem Fall die Korngrößenverteilung der Nickelnkörner

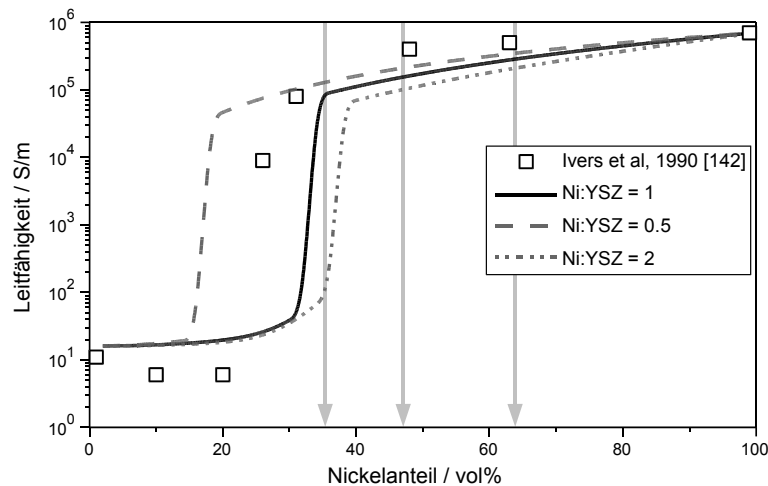


Bild 4.35: Leitfähigkeit eines Ni-8YSZ-Cermets in Abhängigkeit des Ni-Anteils und des Korngrößenverhältnisses Ni:8YSZ. Die Linien sind Simulationen entsprechend Gl. 4.11. Die Symbole stellen reale Messwerte dar [143]. Die Pfeile markieren die Zusammensetzung, der hier untersuchten Proben.

Simulationen geben den Verlauf der Messwerte relativ gut wieder. Wie zu erwarten sinkt die Perkolationschwelle bei im Vergleich zu 8YSZ kleineren Nickelkörnern (Ni:YSZ=0.5) und steigt an bei größeren Nickelkörnern (Ni:YSZ=2). Dies konnte bereits von Kawashima et al. durch Monte-Carlo Simulationen gezeigt werden [154]. Die Perkolationschwelle der Messdaten liegt ein bisschen unterhalb des theoretischen Wert von 33 vol%. Dies mag daran liegen, dass die Korngrößen von Nickel und 8YSZ nicht ganz identisch waren oder dass die Korngrößenverteilung nicht monomodal war. Denn laut Gl. 4.16 verschiebt sich die Perkolationschwelle nach links bei polydispersen Nickelkörnern.

Anhand der Simulationen ist ersichtlich, dass man bei einem Ni-YSZ-Cermet mit 65 mol%²³ Nickel, je nach Korngrößenverhältnis in den Bereich oder gar jenseits der Perkolationschwelle gelangen kann. Dies ist natürlich nicht erwünscht.

4.5.7 Mehrschicht-Anode

Aufgrund der bisherigen Ergebnisse lassen sich nun Richtlinien für den Aufbau einer Mehrschicht-Anode erstellen. Um die Komplexität zu reduzieren wird im folgenden nicht von einem dreischichtigen Aufbau wie in Bild 2.21 im Kap. 2.8 ausgegangen, sondern die Anode wird aus zwei Schichten aufgebaut werden. Die Anforderungen, die sich aus den vorangegangenen Untersuchungen ergeben haben, sind teilweise kontrovers, so dass ein vernünftiger Kompromiss gefunden werden muss.

Die Untersuchungen haben gezeigt, dass der Nickelanteil in allen Schichten auf jeden Fall >65 mol% sein sollte. Eine ungenügende Porosität — insbesondere falls die Sintertemperatur über 1300 °C liegt — und viel wichtiger eine ungenügende Leitfähigkeit wäre ansonsten der Fall. Je nach Korngrößenverhältnis läge der Volumenanteil des Nickel knapp über der Perkolationschwelle oder sogar darunter (siehe Bild 4.35). Simulationen von Kawashima et al. [154] haben zudem ergeben, dass an der Perkolationschwelle nur 20 % der Nickelkörnern an dem durchgängigen Cluster, der die Perkolations bewirkt, beteiligt sind und die restlichen 80 % davon isoliert und somit inaktiv sind. Schon wenige aufgebrochene Nickelverbindungen, wie z. B. durch einen Redox-Zyklus verursacht, würden die Perkolations unterbrechen. Bei 75 mol% sind dagegen 90 % der Nickelkörner miteinander verbunden. Dies ist besonders im Hinblick auf die Langzeitstabilität wichtig. Bei einer möglichen Nickelagglomeration während des Betriebs über mehrere 1000 h würde im Falle eines Nickelanteils von 65 mol% eine Verschiebung der Perkolationschwelle jenseits des Nickelanteils auftreten und ein schnelles Versagen der Anode bewirken.

²³ 36 vol%

Simulationen von Ioselevich [132] kommen ebenfalls zu dem Schluss, dass der Nickelanteil bei 50 vol% liegen sollte, um eine katastrophale Degradation zu verhindern. Diese Überlegungen gelten natürlich nicht nur für die Leitfähigkeit, sondern auch für den Polarisationswiderstand, der ebenfalls ein Minimum im Bereich von 50 vol% Nickel aufweist [4, 286].

Die Untersuchungen zur Abhängigkeit des TEC von der Mikrostruktur haben glücklicherweise gezeigt, dass eine vernünftige Anpassung der thermischen Ausdehnung der Anode an den Elektrolyten auch bei einem Nickelanteil >65 mol% möglich ist. Das Korngrößenverhältnis NiO:YSZ sollte dann aber 3:2 gewählt werden, um einen minimalen TEC zu erhalten.

Die elektrochemische Schicht I, welche direkt an den Elektrolyten anschließt, sollte aus Nickelkörnern in der Größe von ca. 0.5 μm mit einem Nickelanteil von 75 mol% und YSZ-Partikeln in der Größe von 0.2 μm bestehen, um eine lange TPB zu erhalten. Die kleinen Partikel und das gewählte Korngrößenverhältnis sollen zudem für eine bessere Redox-Stabilität sorgen. Um eine gute Haftung am Elektrolyten zu gewährleisten, welche für eine mechanische Beanspruchung und auch in Hinblick auf geringe Polarisationsverluste wichtig ist, sollte die Sintertemperatur bei mindestens 1300 °C liegen [239]. Verschiedene theoretische Überlegungen [4, 286] postulieren eine maximale Schichtdicke bis zu welcher der Polarisationswiderstand absinkt, was dann auch durch Experimente bestätigt werden konnte [45, 46, 252]. Daher sollte die Dicke von Schicht I mindestens 10 μm betragen, aber 15 μm nicht überschreiten. Die Porosität sollte um die 30 % liegen.

Die darüber liegende Stromkollektorschicht sollte einen Nickelanteil von 75 oder 85 mol% aufweisen, wobei die Korngrößen idealerweise bei 2 μm für das Nickel und 1 μm für das YSZ betragen sollten. Die Porosität sollte bei 35 bis 40 % liegen, um einen ungehinderten Gastransport zu gewährleisten. Insbesondere der schnelle Abtransport von Wasserdampf ist wichtig [200–203]. Die Schichtdicke sollte um die 30 μm liegen. Für den Fall der internen Methanreformierung [308] kann die Schichtdicke variiert werden, um so die Reformierungsaktivität zu steuern. In Hinsicht auf die Redox-Stabilität ist eine Sintertemperatur unter 1300 °C wünschenswert.

Kapitel 5

Technologie

In diesem Kapitel werden technologische Aspekte der Arbeit, die zur Herstellung von SOFC-Einzelzellen mit einer Mehrschicht-Anode notwendig sind, dargestellt. Neben der ausführlich Diskussion der Optimierung des Binderausbrands und Sinterverfahrens von ZrO_2 -Elektrolytfolien unterschiedlicher Dotierung, welche auch deren elektrische Leitfähigkeit als Funktion der Temperatur einschließt, wird auf das Cosintern von Anode und Elektrolyt näher eingegangen. Es werden die Probleme des Cosinterns im allgemeinen und im speziellen für eine dünne Anodenschicht auf einem dicken Elektrolytsubstrat anhand von dilatometrischen Untersuchungen und Modellproben erläutert. Eine neuartige Methode zur Vermeidung der Probleme beim Cosintern wird vorgestellt und mittels Finite-Elemente-Methoden¹ näher analysiert werden. Abschließend wird die Herstellung von SOFC-Einzelzellen mit einer Mehrschicht-Anode, welche, wie in den nachfolgenden Kapiteln dargestellt, elektrochemisch charakterisiert wurden, beschrieben.

5.1 Elektrolyt

Die Herstellung dünner, großflächiger Elektrolytfolien erfolgt nach dem Foliengießverfahren (siehe dazu Kap. 3.1.5.2). Zur Erzeugung eines dichten keramischen Körpers aus der Grünfolie wird in einem nachfolgenden Prozess der restliche Binder entfernt (Binderausbrand) und die Folie bei hohen Temperaturen gesintert. Da der Elektrolyt auf jeden Fall gasdicht (Dichte $\geq 98\%$) und eben sein sollte, sind für das Sinterprogramm niedrige Heizraten und hohe Temperaturen vorzuziehen. Diese Bedingungen widersprechen jedoch industriellen Anforderungen, bei denen Zeit und Kosten maßgebend sind. Ein Verfahren um beiden Anforderungen — hohe Sinterdichte und ein schnelles Temperaturprofil ist das so genannte *Rate Controlled Sintering* (RCS). Hierbei wird das Temperaturprofil so gestaltet, dass der Sinterofen nur die gerade notwendige Sinterenergie liefert und somit eine konstante Sinterschwindung erreicht wird. Neben der Energie- und Zeiteinsparung kann mit diesem Verfahren auch eine homogene Mikrostruktur erzielt werden [75].

Normalerweise wird ein RCS-Temperaturprofil mit Hilfe eines Dilatometers, bei welchem die Heizrate mit Hilfe einer Software dynamisch angepasst wird, so dass eine vorgegebene konstante Sinterschwindung eingehalten wird, erstellt. Eine andere Schwindungsrate erfordert eine neue Messung. Von Vorteil wäre daher ein thermokinetisches Modell für das Sinterverhalten, so dass die Sinterkurve für ein beliebiges Temperaturprofil am Computer berechnet und auch optimiert werden könnte — welche maximale Rate, welche minimale Temperatur sind möglich — ohne dass weitere Messungen notwendig wären. Dies kann sich insbesondere beim Erstellen eines Temperaturprofils für das Cosintern verschiedener Materialien als nützlich erweisen.

¹FEM: Finite-Elemente-Methode

Es existieren zwar viele grundlegende Arbeiten zur Sintertheorie [86, 90, 199] (siehe auch Kap. 3.1.5) und einige phänomenologische Ansätze — vergleiche hierzu auch die bekannte Formel (Gl. 5.1) von Ivensen für isothermes Sintern [142] — dennoch ist es aufgrund der Komplexität des Sintervorgangs bis heute nicht gelungen eine umfassende physikalische Theorie, welche in der Lage ist, die Schwindungskurve für ein beliebiges Material vorherzubestimmen, zu entwickeln.

$$V_t = V_0(1 + qmt)^{-\frac{1}{m}} \quad (5.1)$$

V_0 : ursprüngliches Porenvolumen
 V_t : Porenvolumen zur Zeit t
 q, m : Material- und sinterabhängige Konstanten

Daher wird in der vorliegenden Arbeit für die Modellerstellung des Binderausbrands und der Sinterschwindung der technische Ansatz auf der Basis der Formalkinetik aufgegriffen (siehe Kap. 2.7). Messkurven mit unterschiedlichen Heizraten werden durch ein komplexes, mehrstufiges, thermokinetisches Modell beschrieben, welches auf dem Formalismus der homogenen Reaktionskinetik beruht.

Die Optimierung des Binderausbrands und des Sinterverhaltens wird im folgenden exemplarisch an ZrO₂-Grünfolien mit einer Dotierung von 8 mol% Y₂O₃ (8YSZ) und 8 mol% Y₂O₃ + 1 mol% Al₂O₃ (8Y1ASZ)² demonstriert. Die Grünfolien hatten eine Dicke von 200 µm (8YSZ, 8Y1ASZ). Über die Zusammensetzung des Binders war nichts bekannt.

5.1.1 Binderausbrand

Neben dem Temperaturprofil für das eigentliche Sintern ist der Binderausbrand von entscheidender Bedeutung und kann das spätere Sinterverhalten maßgeblich beeinflussen [75, 207], so dass auch hier eine Modellierung vorteilhaft ist. Daher wurde der Ausbrand des organischen Binders mittels Thermogravimetrie analysiert und mit Hilfe der KINETICS-Software von NETZSCH [223] ausgewertet.

Von den Grünfolien wurden ca. 25 mg in einem Zirkonoxidtiegel in Luft bis 600 °C mit Heizraten von 2, 5 und 10 K/min in der Thermowaage aufgeheizt. Ein konstanter Luftstrom von 100 ml/min diente zur Entfernung des gasförmigen organischen Ausbrands. Um den Einfluss des Binderausbrands auf das spätere Sinterverhalten zu bestimmen, wurden die Grünfolien im Dilatometer mit verschiedenen Temperaturprofilen für den Binderausbrand bis 300 °C aufgeheizt und anschließend mit einer konstanten Heizrate von 5 K/min bis 1200 °C gefahren.

In Bild 5.1 sind die TG-Kurven des Masseverlusts der 8Y1ASZ-Grünfolien während des Binderausbrands dargestellt. Bei einer Heizrate von 2 K/min beginnt der Binderausbrand bei 110 °C, läuft in mehreren Massestufen ab und endet bei 370 °C. Bei höheren Heizraten verschieben sich Beginn, Ende und die einzelnen Massestufen zu höheren Temperaturen. Dies ist ein deutliches Indiz für mehrere thermisch aktivierte Prozesse. Der Gesamtmasseverlust liegt bei ca. 18 % und ist wie zu erwarten für alle Heizraten identisch. Mittels Ableitung der Massekurven nach der Zeit erhält man die Rate der Masseänderung. Dies erlaubt eine bessere Beurteilung der Anzahl der Einzelprozesse. Wie in Bild 5.2 dargestellt, teilt sich der Binderausbrand in vier einzelne Prozesse auf. Folgende Erkenntnisse lassen sich daher aus den Messkurven ableiten:

- Verschiebung der Kurven zu höheren Temperaturen bei größeren Heizraten
- Gesamtmasseverlust bei allen Heizraten identisch
- 4 Massestufen bzw. 4 Peaks in der Ableitung erkennbar
- Masseverluste der einzelnen Massestufen unabhängig von der Heizrate

² Die Zugabe von Al₂O₃ bewirkt eine Erhöhung der mechanischen Stabilität aber auch ein Absinken der elektrischen Leitfähigkeit [19, 79, 197]. Die Al₂O₃-Körner verteilen sich hauptsächlich entlang der Korngrenzen und können dort Verunreinigungen wie SiO₂ binden [19]

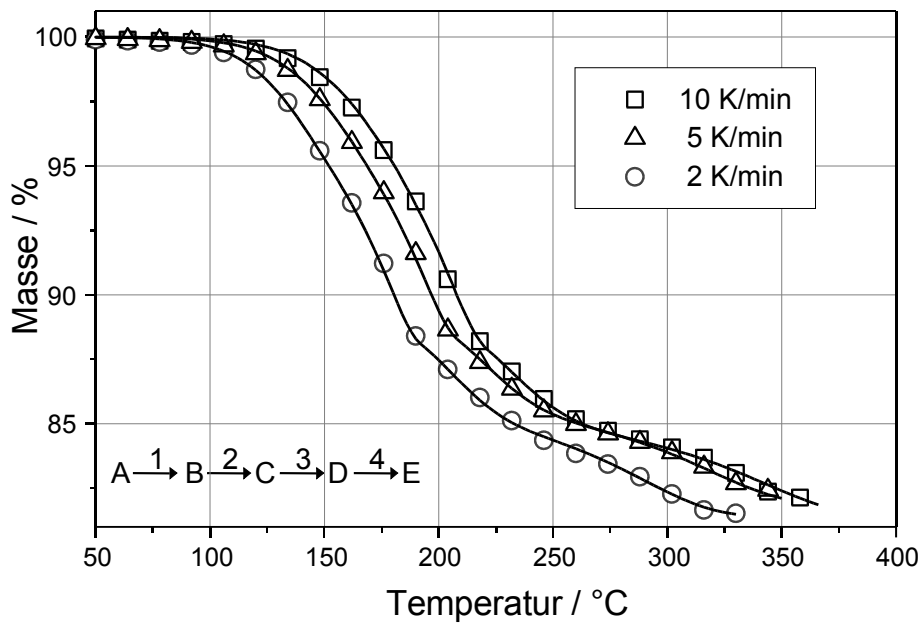


Bild 5.1: Masseänderung während des Binderausbrands der 8Y1ASZ-Grünfolien bei unterschiedlichen Heizraten. Ein 4-Stufen-Modell aus vier Serienprozessen wurde für die Simulation verwendet (Symbole: Messwerte; Linien: Simulation).

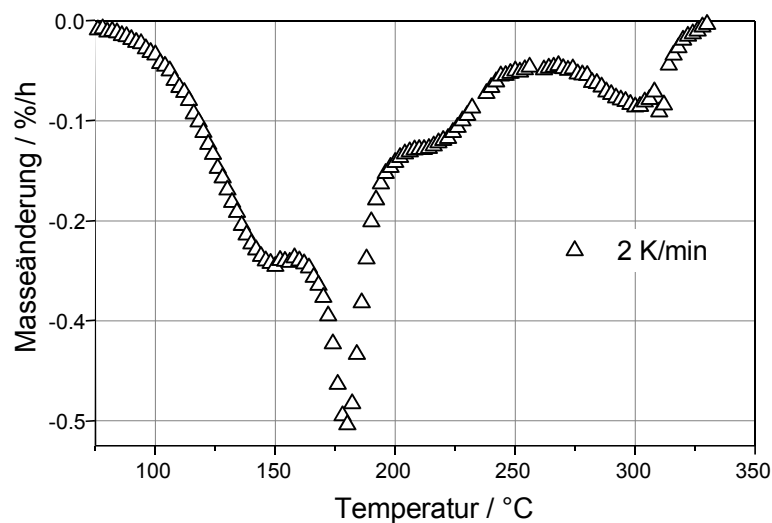


Bild 5.2: Rate der Masseänderung beim Binderausbrand von 8Y1ASZ bei einer Heizrate von 2 K/min. Vier Peaks sind erkennbar.

Daraus folgt, dass ein 4-stufiges Reaktionsmodell notwendig ist. Konkurrierende oder parallele Prozesse können ausgeschlossen werden, da sowohl die Gesamtmasseänderung als auch die Masseänderung der Einzelprozesse unabhängig von der Heizrate sind³ [223]. Der Einfachheit halber und da keine weiteren Kenntnisse über die Prozesse vorlagen, wurde für alle Schritte ein Reaktionstyp n -ter Ordnung, der durch eine Aktivierungsenergie E , einen Präexponentialfaktor A und eine Reaktionsordnung n charakterisiert wird, ausgewählt. Eine grafische Darstellung des Reaktionsmodells ist in Bild 5.1 zu finden. Mit Hilfe einer nichtlinearen multivariaten Regression wurden die Modellparameter an die Messkurven angepasst. Startwerte für die Regression wurden aus der modellfreien Schätzung gewonnen [223].

³ bei konkurrierenden Prozessen dominiert bei hoher Heizrate der Prozess mit der niedrigsten Aktivierungsenergie und umgekehrt

Der Gesamtmasseverlust der einzelnen Messkurven ging direkt als Modellparameter ein (*Mass Loss*). Die Fitwerte der restlichen Parameter sind in Tabelle 5.1 aufgelistet und die daraus berechneten Simulationskurven sind in Bild 5.1 als Linien den eigentlichen Messdaten überlagert. Eine sehr gute Über-

Tabelle 5.1: Kinetische Parameter des 4-Stufen-Modells zur Beschreibung des Binderausbrands von 8Y1ASZ Grünfolien. Für jeden Teilschritt wurde eine Reaktion n -ter Ordnung angenommen. Details zur Bedeutung der einzelnen Parameter sind in [221, 223] zu finden.

Parameter	Wert	Parameter	Wert	Parameter	Wert
$\log(A1/s^{-1})$	6.8	$\log(A3/s^{-1})$	9.5	FollowReact1	0.3
$E1 / \text{kJ/mol}$	75.4	$E3 / \text{kJ/mol}$	113.0	FollowReact2	0.3
React.ord.1	1.0	React.ord.3	1.4	FollowReact3	0.2
$\log(A2/s^{-1})$	9.1	$\log(A4/s^{-1})$	4.3	Mass Loss1/ %	-18.1
$E2 / \text{kJ/mol}$	101.8	$E4 / \text{kJ/mol}$	78.3	Mass Loss2/ %	-18.1
React.ord.2	0.5	React.ord.4	0.9	Mass Loss3/ %	-18.1

einstimmung zwischen Mess- und Simulationsdaten ist erkennbar. Der Korrelationskoeffizient lag bei 0.9994⁴. Es sei hier nochmals darauf hingewiesen, dass die Modellparameter in Tabelle 5.1 nicht die Mittelwerte von Einzelfits der Kurven an das Modell sind, sondern eine globale Lösung darstellen, die für **alle** Kurven gleichzeitig gilt (multivariate Regression!).

Aus den Modellparametern ist zu erkennen, dass die beiden ersten Teilprozesse einen Anteil (*FollowReact*⁵) von jeweils 30 % am Gesamtmasseverlust tragen. Die Werte für die Aktivierungsenergien E_x und deren Vorfaktoren A_x erscheinen plausibel. Das Modell erlaubt jedoch keine Rückschlüsse auf reale physikalische Prozesse, sondern dient nur als mathematisches Gerüst. Erweiterung des Modells um weitere Schritte erscheint zum einen aus den Messdaten nicht ersichtlich, zum anderen zeigten Tests, dass ein zusätzlicher Reaktionsschritt statistisch gesehen keine Verbesserungen bringt (F -Test fiel negativ aus). Aufgrund der Reduktion der Messdaten auf wenige Parameter ist es nun ohne Probleme möglich, den Masseverlust für ein beliebiges Temperaturprogramm zu berechnen. Um das vorgeschlagene Modell zu verifizieren, wurde daher ein Temperaturprofil berechnet, welches zu einem konstanten Masseverlust über der Zeit führt. Man spricht hier von *Rate Controlled Mass Loss* (RCM)⁶. Die Rate wurde auf 0.07 %/min (RCM-007) festgesetzt und die minimale und maximale Heizrate lagen bei 0.1 bzw. 3 K/min. Basierend auf diesem Temperaturprofil wurde eine TG-Messung durchgeführt und in Bild 5.3 sind Simulationskurve und Messwerte der Masseänderung und Temperatur abgebildet. Die Wahl für die Vorhersage fiel zum einen auf ein RCM-Profil, da dies später weiterverwendet werden soll und zum anderen sind Abweichungen der Messungen von der idealen Gerade der Vorhersage sehr leicht auszumachen.

Es ist eine hervorragende Übereinstimmung zwischen Messkurve und Vorhersage zu sehen, so dass die Schlussfolgerung erlaubt ist, dass das verwendete thermokinetische Modell für den Binderausbrand gültig ist.

Um ein optimales Profil für den Binderausbrand zu bestimmen, wurde die Mikrostruktur der Proben direkt nach dem Binderausbrand mit verschiedenen Profilen im REM analysiert⁷ und der Einfluss des Binderausbrands auf das Sinterverhalten im Dilatometer bestimmt. Eine homogenes Gefüge ohne große Poren und Risse nach dem Binderausbrand ist wichtig für einen frühen Sinterbeginn und eine

⁴ Je näher der Korrelationskoeffizient 1.0 kommt, desto besser ist die Anpassung der Simulationskurven an die Messdaten.

⁵ Following Reaction x : Anteil der Reaktion x am Gesamtumsatz

⁶ vergleiche hierzu auch Rate Controlled Sintering mit konstanter Sinterschwindigkeit

⁷ Folien noch ungesintert

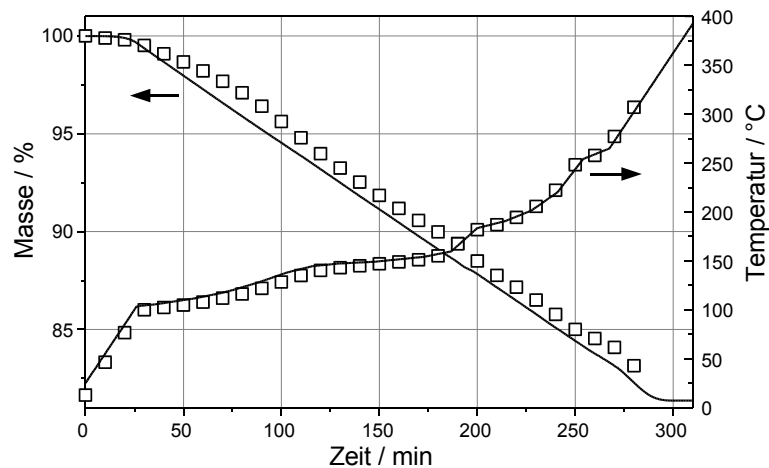


Bild 5.3: Vergleich zwischen Vorhersage (Linien) und Messung (Symbole) der Masseänderung einer 8Y1ASZ-Grünfolie beim Binderausbrands mit einem RCM-Temperaturprofil von 0.07%/min.

gleichmäßige Versinterung, damit eine möglichst dichte und homogene Mikrostruktur nach dem Sintern erreicht wird [75].

Die REM-Analysen ergaben, dass hohe Heizraten (>5 K/min) mit der Bildung von großen Poren und Rissen verbunden sind aufgrund der schnellen Ausgasung des Binders. Dies ist unbedingt zu vermeiden, da sich solche Poren und Risse nicht während dem Sintern verschließen. Es konnte aber kein merklicher Unterschied zwischen Proben, welche mit niedriger konstanter Heizrate⁸ von 1 K/min und solche bei denen der Binderausbrand entsprechend einem RCM-Profil erfolgte, ermittelt werden. Diese Ergebnisse wurden auch durch Dilatometermessungen bestätigt, denn sowohl Sinterbeginn als auch Sinterschwindung zeigten kaum Unterschiede. Daher wurde ein RCM-Profil mit 0.1 %/min vorgezogen, da dies weniger Zeit benötigt (218 min) und vergleichbare Ergebnisse bezüglich Mikrostruktur nach Binderausbrand und Sinterverhalten wie ein Profil mit niedriger konstanter Heizrate (CHRM-1, 279 min) lieferte.

Vergleichbare TG-Untersuchungen wurden auch für die 8YSZ-Grünfolien durchgeführt. Es konnte dasselbe thermokinetische Modell wie für 8Y1ASZ mit angepassten Parametern angewandt werden. Die hervorragende Übereinstimmung zwischen Vorhersage und Messung ist in Bild 5.4 zu erkennen.

Aufgrund der Untersuchungsergebnisse kamen für die nachfolgenden Sinterversuche an den beiden Proben 8Y1SZ und 8YSZ RCM-Profile mit einer Binderausbrandrate von jeweils 0.1 %/min (RCM-01) zur Anwendung.

5.1.2 Sinterverhalten

Die Sinterkurven, welche im Dilatometer aufgenommen wurden, lassen sich in drei Segmente aufteilen. Für das erste Segment (Binderausbrand) wurde das optimierte RCM-Profil aus dem vorangehenden Abschnitt benutzt. In diesem Bereich war nur eine geringe Längenänderung der Proben feststellbar. Anschließend wurden die Proben mit verschiedenen Heizraten von 2, 5 und 10 K/min bis 1400°C erwärmt (dynamisches Segment) und bei dieser Temperatur für 2 bis 5 h gehalten (isothermes Segment). Zwischen dem Ende des Binderausbrands und dem tatsächlichen Sinterbeginn zeigten die Proben eine Längenzunahme von ca. 3 %, welche auf die thermische Ausdehnung und hauptsächlich einem leichten Aufwölben der Proben aufgrund ihrer geringen Dicke zurückzuführen ist. Die tatsächlichen Sinterschwindungskurven sind in Bild 5.5 dargestellt. Um eine bessere Übersicht zu gewähren, ist nur der

⁸ solche Temperaturprofile werden der Einfachheit halber im folgenden mit CHRM (Constant Heating Rate Mass Loss) abgekürzt

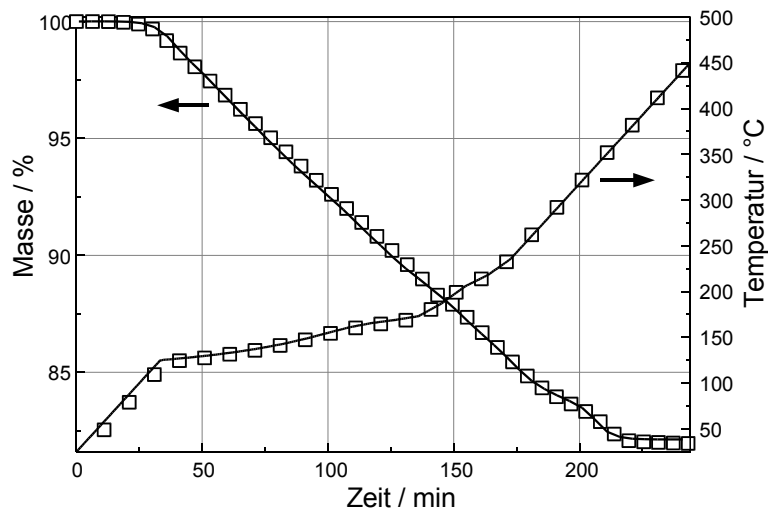


Bild 5.4: Vergleich zwischen Vorhersage (Linien) und Messung (Symbole) der Masseänderung beim Binderausbrand von 8YSZ-Grünfolien mit einem RCM-Temperaturprofil von 0.1 %/min.

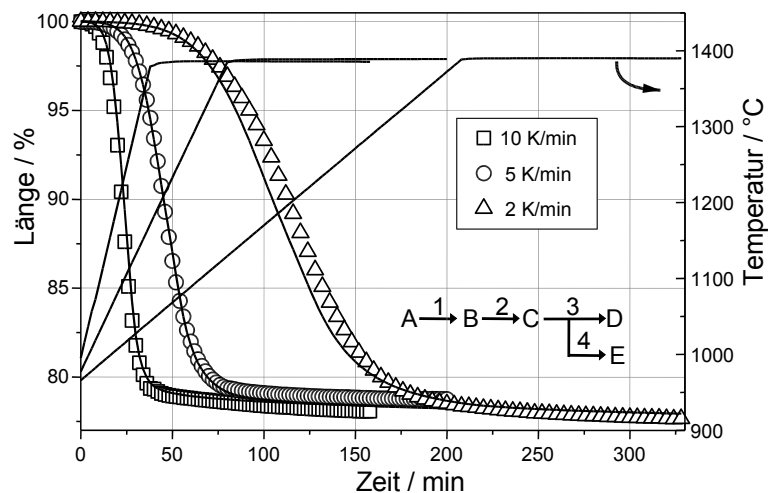


Bild 5.5: Sinterschwindungskurven der 8Y1ASZ-Grünfolien für verschiedenen Heizraten als eine Funktion der Zeit. Der Sinterbeginn aller Kurven ist wegen besserer Übersichtlichkeit auf den Zeitpunkt $t = 0$ gesetzt. Für die Simulation wurde ein 4-Stufenmodell entsprechend dem Diagramm verwendet (Symbole: Messkurven; Linien: Simulation).

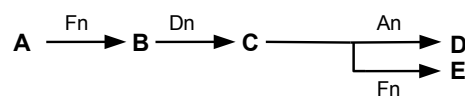
Sinterzeitraum abgebildet und der Sinterbeginn aller Kurven wurde auf den Zeitpunkt $t = 0$ gelegt. Die Kurven des Temperaturprofils sind getrennt zu sehen. Der Sinterbeginn lag zwischen 978 und 1004 °C und verschob sich zu höheren Temperaturen für größere Heizraten. Der Großteil der Schwindung erfolgte im dynamischen Segment, wobei die Schwindung im isothermen Bereich bei ca. 1 % lag. Wie die Werte aus Tabelle 5.2 zeigen, besitzt die Schwindung im dynamischen Bereich sowie die Gesamtschwindung eine Abhängigkeit von der Heizrate. Die Ableitung der Sinterkurven bezüglich der Zeit offenbart nur einen einzigen Peak. Dennoch muss ein mindestens 3-stufiges Modell angesetzt werden, denn die Abhängigkeit der Gesamtschwindung von der Heizrate ist ein Indiz für zwei konkurrierende Prozesse⁹ und ein zusätzlicher Prozess muss an den Anfang gestellt werden, der den Sinterbeginn festlegt [35, 220]. Aufgrund der sehr hohen Aktivierungsenergie des ersten Prozess wurde er in zwei Einzelprozesse aufgespalten. Dies führte auch zu einer Verbesserung der Fitqualität. In Bild 5.6 ist das Reakti-

⁹ Zwei konkurrierende Prozesse erscheinen in den Messungen immer als ein einzelner Peak [221, 223].

Tabelle 5.2: Abhängigkeit des Sinterbeginns und der absoluten Sinterschwindigkeit der 8Y1ASZ-Proben von der Heizrate.

Heizrate	Sinterbeginn	Schwindigkeit bei 1400°C	Gesamtschwindigkeit
2 K/min	978°C	21.6 %	22.3 %
5 K/min	985°C	20.6 %	21.3 %
10 K/min	1004°C	20.7 %	21.9 %

onsschema zu sehen. Für den zweiten Reaktionsschritt wurde ein Diffusionstyp gewählt, da der Sinterprozess langsam anläuft und dies auch ein besseres Fitergebnis lieferte und für den Hauptsinterzweig (*ComptReact3* = 1.0) wurde eine Reaktion vom Typ Avrami-Erofeev, welche eine Keimbildung bzw. Kornwachstum nachbildet, ausgesucht. Bei der Modellwahl fällt auf, dass zwei mögliche Endprodukte


Bild 5.6: 4-stufiges Modell für das Sinterverhalten. Die beiden ersten Prozesse (*n*-ter Ordnung und Diffusion) leiten das Sintern ein, welches in zwei konkurrierende Prozesse aufgetrennt ist (Avrami-Erofeev [44, 223] und *n*-ter Ordnung).

D und E existieren. Dies ist jedoch nicht wörtlich zu nehmen, sondern auf die der Modellierung zugrunde liegende Formalkinetik zurückzuführen. Um zwei konkurrierende Pfade darzustellen, müssen zwei quasi unterschiedliche Endprodukte angenommen werden.

Die Fitparameter der multivariaten Regression sind in Tabelle 5.3 gegeben. Die beiden ersten Reaktionsschritte, welche hohe Aktivierungsenergien und Präexponentialfaktoren besitzen und den Beginn des Sinterprozesses bestimmen, tragen nur einen geringen Anteil (*FollowReactx*) zur Gesamtschwindigkeit bei.

Tabelle 5.3: Kinetische Parameter des 4-Stufen-Modells zur Beschreibung des Sinterverhaltens von 8Y1ASZ-Grünfolien.

Parameter	Wert	Parameter	Wert	Parameter	Wert
$\log(A1/s^{-1})$	16.60	$\log(A3/s^{-1})$	7.45	React.ord.4	2.89
$E1 / \text{kJ/mol}$	527.42	$E3 / \text{kJ/mol}$	420.56	FollReact1	0.08
React.ord.1	1.77	Dimension 3	0.41	FollReact2	0.06
$\log(A2/s^{-1})$	16.77	$\log(A4/s^{-1})$	24.59	ComptReact3	1.00
$E2 / \text{kJ/mol}$	570.34	$E4 / \text{kJ/mol}$	788.67	ComptReact4	0.07

Die Fitkurven des Modells sind in Bild 5.5 den realen Messkurven überlagert und zeigen eine gute Anpassung (Korrelationskoeffizient von 0.998). Das isotherme Segment konnte ohne Probleme in die Berechnung integriert werden, da die Messkurven als Funktion der Zeit und nicht der Temperatur betrachtet werden.

Basierend auf diesem thermokinetischen Modell und seinen Parametern wurde ein Temperaturprofil für eine konstante Sinterschwindigkeit (RCS) berechnet und eine entsprechende Messung im Dilatometer durchgeführt. Der Vergleich zwischen Vorhersage und realer Messung ist in Bild 5.7 zu sehen.

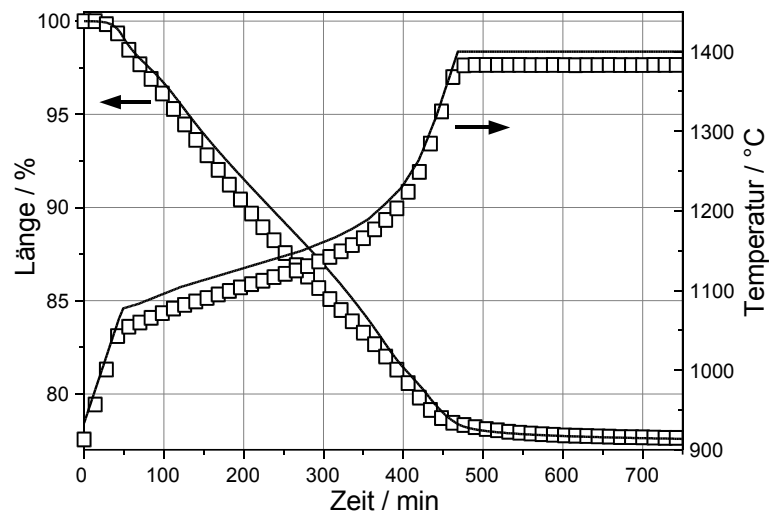


Bild 5.7: Vergleich zwischen Vorhersage (Linien) und Messung (Symbole) des Sinterverhaltens von 8Y1ASZ-Grünfolien bei einem RCS-Temperaturprofil (0.05 %/min).

Eine gute Übereinstimmung ist erkennbar, so dass das verwendete thermokinetische Modell als gültig angesehen werden kann.

Vergleichbare Ergebnisse wurden auch für die 8YSZ-Grünfolien erreicht. Ein Modell wie in Bild 5.6 gezeigt, kam ebenfalls in Verwendung. Ein Vergleich zwischen der Vorhersage für ein RCS-Temperaturprofil ist in Bild 5.8 dargestellt. Auch hier wurde eine gute Übereinstimmung erreicht.

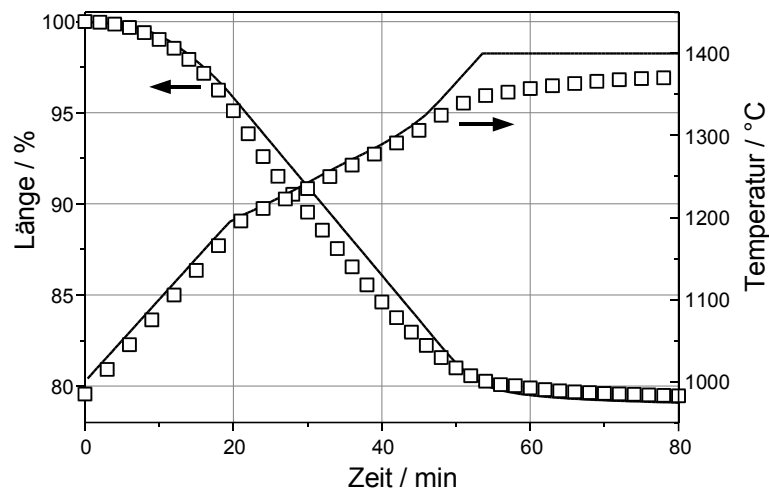


Bild 5.8: Vergleich zwischen Vorhersage (Linien) und Messung (Symbole) des Sinterverhaltens von 8YSZ-Grünfolien bei einem RCS-Temperaturprofil (0.5 %/min).

Mit Hilfe des thermokinetischen Modells ist es nun möglich, ohne weitere Experimente durchführen zu müssen, den Sinterverlauf für ein beliebiges Temperaturprogramm zu berechnen. Ein optimales Temperaturprofil für das Sintern wurde unter folgenden Gesichtspunkten bestimmt, wobei die Reihenfolge der Priorität entspricht:

- maximale Schwindung für dichten Elektrolyt
- in kürzester Zeit
- kleinstmögliche Maximaltemperatur
- maximale Heizrate von 3 K/min
- minimale Heizrate von 0.1 K/min

In Tabelle 5.4 sind die optimierten Temperaturprofile mit der verwendeten Sinterrate, der Maximaltemperatur und Haltezeit sowie die Gesamtzeit für das Sintern inklusive Binderausbrand mit den Profilen aus dem vorigen Abschnitt sowie das Abkühlen.

Tabelle 5.4: Optimierte Sinterprofile verschiedener Elektrolytsubstrate.

Probe	Schwindungsrate	Endtemperatur	Haltezeit	Gesamtzeit
8Y1ASZ	0.05 %/min	1400°C	3 h	27.5 h
8YSZ	0.05 %/min	1350°C	4 h	25.6 h

Wie aus den REM-Aufnahmen in Bild 5.9 ersichtlich waren alle Proben dicht gesintert und besaßen eine homogene Mikrostruktur. Zudem hatten die RCS-Proben im Vergleich zu den Proben mit konstan-

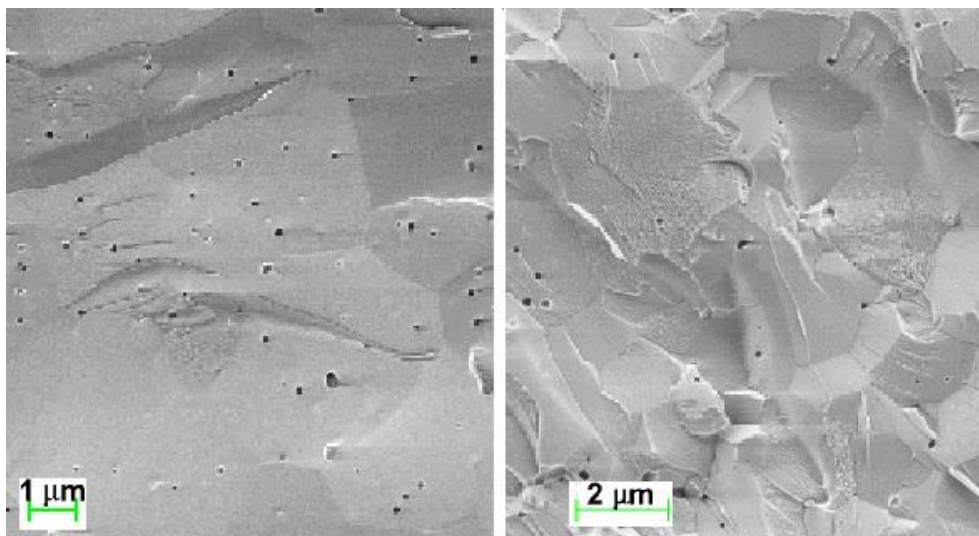


Bild 5.9: Mikrostruktur der Elektrolytsubstrate 8Y1ASZ und 8YSZ, welche anhand der in Tabelle 5.4 aufgelisteten Profile gesintert wurden.

ter Heizrate eine engere Korngrößenverteilung wie eine qualitative Begutachtung der Mikrostrukturen ergeben hatte. Es wurde jedoch keine quantitative Auswertung durchgeführt.

Die bisherigen Ergebnisse an kleinen Proben in der Thermowaage bzw. im Dilatometer konnten ohne große Schwierigkeiten auf große Substrate ($50 \times 50 \text{ mm}^2$ nach dem Sintern) in einem großen Sinterofen übertragen werden. Die Grünfolien wurden zwischen zwei Al_2O_3 -Sinterplatten (35 % Porosität, 2 mm Dicke) platziert und ein Thermoelement wurde in direkten Kontakt mit der Sinterplatte gebracht, um möglichst genau die Temperatur der Probe zu messen. Anhand dieser Proben temperatur wurde dann die Ofentemperatur geregelt. Die Proben konnten somit in einem einzigen Sinterschritt — inklusive Binderausbrand — dicht und eben gesintert werden. Ein zusätzlicher Bügelschritt war nicht mehr notwendig. Die Abkühlrate lag bei 3 K/min.

5.1.3 Elektrische Leitfähigkeit

Neben einer geeigneten Mikrostruktur müssen die Elektrolytsubstrate eine ausreichende Leitfähigkeit aufweisen. Anhand der elektrische Charakterisierung können zudem Rückschlüsse auf eine unzurei-

chende Mikrostruktur gezogen werden, die mit reiner REM-Analyse nicht möglich wären. In Bild 5.10 ist die Leitfähigkeit von 8Y1ASZ-Elektrolytsubstraten, die mit unterschiedlichen Temperaturprofilen¹⁰ gesintert wurden, zu sehen. Die maximale Sintertemperatur lag in allen drei Fällen bei 1400 °C. Die Leitfä-

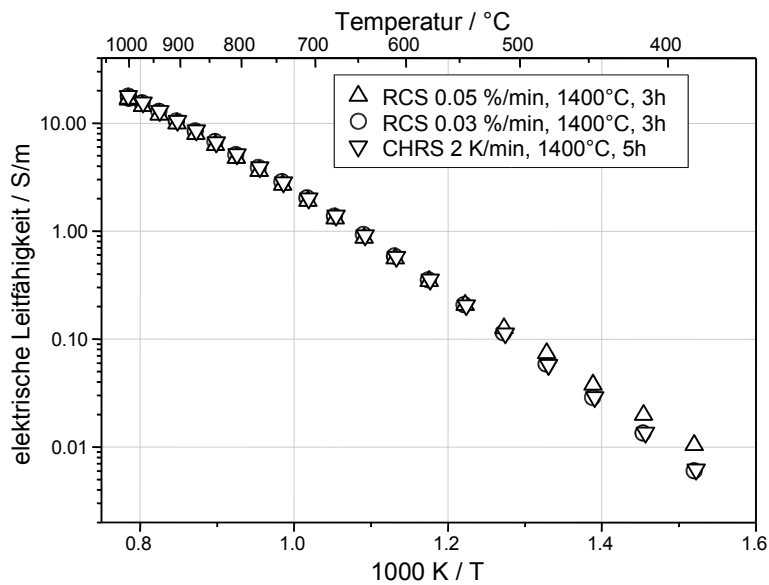


Bild 5.10: Leitfähigkeit der 8Y1ASZ-Elektrolytsubstrate, welche mit verschiedenen Temperaturprofilen gesintert wurden.

higkeit wurde im Temperaturbereich von 400 bis 1000 °C mittels 4-Punkt Widerstandsmessung bestimmt (Kap. 3.4.1). Es ist kein merklicher Unterschied zwischen den Messkurven erkennbar. Zusätzlich sind in Tabelle 5.5 die Leitfähigkeitswerte der unterschiedlichen Proben für verschiedene Temperaturen gegeben. Lediglich die Probe, welche mit einer konstanten Sinterschwindigkeit von 0.05 %/min gesintert wur-

Tabelle 5.5: Leitfähigkeit der 8Y1ASZ-Substrate in Abhängigkeit des Sinterprofils bei verschiedenen Temperaturen.

Sinterprofil	Leitfähigkeit / S/m				Aktivierungsenergie* / eV
	1000 °C	900 °C	800 °C	700 °C	
CHRS 2 K/min, 1400 °C, 5 h	17.8	10.2	4.9	1.8	0.95
RCS 0.05 %/min, 1400 °C, 3 h	16.9	9.5	4.5	1.7	0.95
RCS 0.03 %/min, 1400 °C, 5 h	17.7	10.0	4.8	1.8	0.94

* im Temperaturbereich von 700 bis 1000 °C

de, zeigte eine im Vergleich zu den anderen Proben geringfügig niedrigere Leitfähigkeit. Dies ist aber im Rahmen der Messgenauigkeit (siehe Kap. 3.4.1 bzw. Anhang A). Ein Vergleich der ebenfalls in Tabelle 5.5 aufgelisteten Aktivierungsenergien lässt keinen Unterschied zwischen den Proben erkennen.

Allgemein lässt sich sagen, dass, wie Literaturwerte schon erwarten ließen [19, 79, 197], die Leitfähigkeit geringer und die Aktivierungsenergie höher ist als für 8YSZ-Substrate ohne Al₂O₃ Zusatz (siehe Kap. 7.1.1).

¹⁰ CHRS: Constant Heating Rate Sintering

5.2 Cofiring Anode/Elektrolyt

Durch das gemeinsame Sintern von Anode und Elektrolyt (cosintern/cofiring) kann eine bessere mechanische Haftung der Anode und geringere Polarisationsverluste bzw. höhere Leistungsfähigkeit bei gleichzeitiger Senkung der Herstellungskosten für die Einzelzellen erreicht werden [53, 187, 238, 239]. Beim elektrodengestützten Konzept findet das Cosintern schon lange Anwendung, indem der Dünnschicht-Elektrolyt auf das Elektrodensubstrat, welches meist die Anode ist, aufgebracht und mit diesem gemeinsam gesintert wird [47]. Für die Entwicklung einer leistungsfähigen und insbesondere langzeitbeständigen Mehrschicht-Anode wurde es daher als vorteilhaft angesehen Anode und Elektrolyt gemeinsam zu sintern. Eine unterschiedliche Gesamtschwindung von Elektrode und Elektrolyt [184] erzeugt jedoch mechanische Spannungen im Verbund Elektrode(n)/Elektrolyt und verursacht in der Regel ein unerwünschtes Aufwölben¹¹ des Verbundes während des Sinterns [147, 282, 298].

In dieser Arbeit gehen wir nicht von einer dünnen Elektrolytschicht auf einem dicken Anodensubstrat aus, sondern analysieren die mechanischen Spannungen, die auftreten beim Cosintern einer dünnen Anodenschicht (≈ 10 bis $15 \mu\text{m}$), welche mittels Siebdruck auf eine Elektrolytgrünfolie aufgebracht wurde ($150 \mu\text{m}$). Die Details zur Herstellung sind in Kap. 5.3 zu finden.

In Bild 5.11 sind die Aufwölbung des Verbunds Anode/Elektrolyt nach dem Sintern sowie die nachstehend verwendeten Variablen schematisch dargestellt. Es ist zu beachten, dass die Aufwölbung in

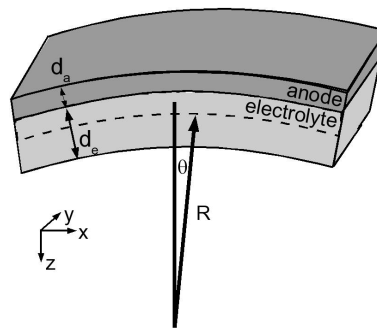


Bild 5.11: Aufwölbung des Verbunds Anode/Elektrolyt aufgrund unterschiedlicher Schwindung während des Sinterns. Veranschaulichung der verwendeten Variablen.

Richtung der Anode erfolgt, da die Sinterschwindung der Anode kleiner als die des Elektrolyten ist.

Wenn der Elastizitätsmodul¹² E_e und E_a von Elektrolyt und Anode sowie ihre jeweilige Dicke bekannt sind, kann die mechanische Spannung $\sigma_{m,e}$, die sich im Elektrolyt unter mechanischer Belastung¹³ aufbaut, mittels der Stoney-Formel aus dem Krümmungsradius R berechnet werden

$$\sigma_{m,e} = \frac{1}{6Rd_e(d_e + d_a)} \left[\frac{E_e}{(1 - \nu_e)} d_e^3 + \frac{E_a}{(1 - \nu_a)} d_a^3 \right] \quad (5.2)$$

ν : Poissonzahl

Für den Fall, dass wie hier der Elektrolyt wesentlich dicker als die Anode ist und mit der Vereinfachung, dass die Poissonzahl ν von Anode und Elektrolyt identisch sind, vereinfacht sich Gl. 5.2 zu

$$\sigma_{m,e} = \frac{E_e d_e^2}{6(1 - \nu)R(d_e + d_a)} \quad (5.3)$$

¹¹ Das Aufwölben kann zwar durch Auflegen eines Gewichts beim Sintern vermieden, aber wenn die Sinterspannungen zu groß werden, führt dies zum Bruch.

¹² E-Modul

¹³ durch ein Gewicht verursacht

Andererseits kann die mechanische Spannung aus der Längendifferenz Δs , die durch die unterschiedliche Sinterschwindung verursacht wird, berechnet werden.

$$\sigma_{m,e} = \frac{E_e}{(1-\nu)} \cdot \frac{\Delta s}{\frac{d_e}{d_a} \frac{E_e}{E_a} + 1} \quad (5.4)$$

Dies kann wiederum für den Fall einer dünnen Anode auf einem dicken Elektrolytsubstrat ($E_e/E_a \gg d_a/d_e$) vereinfacht werden.

$$\sigma_{m,e} = \frac{\Delta s E_a d_a}{(1-\nu) d_e} \quad (5.5)$$

Aus Gl. 5.5 ist offensichtlich, dass die mechanische Spannung im Elektrolyten entweder durch Reduktion der Schwindungsdifferenz Δs oder des E-Moduls E_a der Anode vermindert werden kann. Eine Reduktion der Gesamtschwindung des Elektrolyten ist nicht möglich, da die Substrate sonst nicht gasdicht wären bzw. aufgrund unzureichender Mikrostruktur einen erhöhten elektrischen Widerstand besäßen [205]. Grundlegende Veränderungen an den Grünfolien wie Verminderung des Binderanteils schieden von vornherein aus, da die Folien nicht selbst hergestellt wurden. Für die Erhöhung der Sinterschwindung der Anode wäre eine drastische Erhöhung des Binderanteils in der Siebdruckpaste notwendig. Diese Vorgehensweise wurde jedoch als nicht aussichtsreich erachtet, da es bei einem zu hohem Binderanteil in der Siebdruckpaste bekanntermaßen zur Bildung von Rissen und Poren während des Trocknens kommt, was die Versinterung der Anodenpartikel beeinträchtigt. Es wäre also insgesamt mit einer Veränderung der Anodenmikrostruktur, was mit einer Veränderung grundlegender Eigenschaften der Anode verbunden wäre. Allgemein kann man sagen, dass das Schwindungsverhalten durch Modifikation der Ausgangsstoffe (Grünfolie, Siebdruckpaste) weitestgehend aneinander angepasst werden kann. Durch die Anpassung des Schwindungsverhaltens werden jedoch auch andere Eigenschaften wie elektrische Leitfähigkeit, mechanische Festigkeit, katalytische Aktivität, Porosität verändert, so dass die veränderte Komponente nicht mehr optimale Eigenschaften bzgl. ihrer eigentlich zugewiesenen Funktion besitzt. Desweiteren können unabhängig vom Cosintern unterschiedliche thermische Ausdehnungskoeffizienten von Elektrode und Elektrolyt grundsätzlich zu mechanischen Spannungen und Delamination beim Thermozyklieren führen [21, 195, 274]. Von daher wird hier ein anderer Weg eingeschlagen.

Es ist wohl bekannt, dass sich der E-Modul eines keramischen Körpers bei Erhöhung der Porosität verringert [59, 178, 234, 242, 242, 254]. Durch eine Unterteilung der großflächigen Elektrode in viele kleine Teil-Elektroden¹⁴ wie in Bild 5.12 dargestellt, kann die Porosität der Anode *makroskopisch* verringert werden ohne die Veränderung sonstiger Eigenschaften der Anode¹⁵. Dadurch kann, wie später gezeigt



Bild 5.12: Beispiele für verschiedene Anodenmatrizen bestehend aus kleinen Elektroden (Quadrate, Waben; Sechsecke).

werden wird, ein Bruch der Zelle oder eine Delamination der Elektrode während der Herstellung oder

¹⁴ im folgenden Anodenmatrix genannt

¹⁵ Eine durchgängige elektrische Kontaktierung der Anode kann durch Aufbringen einer zweiten Anodenschicht (Mehrschicht-Anode) gewährleistet werden wie in Kap. 5.3 gezeigt werden wird.

während des Thermozyklrierens im Betrieb verhindert werden, da die auftretenden mechanischen Spannungen in den Bereichen zwischen den Teil-Elektroden relaxieren können. Es ist zu erwarten, dass der Typ der Anodenmatrix d. h. sowohl die Größe und Geometrie der Teilelektroden, als auch deren Abstand untereinander jeweils einen entscheidenden Einfluss auf das Ergebnis haben werden. Da die Unterteilung der Elektrode in viele kleine Teil-Elektroden mit einem Rückgang der Flächennutzung verbunden ist, ist die Auswahl einer Anodenmatrix, welche die Krümmung/Sinterspannungen bei optimaler Ausnutzung der Fläche vermindert, entscheidend. Eine Berechnung der Krümmung ist jedoch bei einer solchen Geometrie der Anode nicht mehr analytisch möglich wie in Gl. 5.2, so dass hier auf die Methode der Finiten Elemente (FEM) zurückgegriffen wurde. Die FE-Methode hat zudem den Vorteil, die bei Verwendung einer Anodenmatrix inhomogenen mechanischen Spannungen zu berechnen.

Die Beschreibung der mechanischen Eigenschaften von keramischen Körpern während des Sinterns ist relativ komplex. Meist wird ein Modell basierend auf viskoelastischen Eigenschaften des Sinterkörpers herangezogen [54, 69, 147, 151, 298]. Ziel dieser Untersuchung hier ist jedoch nicht die Beschreibung der mechanischen Spannungen **während** des Sinterns, sondern es interessiert lediglich die Aufwölbung, die **nach** dem Sintern aufgrund der unterschiedlichen Sinterschwindung der beiden Komponenten auftritt. Anhand der Aufwölbung können dann unterschiedliche Geometrien für die Anodenmatrizen bewertet werden. Daher wird ein relativ einfaches Modell, welches basiert auf den folgenden Annahmen, zum Einsatz kommen.

- mechanische Spannungen bzw. Aufwölbung werden nur durch die unterschiedliche Sinterschwindung verursacht
- Schwundungsdifferenz Δs wird wie eine Differenz der thermischen Ausdehnungskoeffizienten behandelt und mittels linearer thermischer Ausdehnungskoeffizienten beschrieben, so dass gilt: $\Delta s = \Delta T(\alpha_e - \alpha_a)$ ¹⁶; das Temperaturintervall ΔT wird o. B. d. A. auf 1000 K gesetzt
- statisches Modell ohne Zeitabhängigkeit
- homogene Temperaturverteilung innerhalb und außerhalb des Verbunds
- isotrope Materialeigenschaften
- Poissonzahl ist konstant¹⁷ und identisch für Anode und Elektrolyt; $\nu = 0.31$ [12, 217]
- elastisches Verhalten von Anode und Elektrolyt
- E-Modul von Anode und Elektrolyt sind zeitinvariant; es werden Effektivwerte benutzt

Kombiniert man Gl. 5.3 mit Gl. 5.5 und löst nach dem Verhältnis γ der E-Moduli E_e/E_a auf, ergibt sich

$$\gamma = \frac{E_e}{E_a} = \frac{6Rd_a(d_e + d_a)\Delta s}{d_e^3} \quad (5.6)$$

Die Dicken von Anode und Elektrolyt d_a und d_e sind bekannt, die Sinterschwindung Δs wird aus Dilatometeruntersuchungen (Kap. 5.2.1.1) ermittelt und der Krümmungsradius R kann aus Sinterversuchen an Modellproben des Verbunds Anode/Elektrolyt (Kap. 5.2.1.2) bestimmt werden. Die verbleibenden Unbekannten sind die E-Moduli. Der E-Modul einer dichten NiO/8YSZ-Keramik wurde mit Hilfe der Formel von Eshelby [59] für ein Verbundmaterial und den Werten $E(\text{NiO})=95.8 \text{ GPa}$ [217] und $E(8\text{YSZ})=186 \text{ GPa}$ [12] zu 125 GPa berechnet. Bei einer Porosität der Anode von ca. 12 % und folgender Formel [242]

$$E = E_0 \frac{(1 - P)^2}{1 + (2 - 3\nu)P} \quad (5.7)$$

ergibt sich E_a zu 86 GPa. Der E-Modul E_e des Elektrolyten kann nun entsprechend Gl. 5.6 berechnet werden. Dieser Ansatz wurde so gewählt, da der Sinterbeginn der Anode (ca. 600 °C) vor dem des Elektrolyt

¹⁶Die Gültigkeit dieser Gleichung kann leicht anhand von Gl. 3.7 in Kap. 3.2.1 für den thermischen Ausdehnungskoeffizient überprüft werden.

¹⁷Die Abhängigkeit der Poissonzahl von der Porosität [242] wird vernachlässigt.

liegt (ca. 1000 °C) und auch früher abschließt.

5.2.1 Experimente

5.2.1.1 Dilatometer

Die Sinterschwindung von Elektrolytgrünfolien (8YSZ) und NiO/8YSZ-Bulkproben¹⁸ wurde mittels Dilatometrie bestimmt. Die Sinterschwindung wurde bei unterschiedlichen Heizraten bis 1300 °C und einer anschließenden Haltezeit von 5 h bestimmt. In Bild 5.13 sind die Sinterkurven von Anodenbulk und Elektrolytfolie bei einer Heizrate von 5 K/min über der Zeit dargestellt. Um die unterschiedliche

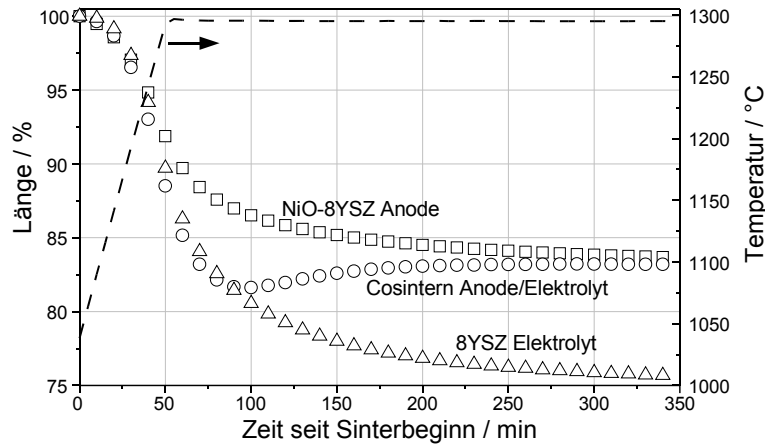


Bild 5.13: Unterschiedliche Schwindung von Anode (\square) und Elektrolyt (\triangle) führt zu einem Aufbiegen des Verbunds beim Cosintern (\circ).

Schwindung besser zu verdeutlichen wurde der Zeitpunkt $t = 0$ bei allen Kurven auf den Sinterbeginn gelegt¹⁹. Es ist eindeutig die große Differenz in der absoluten Schwindung von Anode und Elektrolyt erkennbar. In Tabelle 5.6 sind die Werte für die Gesamtschwindung von Anode und Elektrolyt für zwei Heizraten²⁰ sowie die aus den Schwindungswerten berechneten pseudo-thermischen Ausdehnungskoeffizienten (PTEC) für ein Temperaturintervall von 1000 K, die für die spätere Modellierung benutzt werden, aufgelistet. Ein Unterschied in der Sinterschwindung von ca. 8 % wurde ermittelt. Dies führt erwartungsgemäß zu einem Aufwölben des Verbunds Anode/Elektrolyt beim Cosintern wie aus Bild 5.13 auch ersichtlich, in dem zusätzlich die Sinterkurve des Verbunds aufgetragen ist. Anfangs sind noch keine Unterschiede im Sinterverhalten zwischen Elektrolyt mit und ohne aufgedruckter Anode erkennbar, aber sobald die Schwindungsdifferenz einer gewissen Wert überschreitet ist eine Zunahme der Länge d. h. ein Aufwölben des Verbunds zu sehen und die maximale Schwindung fällt zurück auf den Schwindungswert der Anode. Der Zeitpunkt der Aufwölbung wird nicht nur die Schwindungsdifferenz sondern auch durch die mechanische Festigkeit der Elektrolytfolie, die sich erst im Laufe des Sinterprozesses ausbildet, bestimmt.

¹⁸ Das Sinterverhalten einer Bulkkeramik unterscheidet sich zwar von dem einer siebgedruckten Schicht, jedoch ist die Bestimmung des Sinterverhaltens einer Siebdruckschicht im Dilatometer problematisch aufgrund deren geringen Dicke, so dass auf Messungen an Bulkproben zurückgegriffen werden musste.

¹⁹ Der Sinterbeginn von Anode und Elektrolyt ist natürlich verschieden. Das Bild soll lediglich den Unterschied in der Gesamtschwindung verdeutlichen.

²⁰ Die geringere Schwindung der Anode bei kleinerer Heizrate ist zunächst verwunderlich, jedoch sollte beachtet werden, dass die Anode eine Mischung aus NiO- und 8YSZ-Partikeln ist, welche unterschiedlich sintern und es dadurch zu inneren Spannungen kommen kann.

Tabelle 5.6: Sinterschwindung und daraus berechneter pseudo-thermischer Ausdehnungskoeffizient (PTEC) von Anode und Elektrolyt bei verschiedenen Heizraten.

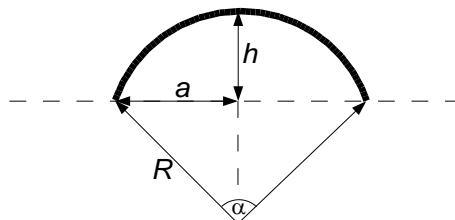
Heizrate	Schwindung / %		PTEC / 10^{-6} K^{-1}	
	Anode	Elektrolyt	Anode	Elektrolyt
1 K/min	16.1	24.4	161	244
5 K/min	16.4	24.1	164	241

5.2.1.2 Modellproben

Für die Bestimmung des Krümmungsradius wurden Modellproben hergestellt. Eine dünne NiO/8YSZ-Anodenschicht (ca. $10 \mu\text{m}$) wurde mittels Siebdruck auf die 8YSZ-Grünfolie ($200 \mu\text{m}$ Dicke, $67 \times 67 \text{ mm}^2$) aufgebracht. Anschließend wurden die Modellproben mit den Abmessungen $10 \times 10 \text{ mm}^2$ ausgeschnitten und gesintert entsprechend dem Temperaturprofil, welches auch für die Dilatometermessungen eingesetzt wurde (siehe oben). Die Sinterung erfolgte frei ohne Gewichtsauflage. Es kamen zwei Typen von Modellproben zum Einsatz. Eine vollflächige Anode und bei Typ T wurde eine Anodenmatrix aufgedruckt (Quadrate mit Seitenlänge von 1.6 mm im Abstand von 0.5 mm ; dies ergibt eine Flächennutzung von 66%). Der Krümmungsradius wurde anhand der Aufwölbung (siehe Bild 5.14) nach folgender Formel berechnet [43]

$$R = \frac{a^2 + 4h^2}{8h} \quad (5.8)$$

Zusätzliche wurde die laterale Schwindung an der nicht gewölbten Seite durch Vergleich der Länge

**Bild 5.14:** Berechnung des Krümmungsradius R aus der Aufwölbung h .

vor und nach dem Sintern bestimmt. In Tabelle 5.7 sind die Werte der Krümmungsradien sowie die laterale Schwindung für verschiedene Heizraten und unterschiedliche Anodentypen aufgelistet. Eine Erniedrigung der Heizrate von 5 auf 1 K/min führte zu einem kleineren Krümmungsradius d. h. einer größeren Aufwölbung, was aufgrund der größeren Schwindungsdifferenz bei dieser Heizrate laut Tabelle 5.6 auch zu erwarten war. Es sei noch anzumerken, dass die gemessenen Krümmungsradien ($>5 \text{ mm}$) relativ groß sind, wenn man sich die Dimensionen der Modellproben (10 mm Kantenlänge als Grünkörper) vor Augen führt. Ein klarer Hinweis auf die enormen Sinterspannungen in den Proben. Desweiteren ist eindeutig eine geringere Aufwölbung für die Modellproben mit einer Anodenmatrix erkennbar (Verringerung um 30 bzw. 39 %), so dass die vorangegangenen Überlegungen zur Verringerung der Aufwölbung/Sinterspannungen durch Substitution der großflächigen Anode durch eine Anodenmatrix bestätigt werden. Bei Auflegen eines Gewichts während des Sinterns waren diese Modellproben eben im Gegensatz zu den Proben mit vollflächiger Anode, die bei Gewichtsauflage zerbrachen. Außerdem wird bei der Modellprobe mit der Anodenmatrix dieselbe laterale Schwindung, die für den Elektrolyten selbst zu erwarten ist, erreicht, wohingegen die vollflächige Anode das Schwindungsverhalten des Elektrolyten

Tabelle 5.7: Gemessener Krümmungsradius und laterale Schwindung des Verbunds Elektrolyt/Anode für verschiedene Heizraten und Anodentypen. Der E-Modul der Anode wurde mittels Gl. 5.5 berechnet.

Anodentyp	Heizrate	Krümmungsradius / mm	laterale Schwindung / %	E_e / GPa
vollflächige Anode	1 K/min	5.1	23.5	63
vollflächige Anode	5 K/min	5.6	20.3	65
Anodenmatrix Typ T*	1 K/min	7.1	24.4	–
Anodenmatrix Typ T*	5 K/min	7.3	24.1	–
ohne Anode	1 K/min	∞	24.4	–
ohne Anode	5 K/min	∞	24.1	–

* Quadrate mit Seitenlänge von 1.6 mm im Abstand von 0.5 mm; 66 % Flächennutzung

behindert²¹. Dies bedeutet, dass neben einer Aufwölbung auch eine unzureichende Sinterung auftritt.

Der E-Modul des Elektrolyten E_e wurde anhand der Messdaten und Gl. 5.6 zu 63 bzw 65 GPa bestimmt. Dieser Wert ist offensichtlich niedriger als Literaturwerte für dicht gesinterte 8YSZ-Substrate, die bei Raumtemperatur zu 216 GPa und bei 900 °C zu 155 GPa angegeben werden [266]. Der errechnete Wert für E_e in Tabelle 5.7 ist aber dennoch als realistisch anzusehen, da er einen Effektivwert symbolisiert, der für den gesamten Sinterzeitraum gilt. Zudem herrschen Temperaturen von bis zu 1300 °C, die den E-Modul zusätzlich erniedrigen.

5.2.2 Modellierung

Für die Modellierung mittels FEM wurde auf das Softwaretool ANSYS [7] zurückgegriffen. Für den Elektrolyt wurde ein Quader der Kantenlänge 10 mm mit der Dicken von 200 μm generiert. Dies entspricht den Dimensionen der Modellproben für die Sinterversuche. Die Anode hatte eine Dicke von 10 μm wobei unterschiedliche Anodenmatrizen zum Einsatz kamen. Es wurde jeweils der Elementtyp SOLID92 — ein Tetraeder mit 10 Knotenpunkten für 3D-Strukturberechnungen — ausgewählt. Für die Gittergenerierung wurden ebenfalls Tetraeder mit maximaler Kantenlänge von 0.2 mm gewählt (siehe Bild 5.15). Dies wurde als ein Kompromiss zwischen orts aufgelöster Genauigkeit und Rechenzeit angesehen²².

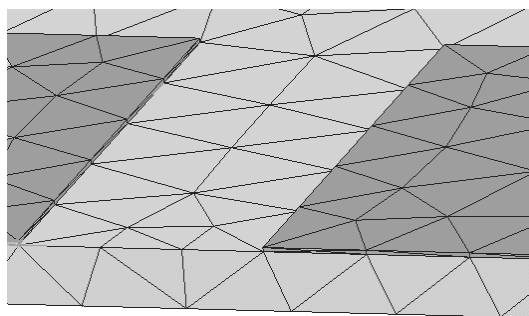


Bild 5.15: Gitter aus Tetraedern für die FEM-Simulation.
Dunkelgrau: Anodenmatrix; Hellgrau: Elektrolyt

Es wurden zwei Problemgruppen unterschieden:

²¹ Bei der Modellprobe mit vollflächiger Anode und Heizrate von 5 K/min ist die kleinere laterale Schwindung des Elektrolyten natürlich auch auf die insgesamt geringere Schwindung aufgrund der erhöhten Heizrate zurückzuführen

²² Eine Verfeinerung des Gitters erhöht insbesondere bei den Anodenmatrizen die Elementanzahl und somit die Rechenzeit drastisch.

- Beim freien Sintern wird ein Eckpunkt in alle Richtungen festgehalten ($UZ=UX=UY=\text{const.}$ ²³), seine beiden Nachbarcken dürfen sich nur in zwei Richtungen bewegen und der gegenüberliegende Eckpunkt ist nur in z-Richtung fest (siehe Bild 5.16 oben). Dadurch wird erreicht, dass der Körper fest aufliegt und sich nicht in x- oder y-Richtung bewegen kann. In diesem Modus wird anhand der Aufwölbung der Krümmungsradius bestimmt.
- Beim unfreien Sintern (Gewichtsaufgabe) dürfen sich alle Knoten der Unterseite nicht in z-Richtung d. h. nach oben bewegen ($UZ=\text{const.}$), so dass der Körper fest aufliegt. Bei den Knoten auf der Oberseite sind Verschiebungen in z-Richtung miteinander gekoppelt (*DOF coupling UZ*). Ein Aufbiegen (ungleichmäßige Verschiebung in z-Richtung) wird somit verhindert, aber dennoch kann sich der Körper in z-Richtung dehnen bzw. schrumpfen (siehe Bild 5.16 unten). Ein Eckpunkt wird in allen Richtungen beschränkt. In diesem Fall können die Sinterspannungen berechnet und visualisiert werden.

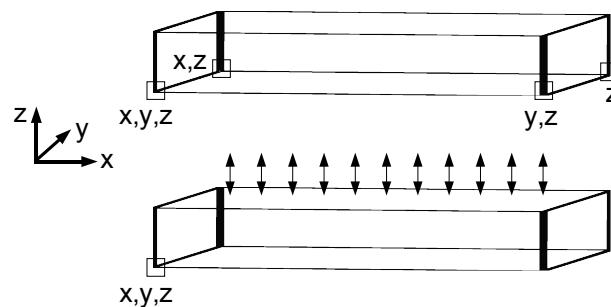


Bild 5.16: Schematische Darstellung der Beschränkungen der Bewegungsfreiheitsgrade beim freien (oben) und unfreien Sintern (unten). Beim freien Sintern ist eine Bewegung der vier Eckknoten (□) in die jeweils angegebene Richtung nicht erlaubt. Beim unfreien Sintern sind alle Knoten der Unterseite in z-Richtung eingeschränkt und bei den Knoten der Oberseite ist die Verschiebung in z-Richtung miteinander gekoppelt.

5.2.2.1 Verifikation

In einem ersten Schritt wurde die mechanische Spannung bzw. Aufwölbung im Verbund Anode/Elektrolyt für die in Tabelle 5.8 gegebenen Parameter simuliert. Diese Parameter entsprechen den Werten für

Tabelle 5.8: Parameter für Modellierung der Aufwölbung/Spannungen aufgrund unterschiedlicher thermischer Ausdehnungskoeffizienten von Anode und Elektrolyt.

	TEC / 10^{-6} K^{-1}	E-Modul / GPa	Poissonzahl
Anode	12.5	161	0.31
Elektrolyt	11.0	186	0.31

die rein thermische Ausdehnung der fertig gesinterten Komponenten [12]. Die Anode bedeckte in diesem Fall den Elektrolyt vollständig. Diese Simulationen dienten dazu die prinzipielle Möglichkeiten der FE-Modellierung zu überprüfen und mit analytisch berechneten Werten zu vergleichen. In Bild 5.17 ist das Ergebnis der FEM-Simulation dargestellt. Auf der rechten Seite — einem Schnitt durch den Elektro-

²³UX ist der Freiheitsgrad der Bewegung in x-Richtung



Bild 5.17: FEM-Simulation der Aufwölbung (links) und mechanischen Spannung (rechts) im Verbund Anode/Elektrolyt bei rein thermischer Ausdehnung.

lyten — ist zu erkennen, dass im Elektrolyten eine homogene Zugspannung von 16.1 MPa vorliegt. Dies stimmt gut mit den analytisch aus Gl. 5.5 berechnetem Wert von 16.5 MPa überein. Die Abweichung kommt daher, dass die analytischen Gleichungen von einem unendlich breiten Verbund ausgehen und Randeffekte, die in der Simulation auftauchen, so dass die Spannung am Rand auf nahezu 70 MPa ansteigt, nicht berücksichtigt werden. Bei der Simulation der Aufwölbung (Bild 5.17 links) wird ein interessanter Effekt sichtbar. Die Proben zeigen wie bei einem Kissen Aufwölbung sowohl in x- als auch in y-Richtung, so dass die Aufwölbung konzentrisch zur Mitte hin größer wird, im Vergleich zu den realen Modellproben, die sich nur in einer Richtung aufwölben. Dies ist auf die isotropen Werkstoffeigenschaften und homogenen Umgebungsbedingungen zurückzuführen, die bei den realen Modellproben nicht ganz erfüllt sind, so dass dort eine Vorzugsrichtung existiert. Besitzt die Probe dann erst einmal eine geringe Aufwölbung in einer Richtung, wird auch keine weitere Aufwölbung in der Richtung senkrecht dazu auftreten²⁴. Daher ist bei der Simulation nicht die maximale Aufwölbung in der Mitte als Vergleichswert zu den Modellproben herzunehmen sondern die maximale Aufwölbung am Außenrand. Für die Simulation waren es in diesem Fall 23 μm , wohingegen der analytisch berechnete Wert bei 23.5 μm lag. Es liegt somit insgesamt eine gute Übereinstimmung zwischen den FEM-Simulationswerten und den theoretisch zu erwarteten Werten vor.

Im nächsten Schritt wurde die Aufwölbung der Modellproben aus dem vorangehenden Unterkapitel 5.2.1.2 simuliert. Die Geometrie der Anode wurde direkt übernommen und die Simulationsparameter (PTEC, E-Modul) entsprachen den ermittelten Werten aus den Dilatometeruntersuchungen (Tabelle 5.6) und den Sinterversuchen an Modellproben (Tabelle 5.7). In Tabelle 5.9 sind die Krümmungsradien aus der Simulation den Messwerten gegenübergestellt und in Bild 5.18 ist die FEM-Simulation der Aufwölbung grafisch dargestellt. Eine Abweichung von maximal 5 % zwischen Simulation und Messwerten

Tabelle 5.9: Vergleich der Krümmungsradien der Modellproben aus der Simulation mit den Messwerten.

Anodentyp	Heizrate	Krümmungsradius / mm		Abweichung / %
		Messung	Simulation	
vollflächige Anode	1 K/min	5.1	4.9	4
vollflächige Anode	5 K/min	5.6	5.3	5
Anodenmatrix T*	1 K/min	7.1	7.1	0
Anodenmatrix T*	5 K/min	7.3	7.7	5

* Quadrate mit Seitenlänge von 1.6 mm im Abstand von 0.5 mm; 66 % Flächennutzung; Typ T

konnte festgestellt werden. Dies ist ein hervorragendes Ergebnis und belegt die Gültigkeit des doch relativ einfachen Modells, das den FEM-Simulationen zugrunde liegt. Von daher kann nun die Stärke der

²⁴ Dies kann sehr einfach an einem Bogen Papier demonstriert werden. Wenn der Bogen in eine Richtung aufgewölbt wird, ist es nicht mehr möglich eine zusätzliche Wölbung in der lotrechten Richtung aufzubringen.

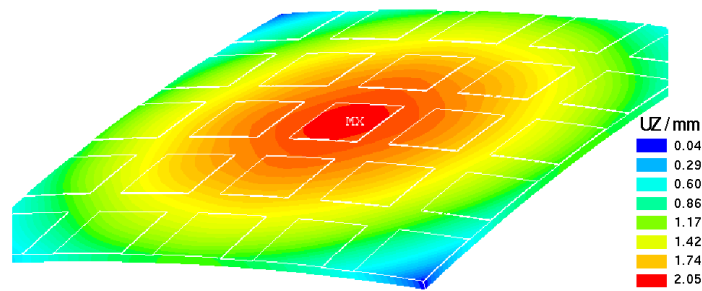


Bild 5.18: Ergebnis der FEM-Simulation der Aufwölbung der Modellproben mit einer Anodenmatrix Typ T. Die Werteskala am rechten Rand entspricht der Verschiebung in z-Richtung (UZ).

FE-Methode, die Simulation der mechanischen Spannungen im Elektrolyt beim Cosintern, ausgespielt werden. In Bild 5.19 ist eine grafische Darstellung der Sinterspannungen beim Cosintern der Modellproben mit Anodenmatrix Typ T zu sehen. Deutlich ist die hohe Zugspannung unter den Teil-Elektroden

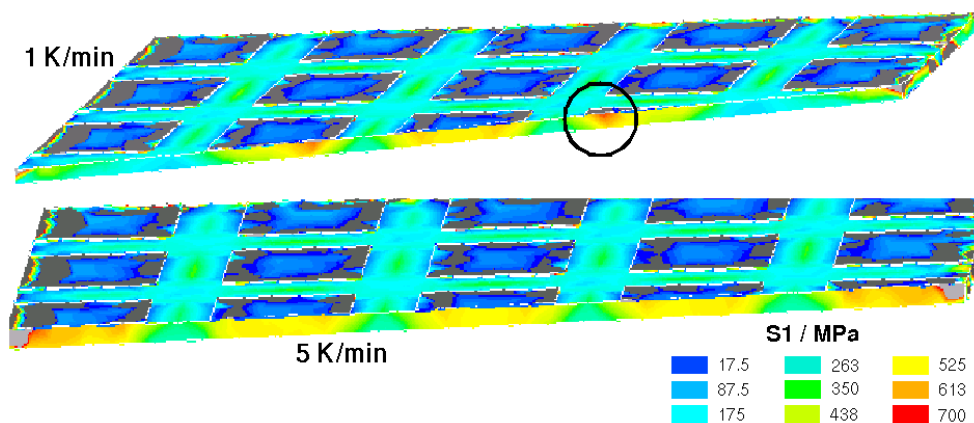


Bild 5.19: FEM-Simulation der mechanischen Spannungen im Elektrolyten beim Cosintern mit einer Anodenmatrix (Modellprobe mit Anodentyp T). Die Werteskala am rechten Rand entspricht der mechanischen Spannung (S1). Oben: Heizrate von 1 K/min; Unten: 5 K/min; der Kreis markiert einen Hot Spot mit erhöhten Spannungswerten.

sichtbar, wohingegen zwischen den Teilelektroden die Spannung stark abfällt. Ein Vergleich der beiden Simulation zeigt auch deutlich, dass im oberen Bild (Heizrate 1 K/min, von daher größere Schwindungsdifferenz) höhere Spannungswerte auftreten und sich insbesondere so genannte „hot spots“ mit Spannungsspitzen bilden (im Bild mit einem Kreis markiert). Diese Stellen sind der Ursprung von Rissen. Desweiteren sind deutlich Spannungsspitzen an den Rändern sichtbar, da hier keine Möglichkeit zur Relaxation der Spannungen gegeben ist. Es ist daher empfehlenswert den Außenrand des Elektrolyten nicht mit der Anode zu bedecken²⁵. In allen folgenden Simulation wurde deshalb ein Rand von 1 mm ungedeckt gelassen.

Letztendlich ist noch darauf hinzuweisen, dass die in Bild 5.19 gezeigten Zugspannungen allgemein sehr hohe Werte (200 bis 700 MPa) aufweisen, die möglicherweise höher als reale Werte sind. Diese Spannungswerte stehen in direkter Relation zum E-Modul, welches für die Anode angenommen wird. Von daher sind die Absolutwerte der mechanischen Spannungen mit Vorsicht zu genießen, da der Wert des E-Moduls für die Anode mit einer gewissen Unsicherheit festgelegt wurde. Ein Vergleich verschiedener Anodenmatrizen ist aber dennoch möglich, wenn man sich auf die Relativwerte der Spannungen

²⁵ In realen Zellen muss in jedem Fall ein Dichtungsrand existieren, so dass diese Bedingung leicht erfüllt werden kann.

bzw. auf den Krümmungsradius beschränkt, die auf jeden Fall korrekt sind. Denn für die Berechnung der Krümmungsradien, welche schlussendlich auch die relativen Spannungswerte bestimmen, ist nur das Verhältnis γ der E-Moduli entscheidend, wie leicht durch Auflösung von Gl. 5.6 nach R gezeigt werden kann.

$$R = \frac{\gamma d_e^3}{6d_a(d_e + d_a)\Delta s} \tag{5.9}$$

5.2.2.2 Simulationen

Nach der Verifikation des Modellansatzes konnten nun unterschiedliche Anodentypen, welche sich in Größe der Teil-Elektroden, deren Abstand („Kanalbreite“) als auch deren geometrischer Form (Quadrat, Sechseck) unterschieden, anhand ihrer Flächennutzung und Aufwölbung bewertet werden. In Bild 5.20 sind die unterschiedlichen Anodenmatrizen, die für die folgenden Simulationen ausgewählt wurden schematisch dargestellt.

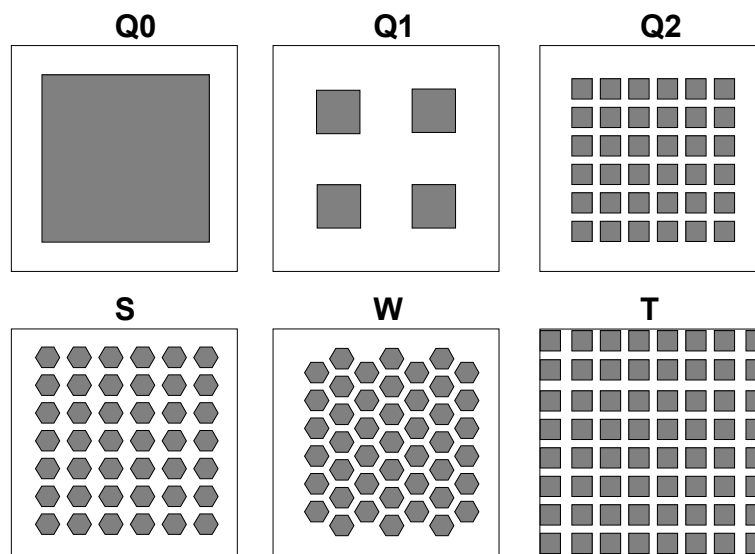


Bild 5.20: Art und Benennung der unterschiedlichen Typen von Anodenmatrizen für die FEM-Simulation.

Wie im vorangehenden Abschnitt bereits festgestellt wurde, sinkt die Spannung zwischen den Teil-Elektroden — den Kanälen — stark ab. In Bild 5.21 sind die Spannungswerte an der Unterseite des Elektrolyten entlang eines Pfades, welcher unter einer Teil-Elektrode beginnt und nach außen läuft, abgebildet. Innerhalb einer Distanz von ca. 310 μm sinkt die Zugspannung auf den halben Wert, der unter der Teil-Elektrode besteht²⁶. Dies bedeutet, dass die Kanalbreite ungefähr in der Größe der Elektrolytdicke liegen sollte. Bei zu geringer Kanalbreite geht der Vorteil der Segmentierung der Anode verloren, da den Zugspannungen nicht genügend Freiraum zum relaxieren zur Verfügung stehen.

In Tabelle 5.10 sind die Parameter der verschiedenen Anodenmatrizen zusammen mit dem Krümmungsradius, der anhand der FEM-Simulationen bestimmt wurde. Es ist deutlich zu erkennen, dass der Krümmungsradius mit sinkender Flächennutzung ansteigt. Zur Verdeutlichung ist in Bild 5.22 der Krümmungsradius als eine Funktion der Flächennutzung dargestellt. Den Simulationswerten (Symbole) ist eine Kurve überlagert, die sich ergibt, wenn der Krümmungsradius, ausgehend vom Wert für 100 % Flächennutzung, nur anhand der Flächennutzung Q berechnet und die Geometrie der Anodenmatrix ignoriert wird.

$$R_{\text{aus Fläche}}(Q) = R_{100\%}/Q \tag{5.10}$$

²⁶ Der leichte Anstieg zum Rand hin ist auf Randeffekte zurückzuführen.

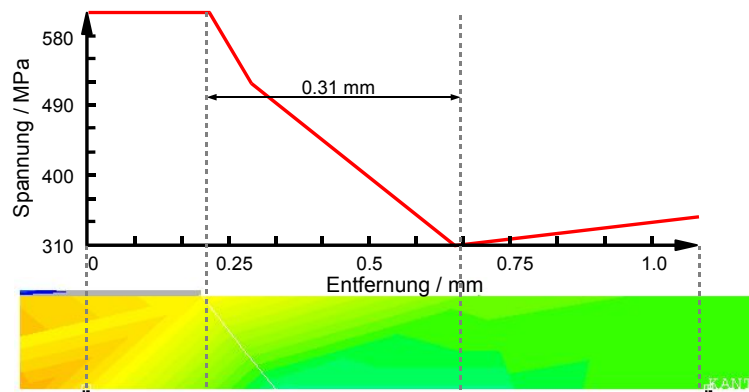


Bild 5.21: Spannungswerte an der Unterseite des Elektrolyten entlang eines Pfades von innen nach außen.

Tabelle 5.10: Maße und Formen der Anodenmatrixen die in der Simulation verwendet wurden (siehe Bild 5.20 für eine grafische Präsentation). Der Krümmungsradius wurde mittels FEM-Simulation bestimmt und die Simulationsparameter wurden aus Dilatometer- und Sinteruntersuchungen gewonnen (Heizrate 1 K/min).

Anodentyp	Muster	Größe	Kanalbreite	bedeckte Fläche*	Krümmungsradius
Q0	Quadrate	8 mm	–	100 %	5.9 mm
Q1	Quadrate	2 mm	2 mm	25 %	23.3 mm
Q2	Quadrate	1 mm	0.16 mm	77 %	7.3 mm
S	Sechsecke	1 mm	0.16 mm	60 %	9.5 mm
W	Waben	1 mm	0.16 mm	68 %	7.9 mm
T [§]	Quadrate	1.6 mm	0.5 mm	66 % [†]	7.1 mm

* bezogen auf Gesamtfläche mit Rand von 1 mm, der nicht zur Fläche gerechnet wird (siehe Bild 5.20)

§ Modellprobe für Sinterversuche ohne Rand

† bezogen auf Gesamtfläche ohne Rand

Die Simulationsergebnisse liegen alle auf dieser Kurve, so dass die Schlussfolgerung nahe liegt, dass die Geometrie der Anodenmatrix irrelevant ist und nur die Flächennutzung wichtig ist. Für eine genauere Prüfung wurden daher auch die Spannungswerte beim unfreien Sintern simuliert. Die Verteilung der Spannungswerte für die beiden Anodentypen Q2 (Quadrate) und W (Wabenstruktur) ist in Bild 5.23 als ein Schnitt durch den Elektrolyten abgebildet. Zwar ist die mittlere Spannung²⁷ in den beiden Anodentypen (158 MPa für Typ Q2 und 142 MPa für Typ W) identisch nach der Normierung auf die gleiche Flächennutzung, jedoch ist die Verteilung der Zugspannungen in der Anodenmatrix mit den quadratischen Teil-Elektroden inhomogen. Es existieren „hot spots“ mit hohen Spannungswerten, an denen sich Risse bilden können. Diese Spannungsspitzen liegen entweder unterhalb der Teilelektroden oder an deren Ecken. Bei der Wabenstruktur nähert man sich der Kreisform, welche solche Ecken vermeidet. Die Flächennutzung kreisförmiger Teil-Elektroden ist jedoch sehr schlecht und kommt daher nicht in Frage, wobei die Kreisform ansonsten eher vorteilhaft ist, wie ja schon an den Modellproben gezeigt werden konnte, die extreme Spannungsspitzen an ihren Ecken aufwiesen. Bei der Wabenstruktur hat man einen guten Kompromiss zwischen hoher Flächennutzung wie bei den Quadraten²⁸ und der homoge-

²⁷ und dementsprechend der Krümmungsradius

²⁸ Dies wird auf Seite 104 nochmals genauer gezeigt werden.

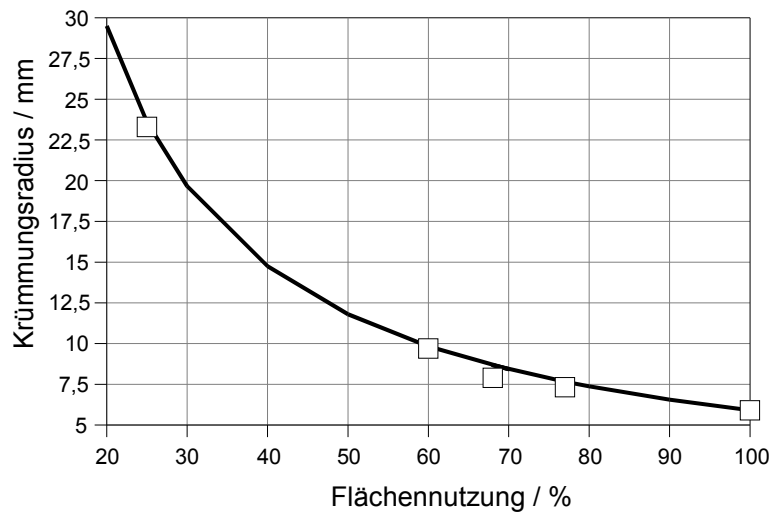


Bild 5.22: Krümmungsradius als Funktion der Flächennutzung. Symbole: Werte aus den FEM-Simulationen für unterschiedliche Anodenmatrizen; Linien: Berechnet anhand der reinen Flächennutzung ausgehend vom Wert für 100 % (siehe Gl.5.10).

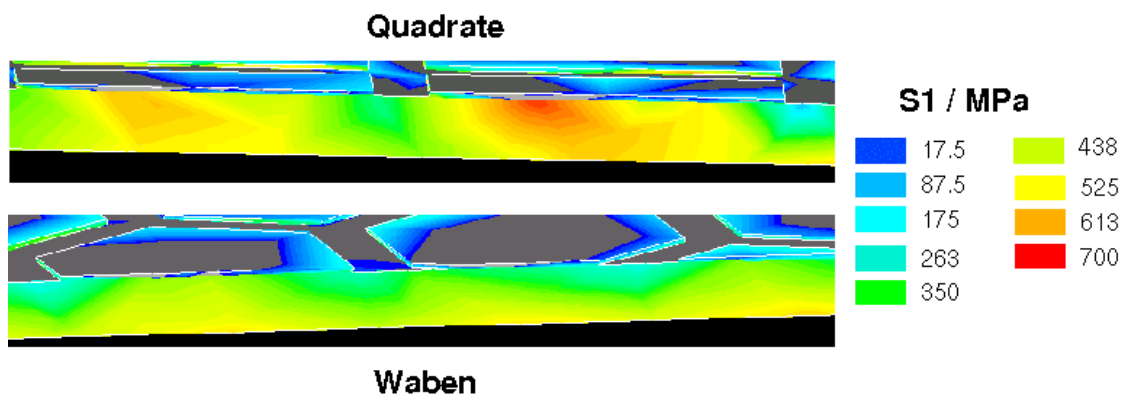


Bild 5.23: Sinterspannungen im Elektrolyt für eine Anodenmatrix aus Quadraten (Typ Q2, oben) oder mit einer Wabenstruktur (Typ W, unten). Die Werteskala am rechten Rand entspricht der mechanischen Spannung (S1).

nen Spannungsverteilung bei kreisförmigen Teil-Elektroden²⁹. Diese Tatsache wurde schon von der Natur erkannt, denn nicht ohne Grund sind die Honiglager in Bienenstöcken wabenförmig aufgebaut. Desweiteren ergeben sich bei der quadratischen Matrix Vorzugsrichtungen in den Kanälen entlang denen sich Risse fortpflanzen können. Bei der Wabenstruktur wird eine solche Rissfortpflanzung verhindert, da keine durchgängigen Kanäle in einer Richtung vorliegen. Dadurch verteilen sich die Zugspannungen besser. Dies wird in Bild 5.24 nochmals deutlich, in dem die Spannungen an der Oberfläche des Elektrolyten bzw. der Anode (hier bilden sich Druckspannungen) für die beiden unterschiedlichen Anodenmatrizen dargestellt sind. Im Falle der quadratischen Teil-Elektroden sind eindeutige Spannungsspitzen in den Kanälen auszumachen, wohingegen bei der Wabenstruktur die Spannungen in den Kanälen homogen vorliegen.

Bei der Wahl der Geometrie für die Anodenmatrix ist somit einer Wabenstruktur der Vorzug zu leisten.

²⁹Kreisförmige Teil-Elektroden scheiden aufgrund ihrer schlechten Flächennutzung aus.

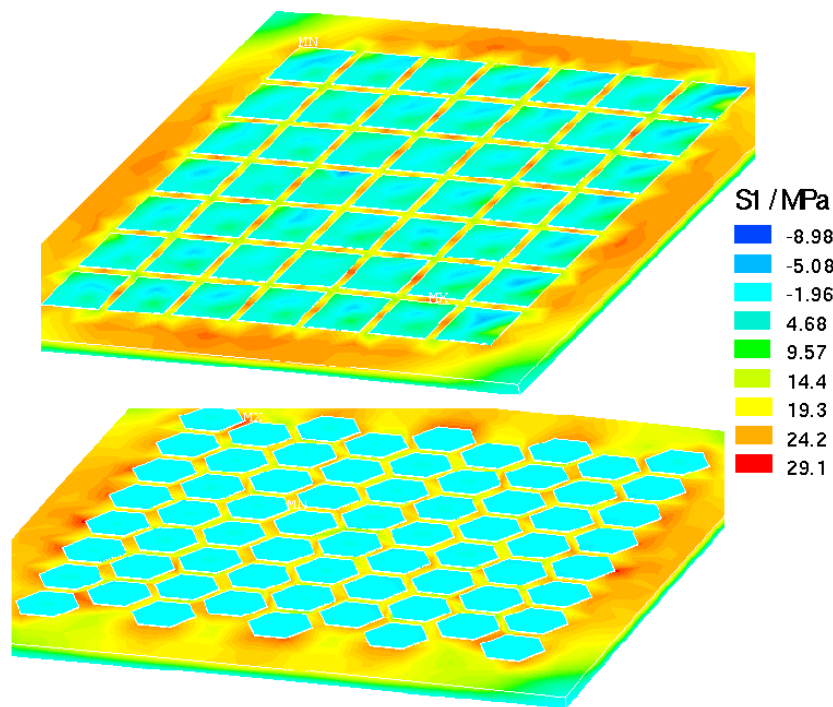


Bild 5.24: Vergleich der Spannungsverteilungen an der Oberfläche bei einer Anodenmatrix aus Quadraten (Typ Q2, oben) oder mit einer Wabenstruktur (Typ W, unten). Die Werteskala am rechten Rand entspricht der mechanischen Spannung (S_1).

5.3 Herstellung von Einzelzellen

Mit den Kenntnissen aus den beiden vorangehenden Unterkapiteln zur Optimierung des Sinterverhaltens von Elektrolytsubstraten und der Problematik des Cosinterns von Anode und Elektrolyt werden nun die Schritte zur Herstellung von Einzelzellen mit einer Mehrschicht-Anode vorgestellt.

Der Ablauf der Herstellung einer Einzelzelle, bei der Anode und Elektrolyt cogesintert wurden, sah folgendermaßen aus:

- Siebdruck der NiO-8YSZ-Anode auf die 8YSZ-Elektrolytgrünfolie (200 μm dick im Grünzustand); für die Anode wurde eine Wabenstruktur entsprechend den Ergebnissen aus Unterkapitel 5.2 verwendet; dies ist die elektrochemische aktive Schicht (siehe Kap. 2.8)
- Trocknen im Trockenschrank für 2 h bei 50 °C
- Cosintern bei 1350 °C für 5 h mit optimierten Temperaturprofil für den Binderausbrand und den Sinterschritt (siehe Kap. 5.1)
- Siebdruck einer ULSM-Kathode
- Siebdruck der zweiten Anodenschicht (vollflächig) auf die vorgesinterte erste Anodenschicht; diese Schicht fungiert als Stromsammler
- gemeinsames Sintern von Kathode und zweiter Anodenschicht bei 1250 °C für 5 h

Details zu den Einzelschritten folgen nun.

Siebdruck Anode auf Grünfolie

Der Siebdruck der Anodenpaste erfolgte direkt auf die Elektrolytgrünfolie. Es wurde generell eine NiO-8YSZ Anodenpaste mit 75 mol% NiO (47 vol% Nickel nach der Reduktion) verwendet, wobei die Korngrößen von NiO und 8YSZ variierten. Darauf wird in Kap. 6 näher eingegangen. Um hohe Sinterspannungen zu vermeiden, wurde eine Anodenmatrix (Type W) bestehend aus sechseckigen Teil-Elektroden, welche in Wabenform angeordnet waren, eingesetzt. Wie im vorigen Unterkapitel schon festgestellt wurde, soll-

te die Kanalbreite in der Größe der Elektrolytdicke liegen sollte. Bei zu geringer Kanalbreite geht ansonsten der Vorteil der Segmentierung der Anode verloren, da die Zugspannungen während des Cosinterns nicht genügend Freiraum zum relaxieren besitzen. Dies konnte leidlich demonstriert werden an Proben, deren wabenförmige Anodenmatrix eine Kanalbreite von nur 0.18 mm besaß, denn diese Zellen zerbrachen ausnahmslos während des Cosinterns.

In Bild 5.25 ist die Flächennutzung Q für Anodenmatrizen mit Wabenstruktur (Typ W) bzw. mit quadratischen Teil-Elektroden (Typ Q) als Funktion des Innkreisradius a bzw. der Seitenlänge aufgetragen. Die Kanalbreite wurde aus oben genannten Gründen konstant auf 0.2 mm gehalten. Für die Formel zur

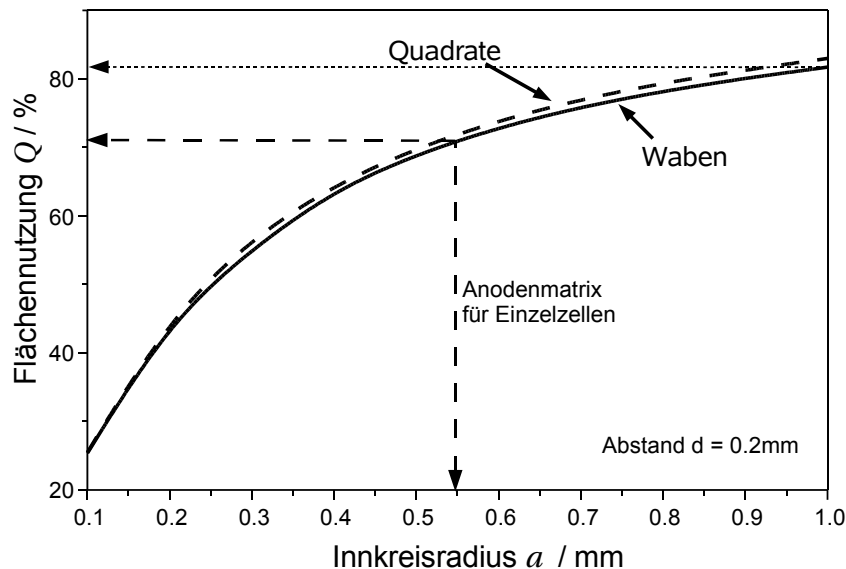


Bild 5.25: Vergleich der Flächennutzung Q einer Anodenmatrix mit Quadraten (Typ Q) bzw. Wabenstruktur (Typ W) als Funktion des Innkreisradius a bei einem Abstand d der Teil-Elektroden von 0.2 mm.

Berechnung der Flächennutzung bei der Wabenstruktur siehe Anhang A.3. Es ist zunächst zu erkennen, dass die Flächennutzung mit steigendem Innkreisradius größer wird, wobei der Maximalwert für diese Kanalbreite bei ca. 96 % liegt (ab einem Innkreisradius von 2.2 mm ist $Q > 90$ %). Die Flächennutzung bei den Quadraten ist ein bisschen größer. Dieser Unterschied verschwindet jedoch, wenn man bei der Wabenstruktur die Randbereiche besser ausnutzt wie auch hier geschehen beim realen Siebdruck. Bei den in dieser Arbeit untersuchten Einzelzellen wurde für die Wabenstruktur ein Innkreisradius von 0.55 mm gewählt was einer Flächennutzung von 71 % entspricht³⁰.

Für den Siebdruck wurde ein Sieb mit einer Maschenweite von 325 mesh und einem Siebdruckfilm von 15 μm Dicke eingesetzt. Die Elektrolytgrünfolie hatte quadratische Abmessungen von $67 \times 67 \text{ mm}^2$ und die umfassende Fläche der Anode wurde so gewählt, dass sie nach dem Sintern 10 cm^2 betrug. Die mitgedruckte Referenzelektrode wurde ebenfalls in Waben segmentiert. Die Anodendicke lag nach dem Sintern bei 5 bis 10 μm . In Bild 5.26 ist eine REM-Aufnahme der auf den Elektrolyt siebgedruckten Anodenschicht nach dem Trocknen zu sehen³¹. Eine gute Bedeckung und Haftung der Anodenschicht auf der Elektrolytgrünfolie ist erkennbar. Die Oberfläche der Grünfolie inklusive aufgedruckter Anodenmatrix ist in Bild 5.27 vor und nach dem Sintern abgebildet. Der Maßstab in beiden Bildern ist identisch, um die Sinterschwindung zu verdeutlichen. Die Kanalbreite ist nach dem Sintern auf 176 μm und der

³⁰ Aufgrund neuerer Erkenntnisse ist es wohl möglich den Innkreisradius auf 1 mm zu erhöhen und somit eine Flächennutzung von 81 % zu erreichen, ohne dass die Sinterspannungen zu groß würden. Dies konnte jedoch nicht mehr in dieser Arbeit untersucht werden.

³¹ Der „Bruch“ ist nicht sehr glatt, da der Verbund noch nicht gesintert ist.

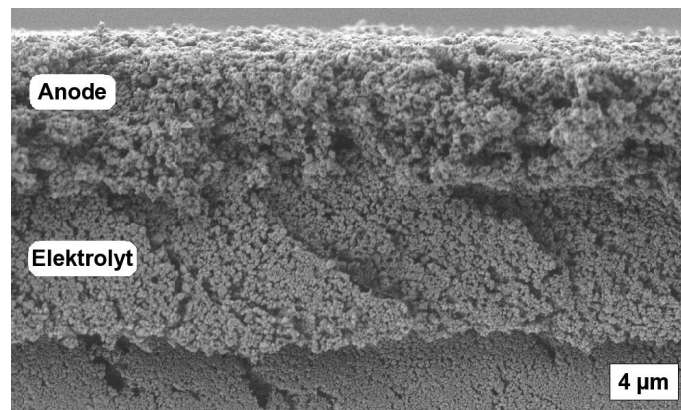


Bild 5.26: Bruchfläche der Elektrolytgrünfolie inklusive aufgedruckter Anodenmatrix nach dem Siebdruck.

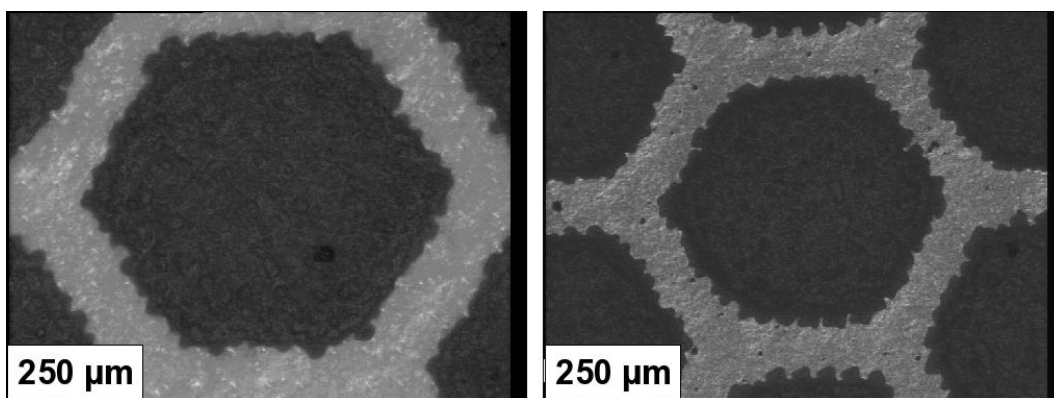


Bild 5.27: Oberfläche der Elektrolytgrünfolie inklusive aufgedruckter Anodenmatrix vor und nach dem Sintern.

Innkreisradius auf $424\ \mu\text{m}$ gesunken (vor dem Sintern: $200\ \mu\text{m}$ bzw. $550\ \mu\text{m}$). Die Flächennutzung lag somit nach dem Sintern bei 68 %.

Cosintern Anode/Elektrolyt

Für das Cosintern von Anode und Elektrolyt wurde auf die Erkenntnisse bezüglich Sinteroptimierung aus Kap. 5.1 zurückgegriffen. Da der Elektrolyt in jedem Fall gasdicht sein sollte, wurde das Sinterprogramm in Hinsicht auf den Elektrolyten optimiert. Für den Binderausbrand wurde ein RCM-Profil von 0.1 %/min gewählt und für das Sintern ein RCS-Profil von 0.05 %/min. Der Elektrolyt lag dabei auf einer porösen und glatten Al_2O_3 -Sinterunterlage und die Anode wurde mit einer porösen und rauhen ZrO_2 -Sinterunterlage abgedeckt. Ein zusätzliches Gewicht von 30 g wurde aufgelegt, um Ebenheit zu garantieren. Eine Al_2O_3 -Sinterunterlage kam nicht in Frage aufgrund der Reaktion mit dem Nickeloxid. Eine raue Oberfläche auf der Anodenseite verhinderte ein Ansintern der Anode mit der Sinterunterlage. Wie schon beim Sintern der Elektrolyte wurde auch hier das Thermoelement, welches zur Regelung des Sinterofens dient, auf die obere Sinterplatte aufgelegt, um möglichst gut das RCM-RCS-Temperaturprofil nachzufahren.

Aus Untersuchungen in der Literatur an Ni-8YSZ-Cermetanoden [153, 238, 239] ist bekannt, dass der Polarisationswiderstand am Interface Elektrolyt/Anode am geringsten ist bei Sintertemperaturen der Anode zwischen 1300 und 1400°C . Bei den vorhandenen 8YSZ-Elektrolytsubstraten liegt die minimale Sintertemperatur für einen dichten Elektrolyt bei 1350°C . Dies zeigten sowohl die thermokinetischen Modellierungen als auch Sinterversuche. Für die Auswahl der Sintertemperatur wurden daher zunächst Sinterversuche mit unterschiedlichen Maximaltemperaturen zwischen 1350 und 1500°C gefahren, wo-

bei in jedem Fall ein RCS-Sinterprofil zum Einsatz kam.

Bei Temperaturen über 1400°C setzte sehr starkes Kornwachstum in der Anode ein [45], so dass die mittlere Korngröße sowohl von 8YSZ als auch von NiO über $2\ \mu\text{m}$ lag. Dadurch wird die Länge der Dreiphasengrenze zu stark herabgesetzt. Zudem kam es teilweise zur Delamination der Anode wie in Bild 5.28 zu sehen. Desweiteren konnte bei Sintertemperaturen über 1400°C eine leichte Eindiffusion von

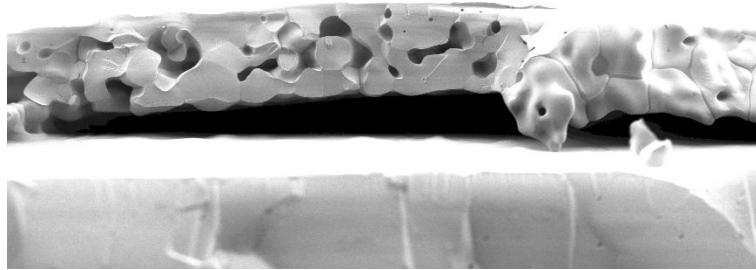


Bild 5.28: REM-Aufnahme einer NiO-8YSZ-Anode, welche zusammen mit dem 8YSZ-Elektrolyt bei 1500°C cogesintert wurde.

Nickel in den Elektrolyten mittels EDX nachgewiesen werden. Von daher wurde die Maximaltemperatur auf 1350°C beschränkt.

In Bild 5.29 ist ein Bild einer $5 \times 5\ \text{cm}^2$ Einzelzelle mit Anodenmatrix in Wabenstruktur, welche zuvor auf die Elektrolytgrünfolie gedruckt und anschließend mit dieser gemeinsam bei 1350°C gesintert worden war, zu sehen. Dies zeigt, dass eine ebene Einzelzelle ohne Aufwölbungen und Risse problemlos

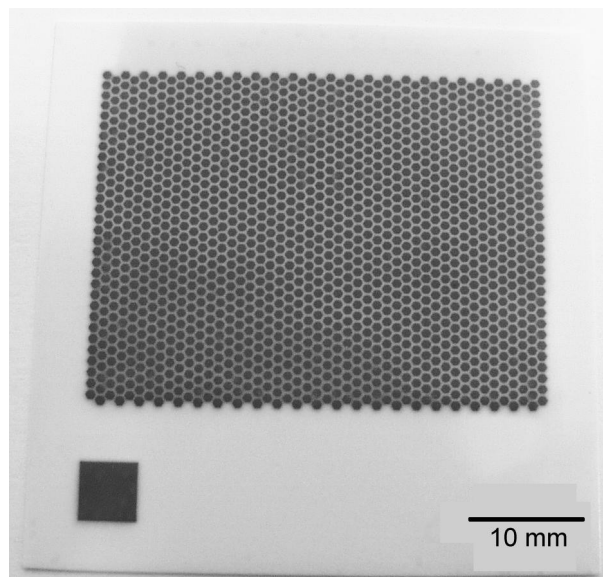


Bild 5.29: $5 \times 5\ \text{cm}^2$ Einzelzelle mit Anodenmatrix in Wabenstruktur, welche zuvor auf die Elektrolytgrünfolie gedruckt und anschließend mit dieser gemeinsam bei 1350°C gesintert worden war.

hergestellt werden konnte.

In Bild 5.30 sind REM-Aufnahmen der Bruchfläche Anode/Elektrolyt nach dem Cosintern bei 1350°C sowie nach der Reduktion des NiO zu Nickel zu sehen. Deutlich ist die gute Versinterung zwischen Anode und Elektrolyt sichtbar. Anode und Elektrolyt bilden quasi eine Einheit, so dass eine sehr gute Haftung der Anode existiert. Die gute Haftung bleibt auch nach Reduktion der Anode zu Ni-8YSZ bestehen, denn auch hier ist ein senkrechter Bruch zu erkennen. Ein eindeutiges Indiz für die hohe Festigkeit der

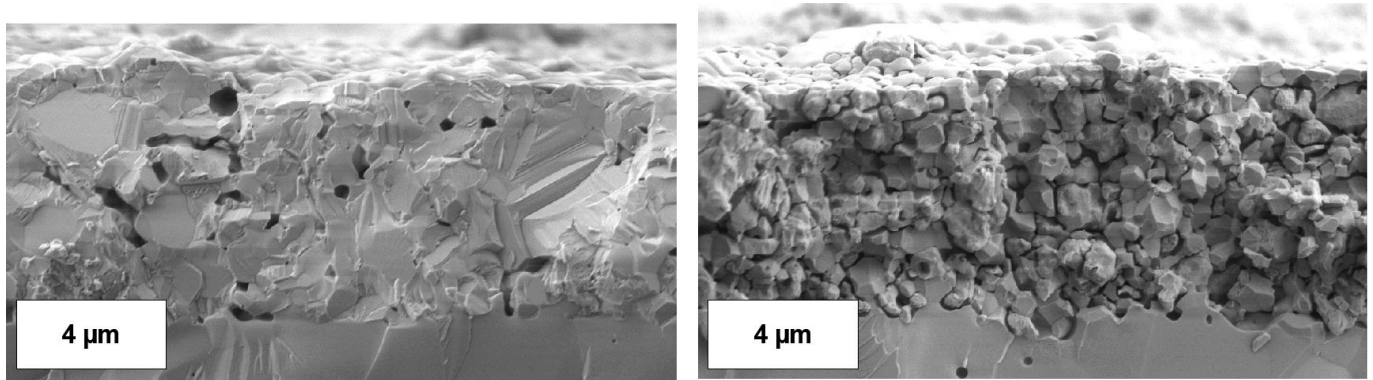


Bild 5.30: REM-Aufnahme einer NiO-8YSZ Anode, welche zusammen mit dem 8YSZ-Elektrolyt bei 1350°C gesintert wurde.

Links: im oxidierten Zustand nach dem Sintern; Rechts: reduziert zu Ni-8YSZ

Anode. Ebenso ist nach der Reduktion die schöne Verzahnung zwischen Anode und Elektrolyt zu sehen, was auf eine ausgeprägte Dreiphasengrenze schließen lässt. Ein schöner Beweis für die gute Haftung zwischen Anode und Elektrolyt ist in Bild 5.31 dargestellt. Beim Brechen der Zelle für die REM-Analyse

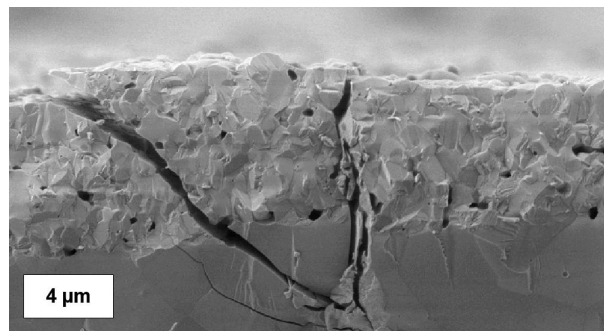


Bild 5.31: Bruchfläche Anode/Elektrolyt nach dem cosintern bei 1350°C. Beim Brechen der Probe für die REM-Analyse haben sich Risse quer durch den Verbund gebildet. Jedoch war keine Delamination der Anode feststellbar.

hatten sich Risse gebildet. Die Risse führten jedoch nicht entlang des Interface Anode/Elektrolyt sondern quer durch den gesamten Verbund. Die Anode haftete und zeigte keine Delamination.

Desweiteren ist in den REM-Aufnahmen aber auch zu erkennen, dass die Porosität der Anode im oxidierten Zustand nach dem Cosintern sehr gering ist. Die Porosität erhöht sich zwar nach der Reduktion, liegt aber wohl dennoch unter 30%. Die Vermutung, dass die im Vergleich zur IWE-Standard-Einzelzelle von 1300 auf 1350°C erhöhte Sintertemperatur die Ursache ist, konnte widerlegt werden anhand von Bild 5.32. Die Anode wurde in diesem Fall auf ein bereits gesintertes Elektrolytsubstrat gedruckt und anschließend mit dem gleichen Temperaturprofil gesintert wie die vorher gezeigten cogesinterten Anoden. Es ist offensichtlich, dass die Porosität in diesem Fall höher als bei der Anode in Bild 5.30 ist, welche mit der Elektrolytgrünfolie zusammen gesintert wurde. Die Erklärung liefern die FEM-Simulationen aus dem vorigen Unterkapitel. So wie der Elektrolyt durch das Cosintern unter Zugspannung gesetzt wird, so wird die Anode unter Druckspannung gesetzt. Dies führt zu einer verstärkten Versinterung der Anode und dementsprechend zu weniger Porosität.

Um diesem Problem zu begegnen, wurde bei einigen Zellen das Nickeloxid in dieser Anodenschicht durch Nickelhydroxid substituiert. Nickelhydroxid ($\text{Ni}(\text{OH})_2$) wandelt sich bei thermischer Behandlung zwischen 200 und 300°C unter Abgabe von Wasser in Nickeloxid um. Dieser Vorgang ist mit einer Volu-

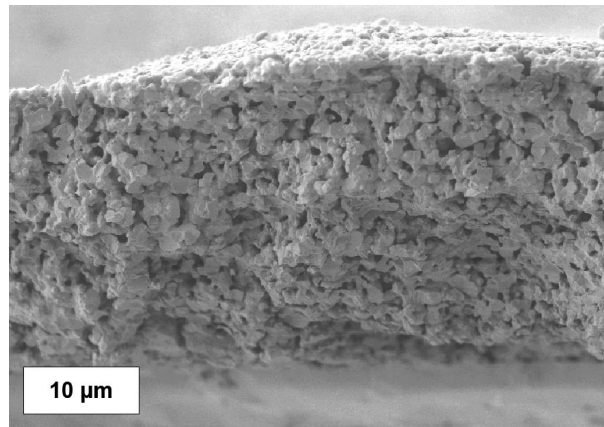


Bild 5.32: Bruchfläche einer NiO-8YSZ Anode, die auf ein bereits gesintertes Elektrolytsubstrat gedruckt wurde und entsprechend dem Temperaturprofil fürs Cosintern einzeln gesintert wurde.

menreduktion verbunden, so dass man von einem intrinsischen Porenbildner sprechen kann. Die Herstellung der Anode bzw. der Einzelzelle war außer der Substitution von NiO durch Ni(OH)₂ ansonsten identisch mit den bereits besprochenen Herstellungsschritten. Die Bruchfläche der mit dem Elektrolyt cogesinterten Anode, welche Ni(OH)₂ als Ausgangspulver enthielt, ist in Bild 5.33 dargestellt. Die erhöh-

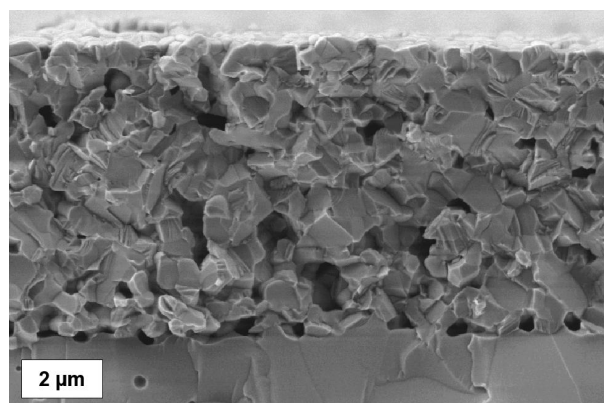


Bild 5.33: Bruchfläche der bei 1350° C gemeinsam mit dem Elektrolyten gesinterten NiO-8YSZ-Anode mit Ni(OH)₂ anstatt NiO als Ausgangspulver.

te Porosität im Vergleich zur NiO-8YSZ-Anode mit NiO als Ausgangspulver (siehe Bild 5.30) ist deutlich zu erkennen. Dennoch wird aber auch eine gute Haftung der Anode am Elektrolyten erreicht.

In Bild 5.34 ist abschließend die Oberfläche des Elektrolyten nach gewaltsamen Ablösen der Anode dargestellt. Die sichtbaren Linien entsprechen den Umrisslinien der Kontaktpunkte der abgelösten Anode mit dem Elektrolyten³². Ein Vergleich der beiden Bilder zeigt deutlich, dass die Dichte der Kontaktpunkte im Falle der cogesinterten Anode (rechtes Bild) höher ist und der Durchmesser der Kontaktpunkte kleiner ist als bei der Anode, die getrennt auf den Elektrolyten aufgesintert wurde (linkes Bild), so dass insgesamt eine längere Drei-Phasen-Grenze vorliegt.

2-Schicht-Anode

Nach dem Cosintern von Anode und Elektrolyt wurde in einem zweiten Siebdruckschritt die zweite Anodenschicht aufgedruckt. Die Schicht wurde vollflächig über die erste Schicht entsprechend den Para-

³² Diese Kontaktpunkte entsprechen der Drei-Phasen-Grenze.

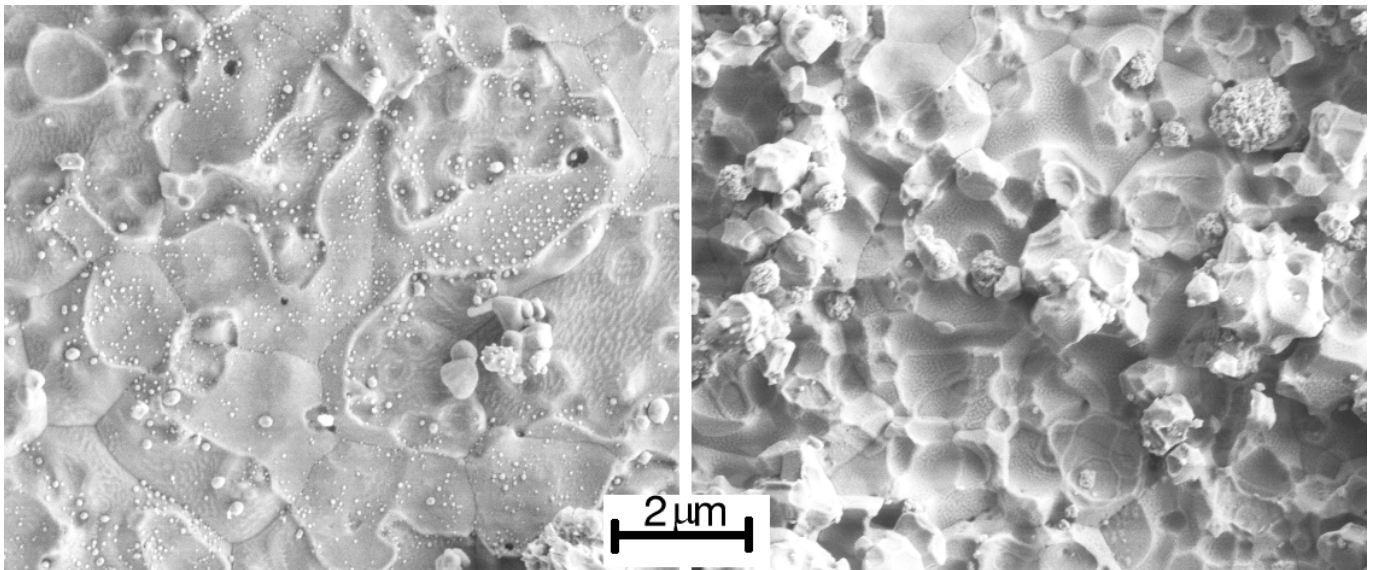


Bild 5.34: Oberfläche des Elektrolyten nach Ablösen der Anode.

Links: Anode getrennt von Elektrolyt bei 1350° C gesintert. Rechts: Anode mit Elektrolyt zusammen bei 1350° C gesintert.

metern einer IWE-Standard-Einzelzelle gedruckt. Es wurde die NiO-8YSZ IWE-Standard-Anodenpaste mit 75 mol% NiO, dies entspricht 47 vol% Nickel nach der Reduktion, und mittleren Korngrößen von 0.5 μm verwendet. Das Sintern erfolgte zusammen mit der Kathode bei 1250 °C.

In Bild 5.35 ist die Bruchfläche einer 2-Schicht-Anode nach der Reduktion von NiO zu Nickel abgebildet. Ein guter Kontakt zwischen den beiden Anodenschichten ist erkennbar. Zudem ist die unter-

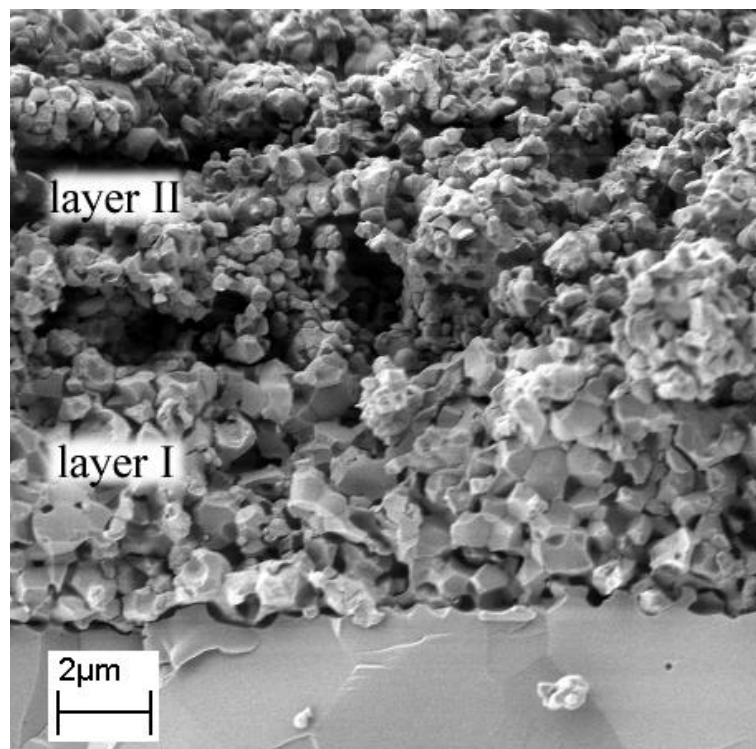


Bild 5.35: REM-Aufnahme der Bruchfläche einer Ni-8YSZ 2-Schicht-Anode.

schiedliche Mikrostruktur der beiden Schichten aufgrund der unterschiedlichen Sintertertemperatur zu sehen.

Kathode

Es wurde für alle Einzelzellen eine ULSM-Kathode ($\text{La}_{0.75}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_{3+\delta}$) eingesetzt, die nach dem Cosintern aufgedruckt wurde. Die Dicke lag bei ca. $30\ \mu\text{m}$. Bei Aufbringen einer zweiten Anodenschicht wurde die Kathode zusammen mit dieser bei 1250°C gesintert. Im Falle einer einlagigen Anode, welche für einige Untersuchungen zur Stromsammlerschicht (siehe Kap. 6) zum Einsatz kamen, wurde die Kathode erst in-situ bei der Betriebstemperatur von 950°C gesintert. Dies ist problemlos möglich und liefert identische Leistungsdaten der Kathode [307], wobei die Zeit für die Aktivierung der Kathode verlängert werden muss.

5.4 Diskussion

5.4.1 Elektrolyt

Die Optimierung des Sinterverhaltens von Elektrolytsubstraten auf ZrO_2 -Basis umfasste eine thermokinetische Analyse sowohl des Binderausbrands als auch des Schwindungsverhaltens. In beiden Fällen wurde mit Hilfe thermoanalytischer Messungen ein mathematisches Modell basierend auf der Formalkinetik erstellt und validiert. Die Modelle wurden direkt aus den Messkurven ohne weitere Kenntnisse der tatsächlichen physikalisch/chemischen Prozesse abgeleitet. Modellparameter wurden mittels multivariater nichtlinearer Regression der Messkurven gewonnen. Anhand dieser Modelle war es möglich ohne weitere Messungen den Verlauf der Masseabnahme beim Binderausbrand bzw. die Schwindungskurve für beliebige Temperaturprofile rechnerisch nachzubilden.

Der Masseverlust beim Binderausbrand wurde in der Thermowaage überwacht. Anhand der Messkurven, welche bei unterschiedlichen Heizraten zwischen 2 und $10\ \text{K/min}$ aufgenommen worden waren, wurde ein 4-stufiges Modell ausgewählt. Diese Modellwahl lässt sich durch das Auftauchen von vier Massestufen in den Messkurven, welche aufgrund der thermischen Aktivierung der zugrunde liegenden realen Prozesse mit steigender Heizrate zu höheren Temperaturen verschoben werden, begründen (Bild 5.1). Da sowohl die Anteile der einzelnen Massestufen am Gesamtumsatz als auch der Gesamtumsatz selbst keine Abhängigkeit von der Heizrate aufwiesen, wurden vier aufeinander folgenden Teilprozesse angenommen. Mittels multivariater nichtlinearer Regression wurden die Messdaten auf wenige Modellparameter reduziert. Die Modellparameter umfassten für jeden Teilschritt eine Aktivierungsenergie, einen Präexponentialfaktor, die Reaktionsordnung sowie den Anteil am Gesamtumsatz (Tabelle 5.1).

Basierend auf dem 4-stufigen Modell sowie den dazugehörigen Parametern wurde ein Temperaturprofil, welches eine konstante Masseabnahme (RCM) zur Folge hat, berechnet. Da ein guter Fit des Modells an die Messdaten keine hinreichende Bedingung für die Gültigkeit eines Modells darstellt, diente ein Vergleich von realer Messung und Vorhersage basierend auf dem thermokinetischen Modell als Validierung. Es konnte für beide untersuchten Elektrolytsubstrate aus 8Y1ASZ bzw. 8YSZ eine hervorragende Übereinstimmung zwischen Vorhersage und Messung erzielt werden (Bild 5.3, Bild 5.4), so dass die Modell- und Parameterwahl als gerechtfertigt anzusehen ist.

Ein Vergleich unterschiedlicher Temperaturprofile — mit konstanter Heizrate (CHRM) oder konstanter Masseabnahme (RCM) — half bei der Findung eines optimalen Temperaturprofils. Als Kriterium für die Optimierung galt hierbei das Erreichen einer möglichst homogenen, rissfreien Mikrostruktur nach dem Binderausbrand, welcher für eine erfolgreiche nachfolgende Sinterung als vorteilhaft anzusehen ist, in möglichst kurzer Zeit. Mikrostrukturanalysen mittels Rasterelektronenmikroskopie sowie Untersuchungen zum Sinterverhalten bei unterschiedlichen Temperaturprofilen für den Binderausbrand

dienten hierzu als Grundlage. Es zeigte sich, dass sich bei einem schnellen Binderausbrand — hohe Heizrate oder hohe Rate für Masseabnahme — die Substratoberfläche verschließt und sich dann beim Abdampfen des restlichen Binders aus dem Innern des Substrats Risse und große Poren an der Oberfläche bilden. Diese „Schädigungen“ verzögern den nachfolgenden Sinterprozess und können je nach Größe auch nach dem Sintern bestehen bleiben. Aufgrund gleich guter Ergebnisse bezüglich der Mikrostruktur und kürzerer Ausbrandzeit wurde für beide Substrattypen ein RCM-Profil (0.1 %/min, RCM-01) einem Profil mit konstanter Heizrate (1 K/min, CHRМ-1) vorgezogen.

Die Untersuchungen zur Sinterschwindung der Elektrolytsubstrate wurden im Dilatometer bei verschiedenen Heizraten durchgeführt. Für den Binderausbrand wurde das zuvor ausgewählte RCM-Profil verwendet. Die Gesamtschwindung der 8Y1ASZ-Substrate lag um die 22 %, wobei eine Abhängigkeit der Gesamtschwindung von der Heizrate beobachtet wurde, so dass für das thermokinetische Modell konkurrierende Teilprozesse angenommen wurden. Der Prozess mit der größeren Aktivierungsenergie dominiert bei hohen Heizraten, wohingegen bei kleinen Heizraten der Teilprozess mit der kleineren Aktivierungsenergie maßgeblich das Sinterverhalten bestimmt. Für den Beginn des Sintervorgangs wurden zwei weitere Teilschritte in das Modell eingefügt, so dass sich letztendlich ein 4-stufiges Modell mit 2 konkurrierenden Pfaden ergab (Bild 5.6). Der Anteil der ersten Teilschritte an der Gesamtschwindung ist gering (8 bzw. 6 %), dennoch sind sie wichtig, da sie den Sinterbeginn bestimmen.

Wie schon zuvor beim Binderausbrand wurden die Modellparameter mittels multivariater nichtlinearer Regression der Messdaten gewonnen. Basierend auf diesem Modell wurde ein Temperaturprofil, welches eine konstante Sinterschwindung erlaubt (RCS), bestimmt und eine entsprechende Messung gefahren. Bei beiden Elektrolytsubstraten konnte eine gute Übereinstimmung zwischen Vorhersage und realer Messung beobachtet werden (Bild 5.7, Bild 5.8), so dass das Modell und seine jeweiligen Parameter als gültig angesehen wurden.

Die Wahl eines optimalen Temperaturprofils für den Sintervorgang erfolgte unter den Gesichtspunkten einer riss- und porenfreien Mikrostruktur bei kleinstmöglicher Maximaltemperatur und kürzest möglicher Sinterzeit. Es zeigte sich, dass Substrate entsprechend einem RCS-Profil gesintert eine engere Korngrößenverteilung hatten im Vergleich zu Proben mit einer konstanten Heizrate. Dies bestätigte Ergebnisse aus der Literatur [3, 226, 228]. Durch die Wahl eines RCS-Profiles mit einer Schwindungsrate von 0.05 %/min konnte somit ohne Einschränkungen in der elektrischen Leitfähigkeit und der Mikrostruktur die Sinterzeit und auch die maximale Sintertemperatur reduziert werden. Schließt man den Binderausbrand mit ein, lag die Gesamtzeit für den Sintervorgang inklusive Abkühlen unter 28 h.

Insgesamt lässt sich sagen, dass durch die Wahl eines RCM- bzw. RCS-Profiles sowohl eine Zeit- als auch eine Energieersparnis möglich ist. Die Zeitersparnis wird dadurch erreicht, dass sowohl vor dem Beginn des Binderausbrands als auch zwischen Ende des Binderausbrands und Beginn des Sintervorgangs mit der maximal möglichen Heizrate gefahren werden kann. Die Energieeinsparung wird deutlich, wenn man sich den typischen Verlauf eines RCM/RCS-Temperaturprofils anschaut (Bild 5.3 bzw. Bild 5.7). Zunächst wird mit einer niedrigen Heizrate gefahren, die dann kontinuierlich erhöht wird, so dass der Ofen gerade soviel Wärmeenergie an die Probe liefert wie nötig ist um den vorgegebenen Masseverlust bzw. die Schwindungsrate zu erreichen. Für eine Abschätzung des Energieaufwandes müssen zwei Anteile betrachtet werden. Zum einen wäre da die Wärmeenergie Q_C , die notwendig ist, um einen Körper von Raumtemperatur T_{RT} auf die maximale Sintertemperatur T_{max} zu erwärmen.

$$Q_C = C(T_{max} - T_{RT}) \quad (5.11)$$

Dieser Wärmeenergieanteil hängt nur von der Temperaturdifferenz und der Wärmekapazität der Probe ab und ist unabhängig vom Weg d. h. dem verwendeten Temperaturprofil. Eine Verminderung dieses Anteils kann nur durch Absenken der maximalen Sintertemperatur erreicht werden. Der zweite Wärme-

energieanteil Q_{heiz} hängt dagegen vom Temperaturverlauf und der Wärmeisolierung des Sinterofens ab.

$$Q_{\text{heiz}} = k_{\text{iso}} \int (T(t) - T_0) dt \quad (5.12)$$

Während des Aufheizens gibt der Ofen Wärme an die Umgebung ab, die durch eine zusätzliche Heizleistung kompensiert werden muss. Dies kann durch eine charakteristische Kenngröße k_{iso} beschrieben werden. Trägt man das Temperaturprofil in ein Diagramm ein d.h. die Temperatur über der Zeit, so entspricht der Wärmeanteil Q_{heiz} der Fläche unter der $T - t$ -Kurve. In Bild 5.36 ist exemplarisch ein Vergleich der Temperaturprofile für den Binderausbrand (links) bzw. für den Sintervorgang (rechts) der 8Y1ASZ-Substrate dargestellt. Es wurde ein RCM- bzw. RCS-Profil mit einem Temperaturprofil mit kon-

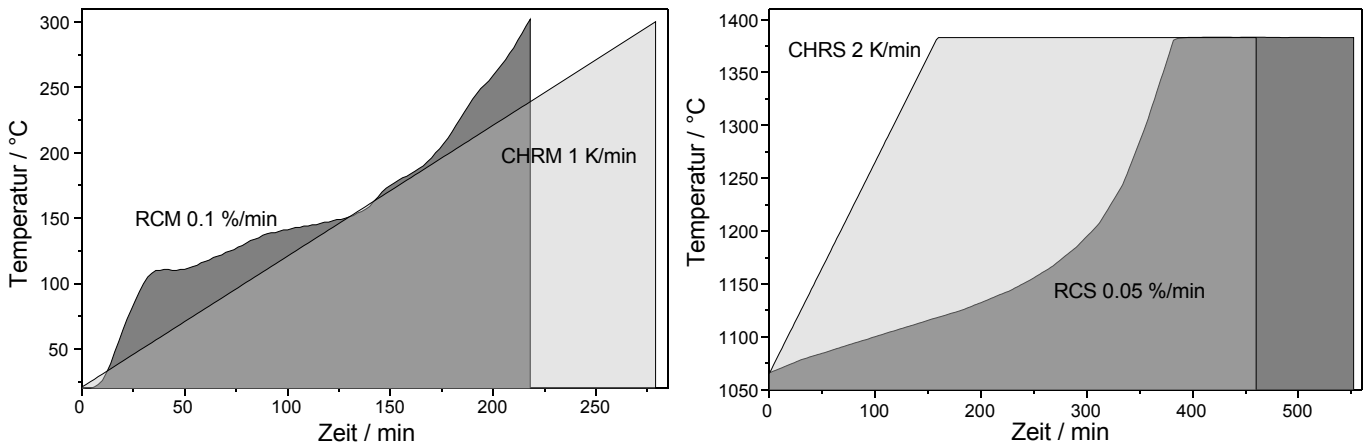


Bild 5.36: Vergleich der notwendigen Wärmeenergie für den Binderausbrand (links) und Sintervorgang (rechts) für ein RCM- bzw. RCS-Profil und ein Temperaturprofil mit konstanter Heizrate.

stanter Heizrate verglichen. Die jeweiligen Flächen unterhalb der Profile sind farblich markiert. Ein Vergleich der Flächen beim Binderausbrand ergibt einen Unterschied von 26 %. Dies bedeutet, dass der Wärmeenergieanteil Q_{heiz} beim RCM-Profil um 26 % geringer ausfällt. Beim Sintervorgang liegt der Wärmeenergieanteil Q_{heiz} um 28 % unter dem für das Temperaturprofil mit konstanter Heizrate. Ein RCM-/RCS-Profil ist also vorzuziehen. Der Wärmeenergieanteil Q_C ist in beiden Fällen gleich, da die maximale Temperatur identisch ist.

Eine Übertragung der Ergebnisse von Thermowaage und Dilatometer, in denen relativ kleine Probenstücke analysiert wurden, auf große Substratproben ($67 \times 67 \text{ mm}^2$), welche in einem großen Sinterofen gesintert wurden, war problemlos möglich. Es ist jedoch zu beachten, dass die Temperatur, welche zur Regelung der Heizleistung des Ofens herangezogen wird, möglichst nahe an den Substraten gemessen wird. Empfehlenswert ist auch der Einsatz einer Kaskadenregelung, um eine stabile Temperaturführung zu erhalten.

Abschließend noch einige Bemerkungen zur thermokinetischen Analyse an sich. Wie eingangs erwähnt, ist es auch möglich ein RCS-Profil direkt durch eine Software-Erweiterung des Dilatometers zu erhalten, für welches die oben genannten Vorteile eines RCS-Profiles natürlich ebenfalls gelten. Diese Vorgehensweise ist zwar schnell — bei der thermokinetischen Optimierung sind mindestens drei Messungen und eine Validierung notwendig — jedoch kann man in diesem Fall nicht von einer Optimierung sprechen. Denn es ist weder die maximal notwendige Temperatur noch die maximal mögliche Schwundungsrate ermittelbar. Bei einem thermokinetischen Modell dagegen werden die Messdaten auf wenige Parameter komprimiert und nach Validierung des Modells kann der Sinterverlauf für beliebige Temperaturprofile, ohne auf weitere zeitaufwendige Messungen zurückgreifen zu müssen, am Rechner simu-

liert werden. Optimierungspotentiale können somit leichter identifiziert werden. So ist es vorstellbar, dass das Temperaturprofil, welches mit einem RCS-Dilatometer gewonnen wurde, überhaupt nicht auf einen Sinterprozess in einem großen Sinterofen übertragbar ist, da die notwendigen Heizraten entweder zu klein oder zu groß sind. Eine manuelle Korrektur wäre notwendig, ohne Kenntnis wie sich die tatsächliche Sinterkurve ändert. Bei der Thermokinetik kann dies problemlos und schnell berücksichtigt werden.

Die hier eingesetzte thermokinetische Modellierung sollte lediglich als eine rein formale mathematische Beschreibung der Messkurven und Mittel zur Reduzierung der Messwerte auf wenige Parameter betrachtet werden. Zwar sind Kenntnisse der realen physikalischen/chemischen Vorgänge, insbesondere bei der Auswahl des Reaktionstypen für einen Teilprozess, hilfreich aber nicht notwendig. Obwohl z. B. bei dem Modell für den Sintervorgang gewisse Parallelen zur physikalischen Sintertheorie (siehe Kap. 3.1.5) erkennbar sind — die beiden ersten Reaktionsschritte stellen die Abrundung der Hohlräumen im Sinterkörper über verschiedene Diffusionsmechanismen dar, welche mit nur einer geringen Volumenabnahme einhergehen und bei der anschließenden zweiten Sinterstufe laufen verschiedene Prozesse wie Oberflächen-, Korngrenz- und Volumendiffusion in Konkurrenz zueinander ab, wobei die unterschiedlichen Diffusionstypen in verschiedenen Temperaturbereichen dominieren, was die Abhängigkeit der Sinterschwindung von der Heirate erklärt — sollte eine physikalische Interpretation der Modellstufen und ihrer Parameter nicht überstrapaziert werden.

Beim Anpassen von Modellparametern an Messkurven wird oftmals das Argument vorgebracht, dass bei einer genügen hohen Zahl von Parametern jede Messkurve nachgebildet werden kann³³. Hier kommt die Statistik ins Spiel. In dem für die Auswertung der thermoanalytischen Messkurven benutzten Software-Tool KINETICS [223] wird für jedes Modell in Abhängigkeit seiner Parameter ein Wert für den F -Test [43] ermittelt. Somit ist es möglich zu entscheiden, ob zusätzliche Reaktionsschritte, d. h. Parameter, zu einer statistisch signifikanten Verbesserung der Kurvenanpassung führen. Desweiteren können somit auch Modelle mit gleicher Stufenzahl aber unterschiedlicher Verzweigung oder unterschiedlichen Reaktionstypen für die Einzelschritte miteinander verglichen werden. Es sei hier auch nochmals darauf hingewiesen, dass die ermittelten Modellparameter nicht die Mittelwerte von Einzelfits des Modells an die Kurven sind, sondern eine globale Lösung darstellen, die durch eine multivariate Regression aller Kurven gewonnen wurden.

Ein Nachteil der thermokinetischen Modellierung sollte nicht unerwähnt bleiben. Wie in Kap. 2.7 bereits erwähnt, beschränkt sich die Gültigkeit des Modells auf die untersuchte Probe. Änderungen in der Dicke³⁴, der Korngrößenverteilung des Pulvers oder gar der Zusammensetzung von Pulver oder Binder können durch das Modell natürlich nicht beschrieben werden. Eine Anpassung der Modellparameter oder gar des gesamten Modells sind dann notwendig. Diese auf den ersten Blick als Nachteil erscheinende Eigenschaft ist für die großtechnische Produktion irrelevant, da dort Änderungen eines etablierten Produkts kaum vorkommen. Im Gegenteil, eine reproduzierbare Herstellung ist dort sogar zwingende Voraussetzung. Die Beschränkung des Modells auf einen Probenotyp eröffnet andererseits auch die Möglichkeit einer Qualitätsprüfung, denn insbesondere bei Verwendung eines RCM-Profiles können Abweichungen von der zu erwartenden Gerade aufgrund von Änderungen der Probenzusammensetzung sehr leicht erkannt werden.

Vergleichbare Optimierungen der Temperaturprofile für Binderausbrand und Sintern mittels thermokinetischer Analyse und RCM/RCS wie hier gezeigt, wurde noch für weitere Elektrolytgrünfolien erstellt. Da diese Untersuchungen keine zusätzlichen Erkenntnisse lieferten, werden sie hier nicht näher erläutert. Ein Teil dieser Substrate wurde jedoch für die Leitfähigkeitsmessungen zur Langzeitstabilität eingesetzt. Generell lässt sich sagen, dass RCM/RCS besonders erfolgreich hinsichtlich Optimierung der

³³ „With enough parameters you can fit an elephant“, B. Boukamp

³⁴ Der Massentransport beim Binderausbrand kann dadurch beeinflusst werden.

Zeit und Verbesserung von Eigenschaften bei bereits qualitativ hochwertigen Ausgangsproben ist. Zwar kann auch bei Ausgangsproben geringer Qualität eine Verbesserung erreicht werden, dennoch kann eine ungenügende Qualität auch durch RCM/RCS nicht vollständig kompensiert werden.

Die bisherigen Betrachtungen beschränkten sich auf die Optimierung von Elektrolytsubstraten, jedoch ist es problemlos möglich die thermokinetische Analyse auch zur Optimierung der Sinterprofile von Anoden- oder Kathodensubstraten heranzuziehen [29]. Hier wird auch wieder der Vorteil der thermokinetischen Modellierung offenbar, da nun die gewünschte Schwindung d. h. die Restporosität sehr einfach durch die Simulationen kontrolliert werden kann. Es ist aber ebenso denkbar, die thermokinetischen Optimierung auf andere keramische Bauteile außerhalb der SOFC anzuwenden.

5.4.2 Cosintern

Bei einer Ni-YSZ-Anode, welche auf einen bereits bei hohen Temperaturen gesinterten YSZ-Elektrolyt aufgedruckt und anschließend bei einer niedrigeren Temperatur gesintert wird, kann keine gute mechanische Haftung erwartet werden. Die verbleibende Sinteraktivität der glatten Elektrolytoberfläche ist bei der niedrigen Anodensintertemperatur aufgrund des vorangegangenen Sinterschritts sehr gering, so dass das Ansintern der Anodenkörner an den Elektrolyten nicht sehr ausgeprägt ist. Generell liegen die Sintertemperaturen von Ni-YSZ-Anode und YSZ-Elektrolyt nicht sehr weit auseinander, so dass auch ein gemeinsames Sintern (Cosintern) vorstellbar ist und bei SOFC-Einzelzellen auf Anodensubstratbasis in der Regel auch angewandt wird. Beim Cosintern wird eine bessere Verzahnung der Komponenten erreicht, so dass die mechanische Haftung erhöht wird und auch die Polarisationsverluste an der Grenzfläche Elektrolyt/Elektrode vermindert werden können. Aber auch produktionstechnisch ist das Cosintern sehr interessant, da es die Herstellungskosten deutlich mindert. Für die Entwicklung einer leistungsfähigen und insbesondere langzeitbeständigen Mehrschicht-Anode wurde es daher als vorteilhaft angesehen Anode und Elektrolyt zu cosintern.

Die im vorangegangenen Abschnitt vorgestellte thermokinetische Modellierung kann im Prinzip auch beim Cosintern wertvolle Hilfe leisten, da das Sinterverhalten der beiden Komponenten für ein beliebiges Temperaturprofil direkt verglichen werden kann. Unterscheidet sich jedoch die Gesamtschwindung zu sehr, kommt es zur Bildung von mechanischen Spannungen im Verbund, die ein Aufwölben oder Zerbrechen zur Folge haben. Dies ist hier beim Cosintern von dickem Elektrolytsubstrat und dünner Anode, welche zuvor auf die Grünfolie mittels Siebdruck aufgebracht wurde, der Fall. Untersuchungen zum Sinterverhalten von Anode und Elektrolyt im Dilatometer ergaben eine um 8 % kleinere Gesamtschwindung der Anode (Bild 5.13). Solche Schwindungsdifferenzen können auch durch eine thermokinetische Modellierung nicht ausgeglichen werden.

Anhand dilatometrischer Untersuchungen zum Schwindungsverhalten des Verbunds Elektrolyt/Anode beim Cosintern (Bild 5.13) sind die verschiedenen Phasen des Cosinterns in Bild 5.37 schematisch dargestellt. In Phase I sintert zunächst nur die Anode. Da der Elektrolyt zu diesem Zeitpunkt noch keine ausgebildete Mikrostruktur aus versinterten Körnern besitzt, ist er leicht verformbar und widersetzt sich kaum dem Druck der Sinterschwindung der Anode, so dass der Verbund eben bleibt. In Phase II beginnt auch der Elektrolyt zu sintern. Die Druckspannung im Elektrolyt baut sich nun ab, bis die Schwindung von Anode und Elektrolyt identisch sind. Schließlich endet die Schwindung der Anode wohingegen der Elektrolyt weiterhin schwindet. Die nächste Phase hängt dann von den Sinterbedingungen ab. Beim freien Sintern ohne Gewicht (Phase IIIa) führt der zusätzliche Sinterschwund des Elektrolyten zum Aufwölben des Verbunds (siehe die Dilatometerkurve in Bild 5.13). Liegt ein Gewicht auf dem Verbund (Phase IIIb), der die Aufwölbung verhindern soll, entstehen Zugspannungen im Elektrolyt, die bei Überschreiten der Festigkeitsgrenze des Elektrolyten, den Verbund zum Reißen bringen.

Zur Nachbildung der mechanischen Spannungen im Elektrolyten beim Cosintern bzw. um den Krümmungsradius bei der Aufwölbung zu bestimmen, wurde ein einfaches Modell, basierend auf mechano-

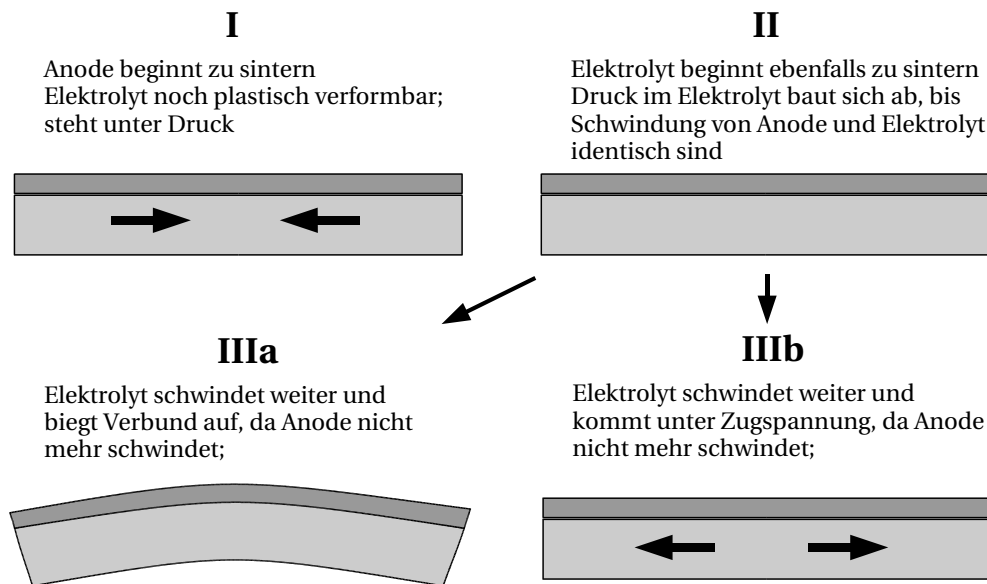


Bild 5.37: Schematische Darstellung der verschiedenen Stufen des Cosinterns von Anode (dunkelgrau) und Elektrolyt (hellgrau). Die Pfeile weisen auf Druck- bzw. Zugspannung hin.
 Stufe IIIa: freies Sintern; Stufe IIIb: mit Gewicht

elastischem Verhalten von Elektrolyt und Anode, erstellt. Bei bekannten E-Moduli, Probendicken sowie der Schwindungsdifferenz zwischen den Komponenten kann die im Elektrolyt vorliegende Zugspannung berechnet werden (Gl. 5.5). Mit Hilfe dieser Gleichung und der Kenntnis der mechanischen Festigkeit eines 8YSZ-Substrats, welche bei 900 °C bei ca. 260 MPa liegt [176, 266], kann die maximal erlaubte Schwindungsdifferenz auf 4.1 % abgeschätzt werden³⁵. Aber auch bei nicht Überschreiten der Festigkeitsgrenze ist zu beachten, dass der Elektrolyt unter Zugspannung steht, die sich bei Abkühlung weiter erhöht, da der thermische Ausdehnungskoeffizient der Anode größer als der der Elektrolyt ist (siehe Kap. 4.2), so dass die mechanische Festigkeit des Elektrolyten reduziert wird [239, 274].

Durch Modifikation der Ausgangsstoffe ist es möglich (Grünfolie, Siebdruckpaste) die Schwindung weitestgehend aneinander anzupassen. Dies beinhaltet die Änderung der Gründichte (Porosität), der Partikelgröße- bzw. Partikelgrößenverteilung, Beigabe von Sinterhilfsmitteln etc. . Durch die Anpassung des Schwindungsverhaltens werden jedoch auch andere Eigenschaften wie elektrische Leitfähigkeit, mechanische Festigkeit, katalytische Aktivität, Porosität verändert, so dass die veränderte Komponente nicht mehr optimale Eigenschaften bzgl. ihrer eigentlich zugewiesenen Funktion besitzt.

Die oben erwähnten theoretischen Überlegungen zur Ursache dieser mechanischen Spannungen ergaben, dass neben der Reduktion der Schwindungsdifferenz zwischen Anode und Elektrolyt auch die Verminderung des E-Moduls der Anode zur Abnahme der mechanischen Spannungen führt (Gl. 5.5). Bekanntermaßen verringert sich der E-Modul einer Keramik bei Erhöhung seiner Porosität. Dies wurde hier durch Unterteilung der Anode in viele kleine Teil-Elektroden erreicht (Bild 5.12)³⁶. Sintertests an kleinen Modellproben (10×10 mm²) mit aufgedruckter Anodenmatrix bestehend aus kleinen quadratischen Teil-Elektroden bestätigten diese Überlegungen, da in diesem Fall im Gegensatz zu Modellproben mit vollflächiger Anode die Aufwölbung geringer ausfiel (Tabelle 5.7) und durch Auflegen eines Gewichts während des Sinterns ebene, rissfreie Proben erhalten wurden. Es konnte zudem festgestellt werden, dass beim Cosintern mit vollflächiger Anode das Sinterverhalten des Elektrolyten eingeschränkt wird, so dass seine laterale Schwindung nicht den maximal möglichen Wert erreicht, was zu einer unzurei-

³⁵ Diese Werte gelten natürlich nur unter der Voraussetzung, dass der hier verwendete E-Modul der Anode korrekt und die Elastizitätstheorie anwendbar ist. Dennoch liefert dieser Wert eine gute Abschätzung.

³⁶ Dies kann als eine makroskopische Erhöhung der Porosität der Anode angesehen werden.

chenden Mikrostruktur führt. Die Sinterexperimente zeigten im übrigen auch, dass bei einer Erniedrigung der Schwindungsdifferenz — hier durch eine Erhöhung der Heizrate erreicht, was eine geringere Gesamtschwindung des Elektrolyten zur Folge hat — die Aufwölbung ebenfalls vermindert wird. In diesem Fall ist aber die Mikrostruktur des Elektrolyten inakzeptabel.

Nachdem die grundsätzliche Machbarkeit des Cosinterns von Elektrolyt und Anode ohne Modifikation der Ausgangszustände durch Übergang von einer vollflächigen Anode zu einer Matrix bestehend aus kleinen Teil-Elektroden demonstriert worden war, galt die Frage zu klären, welche geometrische Form der Anodenmatrix als optimal anzusehen ist. Neben Größe und Abstand („Kanalbreite“) der Teil-Elektroden ist auch eine Variation der geometrischen Form (Quadrat, Kreis, Sechseck etc.) denkbar. Um aufwendige Sintertests an realen Modellproben zu vermeiden, wurde auf die Finite-Elemente-Methode (FEM) zurückgegriffen, da eine einfache analytische Berechnung, wie sie im Falle der vollflächigen Anode noch möglich war, ausschied. Dies ermöglichte es zudem auch, neben der Bestimmung des Krümmungsradius der Aufwölbung, die Verteilung der mechanischen Spannungen innerhalb des Elektrolyten zu visualisieren. Für die Modellierung wurde von einem mechano-elastischem Verhalten von Anode und Elektrolyt ausgegangen, wobei die sich ergebenden Spannungen ausschließlich durch die Gesamtschwindungsdifferenz am Ende des Sintervorgangs, wie sie aus dilatometrischen Untersuchungen bekannt war, hervorgerufen wird. Die Schwindungsdifferenz wurde hierfür wie eine Differenz der thermischen Ausdehnungskoeffizienten von Anode und Elektrolyt behandelt und mittels linearer pseudothermischer Ausdehnungskoeffizienten beschrieben. Eine Zeitabhängigkeit wurde explizit ausgeschlossen, da das Ziel der FEM-Modellierung lediglich in der Beschreibung des Zustands nach dem Cosintern und nicht während des Cosinterns lag. Zur Beschreibung mechanischer Spannungen während des Cosinterns müsste auf die Viskoelastizitätstheorie zurückgegriffen werden [54, 69, 147, 151, 298]. Dies wurde jedoch verworfen, da lediglich ein Hilfsmittel, um den Einfluss unterschiedlicher Geometrien der Anodenmatrix auf die Aufwölbung nach dem Cosintern zu vergleichen, gesucht war. Von daher wurden auch für die beiden E-Moduli konstante Werte benutzt. Desweiteren ging das Modell von isotropen Materialeigenschaften und homogener Temperaturverteilung aus. Mittels dilatometrischen Untersuchungen zur Gesamtschwindung von Anode und Elektrolyt sowie der Bestimmung der Krümmungsradien von verschiedenen cogesinterten Modellproben wurde das Verhältnis der E-Moduli von Elektrolyt und Anode bestimmt (Gl. 5.6). Für die Simulation der Krümmungsradien mittels FEM spielen die Absolutwerte keine Rolle (Gl. 5.9). Für die Berechnung der mechanischen Spannungen sind sie jedoch wichtig. Daher wurde eine Abschätzung des E-Moduls der Anode vorgenommen und der E-Modul des Elektrolyten dann aus dem Quotienten der beiden E-Moduli berechnet³⁷.

Bei der FEM-Modellierung wurden für Anode und Elektrolyt identische Abmessungen wie für die realen Modellproben verwendet ($10 \times 10 \text{ mm}^2$, Dicke 10 bzw. $200 \mu\text{m}$). Es wurden die beiden Problemgruppen freies Sintern für die Bestimmung des Krümmungsradius bei der Aufwölbung und unfreies Sintern mit Gewichtsaufgabe für die Bestimmung der mechanischen Spannungen unterschieden. Erste Simulationen in denen bei vollflächiger Anode der Krümmungsradius und die Zugspannung im Elektrolyten bei alleiniger Berücksichtigung der unterschiedlichen thermischen Ausdehnungskoeffizienten bestimmt wurde, zeigten eine gute Übereinstimmung mit analytisch berechneten Werten. Desweiteren wurden die in Sinterexperimenten bestimmten Krümmungsradien unterschiedlicher Modellproben (vollflächige und Anodenmatrix) mit FEM-Simulationswerten verglichen und ergaben eine sehr gute Übereinstimmung mit nur 5 % Abweichung (Tabelle 5.9), so dass der hier verwendete relativ einfache Modellansatz durchaus gerechtfertigt ist und wie gewünscht als geeignetes Hilfsmittel zur Bestimmung der Aufwölbung/Spannung aufgrund unterschiedlicher Gesamtschwindung herangezogen werden kann.

Die Simulationen der mechanischen Spannungen in den Modellproben mit Anodenmatrix zeigten

³⁷ Für Details siehe Seite 93

deutlich eine Abnahme der Zugspannung zwischen den Teil-Elektroden d. h. in den Kanälen. Dies wird als Grund für die insgesamt geringeren Spannungen bei Verwendung einer Anodenmatrix angesehen, da den sich aufbauenden Zugspannungen durch diese Kanäle eine Möglichkeit zur Relaxation gegeben wird. Eine genaue Untersuchung (Bild 5.21) ergab, dass die Kanalbreite die Dicke des Elektrolyten nicht unterschreiten sollte, ansonsten geht der Vorteil der Anodensegmentierung verloren, da den Zugspannungen nicht genügend Freiraum zum relaxieren zur Verfügung steht. Zudem zeigten die Simulationen, dass sich an den Rändern der Modellproben sehr starke Spannungen ausbildeten, so dass die Aussparung eines kleinen Randes ohne Anodenbedeckung zu empfehlen ist.

In den weiteren Simulationen wurden Anodenmatrizen mit unterschiedlicher Geometrie (Bild 5.20) miteinander bezüglich der maximalen Aufwölbung verglichen. Neben der Variation von Größe und Abstand der Teil-Elektroden wurde auch deren geometrische Form und Anordnung verändert. Ein Vergleich der Krümmungsradien mit der jeweiligen Flächennutzung der verschiedenen Anodenmatrizen (Bild 5.22) führten zur Schlussfolgerung, dass bei Beachtung der Mindestbreite der Kanäle letztendlich allein die Flächennutzung für die Größe der Aufwölbung ausschlaggebend ist. Betrachtet man hingegen die Spannungsverteilungen im Elektrolyten beim unfreien Sintern, werden jedoch Unterschiede in den Geometrien der Anodenmatrizen sichtbar, denn der Krümmungsradius bei der Aufwölbung kann lediglich als ein Mittelwert der Spannungen angesehen werden. So sind bei der Wahl einer Anodenmatrix aus quadratischen Teil-Elektroden Spannungsspitzen an den Elektrodenecken sichtbar (Bild 5.23), welche Ausgangspunkte von Rissen sein können im Gegensatz zur Wahl einer wabenförmigen Anodenmatrix, welche eine homogene Spannungsverteilung erkennen lässt. Die schon von der Natur bevorzugte Wabenstruktur verbindet die hohe Flächennutzung der Quadrate mit den Vorteilen von kreisförmigen Elektroden, die keine störenden Ecken aufweisen. Zudem ergeben sich durch die Anordnung der Quadrate im Gegensatz zur Wabenstruktur Vorzugsrichtungen entlang den Kanälen, die eine Rissfortpflanzung unterstützen (Bild 5.24).

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass durch die Segmentierung der Anode in viele kleine Teil-Elektroden in der Tat die Aufwölbung/Zugspannung beim Cosintern, hervorgerufen durch die unterschiedliche Gesamtschwindung, verringert werden kann. FEM-Simulationen ergaben, dass die Abstände der Teil-Elektroden nicht die Dicke des Elektrolyten unterschreiten sollten und die Flächennutzung der Anodenmatrix maßgeblich die Aufwölbung bestimmt. Anhand der Analysen zur Spannungsverteilung im Elektrolyten ist jedoch einer Anodenmatrix mit wabenförmiger Anordnung Vorzug zu leisten, da dadurch eine homogene Spannungsverteilung ohne „hot spots“ und Vorzugsrichtungen für Risse möglich ist.

Die bisherigen Untersuchungen zur Segmentierung der Anode beschränkten sich auf die Verringerung der Zugspannungen beim Cosintern aufgrund einer Schwindungsdifferenz. Jedoch gelten die Überlegungen auch im Falle einer Differenz der realen thermischen Ausdehnungskoeffizienten (TEC) zwischen den Komponenten. Verschiedene Untersuchungen zeigen, dass eine zu große Differenz zu katastrophalen mechanischen Spannungen in der Einzelzelle während der Thermozyklisierung führen können [21, 195, 274], die zu Delamination der Elektroden oder einem Bruch der Einzelzelle führen können.

Löst man Gl. 5.6 nach dem Krümmungsradius R auf und ersetzt die Schwindungsdifferenz Δs durch $\Delta T \Delta \alpha$ ergibt sich folgende Abhängigkeit

$$R \propto \frac{1}{\Delta \alpha} \quad (5.13)$$

Anhand Gl. 5.10 konnte gezeigt werden, dass der Krümmungsradius maßgeblich durch die Flächennutzung Q der Anodenmatrix bestimmt wird. Somit ergibt sich die reduzierte TEC-Differenz zu

$$\Delta \alpha^* = Q \Delta \alpha \quad (5.14)$$

Im Falle einer Ni-8YSZ-Anode und eines 8YSZ-Elektrolyten ist die TEC-Differenz ca. $1.5 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, so dass

eine Anodenmatrix mit 70 % Flächennutzung dies auf $1.1 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ herabsetzen würde. Es ist natürlich ebenso denkbar, die Segmentierung auch auf der Kathodenseite einzuführen. Dies würde die Auswahl einsetzbarer Elektrodenwerkstoffe vergrößern.

Abschließend ist zu erwähnen, dass die Absenkung von thermomechanischen Spannungen aufgrund unterschiedlicher Sinterschwindung oder thermischer Ausdehnung von generellem Interesse bei funktionskeramischen Bauteilen ist, so dass eine Segmentierung einzelner Komponenten auch jenseits der SOFC denkbar ist.

5.4.3 Einzelzellen mit Mehrschicht-Anode

Die Erkenntnisse aus Kap. 4 zu Eigenschaften von Ni-8YSZ-Bulkproben unterschiedlicher Zusammensetzung, der Optimierung des Sinterverhaltens von Elektrolytgrünfolien sowie den Untersuchungen zum Cosintern von Anode und Elektrolyt flossen in die Herstellung von Einzelzellen mit einer Mehrschicht-Anode ein. Die Zahl der Anodenschichten wurde auf zwei beschränkt.

Die unterste Anodenschicht, der elektrochemisch aktive Teil, wurde auf das Elektrolytsubstrat im Grünzustand mittels Siebdruck aufgebracht. Der NiO-Anteil dieser Anodenschicht wurde auf 75 mol% festgelegt. Die Korngrößen der NiO- und 8YSZ-Ausgangspulver variierte, um den Einfluss der Mikrostruktur auf die Polarisationsverluste zu analysieren (siehe Kap. 6). Zur Vermeidung einer Aufwölbung bzw. eines Bruchs während dem Cosintern, wurde für diese Anodenschicht eine Wabenstruktur mit 200 μm Kanalbreite und einem Innkreisradius der Einzelwaben von 550 μm verwendet. Dies resultierte in einer Flächennutzung von 68 % nach dem Cosintern³⁸, wobei die umfassende Elektrodenfläche 10 cm^2 wie bei den IWE-Standard-einzelzellen betrug. Die Anodendicke variierte zwischen 5 und 10 μm . Die Größe der 8YSZ-Elektrolytsubstrate lag bei $50 \times 50 \text{ mm}^2$ nach dem Sintern. Um ein optimales Sintern des Elektrolyten zu gewährleisten, welcher in jedem Fall gasdicht sein musste, wurde ein RCM/RCS-Temperaturprofil basierend auf der thermokinetischen Modellierung ausgewählt. Die Wahl der maximalen Sintertemperatur fiel auf 1350 °C, da dies die Minimaltemperatur für den Elektrolyten darstellt und bei höheren Sintertemperaturen Eindiffusion von Nickel in den Elektrolyten, starkes Kornwachstum in der Anode sowie teilweise Delamination der Anode detektiert wurde.

Die Einzelzellen mit cogesinterter Anodenschicht in Wabenstruktur konnten eben und rissfrei hergestellt werden (Bild 5.29). Analysen der Bruchfläche Anode/Elektrolyt sowohl nach dem Cosintern als auch nach der Reduktion des NiO zu Nickel zeigten eine sehr gute Versinterung zwischen den Anodenkörnern und dem Elektrolyten (Bild 5.30). Anode und Elektrolyt bildeten eine kompakte Einheit mit einer hohen Haftung (Bild 5.31). Desweiteren lässt die schöne Verzahnung zwischen Anode und Elektrolyt auf eine ausgeprägte Dreiphasengrenze mit geringen Polarisationsverlusten schließen (Bild 5.34).

Die zweite Anodenschicht, welche als Stromkollektor fungiert, wurde nach dem Cosintern der ersten Anodenschicht auf diese vollflächig aufgedruckt³⁹, so dass die Zwischenräume (Kanäle) zwischen den Einzelwaben mit der Stromkollektorschicht aufgefüllt wurden um einen problemlosen Stromabgriff zu ermöglichen. Die Zusammensetzung entsprach der IWE-Standard-Anodenpaste mit 75 mol% NiO und mittleren Korngrößen von 0.5 μm . Die Dicke der Stromkollektorschicht lag bei ca. 30 μm . Anschließend wurde eine ULSM-Kathode als Gegenelektrode aufgedruckt und gemeinsam mit der Stromkollektorschicht bei 1250 °C gesintert (Bild 5.35). Diese Temperatur stellt einen Kompromiss dar. Bei niedrigeren Sintertemperaturen liegt zwar eine höhere Redox-Stabilität vor (siehe Kap. 4.4), aber bei Zellmessungen wurde festgestellt, dass die elektrische Querleitfähigkeit solcher Schichten nicht ausreichend ist. Vergleichbare Beobachtungen sind auch in der Literatur zu finden [128, 153, 239].

³⁸ Aufgrund neuerer Erkenntnisse ist es wohl möglich den Innkreisradius auf 1 mm zu erhöhen und somit eine Flächennutzung von 81 % zu erreichen (Bild 5.25), ohne dass die Sinterspannungen zu groß würden. Dies konnte jedoch nicht mehr in dieser Arbeit untersucht werden.

³⁹ Bei einigen Zellen wurde für die elektrochemische Charakterisierung und die Bewertung der Stromkollektorschicht die zweite Anodenschicht weggelassen (Kap. 6).

Die Porosität der untersten Anodenschicht, welche direkt an den Elektrolyten anschließt, ist aufgrund der Druckspannungen in der Anode beim Cosintern zu gering. Auch nach der Reduktion von NiO zu Nickel liegt die Porosität unter den geforderten 30 %. Da dies zu Gasdiffusionspolarisation führen kann, wurde bei einigen Einzelzellen das Nickeloxid in dieser Anodenschicht durch Nickelhydroxid substituiert. Nickelhydroxid wandelt sich zwischen 200 und 300 °C unter Abgabe von Wasser in NiO um. Die damit verbundene Volumenreduktion führt zu einer erhöhten Porosität der Anodenschicht (Bild 5.33). Das Ni(OH)₂ fungiert im Prinzip als Porenbildner. Dies hat den Vorteil gegenüber herkömmlichen Porenbildnern, dass die Herstellung vereinfacht wird, da keine zusätzliche Phase in die Siebdruckpaste eingebracht werden muss.

Kapitel 6

Elektrodenkinetik

In diesem Kapitel werden die Ergebnisse der elektrochemischen Charakterisierung der in Kap. 5.3 vorgestellten Einzelzellen mit Mehrschicht-Anode näher erläutert. Die Charakterisierung erfolgte unter realistischen Betriebsbedingungen in einem SOFC-Einzelzellmessplatz wie in Kap. 3.4.2 beschrieben. Die Untersuchungen umfassten zum einen Strom-Spannungs-Kennlinien¹ bei unterschiedlichen Temperaturen und Brenngasausnutzung, zum anderen wurden die Einzelzellen mittels Impedanzspektroskopie bei Variation verschiedener Betriebsparameter wie Gaszusammensetzung, Laststrom und Temperatur charakterisiert. Für die Auswertung der Impedanzspektren wurde dabei auf das in Kap. 2.6 beschriebene RELAX-Verfahren zurückgegriffen. Zum prinzipiellen Ablauf einer Zellmessung sei auf das Kapitel 3.4.2 verwiesen.

Zur besseren Übersichtlichkeit sind in Tabelle 6.1 die im folgenden untersuchten Zellen zusammen mit den Details zur Herstellung und Zusammensetzung der jeweiligen Anode aufgelistet. Die Zellnummer dient dabei zur eindeutigen Identifizierung und wird im folgenden immer bei den Messkurven angegeben.

6.1 Leistungsfähigkeit

In einem ersten Schritt wurde der Einfluss der Anoden-Stromsammlerschicht auf das Leistungsverhalten der Einzelzellen hin untersucht. Es wurden hierzu drei verschiedene Anodentypen verglichen.

- ohne Stromsammlerschicht (Z2.72)
- ein Ni-8YSZ-Slurry wurde als Stromsammler aufgespritzt (Z2.73)
- eine zweite Ni-8YSZ-Anodenschicht wurde aufgedruckt und bei 1250 °C gesintert; zusätzlich wurde ein Ni-8YSZ-Slurry aufgebracht (Z2.75)

Die elektrochemisch aktive Schicht war in allen drei Fällen eine wabenförmige Anodenmatrix, welche mit dem Elektrolyt zusammen bei 1350 °C cogesintert worden war. Die Korngrößen von Nickel und 8YSZ lagen bei 1 bzw. 0.8 μm ².

Der Ni-8YSZ-Slurry bestand zu 90 mol% (73 vol%) aus Nickelpartikeln (Agglomerate von 1 bis 2 μm Durchmesser), welchen 8YSZ-Pulver (mittlere Korngröße 0.6 μm) beigemischt worden war. Der Feststoffanteil lag bei nur 49 gew.%, so dass das Aufpinseln einer relativ dünnen Schicht (ca. 50 μm) möglich war. Um eine Entmischung aufgrund der unterschiedlichen Dichte von Nickel und 8YSZ zu verhindern, musste der Slurry aufgerührt und möglichst schnell aufgespritzt werden. Da das Nickel im Slurry während des normalen Einfahrvorgangs der Zelle (Aufheizen in Stickstoff bis 1020 °C) oxidiert und somit irreversible Mikrostrukturänderungen erföhre, die seine Eigenschaft als Stromsammler beeinträchtigten, wurde der Einfahrvorgang bei den Zellen mit Ni-Slurry verändert. Die Zelle wurde in Stickstoff bis 700 °C

¹ im folgenden als U/I-Kennlinien bezeichnet

² auf die Ausgangspulver bezogen

Tabelle 6.1: Details zur Herstellung und Zusammensetzung der für die elektrochemische Charakterisierung verwendeten Zellen. Bei allen Zellen kam eine 30 µm dicke $La_{0.75}Sr_{0.2}MnO_{3+\delta}$ Kathode und ein 150 µm dickes 8YSZ-Elektrolytsubstrat zum Einsatz. Die Korngrößen beziehen sich immer auf die Ausgangspulver.

Zellnummer	Schicht I	Schicht II
Z2.72	75 mol% Ni/1 µm - 35 mol% 8YSZ/0.8 µm cogesintert bei 1350 °C*	—
Z2.73	75 mol% Ni/1 µm - 35 mol% 8YSZ/0.8 µm cogesintert bei 1350 °C	Ni-8YSZ-Slurry
Z2.75 [§]	75 mol% Ni/1 µm - 35 mol% 8YSZ/0.8 µm cogesintert bei 1350 °C	75 mol% Ni/0.5 µm - 35 mol% 8YSZ/0.5 µm 1250 °C
Z2.77	75 mol% Ni/0.5 µm - 35 mol% 8YSZ/0.5 µm cogesintert bei 1350 °C	Ni-8YSZ-Slurry
Z2.79	75 mol% Ni/0.5 µm - 35 mol% 8YSZ/0.5 µm cogesintert bei 1350 °C	75 mol% Ni/0.5 µm - 35 mol% 8YSZ/0.5 µm 1250 °C
Z2.87 [†]	75 mol% Ni/0.5 µm - 35 mol% 8YSZ/0.5 µm cogesintert bei 1350 °C	75 mol% Ni/0.5 µm - 35 mol% 8YSZ/0.5 µm 1250 °C
Z2.88	Ni-8YSZ-Slurry	—

* alle mit dem Elektrolyt cogesinterten Anodenschichten besaßen eine Wabenstruktur

§ bei dieser Zelle wurde zusätzlich ein Ni-8YSZ-Slurry aufgetragen

† Ni(OH)₂ als Ausgangspulver

aufgeheizt, dann die Brenngasversorgung auf Wasserstoff umgeschaltet und bis zur Betriebstemperatur von 950 °C weitergeheizt. Wie aus den REM-Aufnahmen des Ni-Slurrys nach dem Versintern in Bild 6.1 ersichtlich, ermöglicht die Struktur aufgrund ihrer hohen Porosität einen ungehinderten Gastransport und die gute Versinterung der Partikel untereinander sowie der hohe Nickelanteil gewährleisten eine hohe elektrische Leitfähigkeit.

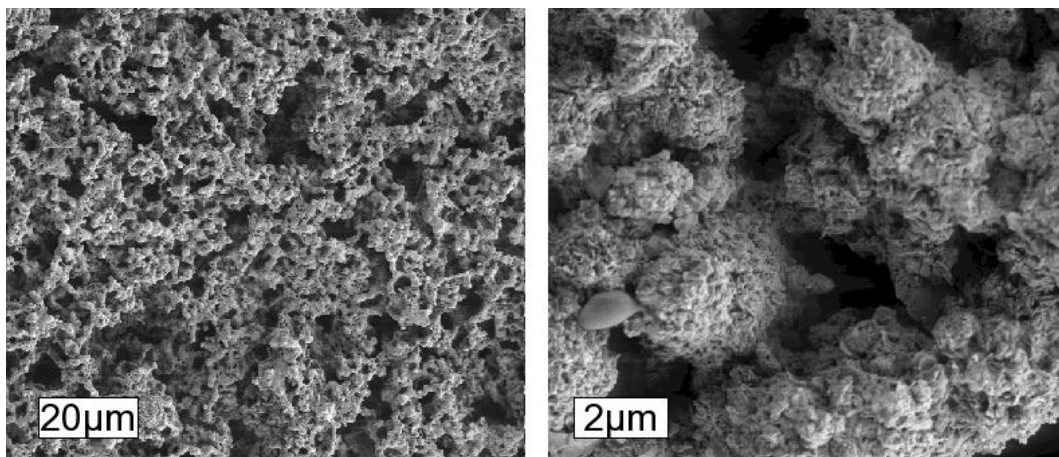


Bild 6.1: REM-Aufnahmen des Ni-8YSZ-Slurrys nach Versintern in unterschiedlichen Vergrößerungsstufen.

In Bild 6.2 sind die U/I-Kennlinien der drei Anodentypen, welche bei 950 °C aufgenommen wurden, abgebildet³. Es ist ein deutlicher Unterschied in der Leistungsfähigkeit zwischen den beiden Zellen mit

³ Die hier und auch in allen folgenden Messungen angegebene Stromdichte bezieht sich immer auf eine Elektrodenfläche von 10 cm² unabhängig davon, dass die elektrochemisch aktive Anodenschicht eine Wabenstruktur besitzt und den Elektrolyt

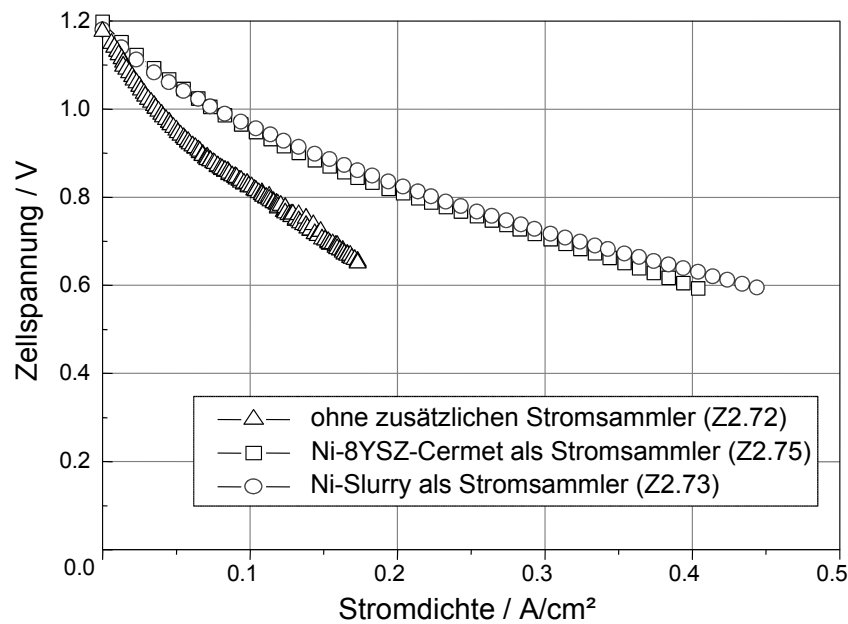


Bild 6.2: Vergleich der U/I -Kennlinien von Einzelzellen mit unterschiedlicher Stromsammlerschicht an der Anode (950°C , H_2/Luft).

einer Stromsammlerschicht — Ni-Slurry bzw. ein aufgesintertes Ni-8YSZ-Cermet — und der Zelle ohne zweite Anodenschicht, die als Stromsammler fungiert, zu sehen. Die Stromdichte dieser Zelle ist bei einer Zellspannung von 0.7 V nur halb so groß⁴.

Für weitere Untersuchungen wurde eine Zelle mit einem Ni-Slurry (Z2.88), welcher auf den gesinterten Elektrolyt aufgespritzt worden war, als alleinige Anode elektrochemisch charakterisiert. In Bild 6.3 ist ein Vergleich der Kennlinien der 2-Schicht-Anode mit Ni-Slurry als Stromkollektor, welche bereits in Bild 6.2 vorgestellt wurde und dieser Zelle mit Ni-Slurry als alleiniger Anode dargestellt. Erst einmal sei zu erwähnen, dass auch mit einem Ni-Slurry als Anode eine gewisse Leistung aus der Zelle gezogen werden kann. Desweiteren ist zu erkennen, dass die 2-Schicht-Anode eine höhere Leistung aufweist.

In einem nächsten Schritt wurde die Zusammensetzung von Schicht I verändert. Die Korngrößen von Nickel und 8YSZ lagen nun bei $0.5\ \mu\text{m}$. Als Stromkollektor kam wiederum ein Ni-Slurry (Z2.77) bzw. ein aufgesintertes Ni-8YSZ-Cermet (Z2.79) zum Einsatz. In Bild 6.4 sind die Kennlinien dieser beiden Einzelzellen im Vergleich zu den weiter oben untersuchten Zellen abgebildet. Ein Blick auf die erreichte Stromdichte bei 0.7 V sowie aus der Steigung der Kennlinien ist deutlich zu sehen, dass diese Zellen einen leicht höheren Polarisationswiderstand aufwiesen. Wobei auch bei diesen Zellen kein Unterschied im verwendeten Stromkollektor zu beobachten ist.

Abschließend wurde, wie in Kap. 5.3 erläutert, im Ausgangspulver für die elektrochemisch aktive Schicht das NiO durch $\text{Ni}(\text{OH})_2$ substituiert, um eine höhere Porosität zu erhalten (Z2.87). Die Herstellung blieb ansonsten unverändert. Als Stromsammlerschicht kam erneut ein aufgesintertes Ni-8YSZ-Cermet zum Einsatz. Mit dieser Zelle wurden wie aus Bild 6.5 ersichtlich die höchsten Leistungswerte erreicht. Die Stromdichte bei 0.7 V konnte von 0.32 auf 0.5 A/cm^2 gesteigert werden allein durch die Substitution von NiO durch $\text{Ni}(\text{OH})_2$. Dies ist auch deutlich an der kleineren Steigung der Kennlinie d. h. dem geringeren Polarisationswiderstand erkennbar. Aus Bild 6.5 ist aber auch ersichtlich, dass diese Lei-

nur zu ca. 68% bedeckt.

⁴ Es hat sich weitgehend eingebürgert, die Leistung von Einzelzellen bei einem Spannungswert von 0.7 V miteinander zu vergleichen, da dies auch ein realistischer Spannungswert für den Stackbetrieb ist

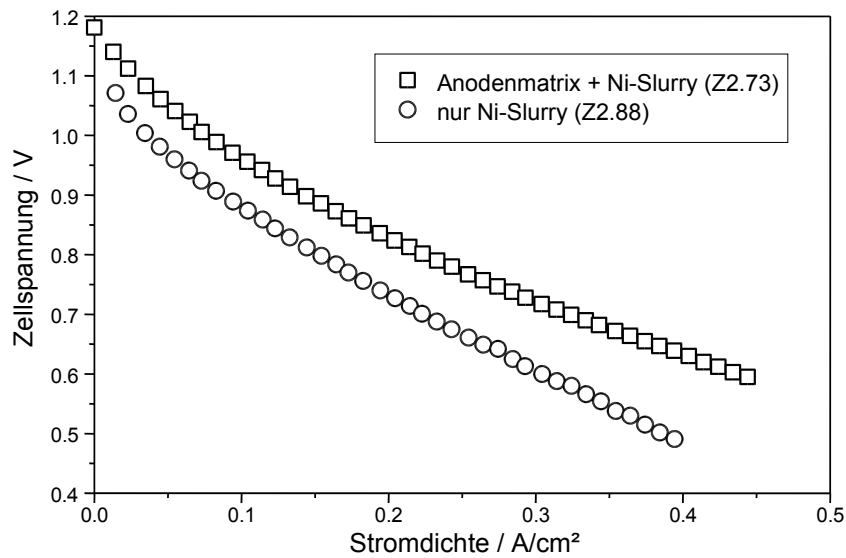


Bild 6.3: Vergleich verschiedener Anoden mit Ni-Slurry anhand von U/I-Kennlinien: 2-Schicht-Anode mit Ni-Slurry als Stromsammler □ (Z2.73), Ni-Slurry allein auf Elektrolytsubstrat ○ (Z2.88).

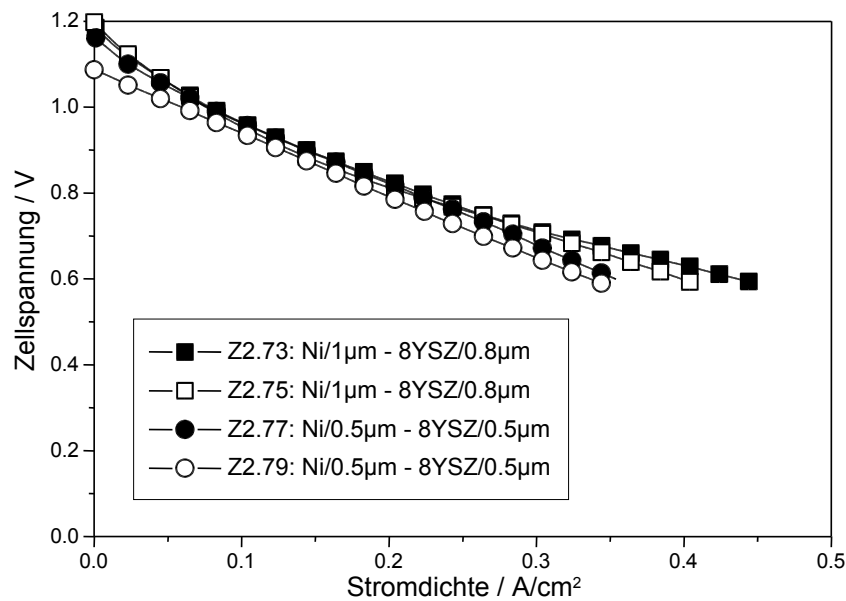


Bild 6.4: Vergleich der U/I-Kennlinien von Mehrschicht-Anoden mit Ni-Slurry (gefüllte Symbole) bzw. Ni-8YSZ-Cermet (offene Symbole) als Stromkollektor und unterschiedlichen elektrochemisch aktiven Schichten.

stung immer noch geringer als bei einer IWE-Standard-Einzelzelle ausfällt, bei der eine Stromdichte von 0.65 A/cm² erreicht wird [114, 200–203].

Wie in Kap. 2.3 eingangs schon erwähnt arbeiten die Einzelzellen in einer Stackebene bei unterschiedlichen Betriebsbedingungen. Die Gaszusammensetzung ändert sich innerhalb einer Stackebene aufgrund der elektrochemischen Umsetzung des Brenngases. Im Falle von Wasserstoff erhöht sich somit der Wasserdampfanteil bei entsprechender Abnahme des Wasserstoffgehalts. Da die elektrische Spannung der Stackebene konstant ist, muss folgerichtig die Stromdichte eine Funktion des Ortes in der Stackebene darstellen. Zur Bestimmung der Abhängigkeit der Zellspannung von Stromdichte und Brenngasausnutzung wurden daher bei der Zelle mit Ni(OH)₂ als Ausgangspulver (Z2.87) U/I-Kennli-

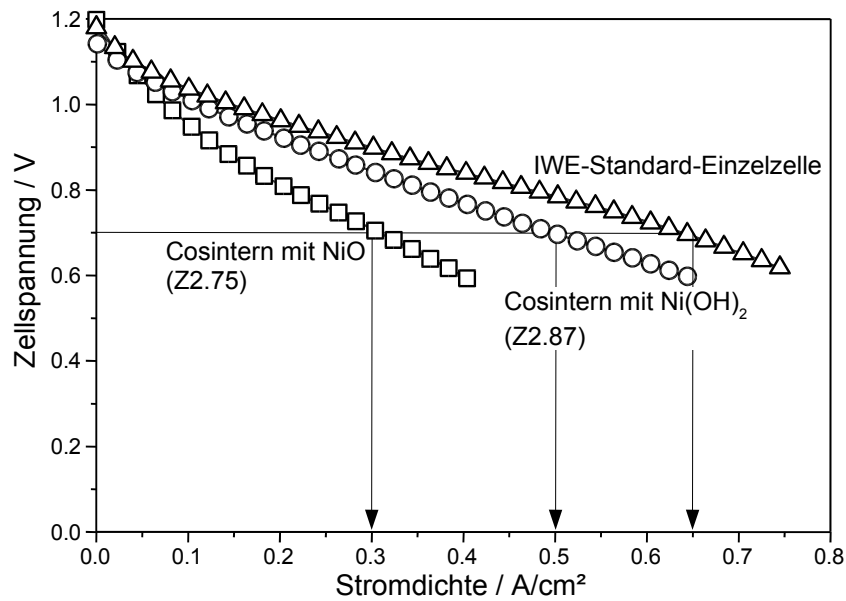


Bild 6.5: Vergleich der U/I-Kennlinien von Mehrschicht-Anoden mit NiO bzw. Ni(OH)₂ als Ausgangspulver für die elektrochemisch aktive Schicht und einer IWE-Standard-Einzelle.

nien bei unterschiedlicher Brenngasausnutzung zwischen 0 und 80 % aufgenommen⁵. Die Schrittweite lag bei 3 % bis zu einer Brenngasausnutzung von 10 % und wurde dann auf 10 % erhöht. Die Brenngasausnutzung d. h. der Wasserdampfanteil wurde, wie in Kap. 3.4.2 beschrieben, durch Injektion von O₂ in den Brenngasstrang, welches dort mit dem H₂ zu Wasserdampf reagiert, erreicht. Diese Untersuchungen sollten eine Einschätzung der Leistungsfähigkeit der Anode innerhalb eines Stacks geben.

In den folgenden Bildern 6.6 und 6.7 ist die aus den U/I-Kennlinien gewonnene Zellspannung als Funktion von Stromdichte und Brenngasausnutzung bei 850,900 und 950 °C aufgetragen. Es wurde

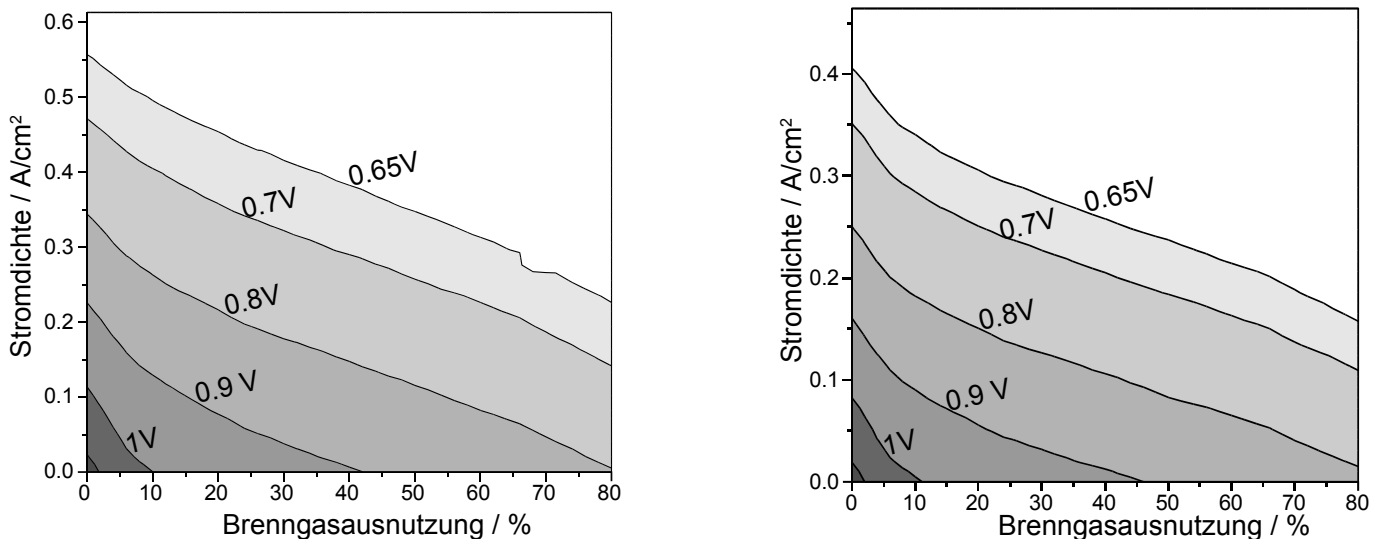


Bild 6.6: Zellspannung in Abhängigkeit von Stromdichte und Brenngasausnutzung bei 950 °C (links) und 900 °C (rechts) der cogesinterten Ni-8YSZ-Anoden mit Ni(OH)₂ als Ausgangspulver (Z2.87).

⁵ Die Temperatur ist natürlich ebenfalls abhängig von der Position in der Stackebene. Die Temperaturverteilung ist jedoch stark vom Stackdesign abhängig und wurde daher hier nicht berücksichtigt.

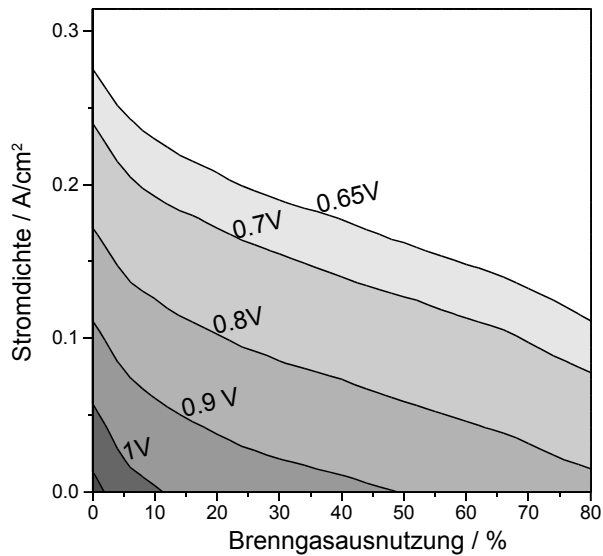


Bild 6.7: Zellspannung in Abhängigkeit von Stromdichte und Brenngasausnutzung bei 850°C der cogesinterten Ni-8YSZ-Anoden mit Ni(OH)₂ als Ausgangspulver (Z2.87).

eine Darstellung vergleichbar einer Höhenlinienkarte gewählt, wobei die Zellspannung die Höhe symbolisiert. Die eingezeichneten Linien entsprechen Betriebspunkten konstanter Zellspannung, d. h. folgt man einer dieser Linien von 0 % Brenngasausnutzung in Richtung 80 % Brenngasausnutzung ergibt sich die Stromdichte als Funktion der Brenngasausnutzung bzw. des Ortes in der Stackebene. Wie aus den Bildern ersichtlich sinkt die Stromdichte mit steigender Brenngasausnutzung zunächst stark ab und verläuft dann weitgehend linear. Diese Abhängigkeit ist qualitativ bei allen Temperaturen gegeben, wobei die Stromdichte bei Absenkung der Betriebstemperatur von 950 auf 850°C auf die Hälfte abfällt. Es ist auch zu erkennen, dass für die Erreichung einer Brenngasausnutzung von 80 % die Spannung in der Stackebene maximal 0.8 V betragen darf. Ansonsten ist die Leerlaufspannung bereits zu niedrig.

Auf der Basis der U/I-Kennlinien wurde der Verlauf von Stromdichte und Brenngasausnutzung innerhalb einer Stackebene bei konstanter Zellspannung berechnet [200, 201]. Es wurde davon ausgegangen, dass die effektive Brenngasausnutzung am Ausgang 80 % beträgt. In Bild 6.8 ist der Verlauf von Stromdichte und Brenngasausnutzung bei 950 und 850°C für drei verschiedenen Zellspannungen aufgetragen. Die Position 0 markiert den Brenngaseingang. Die Stromdichte fällt erwartungsgemäß in Rich-

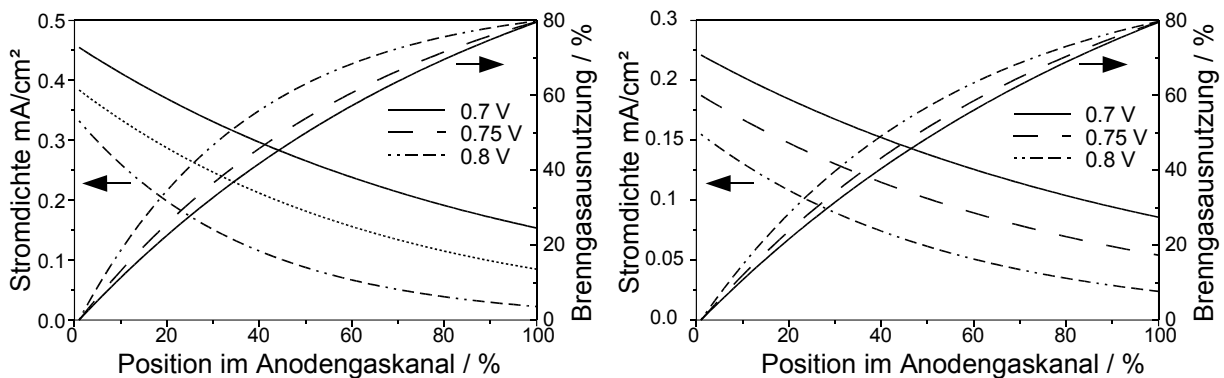


Bild 6.8: Verlauf von Stromdichte und Brenngasausnutzung entlang des Anodengaskanals in einem Stack bei 950°C (links) bzw. 850°C (rechts) bei unterschiedlichen Stackspannungen (Z2.87). Mittels U/I-Kennlinien berechnet [200, 201].

tung des Brenngasausgangs, so dass die Zellen im hinteren Bereich kaum noch zur Gesamtstromdichte

beitragen. Im gleichen Umfang steigt die Brenngasausnutzung an. Insbesondere bei 0.8 V fällt die Stromdichte stark ab. In Bild 6.9 werden der Verlauf von Stromdichte und Brenngasausnutzung bei einer Zellspannung und unterschiedlichen Temperaturen miteinander verglichen. Bei 0.8 V ist unabhängig von

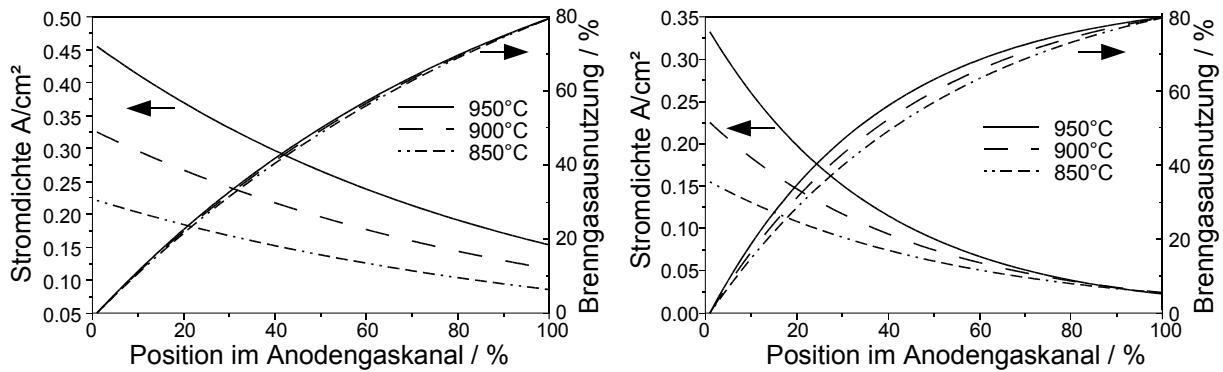


Bild 6.9: Verlauf von Stromdichte und Brenngasausnutzung entlang des Anodengaskanals in einem Stack bei 0.7 V (links) bzw. 0.8 V (rechts) bei unterschiedlichen Temperaturen (Z2.87). Mittels U/I-Kennlinien berechnet [200, 201].

der Betriebstemperatur festzustellen, dass die Zellen im letzten Drittel keinen nennenswerten Beitrag mehr leisten. Anhand der Kurven in den Bildern 6.8 und 6.9 kann für jede Temperatur und Zellspannung eine mittlere Stromdichte berechnet werden [200, 201]. Die Werte sind in Tabelle 6.2 aufgelistet.

Tabelle 6.2: Mittlere Stromdichte der Einzelzellen mit cogesinterten Ni/8YSZ-Anoden mit $\text{Ni}(\text{OH})_2$ als Ausgangspulver (Z2.87). Mittels U/I-Kennlinien berechnet [200, 201].

Temperatur / °C	Zellspannung / V	mittlere Stromdichte / A/cm ²
950	0.7	0.28
	0.75	0.20
	0.8	0.11
900	0.7	0.2
	0.75	0.15
	0.8	0.09
850	0.7	0.14
	0.75	0.11
	0.8	0.07

6.2 Impedanzspektroskopie

Die elektrochemische Charakterisierung von Einzelzellen mit unterschiedlichen Mehrschicht-Anoden unter realistischen Betriebsbedingungen diente zur Klärung der Verlustmechanismen und war auch Grundlage für die Bestimmung der Degradationsmechanismen in Kap. 7.1.2. Es wurde hierzu — entsprechend der Verschaltung in Bild 3.8 — die Impedanzantwort der gesamten Zelle, d. h. die Überlagerung von Anoden- und Kathodenimpedanz, bestimmt. Zur vorurteilsfreien Analyse der Impedanzspektren ohne *a priori* Annahme eines Modells und um eine möglichst gute Trennung der einzelnen

Verlustprozesse zu erhalten, wurde auf das RELAX-Verfahren, welches in Kap. 2.6 vorgestellt wurde, zurückgegriffen.

In Bild 6.10 sind die Impedanzmesswerte, welche typischerweise bei den hier untersuchten Zellen auftraten, in verschiedenen Darstellungen abgebildet⁶. Einerseits sind die bekannten Darstellung als

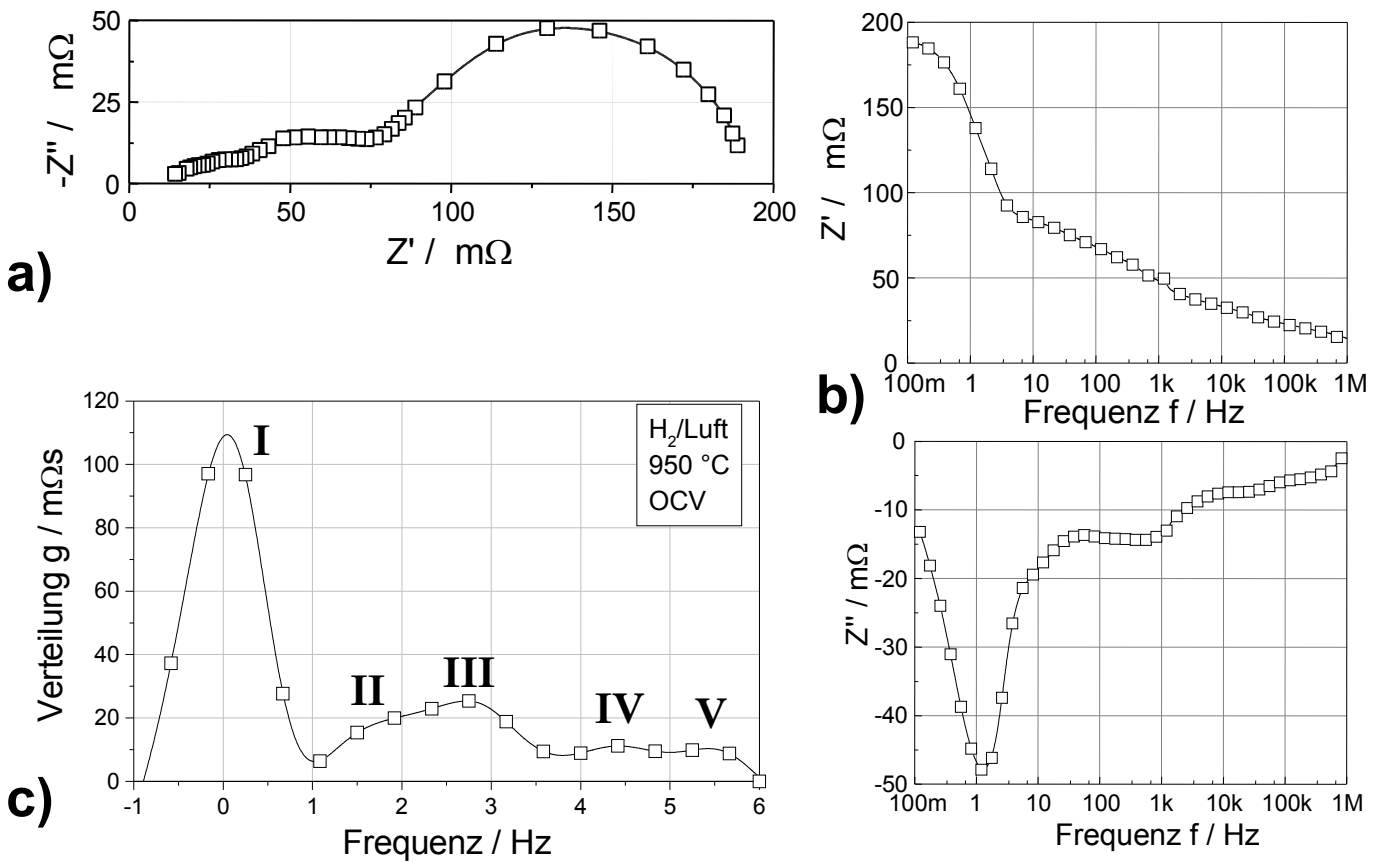


Bild 6.10: Typisches Impedanzspektrum einer Einzelzelle (Z2.87) in unterschiedlichen Darstellungen.
 a) Ortskurve b) Bodeplot c) Relaxationsspektrum

Ortskurve (Bild 6.10a) und als Bode-Plot (Bild 6.10b) zu sehen, andererseits ist das daraus berechnete Relaxationsspektrum (Bild 6.10c) abgebildet. Sowohl Ortskurvendarstellung als auch Bode-Plot lassen lediglich drei Verlustprozesse erkennen. Die höhere Auflösung des RELAX-Verfahrens enthüllt aber, dass mindestens fünf Prozesse (gekennzeichnet durch römische Ziffern) relevant sind. Die Relaxationsfrequenzen lagen bei 2 Hz, 40 Hz, 600 Hz, 40 kHz sowie 360 kHz⁷. Je nach Anodentyp änderten sich natürlich die Verlustanteile der Einzelprozesse und eine Verschiebung der Relaxationsfrequenzen war teilweise beobachtbar, dennoch konnte bei allen hier untersuchten Zellen ein vergleichbares Relaxationsspektrum wie in Bild 6.10c gefunden werden. Teilweise sind die Peaks nicht eindeutig zu erkennen, da sie sich überlappen. Im folgenden werden für die Notation der Verlustprozesse die römischen Ziffern herangezogen werden und die meist verwendete Bezeichnung Peak kann problemlos durch Verlustprozess ersetzt werden.

Die Messungen wurden, soweit nicht anders angegeben, bei $950\text{ }^\circ C$ mit Luft an der Kathode sowie H_2 an der Anode und ohne Befeuchtung⁸ im Leerlauf (OCV) durchgeführt. Wie in Kap. 3.4.2 bereits erwähnt, wurde für die Impedanzmessungen bei OCV ein kleiner Strombias aufgeschaltet um ein Um-

⁶ Die Impedanzwerte beziehen sich auf eine Elektrodenfläche von 10 cm^2 .

⁷ Die hier angegebenen Frequenzen entsprechen der Messfrequenz f und nicht $\omega = 2\pi f$!

⁸ simulierte Brenngasausnutzung

len der Zelle zu vermeiden. Dies bedeutet auch, dass an der Kathode nur die kathodische Teilreaktion und an der Anode nur die anodische Teilreaktion bestimmt wird. Für die Bezeichnungen der Zellen sei wiederum auf Tabelle 6.1 verwiesen.

6.2.1 Wasserstoffpartialdruck

Die ersten Untersuchungen umfassten die Variation des Wasserstoffpartialdrucks $p(\text{H}_2)$, welche durch sukzessive Substitution des Wasserstoff mit Stickstoff bei gleichzeitig konstantem Gesamtvolumenstrom realisiert wurde. Die aus den Impedanzspektren ermittelten Relaxationsspektren sind in Bild 6.11 exemplarisch für zwei unterschiedliche Anodentypen abgebildet. Bei beiden Zellen ist eine deutliche Zu-

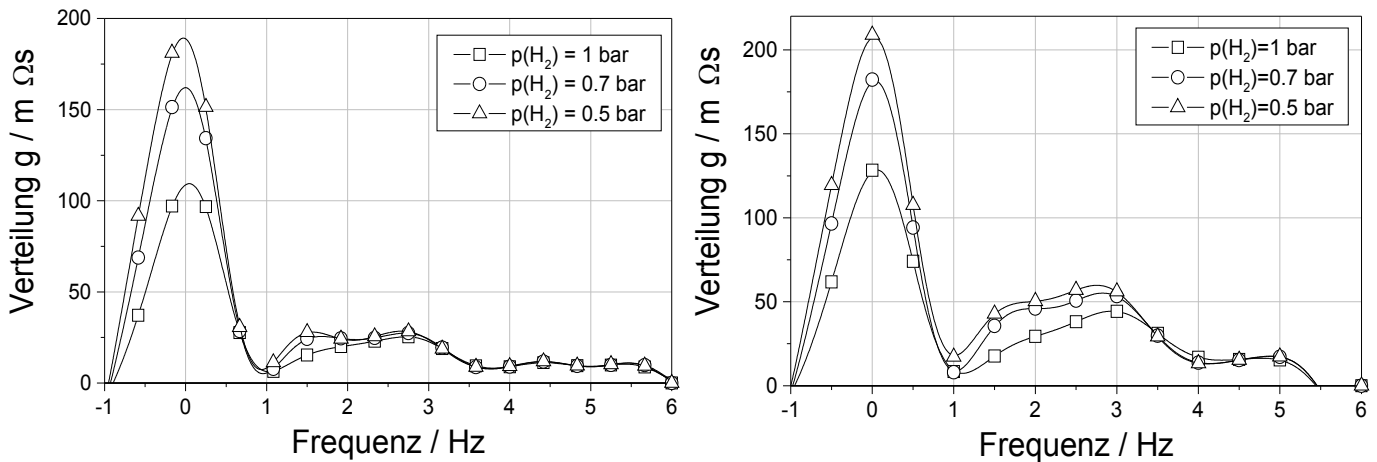


Bild 6.11: Relaxationsspektren bei Variation des Wasserstoffpartialdrucks ($p(\text{H}_2)$) durch Beimischung von Stickstoff.

Links: Mehrschicht-Anode mit Ni-8YSZ-Cermet als Stromkollektor und $\text{Ni}(\text{OH})_2$ in aktiver Schicht (Z2.87).

Rechts: Mehrschicht-Anode mit Ni-Slurry als Stromkollektor (Z2.77).

nahme des Polarisationswiderstands⁹ des dominierenden Peaks I bei Absenken des $p(\text{H}_2)$ zu erkennen. Desweiteren kann eine leichte Zunahme der Peaks II und III festgestellt werden. Es konnte jedoch kein Einfluss des $p(\text{H}_2)$ auf die OCV detektiert werden. Dieses Verhalten wurde bei allen untersuchten Zellen beobachtet.

Mittels eines Peakfits der Relaxationsspektren an eine Reihe von Peaks mit Gaußform [80, 259] konnten die einzelnen Polarisationsanteile extrahiert werden. Für den Fall der Zelle mit einem Ni-Slurrys als aktive Anode (Z2.88) ist in Bild 6.12 die Abhängigkeit des Polarisationswiderstands der beiden Peaks I und III vom $p(\text{H}_2)$ zu sehen. Peak I offenbart im untersuchten Bereich eine lineare Abhängigkeit vom $p(\text{H}_2)$, die sehr deutlich durch die Regressionsgerade demonstriert wird. Die ermittelte Steigung lag bei $86 \text{ m}\Omega/\text{bar}$. Beim Peak III hingegen konnte ein inverser parabolischer Verlauf detektiert werden. Zur weiteren Analyse wurde bei Zelle Z2.87 (Mehrschicht-Anode mit Cermet als Stromkollektor) die Variation des $p(\text{H}_2)$ einerseits durch Beigabe von N_2 und andererseits durch Beimischung von Argon realisiert. Der anhand eines Peakfits der Relaxationsspektren ermittelte Polarisationswiderstand von Peak I ist in Bild 6.13 als Funktion des $p(\text{H}_2)$ mit dem Inertgas und der Betriebstemperatur als Parameter abgebildet. Wiederum ist ein linearer Zusammenhang erkennbar, wobei die Steigung der Regressionsgeraden, welche zu $175 \pm 5 \text{ m}\Omega/\text{bar}$ bestimmt wurde, nahezu unabhängig von der Temperatur und dem Inertgas ist. Bei 850°C ist jedoch ein deutlicher Unterschied in den Absolutwerten zwischen N_2 und Argon

⁹ zur Erinnerung: die Peakfläche entspricht dem Polarisationswiderstand

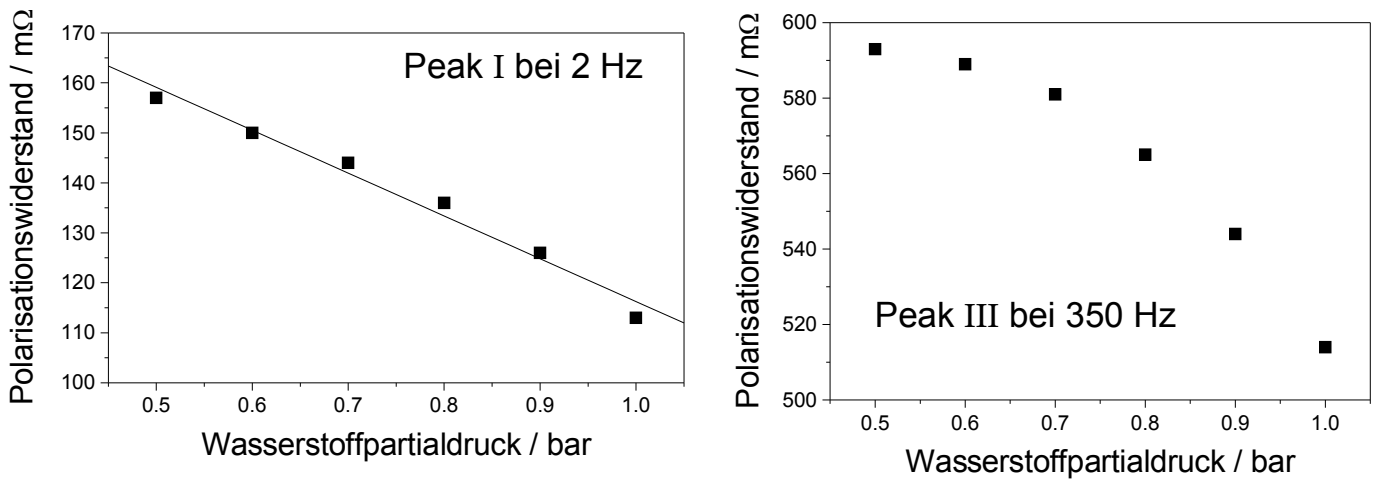


Bild 6.12: Polarisationswiderstand der Prozesse I (links) und III (rechts) bei einer Zelle mit Ni-Slurry als Anode (Z2.88) als Funktion des Wasserstoffpartialdrucks. Die Polarisationswiderstände wurden mittels Peakfits der zugehörigen Relaxationsspektren gewonnen. Symbole: Messpunkte; Linien: Regressionsgerade

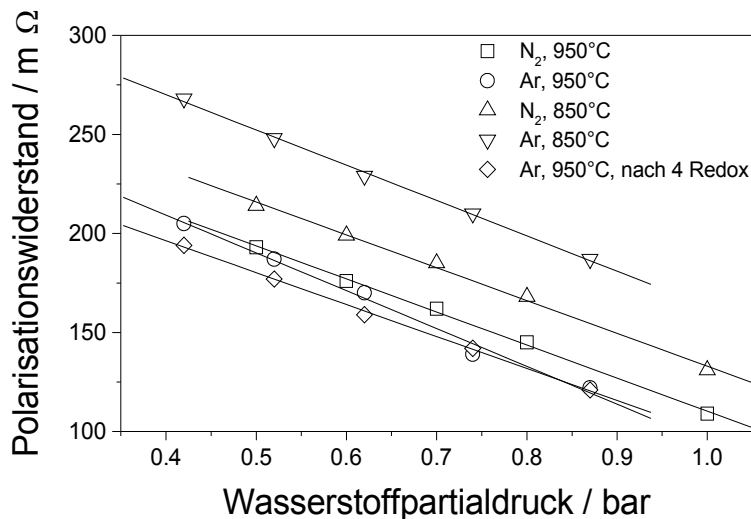


Bild 6.13: Polarisationswiderstand von Prozess I bei Variation des Wasserstoffpartialdrucks durch Beimischung von Stickstoff bzw. Argon sowie Variation der Temperatur. Der Polarisationswiderstand wurden mittels Peakfits der zugehörigen Relaxationsspektren gewonnen. Mehrschicht-Anode mit Ni-8YSZ-Cermet als Stromkollektor und Ni(OH)₂ in aktiver Schicht (Z2.87). Symbole: Messpunkte; Linien: Regressionsgeraden

erkennbar.

6.2.2 Brenngasausnutzung

In einem nächsten Schritt wurde die Brenngasausnutzung variiert. Dies bedeutet neben der Erhöhung des Wasserdampfpartialdrucks $p(\text{H}_2\text{O})$ ebenso eine Abnahme des $p(\text{H}_2)$. Wie in Bild 6.14 zu sehen, ist eine deutliche Abnahme von Peak I mit Erhöhung der Brenngasausnutzung verbunden. Insbesondere die Abnahme des Polarisationswiderstands beim Übergang von 0 auf 3 % ist sehr groß. Um dennoch eine gute Auflösung zu erhalten, wurde er hier nicht explizit dargestellt. Ab 5 bis 10 % Brenngasausnutzung ist der Anteil am Gesamtpolarisationswiderstand nur noch sehr gering und Peak III dominiert. Bei 80 % ist jedoch wieder eine leichte Zunahme erkennbar. Ebenso ist eine Abhängigkeit von Peak III von

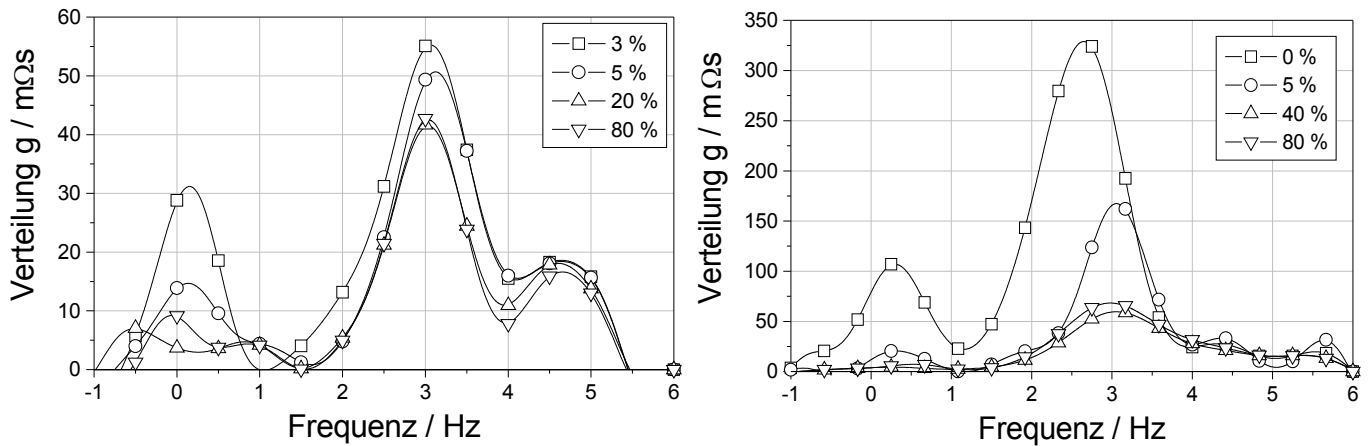


Bild 6.14: Relaxationsspektren bei Variation der Brenngasausnutzung.
 Links: Mehrschicht-Anode mit Ni-Slurry als Stromkollektor (Z2.77).
 Rechts: Ni-Slurry als Anode (Z2.88).

der Brenngasausnutzung zu beobachten. Dies ist insbesondere bei der Anode mit dem alleinigen Ni-Slurry zu festzustellen. Hier ist auch eine Frequenzverschiebung zu 1 kHz zu sehen, wobei bei der Mehrschicht-Anode die Relaxationsfrequenz konstant bei 1 kHz bleibt. Bei Zelle Z2.87 ist eine vergleichbare Abhängigkeit von der Brenngasausnutzung von Peak I zu sehen, wie in Bild 6.15 dargestellt. Jedoch ist

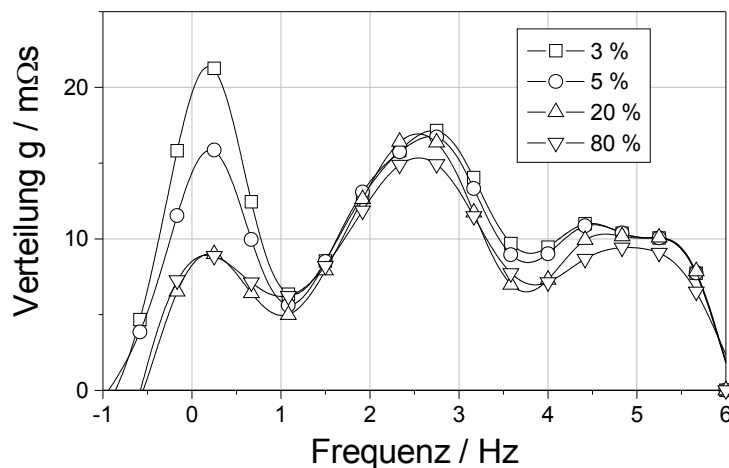


Bild 6.15: Relaxationsspektren bei Variation der Brenngasausnutzung. Mehrschicht-Anode mit Ni-8YSZ-Cermet als Stromkollektor und $Ni(OH)_2$ in aktiver Schicht (Z2.87).

die Abhängigkeit von Peak III nur minimal. Eine Auftragung des Polarisationswiderstands von Peak III über der Brenngasausnutzung ist in Bild 6.16 für die Zelle mit einem Ni-Slurry als alleinige Anode zu sehen. Die doppellogarithmische Auftragung führt zu einer Geraden mit der Steigung -0.3, so dass folgende Abhängigkeit gilt

$$R_{\text{pol,III}} \propto \frac{1}{p(\text{H}_2\text{O})^{0.3}} \quad (6.1)$$

6.2.3 Temperatur

Bei einer Brenngasausnutzung von 3% wurde die Temperatur zwischen 950 und 850°C verändert. Wie aus Bild 6.17 ersichtlich, nimmt der Polarisationswiderstand aller Verlustprozesse zu. Bei Zugrunde-

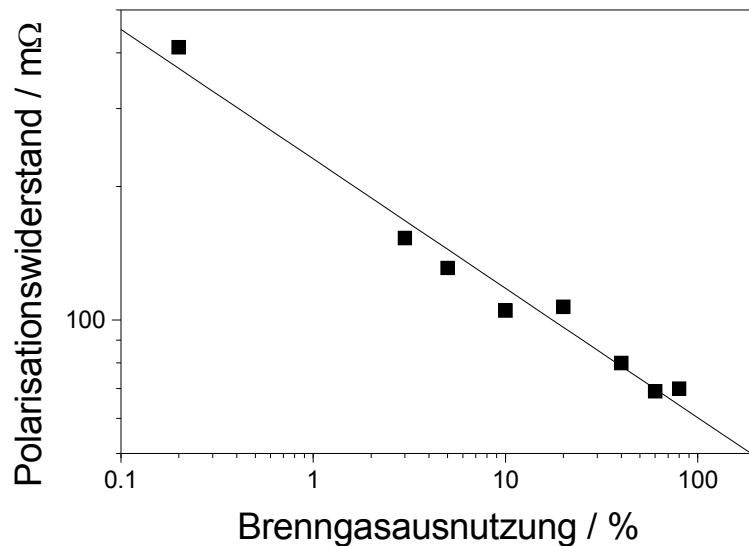


Bild 6.16: Polarisationswiderstand des Prozesses III bei einer Zelle mit einem Ni-Slurry als Anode (Z2.88) als Funktion der Brenngasausnutzung in einer log – log-Auftragung. Der Polarisationswiderstand wurde mittels Peakfit des zugehörigen Relaxationsspektrums gewonnen. Symbole: Messpunkte; Linien: Regressionsgerade

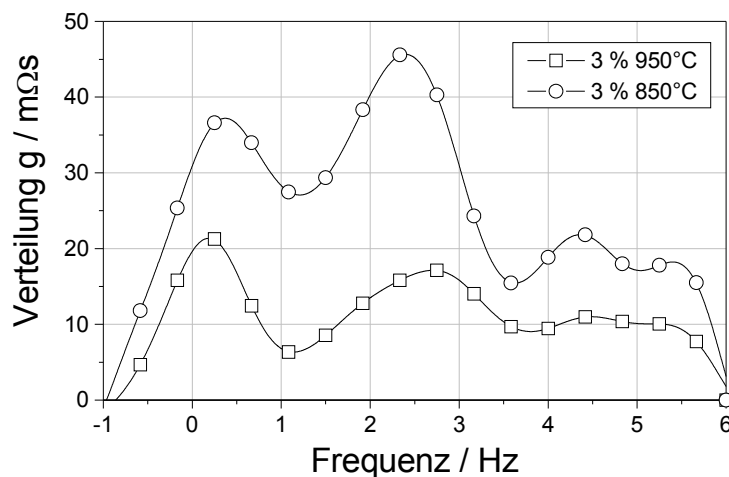


Bild 6.17: Relaxationsspektren bei Variation der Temperatur bei einer Brenngasausnutzung von 3%. Mehrschicht-Anode mit Ni-8YSZ-Cermet als Stromkollektor und Ni(OH)₂ in aktiver Schicht (Z2.87).

gung einer Temperaturabhängigkeit nach Arrhenius liegen die Aktivierungsenergien für die Peaks I und IV bei 1.03 eV und für die Peaks III und V bei 0.85 eV. Peak II kann nicht eindeutig herausgearbeitet werden, da die beiden benachbarten Peaks überlappen. Keine weiteren Peaks wurden bei der Temperaturerniedrigung sichtbar.

6.2.4 Laststrom

Als letzter Betriebsparameter wurde der Laststrom variiert, wie in Bild 6.18 zu sehen. Die Erhöhung der Stromdichte, welche eine Zunahme der Überspannung entspricht, führt zu einer Abnahme der Peaks I und III. Ebenso ist eine Frequenzzunahme bei Peak III erkennbar. Die Brenngasausnutzung bei der maximalen Stromdichte liegt bei den hier benutzten Volumenströmen bei ca. 4 %.

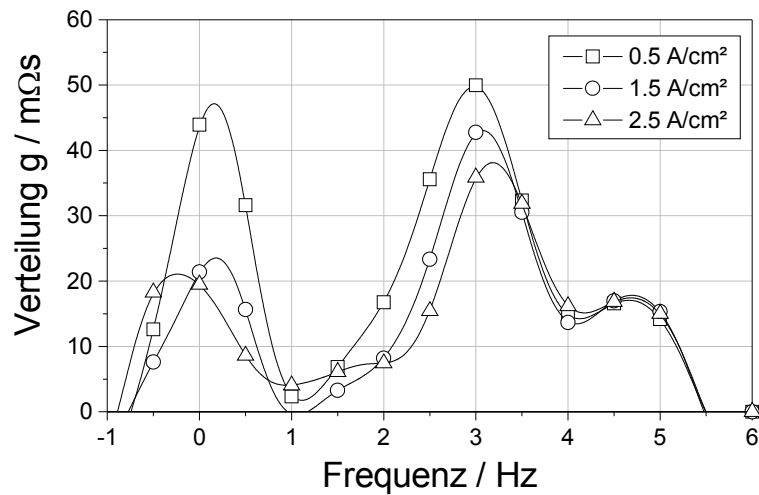


Bild 6.18: Relaxationsspektren bei Variation des elektrischen Laststroms. Mehrschicht-Anode mit Ni-Slurry als Stromkollektor (Z2.77).

6.2.5 Anodenschichten

Im Abschluss wurden die Relaxationsspektren von Zellen mit unterschiedlicher Anode bei einer Brenngasausnutzung von 3% miteinander verglichen (Bild 6.19). Im linken Bildteil ist ein deutlicher Unter-

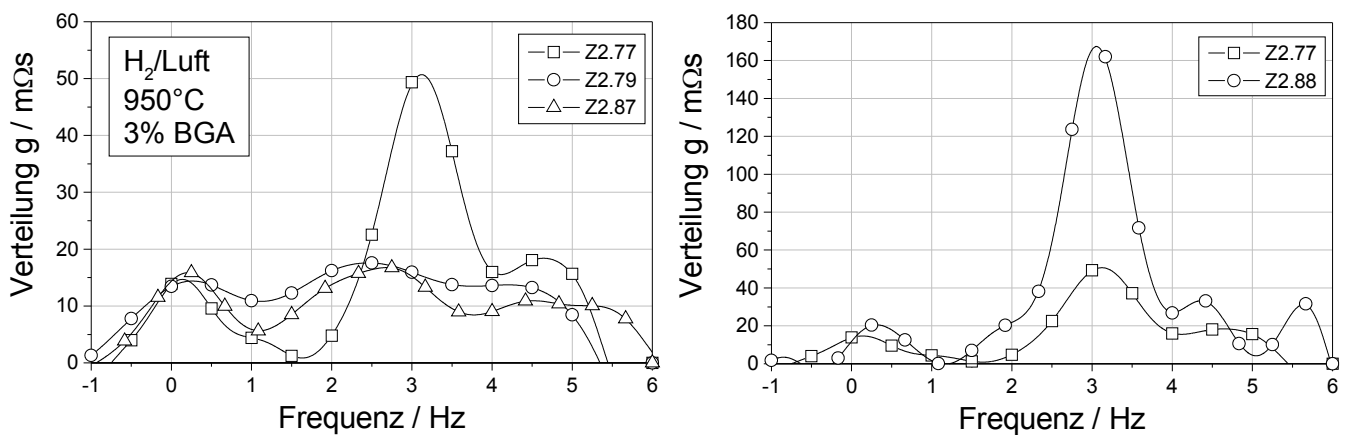


Bild 6.19: Relaxationsspektren von Einzelzellen mit unterschiedlichen Mehrschicht-Anoden.

Links: Ni-Slurry als Stromsammler \square (Z2.77), Ni-8YSZ-Cermet als Stromkollektor \circ (Z2.79), $\text{Ni}(\text{OH})_2$ als Ausgangspulver und Ni-8YSZ-Cermet als Stromkollektor \triangle (Z2.87)

Rechts: Ni-Slurry als Stromsammler \circ (Z2.77), Ni-Slurry allein auf Elektrolytsubstrat \circ (Z2.88)

schied bei den Peaks II und III sowie IV zu erkennen. Die Zelle Z2.77 mit Ni-Slurry als Stromkollektor hat einen dominanten Peak III, zeigt aber ein Minimum im Bereich von Peak II. Die beiden anderen Zellen mit einem Cermet als Stromkollektor besitzen ein relativ ähnliches Relaxationsspektrum, wobei im Falle des $\text{Ni}(\text{OH})_2$ (Z2.87) in der aktiven Schicht Peak II kleiner ist. Im rechten Bildteil offenbart die Zelle mit einem Ni-Slurry als aktive Schicht einen deutlich dominanten Peak III.

6.3 Diskussion

6.3.1 Leistungsfähigkeit

Die Leistungsfähigkeit von Einzelzellen mit unterschiedlichen Mehrschicht-Anoden wurde anhand von U/I-Kennlinien beurteilt. In einem ersten Schritt wurde der Beitrag der Stromsammlerschicht bei den Mehrschicht-Anoden untersucht. Es zeigte sich (Bild 6.2), dass im Falle der cogesinterten Anoden mit Wabenstruktur der elektrochemisch aktiven Schicht, welche 68 % der eigentlichen Elektrodenfläche bedecken, die Verwendung eines Stromkollektors essentiell ist. Denn unabhängig von seiner Art — gesintertes Ni-8YSZ-Cermet oder Ni-Slurry — konnte im Vergleich zur Zelle ohne zusätzliche Stromsammlerschicht eine signifikant höhere Leistung erreicht werden. In einer ersten Vermutung könnte diese durch die zusätzliche Kontaktierung des Elektrolyten in den Kanälen zwischen den Teil-Elektroden der cogesinterten Anodenmatrix, sprich einer Erhöhung der aktiven Zellfläche, hervorgerufen werden. Dass ein Kontakt zwischen Stromsammlerschicht und Elektrolyt in diesen Kanälen besteht, konnte in Kap. 5.3 gezeigt werden. Die zu klärende Frage ist nun, inwieweit diese Flächen elektrochemisch aktiv sind und somit zur Leistungsfähigkeit beitragen. Diese These ist jedoch anhand mehrerer Gründe auszuschließen. Zum einen sollte die Leistungserhöhung dem relativen Zuwachs an aktiver Fläche d. h. in diesem Fall ca. 47 % entsprechen. Es wurde jedoch im Kontrast dazu eine Leistungssteigerung von über 100 % beobachtet. Dies ist zum einen sichtbar an den maximalen Stromdichten bei einer Zellspannung von 0.7 V, welche verdoppelt wurden. Zum anderen folgt dies aus den Polarisationswiderständen, die anhand der Steigung der U/I-Kennlinien im Bereich von 0.6 bis 0.8 V¹⁰ ermittelt worden sind. Ein Einbruch der Leistungsfähigkeit der 1-Schicht-Anode mit Wabenstruktur aufgrund einer ungenügenden Kontaktierung durch das aufliegende Nickelnetz, ist ebenfalls auszuschließen, da die Maschenweite ausreichend klein ist (100 µm), so dass genügend Kontaktpunkte innerhalb einer einzigen Wabe existieren sollten. Desweiteren haben REM-Analysen ergeben, dass zwar bei einem aufgesinterten Ni-8YSZ-Cermet als Stromkollektor ein relativ guter Kontakt mit der Elektrolytoberfläche in den Zwischenkanälen vorhanden ist, aber im Falle eines Ni-Slurry dieser Kontakt schlecht ausgeprägt ist. Zudem besitzt der Ni-Slurry größere Nickelpartikel als das Cermet, so dass er eine insgesamt kleinere aktive Oberfläche aufweist. Deshalb wäre es verwunderlich, dass sowohl Slurry als auch Cermet zur gleichen Leistung der Zelle führen sollten, wenn die Kanalfläche tatsächlich elektrochemisch aktiv wäre.

Ein Beitrag der Kanalfläche kann dennoch nicht völlig ausgeschlossen werden, jedoch ist dieser Beitrag minimal. Zur besseren Verdeutlichung ist in Bild 6.20 ein einfaches Ersatzschaltbild einer 2-Schicht-Anode dargestellt. Die eigentliche elektrochemisch aktive Schicht I ist durch einen komplexen Polarisationswiderstand $Z_{\text{pol},1}$ gekennzeichnet. Die Stromsammlerschicht II setzt sich aus einem ohmschen Anteil R_{σ} , welcher die elektrische Leitfähigkeit dieser Schicht widerspiegelt und einem Polarisationswiderstand $Z_{\text{pol},2}$, der den Kontakt zum Elektrolyten in den Kanälen der Wabenstruktur darstellt und somit parallel zum Widerstand von Schicht I ist, zusammen. Da der Polarisationswiderstand der Stromsammlerschicht aufgrund der schlechteren Kontaktierung mit dem Elektrolyten deutlich größer als der von Schicht I ist, kann er wegen der Parallelschaltung vernachlässigt werden. Diese Annahme ist anhand von Bild 6.2 gerechtfertigt, da der Polarisationswiderstand einer 2-Schicht-Anode unabhängig davon ist, ob ein Ni-Slurry oder ein Ni-8YSZ-Cermet als Stromkollektor eingesetzt wird. Wird Schicht I weggelassen, wie im Falle der Zelle mit einem Ni-Slurry als Anode, bleibt der größere Polarisationswiderstand übrig ($Z_{\text{pol},2}$ in Bild 6.20), so dass die Leistung deutlich sinkt. Diese Überlegungen bestätigte auch eine Kennlinienmessung an einer Zelle mit einem Ni-Slurry alleinig als Anode (Bild 6.3), die eine deutlich geringere Leistung und einen höheren Polarisationswiderstand aufwies als eine Mehrschicht-Anode mit einem Ni-Slurry lediglich als Stromkollektor und einem Ni-YSZ-Cermet als aktive Anode.

¹⁰ In diesem Bereich verlaufen die Kennlinien linear, so dass der Polarisationswiderstand ohmsches Verhalten, d. h. Unabhängigkeit vom Laststrom, zeigt.

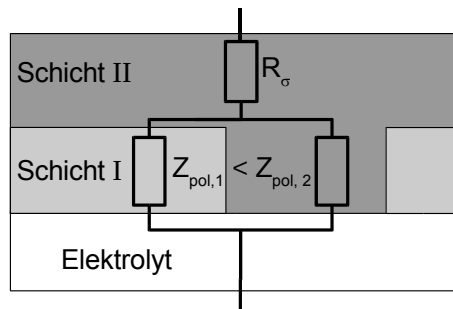


Bild 6.20: Einfaches Ersatzschaltbild einer 2-Schicht-Anode bei der die untere Schicht eine Wabenstruktur aufweist. Die Wabenstruktur ist durch eine Parallelschaltung zweier Polarisationswiderstände Z_{pol} dargestellt, die den Grenzflächenwiderstand zwischen aktiver Anodenschicht (Schicht I) und Stromkollektor (Schicht II) bzw. zwischen Elektrolyt (über die Kanäle in der Wabenstruktur) und Stromkollektor symbolisieren.

Dies lässt nur die Schlussfolgerung zu, dass die cogesinterte Wabenstruktur tatsächlich der alleinige elektrochemisch aktive Teil der Anode ist und die darüber liegende Schicht lediglich die Funktion eines Stromkollektors besitzt, dieser aber essentiell für die Leistungsfähigkeit ist, da die Querleitfähigkeit der Wabenstruktur nicht ausreichend ist. Somit ist die prinzipielle Idee der Mehrschicht-Anode — lokale Trennung der Aufgaben — bewiesen. Dies harmoniert auch mit Ergebnissen in [45, 46, 252], die eine Beschränkung des elektrochemisch aktiven Anodenvolumens auf die ersten 10 μm feststellten.

Eine Variation der Korngrößen von Nickel und 8YSZ in Schicht I zeigte, dass auch in diesem Fall kein Einfluss des Stromkollektortyps (Slurry oder Cermet) auf die Leistungsfähigkeit ersichtlich ist (Bild 6.4). Desweiteren war anhand der Polarisationswiderstände, welche aus der Steigung der U/I-Kennlinien im linearen Bereich von 0.6 bis 0.9 V ermittelt wurden, zu erkennen, dass die kleineren Ausgangskorngrößen zu einer Verminderung der Leistung führten. Der Grund könnte eine stärkere Versinterung der Nickelkörner sein.

Einen sehr positiven Effekt auf die Leistungsfähigkeit hatte dagegen die Substitution von NiO in der aktiven Schicht durch Nickelhydroxid wie in Kap. 5.3 beschrieben. Die Leistung konnte um fast 70 % gesteigert werden (Bild 6.5). Dies wird zum einen auf die wesentlich höhere Porosität, die sich aufgrund der Dehydratation des $\text{Ni}(\text{OH})_2$ ausbildet (siehe dazu Bild 5.33), zurückgeführt und zum anderen konnte im Fall des $\text{Ni}(\text{OH})_2$ eine feinere Mikrostruktur herausgearbeitet werden, so dass die Dreiphasengrenze vergrößert wird.

Zur Einschätzung der Leistungsfähigkeit der Mehrschicht-Anode innerhalb eines Stacks wurden U/I-Kennlinien bei unterschiedlicher Brenngasausnutzung, welche durch Injektion von O_2 in den Brenngasstrang realisiert wurde, gefahren. Aus den Messdaten wurde eine Art Höhenlinienkarte gewonnen, welche die Zellspannung in Abhängigkeit der Stromdichte und der Brenngasausnutzung darstellt (Bild 6.6 und 6.7). Eine Höhenlinie symbolisiert die Abhängigkeit der Stromdichte und Brenngasausnutzung von der Position der Zelle im Stack. Es ist daraus ersichtlich, dass die Stromdichte bei konstanter Zellspannung mit steigender Brenngasausnutzung absinkt. Eine Absenkung der Betriebstemperatur von 950 auf 850 $^\circ\text{C}$ halbiert die Zelleistung. Desweiteren zeigen die Messungen, dass für eine maximale Brenngasausnutzung von 80 %, wie sie meist gefordert wird [106], die Spannung in der Stackebene maximal 0.8 V betragen darf, da sonst bereits die Leerlaufspannung zu niedrig wäre.

Auf der Basis der U/I-Kennlinien wurde unter Annahme einer Brenngasausnutzung von 80 % am Ausgang der Verlauf von Stromdichte und Brenngasausnutzung innerhalb einer Stackebene bei konstanter Zellspannung berechnet. Die Kurven (Bild 6.8) demonstrieren, dass nach der Hälfte des Anodengaskanals bereits 60 bis 70 % des Brenngases umgesetzt worden ist. Die Zellen oder Zellfläche im letzten Fünftel dagegen tragen nur noch 10 % des Umsatzes bei. Dies ist besonders bei einer Zellspannung von 0.8 V festzustellen, wo unabhängig von der Betriebstemperatur die Zellen im letzten Drittel keinen nen-

nenswerten Beitrag mehr leisten (Bild 6.9). Dementsprechend sinkt die mittlere Stromdichte deutlich ab (Tabelle 6.2). Interessanterweise ist die mittlere Stromdichte im Betriebspunkt $950^{\circ}\text{C} / 0.75\text{ V}$ genauso groß wie bei $900^{\circ}\text{C} / 0.7\text{ V}$, obwohl bei 950°C die Stromdichte am Brenngaseingang höher ist (0.38 zu 0.33 A/cm^2). Dies lässt sich anhand der Verteilung der Stromdichte in der Stackebene erklären, denn bei 900°C fällt die Stromdichte nicht so stark ab, so dass der Beitrag der nachfolgenden Zellen besser zur Geltung kommt. Bei der Wahl des optimalen Betriebspunkt für den Stackbetrieb ist somit nicht nur auf die Leistung der Zelle am Brenngaseingang, sondern entlang des gesamten Stackebene zu achten.

Die vorangegangenen Untersuchungen zeigten deutlich wie eine Leistungssteigerung der Zellen mit Mehrschicht-Anode durch sukzessive Verbesserungen wie das Aufbringen der Stromsammlerschicht und Optimierung der elektrochemisch aktiven Schicht durch Erhöhung der Porosität und Verlängerung der Dreiphasengrenze erreicht werden kann. Dennoch bleibt die Leistungsfähigkeit hinter einer IWE-Standard-Einzelzelle zurück (Bild 6.5). Dies ist auf die verminderte Elektrodenfläche aufgrund der Flächennutzung von lediglich 68 % zurückzuführen. Eine Hochrechnung der Stromdichte auf eine Fläche von 100 % würde zu einer Stromdichte von 0.74 A/cm^2 bei 0.7 V führen, was deutlich über dem Wert von 0.65 A/cm^2 der IWE-Standard-Einzelzelle [114, 200–203] liegt (siehe Bild 6.5). Dies zeigt die in der Tat niedrigeren Polarisationsverluste der Mehrschicht-Anode.

6.3.2 Impedanzspektroskopie

Die Charakterisierung der Einzelzellen mittels U/I-Kennlinien verschafft einen guten Überblick über die Leistungsfähigkeit und erlaubt eine Vorauswahl. Um jedoch eine gezielte Optimierung durchzuführen sind tiefergehende Kenntnisse der Verlustmechanismen notwendig. Ein mächtiges Hilfsmittel hierzu stellt die Impedanzspektroskopie dar. Von daher wurden Zellen mit unterschiedlichen Mehrschicht-Anoden in Abhängigkeit verschiedener Betriebsparameter impedanzspektroskopisch charakterisiert. Zur modellfreien Analyse der Impedanzspektren wurde auf das RELAX-Verfahren [261] zurückgegriffen. Dies erlaubt eine höhere spektrale Auflösung der Verlustmechanismen. Bei den hier untersuchten Zellen konnten fünf Verlustprozesse anhand ihrer Peaks im Relaxationsspektrum enthüllt werden (Bild 6.10), die entsprechend ihrem Auftreten im Relaxationsspektrum mit I bis V deklariert wurden. Die Relaxationsfrequenzen lagen in der Regel bei 2 Hz, 40 Hz, 600 Hz, 40 kHz sowie 360 kHz, wobei bei Peak III oftmals eine Verschiebung zu 1 kHz zu beobachten war. Ähnliche Relaxationsfrequenzen mit unterschiedlicher Ausprägung in der Polarisation wurden auch in der Literatur beobachtet [32, 36, 92, 161, 238]. Anhand der Variation verschiedener Betriebsparameter sollte die physikalische Natur dieser Verlustprozesse geklärt werden. Aufgrund der wabenförmigen Segmentierung der Anode und der damit verbundenen kleineren Elektrodenfläche im Vergleich zur Kathode war eine Dominanz der Anodenverlustprozesse zu erwarten.

Bei keiner oder sehr geringer Befeuchtung dominierte Prozess I die Polarisationsverluste. Es konnte bei allen Zellen unabhängig vom Inertgas und der Temperatur eine lineare Abhängigkeit vom $p(\text{H}_2)$ detektiert werden (Bild 6.12 und 6.13). Dies steht im Widerspruch zu Untersuchungen in der Literatur [1, 33, 46, 191, 238], die von einer nur geringen Abhängigkeit des Polarisationswiderstands vom $p(\text{H}_2)$ berichten. Es ist jedoch zu beachten, dass die Messungen hier in trockener Atmosphäre durchgeführt wurden, wohingegen die Untersuchungen in der Literatur eine Beimischung von 3 % Wasserdampf aufweisen. Denn bei Erhöhung der Brenngasausnutzung d. h. des $p(\text{H}_2\text{O})$ sinkt der Polarisationswiderstand von Prozess I bereits bei 3 % drastisch ab und trägt bei mehr als 10 % nur noch marginal zum Gesamtpolarisationswiderstand bei (Bild 6.14, 6.15 und 6.16). Derselbe Effekt wurde ebenfalls bei Zunahme der elektrischen Belastung beobachtet (Bild 6.18) und wird auch in der Literatur beschrieben [33, 36, 92, 121, 148, 191] und auf eine katalytische Wirkung des Wasserdampfes zurückgeführt. Die genaue Ursache ist jedoch unklar und wird kontrovers diskutiert. Primdahl [236, 238] führt diesen Pro-

zess bei 2 Hz auf eine Gaskonversionsimpedanz, die durch den Messaufbau und die Anregung durch die Impedanzmessung hervorgerufen wird. Verschiedene Gründe sprechen in diesem Fall jedoch dagegen. Zum einen widerspricht die lineare Abhängigkeit vom $p(\text{H}_2)$ dem vorgeschlagenen Modell von Primdahl, welches eine invers proportionale Abhängigkeit erwarten lässt und auch die starke Abnahme bei Erhöhung der Brenngasausnutzung wird durch dieses Modell nicht gedeckt. Desweiteren postuliert Primdahl eine nahezu Unabhängigkeit von der Temperatur, wohingegen hier die Aktivierungsenergie im Bereich von 850 bis 950 °C zu 1.03 eV bestimmt wurde. Auch entspricht der mittels Impedanzspektroskopie gemessene Polarisationswiderstand der Steigung der U/I-Kennlinien¹¹, was bei einer durch die Impedanzmessung hervorgerufenen Gaskonversionsimpedanz nicht der Fall wäre. Vielmehr deutet die lineare Abhängigkeit vom $p(\text{H}_2)$ auf die Adsorption/Desorption von H_2 an der Nickeloberfläche als zugrunde liegenden physikalischen Prozess hin. Auch passt die Aktivierungsenergie recht gut zu Literaturwerten für die Adsorption/Desorption an Nickel (1.0 eV) [293].

Der zweite Prozess im Bereich von 40 Hz zeigt eine Zunahme des Polarisationswiderstands bei Absenkung des $p(\text{H}_2)$ (Bild 6.11) sowie bei Erhöhung des Laststroms (Bild 6.18). Er ist jedoch meist nicht sichtbar. Ein Vergleich von unterschiedlichen Mehrschicht-Anoden offenbart (Bild 6.19), dass dieser Prozess bei einer Anode mit einem Cermet als Stromsammlerschicht wesentlich deutlicher erscheint als bei einem Slurry als Stromsammlerschicht bzw. ohne zusätzlichen Stromkollektor. Zudem führt die Verwendung von $\text{Ni}(\text{OH})_2$, welches bekanntermaßen die Porosität der aktiven Schicht vergrößert, zu einer Abnahme des Verlustanteils dieses Prozesses. Dies ist ein Indiz auf einen diffusionsgehemmten Mechanismus. Die Verwendung von Argon anstatt N_2 als Inertgas bei der Variation des $p(\text{H}_2)$ führt zu einer stärkeren Zunahme der Peakhöhe. Dies korreliert mit einer Zunahme des Diffusionskoeffizienten entsprechend der Grahamformel aufgrund der größeren Molmasse von Argon. Untersuchungen in der Literatur weisen auf einen Diffusionsprozess hin, der im Gasraum über der Anode stattfinden soll [92, 237, 238]. Aufgrund der hier verwendeten relativ hohen Gasvolumenströme, erscheint eine Hemmung in den Gaskanälen aber eher unwahrscheinlich. Zudem wäre dies unabhängig vom Anodengefüge. Eine Diffusionshemmung in der Anodenstruktur aufgrund der laminaren Strömung in Abhängigkeit der kleinen Porendurchmesser wird daher als möglich angesehen. Insbesondere der Abtransport von Wasserdampf vom Reaktionsort bei Erhöhung der elektrischen Belastung scheint ein Problem darzustellen.

Bei Erhöhung der Brenngasausnutzung wird Prozess III, welcher im Bereich von 600 Hz bis 1 kHz anzusiedeln ist, der dominierende Verlustmechanismus. Er weist sowohl eine mehr oder weniger leichte Abhängigkeit vom $p(\text{H}_2)$ (Bild 6.11 und 6.12) als auch von der Brenngasausnutzung auf (Bild 6.14 und 6.16). Generell ist eine Abnahme der Peakhöhe mit steigendem Partialdruck erkennbar. Die Aktivierungsenergie liegt bei 0.85 eV und passt somit relativ gut zu Literaturwerten von 0.88 eV [33]. Desweiteren ist eine Abnahme des Polarisationswiderstands bei Erhöhung des Laststroms zu beobachten. Besonders deutlich tritt Peak III bei einem Vergleich unterschiedlicher Anoden in Erscheinung (Bild 6.19). Anoden mit einem Ni-Slurry als Stromkollektor bzw. ohne Stromkollektor überhaupt weisen einen signifikant höheren Polarisationsverlust auf. In der Literatur wird berichtet, dass der Polarisationswiderstand dieses Verlustmechanismus umgekehrt proportional der Länge der TPB ist [32, 33] und bei Einspeisung von H_2S wird eine drastische Zunahme des Polarisationswiderstands beobachtet [92, 161]. Da Schwefel als Katalysatorgift bekannt ist, erfolgte die Schlussfolgerung, dass dies ein Ladungstransportprozess an der TPB ist. Diese Beobachtungen passen recht gut zu den hier gemachten Messungen. Der deutlich erhöhte Ladungstransportwiderstand der Anode ohne zusätzlichen Stromkollektor ist natürlich nicht auf eine tatsächlich kürzere TPB zurückzuführen, sondern wird durch die ungenügende Kontaktierung hervorgerufen, so dass einige Bereiche der Anode inaktiv werden aufgrund der geringen Querleitfähigkeit.

Die Partialdruckabhängigkeit lässt sich ausgehend von einer heterogenen Ladungstransportreaktion

¹¹ abzüglich des ohmschen Widerstands des Elektrolytsubstrats

erklären



O,R: Oxidierte bzw. reduzierte Spezies
 n: Ladungszahl

Der Ladungstransportwiderstand R_{ct} bei konstanter Temperatur ergibt sich zu [22, 182]

$$R_{ct} \propto \frac{1}{c_O^{1-\alpha} c_R^\alpha} \quad (6.3)$$

wobei c die Konzentration darstellt und α der Ladungstransportkoeffizient ist. Im Falle der Oxydation von H_2 folgt

$$R_{ct} \propto \frac{1}{p_{H_2}^{1-\alpha} p_{H_2O}^\alpha} = \frac{1}{(1-\beta)^{1-\alpha} \beta^\alpha} \quad (6.4)$$

Anhand dieser Gleichung ist zu erkennen, dass der Ladungstransportwiderstand R_{ct} mit steigendem $p(H_2)$ bzw. steigender Brenngasausnutzung β absinkt und bei $\beta = \alpha$ ein Minimum aufweist. In der Tat konnte bei einigen Messungen ein leichter Anstieg von Prozess III bei einer Brenngasausnutzung über 60 % detektiert werden. Anhand der Messwerte ist ein Wert für $\alpha > 0.6$ zu erwarten. Dies bedeutet, dass die anodische Reaktion bevorzugt abläuft [22, 121].

Für die beiden weiteren Prozesse IV und V im hochfrequenten Bereich können anhand der vorliegenden Messdaten zunächst keine Aussagen getroffen werden.

Für die Aufstellung eines komplexen Reaktionsablaufs für die Prozesse an der Anode inklusive aller Zwischenschritte reichen die hier getroffenen Aussagen nicht aus. Weitere Untersuchungen, eventuell in Kombination mit anderen Analysemethoden zur Detektion von Oberflächenspezies, sind hierfür notwendig. Dennoch reichen die Erkenntnisse für eine Beurteilung der verschiedenen Mehrschicht-Anoden und werden auch für die Einschätzung der Untersuchungen zur Degradation im nächsten Kapitel hilfreich sein.

Kapitel 7

Degradationsmechanismen

Neben der Leistungsfähigkeit ist die Lebensdauer der Zellen von zentraler Bedeutung. Je nach Anwendungsbereich — mobil oder stationär — werden Laufzeiten von mehr als 5000 bzw. 40 000 h [144, 171] gefordert. Dies ergibt sich hauptsächlich aus der Konkurrenz zu existierenden konventionellen Systemen, die durch die Brennstoffzellentechnik langfristig ersetzt werden sollen. Innerhalb dieses Zeitraums soll die Degradationsrate, d. h. die Abnahme der Leistung bzw. der elektrischen Spannung bei konstanter Stromdichte, den Wert von 10 bzw. 1 mV pro 1000 h nicht nennenswert überschreiten¹ [99, 144]. Außer den Alterungseffekten, die sich allein aus dem Betrieb bei hoher Temperatur ergeben — Interdiffusion, Entmischung, Reaktionen zwischen verschiedenen Materialien, Veränderungen der Mikrostruktur — müssen u. a. auch Degradationsmechanismen berücksichtigt werden, die bei elektrischen Lastwechseln, Thermozyklisierung des Stacks und Redox-Zyklisierung der Anode auftreten, denn es kann nicht von konstanten Betriebsbedingungen über die gesamte Lebensdauer ausgegangen werden. Desweiteren sind vielfältige Degradationsmechanismen an der Anode bei Betrieb mit kohlenwasserstoffhaltigen Brenngasen (Aufkohlung) [5, 81, 122, 125, 126, 158, 324] inklusive Verunreinigungen wie z. B. Schwefel [92, 161, 185] zu erwarten.

Die Untersuchungen in dieser Arbeit beschränkten sich auf die Langzeitstabilität von Elektrolyt und Anode bei konstanter elektrischer Belastung über längere Zeiträume bei Betriebstemperatur sowie die Stabilität der Anode bei wechselnder Gasatmosphäre im Betrieb (Redox-Stabilität). In einem abschließenden Unterkapitel werden die dabei auftretenden Degradationsmechanismen diskutiert werden und ein Modell für die Nickel-Agglomeration in der Anode vorgestellt werden.

7.1 Langzeitstabilität

Die Untersuchungen zur Langzeitstabilität unterteilen sich in die Alterung des Elektrolytmaterials an sich und die Alterung von Einzelzellen — insbesondere der Anode — unter realistischen Betriebsbedingungen.

7.1.1 Elektrolyt

In diesem Unterkapitel wird die intrinsische Degradation der elektrischen Leitfähigkeit von Festelektrolyten auf ZrO₂-Basis dotiert mit Y₂O₃ oder Sc₂O₃ näher erläutert. Der Begriff intrinsisch bezieht sich hier nicht auf die Art des Leitungsmechanismus im herkömmlichen Sinne, da generell von dotiertem ZrO₂ die Rede sein wird, sondern soll darauf hinweisen, dass die Degradation im Material selbst auftritt ohne äußere Einflüsse durch Elektroden wie Interdiffusion oder chemische Reaktionen.

¹ Dies entspricht bei einer mittleren Stromdichte von 0.3 A/cm² einem maximalen Widerstandsanstieg von 33 bzw. 3.3 mΩ·cm².

Tabelle 7.1: Auflistung der für die Langzeituntersuchungen verwendeten Elektrolytsubstrate mit Zusammensetzung und Hersteller.

Probe	Pulverhersteller	Folienhersteller	Dicke / μm	Phasenbestandteile*
8YSZ	Tosoh Corp.	Kerafol GmbH	150	100 % c
8YSZ-X	unbekannt	Hersteller X	200	100 % c
3YSZ	unbekannt	Nippon Shokubai	140	84 % t, 1 % m, 15 % c
3YSZ-Y	Hersteller Y	Hersteller Y	170	42 % t, 11 % m, 47 % c
10YSZ	unbekannt	Nippon Shokubai	250	100 % c
4ScSZ	unbekannt	Nippon Shokubai	80/140	99 % t, 1 % m
6ScSZ	unbekannt	Nippon Shokubai	120	85 % t, 15 % c
10ScSZ	unbekannt	Kerafol GmbH	200	100 % c (β bei RT [11, 20, 137, 320])
10Sc1CeSZ	Daiichi Kigenso	Kerafol GmbH	150	100 % c

* c: kubisch; t: tetragonal; m: monoklin; β : rhomboedrisch; alle Werte in vol%

7.1.1.1 Gleichstromleitfähigkeit

Die Messungen wurden bei einer konstanten Temperatur von 850 bzw. 950 °C über einen Zeitraum von 1000 bis maximal 3500 h durchgeführt. Dies entspricht Betriebstemperaturen, die für Elektrolyt gestützte Zellen als realistisch angesehen werden können. Die Proben wurden über den gesamten Auslagerungszeitraum elektrisch belastet, wobei einige Referenzproben auch unbelastet ausgelagert wurden. Desweiteren kamen unterschiedliche Sinterprofile für die Elektrolytsubstrate zum Einsatz, um den Einfluss der Herstellung auf die Langzeitstabilität zu analysieren.

In Tabelle 7.1 ist eine Liste aller untersuchten Elektrolytsubstrate mit Angaben zum Pulverhersteller und Folienhersteller — soweit bekannt — und der Dicke sowie der Phasenzusammensetzung² gegeben. Die Menge an Verunreinigungen — insbesondere SiO_2 — war bei allen Proben laut Herstellerangaben sehr gering ($\ll 100$ ppm). Die 3YSZ, 4ScSZ und 6ScSZ-Substrate, welche tetragonal stabilisiert waren (TZP), zeichneten sich durch eine sehr hohe mechanische Festigkeit aus [58, 119, 120]. In Tabelle 7.2 auf Seite 142 sind die Bedingungen für die Langzeituntersuchungen (Temperatur, Stromdichte, Dauer) und die Herstellparameter aller untersuchten Proben aufgelistet.

Die Leitfähigkeitskurven über der Zeit für die unterschiedlichen 8YSZ-Substrate in Abhängigkeit verschiedener Betriebsbedingungen sind in Bild 7.1 dargestellt. Die Proben wiesen in Übereinstimmung mit Literaturwerten [19, 57, 103, 162, 215, 319] bei 950 °C eine anfängliche Leitfähigkeit von 16 S/m auf³. Während der Auslagerung ist jedoch ein deutlicher Abfall der Leitfähigkeit — 21 bis 33 % innerhalb der ersten 1000 h (siehe Tabelle 7.2) — aller Proben über den gesamten dargestellten Zeitraum erkennbar, wobei auch nach 2500 h kein stabiler Zustand erreicht wird. Die Leitfähigkeit ist hierbei bereits unter 10 S/m gesunken. Ein Vergleich der Messkurven untereinander zeigt, dass die Degradationsrate sowohl von der Betriebstemperatur, der Stromdichte als auch dem Sinterprofil abhängt⁴. Die beiden Substrate mit einer Sintertemperatur unter 1500 °C weisen eine deutlich höhere Degradationsrate auf. Eine Herabsetzung der Auslagerungstemperatur von 950 °C auf 860 °C führt insgesamt zu einer Absenkung der Degradationsrate, wobei die Unterschiede in der Alterung aufgrund verschiedener Sintertemperaturen bestehen bleiben. Interessanterweise verschwinden diese Unterschiede bei Betrieb mit einer wesentlich höheren Stromdichte von 0.6 A/cm².

² aus XRD-Analysen gewonnen

³ Die leicht höheren Leitfähigkeitswerte der Proben, welche mit einer hohen Stromdichte von 0.6 A/cm² belastet wurden, ist auf eine Temperaturerhöhung im Material aufgrund ohmscher Verluste zurückzuführen [80, 201].

⁴ Alle Proben bis auf 8YSZ-X (1430 °C) sind aus der gleichen Grünfolie hergestellt wurden und unterscheiden sich nur im Sinterprofil.

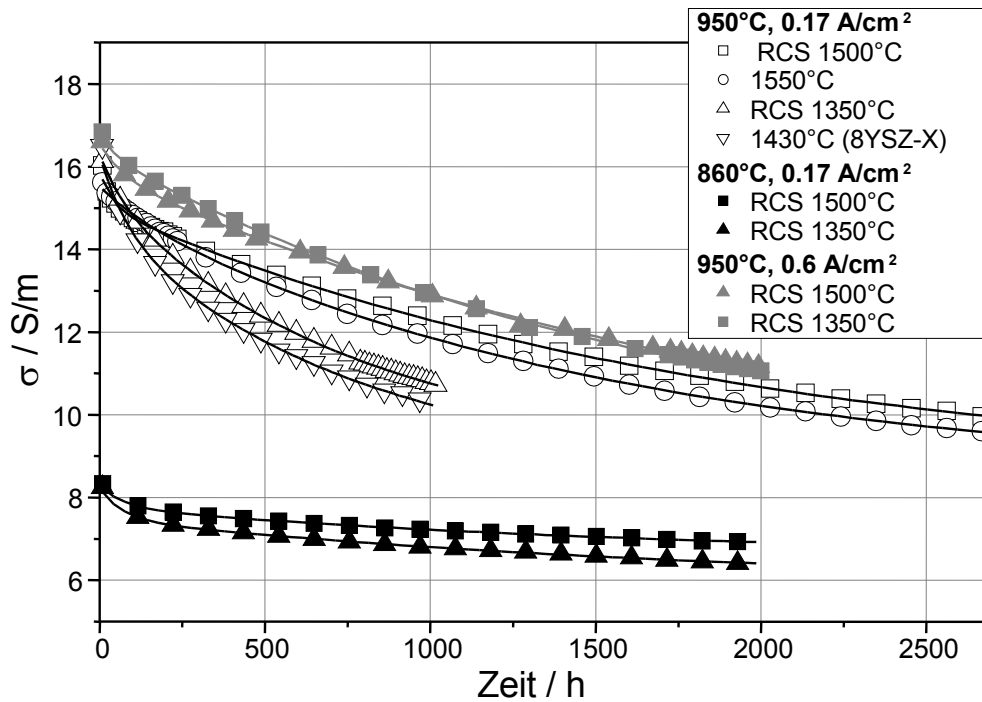


Bild 7.1: Alterung der 8YSZ-Elektrolytsubstrate in Abhängigkeit der Betriebs- und Sinterparameter. Symbole: Messdaten; Linien: Fit entsprechend Gl. 7.7

In Bild 7.2 sind die Leitfähigkeitskurven der 3YSZ-Substrate zu sehen. Auch hier ist ein kontinuierli-

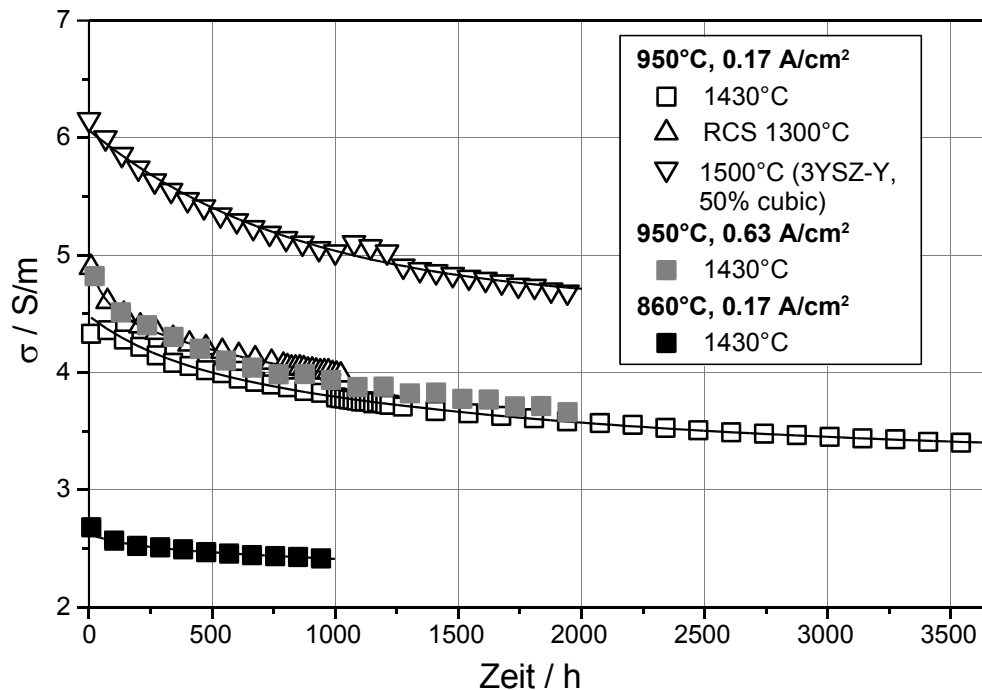


Bild 7.2: Alterung der 3YSZ-Elektrolytsubstrate in Abhängigkeit der Betriebs- und Sinterparameter. Symbole: Messdaten; Linien: Fit entsprechend Gl. 7.7

cher Abfall der Leitfähigkeit von anfänglichen 4.9 S/m [19, 103, 162, 319] erkennbar, jedoch sind die Degradationsraten geringer als bei den 8YSZ-Substraten (ca. 18% nach 1000 h). Man erkennt zudem, dass nach ca. 3000 h ein stabiles Niveau bei 76% des Ausgangswertes (3.4 S/m) erreicht wird. Hier konnten

Tabelle 7.2: Die Degradationsrate der untersuchten Elektrolytsubstrate ist als Funktion der Zeit für unterschiedliche Betriebsbedingungen gegeben. Desweiteren sind die Zusammensetzung und das Sinterprofil aufgeführt. Die Parameter, welche aus einem Kurvenfit entsprechend Gl. 7.7 ermittelt wurden, sind ebenfalls aufgeführt.

Probe*	Betriebsparameter	Degradationsrate / %						Fitparameter				
		1000h	1500h	2000h	2500h	3000h	3500h	A ₁ /%	τ ₁ /h	A ₂ /%	τ ₂ /h	σ _∞ /%
8YSZ												
1550 °C	950 °C, 0.17 A/cm ²	28	33	36	38	–	–	2	111	43	1448	54
1430 °C [§]	950 °C, 0.17 A/cm ²	32	–	–	–	–	–	9	99	39	942	54
RCS 1500 °C	950 °C, 0.17 A/cm ²	26	31	35	38	–	–	5	132	38	1814	54
RCS 1500 °C	950 °C, 0.62 A/cm ²	23	30	34	–	–	–	3	55	47	1784	50
RCS 1500 °C	860 °C, 0.17 A/cm ²	13	14	17	–	–	–	6	69	14	1684	78
RCS 1350	950 °C, 0.17 A/cm ²	33	–	–	–	–	–	7	66	40	829	54
RCS 1350 °C	950 °C, 0.62 A/cm ²	21	27	32	–	–	–	6	54	47	2130	49
RCS 1350 °C	860 °C, 0.17 A/cm ²	18	20	23	–	–	–	8	100	23	2505	69
3YSZ												
1430 °C	950 °C, 0.17 A/cm ²	16	20	22	22	24	24	7	54	18	714	76
1430 °C	950 °C, 0.58 A/cm ²	19	21	23	–	–	–	7	41	18	621	75
1430 °C	860 °C, 0.12 A/cm ²	14	–	–	–	–	–	5	99	9	763	83
RCS 1300 °C	950 °C, 0.17 A/cm ²	18	–	–	–	–	–	7	58	19	910	75
RCS 1300 °C	860 °C, 0.12 A/cm ²	11	–	–	–	–	–	2	124	8	980	87
1500 °C [†]	950 °C, 0.17 A/cm ²	19	23	24	–	–	–	3	139	21	796	76
10YSZ[‡]												
1360 °C	950 °C, 0.10 A/cm ²	6	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–
10ScSZ												
1550 °C	950 °C, 0.12 A/cm ²	-2	-3	-3	–	–	–	–	–	–	–	–
1550 °C	860 °C, 0.12 A/cm ²	2	3	5	–	–	–	–	–	–	–	–
10Sc1CeSZ												
1550 °C	950 °C, 0.18 A/cm ²	3	3	5	–	–	–	–	–	–	–	–
6ScSZ[‡]												
1360 °C	950 °C, 0.20 A/cm ²	35	–	–	–	–	–	24	66	20	384	63
4ScSZ												
1350 °C	950 °C, 0.17 A/cm ²	23	27	28	29	29	30	13	134	16	890	72
1350 °C	950 °C, 0.58 A/cm ²	24	26	27	–	–	–	17	136	14	942	71
1350 °C	860 °C, 0.12 A/cm ²	19	–	–	–	–	–	4	35	24	1218	71
RCS 1300 °C	950 °C, 0.17 A/cm ²	24	–	–	–	–	–	13	81	16	694	71

* die angegebene Temperatur ist die maximale Sinter Temperatur; bei RCS wurde eine konstante Sinterschwindigkeit (siehe Kap. 5.1) verwendet, ansonsten wurden die Substrate im gesinterten Zustand angeliefert

§ 8YSZ-X

† 3YSZ-Y, 50 vol% kubische Phase

‡ + 1 mol% Al₂O₃

keine signifikanten Unterschiede im Alterungsverhalten der Proben aufgrund unterschiedlicher Sinterprofile und Stromdichte festgestellt werden. Bemerkenswert ist das nahezu identische Alterungsverhalten der 3YSZ-Probe, welche ca. 50 % kubische Phasenanteile besitzt. Bei einer Auslagerungstemperatur von 860 °C sinkt die Degradationsrate im Vergleich zu 950 °C.

Die 6ScSZ-Proben, welche eine vergleichbare Ausgangsleitfähigkeit wie die 8YSZ-Substraten besaßen [119, 120, 320] wiesen auch eine ähnliche starke Degradation von 35 % innerhalb der ersten 1000 h auf (siehe Bild 7.3), erreichen dann jedoch einen stabilen Wert von ca. 10 S/m. Bei den 4ScSZ-Substraten

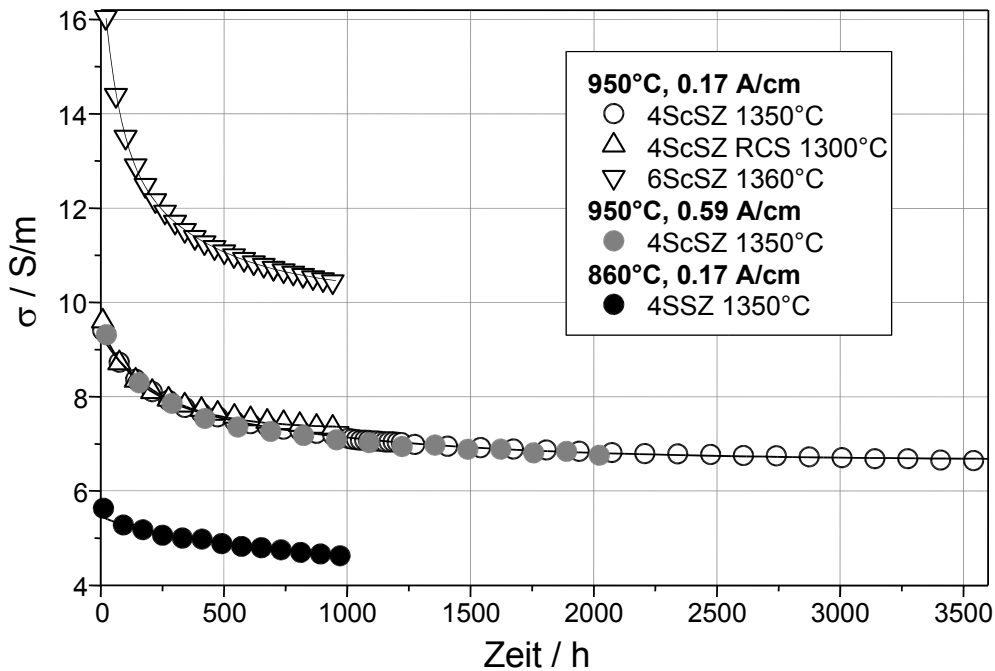


Bild 7.3: Alterung der 4ScSZ- und 6ScSZ-Elektrolytsubstrate in Abhängigkeit der Betriebs- und Sinterparameter. Symbole: Messdaten; Linien: Fit entsprechend Gl. 7.7

konnte wie zuvor bei den 3YSZ-Substraten kein signifikanter Einfluss des Sinterprofils oder der Stromdichte auf die Alterung beobachtet werden. Nach einem relativ starken Abfall der anfänglichen Leitfähigkeit von 9.5 S/m [119, 120] in den ersten 500 h wurde nach 2000 h ein stabiler Wert von 70 % der Ausgangsleitfähigkeit erreicht (6.6 S/m). Auch hier bewirkt das Absenken der Auslagerungstemperatur eine Abnahme der Degradationsrate.

Für die 10YSZ-, 10ScSZ- und 10Sc1CeSZ-Substrate hingegen konnten im untersuchten Zeitraum von 2000 h eine maximale Degradation von lediglich 6 % beobachtet werden (siehe Bild 7.4). Dies scheint unabhängig von der Auslagerungstemperatur zu sein.

Zur Beschreibung der Abnahme der Leitfähigkeit wurden in der Literatur verschiedene Zeitgesetze vorgeschlagen. Ein \sqrt{t} -Gesetz, wie von Carter [51] für die Alterung von CaO stabilisiertem ZrO_2 vorgeschlagen, lieferte keine gute Anpassung an die hier vorgestellten Messdaten⁵. Die beiden von Vlasov [155, 302] vorgeschlagenen Zeitgesetze

$$\sigma = \sigma_0(1 - Bt^{5/3}) \quad \text{für kurze Zeitabschnitte} \quad (7.1a)$$

$$\sigma = \sigma_0(1 - At) \quad \text{für lange Zeitabschnitte} \quad (7.1b)$$

welche die Bildung neuer Zentren der Phasenumwandlung und deren Wachstum beschreiben, wurden ebenfalls verworfen, da sie keine gute Anpassung ergaben. Ausgehend von Gl. 7.1b sollte eine Auftragung von $\log(1 - \frac{\sigma}{\sigma_0})$ über $\log t$ eine Gerade ergeben. Dies war aber nicht der Fall. Zudem besitzen die Gleichungen keinen Grenzwert für sehr lange Zeiten. Die Leitfähigkeit würde nach unendlicher Zeit

⁵ Eine Auftragung von σ über \sqrt{t} wich stark von der erwarteten Geraden ab.

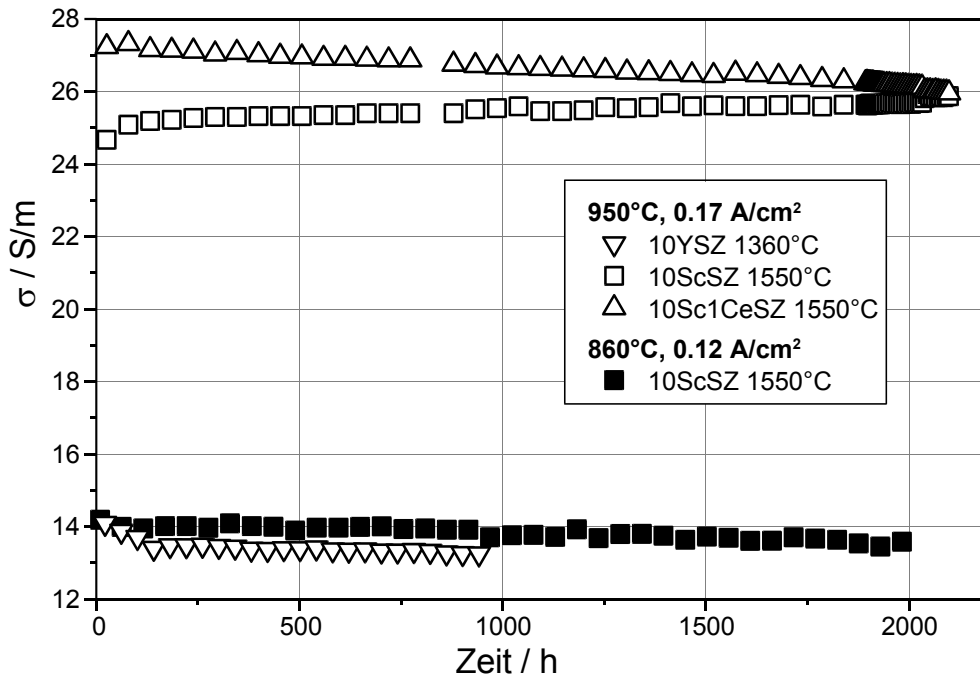


Bild 7.4: Alterung der 10YSZ, 10ScSZ- und 10Sc1CeSZ-Elektrolytsubstrate in Abhängigkeit der Betriebsparameter.

komplett auf Null sinken, was als nicht physikalisch sinnvoll erscheint und auch nicht den hier vorgestellten Messdaten⁶ bzw. Messkurven in der Literatur entspricht. Es wurde daher ein von Baukal [26] vorgeschlagenes Zeitgesetz, welches Unordnungen in der Kristallstruktur bzw. die Abnahme der Anzahl der Ladungsträger beschreibt, übernommen.

Wenn man davon ausgeht, dass die Alterung nach einem Geschwindigkeitsgesetz erster Ordnung abläuft und einen stabilen Endwert σ_∞ besitzt, so gilt folgende Gleichung

$$-\frac{d\sigma}{dt} = k(\sigma - \sigma_\infty) = \frac{1}{\tau}(\sigma - \sigma_\infty) \quad (7.2)$$

mit der Geschwindigkeitskonstanten k bzw. der Zeitkonstanten $\tau = 1/k$.

Nach Integration von Gl. 7.2 und der Anfangsbedingung $\sigma_0 \equiv \sigma(t=0)$ ergibt sich

$$\sigma = \sigma_\infty + (\sigma_0 - \sigma_\infty)e^{-t/\tau} \quad (7.3)$$

Dies kann zu einer Geradengleichung umgestellt werden.

$$\ln \frac{\sigma - \sigma_\infty}{\sigma_0 - \sigma_\infty} = -\frac{t}{\tau} \quad (7.4)$$

Da der Wert σ_∞ nicht genau bekannt ist, ist dieses Vorgehen mit Fehlern behaftet. Baukal [26] schlug deshalb ein Ableiten von Gl. 7.3 vor.

$$-\frac{1}{\sigma_0} \cdot \frac{d\sigma}{dt} = \frac{1 - \frac{\sigma_\infty}{\sigma_0}}{\tau} e^{-t/\tau} \quad (7.5)$$

Die entsprechende Geradengleichung lautet dann

$$\ln \left(-\frac{1}{\sigma_0} \cdot \frac{d\sigma}{dt} \right) = \ln \left(\frac{1 - \frac{\sigma_\infty}{\sigma_0}}{\tau} \right) - \frac{1}{\tau} t \quad (7.6)$$

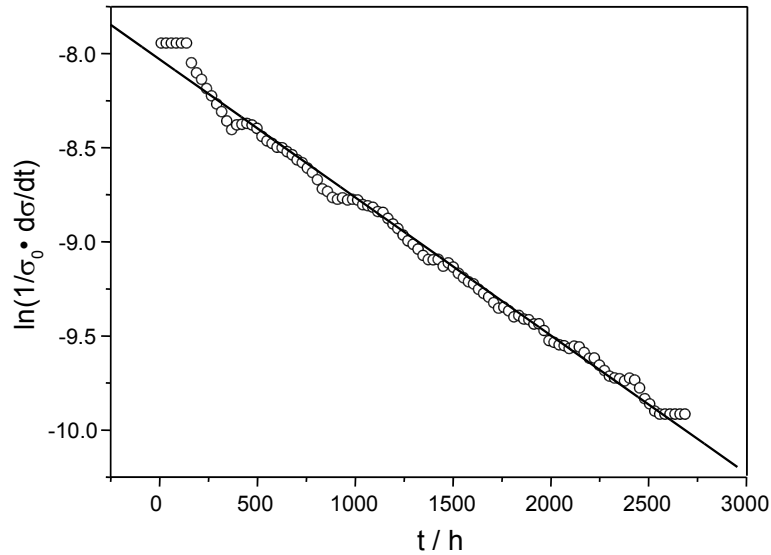


Bild 7.5: Auftragung der Messwerte mittels $\ln(\frac{1}{\sigma_0} \cdot \frac{d\sigma}{dt})$ über der Zeit t ergibt entsprechend Gl. 7.6 eine Gerade (8YSZ, $T_{sint}=1550^\circ\text{C}$, 2500 h bei 950°C). Symbole: Messdaten; Linie: Regressionsgerade.

In Bild 7.5 ist die Auftragung von $\ln(\frac{1}{\sigma_0} \cdot \frac{d\sigma}{dt})$ über t exemplarisch für die 8YSZ-Probe (Sintertemperatur 1550°C), welche 2000 h bei 950°C ausgelagert wurde, dargestellt. Der Fit zeigt, dass eine sehr gute Näherung einer Geraden ab ca. $t = 250$ h gegeben ist⁷. Aus Steigung und Achsenabschnitt wurde die Zeitkonstante τ zu 1362 h und der Endwert $\sigma_\infty = 0.56 \cdot \sigma_0$ bestimmt. Diese Überprüfung wurde an allen Messkurven durchgeführt und eine gute Übereinstimmung mit einer Geraden erzielt. Diese Linearität berechtigt, für die Alterung ein Geschwindigkeitsgesetz erster Ordnung wie ein Gl. 7.2 anzunehmen. Aufgrund der Abweichung bei allen Proben in den ersten 250 h wurde in Gl. 7.3 noch eine zweite Zeitkonstante eingeführt, so dass sich letztendlich folgender Zusammenhang zwischen Leitfähigkeit und Auslagerungszeit ergibt.

$$\sigma = \sigma_\infty + A_1 e^{-t/\tau_1} + A_2 e^{-t/\tau_2} \quad (7.7)$$

Die Parameter A_i geben den Anteil des jeweiligen Prozesses an der Alterung an und die Zeitkonstanten τ_i sind ein Maß für die Zeiträume. Nach $3(\tau_1 + \tau_2)$ hat die Leitfähigkeit 98 % des Endwerts σ_∞ erreicht.

Für die Ermittlung der Parameter A_1, τ_1, A_2, τ_2 und σ_∞ wurde ein multivariater⁸ Fit an zwei Messkurven, die unter identischen Messbedingungen gealtert worden waren, durchgeführt. Dies liefert wesentlich vertrauenswürdigere Ergebnisse hinsichtlich der Fitparameter als der Einzelkurvenfit (siehe dazu auch das Kapitel 2.7). Um Fehler aufgrund eventuell leicht abweichender Startwerte σ_0 zu vermeiden, wurde der Fit an den auf den Startwert normierten Messkurven durchgeführt.

$$\frac{\sigma}{\sigma_0} = \frac{\sigma_\infty}{\sigma_0} + \frac{A_1}{\sigma_0} e^{-t/\tau_1} + \frac{A_2}{\sigma_0} e^{-t/\tau_2} \quad (7.8)$$

Dadurch war es möglich, dass sich die Messkurven alle Parameter beim multivariaten Fit teilten. Die Fitparameter sind in Tabelle 7.2 auf Seite 142 für alle Messkurven aufgelistet und die entsprechenden Simulationskurven sind den Messwerten in den Bildern 7.1, 7.2 und 7.3 überlagert. Alle Fitkurven passen sich dem Verlauf der Messdaten sehr gut an. Die ermittelten Parameter für die Probe 8YSZ-1550 passen gut mit den Daten, die bereits aus der Geradenauftragung in Bild 7.5 ermittelt wurden, zusammen. Für die 10YSZ-, 10ScSZ- und 10Sc1CeSZ-Substrate wurden keine Kurvenfits durchgeführt, da die

⁶ Bei einigen Substraten wird durchaus ein endlicher Grenzwert innerhalb der Messzeit erreicht.

⁷ Die Schwankungen der Messwerte werden durch die numerische Bestimmung der Ableitung hervorgerufen.

⁸ gleichzeitiger Fit von mehreren Messkurven mit gemeinsamen Fitparametern

Degradation zu gering war um einen exponentiellen Abfall anzufitten.

Vor und nach den Langzeituntersuchungen wurde bei einigen Proben die Aktivierungsenergie E_A im Temperaturbereich von 700 bis 1000 °C entsprechend Gl. 2.15 durch Auftragen von $\ln \sigma T$ über $1/T$ bestimmt⁹. In Tabelle 7.3 sind sowohl Aktivierungsenergien E_A als auch Präexponentialfaktor A vor und nach Langzeitbetrieb in Abhängigkeit der Betriebsbedingungen aufgelistet. Die Fehlergrenzen liegen für E_A bei ± 0.01 eV und für $\ln A$ bei ± 0.05 .

Die ermittelten Werten passen gut zu den Literaturwerten in Anhang B. Anhand der Tabellenwerte ist offensichtlich, dass die Aktivierungsenergie bei einem Großteil der Proben aufgrund der Alterung ansteigt, wobei eine Korrelation zwischen Degradationsrate und Anstieg von E_A auszumachen ist. Je größer die Degradationsrate, desto stärker der Anstieg von E_A . Die Proben ohne Strombelastung während der Auslagerung weisen ebenfalls einen Anstieg von E_A auf. Bei den 10YSZ-, 10ScSZ- und 10Sc1CeSZ-Substraten, welche kaum Degradation zeigten, ist innerhalb der Messgenauigkeit keine Änderung der Aktivierungsenergie erkennbar.

Neben dem Anstieg der Aktivierungsenergie konnte bei einigen Proben ebenfalls ein Anstieg des Präexponentialfaktors A beobachtet werden.

Um den Einfluss der Strombelastung auf die Degradation zu bestimmen wurden einige Proben ohne Strombelastung bei ansonsten gleichen Bedingungen (Zeit, Temperatur) ausgelagert. Die Leitfähigkeit und Aktivierungsenergie wurde nach der Auslagerung bestimmt. Wie in Tabelle 7.4 dargestellt, konnte — außer für die 3YSZ-Probe — kein merklicher Einfluss der Strombelastung auf die Alterung festgestellt werden.

7.1.1.2 Impedanzspektroskopie

Zusätzlich zu den 4-Punkt-Leitfähigkeitsmessungen wurde an verschiedenen Proben vor und nach Langzeitbetrieb die komplexe Impedanz im Temperaturbereich von 275 bis 450 °C in Schritten von 50 K bestimmt (siehe Kap. 3.4.1). Dadurch ist es möglich die Anteile von Korn und Korngrenzen aufzutrennen sowie deren Aktivierungsenergien zu bestimmen und den jeweiligen Einfluss der Alterung zu ermitteln. An den 10YSZ-, 10ScSZ- und 10Sc1CeSZ-Proben wurden keine Impedanzmessungen durchgeführt, da sie nur eine geringe Degradation zeigten.

In den Impedanzkurven waren in der Ortskurvendarstellung eindeutig drei Prozesse zu erkennen wie aus Bild 7.6 ersichtlich, in dem exemplarisch die Ortskurven der 3YSZ-Proben bei 275 und 350 °C vor der Alterung abgebildet sind. Voruntersuchungen der Impedanzkurven mit RELAX (siehe Kap. 2.6.3) bestätigten dies. Die drei Prozesse können durch die Serienschaltung von drei RQ-Elementen beschrieben werden, welche den Korn- und Korngrenzanteil sowie die Elektrode darstellen [24, 67, 182]. Die Auswertung der Impedanzmesskurven erfolgte mit der speziellen Impedanzauswerte-Software MVCNLS [116–118], welche einen multivariaten Fit der Messdaten einer Proben über alle Temperaturen erlaubt (siehe Kap. 2.6). Für die Widerstände wurde jeweils eine Temperaturabhängigkeit entsprechend Gl. 2.15 gewählt. Für die Kapazitäten wurde ein lineares Temperaturmodell $M \cdot T + B$ mit den Parametern M und B ausgesucht [116, 117]. Für die Exponenten n des CPE wurde ein für alle Temperaturen konstanter Wert festgelegt. Eine Variation von n mit der Temperatur erschien physikalisch nicht sinnvoll.

Obwohl die drei Prozesse je nach Temperatur nur teilweise durch die Messung erfasst werden konnten¹⁰, war aufgrund des multivariaten Fits der Messkurven in Abhängigkeit der Temperatur für alle un-

⁹ In der Literatur wird manchmal fälschlicherweise die Aktivierungsenergie aus der Geraden $\ln \sigma$ über $1/T$ gewonnen und der Vorfaktor $1/T$ vernachlässigt. Sowohl Berechnungen von Bauerle [25] als auch eigene ergaben jedoch eine Abweichung in der Größe von kT . Dies ist bei Temperaturen um 900 °C ca. 0.1 eV und somit nicht mehr vernachlässigbar.

¹⁰ Mit steigender Temperatur verschieben sich die Relaxationsfrequenzen nach oben, so dass am Ende nur noch der Elektrodenanteil übrig bleibt.

Tabelle 7.3: Vergleich der Aktivierungsenergie E_A und des Präexponentialfaktors A der Elektrolytsubstrate vor und nach Langzeitbetrieb.

Probe	Betriebsparameter	Betriebsdauer / h	E_A^* / eV		$\ln(A / \text{S}\cdot\text{K}/\text{m})$		
			vor	nach	vor	nach	
8YSZ							
RCS 1500°C	950°C, 0.17 A/cm ²	1000	0.88	0.89	17.9	18.1	
RCS 1500°C	950°C, 0.62 A/cm ²	2000	0.88	0.91	17.9	18.1	
RCS 1500°C	950°C, —	2000	0.88	0.93	17.9	18.0	
RCS 1500°C	860°C, 0.17 A/cm ²	2000	0.88	0.91	17.9	18.3	
RCS 1500°C	860°C, —	2000	0.88	0.93	17.9	18.0	
RCS 1350	950°C, 0.17 A/cm ²	1000	0.87	0.97	18.0	18.6	
RCS 1350°C	950°C, 0.62 A/cm ²	2000	0.87	0.92	18.0	18.2	
RCS 1350°C	950°C, —	2000	0.87	0.92	18.0	18.3	
RCS 1350°C	860°C, 0.17 A/cm ²	2000	0.87	0.94	18.0	18.6	
3YSZ							
1430°C	950°C, 0.58 A/cm ²	2000	0.85	0.85	16.7	16.5	
1430°C	950°C, —	2000	0.85	0.88	16.7	16.8	
1500°C [†]	950°C, 0.17 A/cm ²	1000	0.97	0.99	18.1	18.1	
1430°C	860°C, 0.12 A/cm ²	1000	0.85	0.87	16.7	16.9	
10ScSZ							
1550°C	950°C, 0.12 A/cm ²	2000	0.82	0.83	18.0	18.0	
1550°C	860°C, 0.12 A/cm ²	2000	0.82	0.91	18.0	18.9	
10Sc1CeSZ							
1550°C	950°C, 0.18 A/cm ²	2000	0.75	0.76	17.4	17.8	
6ScSZ[‡]							
1360°C	950°C, 0.20 A/cm ²	1000	0.78	0.85	17.3	17.6	
4ScSZ							
1350°C	950°C, 0.17 A/cm ²	1000	0.81	0.85	17.0	17.1	
1350°C	950°C, 0.17 A/cm ²	3500	0.81	0.86	17.0	17.1	
1350°C	950°C, 0.58 A/cm ²	2000	0.81	0.84	17.0	17.0	
1350°C	950°C, —	2000	0.81	0.83	17.0	16.9	
1350°C	860°C, 0.12 A/cm ²	1000	0.81	0.86	17.0	17.4	

* im Temperaturbereich von 700 bis 1000°C

† 3YSZ-Y, 50 vol% kubische Phase

‡ + 1 mol% Al₂O₃

tersuchten Proben eine zufrieden stellende Anpassung der Modellparameter an die Impedanzkurven möglich (siehe Bild 7.6). Die Werte der Aktivierungsenergien für Korn- bzw. Korngrenz Widerstand sowie die Korn- und Korngrenz Widerstände bei 300°C sind in Tabelle 7.5 aufgelistet. Die relative Standardabweichung der einzelnen Modellparameter lag in der Regel zwischen 1 und 5%. Bei den 8YSZ-Proben war der Fehler bei der Bestimmung der Modellparameter für die Korngrenzen größer, da deren Anteil im Vergleich zum Kornwiderstand und der Elektrodenimpedanz sehr klein war. In den Bildern 7.7, 7.8 und 7.9 sind die Änderungen des Korn- und Korngrenz Widerstands in Abhängigkeit der Auslagerungszeit und den Bedingungen zusätzlich graphisch dargestellt. Die Werte der CPE-Exponenten n für Korn und Korngrenzen lagen zwischen 0.8 und 0.9.

Tabelle 7.4: Vergleich der Leitfähigkeit bei 950°C von Proben, welche mit und ohne Strombelastung ausgelagert wurden.

Probe	Betriebsparameter	Betriebsdauer / h	Leitfähigkeit / S/m
8YSZ RCS-1500°C	950°C, 0.62 A/cm ²	2000	10.3
8YSZ RCS-1500°C	950°C, —	2000	10.2
8YSZ RCS-1350°C	950°C, 0.62 A/cm ²	2000	11.0
8YSZ RCS-1350°C	950°C, —	2000	11.3
3YSZ 1430°C	950°C, 0.17 A/cm ²	2000	3.6
3YSZ 1430°C	950°C, —	2000	4.0
4ScSZ 1350°C	950°C, 0.17 A/cm ²	2000	6.7
4ScSZ 1350°C	950°C, —	2000	6.7

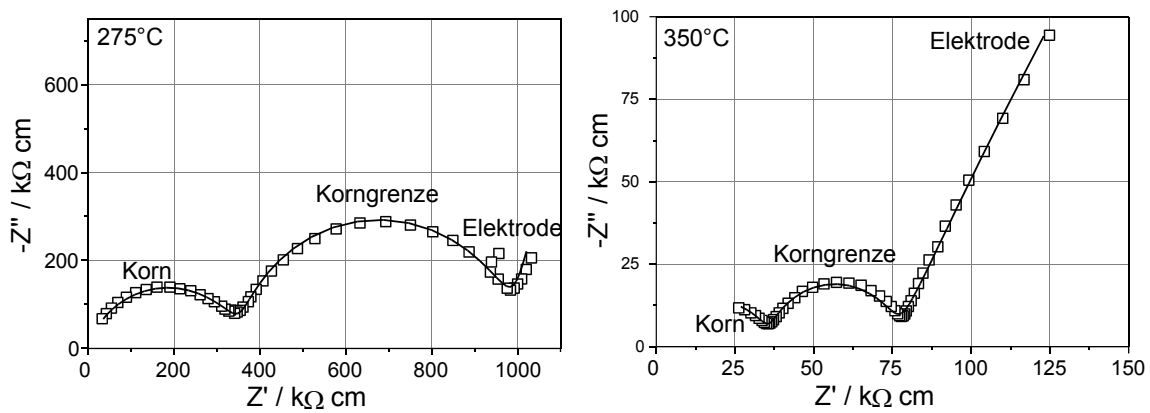


Bild 7.6: Impedanzspektren der 3YSZ-Proben (3YSZ 1430°C) bei 275 und 350°C vor der Alterung. Deutlich sind drei Prozesse erkennbar. Symbole: Messwerte; Linien: Fit

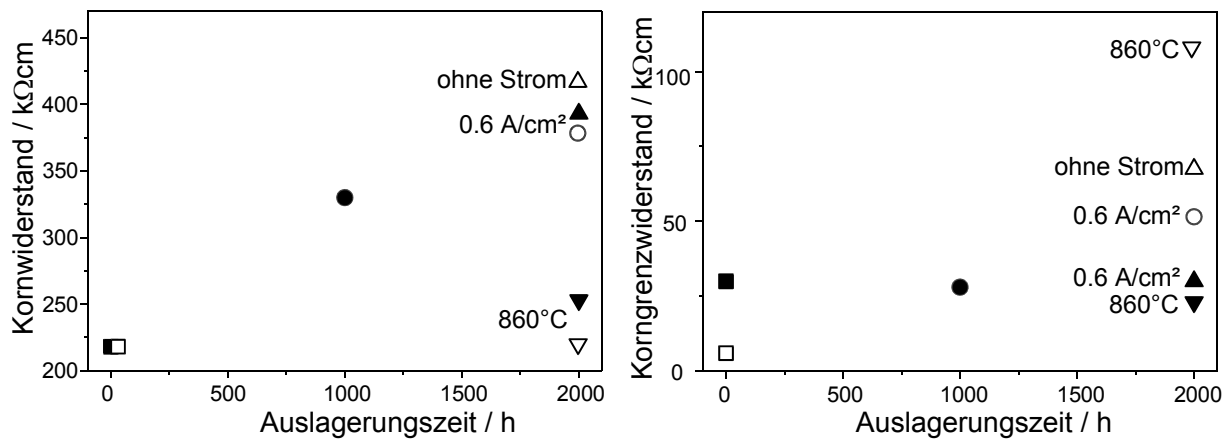


Bild 7.7: Änderung des Korn- und Korngrenzwiderstand bei den 8YSZ-Elektrolytsubstraten in Abhängigkeit der Auslagerungszeit und den Bedingungen. Falls nicht anders angegeben, wurde die Auslagerung bei 950°C mit einer Strombelastung von 0.17 A/cm² durchgeführt. Offene Symbole: RCS 1350°C; gefüllte Symbole: RCS 1500°C.

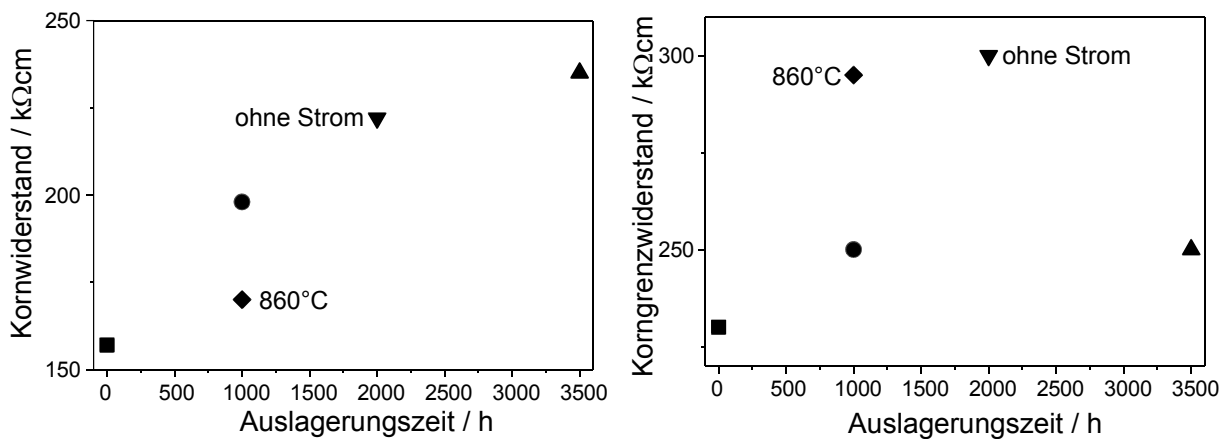
Zuerst einmal fällt auf, dass bei allen Proben — bis auf 8YSZ RCS-1350°C — sowohl die Aktivierungsenergie der Körner als auch der Korngrenzen keine signifikante Änderung nach der Alterung aufweist.

Tabelle 7.5: Vergleich der Aktivierungsenergien von Korn und Korngrenzen der Elektrolytsubstrate vor und nach Langzeitbetrieb.

Probe	Betriebsparameter	$E_{A,K}^*$ / eV	$E_{A,KG}^*$ / eV	R_K^S / k Ω cm	R_{KG}^S / k Ω cm
8YSZ RCS-1500 °C	Ausgangszustand	1.14	1.15	218	30
8YSZ RCS-1500 °C	950 °C, 0.17 A/cm ² , 1000 h	1.18	1.17	330	28
8YSZ RCS-1500 °C	950 °C, 0.62 A/cm ² , 2000 h	1.15	1.15	393	30
8YSZ RCS-1500 °C	860 °C, 0.17 A/cm ² , 2000 h	1.14	1.09	253	23
8YSZ RCS-1350 °C	Ausgangszustand	1.13	1.05	218	5
8YSZ RCS-1350 °C	950 °C, 0.62 A/cm ² , 2000 h	1.14	1.24	380	48
8YSZ RCS-1350 °C	950 °C, —, 2000 h	1.15	1.20	416	63
8YSZ RCS-1350 °C	860 °C, 0.17 A/cm ² , 1000 h	1.10	1.14	215	104
3YSZ 1430 °C	Ausgangszustand	0.95	1.14	157	230
3YSZ 1430 °C	950 °C, 0.17 A/cm ² , 1000 h	0.94	1.14	198	250
3YSZ 1430 °C	950 °C, 0.17 A/cm ² , 3500 h	0.95	1.14	235	250
3YSZ 1430 °C	950 °C, —, 2000 h	0.95	1.15	222	300
3YSZ 1430 °C	860 °C, 0.12 A/cm ² , 1000 h	0.94	1.14	170	295
4ScSZ 1350 °C	Ausgangszustand	1.00	1.22	82	454
4ScSZ 1350 °C	950 °C, 0.17 A/cm ² , 1000 h	0.95	1.18	107	286
4ScSZ 1350 °C	950 °C, 0.17 A/cm ² , 3500 h	0.94	1.20	105	391
4ScSZ 1350 °C	950 °C, —, 2000 h	0.96	1.17	112	340
4ScSZ 1350 °C	860 °C, 0.12 A/cm ² , 1000 h	0.98	1.17	94	255

* im Temperaturbereich von 275 bis 450 °C

^S bei 300 °C, normiert auf die Probengeometrie


Bild 7.8: Änderung des Korn- und Korngrenzwiderstand bei den 3YSZ-Elektrolytsubstraten in Abhängigkeit der Auslagerungszeit und den Bedingungen. Falls nicht anders angegeben, wurde die Auslagerung bei 950 °C mit einer Strombelastung von 0.17 A/cm² durchgeführt (3YSZ 1430 °C).

Die Aktivierungsenergien sind generell größer als im oberen Temperaturbereich (Tabelle 7.3), da hier die Assoziationsenthalpie ΔH_a zusätzlich berücksichtigt werden muss (siehe Kap. 2.5.1). Die Aktivierungsenergie der Korngrenzen lag bei 8YSZ und 3YSZ bei ca. 1.15 eV und bei den 4ScSZ-Proben bei ca. 1.18 eV. Die Aktivierungsenergie der Körner lag erwartungsgemäß darunter, wobei die 8YSZ-Proben die höchste

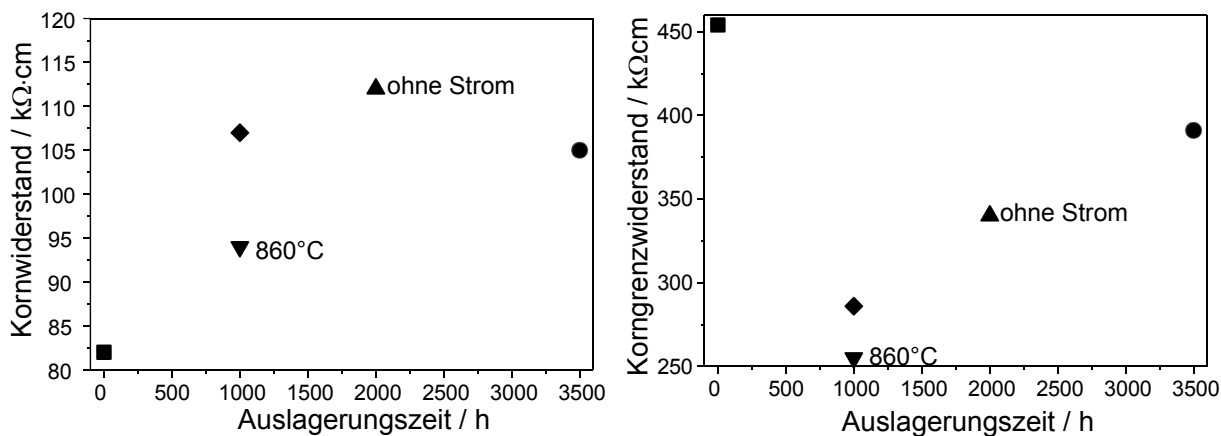


Bild 7.9: Änderung des Korn- und Korngrenz-widerstand bei den 4ScSZ-Elektrolytsubstraten in Abhängigkeit der Auslagerungszeit und den Bedingungen. Falls nicht anders angegeben wurde die Auslagerung bei 950°C mit einer Strombelastung von 0.17 A/cm² durchgeführt (4ScSZ 1350°C).

Aktivierungsenergie aufwiesen. Diese Ergebnisse passen recht gut zu den Literaturwerten in Anhang B.

Bei den beiden 8YSZ-Proben (RCS-1500 und RCS-1350) sind vor der Alterung kaum Unterschiede im Kornwiderstand R_K ersichtlich, jedoch ist der Korngrenzanteil bei hoher Sintertemperatur größer. Generell ist aber der Korngrenz-widerstand bei den 8YSZ-Proben wesentlich kleiner als der Kornwiderstand. Es ist jedoch zu beachten, dass der hier angegebene Korngrenz-widerstand die Summe aller Korngrenzen darstellt. Der eigentliche Korngrenz-widerstand ist aufgrund der geringen Dicke der Korngrenzen zwei Größenordnungen größer anzusiedeln. Die Korngrenzdicke d_{KG} kann über folgende Formel und der Kenntnis des mittleren Korndurchmessers¹¹ bei Annahme des Brick-Layer-Modells abgeschätzt werden [67, 182]

$$\frac{d_{KG}}{d_K} = \frac{C_K}{C_{KG}} \frac{\epsilon_{KG}}{\epsilon_K} \quad (7.9)$$

Der Einfachheit halber und da bessere Werte nicht zur Verfügung standen, wurden die Dielektrizitätskonstanten ϵ von Korn und Korngrenze gleich gesetzt [101, 182]. Dies liefert für den Ausgangszustand eine Korngrenzdicke von ca. 4 nm bei der 8YSZ-Probe, welche bei 1500°C gesintert wurde und 0.6 nm für die Probe bei 1350°C gesintert. Interessanterweise blieb der Korngrenz-widerstand sowie die Dicke der bei 1500°C gesinterten Probe während der Auslagerung konstant, wobei sich R_{KG} bei der niedrig gesinterten Probe drastisch erhöhte, was ebenfalls mit einer Erhöhung von $E_{A,KG}$ und d_{KG} einher ging. Die Korngrenzdicke näherte sich dem Wert der bei 1500°C gesinterten Probe. Bei der Probe 8YSZ RCS1350 ist zudem zu beobachten, dass sich der Korngrenz-widerstand bei Auslagerung ohne Strombelastung und insbesondere bei 860°C Auslagerungstemperatur am stärksten erhöht.

Bei den 3YSZ- und 4ScSZ-Proben überwog R_{KG} wesentlich R_K und die Korngrenzdicke lag bei ca. 2 nm und veränderte sich nicht während der Auslagerung. Bei 3YSZ war der Anstieg von R_{KG} am stärksten bei Auslagerung ohne Strombelastung und 860°C Auslagerungstemperatur, wobei R_K lediglich in Abhängigkeit der Auslagerungszeit anstieg. Bei 4ScSZ änderte sich R_K nach einem anfänglichen Anstieg innerhalb der ersten 1000 h kaum noch, wohingegen R_{KG} kontinuierlich mit der Auslagerungszeit anstieg¹². Im Gegensatz zu den 8YSZ- und 3YSZ-Proben war der Korngrenz-widerstand bei der Auslagerungstemperatur von 860°C am niedrigsten.

¹¹ Der mittlere Korndurchmesser d_K wurde anhand der REM-Aufnahmen von Bruchflächen bestimmt.

¹² Der hohe Korngrenz-widerstand der Ausgangsprobe ist vermutlich ein Artefakt.

7.1.1.3 XRD

Um etwaige Änderungen der Phasenzusammensetzung der Elektrolytsubstrate nach den Auslagerungsexperimenten zu detektieren, wurden mittels XRD Diffraktogramme im Winkelbereich von 20 bis 80° aufgenommen. Bei allen untersuchten Proben konnte keine signifikante Phasenänderung nach der Alterung festgestellt werden. In Bild 7.10 und Bild 7.11 sind exemplarisch die XRD-Aufnahmen der 3YSZ- und 4ScSZ-Substrate vor und nach Auslagerung im Winkelbereich 28–32° bzw. 72–75° abgebildet. In

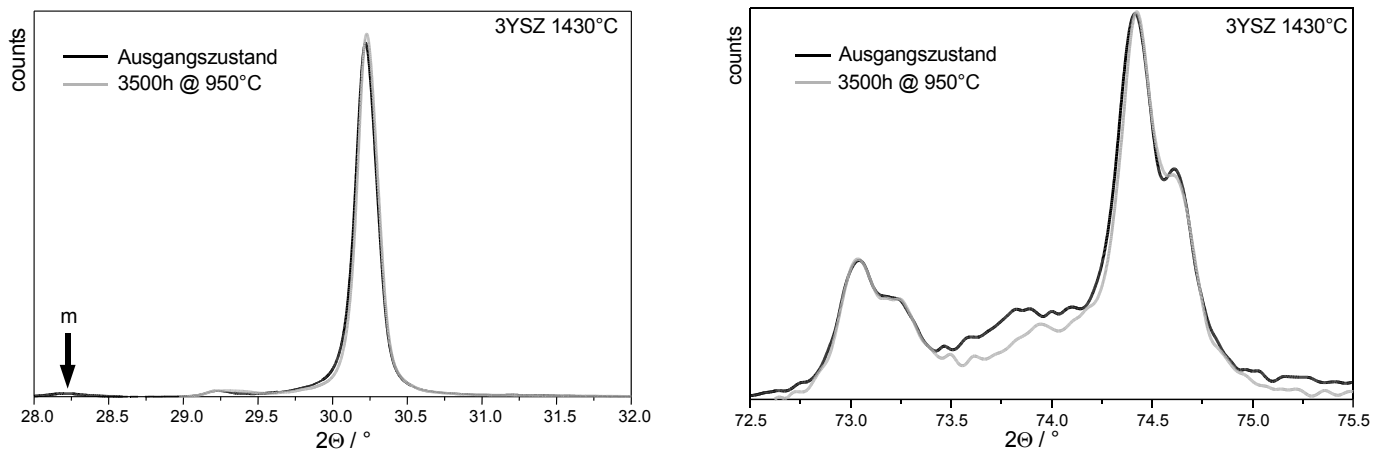


Bild 7.10: XRD-Aufnahmen der 3YSZ-Proben im Ausgangszustand und nach 3500 h bei 950° C (3YSZ 1430° C).

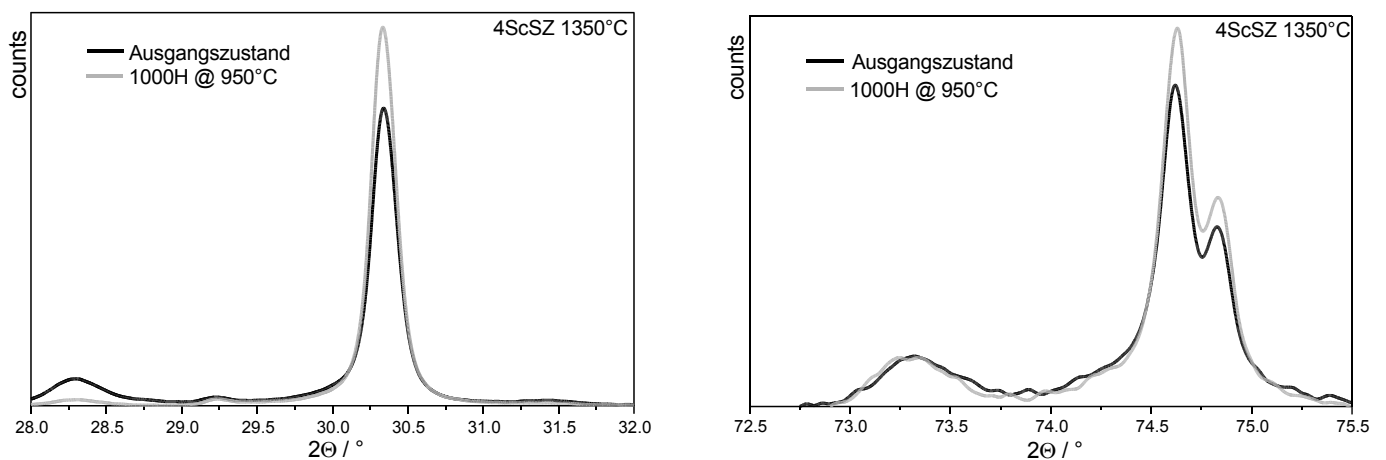


Bild 7.11: XRD-Aufnahmen der 4ScSZ-Proben im Ausgangszustand und nach 1000 h bei 950° C (4ScSZ 1350° C).

diesen Bereichen können am besten die monokline, tetragonale und kubische Phase unterschieden werden. Bei den 3YSZ-Proben ist erkennbar, dass vor der Alterung ein kleiner Anteil monokliner Phase nachweisbar war, der während der Auslagerung verschwand und dass der geringe Anteil kubischer Phase während der Alterung zurückging.

Das gleiche Bild bietet sich bei den 4ScSZ-Proben, denn auch hier ist ein Rückgang des geringen monoklinen Anteils feststellbar, wobei hier keine kubischen Anteile zu sehen sind und nur eine leichte Erhöhung des (400)-Peaks bei ca. 74.6° erkennbar ist. Hier sei noch zu erwähnen, dass die 4ScSZ-Probe, welche mit einem RCS-Profil bei 1300° C gesintert worden war, keine monoklinen Phasenanteile enthielt — in Übereinstimmung mit Untersuchungen von Hirano [119] — aber den gleichen Alterungs-

verlauf mit einer Degradation von 23 % wie die Probe mit der XRD-Aufnahme in Bild 7.11 aufwies (zum Vergleich siehe Bild 7.3 und Tabelle 7.2).

Bei den 8YSZ-Substraten wurden nur Reflexe der kubischen Phase detektiert. Es traten keine weiteren Reflexe weder vor noch nach der Auslagerung auf.

7.1.2 Anode

Zur Untersuchung der Langzeitstabilität von Einzelzellen mit Mehrschicht-Anode wurde bei konstanter Stromdichte und Brenngasausnutzung¹³ über einen Zeitraum von über 800 h die Änderung der Zellspannung beobachtet. Vor und nach den Langzeituntersuchungen wurden U/I-Kennlinien gefahren und Impedanzmessungen durchgeführt. Änderungen in der Mikrostruktur wurden in einer Posttest-Analyse mittels Rasterelektronenmikroskopie untersucht. Die Zusammensetzung und die Betriebsbedingungen der untersuchten Zellen sind in Tabelle 7.6 aufgelistet. Die Betriebstemperatur lag in beiden

Tabelle 7.6: Details zur Zusammensetzung der Mehrschicht-Anoden sowie die Betriebsbedingungen für die Langzeituntersuchungen. Bei allen Zellen kam eine 30 µm dicke $\text{La}_{0.75}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_{3+\delta}$ Kathode und ein 150 µm dickes 8YSZ-Elektrolytsubstrat zum Einsatz. Die Anodenschicht I besaß eine Wabenstruktur. Die Korngrößen beziehen sich wie immer auf die Ausgangspulver.

Zelle	Schicht I	Schicht II	Langzeitbedingungen
Z2.75*	75 mol% Ni/1 µm 35 mol% 8YSZ/0.8 µm cogesintert bei 1350 °C	75 mol% Ni/0.5 µm 35 mol% 8YSZ/0.5 µm 1250 °C	0.2 A/cm ² 83 % Brenngasausnutzung [§]
Z2.79	75 mol% Ni/0.5 µm 35 mol% 8YSZ/0.5 µm cogesintert bei 1350 °C	75 mol% Ni/0.5 µm 35 mol% 8YSZ/0.5 µm 1250 °C	0.3 A/cm ² 20 % Brenngasausnutzung [§]

* bei dieser Zelle wurde zusätzlich ein Ni-8YSZ-Slurry aufgetragen

§ 80 bzw. 15 % Brenngasausnutzung wurden über die Beimischung von Wasserdampf erreicht und der Rest durch die Umsetzung von H₂ in der Zelle selbst

Fällen bei 950 °C.

In Bild 7.12 ist der Verlauf der Zellspannung während der konstanten Belastung mit 0.2 A/cm² bei einer Brenngasausnutzung von 83 % dargestellt. Es ist zu erkennen, dass die Zellspannung in den ersten 100 h leicht anstieg und bis zum Ende der Messung nach 870 h wieder absank. Anhand der Differenz der Zellspannung zwischen dem Maximum bei 100 h und dem Endwert kann die Zunahme des Polarisationswiderstands $\Delta R = \Delta U / j$ zu 85 mΩ·cm² bestimmt werden. Berücksichtigt man nur den Anfangs- und Endwert, ist kein Unterschied in der Zellspannung erkennbar.

Dies spiegelt sich auch in einem Vergleich der U/I-Kennlinien vor und nach der Langzeitmessung in Bild 7.13 wider. Die Kennlinien sind nahezu identisch. Es sei noch zu erwähnen, dass die Zelle bzw. die Anode vor dieser Langzeitmessung fünf Redox-Zyklen durchlief. Weitere Details dazu folgen in Kap. 7.2.

In Bild 7.14 ist der Verlauf der Zellspannung bei einer konstanten elektrischen Belastung von 0.3 A/cm² und einer Brenngasausnutzung von 20 % abgebildet. Ein Anstieg der Zellspannung um 24 mV ist während den ersten 500 h zu beobachten. Dies entspricht einer Abnahme des Polarisationswiderstands um 80 mΩ·cm². Anschließend ist die Zellspannung konstant. Ein Blick auf die U/I-Kennlinien vor und nach dem Langzeittest in Bild 7.15 zeigt keinen Unterschied. Auch bei dieser Zelle wurde vor dem Langzeittest ein Redox-Zyklus durchgeführt.

¹³ durch Wasserdampfbeimischung realisiert, siehe Kap. 3.4.2

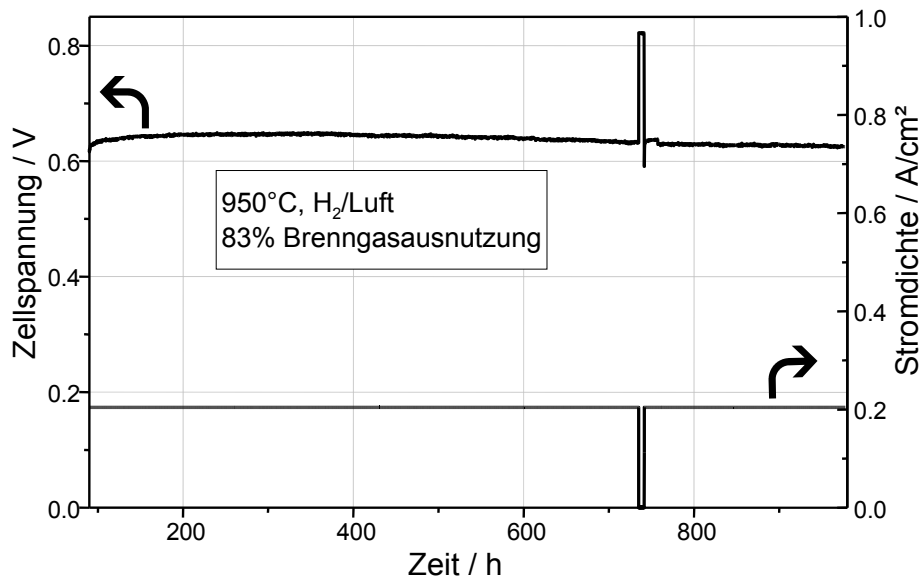


Bild 7.12: Langzeitmessung bei konstanter Stromdichte von 0.2 A/cm^2 und 83 % Brenngasausnutzung (Z2.75).

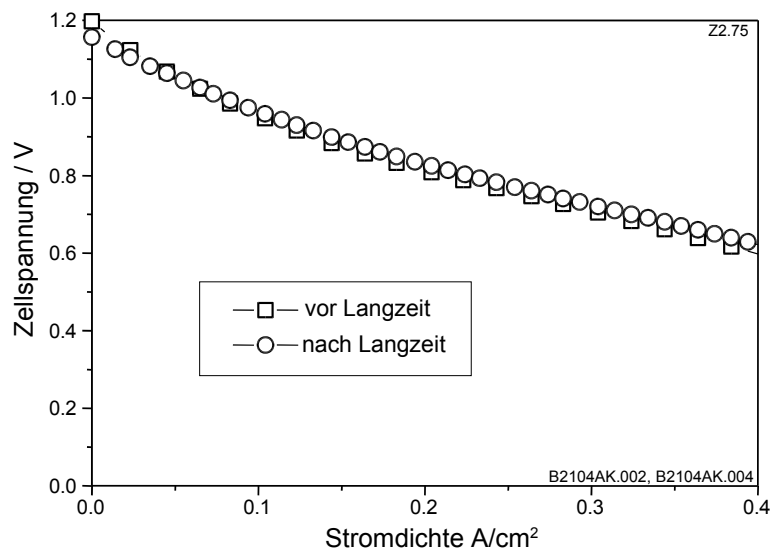


Bild 7.13: U/I-Kennlinien vor und nach der Langzeitmessung bei 0.2 A/cm^2 und 83 % Brenngasausnutzung (Z2.75).

7.1.2.1 Impedanzspektroskopie

Für eine weitere Analyse der Degradationsmechanismen wurde die Impedanzspektroskopie herangezogen. In Bild 7.16 sind auf der linken Seite die Relaxationsspektren, welche vor bzw. nach dem Betrieb für knapp 900 h bei 0.2 A/cm^2 und 83 % Brenngasausnutzung aufgenommen wurden, abgebildet. Die Impedanzmessungen wurden im Leerlaufbetrieb durchgeführt. Es ist eine Abnahme der Peaks I und II — um auf die Notation des vorangegangenen Kapitels 6.2 zurückzukommen — zu beobachten. Auf der rechten Seite von Bild 7.16 sind Relaxationsspektren, wie sie während des Langzeitbetriebs bei 0.3 A/cm^2 und 20 % Brenngasausnutzung aufgenommen worden, zu sehen. Auch hier ist eine Abnahme von Peak I erkennbar. Desweiteren sinkt auch der Polarisationswiderstand von Peak IV, wobei eine leichte Zunahme bei Peak II sichtbar ist.

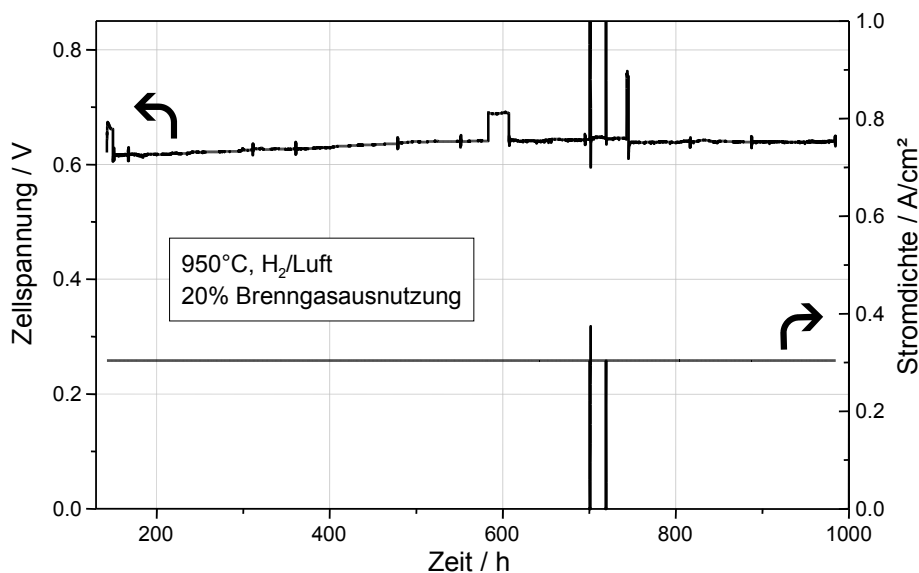


Bild 7.14: Langzeitmessung bei konstanter Stromdichte von 0.3 A/cm^2 und 20 % Brenngasausnutzung (Z2.79).

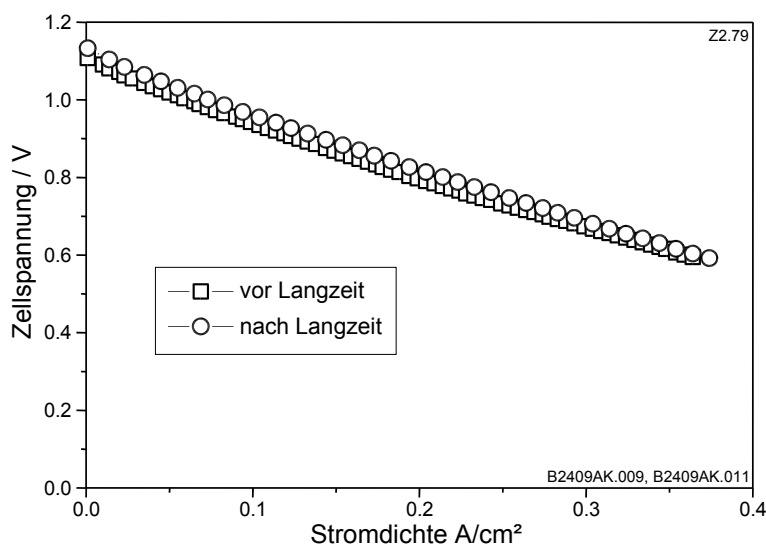


Bild 7.15: U/I-Kennlinien vor und nach der Langzeitmessung bei 0.3 A/cm^2 und 20 % Brenngasausnutzung (Z2.79).

7.1.2.2 Mikrostruktur-Analyse

Die Mikrostruktur der Anode wurde nach den Langzeittests im REM analysiert. In Bild 7.17 ist die Bruchfläche der Anode nach der Langzeitmessung bei 0.2 A/cm^2 und 83 % Brenngasausnutzung zu sehen. Ein Vergleich mit der Mikrostruktur vor Beginn der Langzeitmessung (siehe Bild 5.35 in Kap. 5.3) zeigt deutlich eine Agglomeration der Nickelkörner in der oberen Stromkollektorschicht. Wohingegen in der unteren elektrochemisch aktiven Schicht keine Veränderungen sichtbar sind. Die Nickelagglomeration in der Stromkollektorschicht beschränkt sich nicht nur auf die Bereiche, in denen sie auf der unteren Schicht aufliegt, sondern ist auch in den Kanälen, in denen sie im direkten Kontakt zum Elektrolyten steht, nachweisbar (Bild 7.18 links). Ein direkter Vergleich der beiden Anodenschichten, wie in Bild 7.18 gezeigt, offenbart deutlich die Mikrostrukturänderungen in der Stromkollektorschicht im Gegensatz zur aktiven Anodenschicht. In der Stromkollektorschicht haben sich aus den ursprünglich ca. $0.5 \mu\text{m}$ großen Nickelkörnern Agglomerate von einigen Mikrometer Durchmesser gebildet.

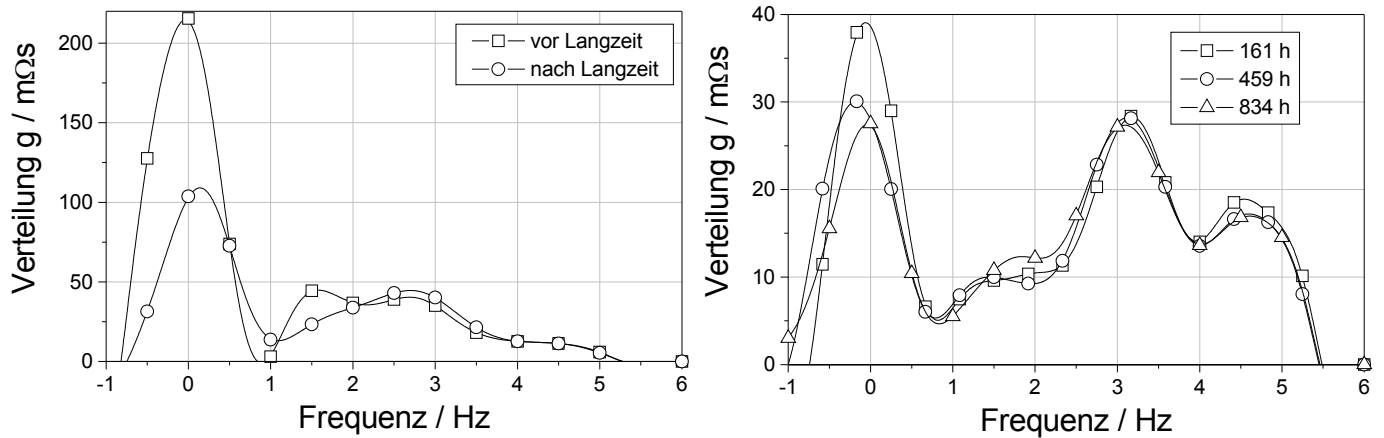


Bild 7.16: Links: Relaxationsspektren vor und nach Langzeitbetrieb bei 0.2 A/cm^2 und 83 % Brenngasausnutzung (Z2.75). Rechts: Relaxationsspektren während Langzeitbetrieb bei 0.3 A/cm^2 und 20 % Brenngasausnutzung (Z2.79).

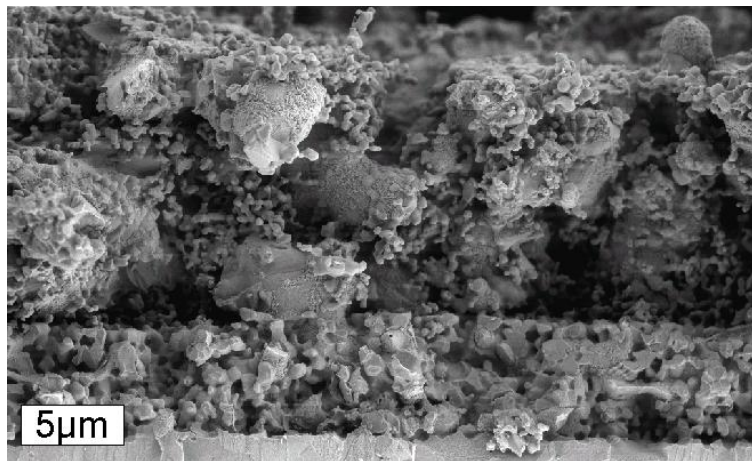


Bild 7.17: Bruchfläche der 2-Schicht-Anode nach der Langzeitmessung bei 0.2 A/cm^2 und 83 % Brenngasausnutzung (Z2.75). Eine deutliche Nickelagglomeration ist in der oberen Schicht (Stromkollektor) erkennbar.

Betrachtet man die Mikrostruktur der Anode, welche für mehr als 800 h bei einer konstanten Stromdichte von 0.3 A/cm^2 und einer Brenngasausnutzung von 20 % betrieben wurde, sind die Veränderungen weniger stark ausgeprägt (Bild 7.19). Ein Blick auf die Mikrostruktur bei einer höheren Vergrößerung in Bild 7.20 und im direkten Vergleich von Stromkollektor- und elektrochemisch aktiver Schicht zeigt aber, dass hier ebenfalls eine leichte Nickelagglomeration in der Stromkollektorschicht auftritt. Jedoch ist auch hier in der elektrochemisch aktiven Anodenschicht, welche zusammen mit dem Elektrolyten cogesintert wurde, keine signifikante Mikrostrukturänderung festzustellen.

7.2 Redox-Stabilität

Nachdem in Kap. 4.4 mittels Dilatometrie die Längenänderung von Ni-8YSZ-Bulkproben bei wechselnder Gasatmosphäre von reduzierend zu oxidierend analysiert worden ist, werden hier Untersuchungen zur Redox-Stabilität von Einzelzellen näher erläutert. Die Untersuchungen fanden in-situ während des Zellbetriebs unter realistischen Bedingungen statt.

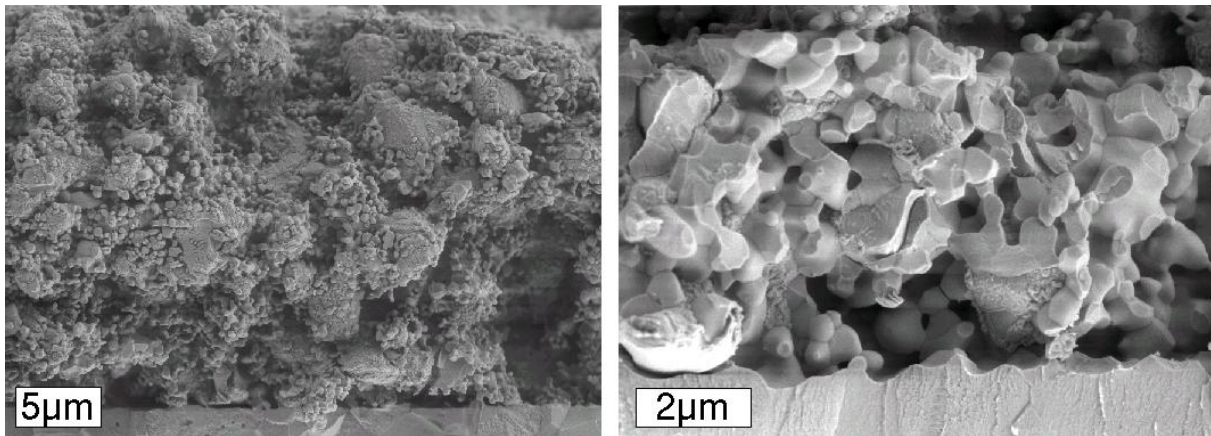


Bild 7.18: Ein Vergleich der Mikrostruktur der beiden Anodenschichten nach der Langzeitmessung bei 0.2 A/cm^2 und 83 % Brenngasausnutzung (Z2.75).

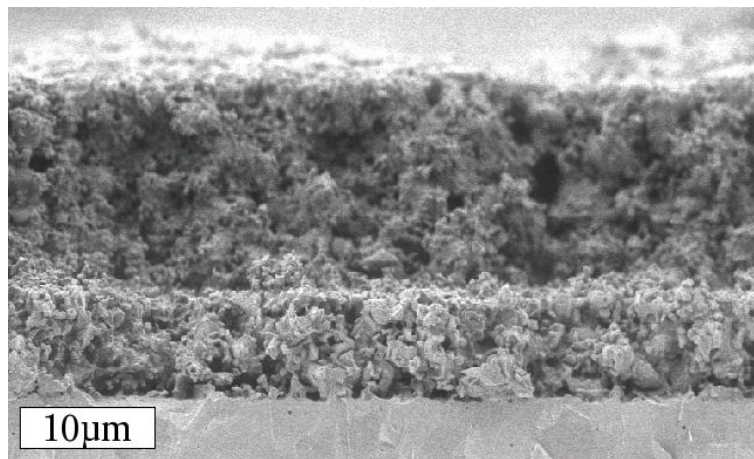


Bild 7.19: Bruchfläche der 2-Schicht-Anode nach der Langzeitmessung bei 0.3 A/cm^2 und 20 % Brenngasausnutzung (Z2.79).

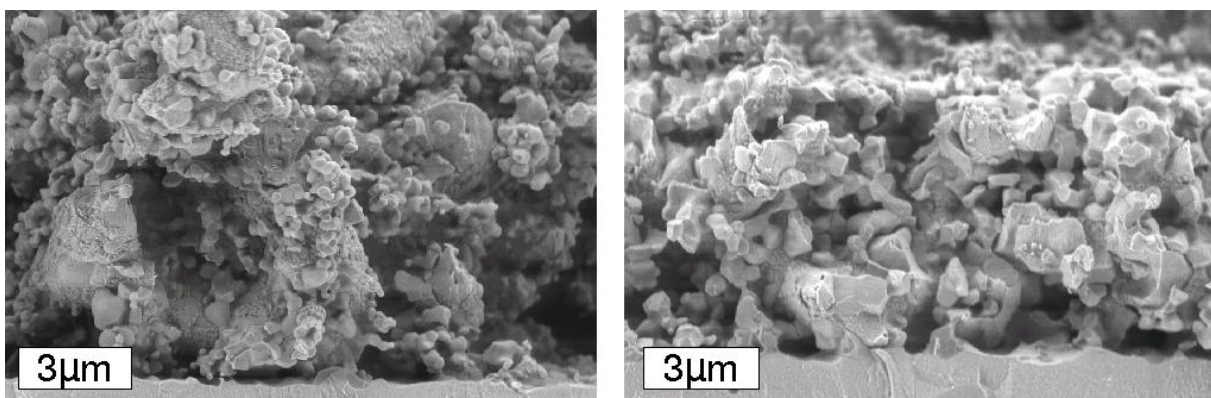


Bild 7.20: Ein Vergleich der Mikrostruktur der beiden Anodenschichten nach der Langzeitmessung bei 0.3 A/cm^2 und 20 % Brenngasausnutzung (Z2.79).

Der Ablauf eines Redox-Zyklus ist in Bild 7.21 abgebildet. Zunächst wurden die Zellen regulär mit H_2 betrieben und mittels U/I-Kennlinien bzw. Impedanzspektroskopie charakterisiert. Anschließend

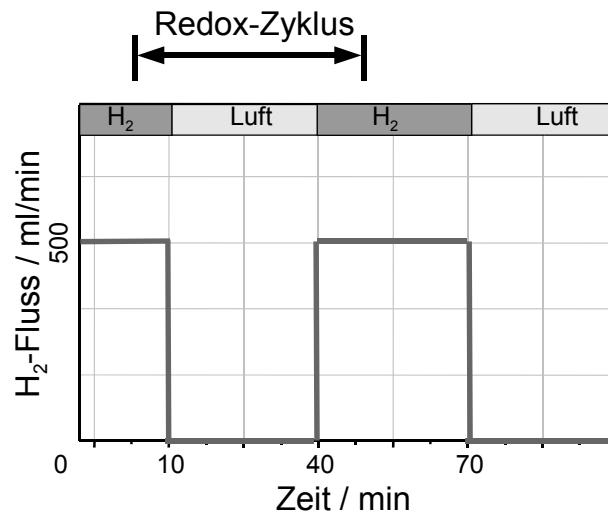


Bild 7.21: Schematischer Ablauf eines Redox-Zyklus unter Betriebsbedingungen zur Stabilitätsprüfung von Einzelzellen.

wurde die Brenngaszufuhr an der Anode instantan abgeschaltet. Die Luftzufuhr an der Kathode blieb bestehen, so dass Luft durch Undichtigkeiten am Zellrand in den Anodengasraum eindringen konnte. Dies geschah im Leerlaufbetrieb der Zelle d. h. ohne elektrische Belastung. Nach 30 bis 45 min wurde die Brenngaszufuhr wieder eingeschaltet. Diese Zeit ist in der Regel ausreichend für eine vollständige Oxydation der Anode wie zuvorige Untersuchungen in der Thermowaage bzw. im Dilatometer bereits zeigten. Die Reduktion wurde nicht wie normalerweise zu Beginn des Zellbetriebs langsam durch schrittweise Erhöhung des H₂-Flusses durchgeführt (siehe Kap. 3.4.2), sondern der H₂-Fluss wurde direkt von 0 auf 0.5 l/min erhöht. Nach einer Wartezeit von 10 bis 30 min wurden Impedanzmessungen und teilweise U/I-Kennlinien durchgeführt. Solch ein Redox-Zyklus wurde je nach Zelle unterschiedlich oft wiederholt. In Tabelle 7.7 sind die untersuchten Zellen aufgelistet.

Zunächst einmal sollte die Redox-Stabilität von Mehrschicht-Anoden mit unterschiedlichen Stromsammelerschichten untersucht werden. Die Zusammensetzung der aktiven Anodenschicht blieb unverändert. Es wurden jeweils fünf Redox-Zyklen durchgeführt und nach jedem Zyklus ein Impedanzspektrum aufgezeichnet. Aus den Impedanzspektren wurden mit Hilfe des RELAX-Verfahrens die entsprechenden Relaxationsspektren berechnet.

In Bild 7.22 ist ein Vergleich der Relaxationsspektren einer Zelle ohne Stromsammelerschicht (linke Seite) und einer Zelle mit einem Ni-Slurry als Stromsammelerschicht (rechts) dargestellt. In beiden Fällen ist eine deutliche Zunahme von Peak III, der den Ladungstransport an der Grenzfläche Anode/Elektrolyt symbolisiert (siehe Kap. 6.2), erkennbar. Dies ist besonders bei der Zelle ohne jegliche Stromsammelerschicht zu beobachten. Der Polarisationsanteil des ohnehin dominierenden Ladungstransports hat sich nach fünf Redox-Zyklen verdoppelt. Bei der Zelle mit dem Ni-Slurry als Stromkollektor auf der rechten Seite von Bild 7.22 ist außerdem eine Zunahme von Peak II — der Diffusion in der Anodenstruktur (siehe Kap. 6.2) — zu sehen und auch Peak IV offenbart einen leichten Anstieg. Der Anstieg des Gesamtpolarisationswiderstands lag auch hier bei mehr als 50 % nach fünf Redox-Zyklen.

Ganz anders sieht die Lage bei einem Ni-8YSZ-Cermet als Stromkollektor wie im Falle der beiden Zellen in Bild 7.23, welche sich in der Zusammensetzung der aktiven Schicht unterscheiden. Die Änderungen nach den Redox-Zyklen sind relativ gering. Der Gesamtpolarisationswiderstand ist nach fünf Redox-Zyklen um 12 % angestiegen. Es ist in beiden Fällen lediglich ein geringer Anstieg von Peak II sichtbar, d. h. die Diffusion in der Anodenstruktur wird gehemmt. Diese beiden Zellen wurden im übrigen nach diesen Redox-Zyklen für die Langzeitmessungen in Kap. 7.1.2 herangezogen.

Abschließend wurde die Redox-Stabilität an der Mehrschicht-Anode, für welche Ni(OH)₂ in der akti-

Tabelle 7.7: Details zur Zusammensetzung der Mehrschicht-Anoden für die Untersuchungen zur Redox-Stabilität. Bei allen Zellen kam eine $30\mu\text{m}$ dicke $\text{La}_{0.75}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_{3+\delta}$ Kathode und ein $150\mu\text{m}$ dickes 8YSZ-Elektrolytsubstrat zum Einsatz. Anodenschicht I besaß eine Wabenstruktur. Die Korngrößen beziehen sich auf die Ausgangspulver.

Zelle	Schicht I	Schicht II
Z2.72	75 mol% Ni/ $1\mu\text{m}$ - 35 mol% 8YSZ/ $0.8\mu\text{m}$ cogesintert bei 1350°C	—
Z2.73	75 mol% Ni/ $1\mu\text{m}$ - 35 mol% 8YSZ/ $0.8\mu\text{m}$ cogesintert bei 1350°C	Ni-8YSZ-Slurry
Z2.75*	75 mol% Ni/ $1\mu\text{m}$ - 35 mol% 8YSZ/ $0.8\mu\text{m}$ cogesintert bei 1350°C	75 mol% Ni/ $0.5\mu\text{m}$ - 35 mol% 8YSZ/ $0.5\mu\text{m}$ 1250°C
Z2.77	75 mol% Ni/ $0.5\mu\text{m}$ - 35 mol% 8YSZ/ $0.5\mu\text{m}$ cogesintert bei 1350°C	Ni-8YSZ-Slurry
Z2.79	75 mol% Ni/ $0.5\mu\text{m}$ - 35 mol% 8YSZ/ $0.5\mu\text{m}$ cogesintert bei 1350°C	75 mol% Ni/ $0.5\mu\text{m}$ - 35 mol% 8YSZ/ $0.5\mu\text{m}$ 1250°C
Z2.87	75 mol% Ni [†] / $0.5\mu\text{m}$ - 35 mol% 8YSZ/ $0.5\mu\text{m}$ cogesintert bei 1350°C	75 mol% Ni/ $0.5\mu\text{m}$ - 35 mol% 8YSZ/ $0.5\mu\text{m}$ 1250°C

* bei dieser Zelle wurde zusätzlich ein Ni-8YSZ-Slurry aufgetragen

† $\text{Ni}(\text{OH})_2$ als Ausgangspulver

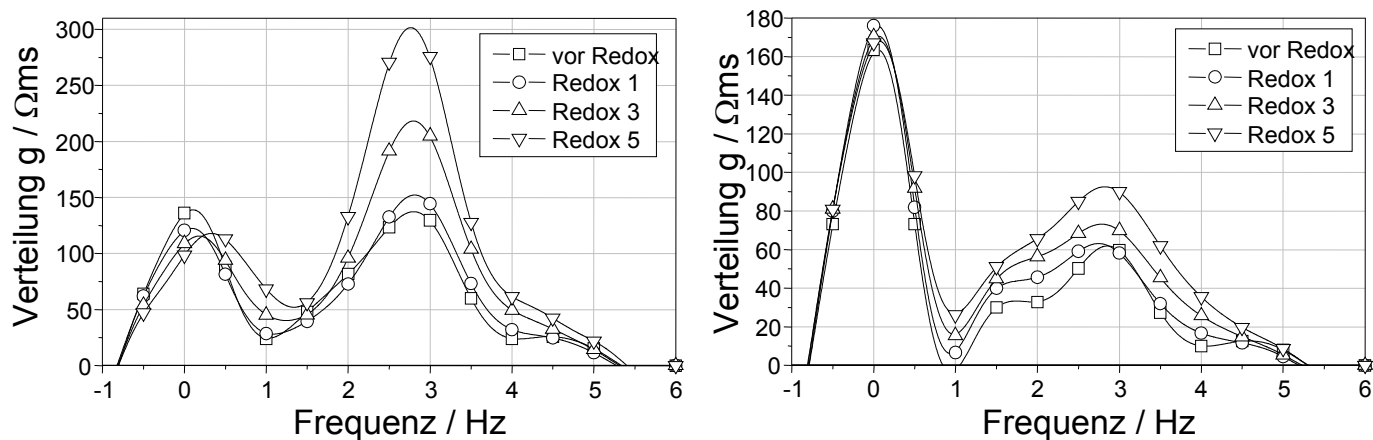


Bild 7.22: Relaxationsspektren vor und nach mehreren Redox-Zyklen.

Links: ohne Stromsammlerschicht (Z2.72)

Rechts: mit Ni-Slurry als Stromsammlerschicht (Z2.73).

ven Anodenschicht verwendet wurde und die bisher die höchste Leistung gezeigt hatte, intensiv untersucht. Neben der Impedanzspektroskopie wurden nach den Redox-Zyklen auch U/I-Kennlinien gefahren, um eine eventuelle Abnahme der Leistungsfähigkeit direkt zu verfolgen.

In Bild 7.24 sind die U/I-Kennlinien, wie sie nach unterschiedlicher Anzahl an Redox-Zyklen gefahren wurden, dargestellt. Die Kennlinien bis zum 11. Redox-Zyklus weisen keine nennenswerte Differenz auf. Bei weiterer Redox-Zyklierung ist dann bis zum 20. Zyklus eine leichte Abnahme der Leistungsfähigkeit zu erkennen. Zur Verdeutlichung ist in Bild 7.25 die maximale Stromdichte, welche bei einer Zellspannung von 0.7V erreicht wurde, in Abhängigkeit der Anzahl an Redox-Zyklen aufgetragen. Das Balkendiagramm offenbart eine leichte Zunahme der Leistung bis zum fünften Zyklus und abschlie-

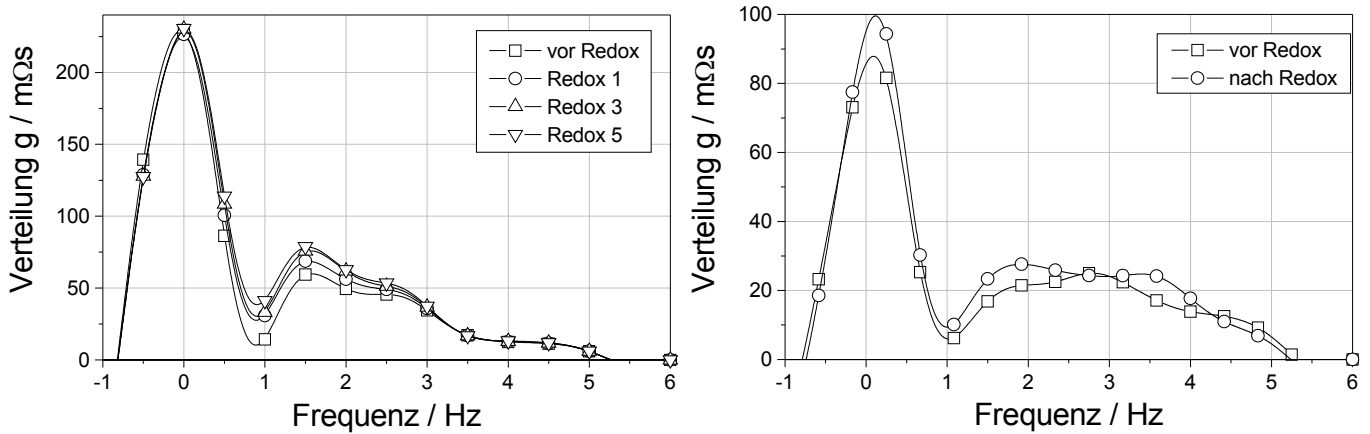


Bild 7.23: Relaxationsspektren vor und nach mehreren Redox-Zyklen mit einem Ni-8YSZ-Cermet als Stromsammerschicht und unterschiedlichen Korngrößen in der aktiven Anodenschicht. (Links: Z2.75; Rechts: Z2.79).

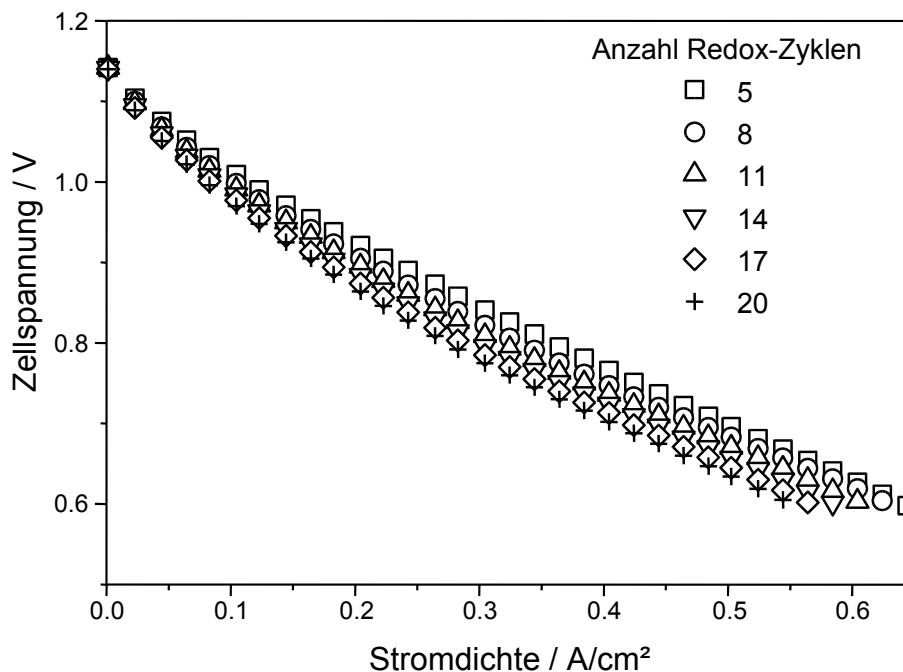


Bild 7.24: U/I-Kennlinien nach unterschiedlicher Anzahl an Redox-Zyklen an einer Einzelzelle mit einer Mehrschicht-Anode und $\text{Ni}(\text{OH})_2$ als Ausgangspulver für die elektrochemisch aktive Schicht sowie einem Ni-8YSZ-Cermet als Stromkollektor (Z2.87).

ßend eine kontinuierliche Abnahme. Nach 20 Redox-Zyklen wurden die Messungen abgebrochen, um eine Posttest-Analyse durchzuführen. Anhand der Zelleistung wäre ein Abbruch nicht notwendig gewesen. Bezogen auf den Anfangswert ist nach den 20 Redox-Zyklen eine Leistungsabnahme von 15 % festzustellen. Wird das Leistungsmaximum als Vergleich herangezogen liegt die Degradation bei 18 %. Dies entspricht eine Zunahme des Polarisationswiderstands von $252 \text{ m}\Omega \cdot \text{cm}^2$.

In Bild 7.26 sind die aus den Impedanzmessungen gewonnenen Relaxationsspektren abgebildet. In Bestätigung der Kennlinienmessungen ist während der ersten fünf Redox-Zyklen keine Veränderung des Spektrum erkennbar (Bild 7.26 links). Mit steigender Anzahl an Redox-Zyklen kann dann aber eine Zunahme der Peaks I und II sowie III beobachtet werden (Bild 7.26 rechts).

Es sei noch zu erwähnen, dass bei keiner der Zellen ein Bruch des Elektrolyten auftrat, wie die Kon-

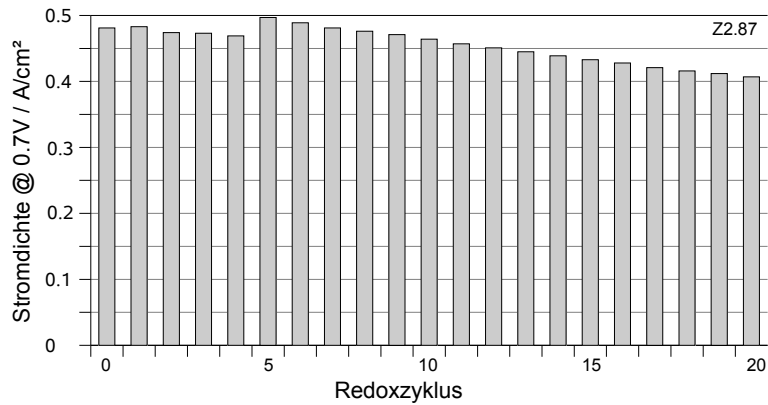


Bild 7.25: Stromdichte bei einer Zellspannung von 0.7 V in Abhängigkeit der Anzahl an Redox-Zyklen für eine Mehrschicht-Anode mit Ni(OH)₂ als Ausgangspulver für die elektrochemisch aktive Schicht sowie einem Ni-8YSZ-Cermet als Stromkollektor (Z2.87).

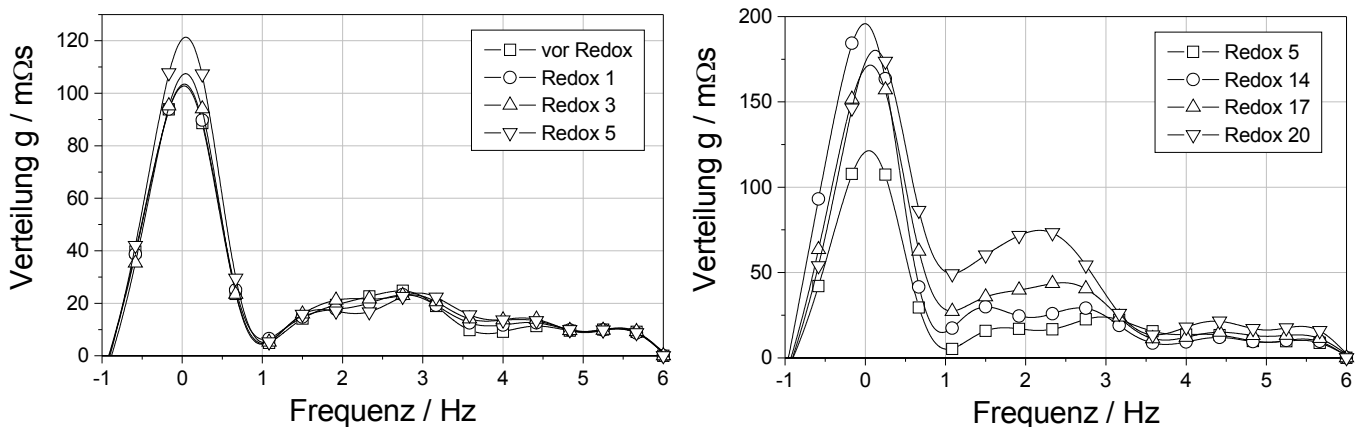


Bild 7.26: Relaxationsspektren vor und nach mehreren Redox-Zyklen einer Mehrschicht-Anode mit einem Ni-8YSZ-Cermet als Stromsammlerschicht und Ni(OH)₂ in der elektrochemisch aktiven Schicht (Z2.87).

stanz der OCV bewies.

7.2.1 Mikrostruktur-Analyse

Nach den Redox-Zyklen wurde in einer Posttest-Analyse die Mikrostruktur der Mehrschicht-Anoden im REM untersucht. Die Anode ohne zusätzliche Stromsammlerschicht (Z2.72), welche eine deutliche Zunahme des Polarisationswiderstands erfuhr, zeigte in ihrer Mikrostruktur an sich keine signifikanten Veränderungen, wie anhand der linken Seite von Bild 7.27 zu sehen. Eine Betrachtung der Oberfläche offenbart jedoch großflächige Delamination, die zum Versagen führte.

Bei einem Ni-Slurry als zusätzliche Stromsammlerschicht zeigt sich eine großflächige Delamination desselben (Bild 7.28). Zusätzlich ist eine deutliche Vergrößerung des Slurrys und eine Zunahme seiner Porosität erkennbar (vergleiche hierzu die Mikrostruktur des Slurrys zu Beginn der Messungen in Bild 6.1). Aber auch in der aktiven Anodenschicht sind Nickelagglomerate nachweisbar. Ein Blick auf die Oberfläche der unteren Anodenschicht deutet auf eine Wanderung des Nickels an die Oberfläche, wo es Agglomerate bildet.

Abschließend eine Analyse der Mikrostruktur der Mehrschicht-Anode, welche auch nach 20 Redox-Zyklen vernünftige Leistungswerte erbrachte (Bild 7.29). Ein Blick auf die Bruchfläche zeigt, dass die aktive Anodenschicht unverändert geblieben ist, in der Stromsammlerschicht jedoch massive Nicke-

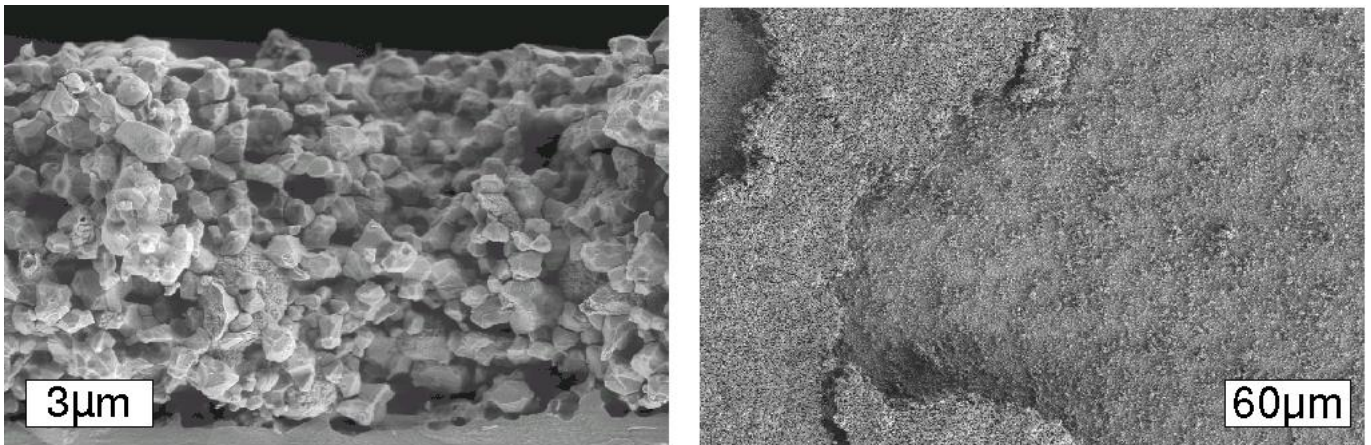


Bild 7.27: REM-Aufnahmen der Bruch- (links) und Oberfläche (rechts) einer Zelle ohne Stromsammlerschicht nach mehreren Redox-Zyklen (Z2.72).

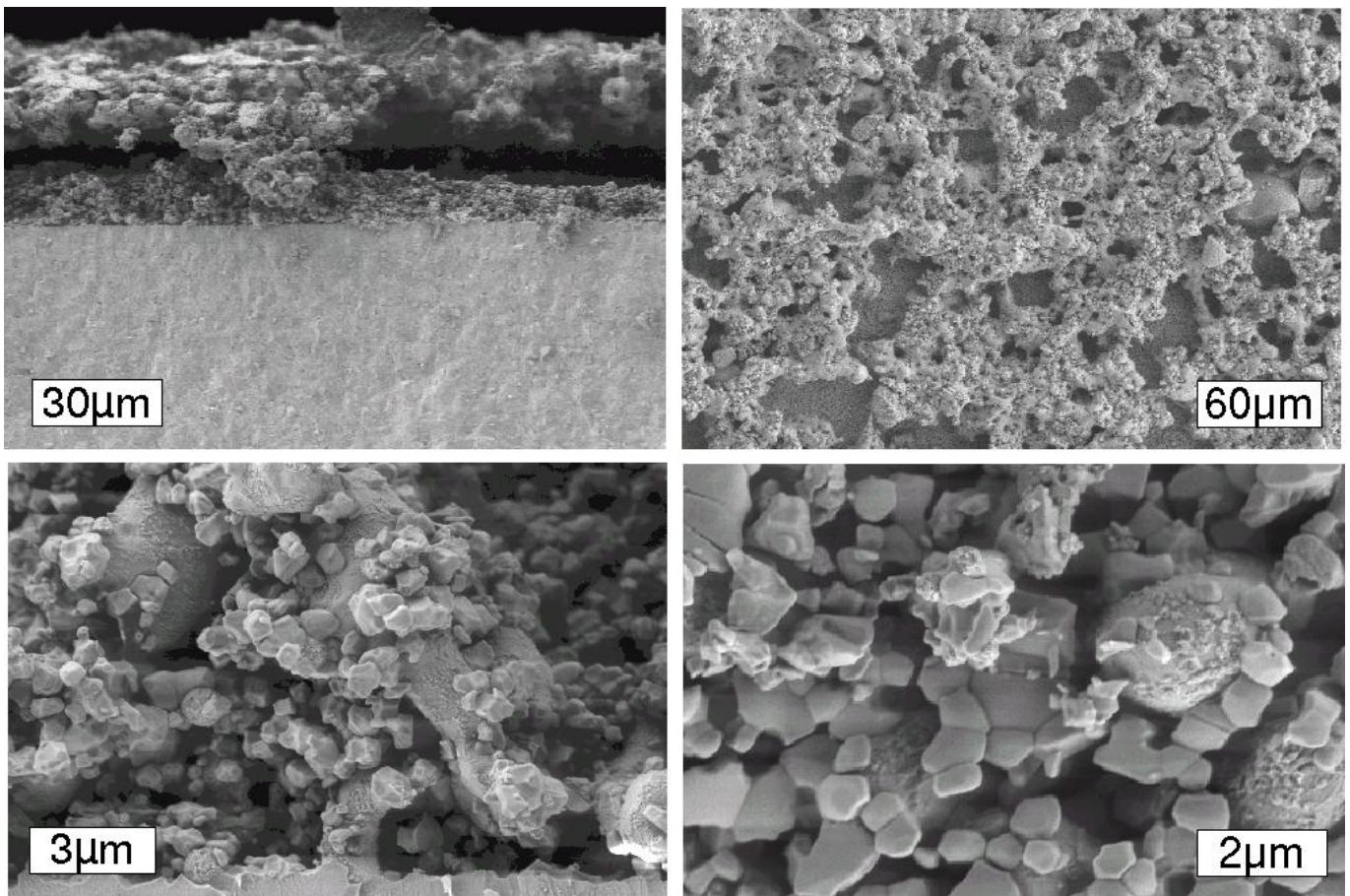


Bild 7.28: REM-Aufnahmen der Bruch- (linke Seite) und Oberfläche (rechte Seite) einer Zelle mit einem Ni-Slurry als Stromsammlerschicht nach mehreren Redox-Zyklen (Z2.73). Die Bilder in der oberen Reihe zeigen die Stromsammlerschicht und in der unteren Reihe ist die elektrochemisch aktive Schicht abgebildet.

lagglomeration aufgetreten ist. Die Oberflächenbilder offenbaren eine massive Rissbildung im Stromkollektor, die sich über die gesamte Elektrodenfläche ausbreitet und Risse mit einer Breite von mehr als 20 μm hervorbringt. Der Stromkollektor ist ähnlich einer ausgetrockneten Pfütze in kleine Parzellen aufgeteilt worden. In diesen Rissen kann auch an der Oberfläche der aktiven Schicht (Bild 7.29 rechts

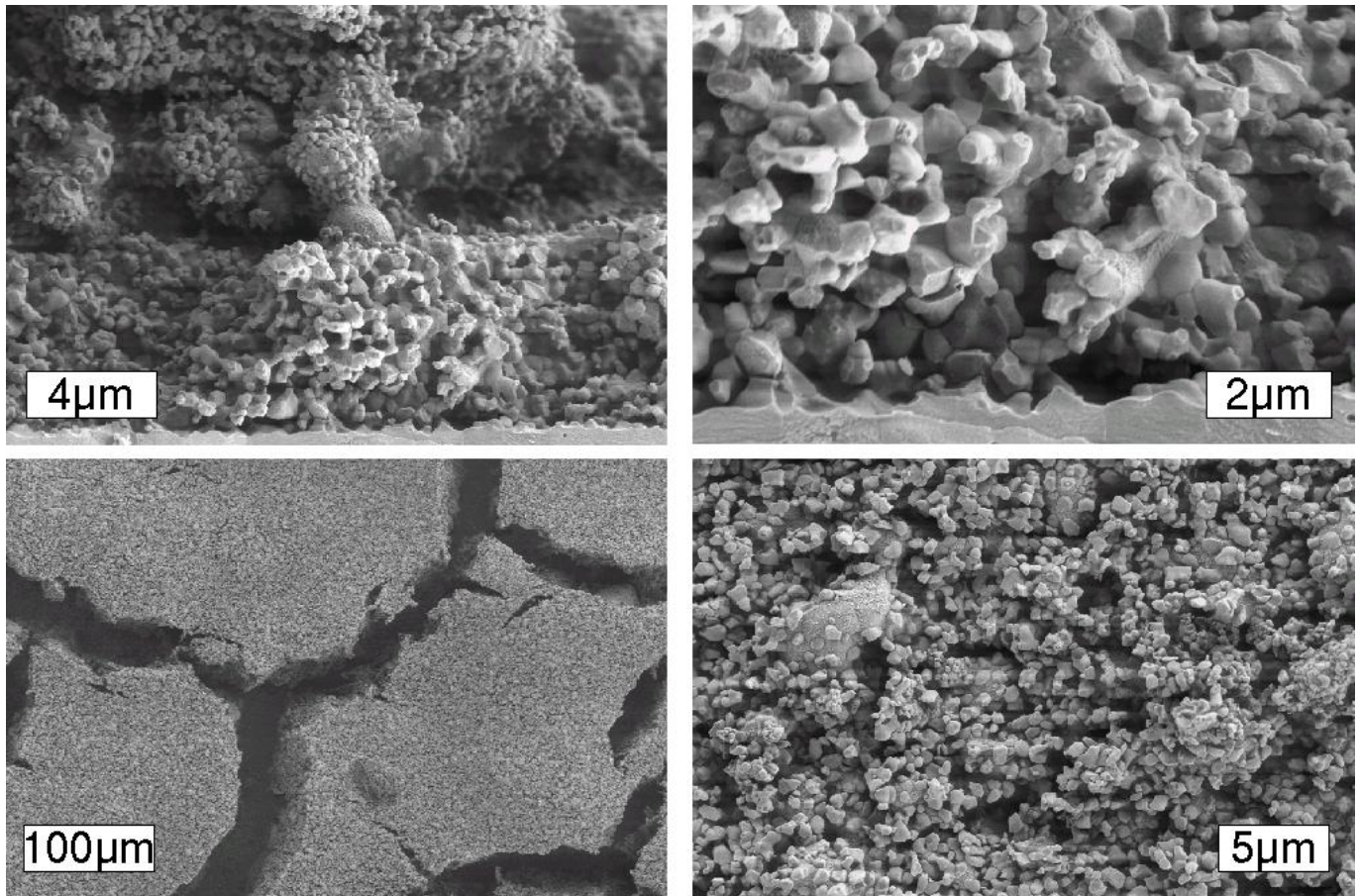


Bild 7.29: REM-Aufnahmen einer Zelle mit einem Ni-8YSZ-Cermet als Stromsammlerschicht und Ni(OH)₂ in der elektrochemisch aktiven Schicht (Z2.87). Die Bilder in der oberen Reihe zeigen die Bruchfläche und in der unteren Reihe ist die Oberfläche des Stromkollektors (links) bzw. der elektrochemisch aktiven Schicht (rechts) abgebildet.

unten) eine leichte Agglomeration detektiert werden.

7.3 Diskussion

7.3.1 Elektrolyt

Die Degradation der elektrischen Leitfähigkeit von Elektrolytsubstraten auf ZrO₂-Basis, welche mit unterschiedlichen Anteilen an Y₂O₃ oder Sc₂O₃ dotiert waren, wurde in Abhängigkeit der Herstellungs- und Betriebsparameter untersucht. Im Gegensatz zu Untersuchungen in der Literatur an voluminösen Bulkproben unterschiedlicher Pulverqualität, kamen hier dünne Elektrolytsubstrate zum Einsatz, welche kommerziell in hoher Qualität — was das Pulver betrifft (geringe Verunreinigungen) und auch was die Folienherstellung selbst betrifft — hergestellt worden waren, um den Rahmenbedingungen eines realen SOFC-Stacks möglichst nahe zu kommen. Die Änderung der Leitfähigkeit der dünnen Elektrolytsubstrate wurde mittels 4-Punkt-Widerstandsmessungen bei konstanter Auslagerungstemperatur von 860 bzw. 950 °C und konstanter Strombelastung über Zeiträume von 1000 bis 3500 h in einer Luftatmosphäre überwacht. Einige Referenzproben wurden unter ansonsten gleichen Bedingungen ohne elektrische Belastung ausgelagert. Zusätzlich wurden vor und nach den Langzeitmessungen die Korn- und Korngrenzanteile der polykristallinen Proben im Temperaturbereich von 275 bis 450 °C mittels Impedanzspektroskopie bestimmt und die Kristallstruktur mittels XRD analysiert, um die Degradationsme-

chanismen aufzuklären.

In Übereinstimmung mit der Literatur [20, 102, 112, 155, 162, 215, 216, 320] konnte festgestellt werden, dass bei allen YSZ- sowie ScSZ-Proben mit Dotierkonzentrationen über 9 mol% die Leitfähigkeit während der Auslagerung geringe Degradation aufwies (maximal 5 % in 2000 h) bzw. etwaige Alterungsprozesse deutlich langsamer abliefen (Bild 7.4). Bei den Proben mit niedrigerem Dotiergehalt konnte dagegen — je nach Herstellungs- und Betriebsparametern — eine Degradationsrate von 10 bis 30 % innerhalb der ersten 1000 h Auslagerungszeit detektiert werden. Die Abnahme der Leitfähigkeit setzte sich über einen Zeitraum von mehreren 1000 h mit abnehmender Degradationsrate fort (Bild 7.1, 7.2 und 7.3 sowie Tabelle 7.2). Dies ist qualitativ in Übereinstimmung mit Literaturwerten [20, 57, 93, 103, 162, 215, 318–320]. Jedoch gibt es Unterschiede in den Degradationsraten, die größtenteils auf Verunreinigungen zurückzuführen ist.

Die Messkurven konnten am besten mit einem exponentiellem Zeitgesetz mit zwei Zeitkonstanten beschrieben werden (Gl. 7.7). Dies passt gut zu Beobachtungen in der Literatur [26, 57]. Andere Zeitgesetze, welche ebenfalls in der Literatur vorgeschlagen wurden [51, 155, 302], mussten wegen zu geringer Anpassung verworfen werden. Für die Ermittlung der Parameter der Modellkurven wurde ein multivariater Fit an jeweils zwei Messkurven, die unter identischen Messbedingungen gealtert worden waren, durchgeführt. Dies lieferte wesentlich vertrauenswürdigere Ergebnisse als der Einzelkurvenfit. Um Fehler aufgrund eventuell leicht abweichender Startwerte zu vermeiden, wurde der Fit an Messkurven, welche auf den Startwert normierten worden waren, durchgeführt. Die Zeitkonstanten für den ersten Alterungsprozess lagen im Bereich von 60 bis 100 h. Bei den 8YSZ-Substraten trug dieser Prozess nur wenig zur Gesamtdegradation bei und bei den 3YSZ-Substraten lag der relative Anteil unter 30 % (siehe Tabelle 7.2). Eine Ausnahme bildeten die 4ScSZ- und 6ScSZ-Substrate bei denen der erste Alterungsprozess einen relativen Anteil von 50 % erreichte. Für die zweite Zeitkonstante ergaben sich bei den 8YSZ-Substraten Werte von teilweise bis zu 2000 h oder mehr, so dass ein Gleichgewichtszustand erst nach mehr als 6000 h ($\approx 3\tau$) erreicht wird. Bei den anderen Proben (3YSZ, 4ScSZ und 6ScSZ) lag die zweite Zeitkonstante im Bereich von 400 bis 1200 h. Die Degradation der 6ScSZ-Substrate verlief am schnellsten und war nach ca. 1200 h bei einem Endwert von 63 % abgeschlossen.

Bei den TZP-Substraten 3YSZ und 4ScSZ ergaben die Untersuchungen, dass sowohl Sintertemperatur als auch Stromdichte im untersuchten Bereich keinen nennenswerten Einfluss auf das Degradationsverhalten zeigten. Die Endwerte der Leitfähigkeit lagen im Bereich von 70 bis 80 % des Ausgangswertes. Eine Absenkung der Auslagerungstemperatur von 950 auf 860 °C verminderte die Gesamtdegradation (3YSZ) bzw. erhöhte die Zeitkonstante (4ScSZ). Interessanterweise spielte bei den 3YSZ-Proben auch die Phasenzusammensetzung keine nennenswerte Rolle, denn eine weitere 3YSZ-Probe, welche kubische Anteile von 50 vol% aufwies, offenbarte dasselbe Degradationsverhalten.

Bei den 8YSZ-Proben konnten dagegen deutliche Unterschiede im Degradationsverhalten bei verschiedenen Sintertemperaturen und Stromdichten festgestellt werden (Bild 7.1). Substrate mit einer Sintertemperatur unter 1500 °C zeigten eine um den Faktor zwei beschleunigte Degradation, wobei die Parameteranalysen der Fitkurven einen identischen Endwert offenbarten (Tabelle 7.2). Eine Erhöhung der Stromdichte von 0.17 auf 0.62 A/cm² egalisierte den zeitlichen Verlauf der Degradation, wobei der Endwert geringfügig absank. Eine Absenkung der Auslagerungstemperatur von 950 auf 860 °C führte zu einer Verminderung der Degradation und bei den bei 1350 °C gesinterten Substraten zu einer Verdreifachung der Zeitkonstanten.

Ein Vergleich der Alterung von Substraten, welche mit bzw. ohne Strombelastung für 2000 h ausgelagert wurden, ergab keinen nennenswerten Unterschied in der Endleitfähigkeit bei 950 °C (Tabelle 7.4). Bei einem Großteil der Proben konnte aber unabhängig von der Strombelastung ein Anstieg der Aktivierungsenergie nach der Auslagerung festgestellt werden (Tabelle 7.3). Davon wird auch in der Literatur berichtet [57, 103, 162, 302]. Suzuki et al. [287] beobachtete einen kontinuierlichen Anstieg von E_A während der Alterung von 8YSZ bei 1100 °C. Nur Baukal [26] konnte keine Änderung detektieren.

Zur Unterscheidung der Alterung von Korn bzw. Korngrenzen wurde vor und nach der Langzeitmessung die komplexe Impedanz im Temperaturbereich von 275 bis 450 °C bestimmt. Eine eindeutige Trennung von Korn-, Korngrenz- und Elektrodenanteile war möglich, so dass zur Beschreibung der Impedanzkurven eine Serienschaltung von drei RQ-Elementen als ESB zur Anwendung kam. Die Auswertung der Impedanzmesskurven erfolgte mit der Impedanzauswerte-Software MVCNLS [116–118], welche einen multivariaten Fit der Messdaten einer Proben über mehrere Temperaturen unter der Angabe von Temperaturmodellen für die Einzelemente des ESB erlaubt. Die Absolutwerte der ermittelten Aktivierungsenergien lagen im Bereich der Literaturwerte in Anhang B. Im Gegensatz zur Aktivierungsenergie im oberen Temperaturbereich konnte hierbei jedoch keine Änderung der beiden Aktivierungsenergien für Korn und Korngrenze im unteren Temperaturbereich während der Alterung festgestellt werden. Dies deutet darauf hin, dass sich die Assoziationsenthalpie ΔH_a vermindert haben muss (siehe Kap. 2.5.1).

Mit Hilfe von Gl. 7.9 wurde die Korngrenzdicke abgeschätzt. Bei 3YSZ und 4SCSZ lag sie bei ca. 2 nm, was in guter Übereinstimmung zu TEM-Untersuchungen an diesen Proben ist [284]. In [101] wurde die Korngrenzdicke von 3YSZ zu 5 nm bestimmt. Jedoch werden die Werte hier als vertrauenswürdiger eingestuft, da der Dickenwert von 2 nm bei allen untersuchten Proben mit geringer Abweichung (<0.2 nm) gefunden wurde und der multivariate Fit mit MVCNLS über mehrere Temperaturen sehr verlässliche Daten liefert. Bei den 8YSZ-Substraten dagegen hing die Dicke der Korngrenze und entsprechend der Korngrenzwiderstand von der Sintertemperatur ab. Bei einer Sintertemperatur von 1350 °C war die Korngrenze <1 nm und bei 1500 °C hatte sie eine Dicke von 4 nm. Entsprechend kleiner war der Korngrenzwiderstand. Dies wird auf die unterschiedliche starke Segregation von Yttrium zu den Korngrenzen zurückgeführt. Zweitphasen oder Verunreinigungen an den Korngrenzen [8, 18] konnten im TEM nicht nachgewiesen werden [208, 284] und sind bei der Reinheit der Substrate auch nicht zu erwarten. Vielmehr ist die Erhöhung von R_{KG} auf eine Segregation der Kationen zurückzuführen. In [283, 291, 292] konnte eine Anreicherung von Yttrium an den Korngrenzen nachgewiesen werden trotz hoher Reinheit der Proben. Dies resultierte in einer Korngrenzdicke von 2 bis 4 nm und einer Konzentration von 15 bis 17 mol% an Y_2O_3 unabhängig von der absoluten Dotierkonzentration im Korn und der Kristallstruktur. Die höhere Sintertemperatur von 1500 °C im Vergleich zu den 1350 °C beschleunigt diesen Prozess. Als Ursache der Segregation kommen die Relaxierung von mechanischen Spannungen wie auch die Kompensation von Ladungen an den Korngrenzen in Frage [292].

Die Impedanzmessungen enthüllten desweiteren, dass sich der Korngrenzwiderstand und auch die Korngrenzdicke bei der Probe, welche bei 1500 °C gesintert worden war, während der Auslagerung nicht änderte, wohingegen die bei 1350 °C gesinterte 8YSZ-Probe einen deutlichen Zuwachs sowohl im Korngrenzwiderstand als auch in der Korngrenzdicke erfuhr. Dies deutet auf eine fortlaufende Segregation von Yttrium hin zu den Korngrenzen bis ein Gleichgewichtszustand erreicht wird. Zudem konnte, wie auch bei den 3YSZ-Substraten, eine besonders deutliche Zunahme des Korngrenzwiderstands bei Auslagerung ohne Strombelastung bzw. bei einer Auslagerungstemperatur von 860 anstatt 950 °C festgestellt werden. Dies könnte ein Indiz auf eine für die Segregation verantwortliche Raumladungszone sein, die durch ein elektrisches Feld abgeschwächt wird. Wobei die beschleunigte Segregation bei niedrigeren Temperaturen eher ein Indiz auf die Relaxation von Spannungen ist, so dass eine Überlagerung beider Effekte als am wahrscheinlichsten anzusehen ist.

Zwar besitzt der Korngrenzwiderstand eine höhere Aktivierungsenergie im Vergleich zum Kornwiderstand, aber dennoch darf sein Anteil an der Alterung bei hohen Temperaturen nicht vernachlässigt werden. Dies ist in Bild 7.7 deutlich an der Probe 8YSZ-RCS-1350, welche für 2000 h bei 860 °C ausgelagert wurde, zu erkennen, denn R_K weist keine Änderung auf wobei sich R_{KG} um den Faktor 20 erhöht hat. Bei der Gleichstrommessung wurde eine Abnahme der Leitfähigkeit um 23 % beobachtet (Tabelle 7.2). Bei den 4ScSZ-Proben war ebenso festzustellen (Bild 7.9), dass sich R_K nach einem anfänglichen Anstieg in den ersten 1000 h der Auslagerung auf einen stabilen Wert einpendelte, aber der Korngrenzwiderstand weiter anstieg wie die Langzeitmessungen ja auch bestätigten. Beide Messungen zeigen aber

auch, dass die Segregation von Yttrium, welche den Anstieg von R_{KG} wohl maßgeblich verursacht, nicht zu einer Änderung der Leitfähigkeit im Korn selbst führt. Dies dürfte wohl daran liegen, dass die absolute Menge an diffundiertem Yttrium sehr klein ist.

Ein Vergleich des relativen Anstiegs des Kornwiderstands (Tabelle 7.5) mit den Degradationsraten im oberen Temperaturbereich (Tabelle 7.2) ergab einen augenscheinlich wesentlich höheren Anstieg. Um diesen Irrtum aufzuklären, genügt ein Blick auf Bild 7.30, in dem die Leitfähigkeitskurven vor und nach der Alterung schematisch skizziert sind. Durch die alleinige Zunahme der Aktivierungsenergie im

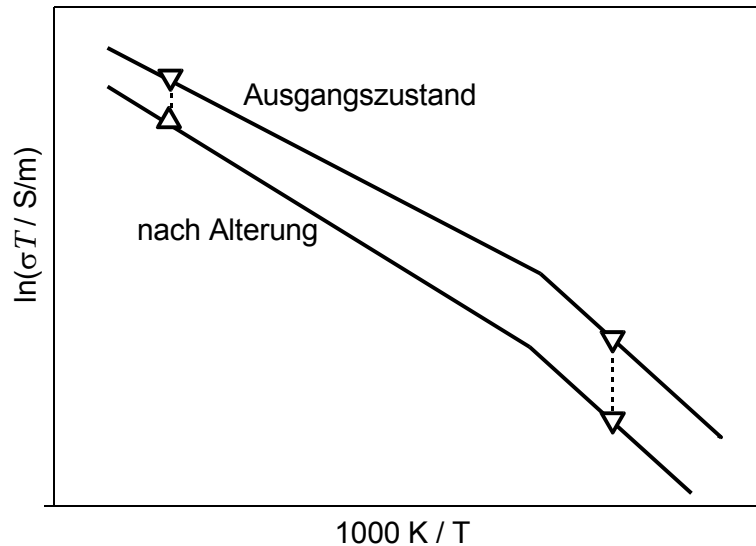


Bild 7.30: Schematische Darstellung des unverhältnismäßig starken Abfalls der Leitfähigkeit im unteren Temperaturbereich aufgrund der Erhöhung der Aktivierungsenergie im oberen Temperaturbereich.

oberen Temperaturbereich verringert sich dort die Differenz der beiden Kurven, so dass die relative Änderung im Vergleich zum unteren Temperaturbereich geringer erscheint.

Analysen der Kristallstruktur mittels XRD ließen im Falle von 8YSZ keine Änderung der Phasenzusammensetzung erkennen und bei den 3YSZ-Substraten war nur eine geringe Abnahme des kubischen Anteils auf Kosten der tetragonalen Phase nachweisbar. Dies bestätigte Erkenntnisse aus der Literatur [26, 93, 163, 215, 302] laut denen ebenfalls keine Phasenänderung bei 8YSZ nach der Alterung mittels XRD nachweisbar war. Verschiedene Autoren [9, 20, 57, 74, 93, 215, 302, 320] geben dennoch die Ausscheidung tetragonaler Mikrodomänen als Alterungsgrund an, welche aber aufgrund ihrer geringen Größe im XRD nicht nachweisbar wären [9, 155]. Mit Hilfe der Formel von Fan [78] für die Leitfähigkeit einer 2-Phasenmischung (Gl. 4.11) wurde der Volumenanteil der tetragonalen Phase nach der Alterung abgeschätzt. Ausgehend von einer Leitfähigkeit von 16 S/m für die kubische Phase und 4.8 S/m für die tetragonale Phase sollte sich im Falle von 8YSZ nach einer Auslagerung von 2500 h, welche mit einer Leitfähigkeitsabnahme von 38 % verbunden ist (Tabelle 7.2), ein tetragonaler Phasenanteil von 40 vol% gebildet haben. Bei diesen Mengen müsste definitiv eine Änderung im XRD-Spektrum erkennbar sein, was jedoch nicht der Fall war. Auch widerspricht die Zunahme der Aktivierungsenergie bei den 8YSZ-Substraten der Theorie der tetragonalen Ausscheidungen als Degradationsmechanismus, da die Aktivierungsenergie der tetragonalen Phase deutlich niedriger als die der kubischen Phase ist. Ähnliche Abschätzungen für 3YSZ würden einen kubischen Anteil von 22 vol% vor der Alterung voraussetzen, welcher nach 3500 h bei 950 °C vollständig in die tetragonale Phase umgewandelt worden sein müsste. Die XRD-Aufnahmen an den 3YSZ-Substraten (Bild 7.10) deuten jedoch auf eine Abnahme der kubischen Phase um nur wenige Prozent hin. Zudem wurden kubische Anteile auch nach der Auslagerung für 3500 h detektiert, die Leitfähigkeit hatte aber inzwischen einen stabilen Endwert erreicht. Deswei-

teren zeigte die 3YSZ-Probe mit 50 vol% kubischem Anteil identisches Degradationsverhalten. Bei den 4ScSZ-Proben waren weder vor noch nach der Alterung kubische Anteile nachweisbar.

Dennoch ist darauf hinzuweisen, dass die Röntgenbeugungsanalyse mittels XRD möglicherweise keine geeignete Methode ist, um mögliche Änderungen in der Kristallstruktur, die für die Abnahme der Leitfähigkeit verantwortlich sind, nachzuweisen. Die Streufaktoren von Zr^{4+} und Y^{3+} sind nahezu identisch [302], so dass die Ausbildung von eventuellen höheren Ordnungsstrukturen nicht detektiert werden kann. Auch ist der Nachweis von metastabilen Phasen wie t' und t'' [323], die eine Rolle bei der Alterung spielen können [20, 57], nicht trivial. Desweiteren liegt die Eindringtiefe¹⁴ nur bei 5 bis 11 μm für die 2Θ -Winkel von 30 bzw. 70°, so dass hauptsächlich Röntgenreflexe von Körnern in der Substratoberfläche zu sehen sind, welche unter Umständen nicht repräsentativ für die Kristallstruktur im Innern des Substrats sind. In [163] wurden Unterschiede in der Kristallstruktur der Oberfläche und im Inneren der Bulkproben festgestellt, wobei Hinweise auf Alterungserscheinungen ausschließlich im Inneren nachweisbar waren. Dies könnte den fehlenden Nachweis auf Alterung bei den hier durchgeführten XRD-Analysen erklären. Aufgrund der geringen Substratdicke ist jedoch eine Analyse der inneren Körner nicht möglich.

Anhand der bisherigen Ergebnisse können einige Erklärungen, welche in Kap. 2.5.1.3 anhand Aussagen aus der Literatur als Ursache für die Alterung vorgeschlagen wurde, verworfen werden. Die Segregation von Verunreinigungen an die Korngrenzen, so dass deren Widerstand deutlich ansteigt, kann hier ausgeschlossen werden, da weder vor noch nach der Alterung Spuren von Verunreinigungen an den Korngrenzen detektiert wurden. Zudem konnte in [302] die Degradation der Leitfähigkeit auch an Einkristallen nachgewiesen werden. Die Ausscheidung tetragonaler Mikrodomänen scheint ebenfalls als Ursache auszuschließen, da zum einen keine nennenswerte Änderung der Phasenzusammensetzung festzustellen war, die den starken Abfall der Leitfähigkeit erklären konnte und eine Änderung der Phasenzusammensetzung der Ausgangsmaterialien auch keinen Einfluss auf die Degradation zeigte. Eine leichte Änderung der Phasenzusammensetzung scheint eher ein Nebeneffekt der Alterung zu sein. Die Zersetzung metastabiler Phasen konnte zwar nicht nachgewiesen werden, aber aufgrund der Schwierigkeiten bei der quantitativen Detektion derselben ist ein Einfluss nicht auszuschließen. Jedoch wird aufgrund der kleinen Abkühlrate nach dem Sintern der Substrate ein nennenswerter Anteil an metastabilen Phasen ausgeschlossen. Möglicherweise ist der Degradationsprozess mit der kleinen Zeitkonstante von 60 bis 100 h auf einen Zerfall metastabiler Phase zu Beginn der Auslagerung zurückzuführen wie vorgeschlagen in [20, 57]. Dies würde auch erklären, warum der Anteil dieses Prozesses an der Gesamtalterung bei den TZP-Proben höher ist als bei den 8YSZ-Proben.

Die Segregation der Dotierkationen zu den Korngrenzen scheint anhand der Impedanzmessungen bei stromloser Alterung und bei Absenkung der Auslagerungstemperatur von 950 auf 860 °C in der Tat einen nennenswerten Beitrag zur Alterung zu leisten. Desweiteren ist die Bildung von Assoziaten zwischen den Leerstellen und den Dotierkationen bzw. die Ausbildung einer geordneten Überstruktur zwar mit den Messmethoden in dieser Arbeit nicht nachweisbar aber auch nicht auszuschließen. Energetisch günstig wäre eine solche Clusterbildung in jedem Fall, was auch die beobachtete Zunahme der Migrationsenthalpie bei entsprechender Abnahme der Assoziationsenthalpie erklären würde. Zudem würde eine Segregation der Dotierkationen der Clusterbildung entgegenwirken, was eine mögliche Erklärung für die Zunahme des Korngrenzwiderstands bei gleichzeitiger Konstanz des Kornwiderstands wäre. Eine weitere Zudotierung von Mangan oder Nickel wie in [9, 173], welche die Leitfähigkeit senkt aber gleichzeitig die Alterung vermindert, würde ebenfalls die Clusterbildung behindern (siehe hierzu auch Seite 170). Die besonders starke Abnahme der Leitfähigkeit bei den 8YSZ-Proben würde ebenfalls gut in dieses Erklärungsmodell passen, da diese im Maximum der Leitfähigkeit liegen, was wiederum auf die Bildung von Assoziaten zurückgeführt wird (siehe Kap. 2.5.1) und dementsprechend eine Alterung besonders stark ausfallen würde. Proben mit höherer Dotierung wie 10YSZ und 10ScSZ haben diesen Alterungseffekt

¹⁴ Strahl auf 10 % Intensität abgeschwächt

fekt praktisch schon hinter sich aufgrund ihrer höheren Dotierung und dementsprechend niedrigeren Anfangsleitfähigkeit, so dass die Leitfähigkeit bei der Auslagerung kaum sinkt bzw. die Effekte deutlich langsamer ablaufen, da der Energiegewinn als treibende Kraft wesentlich geringer ausfällt.

Zur Verifikation dieser Deutung der Alterung sind jedoch noch weitere Messungen und insbesondere die Ausweitung auf sensiblere Analysemethoden wie Ramanstreuung, Neutronenbeugung, Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) oder mechanische Verlustspektroskopie [49, 284] notwendig.

Bisher wurde lediglich die Abnahme der Elektrolytleitfähigkeit bei reinen Substraten betrachtet. Augenscheinlich sollte der Effekt ebenfalls beim Langzeitbetrieb von SOFC-Einzelzellen nachweisbar sein. Hierbei ist zu beachten, dass in diesem Fall die Zunahme des Elektrolytwiderstands nur mittels Impedanzspektroskopie anhand des Schnittpunkts der Ortskurve mit der reellen Achse im oberen Frequenzbereich gemessen werden kann. Bei großen Zellen (10 cm^2) liegt der Elektrolytwiderstand unter $30 \text{ m}\Omega$, so dass man schnell in den Grenzbereich des Impedanzanalysators gerät [273]. In [80] wurde ein Anstieg des Elektrolytwiderstands von 8YSZ ($150 \mu\text{m}$ dick) um 24 % nach 1100 h bei 950°C festgestellt und in [112] lag die Zunahme des Elektrolytwiderstands bei 44 % nach einem Zellbetrieb von 1600 h bei 950°C . Herbstritt [112] konnte ebenfalls zeigen, dass bei einem 10ScSZ-Elektrolyten die Leitfähigkeit über einen Zeitraum von 3500 h unverändert bleibt.

Anhand der in dieser Arbeit gemessenen Degradation der Elektrolytleitfähigkeit und mit Hilfe des Fits der Messkurven kann eine Abschätzung der Elektrolytdegradation auf den Zellbetrieb gemacht werden. In Bild 7.31 und 7.31 ist der Verlauf des Elektrolytwiderstands von 8YSZ, 3YSZ, 4ScSZ und 6ScSZ über einen Zeitraum von 10 000 h dargestellt. Zusätzlich ist der Verlauf des ASR¹⁵ in Abhängigkeit un-

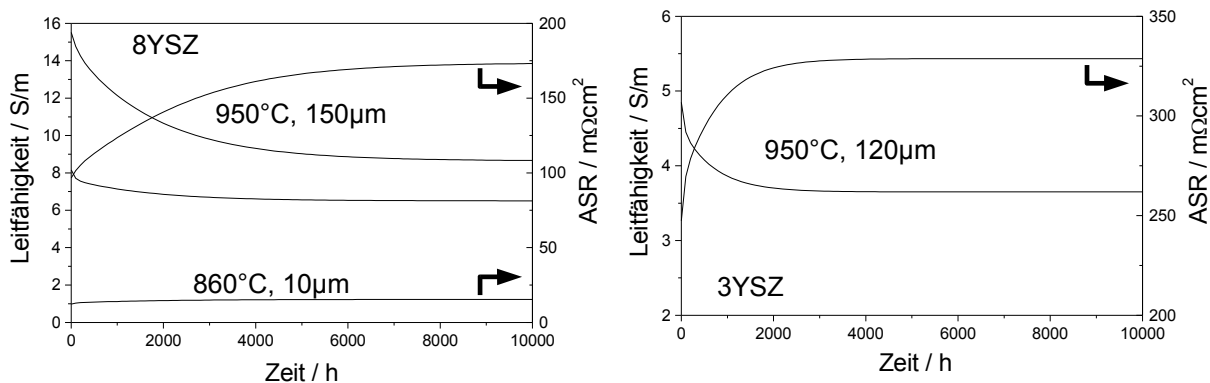


Bild 7.31: Abnahme der Leitfähigkeit von 8YSZ- und 3YSZ-Elektrolyten und Zunahme des ASR über der Zeit in Abhängigkeit der Temperatur und Elektrolytdicke.

terschiedlicher Substratdicken und Temperaturen als Kurve abgebildet.

$$\text{ASR} = \frac{1}{\sigma} d \quad (7.10)$$

Die gewählten Werte entsprechen heutzutage in Stacks eingesetzten Einzelzellen mit Elektrolyt oder Elektroden als tragendem Element.

Während bei 8YSZ die Auswirkungen bei Verwendung eines Dünnschichtelektrolyten nicht so gravierend sind, da einerseits die Elektrolytdicke geringer ist, aber auch weil die Betriebstemperatur und somit die Degradationsrate niedriger ist, ist bei 950°C und $150 \mu\text{m}$ Elektrolytdicke ein signifikanter Anstieg des ASR um $70 \text{ m}\Omega\cdot\text{cm}^2$ über einen Zeitraum von 6000 h sichtbar. Beim 3YSZ mit einer Elektrolytdicke von $120 \mu\text{m}$ und einer Betriebstemperatur von 950°C steigt der Widerstand um $82 \text{ m}\Omega\cdot\text{cm}^2$ innerhalb von 3000 h. Beim 4ScSZ liegt der Fall ähnlich. Der ASR steigt innerhalb von 5000 h um 49 bzw.

¹⁵ ASR: Area specific resistance

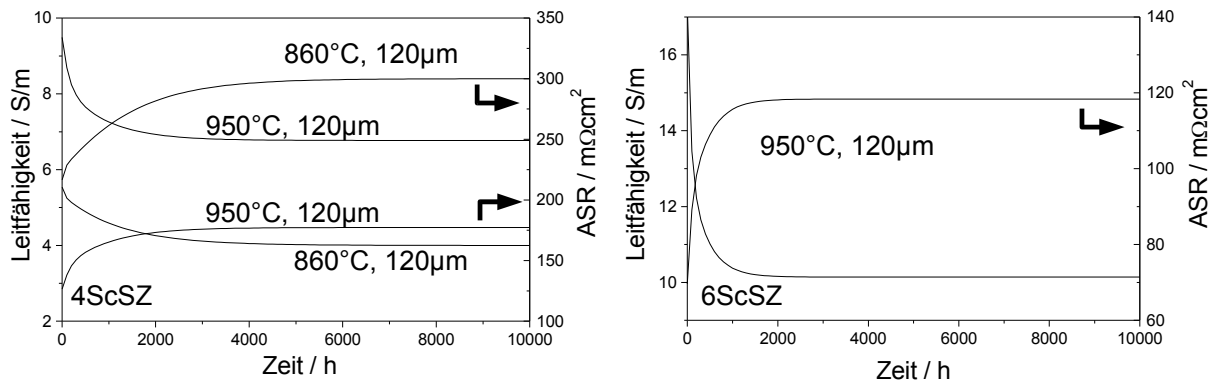


Bild 7.32: Abnahme der Leitfähigkeit von 4ScSZ- und 6ScSZ-Elektrolyten und Zunahme des ASR über der Zeit in Abhängigkeit der Temperatur und Elektrolytdicke.

81 mΩ·cm². Bei 6ScSZ-Elektrolyten steigt der ASR innerhalb von 1000 h um 48 mΩ·cm² und bleibt dann konstant. In Tabelle 7.8 sind die finalen Werte des ASR, wie sie je nach Dotierung nach 2000 bis 6000 h erreicht werden. Generell sollte daher bei der Auslegung der Stackleistung basierend auf Einzelzellen mit

Tabelle 7.8: Finaler ASR verschiedener Elektrolytsubstrate in Abhängigkeit der Dicke und Betriebstemperatur, der sich nach der Alterung ergibt. Die Werte wurden aus den Langzeituntersuchungen an Elektrolytsubstraten gewonnen. Die Dauer bis zum Erreichen des Endwerts hängt von der Dotierung ab.

Elektrolyt	Dicke / μm	Temperatur / °C	ASR / mΩ·cm ²
8YSZ	150	950	169
8YSZ	10	860	15
3YSZ	120	950	329
4ScSZ	120	950	177
4ScSZ	120	860	298
6ScSZ	120	950	118

Elektrolytsubstraten nicht die Anfangsleitfähigkeit zu Rate gezogen werden, sondern der Wert σ_{∞} (siehe Gl. 7.7) auf den die Leitfähigkeit nach wenigen 1000 h Betriebszeit fällt und dort die restlichen 90 %¹⁶ der Laufzeit des Stacks bleibt.

Aufgrund dieser Ergebnisse ist entweder ein Dünnschichtelektrolyt oder ein Elektrolytsubstrat aus 10YSZ, 10ScSZ oder 10Sc1CeSZ, welche kaum Degradation aufweisen, zu empfehlen. Wird jedoch zusätzlich die außerordentliche mechanische Festigkeit der TZP-Elektrolyte berücksichtigt, ist ein Substrat aus 6ScSZ zu empfehlen. Es weist die gleiche Anfangsleitfähigkeit wie 8YSZ auf, besitzt aber bereits nach 1000 h einen höheren ASR.

7.3.2 Anode

Die Untersuchungen zu den Degradationsmechanismen in der Anode umfassten die Langzeit- sowie Redox-Stabilität.

¹⁶ bezogen auf eine Laufzeit von 40 000 h

7.3.2.1 Langzeitstabilität

Die Langzeitstabilität wurde über einen Zeitraum von über 800 h bei konstanter elektrischer Belastung und Brenngasausnutzung beobachtet. Im Falle der Zelle, welche mit 0.2 A/cm^2 bei 83 % Brenngasausnutzung belastet wurde, ist ein Anstieg der Zellspannung während den ersten 100 h zu beobachten, der ein Abfall der Zellspannung nach 700 h auf den ursprünglichen Ausgangswert folgt, wo sie dann konstant bleibt (Bild 7.12). Der anfängliche Anstieg ist vermutlich auf Veränderungen an der Kathodenseite zurückzuführen [307]. Bezogen auf den maximalen Spannungswert wurde eine Zunahme des Polarisationswiderstands von $85 \text{ m}\Omega\cdot\text{cm}^2$ festgestellt. Dies ist deutlich weniger als die $160 \text{ m}\Omega\cdot\text{cm}^2$, die bei IWE-Standard-Einzelzellen unter gleichen Betriebsbedingungen gemessen wurden [200–203]. U/I-Kennlinien, welche vor bzw. nach dem Langzeitbetrieb aufgenommen wurden, zeigten in Übereinstimmung keinen Unterschied in der Leistungsfähigkeit nach dem Langzeitbetrieb auf (Bild 7.13). Die Abnahme der beiden Peaks I und II im Relaxationsspektrum (Bild 7.16) ist auf eine leichte Abnahme der OCV zurückzuführen.

Eine weitere Langzeitmessung wurde bei einer Strombelastung von 0.3 A/cm^2 und 20 % Brenngasausnutzung durchgeführt. In diesem Fall konnte über den gesamten Zeitraum von mehr als 800 h keine Degradation der Zelle festgestellt werden (Bild 7.14). Während den ersten 500 h konnte im Gegenteil eine Zunahme der Zellspannung d. h. eine Abnahme des Polarisationswiderstand um $80 \text{ m}\Omega\cdot\text{cm}^2$ beobachtet werden. Kennlinienmessungen bestätigten eine geringfügige Leistungszunahme (Bild 7.15). Impedanzanalysen ergaben in Übereinstimmung mit der Langzeitmessung eine Abnahme der beiden Peaks I und IV innerhalb der ersten 500 h (Bild 7.16). Dies ist wohl Verbesserungen an der Grenzfläche Kathode/Elektrolyt zuzuordnen. Vergleichbare Langzeitmessungen an einer IWE-Standard-Einzelzelle führten zu einer Degradation des Polarisationswiderstands von $30 \text{ m}\Omega\cdot\text{cm}^2$ [200–203].

Mikrostrukturanalysen im REM ergaben bei beiden Zellen nach dem Langzeitbetrieb eine deutliche Agglomeration von Nickelkörnern in der Stromkollektorschicht (Bild 7.17 und 7.20). Die Agglomerate, welche sich aus den ursprünglichen Nickelkörnern mit einem mittleren Korndurchmesser von $0.5 \mu\text{m}$ gebildet hatten, lagen in der Größenordnung von einigen Mikrometern. Dieser Effekt ist aus der Literatur bekannt [2, 72, 98, 139–141, 145, 186, 200–203, 308]. Jedoch weist die aktive Anodenschicht der Mehrschicht-Anode hier keine Mikrostrukturänderungen auf (Bild 7.18 und 7.20). Auf die Folgen der Nickelagglomeration wird im übernächsten Abschnitt (Kap. 7.3.2.3) nochmals detailliert eingegangen. Dies erklärt die Konstanz der Zellspannung bei den Langzeitmessungen, so dass die deutlich erhöhte Langzeitstabilität der Mehrschicht-Anode aufgrund einer Stabilisierung der Mikrostruktur erklärt werden kann. Verschiedene Untersuchungen in der Literatur wiesen bereits auf eine Verminderung der Nickelagglomeration durch eine Stabilisierung der Mikrostruktur hin [139–141]. Die Stabilisierung wurde hier auf zwei Arten erreicht. Zum einen wurde die Sintertemperatur erhöht, so dass die Sinteraktivität der Nickelkörnern herabgesetzt wird [153, 290]. Zum anderen wurde durch die Einführung der Mehrschicht-Anode eine lokale Aufgabenteilung erreicht, wie bereits im vorigen Kapitel 6 gezeigt werden konnte. Ein schneller Abtransport des Produktwasserdampfes aus der aktiven Schicht sowie eine Verlagerung des Stromflusses auf den oberen Stromkollektor waren die Folge. Beide fördern die Nickelagglomeration [200–203].

Insgesamt lässt sich also abschließend sagen, dass im Vergleich zur IWE-Standard-Einzelzelle durch den Einsatz einer Mehrschicht-Anode eine erhöhte Langzeitstabilität erreicht werden konnte. Dabei ist hervorzuheben, dass dies trotz voriger Redox-Zyklisierung der Zellen gelang und die reale Stromdichte aufgrund der Segmentierung der Anode sogar um den Faktor 1.5 größer ist.

Die zu erwartende Degradation der Leitfähigkeit des Elektrolytsubstrats konnte interessanterweise bei den hier erfolgten Langzeitmessungen an Einzelzellen im Gegensatz zu früheren Messungen [80, 112] nicht beobachtet werden. Anhand der Messungen in Kap. 7.1.1 wäre ein Anstieg von $5 \text{ m}\Omega$, d. h. ein Abfall der Zellspannung um 10 bis 15 mV je nach Stromdichte, zu erwarten gewesen. Es konnte aber weder eine Zunahme des ohmschen Widerstands anhand von Impedanzmessungen noch eine Ab-

nahme der Zellspannung festgestellt werden. Unter Berücksichtigung der kleineren effektiven Elektrodenfläche aufgrund der Segmentierung der Anode lag der mittels Impedanzspektroskopie gemessene Elektrolytwiderstand¹⁷ ca. 30 % über dem Erwartungswert der 4-Punkt-Widerstandsmessungen. Dies deutet auf eine Alterung bereits während der Zellherstellung hin, so dass die Leitfähigkeit im Betrieb konstant blieb. In [173] wurde eine irreversible Abnahme der Leitfähigkeit von 8YSZ nach der Eindiffusion von NiO, welches sich in reduzierender Atmosphäre zu Nickel umgewandelt hatte, festgestellt. Bereits 0.75 mol% Nickel¹⁸ genügte, um eine Leitfähigkeitsabnahme von mehr als 30 % in einem Zeitraum von weniger als 50 h zu verursachen. Ähnliche Ergebnisse gab es auch zur Eindiffusion von Mangan [9]. In früheren Arbeiten [200, 201] konnte mittels WDX¹⁹ eine Eindiffusion von NiO bis zu 10 µm in den Elektrolyten während des Sinterns der Anode bei 1300 °C nachgewiesen werden. Von daher erscheint eine tiefere Eindiffusion während des Cosinterns bei 1350 °C nicht abwegig. Zwar konnte eine Eindiffusion mittels EDX erst bei Sinteremperaturen über 1400 °C detektiert werden (Kap. 5.3), aber es ist die kleinere Empfindlichkeit von EDX gegenüber WDX zu beachten [6, 263], so dass die Eindiffusion unter der Nachweisgrenze liegen könnte. Es ist zudem zu beachten, dass die Langzeituntersuchungen an den Elektrolytsubstraten in Luft durchgeführt wurden und eine Änderung der Degradationserscheinungen bei unterschiedlichen Atmosphären auf beiden Seiten des Elektrolyten nicht auszuschließen ist.

Inwieweit die Degradation des Elektrolytmaterials, welches ja ebenfalls im Anodencermert enthalten ist, die Alterung der Anode beeinflusst, ist ungeklärt. Anhand verschiedener Modellierungen zu Eigenschaften eines Cermets [132, 133, 286], ist eine Zunahme des Polarisationswiderstands bzw. eine Verringerung des aktiven Anodenvolumens denkbar.

7.3.2.2 Redox-Stabilität

Ergänzend zu den Untersuchungen zur Redox-Stabilität von Ni-8YSZ-Bulkproben in Kap. 4.4 wurde unter realistischen Betriebsbedingungen das Verhalten von Einzelzellen mit unterschiedlichen Mehrschicht-Anoden bei mehrfacher Zyklisierung der Atmosphäre bei Betriebstemperatur analysiert. Anhand von Impedanzmessungen und U/I-Kennlinien wurden Änderungen in der Leistungsfähigkeit überwacht.

Als erstes sollte erwähnt werden, dass bei keinem der durchgeführten Redox-Zyklen an den unterschiedlichen Mehrschicht-Anoden eine Abnahme der OCV, d. h. ein Bruch des Elektrolyten, festgestellt werden konnte. Die ersten Untersuchungen befassten sich mit dem Einfluss des Stromkollektors. Es zeigte sich, dass Zellen ohne zusätzlichen Stromkollektor eine starke Degradation von über 60 % nach fünf Redox-Zyklen aufwiesen, die sich im Relaxationsspektrum als eine deutliche Zunahme des Ladungstransportwiderstandes (Peak III) darstellte (Bild 7.22). REM-Analysen bestätigten den Verlust an aktiver TPB, da eine großflächige Delamination der Anode (Bild 7.27) zu sehen war. Ein Ni-Slurry als Stromkollektor verbesserte die Situation nicht wesentlich. Auch hier war eine Zunahme des Polarisationswiderstands von über 50 %, welche sich ebenfalls auf den Ladungstransportwiderstand konzentrierte, festzustellen. Zudem war eine zunehmende Hemmung der Gasdiffusion in der Anodenstruktur zu beobachten. REM-Analysen ergaben dann auch eine großflächige Delamination des Slurrys sowie eine Nickelagglomeration. Dies erklärt die Zunahme des Ladungstransportwiderstands, da die Kontaktfläche sowohl zwischen aktiver Anodenschicht und Stromkollektor als auch zwischen Nickelnetz und Stromkollektor abnahm. In der aktiven Anodenschicht konnte ebenfalls eine leichte Nickelagglomeration sowie Wanderung des Nickels aus dem Volumen an die Oberfläche nachgewiesen werden. Dies ist vergleichbar mit den Ergebnissen, welche an Ni-8YSZ-Bulkproben gefunden wurden. Auch dort war eine Wanderung des Nickels an die Oberfläche mit anschließender Agglomeration zu sehen.

¹⁷ Die ohmschen Kontaktwiderstände zwischen Nickelnetz und Anode bzw. Platinnetz und Kathode können bedenkenlos vernachlässigt werden [306].

¹⁸ dies entspricht 0.3 gew. %

¹⁹ Wavelength dispersive X-ray analysis

Eine Beschädigung des Nickelnetzes durch die Redox-Zyklen und eine daraus resultierende schlechtere Kontaktierung kann im übrigen ausgeschlossen werden. Messungen in der Thermowaage an einem Nickeldraht ergaben bei Aufheizen auf 1000 °C in Sauerstoff eine Massezunahme von lediglich 1.5 %. Für eine vollständige Oxydation müsste die Massezunahme 27.3 % betragen, so dass daraus geschlossen werden kann, dass lediglich die Oberfläche des Nickeldrahts oxidiert wurde. Die weitere Oxydation ist aufgrund der dafür notwendigen Diffusion der O^{2-} durch die Oxidschicht stark gehemmt (siehe Kap. 4.3). Eine optische Untersuchung des Nickelnetzes nach dem Ausbau der Zellen zeigte dann auch keine Schädigung auf.

Die Substitution des Ni-Slurrys durch ein gesintertes Ni-8YSZ-Cermet als Stromkollektor führte zu einer deutlichen höheren Redox-Stabilität (Bild 7.23). In diesem Fall lag die Zunahme des Polarisationswiderstands nach fünf Redox-Zyklen bei lediglich 12 %. Der Ladungstransportwiderstand zeigte keine Veränderung. Es wurde lediglich eine Zunahme der Hemmung des Gastransports in der Anodenstruktur festgestellt. Der Grund könnte in einer Abnahme der Porosität liegen. Aufgrund der hohen Redox-Stabilität war es bei diesen Zellen dann anschließend auch möglich Langzeitmessungen durchzuführen, die ebenfalls zu keiner Degradation führten. Ein weiterer Beweis für die Wichtigkeit der Mikrostruktur für die Stabilität der Anode.

Ein Blick auf das Oxydationsverhalten der Anoden mit verschiedenen Stromsammlerschichten, welches eine Erklärung für die unterschiedliche Redox-Stabilität gibt, liefert Bild 7.33. Es ist in allen drei

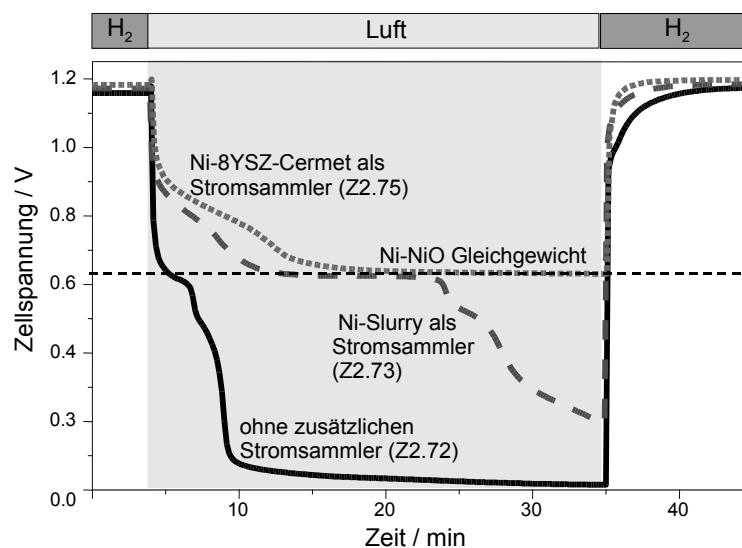


Bild 7.33: Verlauf der Zellspannung während eines Redox-Zyklus in Abhängigkeit des Anodentyps. Zusätzlich ist die Gleichgewichtsspannung des Ni-NiO-Systems eingezeichnet.

Fällen, ähnlich dem Oxydationsverhalten, welches an Bulkproben beobachtet wurde (Kap. 4.3), eine Abnahme der Zellspannung in zwei Stufen erkennbar. Die Zwischenstufe liegt bei einer Zellspannung von ca. 650 mV. Dies entspricht der thermodynamischen Gleichgewichtsspannung des Systems Ni-NiO. Durch die beginnende Oxydation des Nickels in der Anode ergibt sich folgende elektrochemische Zellkonfiguration



Da auf beiden Seiten der Zelle Luft vorliegt, sollte die Zellspannung Null sein. Jedoch bestimmt sich der $p(O_2)$ an der Anodenseite zunächst durch das Metall-Metalloxyd-System Ni-NiO solange metallisches Nickel noch vorhanden ist [108]. Ausgehend von folgender Reaktionsgleichung



kann die EMK bestimmt werden.

$$\text{EMK} = -\frac{\Delta G}{nF} \quad (7.13)$$

Mit $\Delta G = -251 \text{ kJ/mol}$ bei 1000°C [303] und $n = 4$ ergibt sich eine EMK von 650 mV. Dies bedeutet, solange die Zellspannung bei dieser Gleichgewichtsspannung liegt, ist noch metallisches Nickel in der Anode vorhanden und erst bei Erreichen der Nulllinie ist die Oxydation vollständig abgeschlossen²⁰. Die erste Stufe stellt somit eine oberflächliche Oxydation dar, deren Reaktionsfront entsprechend Kap. 4.3 langsam voranschreitet.

Die Oxydationszeiten in Bild 7.33 erhöhen sich entsprechend der Redox-Stabilität. Bei der Anodenmatrix ohne schützende Stromsammelerschicht ist die Oxydation am schnellsten innerhalb von 10 min abgeschlossen. Dies ist vergleichbar mit Werten, die bei Untersuchungen in der Thermowaage an Bulkproben ermittelt wurden. Bei den anderen beiden Zellen dauert es alleine 10 min bis die Ni-NiO-Gleichgewichtsspannung erreicht ist. Im Falle des Ni-Slurry schreitet die Oxydation nach einer knapp zehnmütigen Haltephase schnell weiter voran, wohingegen beim Ni-8YSZ-Cermet die Zellspannung bis zum Wiedereinschalten der H₂-Versorgung unverändert bei der Gleichgewichtsspannung bleibt. Dieser Unterschied ist auch bei der anschließenden Reduktion erkennbar. Der Abschluss der Reduktion, d. h. das Erreichen der maximalen Zellspannung²¹, erfolgt in umgekehrter Reihenfolge zur Oxydation. Für die Anodenmatrix ohne Stromkollektor liegt der Zeitraum bei 5 min. Dies ist erstaunlicherweise deutlich weniger als bei vergleichbaren Messungen in der Thermowaage, die eine Reduktionszeit von 15 min ergaben. Dies könnte an dem hier wesentlich höherem H₂-Volumenstrom liegen.

Dies ist ein eindeutiger Hinweis, dass die Oxydationskinetik entscheidend für die Redox-Stabilität ist. Eine schnelle Oxydation führt zu mechanischen Spannungen in der Anode aufgrund der Volumenzunahme des Nickels, die zu irreversible Schädigungen führt. Stathis et al. [279] konnten ebenfalls zeigen, dass im Falle langsamer Oxydation von Ni-YSZ-Anodensubstraten keine Rissbildung auftritt. Die langsame Oxydation der Zelle mit einem Ni-Slurry als Stromkollektor, welche aber dennoch einen starken Anstieg des Polarisationswiderstands nach der Redox-Zyklisierung aufwies, widerspricht scheinbar dieser Annahme. Die langsame Oxydation ist jedoch hauptsächlich auf die größere Masse an vorhandenem Nickel zurückzuführen. Aufgrund der hohen Porosität des Slurrys ist eine schnelle Oxydation der aktiven Anodenschicht zu vermuten, so dass die Oxydation ähnlich katastrophal wie ohne Stromkollektor ausfällt. Dies bestätigten auch die REM-Aufnahmen (Bild 7.28). Erst durch die Wahl eines gesinterten Ni-YSZ-Cermets als Stromkollektor wird die Oxydationsgeschwindigkeit in der elektrochemisch aktiven Anodenschicht — und diese ist entscheidend — deutlich reduziert. Mikrostrukturelle Änderungen in der Stromkollektorschicht sind weniger gravierend. Wobei auch hier darauf zu achten ist, dass durch die Agglomeration nicht die Perkolationschwelle unterschritten wird (siehe Kap. 4.5.6), so dass die Leitfähigkeit drastisch absinkt.

Die ausserordentliche Redox-Stabilität der Mehrschicht-Anode mit einem Cermet als Stromkollektor konnte in einem abschließenden Experiment demonstriert werden. Die Anzahl der Redox-Zyklen wurde auf 20 erhöht und neben Impedanzmessungen wurden U/I-Kennlinien aufgenommen. Während den ersten fünf Zyklen war statt einer Leistungsabnahme sogar eine Zunahme zu erkennen (Bild 7.24 und 7.25) und bis zum 10. Zyklus war kaum Degradation nachweisbar. Nach 20 Redox-Zyklen lag die Degradation bei lediglich 15 %, so dass ein vernünftiger Zellbetrieb durchaus noch machbar war. Im Relaxationsspektrum (Bild 7.26), welches bei OCV aufgenommen wurden, konnte in Übereinstimmung mit den U/I-Kennlinien innerhalb der ersten fünf Redox-Zyklen keine Veränderung nachgewiesen werden. Nach dem 14. Zyklus ist eine Zunahme des Ladungstransportwiderstands sowie eine Hemmung der Gasdiffusion feststellbar. Die Zunahme der Polarisationswiderstände ist aber keinesfalls katastrophal. REM-

²⁰ aufgrund der kleineren Oberfläche des Nickeldrahts ist eine deutlich langsamere Oxydation desselben zu erwarten.

²¹ Hier ist die zusätzliche EMK durch das Ni-NiO-System der eigentlichen EMK aufgrund des unterschiedlichen $p(\text{O}_2)$ in den beiden Gasräumen entgegengesetzt.

Aufnahmen demonstrieren dann auch eine unveränderte Mikrostruktur in der elektrochemisch aktiven Schicht, wobei im Stromkollektor wiederum Nickelagglomeration auftrat (Bild 7.29). Interessante Einblicke lieferte eine Analyse der Anodenoberfläche. Die Stromsammlerschicht weist ein großflächiges Rissmuster mit Rissbreiten im Bereich von 20 µm auf, so dass die gesamte Fläche in kleine Parzellen, welche keinen Kontakt mehr untereinander haben, aufgeteilt wurde. Dies erklärt die Zunahme des Ladungstransportwiderstandes, wobei es dennoch erstaunlich ist, dass die Anode weiterhin eine vernünftige Leistung lieferte. In den Rissen ist auch eine Veränderung der aktiven Anodenschicht erkennbar, da sie hier nicht mehr vom Stromkollektor vor Atmosphärenwechseln geschützt ist. Dies unterstreicht die Rolle des Stromkollektors als eine Art Schutzschicht für die elektrochemisch aktive Anodenschicht.

7.3.2.3 Modell für Agglomeration

Die bisher vorgestellten Untersuchungen zur Langzeit- und Redox-Stabilität von siebgedruckten Anoden sowie die Untersuchungen an Bulkproben weisen Gemeinsamkeiten auf. In allen Fällen tritt unterschiedlich stark die Agglomeration von Nickelpartikeln auf. Dies hat verschiedene nachteilige Folgen für die Leistungsfähigkeit der Anode. Im elektrochemisch aktiven Volumen führt dies zu einer Abnahme der TPB aufgrund einer Verminderung der katalytisch aktiven Oberfläche, so dass die Polarisationsverluste anstiegen. Dies wurde mehrfach in der Literatur als Ursache der Degradation von SOFC-Anoden auf der Basis von Nickel angegeben [2, 72, 98, 139–141, 145, 186, 200–203, 308]. Desweiteren kann die Agglomeration zum Aufbrechen von Verbindungen der Nickelkörner untereinander führen, so dass Bereiche der Anode vollständig inaktiv werden. Eine Abnahme der elektrischen Leitfähigkeit ist ebenfalls möglich und wurde auch beobachtet [154, 269, 299]. Dies kann sich in Hinblick auf eine Verschiebung der Perkolationsschwelle zu höheren Volumenanteilen an Nickel bei einer Zunahme des Korndurchmessers von Nickel als katastrophal erweisen (siehe Kap. 4.5.6). Verschiedene Modellierungen der Anodenmikrostruktur bestätigen den negativen Einfluss der Nickelagglomeration auf den Polarisationswiderstand bzw. die Leitfähigkeit [132, 133, 154, 286].

Die meisten Überlegungen gehen von der Annahme aus, dass die Nickelagglomeration allein durch die hohe Temperatur verursacht wird. Bekanntermaßen neigen Metalle bei Temperaturen, die über der Hälfte ihres Schmelzpunkts liegen, zu einer Versinterung um ihre Oberfläche zu minimieren. Der Schmelzpunkt von Nickel liegt bei 1453 °C [303], so dass bei den Betriebstemperaturen der SOFC dieser Effekt durchaus nicht vernachlässigbar ist. Jedoch existieren verschiedene Untersuchungen, die zeigen, dass bei reinem H₂ kaum bis gar keine Agglomeration auftritt [64, 70]²². Der Zusatz von bereits kleinen Mengen Wasserdampf führt jedoch zu einem Anstieg der Agglomeration [2, 251]. Wobei das Zusammenkommen von elektrischem Stromfluss und Wasserdampf das ganze beschleunigt. In [201–203] konnte deutlich gezeigt werden, dass in den Bereichen der Anode, welche nicht von Strom durchflossen waren, trotz hoher Temperatur und Wasserdampfgehalt (950 °C, 80 %) über einen Zeitraum von 900 h keine Agglomeration nachweisbar war im Gegensatz zu den elektrisch belasteten Bereichen, welche eine massive Agglomeration aufwiesen. Dies war bei den Langzeitmessungen hier ebenfalls der Fall. Die Agglomeration in der unbelasteten Referenzanode, war deutlich geringer als in der Arbeitselektrode. Die dennoch vorhandene Agglomeration ist auf die Redox-Zyklen vor der Langzeitmessung zurückzuführen.

Anhand der hier ebenfalls beobachteten Bildung von Nickelagglomeraten bei der Redox-Zyklisierung wird nun ein Modell für die Nickelagglomeration entwickelt werden, welches zeigen soll, dass die Degradationsmechanismen Langzeitbelastung bei Strombelastung sowie hoher Brenngasausnutzung und Redox dieselbe Ursache haben.

Zunächst einmal soll die Agglomeration bei der Redox-Zyklisierung betrachtet werden. In [313] kann-

²² Die Agglomeration von Nanopartikeln tritt auch hier auf. Interessanter ist jedoch die Ausbildung von Agglomeraten im Mikrometerbereich.

te gezeigt werden, dass die Oxydation von Nickelteilchen zu einem Kornwachstum führt. Dies ist in Bild 7.34 veranschaulicht. Die Nickelkörner, welche anfangs (Stufe I) aneinander stoßen (Bild 7.34 oben) oder

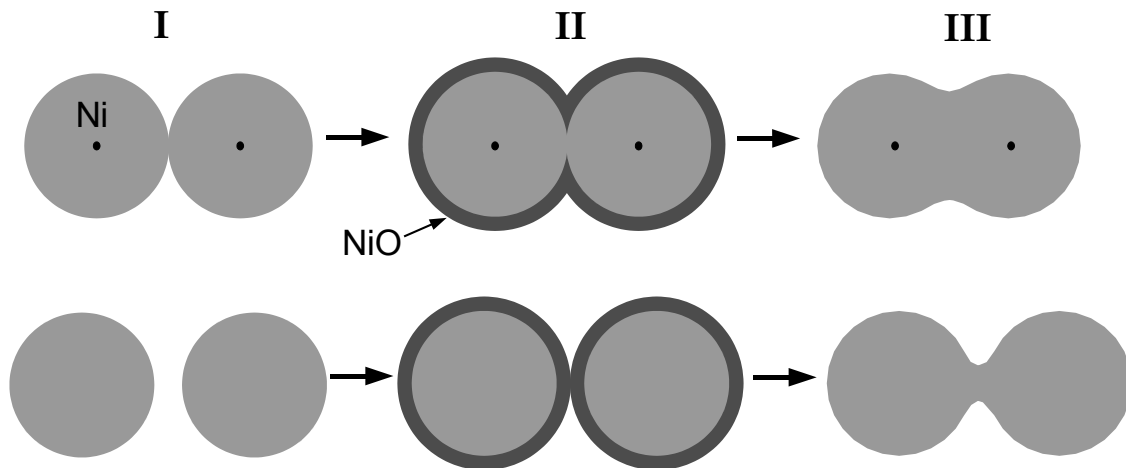


Bild 7.34: Modellhafte Vorstellung der Nickelagglomeration aufgrund der Oxydation (angedeutet durch die dunkelgraue Färbung in Stufe II) und dem damit verbundenen Versintern der größeren NiO-Körner, so dass nach der Reduktion ein großes versintertes Nickelkorn entsteht (III). Die Stärke der Versinterung hängt von der Nähe der Nickelkörner zu Beginn der Oxydation ab (I).

durch einen kleinen Zwischenraum getrennt sind (Bild 7.34 unten), unterliegen bei der Oxydation (Stufe II) einem Kornwachstum²³, so dass die Kontaktfläche zwischen den Partikeln vergrößert wird bzw. erstmals zustande kommt. Aufgrund der exothermen Natur der Oxydation kann ein Materialfluss an die Sinterhalse stattfinden, so dass diese stärker ausgeprägt werden und die Teilchenzentren sich einander nähern. Nach der Reduktion (Stufe III) der Partikel bleiben diese Sinterhalse bestehen, so dass vorhandene Sinterhalse vergrößert werden bzw. sich erstmals ausbilden. Dies erklärt die Bildung von Agglomeraten bei der Redox-Zyklisierung sowie das Aufbrechen der keramischen YSZ-Struktur, falls bei der Reoxydation der nun größeren Nickelpartikel nicht genügend Freiraum vorhanden ist.

Beim Betrieb der Anode mit hohem Wasserdampfanteil und Stromfluss sollte eigentlich keine Oxydation des Nickels auftreten. Erst bei einem Wasserdampfgehalt von über 90 % scheint dies thermodynamisch relevant zu werden. Betrachtet man jedoch nicht die globale Zusammensetzung der Atmosphäre sondern lokale Gegebenheiten an der TPB, ändert sich die Lage. Die elektrochemische Oxydation von H_2 führt im gleichen Maße zur Abnahme des H_2 wie zur Zunahme des Wasserdampfs. Aufgrund der elektrochemischen Reaktion wird Wärme freigesetzt, da die Umwandlung der chemischen Energie in elektrische Energie nicht mit einem Wirkungsgrad von 100 % erreicht werden kann und desweiteren führt der elektrische Stromfluss ebenfalls zu einer lokalen Temperaturerhöhung. Bei bereits hohem Wasserdampfgehalt in der Atmosphäre und schlechten Abtransport des Wasserdampfes durch die dünnen Poren der Anode, wird die Desorption des Wassers gehemmt. Dies kann dazu führen, dass sich an der Oberfläche des Nickels eine Oxidschicht bildet [100], welche ihrerseits aufgrund der Oxydation Wärme freisetzt und zudem den Stromfluss einschnürt, so dass eine weitere Temperaturerhöhung stattfindet. Nun kann der Prozess der Versinterung in Bild 7.34 erfolgen. Hierbei ist keine vollständige Oxydation der Nickelpartikel, welche relativ langsam ist, notwendig. Ein oberflächlicher Oxidfilm kann bereits zu einer Vergrößerung der Sinterhalse führen. Wie in Kap. 4 dargestellt, ist die Oxydation von Nickel mit einem Transport von Nickelleerstellen verbunden, so dass ein Materiefluss stattfindet. Desweiteren kann die Stomdichte in den je nachdem dünnen Sinterhälsen hohe Werte erreichen, so dass *Elektromigration*, welche einen Transport von Atomen aufgrund des elektrischen Stromflusses beschreibt, möglich

²³ Die Volumenzunahme von Nickel zu NiO liegt bei 70 %.

ist [300]. Bereits auf Seite 29 wurde dargestellt, dass die reale Stromdichte in der Anodenmikrostruktur mindestens um den Faktor 3 größer ist, als die auf die Elektrodenfläche bezogene Stromdichte, welche in der Regel angegeben wird.

Da dieser Bereich der Anode nun aufgrund der Oxydation inaktiv wird, nimmt der Wasserdampfgehalt sowie die Temperatur ab und die Reduktion der Oxidschicht kann erfolgen. Durch die vorübergehende Oxydation hat aber wie bei den Redox-Untersuchungen eine Versinterung der Nickelpartikel stattgefunden. Dies zeigt, dass das Zusammenspiel von elektrischem Stromfluss, hohem Wasserdampfgehalt sowie Temperatur und elektrochemischer Reaktion durchaus als Ursache für die Agglomeration angesehen werden können.

Überlegungen zur Bildung von leicht flüchtigem Ni(OH)_2 , welches sich bei hohen Temperaturen und Wasserdampfgehalt bilden kann [99], können als Ursache der Agglomeration ausgeschlossen werden. Denn dieser Effekt sollte unabhängig von der Strombelastung nur durch die Temperatur und Gaszusammensetzung stattfinden. Generell, kann aber ein leichter Abtransport von Nickel mit dem Brenngas über flüchtiges Ni(OH)_2 nicht ganz ausgeschlossen werden.

Kapitel 8

Zusammenfassung

Die Hochtemperatur-Festelektrolyt-Brennstoffzelle SOFC stellt als effizienter elektrochemischer Energiewandler eine zukunftsweisende Technologie zur wirtschaftlichen und umweltfreundlichen Erzeugung elektrischer Energie dar. Die Leistungsfähigkeit und insbesondere Lebensdauer der Einzelzellen sind entscheidende Kriterien um in Konkurrenz zu bestehenden Energieerzeugungssystemen die wirtschaftliche Nutzung von Brennstoffzellen in naher Zukunft zu ermöglichen. Die auftretenden Verluste sind dabei hauptsächlich auf Polarisierungseffekte an der Dreiphasengrenze Elektrode/Elektrolyt/-Gasraum und bei den in dieser Arbeit untersuchten Einzelzellen mit einem dicken Elektrolytsubstrat als tragendem Element ebenfalls auf ohmsche Verluste im Elektrolyt zurückzuführen. Kenntnisse der Verlustmechanismen können sowohl bei der Verbesserung bestehender System hilfreich sein als auch bei der Neuentwicklung von Einzelzellen unterstützend wirken. Vielfältige Degradationsmechanismen können während des angestrebten langjährigen Betriebs auftreten. Zur zukünftigen Minimierung oder gar Vermeidung solcher Degradationseffekte sind Kenntnisse derselben vonnöten. Ein weiterer wichtiger Aspekt, der insbesondere für die Markteinführung der Brennstoffzellentechnologie als essentiell anzusehen ist, sind die Herstellungskosten. Von daher sollten Strategien zur Verbesserung der Leistungsfähigkeit und Erhöhung der Langzeitstabilität kostengünstige Verfahren, welche auch großtechnisch sinnvoll einsetzbar sind, bevorzugen bzw. deren Potential besser ausschöpfen.

Trotz langjähriger und vielfältiger Untersuchungen der Materialsysteme YSZ bzw. Ni-YSZ, welche in relevanten SOFC-Systemen fast ausschließlich als Elektrolyt- bzw. Anodenmaterial eingesetzt werden, sind dennoch einige Fragestellungen nicht zufrieden stellend geklärt und Probleme ungelöst geblieben. Ziel dieser Arbeit war daher die Entwicklung und Charakterisierung einer Anodenstruktur für die SOFC, die unter realen Betriebsbedingungen die geforderte Leistungsfähigkeit und Langzeitstabilität aufweist. Zur Erreichung dieses Ziels sollte die Anode aus mehreren Funktionsschichten aufgebaut werden, so dass eine lokale Trennung der vielfältigen Aufgaben der Brenngaselektrode möglich war und die Funktionsschichten eine für ihre Aufgabe optimale Zusammensetzung und Mikrostruktur aufwiesen. Als Basis der Entwicklung einer solchen Mehrschicht-Anode sollte nach wie vorher eine Ni-YSZ-Cermetanode dienen, wobei gezeigt werden sollte, dass die gestellte Aufgabe allein durch Variation der Mikrostruktur erfüllt werden kann, denn die Ni-YSZ-Cermetanode ist ein Zweiphasensystem, dessen Eigenschaften sehr stark durch die Topologie beeinflusst wird. Im Hinblick auf die Langzeitstabilität spielte bei den in dieser Arbeit untersuchten Einzelzellen auch das Elektrolytsubstrat bzw. das Elektrolytmaterial YSZ, welches ebenso in der Anodenstruktur Einsatz findet, eine gewichtige Rolle und war daher Gegenstand von Untersuchungen. Technologische Problemstellungen, welche die Herstellung von Einzelzellen mit Mehrschicht-Anode betrafen, und darauf abzielende Lösungsvorschläge wurden ebenfalls erarbeitet und analysiert.

Da die Herstellung und elektrochemische Charakterisierung von Einzelzellen mit derartigen Mehrschicht-Anoden in der Regel sehr zeitaufwendig ist und verschiedene Verlustmechanismen und Degradationsprozesse unter realen Betriebsbedingungen gleichzeitig auftreten und daher schlecht separierbar sind, wurden in einem ersten Schritt homogene Anodenstrukturen als Bulkkeramik hergestellt und charakterisiert. Die Untersuchungen umfassten die thermische Ausdehnung — ein sehr wichtiges Kriterium für die Kompatibilität von Komponenten für den Hochtemperatureinsatz — sowohl in oxidierender als auch in reduzierender Atmosphäre, die für den Gastransport in den Elektroden wichtige Porosität, die Kinetik der Oxydation bzw. Reduktion und insbesondere die strukturelle Integrität bei Wechsel der Gasatmosphäre von reduzierend zu oxidierend und umgekehrt (Redox-Stabilität). Alle Untersuchungen erfolgten unter Variation der Zusammensetzung und Mikrostruktur der Anodenstrukturen und dienten als Richtlinien für die Entwicklung der Mehrschicht-Anode.

Es zeigte sich, dass ein Nickelanteil von mehr als 65 mol%¹ für die Anode empfehlenswert ist, da ansonsten die für einen ungehinderten Gastransport notwendige Porosität nicht erreicht wird. Zudem besteht bei einem derart niedrigen Nickelanteil, die Gefahr, dass je nach Korngrößenverhältnis von Nickel zu YSZ die Perkolationsschwelle unterschritten wird, so dass die Leitfähigkeit und der Polarisationswiderstand drastisch abfällt. Dies ist auch in Hinsicht auf die Langzeitstabilität und die dabei möglicherweise auftretende Nickelagglomeration zu beachten. Generell konnte festgestellt werden, dass insbesondere strukturelle Eigenschaften des Anodencermets nicht unbedingt vom Anteil und der absoluten Korngröße der beiden Komponenten sondern eher von deren Korngrößenverhältnis abhängen. So wies der thermische Ausdehnungskoeffizient bei einem Korngrößenverhältnis NiO zu YSZ von 3:2 und 75 mol% NiO ein Minimum von $12.3 \cdot 10^{-6} \text{K}^{-1}$ auf. Dies wurde auf die unterschiedliche Packungskonstellation in Abhängigkeit der Korngrößenverhältnisse zurückgeführt.

Die Untersuchungen zur Oxydation- und Reduktionskinetik in der Thermowaage ergaben in beiden Fällen einen komplexen vier- bis sechsstufigen Reaktionsmechanismus, der sich in zwei konkurrierende Reaktionspfade aufspaltet. Anhand der Variation verschiedener Betriebs- und Herstellungsparameter konnte gezeigt werden, dass jeweils zu Beginn eine Phasengrenzreaktion, welche sehr stark von der spezifischen Oberfläche anhängt, die Reaktionsrate bestimmt und mit Fortschreiten der Oxydation/Reduktion die Diffusion unterschiedlicher Spezies der hemmende Schritt wird. Ein Vergleich von reinem NiO/Ni-Pulver mit NiO/Ni-YSZ-Bulkproben wiesen auf einen deutlichen Einfluss des YSZ auf die Kinetik hin, welche nicht allein anhand der verminderten Oberfläche durch den Sintervorgang erklärt werden konnte. Bei Anwesenheit von YSZ wurde eine Abnahme der Reduktionsrate und eine deutliche Zunahme der Oxydationsrate festgestellt. Dies konnte anhand der Sauerstoffionenleitung im YSZ, welche die Diffusionsvorgänge im NiO bzw. Nickel hemmt bzw. unterstützt, schlüssig erklärt werden. Bei 950 °C lag der Zeitraum für eine vollständige Reduktion bzw. Oxydation im Zeitraum von 10 bis 20 min. Diese Erkenntnisse waren wichtig für die nachfolgenden Untersuchungen zur Redox-Stabilität der Bulkkeramiken. Bei allen untersuchten Proben konnte zwar bei der Reduktion keine Längenänderung im Dilatometer detektiert werden, jedoch führte die mehrmalige Reoxydation zu einer stetigen Volumenzunahme von bis zu 2.2 %, die je nach Mikrostruktur des Cermets in einer teilweise katastrophalen Rissbildung resultierte. Dies konnte auf eine Umstrukturierung der Nickelkörner während der Reduktion, die sodann bei der Reoxydation je nach Gefüge nicht genügend Platz für ihre Expansion vorfinden und somit die das Cermet stabilisierende keramische YSZ-Matrix aufbrechen, zurückgeführt werden. Es wurde festgestellt, dass eine poröse Struktur feinkörniger Partikel die Volumenänderung des Nickels während der Redox-Zyklen wesentlich besser zu verkraften scheint, als eine dicht gesinterte Struktur aus großen Partikeln. Weiterhin wiesen Cermets, deren Korngrößenverhältnis Nickel zu YSZ bei 5:2 lag, die geringste Längenänderung bei der Reoxydation auf. Eine Mikrostrukturanalyse offenbarte bei einer Vielzahl von Proben neben der Ausbildung von Rissen im Gefüge die Bildung von Nickelagglomeraten.

¹ dies entspricht 36 vol%

Die technologischen Aspekte der Arbeit umfassten die Optimierung des Binderausbrands und Sinterverfahrens von ZrO_2 -Elektrolytfolien unterschiedlicher Dotierung sowie die Untersuchungen bezüglich des Cosinterns von Anode und Elektrolyt. Die Optimierung technologischer Schritte ist nicht für die Senkung der Herstellkosten wichtig, sondern kann auch zu Verbesserungen in den Eigenschaften führen.

Die Optimierung des Sinterverhaltens von Elektrolytsubstraten auf ZrO_2 -Basis umfasste eine thermokinetische Analyse sowohl des Ausbrands der organischen Bestandteile in der Grünfolie (Binderausbrand) als auch des eigentlichen Sintervorgangs. In beiden Fällen wurde mit Hilfe thermoanalytischer Messungen (Thermowaage/Dilatometer) ein mathematisches Modell basierend auf der Formalkinetik erstellt. Die Modelle wurden direkt aus den Messkurven ohne weitere Kenntnisse der tatsächlichen physikalisch/chemischen Prozesse abgeleitet, wobei zusätzliche Kenntnisse der physikalischen/chemischen Vorgänge, insbesondere bei Auswahl des Reaktionstyps für einen Teilprozess, unterstützend wirkten. Eine direkte physikalisch/chemische Modellierung des Binderausbrands sowie des Sinterverhaltens erschien als wenig aussichtsreich, da zu wenig Kenntnisse über die komplexen inneren Vorgänge bekannt sind. Die Modellparameter wurden mittels multivariater nichtlinearer Regression der Messkurven gewonnen, welche vertrauenswürdiger Ergebnisse als der Einzelkurvenfit liefert. Die Validierung der thermokinetischen Modelle erfolgte durch direkten Vergleich von vorhergesagter und realer Messkurve und ergab sowohl beim Binderausbrand als auch beim Sintervorgang eine hervorragende Übereinstimmung. Anhand dieser Modelle war es dann möglich ohne zusätzliche Messungen den Verlauf der Massenabnahme beim Binderausbrand bzw. die Schwindungskurve für beliebige Temperaturprofile rechnerisch nachzubilden, solange die Zusammensetzung und Herstellungsparameter der Grünfolien nicht verändert wurden. Dies ist bei der Optimierung von Temperaturprofilen sehr hilfreich. Bei der Findung eines optimalen Temperaturprofils für den Binderausbrand zeigte sich, dass die Bildung von Poren oder Rissen während des Ausbrands unbedingt zu vermeiden sind, da sie den nachfolgenden Sintervorgang behindern und je nachdem auch danach bestehen bleiben können. Zur Vermeidung dieser Risse ist daher ein langsamer Ausbrand zu empfehlen, wobei eine konstante Massenabnahme vorzuziehen ist, da sie in weniger Zeit dieselben Ergebnisse wie ein Temperaturprofil mit kleiner konstanter Heizrate liefert. Die Wahl eines optimalen Temperaturprofils für den Sintervorgang erfolgte unter den Gesichtspunkten einer riss- und porenfreien Mikrostruktur bei kleinstmöglicher Maximaltemperatur und kürzestmöglicher Sinterzeit. Dies führte zur Anwendung eines Sinterprofils mit konstanter Sinterschwindung (RCS), welche im allgemeinen zu einer homogenen Mikrostruktur führt. Dadurch war es möglich, die maximale Sintertemperatur zu reduzieren und auch die Zeit für den gesamten Sintervorgang wesentlich zu verkürzen. Dies resultierte neben der Zeitersparnis auch in einem konservativen Einsatz der Wärmeenergie des Sinterofens, so dass im Vergleich zum traditionellen Sintern mit konstanter Heizrate eine deutliche Energieeinsparung möglich war. Dies kann insgesamt helfen die Herstellkosten zu reduzieren. Die Anwendung der thermokinetischen Analyse ist dabei nicht nur auf die Herstellung von Elektrolytsubstraten beschränkt sondern generell auf keramische Werkstoffe anwendbar.

Zur Erzielung einer guten mechanischen Haftung und zur Ausbildung einer ausgeprägten Grenzfläche Elektrolyt/Elektrode für geringe Polarisationsverluste, wurde ein gemeinsames Sintern (Cosinter) von Elektrolytgrünfolie und darauf siebgedruckter Anode als vorteilhaft angesehen. Dieser Schritt ist auch aus Sicht der Herstellkosten zu begrüßen. Es zeigte sich jedoch, dass die große Schwindungsdifferenz zwischen Anode und Elektrolyt ein Aufwölben bzw. Zerschneiden des Verbundes zur Folge hatte. Um eine Modifikation der Ausgangsstoffe zu vermeiden, die im Falle der Elektrolytgrünfolien sowieso undenkbar war, da diese von kommerziellen Anbietern erworben worden waren und eine Einflussnahme auf die Herstellungsparameter somit unmöglich war, wurde eine alternative Methode gewählt. Theoretische Überlegungen zur Ursache der mechanischen Spannungen beim Cosintern ergaben, dass neben der Reduktion der Schwindungsdifferenz auch die Verminderung des E-Moduls der Anode zur Abnahme der mechanischen Spannungen führt. Durch Unterteilung der Anode in viele kleine

Teil-Elektroden konnte experimentell gezeigt werden, dass die Aufwölbung aufgrund der makroskopischen Erhöhung der Porosität, welche eine Abnahme des E-Moduls zur Folge hat, vermindert werden konnte. Zur Klärung der Frage, welche geometrische Form der Anodenmatrix als optimal anzusehen ist, wurde auf die Finite-Elemente-Methode (FEM) zur Simulation der Aufwölbung bzw. der inneren mechanischen Spannungen von Modellproben zurückgegriffen. Es wurde ein relativ einfacher Modellansatz gewählt, der aber dennoch seine Berechtigung unter Beweis stellen konnte. Es wurde von einem mechano-elastischem Verhalten von Anode und Elektrolyt ausgegangen, wobei die sich ergebenden Spannungen ausschliesslich durch die Gesamtschwindungsdifferenz am Ende des Sintervorgangs hervorgerufen wird. Die Schwindungsdifferenz wurde hierfür wie eine Differenz der thermischen Ausdehnungskoeffizienten von Anode und Elektrolyt behandelt und mittels linearer pseudo-thermischer Ausdehnungskoeffizienten beschrieben. Eine Zeitabhängigkeit wurde explizit ausgeschlossen, da das Ziel der FEM-Modellierung lediglich in der Beschreibung des Zustands nach dem Cosintern und nicht während des Cosinterns lag. Die Modellparameter wurden aus dilatometrischen Untersuchungen zur Gesamtschwindung von Anode und Elektrolyt und anhand der Krümmungsradien von verschiedenen cogesinterten Modellproben gewonnen. Trotz des einfachen Modellansatzes konnte eine gute Übereinstimmung zwischen den Krümmungsradien der Simulation und der realen Modellproben erzielt werden.

Es zeigte sich, dass die Segmentierung der Anode zu einer Relaxation der Spannungen im Bereich zwischen den Teil-Elektroden den sogenannten Kanälen führt. Daher sollte die Breite der Kanäle die Dicke des Elektrolyten nicht unterschreiten. Ein Vergleich der Aufwölbung verschiedener Typen an Teil-Elektroden, welche sich sowohl in Größe als auch Form unterschieden, deutete darauf hin, dass letztendlich allein die Flächennutzung für die Größe der Aufwölbung ausschlaggebend ist. Ein Blick auf die Spannungsverteilung bei Unterdrückung der Aufwölbung wie es z. B. beim Sintern durch die Auflage eines Gewichts realisiert wird, offenbarte jedoch Unterschiede in den Geometrien für die Teil-Elektroden. So waren bei einer Anodenmatrix aus quadratischen Teil-Elektroden Spannungsspitzen an den Elektrodenecken sichtbar, welche Ausgangspunkte von Rissen sein können im Gegensatz zu einer wabenförmigen Anodenmatrix, welche eine homogene Spannungsverteilung erkennen lässt. Die schon von der Natur bevorzugte Wabenstruktur verbindet die hohe Flächennutzung der Quadrate mit den Vorteilen von kreisförmigen Elektroden, die keine störenden Ecken aufweisen. Zudem ergeben sich durch die Anordnung der Quadrate im Gegensatz zur Wabenstruktur Vorzugsrichtungen entlang den Kanälen, die eine Rissfortpflanzung unterstützen.

Die Überlegungen zur Segmentierung der Anode bieten auch bei der Thermozyklisierung Vorteile, da auftretende Spannungen aufgrund unterschiedlicher thermischer Ausdehnungskoeffizienten, welche oftmals einen Bruch der Zelle oder Delamination der Elektroden hervorrufen, aus dem gleichen Grunde verringert werden. Ebenso ist eine Übertragung der Segmentierung auch auf die Kathode oder andere funktionskeramischen Bauteile jenseits der SOFC bei denen mechanische Spannungen aufgrund unterschiedlicher thermischer Ausdehnungskoeffizienten oder Sinterschwindung ein Problem darstellen.

Anhand der Erkenntnisse aus den bisherigen Untersuchungen konnte die Herstellung einer Einzelzelle mit Mehrschicht-Anode angegangen werden. Eine Übertragung der Ergebnisse zum optimierten Sintern sowie der Segmentierung der Anode auf großflächige Einzelzellen mit einem Elektrolyt von $5 \times 5 \text{ cm}^2$ und einer Elektrode mit 10 cm^2 Fläche konnten problemlos realisiert werden. Die erste Anodenschicht, welche den elektrochemisch aktiven Part repräsentiert, wurde mit wabenförmiger Segmentierung auf den Elektrolyt im Grünzustand aufgedruckt und anschließend gemeinsam gesintert. Für das Cosintern kam ein optimiertes Sinterprogramm für den 8SZ-Elektrolyten zum Einsatz, welches eine Beschränkung der Maximaltemperatur auf 1350°C erlaubte. Höhere Temperaturen wurden aufgrund leichter Interdiffusion von Nickel in den Elektrolyten und starkem Kornwachstum in der Anode vermieden. Die Flächennutzung der Anode lag bei 68 % nach dem Sintervorgang. Ein ebener Verbund

war das Ergebnis mit guter Versinterung zwischen Anode und Elektrolyt, so dass eine hervorragende mechanische Haftung vorlag. Ebenso war in den Bruchaufnahmen eine ausgeprägte Dreiphasengrenze zu erkennen. In einem zweiten Siebdruckschritt wurde die zweite Anodenschicht, welche als Stromkollektor fungieren sollte, aufgedruckt und anschließend mit der ebenfalls aufgedruckten Kathode gemeinsam bei 1250 °C gesintert.

Die elektrochemische Charakterisierung von Einzelzellen mit einer Mehrschicht-Anode mit unterschiedlicher Zusammensetzung von aktiver und Stromsammlerschicht demonstrierten eindeutig eine lokale Trennung der Aufgaben der Anode in elektrochemische Oxydation und Stromtransport. Die Leistungsfähigkeit der Anode wurde maßgeblich durch die Mikrostruktur der unteren aktiven Anodenschicht geprägt, wobei eine Stromsammlerschicht egal welchen Typs in jedem Fall essentiell war. Dies konnte sowohl anhand von U/I-Kennlinien als auch durch Impedanzmessungen belegt werden. Desweiteren konnte gezeigt werden, dass die Elektrolytfläche zwischen den Teil-Elektroden der aktiven Anodenschicht, welche dennoch durch den Stromkollektor kontaktiert wurde, nur geringfügig zur Leistung beitrug. Somit war die prinzipielle Idee der lokalen Trennung der Aufgaben in der Mehrschicht-Anode erfolgreich bewiesen.

Anhand von U/I-Kennlinien und auch durch Impedanzmessungen konnte eine Hemmung der Diffusion in der aktiven Anodenschicht aufgrund zu geringer Porosität nachgewiesen werden. Diese geringe Porosität war auf die Druckspannungen in der Anode während des Cosinterns zurückzuführen. Um diesen Problem zu begegnen wurde das Nickeloxid in der aktiven Schicht bei der Herstellung durch Nickelhydroxid ($\text{Ni}(\text{OH})_2$) substituiert. Dieses gibt beim Sintern sein überschüssiges Wasser ab und kann daher als intrinsischer Porenbildner angesehen werden, so dass in der Tat eine höhere Porosität erzielt werden konnte. Zudem weist $\text{Ni}(\text{OH})_2$ weniger karzinogene Eigenschaften als NiO auf, was bei einer großtechnischen Produktion durchaus als relevant anzusehen ist. Die erhöhte Porosität wirkte sich äußerst positiv aus in einer um fast 70 % gesteigerten Leistungsfähigkeit gegenüber den Mehrschicht-Anoden mit geringer Porosität. Die erreichbare Stromdichte lag bei 950 °C und 0.7 V Zellspannung bei 0.5 A/cm^2 . Dabei ist zu beachten, dass die tatsächliche Elektrodenfläche aufgrund der Segmentierung bei lediglich 68 % liegt. Es ist jedoch durchaus möglich die Flächennutzung auf 81 % zu erhöhen, was in einer Stromdichte von 0.6 A/cm^2 resultieren würde. Abschließende Untersuchungen wiesen auf die unterschiedliche Leistungsfähigkeit der Zellen im Stackbetrieb aufgrund der Brenngasausnutzung hin.

Zur Identifikation der Verlustprozesse in der Anode wurde bei der Auswertung der Impedanzspektren auf das RELAX-Verfahren, welches diese in ein Relaxationsspektrum der Verlustprozesse transformiert, zurückgegriffen. Dies stellt einen modellfreien Ansatz zur Interpretation von Impedanzspektren dar und liefert zudem eine weitaus höhere spektrale Auflösung als der traditionelle Ortskurvenfit durch ein Ersatzschaltbild. Der Einsatz von Regularisierungsmethoden bei der Lösung der zugrunde liegenden Integralgleichung erlaubte eine weitgehend automatische Berechnung der Relaxationsspektren. Insgesamt fünf Verlustprozesse mit Relaxationsfrequenzen bei 2 Hz, 40 Hz, 600 Hz, 40 kHz sowie 360 kHz konnten separiert werden. Eine Variation verschiedener Betriebsparameter sowie der Mikrostruktur der Anode erlaubte Rückschlüsse auf die Verlustprozesse. Bei geringer Brenngasausnutzung dominiert der Verlustmechanismus bei 2 Hz, welcher der Adsorption/Desorption von Wasserstoff auf Nickel zugesprochen wurde. Ansonsten entpuppt sich der Ladungstransport, welcher invers proportional der Dreiphasengrenzlänge ist, als der geschwindigkeitsbestimmende Schritt. Desweiteren wurde ein Gasdiffusionsprozess im Anodengefüge, welcher bei geringer Porosität und hoher Stromdichte auftritt, identifiziert.

Neben der Leistungsfähigkeit ist wie eingangs erwähnt, die Langzeitstabilität ein entscheidendes Kriterium. Bei Langzeitmessungen von Einzelzellen mit Mehrschicht-Anode bei konstanter Stromdichte und Brenngasausnutzung über einen Zeitraum von mehr als 800 h konnte keine Degradation der Anode nachgewiesen werden. Vergleichbare 1-Schicht-Anoden zeigten unter identischen Bedingungen eine

eindeutige Degradation, die auf die Agglomeration des Nickels in der Anode zurückzuführen war, was zu einer Verkürzung der Dreiphasengrenzlänge führt. Mikrostrukturanalysen an Mehrschicht-Anoden hingegen enthüllten zwar ebenfalls eine Nickelagglomeration in der Stromsammlerschicht, jedoch waren keine mikrostrukturellen Änderungen in der aktiven Anodenschicht nachweisbar. Die Unterdrückung der Agglomeration wird zum einen auf die erhöhte Sintertemperatur, welcher zu einer Abnahme der Sinteraktivität führt und zum anderen auf eine Art Schutzwirkung des Stromkollektors zurückgeführt.

Untersuchungen zur Redox-Stabilität, welche *in-situ* während des Betriebs der Einzelzellen bei 950 °C durch instantanes Abschalten der H₂-Versorgung durchgeführt wurden, zeigten eindeutig, dass eine schützende Stromsammlerschicht aus einem gesinterten Cermet essentiell ist. Ansonsten ist eine teilweise Delamination der Anode bzw. die Bildung von Nickelagglomeraten in der aktiven Anodenschicht zu beobachten, welche schon nach wenigen Redox-Zyklen in einem drastischen Anstieg des Polarisationswiderstandes resultiert. Ein Ni-Slurry als Stromkollektor ist zwar leistungsmäßig gesehen einem gesinterten Cermet ebenbürtig, jedoch ist die Redox-Stabilität miserabel. Es konnte gezeigt werden, dass die Oxydationsrate ein entscheidendes Kriterium für die Redox-Stabilität darstellt. Bei einer langsamen Oxydation können mechanische Spannungen in der Anode aufgrund der Volumenzunahme des Nickels besser ausgeglichen werden, während eine schnelle Oxydation die Mikrostruktur aufbricht. Eine Modifikation der aktiven Anodenschicht durch den Einsatz von Ni(OH)₂ führte zu einer dramatischen Verbesserung der Redox-Stabilität. Das Durchlaufen von zehn Redox-Zyklen erfolgte ohne nennenswerte Degradation wie anhand von U/I-Kennlinien und Impedanzmessungen demonstriert werden konnte. Auch nach weiteren zehn Zyklen lag die Degradation bei lediglich 15 %, so dass ein vernünftiger Zellbetrieb durchaus noch machbar war. REM-Analysen konnten denn auch nur geringe mikrostrukturelle Änderungen in der aktiven Anodenschicht detektieren, wobei die Stromsammlerschicht massive Nickelagglomeration aufwies.

Basierend auf den Ergebnissen zur Langzeit- sowie Redox-Stabilität wurde ein Modell für die Nickelagglomeration entwickelt, welches zeigte, dass die Degradationsmechanismen Langzeitbelastung bei Strombelastung sowie hoher Brenngasausnutzung und Redox dieselbe Ursache haben. In beiden Fällen tritt Nickelagglomeration auf, die durch eine temporäre Oxydation des Nickels erklärt werden kann. Im Falle des Langzeitbetriebs ist dies auf das Zusammenspiel von elektrischem Stromfluss, hohem Wasserdampfgehalt sowie Temperatur und elektrochemischer Reaktion zurückzuführen.

Die Untersuchungen zur Langzeitbeständigkeit der elektrischen Leitfähigkeit von ZrO₂ dotiert mit Yttrium bzw. Scandium wurden an dünnen Elektrolytsubstraten mit hoher Reinheit der Ausgangspulver mittels 4-Punkt-Widerstandsmessung bei konstanter Strombelastung über Zeiträume von 1000 bis 3500 h durchgeführt. Während bei allen YSZ- sowie ScSZ-Proben mit Dotierkonzentrationen über 9 mol% die Leitfähigkeit während der Auslagerung geringe Degradation aufwies (maximal 5 % in 2000 h) konnte bei den Proben mit niedrigerem Dotiergehalt — je nach Herstellungs- und Betriebsparametern — eine Degradationsrate von 10 bis 30 % innerhalb der ersten 1000 h Auslagerungszeit detektiert werden. Die Abnahme der Leitfähigkeit setzte sich über einen Zeitraum von mehreren 1000 h mit abnehmender Degradationsrate fort und konnte mit einem exponentiellem Zeitgesetz mit zwei Zeitkonstanten beschrieben werden. Die Extrapolation der Degradationskurven wiesen auf maximale Degradationswerte von 30 bis 50 % bei 950 °C hin. Eine Absenkung der Betriebstemperatur auf 860 °C verringerte die Degradationswerte deutlich. Während die TZP-Substrate 3YSZ und 4ScSZ keinen Einfluss der Sintertemperatur als auch der Stromdichte auf ihr Degradationsverhalten offenbarten, konnte bei den 8YSZ ein deutlicher Einfluss sowohl von Sintertemperatur als auch der Stromdichte ermittelt werden. Bei allen Proben konnte nach der Alterung ein Anstieg der Aktivierungsenergie festgestellt werden. Generell sollte daher bei der Auslegung der Stackleistung basierend auf Einzelzellen mit Elektrolytsubstraten nicht die Anfangsleitfähigkeit zu Rate gezogen werden, sondern der Wert auf den die Leitfähigkeit nach wenigen 1000 h Betriebszeit fällt und dort die restlichen 90 % der Laufzeit des Stacks bleibt. Aufgrund der Ergebnisse

ist entweder ein Dünnschichtelektrolyt oder ein Elektrolytsubstrat aus 10YSZ, 10ScSZ oder 10Sc1CeSZ, welche kaum Degradation aufweisen, zu empfehlen. Wird jedoch zusätzlich die außerordentliche mechanische Festigkeit der TZP-Elektrolyte berücksichtigt, ist ein Substrat aus 6ScSZ zu empfehlen, welches nach der Alterung den höchsten ASR besitzt.

Anhand von Impedanzmessungen konnte ein Anstieg sowohl des Korn- als auch des Korngrenz- widerstands in unterschiedlichem Ausmaß je nach Betriebsbedingungen und Material festgestellt werden. Die Zunahme des Korngrenz- widerstands wurde dabei auf die Segregation der Dotierkationen zurückge- führt. XRD-Analysen zur Kristallstruktur ergaben keine Veränderungen, so dass das Fazit gezogen wur- de, dass Änderungen der Phasenzusammensetzung oder Ausscheidung von schlecht leitenden Phase als Ursache der Degradation auszuschließen sind, wie ebenfalls die Abscheidung von Verunreinigungen an den Korngrenzen. Vielmehr wird eine Clusterbildung der Dotierkationen bzw. die Bildung von ASSO- ziaten zwischen Dotierkation und Sauerstoffleerstelle als eine Erklärung der Alterung angesehen. Einige starke Indizien weisen darauf hin, jedoch sind sensiblere Analysemethoden noch notwendig um diese These zu bestätigen.

Als letztendliches Fazit lässt sich sagen, dass durch den Einsatz einer Mehrschicht-Anode mit ausge- wählter Herstellung und Mikrostruktur eine gegenüber einer 1-Schicht-Anode weitaus höhere Langzeit- als auch Redox-Stabilität erzielt werden kann. Dies beruht auf der lokalen Trennung von elektroche- misch aktiver und Stromsammlerschicht und der Stabilität der aktiven Schicht aufgrund der schützen- den Wirkung eines adäquaten Stromkollektors. Es konnte zudem gezeigt werden, dass dies allein durch eine Optimierung der Mikrostruktur ohne Zugriff auf alternative Anodenmaterialien erreicht werden konnte, da im Bereich der Funktionskeramiken und insbesondere bei einem Cermet die Mikrostruktur eine tragende Rolle spielt und die physikalischen Eigenschaften teilweise mehr beeinflusst als die rei- ne Materialauswahl glauben machen lässt. Die bisher erbrachte Leistung der Einzelzellen wird nicht als das Optimum betrachtet, sondern es ist durchaus noch Spielraum bei der Optimierung vorhanden. Ent- scheidend ist jedoch nicht die Leistung zu Beginn einer Messung sondern nach 1000 h Betriebszeit und dem Durchlaufen mehrerer Redox-Zyklen und dies unter realistischen Betriebsbedingungen.

Literatur

- [1] R.J. Aaberg, R. Tunold, S. Tjelle, R. Odegard, *Oxidation of CO and H₂ on Ni/YSZ Cermet Electrodes*, in F.W. Poulsen, N. Bonanos, S. Linderroth, M. Mogensen, B. Zachau-Christiansen (Eds.): Proc. 17th Risø Int. Symp. on Materials Science, Roskilde, p511-516, (1996)
- [2] R.J. Aaberg, R. Tunold, F.W. Poulsen, N. Bonanos, *Short Term Structural Changes in NiO/YSZ Electrodes upon Reduction*, in B. Thorstensen (Ed.): Proc. 2nd European SOFC Forum, Oberrohrdorf, p363-372, (1996)
- [3] O. Abe, J. Yamada, *Preparation of Multilayer Composites by Combination of Centrifugal Filter Pressing and Rate-Controlled Sintering*, J. Ceram. Soc. Jpn., **102**, p627-631, (1994)
- [4] J. Abel, A.A. Kornyshev, W. Lehnert, *Correlated Resistor Network Study of Porous SOFC Anodes*, J. Electrochem. Soc., **144**[12], p4253-4259, (1997)
- [5] T. Aida, A. Abudula, M. Ihara, *Direct Oxidation of Methane on Anode of Solid Oxide Fuel Cell*, in M. Dokiya, O. Yamamoto, H. Tagawa, S.C. Singhal (Eds.): Proc. 4th Int. Symp. on SOFC, Pennington NJ, p801-809, (1995)
- [6] H. Alexander, *Physikalische Grundlagen der Elektronenmikroskopie*, Teubner, Stuttgart, (1997)
- [7] ANSYS v5.4, FEM-Simulationstool, <http://www.ansys.com/>
- [8] C.C. Appel, N. Bonanos, *Structural and Electrical Characterisation of Silica-containing Yttria-stabilised Zirconia*, J. Eur. Ceram. Soc., **19**, p847-851, (1999)
- [9] C.C. Appel, N. Bonanos, A. Horsewell, S. Linderroth, *Ageing Behaviour of Zirconia Stabilised by Yttria and Manganese Oxide*, J. Mater. Sci., **36**, p4493-4501, (2001)
- [10] A.J. Appleby, F.R. Foulkes, *Fuel Cell Handbook*, Van Nostrand Reinhold, New York, (1989)
- [11] Y. Arachi, T. Asai, O. Yamamoto, Y. Takeda, N. Imanishi, K. Kawate, C. Tamakoshi, *Electrical Conductivity of ZrO₂ - Sc₂O₃ Doped with HfO₂, CeO₂ and GaO₃*, J. Electrochem. Soc., **148**[5], pA520-523, (2001)
- [12] A. Atkinson, A. Selcuk, *Mechanical Properties of Ceramic Materials for Solid Oxide Fuel Cells*, in U. Stimming, S.C. Singhal, H. Tagawa, W. Lehnert (Eds.): Proc. 5th Int. Symp. on SOFC, Pennington NJ, p671-680, (1997)
- [13] S. P. S. Badwal, M. V. Swain, *ZrO₂ - Y₂O₃: Electrical Conductivity of some Fully and Partially Stabilized Single Grains*, J. Mater. Sci. Lett., **4**[4], p487-489, (1985)
- [14] S.P.S. Badwal, *Effect of Dopant Concentration on the Grain Boundary and Volume Resistivity of Yttria-Zirconia*, J. Mater. Sci. Lett., **6**, p1419-1421, (1987)
- [15] S. P. S. Badwal, J. Drennan, *Yttria-Zirconia: Effect of Microstructure on Conductivity*, J. Mater. Sci., **22**[9], p3231-3239, (1987)
- [16] S. P. S. Badwal, *Yttria Tetragonal Zirconia Polycrystalline Electrolytes for Solid State Electrochemical Cells*, Applied Physics A, **A50**[5], p449-462, (1990)
- [17] S. P. S. Badwal, F. T. Ciacchi, D. V. Ho, *A Fully Automated Four-Probe DC Conductivity Technique for Investigating Solid Electrolytes*, J. Appl. Electrochem., **21**[8], p721-728, (1991)
- [18] S. P. S. Badwal, *Zirconia-Based Solid Electrolytes: Microstructure, Stability and Ionic Conductivity*, Solid State Ionics, **52**, p23-32, (1992)
- [19] S. P. S. Badwal, F. T. Ciacchi, V. Zelizko, *The Effect of Alumina Addition on the Conductivity, Microstructure and Mechanical Strength of Zirconia-Yttria Electrolytes*, Ionics, **4**[1-2], p25-32, (1998)
- [20] S.P.S. Badwal, F.T. Ciacchi, D. Milosevic, *Scandia-zirconia electrolytes for intermediate temperature solid oxide fuel cell operation*, Solid State Ionics, **136-137**, p91-99, (2000)
- [21] C. Bagger, P.V. Hendriksen, M. Mogensen, *Experimental Studies on Stacking of Planar SOFCs*, in U. Bossel (Ed.): Proc. 1st European SOFC Forum, Oberrohrdorf, p691-700, (1994)
- [22] A.J. Bard, L.R. Faulkner, *Electrochemical Methods*, John Wiley & Sons, New York, (2001)

- [23] E. Baur, H. Preis, *Über Brennstoff-Ketten mit Festleitern*, Z. Elektrochem., **43**, p727-32, (1937)
- [24] J.E. Bauerle, *Study of Solid Electrolyte Polarization by a Complex Admittance Method*, J.Phys.Chem.Solids, **30**, p2657-2670, (1969)
- [25] J. E. Bauerle, J. Hrizo, *Interpretation of the Resistivity Temperature Dependence of High Purity $(\text{ZrO}_2)_{0,90}(\text{Y}_2\text{O}_3)_{0,10}$* , J. Phys. Chem. Solids, **30**, p565-570, (1969)
- [26] W. Baukal, *Über die Kinetik der Alterung eines ZrO_2 -Festelektrolyten in Abhängigkeit vom Sauerstoff-Partialdruck*, Electrochim. Acta, **14**, p1071-1080, (1969)
- [27] J. F. Baumard, P. Abelard, *Defect Structure and Transport Properties of ZrO_2 -Based Solid Electrolytes*, in N. Claussen, M. Rühle, A.H. Heuer (Eds.): Science and Technology of Zirconia II, Columbus, Ohio, p555-571, (1984)
- [28] J.F. Baumard, P. Papet, P. Abelard, *Transport Properties of ZrO_2 -Based Solid Electrolytes*, in S. Somiya, N. Yamamoto, H. Yanagida (Eds.): Science and Technology of Zirconia IIIb, Westerville, Ohio, p779-788, (1988)
- [29] Michael Becker, *Entwicklung und Charakterisierung von kathodengestützten Dünnschichtelektrolyten*, Universität Karlsruhe (TH), IWE, Diplomarbeit, (2002)
- [30] A. Bezrukov, D. Stoyan, M. Bargiel, *Spatial Statistics for Simulated Packings of Spheres*, Image Anal Stereol, **20**, p203-206, (2001)
- [31] A. Bezrukov, M. Bargiel, D. Stoyan, *Statistical Analysis of Simulated Random Packings of Spheres*, Part. Part. Syst. Char., **19**, p111-118, (2002)
- [32] A. Bieberle, L.J. Gauckler, *Reaction Mechanism of Ni Pattern Anodes for Solid Oxide Fuel Cells*, Solid State Ionics, **135**, p337-345, (2000)
- [33] 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**[6], pA646-A656, (2001)
- [34] A. Bieberle, L.J. Gauckler, *State-Space Modeling of the Anodic SOFC System $\text{Ni}, \text{H}_2 - \text{H}_2\text{O} | \text{YSZ}$* , Solid State Ionics, **146**, p23-41, (2002)
- [35] J. Blumm, J. Opfermann, U. Janosovits, H.-J. Pohlmann, *Simulation of the sintering behaviour of high-tech ceramics by means of dilatometry and thermokinetic analysis*, High Temperatures - High Pressures, **32**, p567-572, (2000)
- [36] B. de Boer, *Hydrogen Oxidation at Porous Nickel and Nickel/Yttria-stabilised Zirconia Cermet Electrodes*, University of Twente, Diss. (1998)
- [37] B. Bonvalet-Dubois, G. Dhalenne, J. Berthon, *Reduction of NiO Platelets in a $\text{NiO} / \text{ZrO}_2(\text{CaO})$ Directional Composite*, J. Am. Ceram. Soc., **71**[4], p269-301, (1988)
- [38] B.A. Boukamp, *A Nonlinear Least Squares Fit Procedure For Analysis of Immittance Data of Electrochemical Systems*, Solid State Ionics, **20**[1], p31-44, (1986)
- [39] B.A. Boukamp, *EQUIVCRT Users Manual V 3.96*, (1989)
- [40] J. Botti, *The Revolution Through Evolution: Delphi Solid Oxide Fuel Cell for APU and Hydrogen Reformation*, Powertrain Int., **5**[4], p20-27, (2003)
- [41] R.N. Bracewell, *The Fourier Transform and Its Applications*, McGraw-Hill, New York, (1978)
- [42] G. Brankovic, Z. Brankovic, V.D. Jovic, J.A. Varela, *Fractal Approach to AC Impedance Spectroscopy Studies of Ceramic Materials*, J. Electroceram., **7**[2], p89-94, (2001)
- [43] I.A. Bronstein, K.A. Semendjajew, *Taschenbuch der Mathematik*, B.G. Teubner Verlagsgesellschaft, Stuttgart, (1992)
- [44] M.E. Brown, *The Prout-Tompkins Rate Equation in Solid-State Kinetics*, Thermochim. Acta, **300**, p93-106, (1997)
- [45] M. Brown, S. Primdahl, M. Mogensen, N.M. Sammes, *Minimum Active Layer Thickness for a Ni/YSZ Cermet SOFC Anode*, J. Austr. Cer. Soc., **34**[1], p248-253, (1998)
- [46] M.S. Brown, S. Primdahl, M. Mogensen, *Structure/Performance Relations for Ni/Yttria-Stabilized Zirconia Anodes for Solid Oxide Fuel Cells*, J. Electrochem. Soc., **147**[2], p475-485, (2000)
- [47] H.P. Buchkremer, U. Diekmann, D. Stöver, *Components Manufacturing and Stack Integration of an Anode Supported Planar SOFC System*, in B. Thorstensen (Ed.): Proc. 2nd European SOFC Forum, Oberrohrdorf, p221-228, (1996)
- [48] A.K. Burnham, *Computational Aspects of Kinetic Analysis*, Thermochim. Acta, **335**, p165-170, (2000)
- [49] B. Butz, *Transmissionselektronenmikroskopische Strukturuntersuchungen an gesintertem und gealtertem Y_2O_3 - dotiertem ZrO_2* , Universität Karlsruhe (TH), LEM, Diplomarbeit, (2004)

- [50] B. Cales, J.F. Baumard, *Transport Properties and Defect Structure of nonstoichiometric Ytria doped Ceria*, J. Phys. Chem. Solids, **45**[8/9], p929-935, (1984)
- [51] R.E. Carter, W.L. Roth, in C.B. Alcock (Ed.): *Electromotive Force Measurements in High-Temperature Systems*, Institution of Mining and Metallurgy, London, p125, (1968)
- [52] M. Cassidy, G. Lindsay, K. Kendall, *Production of YSZ-based Planar Solid Oxide Fuel Cells with Operating Temperatures of 750 to 800° C by Thick Film Methods*, in U. Bossel (Ed.): Proc. 1st European SOFC Forum, Oberrohrdorf, p577-586, (1994)
- [53] M. Cassidy, G. Lindsay, K. Kendall, *The Reduction of Nickel-Zirconia Cermet Anodes and the Effects on supported thin Electrolytes*, J. Power Sources, **61**[1-2], p189-192, (1996)
- [54] L. Chandra, R.P. Travis, E.P. Busso, G.A. Webster, *Prediction of Stresses Generated During Sintering of a Constrained Thin Film*, in U. Stimming, S.C. Singhal, H. Tagawa, W. Lehnert (Eds.): Proc. 5th Int. Symp. on SOFC, Pennington NJ, p681-690, (1997)
- [55] A. Cheikh, A. Madani, A. Touati, H. Boussetta, C. Monty, *Ionic Conductivity of Zirconia Based Ceramics from Single Crystals to Nanostructured Polycrystals*, J. Eur. Ceram. Soc., **21**[10-11], p1837-1841, (2001)
- [56] M. Chen, B. Hallstedt, L.J. Gauckler, *Thermodynamic Modeling of the $ZrO_2 - YO_{1.5}$ System*, Solid State Ionics, in press (2004)
- [57] F.T. Ciacchi, S.P.S. Badwal, *The System $Y_2O_3 - Sc_2O_3 - ZrO_2$: Phase Stability and Ionic Conductivity Studies*, J. Eur. Ceram. Soc., **7**, p197-206, (1991)
- [58] N. Claussen, *Microstructural Design of Zirconia-Toughened Ceramics (ZTC)*, in N. Claussen, M. Rühle, A.H. Heuer (Eds.): Science and Technology of Zirconia II, Columbus, Ohio, p555-571, (1984)
- [59] T.W. Clyne, P.J. Withers, *An Introduction to Metal Matrix Composites*, CUP, (1993)
- [60] K.S. Cole, *Membranes, Ions and Impulses*, University of California Press, Berkeley and Los Angeles, (1968)
- [61] 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**[11], p4019-4022, (1999)
- [62] D.J. Cumberland, R.J. Crawford, *Handbook of Powder Technology*, Elsevier Science Publishers, Amsterdam, (1987)
- [63] D.J. Cumberland, R.J. Crawford, *The Packing of Particles*, Elsevier, Amsterdam, (1987)
- [64] 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**, p2141-46, (1987)
- [65] B. Delmon, A. Roman, *Kinetic Study of the Reduction of Nickel Oxide near its Antiferromagnetic-Paramagnetic Transition*, J. Chem. Soc. Faraday Trans., **69**[5], p941-948, (1973)
- [66] A.L. Dicks, *Advances in Catalysts for Internal Reforming in High Temperature Fuel Cells*, J. Power Sources, **71**, p111-122, (1998)
- [67] T. van Dijk, A. J. Burggraaf, *Grain Boundary Effects on Ionic Conductivity in Ceramic $Gd_xZr_{1-x}O_{2-(x/2)}$ Solid Solutions*, Phys. Status Solidi A, **63**, p229-240, (1981)
- [68] R.H. Diskon, A.M., R.M. Cunningham, *The oxidative Chemistry of Methane over supported Nickel Catalysts*, Catal. Today, **46**, p147-154, (1998)
- [69] E. Doege, A. Bagaviev, K. Hanini, *FEM Simulation der Prozessschritte Pulverpressen/Sintern*, Mat.-wiss. u. Werkstofftech., **32**, p57-61, (2001)
- [70] I. Drescher, W. Lehnert, J. Meusinger, *Structural Properties of SOFC Anodes and Reactivity*, Electrochim. Acta, **43**[19-20], p3059-3068, (1998)
- [71] K. Eguchi, T. Setoguchi, K. Okamoto, H. Arai, *An Investigation of Anode Material and Anode Reaction for Solid Oxide Fuel Cell*, in S.C. Singhal, H. Iwahara (Eds.): Proc. 3rd Int. Symp. on SOFC, Pennington NJ, p494-503, (1993)
- [72] K. Eguchi, M. Kayano, Y. Kunisa, H. Arai, *A Study on Fuel Electrode Materials for Solid Oxide Fuel Cells*, in M. Dokiya, O. Yamamoto, H. Tagawa, S.C. Singhal (Eds.): Proc. 4th Int. Symp. on SOFC, Pennington NJ, p676-685, (1995)
- [73] S. Elomari, M.D. Skibo, A. Sundarraj, H. Richards, *Thermal Expansion Behaviour of Particulate Metal-Matrix Composites*, Composites Science and Technology, **58**, p369-376, (1998)
- [74] T.H. Etsell, S.N. Flengas, *The Electrical Properties of Solid Oxide Electrolytes*, Chem. Rev., **70**[3], p340-375, (1970)
- [75] T.-T. Fang, H. III Palmour, *Nondestructive Characterization of Morphological Development in Sintered Powder Compacts*, Ceram. Int., **16**, p63-71, (1990)

- [76] Z. Fan, A.P. Miodownik, P. Tsakiropoulos, *Microstructural Characterisation of Two Phase Materials*, Mater. Sci. Technol., **9**, p1094-1100, (1993)
- [77] Z. Fan, P. Tsakiropoulos, A.P. Miodownik, *A generalized Law of Mixtures*, J. Mater. Sci., **29**, p141-150, (1994)
- [78] Z. Fan, *A Microstructural Approach to the Effective Transport Properties of Multiphase Composites*, Philos. Mag. A, **73**[6], p1663-1684, (1996)
- [79] A.J. Feighery, J.T.S. Irvine, *Effect of Alumina Additions upon Electrical Properties of 8 mol% Ytria-Stabilised Zirconia*, Solid State Ionics, **121**, p209-216, (1999)
- [80] M. Feuerstein, *Identifizierung und Charakterisierung von Verlustmechanismen in der Hochtemperatur-Festelektrolyt-Brennstoffzelle SOFC*, Universität Karlsruhe (TH), LEM/IWE, Diplomarbeit, (1999)
- [81] C.M. Finnerty, R.H. Cunningham, R.M. Ormerod, *Development of more Tolerant Nickel/Zirconia Anodes for SOFCs Running on Natural Gas*, in P. Stevens (Ed.): Proc. 3rd European SOFC Forum, Oberrohrdorf, p217-226, (1998)
- [82] 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)
- [83] D. Fouquet, *Untersuchungen zur Kinetik der Oxidation/Reduktion von Ni/NiO-TZ8Y-Cermets für die Anode der SOFC*, Universität Karlsruhe (TH), EBI/IWE, Diplomarbeit, (2001)
- [84] D. Fouquet, A.C. Müller, A. Weber, E. Ivers-Tiffée, *Kinetics of Oxidation and Reduction of Ni/YSZ Cermet*, in J. Huijsmans (Ed.): 5th European Solid Oxide Fuel Cell Forum, Oberrohrdorf, p467-474, (2002)
- [85] A.D. Franklin, H.J. de Bruin, *The Fourier Analysis of Impedance Spectra for Electroded Solid Electrolytes*, Phys. Status Solidi A, **75**, p647-656, (1983)
- [86] J. Frenkel, *Viscous Flow of Crystalline Bodies under the Action of Surface Tension*, J. Phys. USSR, **9**, p385-391, (1945)
- [87] H. Fujimori, M. Yashima, M. Kakihana, M. Yoshimura, *Structural Changes of Scandia-Doped Zirconia Solid Solutions*, J. Am. Ceram. Soc., **81**[11], p2885-2893, (1998)
- [88] R.M. Fuoss, J.G. Kirkwood, *Dipole Moments in Polyvinyl Chloride-Diphenyl Systems* J. Am. Chem. Soc., **63**, p385-394, (1941)
- [89] C. Gabrielli, *Identification of Electrochemical Processes by Frequency Response Analysis*, Technical Report Number 004/83, Solartron Instruments, (1984)
- [90] Ja.E. Geguzin, *Physik des Sinterns*, Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig, 1973)
- [91] C. Gerthsen, H.O. Kneser, H. Vogel, *Physik*, Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, (1992)
- [92] J. Geyer, H. Kohlmüller, H. Landes, R. Stübner, *Investigations into the Kinetic of the Ni-YSZ-Cermet-Anode of a SOFC*, in U. Stimming, S.C. Singhal, H. Tagawa, W. Lehnert (Eds.): Proc. 5th Int. Symp. on SOFC, Pennington NJ, p585-594, (1997)
- [93] I.R. Gibson, G.P. Dransfield, J.T.S. Irvine, *Influence of Ytria Composition upon Electrical Properties and Susceptibility to Ageing of Ytria-Stabilised Zirconias*, J. Eur. Ceram. Soc., **18**, p661-667, (1998)
- [94] M. Gödickemeier, B. Michel, A. Orliukas, P. Bohac, K. Sasaki, L.J. Gauckler, H. Heinrich, P. Schwander, G. Kostorz, H. Hofmann, O. Frei, *Effect of Intergranular Glass Films on the Electrical Conductivity of 3Y-TZP*, J. Mat. Res., **9**[5], p1228-1240, (1994)
- [95] M. Gödickemeier, K. Sasaki, L.J. Gauckler, *Current-Voltage Characteristics of Fuel Cells with Ceria-Based Electrolytes*, in M. Dokiya, O. Yamamoto, H. Tagawa, S.C. Singhal (Eds.): Proc. 4th Int. Symp. on SOFC, Pennington NJ, p1072-1081, (1995)
- [96] M. Gödickemeier, L.J. Gauckler, *Engineering of Solid Oxide Fuel Cells with Ceria-Based Electrolytes*, J. Electrochem. Soc., **145**[2], p414-421, (1998)
- [97] H. Göhr, *Über Beiträge einzelner Elektrodenprozesse zur Impedanz*, Ber. Bunsen-Ges. Phys. Chem, **85**, p274-280, (1981)
- [98] J. Grossmann, *Processing and Properties of Nanostructured Ni – ZrO₂ Functional Cermets*, in A. Bellosi (Ed.): Proc. 4th European Ceramic Society Conference, Gruppo Editoriale Faenza, Italien, p13-20, (1995)
- [99] A. Gubner, H. Landes, J. Metzger, H. Seeg, R. Stübner, *Investigations Into the Degradation of the Cermet Anode of SOFC*, in U. Stimming, S.C. Singhal, H. Tagawa, W. Lehnert (Eds.): Proc. 5th Int. Symp. on SOFC, Pennington NJ, p844-50, (1997)

- [100] J. Guindet, C. Roux, A. Hammou, *Hydrogen Oxidation at the Ni/Zirconia Electrode*, in F. Gross, P. Zegers, S.C. Singhal, O. Yamamoto (Eds.): Proc. 2nd Int. Symp. on SOFC, Pennington NJ, p553-559, (1991)
- [101] X. Guo, Z. Zhang, *Grain Size Dependent Grain Boundary Defect Structure: Case of Doped Zirconia*, *Acta mater.*, **51**, p2539-2547, (2003)
- [102] C. Haering, H. Schichl, A. Roosen, *Interpretation of the Ageing Effect in Zirconia-based Electrolytes*, in J. Heinrich (Ed.): Tagungsband Werkstoffwoche 1998, Wiley-VCH, Weinheim, p199-205, (1999)
- [103] C. Haering, *Degradation der Leitfähigkeit von stabilisiertem Zirkonoxid in Abhängigkeit von der Dotierung und den damit verbundenen Defektstrukturen*, Erlangen, Diss., (2001)
- [104] P.C. Hansen, *Regularization Tools: A Matlab Package for Analysis and Solution of Discrete Ill-Posed Problems*, *Numerical Algorithms*, **6**, p1-35, (1994)
- [105] P.C. Hansen, *Regularization Tools v3.1*, <http://www.imm.dtu.dk/~Epch/Regutools/index.html>, (2001)
- [106] J. Hartvigsen, S. Elangovan, A. Khandkar, *A Selection of SOFC Stack Operating Point for Optimal Balance of Efficiency and Power*, in P. Stevens (Ed.): Proc. 3rd European SOFC Forum, Oberrohrdorf, p517-524, (1998)
- [107] K. Hauffe, *Oxydation von Metallen und Metallegierungen*, Springer-Verlag, Berlin Göttingen Heidelberg, (1956)
- [108] K. Hauffe, *Reaktionen in und an festen Stoffen*, Springer-Verlag, Berlin Heidelberg New York, (1966)
- [109] K.-H. Hellwege, *Einführung in die Festkörperphysik*, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg u.a., (1994)
- [110] W. Hemminger, H. Cammenga, *Methoden der Thermischen Analyse*, Springer, Berlin, (1989)
- [111] D. Herbstritt, A. Weber, *Increased Cathode Performance Using a Structured Electrolyte Surface*, in S.C. Singhal, M. Dokiya (Eds.): Proc. 6th Int. Symp. on SOFC, Pennington NJ, p973-981, (1999)
- [112] D. Herbstritt, C. Warga, A. Weber, E. Ivers-Tiffée, *Long Term Stability of SOFC with Sc Doped Zirconia Electrolyte*, in H. Yokokawa, S.C. Singhal, (Eds.): Proc. 7th Int. Symp. on SOFC, Pennington NJ, p349-357, (2001)
- [113] D. Herbstritt, A. Weber, A. Müller, U. Guntow, G. Müller, E. Ivers-Tiffée, *Cathode-Performance: Influence of MOD-Intermediate Layer and Electrolyte Surface Enlargement*, in A.J. McEvoy (Ed.): Proc. 4th European SOFC Forum, Oberrohrdorf, p697-706, (2000)
- [114] D. Herbstritt, *Entwicklung und Optimierung einer leistungsfähigen Kathode für die Hochtemperatur-Brennstoffzelle SOFC*, Universität Karlsruhe (TH), Diss., (2003)
- [115] T. Hibino, S. Wang, S. Kakimoto, M. Sano, *Single Chamber Solid Oxide Fuel Cell Constructed from an Ytria-Stabilized Zirconia Electrolyte*, *Electrochem. Solid-State Lett.*, **2**[7], p317-319, (1999)
- [116] T. Hilpert, *Elektrische Charakterisierung von Wärmedämmschichten mittels Impedanzspektroskopie*, Universität Karlsruhe (TH), Diss., (2005), submitted
- [117] T. Hilpert, E. Ivers-Tiffée, *MVCNLS - Multivariate, Model Based Analysis Of Impedance Spectra*, *Solid State Ionics*, (2005), submitted
- [118] MVCNLS-Tool v0.82, www.mvcnls.de
- [119] M. Hirano, S. Watanabe, E. Kato, Y. Mizutani, M. Kawai, Y. Nakamura, *Fabrication, Electrical Conductivity and Mechanical Properties of Sc₂O₃-doped Tetragonal Zirconia Ceramics*, *Solid State Ionics*, **111**, p161-169, (1998)
- [120] M. Hirano, M. Inagaki, Y. Mizutani, K. Nomura, M. Kawai, Y. Nakamura, *Improvement of Mechanical and Electrical Properties of Scandia-Doped Zirconia Ceramics by Post-Sintering with Hot Isostatic Pressing*, *J. Am. Ceram. Soc.*, **83**[10], p2619-2621, (2000)
- [121] P. Holtappels, *Die Elektrokatalyse an Nickel-Cermet-Elektroden.*, Berichte des Forschungszentrums Jülich, 3414, Institut für Energieverfahrenstechnik, Diss., (1997)
- [122] P. Holtappels, L.G.J. de Haart, U. Stimming, *Reaction of CO/CO₂ Gas Mixtures on Ni-YSZ Cermet Electrodes*, *J. Appl. Electrochem.*, **29**, p561-568, (1999)
- [123] P. Holtappels, J. Bradley, J.T.S. Irvine, A. Kaiser, M. Mogensen, *Electrochemical Characterization of Ceramic SOFC Anodes*, *J. Electrochem. Soc.*, **148**[8], pA923-A929, (2001)
- [124] J. Honerkamp, J. Weese, *Tikhonovs Regularization Method for Ill-posed Problems*, *Continuum Mech. Thermodyn.*, **2**, p17-30, (1990)
- [125] T. Horita, N. Sakai, T. Kawada, H. Yokokawa, *Oxidation of CH₄ on Ni and Fe Anodes in Solid Oxide Fuel Cells*, in M. Dokiya, O. Yamamoto, H. Tagawa, S.C. Singhal (Eds.): Proc. 4th Int. Symp. on

- SOFC, Pennington NJ, p791-800, (1995)
- [126] Y.C. Hsiao, J.R. Selman, *Mathematical Model for the Assessment of Carbon Deposition Risk in the SOFC Anode.*, in S.C. Singhal, H. Iwahara (Eds.): Proc. 3rd Int. Symp. on SOFC, Pennington NJ, p895-903, (1993)
- [127] W. Hu, H. Guan, X. Sun, S. Li, M. Fukumoto, I. Okane, *Electrical and Thermal Conductivities of Nickel Zirconia Cermets*, J. Am. Ceram. Soc., **81**[8], p2209-2212, (1998)
- [128] W. Huebner, H.U. Anderson, D.M. Reed, *Microstructure->Property Relationships of Ni:ZrO₂ Anodes*, in M. Dokiya, O. Yamamoto, H. Tagawa, S.C. Singhal (Eds.): Proc. 4th Int. Symp. on SOFC, Pennington NJ, p696-705, (1995)
- [129] S. Hui, A. Petric, *Evaluation of Yttrium-doped SrTiO₃ as an Anode for Solid Oxide Fuel Cells*, J. Eur. Ceram. Soc., **22**, p1673-1681, (2002)
- [130] B. Ilschner, *Werkstoffwissenschaften*, Springer Verlag, (1990)
- [131] A.I. Ioffe, D.S. Rutman, S.V. Karpachov, *On the Nature of the Conductivity Maximum in Zirconia-Based Solid Electrolytes*, Electrochim. Acta, **23**, p141-142, (1978)
- [132] A.S. Ioselevich, A.A. Kornyshev, W. Lehnert, *Degradation of SOFC Anodes Due to Sintering of Metal Particles*, J. Electrochem. Soc., **144**[9], p3010-3019, (1997)
- [133] A. Ioselevich, A.A. Kornyshev, W. Lehnert, *Statistical Geometry of Reaction Space in Porous Cermet Anodes Based on Ion-Conducting Electrolytes*, Solid State Ionics, **124**, p221-237, (1999)
- [134] A.S. Ioselevich, A.A. Kornyshev, *Approximate Symmetry Laws for Percolation in Complex Systems: Percolation in Polydisperse Composites*, Phys. Rev. E: Stat. Phys., Plasmas, Fluids, **65**, p21301-1-11, (2002)
- [135] T. Ishihara, H. Matsuda, Y. Takida, *Oxide Ion Conductivity in Doped NdAlO₃ Perovskite Type Oxides*, J. Electrochem. Soc., **141**[12], p3444-3449, (1994)
- [136] 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**, p209-216, (2000)
- [137] T. Ishii, *Structural Phase Transition and Ionic Conductivity in 0.88ZrO₂-(0.12-x)Sc₂O₃-xAl₂O₃*, Solid State Ionics, **78**, p333-338, (1995)
- [138] M. Itagaki, A. Taya, K. Watanabe, K. Noda, *Deviations of Capacitive and Inductive Loops in the Electrochemical Impedance of a Dissolving Iron Electrode*, Anal. Sci., **18**, p641-644, (2002)
- [139] H. Itoh, T. Yamamoto, M. Mori, T. Abe, *Sintering Behaviour and Performance of Anode Materials for SOFC.*, in M. Dokiya, O. Yamamoto, H. Tagawa, S.C. Singhal (Eds.): Proc. 4th Int. Symp. on SOFC, Pennington NJ, p639-648, (1995)
- [140] H. Itoh, T. Yamamoto, M. Mori, *Anode Materials: Properties of Ni-YSZ Cermets with New Conceptual Microstructure*, in B. Thorstensen (Ed.): Proc. 2nd European SOFC Forum, Oberrohrdorf, p453-462, (1996)
- [141] H. Itoh, T. Yamamoto, M. Mori, *Configurational and Electrical Behavior of Ni-YSZ Cermet with Novel Microstructure for SOFC Anodes*, J. Electrochem. Soc., **144**[2], p641-646, (1997)
- [142] U.A. Ivensen, Z. techn. Phys. (russ.), (1947)
- [143] E. Ivers-Tiffée, W. Wersing, M. Schiessl, H. Greiner, *Ceramic and Metallic Components for a Planar SOFC*, Ber. Bunsenges. Phys. Chem. **94**, p978-981, (1990)
- [144] E. Ivers-Tiffée, A. Weber, D. Herbstritt, *Materials and Technologies for SOFC Components.*, J. Eur. Ceram. Soc., **21**, p1805-1811, (2001)
- [145] T. Iwata, *Characterization of Ni-YSZ Anode Degradation for Substrate-Type SOFCs*, J. Electrochem. Soc., **143**[5], p1521-1525, (1996)
- [146] T. Jacobsen, B. Zachau-Christiansen, L. Bay, S. Skaarup, *SOFC Cathode Mechanisms*, in F.W. Poulsen, N. Bonanos, S. Linderoth, M. Mogensen, B. Zachau-Christiansen (Eds.): Proc. 17th Risø Int. Symp. on Materials Science, Roskilde, p29-40, (1996)
- [147] J.-H. Jean, C.-R. Chang, *Effect of Densification Mismatch on Camber Development during Cofiring of Nickel-Based Multilayer Ceramic Capacitors*, J. Am. Ceram. Soc., **80**[9], p2401-2406, (1997)
- [148] S.P. Jiang, *The Role of Water Vapour on the Kinetics of H₂ Oxidation on Porous Ni Electrodes at 1000°C*, in S.P.S. Badwal, M.J. Bannister, R.H.J. Hannink (Eds.): Science and Technology of Zirconia V, Technomic Publishing Company, Inc., Lancaster, Basel, p819-828, (1993)
- [149] A. Kaiser, A.J. Feighery, D.P. Fagg, J.T.S. Irvine, *Electrical Characterization of Highly Titania Doped YSZ*, Solid State Ionics, **4**, p215-219, (1998)

- [150] H. Kaneko, *Reaction of MnO₃-Cathode with YSZ and its Influence on the Electrode Characteristics*, in B. Thorstensen (Ed.): Proc. 2nd Int. Symp. on SOFC, Pennington NJ, p. 221-28, (1991)
- [151] J. Kanters, U. Eisele, J. Rödel, *Cosintering Simulation and Experimentation: Case Study of Nanocrystalline Zirconia*, J. Am. Ceram. Soc., **84**[12], p2757-2763, (2001)
- [152] T. Kato, A. Momma, Y. Kaga, S. Nagata, Y. Kasuga, M. Kitase, *Influence of Cell Configuration on Measuring Interfacial Impedances Between a Solid Electrolyte and an Electrode*, Solid State Ionics, **132**, p287-295, (2000)
- [153] T. Kawada, N. Sakai, H. Yokokawa, *Characteristics of Slurry-Coated Nickel Zirconia Cermet Anodes for SOFC*, J. Electrochem. Soc., **137**[10], p3042-3047, (1990)
- [154] T. Kawashima, M. Hishinuma, *Analysis of Electrical Conduction Paths in Ni/YSZ Particulate Composites using Percolation Theory*, Mater. Trans., JIM, **37**[7], p1397-1403, (1996)
- [155] V.V. Kharton, E.N. Naumovich, A.A. Vecher, *Research on the Electrochemistry of Oxygen Ion Conductors in the Former Soviet Union*, J. Sol.Stat.Electrochem., **3**, p61-81, (1999)
- [156] J.A. Kilner, C.D. Waters, *The Effects of Dopant Cation-Oxygen Vacancy Complexes on the Anion Transport Properties of Non-Stoichiometric Fluorite Oxides*, Solid State Ionics, **6**, p253-259, (1982)
- [157] J.A. Kilner, *Fast Oxygen Transport in Acceptor Doped Oxides*, Solid State Ionics, **129**, p13-23, (2000)
- [158] 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**[3], pA247-250, (2002)
- [159] 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**[3-4], p211-218, (2001)
- [160] P. Kofstad, *High-temperature Oxidation of Metals*, Wiley, New York, (1966)
- [161] H. Koide, Y. Someya, T. Yoshida, T. Maruyama, *Properties of Ni/YSZ Cermet as Anode for SOFC*, Solid State Ionics, **132**, p253-260, (2000)
- [162] J. Kondoh, T. Kawashima, S. Kikuchi, *Effect of Aging on Yttria-Stabilized Zirconia: I. A Study of Its Electrochemical Properties*, J. Electrochem. Soc., **145**[5], p1527-1536, (1998)
- [163] J. Kondoh, S. Kikuchi, Y. Tomii, Y. Ito, *Effect of Aging on Yttria-Stabilized Zirconia: II. A Study of the Effect of the Microstructure on Conductivity*, J. Electrochem. Soc., **145**[5], p1536-1550, (1998)
- [164] J. Kondoh, S. Kikuchi, Y. Tomii, Y. Ito, *Effect of Aging on Yttria-Stabilized Zirconia: III. A Study of the Effect of Local Structures on Conductivity*, J. Electrochem. Soc., **145**[5], p1550-1560, (1998)
- [165] P. Kountouros, G. Petzow, *Defect Chemistry, Phase Stability and Properties of Zirconia Polycrystals*, in S.P.S. Badwal, M.J. Bannister, R.H.J. Hannink (Eds.): Science and Technology of Zirconia V, Technomic Publishing Company, Inc., Lancaster, Basel, p30-48, (1993)
- [166] N. Khramushin, I. Prilezhaeva, F. Pekhota, N. Soloviev, *Comparative Investigation of Polarization Mechanism of Sputter Deposited Cermet Cathode Interlayers by Impedance-Spectra Time Relaxation Transform Technique*, in S.C. Singhal, M. Dokiya (Eds.): Proc. 8th Int. Symp. on Solid Oxide Fuel Cells, Pennington, p632-640, (2003)
- [167] F.A. Kröger, H.J. Vink, *Relations between the Concentrations of Imperfections in Crystalline Solids*, in Seitz, F.; Turnbull, D. (Ed.): Solid State Physics, New York, p307-435, (1956)
- [168] R.L. Kronig, *On the Theory of Dispersion of X-Rays*, J. Opt. Soc. Am., **12**[6], p547-558, (1926)
- [169] A. Krügel, Software zur Steuerung von Messplätzen
- [170] 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**[1], p142-147, (1975)
- [171] 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**[3], p146-152, (2003)
- [172] M. Leoni, R.L. Jones, P. Scardi, *Phase Stability of Scandia-Yttria-Stabilized Zirconia TBCs*, Surf. Coat. Technol., **108-109**, p107-113, (1998)
- [173] S. Linderoth, N. Bonanos, K.V. Jensen, J.B. Bilde-Sørensen, *Effect of NiO-to-Ni Transformation on Conductivity and Structure of Yttria-Stabilized ZrO₂*, J. Am. Ceram. Soc., **84**[11], p2652-2656, (2001)
- [174] J.A. Little, J.W. Evans, K.H. Westmacott, *Early Stages of Reduction of Nickel Oxide Single Crystals*, Metall. Trans. B, **11B**, p519-524, (1980)
- [175] F. Löffler, J. Raasch, *Grundlagen der mechanischen Verfahrenstechnik*, Vieweg Verlag, (1992)
- [176] F.L. Lowrie, R.D. Rawlings, B.C.H. Steele, *Comparison of Strength And Microstructure of Thin Fully Stabilised Zirconia at Room Temperature and 950°C*, in M. Dokiya, O. Yamamoto, H. Tagawa, S.C.

- Singhal (Eds.): Proc. 4th Int. Symp. on SOFC, Pennington NJ, p318-325, (1995)
- [177] J. Luo, D. P. Almond, R. Stevens, *Ionic Mobilities and Association Energies from an Analysis of Electrical Impedance of $ZrO_2 - Y_2O_3$ Alloys*, J. Am. Ceram. Soc., **83**[7], p1703-1708, (2000)
- [178] J. Luo, R. Stevens, *Porosity-Dependence of Elastic Moduli and Hardness of 3Y-TZP Ceramics*, Ceram. Int., **25**, p281-286, (1999)
- [179] J.R. Macdonald, J.A. Garber, *Analysis of Impedance And Admittance Data For Solids And Liquids*, J. Electrochem. Soc., **124**[7], p1022-1029, (1977)
- [180] J. R. Macdonald, J. Schoonman, A. P. Lehen, *The Applicability And Power of Complex Nonlinear Least Squares For The Analysis of Impedance And Admittance Data*, J. Electroanal. Chem., **131**, p77-95, (1982)
- [181] D.D. Macdonald, M. Urquidi-Macdonald, *Application of Kramers-Kronig Transform in the Analysis of Electrochemical Systems: I. Polarization Resistance*, J. Electrochem. Soc., **132**[10], p2316, (1985)
- [182] J.R. MacDonald, *Impedance Spectroscopy*, John Wiley & Sons, New York, (1987)
- [183] 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**, p199-208, (1999)
- [184] T. Matsushima, H. Ohnishi, T. Hirai, *Effects of Sinterability of YSZ Powder and NiO Content on Characteristics of Ni-YSZ Cermet*, Solid State Ionics, **111**, p315-321, (1998)
- [185] Y. Matsumoto, I. Yasuda, *The Poisoning Effect of Sulfur-Containing Impurity Gas On a SOFC Anode*, Solid State Ionics, **132**, p261-269, (2000)
- [186] N. Q. Minh, *Ceramic Fuel Cells*, J. Am. Ceram. Soc., **76**[3], p563-88, (1993)
- [187] N.Q. Minh, R.A. Gibson, *Production of Reduced-Temperature Solid Oxide Fuel Cells by Tape Calendering*, in U. Bossel (Ed.): Proc. 1st European SOFC Forum, Oberrohrdorf, p587-596, (1994)
- [188] D.L. Misell, R.J. Sheppard, *The Application of Deconvolution Techniques to Dielectric Data*, J. Phys D: Appl. Phys., **6**, p379-389, (1973)
- [189] A. Mitterdorfer, M. Cantoni, L.J. Gauckler, *Interphase Formation between Ytria-Stabilized Zirconia and Porous $La_{0.85}Sr_{0.15}Mn_yO_3$ during firing at Intermediate Temperatures*, in B. Thorstensen (Ed.): Proc. 2nd European SOFC Forum, Oberrohrdorf, p373-382, (1996)
- [190] A. Mitterdorfer, L.J. Gauckler, *$La_2Zr_2O_7$ Formation and Oxygen Reduction Kinetics of the $La_{0.85}Sr_{0.15}Mn_yO_3, O_2(g)|YSZ$ System*, Solid State Ionics, **111**[3, 4], p185-218, (1998)
- [191] J. Mizusaki, H. Tagawa, T. Saito, *Kinetic Studies of the Reaction at the Nickel Pattern Electrode on YSZ in $H_2 - H_2O$ Atmospheres*, Solid State Ionics, **70/71**, p52-58, (1994)
- [192] H-H. Möbius, *On the History of Solid Electrolyte Fuel Cells*, J. Sol.Stat.Electrochem., **1**, p2-16, (1997)
- [193] M. Mogensen, T. Lindegaard, *The Kinetics of Hydrogen Oxidation on a Ni-YSZ SOFC Electrode at 1000°C*, in S.C. Singhal, H. Iwahara (Eds.): Proc. 3rd Int. Symp. on SOFC, Pennington NJ, p484-493, (1993)
- [194] M. Mogensen, *Electrode Kinetics of SOFC Anodes and Cathodes*, in F.W. Poulsen, J.J. Bentzen, T. Jacobsen, E. Skou and M.J.L. Ostergaard (Eds.): Proc. 14th Risø Int. Symp. on Materials Science, Roskilde, p117-135, (1993)
- [195] C.S. Montross, H. Yokokawa, M. Dokiya, *Thermal Stresses in Planar Solid Oxide Fuel Cells due to Thermal Expansion Differences*, Br. Ceram. Trans., **101**[3], p85-93, (2002)
- [196] M. Mori, M. Yoshikawa, H. Itoh, T. Abe, *Effect of Alumina on Sintering Behavior and Electrical Conductivity of High-Purity Ytria-Stabilized Zirconia*, J. Am. Ceram. Soc., **77**[8], p2217-2219, (1994)
- [197] M. Mori, T. Abe, Y. Itoh, H. Yamamoto, O. Takeda, *Cubic-Stabilized Zirconia and Alumina Composites as Electrolytes in Planar Type Solid Oxide Fuel Cells*, Solid State Ionics, **74**, p157-164, (1994)
- [198] K. Morimoto, M. Shimotsu, *The Fuel Electrode Material using Fe-YSZ Cermet*, in M. Dokiya, O. Yamamoto, H. Tagawa, S.C. Singhal (Eds.): Proc. 4th Int. Symp. on SOFC, Pennington NJ, p769-778, (1995)
- [199] Y. Moriyoshi, W. Komatsu, *Kinetics of Sintering at a Constant Rate of Heating*, J. Ceram. Soc. Jpn., **79**[10], p370-375, (1971)
- [200] A.C. Müller, A. Weber, H.J. Beie, A. Krügel, D. Gerthsen, *Influence of Current Density and Fuel Utilization on the Degradation of the Anode*, in P. Stevens (Ed.): Proc. 3rd European Solid Oxide Fuel Cell Forum, Oberrohrdorf, p353-362, (1998)
- [201] A. Müller, *Verlust- und Degradationsmechanismen in Hochtemperaturbrennstoffzellen SOFC bei hoher Brenngasausnutzung*, Universität Karlsruhe (TH), LEM/IWE, Diplomarbeit, (1998)
- [202] A.C. Müller, A. Weber, A. Krügel, D. Gerthsen, *Degradation Processes in Nickel-YSZ-Cermet Anodes*

- for SOFCs, in R. Gadow (Ed.): Proc. of 6th Interreg. Eur. Colloq. on Ceramics and Composites, expert Verlag, Stuttgart, (1998)
- [203] A.C. Müller, A. Weber, A. Krügel, D. Gerthsen, *Degradationsprozesse in Nickel-YSZ-Cermet Anoden für die Hochtemperatur-Festelektrolyt-Brennstoffzelle SOFC (Solid Oxide Fuel Cell)*, in J. Heinrich (Ed.): Werkstoffwoche 1998, Wiley-VCH, Weinheim, (1999)
- [204] A. Müller, H. Schichlein, M. Feuerstein, A. Weber, A. Krügel, E. Ivers-Tiffée, *Identification of Polarization Processes in SOFC Electrodes*, in S.C. Singhal, M. Dokiya (Eds.): Proc. 6th Int. Symp. on SOFC, Pennington NJ, p925-931, (1999)
- [205] A.C. Müller, D. Herbstritt, E. Ivers-Tiffée, *Development of a Multilayer Anode for Solid Oxide Fuel Cells*, Solid State Ionics, **152-153**, p537-542, (2002)
- [206] A.C. Müller, M. Voigts, *Persönliche Kommunikation*, (2002)
- [207] A.C. Müller, J.R. Opfermann, E. Ivers-Tiffée, *Modelling and Optimisation of Solid Electrolyte Sintering Behaviour by Thermokinetic Analysis*, Thermochemica Acta, **414/1**, p11-17, (2004)
- [208] A.C. Müller, A. Weber, E. Ivers-Tiffée, *Degradation of Zirconia Electrolytes*, in Mogensen, Mogens (Ed.): Proc. 6th European Solid Oxide Fuel Cell Forum, Oberrohrdorf, (2004)
- [209] E.P. Murray, T. Tsai, S.A. Barnett, *A Direct-Methane Fuel Cell with a Ceria-based Anode*, Nature, **400**, p649-651, (1999)
- [210] N. Nakagawa, H. Sakurai, K. Kondo, K. Kato, *Study on the Extension of Reaction Zone From Ni/YSZ interface by Using Fixed Film Electrodes*, in M. Dokiya, O. Yamamoto, H. Tagawa, S.C. Singhal (Eds.): Proc. 4th Int. Symp. on SOFC, Pennington NJ, p721-730, (1995)
- [211] T. Nakamura, G. Petzow, L.J. Gauckler, *Stability of the Perovskite Phase $LaBO_3$ ($B = V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni$) in Reducing Atmosphere I. Experimental Results*, Mat. Res. Bull., **14**, p649-659, (1979)
- [212] A. Nakamura, J.B. Jr. Wagner, *Defect Structure, Ionic Conductivity, and Diffusion in Yttria Stabilized Zirconia and Related Oxide Electrolytes with Fluorite Structure*, J. Electrochem. Soc., **133**, p1542-1548, (1986)
- [213] S. Nazare, G. Ondracek, *Zum Zusammenhang zwischen Eigenschaften und Gefügestruktur mehrphasiger Werkstoffe*, Z. Werkstofftech., **9**, p140-147, (1978)
- [214] J. Nitsch, H. Bradke, F. Staiß, *Struktur und Entwicklung der zukünftigen Stromversorgung Baden-Württembergs*, Studie des Wirtschaftsministeriums B.-W., (2001)
- [215] K. Nomura, Y. Mizutani, M. Kawai, Y. Nakamura, O. Yamamoto, *Aging and Raman Scattering Study of Scandia and Yttria Doped Zirconia*, Solid State Ionics, **132**, p235-239, (2000)
- [216] T. Norby, P.A. Osborg, *Ageing of YSZ Electrolytes at 1000°C*, in U. Bossel (Ed.): Proc. 1st European SOFC Forum, Oberrohrdorf, p671-679, (1994)
- [217] M. Notis, R.M. Spriggs, W.C. Hahn Junior, *Elastic Moduli of Pressure-sintered Nickel Oxide*, J. Geophys. Res., **76**[29], p7052-7061, (1971)
- [218] R. Odegard, E. Johnsen, H. Karoliussen, *Methane Reforming on Ni/Zirconia SOFC Anodes.*, in M. Dokiya, O. Yamamoto, H. Tagawa, S.C. Singhal (Eds.): Proc. 4th Int. Symp. on SOFC, Pennington NJ, p810-819, (1995)
- [219] K. Okumura, Y. Yamamoto, T. Fukui, *Microstructure and Overvoltage Characteristics of the Anode for Solid Oxide Fuel Cells*, in S.C. Singhal, H. Iwahara (Eds.): Proc. 3rd Int. Symp. on SOFC, Pennington NJ, p444-453, (1993)
- [220] J. Opfermann, J. Blumm, W.-D. Emmerich, *Simulation of the Sintering Behavior of a Ceramic Green Body Using Advanced Thermokinetic Analysis*, Thermochem. Acta, **318**, p213-220, (1998)
- [221] J. Opfermann, *Kinetic Analysis Using Multivariate Non-Linear Regression*, J. Therm. Anal. Calorim., **60**, p641-658, (2000)
- [222] A. Orliukas, P. Bohac, K. Sasaki, M. Gödickemeier, L.J. Gauckler, *The Effect of Impurity Glass Phase on Electrical Properties of Yttria Substituted Zirconia Electrolytes*, in F.W. Poulsen, J.J. Bentzen, T. Jacobsen, E. Skou, M.J.L. Østergård (Eds.): High Temperature Electrochemical Behaviour Fast Ion and Mixed Conductors, Roskilde, Denmark, p363-368, (1993)
- [223] J. Opfermann, *Handbuch zu NETZSCH Thermokinetics 2*, Version 2003.09, NETZSCH Gerätebau GmbH, www.netzsch.com
- [224] K.M. Ostyn, C.B. Carter, *On the Reduction of Nickel Oxide*, Surf. Sci., **121**, p360-374, (1982)
- [225] P. Otschik, A. Naoumidis, W. Schaffrath, *Effects of Processing on Properties of Screen Printed Anode Electrodes for SOFC*, in J.L. Baptista, J.A. Labrincha, P.M. Vilarinho (Eds.): Proc. Electroceramics V, Fundacao Joao Jacinto de Magalhaes, Aveiro, p177, (1996)

- [226] H. III Palmour, M.L. Huckabee, T.M. Hare, *Rate Controlled Sintering*, in M.M. Ristic (Ed.): *Sintering – New Developments*, Elsevier, Amsterdam, p45-56, (1977)
- [227] H. III Palmour, T.M. Hare, in G.C. Kuczynski, D.P. Uskokovic, H. Palmour III, M.M. Ristic (Eds.): *Sintering '85: Proc. Instit. Sci. Sint.*, Plenum Press, New York, p17, (1987)
- [228] M.L. Huckabee, M.J. Paisley, R.L. Russell, H. III Palmour, *RCS - Taking the Mystery out of Densification Profiles*, *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **73**[9], p82-86, (1994)
- [229] C. Park, M. Kim, *A Theoretical Modeling and an Analysis of Thermal Expansion Behavior of the Particulate Reinforced Aluminium Matrix Composites*, *J. Kor. Inst. Met. & Mater.*, **36**[12], p2194-2203, (1998)
- [230] S. Park, J.M. Vohs, R.J. Gorte, *Direct Oxidation of Hydrocarbons in a SOFC*, *Nature*, **404**, p265-267, (2000)
- [231] A. Parmaliana, F. Arena, F. Frusteri, N. Giordano, *Temperature-Programmed Reduction Study of NiO-MgO Interactions in Magnesia-Supported Ni Catalysts and NiO-MgO Physical Mixture*, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, **86**[14], p2663-2669, (1990)
- [232] A. Paterson, R. Stevens, *Phase Analysis of Sintered Yttria-Zirconia Ceramics by X-Ray Diffraction*, *J. Mater. Res.*, **1**[2], p295-298, (1986)
- [233] C. Perego, L. Zanibelli, M. Catrullo, G. Piro, *Temperature Programmed Reduction (TPR) Characterization of NiO/YSZ for Solid Oxide Fuel Cell*, in S.C. Singhal, H. Iwahara (Eds.): *Proc. 3rd Int. Symp. on SOFC*, Pennington NJ, p454-463, (1993)
- [234] K.K. Phani, S.K. Niyogi, A.K. De, *Porosity Dependence of Fracture Mechanical Properties of Reaction Sintered Si_3N_4* , *J. Mater. Sci. Lett.*, **7**, p1253-1256, (1988)
- [235] E. Post, J. Blumm, L. Hagemann, J.B. Henderson, *Thermal Analysis for Ceramic Materials*, Netzsch Gerätebau, Selb, (2001)
- [236] S. Primdahl, M. Mogensen, *Gas Conversion Impedance in SOFC Anodes in H_2/H_2O Atmospheres*, in U. Stimming, S.C. Singhal, H. Tagawa, W. Lehnert (Eds.): *Proc. 5th Int. Symp. on SOFC*, Pennington NJ, p530-539, (1997)
- [237] S. Primdahl, M. Mogensen, *Gas Diffusion Impedance in Characterization of Solid Oxide Fuel Cell Anodes*, *J. Electrochem. Soc.*, **146**[8], p2827-2833, (1999)
- [238] S. Primdahl, *Nickel/Yttria-Stabilised Zirconia Cermet Anodes for Solid Oxide Fuel Cells*, University of Twente, Risø National Laboratory, Diss., (1999)
- [239] S. Primdahl, B.F. Sorensen, M. Mogensen, *Effect of Nickel Oxide/Yttria-Stabilized Zirconia Anode Precursor Sintering Temperature on the Properties of SOFC*, *J. Am. Ceram. Soc.*, **83**, p489-494, (2000)
- [240] S. Primdahl, M. Mogensen, *Durability and Thermal Cycling of Ni/YSZ Cermet Anodes for Solid Oxide Fuel Cells*, *J. Appl. Electrochem.*, **30**, p247-257, (2000)
- [241] E.G. Prout, F.C. Tompkins, *Trans. Faraday Soc.*, **40**, p488, (1944)
- [242] N. Ramakrishnan, V.S. Arunachalam, *Effective Elastic Moduli of Porous Solids*, *J. Mater. Sci.*, **25**, p3930-3937, (1990)
- [243] N. Ramakrishnan, V.S. Arunachalam, *Effective Elastic Moduli of Porous Ceramic Materials*, *J. Am. Ceram. Soc.*, **76**[11], p2745-2752, (1993)
- [244] N. Ramakrishnan, A.M. Kumar, B.V. Radhakrishna Bhat, *A Generalized Plane Strain Technique for Estimating Effective Properties of Particulate Metal Matrix Composites Using FEM*, *J. Mater. Sci.*, **31**, p3507-3512, (1996)
- [245] 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**, p1-30, (1996)
- [246] D.E. Riemer, *Ein Beitrag zur Untersuchung der physikalisch-technischen Grundlagen des Siebdruckverfahrens*, Universität Berlin, Diss., (1988)
- [247] I. Riess, M. Gödickemeier, L.J. Gauckler, *Characterization of Solid Oxide Fuel Cells based on Solid Electrolytes or Mixed Ionic Electronic Conductors*, *Solid State Ionics*, **90**, p91-104, (1996)
- [248] J.A. Rodriguez, J.C. Hanson, A.I. Frenkel, J.Y. Kim, and M. Perez, *Role of Oxygen Vacancies in the Reduction of Nickel Oxide by Hydrogen*, *J. Am. Chem. Soc.*, **124**, p346, (2002)
- [249] A. Roosen, *Basic Requirements for Tape Casting of Ceramic Powders*, in G.L. Messing, E.R. Fuller, H. Hausner (Eds.): *Ceramic Transactions 1*, Ceramic Powder Science II, Westerville, p675-692, (1988)
- [250] H.J. Rossell, *Ordering in Anion-Deficient Fluorite-Related Oxides*, in Heuer, A.H.; Hobbs, L.W. (Ed.): *Science and Technology of Zirconia*, Cleveland, Ohio, p47-63, (1981)
- [251] Jens R. Rostrup-Nielsen, *Steam Reforming Catalysts.*, Springer Verlag, Berlin, Heidelberg, New York,

- (1984)
- [252] S. Sakamoto, H. Taira, H. Takagi, *Effective Electrode Reaction Area of Cofired Type Planar SOFC*, *Denki Kagaku*, **64**[6], p609-613, (1996)
- [253] K. Sasaki, J.-P. Wurth, M. Gödickemeier, A. Mitterdorfer, L.J. Gauckler, *Processing-Microstructure-Property Relations of Solid Oxide Fuel Cell Cathodes*, in M. Dokiya, O. Yamamoto, H. Tagawa, S.C. Singhal (Eds.): Proc. 4th Int. Symp. on SOFC, Pennington NJ, p625-636, (1995)
- [254] E. Scafe, M. Musicanti, S. Mercuri, *Young's Modulus of Thin Tape-Cast YSZ Materials*, in U. Bossel (Ed.): Proc. 1st European SOFC Forum, Oberrohrdorf, p789-798, (1994)
- [255] P. Scardi, L. Lutterotti, P. Maistrelli, *Experimental Determination of the Instrumental Broadening in the Bragg-Brentano Geometry*, *Powder Diffr.*, **9**[3], p180-186, (1994)
- [256] R.A. Schapery, *Thermal Expansion Coefficients of Composite Materials Based on Energy Principles*, *J. Compos. Mater.*, **2**, p380-404, (1968)
- [257] H. Schichlein, A. Müller, F. Zimmermann, A. Krügel, E. Ivers-Tiffée, *Berechnung der Verteilungsfunktion von Relaxationszeiten zur strukturfreien Modellierung der Hochtemperatur-Festelektrolyt-Brennstoffzelle SOFC*, in J. Heinrich (Ed.): Tagungsband Werkstoffwoche 1998, Wiley-VCH, Weinheim, (1999)
- [258] H. Schichlein, A. Müller, A. Krügel, E. Ivers-Tiffée, *Calculation of the Distribution of Polarization Mechanisms in SOFC Single Cell Operation by Fourier Analysis of Impedance Spectra*, in K. Nisanscioglu (Ed.): Proc. 12th IEA Workshop Wadahl, Trondheim, (1999)
- [259] H. Schichlein, M. Feuerstein, A. Müller, A. Weber, A. Krügel, E. Ivers-Tiffée, *System Identification: A New Modelling Approach for SOFC Single Cells*, in S.C. Singhal, M. Dokiya (Eds.): Proc. 6th Int. Symp. on SOFC, Pennington NJ, p1069-1077, (1999)
- [260] H. Schichlein, A. Müller, A. Krügel, E. Ivers-Tiffée, *System Identification of Reaction Mechanisms in SOFC Electrodes by Deconvolution of Electrochemical Impedance Spectra*, in A.J. McEvoy (Ed.): Proc. 4th European SOFC Forum, Oberrohrdorf, p325-334, (2000)
- [261] H. Schichlein, A.C. Müller, M. Voigts, A. Krügel, E. Ivers-Tiffée, *Deconvolution of Electrochemical Impedance Spectra for the Identification of Electrode Reaction Mechanisms in Solid Oxide Fuel Cells*, *J. Appl. Electrochemistry*, **32** no. 8, p875, (2002)
- [262] H. Schichlein, *Experimentelle Modellbildung für die Hochtemperatur-Brennstoffzelle SOFC*, Universität Karlsruhe (TH), Diss., (2003)
- [263] P.F. Schmidt, *Praxis der Rasterelektronenmikroskopie und Mikrobereichsanalyse*, expert-Verlag, Renningen-Malmsheim, (1994)
- [264] E. J. L. Schouler, M. Kleitz, *Electrocatalysis and Inductive Effects at the Gas, Pt Stabilized Zirconia Interface*, *J. Electrochem. Soc.*, **134**[5], p1045-1050, (1987)
- [265] SCILAB v2.7.1, *A Scientific Computing and Programming Environment*, <http://scilabsoft.inria.fr/>, INRIA/ENPC
- [266] A. Selcuk, A. Atkinson, *Strength and Toughness of Tape-Cast Ytria-Stabilized Zirconia*, *J. Am. Ceram. Soc.*, **83**[8], p2029-2035, (2000)
- [267] T. Setoguchi, K. Okamoto, K. Eguchi, H. Arai, *Effects of Anode Material and Fuel on Anodic Reaction of SOFC*, *J. Electrochem. Soc.*, **139**[10], p2875-2880, (1992)
- [268] T. Shirakawa, S. Matsuda, A. Fukushima, *Characterization of NiO/YSZ Electrodes by Temperature Programmed Reduction*, in S.C. Singhal, H. Iwahara (Eds.): Proc. 3rd Int. Symp. on SOFC, Pennington NJ, p464-472, (1993)
- [269] D. Simwonis, F. Tietz, D. Stöver, *Nickel Coarsening in Annealed Ni/8YSZ Anode Substrates for Solid Oxide Fuel Cells*, *Solid State Ionics*, **132**, p241-251, (2000)
- [270] D. Skarmoutsos, F. Tietz, P. Nikolopoulos, *Structure - Property Relationships of Ni/YSZ and Ni/(YSZ+TiO₂) Cermets*, *Fuel Cells*, **1**[3-4], p243-248, (2001)
- [271] D. Skarmoutsos, P. Nikolopoulos, A. Tsoga, *Titania Doped YSZ for SOFC Anode Ni-Cermet*, *Ionics*, **5**, p455-459, (1999)
- [272] A.L. Smirnova, K.R. Ellwood, G.M. Crosbie, *Application of Fourier-Based Transforms to Impedance Spectra of Small-Diameter Tubular Solid Oxide Fuel Cells*, *J. Electrochem. Soc.*, **148**[6], pA610-A615, (2001)
- [273] Solartron, *Solartron 1260 Impedance Gain/Phase Analyzer Manual*, Farnborough, (1996)
- [274] B.F. Sorensen, S. Primdahl, *Relationship Between Strength and Failure Mode of Ceramic Multilayers*, *J. Mater. Sci.*, **33**, p5291-5300, (1998)

- [275] H.S. Spacil, *Electrical Device Including Nickel-Containing Stabilized Zirconia Electrode*, U.S.-Patent 3,503,809, (1970)
- [276] S. Sridhar, D. Sichen, S. Seetharaman, *Investigation of the Kinetics of Reduction of Nickel Oxide and Nickel Aluminate by Hydrogen*, *Z. Metallkd.*, **85**[9], p616-620, (1994)
- [277] S. Sridhar, K.C. Chou, U.B. Pal, *Evaluation of the Thermodynamics and Kinetics of Catalytic Steam Reforming over SOFC Anode Materials.*, in M. Dokiya, O. Yamamoto, H. Tagawa, S.C. Singhal (Eds.): *Proc. 4th Int. Symp. on SOFC*, Pennington NJ, p829-838, (1995)
- [278] R.J. Stafford, S.J. Rothman, J.L. Routbort, *Effect of Dopant Size on the Ionic Conductivity of Cubic Stabilised ZrO₂*, *Solid State Ionics*, **37**, p67-72, (1989)
- [279] 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**[5], p951-958, (2002)
- [280] D. Stauffer, A. Aharony, *Introduction to Percolation Theory*, Taylor and Francis, London, (1994)
- [281] B. Steffen, *Geometry Effects in Reference Electrode Impedance Measurements*, in K. Nisancioglu (Ed.): *Proc. of 12th IEA Workshop Wadahl, Trondheim*, (1999)
- [282] R.W. Steinbrech, A. Caron, G. Blaß, F. Dias, *Influence of Sintering Characteristics on Component Curvature of Electrolyte-Coated Anode Substrates*, in U. Stimming, S.C. Singhal, H. Tagawa, W. Lehnert (Eds.): *Proc. 5th Int. Symp. on SOFC*, Pennington NJ, p727-736, (1997)
- [283] S. Stemmer, J. Vleugels, O. van der Omer, *Grain Boundary Segregation in High-Purity, Yttria-Stabilized Tetragonal Zirconia Polycrystals (Y-TZP)*, *J. Eur. Ceram. Soc.*, **18**, p1565-1570, (1998)
- [284] H. Störmer, *Laboratorium für Elektronenmikroskopie an der Universität Karlsruhe (TH), Persönliche Mitteilung*, (2003)
- [285] H. Sumi, K. Ukai, K. Hisada, Y. Mizutani, O. Yamamoto, *High Performance Cell Development Using Scandia Doped Zirconia Electrolyte for Low Temperature Operating SOFCs*, in S.C. Singhal, M. Dokiya (Eds.): *Proc. 8th Int. Symp. on Solid Oxide Fuel Cells*, Pennington, p995-1002, (2003)
- [286] S. Sunde, *Monte Carlo Simulations of Polarization Resistance of Composite Electrodes for Solid Oxide Fuel Cells*, *J. Electrochem. Soc.*, **143**[6], p1930-1939, (1996)
- [287] Y. Suzuki, *Activation Energy for Electrical Conduction of Y₂O₃-Stabilized ZrO₂ Containing 8 mol% Y₂O₃*, *Solid State Ionics*, **91**, p239-241, (1996)
- [288] K.E. Swider, W.L. Worrell, *Metal-organic Deposition of Thin-film Yttria-stabilized Zirconia-Titania*, *J. Mater. Res.*, **11**[2], p381-386, (1996)
- [289] H. Tagawa, *On the Solid Reaction between Stabilized Zirconia and some Perovskite-Type Oxides*, in B. Thorstensen (Ed.): *Proc. 2nd Int. Symp. on SOFC*, Pennington NJ, p. 681-88, (1991)
- [290] H. Taira, S. Sakamoto, *Development of Cofired Type Planar SOFC*, *Fuel Cell Seminar*, Washington D.C., p167-170, (1996)
- [291] G.S.A.M. Theunissen, A.J.A. Winnubst, A.J. Burggraaf, *Segregation Aspects in the ZrO₂ – Y₂O₃ Ceramic System*, *J. Mater. Sci. Lett.*, **8**, p55-57, (1989)
- [292] G.S.A.M. Theunissen, A.J.A. Winnubst, A.J. Burggraaf, *Surface and Grain Boundary Analysis of Doped Zirconia Ceramics Studied by AES and XPS*, *J. Mater. Sci.*, **27**, p5057-5066, (1992)
- [293] P.A. Thiel, T.E. Madey, *The Interaction of Water with Solid Surfaces: Fundamental Aspects*, *Surf. Sci. Rep.*, **7**[6-8], p211, (1987)
- [294] F. Tietz, *Thermal Expansion of SOFC Materials*, *Ionics*, **5**, p129-139, (1999)
- [295] 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**, p35-41, (1999)
- [296] A.N. Tikhonov, V.Y. Arsenin, *Solutions of Ill-Posed Problems*, Wiley, (1977)
- [297] R.R. Tummala, *Thermal Expansion of Composite Materials*, *J. Appl. Phys.*, **41**[13], p5104-5107, (1970)
- [298] R. Vaßen, R.W. Steinbrech, F. Tietz, D. Stöver, *Modelling of Stresses and Bending Behaviour during Cofiring of Anode-Electrolyte Components*, in P. Stevens (Ed.): *Proc. 3rd European SOFC Forum*, Oberrohrdorf, p557-566, (1998)
- [299] R. Vaßen, D. Simwonis, D. Stöver, *Modelling of the Agglomeration of Ni-Particles in Anodes of Solid Oxide Fuel Cells*, *J. Mater. Sci.*, **36**, p147-151, (2001)
- [300] J. Verhoeven, *Electrotransport in Metals*, *Metallurgical Reviews*, **8**[31], p311-368, (1963)
- [301] A.V. Virkar, *Theoretical Analysis of SOFC's with Two-Layer, Composite Electrolytes: Electrolyte Stability*, *J. Electrochem. Soc.*, **138**[5], p1481-1487, (1991)

- [302] A.N. Vlasov, M.V. Perfiliev, *Ageing of ZrO₂-Based Solid Electrolytes*, *Solid State Ionics*, **25**, p245-253, (1987)
- [303] K.E. Volk, *Nickel und Nickellegierungen*, Springer-Verlag, Berlin Heidelberg New York, (1970)
- [304] A. Weber, *Wechselwirkungen zwischen Gefüge- und elektrischen Eigenschaften von Kathoden für die SOFC*, RWTH Aachen, IWE, Diplomarbeit, (1995)
- [305] A. Weber, *Interaction Between Microstructure and Electrical Properties of Screen Printed Cathodes in SOFC Single Cells*, *Denki Kagaku, J. Electrochem. Soc. Jpn.*, **64**[6], p582-589, (1996)
- [306] A. Weber, A.C. Müller, D. Herbstritt, E. Ivers-Tiffée, *Characterisation of SOFC Single Cells*, in H. Yokokawa, S.C. Singhal, (Eds.): *Proc. 7th Int. Symp. on SOFC*, Pennington NJ, p952-962, (2001)
- [307] A. Weber, *Entwicklung und Charakterisierung von Werkstoffen und Komponenten für die Hochtemperatur-Brennstoffzelle SOFC*, Universität Karlsruhe (TH), Diss., (2002)
- [308] A. Weber, B. Sauer, A.C. Müller, D. Herbstritt, E. Ivers-Tiffée, *Oxidation of H₂, CO and Methane in SOFCs with Ni/YSZ-Cermet Anodes*, *Solid State Ionics*, **152-153**, p543-550, (2002)
- [309] J. Weese, *A Reliable and Fast Method for the Solution of Fredholm Integral Equations of the First Kind Based on Tikhonov Regularization*, *Comput. Phys. Commun.*, **69**, p99-111, (1992)
- [310] E.U. von Weizsäcker, A.B. Lovins, L.H. Lovins, *Faktor vier: Doppelter Wohlstand - halbiertes Naturverbrauch*, Droemersch Verlagsgesellschaft Th. Knaur Nachf., München, (1995)
- [311] M. Weller and H. Schubert, *Defects in ZrO₂ - Y₂O₃ Studied by Mechanical and Dielectric Loss Measurements*, *Solid State Ionics*, **1992**, p569-574, (1992)
- [312] M. Weller, H. Schubert, P. Kountouros, *Mechanical and Dielectric Loss Measurements in Y₂O₃ - ZrO₂ and TiO₂ - Y₂O₃ - ZrO₂ Ceramics*, in S.P.S. Badwal, M.J. Bannister, R.H.J. Hannink (Eds.): *Science and Technology of Zirconia V*, Technomic Publishing Company, Inc., Lancaster, Basel, p546-554, (1993)
- [313] Theodor Werber, *Joining of Nickel Powder Grains by Thermal Oxidation*, *Solid State Ionics*, **42**, p205-211, (1990)
- [314] J. Winkler, P.V. Hendriksen, N. Bonanos, M. Mogensen, *Geometric Requirements of Solid Electrolyte Cells with a Reference Electrode*, *J. Electrochem. Soc.*, **145**[4], p1184-1192, (1998)
- [315] Z.R. Xu, K.K. Chawla, R. Mitra, M.E. Fine, *Effect of Particle Size on the Thermal Expansion of Ti/Al XD Composites*, *Scripta Mater.*, **31**[11], p1525-1530, (1994)
- [316] 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**[1-4], p389-396, (2000)
- [317] O. Yamamoto, Y. Takeda, R. Kanno, T. Kojima, *Stability of Perovskite Oxide Electrode with stabilized Zirconia*, in S.C. Singhal (Ed.): *Proc. 1st Int. Symp. on SOFC*, Pennington NJ, p242-53, (1989)
- [318] O. Yamamoto, Y. Takeda, R. Kanno, K. Kohno, *Electrical Conductivity of Tetragonal Stabilized Zirconia*, *J. Mater. Sci.*, **25**, p2805-2808, (1990)
- [319] O. Yamamoto, T. Kawahara, Y. Takeda, N. Imanishi, Y. Sakaki, *Zirconia Based Oxide Ion Conductors in Solid Oxide Fuel Cells*, in S.P.S. Badwal, M.J. Bannister, R.H.J. Hannink (Eds.): *Science and Technology of Zirconia V*, Technomic Publishing Company, Inc., Lancaster, Basel, p733-741, (1993)
- [320] 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**, p403-408, (1998)
- [321] T. Yamamura, H. Tagawa, T. Saito, *Reaction Kinetics at the Nickel Pattern Electrode on YSZ and its Dependence on Temperature*, in M. Dokiya, O. Yamamoto, H. Tagawa, S.C. Singhal (Eds.): *Proc. 4th Int. Symp. on SOFC*, Pennington NJ, p741-759, (1995)
- [322] M. Yashima, S. Sasaki, M. Kakihana, *Oxygen-Induced Structural Change of the Tetragonal Phase around the Tetragonal-Cubic Phase Boundary in ZrO₂ - YO_{1.5} Solid Solutions*, *Acta Crystallogr., Sect. B: Struct. Sci*, **B50**, p663-672, (1994)
- [323] M. Yashima, M. Kakihana, M. Yoshimura, *Metastable-Stable Phase Diagrams in the Zirconia-Containing Systems Utilized in Solid-Oxide Fuel Cell Application*, *Solid State Ionics*, **86-88**, p1131-1149, (1996)
- [324] I.V. Yentekakis, S.G. Neophytides, A.C. Kaloyiannis, *Kinetics of Internal Steam Reforming of CH₄ and their Effect on SOFC Performance.*, in S.C. Singhal, H. Iwahara (Eds.): *Proc. 3rd Int. Symp. on SOFC*, Pennington NJ, p904-912, (1993)

Anhang A

Verschiedene Berechnungen

A.1 Fehlerberechnung für Leitfähigkeit

Die Leitfähigkeit σ der Elektrolytsubstrate bestimmt sich anhand des gemessenen Leitwerts $G = U/l$ und der Geometrie der Probe

$$\sigma = \frac{Gl}{db} \quad (\text{A.1})$$

b : Breite der Probe
 d : Dicke der Probe
 l : Abstand der Spannungsabgriffe

Der Fehler bei der Bestimmung der Leitfähigkeit lässt sich anhand der Fehlerfortpflanzung berechnen.

$$\Delta\sigma = \sigma \sqrt{\left(\frac{\Delta G}{G}\right)^2 + \left(\frac{\Delta l}{l}\right)^2 + \left(\frac{\Delta b}{b}\right)^2 + \left(\frac{\Delta d}{d}\right)^2} \quad (\text{A.2})$$

wobei gilt

$$\Delta G = \frac{1}{U} \sqrt{(\Delta U)^2 + (I \Delta U)^2} \quad (\text{A.3})$$

A.2 Berechnung der Cermetzusammensetzung

Die Zusammensetzung kann auf drei Arten angegeben werden:

- in mol% x
- in gew.% q
- in vol% p

Die Angabe in vol% ist in der Literatur üblich, wobei die relative Gewichtsangabe praktisch für die Präparation ist. Bei der Angabe in mol% wird das Cermet wie eine chemische Zusammensetzung der Stoffe A und B behandelt, wobei in diesem Fall natürlich keine Reaktion zwischen den beiden stattfindet.

Ein Cermet A-B (z. B. Ni-8YSZ) mit x mol% Stoff A und den Molgewichten M_1 und M_2 setzt sich folgendermaßen zusammen

$$x \cdot M_1 + (1 - x) \cdot M_2 \quad (\text{A.4})$$

Die Umrechnung von mol% in gew.%

$$= \frac{xM_1}{xM_1 + (1 - x)M_2} \quad (\text{A.5})$$

und umgekehrt

$$x = \frac{qM_2}{qM_2 + (1 - q)M_1} \quad (\text{A.6})$$

mol% in vol% umgerechnet ergibt

$$p = \frac{xM_1/\rho_1}{xM_1/\rho_1 + (1 - x)M_2/\rho_2} \quad (\text{A.7})$$

und umgekehrt

$$x = \frac{pM_2\rho_1}{pM_2\rho_1 + (1 - p)M_1\rho_2} \quad (\text{A.8})$$

Die Umrechnung von gew.% in vol%

$$p = \frac{1}{1 + (1/q - 1)\rho_1/\rho_2} \quad (\text{A.9})$$

und umgekehrt

$$q = \frac{1}{1 + (1/p - 1)\rho_2/\rho_1} \quad (\text{A.10})$$

Die mittlere Dichte des Cermets ist

$$\rho = \frac{1}{q/\rho_1 + (1 - q)/\rho_2} \quad (\text{A.11})$$

Die in dieser Arbeit üblicherweise verwendeten Zusammensetzungen sind in der folgenden Tabelle aufgelistet.

Tabelle A.1: Umrechnung mol% in vol% für ein Ni-8YSZ-Cermet.

mol% NiO/Ni	vol% Nickel	vol% NiO
65	36	49
75	47	61
85	63	74

A.3 Flächennutzung Wabenstruktur

Anhand der Skizze in Bild A.1 soll die Flächennutzung Q einer Wabenstruktur in Abhängigkeit der Größe der Sechsecke, symbolisiert durch den Innkreisradius a bzw. den Aussenradius r , sowie deren Abstand d berechnet werden.

Die Fläche eines Sechsecks ist gegeben durch

$$A_{\text{Hex}} = \frac{3}{2}\sqrt{3}r^2 = 2\sqrt{3}a^2 \quad (\text{A.12})$$

Durch Vergrößerung des Innkreisradius der Sechsecke um $d/2$ erhält man eine geschlossene Fläche aus Sechsecken der Größe

$$A'_{\text{Hex}} = 2\sqrt{3}\left(a + \frac{d}{2}\right)^2 \quad (\text{A.13})$$

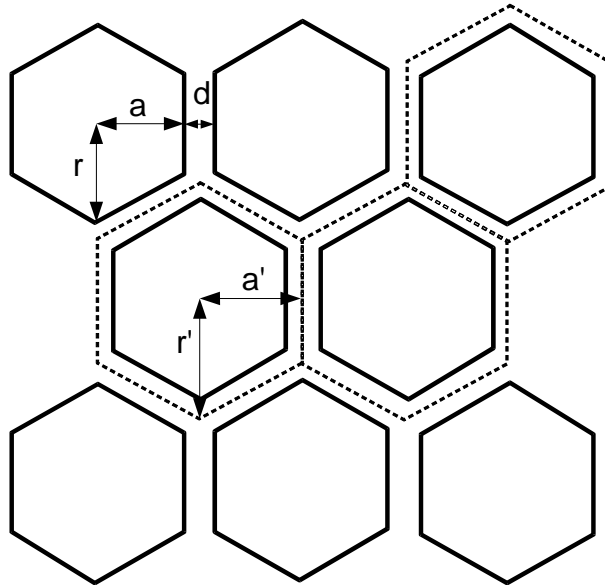


Bild A.1: Skizze zur Berechnung der Flächennutzung einer Wabenstruktur

Die Flächennutzung ergibt sich bei bekannter Anzahl N an Sechsecken und bekannter Breite X und Länge Y der Gesamtfläche zu

$$Q = \frac{NA'_{\text{Hex}}}{XY} \quad (\text{A.14})$$

Die Breite X ist bei n Sechsecken in waagrechter Richtung

$$X = n2a + (n - 1)d \quad (\text{A.15})$$

und die Länge Y ist

$$Y = \frac{a + d/2}{\sqrt{3}} (3n + 1)d\sqrt{3} \quad (\text{A.16})$$

Die Gesamtzahl an Sechsecken ist dann gegeben durch

$$N = \frac{n + 1}{2} (2n + 1) - (n - 1) \quad (\text{A.17})$$

so dass die Flächenbelegung letztendlich durch Einsetzen in Gl. A.14 bestimmt werden kann.

Anhang B

Literaturwerte für die Aktivierungsenergie von Zirkonoxid

Dies ist eine Zusammenstellung aus der Literatur der Aktivierungsenergien für Korn und Korngrenzen — soweit angegeben — von YSZ und ScSZ unterschiedlicher Dotierung in Abhängigkeit des Temperaturbereichs.

Probe	Temperaturbereich	Aktivierungsenergie E_A / eV			Quelle
		Total	Korngrenzen	Korn	
3YSZ	375 – 475 °C	0.96	1.11	0.75	Badwal et al. [14]
3YSZ	800 – 1000 °C	0.83	–	–	Kondoh et al. [162]
3YSZ	107 – 500 °C	0.95	–	–	Luo et al. [177]
4YSZ	< 520 °C	–	1.04	0.90	Cheikh et al. [55]
4YSZ	> 520 °C	–	1.04	0.62	Cheikh et al. [55]
8YSZ	375 – 475 °C	0.99	1.14	0.95	Badwal et al. [14]
8YSZ	950 – 1050 °C	0.80	–	–	Ioffe et al. [131]
8YSZ	> 650 °C	–	1.13	0.93	Gibson et al. [93]
8YSZ	< 650 °C	–	1.13	1.09	Gibson et al. [93]
8YSZ	325 – 425 °C	1.07	–	0.98	Gibson et al. [57]
8YSZ	850 – 1000 °C	0.85	–	–	Gibson et al. [57]
8YSZ	> 950 °C	0.72	–	–	Kharton et al. [155]
8YSZ	> 900 °C	0.80	–	–	Kharton et al. [155]
8YSZ	> 950 °C	0.85	–	–	Baumard et al. [27]
8YSZ	800 – 1000 °C	0.86	–	–	Kondoh et al. [162]
9.5YSZ	> 650 °C	–	1.21	0.95	Gibson et al. [93]
9.5YSZ	< 520 °C	–	1.11	1.07	Cheikh et al. [55]
9.5YSZ	> 520 °C	–	1.11	0.92	Cheikh et al. [55]
9.5YSZ*	250 – 500 °C	1.04	–	–	Cheikh et al. [55]
9.5YSZ*	500 – 800 °C	0.84	–	–	Cheikh et al. [55]
10YSZ	> 950 °C	0.72	–	–	Kharton et al. [155]
10YSZ	< 900 °C	0.80	–	–	Kharton et al. [155]
10YSZ	950 – 1050 °C	0.92	–	–	Ioffe et al. [131]
10YSZ	> 950 °C	0.90	–	–	Baumard et al. [27]
10YSZ	800 – 1000 °C	0.90	–	–	Kondoh et al. [162]
10YSZ	400 – 500 °C	1.10	–	–	Badwal et al. [13]

Fortsetzung auf nächster Seite

Probe	Temperaturbereich	Aktivierungsenergie E_A / eV			Quelle
		Total	Korngrenzen	Korn	
10YSZ	850 – 1000 °C	0.91	–	–	Badwal et al. [13]
10YSZ	400 – 600 °C	1.13	1.18	1.12	Badwal et al. [15]
7ScSZ	400 – 500 °C	1.22	–	–	Badwal et al. [20]
7ScSZ	850 – 1000 °C	0.73	–	–	Badwal et al. [20]
4ScSZ	800 – 1000 °C	0.82	–	–	Hirano et al. [119]
10ScSZ	< 900 °C	0.64	–	–	Kharton et al. [155]
10ScSZ	400 – 500 °C	1.33	–	–	Badwal et al. [20]
10ScSZ	850 – 1000 °C	0.87	–	–	Badwal et al. [20]

* Einkristall

Bilder

2.1	Elektrischer Wirkungsgrad heutiger und zukünftiger Kraftwerke auf Erdgasbasis	4
2.2	Schematische Darstellung der Wirkungsweise einer SOFC-Brennstoffzelle	4
2.3	Prinzipieller Aufbau verschiedener technisch relevanter Brennstoffzellentypen	5
2.4	Verschiedene Baukonzepte für SOFC-Einzelzellen	6
2.5	Prinzipieller Verlauf der Strom/Spannungs-Kennlinie einer Brennstoffzelle	9
2.6	Vergleich von elektronischer bzw. Löcherleitfähigkeit zur ionischen Leitfähigkeit in Abhängigkeit des Sauerstoffpartialdrucks in YSZ	10
2.7	Elektrische Leitfähigkeit von ZrO_2 bei $1000^\circ C$ in Abhängigkeit der Dotierung	12
2.8	Leitfähigkeit von 8YSZ als Funktion der Temperatur	13
2.9	Vergleich der Kristallstrukturen von ZrO_2	13
2.10	Phasendiagramme von YSZ und ScSZ	14
2.11	Stabilisierung der kubischen Phase in 11ScSZ bis zur Raumtemperatur durch Zudotierung CeO_2	15
2.12	Abnahme der Leitfähigkeit von YSZ- und ScSZ-Elektrolyten nach einer Wärmebehandlung von 1000 h bei $850^\circ C$	15
2.13	Elektrische Leitfähigkeit und thermischer Ausdehnungskoeffizient von Ni-8YSZ-Anodencermets	17
2.14	Schematische Skizze der Dreiphasengrenze an der Gasphase, ionen- und elektronenleitende Phase aufeinander treffen	18
2.15	Einfaches Ersatzschaltbild für Grenzfläche Elektrolyt/Elektrode und zugehörige Ortskurve	20
2.16	Verteilung der Relaxationszeiten bei einem RQ-Element	21
2.17	Ersatzschaltbild für einen Ladungstransport mit vorgelagerter Adsorption und einer Doppelschichtkapazität parallel dazu	23
2.18	Ersatzschaltbild von zwei RC-Elementen in Serie	23
2.19	Schematische Darstellung eines Relaxationsspektrums	24
2.20	Mögliche Reaktionsverläufe bei einer zweistufigen Reaktion	28
2.21	Prinzipiskizze einer Mehrschicht-Anode	30
3.1	Verteilungsdichte $q(x)$ und Verteilungssumme $Q(x)$	34
3.2	Schematische Darstellung des Siebdrucks.	36
3.3	Entwicklung der Porosität P bei Variation der Sintertemperatur und der Haltezeit.	37
3.4	Einzelne Stufen des Sintervorgangs.	38
3.5	Fließbild für Gasmischbatterie der Thermoanalyse.	40
3.6	Messaufbau zur Bestimmung der Leitfähigkeit von Elektrolytsubstraten	44
3.7	Prinzipieller Aufbau eines SOFC-Einzelzellmessplatzes	46
3.8	Elektrische Verschaltung einer Einzelzelle	47
4.1	Exemplarische REM-Aufnahmen zweier NiO-8YSZ Bulkproben.	50

4.2 Leitfähigkeit und thermischer Ausdehnungskoeffizient einer Ni-8YSZ Bulkprobe in Abhängigkeit des Nickelanteils.	50
4.3 Abhängigkeit des thermischen Ausdehnungskoeffizienten (TEC) von NiO/8YSZ-Bulkproben vom NiO-Anteil und den Korngrößen von NiO und 8YSZ	52
4.4 Thermischer Ausdehnungskoeffizient verschiedener NiO-8YSZ Proben als Funktion der Temperatur	54
4.5 Thermischer Ausdehnungskoeffizient verschiedener Ni-8YSZ Proben als Funktion der Temperatur	54
4.6 Vergleich des Reduktionsverhaltens von NiO-Pulver bei Variation des Wasserstoffpartialdrucks	55
4.7 Vergleich des Reduktionsverhaltens von NiO-Pulver bei Variation des Gesamtflusses.	56
4.8 Vergleich des Reduktionsverhaltens von NiO-Pulver bei Variation der Korngröße	56
4.9 REM-Aufnahmen des NiO-Pulvers ohne und mit thermische Vorbehandlung.	57
4.10 Vergleich des Reduktionsverhaltens von NiO-Pulver bei Variation der Heizrate.	57
4.11 Vergleich des Oxydationsverhaltens von Ni-Pulver bei Variation der Heizrate.	58
4.12 XRD-Aufnahmen unterschiedlicher Reduktions- bzw. Oxydationsstadien von NiO/Ni-Pulvern	59
4.13 Vergleich der Reduktion von NiO Pulver, einer ungesinterten NiO-8YSZ Pulvermischung und einer gesinterten Bulkprobe identischer Zusammensetzung	60
4.14 Vergleich des Reduktionsverhaltens von NiO-8YSZ Bulkproben bei Variation der Korngröße von NiO bzw. 8YSZ	60
4.15 Vergleich des Reduktionsverhaltens von NiO-8YSZ Bulkproben bei Variation der Sinter-temperatur	61
4.16 Vergleich des Reduktionsverhaltens von NiO-8YSZ Bulkproben bei Variation der Heizrate	62
4.17 Vergleich der Oxydation von Ni-Pulver und einer gesinterten Ni-8YSZ-Bulkprobe	62
4.18 Vergleich des Oxydationsverhaltens von Ni-8YSZ Bulkproben bei Variation der Korngröße und der Zusammensetzung.	63
4.19 Vergleich des Oxydationsverhaltens von Ni-8YSZ Bulkproben bei Variation der Heizrate	63
4.20 Vergleich der Längenänderung bei Redox-Zyklisierung von Ni-8YSZ-Bulkproben bei Variation der Korngrößen von Nickel und 8YSZ.	65
4.21 REM-Aufnahmen der NiO-8YSZ-Bulkproben nach drei Redox-Zyklen.	65
4.22 REM-Aufnahmen einer NiO-8YSZ-Bulkprobe nach drei Redox-Zyklen.	66
4.23 Vergleich der Längenänderung bei Redox-Zyklisierung von Ni-8YSZ-Bulkproben unterschiedlicher Sintertemperatur.	66
4.24 REM-Aufnahmen der bei 1200 °C gesinterten NiO-8YSZ-Bulkprobe vor und nach drei Redox-Zyklen	67
4.25 REM-Aufnahmen der bei 1400 °C gesinterten NiO-8YSZ-Bulkprobe vor und nach drei Redox-Zyklen	68
4.26 Schematischer Ablauf der NiO-Reduktion	70
4.27 Fehlerordnungsmodell des NiO-Gitters mit Ni-Leerstellen	71
4.28 Reaktionsschema der Reduktion von NiO mit Einzelprozessen	72
4.29 Vergleich der Reduktion von thermisch vorbehandeltem NiO Pulver und einer NiO-8YSZ-Bulkprobe	72
4.30 Schematischer Ablauf der Ni-Oxydation	73
4.31 Reaktionsschema der Oxydation von Nickel mit Einzelprozessen	74
4.32 Umstrukturierung der Nickelkörner nach der Reduktion	75
4.33 Schematische Darstellung der topologischen Transformation einer Zweiphasenmikrostruktur	77

4.34 Perkolationschwelle in einem Cermet in Abhängigkeit des Korngrößenverhältnisses Metall:Keramik.	78
4.35 Leitfähigkeit eines Ni-8YSZ-Cermets in Abhängigkeit des Ni-Anteils und des Korngrößenverhältnisses Ni:8YSZ.	79
5.1 Masseänderung während des Binderausbrands der 8Y1ASZ-Grünfolien bei unterschiedlichen Heizraten.	83
5.2 Rate der Masseänderung beim Binderausbrand von 8Y1ASZ	83
5.3 Vergleich zwischen Vorhersage und Messung der Masseänderung einer 8Y1ASZ-Grünfolie beim Binderausbrands mit einem RCM-Temperaturprofil.	85
5.4 Vergleich zwischen Vorhersage und Messung der Masseänderung beim Binderausbrand von 8YSZ-Grünfolien mit einem RCM-Temperaturprofil.	86
5.5 Sinterschwindungskurven der 8Y1ASZ-Grünfolien für verschiedenen Heizraten als eine Funktion der Zeit.	86
5.6 4-stufiges Modell für das Sinterverhalten.	87
5.7 Vergleich zwischen Vorhersage und Messung des Sinterverhaltens von 8Y1ASZ-Grünfolien bei einem RCS-Temperaturprofil.	88
5.8 Vergleich zwischen Vorhersage und Messung des Sinterverhaltens von 8YSZ-Grünfolien bei einem RCS-Temperaturprofil.	88
5.9 Mikrostruktur von Elektrolytsubstrate entsprechend einem RCS-Profil gesintert.	89
5.10 Leitfähigkeit der 8Y1ASZ-Elektrolytsubstrate.	90
5.11 Aufwölbung des Verbunds Anode/Elektrolyt aufgrund unterschiedlicher Schwindung während des Sintern.	91
5.12 Beispiele für verschiedene Anodenmatrizen bestehend aus kleinen Elektroden.	92
5.13 Unterschiedliche Schwindung von Anode und Elektrolyt führt zu einem Aufbiegen des Verbunds beim Cosintern.	94
5.14 Berechnung des Krümmungsradius aus der Aufwölbung.	95
5.15 Gitter aus Tetraedern für die FEM-Simulation.	96
5.16 Schematische Darstellung der Beschränkungen der Bewegungsfreiheitsgrade beim freien und unfreien Sintern.	97
5.17 FEM-Simulation der Aufwölbung und mechanischen Spannung im Verbund Anode/Elektrolyt bei rein thermischer Ausdehnung	98
5.18 Ergebnis der FEM-Simulation der Aufwölbung der Modellproben mit einer Anodenmatrix Typ T	99
5.19 FEM-Simulation der mechanischen Spannungen im Elektrolyten beim Cosintern mit einer Anodenmatrix	99
5.20 Art und Benennung der unterschiedlichen Typen von Anodenmatrizen für die FEM-Simulation	100
5.21 Spannungswerte an der Unterseite des Elektrolyten entlang eines Pfades von innen nach außen.	101
5.22 Krümmungsradius als Funktion der Flächennutzung	102
5.23 Sinterspannungen im Elektrolyt für eine Anodenmatrix aus Quadraten oder mit einer Wabenstruktur	102
5.24 Vergleich der Spannungsverteilungen an der Oberfläche bei einer Anodenmatrix aus Quadraten oder mit einer Wabenstruktur.	103
5.25 Vergleich der Flächennutzung Q einer Anodenmatrix mit Quadraten bzw. Wabenstruktur.	104
5.26 Bruchfläche der Elektrolytgrünfolie inklusive aufgedruckter Anodenmatrix nach dem Siebdruck.	105

5.27 Oberfläche der Elektrolytgrünfolie inklusive aufgedruckter Anodenmatrix vor und nach dem Sintern.	105
5.28 REM-Aufnahme einer NiO-8YSZ Anode, welche zusammen mit dem 8YSZ-Elektrolyt bei 1500 °C cogesintert wurde.	106
5.29 5×5 cm ² Einzelzelle mit Anodenmatrix in Wabenstruktur, welche zuvor auf die Elektrolytgrünfolie gedruckt und anschließend mit dieser gemeinsam bei 1350 °C gesintert worden war.	106
5.30 REM-Aufnahme einer NiO-8YSZ Anode, welche zusammen mit dem 8YSZ-Elektrolyt bei 1350 °C gesintert wurde, im oxidierten und reduzierten Zustand	107
5.31 Bruchfläche Anode/Elektrolyt nach dem cosintern bei 1350 °C mit Rissen, die sich beim Brechen der Probe gebildet haben	107
5.32 Bruchfläche einer NiO-8YSZ Anode entsprechend dem Temperaturprofil fürs Cosintern einzeln gesintert	108
5.33 Bruchfläche der bei 1350 °C gemeinsam mit dem Elektrolyten gesinterten NiO-8YSZ-Anode mit Ni(OH) ₂ anstatt NiO als Ausgangspulver	108
5.34 Oberfläche des Elektrolyten nach Ablösen der Anode.	109
5.35 REM-Aufnahme der Bruchfläche einer Ni-8YSZ 2-Schicht-Anode.	109
5.36 Vergleich der notwendigen Wärmeenergie für Binderausbrand und Sintervorgang	112
5.37 Schematische Darstellung der verschiedenen Stufen des Cosinterns von Anode und Elektrolyt	115
6.1 REM-Aufnahmen des Ni-8YSZ-Slurrys nach Versintern	122
6.2 Vergleich der U/I-Kennlinien von Einzelzellen mit unterschiedlicher Stromsammlerschicht	123
6.3 Vergleich verschiedener Anoden mit Ni-Slurry anhand von U/I-Kennlinien	124
6.4 Vergleich der U/I-Kennlinien von Mehrschicht-Anoden mit unterschiedlichen elektrochemisch aktiven Schichten	124
6.5 Vergleich der U/I-Kennlinien von Mehrschicht-Anoden mit NiO bzw. Ni(OH) ₂ als Ausgangspulver für die elektrochemisch aktive Schicht und einer IWE-Standard-Einzelzelle	125
6.6 Zellspannung in Abhängigkeit von Stromdichte und Brenngasausnutzung bei 950 °C und 900 °C der cogesinterten Ni-8YSZ-Anoden mit Ni(OH) ₂ als Ausgangspulver	125
6.7 Zellspannung in Abhängigkeit von Stromdichte und Brenngasausnutzung bei 850 °C der cogesinterten Ni-8YSZ-Anoden mit Ni(OH) ₂ als Ausgangspulver	126
6.8 Verlauf von Stromdichte und Brenngasausnutzung entlang des Anodengaskanals in einem Stack bei 950 °C bzw. 850 °C als Funktion der Stackspannung	126
6.9 Verlauf von Stromdichte und Brenngasausnutzung entlang des Anodengaskanals in einem Stack bei 0.7 V bzw. 0.8 V als Funktion der Temperatur	127
6.10 Typisches Impedanzspektrum einer Einzelzelle in unterschiedlichen Darstellungen	128
6.11 Relaxationsspektren bei Variation des Wasserstoffpartialdrucks	129
6.12 Polarisationswiderstand der Prozesse I und III bei einer Zelle mit Ni-Slurry als Anode als Funktion des Wasserstoffpartialdrucks	130
6.13 Polarisationswiderstand des Prozesses I bei Variation des Wasserstoffpartialdrucks durch Beimischung von Stickstoff bzw. Argon	130
6.14 Relaxationsspektren bei Variation der Brenngasausnutzung	131
6.15 Relaxationsspektren bei Variation der Brenngasausnutzung	131
6.16 Polarisationswiderstand des Prozesses III bei bei einer Zelle mit Ni-Slurry als Anode als Funktion der Brenngasausnutzung	132
6.17 Relaxationsspektren bei Variation der Temperatur	132
6.18 Relaxationsspektren bei Variation des elektrischen Laststroms	133
6.19 Relaxationsspektren von Einzelzellen mit unterschiedlichen Mehrschicht-Anoden	133

6.20 Einfaches Ersatzschaltbild einer 2-Schicht-Anode bei der die untere Schicht I eine Wabenstruktur aufweist.	135
7.1 Alterung der 8YSZ-Elektrolytsubstrate	141
7.2 Alterung der 3YSZ-Elektrolytsubstrate	141
7.3 Alterung der 4ScSZ- und 6ScSZ-Elektrolytsubstrate	143
7.4 Alterung der 10YSZ-, 10ScSZ und 10Sc1CeSZ-Elektrolytsubstrate	144
7.5 Auftragung von $\ln\left(\frac{1}{\sigma_0} \cdot \frac{d\sigma}{dt}\right)$ über t	145
7.6 Impedanzspektren der 3YSZ-Proben bei 275 und 350°C vor der Alterung	148
7.7 Änderung des Korn- und Korngrenz Widerstand bei den 8YSZ-Elektrolytsubstraten nach der Auslagerung	148
7.8 Änderung des Korn- und Korngrenz Widerstand bei den 3YSZ-Elektrolytsubstraten nach der Auslagerung	149
7.9 Änderung des Korn- und Korngrenz Widerstand bei den 4ScSZ-Elektrolytsubstraten nach der Auslagerung	150
7.10 XRD-Aufnahmen der 3YSZ-Proben im Ausgangszustand und nach 3500 h bei 950°C	151
7.11 XRD-Aufnahmen der 4ScSZ-Proben im Ausgangszustand und nach 1000 h bei 950°C	151
7.12 Langzeitmessung bei konstanter Stromdichte von 0.2 A/cm ² und 83 % Brenngasausnutzung	153
7.13 U/I-Kennlinien vor und nach der Langzeitmessung bei 0.2 A/cm ² und 83 % Brenngasausnutzung	153
7.14 Langzeitmessung bei konstanter Stromdichte von 0.3 A/cm ² und 20 % Brenngasausnutzung	154
7.15 U/I-Kennlinien vor und nach der Langzeitmessung bei 0.3 A/cm ² und 20 % Brenngasausnutzung	154
7.16 Relaxationsspektren während und nach Langzeitbetrieb	155
7.17 Bruchfläche der 2-Schicht-Anode nach der Langzeitmessung bei 0.2 A/cm ² und 83 % Brenngasausnutzung.	155
7.18 Ein Vergleich der Mikrostruktur der beiden Anodenschichten nach der Langzeitmessung bei 0.2 A/cm ² und 83 % Brenngasausnutzung (Z2.75).	156
7.19 Bruchfläche der 2-Schicht-Anode nach der Langzeitmessung bei 0.3 A/cm ² und 20 % Brenngasausnutzung (Z2.79).	156
7.20 Ein Vergleich der Mikrostruktur der beiden Anodenschichten nach der Langzeitmessung bei 0.3 A/cm ² und 20 % Brenngasausnutzung (Z2.79).	156
7.21 Schematischer Ablauf eines Redox-Zyklus zur Stabilitätsprüfung von Einzelzellen	157
7.22 Relaxationsspektren vor und nach mehreren Redox-Zyklen ohne und mit Ni-Slurry als Stromsammlerschicht	158
7.23 Relaxationsspektren nach Redox-Zyklen mit Ni-8YSZ-Cermet als Stromsammlerschicht	159
7.24 U/I-Kennlinien nach unterschiedlicher Anzahl an Redox-Zyklen an einer Einzelzelle mit einer Mehrschicht-Anode	159
7.25 Stromdichte bei einer Zellspannung von 0.7 V in Abhängigkeit der Anzahl an Redox-Zyklen	160
7.26 Relaxationsspektren nach Redox-Zyklen mit Cermet-Stromkollektor und Ni(OH) ₂ in aktiver Schicht	160
7.27 REM-Aufnahmen einer Zelle ohne Stromsammlerschicht nach mehreren Redox-Zyklen	161
7.28 REM-Aufnahmen einer Zelle mit Ni-Slurry als Stromsammler nach mehreren Redox-Zyklen	161
7.29 REM-Aufnahmen einer Zelle mit Cermet-Stromkollektor und Ni(OH) ₂ in aktiver Schicht nach mehreren Redox-Zyklen	162
7.30 Schematische Darstellung des unverhältnismäßig starken Abfalls der Leitfähigkeit im unteren Temperaturbereich	165
7.31 Abnahme der Leitfähigkeit und Zunahme des ASR von 8YSZ- und 3YSZ-Elektrolyten	167
7.32 Abnahme der Leitfähigkeit und Zunahme des ASR von 4ScSZ- und 6ScSZ-Elektrolyten	168

7.33 Verlauf der Zellspannung während eines Redox-Zyklus in Abhängigkeit des Anodentyps . . 171
7.34 Modellhafte Vorstellung der Nickelagglomeration über einen Oxydationsschritt 174
A.1 Skizze zur Berechnung der Flächennutzung einer Wabenstruktur 201

Tabellen

4.1	Totale und offene Porosität verschiedener Cermet-Bulkproben in oxidierender bzw. reduzierender Atmosphäre.	51
4.2	Thermischer Ausdehnungskoeffizient von unterschiedlichen NiO/Ni-8YSZ Bulkproben in Abhängigkeit der Zusammensetzung und Mikrostruktur.	53
4.3	Vergleich der Längenänderung bei Redox-Zyklisierung von Ni-8YSZ-Bulkproben bei Variation der Korngrößen von Nickel und 8YSZ (65 mol% Ni, Sintertemperatur 1300 °C).	64
4.4	Vergleich der Längenänderung bei Redox-Zyklisierung von Ni-8YSZ-Bulkproben unterschiedlicher Sintertemperatur.	67
5.1	Kinetische Parameter des 4-Stufen-Modells zur Beschreibung des Binderausbrands von 8Y1ASZ Grünfolien.	84
5.2	Abhängigkeit des Sinterbeginns und der absoluten Sinterschwindung der 8Y1ASZ-Proben von der Heizrate.	87
5.3	Kinetische Parameter zur Beschreibung des Sinterverhaltens von 8Y1ASZ-Grünfolien	87
5.4	Optimierte Sinterprofile verschiedener Elektrolytsubstrate	89
5.5	Leitfähigkeit der 8Y1ASZ-Substrate in Abhängigkeit des Sinterprofils	90
5.6	Sinterschwindung und daraus berechneter PTEC von Anode und Elektrolyt bei verschiedenen Heizraten.	95
5.7	Gemessener Krümmungsradius und laterale Schwindung des Verbunds Elektrolyt/Anode für verschiedene Heizraten und Anodentypen.	96
5.8	Parameter für Modellierung der Aufwölbung/ Spannungen aufgrund unterschiedlicher thermischer Ausdehnungskoeffizienten von Anode und Elektrolyt.	97
5.9	Vergleich der Krümmungsradien der Modellproben aus der Simulation mit den Messwerten	98
5.10	Maße und Formen der Anodenmatrizen die in der Simulation verwendet wurden. Krümmungsradius aus FEM-Simulation.	101
6.1	Details zur Herstellung und Zusammensetzung der für die elektrochemische Charakterisierung verwendeten Zellen	122
6.2	Mittlere Stromdichte der Einzelzellen mit cogesinterten Ni/8YSZ-Anoden mit Ni(OH) ₂ als Ausgangspulver	127
7.1	Auflistung der für die Langzeituntersuchungen verwendeten Elektrolytsubstrate	140
7.2	Degradationsrate verschiedener Elektrolytsubstrate	142
7.3	Vergleich der Aktivierungsenergie und des Präexponentialfaktors der Elektrolytsubstrate vor und nach Langzeitbetrieb	147
7.4	Vergleich der Leitfähigkeit von Proben, welche mit und ohne Strombelastung ausgelagert wurden.	148
7.5	Vergleich der Aktivierungsenergien von Korn und Korngrenzen der Elektrolytsubstrate vor und nach Langzeitbetrieb.	149

7.6	Details zur Zusammensetzung der Mehrschicht-Anoden sowie die Betriebsbedingungen für die Langzeituntersuchungen.	152
7.7	Details zur Zusammensetzung der Mehrschicht-Anoden für die Untersuchungen zur Redox-Stabilität	158
7.8	Finaler ASR verschiedener Elektrolytsubstrate in Abhängigkeit der Dicke und Betriebstemperatur	168
A.1	Umrechnung mol% in vol% für ein Ni-8YSZ-Cermet.	200

Curriculum vitae

Persönliche Daten

Axel Müller

Geb. am 10. 04. 1973 in Rastatt
verheiratet, deutsch

Schulbildung

09/1979–05/1992 Grundschule und Gymnasium in Rastatt (Leistungskurse Mathematik und Physik)

Studium

10/1992–10/1994 Physikvordiplom an der Universität Karlsruhe (TH)

02/1996–02/1997 Wissenschaftliche Hilfskraft am Institut für Technische Chemie am Forschungszentrum Karlsruhe; Unterstützung bei Durchführung von Experimenten und Aufbau von Versuchsanlagen für Rauchabgasfilter

04/1997–09/1998 Diplomarbeit am Institut für Werkstoffe der Elektrotechnik: „Verlust- und Degradationsmechanismen in Anodenstrukturen der Hochtemperatur-Festelektrolyt-Brennstoffzelle (SOFC) bei hoher Brenngasausnutzung“

10/1994–11/1998 Physikdiplom an der Universität Karlsruhe (TH)

Berufserfahrung

01/1999–06/2004 Institut für Werkstoffe der Elektrotechnik, Universität Karlsruhe (TH); wissenschaftlicher Mitarbeiter

07/2004 Dissertation: Mehrschicht-Anode für die Hochtemperatur-Brennstoffzelle (SOFC)

08/2004– Postdoc am Pacific Northwest National Laboratory, Richland, USA im Bereich Materials Science

Eigene Veröffentlichungen

Zeitschriftenartikel

- (1) A.C. Müller, A. Krügel, E. Ivers-Tiffée, *Engineering of SOFC Anode/Electrolyte Interface*, Materials and Science Technology, **33**, p343-347, (2002)
- (2) A.C. Müller, D. Herbstritt, E. Ivers-Tiffée, *Development of a Multilayer Anode for Solid Oxide Fuel Cells*, Solid State Ionics, **152-153**, p537-542, (2002)
- (3) A.C. Müller, J.R. Opfermann, E. Ivers-Tiffée, *Modelling and Optimisation of Solid Electrolyte Sintering Behaviour by Thermokinetic Analysis*, Thermochemica Acta, **414/1**, p11-17, (2004)

Tagungsbeiträge

- (1) A.C. Müller, A. Weber, H.J. Beie, A. Krügel, D. Gerthsen, *Influence of Current Density and Fuel Utilization on the Degradation of the Anode*, in P. Stevens (Ed.): Proc. of 3rd Europ. Solid Oxide Fuel Cell Forum, p353-362, (1998)
- (2) A.C. Müller, A. Weber, A. Krügel, D. Gerthsen, *Degradation Processes in Nickel-YSZ-Cermet Anodes for SOFCs*, in R. Gadow (Ed.): Proc. of 6th Interreg. Eur. Colloq. on Ceramics and Composites, expert Verlag, Stuttgart, (1998)
- (3) A.C. Müller, A. Weber, A. Krügel, D. Gerthsen, *Degradationsprozesse in Nickel-YSZ-Cermet Anoden für die Hochtemperatur-Festelektrolyt-Brennstoffzelle SOFC (Solid Oxide Fuel Cell)*, in J. Heinrich (Ed.): Werkstoffwoche 1998, Wiley-VCH, Weinheim, (1999)
- (4) A.C. Müller, H. Schichlein, M. Feuerstein, A. Weber, A. Krügel, E. Ivers-Tiffée, *Identification of Polarisation Processes in SOFC Electrodes*, in S.C. Singhal, M. Dokiya (Eds.): Proc. 6th Int. Symp. on Solid Oxide Fuel Cells, p925-931, (1999)
- (5) 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*, in A. McEvoy (Ed.): Proc. 4th European Solid Oxide Fuel Cell Forum, p579-588, (2000)
- (6) A.C. Müller, B. Pei, A. Weber, E. Ivers-Tiffée, *Properties of Ni/YSZ Cermets Depending on their Microstructure*, in K. Hilpert, F.W. Froben, L. Singheiser, L. (Eds.): High Temperature Materials Chemistry X, p731-734, (2000)
- (7) A.C. Müller, A. Krügel, E. Ivers-Tiffée, *Modeling and Optimization of Electrolyte Sintering Behavior by Thermokinetic Analysis*, OSSEP Workshop Madrid, (2001)
- (8) A.C. Müller, A. Krügel, A. Weber, E. Ivers-Tiffée, *Engineering of Anode/Electrolyte Interface for Advanced Anode Structures*, in J. Huijsmans (Ed.): Proc. 5th European Solid Oxide Fuel Cell Forum, Oberrohrdorf, p737-736, (2002)
- (9) A.C. Müller, A. Krügel, A. Weber, E. Ivers-Tiffée, *Characterization of Multilayer Anodes for SOFC*, Mat. Res. Soc. Symp. Proc., **756**, p533-538, (2002)
- (10) A.C. Müller, A. Krügel, E. Ivers-Tiffée, *Characterization of Anode/Electrolyte Interface for Advanced Anode Structures*, in S.C. Singhal, M. Dokiya (Eds.): Proc. 8th Int. Symp. on Solid Oxide Fuel Cells, Pennington, p680-685, (2003)
- (11) A.C. Müller, A. Weber, D. Herbstritt, E. Ivers-Tiffée, *Long Term Stability of Yttria and Scandia Doped Zirconia Electrolytes*, in S.C. Singhal, M. Dokiya (Eds.): Proc. 8th Int. Symp. on Solid Oxide Fuel Cells, Pennington, p196-199, (2003)
- (12) A.C. Müller, J.R. Opfermann, E. Ivers-Tiffée, *Modeling of Binder Burnout and Sintering of Solid Oxide Electrolyte Tapes by Thermokinetic Analysis*, in S.C. Singhal, M. Dokiya (Eds.): Proc. 8th Int. Symp. on Solid Oxide Fuel Cells, Pennington, p229-237, (2003)
- (13) A.C. Müller, A. Weber, E. Ivers-Tiffée, *Degradation of Zirconia Electrolytes*, in M. Mogensen (Ed.): Proc. 6th European Solid Oxide Fuel Cell Forum, Oberrohrdorf, p1231-1238, (2004)

Co-Autor bei Zeitschriftenartikeln

- (1) A. Weber, B. Sauer, A.C. Müller, D. Herbstritt, E. Ivers-Tiffée, *Oxidation of H₂, CO and Methane in SOFCs with Ni/YSZ-Cermet Anodes*, *Solid State Ionics*, **152-153**, p543-550, (2002)
- (2) H. Schichlein, A.C. Müller, M. Voigts, A. Krügel, E. Ivers-Tiffée, *Electrochemical Impedance Spectra for the Identification of Electrode Reaction Mechanisms in Solid Oxide Fuel Cells*, *J. Appl. Electrochemistry*, **32** no. 8, p875, (2002)

Co-Autor bei Tagungsbeiträgen

- (1) H. Schichlein, A.C. Müller, A. Krügel, E. Ivers-Tiffée, *Calculation of the Distribution of Polarization Mechanisms in SOFC Single Cell Operation by Fourier Analysis of Impedance Spectra*, in K. Nisanscioglu (Ed.): *Proc. of 12th IEA Workshop Wadahl, Trondheim*, (1999)
- (2) H. Schichlein, A.C. Müller, F. Zimmermann, A. Krügel, E. Ivers-Tiffée, *Berechnung der Verteilungsfunktion von Relaxationszeiten zur strukturfreien Modellierung der Hochtemperatur-Festelektrolyt-Brennstoffzelle SOFC*, in J. Heinrich (Ed.): *Werkstoffwoche 1998, Wiley-VCH, Weinheim*, (1999)
- (3) H. Schichlein, M. Feuerstein, A.C. Müller, A. Weber, A. Krügel, E. Ivers-Tiffée, *System Identification: A New Modelling Approach for SOFC Single Cells*, in S.C. Singhal, M. Dokiya (Eds.): *Proc. 6th Int. Symp. on SOFC, Pennington*, p1069-1077, (1999)
- (4) H. Schichlein, A.C. Müller, A. Krügel, E. Ivers-Tiffée, *System Identification of Reaction Mechanisms in SOFC Electrodes by Deconvolution of Electrochemical Impedance Spectra*, in A. McEvoy (Ed.): *Proc. 4th European SOFC Forum*, p325-334, (2000)
- (5) D. Herbstritt, A. Weber, A.C. Müller, U. Guntow, E. Ivers-Tiffée, *Cathode Performance: Influence of MOD-Intermediate Layer and Electrolyte Surface Enlargement*, in A. McEvoy (Ed.): *Proc. 4th European SOFC Forum*, p697-706, (2000)
- (6) U. Guntow, A.C. Müller, A. Weber, G. Müller, E. Ivers-Tiffée, *Development of Cathode supported SOFCs with MOD Thin Film Electrolytes*, in K. Hilpert, F.W. Froben, L. Singheiser, L. (Eds.): *High Temperature Materials Chemistry X*, (2000)
- (7) C. Argirusis, M. Kilo, A.C. Müller, A. Weber, G. Borchardt, E. Ivers-Tiffée, *Interdiffusion between Electrode and Electrolyte Materials for Cathode supported SOFCs with Thin Film Electrolytes*, in K. Hilpert, F.W. Froben, L. Singheiser, L. (Eds.): *High Temperature Materials Chemistry X*, p727-730, (2000)
- (8) E. Ivers-Tiffée, D. Herbstritt, A.C. Müller, A. Weber, H. Schichlein, *Electrode Reaction and Electrochemical Performance: Materials and Technology Development for Low Temperature SOFC*, in O. Yamamoto (Ed.): *Proc. Int. Symp. on Fuel Cells for Vehicles*, p68-82, (2000)
- (9) D. Fouquet, A.C. Müller, A. Weber, E. Ivers-Tiffée, *Impact of Reduction/Oxidation Cycles on the Microstructure of Ni/YSZ Cermet Anodes*, *OSSEP Workshop Madrid*, (2001)
- (10) A. Weber, A.C. Müller, D. Herbstritt, E. Ivers-Tiffée, *Characterisation of SOFC Single Cells*, in H. Yokokawa, S.C. Singhal, (Eds.): *Proc. 7th Int. Symp. on SOFC, Pennington NJ*, p952-962, (2001)
- (11) C. Argirusis, M. Kilo, P. Fielitz, G. Borchardt, U. Guntow, A. Weber, A.C. Müller, E. Ivers-Tiffée, *Chemical Diffusion of Cobalt in the System La_{0.9}Sr_{0.1}Ga_{0.8}Mg_{0.2}O₃-La_{1-x}Sr_xCoO₃ (x=0.3 to 0.4)*, in H. Yokokawa, S.C. Singhal, (Eds.): *Proc. 7th Int. Symp. on Solid Oxide Fuel Cells, Pennington NJ*, p914-921, (2001)
- (12) H. Schichlein, A.C. Müller, M. Voigts, A. Krügel, E. Ivers-Tiffée, *System Identification of SOFC Oxygen Reaction Parameters by Distribution of Relaxation Times*, in H. Yokokawa, S.C. Singhal, (Eds.): *Proc. 7th Int. Symp. on SOFC, Pennington NJ*, p564, (2001)
- (13) D. Fouquet, A.C. Müller, A. Weber, E. Ivers-Tiffée, *Kinetics of Oxidation and Reduction of Ni/YSZ Cermet*, in J. Huijsmans (Ed.): *5th European Solid Oxide Fuel Cell Forum, Oberrohrdorf*, p467-474, (2002)

- (14) H. Yokokawa, K. Yamaji, T. Horita, Y.P. Xiong, N. Sakai, E. Ivers-Tiffée, A. Weber, A.C. Müller, D. Fouquet, K. Eguchi, T. Takeguchi, R. Kikuchi, T. Norby, R. Haugrud, *Study on an Efficient and Flexible SOFC System*, in S.C. Singhal, M. Dokiya (Eds.): Proc. 8th Int. Symp. on Solid Oxide Fuel Cells, Pennington, p1200-1209, (2003)
- (15) M. Becker, A. Weber, A.C. Müller, E. Ivers-Tiffée, *Characterization of Cathode Supported Thin Film Electrolytes*, in S.C. Singhal, M. Dokiya (Eds.): Proc. 8th Int. Symp. on Solid Oxide Fuel Cells, Pennington, p222-228, (2003)
- (16) D. Fouquet, D. Klotz, E. Dannhäuser, A.C. Müller, A. Weber, E. Ivers-Tiffée, *SOFC Single Cell Test Setup for the Use of Various Hydrocarbons*, in S.C. Singhal, M. Dokiya (Eds.): Proc. 8th Int. Symp. on Solid Oxide Fuel Cells, Pennington, p1167-1169, (2003)
- (17) E. Proß, J. Laube, A. Weber, A.C. Müller, E. Ivers-Tiffée, *Low Cost (La, Sr)MnO₃ Cathode Material with Excellent Electrochemical Properties*, in S.C. Singhal, M. Dokiya (Eds.): Proc. 8th Int. Symp. on Solid Oxide Fuel Cells, Pennington, p391-399, (2003)
- (18) B. Rösch, H. Tu, A.O. Störmer, A.C. Müller, U. Stimming, *Electrochemical Behaviour of Ni-Ce_{0.9}Gd_{0.1}O₂ SOFC Anodes in Methane*, in S.C. Singhal, M. Dokiya (Eds.): Proc. 8th Int. Symp. on Solid Oxide Fuel Cells, Pennington, p737-744, (2003)
- (19) D. Herbstritt, A.C. Müller, A. Weber, E. Ivers-Tiffée, *Analytical and FEM-Modeling Approach for a 3-Dimensional Cathode/Solid Electrolyte Interface*, in S.C. Singhal, M. Dokiya (Eds.): Proc. 8th Int. Symp. on Solid Oxide Fuel Cells, Pennington, p1330-1337, (2003)

betreute Diplomarbeiten

- (1) Baicheng Pei, *Herstellung und Charakterisierung von Ni/YSZ-Cermets für Anodenstrukturen der Hochtemperatur-Brennstoffzelle (SOFC)*, Seminararbeit, 2000
- (2) Alexander Schneider, *Entwicklung von zwei Messplätzen zur elektrischen Charakterisierung von Anoden-Cermets für die SOFC*, 2000
- (3) Bastian Sauer, *Laborexperimente mit planaren SOFC-Einzelzellen, Betrieb mit kohlenstoffhaltigen Brenngasen*, 2001
- (4) Daniel Fouquet, *Untersuchungen zur Kinetik der Oxidation/Reduktion von Ni/NiO-TZ8Y-Cermets für die Anode der SOFC*, 2001
- (5) Frank Scholl, *Modellierung und Simulation der elektrochemischen Vorgänge an der Anodenseite der SOFC-Brennstoffzelle mit interner Methan-Dampf-Reformierung mittels numerischer Strömungsmechanik CFD*, 2002
- (6) Eric Dannhäuser, *Bewertung verschiedener quantitativer Multikomponenten-Gasanalysemethoden anhand von Produktgasen der internen Methanreformierung in der SOFC-Brennstoffzelle*, 2003