

Entwicklung und Charakterisierung von anodenseitigen Diffusionsbarriereschichten für metallgetragene oxidkeramische Festelektrolyt-Brennstoffzellen

Von der Fakultät Energie-, Verfahrens- und Biotechnik
der Universität Stuttgart zur Erlangung der Würde eines
Doktors der Ingenieurwissenschaften (Dr.-Ing.)
genehmigte Abhandlung

Vorgelegt von

M.Sc. Thomas Franco

aus Geislingen an der Steige

Hauptberichter: Prof. Dr. Dr.-Ing. habil. Hans Müller-Steinhagen
DLR, Universität Stuttgart

Mitberichter: Prof. Dr. rer. nat. Rainer Gadow
Universität Stuttgart

Prüfungsvorsitzender: Prof. Dr.-Ing. habil. Eckart Laurien
Universität Stuttgart

Tag der mündlichen Prüfung: 22.04.2009

Institut für Technische Thermodynamik
Deutsches Zentrum für Luft- und Raumfahrt e.V.
Stuttgart

2009

Für Silke und Julika

*„Eine wirklich gute Idee erkennt man daran,
dass ihre Verwirklichung von vorne herein
ausgeschlossen erscheint“*

A. Einstein

Entwicklung und Charakterisierung von anodenseitigen Diffusionsbarriereschichten für metallgetragene oxidkeramische Festelektrolyt-Brennstoffzellen

Danksagung

Die vorliegende Abhandlung entstand im Rahmen meiner Tätigkeit als wissenschaftlicher Mitarbeiter von September 2003 bis Dezember 2006 am Institut für Technische Thermodynamik des Deutschen Zentrums für Luft- und Raumfahrt e.V. (DLR) in Stuttgart. Die Ausarbeitung sowie der theoretische Teil des Manuskripts wurden neben meiner direkt anschließenden Industrietätigkeit in zahlreichen Wochenend- und Urlaubsphasen von Januar 2007 bis Juli 2008 fertig gestellt.

Zunächst möchte ich dem Institutsleiter Herrn Prof. Dr. Hans Müller-Steinhagen für die Übernahme des Hauptberichts, seinem großen Interesse an der Thematik sowie für die fördernde Unterstützung, die wesentlich zur Umsetzung dieser Arbeit beigetragen hat, danken. Des Weiteren danke ich Herrn Prof. Dr. Rainer Gadow vom Institut für Fertigungstechnologie Keramischer Bauteile (IFKB) der Universität Stuttgart für die Übernahme des Mitberichts und die Ermöglichung der Durchführung einiger wesentlicher Untersuchungen an seinem Institut. In diesem Zusammenhang danke ich auch seinen Mitarbeitern, den Herren Dr. Andreas Killinger, Dipl.-Ing. Martin Wenzelburger und Dr. Daniel Lopez für die Unterstützung bei der experimentellen Durchführung der Eigenspannungscharakterisierungen und der Haftzugversuche.

Meinem früheren Chef Herrn Dr. Rudolf Henne bin ich zudem zu Dank verpflichtet für sein großes Interesse, den konstruktiven und anregenden Diskussionen zum Thema und zum Manuskript sowie für die fördernde Unterstützung während meiner gesamten Zeit am DLR.

Des Weiteren danke ich meinen ehemaligen Vorgesetzten Herrn Prof. Dr. Andreas Friedrich und Herrn Dr. Günter Schiller von der Abteilung Elektrochemische Energietechnik für die fördernde Unterstützung sowie den ehemaligen Kollegen Herrn Dr. Michael Lang, Herrn Dipl.-Ing. Patric Szabo, Herrn Dr. Robert Ruckdäschel und Frau Ina Plock für die jahrelange freundschaftliche Zusammenarbeit und den zahlreichen, nicht ausschließlich immer nur fachlichen, Diskussionsrunden während dieser Zeit.

Meinen ehemaligen studentischen Hilfskräften Jan Schmid, Jan Nyrinck, ZiaUdDin HoshiarDin, Tina Kholwad, Holger Seifert, Golo Stollmann und Karlheinz Schibinger danke ich für die tatkräftige messtechnische Unterstützung im Rahmen ihrer Diplom- und Studienarbeiten, ohne die die relativ umfangreichen experimentellen Untersuchungen in dieser Form nicht umsetzbar gewesen wären.

Zu Dank verpflichtet bin ich auch den ehemaligen Kollegen Frau M.Sc. Zeynep Ilhan und Herrn Dr. Asif Ansar Syed für die fachliche und experimentelle Unterstützung bei der Durchführung der elektrochemischen Zellcharakterisierung sowie bei der statistischen Versuchsplanung (DoE).

Zu guter Letzt danke ich meiner Frau Silke und meiner Tochter Julika, die trotz ständigen Entbehrungen während der letzten Jahre großes Verständnis aufgebracht haben und mir immer wieder Ansporn und neue Motivation gaben.

Inhaltsverzeichnis

Liste der verwendeten Formelzeichen	VIII
Kurzfassung und Abstract	X
1 Einleitung und Motivation	1
1.1 Historie oxidkeramischer Festelektrolyt-Brennstoffzellen.....	1
1.2 Alterungs- und Degradationsmechanismen der metallgestützten SOFC.....	2
1.3 Lösungsansatz und Zielsetzung.....	4
2 Grundlagen	6
2.1 Die oxidkeramische Festelektrolyt-Brennstoffzelle (SOFC).....	6
2.1.1 Einteilung der Brennstoffzellentypen.....	6
2.1.2 Das Funktionsprinzip der SOFC.....	7
2.1.3 Thermodynamik und Elektrochemie der Brennstoffzellen.....	8
2.1.4 Wirkungsgrad der Brennstoffzellen.....	12
2.1.5 Das MSC-Konzept mit plasmaspritztechnischer Herstellung.....	13
2.1.6 Komponenten und Werkstoffe.....	15
2.1.7 Schutz- und Kontaktschichten.....	19
2.2 Thermische Spritzverfahren.....	22
2.2.1 Einteilung und Historie der thermischen Spritzverfahren.....	22
2.2.2 Das atmosphärische Gleichstromplasmaspritzen (APS).....	23
2.2.3 Das Vakuumplasmaspritzen (VPS).....	25
2.3 Hochtemperaturkorrosion.....	27
2.3.1 Thermodynamische Betrachtung der Oxidation reiner Metalle.....	27
2.3.2 Kinetik der Oxidschichtbildung.....	29
2.3.3 Mechanismen des Oxidschichtwachstums.....	31
2.3.4 Oxidation von Legierungen.....	32
2.4 Phänomenologische Betrachtung von Diffusionsprozessen.....	33
2.4.1 Grundlagen und Ficksche Gleichungen.....	33
2.4.2 Diffusionskoeffizienten.....	34
2.4.3 Mechanismen der Festkörperdiffusion.....	36
3 Experimenteller Teil	38
3.1 Materialauswahl und experimentelle Vorgehensweise.....	38
3.1.1 Vorbetrachtungen.....	38
3.1.2 Dotierte LaCrO_3 -Perowskite.....	39
3.1.3 Ferritische FeCr-Substrate.....	41
3.1.4 Experimentelle Vorgehensweise.....	43

3.2	Qualifizierung unterschiedlich dotierter LaCrO ₃	45
3.2.1	<i>Elektrische Charakterisierung</i>	45
3.2.2	<i>Untersuchung der chemischen Beständigkeit</i>	50
3.2.3	<i>Nachweis der Barrierewirkung für Fe, Ni und Cr</i>	53
3.3	VPS/APS-Schichtentwicklung.....	54
3.3.1	<i>Qualifizierte Ausgangspulver</i>	54
3.3.2	<i>Statistische Versuchsplanung (DoE)</i>	55
3.3.3	<i>Die DLR-Vakuumpulveranlage („DC3“)</i>	55
3.3.4	<i>Erarbeitung der Beschichtungsparameter</i>	57
3.4	Korrosionsstudien an porösen FeCr-Substraten.....	58
3.4.1	<i>Der Korrosionsteststand</i>	58
3.4.2	<i>Langzeitstudie und grundlegendes Oxidationsverhalten</i>	58
3.4.3	<i>Parameterstudie zur Voroxidation</i>	59
3.5	Phasenanalytische Untersuchungen.....	60
3.5.1	<i>Metallographische Probenpräparation</i>	60
3.5.2	<i>Lichtmikroskopie (LM)</i>	60
3.5.3	<i>Rasterelektronenmikroskopie (REM)</i>	60
3.5.4	<i>Röntgenbeugungsanalyse (XRD)</i>	61
3.5.5	<i>Energiedispersive Röntgenmikroanalyse (XRD)</i>	61
3.6	Physikalisch-mechanische Schichtcharakterisierung.....	62
3.6.1	<i>Methoden der Porositätsbestimmung</i>	62
3.6.2	<i>Ermittlung der spezifischen Oberfläche</i>	62
3.6.3	<i>Bestimmung der Gaspermeation und Leckrate</i>	63
3.6.4	<i>Schichthaftungs- und Eigenspannungsmessungen</i>	64
3.7	Zellenherstellung.....	66
3.7.1	<i>Materialauswahl und Probenvorbehandlung</i>	66
3.7.2	<i>Herstellung der MSC-Rundzellen</i>	67
3.8	Elektrochemische Zellencharakterisierung.....	68
3.8.1	<i>Die SOFC-Testeinrichtung „DLR 11“</i>	68
3.8.2	<i>Strom-Spannungs-Charakterisierung</i>	69
3.8.3	<i>Elektrochemische Impedanzspektroskopie (IS)</i>	69
4	Ergebnisse und Diskussion	70
4.1	Qualifizierung unterschiedlicher LaCrO ₃ -Dotierungen.....	70
4.1.1	<i>Elektrische Eigenschaften</i>	70
4.1.2	<i>Chemische Stabilität</i>	77
4.1.3	<i>Nachweis der Barrierewirkung für Fe, Ni und Cr</i>	83
4.1.4	<i>Zusammenfassende Bewertung</i>	85

4.2 APS-Schichtentwicklung und Schichtcharakterisierung.....	86
4.2.1 Optimierung der Beschichtungsparameter.....	86
4.2.2 Gaspermeabilität.....	91
4.2.3 Schichthaftung.....	93
4.2.4 Schichteigenspannungen.....	94
4.2.5 Zusammenfassende Bewertung.....	97
4.3 Korrosionsverhalten von FeCr-Substraten.....	97
4.3.1 Grundlegendes Oxidationsverhalten.....	97
4.3.2 Parameterstudie zur Voroxidation.....	101
4.3.3 Zusammenfassung.....	107
4.4 Elektrochemische Charakterisierung.....	108
4.4.1 MSC-Zellen mit plasmagespritzter Diffusionsbarriere.....	108
4.4.2 Allgemeines elektrochemisches Verhalten.....	110
4.4.3 Langzeitverhalten der Zellen unter Strombelastung.....	116
4.4.4 Probennachuntersuchung.....	118
4.4.5 Zusammenfassung.....	120
5 Modellrechnung der anodenseitigen (Inter-)Diffusionsvorgänge.....	121
5.1 Ableitung und Validierung eines geeigneten Rechenmodells für die MSC.....	121
5.1.1 Beschreibung der anodenseitigen Randbedingungen.....	121
5.1.2 Analytische Lösungsmethoden.....	123
5.1.3 Validierung und Auswahl eines geeigneten Lösungsmodells.....	127
5.2 Beurteilung der Barrierewirkung für den Langzeitbetrieb der MSC.....	129
5.2.1 Ermittlung der Diffusionskoeffizienten unter realen SOFC-Bedingungen....	129
5.2.2 Simulation der Barrierewirkung im Langzeitbetrieb.....	132
5.2.3 Zusammenfassung und Folgerungen aus der Modellrechnung.....	133
6 Zusammenfassung und Ausblick.....	134
7 Anhang.....	137
8 Literaturverzeichnis.....	139

Liste der verwendeten Formelzeichen

Symbol	Bedeutung	Einheit
A	Zellfläche	m ²
A	Präexponentialfaktor	S/K m
ASR	Flächenspezifischer Widerstand	Ohm m
a	Aktivität	-
α	Wärmeausdehnungskoeffizient	1/K
c_i	Teilchenkonzentration	mol/m ³
c_M	Oberflächenkonzentration an Ladungsträger	1/m ²
d	Schichtdicke	m
d_K	Mittlere Korngröße	m
D_i	Fickscher Diffusionskoeffizient	m ² /s
D_K	Komponentendiffusionskoeffizient	m ² /s
\tilde{D}	Chemische Diffusionskoeffizient	m ² /s
D_{eff}	Effektiver Diffusionskoeffizient	m ² /s
D_V	Volumendiffusionskoeffizient	m ² /s
D_{KG}	Kornzendiffusionskoeffizient	m ² /s
E	Elastizitätsmodul	N/m ²
E_a	Aktivierungsenergie	J/mol
E_{LW}	Leerstellenwanderungsenergie	J/mol
F	Faraday-Konstante	C/mol
f	Porositätskorrekturfaktor	-
ΔG	Freie Enthalpie	J/mol
ΔG^0	Freie Enthalpie unter Standardbedingungen	J/mol
g	Erdbeschleunigung	m/s ²
H	Enthalpie	J
ΔH	Differenz der Reaktionsenthalpie	J/mol
I	Elektrischer Strom	A
i	Stromdichte	A/m ²
i_0	Austauschstromdichte	A/m ²
i_L	Grenzstromdichte	A/m ²
i_+	Anodische Teilstromdichte	A/m ²
i_-	Kathodische Teilstromdichte	A/m ²
J	Diffusionsstromdichte	mol/m ² s
k	Boltzmannkonstante	J mol/K
k_p	Massenbezogene parabolische Oxidationskonstante	kg ² /m ⁴ s ¹
k_p'	Schichtdickenbezogene parabolische Oxidationskonstante	kg ² /m ⁴ s ¹
K	Gleichgewichtskonstante des Massenwirkungsgesetzes	-
L_0	Ausgangslänge	m
ΔL	Längenänderung	m
m	Masse	kg

Δm	Massenänderung	kg
μ	Querkontraktionszahl (Poissonzahl)	-
n	Molzahl	-
Q	Wärmeenergie	J
Q	Gasvolumenstrom	m^3/s
q	Leckrate	bar $m^3/m s$
p	Druck	bar
R	Allgemeine Gaskonstante	J/mol K
R	Ohmscher Widerstand	Ohm
r	Radius	m
ρ_F	Spezifischer Fremdschichtwiderstand	Ohm m
ΔS	Entropiedifferenz	J/mol K
s	Oxidschichtdicke	m
$\sigma_{el.}$	Elektrische Leitfähigkeit	S/m
σ_i	Ionische Leitfähigkeit	S/m
σ_e	Elektronische Leitfähigkeit	S/m
T	Temperatur	K
t	Zeit	s
t_F	Fremdschichtdicke	m
$U_{rev.}$	Reversible Zellspannung	V
$U_{rev.}^0$	Reversible Zellspannung unter Standardbedingungen	V
U_Z	Zellspannung	V
η_0	Ruheüberspannung	V
η_{Ohm}	Ohmsche Spannungsverluste	V
η_K	Kathodenüberspannung	V
η_A	Anodenüberspannung	V
η_{ct}	Aktivierungspolarisation	V
η_D	Diffusionspolarisation	V
η_T	Thermodynamischer Wirkungsgrad	-
$\eta_{el.}$	Elektrischer Wirkungsgrad	-
η_F	Faraday-Wirkungsgrad	-
η_H	Heizwert-Wirkungsgrad	-
η_E	Elektrochemischer Wirkungsgrad	-
V	Volumen	m^3
ΔV	Volumenänderung	m^3
W_t	Technische Arbeit	J/mol
x	Diffusionsweg	m
ψ_V	Durchströmbarkeitskoeffizient nach Darcy	m^2
ψ_i	Trägheitskoeffizient	m
z	Anzahl ausgetauschter Ionen	-

Kurzfassung

Die Langzeitbeständigkeit einer metallgetragenen SOFC (MSC, „Metall Supported Cell“) wird insbesondere durch thermisch aktivierte Diffusionsprozesse, wie z.B. der anodenseitigen Interdiffusion von Fe, Cr und Ni, limitiert.

Während des MSC-Betriebs steht die Nickelphase der Ni/ZrO₂-Anode bauartbedingt in direktem Kontakt mit der FeCr-Matrix des metallischen Trägersubstrates. Dadurch kann ein direkter Stofftransport von Ni aus der Anode in das FeCr-Substrat und vice versa von Fe bzw. Cr aus dem Substrat in die Ni-Matrix der Anode stattfinden. Die damit einhergehenden Gefügeumwandlungen können zur beschleunigten Zelldegradation bis hin zum völligen Zellversagen führen. Dieser Prozess gilt derzeit als einer der hauptsächlichen Schädigungsmechanismen bei der metallgetragenen SOFC, den es im Sinne eines angestrebten langzeitstabilen SOFC-Betriebs zu minimieren gilt. Die Integration einer oxidkeramischen Trennschicht, als Diffusionsbarriere (DBL) an der Grenzfläche „Substrat-Anode“, stellt für diesen Zweck nicht nur einen naheliegenden, sondern auch sehr aussichtsreichen Lösungsansatz dar.

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurden ausgehend von den hohen Anforderungen, die an eine zusätzliche Diffusionsbarriereschicht im SOFC-Betrieb gestellt werden, systematische SOFC-relevante Untersuchungen zur Qualifizierung geeigneter Materialien durchgeführt. Betrachtet wurden dabei insbesondere unterschiedlich dotierte Perowskite auf Basis von LaCrO₃, die mit Hilfe des „Atmosphärischen Plasmaspritzens (APS)“ auf dem metallischen Trägersubstrat appliziert werden können. Durch gezielte Schichtentwicklung mit einigen qualifizierten Materialien konnten im Ergebnis plasmagespritzte Barriereschichten entwickelt werden, deren Tauglichkeit im Langzeitbetrieb einer MSC erfolgreich demonstriert werden konnte.

Abstract

The lifetime of a metal-supported SOFC (“MSC, Metall Supported Cell”) mainly is limited by diffusion of Fe, Cr and Ni. During the SOFC operation there is a direct contact between the Ni-Phase of the Ni/ZrO₂-anode and the FeCr-matrix of the metallic substrate. Thus, diffusion of Ni, Fe and Cr can be observed which results in the formation of undesirable phases in the anode and the substrate. Consequently, the MSC undergoes a strong degradation up to complete cell destruction. This diffusion process is one of the most important degradation processes in MSCs. To achieve a stable long-term operation of the MSC, a solution to this problem is required. A promising opportunity is to use a highly conductible and chemically stable ceramic diffusion barrier layer (DBL) which is localised directly at the substrate/anode-interface. The DBL considerably reduces the diffusion processes.

In the scope of this work, based on the high demands, systematic SOFC-relevant investigations were made with different ceramic materials. The most promising and reliable materials for a diffusion barrier layer are given by differently doped Perovskite-type Lanthanum-Chromites (LaCrO₃) which are applied with high-velocity Direct Current-Atmospheric Plasma Spraying (DC-APS). Such a DBL promises to solve reliably the diffusion problem at anode-side. Furthermore, as a remarkable result of this work a plasma-sprayed DBL could be developed and tested successfully under real MSC long-term operation conditions.

1 Einleitung und Motivation

1.1 Historie oxidkeramischer Festelektrolyt-Brennstoffzellen

Die Beeinflussung unseres Klimas durch die zunehmende Emission von Treibhausgasen bei der Verbrennung fossiler Energieträger stellt seit einigen Jahren ein äußerst kontrovers diskutiertes politisches wie auch gesellschaftliches Thema dar, das einen nachhaltigen Umgang mit den noch vorhandenen Energieressourcen forciert und den Einsatz einer effizienteren Energiebereitstellung fordert. In diesem Sinne werden neben einem sparsameren Umgang mit den verbleibenden Ressourcen insbesondere auch Maßnahmen zur sukzessiven Weiterentwicklung und Markteinführung von alternativen Energieumwandlungskonzepten angestrebt, die sowohl Wärme als auch elektrische Energie möglichst umweltfreundlich und effizient bereitstellen können.

Brennstoffzellen stehen als sehr effiziente und umweltfreundliche Energiewandler für die Bereitstellung elektrischer Energie weltweit in dem Ruf, den Anforderungen an eine nachhaltige umweltschonende Energiewirtschaft gerecht zu werden. Ihnen liegt das Prinzip der direkten Umwandlung von in Gasen (H_2 , CH_4 , Erdgas, Biogas...) chemisch gespeicherter Energie in elektrische Energie zu Grunde, das von Sir William Grove bereits 1839 in einer „Wasserstoff-Sauerstoff-Batterie“ technisch realisiert wurde. Durch die Entdeckung des elektrodynamischen Prinzips durch Werner von Siemens im Jahr 1866 wurde die Bedeutung der Brennstoffzelle für die Stromerzeugung jedoch zunächst völlig in den Hintergrund gedrängt, bis sie in den siebziger Jahren des vorherigen Jahrhunderts wieder „entdeckt“ wurde. Bei der Energieumwandlung in Brennstoffzellen, bei der so genannten „Kalten Verbrennung“, können im Vergleich zu anderen Stromerzeugungssystemen (Verbrennungsmotor-BHKW, Gasturbinen...) wesentlich höhere Wirkungsgrade erzielt werden, da dieser Prozess nicht dem Carnotschen Kreisprozess (idealer Prozess mit höchstem Wirkungsgrad) einer Wärmekraftmaschine unterliegt.

Durch weltweite Forschungs- und Entwicklungsaktivitäten haben sich im Laufe der Zeit verschiedene Brennstoffzellentypen herausgebildet. Jeder davon besitzt spezifische Vor- und Nachteile, die für die unterschiedlichsten Anwendungen von Interesse sind. Die potenziellen Anwendungsgebiete von Brennstoffzellen reichen heute von Kleinanwendungen (Handys, Labtops...) über Fahrzeugantriebe und Hilfsaggregate („Auxiliary Power Units“, APU) von Fahr- und Flugzeugen bis hin zur stationären Kraft-Wärme-Kopplung (KWK) in Block-Heiz-Kraft-Werken (BHKW). So zeichnet sich beispielsweise die oxidkeramische Festelektrolyt-Brennstoffzelle („Solid Oxide Fuel Cell“, SOFC) für die stationäre Kraft-Wärme-Kopplung auf Grund ihres hohen elektrischen Wirkungsgrads sowie der möglichen Nutzung der im hohen Temperaturbereich anfallenden Abwärme als besonders geeignet ab. Ihr wird nicht nur deshalb, sondern auch auf Grund neuerer interessanter Forschungs- und Entwicklungsergebnisse im mobilen Bereich [1-4] ein hoher Stellenwert in der zukünftigen Energietechnik eingeräumt. In so genannten „Hybrid-Systemen“, bei denen die SOFC in konventionelle Gasturbinenprozesse integriert wird, lassen sich derzeit bereits nachweislich elektrische Wirkungsgrade von annähernd 60% erreichen [5]. Theoretisch sind bis zu 70% möglich; ein Effizienzbereich, der für sämtliche heute existierende konventionelle Stromerzeugungsprozesse unerreichbar ist.

Im Rahmen zahlreicher F&E-Maßnahmen haben sich auf dem SOFC-Prinzip beruhend bis heute die unterschiedlichen Bauweisen abgezeichnet. So ist beispielsweise das röhrenförmige Konzept der Firma Siemens Westinghouse (USA) das derzeit am weitesten entwickelte SOFC-Konzept für stationäre Anwendungen. Im Leistungsbereich 250-1.000 kW_{el.} befindet

es sich bereits in der Demonstrationsphase [6]. Dagegen steht das planare oder auch Flachzellenkonzept noch weitgehend in der Entwicklung. Dieses ursprünglich von den Firmen Siemens und Dornier verfolgte Konzept sieht nach derzeitigem Stand der Technik einen ebenen Dreischichtverbund, bestehend aus poröser ZrO_2/Ni -Anode, dichtem ZrO_2 -Elektrolyten und poröser $LaSrMnO_3$ -Kathode, vor. Bei dieser Ausführung bildet ein ca. 100-150 μm dicker Elektrolyt die tragende Zellkomponente („Electrolyte Supported Cell“, ESC). Durch Entwicklungsbestrebungen zur Minimierung der ohmschen Zellverluste durch die Ausbildung dünnerer Elektrolyt- und Elektrodeneinheiten, verbunden mit einer Absenkung der Betriebstemperatur von derzeit 900°C auf 600°C-750°C, haben sich daraus die so genannten Dünnschichtkonzepte ergeben, die für eine Differenzierung von unterschiedlichen Herstellungsmethoden gesorgt haben.

Zu den so genannten planaren Dünnschichtkonzepten, die sich aus dieser Entwicklungsrichtung heraus ergeben haben, gehören heute sowohl das Metallsubstrat-getragene („Metal Supported Cell“, MSC) als auch das Anoden- bzw. Kathodensubstrat-getragene („Anode Supported Cell“, ASC bzw. Cathode Supported Cell, CSC) SOFC-Konzept [7-9], wobei diese je nach Anwendungsgebiet spezifische Vor- und Nachteile aufweisen können. Als Vorteile der MSC gegenüber der ASC und der CSC sind beispielsweise eine höhere Redox- und Thermozyklrierbarkeit sowie eine höhere mechanische Zellenstabilität zu nennen; unabdingbare Attribute für einen Einsatz einer SOFC z.B. im mobilen Bereich. Nachteile ergeben sich dagegen bei der MSC durch noch unzureichend angepasste thermische Ausdehnungskoeffizienten zwischen dem Trägersubstrat und den keramischen Zellkomponenten, einer in feuchten Brenngasatmosphären vergleichsweise geringen Korrosionsstabilität des metallischen Trägersubstrats sowie durch eine relativ rasche Zellenalterung, die neben vielfältigen weiteren Degradationsmechanismen insbesondere auf unerwünschte (Inter-)Diffusionsprozesse an der Grenzfläche zwischen Metallsubstrat und Anode zurückzuführen ist.

Das derzeit weltweit am weitesten entwickelte MSC-Konzept stellt die „plasmagespritzte“ SOFC des Deutschen Zentrums für Luft- und Raumfahrt (DLR) in Stuttgart [7, 10, 11] dar. Dieses Konzept sieht eine dünn-schichtige SOFC vor, die mit Hilfe eines thermischen Beschichtungsverfahrens, dem Plasmaspritzen (APS + VPS), mit hoher Prozessgeschwindigkeit auf einem porösen metallischen Trägersubstrat aufgebaut wird. Dabei werden nacheinander in einem konsekutiven Beschichtungsprozess die ZrO_2/Ni -Anode, der ZrO_2 -Elektrolyt und die $LaSrMnO_3$ -Kathode auf eine poröse ferritische FeCr-Stahlmatrix abgeschieden. Dieses Herstellungsverfahren besitzt ein hohes Potenzial, den vielfältigen Anforderungen einer Herstellung eines ebenen Zellenkonzepts mit sehr dünnen Elektrolyt- und Elektrodeneinheiten gerecht zu werden und bietet darüber hinaus eine attraktive Alternative zu den meist sehr teuren und zeitaufwändigen Siebdruck- und Foliengießverfahren, die bei den ASC-, CSC und anderen MSC-Konzepten [8, 12, 13] Einsatz finden.

1.2 Alterungs- und Degradationsmechanismen der metallgestützten SOFC

Die Langzeitbeständigkeit einer SOFC ist grundsätzlich limitiert durch thermisch aktivierte Diffusions- und Abdampfprozesse, deren Vermeidung ein beträchtlicher Teil des weltweiten Forschungs- und Entwicklungsaufwandes einnimmt. Die Anforderungen, die heute an ein SOFC-System bezüglich seiner Mindestbetriebsdauer gestellt werden, sind je nach Anwendungsbereich sehr unterschiedlich. So wird z.B. generell zwischen mobilen Anwendungen (SOFC-APU, ca. 5000 h) und stationären Anwendungen (BHKW, ca. 50.000 h) unterschieden. Als wohl gravierendste Alterungs- und Degradationsmechanismen bei der SOFC sind neben den bei hohen Temperaturen stets auftretenden Kriechprozessen zu nennen:

- die Kathodenvergiftung durch flüchtige Cr(VI)-spezies [14], die aus festen Cr_2O_3 -Deckschichten an den chromhaltigen Interkonnektorstählen während des Zellbetriebs gebildet werden sowie
- die Bildung von elektrisch isolierenden Sekundärphasen (Lanthan- und Strontiumzirkonate) an der „Elektrolyt-/Kathodengrenzfläche“, die durch eine Reaktion zwischen dem Elektrolyt- und dem angrenzenden Kathodenmaterial verursacht werden [15].

Ein weiterer stofftransportbasierter Degradationsmechanismus, der insbesondere beim MSC-Konzept von zentraler Bedeutung ist, ist die anodenseitige (Inter-)Diffusion von Fe, Cr und Ni und die damit einhergehenden zellschädigenden Gefügeumwandlungen. Die Nickelphase der ZrO_2/Ni -Anode steht bei diesem Konzept designbedingt immer in direktem Kontakt mit der FeCr-Stahlmatrix des Trägersubstrates. Da die Anode zu ca. 30% aus Ni besteht, kann ein Transport von Ni in die Substratmatrix und umgekehrt von Fe bzw. Cr in die Anodenmatrix stattfinden. Denkbare und teilweise bereits beobachtete Schädigungsmechanismen [16], die sich dabei einstellen können, lassen sich wie folgt beschreiben:

- Austenitisierung des ferritischen Substratgefüges durch Ni-Diffusion, wodurch sich sein thermischer Ausdehnungskoeffizient signifikant erhöht. Die Folge können Rissbildungen in der Zelle sein, die zu schneller Degradation bis hin zum völligen Zellversagen führen.
- Bildung von Legierungsphasen in der Anode durch Fe- und Cr-Diffusion, wie z.B. Cr-Ni, Fe-Ni bzw. Fe-Cr-Ni. Durch diese Legierungsbildung wird die elektrokatalytische Aktivität der Anode herabgesetzt und somit die elektrochemische Zellreaktion beeinträchtigt.
- Herabsetzung der thermodynamischen Beständigkeit der ZrO_2/Ni -Anode und des metallischen Trägersubstrats durch die diffusionsinduzierte Mischkristallbildung und der damit einhergehenden Änderung der chemischen Zusammensetzung beider Komponenten.

Bild 1-1 verdeutlicht diese Zusammenhänge exemplarisch an Hand eines Diffusionsschemas (links) und eines typischen Schadensbildes (rechts) einer plasmagespritzten MSC nach ca. 250-stündiger Betriebszeit unter typischen SOFC-Betriebsbedingungen.

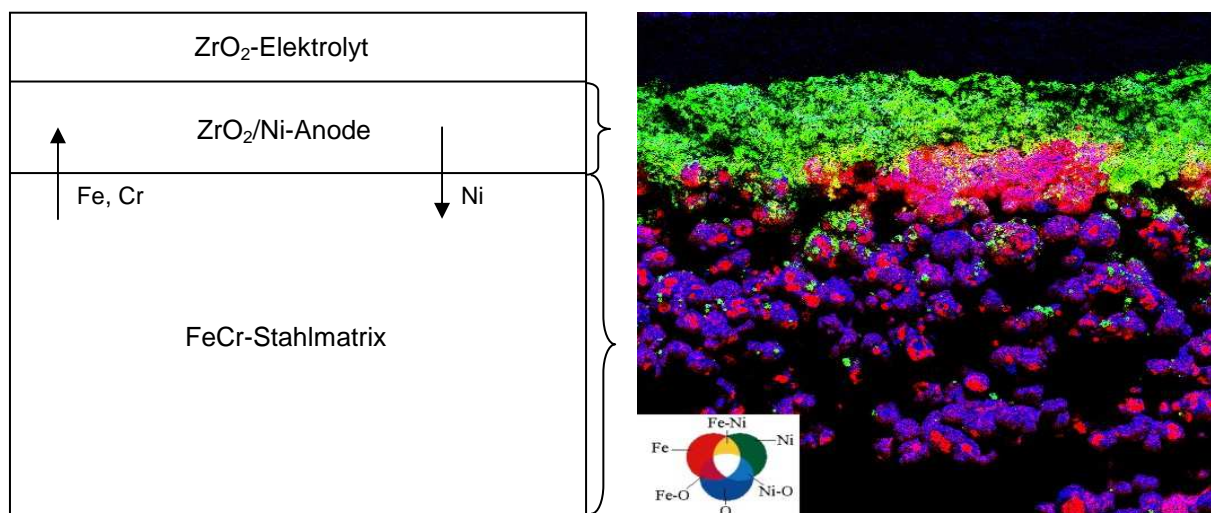


Bild 1-1 Diffusionsmechanismen an der Grenzfläche zwischen ZrO_2/Ni -Anode und FeCr-Stahlmatrix (links) und farbige Elementverteilung (EDX-Map) einer plasmagespritzten MSC nach 250-stündiger Betriebszeit unter Standardbetriebsbedingungen bei 800°C (rechts)

Die farbig dargestellte Elementverteilung im EDX-Map zeigt eine typische anodenseitige Schädigung nach einer 250-stündigen Betriebszeit, die durch Interdiffusion der Komponenten Fe, Cr und Ni verursacht wurde. Auffallend sind die lokalen Formationen an der „Substrat-/Anodengrenzfläche“ (violette Färbung), die auf die Bildung von FeO bzw. Fe₂O₃ zurückzuführen sind. Solche Oxide entstehen im Allgemeinen nicht unter den thermodynamischen Bedingungen der Anodenseite, es sei denn, die FeCr-Stahlmatrix ist an dieser Stelle bereits signifikant an Cr verarmt (z.B. durch Diffusion bzw. durch Oxiddeckschichtbildung) oder die Zelle wurde während des Betriebs undicht, sodass Sauerstoff direkt an die Anode gelangen konnte. Des Weiteren fällt auf, dass die Nickelphase der Anode hellgrün ist und nicht dunkelgrün, wie in der Farbmischungstafel (Bild 1-1, EDX-Map, links unten) dargestellt. Dies bedeutet, dass durch Diffusion von Fe und Cr in die Ni-Phase bereits Mischkristalle, wie Fe-Ni, Cr-Ni bzw. Fe-Cr-Ni entstanden sind. Die hellgrüne Farbe ergibt sich durch die Mischung der Komponenten.

Der hier dargestellte Schädigungsmechanismus beruht prinzipiell auf einem während des Zellbetriebs stattfindenden atomaren Stofftransport von Fe, Cr und Ni an der „Substrat-/Anodengrenzfläche“ und stellt derzeit eines der Schlüsselprobleme beim planaren MSC-Konzept dar, dessen Lösung im Hinblick auf eine ausreichend hohe Langzeitbeständigkeit unabdingbar ist. Eine Lösung dieses Problems könnte darüber hinaus für weitere SOFC-Konzepte von Interesse sein, die zur anodenseitigen Zellkontaktierung von ferritischen FeCr-Interkonnektoren Ni-Netze bzw. Ni-Vliese einsetzen, da bei so ausgeführten Kontaktstellen ebenfalls mit der Interdiffusion von Fe, Cr und Ni und der damit einhergehenden Materialschädigung zu rechnen ist. Beispiele hierfür sind alle derzeit gängigen ASC-Stackkonzepte.

1.3 Lösungsansatz und Zielsetzung

Einen aussichtsreichen Lösungsansatz für die dargelegte Problematik bietet die Integration einer oxidkeramischen Zwischenschicht an der „Substrat-/Anodengrenzfläche“, die einen Stofftransport von Fe, Cr und Ni während des Zellbetriebs hemmt bzw. vollständig verhindert. Eine so genannte „Diffusionsbarriere“ lässt sich dabei auf unterschiedliche Arten ausführen, die nach M. Brandner et al. [17] bereits für sintertechnisch hergestellte substratgetragene ZrO₂/Ni-Anoden beschrieben wurden. Wenngleich die Anforderungen bei einer sintertechnisch hergestellten MSC wegen den wesentlich höheren Temperaturen beim Herstellungsprozess ungleich höher sind als bei einer plasmagespritzten MSC, lässt sich der prinzipielle Aufbau dennoch miteinander vergleichen. Eine anodenseitige Diffusionsbarriereschicht lässt sich entweder durch Beschichtungsverfahren direkt auf der Substratoberfläche oder durch ein entsprechendes (Substrat-)Partikelcoating erzeugen (Bild 1-2).

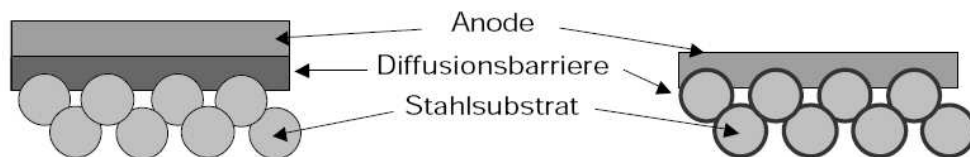


Bild 1-2 Integrationsmöglichkeiten einer Diffusionsbarriereschicht nach [17], linkes Bild: Beschichtung des Trägersubstrates, rechtes Bild: Passivierung der Substratpartikeloberfläche mit Hilfe von aus eigenem Material aufgewachsenen Oxidschichten

Letzteres kann beispielsweise mit Hilfe von aus eigenem Material aufgewachsenen Oxidschichten dargestellt werden. Dabei bedient man sich der passivierenden Eigenschaft einer ferritischen Stahlmatrix unter definierten thermodynamischen Bedingungen (Passivierung der Metalloberfläche durch den Prozess der Hochtemperaturkorrosion (HTK)).

Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich schwerpunktmäßig mit der Qualifizierung und Charakterisierung von Materialien für die Entwicklung plasmagespritzter Diffusionsbarrierschichten, ohne dabei die technisch interessante Alternative der durch Passivierung, also nicht durch Plasmaspritzen hergestellte Barrierschicht zu vernachlässigen. Das Ziel der Arbeit ist die vollständige Entwicklung und Charakterisierung einer funktionstauglichen oxidkeramischen Diffusionsbarrierschicht für das plasmagespritzte MSC-Konzept des DLR Stuttgart. Als Ausgangsmaterialien werden hierfür sowohl synthetisch hergestellte Plasmaspritzpulver auf Basis von dotierten LaCrO_3 -Perowskiten als auch selbst aufwachsende Oxide, wie z.B. Cr_2O_3 bzw. $(\text{Cr, Mn})_3\text{O}_4$ betrachtet, die als dünne, gut haftende Schichten auf ausgewählten Substratmaterialien unter definierten thermodynamischen Bedingungen erzeugt werden können. Bei den hierfür verwendeten Substratmaterialien handelt es sich um poröse ferritische FeCr-Legierungen, die in gemeinsamer Projektarbeit mit namhaften Industriepartnern entwickelt wurden.

Ausgehend von den geforderten Materialeigenschaften, die an eine anodenseitig eingesetzte Diffusionsbarrierschicht (DBL) gestellt werden, wird in einem ersten Schritt eine eingehende Materialqualifizierung an unterschiedlich dotierten LaCrO_3 -Perowskiten durchgeführt. Neben einer Charakterisierung der thermischen Ausdehnung, der elektrischen Leitfähigkeit und der chemischen Beständigkeit in den entsprechenden Anodengasatmosphären steht dabei insbesondere auch der grundlegende Nachweis einer ausreichend hohen Barrierewirkung für Fe, Ni und Cr unter SOFC-relevanten Betriebsbedingungen im Vordergrund.

In einem weiteren Entwicklungsschritt werden dann mit einigen durch die Voruntersuchungen eingegrenzten LaCrO_3 -Zusammensetzungen die wesentlichen Parameter für die plasmaspritztechnische Herstellung geeigneter DBL-Strukturen erarbeitet. Zu diesem Zweck werden zunächst erste sinnvolle Parametersätze abgeleitet, die anschließend durch gezielte experimentelle Parameterstudien mit Hilfe statistischer Methoden (DoE, „Design of Experiments“) auf dem Plasmaspritzprozess angewandt und untersucht werden. Das Hauptaugenmerk liegt auf der Darstellung einer möglichst porösen, dünnen und dabei gut haftenden Schicht, die spritztechnisch direkt auf dem metallischen Trägersubstrat der MSC abgeschieden wird.

Durch eine gezielte physikalisch-mechanische Schichtcharakterisierung, bei der sowohl die Porosität, die Hafteigenschaften am Substrat sowie die herstellungsbedingten Schicht-Eigenstressungen der neu entwickelten Barrierschichten charakterisiert werden, können diese schließlich reproduzierbar auf die MSC übertragen werden. Im Rahmen der elektrochemischen Zellcharakterisierung werden abschließend vergleichende Untersuchungen durchgeführt, bei denen ein endgültiger Nachweis der Funktionstauglichkeit dieser neu eingeführten MSC-Komponente im realen SOFC-Langzeitbetrieb (> 2000 h) erfolgt.

Parallel zu diesen Entwicklungsarbeiten werden an ausgewählten Substratmaterialien eingehende Korrosionsstudien durchgeführt, die dem Auffinden geeigneter thermodynamischer Bedingungen zur gezielten (Vor-)Oxidation der Substrate dienen sollen. Dabei steht vor allem die generelle Machbarkeit im Vordergrund, durch selbst aufwachsende dünne Cr_2O_3 - bzw. $(\text{Cr, Mn})_3\text{O}_4$ -Oxidschichten eine wirksame Barrierschicht zu erzeugen, die eine kosteneffiziente und herstellungstechnisch interessante Alternative zum favorisierten Plasmaspritzen darstellt.

Zu guter Letzt wird an Hand einiger theoretischer Betrachtungen in Form einer Modellrechnung, die durch experimentelle Untersuchungen gestützt wird, eine realistische Einschätzung über die Wirksamkeit der hier entwickelten Barrierschichten getroffen. Dabei steht vor allem die Betrachtung einer maximalen Barrierewirkung bzw. Lebensdauer (maximale Schutzwirkung der DBL) unter Berücksichtigung von experimentell nur schwer überprüfbareren Betriebszeiten (> 5000 h) im Blickpunkt.

2 Grundlagen

2.1 Die oxidkeramische Festelektrolyt-Brennstoffzelle (SOFC)

2.1.1 Einteilung der Brennstoffzellentypen

Wie Eingangs bereits erwähnt, haben sich durch weltweite Forschungs- und Entwicklungsaktivitäten im Laufe der Zeit verschiedene Brennstoffzellentypen herausgebildet. Diese werden prinzipiell nach ihrer Betriebstemperatur und dem Material ihres Elektrolyten eingeteilt (Tabelle 2-1). Man unterscheidet heute zwischen Brennstoffzellen für den Niedertemperaturbereich (50-220°C), hierzu gehören die alkalische-, die Polymermembran- sowie die phosphorsaure Brennstoffzelle, und solche für den Hochtemperaturbereich (620-1000°C), wie die Karbonatschmelz- und oxidkeramische Brennstoffzelle [20, 21, 22]. Letztere wird auch als oxidkeramische Festelektrolyt-Brennstoffzelle („Solid Oxide Fuel Cell“, SOFC) bezeichnet.

Tabelle 2-1 Einteilung der Brennstoffzellentypen nach [20]

Typ	Betriebs- temperatur	Elektrolyt	Ladungs- träger	Brenngas Oxidans	System- wirkungsgrad
Alkalische Brennstoffzelle (AFC)	50-90°C	30% Kalilauge	OH ⁻	H ₂ O ₂	50-65%
Polymermembran- Brennstoffzelle (PEFC)	60-90°C	Polymermembran (Nafion)	H ⁺	H ₂ O ₂ , Luft	50-60%
Phosphorsaure Brennstoffzelle (PAFC)	160-220°C	konzentrierte Phosphorsäure	H ⁺	H ₂ , Erdgas O ₂ , Luft	35-45%
Karbonatschmelzen- Brennstoffzelle (MCFC)	620-650°C	Alkalikarbonatschmelze Li ₂ CO ₃ /K ₂ CO ₃	CO ₃ ²⁻	H ₂ , Erdgas O ₂ , Luft	45-55%
Oxidkeramische Brennstoffzelle (SOFC)	800-1000°C	Zirkondioxid ZrO ₂ -Y ₂ O ₃ (YSZ ⁽¹⁾)	O ²⁻	H ₂ , Erdgas Kohlegas O ₂ , Luft	55-60%

(1) Yttriumoxid-stabilisiertes Zirkondioxid

Jeder dieser Brennstoffzellentypen besitzt spezifische Vor- und Nachteile, die für ihren jeweiligen Anwendungsbereich (mobil oder stationär) relevant sind. Die potenziellen Anwendungsgebiete von Niedertemperatur-Brennstoffzellen reichen heute von Kleinanwendungen (z.B. Handys) über Fahrzeugantriebe und Bordsysteme („Auxiliary Power Units“, APU) in Fahr- und Flugzeugen bis zu solchen in stationärer Kraft-Wärme-Kopplung (KWK) in Block-Heiz-Kraft-Werken (BHKW). Die phosphorsaure Brennstoffzelle ist dabei für den Einsatz als stationäres BHKW am weitesten entwickelt und bereits kommerziell erhältlich. Sie teilt sich ihr potenzielles Anwendungsgebiet mit den beiden Hochtemperatur-Brennstoffzellen (MCFC und SOFC), die auf Grund ihres hohen Temperaturniveaus – und der damit energetisch sehr interessanten Möglichkeit der zusätzlichen Abwärmenutzung – für den stationären Einsatz als besonders prädestiniert gelten.

Die SOFC nimmt eine Sonderstellung ein, da sie wegen des festen Elektrolyts variable Bauformen ermöglicht und so neben stationären auch für mobile Anwendungen, z.B. als SOFC-APU in Fahr- und Flugzeugen, zunehmend interessanter wird [1-4].

Bis auf die phosphorsauren Systeme befinden sich sämtliche Brennstoffzellen derzeit noch in der Entwicklungs- und Testphase. Eine Kommerzialisierung für den breiten Markt ist jedoch in Vorbereitung und soll innerhalb der kommenden Jahre erfolgen. Derzeitige Forschungsaktivitäten bei der SOFC konzentrieren sich wegen ihrer gegenwärtig noch hohen Herstellungskosten und der derzeit noch geringen Lebensdauer und Langzeitstabilität hauptsächlich auf die Auffindung alternativer, kostengünstiger Materialien und Designs sowie auf eine Absenkung der Betriebstemperaturen von derzeit 950°C auf ca. 650-800°C.

2.1.2 Das Funktionsprinzip der oxidkeramischen Festelektrolyt-Brennstoffzelle (SOFC)

Eine Brennstoffzelle mit oxidkeramischem Festelektrolyt wurde erstmals 1937 von E. Baur und H. Preis entwickelt und in Betrieb genommen. Die Grundlagen wurden jedoch bereits 1899 von W. Nernst gelegt, der die ersten Versuche an Festelektrolyten durchführte. Auf Grund zahlreicher Forschungs- und Entwicklungsarbeiten auf diesem Gebiet haben sich seit damals für die Komponenten der SOFC unterschiedliche Herstellungsverfahren und Werkstoffe ergeben. Die zentrale Einheit besteht derzeit aus einem Dreischichtverbund aus einer porösen LaSrMnO₃-Kathode, einem dichten ZrO₂-Elektrolyten und einer porösen ZrO₂/Ni-Anode (Bild 2-1), wobei das ZrO₂ zur Phasenstabilisierung und Erhöhung der Sauerstoffionenleitfähigkeit meistens mit Y₂O₃ oder Sc₂O₃ dotiert ist. Dieser Verbund wird üblicherweise als „MEA“ (Membran-Elektroden-Einheit) bezeichnet.

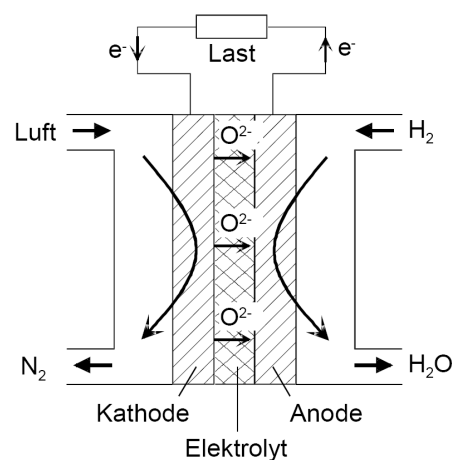


Bild 2-1 Funktionsprinzip einer oxidkeramischen Festelektrolyt-Brennstoffzelle [18]

An der porösen gasdurchlässigen Kathode wird Luft als Oxidationsmittel zugeführt, wobei der molekulare Sauerstoff oberflächenkatalytisch dissoziiert und durch Aufnahme von Elektronen zu Sauerstoffionen (O^{2-}) reduziert wird:



Der in der Luft enthaltene Stickstoff (N_2) verhält sich dabei inert, ist also an der elektrochemischen Teilreaktion selbst nicht beteiligt und wird durch den Abgasstrom aus der Zelle ausgelesen. Auf Grund des Konzentrationsgefälles wandern die Sauerstoffionen über so genannte Fehlstellen (Sauerstoffionenleerstellen) im ZrO₂-Gitter des Elektrolyten zur Anode, wo sie mit dem zugeführten Brennstoff (hier Wasserstoff (H_2)), ebenfalls oberflächenkatalysiert, zu

Wasser (H_2O) abreagieren. Bei dieser Oxidationsreaktion werden Elektronen frei, die über einen äußeren Stromkreis genutzt werden können:



Aus den Teilreaktionen beider Elektroden (Gleichung 2-1 und 2-2) ergibt sich folgende Gesamtreaktion für die Zelle:



Anstelle von reinem Wasserstoff können der SOFC auch alternative, kostengünstigere Brenngase zugeführt werden. Als Brennstoffe kommen dabei sowohl Methan (CH_4) und Erdgas als auch regenerativ erzeugte Gase (Biogas, Klärgas, Grubengas...) in Frage, die in der Zelle vorwiegend zu H_2 und Kohlenmonoxid (CO) reformiert werden können. Neuere Anwendungen im mobilen Bereich erfordern beispielsweise den Einsatz von so genannten Reformatgasen, die aus Treibstoffen wie Benzin und Kerosin aufbereitet werden müssen. In einer systemtechnisch vorgeschalteten Reformierstufe werden dabei die langkettigen Kohlenwasserstoffmoleküle des Benzins bzw. Kerosins in niedermolekulare, für die SOFC direkt verwertbare Verbindungen (z.B. H_2 , CH_4 , CO_2 , CO) aufgespalten. Theoretisch können dabei, abhängig von der jeweiligen Zellreaktion und der Temperatur, unterschiedliche Zellspannungen erreicht werden (Tabelle 2-2). Um technisch nutzbare und somit höhere Spannungen zu erzielen, werden die einzelnen Zellen in so genannten Zellenstapeln („Stacks“) mit Hilfe von Interkonnektoren elektrisch in Reihe verschaltet.

Tabelle 2-2 Theoretische Zellspannungen für unterschiedliche Brenngasreaktionen und Temperaturen [19]

Zellreaktion	ΔG^0 (298K)	ΔG (1000K)	U^0 (298K)	U (1000K)
$H_2 + \frac{1}{2}O_2 \longrightarrow H_2O$	-237,2 kJ/mol	-192,5 kJ/mol	1,229 V	0,997 V
$CO + \frac{1}{2}O_2 \longrightarrow CO_2$	-257,0 kJ/mol	-195,4 kJ/mol	1,332 V	1,013 V
$CH_4 + 2O_2 \longrightarrow CO_2 + 2H_2O$	-817,6 kJ/mol	-802,5 kJ/mol	1,060 V	1,039 V

ΔG^0 : Freie Reaktionsenthalpie unter Standardbedingungen [J/mol]

ΔG : Freie Reaktionsenthalpie [J/mol]

2.1.3 Thermodynamik und Elektrochemie der Brennstoffzellen

Das elektrochemische Verhalten einer Brennstoffzelle lässt sich mit Hilfe thermodynamischer Gesetzmäßigkeiten beschreiben. Aus dem 1. und 2. Hauptsatz der Thermodynamik ergibt sich für ein offenes System folgende Energiebilanz:

$$\Delta H = Q_w + W_t, \quad (2-4)$$

$$Q_w = T(\Delta S - \Delta S_{irr}). \quad (2-5)$$

ΔH : Enthalpiedifferenz des Systems [J/mol] W_t : technische Arbeit [J/mol] T : absolute Temperatur [K]

ΔS , ΔS_{irr} : reversible und irreversible Entropiedifferenz des Systems [J/mol K] Q_w : über die Systemgrenze übertragene Wärmemenge [J/mol]

Unter Verwendung der Definition für die freie Gibbssche Enthalpie ergibt sich aus Gleichung 2-4 und 2-5 die maximal verfügbare Arbeit ΔG zu:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (2-6)$$

Da bei einer elektrochemischen Reaktion im Gleichgewicht die maximal nutzbare Arbeit gleich groß wie die elektrische Energie sein muss, gilt für die theoretisch maximal erreichbare Zellspannung U^0 , auch reversible Zellspannung U_{rev} genannt:

$$U^0 = U_{rev} = -\frac{\Delta G}{zF} = -\frac{(\Delta H - T\Delta S)}{zF}. \quad (2-7)$$

z : Anzahl der bei der Reaktion ausgetauschten Elektronen
 F : Faraday-Konstante [$F = 96485,3 \text{ C/mol}$]

Die maximal nutzbare Arbeit ΔG einer chemischen Reaktion des Typs:



lässt sich unter Berücksichtigung sämtlicher chemischer Potentiale μ der Produkte und Edukte auch allgemein definieren zu:

$$\Delta G = \sum_k b_k \mu_k - \sum_i a_i \mu_i. \quad (2-9)$$

Damit ergibt sich unter Beachtung der Konzentrationsabhängigkeit der chemischen Potentiale und der Gleichung 2-7 die so genannte „Nernstsche Gleichung“, die die Konzentrationsabhängigkeit der reversiblen Zellspannung bei konstanter Temperatur beschreibt:

$$U_{rev} = U^0_{rev} - \frac{RT}{zF} \ln \frac{\prod_k a_{B_k}^{b_k}}{\prod_i a_{A_i}^{a_i}} \quad \text{mit} \quad \prod_i a_{A_i}^{a_i} = a_{A_1}^{a_1} \cdot a_{A_2}^{a_2} \cdot \dots \cdot a_{A_i}^{a_i}. \quad (2-10)$$

R : ideale Gaskonstante [$R = 8,314 \text{ J/(mol K)}$]

U^0_{rev} : rev. Zellspannung bei Standardbedingungen [298 K, 1013 mbar] $a_{A_i}^{a_i}, a_{B_k}^{b_k}$: Aktivität der Produkte bzw. Edukte

Diese lässt sich auch partialdruckabhängig darstellen:

$$U_{rev} = U^0_{rev} - \frac{RT}{zF} \cdot \ln \frac{\prod_k \left(\frac{p_k}{p_0}\right)^{b_k}}{\prod_i \left(\frac{p_i}{p_0}\right)^{a_i}} \quad \text{mit} \quad \prod_i \left(\frac{p_i}{p_0}\right)^{a_i} = \left(\frac{p_1}{p_0}\right)^{a_1} \cdot \left(\frac{p_2}{p_0}\right)^{a_2} \cdot \dots \cdot \left(\frac{p_i}{p_0}\right)^{a_i}. \quad (2-11)$$

p_i, p_k : Partialdruck der Reaktionsedukte und -produkte [mbar]

p_0 : Standarddruck [$p_0 = 1013 \text{ mbar}$]

Die Temperatur- und Druckabhängigkeit der reversiblen Zellspannung ergibt sich durch partielles Differenzieren von Gleichung 2-11 zu:

$$\left(\frac{\partial U_{rev}}{\partial T}\right)_p = \frac{\Delta S}{zF} \quad (2-12) \quad \text{und} \quad \left(\frac{\partial U_{rev}}{\partial p}\right)_T = -\frac{\Delta V}{zF}. \quad (2-13)$$

ΔV : Volumenänderung während der Reaktion [m^3]

Hiermit wird deutlich, dass die Zellspannung signifikant von der Entropie- bzw. Volumenänderung der Zellreaktion abhängt. Verdeutlichen lässt sich dies auch am Beispiel der Wasserstoff-/Sauerstoffreaktion (Tabelle 2-2). Für diese Reaktion ist die Entropieänderung ΔS im Temperaturbereich 25-1000°C negativ. Gemäß Gleichung 2-12 sinkt die reversible Zellspannung in diesem Temperaturbereich mit zunehmender Temperatur. Im Gegensatz dazu nimmt die reversible Zellspannung bei negativer Volumenänderung, d.h. bei steigendem Betriebsdruck, zu (Gleichung 2-13).

Eine Erhöhung der Betriebstemperatur bei der SOFC wirkt sich auf die Zelleistung aber insgesamt positiv aus. Eine Ursache hierfür sind überlagernde, dominierende Effekte der ex-

ponentiell absinkenden ohmschen Verlustanteile im Elektrolyt sowie erhöhte Reaktions- und Diffusionsraten an den reaktiven Zentren (Dreiphasengrenzen) der Elektroden.

Wie oben mathematisch bereits dargelegt, handelt es sich bei der reversiblen Zellspannung um die theoretisch maximal mögliche Spannung, die zwischen den Elektroden einer Brennstoffzelle anliegt, wenn ihr ein Brenngas und ein Oxidans zugeführt werden. Die Elektroden sind dabei jedoch nicht über eine elektrische Last miteinander verbunden, d.h., es handelt sich hierbei um die theoretisch maximal erzielbare offene Klemmenspannung der Zelle. Wird der äußere Stromkreis geschlossen, so kann der Brennstoffzelle unter Belastung über einen elektrischen Verbraucher Nutzstrom entzogen werden. Mit diesem Stromfluss sind zellinterne Verluste verbunden, die zur Abnahme der reversiblen Zellspannung führen. Bild 2-2 verdeutlicht diesen Zusammenhang an Hand einer Brennstoffzellenkennlinie mit den typischen Verlustanteilen (Überspannungen), die sich unter Strombelastung einstellen.

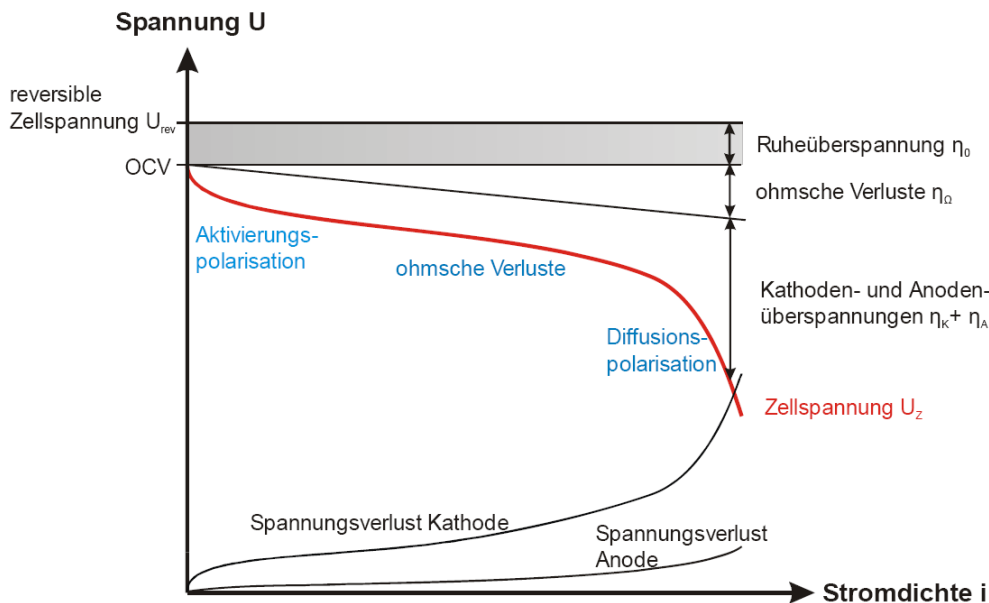


Bild 2-2 Brennstoffzellenkennlinie mit Verlustanteilen (Überspannungen) [23]

Ausgehend von der maximal erzielbaren Zellspannung OCV (Open Circuit Voltage), die bei offenen Klemmen gemessen wird (Leerlaufspannung), nimmt die stromabhängige Zellspannung U_z mit zunehmender Stromdichte i gemäß folgender Beziehung ab:

$$U(i)_z = U_{rev} - U(i)_v \quad \text{mit} \quad U(i)_v = \eta_0 + \eta(i)_\Omega + \eta(i)_K + \eta(i)_A. \quad (2-14)$$

Dabei lassen sich die auftretenden Verlustanteile wie folgt beschreiben:

- *Ruhe-spannungsverluste η_0*

U_{rev} als theoretisch mögliche Spannungsobergrenze gilt nur unter der Voraussetzung einer absolut reversibel ablaufenden Reaktion. In der Praxis ist dies jedoch unrealistisch, sodass die reversible Zellspannung um den Spannungsverlust η_0 auf die eigentlich anliegende und messbare Leerlaufspannung OCV absinkt. Eine exakte Definition der Ruheüberspannung existiert nicht. Es wird jedoch angenommen, dass eine Potenzialdifferenz an den Elektrodenmaterialien für diesen Verlust verantwortlich ist. Dieses Mischpotenzial kann sich auf Grund von Fremdphasenbildung, wie z.B. durch Oxide und/oder Peroxiden, an den Elektroden einstellen. Des Weiteren darf angenommen werden, dass elektrische Kurzschlüsse des Elektrolytmaterials auf Grund seiner nicht vernachlässigbaren elektronenleitenden Eigenschaften ebenfalls einen Beitrag zu diesen Verlusten liefern.

- *Ohmsche Verluste η_Ω*

Diese elektrochemischen Zellverluste sind auf das ohmsche Verhalten der Zellkomponenten, überwiegend jedoch auf das der Membran (Elektrolyt), zurückzuführen. Aber auch Kontaktierungsverluste (Übergangswiderstände) und Fremdphasen, die während des Zellbetriebs durch chemische Alterungs- und Degradationsprozesse an den Elektroden entstehen, können zur Erhöhung des ohmschen Verlustanteils beitragen. Mathematisch lässt sich der ohmsche Spannungsverlust η_Ω einer Zellkomponente mit Hilfe des ohmschen Gesetzes beschreiben zu:

$$\eta_\Omega = R \cdot i = \frac{d}{\sigma_{el} \cdot A} \cdot i \quad \text{mit} \quad \sigma_{el.} = \sigma_i + \sigma_e. \quad (2-15)$$

$\sigma_{el.}, \sigma_i, \sigma_e$: elektrische-, ionische- und elektronische Leitfähigkeit [S/m]

R : ohmscher Widerstand [Ohm] d : Dicke der Zellkomponente [m] A : Ladungsdurchtrittsfläche [m²]

- *Kathoden- und Anodenüberspannungsverluste η_K, η_A*

Bei den Kathoden- und Anodenüberspannungsverlusten wird prinzipiell zwischen den so genannten Durchtrittsüberspannungen η_{ct} (Aktivierungspolarisation) und den Diffusionsüberspannungen η_D (Diffusionspolarisation) unterschieden. Durchtrittsüberspannungen treten auf, wenn der Ladungsdurchtritt bei der Aktivierung der Edukte der geschwindigkeitsbestimmende Schritt ist. Dieser Effekt tritt sowohl an der Anode als auch an der Kathode auf. Mit Hilfe der so genannten „Butler-Volmer-Gleichung“ (2-16) lässt sich die Strom-Spannungsabhängigkeit einer Elektrode bei einem Ein-Elektronen-Durchtritt formulieren [19, 24, 25] zu:

$$i = i_+ + i_- = i_0 \left[\exp\left(\frac{\alpha \cdot zF \eta_{ct}}{RT}\right) - \exp\left(\frac{-(1-\alpha) \cdot zF \eta_{ct}}{RT}\right) \right]. \quad (2-16)$$

i_+, i_- : anodische bzw. kathodische Teilstromdichte der Elektrode [A/cm²]

i_0 : Austauschstromdichte [A/cm²] α : Durchtrittsfaktor (rel. Gewichtung für die beiden Teilstromdichten)

Die Austauschstromdichte i_0 ist dabei ein Maß für die Leistungsfähigkeit einer Elektrode. Sie beschreibt den über beide Elektroden in unbelastetem Zustand (Gleichgewichtszustand) fließenden Strom. Für den Durchtrittswiderstand R_{ct} lässt sich nach einer Reihenentwicklung der obigen Gleichung für kleine Durchtrittsüberspannungen definieren:

$$R_{ct} = \frac{d\eta_{ct}}{di} = \frac{RT}{zFi_0}. \quad (2-17)$$

Aus dieser Beziehung wird deutlich, dass durch eine Herabsetzung der Betriebstemperatur bzw. durch eine Erhöhung der Austauschstromdichte eine Verringerung der Durchtrittsüberspannung erzielt werden kann. Letzteres ist z.B. durch Einsatz effizienterer Katalysatoren möglich.

Im Gegensatz zu den Durchtrittsüberspannungen treten Diffusionsüberspannungen η_D im Wesentlichen bei hohen Stromdichten auf. An den reaktiven Zentren der Elektroden („Drei-Phasen-Grenzen“) bilden sich bei hohen Stromstärken größere Mengen an Reaktionsprodukten, die den Stofftransport der Edukte behindern. Dies macht sich in Form einer Diffusionspolarisation bemerkbar. Da diese Überspannung stark von der Art des Porensystems in den Elektroden sowie von lokalen Strömungsverhältnissen abhängig ist, lässt sich die elektrische Stromdichte i mit Hilfe des ersten Fickschen Gesetzes definieren zu:

$$i = zFD_{M^+} \frac{c_{M^+}^0 - c_{M^+}^S}{\delta}. \quad (2-18)$$

δ : Dicke der Diffusionsschicht [m²]

D_{M^+} : Diffusionskoeffizient der Ionen M^+

$c_{M^+}^0, c_{M^+}^S$: Ausgangskonzentration und Konzentration an Ionen auf der Elektrodenoberfläche

Unter der Annahme eines konzentrationsabhängigen Elektrodenpotenzials und der Vernachlässigung der Durchtrittsüberspannung bei hohen Stromdichten ergibt sich die Diffusionsüberspannung gemäß:

$$\eta_D = \frac{RT}{zF} \ln \left(1 - \frac{i}{i_L} \right). \quad (2-19)$$

i_L : Grenzstromdichte, die sich bei einer sinkenden Oberflächenkonzentration der Ionen auf der Elektrodenoberfläche ($c_M^S \rightarrow 0$) einstellt.

2.1.4 Wirkungsgrad der Brennstoffzellen

Der thermodynamisch maximale Wirkungsgrad η_T einer reversiblen Brennstoffzelle ist gegeben durch:

$$\eta_T = \frac{\Delta G}{\Delta H} = 1 - \frac{T\Delta S}{\Delta H}. \quad (2-20)$$

Wird die Zelle belastet, so sinkt die Zellspannung U_z unter die Leerlaufspannung OCV . Der spannungsabhängige oder auch elektrische Wirkungsgrad bezieht sich jedoch auf die maximal theoretische Zellspannung und lässt sich wie folgt definieren:

$$\eta_{el} = \frac{U_z}{U_{rev}}. \quad (2-21)$$

Da in einer Brennstoffzelle die Gase nie vollständig verbraucht werden, muss der so genannte Faraday-Wirkungsgrad (berücksichtigt die maximale Brenngasausnutzung) mit einbezogen werden. Daraus ergibt sich für den stromdichteabhängigen Wirkungsgrad:

$$\eta_i = \frac{i}{i_F}. \quad (2-22)$$

i : Stromdichte [A/m^2], die real in der Brennstoffzelle erzeugt wird
 i_F : Stromdichte [A/m^2] bei 100 % Umsetzung der Gase

Die Berechnung der Stromdichten i und i_F erfolgt dabei nach dem Faradayschen Gesetz direkt mit Hilfe der zugeführten Menge an Brenngas df in mol, der Zeit dt sowie der elektrochemisch aktiven Zellfläche A :

$$i = \frac{zF}{A} \left(\frac{df}{dt} \right)_{umgesetzt} \quad (2-23) \quad \text{und} \quad i_F = \frac{zF}{A} \left(\frac{df}{dt} \right)_{zugefuehrt}. \quad (2-24)$$

Im Falle von Verunreinigungen des Brenngases, die in der Brennstoffzelle nicht zur Elektrizitätserzeugung genutzt werden können, muss der Heizwert-Wirkungsgrad η_H berücksichtigt werden. Dieser bestimmt sich aus dem Verhältnis der im Brenngas zur Stromerzeugung zur Verfügung stehenden Enthalpie dH_{el} und der im Brenngas insgesamt zur Verfügung stehenden Enthalpie dH_{ges} und ist gegeben durch:

$$\eta_H = \frac{dH_{el}}{dH_{ges}}. \quad (2-25)$$

Der elektrochemische Wirkungsgrad η_E setzt sich aus dem Produkt aus thermodynamischem Wirkungsgrad, elektrischem Wirkungsgrad und Faraday-Wirkungsgrad zusammen. Der Gesamtwirkungsgrad einer Brennstoffzelle ist nach N. Q. Minh [19] definiert als:

$$\eta_{FC} = \eta_E \cdot \eta_H = \eta_T \cdot \eta_{el} \cdot \eta_i \cdot \eta_H = \frac{\Delta G}{\Delta H} \cdot \frac{U_z}{U_{rev}} \cdot \frac{i}{i_F} \cdot \frac{dH_{el}}{dH_{ges}}. \quad (2-26)$$

2.1.5 Das MSC-Konzept mit plasmaspritztechnischer Herstellung

Ein vorrangiges Entwicklungsziel bei sämtlichen Brennstoffzellen ist die Nutzbarmachung des Leistungspotenzials einzelner Zellen („single cells“) für einen technisch relevanten Leistungsbereich. Um dies zu ermöglichen, müssen einzelne Zellen in so genannten Zellenstapeln („Stacks“) mit Hilfe von Interkonnektoren bzw. bipolaren Platten elektrisch miteinander verschaltet werden. Kaum eine andere Brennstoffzelle bietet dafür technisch so vielfältige Möglichkeiten wie die SOFC, was überwiegend ihrem festen Elektrolytaufbau zugeschrieben werden kann. Bis heute haben sich bei der SOFC im Rahmen zahlreicher Forschungs- und Entwicklungsarbeiten unterschiedliche Konzepte und Bauweisen abgezeichnet, die an dieser Stelle jedoch nicht näher erläutert werden sollen. Es wird auf die einschlägige Fachliteratur [5, 7, 9, 11, 19, 25, 26 und 27] verwiesen.

Konzeptionell dominieren derzeit jedoch sowohl das tubulare (röhrenförmige) als auch das planare SOFC-Konzept. Da letzteres in dem Ruf steht, wesentliche Vorteile hinsichtlich der Einsetzbarkeit konventioneller Herstellungsverfahren (z.B. Sinter- und alternative Beschichtungstechnologien) sowie höhere volumenspezifische Leistungsdichten zu besitzen, ist es in den Mittelpunkt weltweiter Entwicklungsaktivitäten gerückt. Bild 2-3 zeigt einen groben Entwicklungsverlauf beim planaren Konzept, welches ursprünglich von den Firmen Siemens und Dornier verfolgt wurde.

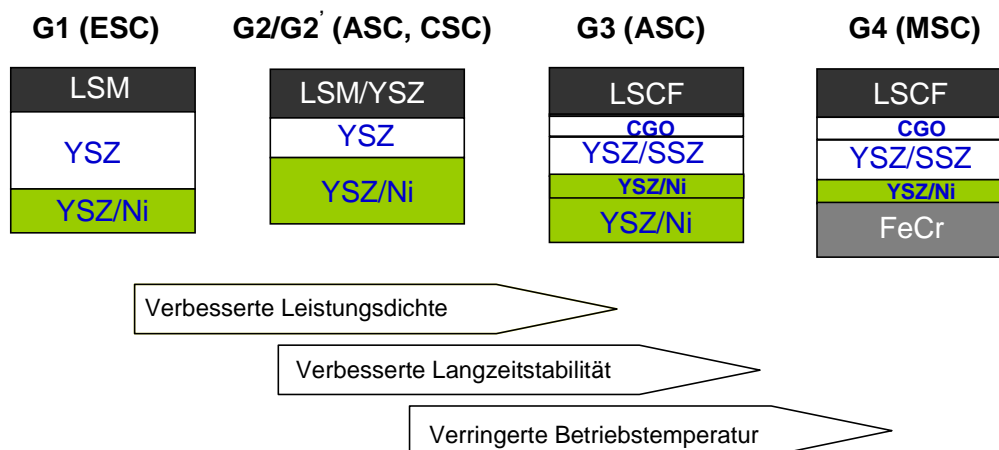


Bild 2-3 Entwicklungsverlauf beim planaren SOFC-Konzept, Generation 1 (G1): Elektrolyt-getragen (ESC), Generation 2 (G2): Anoden-getragen (ASC) bzw. (G2'): Kathoden-getragen (CSC), Generation 3 (G3): Anodensubstrat-getragen (ASC) mit optimiertem Schichtaufbau, Generation 4 (G4): Metallsubstrat-getragen (MSC) (Ni: Nickel, YSZ: 8 mol% $Y_2O_3-ZrO_2$, SSZ: 10 mol% $Sc_2O_3-ZrO_2$, LSM: $La_{1-x}Sr_xMnO_{3-\delta}$, LSCF: $La_{1-x}Sr_xCo_{1-y}Fe_yO_{3-\delta}$, CGO: $Ce_{0.8}Gd_{0.2}O_{2-\delta}$, FeCr: FeCr-Basislegierung) (Quelle: Topsoe Fuel Cells)

Die erste Generation (G1) sah einen ebenen Dreischichtverbund, bestehend aus poröser YSZ/Ni-Anode, dichtem YSZ-Elektrolyten und poröser LSM-Kathode, vor. Der ca. 150-200 μm dicke Elektrolyt bildete dabei die mechanisch tragende Komponente. Durch Entwicklungsbestrebungen in Richtung einer Minimierung der ohmschen Zellverluste durch die Abbildung dünnerer Elektrolyt- und Elektrodeneinheiten, verbunden mit einer Erhöhung der Langzeitstabilität und Absenkung der Betriebstemperatur von 900°C auf 650°C-800°C, haben sich über einige Generationenwechsel hinweg die planaren Dünnschichtkonzepte (G3 und G4) abgezeichnet. Dabei wurden die Elektrolyt- und Elektrodendicken auf ein Minimum reduziert. Mechanisch tragende Struktur bildet bei diesen Konzepten ein YSZ/Ni-Anoden(G3)- bzw. FeCr-Metallsubstrat (G4) (G3: „Anode Supported Cell“, ASC, G4: „Metal

Supported Cell“, MSC). Die Materialzusammensetzung dieser beiden Konzepte kann dabei in einem weiten Bereich variieren. Die in Bild 2-3 dargestellte Elektrolyt- und Kathodenmaterialien befinden sich derzeit zwar noch weitgehend im Entwicklungsstadium, besitzen aber nach neuesten Studien [28, 29, 30, 31, 32 und 33] ein hohes Potenzial, den Anforderungen an ein SOFC-Dünnschichtkonzept mit abgesenkten Betriebstemperaturen bei nach wie vor attraktiven Leistungsausbeuten gerecht zu werden.

Je nach Anwendungsgebiet ergeben sich spezifische Vor- und Nachteile bei den derzeitigen planaren Dünnschichtkonzepten. Vorteile der MSC gegenüber der ASC sind z.B. eine höhere Redox- und Thermozyklrierbarkeit sowie eine höhere mechanische Zellstabilität; unabdingbare Attribute für einen Einsatz von SOFCs im mobilen Bereich. Nachteile ergeben sich bei der MSC durch unangepasste thermische Ausdehnungskoeffizienten zwischen dem Trägersubstrat und den keramischen Zellkomponenten, einer in feuchten Brenngasatmosphären vergleichsweise niedrigen Oxidationsstabilität des metallischen Trägersubstrats sowie einer verstärkten Zellalterung (Zelldegradation). Letztere ist insbesondere auf unerwünschte Korrosions- und Diffusionsprozesse am Metallsubstrat sowie an der Grenzfläche zwischen Metallsubstrat und Anode zurückzuführen, die die MSC nach derzeitigem Entwicklungsstand für eine Anwendung im stationären Bereich (Betriebsdauer > 50.000 h) eher als fragwürdig erscheinen lassen. Des Weiteren ergeben sich auf Grund des weniger weit fortgeschrittenen Entwicklungsstandes wesentlich niedrigere Leistungsdichten im Vergleich zur ASC. Wenn es jedoch gelingt, durch stetige Weiterentwicklung die wesentlichen Probleme bei diesem Konzept zu lösen und die Leistung signifikant zu erhöhen, stellt die MSC sowohl für mobile als auch stationäre Anwendungen eine technisch und wirtschaftlich hochinteressante Alternative dar. Die vorliegende Arbeit soll einen Schritt in diese Richtung darstellen.

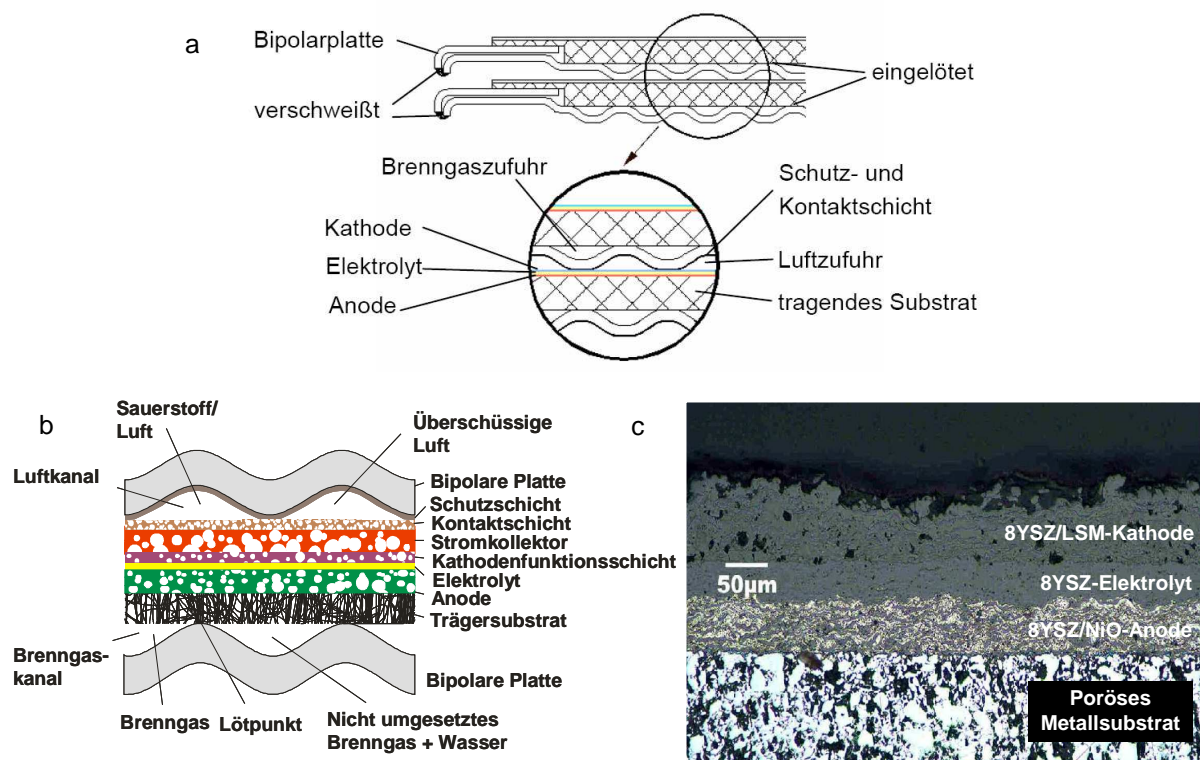


Bild 2-4 Das plasmagespritzte MSC-Konzept des DLR-Stuttgart (a. Stackbauweise für die SOFC-APU, b. Detailansicht eines Einzelllers mit keramischen Funktionsschichten, c. Querschliff einer plasmagespritzten MSC-Standardzelle auf porösem metallischem Trägersubstrat)

Eines der derzeit am weitesten entwickelten MSC-Konzepte ist die plasmagespritzte SOFC des Deutschen Zentrums für Luft- und Raumfahrt (DLR) in Stuttgart (Bild 2-4). Dieses Konzept sieht eine dünn-schichtige SOFC vor, die mit Hilfe eines thermischen Beschichtungsverfahrens, dem Plasmaspritzen (APS + VPS), mit hoher Prozessgeschwindigkeit auf einem porösen metallischen Trägersubstrat aufgebaut wird. Dabei werden in einem konsekutiven Beschichtungsprozess die Anode, der Elektrolyt und die Kathode auf eine poröse ferritische FeCr-Stahlmatrix abgeschieden (Bild 2-4, c). Dieses Herstellungsverfahren besitzt ein hohes Potenzial, den vielfältigen Anforderungen bei der Herstellung eines ebenen Zellenkonzepts mit sehr dünnen Elektrolyten und Elektroden gerecht zu werden und bietet darüber hinaus eine attraktive Alternative zu den meist sehr teuren, zeitaufwändigen und vor allem materialbelastenden Siebdruck- und Foliengießverfahren, die der Herstellung der ASC- und anderen sintertechnisch zu fertigenden MSC-Konzepten [8, 12, 13] zu Grunde liegen. Nähere Einzelheiten zum Plasmaspritzverfahren werden in Kapitel 2.2 dargelegt.

2.1.6 Komponenten und Werkstoffe

Wie bereits erwähnt, kann die Materialzusammensetzung einer MSC in einem weiten Bereich variieren. Dies liegt daran, dass die wesentlichen Komponenten der SOFC, die elektrochemische Funktionseinheiten (Anode, Elektrolyt und Kathode), selbst noch in der Entwicklung stehen. Des Weiteren sind konzeptionell unterschiedliche Schutz- und Kontaktschichtsysteme (vgl. Kapitel 2.1.7) erforderlich, die jedoch eher zu den Sekundärkomponenten bei der SOFC gezählt werden können. Im Folgenden werden die Komponenten und Materialien vorgestellt, die beim plasmagespritzten MSC-Konzept derzeit zum Einsatz kommen. Es handelt sich hierbei um SOFC-Materialien, die dem allgemein anerkannten Stand der Technik entsprechen.

Auf Grund der hohen Betriebstemperatur der SOFC werden an die verwendeten Materialien hohe Anforderungen gestellt, weshalb überwiegend keramische Komponenten und hochwarmfeste Stähle zum Einsatz kommen. Des Weiteren müssen die einzelnen Komponenten bestimmte Aufgaben erfüllen und sollten dabei spezifische Eigenschaften aufweisen, um im Zellbetrieb über einen längeren Zeitraum hinweg eine gute elektrochemische Aktivität zu gewährleisten. Tabelle 2-3 zeigt eine Übersicht der Eigenschaften und Anforderungen, die an MSC-Komponenten gestellt werden.

Tabelle 2-3 Übersicht über die Eigenschaften und Anforderungen an die Komponenten der plasmagespritzten MSC nach [11, 34]

Komponente	Interkonnektor	Substrat	Anode	Elektrolyt	Kathode
Werkstoff	metallisch	metallisch	8YSZ ⁽¹⁾ /Ni	8YSZ ⁽¹⁾	(La, Sr)MnO ₃
Gefüge	gasdicht	porös	porös	gasdicht	porös
Porosität	keine	möglichst hoch	offen (20-30 Vol.-%)	geschlossen (< 3 Vol.-%)	offen (20-30 Vol.-%)
Elektrische Leitfähigkeit bei 800°C in (S cm⁻¹)	elektronisch (> 10 ³)	elektronisch (> 10 ³)	gemischt leitend (> 10 ²)	ionisch (> 10 ⁻²)	gemischt leitend (> 10 ²)
Thermische Ausdehnung 30-1000 °C in (10⁻⁶ K⁻¹)	≈ 11	≈ 11	9-10	10-11	≈ 12
Umgebungsbedingungen	oxidierend und reduzierend	reduzierende, feuchte Atmosphäre	reduzierende, feuchte Atmosphäre	oxidierend, reduzierend	oxidierend

(1) 8 mol% Y₂O₃-ZrO₂ (durch Yttriumoxid stabilisiertes Zirkondioxid)

Interkonnektor

Die Aufgabe des Interkonnektors besteht sowohl in der elektrischen Verschaltung bzw. Kontaktierung der einzelnen Zellen im Stack als auch in der möglichst effektiven Trennung von Brenn- und Oxidgas. Die wesentlichen Anforderungen, die sich daraus ergeben, sind eine hohe elektrische Leitfähigkeit und Gasdichtheit sowie eine hohe chemische Beständigkeit sowohl in feuchter reduzierender als auch in oxidierender Gasatmosphäre. Als Werkstoffe kommen hierfür prinzipiell oxidkeramische Materialien, z.B. auf Basis von Lanthanchromiten (LaCrO_3) oder Yttriumchromiten (YCrO_3) [25], in Betracht. Auf Grund ihrer perowskitischen Struktur lassen sich solche Oxide sehr leicht in einem weiten Bereich mit Elementen, wie z.B. Ca, Sr, Co und Mg, dotieren und somit gezielt an die geforderten Eigenschaften der SOFC anpassen. Allerdings sind die Ausgangsmaterialien (Pulver) meist sehr teuer und die sinter-technische Herstellung des keramischen Interkonnektors selbst sehr zeit- und kostenintensiv, weshalb seit geraumer Zeit überwiegend metallische Werkstoffe zum Einsatz kommen. Die Vorteile von metallischen gegenüber keramischen Interkonnektoren werden nach W.J. Quakkers [35] wie folgt definiert:

- einfachere Herstellung, dadurch kostengünstiger,
- bessere mechanische Verarbeitbarkeit,
- höhere thermische Leitfähigkeit,
- leichtere Handhabbarkeit,
- hohe Gasdichtigkeit und eine
- hohe elektrische Leitfähigkeit.

Als Werkstoffe für metallische Interkonnektoren werden derzeit überwiegend Chrom-Basis-Legierungen, ferritische und teilweise auch austenitische Stähle mit hohem Cr-Anteil eingesetzt. Als bekannteste Vertreter sind hierbei die ODS-Legierungen „Ducrolloy“ und „FeCr-alloy (so genannte „intermediate temperature alloys“, IT-alloys) der Fa. Plansee [36, 37] sowie „Crofer22APU“ der Fa. ThyssenKrupp zu nennen. Letzterer wurde in seiner Zusammensetzung vom Forschungszentrum Jülich (FZJ) entwickelt und wird beispielsweise von BMW für die SOFC-APU favorisiert [1, 2]. Einen umfassenden Überblick über weitere bei der SOFC eingesetzte Stähle gibt [19, 25].

Substrat

Das metallische Trägersubstrat muss neben einer hohen mechanischen Stabilität auch eine ausreichende Verteilung des Brenngases sowie eine Abführung der Reaktionsprodukte aus dem Anodenraum gewährleisten. Neben einer möglichst hohen offenen Porosität und einer adäquaten chemischen Beständigkeit in feuchten, reduzierenden Brenngasatmosphären muss es darüber hinaus eine hohe elektrische Leitfähigkeit und eine an die Anode bzw. an den Elektrolyten angepasste thermische Ausdehnung besitzen. Materialien, die diesen Anforderungen genügen, finden sich prinzipiell in denselben Werkstoffklassen, welche für Interkonnektoren in Frage kommen. Jedoch stellt sich auch beim Substrat die Forderung nach einer möglichst zeit- und kostensparenden fertigungstechnischen Lösung, weshalb von keramischen Materialien generell abgesehen wird. Eine (teil-)keramische Ausführung wird derzeit beispielsweise in Form eines 8YSZ/Ni-Cermets beim Anodensubstrat-getragenen (ASC) Zellenkonzept angewendet (vgl. Bild 2-3).

Eines der grundlegenden Probleme geeigneter Substratmaterialien und -strukturen stellt die vergleichsweise zum Interkonnektor niedrige Oxidationsbeständigkeit in konventionellen Brenngasatmosphären dar, die durch das hochporöse Substratgefüge und der damit wesentlich höheren inneren Oberfläche bedingt ist. Aus diesem Grund entwickelt und testet das DLR Stuttgart in Zusammenarbeit mit industriellen Partnern seit einigen Jahren unterschiedliche

poröse Materialien und Trägerstrukturen für die plasmagespritzte MSC [38, 39, 40]. Dabei hat sich die pulvermetallurgisch hergestellte ODS-Legierung „FeCr-alloy, ITM 11 bzw. ITM14“ der Fa. Plansee [36, 37] bis heute als ein aussichtsreiches Material zur Fertigung von langzeitbeständigen porösen Trägersubstraten erwiesen. Diese Legierungen bilden daher auch die Grundlage für die vorliegende Arbeit.

Anode

Die Bereitstellung von Reaktionszentren für die Oxidation des zugeführten Wasserstoffs ist die Hauptaufgabe der Anode. Zu diesem Zweck sollte sie neben einem porösen, gasdurchlässigen Gefüge auch über eine hohe elektronische Leitfähigkeit verfügen. Bei dem derzeit üblicherweise verwendeten Werkstoff handelt es sich um ein 8YSZ/Ni-Gemisch, bei welchem die elektronische Leitfähigkeit ausschließlich von der Ni-Phase gewährleistet wird. Bild 2-5 zeigt die Abhängigkeit der elektrischen Leitfähigkeit einer YSZ/Ni-Anode in Abhängigkeit des Ni-Gehalts. Um nach der so genannten Perkolations-theorie elektrisch leitende Ni-Pfade zu erhalten, ist ein Ni-Anteil von mindestens 30 Vol.-% notwendig. Durch das YSZ strebt man die gewünschte thermomechanische Anpassung an den Elektrolyten an, da dieser üblicherweise aus dem gleichen Material besteht und somit die gleiche thermische Ausdehnung besitzt. Darüber hinaus stabilisiert das ZrO_2 das fein strukturierte poröse Gefüge der Ni-Phase und vergrößert gleichzeitig die chemisch aktive Oberfläche.

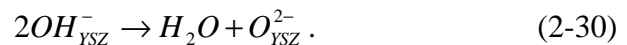
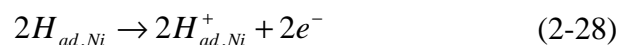
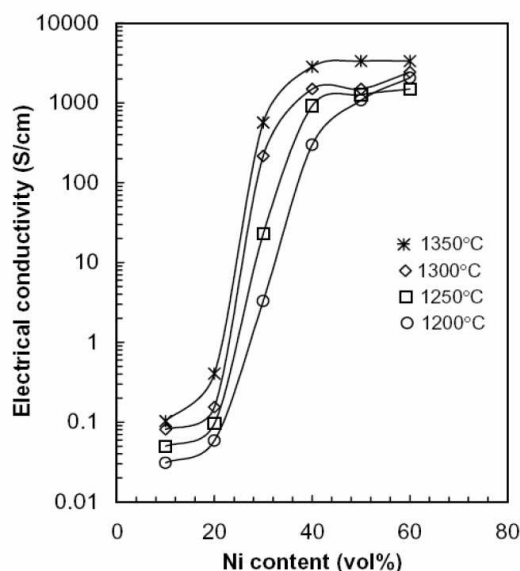


Bild 2-5 Abhängigkeit der elektrischen Leitfähigkeit einer YSZ/Ni-Cermet-Anode vom Ni-Gehalt nach Zhu und Deevi [41] und Reaktionsmechanismen bei der katalysierten Wasserstoffoxidation an der YSZ/Ni-Anode (Gleichungen 2-27 bis 2-30) nach D.W. Dees [42]

Der genaue Vorgang der Wasserstoffoxidation an der Cermet-Anode ist bis heute noch weitgehend unbekannt. Im klassischen Sinne läuft die Oxidation an der Dreiphasengrenze Brenngas-Anode-Elektrolyt ab [19, 25, 41]. Man nimmt dabei an, dass der Wasserstoff, wie von D.W. Dees [42] vermutet, zunächst am Ni adsorbiert wird (Gl. 2-27), dort unter Abgabe von Elektronen oxidiert (Gl. 2-28) und unter Hydroxidbildung am YSZ zu Wasser abreagiert (Gl. 2-29 und 2-30).

Als elektrochemisch katalytische Phase können anstelle von Ni auch Cu oder Edelmetalle bei der Anode verwendet werden. Aus Kostengründen wird von letzteren jedoch abgesehen. Als alternative Anodenzusammensetzungen werden zunehmend auch gemischt leitende Oxid-systeme untersucht, wie z.B. ZrO_2 - Y_2O_3 - TiO_2 [19]. Diese sollen eine bessere Anpassung an

den YSZ-Elektrolyten ermöglichen und darüber hinaus eine höhere Schwefeltoleranz aufweisen. Letzteres ist insbesondere beim Betrieb der SOFC mit Benzin- bzw. Kerosinreformaten sowie biogenen Brenngasen von zunehmendem Interesse.

Elektrolyt

Der Elektrolyt stellt die eigentliche Grundkomponente einer SOFC dar. An ihn müssen alle anderen Komponenten bezüglich ihrer thermischen Ausdehnung angepasst werden. Seine Aufgabe besteht im Wesentlichen darin, die O^{2-} -Ionen von der Kathode zur Anode zu leiten und dabei beide Elektrodenräume gasdicht voneinander zu trennen. Die Anforderungen, die damit an diese Komponente gestellt werden, sind neben einem möglichst dichten Gefüge, eine hohe ionische Leitfähigkeit für die O^{2-} -Ionen sowie eine hohe chemische Beständigkeit sowohl in feuchter, reduzierender als auch in oxidierender Gasatmosphäre.

Der Basiswerkstoff, reines Zirkondioxid (ZrO_2), ist bei Raumtemperatur monoklin und wandelt sich bei $1170^\circ C$ in die tetragonale Struktur um. Bei $2370^\circ C$ geht das Gefüge in die kubische Phase (Fluorit-Struktur) über; sein Schmelzpunkt liegt bei $2680^\circ C$. Diese Gefügewandlungen sind meist mit starken Volumenänderungen verbunden. Durch Dotieren mit Oxiden anderer Wertigkeit, wie z.B. Yttriumoxid (Y_2O_3) oder Kalziumoxid (CaO), lässt sich die kubische Phase jedoch bis auf Raumtemperatur herab stabilisieren. Außerdem werden im Kristallgitter so genannte Gitterleerstellen erzeugt, die die ionische Leitfähigkeit erhöhen. Im Falle der SOFC hat sich die Stabilisierung mit Y_2O_3 bewährt. Dabei hat sich gezeigt, dass die maximale Ionenleitfähigkeit bereits bei einer Dotierung von 8 mol% Y_2O_3 [43] erreicht wird. Eine Erhöhung der Dotierung darüber hinaus hat eine Abnahme der Ionenleitfähigkeit zur Folge. Hierfür sind sowohl Ordnungseinstellungen der Punktdefekte und Bildung von Leerstellenclustern, so genannte Assoziate, aber auch Verunreinigungen, wie z.B. durch Siliziumoxid (SiO_2) oder Aluminiumoxid (Al_2O_3) an den Korngrenzen, verantwortlich zu machen.

Die Temperaturabhängigkeit der ionischen Leitfähigkeit σ_{ion} von dotiertem ZrO_2 lässt sich über die Arrhenius-Beziehung darstellen (Gleichung 2-31). Gemäß dieser Beziehung nimmt die ionische Leitfähigkeit mit steigender Temperatur zu:

$$\sigma_{ion} = \frac{A}{T} \exp\left(-\frac{E_a}{kT}\right). \quad (2-31)$$

E_a : Aktivierungsenergie [kJ/mol]

A : Präexponentialfaktor [S/K m]

k : Boltzmannkonstante [$1,38 \cdot 10^{-23}$ kJ mol/K]

T : absolute Temperatur [K]

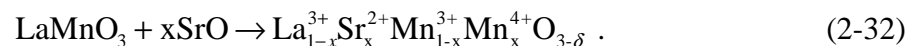
Gleichung 2-15 zeigt, dass die Spannungsverluste (ohmsche Verluste) am Elektrolyt im Wesentlichen durch die Elektrolytdicke und die ionische Leitfähigkeit beeinflusst werden. Das für bestimmte Anwendungen angestrebte Entwicklungsziel bei der SOFC, die Temperaturabsenkung von derzeit $900^\circ C$ auf $800-650^\circ C$ zur Erhöhung der Langzeitbeständigkeit, bedingt zur Vermeidung der Leitfähigkeitserniedrigung somit die Notwendigkeit einer gleichzeitigen Erhöhung der Elektrolytleitfähigkeit. Zu diesem Zweck werden derzeit verstärkt alternative Werkstoffe, wie z.B. mit Scandiumoxid (Sc_2O_3) dotiertes ZrO_2 (SSZ, „Scandia-doped zirconia“) und Elektrolyte auf Basis von dotiertem Ceroxid (CeO_2) untersucht und entwickelt. Einen umfassenden Überblick gibt [19, 25].

Kathode

Die Bereitstellung von Reaktionszentren zur Reduktion des zugeführten Sauerstoffes zu O^{2-} -Ionen und deren anschließende Zuführung an den Elektrolyten sind die Hauptaufgabe der Kathode. Auf Grund der hohen Betriebstemperaturen und der stark oxidierenden Umgebungsbe-

dingungen kommen prinzipiell nur Edelmetalle oder gemischt leitende Oxide als Kathodenmaterialien in Frage. Da Edelmetalle wie Platin (Pt) oder Ruthenium (Ru) sehr teuer sind, bieten sich vorwiegend elektrisch leitende Oxide an. Ein Material, das sich bei der SOFC bis heute etabliert hat, ist der Perowskit Lanthanmanganit (LaMnO_3), welcher üblicherweise mit Strontium (Sr) zur Stabilisierung der Struktur und Erhöhung der elektrischen Leitfähigkeit zu $(\text{La, Sr})\text{MnO}_3$ (LSM) dotiert wird [44].

Reines LaMnO_3 wandelt sich bei ca. 600°C von der orthorhombischen in die rhomboedrische Phase um. Durch die Dotierung mit Sr wird die rhomboedrische Phase bis zur Raumtemperatur hinab stabilisiert. Dadurch wird bei den hohen thermischen Belastungen, denen das Material ausgesetzt ist, eine unerwünschte Volumenvergrößerung auf Grund einer Gefügewandlung vermieden. Des Weiteren erhöht sich durch den Austausch von La^{3+} -Ionen mit Sr^{2+} -Ionen auf Grund der Ladungsneutralität die Konzentration an Mn^{4+} -Ionen:



Dabei wird die elektronische Leitfähigkeit dieses kationischen p-Leiters signifikant erhöht. Ein Maximum stellt sich nach Z. Li. [45] bei einem Strontiumgehalt von 50 mol% ein.

Die elektronischen Leitfähigkeiten sintertechnisch hergestellter LSM-Kathoden mit unterschiedlichen Dotierungen liegen im Bereich von 10^2 - 10^3 S/cm bei 900°C [30]. Dagegen ist die O^{2-} -Ionenleitfähigkeit solcher Kathoden mit 10^{-7} S/cm vernachlässigbar gering, wodurch der Transport des Sauerstoffs an die elektrochemisch aktive „Drei-Phasen-Grenze“ signifikant beeinträchtigt wird. Um den Anforderungen an eine elektrochemisch leistungsstarke Kathode bei abgesenkter Betriebstemperatur gerecht zu werden, werden zunehmend alternative Perowskite, wie das Lanthankobaltit (LaCoO_3) eingesetzt, welches mit Sr und Fe zu $(\text{La, Sr})(\text{Co, Fe})\text{O}_3$ (LSCF) dotiert wird. Dieser elektrisch gemischt leitende Perowskit weist neben einer hohen elektronischen Leitfähigkeit mit ca. 0,2 S/cm bei 900°C eine signifikant höhere O^{2-} -Ionenleitfähigkeit im Vergleich zu LSM auf. Nachteile ergeben sich jedoch aus der chemischen Inkompatibilität des LSCF mit dem YSZ des Elektrolyten, die den Einsatz von Schutzschichten zur Vermeidung von isolierenden Zirkonatfremdphasen ($\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ oder SrZrO_3) an der Elektrolyt-/Kathodengrenzfläche erforderlich macht. Ein umfassender Überblick über weitere potenzielle Kathodenmaterialien wird in [15, 30, 44, 45 und 46] gegeben.

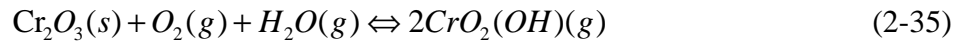
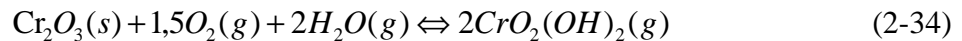
2.1.7 Schutz- und Kontaktschichten

Oxidkeramische Schutz- und Kontaktschichten erfüllen bei der SOFC eher untergeordnete Aufgaben, weshalb sie auch als Sekundärkomponenten bezeichnet werden können. Für einen effizienten und vor allem langzeitstabilen Betrieb der SOFC sind sie jedoch unabdingbar. Im Gegensatz zu der im Rahmen dieser Arbeit für die MSC entwickelten anodenseitige Diffusionsbarrierschicht sind kathodenseitig eingesetzte Kontakt- und Chromdiffusionsschutzschichten weitgehend entwickelt und werden bei der ASC bereits standardmäßig angewendet [47, 48, 53].

Kathodische (Chrom-)Diffusionsbarrierschichten

Die bei der SOFC eingesetzten chromhaltigen Interkonnektorstähle setzen während des Betriebs unter der oxidierenden Umgebungsbedingung der Kathode flüchtige Chrom(VI)-Verbindungen frei. Der Mechanismus dieser Freisetzung verläuft dabei stets über die intermediäre Bildung einer passivierenden $\text{Cr}_2\text{O}_3(\text{s})$ -Schicht auf der Oberfläche des chromhaltigen Interkonnektors. Nach C. Gindorf [48] und K. Hilpert [52] können sich dabei, abhängig von

der Temperatur sowie vom Sauerstoff- und Wasserstoffpartialdruck, folgende Reaktionsgleichgewichte über $\text{Cr}_2\text{O}_3(\text{s})$ einstellen:



Die dabei entstehenden gasförmigen Chrom(VI)-Spezies dringen in die poröse Kathode ein und werden an der elektrochemisch aktiven „Drei-Phasen-Grenze“ (Kathode-Elektrolyt-Oxidans) zu festen Cr(III)-Verbindungen reduziert. Dies führt zu einer Verringerung der elektrochemischen Aktivität durch Beeinträchtigung der Kathodenreaktion (Gleichung 2-1). Eine schnelle Degradation der Zelle bzw. des Stacks durch zunehmende Belegung der elektrokatalytisch aktiven Zentren durch $\text{Cr}_2\text{O}_3(\text{s})$ ist die Folge.

Um diesen in der Gasphase stattfindenden Stofftransport zu unterbinden, wurden von unterschiedlichen Autoren [47, 48, 52, 53, 54] so genannte (Chrom-) Diffusionsbarriereschichten vorgeschlagen und entwickelt, die kathodenseitig auf dem Interkonnektor als dichte, gasundurchlässige Schutzschicht aufgebracht werden. Neben einer hohen elektronischen Leitfähigkeit und einem angepassten Ausdehnungskoeffizienten müssen solche Schichten eine gute Haftung und ein chemisch inertes Verhalten gegenüber dem Interkonnektormaterial aufweisen. Hierfür kommen prinzipiell unterschiedlich dotierte Lanthanmanganite (LaMnO_3) und Lanthanchromite (LaCrO_3) in Frage, die mit Hilfe von Siebdruck-, Nasspulver- oder Plasmabeschichtungsverfahren aufgebracht werden können. Neueste Entwicklungen sehen auch die Verwendung von effizienteren Schichtsystemen vor, wie z.B. auf Basis von unterschiedlich dotierten Mangan-Kobalt-Spinellen (MnCo_2O_4) in Kombination mit dotierten Lanthanmanganiten (LaMnO_3) [55]. Vielversprechend sind auch so genannte „reaktive Beschichtungen“, bei denen beispielsweise ein Kobaltspinell (Co_3O_4) als reaktive Schicht auf den Interkonnektor aufgebracht wird, der im SOFC-Betrieb zusammen mit den selbst aufwachsenden, passivierenden Oxiden (z.B. $(\text{Mn}, \text{Cr})_3\text{O}_4/\text{Cr}_2\text{O}_3$) zu einem sehr dichten und elektrisch leitfähigen Kobalt-Mangan-Spinell $(\text{Co}, \text{Mn})_3\text{O}_4$ reagiert [56]. Das so erzeugte Dreischichtsystem zeichnet sich im Vergleich zu einfachen Schichten durch eine signifikant höhere Cr(VI)-Rückhaltung aus. Der flächenspezifische Widerstand ist jedoch vergleichsweise hoch, sodass bei diesen Schichten noch erhebliche Entwicklungsarbeit erforderlich ist.

Kathodische Kontaktschichten

Bei der planaren SOFC besitzen die im Stack zu kontaktierenden Schnittstellenkomponenten, wie die Kathode, das Anoden (ASC)- oder Metallsubstrat (MSC), gegenüber dem Interkonnektor eine mehr oder weniger unebene, raue Oberfläche, was unter Berücksichtigung einer meist geringen Verformbarkeit (Duktilität) der Materialien zu relativ hohen Kontaktwiderständen bei einer direkten Kontaktierung führen kann [49, 50]. Während auf Grund der reduzierenden Brenngasatmosphäre die anodenseitige Kontaktierung des Interkonnektors meist materialschlüssig mit Hilfe von duktilen Ni-Netzen ausgeführt wird, muss im Falle der Kathodenkontaktierung auf Grund der oxidierenden Bedingungen auf thermodynamisch stabilere Materialien zurückgegriffen werden. Die Anforderungen, die dabei an kathodische Kontaktmaterialien gestellt werden, lassen sich nach C. Günther [47] wie folgt definieren:

- hohe Duktilität zu Betriebsbeginn der SOFC,
- hohe elektronische Leitfähigkeit,
- angepasster Ausdehnungskoeffizient,
- gute Verformungs- und Sintereigenschaften und ein
- chemisch inertes Verhalten gegenüber benachbarten Bauteilen.

Während die Forderung nach einer anfänglich hohen Duktilität durch die Herstellungstechnik selbst, z.B. dem Nasspulverbeschichten, beeinflusst werden kann, sind die restlichen Anforderungen rein materialabhängig. Beim Auftrag der Kontaktschicht auf den Interkonnektor wird in der Regel auf die Ausführung einer lockeren, pulveragglomerierten Schicht geachtet, die sich bei der Stackfüzung durch ihr inhärentes Absetzungsverhalten während des Sinterns duktil verhält. Materialien, die dafür in Frage kommen, sind im Prinzip Kathodenwerkstoffe, wie z.B. dotiertes Lanthanmanganit (LaMnO_3) oder Lanthankobaltit (LaCoO_3). Wobei letzteres undotiert eine höhere elektronische Leitfähigkeit bei guten Verformungs- und Sintereigenschaften aufweist [49, 50]. Die Nachteile dieses Materials liegen jedoch in einem relativ hohen Ausdehnungskoeffizienten (22,4 ppm/K), der beim thermischen Zyklieren von Stacks durch Schichtabplatzung zu einer Erhöhung des Kontaktwiderstandes führen kann. Zudem neigt LaCoO_3 zur Bildung einer Kobaltchromit(CoCrO_3)-Fremdphase zwischen Kontaktschicht und chromhaltigem Interkonnektorstahl, was im Allgemeinen ebenfalls zu einer Erhöhung des Kontaktwiderstandes beiträgt [51].

Schutzschichten an Elektrodengrenzschichten

Der Vollständigkeit halber muss an dieser Stelle kurz auf die bereits erwähnte chemische Inkompatibilität des LSCF-Kathodenmaterials gegenüber dem YSZ des Elektrolyten eingegangen werden. Bei dieser Materialkombination wird von verschiedenen Autoren [15, 46] über die Bildung von elektrisch isolierenden Zirkonatphasen ($\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ oder SrZrO_3) an der Elektrolyt-/Kathodengrenzfläche berichtet. Diese Zirkonate bilden sich bevorzugt bei hohen Temperaturen ($> 1000^\circ\text{C}$), weshalb davon ausgegangen werden kann, dass diese besonders bei den sintertechnisch hergestellten SOFC-Konzepten, bei denen herstellungsbedingt Temperaturen im Bereich $1200\text{-}1300^\circ\text{C}$ üblich sind, eine signifikante Rolle spielen. Zur Vermeidung solcher isolierenden Zirkonatphasen kommen derzeit überwiegend dünne, gemischt leitende Oxide auf Basis von mit Gadolinium dotiertem Ceroxid ($\text{Ce}_{0,8}\text{Gd}_{0,2}\text{O}_{2-\delta}$, CGO) zum Einsatz. Diese werden als chemisch beständige, dünne Zwischenschichten direkt an der Elektrolyt-/Kathodengrenzfläche mit Hilfe von Siebdruck-, Nasspulver- oder anderen Beschichtungsverfahren aufgebracht (vgl. Bild 2-3).

2.2 Thermische Spritzverfahren

2.2.1 Einteilung und Historie der thermischen Spritzverfahren

Die thermischen Spritzmethoden sind nach DIN 8580 erfasst und allgemein den Beschichtungsverfahren zugeordnet. Nach DIN EN 657 [57] erfolgt eine weitere Einteilung der thermischen Spritzmethoden entsprechend der als Wärme- und Beschleunigungsquelle verwendeten Energieträger. Kennzeichnend für alle thermischen Spritzprozesse ist der Einsatz einer konzentrierten, energiereichen Wärmequelle (Flamme, Lichtbogen, Plasma), mit welcher der zur Schichtbildung verwendete Werkstoff in Pulver-, Draht-, oder Stabform in Wechselwirkung gebracht wird. Bild 2-6 zeigt einen Überblick dieser Einteilung sämtlicher heute angewandter thermischer Spritzverfahren. Das Plasmaspritzen lässt sich dabei grundsätzlich in das atmosphärische, das flüssigkeitsstabilisierte sowie das Kammerplasmaspritzen unterteilen.

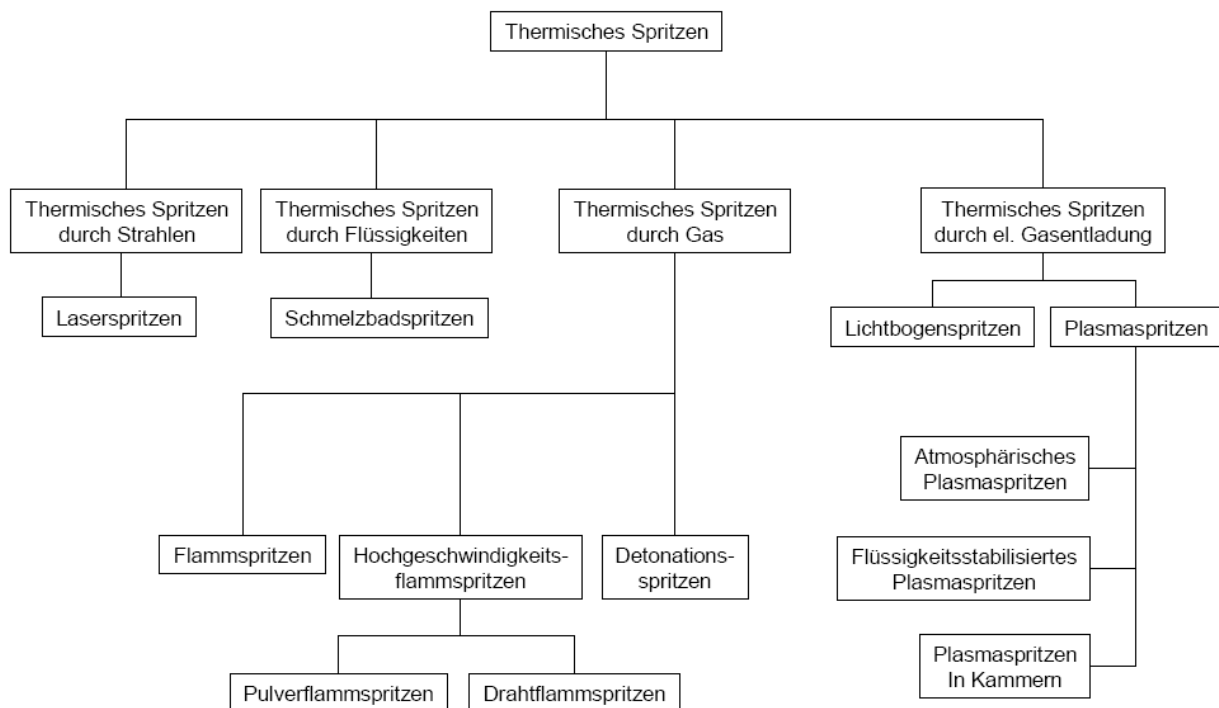


Bild 2-6 Einteilung der thermischen Spritzverfahren gemäß DIN EN 657 [57]

Die Grundlagen des Plasmaspritzens wurden bereits 1910 von dem Schweizer Ingenieur Schoop überwiegend experimentell erarbeitet. Aufbauend auf seinen Erkenntnissen und den Erfahrungen, die bei jahrelangen Forschungsarbeiten an Plasmatriebwerken in den 70er Jahren des vorherigen Jahrhunderts gesammelt wurden, entwickelte sich zunächst das heute mittlerweile weit verbreitete atmosphärische Gleichstromplasmaspritzen (APS). Durch weitere Forschungs- und Entwicklungsarbeiten auf diesem Gebiet haben sich aus diesem Verfahren heraus etliche Modifikationen ergeben. So gibt es heute beispielsweise das Vakuumplasmaspritz- (VPS), das Inertgasplasmaspritz- (IPS), das Unterwasserplasmaspritz- (UPS) und das Hochfrequenzplasmaspritzverfahren (HFPS). Ersteres, das so genannte Vakuumplasmaspritzverfahren (VPS), wurde unter anderem auch am Deutschen Zentrum für Luft- und Raumfahrt (DLR) in Stuttgart weiterentwickelt und findet derzeit am Institut für Technische Thermodynamik des DLR neben dem atmosphärischen Plasmaspritzten hauptsächlich im Bereich der Komponentenentwicklung für die SOFC sowie für die Herstellung von Verschleißschichten Anwendung.

2.2.2 Das atmosphärische Gleichstromplasmaspritzen (APS)

Funktionsprinzip

Mit dem Plasmaspritzverfahren lassen sich grundsätzlich sämtliche definiert schmelzenden und eine stabile Flüssigphase aufweisenden Materialien mit hoher Prozessgeschwindigkeit als dünne Schichten auf ein Substrat bzw. Werkstück abscheiden, vorausgesetzt, sie sind in geeigneter Pulverform verfügbar. Bild 2-7 zeigt das Funktionsprinzip eines Gleichstromplasmaabrenners beim atmosphärischen Spritzen. Das Kernstück eines solchen Brenners besteht in der Regel aus den beiden Elektroden, einer mit Thorium (Th)-dotierten, fingerförmigen Wolfram-Kathode und einer hohlen Anode aus Kupfer, welche die Kathode konzentrisch umgibt. Das zugeführte Arbeitsgas, typischerweise Ar mit Zusätzen von He, N₂ oder H₂, strömt durch den Ringspalt zwischen Kathode und Anode, wo es durch eine Hochstromentladung mit einer Stromstärke von mehreren 100 A [59] auf eine Temperatur von bis zu 20.000 K aufgeheizt wird. Die hohle Kupferanode ist dabei aus Gründen der Verschleißfestigkeit im Bereich des Lichtbogenansatzes meist mit Wolfram bewehrt.

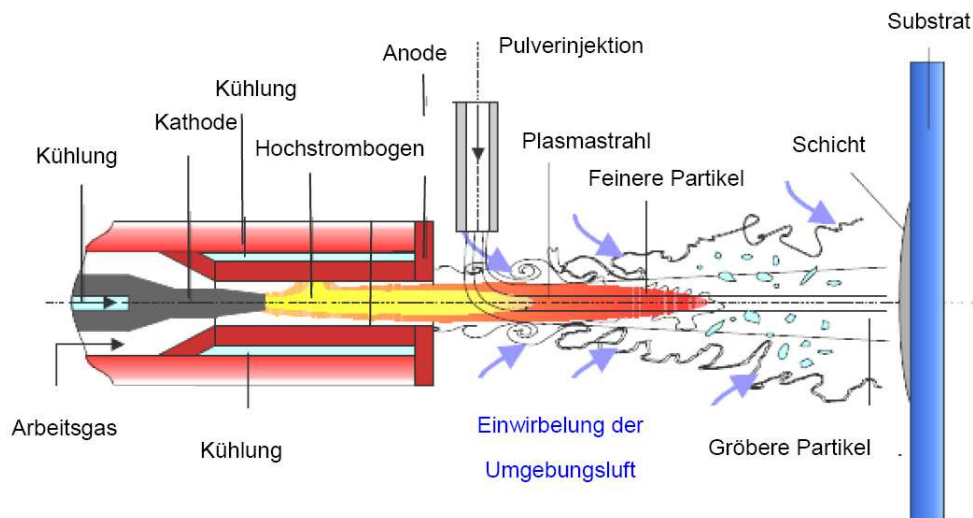
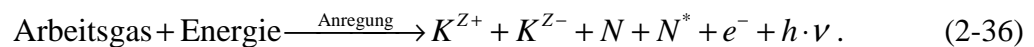


Bild 2-7 Funktionsprinzip eines Gleichstromplasmaabrenners beim atmosphärischen Spritzen [58]

Aus dem elektrisch neutralen Arbeitsgas entsteht dabei ein hoch energetisches und elektrisch leitfähiges Plasmagas, das aus positiven und negativen Ionen K^{Z+} und K^{Z-} , Neutralteilchen im Grund- N oder angeregten Zustand N^* , leichten Elektronen e^- und Photonen $h\nu$ besteht [11]:



Das Plasma verlässt den Brenner als schneller, heißer Strahl, der mit Hilfe von speziell geformten Vorsatzdüsen gezielt mit gewünschter Strömungscharakteristik ausgeprägt werden kann [60, 62, 63, 64]. Die Temperaturen in der Strahlachse im Bereich des Austritts liegen dabei um 10.000-12.000 K. Durch eine durch die Bauform des Brenners hervorgerufene spezielle Gaszufuhr erfährt das Plasma eine rotierende Drallbewegung, welche einerseits den Lichtbogen an der Kathodenspitze stabilisiert (vortex stabilisation), andererseits den Lichtbogenfußpunkt an der Innenwand der hohlzylinderförmigen Anode bewegt und so ihre Langzeitbeständigkeit begünstigt. Die Wanderung des Lichtbogenfußpunktes minimiert prinzipiell die lokale Wärmeinbringung (thermische Belastung) auf der Anodeninnenfläche und reduziert so ihren Verschleiß.

Um ein Aufschmelzen der beiden Elektroden während des Brennerbetriebs zu vermeiden, müssen diese permanent mit Wasser gekühlt werden. Dabei geht nahezu die Hälfte der elektrischen Leistung des Brenners als Verlust in Form von Wärme auf das Kühlwasser über [59].

Etwa 5 Prozent der Brennerleistung dienen dem Aufschmelzen des pulverförmig in den Plasmastrahl eingebrachten Spritzgutes. Weitere Leistungsverluste sind auf die Wärmeabstrahlung und auf die Wechselwirkung des heißen Plasmastrahls mit dem kalten Umgebungsgas zurückzuführen.

Schichtbildung und Einflussgrößen

Der Gleichstromplasmabrenner (Bild 2-7) ist so konzipiert, dass pulverförmiges Spritzgut entweder düsenintern oder -extern mit Hilfe eines Trägergases (meist Ar) in den heißen Plasmastrahl injiziert werden kann. Nach dem Eintritt der Pulverpartikel in den heißen Plasmastrahl werden diese während einer relativ kurzen Verweildauer von meist weniger als 10^{-3} Sekunden durch Impuls- bzw. Wärmeübertragung auf eine hohe Geschwindigkeit beschleunigt und aufgeschmolzen. Beim Auftreffen auf ein Substrat bzw. Werkstück erstarren die flüssigen Partikel auf Grund ihrer hohen kinetischen Energie zu flachen Lamellen. Die Schichtbildung ergibt sich durch Überlagerung vieler solcher erstarrter Lamellen (Bild 2-8). Im Idealfall schmelzen die Partikel vollständig auf und die resultierende Schicht zeichnet sich durch sehr niedrige Porosität und hohe Bindung zwischen den Lamellen aus. Andererseits können durch gezieltes, nur teilweises Aufschmelzen der Partikel poröse Schichten hergestellt werden. In diesem Fall können die Partikel aber auch von der Substratoberfläche zurückprallen, was eine Erniedrigung der Depositionsausbeute zur Folge hat.

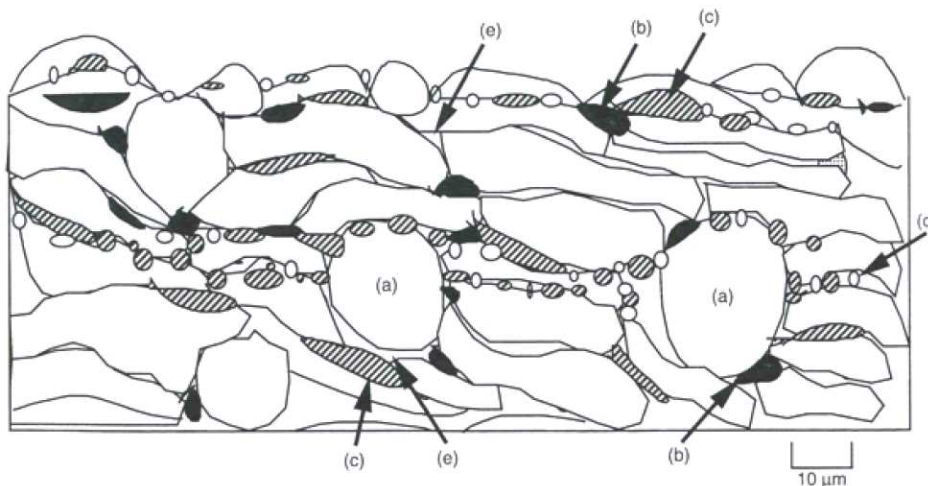


Bild 2-8 Schematischer lamellenartiger Aufbau (Querschnitt) einer plasmagespritzten Schicht mit typischen Schichtdefekten, a) nicht vollständig aufgeschmolzene bzw. vor dem Auftreffen wiedererstarre Partikel, b) oxidierte Partikel, c) Fremdpartikel, d) feiner Partikelanteil, e) Poren, nach [61]

Die Schichthftung an der Substratoberfläche wird nach L. Pawlowski [65] überwiegend durch mechanische Mikroverklammerungen der Partikel bestimmt. Des Weiteren tragen lokale Verschweißungen, physikalische Adhäsionseffekte und chemische Wechselwirkungen zwischen den einzelnen Spritzpartikeln und der Substratoberfläche zur Schichthftung bei.

Die Plasmagaszusammensetzung beeinflusst in besonderem Maße die Schichteigenschaften. So kann beispielsweise durch die Zugabe von Wasserstoff (H_2) zum Primärgas Argon (Ar) auf Grund seiner niedrigen Dissoziationsenergie (4,8 eV), seiner hohen Elektronen- und Ionendichte sowie seiner hohen Wärmeleitfähigkeit und niedrigen Viskosität die Strahlgeschwindigkeit und die Wärmeübertragung erhöht werden [66], um so eine bessere Aufschmelzung der Partikel zu erreichen. Ebenso wirkt sich Helium (He) als Zusatz im Plasma durch Erhöhung der Plasmaviskosität und der -wärmeleitfähigkeit in einer verbesserten Aufschmelzung der Partikel aus [67]. Dadurch lassen sich gezielt dichtere und besser haftende

Schichten herstellen. Mit Zusatz von Helium (He) lassen sich zudem die Impulsübertragung sowie die Partikelbeschleunigung und -geschwindigkeit erhöhen.

Die Art der Pulverinjektion (intern, extern) bietet eine weitere Möglichkeit, den Aufschmelzgrad der Partikel und somit die Porosität der Schicht zu beeinflussen. Durch eine direkte Einbringung der Pulverpartikel in den heißen Plasmabereich (Interne Injektion) wird ein relativ hoher Aufschmelzgrad erzielt, was sich ebenfalls durch Bildung einer dichteren Schicht bemerkbar macht. Im Gegensatz dazu lassen sich bei einer externen Injektion gezielt poröse Schichten fertigen, da in diesem Fall durch Einbringung der Partikel in einen kälteren Plasmabereich ein geringerer Aufschmelzgrad resultiert.

Der Prozess des Plasmaspritzens und die resultierende Schichtbildung sind sehr komplex. Die Schichteigenschaften einer plasmagespritzten Schicht hängen direkt von den Eigenschaften des gebildeten Plasmas ab und werden von vielen Parametern bestimmt. Die wichtigsten Einflussgrößen auf die Schichtbildung sind nach [59] in Tabelle 2-4 zusammengestellt. Nähere Einzelheiten über das atmosphärische Gleichstromplasmaspritzen und die betrieblich bedingten Einflussgrößen auf die Plasma- und Schichteigenschaften können der einschlägigen Literatur [59, 60, 61, 65 und 66] entnommen werden.

Tabelle 2-4 Wesentliche Einflussgrößen des Plasmaspritzprozesses und deren Auswirkungen auf die Plasma- und Schichteigenschaften nach [59] und eigenen Recherchen

Einflussgröße	Auswirkung
Elektrische Brennerleistung	Plasmaenthalpie, Spritzeffizienz, Depositionsausbeute
Primärgasdurchsatz	Strömungs- und Strahlgeschwindigkeit
Umgebungsdruck	Strahlgeschwindigkeit und -ausdehnung, Schichtreinheit und -porosität
Brennerbetriebsgas	Plasmaenthalpie, Schichthftung und -porosität
Art und Menge des Pulverfördergases	Plasmaenthalpie, Depositionsausbeute
Anordnung der Pulverinjektion	Depositionsausbeute, Schichtporosität und -haftung
Pulvereigenschaften	Schichtqualität, -dichtigkeit und -haftung, Depositionsausbeute, Overspray ⁽¹⁾
Brennerabstand vom Substrat	Plasma- und Substrattemperatur, Strahlgeschwindigkeit, Depositionsausbeute, Schichtqualität, Aufschmelzgrad
Substrateigenschaften (z.B. Temperatur)	Schichthftung, Depositionsausbeute, Schichtqualität
Brennertyp, Düsenform und Düsenquerschnitt	Strömungsgeschwindigkeit, Depositionsausbeute, Schichtporosität und -haftung

(1) Nicht auf dem Substrat abgeschiedenes Spritzgut

2.2.3 Das Vakuumplasmaspritzen (VPS)

Die Aufschmelzbedingungen im Plasma werden nach R. Henne [60] beim atmosphärischen Plasmaspritzen besonders durch Kaltgaseinwirbelungen, die durch die sehr hohen Geschwindigkeitsgradienten zwischen Plasmastrahl und Kaltgas der Umgebung zustande kommen, negativ beeinflusst. Beim Verlassen des Brenners bilden sich Wirbel aus, die kaltes Umgebungsgas in Form von Wirbelblasen in den Plasmastrahl hineinziehen (Bild 2-7). Diese Kaltgasblasen begrenzen den Strahl, kühlen ihn ab und zerlegen ihn. Je nachdem, ob sich ein Pulverpartikel auf dem Weg zum Substrat hauptsächlich in einer solchen Kaltgasblase oder

im heißen Plasma befindet, kann es nur teilweise oder vollständig aufgeschmolzen werden. Die Geschwindigkeit der Pulverpartikel wird davon allerdings kaum beeinflusst.

Um die Auswirkungen von derartigen Kaltgaseinschlüssen zu reduzieren und dadurch die Schichteigenschaften hinsichtlich Dichtigkeit und Haftung am Substrat wesentlich zu verbessern, befindet sich beim Vakuumplasmaspritzen die komplette Spritzanordnung, bestehend aus Plasmabrenner und Substrathalter, im Innern einer Vakuumkammer. In dieser Vakuumkammer wird der Beschichtungsprozess unter Inertgasatmosphäre aus Ar oder N₂ zwischen 30 und 200 mbar durchgeführt. Die Expansion des Plasmastrahls ins Vakuum lässt sich dabei mit Hilfe von austauschbaren Vorsatzdüsen kontrollieren [60, 62, 63, 64] und ist im Vergleich zum atmosphärischen Plasmaspritzen räumlich ausgedehnter. Durch Variation des Kammerdrucks kann zusätzlich auf die Strahl- und Spritzgutgeschwindigkeit und somit auf die Schichtbildung selbst Einfluss genommen werden.

Die wesentlichen Vorteile dieses Verfahrens gegenüber dem herkömmlichen atmosphärischen Plasmaspritzen sind:

- es lassen sich reinere, dichtere und besser haftende Schichten herstellen und
- Materialien, die beim atmosphärischen Beschichten oxidieren würden, können oxidationsfrei verarbeitet werden.

Nachteile dieses Verfahrens können sich aus dem höheren Zeit- und Arbeitsaufwand, der für die Erzeugung einer geeigneten Vakuumatmosphäre und das Werkstückhandling benötigt wird, ergeben.

2.3 Hochtemperaturkorrosion

Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich schwerpunktmäßig zwar mit der Qualifizierung und Charakterisierung von Materialien für die Entwicklung plasmagespritzter Diffusionsbarrierschichten, möchte jedoch eine sowohl technisch als auch wirtschaftlich möglicherweise attraktive Alternative zum relativ aufwändigen Plasmaspritzverfahren nicht gänzlich unbeachtet lassen. Unter bestimmten thermodynamischen Bedingungen können dünne passivierende Oxidschichten auf der Substratpartikeloberfläche erzeugt werden, die als hinreichend wirksame Diffusionsbarrierschichten geeignet sein könnten [17]. Zur Identifizierung und Einordnung solcher selbst aufwachsenden Passivschichten sind jedoch exakte Kenntnisse über das Korrosionsverhalten der eingesetzten metallischen Trägersubstrate unter Hochtemperaturbedingungen von zentraler Bedeutung. Nachfolgend werden daher die Grundlagen der Hochtemperaturkorrosion dargelegt, die für das Verständnis weiterer Betrachtungen im Rahmen dieser Arbeit notwendig sind.

„Unter Hochtemperaturkorrosion (HTK) versteht man alle Formen von reaktiven Wechselwirkungen eines Werkstoffes mit seiner Umgebungsatmosphäre bei erhöhten Temperaturen, bei denen wässrige Elektrolytmedien nicht vorhanden sind“ [68]. Die HTK unterscheidet sich damit von der Nasskorrosion oder auch wässrigen Korrosion. Prinzipiell werden bei der HTK vier Grundarten und ihre Erscheinungsformen unterschieden:

- Oxidation (Oxidbildung)
- Aufkohlung (Karbidbildung)
- Aufstickung (Nitridbildung)
- Aufschwefelung (Sulfidbildung)

Die Korrosion kann dabei sowohl äußerlich als auch innerlich stattfinden. Bei der äußerlichen Korrosion bildet sich eine so genannte Deckschicht aus, die als Korrosionsprodukt weitgehend geschlossen die Werkstückoberfläche abdeckt. Diese Deckschicht wird häufig auch als Schutzschicht oder „Passivschicht“ bezeichnet, weil sie das Werkstück vor weiteren korrosiven Angriffen der Umgebungsatmosphäre schützt.

2.3.1 Thermodynamische Betrachtung der Oxidation reiner Metalle

Metalle besitzen prinzipiell die Eigenschaft mit Sauerstoff zu reagieren und zeigen in Luft oder anderen sauerstoffhaltigen Gasen, wie z.B. der Brenngasatmosphäre einer Brennstoffzelle, ein instabiles Verhalten. Je nach Art der Zusammensetzung der Atmosphäre korrodieren die Metalle und bilden dabei Oxide, Sulfide, Carbide und Nitride. Da die in der Technik genutzten Atmosphären stets Sauerstoff enthalten, stellt die Oxidation den wohl wichtigsten Korrosionsvorgang dar.

Die Oxidationsreaktion, bei der ein Metall (M) mit Sauerstoff (O₂) reagiert, kann phänomenologisch wie folgt beschrieben werden:



Bei negativer freier Enthalpie ΔG läuft die Reaktion spontan nach rechts ab. Die freie Enthalpie ΔG kann dabei wie folgt definiert werden:

$$\Delta G = \Delta G^0 + RT \cdot \ln K . \quad (2-38)$$

ΔG^0 : freie Enthalpie unter Standardbedingungen [J/mol]

K : Gleichgewichtskonstante nach dem Massenwirkungsgesetz

Für den Gleichgewichtszustand ($\Delta G = 0$) ergibt sich nach Gleichung (2-38):

$$\Delta G^0 = -RT \cdot \ln K \quad (2-39)$$

Die Standardbildungsenthalpie ΔG^0 ist bereits für eine Vielzahl von Reaktionen bekannt und lässt sich aus entsprechenden Tabellenwerken [71] entnehmen. Die Gleichgewichtskonstante K für die Reaktion in Gleichung 2-37 lässt sich über das Massenwirkungsgesetz ermitteln:

$$K = \frac{a(M_n O_x)}{a^n(M) \cdot p^{\frac{x}{2}}(O_2)} \quad (2-40)$$

Die Aktivität a für reine Oxide und Metalle ist gleich 1. Damit ergibt sich für Gleichung 2-40:

$$K = \frac{1}{p^{\frac{x}{2}}(O_2)} \quad (2-41)$$

Mit bekannter Standardbildungsenthalpie lässt sich somit der Sauerstoffpartialdruck $p(O_2)$ berechnen, bei dem bei einer bestimmten Temperatur eine Oxidbildung bzw. -zersetzung auftritt. In Bild 2-9 sind die freien Standardbildungsenthalpien als Funktion der Temperatur und des Sauerstoffpartialdrucks in einem Ellingham-Richardson-Diagramm für einige SOFC-relevante Metall-Oxid-Systeme dargestellt.

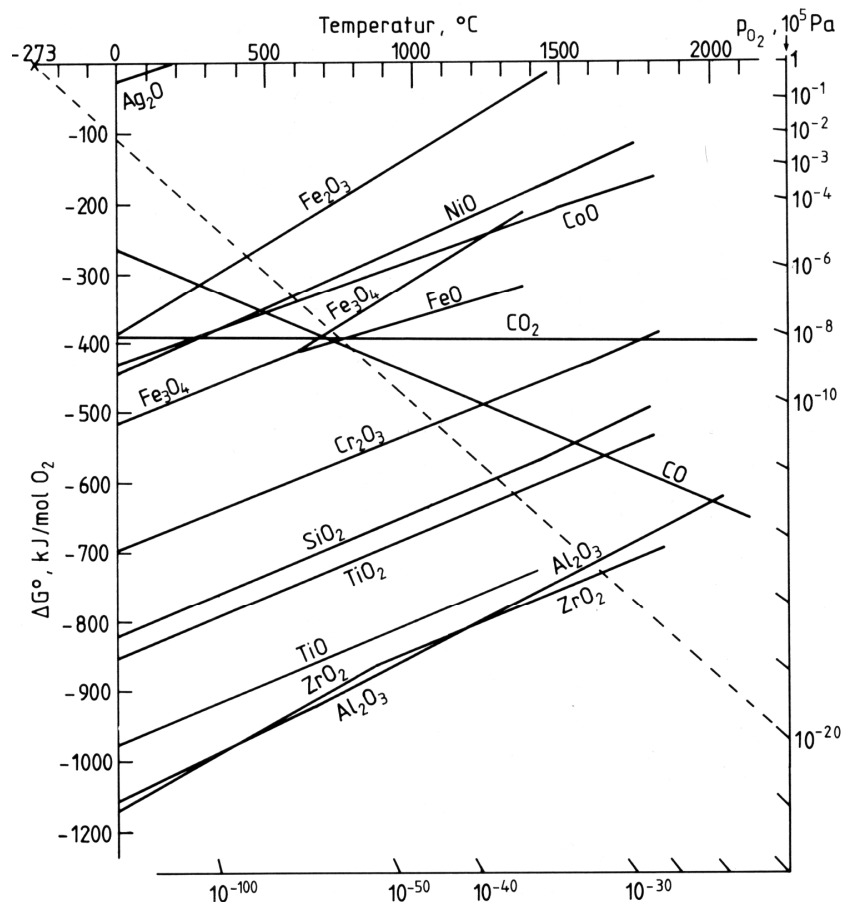


Bild 2-9 Ellingham-Richardson-Diagramm einiger Oxidationsreaktionen. Die Umrundungsachse gibt die Sauerstoffpartialdrücke an, wobei die Werte mit dem absoluten Nullpunkt zu verbinden sind. Als Beispiel ist die gestrichelte Linie für $p(O_2) = 10^{-20}$ bar eingetragen. Nur Oxide, deren ΔG^0 -Werte unterhalb dieser Linie liegen, sind bei diesem $p(O_2)$ -Wert noch thermodynamisch stabil [68].

Dieses Diagramm stellt ein wichtiges Hilfsmittel zur Beurteilung der thermodynamischen Stabilität von Metallen in Gegenwart von Gasen dar. So kann sich beispielsweise stabiles Cr_2O_3 bei einer Temperatur von 1050°C auf der Oberfläche eines Cr-haltigen Werkstoffes bereits ab einem Sauerstoffpartialdruck von 10^{-20} bar bilden. Bei geringerem Druck, zersetzt sich das gebildete Cr_2O_3 wieder, ist also instabil. Vergleichsweise dazu liegt der Sauerstoffpartialdruck SOFC-relevanter Anodengasatmosphären je nach Feuchtigkeit und Verunreinigungen des Prozessgases sowie unter Berücksichtigung von systembedingten Leckagen im Bereich zwischen 10^{-14} - 10^{-16} bar [34, 69, 70]. Dies bedeutet, dass bei einer Betriebstemperatur von 800°C grundsätzlich von der Bildung einer stabilen Cr_2O_3 -Phase an den Fe- und Cr-haltigen Interkonnektor- und Substratmaterialien (Kapitel 2.1.6) ausgegangen werden muss. Andere Oxide, wie z.B. Fe_2O_3 und NiO , sind unter diesen Bedingungen instabil.

2.3.2 Kinetik der Oxidschichtbildung

Die Kinetik des Oxidschichtwachstums wird experimentell meist gravimetrisch erfasst. Dabei wird die Massenänderung des Werkstücks bei der Reaktion mit Sauerstoff in Abhängigkeit der Zeit aufgezeichnet. Unter isothermen Bedingungen geschieht dies üblicherweise *in situ* mit Hilfe einer Thermowaage (thermogravimetrisch). Der Einfachheit halber wird jedoch meistens eine diskontinuierliche Wägung (*ex situ*) nach bestimmten Zeitintervallen durchgeführt. Bei letzterem sind jedoch thermozyklische Effekte, wie z.B. Schichtabplatzungen, und die damit einhergehenden Gewichtsänderungen zu berücksichtigen.

Die zeitliche Massenänderung bei der Oxidation eines Metalls ist im Wesentlichen abhängig vom Werkstoff, dem Sauerstoffpartialdruck und der Temperatur und gehorcht unterschiedlichen Gesetzmäßigkeiten. Man unterscheidet generell zwischen logarithmischer, parabolischer und linearer Massezunahme (Bild 2-10). Weiterhin werden Phänomene wie linearer Masseverlust („katastrophale Oxidation“) sowie Durchbruchoxidation („breakaway oxidation“) beobachtet [72].

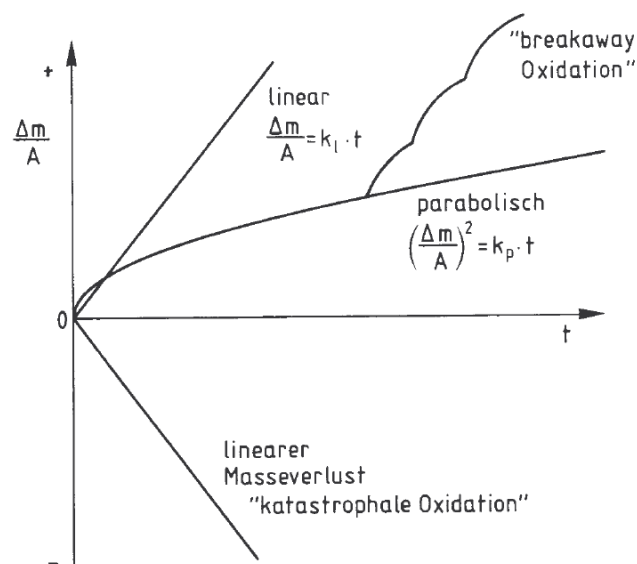


Bild 2-10 Idealisierte kinetische Gesetzmäßigkeiten der Hochtemperaturoxidation [68].

Für die meisten Metalle und Legierungen lässt sich das Oxiddeckschichtwachstum bei tieferen Temperaturen, die deutlich unter 500°C liegen, über ein logarithmisches Wachstumsgesetz beschreiben. Das Oxidschichtwachstum der Metalle und Legierungen bei höheren Tem-

peraturen gehorcht in der Regel einem parabolischen Wachstumsgesetz. Ausnahmen bilden dabei lediglich reine Metalle, wie z. B. Tantal (Ta) und Niob (Nb), die bei hohen Temperaturen durch Oxidschichtabplatzungen mit anschließender erneuter Oxidation („breakaway oxidation“) einem eher linearen Zusammenhang folgen [73].

Bezogen auf die mit zunehmender Oxidationszeit t verbundene Masseänderung Δm lautet das parabolische Oxidationsgesetz:

$$\left(\frac{\Delta m}{A}\right)^2 = k_p \cdot t \quad (2-42)$$

A : gesamte der Atmosphäre ausgesetzte Probenoberfläche

k_p : (temperaturabhängige) massenbezogene parabolische Oxidationskonstante [$\text{kg}^2\text{m}^{-4}\text{s}^{-1}$]

Diese Beziehung lässt sich auch über das Tammannsche Zundergesetz nach G. Tammann (1920) zur Ermittlung der Schichtdicke s formulieren zu:

$$s^2 = k_p' \cdot t \quad (2-43)$$

k_p' : (temperaturabhängige) schichtdickenbezogene parabolische Oxidationskonstante = Zunderkonstante [m^2/s]

Die massen- und schichtdickenbezogenen k_p -Werte lassen sich direkt ineinander umrechnen. Durch Auflösen der Gleichungen 2-42 und 2-43 nach t und anschließendem Gleichsetzen erhält man:

$$k_p' = k_p \left(\frac{s \cdot A}{\Delta m}\right)^2 = k_p \left(\frac{V_{Ox}}{\Delta m}\right)^2 = k_p \left(\frac{m_{Ox}}{\rho_{Ox} \cdot \Delta m}\right)^2 \quad (2-44)$$

V_{Ox} , m_{Ox} , ρ_{Ox} : Volumen [m^3], Masse [kg] bzw. Dichte [kg/m^3] des Oxids

Δm entspricht exakt der Masse des aufgenommenen Sauerstoffs. So lassen sich für ein Oxid der Form M_aO_b die Massen m_{Ox} und Δm über die relativen Atom- bzw. Molekülmassen definieren zu:

$$\frac{m_{Ox}}{\Delta m} = \frac{M_{Ox}}{b \cdot M_O} \quad (2-45)$$

M_{Ox} : relative Molekülmasse des Oxids [g/mol]

b : Anzahl der Gramm-Atome Sauerstoff pro Mol M_aO_b

M_O : relative Atommasse des Sauerstoffs [g/mol]

Setzt man diese Beziehung in Gleichung 2-44 ein, so erhält man:

$$k_p' = k_p \left(\frac{M_{Ox}}{\rho_{Ox} \cdot b \cdot M_O}\right)^2 \quad (2-46)$$

Mit Hilfe dieser Beziehung und Gleichung 2-43 kann über die Dichte des Oxids die Deckschichtdicke s ermittelt werden. Die parabolische Oxidationskonstante k_p lässt sich über eine Arrhenius-Funktion nach Gleichung 2-47 beschreiben, da für das Oxidschichtwachstum thermisch aktivierte Diffusionsvorgänge verantwortlich sind:

$$k_p = k_{p0} \cdot \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \quad (2-47)$$

k_{p0} : Vorfaktor

Aus dieser Gleichung lässt sich erkennen, dass die parabolische Oxidationskonstante stark temperaturabhängig ist. Mit zunehmender Temperatur nimmt der k_p -Wert ebenfalls zu. Typische k_p -Werte SOFC-relevanter Oxide sind beispielsweise nach [74]:

$$k_p(\text{Cr}_2\text{O}_3) = 10^{-9} \text{ kg}^2\text{m}^{-4}\text{s}^{-1}, \quad k_p(\text{NiO}) = 10^{-8} \text{ kg}^2\text{m}^{-4}\text{s}^{-1}, \quad k_p(\text{FeO}) = 10^{-4} \text{ kg}^2\text{m}^{-4}\text{s}^{-1}.$$

Die Werte gelten für eine Temperatur von 1000°C. Bei 800°C können die k_p -Werte auf Grund des exponentiellen Verhaltens von Gleichung 2-47 um bis zu drei Zehnerpotenzen geringer sein. Für einen langzeitigen Hochtemperatureinsatz von metallischen Komponenten in oxidierenden SOFC-Atmosphären ist es daher prinzipiell erstrebenswert, ausschließlich Metalle und Legierungen mit annähernd parabolischem Oxidwachstumsverhalten und möglichst geringen k_p -Werten einzusetzen sowie die Betriebstemperatur der SOFC entscheidend abzusenken. Letzteres würde auf Grund der verbesserten Oxidationskinetik den Einsatz kostengünstigerer Interkonnektor- und Substratmaterialien ermöglichen.

2.3.3 Mechanismen des Oxidschichtwachstums

Der grundlegende Mechanismus der beginnenden Deckschichtbildung findet im klassischen Sinne durch ein epitaktisches Aufwachsen von an der Metalloberfläche lokal gebildeten Oxidkeimen statt, die sich im Laufe der Zeit durch ein kontinuierliches Wachstum zur durchgängigen und dichten Deckschicht ausbilden. Die Keimbildung selbst basiert dabei auf einem Oberflächendiffusionsprozess, bei dem zunächst aus der Gasphase stammender molekularer Sauerstoff an der Metalloberfläche adsorbiert und zu atomarem Sauerstoff O_{ads} dissoziiert wird, um anschließend mit oberflächlich leicht gebundenen Metallatomen Me_{ads} zu ersten Oxidkeimen zu reagieren (Bild 2-11, links).

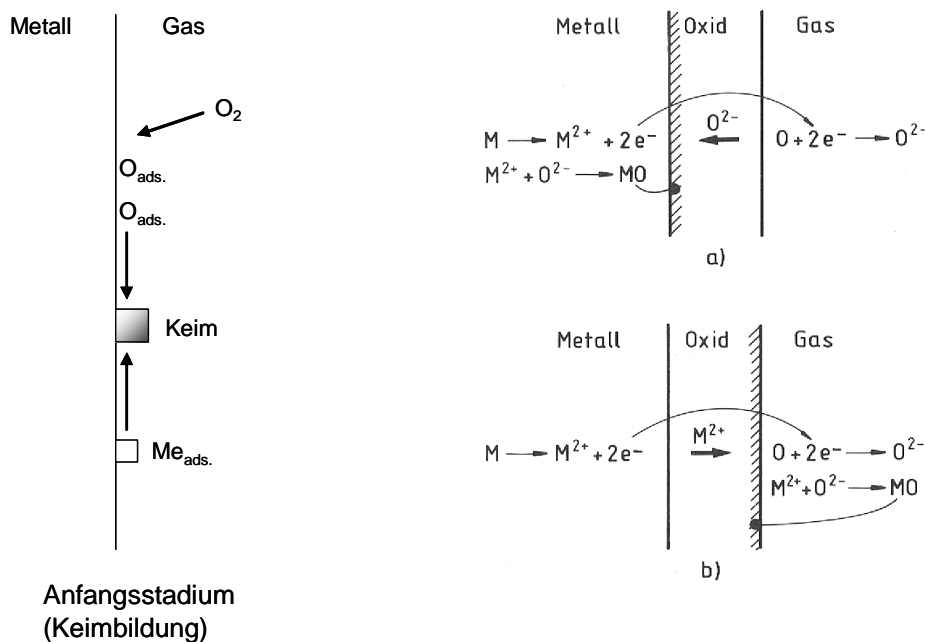


Bild 2-11 Anfangsstadium der Oxidschichtbildung (links) und Wagnersches Modell des parabolischen Schichtwachstums (rechts) [68].

Nach C. Wagner [75] kann nach Ausbildung einer ersten durchgängig geschlossenen Deckschicht ein weiteres Wachstum nur durch einen Diffusionstransport der beteiligten Spezies durch den Oxidfilm stattfinden. Da es sich bei den meisten Oxiden um ionengebundene Kristallgitter handelt, muss dabei sowohl der Transport der beiden Ionenarten (Sauerstoffanionen, Metallkationen) als auch der der Elektronen betrachtet werden. In der Regel ist die Diffusionsgeschwindigkeit der Metall- und Sauerstoffionen unterschiedlich. Auch die Beweglichkeit der Elektronen kann so langsam erfolgen, dass sie geschwindigkeitsbestimmend wird. Deshalb werden prinzipiell drei Fälle für das parabolische Schichtwachstum unterschieden:

- a) Sauerstoffanionen O^{2-} aus der Gasphase wandern über Leerstellen des Anionenteilgitters (n-leitendes Oxid) schneller durch die Oxidschicht als die Metallkationen M^{2+} . In diesem Fall wächst die Schicht überwiegend an der Grenzfläche „Metall/Oxid“ (Bild 2-11a). Unter Verwendung der Kröger-Vink-Notation [76, 106] gilt für die Leerstellenkonzentration des Anionenteilgitters im Gleichgewichtszustand:



oder im Falle eines Transports über Zwischengitterplätze des Oxidgitters (p-leitendes Oxid):



- b) Metallkationen M^{2+} aus dem Metallsubstrat wandern über Leerstellen des Kationenteilgitters schneller durch die Oxidschicht als die Sauerstoffanionen. Die Schicht wächst in diesem Fall vorwiegend an der Grenzfläche „Oxid/Gas“ (Bild 2-11b). Für die Leerstellenkonzentration des Kationenteilgitters (p-leitendes Oxid) im Gleichgewichtszustand gilt:



oder im Falle eines Transports über Zwischengitterplätze des Oxidgitters (n-leitendes Oxid):



- c) Wenn die Beweglichkeit der Elektronen geringer ist als die beider Ionenarten, dann wächst die Schicht entweder von innen oder von außen, je nach dem, welche Ionenart schneller ist.

Die Wagnersche Theorie des Oxidschichtwachstums ist bis heute allgemein gültig, stellt in der Praxis aber einen Idealfall dar, der selten hinreichend erfüllt wird. Einerseits kann ein Transport an den Korngrenzen geschwindigkeitsbestimmend sein, sodass die Gitterdiffusion eine untergeordnete Rolle spielt. Andererseits können während des Oxidschichtwachstums Risse, Poren und Kavitäten auftreten, die einen molekularen Transport gasförmiger Verbindungen begünstigen [70]. Des Weiteren können unterschiedliche thermomechanische Eigenschaften des Metall-/Oxid-Verbunds für Abweichungen vom idealen Wachstumsprozess verantwortlich gemacht werden. Diese begünstigen beispielsweise bei thermozyklischer Belastung ein Abplatzen der Oxidschicht mit anschließender erneuter Oxidation.

2.3.4 Oxidation von Legierungen

Die bisher dargelegten Grundlagen berücksichtigen den idealisierten Fall der Oxidation von reinen Metallen. In technischen Anwendungen handelt es sich jedoch meistens um Legierungen. Dies bedeutet, dass nicht nur eine, sondern mehrere Metallkomponenten an der Oxidation beteiligt sein können. Unter thermodynamischen Gesichtspunkten können sich bei vorgegebenem O_2 -Partialdruck und Temperatur alle Oxidphasen bilden, die unter diesen Bedingungen stabil sind. Als Beispiel sei hier eine binäre Legierung vom Typ AB angeführt. Bei der Deckschichtbildung können sowohl das Metall A und/oder das Metall B beteiligt sein. Die gebildeten Oxidphasen können dabei als reine Komponenten (A_aO_b , B_aO_b), als Oxid-Mischkristalle (Mischoxide der Form: $(A, B)_aO_b$) oder als neuer Oxidtyp (z.B. Doppeloxyde mit Spinellstruktur: AB_2O_4) auftreten. Nähere Einzelheiten über die Oxidation von Legierungen können der einschlägigen Literatur [68, 72, 73] entnommen werden.

2.4 Phänomenologische Betrachtung von Diffusionsprozessen

Ob es sich um Hochtemperaturkorrosionsprozesse handelt, wie die im vorherigen Kapitel betrachtete Oxidation, oder um die bei der SOFC allgegenwärtigen Kriech-, Sinter- und Abdampfprozesse, stets sind atomare Transportvorgänge die dominierenden Mechanismen, die im Wesentlichen zur Alterung und Degradation einer SOFC beitragen. Die anodenseitige (Inter-)Diffusion von Fe, Cr und Ni stellt dabei einen vergleichsweise langsamen Stofftransport in der SOFC dar. Im Gegensatz zur schnellen Gasdiffusion, durch welche beispielsweise die gasförmigen Reaktanden in den Porensystemen der beiden Elektrodenräume verteilt werden, findet der Austausch von Fe-, Cr- und Ni-Atomen in der dicht gepackten Kristallstruktur eines Festkörpers (metallische Substrat- und Anodenmatrix) statt. Ein atomarer Platzwechsel ist hier durch die inhärente Starrheit der kristallin angeordneten Atome begrenzt und nur durch entsprechend hohen Energieaufwand möglich. Durch die hohe Betriebstemperatur der SOFC wird diese Energie jedoch permanent bereitgestellt, so dass auch dieser im Festkörper ablaufende Stofftransport trotz seiner relativen Langsamkeit nicht vernachlässigt werden kann. Kenntnisse über die Grundlagen und Mechanismen der Festkörperdiffusion sind daher unabdingbare Voraussetzung für das Verständnis weiterer Betrachtungen.

2.4.1 Grundlagen und Ficksche Gleichungen

Transportvorgänge, die in Folge von örtlichen Gradienten stattfinden, werden allgemein als Diffusion bezeichnet. Diffusion kann dabei in allen Aggregatzuständen auftreten. Liegen in einem Festkörper beispielsweise Gradienten im chemischen oder elektrischen Potenzial vor, so treten Ströme von Elektronen und Ionen auf. Man spricht dann auch von Elektromigration. Aber auch elektrisch neutrale Atome können, z.B. auf Grund eines vorliegenden Konzentrationsgefälles, diffundieren. Eine phänomenologische Beschreibung der Diffusion wird meist durch die Fickschen Gesetze [77, 79, 80, 81] gegeben. So lautet für den eindimensionalen Fall das 1. Ficksche Gesetz:

$$J_{i(x)} = -D_i \frac{\partial c_{i(x)}}{\partial x}. \quad (2-52)$$

D_i : Diffusionskoeffizient einer Komponente i [m^2/s]

$J_{i(x)}$: Diffusionsstromdichte der Komponente i [$mol\ m^{-2}\ s^{-1}$] $\partial c_{i(x)}/\partial x$: örtliche Änderung der Konzentration [$mol\ m^{-4}$]

Die örtliche Änderung der Konzentration führt im Allgemeinen zu einem Teilchenstrom, der den Konzentrationsunterschied auszugleichen versucht. Dieser Teilchen- oder Diffusionsstrom J beschreibt die Anzahl der Teilchen, die pro Zeiteinheit durch eine Einheitsfläche fließen. Die zeitliche Änderung der Konzentration wird über das 2. Ficksche Gesetz beschrieben. Dieses lautet für den eindimensionalen Fall in linearer Geometrie:

$$\frac{\partial c_{i(x)}}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(D_i \frac{\partial c_{i(x)}}{\partial x} \right). \quad (2-53)$$

Bei einer Konzentrationsunabhängigkeit des Diffusionskoeffizienten oder einer sehr geringen und daher vernachlässigbaren Konzentrationsänderung vereinfacht sich diese Gleichung zu:

$$\frac{\partial c_{i(x)}}{\partial t} = \left(D_i \frac{\partial^2 c_{i(x)}}{\partial x^2} \right). \quad (2-54)$$

Bei Vorliegen eines räumlichen Konzentrationsgefälles beschränkt sich der Diffusionsstrom nicht auf eine, sondern gilt für alle drei Raumrichtungen. Unter Zugrundelegung eines drei-

dimensionalen kartesischen Koordinatensystems mit den Koordinaten x , y und z , lässt sich das 2. Ficksche Gesetz für den Fall eines konzentrationsunabhängigen Diffusionskoeffizienten nach Gleichung 2-54 definieren zu:

$$\frac{\partial c_i}{\partial t} = D_{i(x)} \frac{\partial^2 c_{i(x)}}{\partial x^2} + D_{i(y)} \frac{\partial^2 c_{i(y)}}{\partial y^2} + D_{i(z)} \frac{\partial^2 c_{i(z)}}{\partial z^2}. \quad (2-55)$$

Im Falle eines isotropen bzw. kubischen Systems sind die Diffusionskoeffizienten in allen Raumrichtungen gleich, somit gilt:

$$\frac{\partial c_i}{\partial t} = D_i \left(\frac{\partial^2 c_{i(x)}}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 c_{i(y)}}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 c_{i(z)}}{\partial z^2} \right) = D_i \operatorname{div} \operatorname{grad} c_i. \quad (2-56)$$

Für die Praxis relevante Fälle liegen vor, wenn die Diffusion in einem länglichen Zylinder oder in einer Kugel abläuft. Unter Berücksichtigung einer Zylinder- bzw. Kugelsymmetrie ergeben sich aus Gleichung 2-56 folgende Differenzialgleichungen:

$$\text{Zylinder: } \frac{\partial c_i}{\partial t} = D_i \left(\frac{\partial^2 c_{i(x)}}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \cdot \frac{\partial c_i}{\partial r} \right) \quad (2-57) \quad \text{bzw. Kugel: } \frac{\partial c_i}{\partial t} = D_i \left(\frac{\partial^2 c_{i(x)}}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \cdot \frac{\partial c_i}{\partial r} \right). \quad (2-58)$$

Je nachdem, ob der Diffusionskoeffizient konzentrationsabhängig oder -unabhängig ist, werden die partiellen Differenzialgleichungen gemäß Gleichung 2-53 und 2-54 zur allgemeinen Bestimmung von Diffusionskoeffizienten herangezogen, wofür ihre mathematische Lösung notwendig wird. Diese kann jedoch je nach Randbedingungen sehr unterschiedlich und äußerst komplex sein. In Kapitel 5 werden einige der in der einschlägigen Literatur vorgeschlagenen Lösungsansätze dargelegt und diskutiert. Mit Hilfe von experimentell ermittelten Diffusionskoeffizienten lassen sich unterschiedliche mathematische Lösungsmodelle auf die MSC übertragen und verifizieren, um so letztlich ein genaueres Verständnis der tatsächlich vorherrschenden Transportmechanismen zu erhalten.

2.4.2 Diffusionskoeffizienten

Bei der Diffusion in Festkörpern wird generell zwischen unterschiedlichen Diffusionskoeffizienten unterschieden, je nachdem welcher Transportmechanismus zu Grunde liegt. Bei Abwesenheit eines chemischen bzw. elektrischen Potenzials oder eines Konzentrationsgefälles im Material wird die Bewegung der Teilchen auf Basis von statistischen Zufallsereignissen mit Hilfe des **Selbstdiffusionskoeffizienten** D_A^* beschrieben. Dieser beschreibt die Eigendiffusion der Teilchensorte A in einer Matrix, die nur aus Teilchen von A besteht. Experimentell wird der Selbstdiffusionskoeffizient meist mit Hilfe von aufwändigen Tracerexperimenten bestimmt, bei denen radioaktive Isotope der diffundierenden Komponente als Tracer in die Matrix A eingebracht werden. Mit Hilfe unterschiedlicher Methoden [77, 80, 81, 84] können so die Diffusionslängen des Tracers pro Zeiteinheit bestimmt werden. Der so ermittelte Tracerdiffusionskoeffizient entspricht bis auf einen Korrelationsfaktor dem Selbstdiffusionskoeffizienten.

Der **Komponentendiffusionskoeffizient** D_K wurde von C. Wagner und H. Rickert 1960 eingeführt [83]. Da in der irreversiblen Thermodynamik im dreidimensionalen Fall nicht der Konzentrations-, sondern der chemische Potenzialgradient die treibende Kraft darstellt, gilt:

$$J_i = \frac{D_K \cdot c_i}{RT} \operatorname{grad} \eta_i. \quad (2-59)$$

Hierbei ist c_i die Konzentration und η_i das chemische Potenzial der diffundierenden Teilchen. Mit Hilfe der Nernst-Einstein Beziehung für den Komponentendiffusionskoeffizienten D_K :

$$D_K = \mu_i \cdot k \cdot T, \quad (2-60)$$

μ_i : Beweglichkeit der Teilchensorte i , auch Proportionalitätsfaktor

sowie der Abhängigkeit des chemischen Potenzials von der Aktivität a :

$$\eta_i = \eta^0 + RT \cdot \ln a_i, \quad (2-61)$$

lässt sich der Ficksche Diffusionskoeffizient D_i (Gleichungen 2-52 bis 2-58) in Zusammenhang mit dem Komponentendiffusionskoeffizienten bringen:

$$D_i = \mu_i \cdot k \cdot T \cdot \frac{\partial \ln a_i}{\partial \ln c_i} = D_K \frac{\partial \ln a_i}{\partial \ln c_i}. \quad (2-62)$$

Nach Einstein entspricht der Vorfaktor $\mu_i k T$, also der Komponentendiffusionskoeffizient D_K , dem „echten Diffusionskoeffizienten“, der für die gewählte Temperatur durch den Platzwechselmechanismus eindeutig festgelegt wird. Der zweite, der sogenannte thermodynamische Faktor ($\partial \ln a_i / \partial \ln c_i$), berücksichtigt auch die Bindungskräfte der Partnerteilchen, die nicht an der Diffusion beteiligt sind [77]. Der thermodynamische Faktor ist im Prinzip ein Maß für die Nichtidealität.

Der **chemische Diffusionskoeffizient** \tilde{D} wurde von L.S. Darken [85] bereits 1948 eingeführt und beschreibt einen Diffusionsprozess auf Grund eines Konzentrationsgefälles einer neutralen Komponente in einer Verbindung. Er entspricht dem Fickschen Diffusionskoeffizienten der diffundierenden Komponente. Die „chemische Diffusion“ oder auch „Interdiffusion“ tritt in der Praxis immer dann auf, wenn zwei unterschiedliche Metalle oder Legierungen bei hohen Temperaturen ($T > 0,4 T_{\text{Schmelzpunkt}}$) über eine gemeinsame Trennfläche miteinander in Kontakt stehen. Im einfachsten Fall handelt es sich hierbei um ein Diffusionspaar vom Typ $A \leftrightarrow B$, bei dem die beiden Komponenten im gesamten Konzentrationsbereich ($A_{1-x}B_x$, $0 \leq x \leq 1$) Mischkristalle ausbilden. Die Diffusionsströme der beiden Komponenten sind dabei entgegengerichtet und laufen unterschiedlich schnell ab. Aus diesem Grund wurden von Darken so genannte „**intrinsische bzw. partielle Diffusionskoeffizienten**“ eingeführt, mit deren Hilfe sich der chemische Diffusionskoeffizient wie folgt beschreiben lässt:

$$\tilde{D} = c_B \bar{V}_B \bar{D}_A + c_A \bar{V}_A \bar{D}_B. \quad (2-63)$$

c_A, c_B : Konzentration der Komponenten A und B [mol m^{-3}] \bar{V}_A, \bar{V}_B : Molvolumen der Komponenten A und B [$\text{m}^3 \text{mol}^{-1}$]
 \bar{D}_A, \bar{D}_B : Intrinsische bzw. partielle Diffusionskoeffizienten der Komponenten A und B [m^2/s]

Gemäß der Darken-Dehlinger-Beziehung und mit Hilfe des thermodynamischen Faktors aus Gleichung 2-62 lassen sich die partiellen und die Selbstdiffusionskoeffizienten in Zusammenhang bringen:

$$\bar{D}_A = D_A^* \cdot \frac{\partial \ln a_A}{\partial \ln c_A} \quad (2-64) \quad \text{und} \quad \bar{D}_B = D_B^* \cdot \frac{\partial \ln a_B}{\partial \ln c_B}. \quad (2-65)$$

Die Gleichungen stellen dabei lediglich Näherungen dar, die im Falle von kubischen Mischkristallen (krz, kfz) jedoch meist relativ genaue Ergebnisse liefern. Genauere Ableitungen berücksichtigen auch Korrelationseffekte und den bekannten Leerstellenwindeffekt. Letzterer bezeichnet den Effekt der Leerstellenwanderung entgegen einer schneller diffundierenden Komponente. Nähere Einzelheiten hierzu können der einschlägigen Literatur [79, 80, 85] entnommen werden.

2.4.3 Mechanismen der Festkörperdiffusion

Die bisher dargelegten Gesetzmäßigkeiten und Diffusionskoeffizienten sind idealisiert und gelten für den Transport in einem „idealen Kristall“ (Einkristall). Bei den technisch angewandten keramischen und metallischen Werkstoffen handelt es sich jedoch meist um polykristalline Systeme, bei denen sich im Allgemeinen herstellungsbedingt eine Vielzahl von Kristallite (Körner) und Korngrenzen ausbilden. Die Diffusion findet in einem solchen Material also nicht ausschließlich im Volumen (bulk), sondern auch an den Korngrenzen bzw. an freien Oberflächen statt (Bild 2-12).

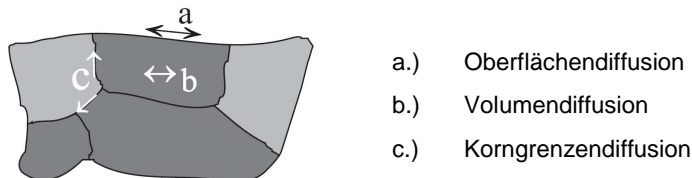


Bild 2-12 Diffusionswege in polykristallinen Festkörpern [86].

Da im Bereich der Oberfläche oder der Korngrenze eines Kristalls die Aktivierungsenergien für die Platzwechsel wesentlich geringer sind als im Volumen (Korninneren), sind die beiden erstgenannten Diffusionsprozesse geschwindigkeitsbestimmend. Grundsätzlich gilt:

$$D_{\text{Oberfläche}} > D_{\text{Korngrenze}} > D_{\text{Volumen}} \quad (2-66)$$

Je nach Ausbildung des Gefüges (fein- bzw. grobkörnig) und der damit definierten Anzahl an Korngrenzen ist im Kristall meist die Korngrenzendiffusion geschwindigkeitsbestimmend. Tatsächlich kann von einer Kombination aus Volumen- und Korngrenzendiffusion ausgegangen werden. Nach J. Kaur et al. [87] lässt sich der effektive Diffusionskoeffizient D_{eff} , der dem Fickschen Diffusionskoeffizienten entspricht, und die Volumen D_V - und Korngrenzendiffusion D_{KG} miteinander verknüpft, wie folgt beschreiben:

$$D_{\text{eff}} = D_V + D_{KG} \cdot \frac{\delta}{d_K} \quad (2-67)$$

δ : Dicke der Korngrenze [m], d_K : mittlere Korngröße (Korndurchmesser) [m]

Der Beitrag der Volumendiffusion zum Stofftransport im Festkörper ist dabei stark von der Fehlordnung im Kristallgitter abhängig.

Grundsätzlich lassen sich im Volumen eines Festkörpers verschiedene Platzwechselmechanismen unterscheiden (Bild 2-13):

- Der *Leerstellenmechanismus* ist dabei energetisch bevorzugt, da er über Leerstellen bzw. Fehlstellen im Kristallgitter stattfindet, zu deren Überwindung eine relativ niedrige Aktivierungsenergie benötigt wird. Zum Platzwechsel eines Atoms bzw. Ions ist lediglich die Ablösearbeit aufzubringen.
- Die *Zwischengitterdiffusion* basiert auf einem direkten oder indirekten Platzwechsel des diffundierenden Teilchens durch Verschiebung in das Zwischengitter. Gemäß der Frenkelschen Fehlordnung wird jedoch die direkte Verschiebung bevorzugt. Dieser Mechanismus, der auch interstitielle Diffusion genannt wird, tritt in der Praxis beispielsweise bei der Diffusion von kleinen Atomen (C, N oder H) in einer Metallmatrix auf [82].
- Des Weiteren können atomare *Transportvorgänge entlang von Versetzungslinien* ebenfalls geschwindigkeitsbestimmend sein, da die Kristallstruktur an einer solchen Fehlordnung meist stark gestört und ein Platzwechsel energetisch bevorzugt ist.

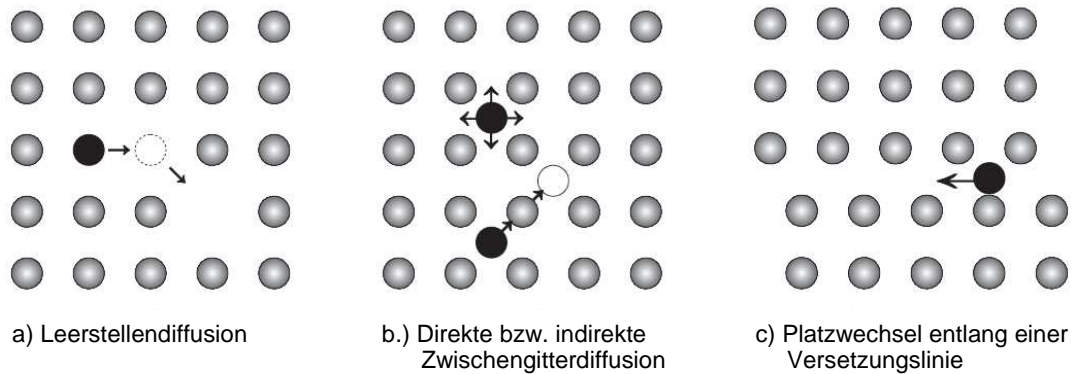


Bild 2-13 Platzwechselmechanismen von Atomen in Kristallgittern nach [88].

Auf Grund des relativ geringen Energiebedarfs für die Besetzung eines vorhandenen leeren Nachbarplatzes stellt der Leerstellenmechanismus den wohl am häufigsten auftretenden Transportmechanismus in Festkörpern dar. Die Wahrscheinlichkeit, dass in einem Kristall ein freier Gitterplatz der Atomsorte A für einen Platzwechsel vorgefunden wird, ist stark temperaturabhängig und kann gemäß

$$c_L(T) = \exp\left(\frac{S_L}{k}\right) = \exp\left(\frac{-E_L}{kT}\right) \quad (2-68)$$

beschrieben werden. Dabei ist c_L die Konzentration der gebildeten Leerstellen, S_L die Bildungsentropie einer Leerstelle und E_L die Bildungsenergie, die pro Leerstelle aufgebracht werden muss. Die Sprungwahrscheinlichkeit eines A-Atoms oder der Leerstelle selbst lässt sich über die Sprungfrequenz ν_L definieren zu:

$$\Gamma_B = c_L \cdot \nu_L \quad (2-69)$$

Für den Sprung selbst ist eine geringe Gitterverzerrung notwendig, die durch Aufbringen einer Verzerrungsenthalpie H_{VL} gewährleistet werden muss. Unter Berücksichtigung dieser Gitterverzerrung ergibt sich die Sprungfrequenz zu:

$$\nu_L = \nu_0 \cdot \exp\left(\frac{-H_{VL}}{kT}\right) \quad (2-70) \quad \text{mit} \quad H_{VL} = E_{LW} + TS_{LW} \quad (2-71)$$

ν_0 : Vorfaktor, E_{LW} : Leerstellenwanderungsenergie [J/mol], S_{LW} : Leerstellenwanderungsentropie [J/mol K]

Nach Einstein lässt sich ein Zusammenhang zwischen dem Diffusionskoeffizienten und der Sprungwahrscheinlichkeit gemäß

$$D = \frac{a^2}{6} \Gamma \quad (2-72)$$

herstellen, wobei a die Sprungweite ist. Aus den obigen Bedingungen ergibt sich damit für die Temperaturabhängigkeit des Diffusionskoeffizienten des A-Atoms:

$$D_A = D_0 \cdot \exp\left(\frac{-E_{LD}}{kT}\right) \quad (2-73)$$

D_0 : Vorfaktor E_{LD} : Aktivierungsenergie für den Platzwechsel [J/mol]

Diese Arrhenius-Gleichung ist charakteristisch und beschreibt allgemeingültig den Vorgang der thermischen Aktivierung bei Diffusionsprozessen.

3 Experimenteller Teil

Im folgenden Kapitel werden die Vorgehensweise, die verwendeten Materialien sowie die experimentellen Methoden dargelegt und beschrieben, die im Rahmen dieser Arbeit angewendet wurden.

3.1 Materialauswahl und experimentelle Vorgehensweise

3.1.1 Vorbetrachtungen

Wie einleitend bereits beschrieben, werden im Rahmen dieser Arbeit für die Integration einer anodenseitigen Diffusionsbarriereschicht („diffusion barrier layer“, DBL) zwei unterschiedliche Methoden betrachtet. So bietet sich grundsätzlich die Integration einer DBL als möglichst hochporöse, gasdurchlässige und dünne Schicht zwischen metallischem Trägersubstrat und der Anode mit Hilfe des in Kapitel 2.2 beschriebenen Gleichstromplasmaspritzens an. Dieses thermische Beschichtungsverfahren erscheint hierfür zunächst besonders geeignet, da beim plasmagespritzten MSC-Konzept derzeit der komplette Dreischichtverbund, bestehend aus Anode, Elektrolyt und Kathode, mit diesem Verfahren auf dem metallischen Trägersubstrat appliziert wird und sich hiermit insbesondere auch sehr poröse und relativ dünne Schichten darstellen lassen. Ein zusätzlicher, meist relativ aufwändiger Fertigungsschritt für die Integration einer DBL, wie z.B. im Falle von sintertechnischen oder durch andere Dünnschichtverfahren (PVD, CVD...) applizierten DBL-Schichten, kann somit entfallen.

Darüber hinaus bietet sich sowohl aus technischer als auch aus wirtschaftlicher Sicht ein weiteres potenzielles Herstellungsverfahren für eine DBL an, die ein hohes Kostenreduktionspotenzial in sich birgt. Unter bestimmten thermodynamischen Bedingungen können dünne, selbst aufwachsende Metalloxidschichten auf der Oberfläche des metallischen Trägersubstrates erzeugt werden, die eine sinnvolle Alternative zum vergleichsweise zeit- und kostenintensiven Plasmaspritzprozess darstellen, vorausgesetzt, eine so ausgeführte DBL bietet genügend Barrierewirkung für Fe, Ni und Cr und ist als dünne, gut haftende und vor allem dichte Deckschicht (Partikelcoating) in einem angemessenen Zeitrahmen auf der Oberfläche des FeCr-Trägersubstrats darstellbar. Bild 3-1 zeigt die beiden im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Varianten.

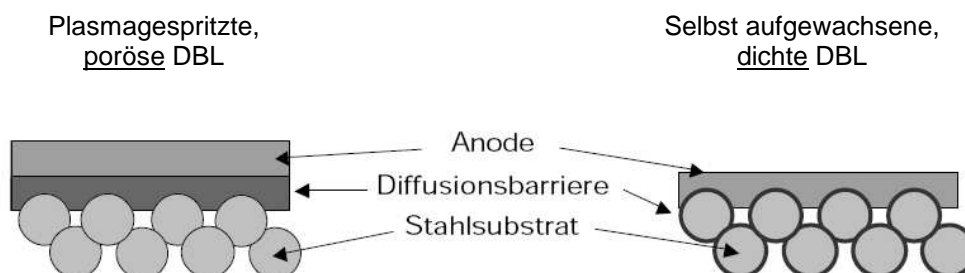


Bild 3-1 Integrationsmöglichkeiten von anodenseitigen Diffusionsbarriereschichten [17]

Da eine plasmagespritzte DBL die gesamte Substratoberfläche bedeckt und sich herstellungsbedingt vergleichsweise dick (20-40 μm) darstellt, muss diese eine möglichst hohe offene Porosität besitzen, um eine ausreichende Brenngaszuführung sowie einen ausreichenden Abtransport der Reaktionsprodukte von den Reaktionszentren der Anode („Drei-Phasengrenzen“) sicherzustellen. Im Gegensatz dazu bedeckt eine passivierende, selbst aufgewach-

sene Oxidschicht naturgemäß lediglich die Partikeloberfläche des Stahlsubstrates mit einer gasdichten und sehr dünnen (2-3 μm) Oxidhaut. Ausreichender Gastransport an die Anode wird in diesem Fall durch die hochporöse Struktur des metallischen Trägersubstrates gewährleistet.

Unabhängig von der Methode der Applizierung ist die Hauptaufgabe einer anodenseitigen Diffusionsbarriereschicht die Vermeidung der Interdiffusion von Fe, Cr und Ni, die während des SOFC-Betriebs über feste Phasengrenzen hinweg zwischen dem metallischen Trägersubstrat und der Anode stattfindet. Da der atomare Transport von Fe, Cr und Ni überwiegend über Fehlstellen in den Metallgittern des Substrats und der Anode abläuft (vgl. Kapitel 2.4), sollte eine effiziente Barrierschicht möglichst sehr wenige oder überhaupt keine solcher Punktdefekte aufweisen. Daneben gibt es noch weitere Anforderungen, die an eine anodenseitig eingesetzte DBL-Schicht gestellt werden. Zusammengefasst lassen sich diese wie folgt definieren:

- Ausreichend hohe Barrierewirkung für Fe, Cr und Ni
- Hohe elektronische Leitfähigkeit in reduzierender Atmosphäre (ca. 0,1-3 S/cm bei $p(\text{O}_2) = 10^{-16}$ bar [16])
- An die angrenzende Zellkomponenten angepasste thermische Ausdehnung ($\alpha_{\text{techn.}} = 10\text{-}11 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, 30-950°C)
- Chemische (Langzeit-)Beständigkeit in feuchter, reduzierender Anodengasatmosphäre
- Chemische Kompatibilität zu angrenzenden Zellkomponenten
- Elektrochemisch inertes Verhalten während des Zellbetriebs

Die Auswahl und Qualifizierung von geeigneten Werkstoffen richtet sich streng nach diesen Anforderungen. Auf Grund der hohen Betriebstemperaturen bei der SOFC (800-1000°C) gibt es jedoch nur sehr wenige Materialien, die diese Eigenschaften gleichzeitig erfüllen. Ein hohes Potenzial, diesen hohen Anforderungen gerecht zu werden, besitzen insbesondere dotierte LaCrO_3 -Perowskite [89] und Oxide, wie z.B. Cr_2O_3 , MnCr_2O_4 bzw. $(\text{Cr, Mn})_3\text{O}_4$. Letztere lassen sich unter definierten thermodynamischen Bedingungen auf der Oberfläche spezieller FeCr-Legierungen als passivierende Metalloxidschichten darstellen [70, 90].

3.1.2 Dotierte LaCrO_3 -Perowskite

In der oxidkeramischen Verbindung des Typs ABO_3 kommen prinzipiell Perowskitstrukturen in Frage, bei denen der Ionenradius von A größer als der von B ist, wobei A und B für zwei dreiwertige Metallkationen stehen. Bekannte Zusammensetzungen sind z.B. für A: Y, La, Ce oder andere Seltene Erden und für B: Al, V, Cr, Mn, Fe, Co und Ni. Aus der Vielfalt dieser Möglichkeiten haben sich im Laufe der Zeit LaCrO_3 und YCrO_3 als Kandidaten mit ausreichender thermodynamischer Stabilität sowohl in oxidierenden als auch in feuchten und reduzierenden Anodengasatmosphären hervorgehoben [91, 92].

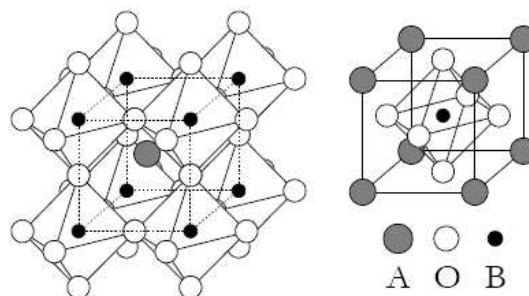


Bild 3-2 Ideale kubische Kristallstruktur eines Perowskites des Typs ABO_3 (links: Grundstruktur, rechts: Elementarzelle) [93]

In der kubischen Grundkonfiguration solcher LaCrO_3 - und YCrO_3 -Perowskite (Bild 3-2) sind einige physikalische Materialeigenschaften, wie z.B. die elektrische Leitfähigkeit sowie die thermische Ausdehnung, nicht an die geforderten anodenseitigen Eigenschaften bei der SOFC angepasst und erfüllen diese daher nur unzureichend. Durch Dotieren (gezielte Substitution von A- und B-Platz-Ionen durch Elemente anderer Wertigkeit) mit Elementen wie beispielsweise Ba, Sr und Ca auf dem A-Platz und Mg, Al, Mn, Fe, Co, Ni, Cu und Zn auf dem B-Platz können diese Eigenschaften jedoch in einem weiten Bereich gezielt beeinflusst und an die SOFC angepasst werden. An Hand von zahlreichen Studien diverser Autoren, insbesondere über LaCrO_3 -Perowskite als sintertechnisch hergestellte Interkonnektormaterialien [53, 89, 91, 93], konnten in einer ersten Vorauswahl Dotierungen mit Sr, Ca, Co und Al eingegrenzt werden. Eines der Hauptkriterien für die Materialauswahl war dabei, neben dem rein werkstoffinhärenten Potenzial die geforderten Eigenschaften zu erfüllen, auch die spätere Verfügbarkeit dieser Perowskite als kommerziell erhältliche Spritzpulver für die Zellenherstellung.

Auf Grund langjähriger Entwicklungsarbeiten am DLR Stuttgart, in deren Rahmen plasmaspritzfähige LaCrO_3 -Pulver für kathodenseitige Chrom-Abdampfschutzschichten entwickelt und synthetisiert wurden [53], konnte für die vorliegende Arbeit auf eine Vielzahl spritzfähiger Sr- und Ca-Dotierungen der Firmen EMPA, Medicoat und H.C.Starck zurückgegriffen werden. An Hand der Werte des thermischen Ausdehnungskoeffizienten der verschiedenen Zusammensetzungen konnte eine erste Vorauswahl getroffen werden. Tabelle 3-1 zeigt die im Rahmen dieser Arbeit ausgewählten und untersuchten Dotierungen mit ihren jeweiligen thermischen Ausdehnungskoeffizienten. Sämtliche Zusammensetzungen waren zunächst nur in geringen Labormengen verfügbar und dienten ausschließlich der grundlegenden Materialqualifizierung.

Tabelle 3-1 Ausgewählte dotierte Plasmaspritzpulver mit zugehörigen Werten der thermischen Ausdehnungskoeffizienten (Technisches Alpha $\alpha_{\text{tech.}}$, 30-950°C) nach [53, 94]

Gemischt dotiert	A-seitig Sr-dotiert	A-seitig Ca-dotiert	A-seitig Sr/Ca-dotiert
$\text{La}_{0.75}\text{Sr}_{0.25}\text{Cr}_{0.98}\text{Co}_{0.02}\text{O}_3$ (LSCC1, $\alpha_{\text{tech.}} = 10,68 \times 10^{-6} \text{ 1/K}$)	$\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{CrO}_3$ (LSC1, $\alpha_{\text{tech.}} = 9,64 \times 10^{-6} \text{ 1/K}$)	$\text{La}_{0.9}\text{Ca}_{0.1}\text{CrO}_3$ (LCC1, $\alpha_{\text{tech.}} = 9,38 \times 10^{-6} \text{ 1/K}$)	$\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.05}\text{Ca}_{0.05}\text{CrO}_3$ (LSCC1, $\alpha_{\text{tech.}} = 9,52 \times 10^{-6} \text{ 1/K}$)
$\text{La}_{0.85}\text{Sr}_{0.1}\text{Cr}_{0.98}\text{Co}_{0.02}\text{O}_3$ (LSCC2, $\alpha_{\text{tech.}} = 10,25 \times 10^{-6} \text{ 1/K}$)	$\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{CrO}_3$ (LSC2, $\alpha_{\text{tech.}} = 10,58 \times 10^{-6} \text{ 1/K}$)	$\text{La}_{0.8}\text{Ca}_{0.2}\text{CrO}_3$ (LCC2, $\alpha_{\text{tech.}} = 9,87 \times 10^{-6} \text{ 1/K}$)	$\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.1}\text{Ca}_{0.1}\text{CrO}_3$ (LSCC2, $\alpha_{\text{tech.}} = 10,12 \times 10^{-6} \text{ 1/K}$)
$\text{La}_{0.83}\text{Sr}_{0.17}\text{Cr}_{0.81}\text{Al}_{0.19}\text{O}_3$ (LSCA1, $\alpha_{\text{tech.}} = 10,77 \times 10^{-6} \text{ 1/K}$)	$\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{CrO}_3$ (LSC3, $\alpha_{\text{tech.}} = 10,80 \times 10^{-6} \text{ 1/K}$)	$\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{CrO}_3$ (LCC3, $\alpha_{\text{tech.}} = 10,35 \times 10^{-6} \text{ 1/K}$)	$\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.15}\text{Ca}_{0.15}\text{CrO}_3$ (LSCC3, $\alpha_{\text{tech.}} = 10,56 \times 10^{-6} \text{ 1/K}$)
$\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.17}\text{Cr}_{0.79}\text{Al}_{0.19}\text{Co}_{0.02}\text{O}_3$ (LSCA2, $\alpha_{\text{tech.}} = 10,99 \times 10^{-6} \text{ 1/K}$)	$\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{CrO}_3$ (LSC4, $\alpha_{\text{tech.}} = 11,69 \times 10^{-6} \text{ 1/K}$)	$\text{La}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}\text{CrO}_3$ (LCC4, $\alpha_{\text{tech.}} = 10,75 \times 10^{-6} \text{ 1/K}$)	$\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.2}\text{Ca}_{0.2}\text{CrO}_3$ (LSCC4, $\alpha_{\text{tech.}} = 11,53 \times 10^{-6} \text{ 1/K}$)
$\text{La}_{0.83}\text{Ca}_{0.17}\text{Cr}_{0.81}\text{Al}_{0.19}\text{O}_3$ (LCCA, $\alpha_{\text{tech.}} = 10,38 \times 10^{-6} \text{ 1/K}$)			

Für die darauf folgende Schichtentwicklung sowie für die Proben- und Zellenherstellung zur elektrischen und elektrochemischen Schichtcharakterisierung (vgl. Kapitel 3.1.4) wurden auf Grund der erforderlichen hohen Materialmengen hauptsächlich Plasmaspritzpulver des im Rahmen des ZeuS II-Projekts [95] beteiligten Industriepartners H.C.Starck verwendet. Die zur Pulverherstellung ausgewählten Dotierungen richteten sich nach den aus Tabelle 3-1 qualifizierten Zusammensetzungen. Die Spezifikation der hergestellten Plasmaspritzpulver wurde entsprechend den Erfahrungen des DLR sowie des Partners H.C.Starck festgelegt und bei sämtlichen im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Untersuchungen beibehalten. Bild 3-3 zeigt exemplarisch REM-Bilder eines typischen gasverdünnten und agglomerierten Plasmaspritzpulvers mit der Dotierung $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{CrO}_3$ (LSC2).

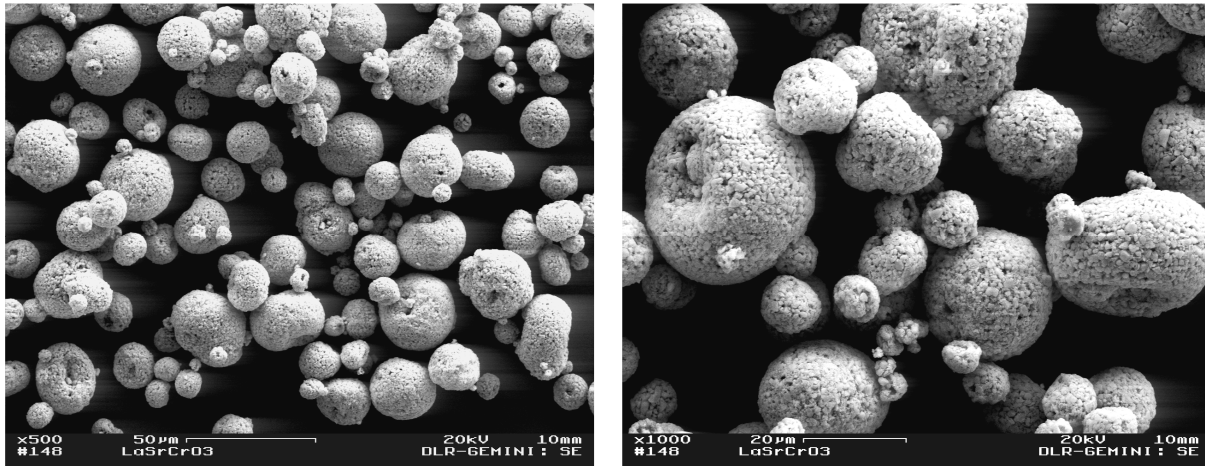


Bild 3-3 REM-Bilder (SE-Bilder) eines gasverdünsten agglomerierten Plasmaspritzpulvers der Dotierung $\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{CrO}_3$ (LSC2) in 500- (links) und 1000-facher (rechts) Vergrößerung (H.C.Starck, Lot. Nr.: 04/37-14.1, Partikelgrößenverteilung PSD: -32+16 μm)

3.1.3 Ferritische FeCr-Substrate

Auf Grund der durch den SOFC-Betrieb gestellten hohen Anforderungen an das metallische Trägersubstrat (vgl. Kapitel 2.1.6) kommen hierfür ausschließlich ferritische FeCr-Legierungen in Frage, die fertigungstechnisch relativ kostengünstig als poröse Strukturen (Porosität > 40 Vol.-%) darstellbar sind. Im Rahmen zahlreicher F&E-Arbeiten hinsichtlich der Qualifizierung und Entwicklung geeigneter Substratmaterialien und -strukturen [34-40] haben sich für die MSC bis heute zwei ferritische FeCr-Legierungen abgezeichnet, die ein hohes Potenzial besitzen, den hohen Anforderungen [90] zu genügen. Tabelle 3-2 gibt einen Überblick über die im Rahmen dieser Arbeit verwendeten Werkstoffe.

Tabelle 3-2 Ausgewählte und untersuchte Substratmaterialien

Bezeichnung	Werkst.-Nr.	Zusammensetzung / [Gew.-%]	Passivierende Oxidphasen	Hersteller/Lieferant
Crofer22APU (X1CrTiLa22)	1.4760	Fe, 22Cr (0,5Mn, 0,1Ti, 0,1La)	Cr_2O_3 , MnCr_2O_4 , $(\text{Cr}, \text{Mn})_3\text{O}_4$	ThyssenKrupp VDM, Werdohl, Deutschland
ITM, ITM 14 (PM ODS-alloy) ⁽¹⁾	N.N. ⁽²⁾	Fe, 26Cr (xMo, xMn, xTi, xY ₂ O ₃) ⁽³⁾	Cr_2O_3 , MnCr_2O_4 , $(\text{Cr}, \text{Mn})_3\text{O}_4$	Plansee SE, Reutte, Österreich

(1) Pulvermetallurgisch (PM) hergestellte und oxiddispersionsverstärkte ODS(Oxide Dispersive Strengthened)-Legierung

(2) Material ist derzeit noch nicht kommerziell erhältlich, daher keine Werkstoffnummer vergeben

(3) Exakte Zusammensetzung aus Geheimhaltungsgründen nicht veröffentlicht

Die bei definierten thermodynamischen Bedingungen selbst aufwachsenden Oxidphasen (passivierende Oxide) lassen sich bei diesen Materialien gemäß der Theorie der Hochtemperaturoxidation von Legierungen [68, 72, 73] (vgl. Kapitel 2.3.4) relativ exakt definieren. Demnach können sich bei der gezielten Oxidation dieser Substratmaterialien theoretisch sowohl einphasige Cr_2O_3 - aber auch mehrphasige $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{MnCr}_2\text{O}_4$ -Schichten (Duplex-Schicht) ausbilden. In der Praxis ist jedoch anstelle eines reinen MnCr_2O_4 -Spinells die Bildung einer Mischoxidform $(\text{Cr}, \text{Mn})_3\text{O}_4$ wahrscheinlicher. Korrosionsuntersuchungen diverser Autoren [36, 96] haben dies im Falle von dichten Interkonnektormaterialien bereits bestätigt. In Form von porösen Strukturen können diese Legierungen auf Grund ihrer relativ hohen Oberfläche und der damit verbundenen vergleichsweise geringeren Korrosionsbeständigkeit jedoch stark abweichende

Oxidationscharakteristika aufweisen, was eine eingehende Korrosionsstudie im Rahmen dieser Arbeit unumgänglich machte. Nachfolgend werden die porös strukturierten Substrate kurz beschrieben, um einen Eindruck über ihre strukturelle Beschaffenheit zu vermitteln.

Crofer22APU-Substrat

Das Crofer22APU-Substrat (Bild 3-4, links) wurde im Rahmen des ZeuS II-Projekts [95] von der Firma Rhodius in Zusammenarbeit mit dem DLR Stuttgart entwickelt und sieht einen 2-lagigen Aufbau vor, bei welchem auf ein grobmaschiges Drahtgestrick (Drahtdurchmesser: 160 μm) eine feinporöse, ca. 400 μm dicke pulvergesinterte Deckschicht (PSD: $-53+20 \mu\text{m}$) aufgebracht ist (Bild 3-4, links). Der Gesamtverbund besitzt eine Dicke von ca. 1,2 mm. Die feinporöse Deckschicht (Porosität ca. 30 Vol.-%) dient überwiegend der Beschichtbarkeit mittels des Plasmaspritzverfahrens (Zellaufbau). Die mechanische Steifigkeit wird bei diesem Substrat hauptsächlich durch die tragende Grundstruktur, dem Drahtgestrick, gewährleistet.

ITM und ITM 14-Substrat

Das ITM bzw. ITM 14-Substrat wurde in Zusammenarbeit zwischen dem DLR Stuttgart und der Fa. Plansee entwickelt [40, 97]. Die beiden Legierungsvarianten unterscheiden sich lediglich in ihrem Mn-Gehalt. Beim Substrat handelt es sich im Prinzip um eine ca. 1 mm dicke, pulvergesinterte poröse „Platte“ (Partikelgröße: $< 36 \mu\text{m}$, Porosität: $> 45 \text{ Vol.-%}$), die auf Grund ihrer materialinhärent hohen mechanischen Steifigkeit auf eine tragende Grundstruktur verzichten kann. Bild 3-4 (rechts) zeigt die Oberflächenmorphologie eines typischen ITM-Substrats in 300-facher Vergrößerung.

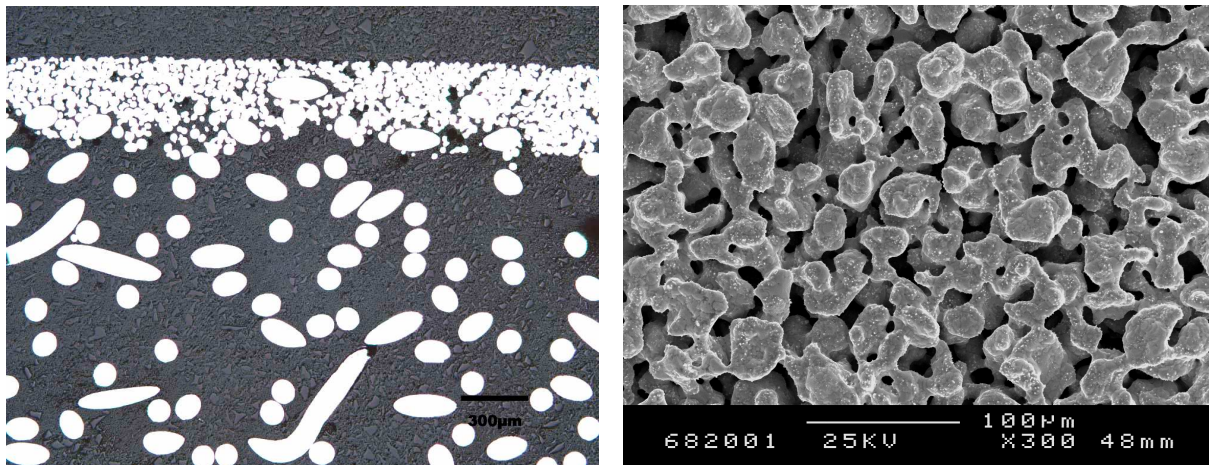


Bild 3-4 Lichtmikroskopischer Querschliff (LM-Bild) und REM-Oberflächenbild (SE-Bild) eines typischen Crofer22APU-Substrats (links) und eines ITM-Substrats (rechts)

Auf Grund seiner Zusammensetzung und pulvermetallurgischen Herstellung stellt das ITM bzw. ITM 14-Substrat eine wesentliche Weiterentwicklung des konventionell schmelzmetallurgisch hergestellten Crofer22APU-Substrats dar. Durch geringe Anteile von Y_2O_3 in der Legierung konnte hier eine signifikante Verbesserung der Festigkeits- und Korrosionseigenschaften erzielt werden. Darüber hinaus zeichnet sich diese so genannte dispersionsverfestigte ODS-Legierung (ODS, „Oxide Dispersive Strengthened“) durch eine hervorragend geringe Sinterneigung aus. Im Gegensatz zur schmelzmetallurgischen Herstellung sind bei der ODS-Legierung die feinen Pulverpartikel nach der sintertechnischen Substratherstellung weitgehend ausgesintert. Die Sinteraktivität der Pulverpartikel kann prinzipiell durch spezielle Legierungszusätze weiter gezielt herabgesetzt werden. Diese Eigenschaft ist vor allem für einen langzeitigen MSC-Betrieb von Bedeutung, da eine betriebszeitabhängige Nachverdichtung

des Substrats bzw. der Substratdeckschicht im Sinne einer ausreichenden anodenseitigen Brenngaszufuhr nachteilig wäre. Auf Grund dieser wesentlichen technischen Vorteile wird bei den weiterführenden Betrachtungen der Schwerpunkt auf das weiter entwickelte ITM bzw. ITM 14-Substrat gelegt.

3.1.4 Experimentelle Vorgehensweise

Die experimentelle Vorgehensweise bei dieser Arbeit ist grob nach Bild 3-5 strukturiert. Die verwendeten Mess- und Analysemethoden sowie die durchgeführten Untersuchungen werden in den nachfolgenden Kapiteln gemäß der hier dargelegten Übersicht unter Einbezug der Kapitelnummern detailliert beschrieben. Prinzipiell lassen sich die Entwicklungsarbeiten, wie in Kapitel 3.1.1 bereits dargelegt, in plasmagespritzte und selbst aufwachsende Diffusionsbarriereschichten (DBL) unterteilen.

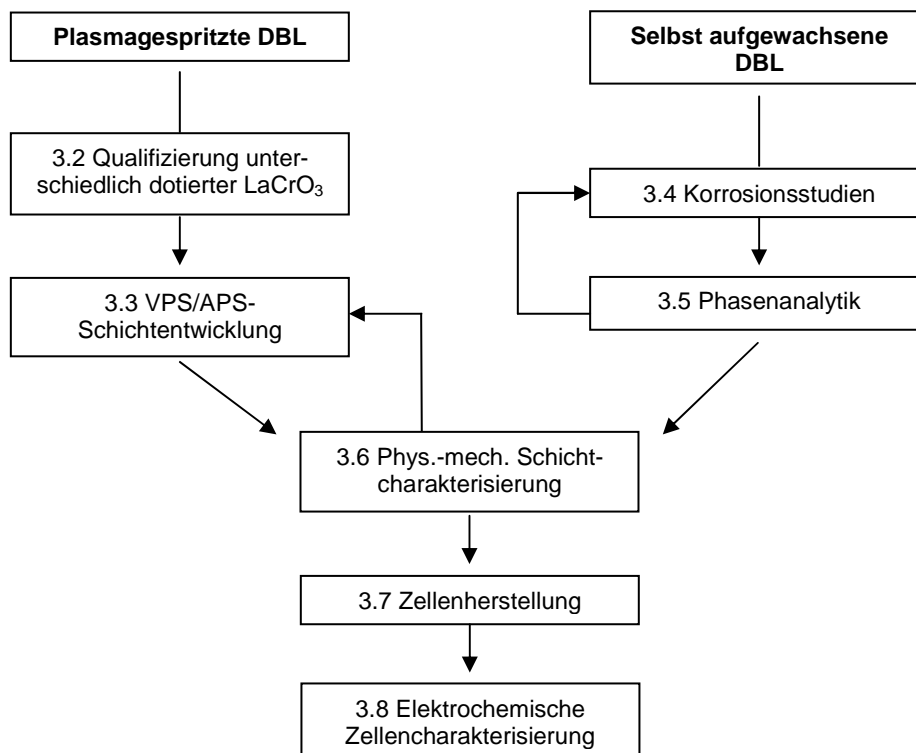


Bild 3-5 Übersicht über die experimentelle Vorgehensweise und die Kapitelstruktur des experimentellen Teils

Der Entwicklungsverlauf für plasmagespritzte DBL begann zunächst mit der Qualifizierung der nach Tabelle 3-1 ausgewählten unterschiedlich dotierten LaCrO_3 -Pulver (Kapitel 3.2). Dabei wurden die physikalischen und chemischen Eigenschaften der Perowskite unter SOFC-relevanten Bedingungen untersucht. Das Hauptaugenmerk dieser „vorqualifizierenden“ Untersuchungen lag, unter Berücksichtigung der geforderten Materialeigenschaften (vgl. Kapitel 3.1.1.), insbesondere auf der Ermittlung der spezifischen elektrischen Leitfähigkeit, der chemischen Beständigkeit sowie auf dem Nachweis einer ausreichenden Barrierewirkung für Ni, Fe und Cr. Ziel dieser relativ aufwändigen Materialuntersuchungen war die Eingrenzung (Qualifizierung) der Vielfalt unterschiedlicher LaCrO_3 -Dotierungen aus Tabelle 3-1 auf ein Minimum an qualitativ hochwertigen Pulverdotierungen, die für die Herstellung plasmagespritzter Diffusionsbarriereschichten als geeignet erschienen.

Aufbauend auf diesen Voruntersuchungen wurden für die VPS/APS-Schichtentwicklung (Kapitel 3.3) die Erfolg versprechendsten LaCrO_3 -Dotierungen weiter betrachtet. Basierend auf statistischen Parameterstudien („Design Of Experiments“, DOE) wurden zunächst theoretische Ausgangsparametersätze für die plasmaspritztechnische Schichtentwicklung erarbeitet, die den hohen Anforderungen an eine möglichst dünne, gut haftende und dabei hoch poröse Diffusionsbarriereschicht am nächsten kamen. Die Schichtentwicklung selbst wurde in Form einer umfangreichen experimentellen Parameterstudie an der DLR-Plasmaspritzanlage „DC 3“ durchgeführt. Dabei fand ein stetiger Abgleich mit den DOE-Ergebnissen und der erhaltenen Schichtgüte (Permeabilität, Schichtdicke, Porosität, Struktur, Haftung...) statt. Das Ziel dieses Entwicklungsprozesses war das Auffinden geeigneter Plasmaspritzparameter für die Herstellung qualitativ hochwertiger und reproduzierbarer Diffusionsbarriereschichten.

Im Rahmen der in Kapitel 3.4 durchgeführten Korrosionsstudien wurde zunächst mit Hilfe eines Langzeitauslagerungsversuchs (1000 h), der unter typischen SOFC-relevanten Bedingungen stattfand, die grundlegenden Oxidationscharakteristika der unterschiedlichen Substratmaterialien aus Tabelle 3-2 ermittelt und mit bereits am DLR vorhandenen Daten (k_p -Werte) verglichen. Dies ermöglichte eine erste Abschätzung der Langzeitstabilität (Lebensdauerabschätzung) der porösen Substrate und ließ gleichzeitig eine Beurteilung der gebildeten Metalloxidphasen hinsichtlich ihrer Tauglichkeit als Barriereschicht zu. Basierend auf diesen Ergebnissen wurden für weiterführende Parameterstudien thermodynamisch relevante Bedingungen ausgewählt, die das Aufwachsen einer möglichst dünnen, gut haftenden und dichten Deckschicht (Partikelcoating) in einem angemessenen Zeitraum ermöglichen sollten. Im Vordergrund stand dabei die Erarbeitung geeigneter thermodynamischer Oxidationsparameter ($p(\text{O}_2)$, Ofentemperatur, Prozessgas) zur Erzeugung einer effizienten Diffusionsbarriereschicht. Zur Nachuntersuchung der gebildeten Oxidphasen wurden analytische Methoden wie die Lichtmikroskopie (LM), die Rasterelektronenmikroskopie (REM), die Energiedispersive Röntgenmikroanalyse (EDX) sowie die Röntgenbeugungsanalyse (XRD) verwendet. Diese Methoden werden in Kapitel 3.5 kurz dargestellt.

Die Einordnung und Charakterisierung physikalisch-mechanischer Schichteigenschaften, wie z.B. die Gaspermeation, die Schichthaftung am Substrat oder die Eigenspannungsverteilung in der Schicht, sind insbesondere im Falle plasmagespritzter Schichtsysteme, wie bei der MSC, von hoher Bedeutung. Bereits während der Schichtbildung beim Plasmaspritzen werden durch Temperaturgradienten oder Gefügeumwandlungen beim Abkühlen elastisch-plastische Verformungen erzeugt, die in der Schicht zu Eigenspannungen führen können. Ungünstige Eigenspannungszustände können in letzter Konsequenz bis zu völligem Schichtversagen durch Rissbildung führen. In Kapitel 3.6 werden die im Rahmen dieser Arbeit angewandten Methoden zur mechanischen Schichtcharakterisierung beschrieben. Neben mit Hilfe von (Standard-)Zugversuchen durchgeführten Messungen zur Schichthaftung kam für die Charakterisierung der Eigenspannungszustände insbesondere die so genannte „inkrementelle, zirkulare Bohr-Fräs-Methode“ nach R. Gadow und M. Wenzelburger [98] zur Anwendung.

Mit Hilfe der elektrochemischen Zellcharakterisierung in Kapitel 3.8 sollte ein abschließender Nachweis über die Tauglichkeit der entwickelten Diffusionsbarrieren unter realen SOFC-Betriebsbedingungen gebracht werden. Von besonderem Interesse waren dabei die Langzeitstabilität (> 2000 h) und das Degradationsverhalten von Zellen mit neu entwickelten Diffusionsbarriereschichten im Vergleich zu herkömmlich ausgeführten Zellen ohne Barriereschichten. Im Sinne eines erweiterten Erkenntnisgewinns waren weiterhin impedanzspektroskopische Untersuchungen der flächenspezifischen Widerstände und ihre Korrelation mit den Ergebnissen aus den Voruntersuchungen (Kapitel 3.2) von Bedeutung. Die für diesen Zweck benötigten Zellen wurden an der DLR-Plasmaspritzanlage „DC 3“ mit Standardherstellungsparametern und -materialien durchgeführt, die in Kapitel 3.7 eingehend beschrieben werden.

3.2 Qualifizierung unterschiedlich dotierter LaCrO_3

Die Voruntersuchungen zur Auswahl und Qualifizierung von geeigneten LaCrO_3 -Dotierungen aus Tabelle 3-1 lassen sich schwerpunktmäßig nach Bild 3-6 unterteilen. Dementsprechend werden nachfolgend die angewandten experimentellen Methoden sowie die durchgeführten Untersuchungen detailliert beschrieben.

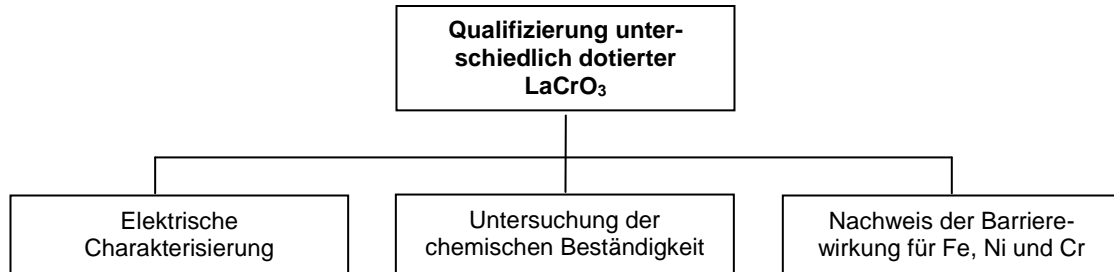


Bild 3-6 Schwerpunkte bei der experimentellen Qualifizierung unterschiedlich dotierter LaCrO_3

3.2.1 Elektrische Charakterisierung

Zur elektrischen Charakterisierung von SOFC-Komponenten stehen dem DLR sowohl ein 4-Punkt-Leitfähigkeitsmessstand als auch ein 4-Punkt-Kontaktwiderstandsmessstand zur Verfügung. Da die elektrische Leitfähigkeitsmessung prinzipiell longitudinal zur Schicht erfolgt und nur einzelne Schichten vermessen werden können, wurde im Rahmen dieser Arbeit ein Kontaktwiderstandsmessstand konzipiert und aufgebaut, der auch eine transversale Schichtcharakterisierung der flächenspezifischen Widerstände (Kontakt- bzw. Übergangswiderstände) in Ein- und Mehrschichtsystemen zulässt. Eine wesentliche Eigenschaft beider Messstände ist es jedoch, dass eine zeit- und temperaturabhängige Probencharakterisierung unter realen, SOFC-relevanten Bedingungen möglich ist.

Leitfähigkeitsmessstand – Versuchsaufbau und Messprinzip

Bild 3-7 (links) zeigt den Leitfähigkeitsmessstand des DLR mit seinen wesentlichen Komponenten. Kernstück ist ein umgebautes Dilatometer (1), das zur Aufnahme und Kontaktierung einer Leitfähigkeitsprobe mit integrierter 4-Punkte-Messanordnung (Bild 3-7, rechts) im Inneren des Ofens mit Platindrähten versehen ist.

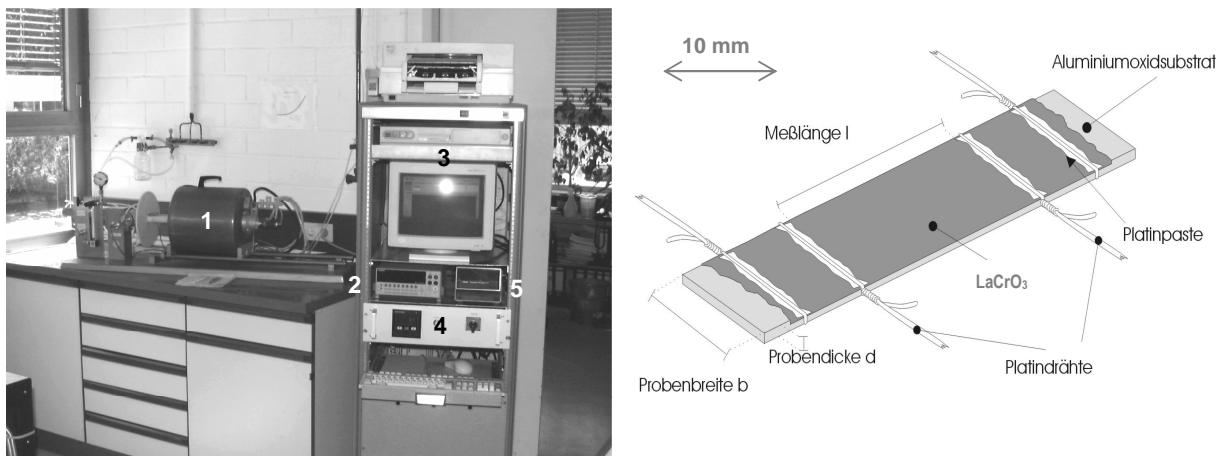


Bild 3-7 Elektrischer Leitfähigkeitsmessstand des DLR (links) und Leitfähigkeitsprobe [99] mit kontaktierter 4-Punkte-Messanordnung (rechts)

Die Platindrähte sind über eine äußere Schnittstelle (RS 232) mit einem Multimeter („Keithley Instruments, Modell 2001“) (2) verbunden, das wiederum mit einem handelsüblichen PC (3) ber eine serielle Schnittstelle gekoppelt ist. Der PC ermöglicht sowohl eine direkte Datenerfassung der Messwerte als auch die simultane Aufzeichnung von Kennlinien über ein Messprogramm („HP-VEE“, Fa. Hewlett Packard). Die Temperatursteuerung des Dilatometerofens erfolgt über eine beim DLR konzipierte Ofensteuerung (4), die über ein Thermoelement (5) geregelt wird. Die Anlage besitzt außerdem eine Prozessgassteuerung mit wassergekühltem Dichtungssystem, die es ermöglicht, den Probeninnenraum unter kontrollierten SOFC-relevanten Bedingungen mit definiertem Gasvolumenstrom zu spülen.

Das 4-Punkte-Messprinzip benötigt für plasmagespritzte Schichten eine Anordnung gemäß Bild 3-7 (rechts), bei der die Schicht einseitig auf einem Aluminiumoxidträger (Al_2O_3) ($30 \times 10 \times 1 \text{ mm}^3$) abgeschieden und mittels Pt-Drahtschleifen ($\varnothing = 0,5 \text{ mm}$) und Pt-Paste („Engelhardt Leitplatin“) zu einer 4-Punkte-Messanordnung kontaktiert wird. Das Aluminiumoxidsubstrat als Schichtträger ermöglicht durch seinen sehr hochohmigen spezifischen Widerstand ρ ($> 10^{14} \text{ Ohm} \cdot \text{cm}$, 800°C) eine relativ exakte Messung der vergleichsweise niederohmigen SOFC-Schichten. Dies gilt insbesondere für die Messung von naturgemäß gut leitfähigen Perowskiten wie dem LaCrO_3 ($\rho < 1 \text{ Ohm} \cdot \text{cm}$, 800°C).

Für die eigentliche Messung wird die Probe im Dilatometerofen (1) (Bild 3-7, links) mit den Platindrahen des Multimeters verschweißt. Während der Messung wird der Probe durch das Multimeter über die äußeren Platindrahen ein schwacher Messstrom I (ca. 10 mA) aufgeprägt (vgl. Bild 3-7, rechts). Der spezifische Widerstand der Schicht verursacht dann einen Spannungsabfall dU , der durch die inneren Platindrahen über der definierten Messlänge l gemessen werden kann. Mit Hilfe des Ohmschen Gesetzes und der bekannten Schichtquerschnittsflache A_s lässt sich somit die spezifische elektrische Leitfähigkeit $\sigma_{el.}$ ermitteln zu:

$$\sigma_{el.} = \frac{dI}{dU} \cdot \frac{l}{A_s} \quad (3-1)$$

Da plasmagespritzte Schichten stets Inhomogenitäten aufweisen, wie z.B. Korngrenzen, Phasengrenzen, Fremdphasen und Poren, müssen die gemessenen Leitfähigkeiten bezüglich ihrer Einordnung stets kritisch beurteilt werden und können beispielsweise nicht direkt mit Literaturdaten von Materialien mit homogenem Aufbau (engl. bulk) verglichen werden. Da der Einfluss der Porosität auf die elektrische Leitfähigkeit hierbei die wohl signifikanteste Rolle spielt, sollte dieser bei einer Interpretation der Messdaten entsprechende Berücksichtigung finden. Gleichung 3-2 ermöglicht eine Korrektur der nach Gleichung 3-1 ermittelten elektrischen Leitfähigkeiten mit Hilfe eines Korrekturfaktors f , der von H. Bausinger und P.P. Zhuk [89, 100] insbesondere für gesinterte Strukturen zur Berücksichtigung der Schichtporosität p eingeführt wurde. In guter Näherung kann dieser auch für plasmagespritzte Strukturen angewendet werden.

$$\sigma_{el.}^* = \sigma_{el.} \cdot \frac{1}{f} = \sigma_{el.} \cdot \frac{(1-p/2)}{(1-p)^2} \quad (3-2)$$

Probenherstellung und Versuchsdurchführung

In einem ersten Schritt wurden die plasmagespritzten Leitfähigkeitsproben hergestellt. Dies geschah mit Hilfe der DLR-Plasmaspritzanlage „DC 3“, die in Kapitel 3.3 eingehend beschrieben wird. Für eine erste Charakterisierung und Eingrenzung der unterschiedlichen LaCrO_3 -Dotierungen (vgl. Tabelle 3-1) war es zunächst notwendig, sämtliche Spritzpulver auf sandgestrahlten Al_2O_3 -Trägersubstraten ($30 \times 10 \times 1 \text{ mm}^3$) abzuscheiden und für die 4-Punkt-Messung, wie oben bereits beschrieben, zu kontaktieren. Auf Grund der Vielzahl der

Spritzpulver mit unterschiedlicher Spezifikation war es weder möglich noch sinnvoll, für jedes einzelne Spritzpulver plasmaspritztechnische Parameter zu erarbeiten. Da ausschließlich die Vorqualifizierung an Hand der elektrischen Leitfähigkeit im Vordergrund stand, konnten an dieser Stelle die strukturellen Eigenschaften zunächst vernachlässigt werden. Für die plasmaspritztechnische Herstellung der Leitfähigkeitsproben wurden daher Parametersätze des DLR verwendet, die für dichte LaCrO_3 -basierte Cr-Abdampfsperrschichten bereits entwickelt wurden [53]. Für einen Vergleich der so hergestellten Proben untereinander war es jedoch dringend erforderlich, dass nach der Leitfähigkeitsmessung die Porosität jeder einzelnen Probe bestimmt wurde, um gemäß Gleichung 3-2 eine Korrektur der ermittelten Leitfähigkeiten durchzuführen. Die dabei angewandten Methoden der Porositätsbestimmung werden in Kapitel 3.6 dargelegt.

Bei der Leitfähigkeitsmessung selbst wurde der Probenraum vor jeder Messung mit simulierter Anodengasatmosphäre (Ar-5\%H_2) geflutet und mit 0,5 bar Druck beaufschlagt, um so seine Dichtigkeit zu überprüfen. Da das Leitplatin zur Ausbildung eines besseren Kontakts (geringerer Kontaktwiderstand) erst in die LaCrO_3 -Schicht einbrennen musste, begann die eigentliche Messung erst nach einer Aufheizphase von ca. 5 h, in der die Proben temperatur isotherm auf 800 °C eingestellt wurde. Anschließend wurde während einer Haltezeit von insgesamt 50 h der elektrische Widerstand der Probe bestimmt, um so die Zeitabhängigkeit der Leitfähigkeit zu ermitteln und etwaige Formierungsprozesse der Schicht beobachten zu können. Die 50-stündige Haltezeit hat sich hierbei insbesondere für plasmagespritzte Schichten bewährt, da diese so Zeit bekommen, sich unter geeigneten thermodynamischen Bedingungen zu formieren (z.B. Absetzen der Schicht, Ausbildung leichter Sinterbrücken zwischen den Partikeln, Verbesserung der elektrischen Perkolation). Dieser Prozess kann die Leitfähigkeit stark beeinflussen und muss daher vor der eigentlichen signifikanten Messung, die erst während der 5-stündigen Abkühlphase stattfindet (Abkühlkurve zur Ermittlung der Temperaturabhängigkeit der elektrischen Leitfähigkeit), durchgeführt werden.

Sämtliche Messungen wurden mit einem dynamischen Gasvolumenstrom von 8 l/h bei einem Druck von 1 atm durchgeführt. Die Auswertungen der Messergebnisse erfolgte jeweils im Anschluss über ein handelsübliches PC-Programm („Microsoft-Excel“).

Kontaktwiderstandsmessstand – Versuchsaufbau und Messprinzip

Bild 3-8 zeigt den im Rahmen dieser Arbeit konzipierten Kontaktwiderstandsmessstand zur Bestimmung von flächenspezifischen Widerständen (Kontakt- und Übergangswiderstände) an Ein- und Mehrschichtsystemen unter SOFC-relevanten Betriebsbedingungen. Wesentliche Kernkomponente dieser Testeinrichtung ist die elektronische Ofensteuerung mit Gasmisch- und Befeuchtereinheit (1) sowie ein Haubenofen (2) (Fa. Netzsch Gerätebau GmbH), in welchem ein keramischer Messkopf aus Aluminiumoxid zur Aufnahme von vier Kontaktwiderstandsproben ($1 \times 1 \text{ cm}^2$) zentral angebracht ist. Der Messkopf setzt sich zusammen aus einer Grundplatte mit Gasverteilerstruktur (3), vier Stempeln (4) zur Probenkontaktierung und Gewichtsaufnahme sowie einer Stempelführungsplatte (5) zur exakten Fixierung der Probe zwischen dem Stempel und der strukturierten Grundplatte. Die Messdatenerfassung (6) erfolgt ähnlich wie bei dem Leitfähigkeitsmessstand über ein Multimeter mit Datenlogger (Typ: „Agilent 34970 A“), das über eine serielle Schnittstelle mit einem PC verbunden ist. Mit Hilfe eines Messprogramms („HP-VEE“, Fa. Hewlett Packard) werden die Messdaten simultan zur Messung erfasst und aufgezeichnet. Eine Besonderheit dieses Messstandes ist die Möglichkeit zur Simulation beliebiger SOFC-relevanter Prozessgasatmosphären (H_2 , CH_4 , Reformatgase, Biogase...). Unter Berücksichtigung der Verwendung explosiver Gase und Gasgemische wurde daher zusätzlich ein elektronisches Betriebssicherheitskonzept über eine speicherpro-

grammierbare Steuerung (SPS, „Siemens Simatic S5“) mit integrierter automatischer Warn- und Abschaltvorrichtung realisiert.

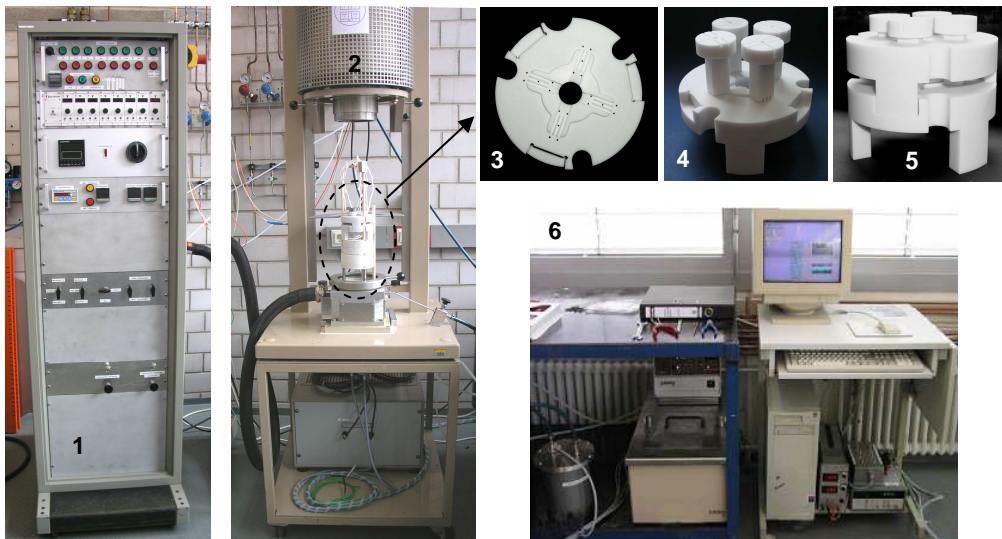


Bild 3-8 Elektrischer Kontaktwiderstandsmessstand (DLR 4) zur Bestimmung von flächenspezifischen Kontakt- und Übergangswiderständen

Bild 3-9 zeigt das Vier-Punkt-Messprinzip und die Kontaktierung einer typischen Probe zur Ermittlung der flächenspezifischen (transversalen) Kontaktwiderstände. Die zu charakterisierende Schicht wird, z.B. im Falle der untersuchten LaCrO_3 -Pulver (Tabelle 3-1), mittels Plasmaspritzen auf ein poröses metallisches Trägersubstrat abgeschieden, um so reale Bedingungen des späteren Zellaufbaus darzustellen. Mit Hilfe von Platinnetzen wird die Probe ober- und unterseitig flächig ($1 \times 1 \text{ cm}^2$) kontaktiert und über Pt-Drähte ($\varnothing = 0,5 \text{ mm}$) zu einer Vier-Punkte-Messanordnung gemäß Bild 3-9 präpariert.

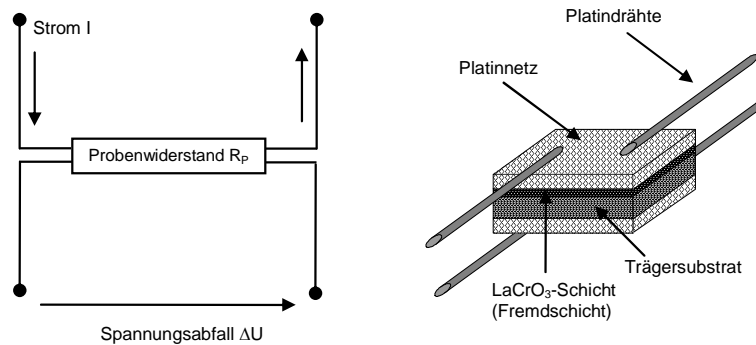


Bild 3-9 Vier-Punkte-Messprinzip (links) und präparierte Kontaktwiderstandsprobe (rechts) [101]

Über das Multimeter wird der Probe während der Messung ein Gleichstrom I aufgeprägt und der Spannungsabfall ΔU über der Probe gemessen. Mit Hilfe des Ohmschen Gesetzes lässt sich somit der Probenwiderstand R_p bestimmen zu:

$$R_p = \frac{\Delta U}{I} \quad (3-3)$$

Der Fremdschichtwiderstand R_F ist phänomenologisch definiert gemäß:

$$R_F = \rho_F \cdot \frac{t_F}{A_F} \quad (3-4)$$

ρ_F : Spezifischer Widerstand der Fremdschicht [Ohm m] t_F : Dicke der Fremdschicht [m]
 A_F : Fläche der Fremdschicht [m^2]

Damit ergibt sich die Abhängigkeit des Widerstandes von der Ladungsträgerdurchtrittsfläche (Probenfläche). Aus Gründen der Vergleichbarkeit hat sich jedoch ein flächennormierter Wert, der flächenspezifische Widerstand ASR (engl.: “area specific resistance”), durchgesetzt [102, 103]. Dieser lässt sich wie folgt definieren:

$$ASR = R_F \cdot A_F . \quad (3-5)$$

Die tatsächliche Durchtrittsfläche der Ladungsträger wird jedoch im Wesentlichen durch die Oberflächenrauigkeit [102, 103] bestimmt, die dazu führt, dass ein elektrischer Kontakt im Grunde nur über mikroskopisch kleine Berührungsflächen erfolgt. Des Weiteren muss bei plasmagespritzten Schichten stets die Porosität sowie die Tatsache beachtet werden, dass die schichtbildenden Partikel sich an der Substratoberfläche nur mechanisch verklammern. Dies führt naturgemäß immer zu einer Erhöhung von Schicht- und Übergangswiderständen. Auf Grund der gegenüber den keramischen Fremdschichten hohen elektrischen Leitfähigkeit der verwendeten Metallsubstrate sind deren Widerstände messtechnisch vernachlässigbar.

Probenherstellung und Versuchsdurchführung

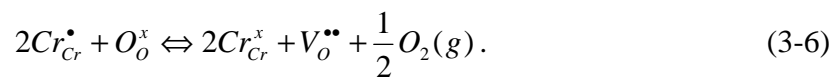
In einem ersten Schritt wurden die plasmagespritzten Kontaktwiderstandsproben hergestellt. Dies geschah wie bereits bei den Leitfähigkeitsproben mit Hilfe der DLR-Plasmaspritzeanlage „DC 3“ unter Verwendung der noch nicht weiter angepassten Spritzparameter nach [53]. Die Probenfertigung basierte dabei auf der Verwendung der bereits durch die Leitfähigkeitsmessungen eingegrenzten Pulver aus Tabelle 3-1. Als Trägersubstrate kamen die in Tabelle 3-2 dargestellten ferritischen Substratmaterialien (als poröse Ronden mit $\varnothing = 48$ mm) zum Einsatz, auf die die „vorqualifizierten“ LaCrO_3 -Pulver einzeln abgeschieden wurden. Nach der Beschichtung wurden diese mittels Laserschneiden auf die für die Messung benötigte Geometrie ($1 \times 1 \text{ cm}^2$) verkleinert.

Um den Kontaktwiderstand an der LaCrO_3 -Schichtoberfläche bei der Kontaktierung mittels eines Pt-Netzes so gering wie möglich zu halten und gleichzeitig für eine ausreichend hohe Querleitfähigkeit der Probenoberfläche zu sorgen, wurden sämtliche Proben vor der Charakterisierung mit Gold bedampft. Die Messungen erfolgten in strenger Anlehnung an die Messbedingungen der Leitfähigkeitsmessungen, um so eine Vergleichbarkeit zwischen den unterschiedlichen Messverfahren zu gewährleisten. Das vordringliche Ziel dieser Messungen war die Korrelation zwischen lateraler (Leitfähigkeitsmessung) und transversaler (Kontaktwiderstandsmessung) Schichtleitfähigkeit, um so etwaige strukturell bedingte Leitfähigkeitsmechanismen der plasmagespritzten Barrierschichten zu untersuchen und interpretieren zu können.

Die Auswertungen der Messergebnisse erfolgte wie bei der Leitfähigkeitsmessung jeweils im Anschluss über ein handelsübliches PC-Programm („Microsoft-Excel“).

3.2.2 Untersuchung der chemischen Beständigkeit

Die Untersuchung der chemischen Beständigkeit wurde im Rahmen dieser Arbeit im Wesentlichen durch Exposition der unterschiedlichen LaCrO₃-Dotierungen (Tabelle 3-1) in SOFC-relevanten Anodengasatmosphären durchgeführt. Dabei stand die Betrachtung der Perowskite hinsichtlich eines in der Literatur [89, 91, 92, 104] gut bekannten Zersetzungsmechanismus, der so genannten Quellung, im Vordergrund. Bei der Quellung wird der Theorie Rechnung getragen, dass in Akzeptor-dotierten Perowskiten in reduzierender Gasatmosphäre, also in Anodengasatmosphäre, Sauerstoff aus dem Ionengitter ausgebaut wird und somit eine Umstrukturierung des Gefüges stattfindet, die zu einer Volumenzunahme führt. Beispielsweise werden im Falle von dotiertem LaCrO₃ bei einem solchen Sauerstoffausbau aus dem Ionengitter pro Sauerstoffatom zwei Elektronen zurückgelassen. Aus Gründen der Elektroneutralität reduziert sich dadurch Cr⁴⁺ partiell zu Cr³⁺. Mit Hilfe der Kröger-Vink-Notation [76, 106] kann dieser reversible Vorgang vereinfacht beschrieben werden zu:



$V_O^{\bullet\bullet}$: Sauerstoffleerstelle

Cr_{Cr}^{\bullet} : Positive Ladung bezüglich des Cr-Gitters [hier: Cr⁴⁺]

O_O^x : Null Ladung bezüglich des Sauerstoffgitters

Cr_{Cr}^x : Null Ladung bezüglich des Cr-Gitters [hier: Cr³⁺]

Dabei vergrößert sich der Radius der Cr-Ionen, was schließlich zu einer makroskopisch messbaren Volumenexpansion (Quellung) führt. H. Bausinger [89] und T. Hashimoto et al. [105] charakterisierten so z.B. das Quellverhalten unterschiedlich dotierter LaCrO₃-Perowskite an Hand von gesinterten Proben mit Hilfe der Quelldilatometrie, mit welcher die Volumenexpansion direkt gemessen werden kann. Dieses Verfahren versagt im Falle von plasmagespritzten, dünnen Schichten jedoch völlig, weshalb hier auf eine andere Methode zur Charakterisierung dieser Materialeigenschaft zurückgegriffen werden muss.

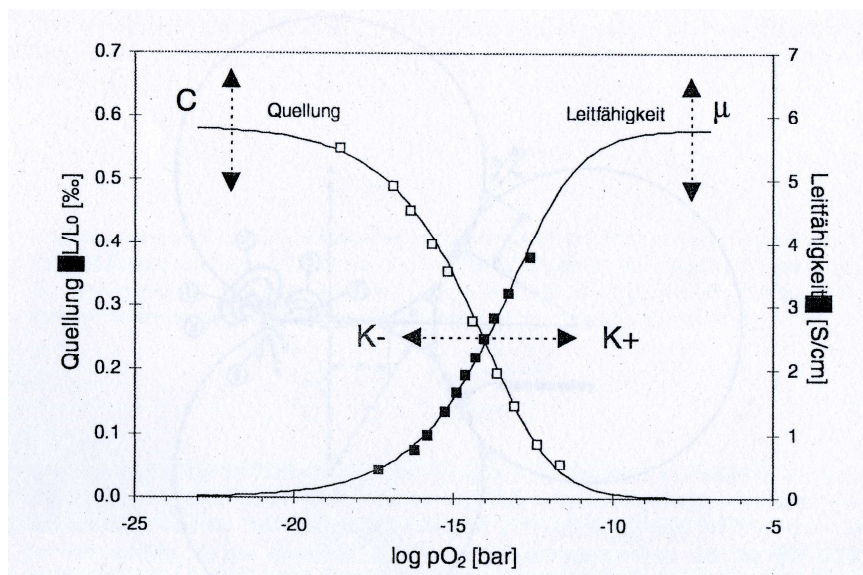


Bild 3-10 Wirkung der Anpassungsparameter C (Quellkoeffizient), μ (elektrische Mobilität) und K (Gleichgewichtskonstante) auf die Modellkurven für Leitfähigkeit und Quellung. C und μ wirken jeweils als Skalierungs- oder Proportionalitätsfaktoren, während K eine Verschiebung der Kurve gegenüber dem Sauerstoffpartialdruck verursacht [89].

Da die elektrische Leitfähigkeit in dotiertem LaCrO₃ auf der Polaronenleitung zwischen den Cr³⁺- und Cr⁴⁺-Plätzen beruht, ist diese direkt proportional zum Cr⁴⁺-Gehalt. Dies bedeutet, dass mit zunehmender Quellung, also mit abnehmendem Cr⁴⁺-Gehalt, auch eine Abnahme der elektrischen Leitfähigkeit verbunden ist und umgekehrt. Dies ermöglicht die indirekte Cha-

rakterisierung des Quellverhaltens der unterschiedlich dotierten LaCrO_3 (Tabelle 3-1) an Hand ihrer elektrischen Leitfähigkeit. Bild 3-10 stellt den Zusammenhang zwischen Quellung und elektrischer Leitfähigkeit in Abhängigkeit des Sauerstoffpartialdrucks mit Hilfe von Modellkurven grafisch dar. Dabei kann die Modellkurve der elektrischen Leitfähigkeit σ mathematisch hauptsächlich als eine von den Dotiergehalten x und z , der Ladungsträgermobilität μ , des Sauerstoffpartialdrucks pO_2 sowie der Gleichgewichtskonstanten K abhängigen Größe gemäß folgender Beziehung dargestellt werden:

$$\sigma = \frac{e}{V_{FE}} \cdot \mu [x - 2y(x, z, pO_2, K)]. \quad (3-7)$$

e : Elementarladung [$1,60217733 \cdot 10^{-19} \text{ C}$] V_{FE} : Volumen pro Formeleinheit [m^3]

Bei bekannten Dotiergehalten sowie bekanntem Volumen pro Formeleinheit ist die elektrische Leitfähigkeit lediglich von μ , K und pO_2 abhängig.

Dagegen lässt sich die Modellkurve der Quellung im eindimensionalen Fall als lineare Längenänderung $\Delta L/L_0$ beschreiben, die proportional zur Differenz der Cr^{4+} -Konzentration C und damit proportional zur Sauerstoffionenleerstellenkonzentration y ist:

$$\frac{\Delta L}{L_0} = C \cdot y(x, z, pO_2, K). \quad (3-8)$$

Während die Gleichgewichtskonstante K eine Verschiebung beider Modellkurven gegenüber dem Sauerstoffpartialdruck verursacht, wirken C und μ lediglich als Skalierungs- bzw. Proportionalitätsfaktoren.

Methodik und Versuchsdurchführung

Bei der Untersuchung der chemischen Beständigkeit wurden drei Messmethoden verwendet, die in Tabelle 3-3 dargestellt sind. Bei allen drei Methoden stand die Auslagerung der Proben in simuliertem Anodengas aus Ar-5% H_2 -3% H_2O , also in reduzierender und feuchter Gasatmosphäre ($pO_2 \sim 10^{-16}$ bar), bei 800°C im Vordergrund, um so die Vergleichbarkeit der Messergebnisse untereinander zu gewährleisten. Die Auslagerungsdauer betrug bei sämtlichen Messungen 200 h, um so einen ausreichend langen SOFC-Betrieb zu simulieren.

Tabelle 3-3 Verwendete Methoden und Messbedingungen zur Untersuchung der chemischen Beständigkeit

Methoden	Probentyp	Prinzip	Probengröße / Probenmenge	Aufheizrate / $^\circ\text{C/h}$
A. Leitfähigkeitsmessung	Leitfähigkeitsprobe (Bild 3-7)	Leitfähigkeitsmessung	$3 \times 1 \text{ cm}^2$	200
B. Kontaktwiderstandsmessung	Kontaktwiderstandsprobe (Bild 3-9)	Kontaktwiderstandsmessung	$1 \times 1 \text{ cm}^2$	100
C. Thermogravimetrische Analyse (TGA)	LaCrO_3 -Ausgangspulver (Bild 3-3)	Thermogravimetrie	2-5 g	200

A. Leitfähigkeitsmessung

Der Versuchsaufbau, das Messprinzip sowie die Probenherstellung für die Leitfähigkeitsmessungen wurden bereits in Kapitel 3.2.1 eingehend beschrieben. Auf Grund der darin stattgefundenen „Vorqualifikation“ konnten für die hier angestrebten Betrachtungen die ersten relevanten Dotierungen aus Tabelle 3-1 eingegrenzt werden. Diese sind im Ergebnis teil detail-

liert dargelegt. Bei der Durchführung der Messungen wurde der Probenraum vor jeder Messung mit Formiergas (Ar-5% H_2) geflutet und mit 0,5 bar Druck beaufschlagt, um so seine Dichtigkeit zu überprüfen. Die ca. 5-stündige Aufheizphase (Einbrand des Leitplattins zur Kontaktausbildung) wurde unter Luftatmosphäre durchgeführt, um eine vorzeitige Quellung und somit eine Beeinflussung der Leitfähigkeit bereits während der Aufheizphase zu vermeiden. Nach Erreichen der Zieltemperatur von 800°C und Einstellung eines stationären Zustandes (nach ca. 10 h) begann die relevante, isotherme 200-stündige Messung in simulierter Anodengasatmosphäre (Ar-5% H_2 -3% H_2O) bei 800°C. Mit dieser zeitabhängigen Messung sollten konkrete Erkenntnisse über das Quellverhalten der einzelnen plasmagespritzten Dotierungen an Hand der Änderung der elektrischen Leitfähigkeit gewonnen werden.

Sämtliche Messungen wurden mit einem konstanten Gasvolumenstrom von 8 l/h bei einem Druck von 1 atm durchgeführt. Die Auswertungen der Messergebnisse erfolgte jeweils im Anschluss über ein handelsübliches PC-Programm („Microsoft-Excel“).

B. Kontaktwiderstandsmessung

Das Messprinzip, die Probenpräparation und die Testeinrichtung wurden bereits in Kapitel 3.2.1 eingehend erläutert. Die Auswahl der Dotierungen sowie die Versuchsbedingungen wurden der Vergleichbarkeit halber weitgehend analog zu den Leitfähigkeitsmessungen in Punkt A durchgeführt. Der Schwerpunkt dieser Untersuchungen lag hier auf der Betrachtung eines transversalen Ladungsträgerdurchtritts und eines möglichen Einflusses auf die chemische Beständigkeit. Des Weiteren wurden in Anlehnung an einen realistischen Zellbetrieb sämtliche Proben galvanostatisch bei einer Stromdichte von 200 mA/cm² charakterisiert, um so einen möglichen Einfluss eines kontinuierlichen Stromflusses auf das Quellverhalten der unterschiedlichen Dotierungen untersuchen zu können.

C. Thermogravimetrische Analyse (TGA)

Da der Vorgang der Quellung in reduzierender Anodengasatmosphäre mit einem kontinuierlichen Ausbau von Sauerstoff aus dem Ionengitter verbunden ist, muss sich dieser an Hand eines messbaren Masseverlustes quantifizieren lassen. Mit Hilfe der thermogravimetrischen Analyse (TGA), auch Thermogravimetrie, wurden daher die unterschiedlichen Ausgangspulver aus Tabelle 3-1 charakterisiert. Das Ziel dieser Untersuchungen war die Quantifizierung des Sauerstoffausbaus aus der Perowskitstruktur, um so verlässliche Daten über die grundsätzliche Stabilität der Pulver zu erhalten, die mit den gewonnenen Messdaten aus Punkt A und B zur Verbesserung der Interpretation korreliert werden konnten. Neben der reinen Quantifizierung des Masseverlustes waren hierbei auch mögliche Phasenumwandlungen insbesondere von höher dotierten Perowskiten von Interesse. Diese wurden mit Hilfe der Röntgenbeugungsanalyse (XRD) (vgl. Kapitel 3.5) im Anschluss an die TGA-Messungen ermittelt.

Für die Durchführung der TGA-Messungen wurde die am DLR Stuttgart befindliche TGA (Typ: „Netzsch STA 449 C, Jupiter“) verwendet. Die Thermogravimetrie ist im Prinzip eine einfache analytische Methode, bei der die Masseänderung einer Probe in Abhängigkeit der Temperatur und Zeit gemessen wird. Die Probe, in diesem Fall das $LaCrO_3$ -Pulver, wird zu diesem Zweck in einem kleinen Tiegel aus feuerfestem inertem Material (Pt, Al_2O_3) in einem Ofen unter definierten thermodynamischen Bedingungen ausgelagert. Der Probenhalter ist dabei an eine Mikrowaage gekoppelt, welche die Masseänderung während der Auslagerungsdauer registriert. Zusammen mit der Temperatur, die über ein Thermoelement direkt an der Probe (Proben Tiegel) gemessen wird, werden die erfassten Daten über ein gerätespezifisches Messdatenprogramm aufgezeichnet. Sämtliche TGA-Messungen wurden hinsichtlich der relevanten Versuchsbedingungen (Temperatur, Druck, Atmosphäre) streng analog zu den Untersuchungen in Punkt A und B durchgeführt.

3.2.3 Nachweis der Barrierewirkung für Fe, Ni und Cr

Neben der geforderten hohen elektrischen Leitfähigkeit und der chemischen Beständigkeit ist die Barrierewirkung für den anodenseitig stattfindenden atomaren Stofftransport von Fe, Ni und Cr die wohl wichtigste Eigenschaft, die eine plasmagespritzte Diffusionsbarriereschicht aufweisen sollte. Mit Hilfe des Kontaktwiderstandsmessstandes, der bereits eingehend in Kapitel 3.2.1 beschrieben wurde, wurde diese Eigenschaft unter SOFC-relevanten Bedingungen untersucht und nachgewiesen. Dabei wurden in den Voruntersuchungen (Kapitel 3.2.1 und 3.2.2) bereits eingegrenzte (qualifizierte) LaCrO_3 -Dotierungen auf die unterschiedlichen Metallsubstratvarianten (Tabelle 3-2) mit noch nicht angepassten Beschichtungsparametern abgeschlossen und anschließend mit einer 8YSZ/NiO-Standardanode (Spritzparameter sind in Kapitel 3.7 dargelegt) versehen. Vergleichend wurden jeweils auch Proben ohne DBL-Schicht charakterisiert, bei denen die Anode in direktem Substratkontakt stand (vgl. Bild 3-11).

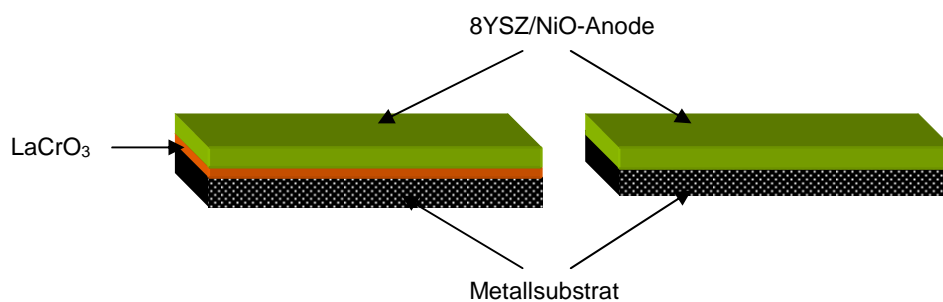


Bild 3-11 Probenvarianten für die anodenseitige Untersuchung des Barriereeffekts für Fe, Ni und Cr mit Hilfe des Kontaktwiderstandsmessstandes (links: Metallsubstrat mit LaCrO_3 -DBL und 8YSZ/NiO-Anode; rechts: Metallsubstrat ohne DBL und 8YSZ/NiO-Anode)

Der keramische Messkopf des Kontaktwiderstandsmessstandes (vgl. Bild 3-8) erlaubte hierbei die Aufnahme von insgesamt vier Proben, sodass zeitgleich jeweils drei Proben mit unterschiedlichen LaCrO_3 -Dotierungen als DBL-Schicht und eine Probe ohne DBL-Schicht mit direkt applizierter 8YSZ/NiO-Standardanode vergleichend gemessen werden konnten. Die Probenpräparation wurde dabei analog, wie in Kapitel 3.2.1 bereits beschrieben, durchgeführt. Die Versuchsbedingungen entsprachen einem simulierten SOFC-Betrieb.

Bei der Durchführung der Messungen wurden die Proben zunächst unter Formiergasatmosphäre (Ar-5\%H_2) mit einer Aufheizrate von $4^\circ\text{C}/\text{min}$ auf 800°C gebracht. Nach Erreichen dieser Zieltemperatur und Einstellung eines stationären Zustandes (nach ca. 20 h) begann die isotherme 400-stündige Messung bei einer Stromdichte von $200 \text{ mA}/\text{cm}^2$. Um einen möglichst realitätsnahen Zellbetrieb zu simulieren und eine vollständige Reduktion der Anode zu gewährleisten, wurde unter $\text{Ar-5\%H}_2\text{-3\%H}_2\text{O}$ gemessen. Der (Gas-)Volumenstrom des (simulierten) Anodengases betrug dabei in Analogie zur tatsächlichen elektrochemischen Zellencharakterisierung $0,5 \text{ l}/\text{min}$.

3.3 VPS/APS-Schichtentwicklung

3.3.1 Qualifizierte Ausgangspulver

Durch die umfangreichen Voruntersuchungen in Kapitel 3.2 konnten aus der Vielzahl der unterschiedlich dotierten LaCrO_3 -Plasmaspritzpulver (Tabelle 1-1) einige wenige Dotierungen eingegrenzt werden, mit denen eine VPS/APS-Schichtentwicklung sinnvoll erschien. Im Ergebnis, aus Gründen der logischen Darstellung hier vorweggenommen, haben sich insgesamt vier Dotierungen (Tabelle 3-4) als geeignet abgezeichnet.

Tabelle 3-4 Aus den Voruntersuchungen qualifizierte und nachgelieferte LaCrO_3 -Dotierungen des ZeuS II-Partners H.C.Starck für die VPS/APS-Schichtentwicklung

Dotierung	Partikelgröße / μm	Lot.-Nr.
$\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{CrO}_3$ (LSC2) (alte Charge)	- 32+16 (fein)	04/37-14.1
$\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{CrO}_3$ (LSC3) (nachgeliefert)	< 63 (grob)	05/36-8.1.1
$\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.15}\text{Ca}_{0.15}\text{CrO}_3$ (LSCC3) (nachgeliefert)	< 63 (grob)	05/37-8.1.1
$\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.2}\text{Ca}_{0.2}\text{CrO}_3$ (LSCC4) (nachgeliefert)	< 63 (grob)	05/38-8.1.1

Auf Grund der am DLR verfügbaren geringen Mengen mussten für die Schichtentwicklung drei dieser Pulverzusammensetzungen im Rahmen des ZeuS II-Projekts beim Projektpartner H.C.Starck nachbestellt werden. Wegen der Anforderung an eine möglichst hochporöse Barrierschicht wurde für die Schichtentwicklung ein gröberes Pulver (< 63 μm) gewählt. In Bild 3-12 sind exemplarisch REM-Bilder des gasverdünsten und agglomerierten Spritzpulvers der Dotierung $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.15}\text{Ca}_{0.15}\text{CrO}_3$ (LSCC3) dargestellt.

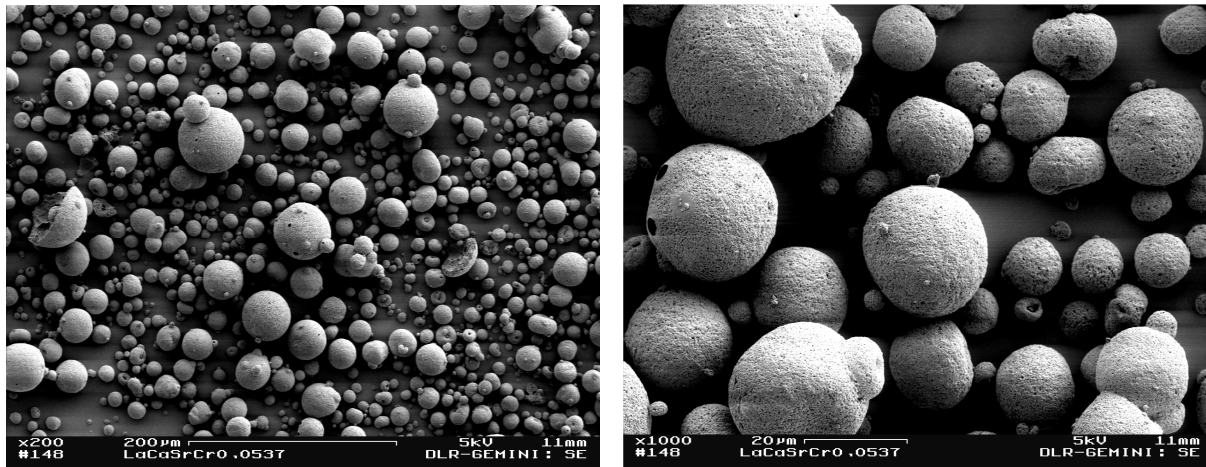


Bild 3-12 REM-Bilder (SE-Bilder) eines gasverdünsten agglomerierten Plasmaspritzpulvers der Dotierung $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.15}\text{Ca}_{0.15}\text{CrO}_3$ (LSCC3) in 200- (links) und 1000-facher (rechts) Vergrößerung (H.C.Starck, Lot. Nr.: 05/37-8.1.1, Partikelgröße < 63 μm)

Die neu gelieferten Spritzpulver wurden standardmäßig einer Eingangskontrolle unterzogen. Dabei wurden die Zusammensetzungen und die Phasenreinheit mit Hilfe der Röntgenbeugungsanalyse (XRD) (Kapitel 3.5) untersucht. Des Weiteren wurden sämtliche Pulver vor dem eigentlichen Spritzprozess in einem Trockenschrank ca. 24 h bei 120°C getrocknet.

3.3.2 Statistische Versuchsplanung (DoE)

Im Vorfeld der experimentell durchgeführten Schichtentwicklung wurden mit Hilfe der Methoden der statistischen Versuchsplanung Ausgangsparametersätze für den Plasmaspritzprozess erarbeitet. Die Statistische Versuchsplanung (engl. DoE, „Design of Experiments) erlaubt dabei bei einem relativ komplexen Prozess, wie dem Plasmaspritzen, mit einer möglichst geringen Anzahl an Versuchen die wesentlichen Einflussgrößen (signifikante Beschichtungsparameter) zu erarbeiten und dabei die Genauigkeit der Versuche einzuschätzen. Bild 3-13 zeigt das dabei zu Grunde gelegte Prozessmodell.

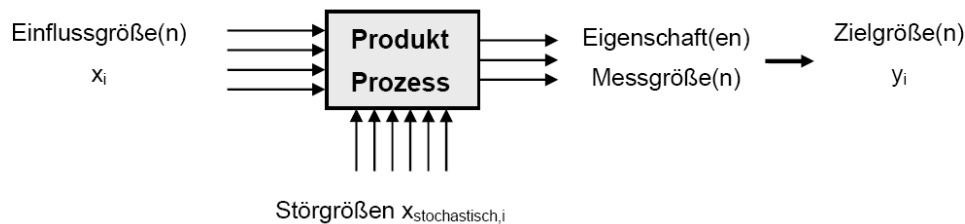


Bild 3-13 Prozessmodell der Statistischen Versuchsplanung (DoE) nach [107]

Die Einflussgrößen x_i werden nach einem bestimmten Schema variiert, um so möglichst einen hohen Informationsgehalt zu erzielen. Für jede Kombination der Einflussgrößen wird das Ergebnis gemessen und nach vorgegebenen statistischen Methoden ausgewertet. Die Zielgrößen y_i beschreiben dabei das Ergebnis eines Versuchs. Störgrößen können beispielsweise in Form von statistisch schwankenden Materialeigenschaften (Partikelgröße des Spritzpulvers, Substrattemperatur usw.) auftreten und den Prozess signifikant beeinflussen. Mit Hilfe der DoE können etwaige Wechselwirkungen zwischen den Einflussgrößen identifiziert werden, die bei der vergleichsweise aufwändigen, meist rein experimentellen Erarbeitung der Einflussgrößen verborgen bleiben.

Die zur Auswertung zu Grunde gelegte Mathematik beruht auf rein statistischen und stochastischen Verfahren und soll hier nicht weiter vorgestellt werden. Es wird auf die einschlägige Literatur [107, 108] verwiesen. Im Rahmen der hier durchgeführten DoE wurde insbesondere die „Taguchi-Methode“ angewandt. Die Auswertung erfolgte durch „Microsoft-Excel“ und mit Hilfe des Visual-XSel 8.0-Tools zur grafischen Aufbereitung der Ergebnisse.

3.3.3 Die DLR-Vakuumplasmaspritzanlage („DC 3“)

Für die Schichtentwicklung unter Atmosphäre oder Vakuum stehen am Institut für Technische Thermodynamik des DLR in Stuttgart insgesamt drei Gleichstromplasmaspritzanlagen zur Verfügung. Mit einem Durchmesser des Vakuumkessels von ca. 2 m und einem Kesselvolumen von ca. 10 m³ ist die „DC 3“ die größte davon und bereits für einen industriellen Fertigungsmaßstab konzipiert. Auf Grund dieser Tatsache und der Gewährleistung der Reproduzierbarkeit der Schichtgüte wurden im Rahmen dieser Arbeit sämtliche Schichten an dieser Anlage entwickelt bzw. hergestellt. Bild 3-14 zeigt eine Gesamtansicht der DC 3. Die wesentlichen Komponenten der Anlage sind:

- eine Vakuumkammer (~ 10 m³), wassergekühlt für Drücke von 1 mbar - 1 atm
- eine Stromversorgungseinheit zur Erzeugung der Hochstromentladung
- eine Versorgungseinheit für Plasmagase und Kühlwasser
- Vakuumpumpen (Drehschiebervorpumpen mit Rootspumpen)
- eine Kontroll- und Steuereinheit (Fa. Siemens S7-300)
- Pulverfördereinheit und X-Y-Manipulation für die Plasmabrennerbewegung

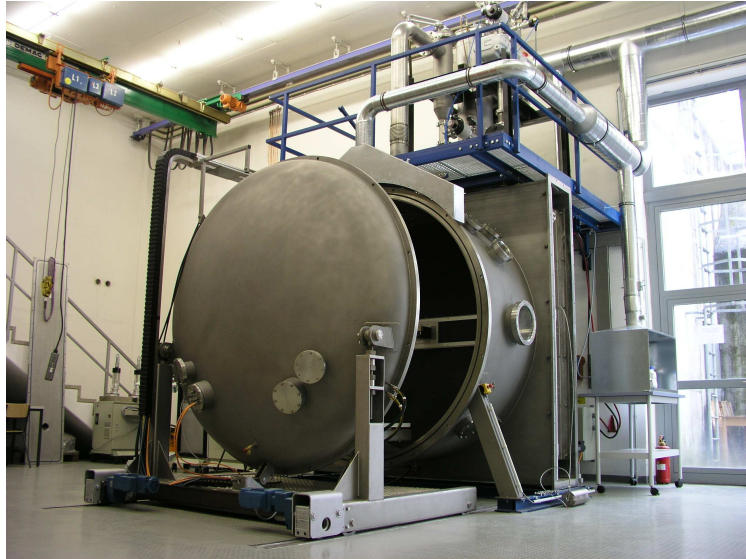


Bild 3-14 Vakuumpulverstrahlanlage („DC 3“) des DLR in Stuttgart

Die Brennerbewegung wird über eine zweiachsige X-Y-Manipulation durchgeführt, die durch mäanderförmig gesteuerte Bewegungsabläufe und einem großen Aktionsradius (ca. 1 m) auch zur Beschichtung sehr großer Bauteile geeignet ist. Für die Schichtentwicklung und Herstellung von Rundzellen wird meist ein Zwölfach-Probenhalter ($\varnothing = 48$ mm) verwendet (Bild 3-15, links), der die Beschichtung von insgesamt zwölf Proben in einem Durchlauf ermöglicht. Über eine zusätzliche z-Achse, die über eine einachsige Welle durch einen Elektromotor angesteuert wird, kann der Spritzabstand zwischen Probenhalter und Plasmabrenner gezielt verändert werden (Bild 3-15, rechts).

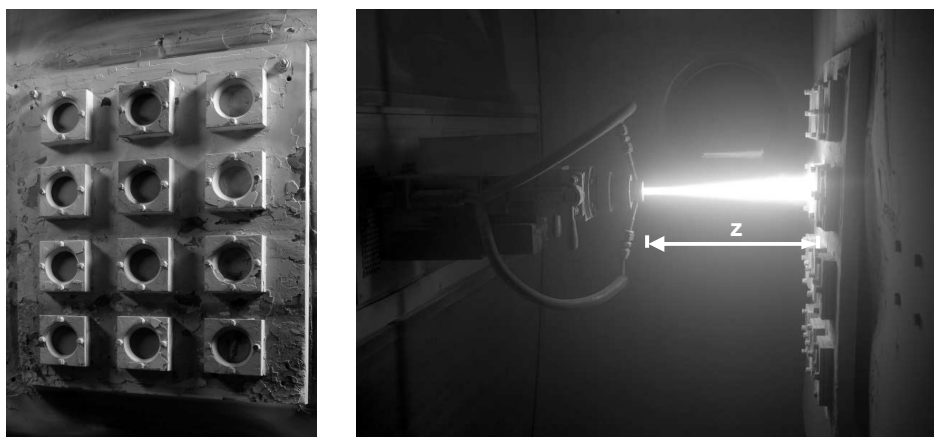


Bild 3-15 Zwölfach-Probenhalter für Rundproben ($\varnothing = 48$ mm) (links) und Plasmabrenner mit Lavalvorsatzdüse und interner gegenläufiger Pulverinjektion während eines Vakuumpulverstrahlungsprozesses mit laminarem Freistrah (rechts)

Die Pulverinjektion in den Plasmastrahl erfolgt meist düsenintern über zwei Pulvereinspritzdüsen, die jeweils oberhalb und unterhalb mit einer Neigung von 15° senkrecht zur Stahlachse angeordnet sind. Durch gezieltes gegenläufiges Injizieren des Spritzpulvers in den Plasmastrahl wird eine homogenere Verteilung der Partikel im Plasma erreicht, was sich sehr positiv auf die Depositionsausbeute und die Schichtqualität auswirkt. Je nach Wahl der Beschichtungsart (atmosphärisch, Vakuum) werden unterschiedliche Brennvorsatzdüsen verwendet (F4V, M3-Laval), die Einfluss auf die Strahlgeometrie und Schichtbildung haben.

3.3.3 Erarbeitung der Beschichtungsparameter

Die statistische Versuchsplanung (DoE) wurde im Wesentlichen mit den Dotierungen LSC2 und LSCC4 (vgl. Tabelle 3-4) durchgeführt, da sich die anderen Pulver in ihrer Zusammensetzung wie auch in ihrer Spezifikation lediglich geringfügig unterschieden und daher kein signifikanter Einfluss auf die Schichtbildung zu erwarten war. Als Trägersubstrat wurden 1 mm dicke, poröse Ronden (ITM 14) der Fa. Plansee verwendet (vgl. Bild 3-16 und 3-4, rechts). Sämtliche Substrate wurden vor der Beschichtung in einem Ultraschallbad mit Aceton gereinigt, anschließend gewogen sowie ihre Dicke vermessen.



Bild 3-16 Trägersubstrat (ITM 14) der Firma Plansee, ausgeführt als poröse Ronde ($\varnothing = 48$ mm, $t = 1$ mm, Porosität ~ 50 Vol.-%)

Da die Hauptanforderung an eine plasmagespritzte Diffusionsbarriere eine möglichst hochporöse und dünne Struktur das Ziel dieser Entwicklung war, wurde die DoE hauptsächlich unter atmosphärischen Bedingungen durchgeführt. Da der Aufschmelzgrad beim atmosphärischen Plasmaspritzen (APS) im Gegensatz zum Vakuumplasmaspritzen (VPS) wesentlich geringer ist, lassen sich damit gezielt poröse Schichten herstellen. Aus diesem Grund wurde auch vollständig auf das „Plasmagas“ Wasserstoff verzichtet, da dieser im Allgemeinen zu einer erhöhten Partikelauflösung und somit zu eher dichteren Schichten führt (vgl. Grundlagen, Kapitel 2.2.2). Tabelle 3-5 zeigt die wesentlichen, für die DoE verwendeten APS-Ausgangsparameter, die variierten Eingangsgrößen (fett hervorgehoben) sowie den Bereich ihrer Variation.

Tabelle 3-5 Wesentliche APS-Ausgangsparameter und variierte Eingangsgrößen (fett hervorgehoben) für die experimentelle Durchführung der statistischen Versuchsplanung (DoE)

Pulvereinblasung	unten/oben 15°
Brennertyp	F4V
Gasverteillerring	55°
Brennerleistung⁽¹⁾ / [kW]	17-29⁽¹⁾
Argon / [SLpM]	35
H ₂ / [SLpM]	-
Helium / [SLpM]	10-20
Fördergas	Argon
Fördergasmenge / [SLpM]	2-3
Kesseldruck / [mbar]	1 atm (APS)
Brennerabstand Z / [mm]	75-150
Lagenanzahl	4-10
Bahnabstand / [mm]	10
Geschwindigkeit / [mm/s]	500

(1) stromgeregelt bei sich einstellender Brennerspannung

Die APS-Ausgangsparameter beruhten auf Erfahrungswerten des DLR [53]. Unterstützt wurde die DoE-Studie durch begleitende metallographische Gefügeuntersuchungen (Kapitel 3.5), Gaspermeationsmessungen und Untersuchungen zur Schichthaftung (Kapitel 3.6).

3.4 Korrosionsstudien an porösen FeCr-Substraten

3.4.1 Der Korrosionsteststand

Für die Durchführung der Korrosionsstudien stand ein Teststand des DLR zur Verfügung, der die thermische Auslagerung von keramischen und metallischen Proben in SOFC-relevanten Atmosphären erlaubt. Bild 3-17 zeigt die Frontansicht dieses Korrosionsteststandes und die Bestückung des Rohrofens mit typischen Oxidationsproben (hier: metallische Substrate der Größe $1 \times 1 \text{ cm}^2$ im Al_2O_3 -Schiffchen).

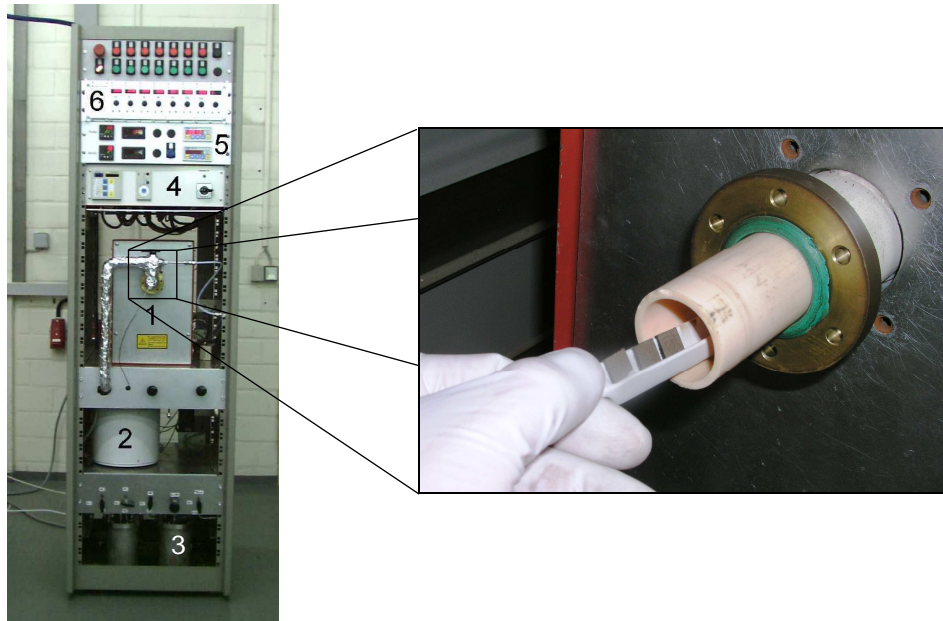


Bild 3-17 Korrosionsteststand des DLR (links) und Bestückung des Rohrofens (1) mit Oxidationsproben im keramischen Schiffchen (rechts)

Die wesentlichen Kernkomponenten des Teststandes sind:

1. ein Rohrofen (Fa. Heraeus) mit einer Maximaltemperatur von 1200°C ,
2. eine Gasbefeuchtereinheit, bestehend aus einem beheizbaren Wasserbehälter,
3. eine Gasmischeinheit für die Mischung SOFC-relevanter Gasgemische,
4. eine Temperaturregereinheit (Typ: Thermicon P, Fa. Heraeus),
5. eine Kontrolleinheit zur Druck- und Temperaturüberwachung der Gasleitungen und
6. eine Steuereinheit zur Regelung und Mischung sämtlicher Gasströme

Durch ein im Teststand integriertes Sicherheitskonzept mit Gaswarn- und automatischen Abschaltvorrichtungen ist es möglich, auch explosive Gasgemische mit relativ hohen Volumenströmen im Probenraum (Rohrofen) zu simulieren.

3.4.2 Langzeitstudie und grundlegendes Oxidationsverhalten

Um das grundlegende Korrosionsverhalten der verwendeten porösen FeCr-Substrate (Tabelle 3-2) zu untersuchen und um eine Einschätzung über deren Langzeitbeständigkeit zu erhalten, wurden diese unter definierter Anodengasatmosphäre ausgelagert. Dabei stand insbesondere das Oxidationsverhalten in feuchtem Wasserstoff ($\text{H}_2\text{-}20\%\text{H}_2\text{O}$) während eines Zeitraums von ca. 1000 h im Vordergrund. Mit Hilfe der so erhaltenen Oxidwachstumscharakteristik war es möglich, die Langzeitbeständigkeit der Substrate an Hand von ermittelten k_p -Werten abzu-

schätzen. Des Weiteren wurde ein struktureller Vergleich des Oxidationsverhaltens mittels von bereits in früheren Arbeiten untersuchten Substratstrukturen durchgeführt. Zu diesem Zweck wurde zuvor mit Hilfe einer BET-Analyse (Kapitel 3-5) die spezifische Oberfläche der porösen Substratstrukturen ermittelt.

Versuchsdurchführung

Sämtliche Substratproben wurden vor der Auslagerung durch Laserschneiden auf die Größe $1 \times 1 \text{ cm}^2$ gebracht und im Ultraschallbad in Aceton gereinigt. Anschließend wurden die Proben einzeln gewogen und ihre Dicke vermessen. Für die Auslagerung wurden die unterschiedlichen Substratvarianten in einem Keramikschieffchen (Al_2O_3) in der Mitte des Rohrofens platziert (Bild 3-17). Während der 1000-stündigen Auslagerung wurden die Proben jeweils nach 100 h entnommen, gewogen und anschließend weiter ausgelagert (diskontinuierliche Thermogravimetrie).

3.4.3 Parameterstudie zur Voroxidation

Die Betrachtung der grundlegenden Oxidationscharakteristik erlaubte eine erste Einschätzung über die Machbarkeit einer durch gezielte Voroxidation erzeugten Diffusionsbarriereschicht. Da ein Zeitraum von 1000 h zur Voroxidation der Metallsubstrate hinsichtlich einer kosten- und zeitoptimierten Herstellung nicht zielführend war, mussten zunächst thermodynamische Parameter, wie z.B. Temperatur T und Sauerstoffpartialdruck pO_2 , an Hand einer Parameterstudie ermittelt werden. Die Ausgangsparameter für diese Studie wurden mit Hilfe von langjährigen Erfahrungswerten des DLR festgelegt. Der Sauerstoffpartialdruck wurde dabei über unterschiedliche Gasatmosphären, insbesondere über den Befeuchtungsgrad des Gases, variiert. Die Expositionszeit der Proben im Teststand sollte insgesamt 150 h nicht übersteigen. Tabelle 3-6 gibt einen Überblick über die gewählten Ausgangsparameter.

Tabelle 3-6 Nach Erfahrungswerten ausgewählte Ausgangsparameter für die Parameterstudie

Atmosphäre	Temperatur / °C	Auslagerungsdauer / h	Sub strate
Luft	800	50, 100 und 150	ITM, ITM 14,
	900	50, 100 und 150	Crofer22APU
Ar-5%H ₂	800	50, 100 und 150	ITM, ITM 14,
	900	50, 100 und 150	Crofer22APU
Ar-5%H ₂ -3%H ₂ O	800	50, 100 und 150	ITM, ITM 14,
	900	50, 100 und 150	Crofer22APU
Ar-5%H ₂ -20%H ₂ O	800	50, 100 und 150	ITM, ITM 14,
	900	50, 100 und 150	Crofer22APU

Versuchsdurchführung

Sämtliche Substratproben wurden vor der Auslagerung mit Hilfe des Laserschneidverfahrens auf die Größe $1 \times 1 \text{ cm}^2$ gebracht und im Ultraschallbad in Aceton gereinigt. Anschließend wurden diese jeweils gewogen und ihre Dicke vermessen. Insgesamt wurden 96 Substratproben vorbereitet. Je Atmosphäre wurden zwei Ofenfahrten, bei 800°C und 900°C, durchgeführt. Pro Ofenfahrt wurden zwei Keramikschieffchen mit je 6 Proben in der Mitte des Rohrofens platziert. Es wurde je Substrat jeweils eine Probe alle 50 h entnommen, um die gebildeten Oxidschichten phasenanalytisch nachzuuntersuchen.

3.5 Phasenanalytische Untersuchungen

Im Folgenden werden kurz die unterschiedlichen Methoden und Verfahren vorgestellt, die sowohl zur Nachuntersuchung der gebildeten Oxidphasen als auch zur Analyse der einzelnen Ausgangspulver und der elektrisch charakterisierten Proben aus Kapitel 3.2 angewendet wurden. Dabei wird auf Grund der Vielfalt der Methoden auf eine umfassende Darstellung verzichtet. Für tiefer gehendes Interesse wird auf die einschlägige Literatur [110-112] verwiesen.

3.5.1 Metallographische Probenpräparation

Per Definition ist die Metallographie die qualitative und quantitative Beschreibung des Gefüges von Werkstoffen mit Hilfe mikroskopischer Verfahren. Für die metallographische Probenpräparation im Rahmen dieser Arbeit wurden die Proben zunächst mit einer SiC- und Diamantsäge zerteilt und anschließend in Epoxydharz eingebettet. Nach einer Aushärtezeit des Epoxydharzes von ungefähr einem Tag wurden die Proben auf einer Schleif- und Poliereinrichtung (Typ: „Struers Rotopol“) geschliffen und anschließend mit Hilfe von Diamantspray mit abnehmender Körnung zwischen 15 bzw. 3 μm poliert. Um die Proben im Mikroskop untersuchen zu können (z.B. Lichtmikroskop oder Rasterelektronenmikroskop), mussten diese zuvor mit Alkohol gereinigt werden.

3.5.2 Lichtmikroskopie (LM)

Mit dem Lichtmikroskop (Typ: Zeiss, „Axioplan-Auflichtmikroskop“) wurde nach der metallographischen Probenpräparation das Gefüge untersucht. Neben den Schichtdickenbestimmungen, die über eine Okularskala im Mikroskop durchgeführt werden konnten, wurden einzelne Fotoaufnahmen der Querschliffe in 200-, 500- und 1000-facher Vergrößerung angefertigt. Dazu ist oberhalb des Lichtmikroskops eine digitale Kamera angebracht, die über ein Linsensystem in den Strahlengang des Mikroskops eingefasst ist. Mit dieser Kamera können vom betrachteten Objekt digitale Bilder aufgenommen und anschließend in einem PC weiterverarbeitet werden.

3.5.3 Rasterelektronenmikroskopie (REM)

Bei der Rasterelektronenmikroskopie (REM) werden Elektronen eines mit 20-30 kV Spannung beschleunigten Primärelektronenstrahls, der auf eine Probe trifft, beim Eindringen in die Probe auf ihrer gesamten Bahn elastisch und unelastisch gestreut. Bei der „Elastischen Streuung“ wird ein Primärelektron durch das elektrische Feld eines Atomkerns abgelenkt; bei großem Ablenkwinkel kann es als rückgestreutes Elektron (RE) wieder aus der Probe austreten. Bei der „Unelastischen Streuung“ trifft das Primärelektron (PE) auf ein Hüllenelektron, überträgt ihm einen Teil seiner kinetischen Energie und macht es so zum Sekundärelektron (SE). Durch Abrasterung der gesamten Probenoberfläche werden je nach Art und Anwendung entweder Sekundär- oder Rückstreuelektronen mit Hilfe eines Detektors, der die Elektronen einfängt, zur Erzeugung eines Bildes genutzt.

Um den Topografie- und Materialkontrast sowohl des Gefüges der ausgelagerten Proben als auch der plasmagespritzten LaCrO_3 -Schichten genauer zu untersuchen, wurden Untersuchungen mit dem DLR-Rasterelektronenmikroskop (Typ: „Leo 982, Gemini“) durchgeführt. Dazu wurden die Querschliffe der metallographisch präparierten Proben mit Gold oder Kohle

bedampft, um eine elektrisch leitende Oberfläche zu erzeugen. Diese elektrisch leitende Oberfläche ist notwendig, um störende Aufladungseffekte der Probenoberfläche zu vermeiden.

3.5.4 Röntgenbeugungsanalyse (XRD)

Zur Bestimmung der Phasenreinheit der LaCrO_3 -Pulver und der Identifikation von Fremd- und Oxidphasen wurden an ausgewählten Proben Röntgenbeugungsanalysen (XRD) durchgeführt. Zu diesem Zweck wurde ein Diffraktometer des Typs: „Bragg-Brentano“ der Fa. Stoe in Darmstadt verwendet, das am DLR Stuttgart zur Verfügung steht. Bei der Röntgenbeugungsanalyse wird die $K_{\alpha 1}$ - und die $K_{\alpha 2}$ -Röntgenstrahlung einer Co-Quelle an den parallelen Netzebenen einer kristallinen Probe gebeugt. Interferenz der gebeugten Strahlen tritt dann auf, wenn die Braggsche Reflexionsgleichung erfüllt ist:

$$2d \cdot \sin \theta = n \cdot \lambda . \quad (3-9)$$

n: Beugungsordnung (1,2,3,...,n)

Bei konstanter Wellenlänge λ der Röntgenstrahlung ist der Beugungswinkel θ nur vom Abstand d der Netzebenen abhängig. Durch Variation des Beugungswinkels erhält man ein Beugungsmuster, das von der Kristallstruktur der Probe abhängt. Das Beugungsmuster einer kristallinen Probe ist charakteristisch für die Kristallart. Die gebeugte Strahlung wird mit Hilfe eines Szintillationszählers erfasst, der sich mit doppelter Winkelgeschwindigkeit gegenüber der Probe dreht. Im Ergebnis entsteht ein so genanntes Diffraktogramm, aus welchem sich detaillierte Informationen über die Kristallstruktur der untersuchten Probe ablesen lassen. Durch einen direkten Vergleich von Diffraktogrammen thermisch behandelter Proben mit Diffraktogrammen nicht behandelter Proben können so Phasenumwandlungen erkannt werden.

3.5.5 Energiedispersive Röntgenmikroanalyse (EDX)

Mit Hilfe der energiedispersiven Röntgenmikroanalyse (EDX) können alle chemischen Elemente ab Bor aufwärts identifiziert werden. Dabei wird mit Hilfe des Rasterelektronenmikroskops eine elektrisch leitende Probenoberfläche mit Elektronenstrahlen angeregt. Die Wechselwirkung zwischen den Primärelektronen des Strahls und der Elektronenhülle der Probenatome führt zur Tiefenionisation der Atome und somit zur Emission von Röntgenstrahlung. Die Energie dieser emittierten Röntgenstrahlung hängt gemäß des Moseleyschen Gesetzes von der Ordnungszahl der Atome ab. Somit kann an Hand der detektierten Röntgenspektren auf die chemische Zusammensetzung der Probe geschlossen werden. Ausgewertet wird die Analyse meist über ein Elementspektrum, aber auch mit Hilfe eines Elementverteilungsbildes, das vom PC errechnet wird.

Mit dem Rasterelektronenmikroskop (Typ: „Leo 982, Gemini“) des DLR wurde mit Hilfe der energiedispersiven Röntgenmikroanalyse die chemische Zusammensetzung der Oxid- und Fremdphasen der Proben an Hand von Punktanalysen ermittelt. Zur Bestimmung der Elementverteilung, z.B. in der Schichttiefe (Eindringtiefe bestimmter Spezies) wurden Linienspektren, so genannte „Line Scans“, angefertigt. Des Weiteren wurden an Hand von farbigen EDX-Maps (flächige Elementverteilungsbilder) an ausgewählten Querschliffen die relevanten Elemente einzeln mit unterschiedlichen Farben markiert und sichtbar gemacht. Damit konnte, insbesondere zur Untersuchung von charakteristischen Diffusionsprozessen zwischen FeCr-Substrat und 8YSZ/Ni-Anode, eine ganzflächige Elementverteilungsstruktur dargestellt werden.

3.6 Physikalisch-mechanische Schichtcharakterisierung

Die im Rahmen dieser Arbeit angewandten Methoden und durchgeführten Versuche zur physikalisch-mechanischen Schichtcharakterisierung werden nachfolgend kurz vorgestellt, ohne dabei den Anspruch auf eine umfassende Darstellung erheben zu wollen.

3.6.1 Methoden der Porositätsbestimmung

Um das Korrosionsverhalten der metallischen Substrate oder auch die Gaspermeation der entwickelten plasmagespritzten Diffusionsbarrieren einordnen und beurteilen zu können, mussten zunächst die Porosität, die Porengröße und -form sowie die Porengrößenverteilung ermittelt werden. Dafür wurden zwei unterschiedliche Methoden angewandt:

Quecksilberporosimetrie

Die Quecksilberporosimetrie ist ein Verfahren, bei dem flüssiges Quecksilber (Hg) unter dem Einfluss eines steigenden Druckes in die Poren einer Probe eindringt. Dieser Vorgang wird als Intrusion bezeichnet. Der Druck, der dafür benötigt wird, ist abhängig von der Porengröße. Unter Annahme zylindrischer Poren kann die dafür zu Grunde gelegte Gesetzmäßigkeit durch die Washburn-Gleichung ausgedrückt werden:

$$p \cdot r = -2\gamma \cdot \cos \theta . \quad (3-10)$$

p : Druck [bar] r : Porenradius [m] γ : Oberflächenenergie [J/m^2] θ : Benetzungswinkel des Hg

Durch Messung der in die Poren eingedrungenen Quecksilbermenge und des Gleichgewichtsdruckes, bei dem die Hg-Intrusion auftritt, erhält man die experimentellen Daten zur Berechnung der Porenvolumenverteilung und zur Bestimmung der Gesamtporosität der Probe.

Quantitative Bildanalyse (QBA)

Eine weitere Methode zur Porositätsbestimmung stellt die quantitative Bildanalyse (QBA) dar. Mit Hilfe eines digitalen Bildverarbeitungssystems (Typ: „KS 300“, Fa. Kontron Elektronik) werden an lichtmikroskopischen oder auch rasterelektronischen Querschliffaufnahmen die unterschiedlichen Graustufen der einzelnen Phasen (Pore, Material) festgelegt. Anschließend wird ein Binärbild erstellt, über das sowohl die Porengrößenverteilung als auch die gesamte Probenporosität bestimmt werden kann. Auf Grund der eingeschränkten Auflösung des Bildverarbeitungssystems können jedoch nur Bildelemente erfasst werden, die größer als $0,20 \mu\text{m}$ sind, d.h. Poren, die einen kleineren Durchmesser besitzen, werden von diesem Verfahren meist nicht erfasst.

3.6.2 Ermittlung der spezifischen Oberfläche

Insbesondere zur Beurteilung des Korrosionsverhaltens der unterschiedlichen Substrate sowie zur Ermittlung der k_p -Werte war die Bestimmung der spezifischen Substratoberfläche erforderlich. Zu diesem Zweck wurde die Methode der BET-Messung angewandt. Bei dieser nach Brunauer, Emmett und Teller (BET) [113] benannten klassischen Methode wird die Oberfläche eines porösen Festkörpers mit Hilfe der Gasadsorption bestimmt. Dabei wird meist Stickstoff über die zu untersuchende, tiefgekühlte ($-196 \text{ }^\circ\text{C}$) Probe geleitet. Auf Grund der starken Kühlung können wegen des geringeren benötigten Flächenbedarfs mehr Moleküle an der Probenoberfläche angelagert werden (Adsorption). Dies führt zu einer Druckverringerung. Nun wird die Probe beheizt, so dass sich ein großer Teil des adsorbierten Stickstoffs von der Oberfläche löst (Desorption). Durch Messung der dabei frei werdenden Gasmenge erhält man

die so genannte Adsorptions-Desorptions-Isotherme. In einem bestimmten Druckbereich ist die frei gesetzte Gasmenge proportional zur Probenoberfläche.

3.6.3 Bestimmung der Gaspermeation und Leckrate

Die Gasdurchlässigkeit der porösen Substrate und der entwickelten plasmagespritzten Diffusionsbarriereschichten sowie die Gasdichtigkeit vollständig plasmagespritzter MSC-Zellen, insbesondere der 8YSZ-Elektrolyte, wurden mit Hilfe einer Leckraten- und Permeationstesteinrichtung des DLR charakterisiert. In Bild 3-18 ist diese Testeinrichtung schematisch vereinfacht dargestellt.

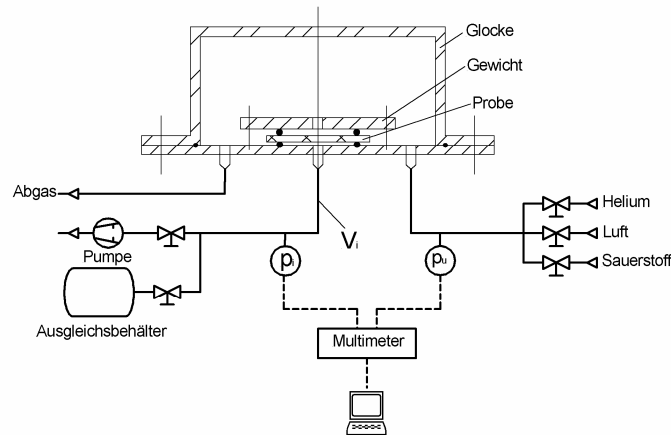


Bild 3-18 Schematische Darstellung der Leckraten- und Permeationstesteinrichtung des DLR [114] nach DIN ISO 4022 [115]

Im Prinzip wird bei der Gaspermeationsmessung nach DIN ISO 4022 [115], die ursprünglich für poröse Sintermetalle ausgelegt wurde, eine poröse Probe ($\varnothing = 48 \text{ mm}$) innerhalb einer gasdichten Glocke mittels eines Auflagegewichtes zwischen zwei Dichtringen fixiert. Durch einen Überdruck p_u , der mit Hilfe einer Zuleitung von Prüfgasen, wie z.B. Helium, Luft oder Sauerstoff, in der Glocke erzeugt wird, stellt sich zwischen Glocken- und Umgebungsdruck p_i eine messbare Druckdifferenz $\Delta p = p_u - p_i$ ein. Bei Entspannung des Überdrucks durch ein Ventil strömt das Gas durch die poröse Probe. Es stellt sich ein spezifischer Gasvolumenstrom Q ein, der zusammen mit dem Druckabfall über ein Multimeter gemessen wird. Nach Forchheimer und Darcy [115] lässt sich die Durchströmbarkeit der Probe mathematisch charakterisieren zu:

$$\frac{\Delta p}{e} = \frac{Q \cdot \eta}{A \cdot \psi_V} + \frac{Q^2 \cdot \rho}{A^2 \cdot \psi_i} \quad (3-11)$$

e : Probendicke [m] η : dynamische Viskosität des Prüfmediums [Ns/m^2] A : Gasdurchtrittsfläche [m^2]
 ρ : Dichte des Prüfmediums [kg/m^3] ψ_V : Durchströmbarkeitskoeffizient nach Darcy [m^2] ψ_i : Trägheitskoeffizient [m]

Die Gleichung berücksichtigt dabei die Überlagerung der Viskositätsströmung (linearer Term, lineare Strömungsverhältnisse) und der Trägheitsströmung (quadratischer Term, bezieht die Porenstruktur sowie die Strömungsturbulenzen mit ein). Die Permeabilität, also das Maß für die Durchströmbarkeit einer Probe, wird meist an Hand des Durchströmbarkeitskoeffizienten ψ_V nach Darcy angegeben.

Im Gegensatz dazu wird bei der Leckratenbestimmung meist ohne Glocke und mit Unterdruck gearbeitet. Mit Hilfe einer Pumpe wird probenunterseitig ein Vakuum erzeugt (vgl. Bild 3-18). Nach Öffnen eines Ventils erfolgt ein Druckausgleich (Druckanstiegsmethode) über die in der Probe befindlichen Leckagestellen (Mikrorisse, Poren, Phasengrenzen...). Relativ

dichte Proben, wie z.B. plasmagespritzte 8YSZ-Elektrolyte, können so hinsichtlich ihrer Gasdichtigkeit bzw. Leckrate charakterisiert werden. Die Leckrate q einer Probe ist dabei definiert über den durch die Probenfläche A stattfindenden Gasvolumendurchtritt V pro Zeitintervall Δt und den Druckanstieg Δp gemäß:

$$q = \frac{V}{A} \cdot \frac{\Delta p}{\Delta t}. \quad (3-12)$$

Die Leckrate wird im Falle plasmagespritzter Elektrolyte meist bei $\Delta p = 100 \text{ mbar}$ angegeben. Um Leckraten für den im Zellbetrieb realistischeren Wasserstoffdurchtritt unter Umgebungsbedingungen zu simulieren, wird häufig auch mit atomarem Helium gemessen.

3.6.4 Schichthaftungs- und Eigenspannungsmessungen

Die mechanische Charakterisierung der Diffusionsbarriereschichten erfolgte am Institut für Fertigungstechnologie Keramischer Bauteile (IFKB) der Universität Stuttgart. Dabei wurden insbesondere die beiden nachfolgend beschriebenen Methoden angewandt:

Bestimmung der Haftzugfestigkeit

Ablösungsprozesse (Delamination), die während des Zellbetriebs auf Grund zu geringer Schichthaftung zwischen den plasmagespritzten Schichten und dem metallischen Trägersubstrat auftreten können, gehen meist mit einer signifikanten Erhöhung des flächenspezifischen Kontaktwiderstandes einher. Genaue Kenntnisse über die Schichthaftungseigenschaften, insbesondere direkt nach dem Plasmaspritzen, sind daher unabdingbar zur Interpretation von elektrischen und elektrochemischen Degradationsvorgängen. Zu diesem Zweck wurden so genannte Stirnabzugsversuche zur Bestimmung der Haftzugfestigkeit an einer Universalprüfmaschine (Typ: „1445“, Fa. Zwick) in Anlehnung an die Europa-Norm „EN 1465“ durchgeführt. Bild 3-19 zeigt schematisch das Prinzip des Stirnabzugversuchs.

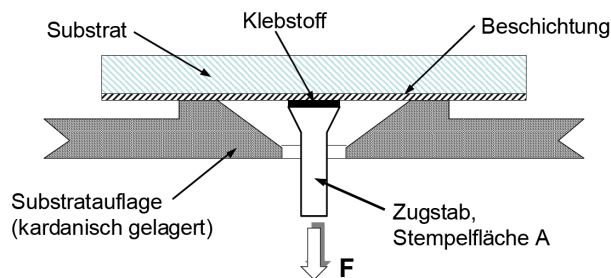


Bild 3-19 Schematische Darstellung des Stirnabzugversuchs nach [116]

Dabei wird ein Prüfstempel mit einem Durchmesser von 5,2 mm direkt auf die Schicht einer ca. $1 \times 1 \text{ cm}^2$ großen Probe aufgeklebt und mit einer definierten Zugkraft beaufschlagt. Bei der Durchführung musste insbesondere darauf geachtet werden, dass der Klebstoff (Typ: „Scotch-WeldTM, AF 163-2“ Fa. 3M) nicht in die poröse Struktur der plasmagespritzten Schichten eindringt. Dadurch würde das Messergebnis zu höheren Werten hin verfälscht. Aus diesem Grund wurden lediglich Mehrschichtsysteme (Substrat, DBL, 8YSZ/NiO-Anode, 8YSZ-Elektrolyt) betrachtet, die stets mit einer relativ dichten Elektrolytschicht als oberste Lage zur Stempelkontaktierung ausgeführt waren. Die Probenherstellung für die Versuchsdurchführung erfolgte an der Vakuumplasmaspritzanlage („DC3“) (Kapitel 3.3.3) durch Beschichtung von ITM 14-Substraten ($\varnothing = 48 \text{ mm}$, $t = 1 \text{ mm}$) und anschließendem Zuschnitt mittels Laserschneidprozess auf $1 \times 1 \text{ cm}^2$.

Bestimmung der Eigenspannungszustände

Während der spritztechnischen Herstellung von keramischen Zellkomponenten auf metallischen Trägersubstraten können durch unterschiedliche physikalische Prozesse Eigenspannungen erzeugt werden, die meist einen signifikanten Einfluss auf die Eigenschaften und auf die Lebensdauer der Funktionsschichten haben. Nach [61, 65, 98 und 117] spielen dabei insbesondere Abschreckeigenspannungen (engl.: quenching stresses) eine Rolle, die bei der Rascherstarrung der aufgeschmolzenen Pulverpartikel während der Schichtbildung in Form von Zugspannungen gemäß:

$$\sigma_{qu.} = \alpha_C \cdot E_C \cdot (T_m - T_S) \tag{3-13}$$

α_C, E_C : Wärmeausdehnungskoeffizient und Elastizitätsmodul der Schicht
 T_m, T_S : Schmelzpunkt des Pulvers, Substrattemperatur

auftreten können. Des Weiteren sind so genannte Abkühleigenspannungen (engl.: thermal stresses) nach Gleichung 3-14 zu berücksichtigen.

$$\sigma_{th.} = (\alpha_C - \alpha_S) \cdot \frac{E_S}{1 - \mu_S} \cdot (T_S - T_{Raum}). \tag{3-14}$$

α_S, E_S : Wärmeausdehnungskoeffizient und Elastizitätsmodul des Substrates T_{Raum} : Raumtemperatur
 μ_S : Querkontraktionszahl des Substrates

Diese sind auf die unterschiedliche thermische Kontraktion des Substrates und der Schicht während der Abkühlphase zurückzuführen. Abkühleigenspannungen können dabei sowohl als Druck- wie auch als Zugspannungen auftreten.

Um die Eigenspannungszustände der entwickelten LaCrO₃-Barrierschichten einzeln als auch im Schichtverbund charakterisieren und einordnen zu können, wurden diese mit Hilfe der „inkrementellen, zirkularen Bohr-Fräs-Methode“ nach [98] untersucht. Bild 3-20 zeigt den Versuchsaufbau sowie das Messprinzip dieses Verfahrens.

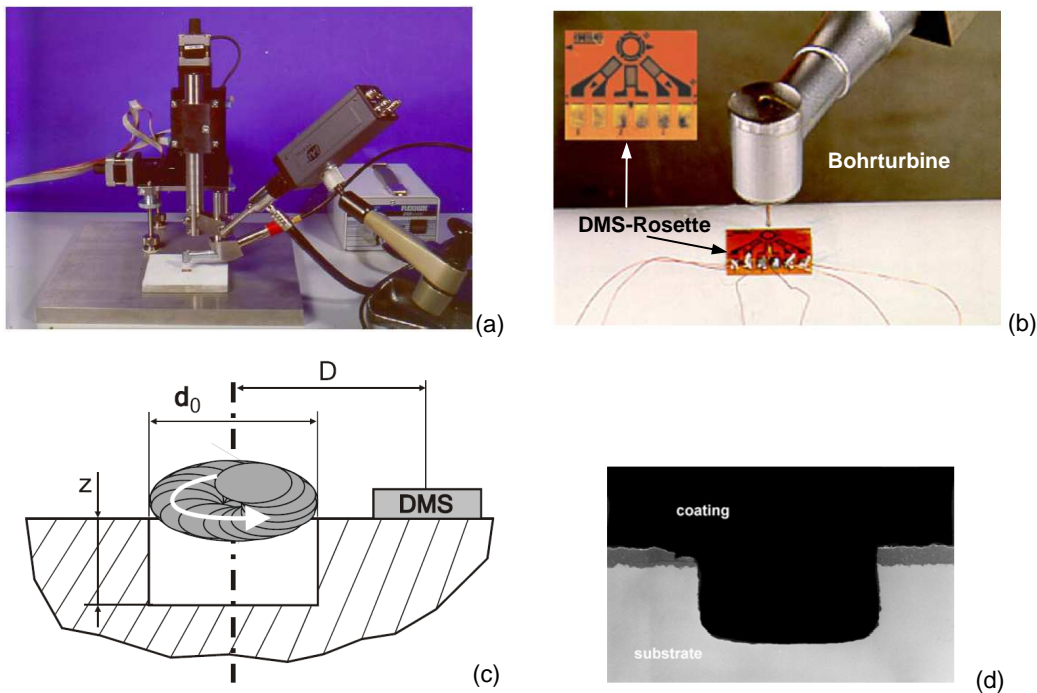


Bild 3-20 (a) Versuchsaufbau des inkrementellen, zirkularen Bohr-Fräs-Verfahrens am IFKB in Stuttgart; (b) DMS-Rosette zur zweiachsigen Dehnungsmessung sowie Druckluftbohrturbinen nach dem High-Speed-Bohrverfahren zur Applikation des Bohrloches (c) Bohr-Fräs-Prinzip; (d) Querschliff eines mit diesem Verfahren applizierten Bohrloches nach [98]

Um zweiachsige Spannungszustände in Ebenen parallel zur Schichtoberfläche bestimmen zu können, werden bei diesem Verfahren drei DMS-Messgitter (DMS: „Dehnungs-Mess-Streifen“) zu einer DMS-Rosette verschaltet und zu den Hauptachsen des Bauteils ausgerichtet (vgl. Bild 3-20 b). Durch direktes Aufkleben auf die Schicht wird die Rosette fixiert. Mit Hilfe einer Druckluft-Bohrturbine wird ein Bohrloch mittels eines diamantbestückten Hartmetall-Fräasers exakt im Zentrum der DMS-Rosette appliziert. Mit zunehmender Eindringtiefe z (Bild 3-20 c) wird partiell eine Spannungsrelaxation in der Schicht hervorgerufen, die in eine messbare Oberflächenverformung resultiert. An Hand von experimentell bestimmten Kalibrierkurven wird aus der direkt gemessenen Oberflächendehnung schrittweise die anzunehmende Dehnung am Bohrgrund bestimmt. Mit Hilfe des Hookschen Gesetzes lässt sich somit der Eigenspannungsverlauf in Abhängigkeit von der Schichttiefe bestimmen.

Bei mehrlagigen Schichtsystemen, wie der MSC, treten meist inhomogene Spannungszustände auf, die die experimentelle Bestimmung der Kalibrierkurven erschweren. In diesem Fall müssen diese aufwändig durch numerische Verfahren unter Einbezug der Schichtdicke, der E-Moduli und der Querkontraktionszahlen bestimmt werden.

Für die Durchführung der Eigenspannungsanalysen wurden ausschließlich ITM 14-Substrate ($\varnothing = 48 \text{ mm}$, $t = 1 \text{ mm}$) verwendet. Das Hauptaugenmerk der Untersuchungen lag auf einem systematischen Vergleich der Eigenspannungsverhältnisse einer neuartigen MSC (einschließlich neu entwickelter DBL) im Vergleich zur herkömmlich hergestellten Standard-MS. Um diesbezüglich einen realistischen Vergleich darstellen zu können, wurden sowohl Einzelschichten (qualifizierte LaCrO_3 -Dotierungen aus Tabelle 3-4) als auch mehrlagige, SOFC-relevante Schichtsysteme (DBL + 8YSZ/Ni-Anode + 8YSZ-Elektrolyt bzw. 8YSZ/Ni-Anode + 8YSZ-Elektrolyt) charakterisiert. Die Spritzparameter bei der Herstellung dieser Proben waren denen der Zellenherstellung (Kapitel 3.7) angeglichen.

3.7 Zellenherstellung

3.7.1 Materialauswahl und Probenvorbereitung

Die Auswahl der Materialien für die Zellenherstellung richtete sich nach dem aktuellen Stand der Technik des DLR auf der MSC und der bis zu diesem Zeitpunkt erzielten Ergebnisse hinsichtlich der Qualifizierung und Entwicklung einer plasmagespritzten DBL. Tabelle 3-7 zeigt die für die Herstellung der MSC-Rundzellen verwendeten Materialien.

Tabelle 3-7 Verwendete Spritzpulver und Siebdruckpasten zur Herstellung der MSC-Rundzellen

	DBL (qualifiziert)	Anode	Elektrolyt	Kathode
Pulver	LaCrO ₃ -Dotierungen	8YSZ ⁽¹⁾ /NiO	8YSZ ⁽¹⁾	LSM ⁽²⁾
Lieferant	H.C.Starck	Becon (NiO) H.C.Starck (8YSZ ⁽¹⁾)	H.C.Starck	k.A.
Herstellung	agglomeriert	agglomeriert (NiO) gebrochen (8YSZ ⁽¹⁾)	gebrochen	als Paste für den Siebdruck
Morphologie	sphärisch	sphärisch (NiO) kantig (8YSZ ⁽¹⁾)	kantig	k.A.
Partikelgröße	< 63 µm (gesiebt)	-54+15 µm (NiO) < 22 µm (8YSZ ⁽¹⁾)	< 22 µm	k.A.

(1) 8 mol% Y₂O₃-ZrO₂ (Yttriumoxid stabilisiertes Zirkondioxid)

(2) (La_{0,8}Sr_{0,2})MnO₃

Die Kathode wurde dabei als einzige Zellkomponente nicht plasmaspritztechnisch, sondern mit Hilfe einer streichfähigen Paste aufgebracht. Die Anbindung an den 8YSZ-Elektrolyten und Ausbildung der „Drei-Phasen-Grenze“ findet bei dieser Variante während des Zellbetriebs („in situ“) durch ein besonderes Aufheizprogramm statt. Da diese Kathodenvariante sich derzeit noch in Entwicklung befindet, können keine näheren Angaben bezüglich ihrer genaueren Zusammensetzung, ihrer Beschaffenheit und den Lieferanten gemacht werden.

Sämtliche Spritzpulver wurden vor der Verwendung im Trockenschrank bei 120°C und reduziertem Druck getrocknet. Für die Zellenherstellung wurden sowohl Crofer22APU-Substrate als auch ITM 14-Substrate ($\varnothing = 48$ mm) verwendet (vgl. Tabelle 3-2). Diese wurden vor der Beschichtung im Ultraschallbad mit Aceton gereinigt, getrocknet und gewogen.

3.7.2 Herstellung der MSC-Rundzellen

Die Herstellung der plasmagespritzten Zellkomponenten erfolgte an der Vakuumpulverplasmaanlage „DC 3“ (Kapitel 3.3.3). Es wurden für jedes Substrat je qualifizierter LaCrO₃-Dotierung (Tabelle 3-4) insgesamt 12 Rundzellen ($\varnothing = 48$ mm) im Zwölfach-Probenhalter hergestellt. Die wesentlichen in Kapitel 3.3 entwickelten und optimierten Plasmaspritzparameter für die DBL-Schichten sind der besseren Darstellung halber bereits im Ergebnis in Tabelle 3-8 neben den verwendeten Standardparametern für die Anode und den Elektrolyten aufgeführt. Bei der Herstellung wurden nacheinander die DBL, die Anode und der Elektrolyt aufgetragen. Der Kathodenauftrag erfolgte, wie bereits erwähnt, im Anschluss an die plasmaspritztechnische Halbzellenfertigung mittels Aufstreichens einer Kathodenpaste.

Tabelle 3-8 Wesentliche Spritzparameter zur Herstellung der MSC-Rundzellen

Parameter	DBL (optimiert)	Anode (Standard)	Elektrolyt (Standard)
Pulver 1	LaCrO ₃ (Tabelle 3-4)	8YSZ ⁽²⁾	8YSZ ⁽²⁾
Pulver 2	LaCrO ₃ (Tabelle 3-4)	NiO	-
Pulvereinblasung (1/2)	(unten 15% oben 15%)	(unten 0 % oben 15%)	(unten 0% -)
Brennertyp	F4V	F4V (5 mm)	M3 (6 mm)
Brennerleistung / [kW]	22	22	44
Plasmagase, Menge / [SlpM ⁽¹⁾]	35 Ar, 10 He	22 Ar, 0,8 H ₂ , 8 He	54 Ar, 2 H ₂ , 24 He
Fördergas, Menge / [SlpM ⁽¹⁾]	3,0	2,5 Ar (1); 3,5 Ar (2)	1,4 Ar
Kesseldruck / [mbar]	1 atm (APS)	1 atm (APS)	80 (VPS)
Brennerabstand Z / [mm]	125	110	260
Lagenanzahl	10	10	22
Bahnabstand / [mm]	10	6	10
Brennergeschwindigkeit / [mm/s]	500	400	500

(1) Standardliter pro Minute (SlpM) (2) 8 mol% Y₂O₃-ZrO₂ (Yttriumoxid stabilisiertes Zirkondioxid)

Für den Auftrag des Elektrolyten wurde unter Berücksichtigung der unter atmosphärischen Bedingungen erzeugten Schichten (DBL + Anode) zunächst der Kesseldruck auf 30 mbar evakuiert und anschließend mit Ar auf 80 mbar geflutet. Um möglichst dichte Elektrolytschichten mit geringen Eigenspannungen zu erzeugen (vgl. Kapitel 3.6.4), wurden sämtliche Proben vor dem eigentlichen Elektrolytauftrag mit dem Plasmastrahl (ohne Pulverinjektion) standardmäßig auf ca. 400 °C vorgeheizt.

Zur Anodenherstellung muss angemerkt werden, dass diese nach neuestem Entwicklungsstand 2-lagig hergestellt wird [132]. Auf die Standardanode (Tabelle 3-8) wird eine feinporöse und dünne (ca. 10 µm) Anodenfunktionsschicht aufgetragen, die zur Erhöhung der „Drei-Phasen-Grenze“ dient. Aus Geheimhaltungsgründen wurde im Rahmen dieser Arbeit zwar auf eine optimierte, jedoch noch etwas ältere Anodenstruktur zurückgegriffen.

3.8 Elektrochemische Zellencharakterisierung

3.8.1 Die SOFC-Testeinrichtung „DLR 11“

Am Institut für Technische Thermodynamik des DLR in Stuttgart stehen für die elektrochemische Charakterisierung von MSC-Rundzellen insgesamt vier Testeinrichtungen zur Verfügung. Bild 3-21 zeigt den SOFC-Teststand „DLR 11“, der im Rahmen dieser Arbeit verwendet wurde.

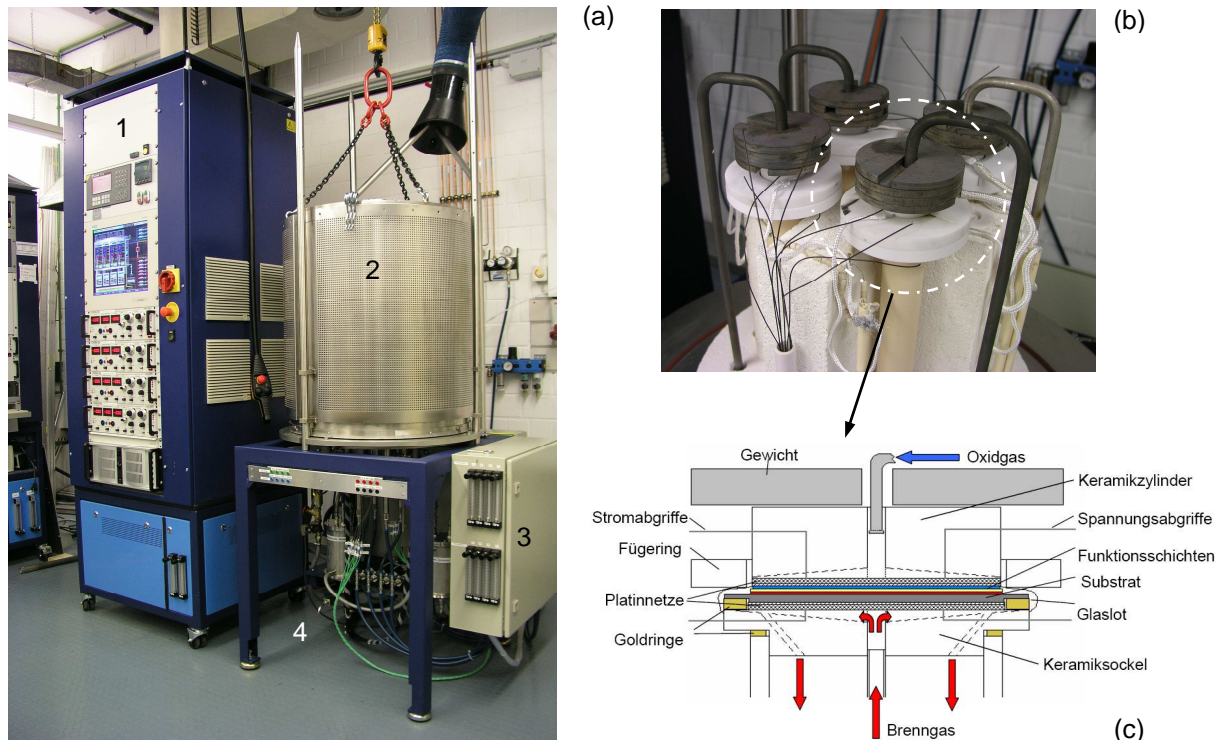


Bild 3-21 (a) Gesamtansicht des SOFC-Teststandes „DLR 11“; (b) Keramikcher Probensockel mit vier kontaktierten Rundzellen ($\varnothing = 48$ mm) inklusive Metallgewichte; (c) Skizze einer vollständig kontaktierten Probe im keramischen Messkopf [118]

Die Testeinrichtung (Bild 3-21a) ermöglicht die gleichzeitige Charakterisierung von vier Einzelzellen und besteht im Wesentlichen aus den folgenden Komponenten:

- (1) Elektronische Steuereinheit mit vier elektronischen Lasten, der Ofensteuerung sowie einer computergestützten Messdatenerfassung,
- (2) Haubenofen (max. 1200°C) zur Beheizung des keramischen Probensockels (Bild 3-21b),
- (3) Kontroll- und Regeleinheit für Gasversorgung der Rundzellen,
- (4) Gasmisch- und Befeuchtereinheiten sowie elektronische Abgriffe zur Impedanzmessung.

Der keramische Probensockel (Bild 3-21b) dient der Aufnahme, Kontaktierung und Gasversorgung von vier Einzelproben und befindet sich im Innern des Haubenofens. Die Einzellzelle wird in einem keramischen Messkopf kathoden- und anodenseitig flächig mit Hilfe von Pt-Netzen gemäß einer Vier-Punkte-Messanordnung kontaktiert (vgl. Bild 3-21c). Die Brenngasversorgung erfolgt anodenseitig über eine im Keramiksockel integrierte Gasverteilerstruktur. Das Oxidgas wird kathodenseitig mit definiertem Volumenstrom über eine metallische Zuleitung auf die Zelle geblasen. Die Trennung der beiden Gasräume (Brenngas und Oxidgas) wird über Goldringe und eine Glaslotdichtung im Randbereich (ca. 2 mm) ausgeführt. Die Randabdichtung wird dabei während des Zellbetriebs mittels eines Fügerrings, des defi-

nierten Absetzens der Goldringe sowie durch Kristallisation des Glaslotes erzielt. Mit Hilfe von Metallgewichten wird die Zelle über einen keramischen Zylinder mit einem definierten Auflagegewicht (ca. 180 g/cm^2) belastet. Der Teststand erlaubt eine weitgehend automatisierte elektrochemische Charakterisierung von Einzellzellen, insbesondere hinsichtlich Strom-Spannungs-Charakteristik (U-I-Kennlinien), der Langzeitstabilität und dem Verhalten bei Variation der Betriebsbedingungen (Gas- und Temperaturvariation).

3.8.2 Strom-Spannungs-Charakterisierung

Um die unterschiedlichen MSC-Rundzellen direkt miteinander vergleichen zu können, wurde eine einheitliche und standardisierte Messroutine zur Strom-Spannungs-Charakterisierung verwendet. Nach dem Einbau der Rundzellen in die keramischen Messköpfe wurden diese unter $0,25 \text{ SlpM Ar-5\%H}_2$ (anodenseitig) und Luft (kathodenseitig) mit einer Temperaturrampe von 3 K/min auf 800°C aufgeheizt. Nach einer zweistündigen Fügezeit zur Ausbildung einer adäquaten Randabdichtung (Absetzung der Goldschichten und Kristallisation des Glaslotes) erfolgte eine ca. ebenfalls zweistündige Reduktionsphase der Anode. Die vollständige Reduktion der Anode wurde durch Umstellung des Brenngases auf H_2 und schrittweiser Erhöhung des Volumenstroms der Anoden- und Kathodenseite auf $0,5 \text{ SlpM}$ erzielt. Während des Reduktionsvorgangs erhöht sich gewöhnlich die Leerlaufspannung (OCV) der Zelle auf ca. 1000 mV . Durch schrittweise Belastung in Schritten von 10 mA/cm^2 bis zu einer Zellspannung von 600 mV wird die Zelle anschließend elektrochemisch aktiviert. Während der Gesamtbetriebszeit der Zellen von 2500 h wurden unter variierten und standardmäßig festgelegten Betriebsbedingungen in bestimmten zeitlichen Abständen Strom-Spannungs-Charakteristika aufgenommen und Langzeitmessungen sowie impedanzspektroskopische Untersuchungen vorgenommen.

3.8.3 Elektrochemische Impedanzspektroskopie (IS)

Bei der Impedanzspektroskopie handelt es sich um eine Wechselstrommethode zur näheren Charakterisierung der Einzelkomponenten (z.B. DBL, Anode, Elektrolyt, Kathode) eines elektrischen Systems. Im Prinzip werden eine definierte Gleichspannung und eine sinusförmige Wechselspannung (Erregersignal oder auch Störsignal) mit kleiner Amplitude von ca. 5 mV an die Elektroden der MSC angelegt. Die Wechselspannung variiert dabei über einen sehr weiten Frequenzbereich (1 mHz-1 MHz). Ein Frequenzganganalysator registriert den durch die Zelle fließenden Wechselstrom. Aus der Phasenverschiebung des Wechselstroms $I(f)$ und der Wechselspannung $U(f)$ des Erregersignals und dem sich daraus ergebenden Quotienten $[U(f)/I(f)]$ ermittelt die Impedanzanlage (Typ: „IM 6“, Fa. Zahner) die frequenzabhängigen Impedanzwerte und gibt sie an einen Computer zur Messdatenerfassung weiter. Der Computer erstellt (mit Hilfe eines Messprogramms) aus den gewonnenen Messdaten ein so genanntes Bode-Diagramm, bei dem der Logarithmus der Impedanz und der Phasenwinkel gegenüber der Frequenz aufgetragen werden. Alternativ dazu können die Messwerte in so genannten Nyquist-Plots, bei denen der Realteil gegenüber dem Imaginärteil der komplexen Impedanz aufgetragen ist, dargestellt werden. Mit Hilfe dieser beiden Darstellungsformen lassen sich an Hand eines komplexen elektrischen Ersatzschaltbildes, welches das elektrochemische System (SOFC) beschreibt, sowohl der Gesamtverlust als auch die einzelnen Anteile der elektrischen und elektrochemischen Zellverluste charakterisieren. Der Gesamtwiderstand (Gesamtimpedanz) der MSC setzt sich im Allgemeinen aus einer Kombination von ohmschen (Elektrolyt und Fremdphasen) und elektrochemischen (Polarisation an den Elektroden) Verlusten zusammen.

4 Ergebnisse und Diskussion

4.1 Qualifizierung unterschiedlicher LaCrO_3 -Dotierungen

Nachfolgend werden die Ergebnisse der experimentellen Arbeiten zur Qualifizierung der unterschiedlich dotierten LaCrO_3 -Pulver aus Tabelle 3-1 dargelegt und diskutiert. Dabei werden gezielt aus der Vielfalt der Dotierungen diejenigen ausgewählt, die den hohen Anforderungen an eine anodenseitige Diffusionsbarriereschicht am ehesten entsprechen.

4.1.1 Elektrische Eigenschaften

Um sämtliche LaCrO_3 -Pulver hinsichtlich ihrer elektrischen Leitfähigkeit miteinander vergleichen zu können, musste auf Grund der zu diesem Zeitpunkt noch nicht erarbeiteten Beschichtungsparameter für jede Probe die Porosität einzeln ermittelt werden. Dies geschah üblicherweise nach der 50-stündigen Leitfähigkeitsmessung mit Hilfe der quantitativen Bildanalyse sowie der Quecksilberporosimetrie (vgl. Kapitel 3.6.1). An Hand der so ermittelten Schichtporositäten konnte anschließend nach Gleichung 3-2 eine Porositätskorrektur an den gemessenen Leitfähigkeitswerten durchgeführt werden. Durch eine fundierte Beurteilung der so ermittelten Leitfähigkeiten konnten erste Dotierungen eingegrenzt werden, auf die sich die weiterführenden Betrachtungen dieser Arbeit konzentrieren.

Bestimmung der Schichtporosität

Bild 4-1 zeigt exemplarisch einen metallographischen Querschliff der Dotierung LSC3 (vgl. Tabelle 3-1) nach der 50-stündigen Leitfähigkeitsmessung sowie einen Vergleich der beiden Verfahren zur Porositäts- und Porengrößenbestimmung.

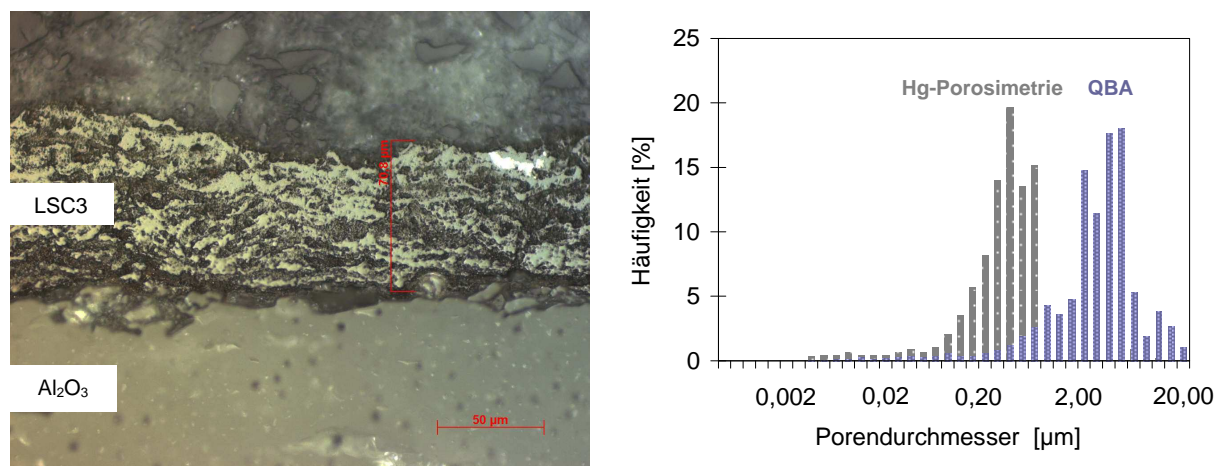


Bild 4-1 Metallographischer Querschliff einer Leitfähigkeitsprobe (LSC3) nach 50-stündiger Leitfähigkeitsmessung bei 800°C in Ar-5\%H_2 (links); Vergleich der mittels Hg-Porosimetrie und quantitativer Bildanalyse (QBA) bestimmten Porengrößenverteilungen (rechts)

Der Querschliff zeigt eine ca. $70\ \mu\text{m}$ dicke, poröse LSC3-Schicht auf dichtem Aluminiumoxidsubstrat. Mit Hilfe der Quecksilberporosimetrie (Hg-Porosimetrie) konnte eine Gesamtporosität der Schicht von ca. 44 Vol.-% ermittelt werden. Dagegen ergab sich bei der Messung mittels quantitativer Bildanalyse (QBA) lediglich eine Gesamtporosität von 38 Vol.-%. Eine Erklärung für diese signifikante Abweichung kann an Hand eines Vergleichs der erhaltenen Porengrößenverteilungen der beiden Messverfahren gewonnen werden (Bild 4-1,

rechts). Während mittels der Hg-Porosimetrie bei der dargestellten Probe eine Porengrößenverteilung im Bereich 0,002 μm bis 20 μm mit maximaler Häufigkeit zwischen 0,17-0,5 μm ermittelt wurde, ergab sich bei der Messung mit Hilfe der QBA eine Porengrößenverteilung, die zwischen 0,2 μm und 20 μm lag. Der Großteil der Poren lag in diesem Fall zwischen 1,5 und 3,4 μm . Bei diesem direkten Vergleich zeigt sich, dass die QBA wohl auf Grund der Nichterfassung des feinporigen Schichtanteils ($< 0,2 \mu\text{m}$) prinzipiell eine zu geringe Gesamtporosität ergibt und somit eine zu höheren Werten hin verschobene Porengrößenverteilung. Diese Vermutung wird von M. Lang [11] an Hand eines ähnlichen Vergleichs mit plasmagespritzten ZrO_2/Ni -Anoden bestätigt.

Neben der Porengröße scheint die Porenform einen weiteren signifikanten Einfluss auf die Messgenauigkeit der beiden Verfahren zu haben. Bildanalytische Messverfahren zur Porositätsbestimmung legen auf Grund einer rein zweidimensionalen Ebenenbetrachtung eine zylindrische Porenform zu Grunde. Im Falle plasmagespritzter Schichten ergeben sich jedoch auf Grund ihres anisotropen, lamellaren Schichtaufbaus meist eher undefinierte Porenformen, die bei der bildanalytischen Bestimmung der reinen Flächenporosität (in der Bildebene des Querschliffs) nicht in ihrer realen Gestalt erfasst werden können. Dies wird jedoch bei der Hg-Porosimetrie durch die Intrusion von Quecksilber in das gesamte Porenvolumen ermöglicht. Zur Bestimmung der Gesamtporosität und der Porengrößenverteilung von auf dichtem Al_2O_3 -Substrat applizierten Schichten ist die Hg-Porosimetrie daher die genauere Methode. Für Schichten, die auf porösen Metallsubstraten abgeschieden wurden, versagt diese Methode jedoch völlig, da eine Trennung der Substrat- und Schichtporosität messtechnisch nicht möglich ist.

Vergleich und Einschätzung der spezifischen Leitfähigkeiten

Im Anschluss an die Porositätsbestimmungen wurden die gemessenen Leitfähigkeitswerte der unterschiedlichen Dotierungen aus Tabelle 3-1 gemäß Gleichung 3-2 korrigiert. Bild 4-2 zeigt einen Vergleich der so erhaltenen spezifischen elektrischen Leitfähigkeiten $\sigma_{el.}^*$.

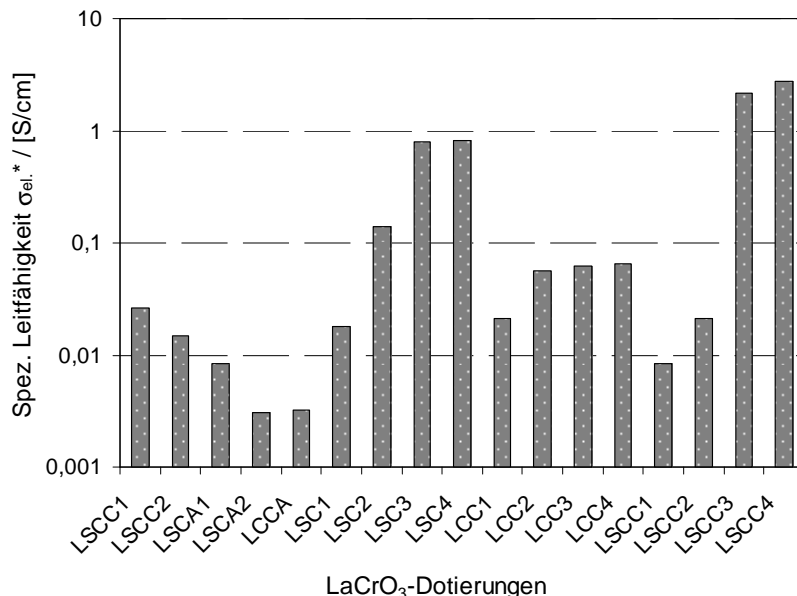


Bild 4-2 Spezifische elektrische Leitfähigkeit $\sigma_{el.}^*$ der unterschiedlichen LaCrO_3 -Dotierungen bei 800°C in Ar-5% H_2 (korrigierte Werte gemäß Gleichung 3-2)

Auf den ersten Blick fällt auf, dass die Dotierungen LSC2 (0,14 S/cm), LSC3 (0,80 S/cm), LSC4 (0,82 S/cm), LSCC3 (2,16 S/cm) und LSCC4 (2,77 S/cm), die überwiegend A-seitig

mit Sr bzw. teilweise auch mit Ca dotiert sind (vgl. Tabelle 3-1), eine vergleichsweise hohe Leitfähigkeit besitzen. Dagegen weisen gemischt dotierte Verbindungen, wie die Proben LCCA (0,0032 S/cm) und LSCA2 (0,0031 S/cm) eine um mehrere Zehnerpotenzen niedrigere Leitfähigkeit auf. Die Leitfähigkeiten der übrigen der insgesamt 17 gemessenen Proben bewegen sich zwischen 0,01 S/cm und 0,1 S/cm.

Um Auswahlkriterien für eine sinnvolle Eingrenzung der gemessenen Dotierungen festzulegen, ist zunächst eine grundlegende Betrachtung der Größenordnung der ermittelten Leitfähigkeiten notwendig. Wie der YSZ-Elektrolyt wird eine auf dotiertem LaCrO₃ basierende Diffusionsbarriere als zusätzliche Zellkomponente bei der MSC im Wesentlichen einen Beitrag zum ohmschen Zellverlust liefern. Für eine erste Abschätzung können daher Literaturwerte von Standardelektrolyten einer SOFC behilflich sein. Nach [119] beträgt die ionische Leitfähigkeit eines plasmagespritzten YSZ-Elektrolyten bei 800°C 0,016 S/cm. Gesinterte Elektrolyte besitzen dagegen mit 0,030 S/cm [120] eine etwa doppelt so hohe Leitfähigkeit. Vergleicht man diese Werte mit denen der gemessenen Dotierungen in Bild 4-2, so zeigt sich, dass die fünf Proben mit auffallend hoher Dotierung, die über 0,1 S/cm liegen, mit 0,14 S/cm bis 2,77 S/cm eine um etwa 1-2 Zehnerpotenzen höhere spezifische Leitfähigkeit besitzen.

Der ohmsche Widerstand einer Schicht ist bei konstanter Temperatur (800°C) in Abhängigkeit der Schichtdicke d , der spezifischen Leitfähigkeit σ und der Zellfläche A definiert zu:

$$R_{800^{\circ}\text{C}} = \frac{d}{\sigma_{800^{\circ}\text{C}} \cdot A} \quad (4-1)$$

Da die spezifische Leitfähigkeit umgekehrt proportional in diese Gleichung eingeht würde sich bei Einführung einer zusätzlichen Schicht bei gleicher Dicke, aber unterschiedlicher Leitfähigkeit eine Erhöhung des ohmschen Zellverlustes gemäß

$$R_{800^{\circ}\text{C}} = \frac{d}{A} \left(\frac{1}{\sigma_E} + \frac{1}{\sigma_{DBL}} \right) \quad (4-2)$$

σ_E, σ_{DBL} : Elektrische Leitfähigkeit des Elektrolyten und der Diffusionsbarriereschicht [S/m]

ergeben. Unter Berücksichtigung einer typischen aktiven Zellfläche einer MSC-Rundzelle ($A = 12,54 \text{ cm}^2$) lassen sich an Hand dieser Beziehung die ohmschen Zellverluste für eine mit unterschiedlichen Dotierungen ausgeführte Diffusionsbarriereschicht abschätzen. Tabelle 4-1 zeigt die berechneten Gesamtwiderstände sowie die relativen Zunahmen des ohmschen Zellverlustes bei 800°C. Zur Berechnung der relativen Widerstandszunahmen wurde der ohmsche Zellverlust ohne zusätzliche DBL-Schicht zu Grunde gelegt. Dieser beträgt nach Gleichung 4-1 19,93 mOhm.

Tabelle 4-1 Nach Gleichung 4-2 berechnete Zunahmen des ohmschen Zellwiderstandes für einige Dotierungen bei 800°C (mit $\sigma_E = 0,016 \text{ S/cm}$ [119], $d = 40 \text{ }\mu\text{m}$ und $A = 12,54 \text{ cm}^2$)

Dotierung	Spez. Leitfähigkeit σ_{DBL} [S/cm]	Gesamtwiderstand $R_{800^{\circ}\text{C}}$ [mOhm]	Relative Widerstandszunahme [%]
LSC2	0,14	22,21	11,44
LSC3	0,80	20,33	2,00
LSC4	0,82	20,32	1,95
LSCC3	2,16	20,08	0,75
LSCC4	2,77	20,05	0,60
LCC4	0,065	24,85	24,67

Bei den ermittelten Werten wurden überwiegend die dotierten Materialien aus Bild 4-2 betrachtet, deren Leitfähigkeit deutlich über 0,1 S/cm liegt. Vergleicht man die ermittelten Widerstandszunahmen mit Werten der nächst niedrigeren Dotierung (LCC4, Tabelle 4-1, grau markiert), so zeigt sich bereits eine signifikante Zunahme des ohmschen Gesamtwiderstandes um weit über 20%. Als eingrenzendes Kriterium für die Dotierungsauswahl kann daher eine Mindestleitfähigkeit von $\geq 0,1$ S/cm angesetzt werden. Es gilt jedoch anzumerken, dass diese Betrachtung keine Schichtporosität der DBL berücksichtigt, die den Widerstand bei gleicher Zellfläche erhöht. Dagegen ist mit abnehmender Schichtdicke der DBL eine deutliche Verringerung des Gesamtwiderstandes sowie der damit verbundenen relativen Widerstandserhöhungen zu erwarten. Aus diesem Grund muss das angestrebte Ziel der plasmaspritztechnischen Schichtentwicklung eine Absenkung der Schichtdicke auf möglichst deutlich unter 40 μm sein. Des Weiteren wurden in den obigen Ausführungen Polarisationsverluste vernachlässigt. Im Zellbetrieb kann eine zusätzliche anodenseitige DBL-Schicht die Anodenpolarisation erhöhen und muss daher im Rahmen von elektrochemischen Zelluntersuchungen, insbesondere mittels impedanzspektroskopischer Messungen, eingehend betrachtet werden.

Für weitergehende Betrachtungen wurden auf Grund der oben dargestellten Ergebnisse die Dotierungen LSC2, LSC3, LSCC3 und LSCC4 ausgewählt. Die Dotierung LSC4 wurde wegen ihrer lediglich marginal höheren Leitfähigkeit gegenüber der Dotierung LSC3 (vgl. Bild 4-2) und der Tatsache ihrer höheren Sr-Dotierung und damit auch relativ geringeren chemischen Beständigkeit (Zunahme des Quellverhaltens) ausgeschlossen.

Beurteilung von Messungenauigkeiten

Da die hier dargelegten Ergebnisse starken Messungenauigkeiten unterliegen können und die ermittelten Leitfähigkeitswerte teilweise relativ eng beieinander liegen, ist an dieser Stelle eine kurze Beurteilung der möglichen Messabweichungen notwendig.

Die statistische Messgenauigkeit einer gemessenen Größe $z = f(x,y)$, die von mehreren Parametern abhängt, lässt sich allgemein über den absoluten Maximalfehler Δz beschreiben. Dieser gibt die obere Fehlerschranke einer von fehlerbehafteten Parametern abhängigen Größe an:

$$\Delta z = \left| \frac{\partial z}{\partial x} \cdot \Delta x \right| + \left| \frac{\partial z}{\partial y} \cdot \Delta y \right|. \quad (4-3)$$

Mit Hilfe dieser Beziehung und Gleichung 3-1 lässt sich für die spezifische Leitfähigkeitsmessung der absolute Maximalfehler $\Delta \sigma$ bestimmen zu:

$$\Delta \sigma = \left| \frac{\partial \sigma}{\partial l} \cdot \Delta l \right| + \left| \frac{\partial \sigma}{\partial R} \cdot \Delta R \right| + \left| \frac{\partial \sigma}{\partial A_S} \cdot \Delta A_S \right|. \quad (4-4)$$

Daraus folgt:

$$\Delta \sigma = \frac{1}{R \cdot A_S} \cdot \Delta l + \frac{l}{R^2 \cdot A_S} \cdot \Delta R + \frac{l}{R \cdot A_S^2} \cdot \Delta A_S. \quad (4-5)$$

R : gemessener Widerstand [Ohm] l : Länge der Probe [m]
 A_S : Querschnittsfläche der Leitfähigkeitsprobe [m²]

Die Probenquerschnittsfläche A_S wird üblicherweise als Produkt aus der Probenbreite b und der Schichtdicke t_S ermittelt, welche mittels Messschieber und Okularskala des Lichtmikroskops direkt gemessen werden. Der subjektive Messfehler ΔA_S , der sich dabei einstellen kann, ist gemäß Gleichung 4-6 definiert:

$$\Delta A_S = b \cdot \Delta t_S + t_S \cdot \Delta b. \quad (4-6)$$

Für die mit dem Messschieber und der Okularskala ermittelten Maße der Leitfähigkeitsproben lassen sich folgende Einzelfehler annehmen: $\Delta b = \Delta t_s = \pm 1 \mu\text{m}$; $\Delta l = \pm 0,1 \text{ mm}$. Der Einzelfehler des Multimeters (Typ: „Keithley Instruments, Modell 2001“) liegt laut Herstellerangaben bei $\Delta R = \pm 1 \mu\text{Ohm}$. Damit ergibt sich aus Gleichung 4-5 für die spezifische elektrische Leitfähigkeit ein Maximalfehler von $\Delta \sigma = \pm 4,89 \mu\text{S/cm}$.

Die ermittelten spezifischen Leitfähigkeiten aus Tabelle 4-1 liegen alle um ca. 5-6 Zehnerpotenzen über diesem ermittelten Maximalfehler. Selbst die in Bild 4-2 dargestellte Dotierung LSCA2 mit der geringsten gemessenen Leitfähigkeit von 0,0031 S/cm liegt noch um ca. zwei Zehnerpotenzen über diesem Wert, der damit als vernachlässigbar gering betrachtet werden kann. Dies findet auch Gültigkeit unter der Berücksichtigung, dass die hier dargestellten Werte durch die Porositätskorrektur erhöht sind. Unter Annahme einer maximalen gemessenen Schichtporosität von ca. 48% würde sich die gemessene spezifische Leitfähigkeit nach Gleichung 3-2 nämlich lediglich um den Faktor 2,8 erhöhen.

Temperaturabhängigkeit der unterschiedlichen Dotierungen

An Hand der Abkühlcharakteristik, die nach dem 50-stündigen Leitfähigkeitsmessprogramm während der Abkühlphase des Ofens aufgezeichnet wurde, kann das Temperaturverhalten der spezifischen Leitfähigkeiten der einzelnen Zusammensetzungen charakterisiert werden. Damit lassen sich gezielt spezifische Erkenntnisse über die Art und Höhe der Dotierung sowie der zu Grunde liegenden Leitfähigkeitsmechanismen ableiten. Bild 4-3 zeigt die Temperaturabhängigkeit der vier ausgewählten Dotierungen sowie einen Arrhenius-Plot mit aus den Geradensteigungen im oberen Temperaturbereich ermittelten Aktivierungsenergien.

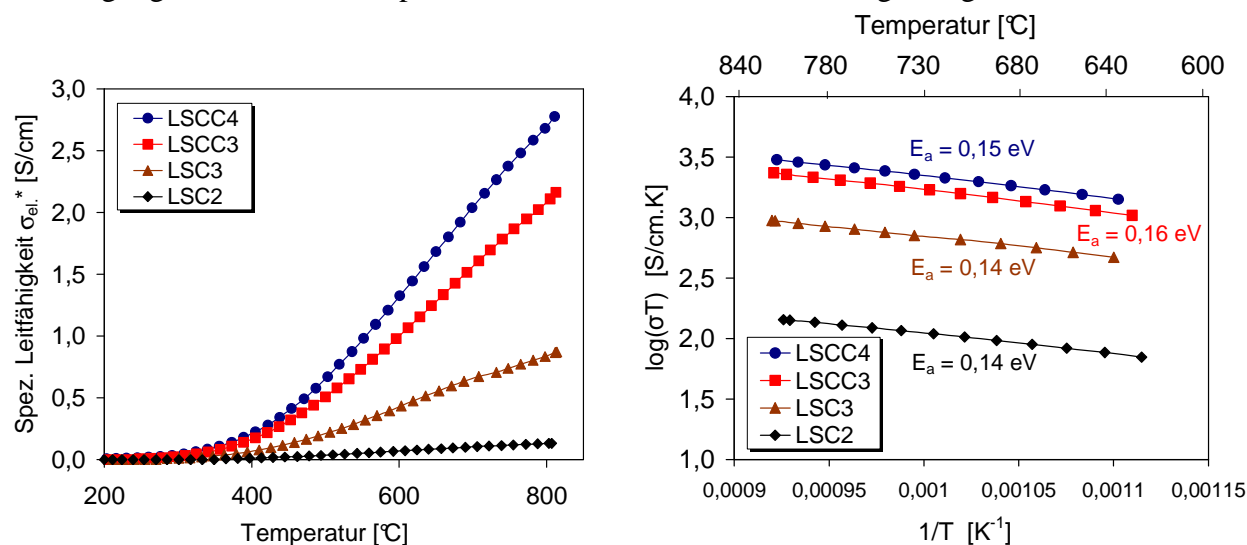


Bild 4-3 Darstellung der Temperaturabhängigkeit der spezifischen elektrischen Leitfähigkeit σ_{el}^* der ausgewählten LaCrO_3 -Dotierungen bei 800°C in Ar-5\%H_2 (links) und Arrhenius-Plot mit den aus den Geradensteigungen ermittelten Aktivierungsenergien der unterschiedlichen Dotierungen (rechts)

In Bild 4-3 (links) fällt zunächst die starke Temperaturabhängigkeit der Leitfähigkeit von der Art und Höhe der Dotierung auf. Die mit Sr und Ca dotierten Perowskite LSCC3 und LSCC4 zeigen eine signifikant stärkere Temperaturabhängigkeit als die rein mit Sr dotierten Zusammensetzungen LSC3 und LSC2. Dies macht sich besonders durch einen starken exponentiellen Anstieg der beiden Kurven mit zunehmender Temperatur ab ca. 400°C auf die relativ hohen Endwerte bei 800°C (LSCC3: 2,16 S/cm und LSCC4: 2,77 S/cm) bemerkbar. Vergleicht man beispielsweise die beiden Dotierungen LSC3 (0,80 S/cm) und LSCC3 in ihrer Zusam-

mensetzung (Tabelle 3-1), so zeigt sich, dass der Dotiergehalt bei beiden Verbindungen insgesamt 30% beträgt; lediglich die LSCC3-Dotierung, deren Leitfähigkeit wesentlich höher liegt, weist dabei neben Sr auch einen 15%igen Ca-Anteil auf. Die Kombination von Ca und Sr besitzt demnach einen signifikanten Einfluss auf die elektrische Leitfähigkeit. Die Dotierung LSCC4 mit der höchsten gemessenen Leitfähigkeit bei 800°C und dem gleichzeitig höchsten Sr- und Ca-Anteil (je 20%) bestätigt diese These. Vergleicht man dagegen die Leitfähigkeiten der reinen Sr- und Ca-Dotierungen (LSC1-LSC4 und LCC1-LCC4) (Bild 4-2), die vergleichbare Dotiergehalte aufweisen, so zeigt sich, dass Sr einen wesentlich höheren Einfluss auf die elektrische Leitfähigkeit besitzt als Ca.

Des Weiteren weist der typische exponentielle Anstieg (S-Kurvencharakteristik) der unterschiedlichen Dotierungen (Bild 4-3, links) auf einen thermisch aktivierten Leitfähigkeitsmechanismus hin. Gemäß der Theorie der Polaronenleitung in Perowskiten [89, 121] lässt sich die Temperaturabhängigkeit der spezifischen Leitfähigkeit nach einer Arrhenius-Beziehung (Gleichung 2-31) beschreiben. Aufgelöst und beidseitig logarithmiert ergibt sich daraus die Geradengleichung:

$$\log(\sigma T) = -\frac{E_a}{k} \cdot \frac{1}{T} + \log A_0. \quad (4-7)$$

Trägt man gemäß dieser Beziehung den oberen Temperaturbereich der Kurven aus Bild 4-2 (links) logarithmisch als $\log(\sigma T)$ gegen $1/T$ auf, so lässt sich aus den erhaltenen Geraden mit Hilfe ihrer jeweiligen Steigung m und der bekannten Boltzmannkonstanten k mit $m = -E_a/k$ die Aktivierungsenergie E_a der einzelnen Dotierungen bestimmen (Bild 4-3, rechts). Die Linearität der expolierten Geraden bestätigt dabei die Gesetzmäßigkeit der thermisch aktivierten Polaronenleitung. Polaronen werden in Lanthanchromit durch so genannte Elektronen-Phononen-Kopplungen gebildet. Dabei werden die Ladungsträger (Elektronen oder Löcher) in Potenzialmulden im deformierten Ionengitter gefangen (engl. „self-trapping“) und polarisiert. Zur Überwindung dieser Potenzialmulden bedarf es einer Aktivierungsenergie.

Aus den in Bild 4-3 (rechts) bestimmten Aktivierungsenergien lässt sich erkennen, dass die niedrig dotierten und schlechter leitfähigen Dotierungen LSC2 und LSC3 mit 0,14 eV eine etwas geringere Aktivierungsenergie als die höher dotierten Zusammensetzungen (LSCC3: $E_a = 0,16$ eV und LSCC4: $E_a = 0,15$ eV) aufweisen. Nach P. Gordes [122] müssten sich jedoch mit steigendem Dotiergehalt die Aktivierungsenergien erniedrigen, da die Polaronen sich annähern und ihre Potenzialmulden sich zu überlappen beginnen (Ausbildung einer Bandstruktur). Eine mögliche Ursache der Diskrepanz zwischen den in Bild 4-3 (rechts) ermittelten Aktivierungsenergien und der gängigen Theorie könnte in strukturellen Einflüssen begründet liegen.

Die Aktivierungsenergie ist im Allgemeinen nicht von der absoluten Leitfähigkeit des Materials abhängig, sondern ausschließlich von dessen Temperaturabhängigkeit. Trotzdem können strukturelle Einflüsse, wie z.B. eingeschlossene Mikroporen, Korngrenzen, Versetzungen und Fremdphasen eine Rolle spielen, da die Ladungsträger zur Überwindung solcher Fehlstellen eine höhere Aktivierungsenergie benötigen. Hinzu kommt, dass die optimalen Beschichtungsparameter der hier dargestellten Leitfähigkeitsproben zum Zeitpunkt der Probenherstellung noch nicht vollständig erarbeitet waren. Durch die unterschiedlichen Aufschmelzbedingungen der einzelnen Spritzpulver im Plasma ist die Ausbildung einer differenzierten Phasengrenzenstruktur durch die lamellare Schichtbildung überlagerter teilweiser gut und schlecht aufgeschmolzener Partikel (vgl. Kapitel 2.2.2) sehr wahrscheinlich. Für die Überwindung von solchen Phasengrenzen zwischen den Partikeln benötigen die Ladungsträger ebenfalls eine erhöhte Aktivierungsenergie.

Zur groben Einschätzung der Größenordnungen der ermittelten Aktivierungsenergien lassen sich in der Literatur keine exakten Vergleichswerte finden. N.Q. Minh und S.C. Singhal [19, 25] berichten beispielsweise von mit 10 mol% Sr dotiertem LaCrO_3 , das eine Aktivierungsenergie von 12 eV besitzt. Man kann davon ausgehen, dass eine mit der Probe LSC2 vergleichbare Dotierung, also mit 20 mol% Sr, deutlich geringer liegt. Es gilt jedoch zu berücksichtigen, dass der genannte Literaturwert nur für gesinterte Proben zutrifft, deren Leitfähigkeit bis 1000°C in Luft bestimmt wurde. Die Abhängigkeit der Aktivierungsenergie vom Sauerstoffpartialdruck sowie von den oben diskutierten strukturellen Einflüssen bleibt hierbei unberücksichtigt.

Beurteilung der strukturellen Einflüsse für den Zellbetrieb

Um strukturell bedingte Einflüsse auf die elektrische Leitfähigkeit untersuchen zu können, wurde ein Vergleich der Leitfähigkeiten und flächenspezifischen Widerstände hinsichtlich eines zur LaCrO_3 -Schicht lateralen (Leitfähigkeitsmessung) und transversalen Ladungsträgertransportes (Kontaktwiderstandsmessung) durchgeführt. Für eine möglichst realistische Einschätzung der Phänomene auf den realen Zellbetrieb spielen sowohl Kenntnisse über die strukturellen Eigenschaften der LaCrO_3 -Schicht und des Substrates als auch über die Neigung zur Fremdphasenbildung an elektrisch leitfähigen Übergängen eine Rolle. Tabelle 4-2 zeigt einen direkten Vergleich der lateral und transversal gemessenen Leitfähigkeiten sowie ihre mit Hilfe von Gleichung 4-1 bestimmten flächenspezifischen Widerstände (ASR). Die transversalen Werte beziehen sich auf Kontaktwiderstandsmessungen mit ITM 14-Substraten, auf die die unterschiedlichen Dotierungen appliziert wurden (Kapitel 3.2.1).

Tabelle 4-2 Vergleich der gemessenen lateralen und transversalen spezifischen Leitfähigkeiten und flächenspezifischen Widerstände (ASR), Messwerte nach 50-stündiger Messzeit in Ar-5\%H_2 bei 800°C

	Leitfähigkeitsmessung	Kontaktwiderstandsmessung
Dotierung	Spez. Leitfähigkeit (lateral) σ_{LaCrO_3} [S/cm] (ASR ⁽¹⁾ [Ohm cm ²])	Spez. Leitfähigkeit (transversal) $\sigma_{\text{LaCrO}_3+\text{Substrat}}$ [S/cm] (ASR ⁽¹⁾ [Ohm cm ²])
LSC2	0,14 (17,85)	0,02 (0,17)
LSC3	0,80 (3,12)	0,03 (0,12)
LSCC3	2,16 (1,15)	0,05 (0,08)
LSCC4	2,77 (0,90)	0,10 (0,04)

(1) ASR: engl.: area specific resistance (flächenspezifischer Widerstand) [Ohm cm²]

Der Vergleich zeigt, dass die bei der Leitfähigkeitsmessung ermittelten lateralen Leitfähigkeiten teilweise um mehr als eine Zehnerpotenz höher liegen als die aus den ASR-Werten der Kontaktwiderstandsmessung bestimmten transversalen Leitfähigkeiten. Dabei gilt anzumerken, dass die berechneten Leitfähigkeiten aus der Kontaktwiderstandsmessung nicht, wie im Falle der lateralen Messung, die reine Schichtleitfähigkeiten der Dotierungen darstellen. Vielmehr handelt es sich hierbei um einen aus mehreren Kontakt- und Übergangswiderständen seriell zusammengesetzten Wert, da die Ladungsträger während der Messung neben der Diffusionsbarriereschicht den Übergang zwischen der Schicht und dem Substrat sowie das Substrat selbst überwinden müssen (vgl. Bild 3-9). Die Einflüsse, die dabei eine Rolle spielen können, sind komplex und müssen detailliert betrachtet werden.

Das ITM 14-Substrat besitzt bei 800°C eine spezifische Leitfähigkeit von 10³ S/cm [123]. Sein Beitrag zum transversalen ASR ist damit als vernachlässigbar gering einzustufen. Auf Grund der hohen Leitfähigkeit spielen strukturelle Einflüsse (Anisotropie des Gefüges) ebenfalls eine eher untergeordnete Rolle. Dagegen sind Oxid- und andere Fremdphasen, die während der Messung gebildet werden können, als relativ einflussreich zu beurteilen. Fremdpha-

sen können den flächenspezifischen Widerstand und somit die elektrische Leitfähigkeit im Allgemeinen erheblich beeinträchtigen. Dies gilt insbesondere, wenn sich solche Phasen zwischen der Schicht und dem Substrat oder zwischen den Sinterkontakten der Substratpartikel bilden. Bild 4-4 zeigt exemplarisch einen Querschnitt der Kontaktwiderstandsprobe LSCC3 nach der 50-stündigen Messdauer in simuliertem Anodengas Ar-5% H_2 bei 800°C.

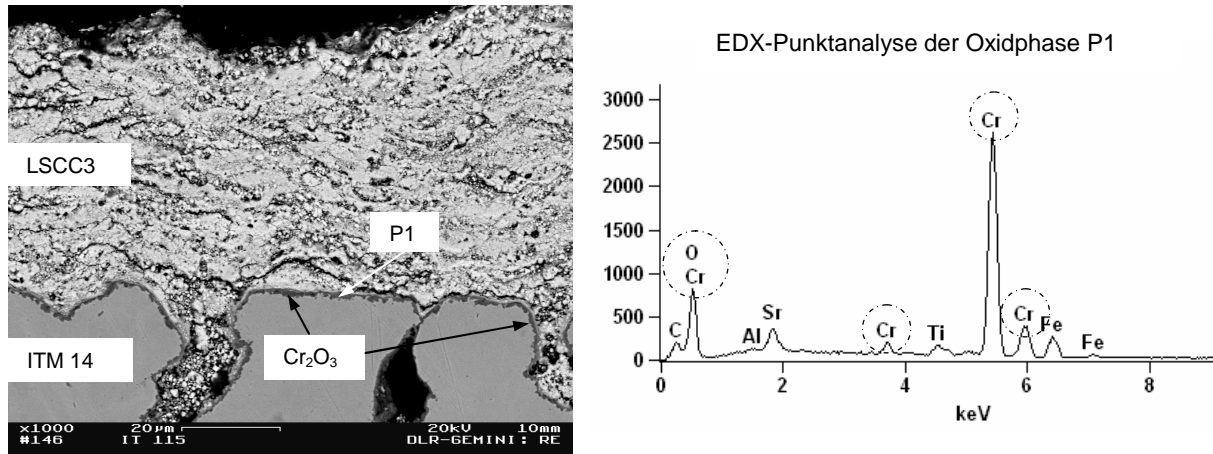


Bild 4-4 REM-Bild eines Querschnitts der Kontaktwiderstandsprobe LSCC3 (ITM 14-Substrat + LSCC3-Schicht) nach 50-stündiger Messung bei 800°C in Ar-5% H_2 (links); EDX-Elementspektrum der Punktanalyse an der gebildeten Oxidphase in P1 (rechts)

Die ITM 14-Substratpartikel weisen eine passivierende Oxidschicht auf, die sich deutlich als ca. 3-4 µm dicke Fremdphase zwischen dem Substrat und der LSCC3-Schicht abzeichnet. Mit Hilfe einer EDX-Punktanalyse (Bild 4-4, rechts) konnte diese Phase als Cr_2O_3 identifiziert werden. Thermodynamisch ist bei dieser Legierung jedoch auch die Bildung eines stabilen $MnCr_2O_4$ -Oxids möglich [70, 90]. Nach Nagai et al. [124] besitzt Cr_2O_3 bei 800°C in Luft eine spezifische Leitfähigkeit von $5,2 \times 10^{-3}$ S/cm. Visco et al. [125] geben für $MnCr_2O_4$ unter den gleichen Bedingungen eine Leitfähigkeit von $2,5 \times 10^{-3}$ S/cm an. Diese Größenordnungen zeigen, dass die spezifischen Leitfähigkeiten dieser Metalloxide um ca. 2-3 Zehnerpotenzen niedriger liegen als die der lateral gemessenen $LaCrO_3$ -Dotierungen (vgl. Tabelle 4-2). Damit lässt sich eine realistische Einschätzung über die Bedeutung der transversalen elektrischen Verluste für den realen Zellbetrieb darlegen.

Mit Hilfe der Cr_2O_3 -Leitfähigkeit nach Nagai et al. [124] und Gleichung 4-1 lässt sich für die hier gebildete Fremdphase ein theoretischer ASR von ca. 0,05 $\Omega \text{ cm}^2$ ermitteln. An Hand des in Tabelle 4-2 gemessenen transversalen ASR-Wertes der Probe LSCC3 (0,08 $\Omega \text{ cm}^2$), der den Gesamtwiderstand des Schichtverbundes „Substrat/Oxidphase/LSCC3“ widerspiegelt, lässt sich der Anteil der reinen Cr_2O_3 -Phase am flächenspezifischen Gesamtwiderstand zu etwa 63% bestimmen. Somit entfallen lediglich 37% auf die LSCC3-Schicht, die Übergangswiderstände und auf die Probenkontaktierung. Letztere wird jedoch durch geschickte Probenpräparation (Au-Bedampfung der Probe zur Verbesserung der Querleitfähigkeit) vernachlässigbar gering gehalten, sodass die tatsächlichen verbleibenden Verluste hier hauptsächlich der LSCC3-Schicht und den Übergangswiderständen zuzuschreiben sind. Übergangswiderstände treten bei Substrat-getragenen plasmagespritzten Schichten hauptsächlich am Übergang „Substrat/Schicht“ bzw. zwischen den einzelnen lamellaren Splats der Schichtstruktur auf, da diese untereinander überwiegend mechanisch verklammert sind und sich dadurch herstellungsbedingt eine Vielzahl gering leitfähiger Phasengrenzen einstellen können.

Für den realen Zellbetrieb kann auf Grund des dargelegten Sachverhalts davon ausgegangen werden, dass die Bildung von Oxidphasen an Grenzflächen des Substrates und der Funktions-

schichten in der Regel eine signifikante Erhöhung der ohmschen Zellverluste verursacht. Dies gilt insbesondere unter Berücksichtigung der parabolischen Oxidschichtwachstumscharakteristik von Cr_2O_3 und der damit verbundenen zeitabhängigen Schichtdickenzunahme (vgl. Kapitel 2.3). Im Vergleich dazu lassen plasmagespritzte Diffusionsbarrierschichten, selbst bei einer relativ hohen Schichtstärke von ca. $40\ \mu\text{m}$, einen weit geringeren Einfluss erwarten als zunächst angenommen. Strebt man eine Absenkung der Schichtdicke einer zukünftigen DBL auf herstelltechnisch realistische $15\text{-}20\ \mu\text{m}$ an, wird der Einfluss bei den ausgewählten Dotierungen auf Grund ihrer hohen spezifischen Leitfähigkeit nahezu vernachlässigbar gering. Allerdings muss berücksichtigt werden, dass eine plasmagespritzte DBL im Idealfall eine hochporöse Struktur aufweist, die bei den bisherigen Betrachtungen noch keine Berücksichtigung fand (Porositätskorrektur).

4.1.2 Chemische Stabilität

Die Charakterisierung der chemischen Beständigkeit der unterschiedlichen Dotierungen wurde in feuchter und reduzierender Anodengasatmosphäre durchgeführt. Der Schwerpunkt der Untersuchungen lag dabei auf der Charakterisierung des Quellverhaltens, insbesondere auf dessen Beurteilung als möglicher Degradationsmechanismus für einen realen Zellbetrieb. Zu diesem Zweck musste zunächst ein direkter Zusammenhang zwischen der spezifischen Leitfähigkeit, dem Sauerstoffausbau in reduzierender Anodengasatmosphäre und der daraus resultierenden Schichtausdehnung durch die Volumenzunahme (Quellung) hergestellt werden.

Einfluss der Quellung auf die elektrische Leitfähigkeit

Um den Einfluss der Quellung auf die elektrische Leitfähigkeit unter möglichst realitätsnahen Anodenbedingungen zu untersuchen, wurden die unterschiedlichen Dotierungen in befeuchteter Ar-5\% H_2 -Atmosphäre untersucht. Dabei musste beachtet werden, dass nicht bereits während des Aufheizprozesses eine Quellung stattfand, die das Resultat im Vorfeld beeinträchtigt hätte. Aus diesem Grund wurden sämtliche Proben unter Luft aufgeheizt und die Umstellung der Gasatmosphäre erst nach Eintritt eines stationären Zustandes durchgeführt, bei welchem die Leitfähigkeit der Proben konstant blieb. Bild 4-5 zeigt die spezifischen Leitfähigkeiten der unterschiedlichen Dotierungen unter $\text{Ar-5\% H}_2\text{-3\% H}_2\text{O}$ -Atmosphäre bei 800°C im Verlauf einer 200-stündigen Messdauer.

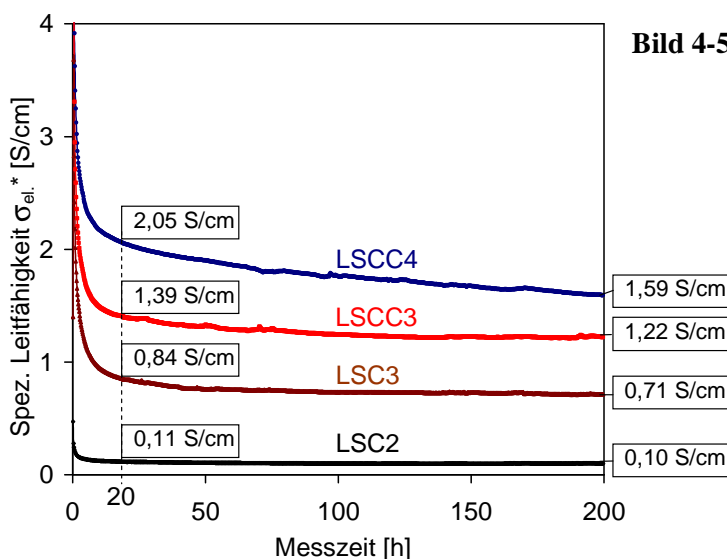


Bild 4-5 Spezifische elektrische Leitfähigkeit der unterschiedlichen Dotierungen während 200-stündiger Messung in $\text{Ar-5\% H}_2\text{-3\% H}_2\text{O}$ bei 800°C

Die hohe Änderungsrate der spezifischen Leitfähigkeit in den ersten 20 h ist mit einem relativ starken Ausbau von Sauerstoff aus der porösen LaCrO_3 -Oberfläche begründbar. Beim Umschalten auf die reduzierende Gasatmosphäre sinkt der Sauerstoffpartialdruck im Probenraum rapide von ca. 0,21 bar auf etwa 10^{-16} - 10^{-14} bar ab. Diese stark reduzierenden Umgebungsbedingungen bewirken einen anfänglich raschen Ausbau von Sauerstoff aus dem oberflächlichen LaCrO_3 -Ionengitter, bei dem aus Gründen der Elektroneutralität die Cr^{4+} - zu Cr^{3+} -Ionen reduziert werden. Da die elektrische Leitfähigkeit direkt proportional zum Cr^{4+} -Gehalt ist, nimmt diese ab, während die Quellung zunimmt (vgl. Kapitel 3.2.2). Der stark exponentielle Verlauf der Leitfähigkeitsänderung ist dabei ein Indiz für die starke Abhängigkeit vom Sauerstoffpartialdruck der Umgebungsatmosphäre.

Um den Einfluss des Sauerstoffausbaus aus dem Ionengitter und die damit verbundene Quellung an Hand der Leitfähigkeitsabnahme einordnen zu können, wurde nach der ersten rapiden Leitfähigkeitsänderung ein „Anfangswert“ bei einer Messzeit von 20 h festgelegt, der mit dem Endwert der 200-stündigen Messung verglichen werden konnte. Der 20-stündige Vergleichswert markiert dabei einen Kennlinienpunkt, ab dem die Änderungsrate relativ konstant verläuft. Es zeigte sich an Hand der aus diesen Werten ermittelten relativen Leitfähigkeitsänderungen (Tabelle 4-3), dass die vor allem mit Sr höher dotierten Perowskite LSCC4 und LSC3 eine stärkere Abhängigkeit vom Sauerstoffpartialdruck aufweisen als die niedrig dotierten LSCC3- und LSC2-Zusammensetzungen. Dies liegt vor allem am bereits in Kapitel 4.1 diskutierten stärkeren Einfluss von Sr gegenüber einer reinen Ca-Dotierung, denn generell steigt die spezifische Leitfähigkeit mit zunehmendem Sr-Gehalt stärker an als bei einer vergleichbar hohen Ca-Dotierung; allerdings nimmt das Quellverhalten dabei ebenfalls stärker zu. Nach H. Bausinger [89] weist beispielsweise ein mit 16% Sr dotiertes Lanthanchromit bei einem Sauerstoffpartialdruck von $p(\text{O}_2) = 10^{-16}$ bar und 1000°C eine relative Längenänderung $\Delta L/L_0$ von ca. 1,4‰ auf. Dagegen ergibt sich unter den gleichen Bedingungen bei einer 16%igen Ca-Dotierung ein $\Delta L/L_0$ von ca. 1,2‰.

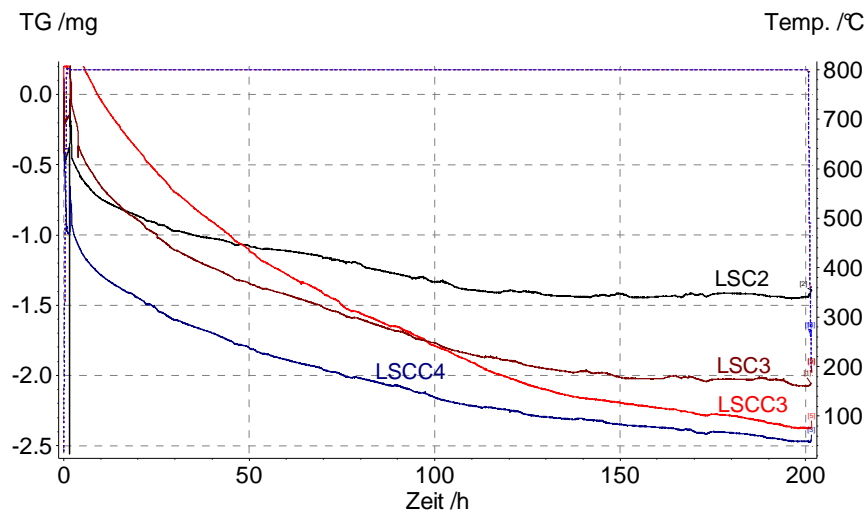


Bild 4-6 Thermogravimetrisch bestimmte Gewichtsänderungen der unterschiedlich dotierten Plasmaspritzpulver während 200-stündiger Auslagerung in $\text{Ar-5\%H}_2\text{-3\%H}_2\text{O}$ bei 800°C

Für eine Charakterisierung des Quellverhaltens der plasmagespritzten Schichten musste zunächst der Sauerstoffverlust im Ionengitter der unterschiedlichen Dotierungen quantifiziert werden. Zu diesem Zweck wurden Proben der Plasmaspritzpulver aus Tabelle 3-4 unter analogen Bedingungen thermogravimetrisch ausgelagert. Bild 4-6 zeigt die thermogravimetrisch bestimmten Gewichtsänderungen der unterschiedlich dotierten Pulver während einer 200-

stündigen Auslagerung in Ar-5% H_2 -3% H_2O bei 800°C. Die Einwaage betrug bei sämtlichen Pulvern ca. 16 mg, sodass mit den dargestellten Absolutwerten ein direkter Vergleich der Proben möglich war.

Die Messungen zeigen, dass die Größen der Gewichtsabnahmen der unterschiedlichen Dotierungen relativ gut mit den oben dargelegten Leitfähigkeitsänderungen übereinstimmen. Die Zusammensetzung LSCC4 zeigt mit einem Masseverlust von ca. 2,5 mg die stärkste Gewichtsabnahme und damit den stärksten Sauerstoffausbau aller Dotierungen. Im Vergleich dazu zeigt das Pulver LSC2 mit ca. 1,45 mg den niedrigsten Gewichtsverlust. Dementsprechend verhalten sich die dazugehörigen Leitfähigkeitsänderungen in Bild 4-5. Um einen genaueren Vergleich zwischen den thermogravimetrisch bestimmten Masseverlusten der Pulver und der spezifischen Leitfähigkeitsänderung durchführen zu können, wurden die Relativwerte beider Messungen rechnerisch ermittelt. In Tabelle 4-3 sind die relative Gewichtsänderung und die relative Änderung der spezifischen Leitfähigkeit gegenübergestellt. Zur Berechnung der Werte für die Gewichtsänderung wurde aus Vergleichsgründen ebenfalls ein Startgewicht bei einer Expositionszeit von 20 h gewählt.

Tabelle 4-3 Vergleich der relativen Gewichtsänderungen der thermogravimetrischen Spritzpulveranalyse und der relativen Änderung der spezifischen Leitfähigkeiten nach 200-stündiger Auslagerung in Ar-5% H_2 -3% H_2O bei 800°C

Dotierung	Einwaage (Gewicht@20h) [mg]	Restgewicht [mg]	Relative Gewichtsänderung [%]	Relative Änderung der spez. Leitf. σ [%]
LSC2	15,82 (14,95)	14,43	-3,47	-9,09
LSC3	16,10 (15,20)	14,44	-5,00	-15,47
LSCC3	16,70 (16,30)	14,33	-12,08	-12,23
LSCC4	15,84 (14,39)	8,46	-41,20	-22,43

Beim direkten Vergleich der relativen Änderungen zeigt sich, dass diese lediglich im Falle der Zusammensetzung LSCC3 relativ gut übereinstimmen. Sowohl der Gewichtsverlust durch den Sauerstoffausbau als auch die damit verbundene Abnahme der spezifischen Leitfähigkeit liegen bei etwa 12%. Die anderen drei Dotierungen weichen dagegen sehr stark voneinander ab. Da sich diese Übereinstimmung auch auf einen Zufall zurückführen lässt, ist hier eher davon auszugehen, dass eine direkte Charakterisierung der Quellung mit einem solchen Vergleich nicht möglich ist. Die Ursache hierfür liegt vermutlich in den unterschiedlichen Probenmorphologien begründet.

Der Ausbau von Sauerstoff aus dem $LaCrO_3$ -Ionengitter findet hauptsächlich an der Grenzfläche „ $LaCrO_3$ /Gasatmosphäre“ statt. Je größer die spezifische Oberfläche einer Probe, umso größer der Sauerstoffausbau pro Zeiteinheit. Die bei der Thermogravimetrie verwendeten Spritzpulver besitzen eine wesentlich höhere spezifische Oberfläche als plasmagespritzte Schichten. Hinzu kommt, dass die spezifischen Oberflächen der plasmagespritzten Leitfähigkeitsproben untereinander ebenfalls nicht vergleichbar sind, da diese auf Grund der noch unangepassten Herstellungsparameter sehr differieren. An Hand des prozentual bestimmten Gewichtsverlustes (Tabelle 4-3) lässt sich dennoch eine rechnerische Abschätzung des Quellverhaltens und der damit verbundenen Längenänderung für den realen Zellbetrieb darstellen.

Rechnerische Abschätzung des Quellverhaltens

Die durch die Quellung erzeugte Volumenausdehnung kann für den eindimensionalen Fall in Längsrichtung zur Schicht über die Längenänderung $\Delta L/L_0$ beschrieben werden:

$$\frac{\Delta L}{L_0} = C \cdot y. \quad (4-8)$$

Das Sauerstoffdefizit y des LaCrO_{3-y} -Gitters ist dabei linear abhängig. C stellt einen Proportionalitätsfaktor dar, der sich definieren lässt zu:

$$C = 2 \cdot \frac{\Delta a_{\text{kub}}}{a_{\text{kub}}} = 2 \cdot \frac{2\Delta r}{a_{\text{kub}}}. \quad (4-9)$$

Der Faktor 2 berücksichtigt den Übergang zweier Cr-Ionen beim Ausbau eines Sauerstoffions aus dem LaCrO_3 -Gitter. $2\Delta r$ beschreibt die Ausdehnung der kubischen Gitterkonstanten Δa_{kub} . Beim klassischen Modell wird davon ausgegangen, dass sich eine Radienvergrößerung Δr bei der Reduktion von Cr^{4+} zu Cr^{3+} entlang der Würfelkanten des kubischen Gitters auswirkt. Die Durchmesseränderung $2\Delta r$ des Cr-Ions ändert dabei direkt die kubische Gitterkonstante. H. Bausinger [89] geht nach einer realistischen Abschätzung der mit Hilfe von Shannon und Prewitt [126] ermittelten Differenzwerte für Cr^{4+} und Cr^{3+} von einer Cr-Ionenradienänderung von $0,065 \text{ \AA}$ aus. Mit einer mittleren „pseudokubischen“ Gitterkonstante $a_{\text{kub}} = 3,87 \text{ \AA}$ und Gleichung 4-9 ergibt sich daraus ein theoretischer Quellkoeffizient von $C_{\text{theor.}} = 0,067$.

Für die in Tabelle 4-3 dargestellten relativen Gewichtsänderungen der unterschiedlichen Dotierungen lassen sich mit Hilfe dieses Quellkoeffizienten und Gleichung 4-8 die theoretischen Längenänderungen berechnen, die durch den Sauerstoffausbau während der 200-stündigen Auslagerung hervorgerufen werden. Diese sind in Tabelle 4-4 dargestellt.

Tabelle 4-4 Theoretische Längenänderungen $\Delta L/L_0$ der unterschiedlichen Dotierungen nach 200-stündiger Auslagerung in Ar-5% H_2 -3% H_2O bei 800°C

Dotierung	Relative Gewichtsänderung [%]	Sauerstoffdefizit y	Längenänderung $\Delta L/L_0$ [%]
LSC2	-3,47	0,0347	2,32
LSC3	-5,00	0,0500	3,35
LSCC3	-12,08	0,1208	8,09
LSCC4	-41,20	0,4120	27,60

Demzufolge kann für einen realen Zellbetrieb, z.B. im Falle einer SOFC-APU mit einer Zellfläche von $14 \text{ cm} \times 7,5 \text{ cm}$, für eine durch Quellung hervorgerufene Flächenexpansion von folgenden Flächenänderungen ausgegangen werden: bei der Dotierung LSC2 vergrößert sich die Fläche um ca. 0,23% auf $14,03 \text{ cm} \times 7,51 \text{ cm}$; bei der Dotierung LSCC4 dagegen um ca. 2,76% auf $14,38 \text{ cm} \times 7,70 \text{ cm}$. Die Dotierungen LSC3 und LSCC3 liegen dazwischen. Vergleicht man dagegen die relative Längenänderung, die beispielsweise durch einen unangepassten thermischen Ausdehnungskoeffizienten zweier Schichten derselben Zellgröße zustande kommt, so zeigt sich, dass diese mit ca. 0,1% deutlich geringer ist. Dabei wurde eine noch akzeptable Differenz der thermischen Ausdehnung von 1 ppm/K zu Grunde gelegt.

Gemäß dieser Abschätzung wäre das Quellverhalten der Dotierungen LSC2 und LSC3 als zu hoch und das der Dotierungen LSCC3 und LSCC4 sogar als überaus kritisch für einen realen SOFC-Betrieb einzustufen. Es gilt jedoch anzumerken, dass die in Tabelle 4-4 berechneten Werte lediglich für eine grobe Abschätzung dienlich sind. Experimentell ermittelte Längenänderungen (z.B. mittels der Quelldilatometrie) weisen meist wesentlich geringere Werte auf. Dies liegt hauptsächlich darin begründet, dass der tatsächliche Quellkoeffizient von der Art und Höhe der Dotierung abhängig ist. Gegenüber dem ideal kubischen LaCrO_3 -Ionengitter bewirken Dotierungen im Allgemeinen eine Gitterverzerrung, die in einer deutlichen Erniedrigung des Quellkoeffizienten resultieren kann [105]. Darüber hinaus ist für einen realen Zellbetrieb im Falle plasmagespritzter hochporöser Diffusionsbarriereschichten sicherlich von einer strukturinhärenten Kompensation der absoluten Ausdehnung auszugehen, so dass die in Tabelle 4-4 ermittelten Längenänderungen als weit unkritischer zu beurteilen sind.

Phasenanalytische Nachuntersuchungen

Neben der Betrachtung des Quellverhaltens war für die Charakterisierung der chemischen Beständigkeit auch die Phasenstabilität der unterschiedlichen Dotierungen in reduzierender Anodengasatmosphäre von Interesse. Eine gründliche Phasenanalyse gibt im Allgemeinen sowohl über die Reinheit der Ausgangspulver (Tabelle 3-4) als auch über mögliche Neuphasenbildungen bzw. Phasenumwandlungen während des Zellbetriebs Auskunft. Aus diesem Grund wurden sämtliche Pulver vor und nach der thermogravimetrischen Charakterisierung mit Hilfe der Röntgenbeugungsanalyse (XRD) phasenanalytisch untersucht. In Bild 4-7 sind die Röntgendiffraktogramme der unterschiedlich dotierten Pulver jeweils vor und nach der 200-stündigen TGA-Messung vergleichend dargestellt.

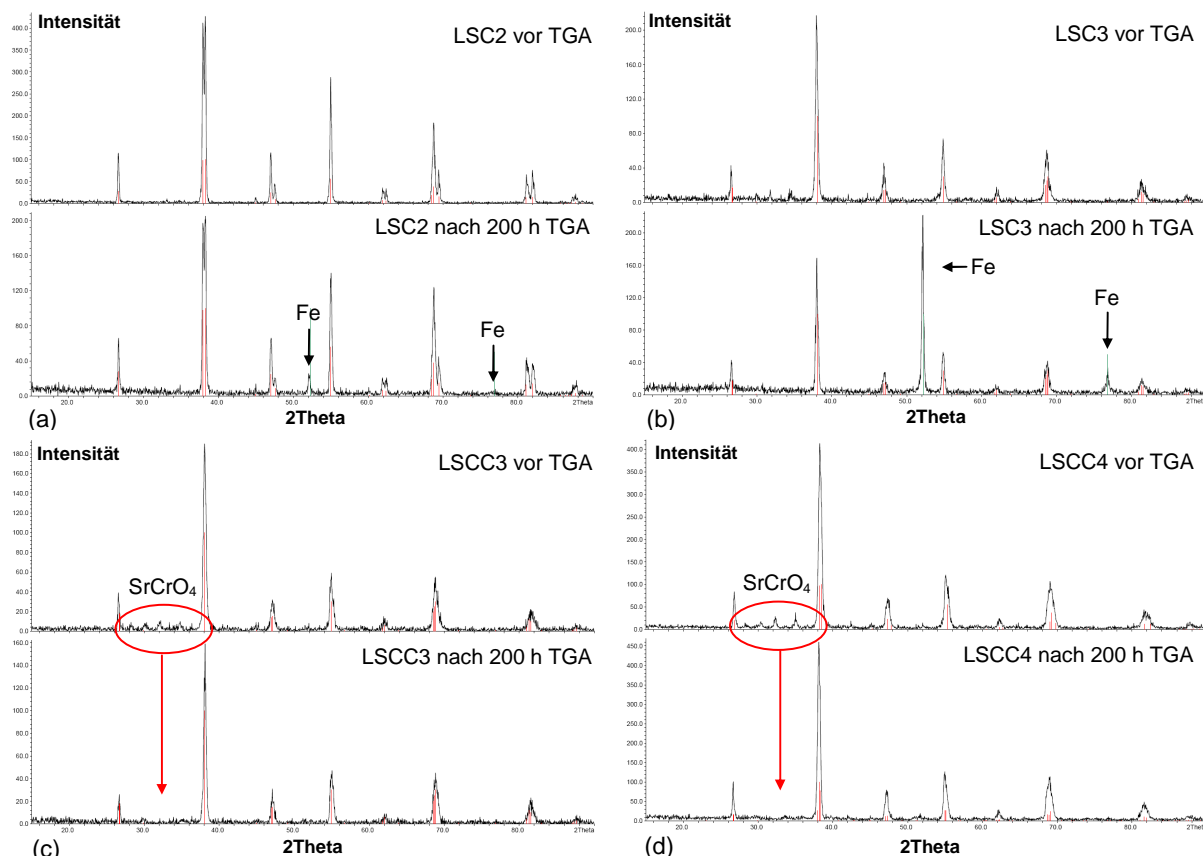


Bild 4-7 Röntgendiffraktogramme der Pulver (a) LSC2, (b) LSC3, (c) LSCC3 und (d) LSCC4 jeweils vor und nach der 200-stündigen thermogravimetrischen Analyse in Ar-5% H_2 -3% H_2O bei 800°C

Die dotierten Pulver LSC2 (Bild 4-7a) und LSC3 (Bild 4-7b) zeigen eine sehr stabile Perowskitphase, die sowohl vor als auch nach der 200-stündigen TGA-Messung 1-phasig vorliegt. Die Fe-Peaks im Diffraktogramm sind dabei experimentell bedingt und stammen vom metallischen Untergrund des Probenhalters, auf den das zu untersuchende Pulver aufgestreut wurde. Je nach dem, ob die Röntgenstrahlung direkt auf die Probe (Pulver) oder teilweise auf den Probenhalter trifft, ergeben sich die entsprechenden Beugungsmuster.

Die Proben LSCC3 und LSCC4 weisen dagegen bereits vor der TGA-Messung, d.h. im Ausgangspulver, eine Sekundärphase auf, deren Intensität mit steigender Dotierung zunimmt (vgl. Bild 4-7c und 4-7d). Nach [53, 127, 128] handelt es sich hierbei um $SrCrO_4$, das in oxidierender Atmosphäre sehr stabil ist und insbesondere bei hohen Dotiergehalten ($x \geq 0,3$) auf-

tritt. Unter den simulierten Anodengasbedingungen bei der TGA-Messung ist diese Phase jedoch instabil und verschwindet nach 200 h nahezu vollständig.

Eine realistische Beurteilung möglicher Phasenumwandlungen für den realen SOFC-Betrieb kann auch an Hand von Literaturdaten gegeben werden. D.H. Peck et al. [127, 128] ermittelten durch aufwändige röntgendiffraktometrische Studien die ternären Phasendiagramme für die Systeme SrO-Cr₂O₃-La₂O₃ und CaO-Cr₂O₃-La₂O₃ bei 1873 K in reduzierender Atmosphäre ($p(\text{O}_2) = 10^{-9}$ bar) (Bild 4-8).

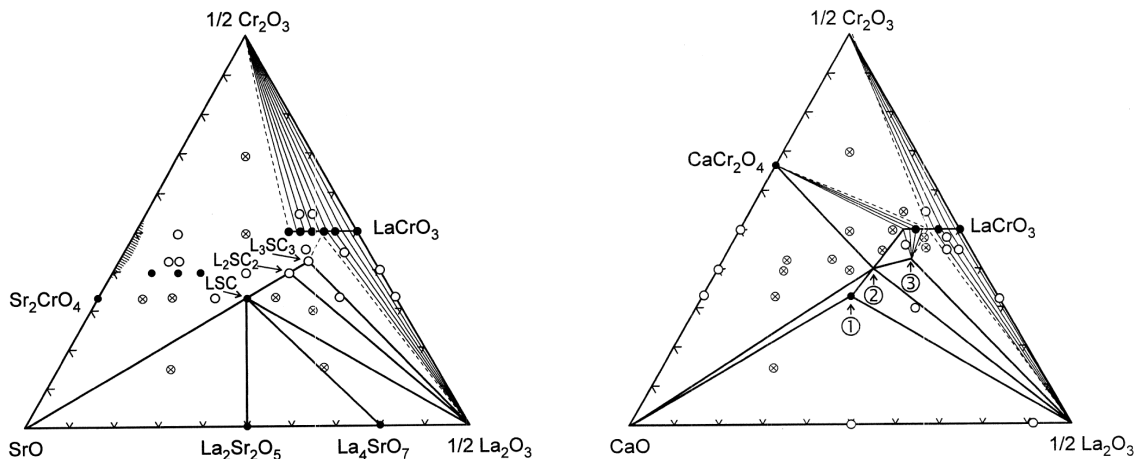


Bild 4-8 Phasendiagramme der Systeme SrO-Cr₂O₃-La₂O₃ (links) [127] und CaO-Cr₂O₃-La₂O₃ (rechts) [128] bei 1873 K in reduzierender Atmosphäre ($p(\text{O}_2) = 10^{-9}$ bar); ● 1-phasige, ○ 2-phasige und ⊗ 3-phasige Verbindungen

Wie sich zeigt, weisen Dotierungen des Typs La_{1-x}Sr_xCrO₃ für $x = 0; 0,1; 0,15; 0,2; 0,25; 0,3$ und $0,5$ stabile 1-phasige Verbindungen auf (Bild 4-8, links). Im Falle einer reinen Ca-Dotierung La_{1-x}Ca_xCrO₃, ergibt sich dagegen eine stabile Perowskitphase lediglich bis zu einer Dotierung von $x \leq 0,2$. Bei höheren Dotiergehalten (z.B. $x = 0,3$ und $0,5$) entstehen 3-phasige Verbindungen (Bild 4-8, rechts). Bei den Proben LSC2 und LSC3 kann demnach generell von einer stabilen 1-phasigen Verbindung im langzeitigen SOFC-Betrieb ausgegangen werden, vorausgesetzt, es finden keine Grenzflächenreaktionen mit angrenzenden Zellkomponenten (z.B. mit Anode oder Metallsubstrat) statt.

Für die Proben LSCC3 und LSCC4 kann allein an Hand der Phasendiagramme keine exakte Aussage über ihre Langzeitbeständigkeit getroffen werden, da es sich hierbei um eine gemischt dotierte Verbindung des Typs La_{1-x}Sr_{x/2}Ca_{x/2}CrO₃ handelt. Im Prinzip stellt diese Verbindung das quaternäre System SrO-CaO-Cr₂O₃-La₂O₃ dar, welches theoretisch mehrere stabile Phasengebiete aufweisen kann. In der Literatur sind diesbezüglich keine konkreten Hinweise auffindbar. Auf Grund der hier dargelegten Ergebnisse kann jedoch zumindest eine positive Aussage über die ersten 200 h gemacht werden. Dementsprechend kann man von einer ausreichend hohen Langzeitstabilität ausgehen. Konkrete Langzeittests müssen dies allerdings noch unter Beweis stellen.

4.1.3 Nachweis der Barrierewirkung für Fe, Ni und Cr

Für den Nachweis der Barrierewirkung für Fe, Ni und Cr wurden Kontaktwiderstandsproben unter simulierten Anodengasbedingungen (Ar-5% H₂-3% H₂O) 400 Stunden bei 800°C charakterisiert. Dabei war vor allem die Charakterisierung unter Strombelastung mit 200 mA/cm² von Bedeutung, um so möglichst realistische Zellbedingungen zu simulieren und etwaige strominduzierte Einflüsse auf die Diffusion erkennbar zu machen. Bild 4-9 und 4-10 zeigen bei-

spielhaft REM-Bilder von Substrat-/Anodengrenzflächen einiger Kontaktwiderstandsproben sowie die dazugehörige EDX-Elementverteilung von Fe (blau), Cr (grün) und Ni (rot) nach 400-stündigem simulierten Zellbetrieb. Bild 4-9 zeigt die Elementverteilung einer Probe ohne DBL. Bild 4-10 die Elementverteilung einer Probe mit DBL.

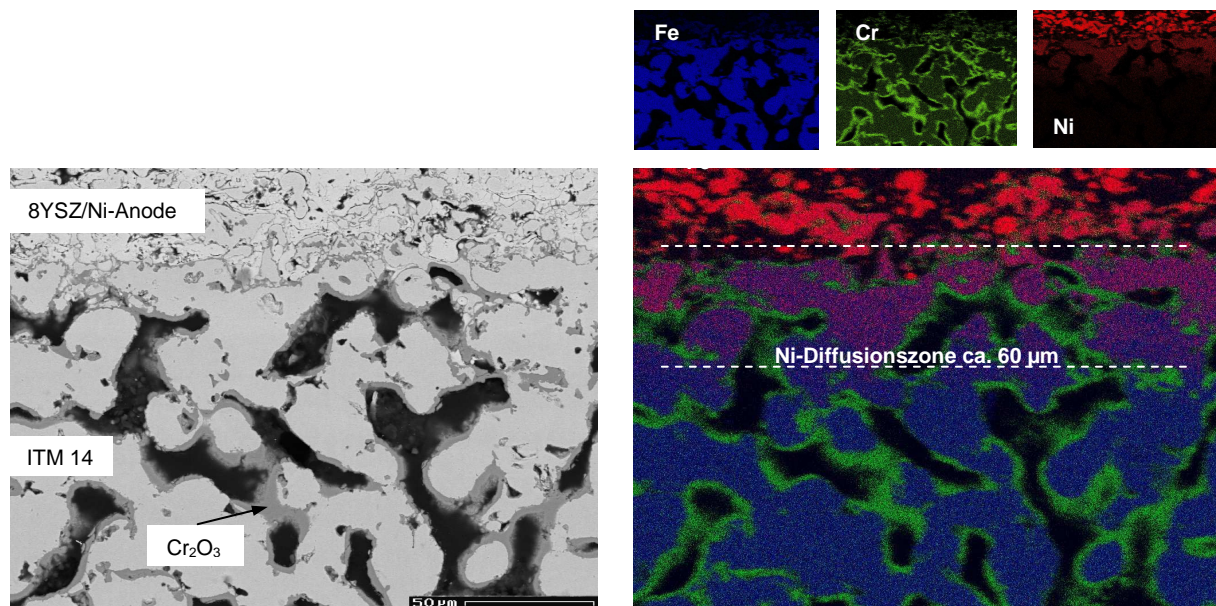


Bild 4-9 REM-Bild eines Querschnitts einer Substrat-/Anodengrenzfläche ohne DBL (links) und dazugehörige EDX-Elementverteilung von Fe (blau), Cr (grün) und Ni (rot) (rechts) nach 400-stündigem simulierten Zellbetrieb in Ar-5% H_2 -3% H_2O bei 800°C und 200 mA/cm² Strombelastung

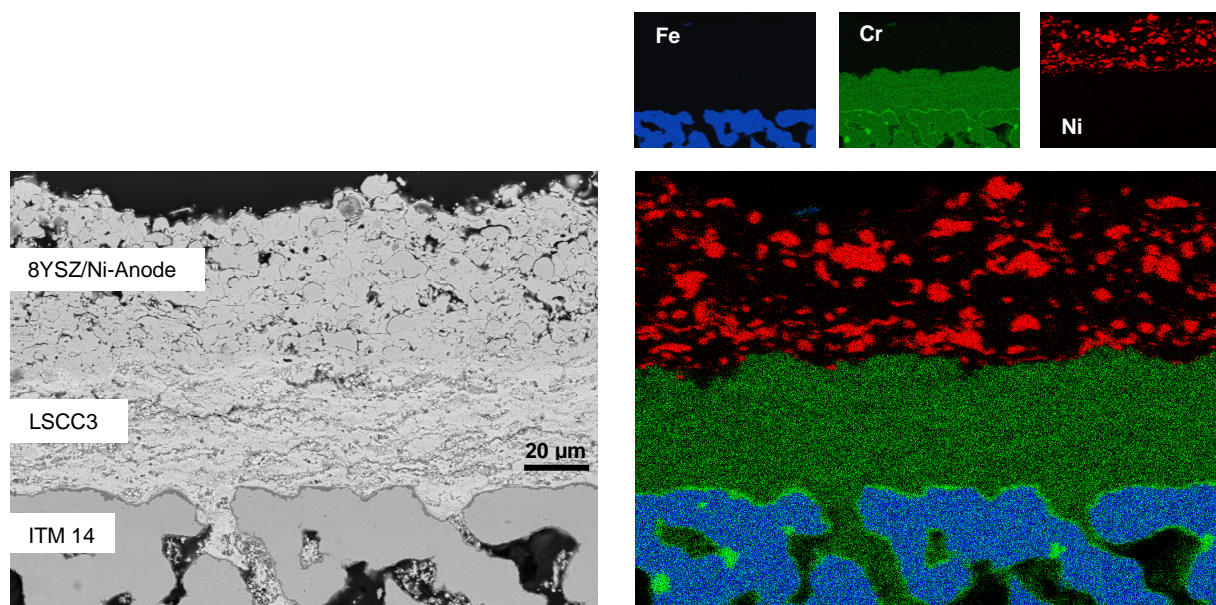


Bild 4-10 REM-Bild eines Querschnitts einer Substrat-/Anodengrenzfläche mit DBL aus der Dotierung LSCC3 (links) und dazugehörige EDX-Elementverteilung von Fe (blau), Cr (grün) und Ni (rot) (rechts) nach 400-stündigem simulierten Zellbetrieb in Ar-5% H_2 -3% H_2O bei 800°C und 200 mA/cm² Strombelastung

Bei der Probe ohne DBL (Bild 4-9) zeigt sich nach der 400-stündigen Charakterisierung eine magentafarbene Ni-Diffusionszone, die sich ca. 25 µm in das ITM14-Substrat erstreckt. Des Weiteren ist am Fe (blau)- und Cr (grün)-Verteilungsbild eine leichte Diffusion von Fe und Cr in die 8YSZ/Ni-Anode erkennbar. Die ITM14-Substratpartikel weisen zudem eine relativ di-

cke (ca. 7-10 μm , teilweise sogar bis 15 μm) Cr_2O_3 -Phase (grün) als passivierende Oxidschicht an ihrer Oberfläche auf sowie einige „Kirkendahl-Poren“, die durch den diffusionsinduzierten Prozess der Hochtemperaturoxidation verursacht wurden.

Im Gegensatz dazu zeigt die mit DBL (LSCC3) ausgeführte Probe (Bild 4-10) keine Interdiffusion der drei Elemente. Das Ni (rot) der Anode ist durch die ca. 40 μm dicke LSCC3-Barrierschicht (grün) vom Fe (blau) der ITM14-Legierung deutlich getrennt. Die LSCC3-Barrierschicht weist zudem keine Einwärtsdiffusion von Ni oder Fe auf. Weiterhin sind die ITM14-Substratpartikel kaum oxidiert, ihre Cr_2O_3 -Passivschicht ist lediglich ca. 2-3 μm dick.

Als signifikanter Schädigungsmechanismus für das ITM 14-Substrat ist hier die Ni-Diffusion aus der Anode hervorzuheben (vgl. Bild 4-9). Mit Hilfe von aus [129] entnommenen Daten für $D_0(\text{Ni})$, $E_a(\text{Ni})$ lässt sich an Hand der Gleichung 2-73 sowie dem Gesetz des mittleren Verschiebungsquadrats:

$$x_D = 2 \cdot \sqrt{D_{\text{Ni}} \cdot t} \quad (4-10)$$

ein mittlerer Diffusionsweg von Ni in α -Fe mit $x_D = 44 \mu\text{m}$ abschätzen. Dieser stimmt größenordnungsmäßig relativ gut mit der im EDX-Elementverteilungsbild (Bild 4-9, rechts) bestimmten Eindringtiefe von ca. 60 μm überein. Bereits ab einem Ni-Gehalt von ca. 6% beginnen sich bei einer Temperatur ab 800°C in α -Fe signifikant γ -Mischkristalle zu bilden [129]. Das ferritische α -Gefüge des ITM14-Substrats wird durch die Ni-Diffusion aus der Anode zunehmend mit Ni angereichert und austenitisiert. Dadurch steigt zum Einen sein thermischer Ausdehnungskoeffizient, zum Anderen wird seine Oxidationsbeständigkeit durch die Legierungsbildung stark herabgesetzt. Letzteres könnte eine mögliche Erklärung für die vergleichsweise starke Oxidation der ITM14-Partikel liefern.

Im umgekehrten Fall kann beispielsweise die Diffusion von Fe aus dem Substrat in die Anode ebenfalls durch die dabei stattfindende Legierungsbildung (Ni-Fe) zu verstärkter Anodenoxidation und damit zu einer Herabsetzung der elektrochemischen Aktivität der Anode führen. Eine tiefer gehende Charakterisierung der anodenseitigen Interdiffusionsmechanismen wird in Kapitel 5 eingehend dargelegt.

Die vorliegenden Ergebnisse demonstrieren eindrucksvoll sowohl die zellschädigenden Degradationsmechanismen der anodenseitigen Interdiffusion von Fe, Ni und Cr als auch die hervorragende Barrierewirkung einer hier erstmals unter realistischen SOFC-Bedingungen eingesetzten DBL auf Basis plasmagespritzter Lanthanchromite.

4.1.4 Zusammenfassende Bewertung

Im Rahmen dieses Kapitels konnten durch systematische SOFC-relevante Voruntersuchungen aus einer Reihe unterschiedlich dotierter Lanthanchromite vier Zusammensetzungen herausgearbeitet werden, die den hohen Anforderungen an eine anodenseitig eingesetzte Diffusionsbarrierschicht gerecht werden könnten. Dabei konnte eine erste Eingrenzung bereits durch einen quantitativen Vergleich der messtechnisch bestimmten elektrischen Leitfähigkeiten durchgeführt werden, bei welchen sich die Dotierungen LSC2, LSC3, LSCC3 und LSCC4 auf Grund ihrer relativ hohen spezifischen elektrischen Leitfähigkeit ($> 0,1 \text{ S/cm}$) als besonders qualifiziert ausgezeichnet haben. Darüber hinaus haben Kontaktwiderstandsmessungen an diesen vier Zusammensetzungen gezeigt, dass die ohmschen Verluste, die sich beim Einsatz einer damit hergestellten DBL im Zellbetrieb erwarten lassen, als vergleichsweise gering einzustufen sind. Natürlich gebildete Cr-Oxidphasen (Passivschichten) an der Grenzfläche „Substrat/Anode“ müssen dagegen kritischer beurteilt werden, da diese eine 2-3-fach niedrigere spezifische Leitfähigkeit besitzen.

Die chemische Beständigkeit der qualifizierten Perowskite ist signifikant von der Höhe des Dotiergehalts abhängig. Die Untersuchungen in SOFC-relevanter Anodengasatmosphäre haben im Wesentlichen gezeigt, dass die materialinhärente Eigenschaft des Sauerstoffverlusts unter reduzierenden Bedingungen sowohl die elektrische Leitfähigkeit als auch die relative Längenänderung (Quellverhalten) der Materialien stark beeinflusst. Ersteres konnte messtechnisch mit Hilfe der Leitfähigkeitsmessung, letzteres an Hand eines rechnerischen Vergleichs mittels Literaturdaten quantifiziert und bestätigt werden. Für den Zellbetrieb sind die Untersuchungsergebnisse als weitgehend unkritisch zu bewerten. Die elektrische Leitfähigkeit nimmt innerhalb der 200-stündigen Messung signifikant und stetig ab, ihre Änderungsrate jedoch ebenfalls. Die erzielten Endwerte liegen aber in einem noch annehmbaren Bereich. Die relative Längenänderung, die durch die Quellung hervorgerufen wird, kann im Falle einer plasmagespritzten, hochporösen DBL-Struktur ebenfalls vernachlässigt werden (strukturinhärente Kompensation der Längenänderung). Phasenanalytische Untersuchungen an Ausgangspulvern lassen zudem auf eine hohe und langwährende Phasenstabilität der ausgewählten Zusammensetzungen schließen.

Das wohl wichtigste Qualitätsmerkmal einer anodenseitigen DBL, der Barriereeffekt, konnte für alle vier qualifizierten Dotierungen für Fe, Ni und Cr nachgewiesen werden. Es gilt hierbei jedoch anzumerken, dass der betrachtete Zeitraum lediglich 400 h betrug und die plasmagespritzten Barrierschichten eine noch unangepasste Struktur aufwiesen. Für einen angestrebten langzeitigen SOFC-Einsatz muss zunächst plasmaspritztechnisch die erforderliche Schichtstruktur erarbeitet werden, um die Barrierschicht und ihre Barriere Wirkung im realen Zellbetrieb über mehr als 1000 h demonstrieren zu können. Die Ergebnisse der strukturellen Schichtentwicklung werden im nachfolgenden Abschnitt (Kapitel 4.2) dargelegt. Der endgültige Funktionsnachweis der Barrierschichten unter realen, langzeitigen SOFC Betriebsbedingungen wird mit Hilfe der elektrochemischen Zellencharakterisierung in Kapitel 4.4 erbracht.

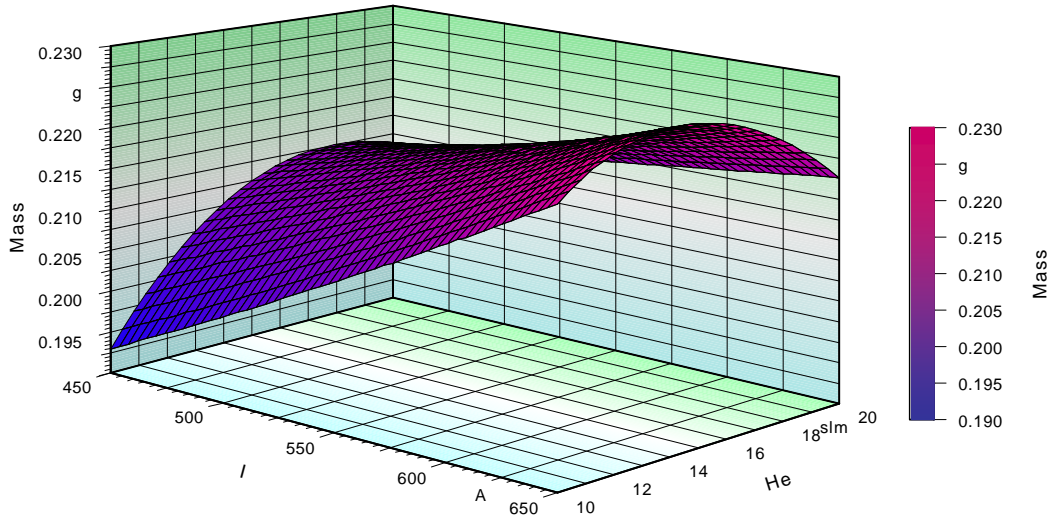
4.2 APS-Schichtentwicklung und Schichtcharakterisierung

In diesem Abschnitt werden die Ergebnisse der plasmaspritztechnischen Schichtentwicklung sowie der -charakterisierung dargelegt und diskutiert. Ein Schwerpunkt der Betrachtungen liegt dabei auf der systematischen Charakterisierung der strukturell neu erarbeiteten Barrierschichten hinsichtlich ihrer SOFC-relevanten Eigenschaften, wie z.B. der Porosität, der Gaspermeabilität, der Schichthaftung sowie ihrer Eigenspannungszustände sowohl als Einzelschicht wie auch im Verbund mit angrenzenden Zellkomponenten.

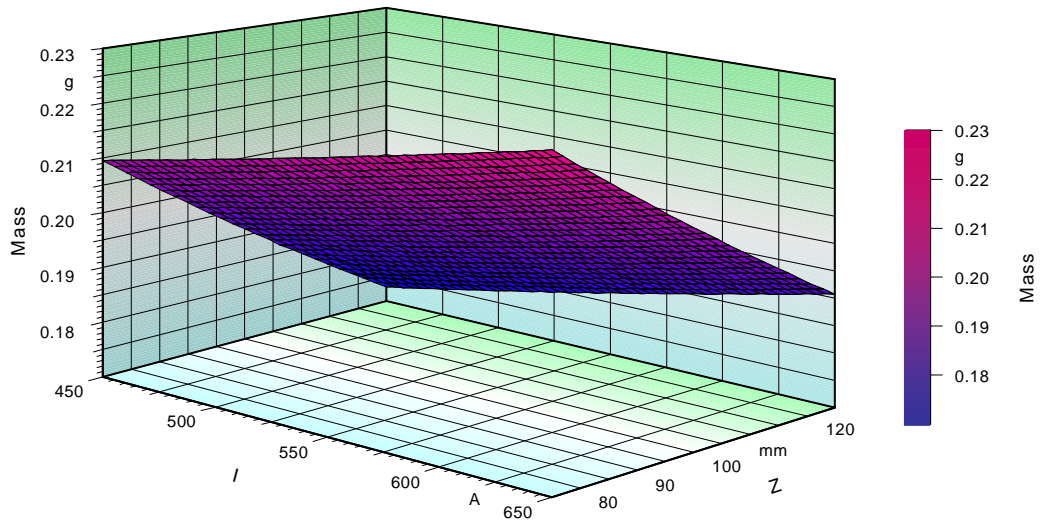
4.2.1 Optimierung der Beschichtungsparameter

Im Rahmen einer statistischen Versuchsplanung und der experimentell durchgeführten Parameterstudie wurden, basierend auf den Ausgangsparametern (Tabelle 3-5), durch gezielte Variation ausgewählter Prozesseingangsgrößen adäquate Beschichtungsparameter erarbeitet. Als Zielgröße stand dabei ein maximaler Schichtauftrag (Depositionsausbeute) bei möglichst poröser (gasdurchlässiger) Schichtstruktur im Vordergrund. Als Ergebnis der statistischen Versuchsplanung erwiesen sich Beschichtungsparameter, wie z.B. die Brennerleistung, der Heliumanteil im Plasma bildenden Gas sowie die Stromstärke zur Regelung der Brennerleistung, als besonders einflussreiche Parameter zur Erlangung dieser Zielgröße und wurden daher bei der rein experimentellen Parameterstudie als primäre Ausgangsparameter variiert. Bild 4-11 zeigt die Abhängigkeit des Schichtauftrags von den signifikanten Einflussgrößen.

a.



b.



c.

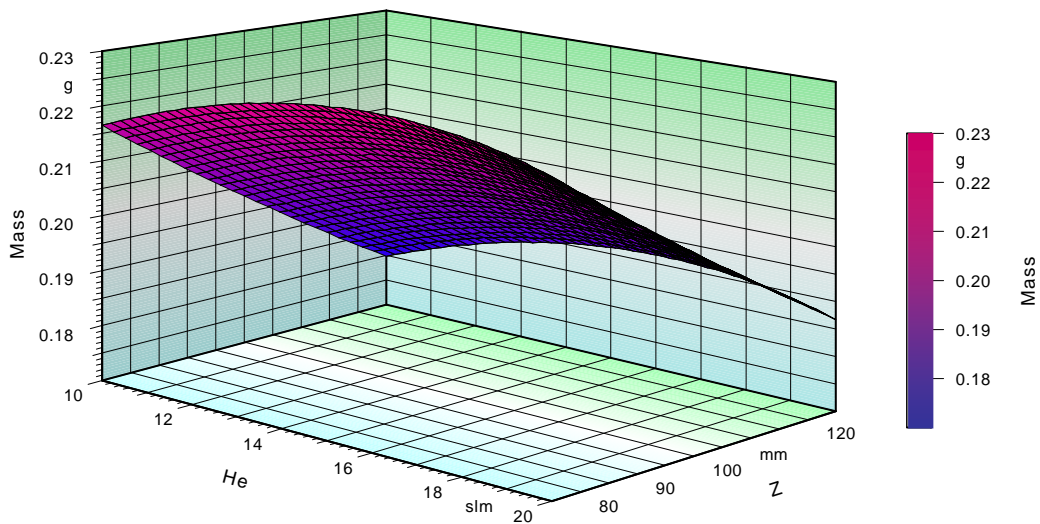


Bild 4-11 Ergebnisse der DoE-Studie; Schichtauftrag in Abhängigkeit der wesentlichen Beschichtungsparameter (signifikante Einflussgrößen), (a) Strom-Helium-Variation, (b) Strom-Brennerabstand-Variation, (c) Helium-Brennerabstand-Variation

Der Einfluss der Stromstärke und somit der Brennerleistung auf die Auftragsrate ist in Bild 4-11a dargestellt. Im Varianzbereich von 450-650 A steigt die Depositionsausbeute signifikant von 190 mg auf 220 mg an. Dies ist überwiegend auf eine Erhöhung von Plasmaenthalpie, -temperatur und -geschwindigkeit zurückzuführen, die die Aufschmelzung des Pulvers begünstigt. Dagegen erweist sich der Einfluss von Helium im Plasma eher als untergeordnet. Ein Auftragsmaximum von lediglich ca. 225 mg lassen sich bei hohen Stromdichten (650 A) und einem He-Anteil von etwa 15 SlpM erwarten. Niedrigere (10 SlpM) bzw. höhere (20 SlpM) He-Anteile ergeben nur eine geringfügige Erniedrigung des Schichtauftrags. Dieser relativ schwache Einfluss von He macht sich auch bei der Helium-Brennerabstand-Variation (Bild 4-11c) bemerkbar. Hier wird der Schichtauftrag im Wesentlichen durch den Brennerabstand beeinflusst.

Helium als Plasmagas besitzt im Vergleich zu anderen Gasen wie Ar, N₂ und H₂ eine hohe Viskosität und Wärmeleitfähigkeit [130]. Mit zunehmendem He-Anteil im Ar/He-Gemisch steigt daher die Plasmazähigkeit und die Wechselwirkungen des Plasmas mit dem eingebrachten Spritzgut nehmen zu. Wegen der hohen Plasmazähigkeit werden aber mit steigendem He-Anteil die Injektion und die Verteilung der Pulverpartikel in das heiße Zentrum des Strahls erschwert. Die damit einhergehende geringere Partikel erfassung resultiert in einer Abnahme der Auftragsrate [11, 130]. Dieser Zusammenhang zeigt sich insbesondere in Bild 4-11c und Bild 4-11a im Bereich hoher Stromstärken um 650 A für He-Anteile > 15 SlpM.

Des Weiteren ergab die Variation des Brennerstroms und -abstands (Bild 4-11b) eine weitere Bestätigung für die bereits erwähnten signifikanten Einflüsse dieser beiden Beschichtungsparameter auf die Auftragsrate. Das Optimum für einen möglichst hohen Schichtauftrag bei APS liegt demnach bei einer Stromstärke von über 600 A und einem Brennerabstand von ca. 80 mm. Dabei ist jedoch zu beachten, dass im Allgemeinen mit zunehmendem Spritzabstand schwerere Pulverpartikel aus dem heißen Strahlbereich in kältere Plasmazonen ausgefragt werden, dadurch verringert sich der Aufschmelzgrad dieser Partikel und die Schichtporosität nimmt zu. Dies geschieht zu Lasten der Depositionsausbeute, die durch das „Abprallen“ teilweise nur unzureichend aufgeschmolzener Partikel von der Substratoberfläche verringert wird. Es galt daher, bei der experimentellen Versuchsdurchführung durch einen Kompromiss zwischen einer möglichst hohen Schichtporosität und einer gleichzeitig hohen Auftragsrate geeignete Beschichtungsparameter zu erarbeiten bzw. die APS-Ausgangsparameter in Tabelle 3-5 dementsprechend zu optimieren und anzupassen.

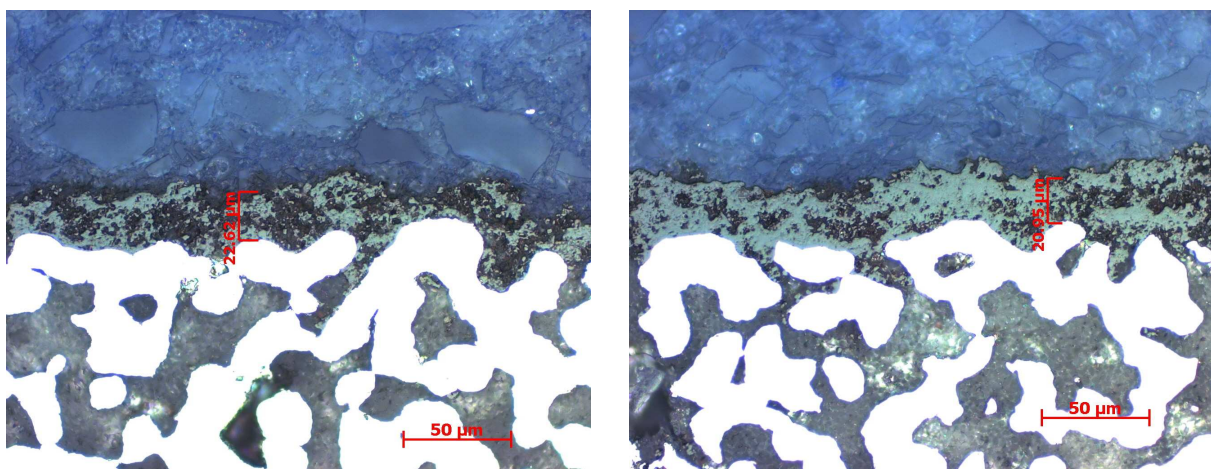


Bild 4-12 Lichtmikroskopische Querschnitte von entwickelten DBL-Schichten (LSC2) auf ITM 14-Substrat gemäß der optimierten APS-Parametersätze in Tabelle 4-5; Parametersatz P1 (links), Parametersatz P2 (rechts)

In Bild 4-12 und Tabelle 4-5 sind die Ergebnisse der experimentellen Parameterstudie dargestellt, die auf Grundlage der obigen DoE-Studie durchgeführt wurde. Bild 4-12 zeigt zwei lichtmikroskopische Querschliffe zweier experimentell erarbeiteter DBL-Schichten (LSC2), die mit Hilfe der optimierten Parametersätze P1 und P2 aus Tabelle 4-5 hergestellt wurden. Beim Vergleich der beiden Schichten (P1 und P2) fällt zunächst auf, dass diese eine relativ homogene Schichtdicke (ca. 20 μm) und die erforderliche (hoch-)poröse Struktur aufweisen. Der flächenspezifische Schichtauftrag von P2 lässt mit 14,8 mg/cm^2 zudem auf eine wesentlich kompaktere Schicht als bei P1 schließen. Diese besitzt mit 10,2 mg/cm^2 einen um etwa 30% geringeren Schichtauftrag. Dieser direkte Vergleich ist hier möglich, da die Dicke beider Schichten ca. 20 μm beträgt. Zudem bestätigt die Porositätsmessung diesen Zusammenhang. Die Porosität der Schicht P1 (Bild 4-12, links) beträgt demnach 56 Vol.-% und die der Schicht P2 (Bild 4-12, rechts) lediglich 44 Vol.-%. Hierbei muss jedoch angemerkt werden, dass eine Porositätsbestimmung mit Hilfe der Hg-Porosimetrie auf Grund des porösen Substrates nicht möglich war. Aus diesem Grund wurden die Schichtporositäten mittels QBA ermittelt, was eine relative Unsicherheit hinsichtlich der ermittelten Porositäten zulässt (Nichterfassung des feinporigen Schichtanteils) (vgl. Kapitel 4.1.1). Der tatsächliche Porenanteil dürfte dementsprechend höher liegen.

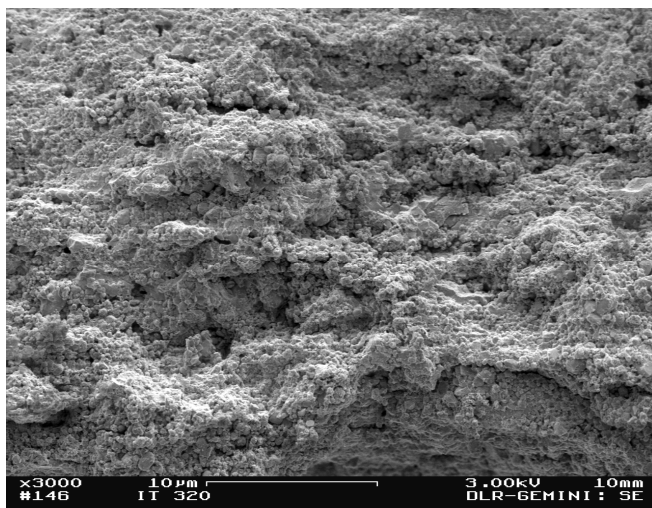
Tabelle 4-5 Optimierte APS-Parametersätze für die Herstellung von LaCrO_3 -Barrierschichten

Parametersatz	P1	P2
Pulvereinblasung	unten/oben 15°	unten/oben 15°
Brennertyp	F4V	F4V
Gasverteiler	55°	55°
Brennerleistung ⁽¹⁾ (-strom) / [kW, (A)]	19 ⁽¹⁾ (450)	22 ⁽¹⁾ (550)
Argon / [SLpM]	35	35
H ₂ / [SLpM]	-	-
Helium / [SLpM]	20	10
Fördergasmenge / [SLpM]	2,0	3,0
Kesseldruck / [mbar]	1 atm (APS)	1 atm (APS)
Brennerabstand Z / [mm]	100	125
Lagenanzahl	10	10
Bahnabstand / [mm]	10	10
Geschwindigkeit / [mm/s]	500	500

(1) strom geregelt bei sich selbst einstellender Brennerspannung

Letzteres gilt insbesondere für die Schicht P2. Bei genauerer Betrachtung fällt eine strukturelle Inhomogenität auf, die sich lokal insbesondere durch dichte und poröse Schichtbereiche darstellt (Bild 4-12, rechts). Bild 4-13 zeigt eine rasterelektronenmikroskopische (REM) Bruchanalyse des dichten Bereichs der DBL-Schicht (P2) in 3000-facher Vergrößerung. Deutlich erkennbar ist ein hoher feinporiger Anteil mit Porengrößen, die deutlich unter 1 μm liegen. Es kann davon ausgegangen werden, dass die entsprechende Porengrößenverteilung weit in den Bereich $< 0,2 \mu\text{m}$ hineinreicht, also gerade in den für die QBA messtechnisch nicht erfassbaren Bereich. Die Bedeutung eines solch relativ hohen feinporigen Anteils für den realen Zellbetrieb lässt sich an Hand der folgenden Betrachtung grob abschätzen:

Signifikante Stofftransporthemmungen von anodenseitig zu- und abgeführten Brenn- bzw. Reaktionsgasen in der mikro- und nanoporösen DBL-Schicht treten auf, wenn die Gasmoleküle durch die Porenwände oder die erhöhte Probenoberfläche des mikroporösen Gefüges zunehmend beeinflusst werden. Dies ist der Fall, wenn die Porengröße entweder kleiner als die mittlere freie Weglänge λ der Gasmoleküle ist (Knudsen-Diffusion) oder dieselbe Größenordnung wie die Gasmoleküle besitzt (konfigurable Diffusion). Ein Vergleich dieser Größen bringt darüber Aufschluss.

**Bild 4-13**

REM-Bruchanalyse der Mikrostruktur des dichten, feinporösen Bereichs der DBL-Schicht (P2) (3000-fach vergrößert)

In der klassischen Physik ist die mittlere freie Weglänge λ eines Gases, also diejenige Strecke, die ein Molekül zwischen zwei Stößen im Mittel zurücklegen kann, in Abhängigkeit der Temperatur T und des Gasdrucks p definiert zu:

$$\lambda(T, p) = \frac{kT}{\pi\sqrt{2} \cdot d^2 \cdot p} \quad (4-11)$$

d : Durchmesser des Moleküls [m] k : Boltzmann-Konstante [$1,381 \times 10^{-23}$ J/K]

Mit aus [71] für einige relevante Gasmoleküle entnommenen Werten für d lassen sich mit dieser Beziehung die mittleren freien Weglängen bei 800°C bestimmen (Tabelle 4-6).

Tabelle 4-6 Nach Gleichung 4-11 berechnete mittlere freie Weglängen für einige relevante Moleküle des SOFC-Anodengases bei 800°C und 1 atm

Molekül	Moleküldurchmesser [10^{-10} m] [71]	Mittlere freie Weglänge λ [10^{-7} m] (μm)
H ₂	2,71	4,48 (0,448)
H ₂ O	2,89	3,94 (0,394)
N ₂	3,70	2,41 (0,241)
CO ₂	4,53	1,60 (0,160)

Wie sich zeigt, liegen die mittleren freien Weglängen der betrachteten Gasmoleküle im Bereich von 0,16 μm bis 0,448 μm . Vergleicht man diese Größenordnungen beispielsweise mit der mittels Hg-Porosimetrie bestimmten Porengrößenverteilung der Leitfähigkeitsprobe (vgl. Bild 4-1, rechts), so zeigt sich, dass deren maximale Porenhäufigkeit mit einem Porendurchmesser von 0,17-0,5 μm in der selben Größenordnung liegt wie die hier ermittelten freien Weglängen. Trotz der Tatsache, dass bei der hier untersuchten Schicht P2 keine exakte Bestimmung der Porengrößenverteilung möglich war, ist dieser Vergleich für eine grobe Abschätzung durchaus zulässig, da auf Grund der Bruchanalyse der Schicht P2 (Bild 4-13) zumindest für den dichteren Schichtbereich von einer ähnlichen feinporösen Porenstruktur wie bei den Leitfähigkeitsproben auszugehen ist. Dementsprechend ist im Falle eines Einsatzes der Schicht P2 als DBL eine signifikante Beeinträchtigung des Stofftransports insbesondere innerhalb der hier dargestellten feinporösen Schichtbereiche nicht auszuschließen.

Als abschließendes und bewertendes Fazit der obigen Ausführungen muss jedoch angemerkt werden, dass die optimierten Beschichtungsparameter der Schicht P1 zur Herstellung einer anodenseitigen Diffusionsbarriereschicht zunächst als geeigneter erscheinen. Diese bilden gegenüber den Parametern von P2 eine deutlich grobporigere und wesentlich porösere Schichtstruktur aus (vgl. Bild 4-12). Prinzipiell sind solche hochporösen plasmagespritzten

Strukturen, die auf metallischen Substraten abgeschieden werden insbesondere hinsichtlich ihrer herabgesetzten Haftungseigenschaften am Substrat und ihrer verringerten elektrischen Leitfähigkeit als kritisch zu betrachten. Beide Eigenschaften werden, wie bereits diskutiert (Kapitel 4.1.1), wesentlich von der Schichtporosität beeinflusst. Darüber hinaus sind die Auswirkungen einer auf die poröse DBL nachträglich abgeschiedenen Anodenstruktur hinsichtlich Nachverdichtungs- und Schichtabtragseffekte (Abrasion) nicht vernachlässigbar. Auch diese herstellungsbedingten Eigenschaften werden von der Porosität und der Partikelhaftung der DBL als Grundstruktur beeinflusst. Aus diesen Gründen könnte die Schicht P2 deutliche Vorteile gegenüber P1 aufweisen. Zudem bieten ihre Herstellungsparameter wegen des deutlich geringeren He-Verbrauchs (Tabelle 4-5) wirtschaftliche Vorteile hinsichtlich einer späteren Massenfertigung, da He relativ teuer ist und auf dem Weltmarkt nur begrenzt zur Verfügung steht.

4.2.2 Gaspermeabilität

Um exaktere Aussagen über die Gaspermeabilität der optimierten Schichten machen zu können, wurden weiterführende, vergleichende Untersuchungen mit Hilfe der Permeationsteinrichtung (vgl. Kapitel 3.6.3) durchgeführt. An Hand ihrer Luftdurchströmbarkeit lassen sich prinzipiell sämtliche porösen SOFC-Komponenten charakterisieren und hinsichtlich ihrer Tauglichkeit für den SOFC-Betrieb einordnen. Bild 4-14 zeigt die Durchströmbarkeitscharakteristiken der entwickelten Substrat-getragenen Schichten (P1 und P2) im Vergleich mit dem unbeschichteten ITM 14-Substrat und einer reduzierten Standard-Anode. Die Reduktion der 8YSZ/NiO-Anode zu 8YSZ/Ni wurde dabei vor der eigentlichen Permeationsmessung während einer 10-stündigen Auslagerung der Proben bei 800°C in Ar-5% H_2 durchgeführt, um so, ähnlich wie im realen Zellbetrieb, die volle Porosität der Anodenstruktur auszubilden.

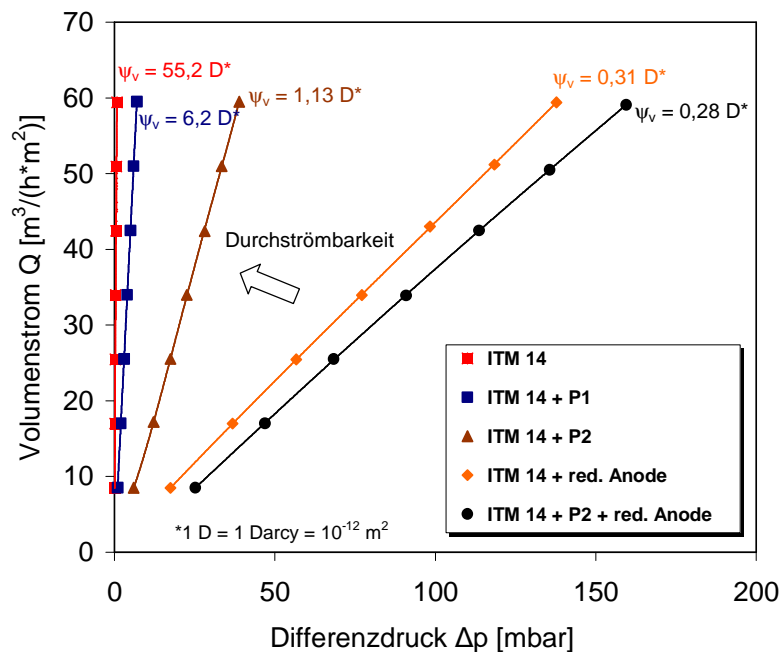


Bild 4-14 Durchströmbarkeitscharakteristik und -koeffizienten ψ_v der entwickelten DBL-Schichten (P1 und P2) im Vergleich mit dem ITM 14-Substrat und der reduzierten Standard-Anode

Wie zu erwarten war, zeigt das poröse, unbeschichtete ITM 14-Substrat eine vergleichsweise hohe Gasdurchlässigkeit. Selbst bei einem spezifischen Luftvolumenstrom von $60 \text{ m}^3/\text{h} \cdot \text{m}^2$ bildet sich lediglich ein Differenzdruck Δp von 0,77 mbar an der Probe. Auch die zusätzlich

applizierten DBL-Schichten (P1 und P2) erzeugen bei gleichem Volumenstrom kaum einen signifikanten Druckabfall. Bei der Probe ITM 14 + P1 ergibt sich ein Differenzdruck von 7 mbar und bei der Probe ITM 14 + P2 ein Differenzdruck von 38,9 mbar. Im Vergleich dazu verursacht die reduzierte Standard-Anode auf dem ITM 14-Substrat eine deutlich höhere Druckdifferenz von ca. 138 mbar und in Kombination mit der DBL-Schicht P2 von 160 mbar. Je schlechter die Gasdurchlässigkeit der Schichten bzw. des Schichtverbunds, desto größer ist die Druckdifferenz an der Probe, die durch den zunehmenden Strömungswiderstand in der porösen Struktur erzeugt wird. Dies führt mit abnehmender Durchströmbarkeit bzw. Gasdurchlässigkeit zu einem flacheren Kurvenverlauf. Die Durchströmbarkeit nimmt also in Richtung steileren Kurvenverlaufs zu (vgl. Bild 4-14).

Auf Grund dieser Charakteristik und des deutlich erkennbaren linearen Kennlinienverlaufs kann gemäß der Darcyschen Theorie [115] auf überwiegend laminare Strömungsverhältnisse in den porösen Schichten geschlossen werden. Unter Vernachlässigung des quadratischen Terms in Gleichung 3-11 lässt sich durch Umformulierung des verbleibenden linearen Anteils:

$$Q = \frac{A \cdot \psi_V}{e \cdot \eta} \cdot \Delta p \quad \text{mit} \quad m = \frac{A \cdot \psi_V}{e \cdot \eta} \quad (4-12)$$

aus den Steigungen m der Kennlinien (Bild 4-14) die jeweiligen Durchströmbarkeitskoeffizienten ψ_V nach Darcy ermitteln (Gleichung 4-13).

$$\psi_V = \frac{m \cdot e \cdot \eta}{A}. \quad (4-13)$$

Diese sind in Bild 4-14 über der jeweiligen Kennlinie dargestellt. Damit lassen sich sowohl die Gasdurchströmbarkeit der gemessenen Schichten nach DIN ISO 4022 quantifizieren als auch gezielte Aussagen über etwaige strukturell bedingte Stofftransporthemmungen für den realen Zellbetrieb ableiten.

Betrachtet man die Größenordnungen der ermittelten Durchströmbarkeitskoeffizienten ψ_V , so fällt zunächst auf, dass das poröse ITM 14-Substrat ohne Schicht mit $55,2 \cdot 10^{-12} \text{ m}^2$ den höchsten Durchströmbarkeitskoeffizienten aufweist. Je nach applizierter Zusatzschicht nimmt dieser deutlich ab. Bemerkenswert ist hierbei, dass die konventionelle Standardanode auf dem Substrat mit $\psi_V = 0,31 \cdot 10^{-12} \text{ m}^2$ (ITM 14 + red. Anode) einen signifikant geringeren Koeffizienten aufweist als die auf dem Substrat applizierten DBL-Schichten (ITM 14 + P1, $\psi_V = 6,2 \cdot 10^{-12} \text{ m}^2$; ITM 14 + P2, $\psi_V = 1,13 \cdot 10^{-12} \text{ m}^2$). Dies bedeutet, dass die Anode für sich allein genommen einen vergleichsweise hohen Strömungswiderstand darstellt. Im Gegensatz dazu verursacht die Integration einer zusätzlichen DBL (ITM 14 + P2 + red. Anode) mit $\psi_V = 0,28 \cdot 10^{-12} \text{ m}^2$ nur eine vergleichsweise geringfügige Erniedrigung des Durchströmbarkeitskoeffizienten und damit auch einen vernachlässigbaren Anteil am Strömungswiderstand. Auf Grund der in Abschnitt 4.2.1 abschließend diskutierten möglichen Vorteile der Schicht P2 gegenüber P1 wurde hier ausschließlich P2 für den obigen Vergleich herangezogen.

Für den realen Zellbetrieb ist auf Grund dieser Ergebnisse von einer nahezu vernachlässigbaren Beeinträchtigung des anodenseitigen Gastransports bei Einführung einer zusätzlichen Diffusionsbarriereschicht auszugehen. Jedoch gilt zu beachten, dass während eines Zellbetriebs, insbesondere im Stack-Betrieb, keine direkte Durchströmung der anodenseitigen Komponenten stattfindet. Vielmehr handelt es sich hierbei im Idealfall um eine reine Gasdiffusion, bei der die treibende Kraft für den Stofftransport überwiegend durch ein Konzentrationsgefälle aufgebracht wird und nicht wie bei der hier zu Grunde gelegten Durchströmungsmessung durch ein Druckgefälle.

4.2.3 Schichthaftung

Die Hafteigenschaften der optimierten DBL-Schichten (Bild 4-12) am metallischen Substrat wurden mit Hilfe des Stirnabzugversuchs (vgl. Kapitel 3.6.4) bestimmt. Bei dieser Haftzugprüfung wird die Schicht- bzw. das Schichtsystem bis zum Versagen mit einer definierten Zugkraft beaufschlagt. Die Delamination erfolgt dabei meist am „schwächsten Glied“ des Schichtverbunds. Die maximale Haftzugfestigkeit markiert dabei diejenige Zugspannung, die die Probe beim Schichtversagen, also kurz vor dem Abriss, überstanden hat. Um statistisch aussagekräftige Werte zu erhalten, wurde jedes Schichtsystem 10-mal gemessen und die erhaltenen Messwerte anschließend arithmetisch gemittelt. Bild 4-15 zeigt die so bestimmten mittleren Haftzugfestigkeiten von Substrat-getragenen (Standard-)Halbzellen (mit Anode und Elektrolyt) (3) im Vergleich zu Literaturwerten (4) nach [131] sowie von Halbzellen mit den integrierten DBL-Schichten P1 (1) und P2 (2).

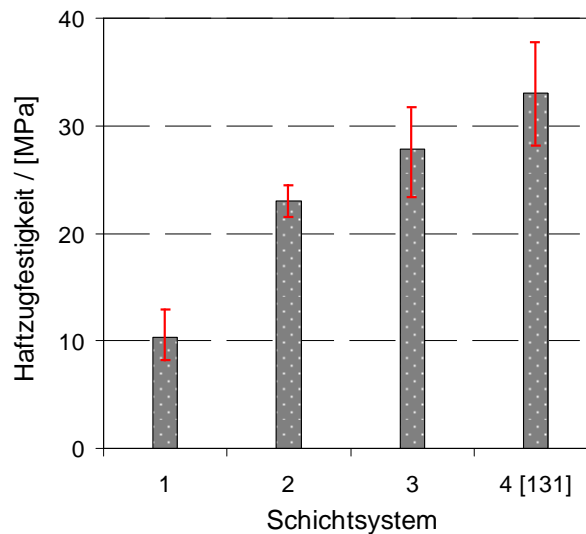


Bild 4-15 Mittels Stirnabzugversuch bestimmte Haftzugfestigkeiten unterschiedlicher Schichtsysteme, (1) ITM 14/P1/Anode/Elektrolyt, (2) ITM 14/P2/Anode/Elektrolyt, (3) ITM 14/Anode/Elektrolyt sowie (4) Crofer-Blech/Anode (ungradiert)/Elektrolyt nach [131]

Auffallend ist zunächst die mit 23 MPa mehr als doppelt so hohe Haftzugfestigkeit von (2) gegenüber der Haftzugfestigkeit von ca. 10 MPa des Schichtsystems (1). Die Delamination trat bei sämtlichen gemessenen Proben direkt zwischen dem Substrat und der DBL auf. Wie bereits angedeutet spielen hierbei sowohl die mechanische (Mikro-)Verklammerung der während des Plasmaspritzens an der metallischen Substratoberfläche erstarrten Spritzpartikel als auch die Schichtporosität eine bedeutende Rolle. Beides wird signifikant durch den Aufschmelzgrad der Partikel im Plasma beeinflusst. Dementsprechend besitzt die DBL-Schicht P2 im Vergleich zu P1 deutlich günstigere Beschichtungsparameter hinsichtlich einer ausreichend hohen Schichthaftung am Substrat. Dies ist insbesondere auf die höhere elektrische Brennerleistung von P2 zurückzuführen (vgl. Tabelle 4-5), die hauptverantwortlich für eine höhere Partikelaufschmelzung ist, was letztlich in eine zwar kompaktere (Bild 4-12), aber auch in einer deutlich besser haftenden Schicht resultiert.

Vergleicht man diese Haftzugfestigkeitswerte mit den Werten einer baugleichen Halbzelle ohne DBL (Bild 4-15, 3), so zeigt sich, dass diese mit etwa 27 MPa zwar deutlich über der Haftzugfestigkeit des Schichtsystems P2 (2) liegt, jedoch lässt die hohe Schwankungsbreite der Messwerte eine Relativierung dieses geringen Unterschieds und somit eine Vernachlässigung zu. Das Schichtversagen trat im Übrigen beim Schichtsystem (3) an der Grenzfläche „Anodenfunktionsschicht/Elektrolyt“ auf. Das „schwächste Glied“ im Schichtverbund war

demzufolge die feinporöse, (nano-)strukturierte Funktionsschicht des 2-lagigen Anodenaufbaus. Im Gegensatz dazu bietet eine ältere Bauform der Anode mit einem ungradierten 1-lagigen Aufbau nach [131] (Bild 4-15, 4) mit 33 MPa eine zwar tendenziell höhere Haftzugfestigkeit, die Entwicklung dieser früheren Anodenversion wurde jedoch zu Gunsten einer deutlich besseren elektrochemischen Aktivität des gradierten Anodenaufbaus eingestellt. Der 2-lagige, (nano-)strukturierte Anodenaufbau stellt nach A. Ansar et al. [132] den derzeitigen Entwicklungsstand bei der plasmagespritzten MSC dar.

4.2.4 Schichteigenspannungen

Die während des Beschichtens induzierten Schichteigenspannungen wurden mit Hilfe des „zirkularen Bohr-Fräsv-Verfahrens“ nach [98] charakterisiert (vgl. Kapitel 3.6.4). Auf Grund der oben dargelegten deutlichen Vorteile der optimierten DBL-Beschichtungsparameter P2 gegenüber P1 konzentrieren sich die nachfolgenden Betrachtungen ausschließlich auf DBL-Schichten, die mit diesen Parametern hergestellt wurden. Bild 4-16 zeigt ein Tiefenprofil des gemessenen lateralen Eigenspannungsverlaufs der unterschiedlichen Dotierungen LSC2, LSC3, LSCC3 und LSCC4, die mit den Beschichtungsparametern P2 als ca. 20 µm dicke DBL-Schichten auf ITM 14-Substraten appliziert wurden. Per definitionem sind Zugspannungen positiv und Druckspannungen negativ dargestellt. Die Bohrtiefe 0 bezeichnet den Startpunkt der Bohrung an der Schichtoberfläche.

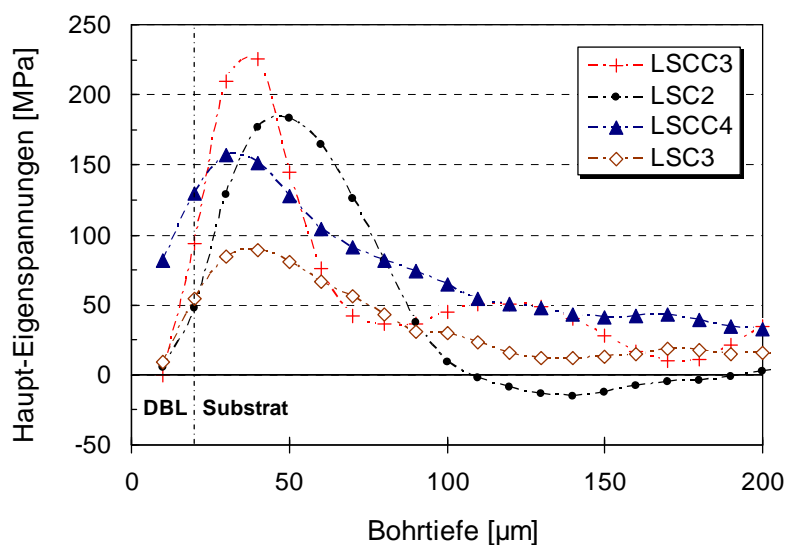


Bild 4-16 Tiefenprofil des lateralen Haupt-Eigenspannungsverlaufs von unterschiedlichen DBL-Schichten (LSC2, LSC3, LSCC3 und LSCC4) nach Deposition auf ITM 14-Substraten mit den optimierten Herstellungsparametern P2 (Tabelle 4-5)

Das Tiefenprofil zeigt bei sämtlichen Proben zunächst einen deutlichen Anstieg der Eigenspannungen mit zunehmender Eindringtiefe des Bohrers. Spannungsmaxima werden in Form von positiven Zugspannungen mit 225 MPa (LSCC3), 180 MPa (LSC2), 160 MPa (LSCC4) und 75 MPa (LSC3) innerhalb eines Tiefenbereichs von ca. 30-50 µm im Substrat nahe der Grenzfläche „DBL-Schicht/Substrat“ gemessen. Mit zunehmendem Tiefenverlauf sinken diese Spannungsspitzen jedoch deutlich ab. Bei 140 µm liegen die Eigenspannungen im Substrat teilweise deutlich unter 50 MPa. Bei der Probe LSC2 ergaben sich bei einer Bohrtiefe von 140 µm leichte Druckspannungen in Höhe von -15 MPa.

Wie sich zeigt, werden durch die Deposition einer DBL-Schicht bis in eine Tiefe von ca. 50 µm in der Substratoberfläche deutliche Zugspannungen induziert. Die Ursachen hierfür

lassen sich hauptsächlich auf den nach dem Beschichten stattfindenden Abkühlprozess zurückführen. Die beim Abkühlen des Schichtverbundes auftretenden Eigenspannungen lassen sich gemäß Gleichung 3-14 definieren und werden maßgeblich durch Unterschiede in den Elastizitätsmoduli und den Wärmeausdehnungskoeffizienten von Schicht- und Substratwerkstoff bestimmt. So werden z.B. nach L. Pawlowski [65] sowie M. Wenzelburger und R. Gadow [98] Zugeigenspannungen im Substrat hauptsächlich bei gegenüber der Schicht größeren Wärmeausdehnungskoeffizienten verursacht. Es gilt hierbei: $\alpha_s > \alpha_c$. In der Schicht selbst werden, insbesondere im Falle dünner Schichten, meist Druckspannungen erzeugt. Vergleicht man die in Tabelle 3-1 dargestellten Wärmeausdehnungskoeffizienten der verwendeten LaCrO_3 -Pulver mit dem Wärmeausdehnungskoeffizienten des ITM 14-Substrates bei RT-1000°C ($\alpha_{\text{ITM 14}} > 12 \times 10^{-6} \text{ 1/K}$ [133]), so findet sich eine Bestätigung dieses Zusammenhangs, da die verwendeten Dotierungen zum Teil deutlich geringere Wärmeausdehnungskoeffizienten als die ITM 14-Legierung besitzen.

Für die Beurteilung etwaiger Schichtdelaminationen oder anderer Schadensmechanismen, die durch zu hohe Abkühleigenspannungen direkt nach der Zellherstellung sowie auch während eines späteren Zellbetriebs entstehen können, sind genauere Kenntnisse der Spannungsverhältnisse des mehrschichtigen Zellverbundes, inklusive der integrierten DBL-Schichten, erforderlich. Bild 4-17 zeigt das Tiefenprofil des gemessenen lateralen Eigenspannungsverlaufs von baugleichen Halbzellen (ohne Kathode) mit integrierten DBL-Schichten der Dotierungen LSC2, LSC3, LSCC3 und LSCC4.

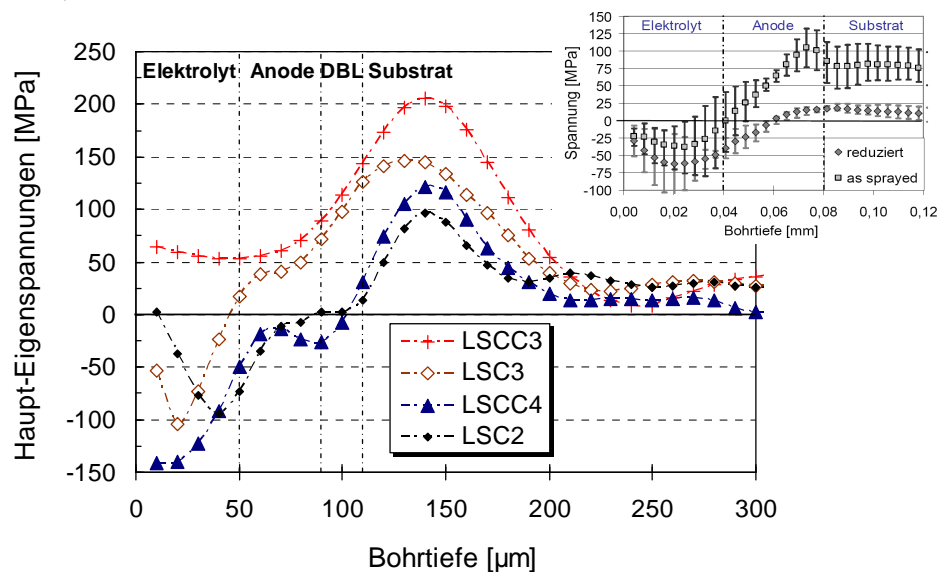


Bild 4-17 Tiefenprofil des lateralen Haupt-Eigenspannungsverlaufs von baugleichen Halbzellen, ausgeführt mit unterschiedlichen DBL-Schichten (LSC2, LSC3, LSCC3 und LSCC4) nach Deposition auf einem ITM 14-Substrat; Herstellungsparameter der Halbzellen gemäß Tabelle 3-8; tendenzieller Eigenspannungsverlauf von plasmagespritzten Halbzellen auf Crofer22APU-Substrat nach [131] (kleines Bild, oben rechts)

Zunächst fällt auf, dass die Tiefenprofile der Proben LSC2, LSC3 und LSC4 im Elektrolyten relativ hohe Druckspannungen aufweisen (Bild 4-17), die mit zunehmender Bohrtiefe ab dem Anodenbereich in Zugspannungen übergehen. Deutliche Spannungsspitzen ergeben sich bei -140 MPa (LSCC4), -105 MPa (LSC3) und -90 MPa (LSC2) bei einer Eindringtiefe zwischen 10 µm und 40 µm.

Für eine grundlegende Beurteilung der hier gemessenen Eigenspannungen (Bild 4-17) ist ein Vergleich mit Eigenspannungsprofilen ähnlich aufgebauter Halbzellen aus früheren Arbeiten [131] ausreichend, die ohne DBL auf einem Crofer22APU-Substrat appliziert wurden

(Bild 4-17 oben rechts, „as sprayed“). Es zeigt sich, dass die gemessenen Spannungsmaxima sowohl im Elektrolyten als auch im Substrat tendenziell zwar geringfügig höhere Werte annehmen, der Profilverlauf sich mit zunehmender Bohrtiefe jedoch ähnlich darstellt. Hervorzuheben ist hierbei insbesondere der bis auf geringe Druckspannungen verhältnismäßig, spannungsfreie Zustand der Anoden- bzw. DBL-Schicht bei den Proben LSCC4 und LSC2. Dieser könnte sich für einen späteren Zellbetrieb vorteilhaft bezüglich einer ausreichend langzeitbeständigen Schichthaftung des gesamten keramischen Zellaufbaus am Substrat auswirken. Inwieweit die Integration einer hochporösen DBL hierbei zu einer Spannungskompensation (Ausgleich der Eigenspannungen zwischen Substrat und den aktiven Zellschichten) beiträgt, wurde im Rahmen dieser Arbeit auf Grund der hohen Komplexität solcher Untersuchungen und der hier eher geringeren Bedeutung nicht näher betrachtet.

Die durch die Abkühlung im Elektrolyten induzierten Druckspannungen (Bild 4-17) sind in dieser Größenordnung generell wünschenswert. Nach O. Finkenwirth [131] findet während der Aufheizphase im späteren Zellbetrieb, von Raumtemperatur auf 800°C, eine Zunahme der lateralen Spannungen in der plasmagespritzten Elektrolytschicht statt. Gleichzeitig nehmen die Eigenspannungen in der Substratoberfläche deutlich ab. Dies bedeutet, dass die während des Abkühlens induzierten Eigenspannungen beim Aufheizen der Zelle teilweise oder sogar vollständig wieder relaxiert werden können. Der Idealfall für den Zellbetrieb ist dabei der nahezu spannungsfreie Zustand in sämtlichen Schichten, wobei leichte Druckspannungen im Elektrolyt auch während des Zellbetriebs stets von Vorteil sind.

Eine zu starke Zunahme der Lateralspannungen während des Aufheizens kann allerdings den gewünschten Zustand der Spannungsrelaxation übersteigen und zu Zugeigenspannungen im Elektrolyten führen. Durch gleichzeitige Zunahme von lateralen plastischen Mikrodehnungen in der Schicht können sich beispielsweise auch die einzelnen Phasengrenzen der erstarrten Schichtpartikel („Splats“) bleibend aufweiten. In der Folge können sich Mikrorisse bilden, die im Allgemeinen zu einer Erhöhung der Leckrate und damit zu Leistungseinbußen sowie einer beschleunigten Zelldegradation bis hin zum völligen Zellversagen führen können. Aus diesem Grund ist z.B. der Schichtverbund der Probe LSCC3 (Bild 4-17) mit einer Zugeigenspannung im Elektrolyt von über 50 MPa für einen späteren Zellbetrieb als eher kritisch zu betrachten.

Durch gezielte Kontrolle der Substrattemperatur bei der Schichtherstellung lassen sich die Spannungszustände im Schichtverbund, sowohl beim herstellungsbedingten Abkühlen als auch im späteren Aufheizprozess des Zellbetriebs, deutlich beeinflussen. So können beispielsweise durch gezieltes Vorheizen des Substrates während der Beschichtung beim Abkühlen höhere Druckeigenspannungen in die Elektrolytschicht induziert werden, die sich beim späteren Aufheizprozess günstig auswirken. Der Elektrolyt bleibt somit auch bei der relativ hohen Betriebstemperatur der SOFC stets unter Druckspannung. Allerdings werden bei diesem Vorgang auch meist die Zugeigenspannungen im Substrat erhöht. Zu beachten gilt hierbei, dass zu hohe Spannungsunterschiede zwischen Druck- und Zugspannungen auch zu starken Verwerfungen des Substrat-Keramik-Verbunds führen können. Eine diesbezügliche Anpassung ist herstellungstechnisch daher sehr komplex und muss im Allgemeinen unter Berücksichtigung der strukturellen und materiellen Eigenschaften jeder einzelnen Zellkomponente erfolgen. Durch entsprechende Computersimulationen (z.B. FEM-Analysen) können solche experimentellen Anpassungen bereits gezielt unterstützt werden [141, 142].

4.2.5 Zusammenfassende Bewertung

Im Rahmen der Schichtentwicklung konnten durch gezielte Parameteroptimierung mit den in Kapitel 4.1 qualifizierten LaCrO_3 -Pulvern zwei aussichtsreiche Schichten (P1 und P2) entwickelt werden, die ein hohes Potenzial besitzen den vielfältigen Anforderungen, denen eine

plasmagespritzte, poröse Diffusionsbarriereschicht gegenüber gestellt ist, gerecht zu werden. Auf Grund ihrer dichteren Struktur bei ausreichend hoher Gaspermeabilität und den deutlich höheren Hafteigenschaften am Substrat haben sich die Herstellungsparameter der Schicht P2 gegenüber P1 für einen zukünftigen SOFC-Einsatz deutlich hervorgehoben. Eigenspannungsanalysen der mit diesen Parametern hergestellten neuartigen DBL-Einzelschichten und von Halbzellen, bei denen diese erstmalig integriert wurden, lassen zudem auf die Machbarkeit eines schadensfreien (ohne Schichtdelamination bzw. Mikrorisse im Elektrolyt) und somit brauchbaren Zellbetriebs schließen. In Kapitel 4.4 werden die elektrochemischen Ergebnisse einer erstmalig mit einer solchen DBL ausgeführten MSC dargelegt und diskutiert.

4.3 Korrosionsstudien an porösen FeCr-Substraten

Im folgenden Kapitel werden die Ergebnisse der Korrosionsstudien an den unterschiedlichen metallischen Substraten (Tabelle 3-2) präsentiert. Der Schwerpunkt liegt dabei sowohl auf einer allgemeinen Betrachtung des langzeitigen Oxidationsverhaltens unter SOFC-relevanten Betriebsbedingungen als auch auf einer Abschätzung der Machbarkeit einer sinnvollen Herstellung von selbst aufwachsenden DBL-Schichten mit Hilfe geeigneter Voroxidationsparameter.

4.3.1 Grundlegendes Oxidationsverhalten

Im Rahmen der Langzeitauslagerungsversuche zur Charakterisierung des Oxidationsverhaltens war zunächst die Ermittlung der spezifischen Oberflächen der Proben notwendig. Mit Hilfe der BET-Analyse konnten diese wie folgt bestimmt werden: Crofer22APU-Gestrick ($0,773 \text{ cm}^2/\text{mg}$); ITM- bzw. ITM 14-Substrat ($1,261 \text{ cm}^2/\text{mg}$); Crofer22APU-Deckschicht ($1,034 \text{ cm}^2/\text{mg}$). Damit kann die bei der Auslagerung diskontinuierlich gemessene Gewichtsänderung als oberflächenspezifische Masseänderung gegenüber der Auslagerungsdauer dargestellt werden (Bild 4-18, links).

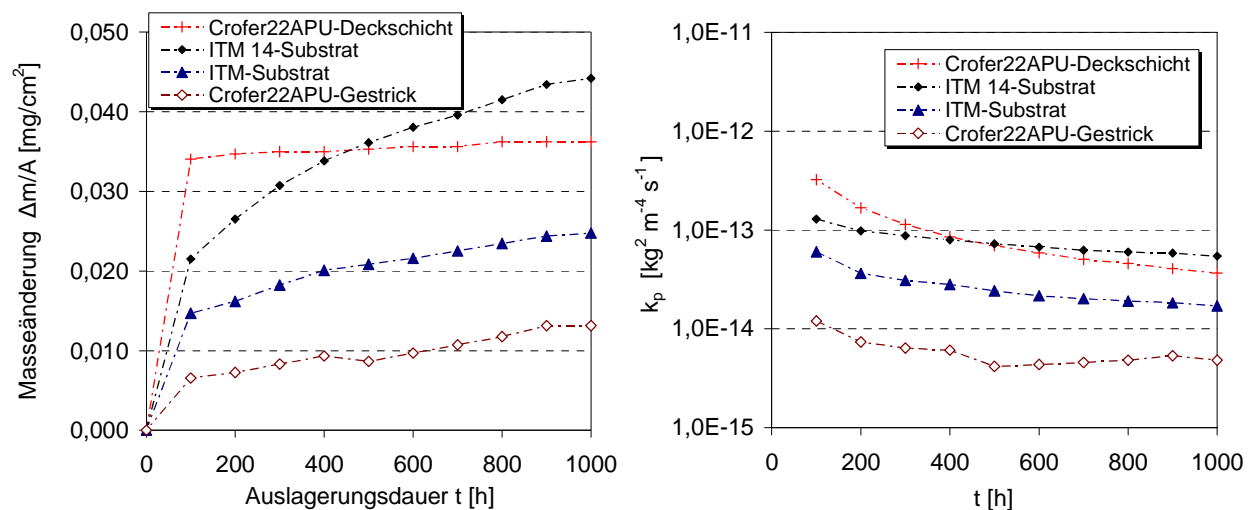


Bild 4-18 Oberflächenspezifische Masseänderung der unterschiedlichen porösen Substrate während 1000-stündiger isothermer Auslagerung in H_2 -20% H_2O bei 800°C (links) sowie daraus berechnete k_p -Werte in Abhängigkeit der Auslagerungszeit (rechts)

Da das Crofer22APU-Substrat 2-lagig aufgebaut ist (vgl. Kapitel 3.1.3, Bild 3-4) und die beiden Lagen (Deckschicht und Gestrick als stützende Struktur) sich strukturell deutlich voneinander unterscheiden, war hier eine separate Betrachtung dieser Komponenten notwendig.

In Bild 4-18 (links) fällt zunächst auf, dass sämtliche Proben ein in guter Näherung parabolisches Oxidschichtwachstum besitzen (vgl. Kapitel 2.3.2). Das ITM 14-Substrat zeigt während der 1000-stündigen Auslagerung mit einer spezifischen Masseänderung von $0,044 \text{ mg/cm}^2$ neben der Crofer22APU-Deckschicht ($0,036 \text{ mg/cm}^2$) eine um mehr als doppelt so hohe Oxidmassezunahme wie das ITM-Substrat ($0,024 \text{ mg/cm}^2$) und das Crofer22APU-Gestrick ($0,013 \text{ mg/cm}^2$).

Während die Differenz beim ITM- bzw. ITM 14-Substrat auf Grund der etwas unterschiedlichen Legierungszusammensetzung theoretisch noch erklärbar bleibt, stellt sich bei der Crofer22APU-Deckschicht und dem -Gestrick eine deutliche Diskrepanz ein. Auf Grund derselben Legierungszusammensetzung dieser beiden Komponenten müssten sich die spezifischen Massezunahmen theoretisch ähnlich verhalten. Eine mögliche Ursache für diese relativ hohe Abweichung kann in den unterschiedlichen Herstellungsmethoden der Komponenten selbst begründet liegen. So berichtet [96] beispielsweise bei der sintertechnischen Deckschichtherstellung von signifikanten Schwankungen in der chemischen Zusammensetzung. Je nach Sinterbedingungen wurden neben leichten Unterschieden in der Ti-, Al- und Si-Konzentration insbesondere auch Schwankungen im Cr- und Mn-Gehalt der Crofer22APU-Legierung beobachtet. Diese können das Oxidationsverhalten deutlich beeinflussen.

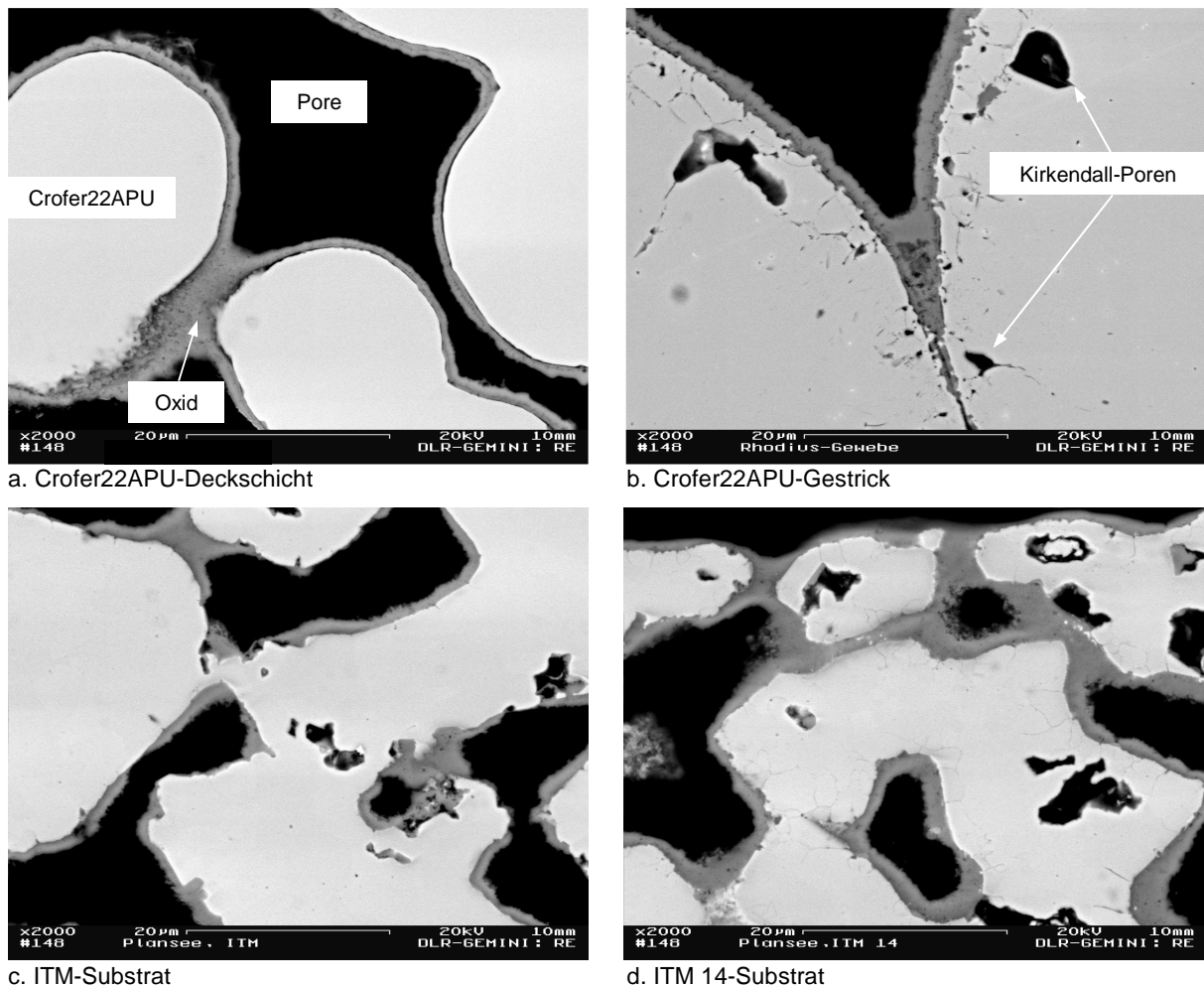
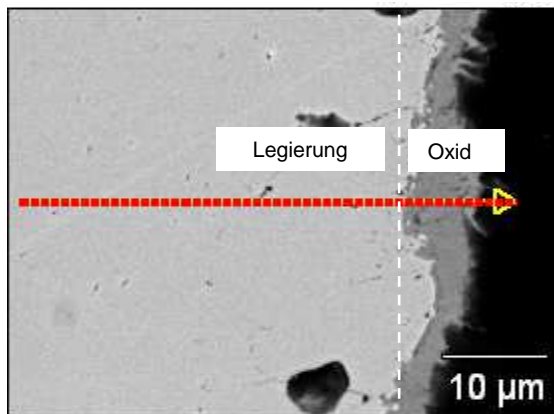


Bild 4-19 REM-Bilder unterschiedlich poröser Substrate nach 1000-stündiger isothermer Auslagerung in H_2 -20% H_2O bei 800°C (2000-fach vergrößert); a. Crofer22APU-Deckschicht, b. Crofer22APU-Gestrick c. ITM-Substrat, d. ITM 14-Substrat (Legierung: hell; Oxidphasen: grau; Poren: schwarz)

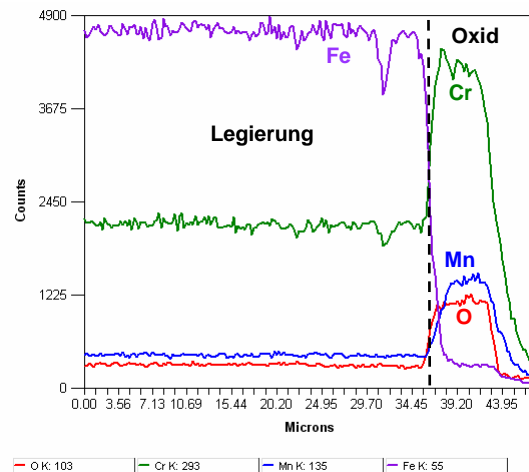
Auch Messfehler bei der BET-Analyse der spezifischen Oberflächen der Proben sind als zusätzliche Ursache denkbar. Diese können jedoch auf Grund der hohen Diskrepanz der Massezunahme nur in geringem Maße verantwortlich gemacht werden. Im Gegensatz dazu besitzen unterschiedliche kinetische Gesetzmäßigkeiten beim Oxidschichtwachstum einen wesentlich höheren Einfluss.

In Bild 4-18 (rechts) sind die mit Hilfe von Gleichung 2-42 aus Bild 4-18 (links) berechneten k_p -Werte des kinetischen Oxidschichtwachstums der unterschiedlichen Substrate in Abhängigkeit von der Auslagerungsdauer aufgetragen. Wie sich zeigt, nehmen die k_p -Werte im Laufe der 1000-stündigen Auslagerung deutlich ab. Beim idealen parabolischen Oxidschichtwachstum ist die massenbezogene parabolische Oxidationskonstante k_p jedoch zeitlich konstant. Abweichungen deuten auf ein nicht ideales oder hier auch auf ein „subparabolisches“ Wachstumsverhalten hin. Eine Abnahme des k_p -Werts wird nach [73 und 134] sowohl auf Masseverluste durch Abdampfen flüchtiger Oxidspezies bzw. auf Grund von Oxid-Abplatzungen als auch auf ein übermäßiges Kornwachstum (Verringerung der an der Diffusion beteiligten Korngrenzen) im äußeren Bereich der Oxidschicht zurückgeführt.

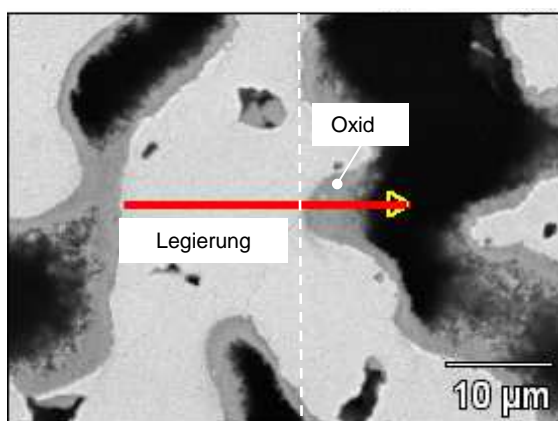
a. Crofer22APU-Gestrick



EDX-Linienspektrum



b. ITM 14-Substrat



EDX-Linienspektrum

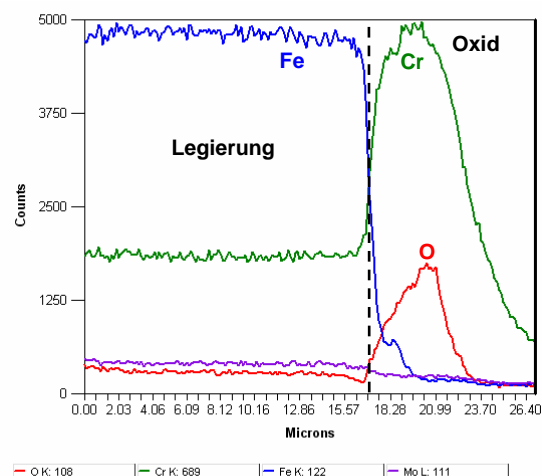


Bild 4-20 REM-Bilder und EDX-Linienspektren („Line-scans“) zur Analyse der Oxidphasen der ausgelagerten Substrate; a. Crofer22APU-Gestrick, b. ITM 14-Substrat

Da signifikanter Masseverlust durch Abdampfung flüchtiger Spezies nur bei hohen Sauerstoffpartialdrücken eine Rolle spielt [48, 52] und ein übermäßiges Kornwachstum in der Regel bei deutlich höheren Temperaturen ($> 1000^\circ\text{C}$) beobachtet wird, sind hier Oxidschicht-Abplatzungen mit anschließender erneuter Oxidation wahrscheinlicher. Bei diesem Vorgang spielen insbesondere die thermomechanischen Eigenschaften des Metall-/Oxid-Verbunds bei der thermozyklischen Belastung (10 Thermozyklen), der hier angewandten diskontinuierlichen Thermogravimetrie, eine Rolle. Diese können auch stark von der strukturellen Beschaffenheit des Substrats und seiner Oberfläche abhängig sein [68, 73].

In Bild 4-19 sind die REM-Bilder der ausgelagerten Substrate dargestellt. Wie sich zeigt, haben sich nach der 1000-stündigen Auslagerung bei allen Substraten nahezu durchgängige Oxidschichten gebildet. Das ITM 14-Substrat besitzt eine Oxidschicht von ca. $4\ \mu\text{m}$ Dicke, diese ist damit in etwa doppelt so dick wie die Oxidschicht des ITM-Substrats (vgl. Bild 4-19c und d). Dies stimmt relativ gut mit der Wachstumscharakteristik in Bild 4-18 (links) überein. Die Oxidphase konnte bei beiden Substraten mit Hilfe eines EDX-Linienspektrums zu Cr_2O_3 identifiziert werden (Bild 4-20b). Im Gegensatz dazu, zeigt die Crofer22APU-Deckschicht mit einer Oxidschichtdicke von ca. $2\ \mu\text{m}$ eine zu ihrem Gestrick (ca. $4\ \mu\text{m}$) vergleichsweise geringe Oxidschichtbildung (Bild 4-19a und b). Im Vergleich zur gemessenen spezifischen Masseänderung (Bild 4-18, links) wäre bei der Deckschicht jedoch eine deutlich stärkere Oxidation zu erwarten gewesen. Die relativ starke Massezunahme lässt sich vermutlich auf eine verstärkte Oxidbildung zwischen den feinen Sinterpartikeln (vgl. Bild 4-19a) zurückführen. Bei der Analyse der Oxidschicht konnte bei beiden Komponenten neben Cr ein relativ hoher Mn-Anteil detektiert werden (Bild 4-20a). Dies deutet auf die Bildung eines $(\text{Cr}, \text{Mn})_3\text{O}_4$ -Mischoxids hin, welches für diese Legierung neben der Bildung von Cr_2O_3 auf Grund ihres relativ hohen Mn-Gehalts charakteristisch ist [96, 135].

Parabolisches Schichtwachstum bedeutet im Allgemeinen einen sich selbst verlangsamen- den, aber nie zum Stillstand kommenden Oxidationsprozess, bei dem eine schützende Diffusionsbarriere (Passivschicht) zwischen Metall und Atmosphäre aufgebaut wird. Die fortschreitende Oxidation der hier dargelegten Cr_2O_3 - bzw. $(\text{Cr}, \text{Mn})_3\text{O}_4$ -Schichten findet gemäß der Wagnerschen Theorie [75] hauptsächlich über einen Leerstellentransport der Spezies Cr^{3+} bzw. Mn^{2+} im Kationenteilgitter des Oxids bis an die Grenzfläche „Metalloxid/Gas“ statt, von wo aus die Schicht weiter aufwächst (vgl. Kapitel 2.3.3). Ein Indiz für diesen Mechanismus findet sich in Bild 4-19. Sowohl in der Crofer22APU- als auch in der ITM-Matrix sind die für diesen Prozess charakteristischen „Kirkendall-Poren“ entstanden, die durch eine Verarmung an Metallkationen und der damit einhergehenden Kondensation der entstandenen Leerstellen gebildet werden [78].

Außer von dem in der Atmosphäre vorherrschenden Sauerstoffpartialdruck und der Temperatur ist der Cr-Gehalt der Legierung wegen seiner deckschichtbildenden Wirkung maßgebend für ihre Funktion [136]. Insbesondere im Falle von porösen Substratmaterialien kann es relativ rasch zur so genannten „Durchbruchoxidation“ (engl. „breakaway oxidation“) kommen. Diese ist gekennzeichnet durch ein sich ständig wiederholendes Aufbrechen der schützenden Oxidschicht mit anschließender erneuter Oxidation des Metalls. Im Laufe der Zeit kann es wegen der Verarmung an oxidschichtbildendem Cr nicht mehr zu einer „Ausheilung“ der schützenden Deckschicht kommen. Es entsteht eine voluminöse („katastrophale“) Oxidation des Partikels mit teilweisem „Wegbrechen“ des Oxids. Das Substratpartikel wird zunehmend zerstört. Im Anfangsstadium der Durchbruchoxidation kann auch Fe als Basiselement der Legierung an der Oxidation beteiligt sein, vorausgesetzt, die thermodynamischen Bedingungen für die Bildung von Fe-Oxiden liegen vor [137]. Der Cr-Gehalt in der Legierung ist zu diesem Zeitpunkt bereits auf eine kritische Konzentration abgesunken.

Nach M. Brandner [96] kann der Zeitpunkt, an dem die Durchbruchoxidation einsetzt, zur Abschätzung der Lebensdauer des metallischen Substrates herangezogen werden. Dabei wird die Zeit t_b berechnet, innerhalb derer die Cr-Konzentration auf einen kritischen Wert abfällt (Gleichung 4-14).

$$t_b = \sqrt[n]{2,3 \cdot 10^{-3} \cdot (c_0 - c_b) \cdot \rho \cdot 2 \cdot \frac{V}{A} \cdot \frac{1}{k_e}} \quad (4-14)$$

c_0 : Cr-Ausgangskonzentration c_b : Cr-Konzentration zum Zeitpunkt t_b ρ : Dichte der Legierung [g/cm^3]
 V : Probenvolumen [m^3] A : Probenoberfläche [m^2] k_e : exponentielle Oxidwachstumskonstante [$\text{kg}^2 \text{m}^{-4} \text{s}^{-n}$]
 n : Oxidationsexponent

Der dabei zu Grunde liegende exponentielle Ansatz des Oxidschichtwachstums geht auf Lebensdauerabschätzungen von W.J. Quadackers und K. Bongartz [137] zurück. Unter vereinfachten Annahmen wurden in [96] Lebensdauerberechnungen an gesinterten Crofer22APU-Folien durchgeführt. Dabei konnte gezeigt werden, dass die korrosionsbedingte Lebensdauer signifikant von der spezifischen Oberfläche abhängt. Dies ist auch aus Gleichung 4-14 gut ersichtlich. Mit zunehmender Oberfläche nimmt die Zeit t_b , bis zum Einsetzen der Durchbruchoxidation deutlich ab.

Überträgt man diese Erkenntnisse auf die hier untersuchten Substrate, muss bei den jeweiligen ermittelten spezifischen Oberflächen von einer korrosionsbestimmenden Lebensdauer ausgegangen werden, die wesentlich unter 5000 h liegt. Damit ist die für eine SOFC-APU geforderte Mindestbetriebszeit deutlich unterschritten. Bei dieser Betrachtung sind jedoch noch keine Legierungszusätze, wie z.B. Y_2O_3 bei der ITM-Legierung (Kapitel 3.1.3), berücksichtigt, die das Korrosionsverhalten im Allgemeinen deutlich verbessern können [143]. Hierbei spielen insbesondere Aspekte, wie z.B. die Oxidschichthaftung bei thermozyklischer Belastung sowie die Verringerung der Oxidationskonstanten, eine bedeutende Rolle. Des Weiteren bieten die ITM-Legierungen im Vergleich zum Crofer22APU einen wesentlich höheren Cr-Gehalt (Tabelle 3-2), der gemäß Gleichung 4-14 grundsätzlich in einer höheren Lebenserwartung resultiert. In derzeit noch laufenden Entwicklungsarbeiten wird im Rahmen einer Kooperation zwischen der Fa. Plansee und dem DLR-Stuttgart verstärkt an der Weiterentwicklung des ITM-Substrats gearbeitet. Neben einer Anpassung der Legierung durch entsprechende Zusätze steht dabei insbesondere auch eine strukturelle Erniedrigung der spezifischen Substratoberfläche im Vordergrund. Erste, viel versprechende Ergebnisse liegen bereits vor.

4.3.2 Parameterstudie zur Voroxidation

Im Sinne einer späteren kosten- und zeitoptimierten Herstellung einer selbst aufwachsenden Diffusionsbarriereschicht konnten auf Grund der obigen Erkenntnisse geeignete Ausgangsparameter hinsichtlich Atmosphäre, Temperatur und Auslagerungsdauer (Tabelle 3-6) für eine effiziente Parameterstudie abgeschätzt werden. Auf Grund des deutlich besseren Oxidationsverhaltens des ITM- gegenüber dem ITM 14-Substrat (vgl. Bild 4-18 und 4-19) beschränken sich die nachfolgenden Betrachtungen auf einen Vergleich zwischen dem 2-lagigen Crofer22APU- und dem ITM-Substrat.

Bild 4-21 gibt die spezifische Masseänderung der FeCr-Substrate in unterschiedlichen Gasatmosphären bei jeweils 800°C und 900°C wieder. Wie sich zeigt, weist sowohl das Crofer22APU- als auch das ITM-Substrat bei 800°C in sämtlichen Atmosphären eine annähernd parabolische Massezunahme auf (Bild 4-21a und c). Des Weiteren fällt auf, dass das Crofer22APU-Substrat die größte Zunahme in Luft erfährt. Im Gegensatz dazu zeigt das ITM-Substrat in Luft die geringste Masseänderung. Zwischen 100 und 150 h Auslagerungsdauer nimmt die spezifische Masseänderung sogar leicht ab (Bild 4-21c).

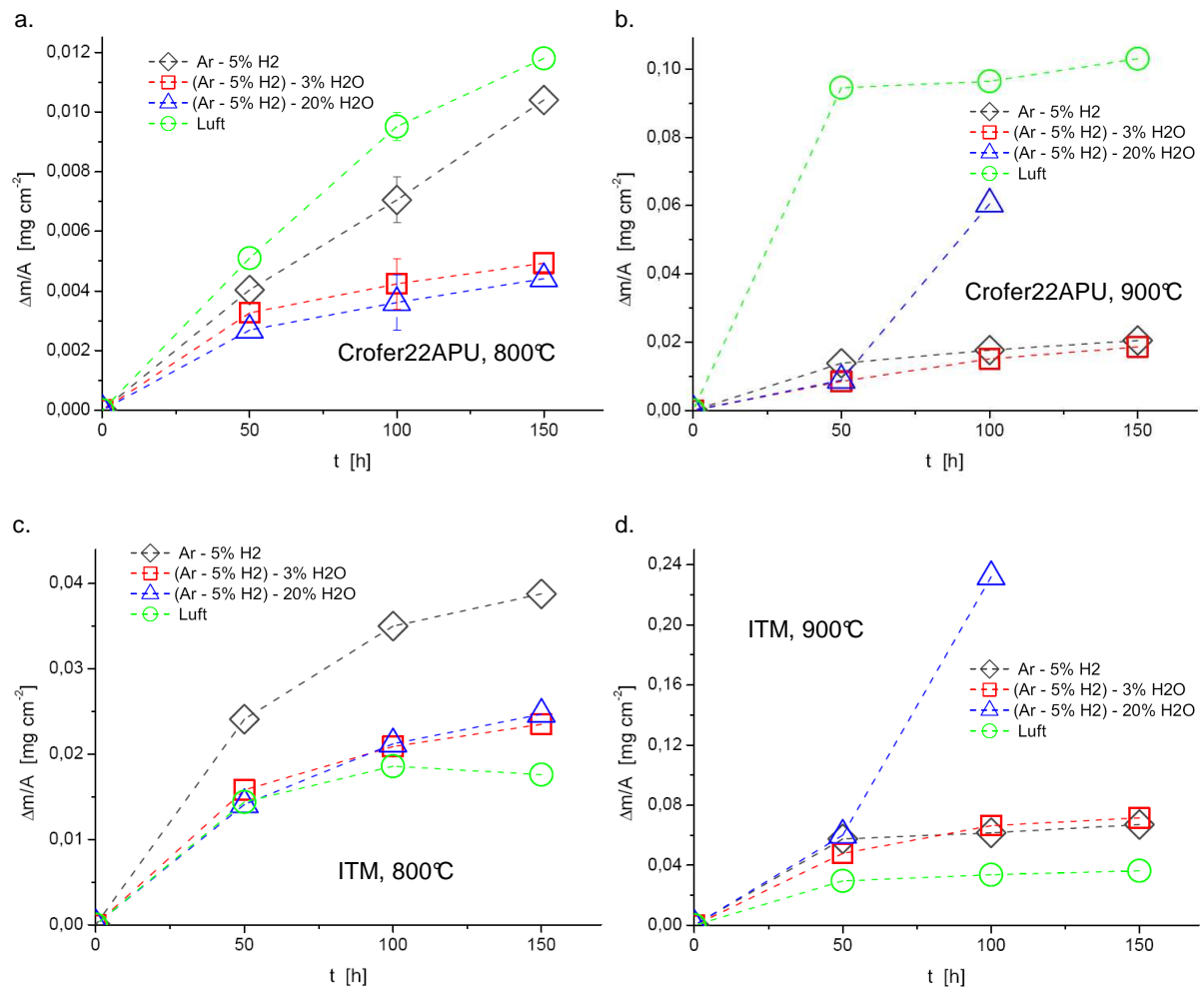


Bild 4-21 Spezifische Masseänderung unterschiedlicher Substrate während der isothermen Auslagerung in verschiedenen Gasatmosphären; a. und b. Crofer22APU-Substrat, c. und d. ITM-Substrat nach [138]

Die Abnahme kann dabei sowohl auf Masseverlust durch „Wegbrechen“ von Teilen der Oxidschicht (z.B. bei einer einsetzenden Durchbruchoxidation) als auch durch auf Abdampfung gasförmiger Chrom(VI)-spezies [48, 52] begründet werden.

Vergleicht man die kinetischen Oxidationscharakteristiken bei 800°C mit denen bei 900°C (Bild 4-21), zeigt sich bei beiden Substraten tendenziell eine um etwa eine Größenordnung höhere Massezunahme. Insbesondere die Substratproben, die in Ar-5% H_2 -20% H_2O ausgelagert wurden, zeigen ab einer Auslagerungsdauer von 50 h eine lineare Oxidwachstumscharakteristik. Im Rahmen der Nachuntersuchungen konnte dies bestätigt werden. Bei beiden Substraten wurden die Partikel nahezu vollständig durchoxidiert (Bild 4-22). Die gebildeten Oxidphasen konnten mittels EDX-Punktanalysen und XRD als Cr_2O_3 , Fe_2O_3 und Fe_3O_4 identifiziert werden.

Da Fe_2O_3 bei 900°C prinzipiell erst oberhalb eines Sauerstoffpartialdruckes von 10^{-6} bar eine thermodynamisch stabile Oxidphase aufweist (vgl. Ellingham-Richardson-Diagramm, Bild 2-9) und ein Wasserdampfgehalt von 20% im Ar-5% H_2 -Gemisch bei dieser Temperatur lediglich einen Sauerstoffpartialdruck im Bereich 10^{-16} bar [135] erzeugt, ist ein zusätzlicher leakagebedingter Lufteintrag bei der Versuchsdurchführung nicht gänzlich auszuschließen. Für die auftretende Durchbruchoxidation spielt in diesem Falle sicherlich auch die Kombination des relativ hohen Feuchtegehalts der Gasatmosphäre und des etwaigen zusätzlichen Sau-

erstoffeintrags eine Rolle. Betrachtet man dagegen das ITM-Substrat bei 900°C an Luft (Bild 4-21d), so erkennt man, dass hier allein auf Grund des hohen Sauerstoffpartialdrucks der Luftatmosphäre eine vergleichsweise geringe Massezunahme resultiert. Dieses Verhalten wird durch die Wachstumskinetik bei 800°C (Bild 4-21c) bestätigt.

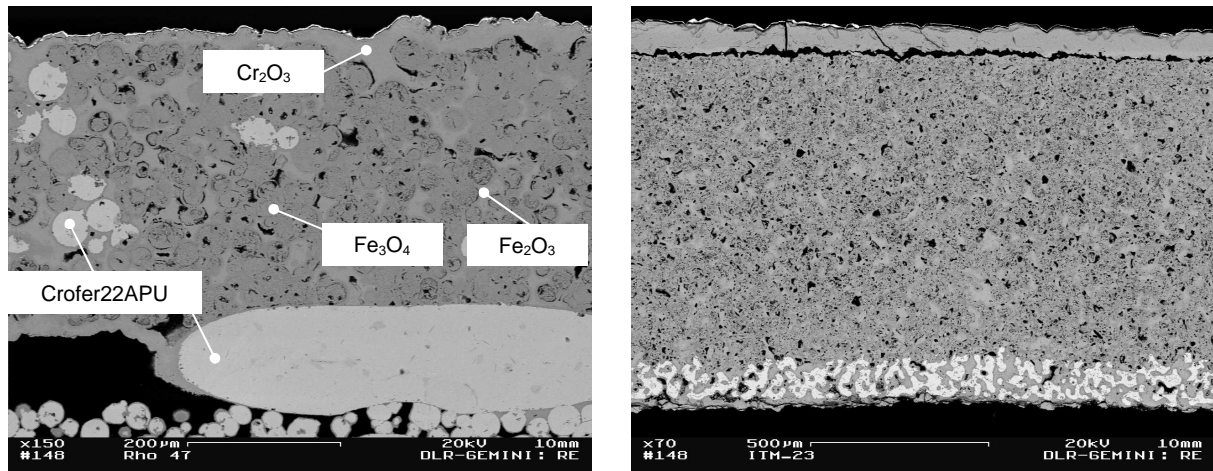


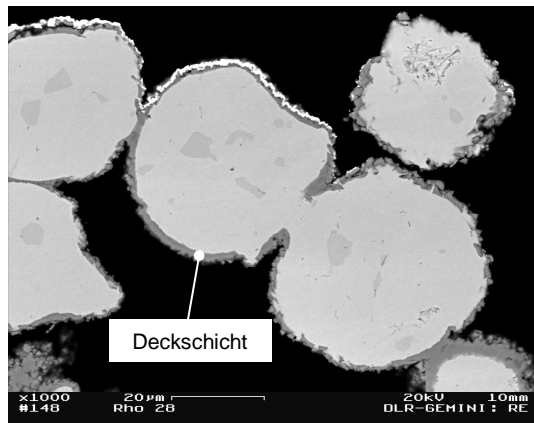
Bild 4-22 REM-Querschliffe einer Crofer22APU-Deckschicht (links) und eines ITM-Substrats (rechts) nach 100-stündiger isothermer Auslagerung in Ar-5% H_2 -20% H_2O bei 900°C

Trotz des hier anzunehmenden zusätzlichen Sauerstoffeintrags wiesen auch die Proben der in den anderen Gasatmosphären bei 900°C ausgelagerten Substrate eine verstärkte interne Oxidation der Substratpartikel auf. Darüber hinaus zeigten sich bei einigen Proben bereits nach 100-stündiger Auslagerungszeit plastische Verformungen (Nachverdichten des Substrates), die auf ein „Nachversintern“ der Substratpartikel zurückgeführt wurden [138]. Aus diesem Grund kann eine Voroxidation bei 900°C als generell nicht zielführend erachtet werden.

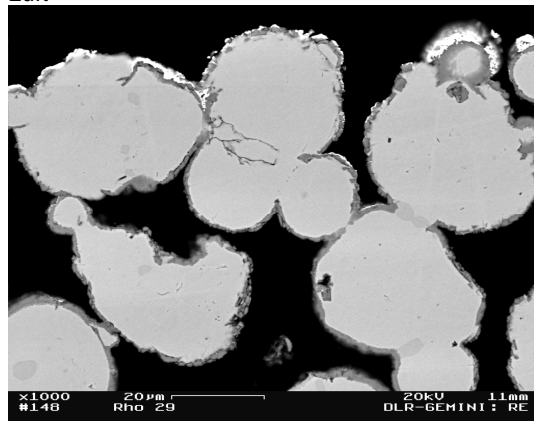
Im Gegensatz dazu ergeben sich bei 800°C nach einer nur 50-stündigen Auslagerungsdauer meist unvollständige Deckschichten [90], die eine schützende Wirkung als Diffusionsbarriere kaum erwarten lassen. Des Weiteren ist eine 150-stündige Oxidationszeit hinsichtlich einer zeitoptimierten Herstellung einer DBL eventuell bereits als zu langwierig zu erachten, zumal sich durchgängig aufgewachsene Deckschichten bereits viel früher einstellen können. Für nachfolgende Betrachtungen sind daher insbesondere die Ergebnisse der 100-stündigen Auslagerungszeiten von Interesse.

In Bild 4-23 und 4-24 sind REM-Querschliffe sowie die dazugehörigen Oberflächenmorphologien der bei 800°C in unterschiedlichen Gasatmosphären aufgewachsenen Oxidschichten dargestellt. Wie sich zeigt, sind bei allen Proben sämtliche Substratpartikel relativ gut erhalten und je nach Gasatmosphäre haben sich weitgehend geschlossene, ca. 2-5 µm starke Deckschichten ausgebildet. Mit Hilfe der Röntgenbeugungsanalyse (XRD) konnten die aufgewachsenen Oxidphasen in sämtlichen Atmosphären beim Crofer22APU-Substrat als Cr_2O_3 und $MnCr_2O_4$, beim ITM-Substrat als Cr_2O_3 identifiziert werden.

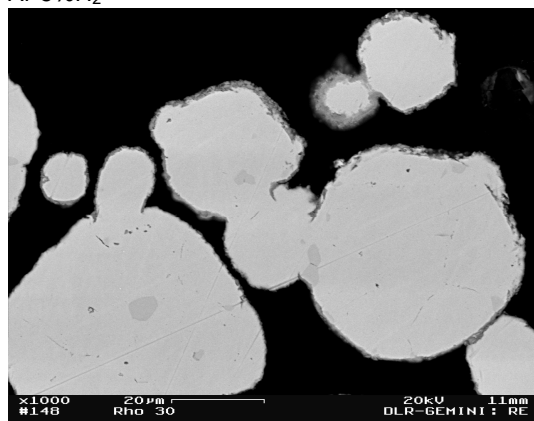
Für eine erste grobe Beurteilung der Schutz- bzw. Barrierewirkung der hier aufgewachsenen Oxidschichten können neben den Querschliffanalysen auch die jeweiligen Oberflächenmorphologien herangezogen werden (Bild 4-23 und 4-24, rechts). Dabei zeichnen sich insbesondere diejenigen Deckschichten aus, bei denen sich eine porenfreie, möglichst vollständig geschlossene Oberfläche gebildet hat. Dies ist bei den Crofer22APU-Substraten, insbesondere bei den Proben, die in den Gasatmosphären Ar-5% H_2 und Ar-5% H_2 -20% H_2O ausgelagert wurden, als auch bei den ITM-Substraten, die in Ar-5% H_2 , Ar-5% H_2 -3% H_2O und Ar-5% H_2 -20% H_2O voroxidiert wurden, der Fall (vgl. Bild 4-23 und 4-24).



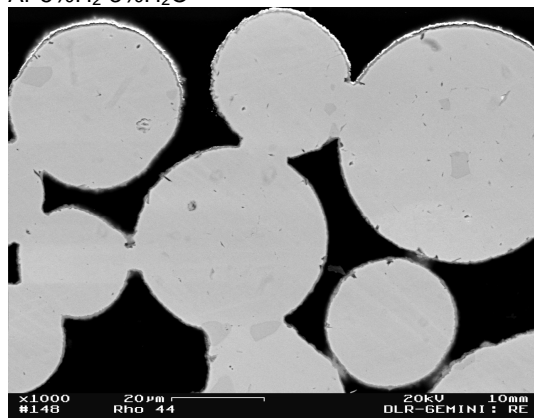
Luft



Ar-5% H_2



Ar-5% H_2 -3% H_2O



Ar-5% H_2 -20% H_2O

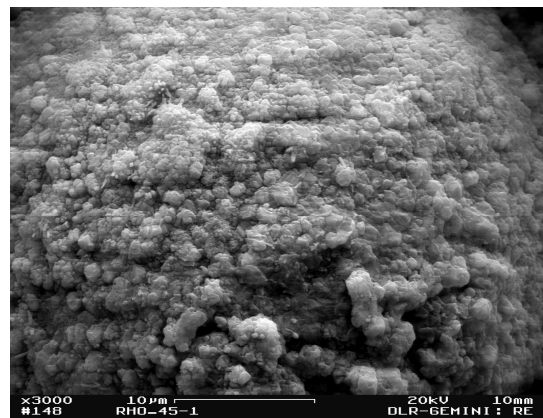
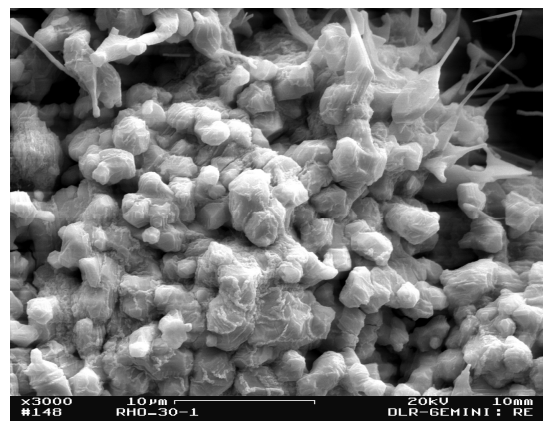
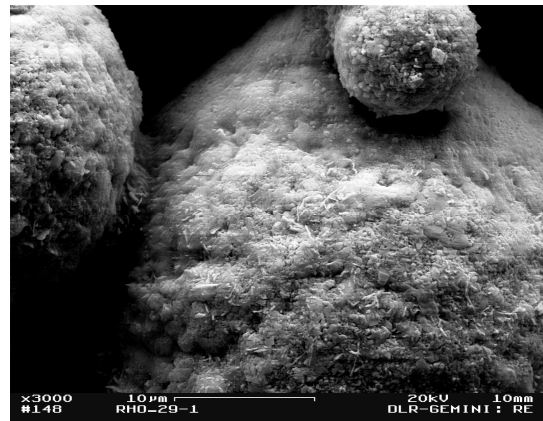
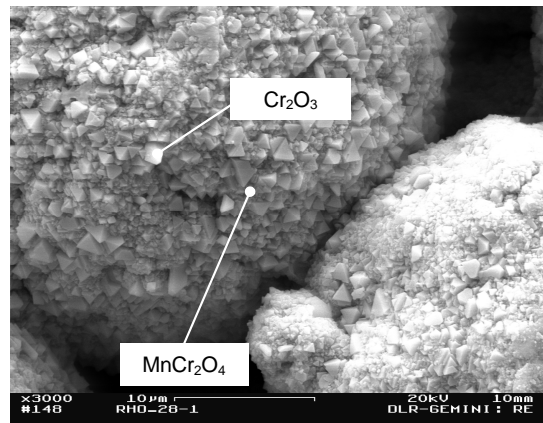
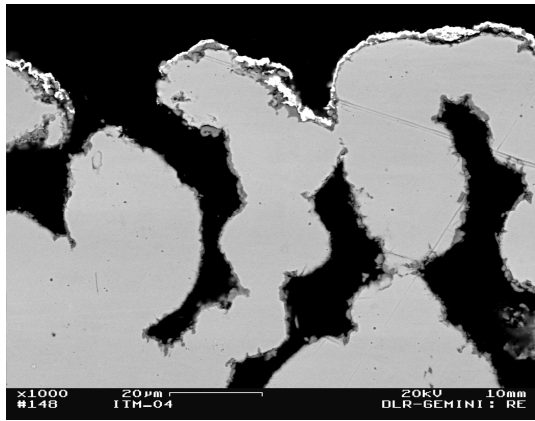
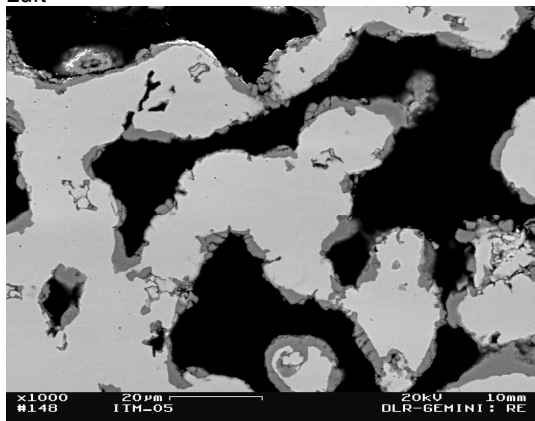


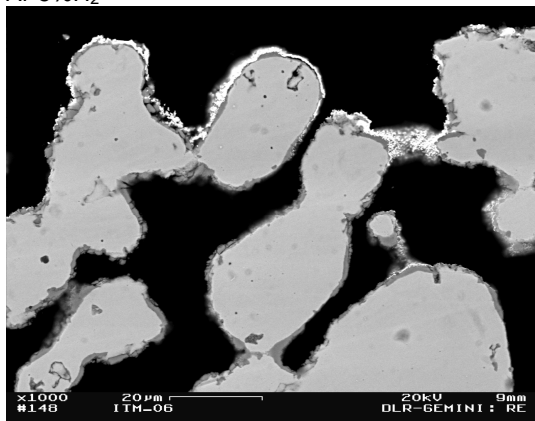
Bild 4-23 REM-Querschliffe (links) mit jeweiligen Oberflächenmorphologien (rechts) von in unterschiedlichen Gasatmosphären 100-stündig ausgelagerten Crofer22APU-Deckschichten



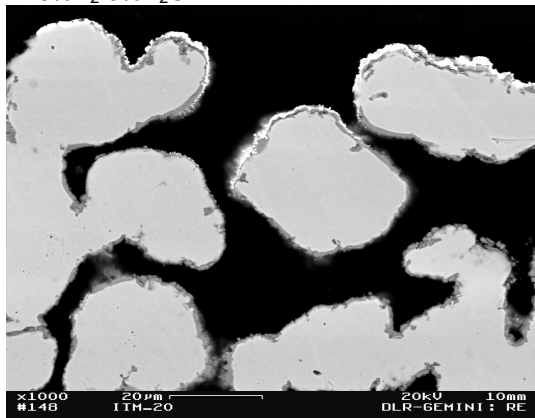
Luft



Ar-5%H₂



Ar-5%H₂-3%H₂O



Ar-5%H₂-20%H₂O

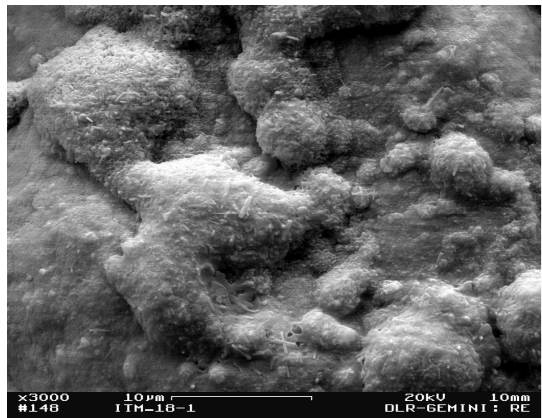
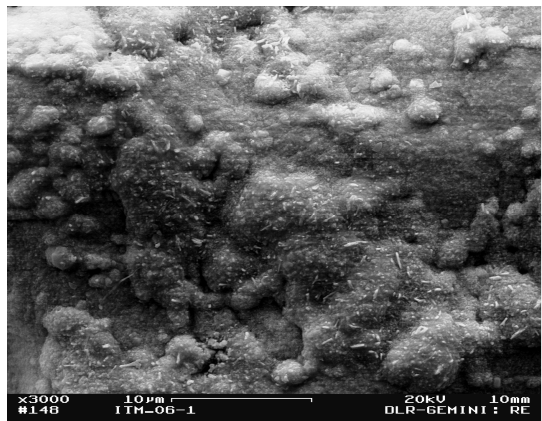
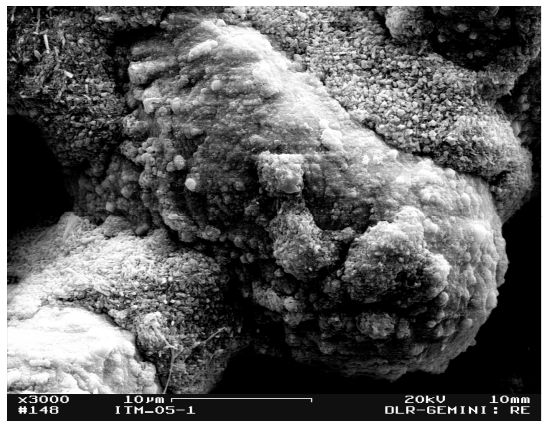
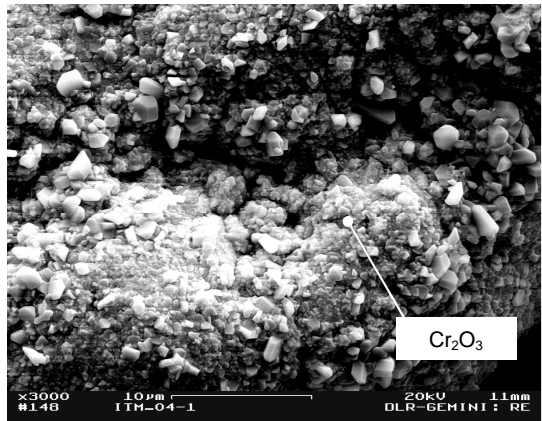


Bild 4-24 REM-Querschliffe (links) mit jeweiligen Oberflächenmorphologien (rechts) von in unterschiedlichen Gasatmosphären 100-stündig ausgelagerten ITM-Substraten

In den anderen Gasatmosphären ergeben sich dagegen vergleichsweise raue Oxidoberflächen, bei denen teilweise sehr deutlich die einzelnen Kristallite der Oxide erkennbar sind. Ihre Morphologie lässt auf eine relativ poröse Deckschichtstruktur, teilweise sogar auf ein noch in der Keimbildung (Initialoxidation) befindliches Oxidschichtwachstum schließen (vgl. Kapitel 2.3.3). Letzteres könnte insbesondere bei dem in Luft voroxidierten ITM-Substrat (Bild 4-24) der Fall sein. Ein Indiz hierfür findet sich beispielsweise im Probeninneren des Substrats. Anstelle einer durchgängig schützenden Deckschicht sind hier lediglich Oxidfragmente an der Partikeloberfläche erkennbar. Vergleicht man zudem die relativ geringen k_p -Werte des Oxidschichtwachstums an Luft mit der Kinetik bei anderen Gasatmosphären (Bild 4-21), so zeigt sich eine deutlich verringerte Wachstumscharakteristik, die sich auch in Bild 4-24 im Oxidanteil der ausgelagerten Proben widerspiegelt. In Anbetracht des hohen Sauerstoffpartialdrucks der Luftatmosphäre (0,21 bar) erscheint ein solch geringes Oxidwachstum jedoch eher als ungewöhnlich.

Für dieses vergleichsweise geringe Oxidwachstum der ITM-Probe in Luft lässt sich der so genannte REE-Effekt („Reaktive Elemente Effekt“) [143] verantwortlich machen. Dementsprechend stellt sich bei der ITM-Legierung durch den Zusatz reaktiver Legierungselemente wie Y_2O_3 insbesondere in Atmosphären mit hohem Sauerstoffpartialdruck ein verlangsamer Metallkationentransport durch die sehr dünne Cr_2O_3 -Oxiddeckschicht ein. G. Kunschert et al. [144] konnten diesen Sachverhalt an Hand von vergleichenden Studien mit dichten Interkonnexmaterialien weitgehend bestätigen.

Für eine möglichst realistische Beurteilung der Barrierewirkung der aufgewachsenen Oxidschichten wurden plasmagespritzte Standardanoden auf voroxidierten Substraten appliziert und anschließend unter realistischen SOFC-Bedingungen ausgelagert. Bild 4-25 zeigt exemplarisch ein REM-Bild sowie ein dazugehöriges EDX-Linienspektrum eines bei $800^\circ C$ in $Ar-5\%H_2-3\% H_2O$ voroxidierten ITM-Substrats mit anschließend aufgebrachtener NiO/8YSZ-Anode nach 200-stündiger Auslagerung in $Ar-5\%H_2-3\% H_2O$ bei $800^\circ C$.

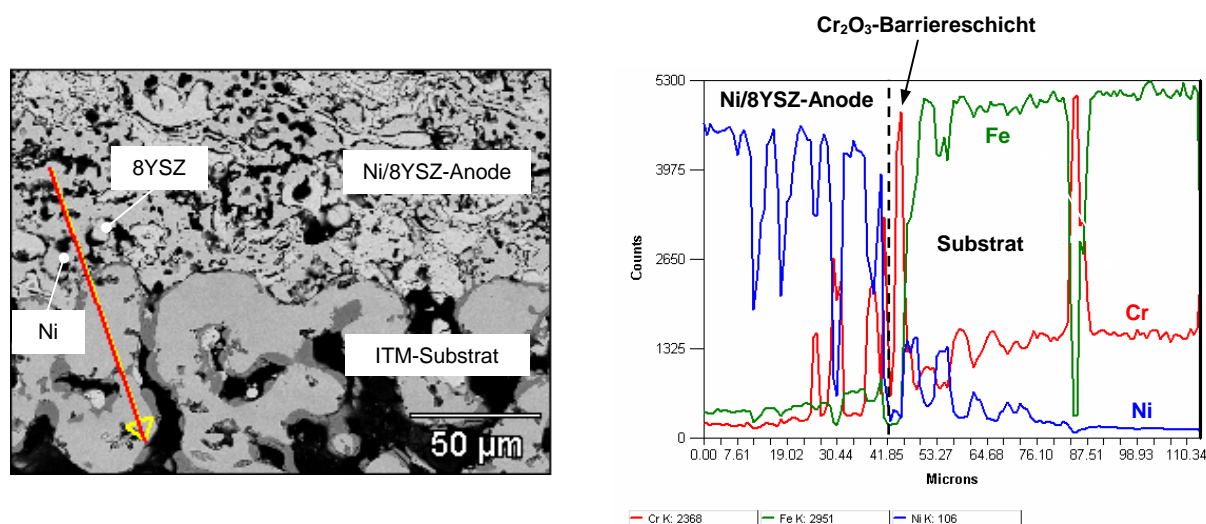


Bild 4-25 REM-Bild (links) und EDX-Linienspektrum („Line-scan“) (rechts) eines bei $800^\circ C$ in $Ar-5\%H_2-3\% H_2O$ 100-stündig voroxidierten ITM-Substrats mit anschließend aufgebrachtener NiO/8YSZ-Anode nach 200-stündiger Auslagerung in $Ar-5\%H_2-3\% H_2O$ bei $800^\circ C$

Das Linienspektrum wurde dabei bewusst in einen Bereich des Querschliffes gelegt, bei dem die Ni-Phase der Anode an das ITM-Substrat angrenzt. Dazwischen befindet sich die ca. 2-3 μm dicke, selbst aufgewachsene Cr_2O_3 -Schicht als Barriere. Die Grenzfläche „Ni/ Cr_2O_3 “ ist im Linienspektrum (Bild 4-25, rechts) bei 41,85 μm markiert (gestrichelte Linie). Die Cr_2O_3 -

Barrierschicht selbst ist im Spektrum durch einen starken, direkt nachfolgenden Anstieg des Cr-Gehalts (Chromanreicherung bei der Deckschichtbildung) erkennbar. In der Ni/8YSZ-Anode konnte dagegen ein deutlicher Anstieg der Cr- und ein leichter Anstieg der Fe-Konzentration gemessen werden. Starke „Cr-Peaks“ zeigen sich insbesondere bei 27 μm , 30,5 μm und ca. 39 μm . Des Weiteren weist das Linienspektrum deutliche Ni-Konzentrationen („Ni-Peaks“) im ITM-Substrat auf, die mit zunehmender Eindringtiefe abnehmen und bei etwa 87 μm ein Minimum annehmen.

Im Wesentlichen zeigt sich, dass die Interdiffusion von Fe, Cr und Ni durch die Anwesenheit einer durch Voroxidation erzeugten, ca. 2-3 μm dicken Cr_2O_3 -Deckschicht nicht gehemmt werden konnte. Dies haben analoge Untersuchungen an den Substraten, die in den anderen Gasatmosphären voroxidiert wurden, ebenfalls bestätigt. Mögliche Ursachen liegen zum Einen in einer nicht vollständig geschlossenen bzw. dickenmäßig stark inhomogenen Oxiddeckschicht begründet (vgl. Bild 4-23 und 4-24). Beim Auftrag der Anode lagern sich NiO-Splats direkt in Bereichen ohne bzw. mit einer nur sehr dünnen ($\ll 1 \mu\text{m}$) Deckschicht ab. Während der Anodenreduktionsphase wandelt sich NiO zu Ni um und steht so in direktem Kontakt mit der Metalloberfläche. Zum Anderen können während des Anodenauftrags unaufgeschmolzene Pulverpartikel durch ihre abrasive Wirkung („Sandstrahleffekt“) die Oxidoberfläche beschädigen und z.B. unzureichend haftende Oxidfragmente „wepsprengen“. Ein Kontakt von nachfolgend abgeschiedenen NiO-Partikeln und somit auch von reinem Ni mit der Metalloberfläche des Substrates wird damit ermöglicht.

Des Weiteren ist auch ein direkter Transport von Fe-, Cr- und Ni-Kationen durch die relativ dünne Cr_2O_3 -Deckschicht denkbar. So untersuchten beispielsweise A.N. Hansson et al. [139] unter ähnlichen Bedingungen die Interaktion von plasmagespritztem NiO auf voroxidierten Fe-22Cr-Substraten und beobachteten dabei hauptsächlich die Diffusion von Ni^{2+} in das Cr_2O_3 -Ionengitter der gebildeten Deckschichten. Die Folge war die Bildung eines NiCr_2O_4 -Spinells. Im Gegensatz dazu konnten die Autoren keinen Transport von Cr^{3+} in die NiO-Matrix beobachten, was auf die Defektstruktur des plasmagespritzten Nickeloxids und des damit verbundenen geringen Diffusionskoeffizienten von Cr^{3+} in NiO zurückgeführt wurde. Andere Autoren [140] stützen jedoch generell auch die Möglichkeit eines Cr^{3+} -Transports in NiO. Ein Indiz für eine stattgefundenen Ni^{2+} -Diffusion in die Cr_2O_3 -Matrix der Deckschicht und die damit verbundene Bildung einer NiCr_2O_4 -Phase findet sich auch im EDX-Linienspektrum (Bild 4-25). Im Peak der Cr_2O_3 -Barrierschicht ist bei etwa 42 μm ein kleiner überlagerter Ni-Peak (blau) erkennbar.

Damit eine Diffusion von in NiCr_2O_4 gebundenen Ni^{2+} -Kationen in die angrenzende Metallmatrix des Substrats stattfindet, müssen diese zu neutralen Ni^0 -Teilchen umgewandelt werden. Eine solche Umwandlung ist prinzipiell möglich, da an der Grenzfläche des NiCr_2O_4 -Spinells zum Metallsubstrat der Sauerstoffpartialdruck den Bildungs- und Zersetzungsdruck des Oxids unterschreiten kann [68, 73]. In der Folge zersetzt sich das Spinell an dieser Grenzfläche, setzt dabei Ni^0 -Atome frei und kann so einen weiteren Ni-Transport über entsprechende Leerstellen in der Metallmatrix des Trägersubstrates ermöglichen.

4.3.3 Zusammenfassung

Im Rahmen dieses Kapitels konnte im Wesentlichen gezeigt werden, dass sowohl das Crofer22APU- als auch das ITM- bzw. ITM 14-Substrat in reduzierenden und feuchten Anodengasatmosphären homogene und gut schützende Cr_2O_3 - bzw. $(\text{Cr}, \text{Mn})_3\text{O}_4$ -Deckschichten ausbilden. Sämtliche Substrate waren nach einer 1000-stündigen Auslagerung in H_2 -20% H_2O bei 800°C vollständig mit einer etwa 2-4 μm starken Oxiddeckschicht überzogen. Ihre poröse Partikelstruktur blieb weitgehend erhalten. An Hand der Wachstumscharakteristik der Oxide

konnten thermodynamische Bedingungen für eine Parameterstudie zur gezielten Voroxidation, zum Aufbau einer selbst aufwachsenden Diffusionsbarriereschicht, abgeleitet werden. Die damit durchgeführten Parameterstudien ergaben zunächst jedoch keine zufriedenstellenden Ergebnisse. Bei 900°C wurden in den betrachteten Atmosphären Substrate teilweise vollständig zerstört („Durchbruchoxidation“ der Substratpartikel), weshalb der Schwerpunkt weiterer Betrachtungen auf die Voroxidation bei 800°C gelegt wurde.

Bei dieser Temperatur konnten einige Gasatmosphären identifiziert werden, bei denen die Substrate eine relativ geschlossene Metalloberfläche mit gut erhaltenen Substratpartikeln aufwiesen. Bei der SOFC-relevanten Nachuntersuchung der aufgewachsenen Oxiddeckschichten hinsichtlich ihrer Barrierewirkung für Fe, Ni, und Cr stellte sich allerdings heraus, dass eine durch Voroxidation erzeugte Cr₂O₃-Deckschicht eine nur unzureichende Barrierewirkung aufweist. Eine selbst aufgewachsene Diffusionsbarriereschicht kann daher im Sinne der hier gestellten Anforderungen als nicht zielführend erachtet werden. Im Rahmen der nachfolgenden elektrochemischen Charakterisierung werden daher ausschließlich die in Abschnitt 4.1 und 4.2 untersuchten und erarbeiteten Barrierschichten auf Basis plasmagespritzter Lanthanchromite betrachtet.

4.4 Elektrochemische Charakterisierung

In diesem Abschnitt wird das elektrochemische Verhalten der entwickelten plasmagespritzten Diffusionsbarriereschichten (Kapitel 4.2) dargelegt und diskutiert. Die Schwerpunkte liegen dabei sowohl auf einer allgemeinen Betrachtung des grundlegenden elektrochemischen Verhaltens als auch auf der Beurteilung der diffusionshemmenden Eigenschaften und chemischen Beständigkeit einer hier erstmalig eingesetzten DBL im Langzeitbetrieb der MSC.

4.4.1 MSC-Zellen mit plasmagespritzten Diffusionsbarriereschichten

Bild 4-26 zeigt beispielhaft einen metallographischen Querschliff einer vollständig plasmagespritzten SOFC mit integrierter DBL, die in einem konsekutiven Plasmaspritzprozess auf einem porösen ITM 14-Substrat aufgebaut wurde. Für die Herstellung der DBL (hier LSCC3)

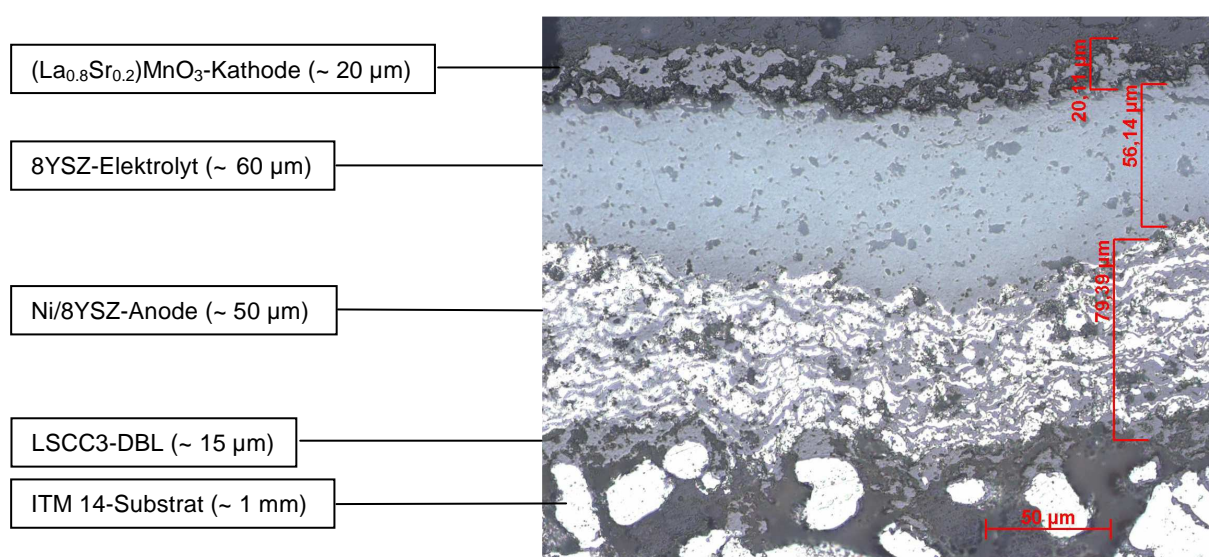


Bild 4-26 Metallographischer Querschliff einer vollständig plasmagespritzten MSC mit integrierter LSCC3-Barrierschicht und reduzierter Ni/8YSZ-Anode

wurden der in Abschnitt 4.2 (Tabelle 4-5) erarbeitete Parametersatz P2 verwendet. Um im Querschliff die Ni-Phase der Anode optisch von der LSCC3-Barrierschicht abgrenzen zu können, wurde die Probe direkt nach der Herstellung in Ar-5% H_2 -Atmosphäre für etwa fünf Stunden bei 650°C ausgelagert, um so eine vollständige Reduktion des NiO-Anteils der Anode zu metallischem Ni (helle Bereiche) zu gewährleisten.

Wie sich herausstellte, konnte bei der spritztechnischen Zellherstellung durch die Integration einer LSCC3-Barrierschicht eine deutliche Abgrenzung der Ni-Phase (helle Bereiche in der Anode) von den ITM 14-Partikeln des Substrates erzielt werden (Bild 4-26). Die ca. 15 μm dicke DBL-Schicht lässt auf eine ausreichend hohe Diffusionshemmung für Fe, Ni und Cr schließen. Wie zu erwarten war, findet beim Anodenauftrag eine gewisse Abrasion an der DBL-Oberfläche statt, die in einer Absenkung der ursprünglichen DBL-Schichtdicke von ca. 20 μm (vgl. Bild 4-12, rechts) auf verbleibende 15 μm resultiert. Die Gefügestruktur der Barrierschicht ist dabei vergleichsweise porös (> 50 Vol.-%) und lässt somit auf eine hohe Brenngasdurchlässigkeit zu den Reaktionszentren der Anode schließen.

Die ca. 50 μm dicke Ni/8YSZ-Anode zeigt nach der Reduktionsphase eine Gesamtporosität von etwa 23 Vol.-%. Die Durchschnittsporengröße beträgt ungefähr 3,2 μm . Ihr relativ hoher Ni-Anteil (ca. 35 Vol.-%, helle Bereiche) und seine Verteilung im Ni/8YSZ-Gefüge lassen auf eine relativ grobe Anodenstruktur mit geringen elektrochemisch aktiven Reaktionszentren („Drei-Phasen-Grenzen“) schließen. Es muss hier jedoch angemerkt werden, dass es sich bei diesem exemplarischen Querschliff um eine ältere Form der Anodenstruktur handelt, bei der die Beschichtungsparameter noch nicht nach [132] angepasst waren. Die für die elektrochemische Charakterisierung verwendeten Zellen besitzen dagegen bereits ein dementsprechend optimiertes Gefüge.

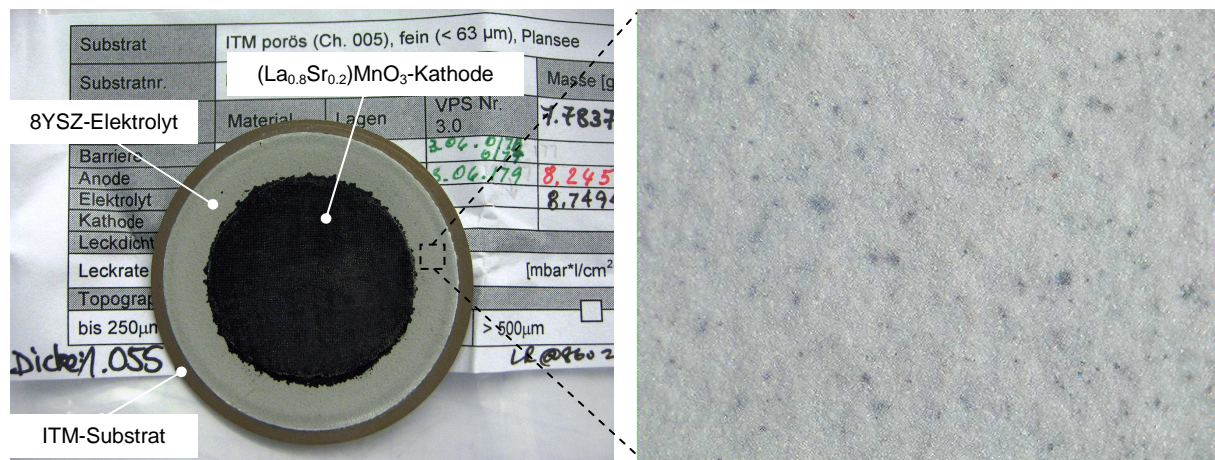


Bild 4-27 Plasmagespritzte MSC-Halbzelle (mit DBL, Anode, Elektrolyt ($\varnothing = 44 \text{ mm}$)) mit pastös aufgestrichener (La_{0,8}Sr_{0,2})MnO₃-Kathode (schwarz, $\varnothing = 34 \text{ mm}$) (links) und 50-fache Vergrößerung der plasmagespritzten 8YSZ-Elektrolytoberfläche (rechts)

Im Gegensatz dazu weist der 8YSZ-Elektrolyt eine relativ gasdichte Struktur auf und ist mit einer Dicke von ca. 60 μm verhältnismäßig stark ausgeprägt (vgl. Bild 4-26). In seiner Struktur sind zwar deutliche Grobporen (> 5 μm) erkennbar, die allerdings erfahrungsgemäß auf die Probenpräparation zurückzuführen sind (Ausreißen von Partikeln durch mechanisches Schleifen) und daher nicht zu einer signifikanten Erhöhung der Gaspermeation während des Zellbetriebs beitragen. So genannte „eingeschlossene Poren“, die bei der spritztechnischen Herstellung erzeugt werden, tragen auf Grund ihres geschlossenen Charakters ebenfalls nicht zu einer Erhöhung der Elektrolytleckrate bei und können für den Zellbetrieb ebenfalls vernachlässigt werden. Dagegen können offene Porensysteme, Mikrorisse und die stets vorhan-

denen Phasengrenzen zwischen den erstarrten Schichtpartikeln („Splats“) einen signifikanten Beitrag zur Erhöhung der Gasleckage liefern. In der Folge kann während des Zellbetriebs beispielsweise eine deutliche H₂-Gasdiffusion stattfinden, die die Zelleistung durch Herabsetzen der „offenen Zellspannung“ (OCV) im Allgemeinen stark beeinträchtigt. Durch eine vor der Zellcharakterisierung stattfindende Voruntersuchung (vgl. Abschnitt 3.6.3) können die Elektrolytleckraten prinzipiell quantifiziert und beurteilt werden. Für den Zellbetrieb sinnvolle Leckraten liegen dabei erfahrungsgemäß unter $8 \cdot 10^{-3}$ mbar·l/cm²·s (gemessen bei Raumtemperatur mit synthetischer Luft). Die im Rahmen der elektrochemischen Charakterisierung vorab getesteten Elektrolytleckraten lagen bei sämtlichen Proben im Bereich $3\text{--}6 \cdot 10^{-3}$ mbar·l/cm²·s und lassen somit einen adäquaten Zellbetrieb mit ausreichend hoher offener Zellspannung erwarten.

Die ca. 20 µm starke (La_{0,8}Sr_{0,2})MnO₃-Kathode zeigt eine mit 45 Vol.-% sehr hohe offene Porosität, die wie bei der DBL und der Anode auf eine gute Gasverteilung schließen lässt (Bild 4-26). Für die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten elektrochemischen Zelltests wurden bei der Kathodenherstellung jedoch auf eine am DLR in Entwicklung befindliche alternative Kathode zurückgegriffen, bei der der Kathodenauftrag nach der plasmaspritztechnischen Herstellung der MSC-Halbzelle (DBL, Anode, Elektrolyt) mittels Aufpinseln einer Kathodenpaste erfolgte. Die Fügung an den Elektrolyten und Ausprägung der elektrochemisch relevanten Reaktionszentren („Drei-Phasen-Grenzen“) geschieht bei dieser Kathodenvariante im Allgemeinen erst während des Zellbetriebs („in situ“).

Bild 4-27 (links) zeigt eine typische plasmagespritzte MSC-Halbzelle mit pastös aufgetragener (La_{0,8}Sr_{0,2})MnO₃-Kathode, wie sie für die elektrochemische Zellcharakterisierung zur Anwendung kam und bei der zur Erhöhung der Querleitfähigkeit ein feinmaschiges Pt-Netz integriert wurde. Bild 4-27 (rechts) zeigt eine 50-fache Vergrößerung des 8YSZ-Elektrolyten, dessen Oberflächenmorphologie die Ausbildung einer sehr dichten, rissfreien und ebenen Oberflächenstruktur aufweist, was auf einen hohen Partikelauflösungsgrad und somit auch auf eine relativ gasdichte Ausbildung des Elektrolytgefüges schließen lässt. Deutlich erkennbar sind lokale dunkle Verfärbungen, deren Ursprung noch nicht vollständig geklärt ist. Als mögliche Ursachen werden sowohl ein Fremdmaterialeintrag in die Schicht (z.B. durch Partikelabtrag am Lichtbogenfußpunkt der Wolframkathode des Plasmabrenners) als auch ein lokal verstärkter Sauerstoffausbau des ZrO₂-Gitters diskutiert, der bereits während des Beschichtungsprozesses durch den anwesenden Wasserstoff im Plasmagas (Tabelle 3-8) verursacht werden kann.

4.4.2 Allgemeines elektrochemisches Verhalten

Strom-Spannungs-Charakteristik

In Bild 4-28 und Bild 4-29 sind die charakteristischen Strom-Spannungs-Kennlinien von MSC-Zellen mit und ohne plasmagespritzter DBL im Temperaturbereich 750°C bis 850°C dargestellt. Als Trägersubstrat wurde eine poröse ITM 14-Legierung verwendet. Die Diffusionsbarriere (LSCC4) der MSC (Bild 4-28) wurde mit den in Abschnitt 4.2 erarbeiteten Herstellungsparametern aufgebracht. Beide Zellen wurden zeitgleich im SOFC-Teststand „DLR 11“ des Instituts für Technische Thermodynamik in Stuttgart vermessen (vgl. Abschnitt 3.8). Als Betriebsgase wurden 0,5 SlpM H₂/0,5 SlpM N₂ und 2 SlpM Luft (SlpM, „Standardliter pro Minute“) verwendet. Diese Prozessgase werden am DLR standardmäßig eingesetzt und sollen einen späteren Benzinreformat-Betrieb bei der Endanwendung der PkW-APU simulieren. Die Kennlinien wurden unter Berücksichtigung der „In-situ-Kathodenaktivierung“ erst bei einer Betriebszeit zwischen 120-150 h gemessen.

Wie sich herausstellte, erreicht die MSC mit integrierter DBL relativ hohe elektrochemische Leistungsdichten (vgl. Bild 4-28). Bei der betriebsrelevanten Zellspannung von 0,7 V wird die höchste Leistungsdichte mit 375 mW/cm^2 bei 850°C erzielt. Mit sinkender Betriebstemperatur verringert sich diese jedoch signifikant, da die stark temperaturabhängige Sauerstoffionenleitfähigkeit des Elektrolyten gemäß Gleichung 2-31 mit sinkender Temperatur deutlich abnimmt. Bei 800°C und 750°C werden bei einer Zellspannung von 0,7 V noch 285 mW/cm^2 bzw. 180 mW/cm^2 erreicht.

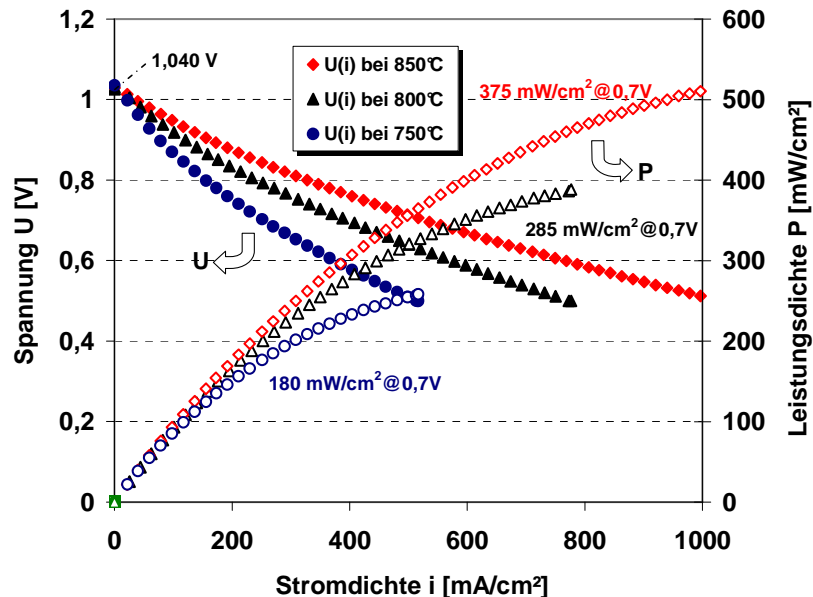


Bild 4-28 Temperaturabhängigkeit des Strom-Spannungs-Verhaltens einer MSC *mit* integrierter, plasmagespritzter DBL (LSCC4) im Temperaturbereich 750°C bis 850°C mit 0,5 SlpM H_2 /0,5 SlpM N_2 und 2 SlpM Luft (SlpM, „Standardliter pro Minute“) als Betriebsgase

Der anfänglich nicht lineare Verlauf bis zu einer Stromdichte von ca. 200 mA/cm^2 , der bei allen drei Kennlinien zu beobachten ist (Bild 4-28), deutet auf Verluste an den Elektroden hin, die durch Durchtrittsüberspannungen (Aktivierungspolarisation) verursacht werden. Die offene Zellspannung (OCV) ist mit ca. 1040 mV relativ gering, was auf die Existenz von Gasleckagen hindeutet. Diese können zum Einen auf Undichtigkeiten der mit Glaslot ausgeführten Randabdichtung (vgl. Bild 3-21c), zum Anderen, wie im vorherigen Abschnitt bereits diskutiert, auf die poröse Gefügestruktur des plasmagespritzten Elektrolyten zurückgeführt werden.

Auf Grund letzterem ist die offene Zellspannung einer plasmagespritzten MSC-Zelle grundsätzlich beeinträchtigt und liegt in der Praxis meist deutlich unter der von gesinterten ASC- bzw. ESC-Zellen. So untersuchte beispielsweise M. Lang [11] in vergleichenden Untersuchungen ESC-Zellen, die mit gesinterten YSZ-Elektrolyten, plasmagespritzten Ni/ZrO₂-Anoden und siebgedruckten LSM-Kathoden ausgeführt waren, mit baugleichen, aber vollständig plasmagespritzten MSC-Zellen. Während die gesinterten Elektrolyt-getragenen Zellen eine offene Zellspannung von 1200 mV erreichten, erzielten die MSC-Zellen, die mit plasmagespritzten YSZ-Elektrolyten ausgeführt waren, lediglich 1050 mV.

Aus diesem Grund zielen aktuelle Entwicklungsarbeiten am Institut für Technische Thermodynamik des DLR in Stuttgart auf die plasmaspritztechnische Optimierung des Elektrolytgefüges hinsichtlich einer möglichst gasdichten Struktur hin, um so durch die dadurch resultierenden höheren offenen Zellspannungen sowohl die Gesamtleistung als auch die Langzeitstabilität der MSC-Zellen deutlich zu steigern.

In Bild 4-29 ist die Temperaturabhängigkeit der Strom-Spannungs-Charakteristik einer MSC-Zelle ohne DBL im Temperaturbereich 750-850°C dargestellt. Diese weist im Vergleich zur MSC-Zelle mit DBL (vgl. Bild 4-28) deutlich geringere Leistungsdichten auf. Bei der betriebsrelevanten Zellspannung von 0,7 V wird die höchste Leistungsdichte mit 250 mW/cm² bei 850°C erzielt. Bei 800°C und 750°C werden bei einer Zellspannung von 0,7 V 185 mW/cm² bzw. 125 mW/cm² erzielt.

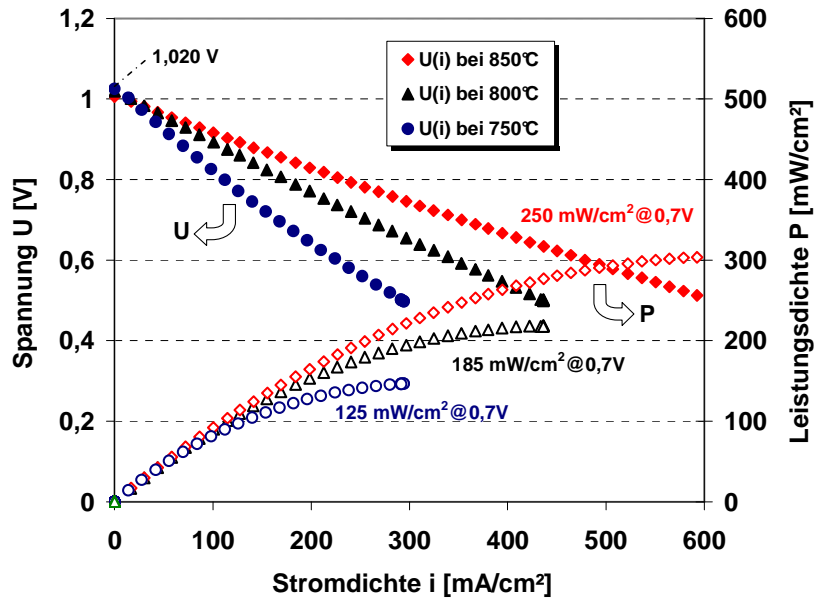


Bild 4-29 Temperaturabhängigkeit des Strom-Spannungs-Verhaltens einer MSC *ohne* DBL im Temperaturbereich 750°C bis 850°C mit 0,5 SlpM H₂/0,5 SlpM N₂ und 2 SlpM Luft (SlpM, „Standardliter pro Minute“) als Betriebsgas

Neben der geringeren offenen Zellspannung von ca. 1020 mV, sind hier insbesondere erhöhte Zellverluste für die deutlich verringerte Leistungsausbeute verantwortlich zu machen. Da die Kennlinien relativ linear verlaufen, jedoch eine wesentlich höhere Steigung aufweisen als die Kennlinien der MSC mit DBL (vgl. Bild 4-28), kommt als Ursache für die verringerte Leistungsausbeute in erster Linie ein erhöhter ohmscher Zellverlust in Betracht.

Prinzipiell wird der ohmsche Zellwiderstand neben herstellungsbedingten Schwankungen in den Elektrolytdicken beispielsweise signifikant durch Fremdphasenbildung am Substrat (z.B. Cr₂O₃-Bildung) oder durch die Art der Zellkontaktierung beeinflusst. Bei der MSC ohne DBL (Bild 4-29) könnte zudem während der 150-stündigen Betriebszeit bereits eine deutliche Ni-, Fe- und Cr-Interdiffusion an der „Substrat-/Anoden-Grenzfläche“ stattgefunden haben, die durch die damit einhergehenden bekannten Schädigungsmechanismen im Substrat (vgl. Kapitel 1.2) wesentlich zur Erhöhung des ohmschen Zellwiderstandes beigetragen haben. Um solche Phänomene und die internen Zellverluste exakter charakterisieren zu können, wurden vergleichende Impedanzmessungen an den MSC-Zellen durchgeführt.

Interne Zellverluste bei OCV und unter Strombelastung

Im Bode-Diagramm (Bild 4-30) sind die flächenspezifischen Impedanzspektren der unterschiedlichen MSC-Zellen bei 800°C sowohl bei OCV als auch unter Strombelastung bei 200 mA/cm² dargestellt. Aufgetragen sind der Betrag der flächenspezifischen Impedanz $|Z|$ und des Phasenwinkels $|\varphi|$ als Funktion der Frequenz der angelegten Wechselspannung. Die Spektren wurden bei 800°C mit den Betriebsgasen 0,5 SlpM H₂/0,5 SlpM N₂ und 2 SlpM Luft aufgenommen.

In Bild 4-30 erkennt man zunächst am Kurvenverlauf, dass die beiden Zellen im niederfrequenten Bereich bei 0,1 Hz sowohl bei OCV als auch bei 200 mA/cm² höhere Impedanzwerte aufweisen als im hochfrequenten Bereich. Lokale Minima werden bei einer Frequenz von etwa 10⁵ Hz erreicht. Die Phasenwinkel weisen über den gesamten Frequenzbereich mindestens zwei sich überlagernde lokale Maxima auf. Die Phasenverschiebungen der MSC-Zelle mit DBL liegen im hochfrequenten Bereich, zwischen 5·10³ und 1·10⁵ Hz, sowohl bei OCV als auch bei 200 mA/cm² deutlich oberhalb der Phasenwinkel der MSC-Zelle ohne DBL. Des Weiteren zeigen sich im mittleren Frequenzbereich zwischen 10 Hz und 1 kHz deutlich höhere Phasenverschiebungen der Zelle ohne DBL gegenüber der Zelle mit DBL.

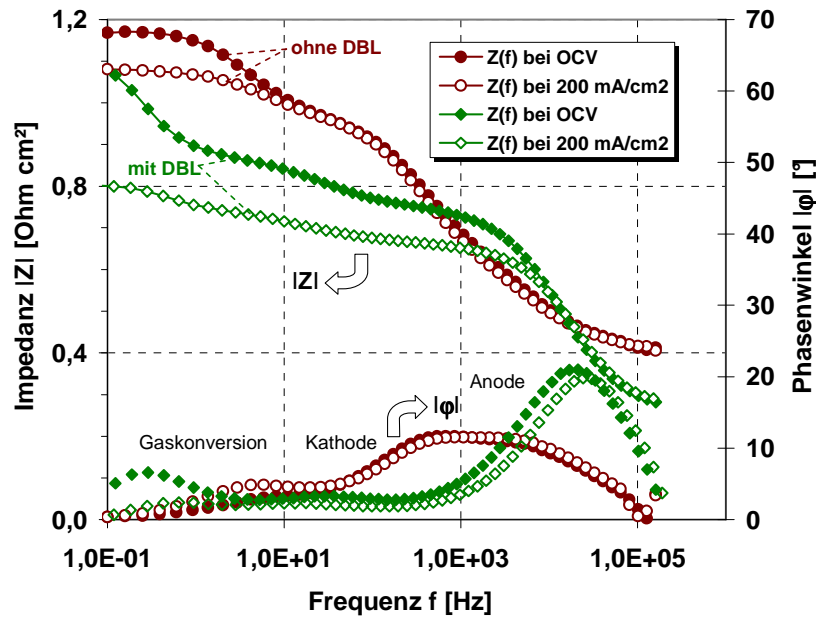


Bild 4-30 Impedanzspektren (Bode-Diagramm) zweier identischer MSC-Zellen bei 800°C *mit* und *ohne* plasmagespritzter DBL bei OCV und 200 mA/cm² Strombelastung mit 0,5 SlpM H₂/0,5 SlpM N₂ und 2 SlpM Luft (SlpM, „Standardliter pro Minute“) als Betriebsgase

Zur Interpretation und Auswertung der Impedanzspektren werden die elektrochemischen Vorgänge in der Zelle rechnerisch durch ein Modell bzw. durch ein elektrisches Ersatzschaltbild beschrieben (Bild 4-31).

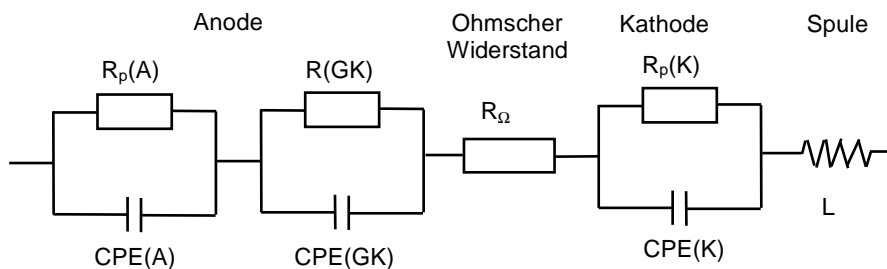


Bild 4-31 Elektrisches Ersatzschaltbild einer SOFC

Durch systematische Variation der Betriebsbedingungen, wie z.B. der Temperatur, der Prozessgase oder der Laststufe, werden die einzelnen Impedanzelemente in verschiedenen Frequenzbereichen gezielt beeinflusst. Dadurch können die Impedanzelemente aus dem Ersatzschaltbild den einzelnen Zellkomponenten zugeordnet werden.

In Bild 4-31 werden die unterschiedlichen Zellkomponenten durch so genannte RC-Glieder (ohmsche Widerstände in Kombination mit Kapazitäten) beschrieben. Die Polarisierung an den Elektroden wird jeweils mit einem Polarisationswiderstand R_p dargestellt. Die an den porösen Elektroden gespeicherten Ladungen werden mit Kondensatoren CPE („Constant Phase Element“) beschrieben. Der ohmsche Verlust der MSC-Zellen wird durch einen einfachen ohmschen Widerstand R_Ω dargestellt. Zur Beschreibung der Anode ist ein zusätzliches RC-Glied, das so genannte Gaskonversions-Element ($R(GK)$, $CPE(GK)$), notwendig. Die Bedeutung dieses Elements bei der SOFC ist noch nicht eindeutig geklärt. So gehen einige Autoren [146] von einer binären („Nernst“-)Diffusion von H_2 und H_2O auf der Anodenseite aus. S. Primdahl and M. Mogensen [145] beschreiben diese zusätzliche Impedanz als eine Art Gaskonversionsprozess, der sich im Volumen des Anodenraumes über der Anodenreaktionsfläche abspielt. Die zur Zelle führenden Zuleitungen im Modell (Bild 4-31) sind dagegen eindeutig definiert und können durch eine Induktivität L beschrieben werden.

Die Frequenzabhängigkeit der Zelle wird im Ersatzschaltbild (Bild 4-31) durch die Kapazitäten der einzelnen RC-Glieder berücksichtigt. Diese Kapazitäten C beschreiben die Vorgänge an den „Elektroden-Elektrolyt-Grenzflächen“ der Zelle, bei dem sich Doppel- oder dielektrische Deckschichten ausbilden. Die Impedanz einer solchen Doppelschichtkapazität besteht ausschließlich aus einem frequenzabhängigen Imaginärteil und ergibt sich zu:

$$Z_c = \frac{1}{i\omega C}. \quad (4-15)$$

i : komplexe Zahl ($i^2 = -1$) $\omega = 2\pi f$: Kreisfrequenz

Da in einem RC-Glied der Widerstand R parallel zur Impedanz geschaltet ist, ergibt sich für seine Gesamtimpedanz:

$$\frac{1}{Z_{RC}} = \frac{1}{R} + i\omega C. \quad (4-16)$$

Aufgelöst nach Z_{RC} ergibt sich:

$$Z_{RC} = \frac{R}{1 + i\omega RC}. \quad (4-17)$$

Der Widerstand R eines solchen RC-Gliedes entspricht dem Polarisationswiderstand, der den Stoffumsatz während des Ablaufens der Elektrodenreaktion beschreibt. Er besitzt nur einen Realteil und ist damit frequenzunabhängig. Somit lassen sich mit Hilfe des Ersatzschaltbildes (Bild 4-31) die Impedanzspektren im Bode-Diagramm (Bild 4-30) wie folgt interpretieren:

- Bei sehr niedrigen Frequenzen ($\omega \rightarrow 0$) werden die Impedanzen der Doppelschichtkapazitäten in den einzelnen RC-Gliedern sehr hoch (Gleichung 4-15) und der Strom fließt über die Polarisationswiderstände und R_Ω . Im niederfrequenten Bereich um 0,1 Hz misst man daher die Gesamtimpedanz R_G der Zelle.
- Dagegen werden bei sehr hohen Frequenzen ($\omega \rightarrow \infty$) die kapazitiven Anteile der Ersatzschaltung vernachlässigbar klein, d.h. die Polarisationswiderstände in den einzelnen RC-Gliedern werden überbrückt. Im hochfrequenten Bereich um 10^5 Hz misst man daher den reinen ohmschen Widerstand der Substrat-Zelleinheit, der sich im Allgemeinen auf Grund der sehr guten Leitfähigkeiten der Elektroden und des Substrates hauptsächlich aus dem ohmschen Widerstand R_Ω des ZrO_2 -Festelektrolyten ergibt. Voraussetzung dafür ist, dass sich noch keine Fremdphasen am Substrat bzw. an den Elektrodengrenzflächen zum Elektrolyt gebildet haben.

- Im mittleren Frequenzbereich zeichnen sich mit abnehmender Frequenz die Impedanzen der Anode, der Kathode und der Gaskonversion ab. Dabei tritt bei hohen Frequenzen, um ca. 10^3 Hz, die Phasenverschiebung der Anodenpolarisation und bei mittleren Frequenzen, um ca. 10^2 Hz, die der Kathodenpolarisation auf. Die Phasenverschiebung des Gaskonversionsvorganges auf der Anodenseite erscheint bei niedrigen Frequenzen im Bereich um 0,3-10 Hz.

Im Bode-Diagramm (Bild 4-30) lassen sich damit die Beträge der Gesamtimpedanzen R_G und der ohmschen Zellverluste R_Q direkt ablesen. Die Polarisationsverluste $R_{(Pol.)}$ der beiden Elektroden ergeben sich aus der Differenz der Gesamtimpedanz und des ohmschen Zellwiderstandes. Die einzelnen Verlustanteile sind der besseren Vergleichbarkeit halber in Bild 4-32 grafisch dargestellt.

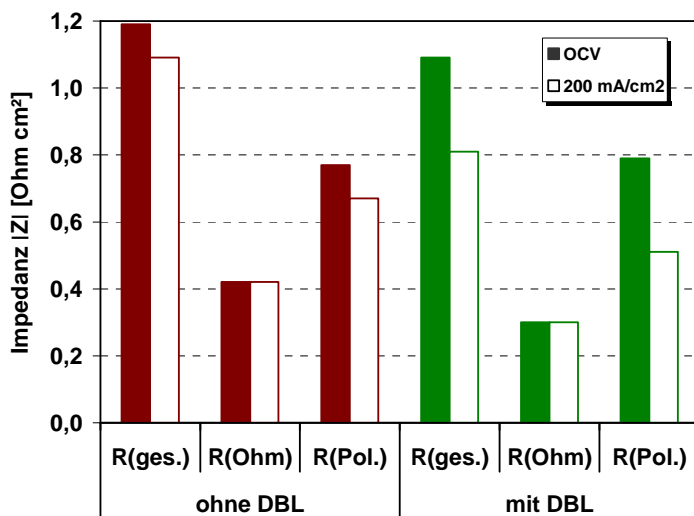


Bild 4-32

Vergleich der internen Zellverluste der beiden MSC-Zellen aus Bild 4-30 bei OCV und unter Strombelastung, bei 200 mA/cm^2

Wie bereits vermutet, zeigt sich, dass der ohmsche Zellverlust der Zelle ohne DBL mit $0,42 \text{ Ohm cm}^2$ vergleichsweise hoch liegt. Der ohmsche Widerstand der Zelle mit DBL weist dagegen mit $0,30 \text{ Ohm cm}^2$ eine deutlich niedrigere flächenspezifische Impedanz auf. Mögliche Ursachen für diesen Umstand wurden bereits diskutiert. Diese können allerdings nur unter Berücksichtigung der mikrostrukturellen Nachuntersuchung der Zellen (Abschnitt 4.4.4) eindeutig interpretiert und zugeordnet werden.

Des Weiteren fällt auf, dass der ohmsche Widerstand bei beiden Zellen sich unter Belastung nicht verändert, also unabhängig vom Stromfluss ist (Bild 4-32). Im Gegensatz dazu sind die Polarisationswiderstände $R_{(Pol.)}$ und somit auch die Gesamtwiderstände der beiden Zellen deutlich stromabhängig. Während der Polarisationswiderstand der Zelle ohne DBL bei Belastung mit 200 mA/cm^2 von $0,77 \text{ Ohm cm}^2$ (bei OCV) nur geringfügig auf $0,67 \text{ Ohm cm}^2$ abnimmt, findet bei der MSC mit DBL bei gleicher Strombelastung eine deutlich stärkere Abnahme des Polarisationswiderstandes von $0,79 \text{ Ohm cm}^2$ auf $0,51 \text{ Ohm cm}^2$ statt (Bild 4-32).

Der Polarisationswiderstand einer Zelle spiegelt die einzelnen Verluste bei den geschwindigkeitsbestimmenden Teilreaktionen an der Kathode und der Anode wieder. Da diese und die beteiligten Reaktionsmechanismen weitgehend unbekannt sind, können hier keine exakten Aussagen getroffen werden. Die grundlegende Abnahme der Polarisationswiderstände bei steigenden Stromdichten lässt sich jedoch im klassischen Sinne für sehr kleine Ströme durch einen Ladungsträgerdurchtritt an den Elektroden gemäß der „Butler-Volmer-Gleichung“ (Gleichung 2-16) deuten. Bei größeren Stromdichten können durch Überlagerung zusätzlicher Vorgänge, wie z.B. Diffusions-, Adsorptions-, und Dissoziationsprozesse, weitere Überspannungsanteile an den Elektroden auftreten, die nicht vernachlässigbar sind [11].

Im Bode-Diagramm (Bild 4-30) lassen sich die unterschiedlichen Polarisationsverluste der beiden Zellen an Hand ihrer Phasenverschiebung sowie der zugehörigen Steigung der Impedanzkurven im jeweiligen Frequenzbereich grob zuordnen. Vergleicht man die Impedanzspektren der beiden Zellen direkt miteinander, so erkennt man bei einer Frequenz um 10^3 - 10^5 Hz bei der Zelle mit DBL eine deutliche Phasenverschiebung der Anodenpolarisation. Diese tritt bei der Zelle ohne DBL erst bei niedrigeren Frequenzen um 10^3 Hz auf und ist wesentlich geringer ausgeprägt. Das Impedanzspektrum der Zelle mit DBL zeigt zudem im Frequenzbereich ihrer auftretenden Anodenpolarisation eine deutlich größere Steigung im Kurvenverlauf und somit auch eine vergleichsweise stärker zunehmende Impedanz mit abnehmender Frequenz.

A. Atkinson et al. [147] bestätigen zwar die generell höher liegenden Polarisationsverluste von auf dotierten Lanthanchromit basierenden Anoden im Vergleich zu herkömmlichen Ni/8YSZ-Anoden, auf Grund der lokalen Anordnung der DBL zwischen dem Substrat und der Anode ist ein signifikanter Beitrag zur Anodenpolarisation bei der hier getesteten MSC jedoch eher auszuschließen. Nach M. Mogensen [148] findet die elektrochemische Anodenreaktion überwiegend an der Dreiphasengrenze „8YSZ/Ni/Gasphase“ in einem sehr begrenzten Bereich der Anode zur „Anoden-/Elektrolytgrenzfläche“ hin statt. Zudem deuten die Untersuchungen in Abschnitt 4.1.1 vielmehr auf einen zusätzlichen Beitrag der DBL zum ohmschen Zellverlust hin, der auf Grund der relativ hohen Leitfähigkeiten der untersuchten Perowskite aber vergleichsweise gering ist. Eine erhöhte Anodenpolarisation kann aber grundlegend auf eine verringerte „Drei-Phasen-Grenzstruktur“ der Anode zurückgeführt werden. Diese kann herstellungsbedingt starken Schwankungen unterliegen.

Des Weiteren zeigt sich im Bode-Diagramm (Bild 4-30) bei der MSC-Zelle mit DBL zwischen 0,1 Hz und 2 Hz bei OCV eine deutliche Phasenverschiebung, die sich im Spektrum durch einen zusätzlichen Anstieg der Impedanz bemerkbar macht. Unter Strombelastung bei 200 mA/cm^2 nehmen sowohl die Phasenverschiebung als auch die Impedanz deutlich ab. Die Zelle mit DBL zeigt hier vergleichsweise hohe zusätzliche Verluste durch die Gaskonversion. Da sich diese nach [145] überwiegend im Volumen des Anodenraums über dem Reaktionszentrum („Drei-Phasen-Grenze“) der Anode abspielt, stark stromabhängig ist und sich mit abnehmendem Volumen in Richtung höhere Frequenzen hin verschiebt, ist eine Beeinflussung dieses Elements durch die zusätzliche DBL-Schicht nicht auszuschließen. Dies gilt insbesondere bei geringer Porosität bzw. eingeschränkter Porengrößenverteilung der DBL.

4.4.3 Langzeitverhalten der Zellen unter Strombelastung

In Bild 4-33 und 4-34 sind die wesentlichen Betriebskenndaten zweier MSC-Zellen mit und ohne DBL aus einem simultan durchgeführten Langzeitmessbetrieb dargelegt. In Abhängigkeit der Betriebsdauer sind jeweils zellcharakteristische Betriebskenndaten, wie die offene Zellspannung (OCV), die Zelleistung P (bei $0,7 \text{ V}$) und die internen Zellverluste ($R_{(ges.)}$, R_{Ω} , $R_{(pol.)}$) vergleichend dargestellt. Sämtliche Werte wurden bei 800°C mit den SOFC-relevanten Betriebsgasen $0,5 \text{ SlpM H}_2/0,5 \text{ SlpM N}_2$ und 2 SlpM Luft gemessen. Die internen Zellverluste wurden impedanzspektroskopisch bei einer Strombelastung von 200 mA/cm^2 ermittelt. Die Gesamtbetriebszeit der Zellen betrug 2664 h.

Beim direkten Vergleich der beiden Diagramme fällt zunächst auf, dass die MSC ohne DBL (Bild 4-33) bereits nach einer Laufzeit von 1520 h eine leistungsbezogene Zelldegradation um ca. 70% aufweist. Ihre Zelleistung P nimmt von 181 mW/cm^2 bei 127 h auf 46 mW/cm^2 bei 1520 h ab, wobei bis zu einer Betriebszeit von 1015 h die Zelleistung lediglich um ca. 9% auf 162 mW/cm^2 abnimmt. Der wesentliche Schädigungsmechanismus trat dementsprechend zwischen einer Betriebszeit von 1015-1520 h ein. Auffallend ist hierbei, dass

sich die internen Zellverluste bis zu einer Betriebszeit von 1015 h relativ konstant verhalten. Die OCV zeigt jedoch eine stetige Abnahme von 1,019 V bei 127 h auf 1,003 bei 1015 h. Zum Zeitpunkt des Zelldefekts bei 1520 h betrug die OCV nur noch 0,786 V. Die internen Zellverluste waren nicht mehr messbar (Zellversagen). Auf Grund der starken Abnahme der OCV darf als Ursache für das Zellversagen von einer Zunahme der Leckage, z.B. durch Defekte im Elektrolyten bzw. der Randabdichtung, ausgegangen werden.

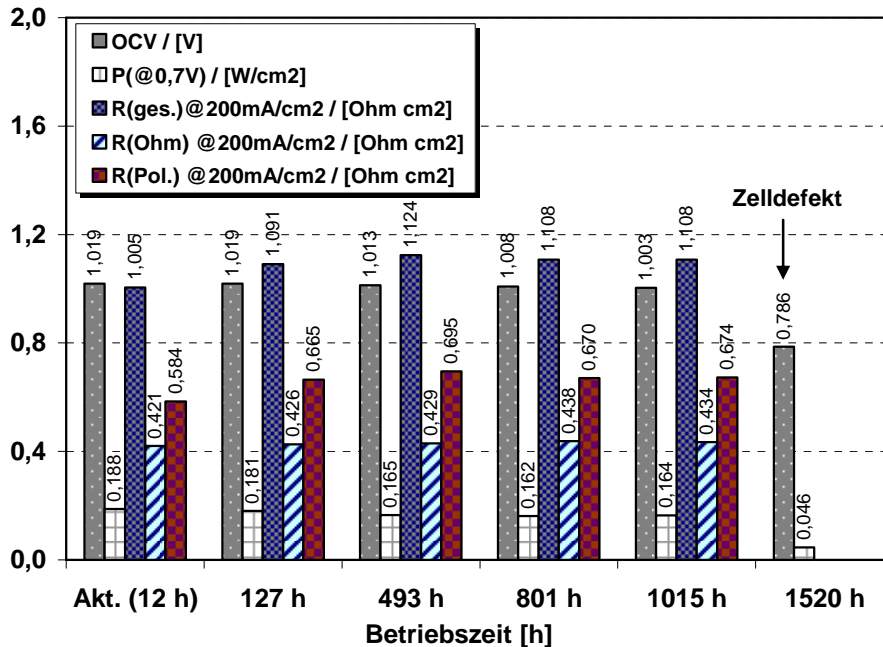


Bild 4-33 Vergleich der offenen Zellspannung, der Zelleistung und der internen Zellverluste im Langzeitbetrieb einer MSC *ohne* DBL bei 800°C und den Betriebsgasen 0,5 SlpM H₂/0,5 SlpM N₂ und 2 SlpM Luft (Zelldefekt nach 1520 h)

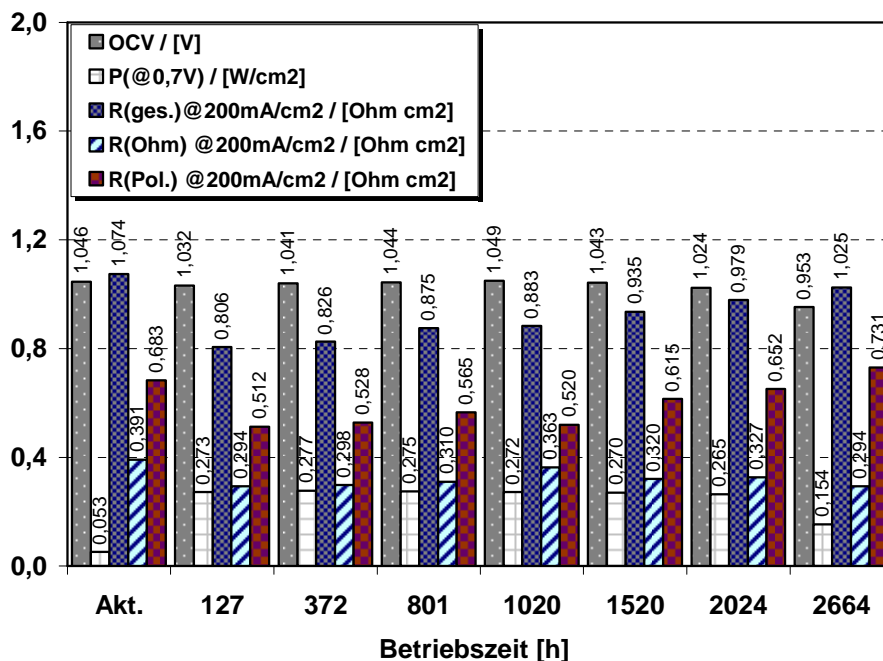


Bild 4-34 Vergleich der offenen Zellspannung, der Zelleistung und der internen Zellverluste im Langzeitbetrieb einer MSC *mit* integrierter plasmagespritzter DBL (LSCC4) bei 800°C und den Betriebsgasen 0,5 SlpM H₂/0,5 SlpM N₂ und 2 SlpM Luft

Im Gegensatz dazu weist die Zelle mit integrierter LSCC4-DBL (Bild 4-34) über die gesamte Betriebszeit von 2664 h einen gut messbaren, stabilen Zellbetrieb auf. Ihre leistungsbezogene Zelldegradation beträgt bis zu einer Betriebszeit von 1020 h weniger als 1%. Bis 2024 h nur etwa 2,5%. Die größte Leistungsabnahme findet zwischen einer Betriebszeit von 2024 h und 2664 h statt. Hier nimmt die Zelleistung von 265 mW/cm^2 bei 2024 h um ca. 40% auf 154 mW/cm^2 bei 2664 h ab. Auffallend ist hierbei, dass die Polarisationsverluste an den Elektroden ab einer Betriebszeit von 1020 h stetig zunehmen. Gleichzeitig nimmt die OCV deutlich ab. Dies deutet auf eine signifikante Alterung der Elektroden (Anode, Kathode) mit einer einhergehenden Verschlechterung der Elektrolytdichtigkeit hin. Für eine exakte Interpretation der Schadensmechanismen wurden die gemessenen Zellen nach dem Betrieb mit Hilfe der Rasterelektronenmikroskopie (REM) und der energiedispersiven Röntgenmikroanalyse (EDX) (Kapitel 3.5) sowohl mikrostrukturell als auch phasenanalytisch nachuntersucht. Die Ergebnisse werden im folgenden Abschnitt dargelegt und diskutiert.

4.4.4 Probennachuntersuchung

In Bild 4-35 und 4-36 sind die REM-Bilder und die Elementverteilungsbilder für Ni, Fe und Cr der beiden Zellen nach dem 2664-stündigen Betrieb dargestellt. Bild 4-35 zeigt die Nachuntersuchung und das Schadensbild der Zelle ohne Barrierschicht. Bild 4-36 zeigt die Nachuntersuchung der Zelle mit DBL.

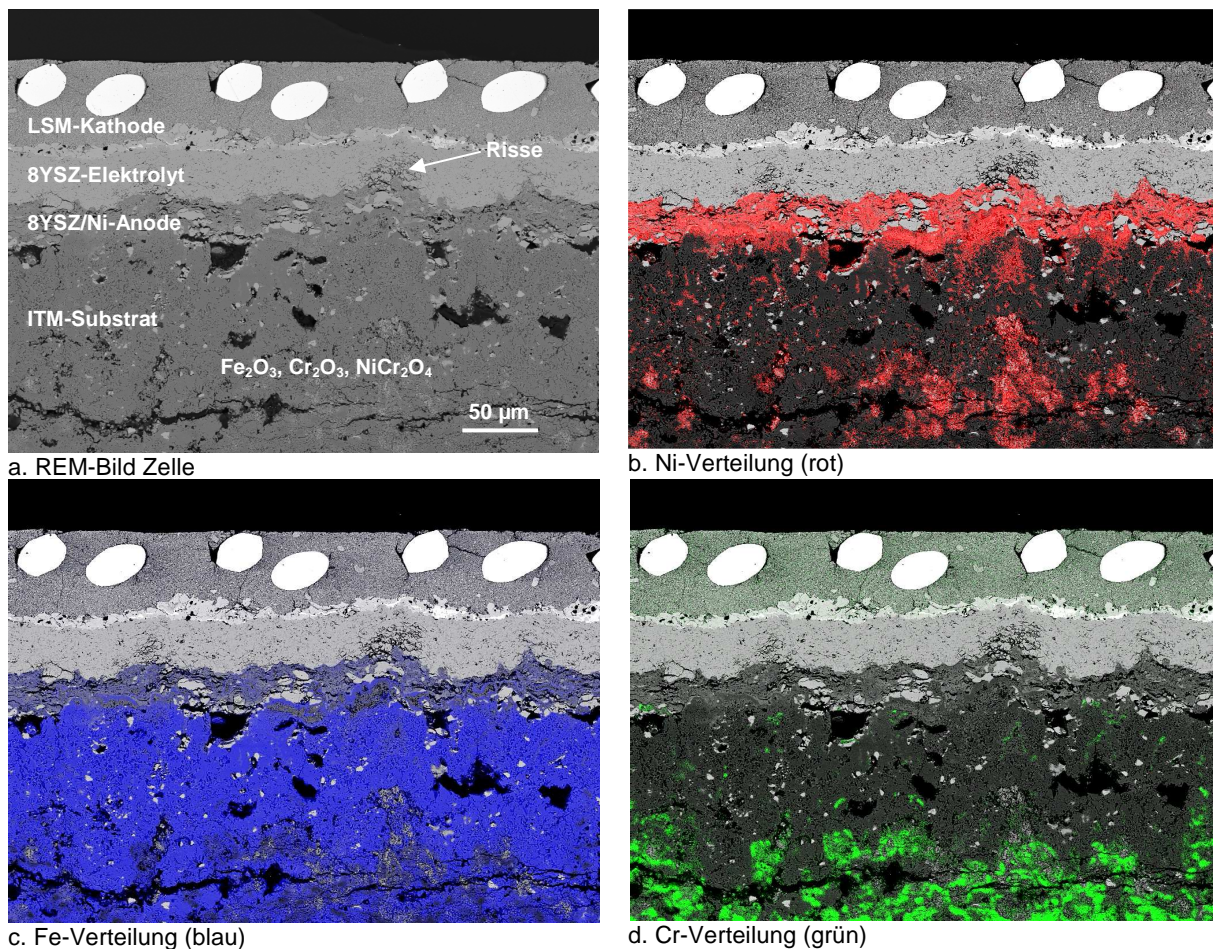


Bild 4-35 a. REM-Bild und EDX-Elementverteilungsbilder (b. Ni-Verteilung (rot), c. Fe-Verteilung (blau) und d. Cr-Verteilung (grün)) einer MSC ohne DBL nach insgesamt 2664 h Betrieb bei 800°C mit $0,5 \text{ SlpM H}_2/0,5 \text{ SlpM N}_2$ und 2 SlpM Luft und 200 mA/cm^2 (Zelldefekt nach 1520 h)

Die Zelle ohne DBL (Bild 4-35) zeigt ein typisches diffusionsinduziertes Schadensbild einer MSC nach einem Langzeitbetrieb. Durch die ungehinderte Diffusion von Ni aus der Anode in das ITM-Substrat (Bild 4-35b) wurde durch Legierungsbildung (Mischkristallbildung) die Korrosionsstabilität der Substratmatrix dermaßen herabgesetzt, dass es zur katastrophalen Durchbruchoxidation und somit zur völligen Zerstörung der ITM-Legierung kam. Die Oxidphasen konnten mittels EDX und XRD zu Fe_2O_3 , Cr_2O_3 und NiCr_2O_4 identifiziert werden (Bild 4-35a). Nachgewiesen werden konnte auch eine signifikante Fe-Diffusion aus dem Substrat in die Ni-Phase der Anode (Bild 4-35c). Dagegen wurde Cr hauptsächlich im Substrat detektiert (Bild 4-35d).

Durch die Interdiffusion von Fe und Ni an der Grenzfläche „Substrat/Anode“ haben sich deutliche Risse im Elektrolyt gebildet (Bild 4-35a), die auf eine Phasenumwandlung (Legierungsbildung) und eine damit einhergehende Volumenvergrößerung zurückzuführen sind. Damit lässt sich auch die Zelldegradation, insbesondere die stetige Abnahme der OCV bis zu einer Betriebszeit von 1520 h erklären (vgl. Bild 4-33). Unklar bleibt jedoch, warum die ohmschen und die Polarisationsverluste trotz der dargelegten Mechanismen bis zu einer Betriebszeit von 1015 h relativ konstant blieben. Auf Grund der Substratoxidation und der Legierungsbildung in der Anode (Herabsetzung der elektrokatalytischen Wirksamkeit) müssten sich diese deutlich erhöhen. Anzunehmen ist deshalb eher eine Zellschädigung, die deutlich nach dem 1015-stündigen Zellbetrieb stattfand.

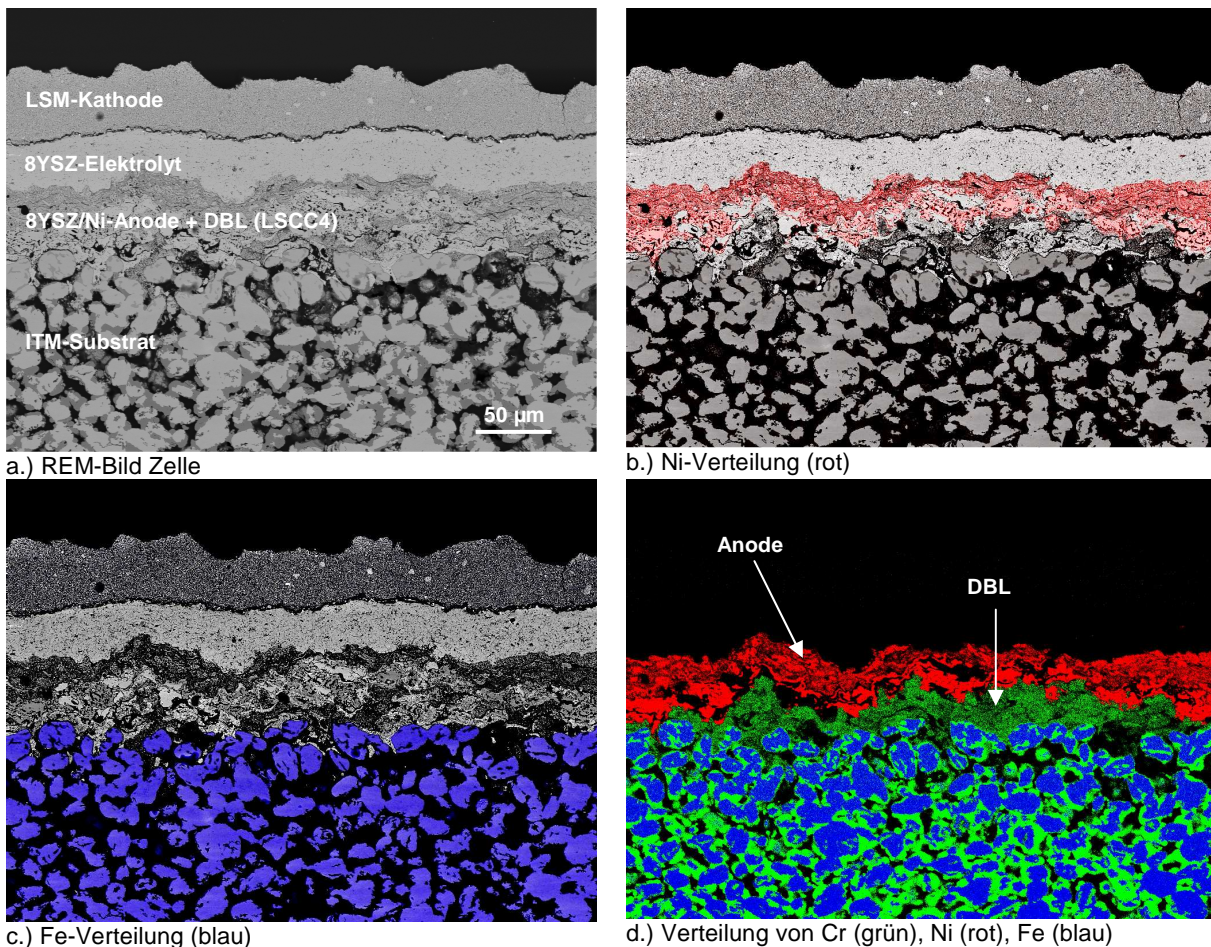


Bild 4-36 a. REM-Bild und EDX-Elementverteilungsbilder (b. Ni-Verteilung (rot), c. Fe-Verteilung (blau) und d. Verteilung von Cr (grün), Ni (rot) und Fe (blau)) einer MSC mit DBL nach insgesamt 2664 h Betrieb bei 800°C mit 0,5 SlpM H_2 /0,5 SlpM N_2 und 2 SlpM Luft und 200 mA/cm^2 (Messzeit: 2664 h)

Diese Vermutung wird auch dadurch gestützt, dass die Zelle ab einer Betriebszeit von 1520 h bis 2664 h nicht mehr messbar war, der Vergleichbarkeit halber aber trotzdem mit Brenn- und Oxidgasen konstant versorgt und auf Temperatur gehalten wurde. Das extreme Schadensbild in Bild 4-35 kann daher überwiegend in diesem nicht messtechnisch erfassten Zeitraum entstanden sein, was eine exakte Deutung an dieser Stelle erschwert.

Vergleicht man dagegen die Nachuntersuchung der Zelle mit DBL (Bild 4-36), die messtechnisch stabil bis 2664 h erfasst werden konnte, zeigt sich ein völlig anderes Bild. Sowohl das ITM-Substrat als auch die Anoden- und Elektrolytstruktur sind vollständig erhalten. Das Ni- und das Fe-Verteilungsbild (Bild 4-36b und c) zeigen eine deutliche Trennung der Elemente. In Bild 4-36d sind zudem die Verteilungen der Elemente Fe, Cr und Ni gemeinsam dargestellt. Sehr gut erkennbar ist die Diffusionsbarriere (DBL, dunkelgrün), die das Ni (rot) der Anode vom Fe (blau) des Substrates trennt. Dies bedeutet, dass während der 2664-stündigen Betriebszeit keine bzw. eine nur sehr geringe Interdiffusion, die eventuell unterhalb der Detektionsgrenze liegt, stattgefunden hat.

Da diffusionsinduzierte Gefügeumwandlungen, mit denen die verbleibende Zelldegradation (Abschnitt 4.4.3, Bild 4-34) erklärt werden könnte, hier nicht greifen, ist diese auf andere bei der plasmagespritzten MSC bereits gut bekannte Degradationsmechanismen zurückzuführen. In Frage kommen hierbei sowohl die Ni-Agglomeration der Anode als auch die Zerstörung der aktiven Reaktionszentren („Drei-Phasen-Grenzen“) der Kathode durch Wasserstoffdiffusion durch den Elektrolyten. Ersteres wurde durch gezielte Untersuchungen von [11, 155, 156] bereits eingehend bestätigt. Durch das Oberflächenminimierungsbestreben des Nickels nehmen die Anzahl der aktiven Reaktionszentren und auch die katalytische Wirksamkeit der Anode ab. Des Weiteren stellt derzeit die Diffusion von Wasserstoff von der Brenngasseite zur Luftseite, insbesondere bei plasmagespritzten Elektrolyten, ein Problem dar [157]. Auf Grund der bekannten Instabilität des Kathodenmaterials in reduzierender und feuchter Atmosphäre [158] darf angenommen werden, dass der durch den Elektrolyt diffundierende Wasserstoff (cross over) eine Zerstörung der kathodenseitig aktiven Reaktionszentren verursacht.

Wie im vorherigen Abschnitt bereits vermutet, zeigen sich in Bild 4-34 die oben diskutierten Degradationsmechanismen deutlich durch eine Zunahme der Polarisationsverluste an den Elektroden.

4.4.5 Zusammenfassung

Im Rahmen der elektrochemischen Zellcharakterisierung konnte gezeigt werden, dass die plasmaspritztechnische Herstellung einer anodenseitigen Diffusionsbarriere für die MSC nicht nur technisch möglich, sondern auch äußerst sinnvoll ist. Neben einer adäquaten Zelleistung unter SOFC-relevanten Atmosphären zeigte eine mit der neu entwickelten DBL-Schicht ausgeführte Zelle vergleichsweise geringe Polarisations- bzw. ohmsche Zellverluste. Insbesondere im Langzeitbetrieb bis 2664 h konnte eine relativ hohe Stabilität beobachtet werden. Die leistungsbezogene Zelldegradation betrug bis zu einer Betriebszeit von 1020 h weniger als 1%, bis 2024 h lag diese bei etwa 2,5%. Erst danach nahm die Zelldegradation zu. Im simultanen Vergleich zeigte eine Zelle ohne DBL eine wesentlich schnellere Alterung. Bis zu einer Betriebszeit von 1015 h betrug die Degradation ca. 9% der anfänglichen Leistung. Ab einer Betriebszeit von 1520 h war die MSC auf Grund der zu starken Schädigung bereits nicht mehr messbar. An Hand der Nachuntersuchungen konnte die Ursache hierfür auf die starke anodenseitige Interdiffusion von Fe und Ni und der damit einhergehenden Schadensmechanismen zurückgeführt werden. Im Gegensatz dazu zeigte die MSC mit integrierter DBL keinerlei Interdiffusion der typischen Spezies und konnte deshalb sehr lange betrieben werden.

5 Modellrechnung der anodenseitigen (Inter-)Diffusionsvorgänge

Ausgehend von der Ableitung und Verifizierung eines geeigneten Rechenmodells für die metallgestützte SOFC werden nachfolgend sowohl rein rechnerisch simulierte als auch experimentell bestimmte anodenseitige Diffusionsprofile für die Elemente Fe, Ni und Cr dargelegt und diskutiert. Die grundlegenden Phänomene der Festkörperdiffusion sind dabei weitgehend bekannt und wurden bereits in Kapitel 2.4 eingehend behandelt. Die Grundlagen der hier verwendeten rein analytischen Lösungsmethoden der Fickschen Gesetze stützen sich auf einige gängige und für vielfältige praxisnahe Anwendungen bereits erfolgreich eingesetzte Lösungsmodelle. Vorrangiges Ziel ist es, an Hand eines geeigneten und verifizierten Rechenmodells und mit Hilfe von experimentell unter realen SOFC-Betriebsbedingungen ermittelten Diffusionsprofilen die Diffusionskoeffizienten von Fe, Cr und Ni in den entwickelten Barrierschichten zu ermitteln, um so letztlich eine möglichst realistische Aussage über ihre Wirksamkeit für den Langzeiteinsatz einer MSC ableiten zu können.

5.1 Ableitung und Validierung eines geeigneten Rechenmodells für die MSC

5.1.1 Phänomenologische Beschreibung der anodenseitigen Randbedingungen

Der anodenseitige Stofftransport von Fe, Cr und Ni lässt sich an Hand einer schematisch idealisierten Halbzelle (Bild 5-1, links) beschreiben. Dabei werden die einzelnen „Schicht-Splats“ der deformierten und erstarrten Pulverpartikel in guter Näherung zunächst als kugelförmig angenommen. Die reale Schichtstruktur einer plasmagespritzten Ni/8YSZ-Anode ist vergleichend in Bild 5-1 (rechts) dargestellt.

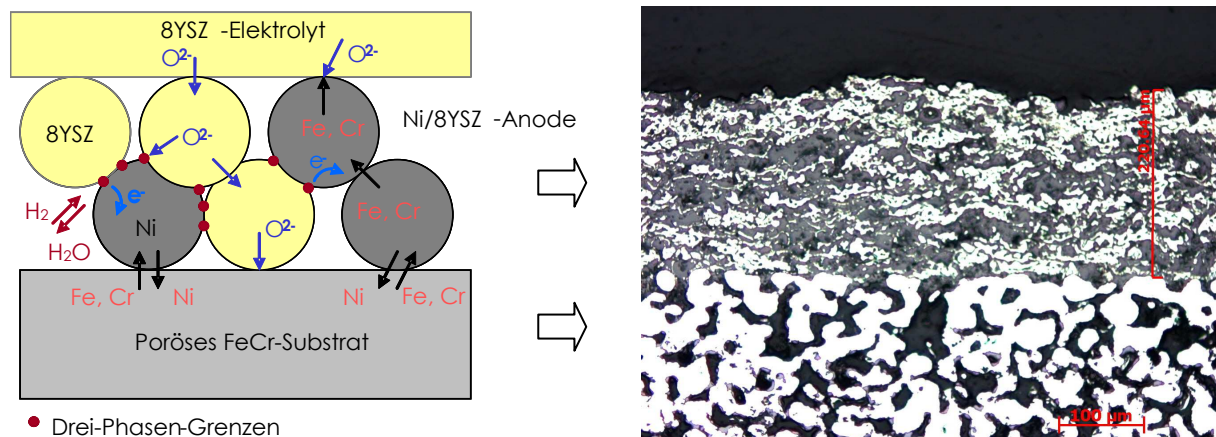


Bild 5-1 Anodenseitiger Stofftransport an einer schematisch idealisierten Halbzelle (links) und realer „Substrat-Anoden-Grenzfläche“ (rechts) (Substrat: ITM, Anode: Ni/8YSZ; Ni: weiße Anodenbereiche; 8YSZ: graue Anodenbereiche)

Gemäß der gängigen Theorie [77, 78, 80, 81, 82] darf angenommen werden, dass ein direkter Stoffaustausch von Fe, Cr und Ni an der „Substrat-Anoden-Grenzfläche“ überwiegend über die metallischen Kontaktflächen zwischen „Ni-Splats“ und FeCr-Substrat stattfindet. Ein Transport von Fe und Cr in das Ni/8YSZ-Cermet ist in diesem Fall durch ausgeprägte Ni-Verbindungen („Ni-Perkolationspfade“) durch die gesamte Anode bis hin zur „Anoden-

Elektrolyt-Grenzfläche“ möglich (Bild 5-1, links). Der Transport von Fe und Cr in der Ni-Matrix geschieht dabei hauptsächlich über Leerstellen.

Im umgekehrten Fall kann das Ni der Anode über dieselben Diffusionswege in die FeCr-Matrix der Substrat-Legierung diffundieren. Ein Transport von Fe, Cr und Ni im Ionengitter der 8YSZ-Matrix ist dabei auszuschließen, da die Atome im Idealfall als Neutralteilchen und nicht als Ionen vorliegen. Diese Annahmen treffen jedoch nur insofern zu, als dass sich noch keine Oxidphasen am Substrat gebildet haben und die Ni-Phase der Anode, insbesondere an den Kontaktflächen zum Substrat, vollständig reduziert als reines Ni vorliegt (Kapitel 4.3).

Wie die Oxidationsstudien in Abschnitt 4.3 gezeigt haben, bilden sich während des Betriebs in reduzierender Anodengasatmosphäre an den untersuchten FeCr-Legierungen prinzipiell dünne Cr_2O_3 -Passivschichten an der Substratoberfläche aus. Auch ist eine oberflächliche Passivierung des Substrats bereits während der Anodenbeschichtung denkbar, da die Anode unter atmosphärischen Umgebungsbedingungen hergestellt wird (Tabelle 3-8). Darüber hinaus wurde bereits durch mehrere Autoren [148, 149] die lokale Oxidation des Ni der reduzierten Ni/8YSZ-Anode bei Anwesenheit von hohen Wasserdampfkonzentrationen beobachtet. Diese können im Zellbetrieb beispielsweise durch Leckagen, insbesondere aber bei höheren Stromdichten als Reaktionsprodukt, auftreten.

Wie bereits in Kapitel 4.3 diskutiert, ist bei aneinandergrenzenden NiO- und Cr_2O_3 -Phasen ein Transport von Ni und Cr im Kationenteilgitter der Oxide, z.B. als Ni^{2+} bzw. Cr^{3+} , grundsätzlich möglich. Der dabei zu Grunde liegende Diffusionsmechanismus ist zwar derselbe wie bei der reinen Diffusion in Metallen, läuft jedoch wesentlich verlangsamt ab [78]. Zudem erschweren Risse, Poren und Kavitäten in den Oxiden den Stofftransport und somit eine eindeutige Übertragung auf ein möglichst realistisches Rechenmodell.

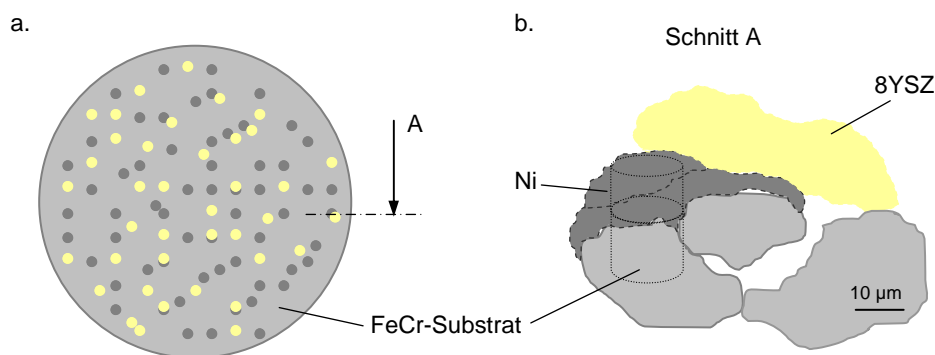


Bild 5-2 a. Statistische Verteilung der Ni- und 8YSZ-Splats auf der Substratoberfläche (Ø48 mm); b. Schematisches Schnittbild durch eine überlagerte laminare Ni-/8YSZ-Splatstruktur auf versinterten FeCr-Partikeln der Substratoberfläche (stark vergrößert)

Des Weiteren spielt im realen SOFC-Betrieb die Gestalt der an der Diffusion beteiligten angrenzenden Flächen eine übergeordnete Rolle. Wie in Bild 5-1 (rechts) dargestellt, erstarrt das abgeschiedene Pulvergemisch der Anode bei der Herstellung grundsätzlich als ein sich überlagerndes Phasengemisch, bestehend aus laminaren NiO- und 8YSZ-Splats. Ein direkter metallischer Kontakt des Ni der Anode mit dem FeCr-Substrat findet daher erst im eigentlichen Zellbetrieb während der Anodenreduktion statt. Die realen Kontaktflächen der Ni-Splats zum Substrat sind dann über die Substratoberfläche statistisch verteilt und nicht eindeutig definierbar (Bild 5-2a und b).

Die aus der Schichtbildung resultierende geometrische Komplexität des porösen Substrats und der Anodenschicht erschwert die Festlegung eines definierten Diffusionsweges. Zudem ist mit hoher Wahrscheinlichkeit davon auszugehen, dass die Ni-Splats an der Substratoberfläche durch den bei der Anodenreduktion stattfindenden Sauerstoffausbau aus dem Ionengitter des NiO eine teilweise (mikro-)poröse Matrix besitzen.

Für einen rechnerischen Ansatz lassen sich die Stoffgebiete über den angrenzenden Kontaktflächen der Ni- und FeCr-Partikel als finite Elemente mit nahezu zylindrischer Geometrie betrachten (Bild 5-2b). Damit und mit obigen Betrachtungen lassen sich gemäß der klassischen Diffusionstheorie folgende Vereinfachungen und Randbedingungen ableiten:

- die Diffusion in den finiten Zylinderelementen findet ausschließlich in Längsrichtung statt (eindimensionales Modell),
- die Kontaktflächen sind frei von Oxid- und Fremdphasen sowie Poren,
- die Ni-Splats liegen rein metallisch und ohne Poren vor,
- die Diffusionskoeffizienten sind konzentrationsunabhängig ($D_i = konst.$) und
- die Ni-Splats sind in einem Netzwerk durchgängig miteinander verbunden (Perkolationstheorie), makroskopisch findet keine vollständige Schichtdurchquerung der diffundierenden Atome statt (zweifach unendlicher Halbraum).

Die Bedingung eines konstanten Diffusionskoeffizienten erlaubt als Rechenansatz die Verwendung des vereinfachten 2. Fickschen Gesetzes (Gleichung 5-1):

$$\frac{\partial c_{i(x)}}{\partial t} = D_i \frac{\partial^2 c_{i(x)}}{\partial x^2}, \quad (5-1)$$

welches die zeitliche Konzentrationsänderung des atomaren Teilchenflusses über eine definierte Durchtrittsfläche beschreibt. Die mathematischen Verfahren zur Lösung dieser parabolischen partiellen Differentialgleichung können je nach Randbedingungen sehr aufwändig sein. In der Literatur stehen hierfür sowohl rein analytische [77, 79, 82, 150] als auch numerische Lösungsmethoden [151, 152] zur Auswahl. Im Rahmen dieser Arbeit werden auf Basis der obigen Randbedingungen vier bekannte analytische Methoden diskutiert, experimentell verifiziert und die geeignetste auf den entsprechenden Anwendungsfall, die MSC, übertragen.

5.1.2 Analytische Lösungsmethoden

Methode des „Zweifach unendlichen Halbraums“

Gemäß den oben definierten Randbedingungen wird zunächst der Lösungsansatz des „Zweifach unendlichen Halbraums“ favorisiert [77]. Dies bedeutet, dass die diffundierenden Teilchen (Fe, Cr und Ni) die Schichten (Anode und Substrat), in die sie hineindiffundieren, nicht in der Gesamtheit der Schichtdicke durchdringen. Die Anfangsbedingungen für diesen Ansatz lauten somit:

$$\begin{aligned} c_i &= c_1, & \text{für } x < 0, t = 0 \\ c_i &= c_2, & \text{für } x > 0, t = 0 \end{aligned}$$

Die Konzentrationen c_1 und c_2 beschreiben dabei die Ausgangskonzentrationen der jeweiligen diffundierenden Spezies i , x den Diffusionsweg und t die Diffusionszeit. Mit dem Boltzmann-Ansatz:

$$\lambda = \frac{x}{\sqrt{t}}, \quad (5-2)$$

vereinfacht sich Gleichung 5-1 zu:

$$\frac{\partial c}{\partial \lambda} \lambda = -2D \frac{\partial^2 c}{\partial \lambda^2}. \quad (5-3)$$

Durch den Ansatz:

$$\frac{\partial c}{\partial \lambda} = A \cdot \exp(a\lambda^n), \quad (5-4)$$

mit A , a und n als konstante Größen, ergibt sich durch Einsetzen von Gleichung 5-4 in Gleichung 5-3:

$$A \cdot \lambda \cdot \exp(a\lambda^n) = -2DAan\lambda^{n-1} \cdot \exp(a\lambda^n). \quad (5-5)$$

Gleichung 5-5 wird erfüllt, wenn $n = 2$ und $a = -D/4$. Die Integration von Gleichung 5-4 führt zum Ausdruck:

$$c = A \int_0^\lambda \exp\left(-\frac{\lambda^2}{4D}\right) d\lambda + B. \quad (5-6)$$

Durch die Variablensubstitution von λ durch $\xi = \lambda / 2\sqrt{D}$ erhält man:

$$c = A2\sqrt{D} \int_0^\xi \exp(-\xi^2) d\xi + B. \quad (5-7)$$

Das Integral entspricht dem allgemein bekannten Gaußschen Fehlerintegral, welches sich analytisch nicht lösen lässt. Der Grenzwert für $\xi = \infty$ lautet:

$$\int_0^\infty \exp(-\xi^2) d\xi = \frac{\sqrt{\pi}}{2}, \quad (5-8)$$

mit dem Ausdruck $A2\sqrt{D} = A'$ ergibt sich damit:

$$c = A' \int_0^{\frac{x}{2\sqrt{Dt}}} \exp(-\xi^2) d\xi + B. \quad (5-9)$$

Aus den Anfangsbedingungen ergeben sich die Konstanten A' und B zu:

$$A' = -\frac{c_1 - c_2}{2} \cdot \frac{2}{\sqrt{\pi}} \quad \text{und} \quad B = \frac{c_1 + c_2}{2}. \quad (5-10)$$

Die endgültige Lösung lautet dann:

$$c = \frac{c_1 + c_2}{2} - \frac{c_1 - c_2}{2} \cdot \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^\xi \exp(-\xi^2) d\xi. \quad (5-11)$$

Unter Verwendung der Notation des Gaußschen Fehlerintegrals

$$\text{erf}(z) = \int_0^z \exp(-\xi^2) d\xi \quad (5-12)$$

ergibt sich schließlich:

$$c(x, t) = \frac{c_1 - c_2}{2} \left[1 - \text{erf}\left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}}\right) \right] + c_2. \quad (5-13)$$

Bei Kenntnis des Konzentrationsprofils ($c(x)$ -Kurve) und der Diffusionszeit lässt sich aus dieser Gleichung mittels bekannter und weitgehend tabellierter Fehlerfunktionswerte [79, 80] der Diffusionskoeffizient D bestimmen.

Gleichung 5-13 setzt, wie in den Randbedingungen bereits definiert, einen Diffusionskoeffizienten voraus, der von der Konzentration weitgehend unabhängig ist. In der Praxis kann jedoch bei einer ternären (Inter-)Diffusion von Fe, Cr und Ni der Fall auftreten, dass die Diffusionspaare einen größeren Konzentrationsunterschied aufweisen oder sich intermetallische

Phasen bilden. Aus diesem Grund kann die zusätzliche Betrachtung konzentrationsabhängiger Diffusionskoeffizienten nicht gänzlich vernachlässigt werden.

Obwohl sich für die Lösung des 2. Fickschen Gesetzes im Falle konzentrationsabhängiger Diffusionskoeffizienten, auf Grund der Komplexität, weitgehend numerische Methoden anbieten, werden von einigen Autoren [150, 153] auch praktikable analytische Lösungsansätze vorgeschlagen, die hier betrachtet und nachfolgend kurz vorgestellt werden sollen:

Methode nach Boltzmann-Matano

Eine der bekanntesten und meistverwendeten Methoden zur Bestimmung von konzentrationsabhängigen Diffusionskoeffizienten ist die „Boltzmann-Matano-Methode“ oder auch schlicht Matano-Analyse [153]. Ausgangspunkt ist auch hier das 2. Ficksche Gesetz, jedoch in der Form von Gleichung 2-53. Diese kann unter den Bedingungen:

$$c_i = c_1, \quad \text{für } x < 0, t = 0$$

$$c_i = c_2, \quad \text{für } x > 0, t = 0 \text{ sowie für } x \rightarrow \pm\infty: \frac{\partial c}{\partial x} = 0$$

mit dem Boltzmann-Ansatz aus Gleichung 5-2 in folgende Form gebracht werden:

$$-\frac{\lambda}{2} \frac{\partial c}{\partial \lambda} = \frac{\partial}{\partial \lambda} \left(D \frac{\partial c}{\partial \lambda} \right). \tag{5-14}$$

Für konstante Diffusionszeiten ($t = konst.$) ergibt sich mit den obigen Bedingungen folgende Lösung:

$$D(c') = -\frac{1}{2t} \frac{dx}{dc} \int_{c_1}^{c'} x dc \quad \text{mit} \quad \int_{c_1}^{c_2} x dc = 0. \tag{5-15}$$

Bei bekanntem Konzentrationsverlauf ($c(x)$ -Kurve) lässt sich damit der chemische oder auch Interdiffusionskoeffizient für den Konzentrationswert c' grafisch ermitteln. In Bild 5-3 ist an Hand einer exemplarischen $c(x)$ -Kurve die Matano-Analysemethode dargestellt.

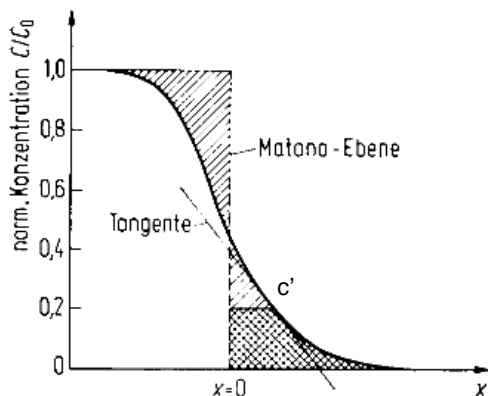


Bild 5-3 $c(x)$ -Kurve mit Matano-Analyse zur Bestimmung des Interdiffusionskoeffizienten nach [154]

Für die Auswertung muss zunächst die Matano-Ebene ($x = 0$) festgelegt werden, die sich aus der Bedingung

$$\int_{c_1}^{c_2} x dc = 0$$

ergibt. Die Fläche oberhalb der Kurve (links der Matano-Ebene) muss dementsprechend gleich groß sein wie die Fläche unterhalb der Kurve (rechts der Matano-Ebene). Die Lage der Matano-Ebene kennzeichnet somit exakt diejenige Schnittstelle (Diffusionsgrenze der Schich-

ten), an der die Teilchenbilanz konstant ist, d.h. bei der gleich viele Atome aus der einen Schicht verschwunden wie in der anderen Schicht dazugekommen sind. Aus der Tangentensteigung der Kurve am Punkt c' erhält man die fehlenden Werte für dx/dc' .

Methode nach Sauer, Freise und den Broeder

In bestimmten Fällen erweist sich die Bestimmung der Matano-Ebene als schwierig, da die grafische Bestimmung der Flächengrößen, besonders bei Messkurven mit stark variierenden Werten, relativ ungenau wird. Nach F. Sauer, V. Freise und F.J.A den Broeder [159, 160] wurde eine Methode vorgestellt, bei der die Matano-Analyse in eine mathematische Form gebracht wird und somit der Diffusionskoeffizient über eine Gleichung, ohne eine explizite Bestimmung der Matano-Ebene, ermittelt werden kann. Zunächst wird hierbei das Konzentrationsverhältnis

$$\Psi = \frac{c' - c_2}{c_1 - c_2} \quad (5-16)$$

eingeführt und die Lösung über geometrische Betrachtungen aus einem zu Gleichung 5-15 analogen Ausdruck wie folgt definiert:

$$D(c') = -\frac{1}{2t \left(\frac{dc}{dx} \right)_{x'}} \left\{ (1 - \Psi) \int_{x'}^{\infty} (c' - c_2) dx + \Psi \int_{-\infty}^{x'} (c_1 - c') dx \right\}. \quad (5-17)$$

Dabei ist c' die Konzentration des betrachteten Elements an der Stelle x' . Eine vollständige Herleitung und ausführliche Beschreibung von Gleichung 5-17 gibt [161].

Methode nach Sarafianos

Eine weitere analytische Methode zur Berechnung konzentrationsabhängiger Diffusionskoeffizienten wurde von N. Sarafianos [150] vorgestellt. Sarafianos unterteilt das Diffusionsprofil in drei Regionen mit unterschiedlicher Konzentration und greift hierfür auf einen Ansatz nach L.L.C. da Silva and R.F. Mehl [162] zurück (Gleichung 5-18).

$$\frac{c}{c_1} = \frac{1}{2} (1 - \operatorname{erf}(u)). \quad (5-18)$$

Die Variable u kann aus der Konzentration c unter Kenntnis der Ausgangs- bzw. Maximalkonzentration c_1 ermittelt werden. Laut Sarafianos verläuft u über x , aufgetragen in Bereichen hoher und niedriger Konzentrationen, linear mit unterschiedlichen Anstiegen h und kann somit über die Beziehung $u = hx + k$ linear approximiert werden. h und k sind hierbei konstante Parameter. Dies führt zur Lösung:

$$D = \frac{1}{4h^2 t} \left(1 - k\sqrt{\pi} \exp(u^2) (1 - \operatorname{erf}(u)) \right). \quad (5-19)$$

Der Lösungsweg für den mittleren Konzentrationsbereich ist dagegen nur über eine grafisch-geometrische Approximation möglich, die nach Sarafianos zu folgendem linearen Ausdruck führt:

$$u_{i-\frac{1}{2}} = h_i \left[x_A + \left(i - \frac{1}{2} \right) \Delta x \right] + k_i. \quad (5-20)$$

Eine Lösung erhält man, wenn man die Parameter h_i und k_i grafisch approximiert. Mit Gleichung 5-19 lässt sich so schließlich der Diffusionskoeffizient für den mittleren Konzentrationsbereich ermitteln.

5.1.3 Validierung und Auswahl eines geeigneten Lösungsmodells

Experimentelle EDX-Messungen

Für die Auffindung eines geeigneten Rechenmodells, welches möglichst genau auf die realen Interdiffusionsprozesse bei der MSC übertragbar ist, wurden in einem ersten Schritt mittels der energiedispersiven Röntgenmikroanalyse (EDX) (Abschnitt 3.5.5) Diffusionsprofile an getemperten Modellproben ermittelt. Zu diesem Zweck wurde mit Hilfe des Vakuumplasmaspritzverfahrens (VPS) (vgl. Kapitel 3.3) metallisches Ni (NI-101, Lot.-Nr. 036001-10, Fa. Praxair) auf ein dichtes ITM-Blech ($t = 2,5 \text{ mm}$) als ca. $150 \text{ }\mu\text{m}$ dicke Schicht abgeschieden und anschließend unter SOFC-relevanter Anodengasatmosphäre (Ar-5\% H_2) für 250 h bei 800°C getempert. Dieser Zeitraum wurde als ausreichend lange erachtet, um die Interdiffusionsprofile für Fe, Cr und Ni im Querschnitt der Proben mit ausreichender Genauigkeit bestimmen zu können. Durch die $150 \text{ }\mu\text{m}$ dicke Ni-Schicht und der Verwendung von reinem Ni anstelle der realen Anodenzusammensetzung (Ni/8YSZ) wurde ein hoher Oberflächenkontakt der Ni-Phase zum ferritischen Stahl der ITM-Legierung gewährleistet.

Sämtliche Messdaten wurden anschließend mit Hilfe der Programme „Microsoft Excel“ und „Origin 8G SR1“ (Fa. OriginLab Corporation) ausgewertet. An Hand von mathematisch simulierten Diffusionsprofilen konnten die experimentell bestimmten EDX-Profile gefittet und die jeweiligen Diffusionskoeffizienten ermittelt werden.

Ergebnisse und Diskussion

Bild 5-4 zeigt einen REM-Querschliff und ein typisches EDX-Linienspektrum einer bei 800°C in Ar-5\%H_2 für 250 h getemperten Modellprobe. Wie im EDX-Linienspektrum und auch optisch an einer ca. $50 \text{ }\mu\text{m}$ starken Diffusionszone im Bereich der Grenzfläche „ITM-Blech/Ni-Schicht“ deutlich zu erkennen ist, hat während der 250-stündigen Temperung eine signifikante Diffusion von Ni, Fe und Cr stattgefunden.

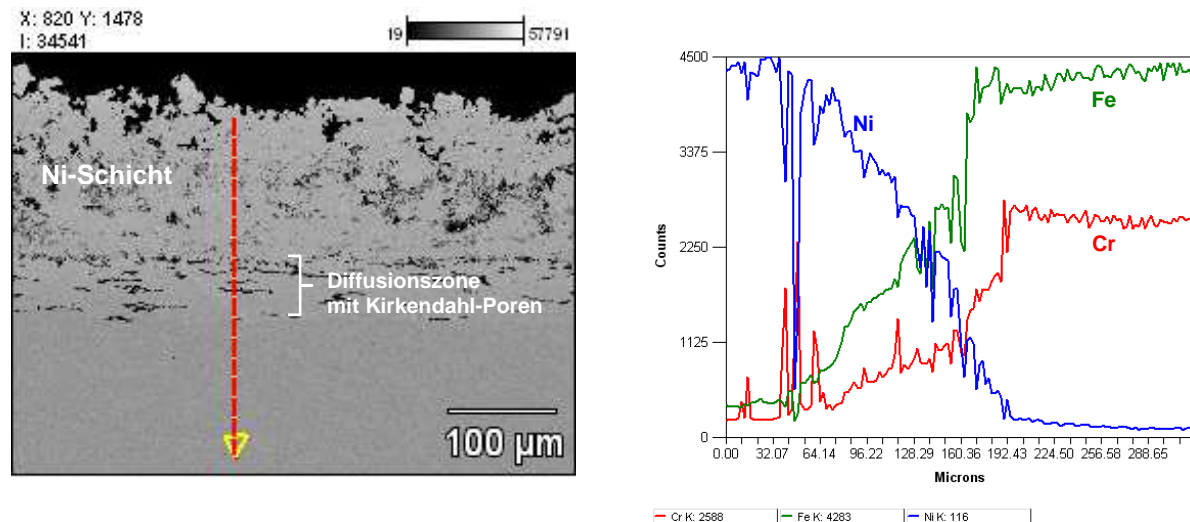


Bild 5-4 REM-Querschliff (links) und EDX-Linienspektrum („Line-scan“) (rechts) einer bei 800°C in Ar-5\%H_2 -Atmosphäre für 250 h getemperten Modellprobe (Ni-Schicht auf ITM-Blech)

Zur Auswertung des Linienspektrums wurden die in 5.1.2 beschriebenen Lösungsmethoden validiert. Auf Grund der starken Schwankungen der Messwerte war die Anwendung der in der

Literatur vorgeschlagenen analytischen Lösungsmethoden jedoch nur sehr begrenzt möglich. Die Methode nach Boltzmann-Matano versagte für die Auswertung der gemessenen EDX-Kurven völlig, da eine Bestimmung der Matano-Ebene auf Grund der starken Messwert-schwankungen, hervorgerufen durch die hohe Mikroporosität der plasmagespritzten Schicht und der ITM-Legierung, nicht möglich war. Die Verwendung der rein mathematischen Form der Matano-Analyse, die Methode nach Sauer, Freise und den Broeder, führte in diesem Zusammenhang ebenfalls nicht zu aussagekräftigen Ergebnissen, da die Ableitung dc/dx zum Erhalt von $D(c')$ (vgl. Gleichung 5-17) auf Grund der schwankenden Messdaten zu sehr ungenauen Werten führt.

Als ebenfalls sehr unpraktikablen Lösungsansatz stellte sich die Methode nach Sarafianos heraus. Dies kann überwiegend dadurch begründet werden, dass die Modellproben eine relativ exakte Definition der Schichtgrenzfläche ($x = 0$) und damit des Ordinatenabschnitts bzw. des Parameters k nicht zuließen. Der Parameter k geht aber direkt in die Berechnung der Diffusionskoeffizienten ein (Gleichung 5-19) und führt bei einer sehr ungenauen Parametergrößenbestimmung zu starken Verfälschungen der damit berechneten Diffusionskoeffizienten.

Im Gegensatz dazu konnten mit Hilfe der Methode des 2-fach unendlichen Halbraums sehr sinnvolle Ergebnisse erzielt werden. Bild 5-5 zeigt die an den Modellproben gemessenen EDX-Diffusionsprofile (Punkte) von Fe, Cr, Ni und FeCr (als Mischkristall) und die mit dem Lösungsansatz des 2-fach unendlichen Halbraums mathematisch gefitteten Profile (gestrichelte Linien).

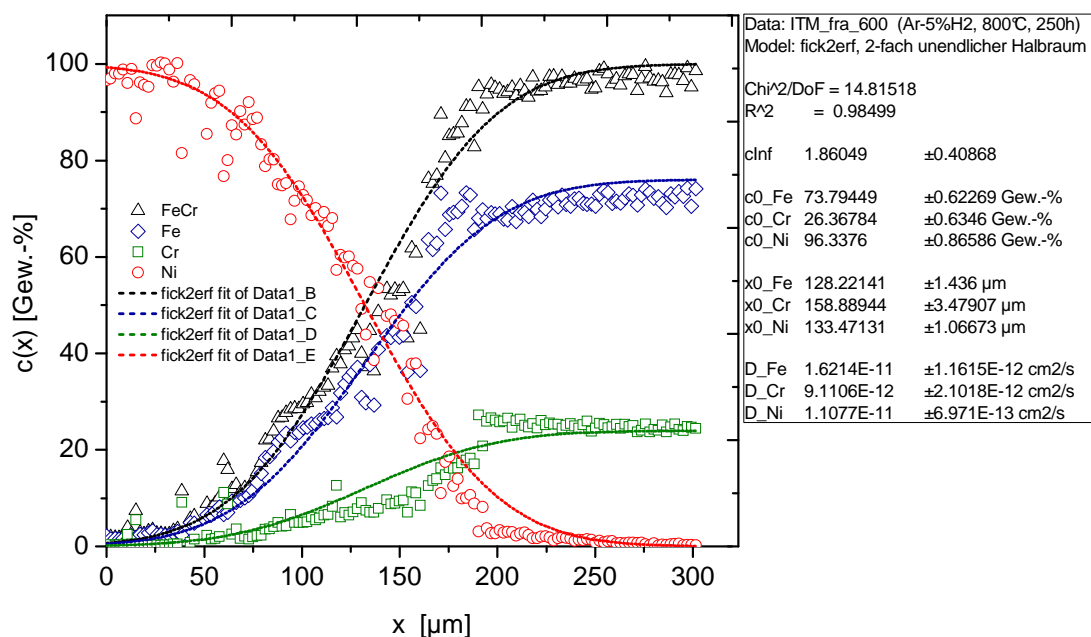


Bild 5-5 Diffusionsprofile und -koeffizienten von FeCr, Fe, Cr und Ni der Grenzfläche eines dichten ITM-Blechs und einer plasmagespritzten Ni-Schicht nach 250-stündiger Temperung bei 800°C in Ar-5% H₂ (Punkte: gemessene EDX-Profile; gestrichelte Linien: berechnete Profile mittels „Zweifach unendlicher Halbraum“) (c_0 : Anfangs- bzw. Maximalkonzentration, x_0 : Grenzfläche des Diffusionspaars, D : berechneter Interdiffusionskoeffizient)

Wie sich an Hand der mathematisch gefitteten Profile zeigt, konnte eine relativ gute Übereinstimmung der $c(x)$ -Kurven des verwendeten Lösungsmodells mit den experimentell bestimmten EDX-Profilen erzielt werden. Mit Hilfe von Gleichung 5-13 und der bekannten Glühzeit bzw. Temperungsdauer der Modellprobe konnten aus den gefitteten Kurven relativ exakt sowohl die Ausgangskonzentrationen c_0 , die Schnittebene x_0 als auch die Diffusionskoeffizien-

ten D_i der jeweiligen diffundierenden Spezies ermittelt werden. Diese sind mit ihren jeweiligen Fehlerabweichungen tabellarisch in Bild 5-5 aufgeführt.

Bei den hier ermittelten Diffusionskoeffizienten handelt es sich grundlegend um „chemische“ bzw. um „Interdiffusionskoeffizienten“. Die gefitteten $c(x)$ -Kurven nehmen demnach immer an der gleichen Stelle x_0 den Wert $c = c_0/2$ an. Dies bedeutet, dass die beiden Kurven FeCr und Ni annähernd spiegelbildlich zueinander verlaufen und dass sämtliche gefittete Kurven dieselben Informationen über den Interdiffusionskoeffizienten liefern. Diese vereinfachten Annahmen sind jedoch streng genommen nur möglich, wenn es sich um eine binäre Interdiffusion vom Typ $A \leftrightarrow B$ handelt. Da die beiden Komponenten Fe und Cr jedoch sehr ähnliche Atomradien, Atommassen sowie Dichten besitzen und darüber hinaus die gleiche Kristallstruktur (krz) aufweisen, ähneln sie sich in ihrem grundlegenden Diffusionsverhalten. Aus diesem Grund wurde zur Anpassung der mathematisch gefitteten Kurven anstelle einer realen ternären eine binäre Diffusion von FeCr (als Mischkristall) und Ni angenommen. Dass diese Annahme in guter Näherung realistisch ist, zeigt die relativ gute Anpassung der gefitteten $c(x)$ -Kurven von FeCr und Ni an die gemessenen EDX-Daten (vgl. Bild 5-5).

Vergleicht man die ermittelten Diffusionskoeffizienten mit Koeffizienten aus der Literatur, so zeigt sich eine gewisse Diskrepanz zwischen den Werten. In [129 und 163] werden für verschweißte Modellproben des ternären Systems Fe-Cr-Ni nach Temperung bei 800°C Interdiffusionskoeffizienten für Fe, Cr und Ni im Bereich der Größenordnungen 10^{-13} - 10^{-14} cm²/s angegeben. Die hier bestimmten Werte liegen dagegen ungefähr ein bis zwei Größenordnungen höher (vgl. Bild 5-5, Tabelle). Diese Abweichung lässt sich durch die ausgeprägte Phasengrenzstruktur (lamellare Splats) der plasmagespritzten Ni-Schicht erklären (Bild 5-4). Während die Diffusion bei geschweißten Modellproben überwiegend an den Korngrenzen und im Volumen stattfindet, sind bei plasmagespritzten, porösen Schichten die Bedingungen für eine beschleunigte Oberflächendiffusion an den Phasengrenzen der Splats sehr günstig. Die Tatsache, dass das Ni der plasmagespritzten Modellprobe bei der Temperung in Ar-5% H_2 oberflächlich keine stabilen Oxidphasen ausbildet, stützt diese Hypothese. Allerdings sollte diese Annahme nur auf ein anfängliches Diffusionsstadium zutreffen, da sich mit zunehmender Glühzeit der Probe die Ni-Oberfläche des plasmagespritzten Ni-Gefüges deutlich verringert (Oberflächenminimierung durch Eigendiffusion des Ni).

Auf Grund der obigen Ergebnisse wurde zur Beurteilung der Barrierewirkung für den Langzeitbetrieb einer MSC das Modell des „Zweifach unendlichen Halbraums“ zu Grunde gelegt.

5.2 Beurteilung der Barrierewirkung für den Langzeitbetrieb der MSC

5.2.1 Ermittlung der Diffusionskoeffizienten unter realen SOFC-Bedingungen

Analog zu den obigen Untersuchungen wurden Modellversuche unter anodenseitigen SOFC-relevanten Bedingungen durchgeführt, um so eine möglichst realistische Übertragung der erhaltenen Resultate auf die MSC zu gewährleisten. Die im Rahmen dieser Arbeit entwickelten Diffusionsbarriereschichten wurden dabei direkt zwischen dem ITM-Trägersubstrat und einer Ni/8YSZ-Anode appliziert. Ziel dieser Untersuchungen war die Ermittlung der Diffusionskoeffizienten von Fe, Ni und Cr in der Barrierschicht, um damit rechnerisch die Barrierewirkung für den Langzeitbetrieb einschätzen zu können. Exemplarisch wird hier die Barrierewirkung der LSCC4-Zusammensetzung (vgl. Tabelle 3-1) betrachtet, deren Tauglichkeit im Rahmen der elektrochemischen Langzeittests (Kapitel 4.4) bereits experimentell nachgewiesen wurde.

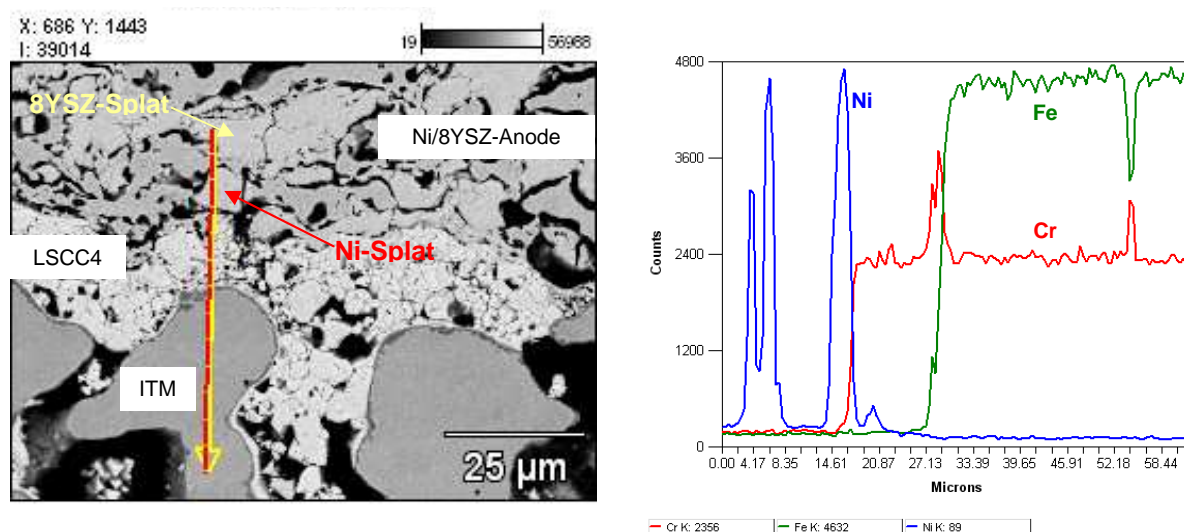


Bild 5-6 REM-Querschliff (links) und EDX-Linienspektrum („Line-scan“) (rechts) einer bei 800°C in Anodengasatmosphäre (Ar-5% H₂-3% H₂O) getemperten Modellprobe (ITM-Substrat + DBL (LSCC4) + Ni/8YSZ-Anode), Glühdauer: 250 h

Bild 5-6 zeigt einen REM-Querschliff und ein EDX-Linienspektrum einer bei 800°C für 250 h in Anodengasatmosphäre (Ar-5% H₂-3% H₂O) getemperten Modellprobe. Das EDX-Linienspektrum wurde direkt durch einen an der Barrierschicht (LSCC4) angrenzenden Ni-Splatt der Anode gelegt. In Bild 5-7 sind die daraus erhaltenen EDX-Diffusionsprofile, die mit Hilfe der Methode des „Zweifach unendlichen Halbraums“ gefitteten Kurven sowie die berechneten Diffusionskoeffizienten D_i und die Schnittebenen x_i dargestellt.

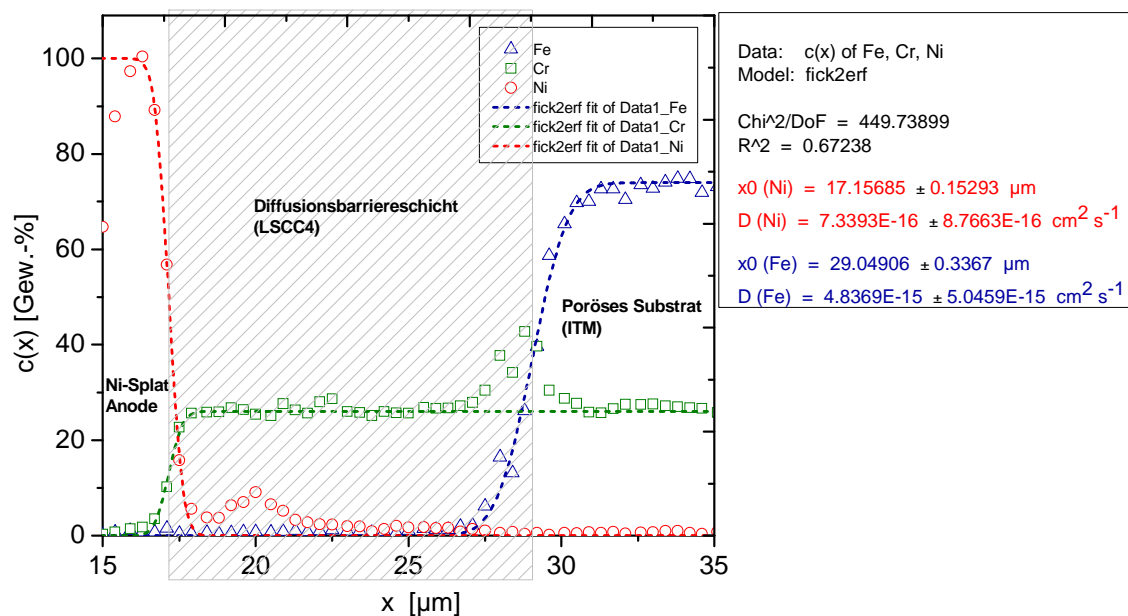


Bild 5-7 Diffusionsprofile und -koeffizienten von Fe, Cr und Ni in der Diffusionsbarrierschicht LSCC4 an der Grenzfläche „Substrat/Anode“ nach 250-stündiger Temperung bei 800°C in Ar-5% H₂-3% H₂O (Punkte: EDX-Profile; gestrichelte Linien: berechnete Profile mittels „Zweifach unendlicher Halbraum“) (x_0 : Grenzfläche des Diffusionspaares, D_i : berechneter Interdiffusionskoeffizient)

Zunächst fällt auf, dass die ca. 12 μm (an der Messstelle) dicke LSCC4-Schicht eine deutlich sichtbare Barrierewirkung aufweist. Sowohl der Ni- als auch der Fe-Gehalt fallen an der jeweiligen Grenzfläche (Ni/LSCC4: $x_0 = 17,15 \mu\text{m}$; LSCC4/Fe: $x_0 = 29,05 \mu\text{m}$) in Richtung Barrierschicht deutlich ab (Bild 5-7). Da Cr ein Bestandteil des LSCC4 ist, lassen sich für die Cr-Diffusion in der Barrierschicht keine exakten Aussagen treffen. Des Weiteren war ein mathematischer Fit an der relevanten Grenzfläche „ITM/LSCC4“ nicht aussagekräftig, da auf Grund der natürlichen Substratpassivierung (Cr-Oxidschichtbildung) der Cr-Gehalt an dieser Grenzfläche deutlich ansteigt (vgl. Bild 5-6, Cr-Peak bei $27,13 \mu\text{m}$). Aus diesem Grund konnten lediglich die Koeffizienten von Fe ($4,83 \times 10^{-15} \text{ cm}^2/\text{s}$) und Ni ($7,33 \times 10^{-16} \text{ cm}^2/\text{s}$) in der Barrierschicht aussagekräftig bestimmt werden (Bild 5-7).

Vergleicht man diese mit den Diffusionskoeffizienten von Fe und Ni bei der Modellprobe ohne Barrierschicht (Bild 5-5), also bei der rein metallischen Interdiffusion, so zeigt sich, dass der Stofftransport in der oxidkeramischen LSCC4-Schicht deutlich verlangsamt abläuft. Die Diffusionskoeffizienten von Fe und Ni in der Barrierschicht sind um ca. 4-5 Zehnerpotenzen niedriger als bei der rein metallischen Diffusion. Allerdings muss hier beachtet werden, dass das Modell des „Zweifach unendlichen Halbraums“ hier nicht hinreichend genau sein kann, da streng genommen sowohl die Barrierschicht als auch der relativ gering dimensionierten Ni-Splats keinen realen unendlichen Halbraum darstellen. Die diffundierenden Spezies Ni und Fe könnten das jeweilige Volumen, in welches sie hineindiffundieren, während der 250-stündigen Glühzeit bereits in seiner Ganzheit durchdrungen haben, was das Modell verfälschen würde.

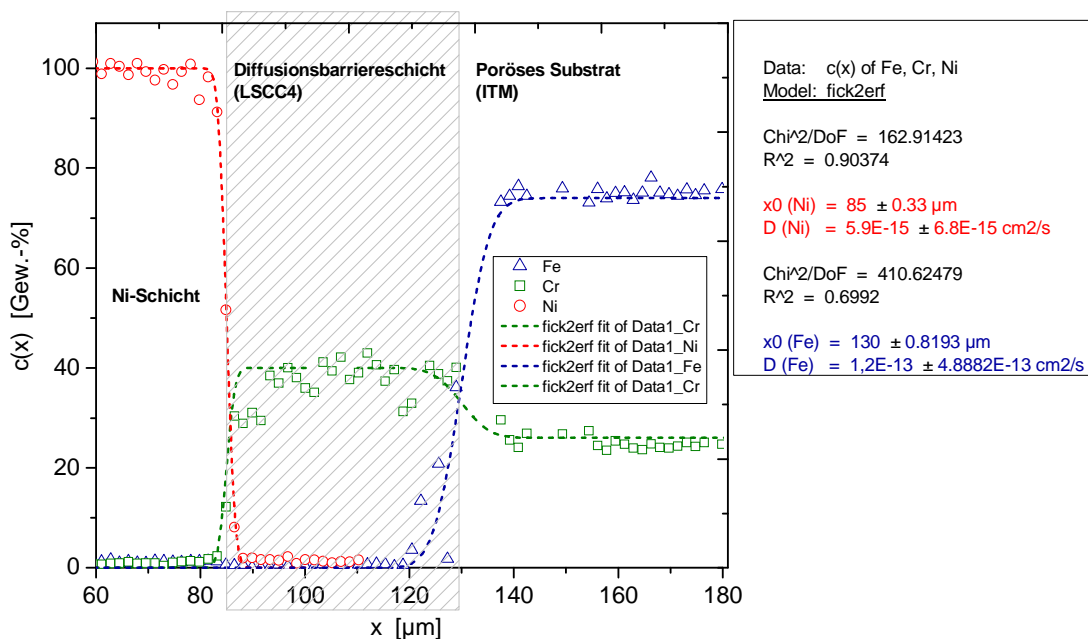


Bild 5-8 Diffusionsprofile und -koeffizienten von Fe, Cr und Ni in der Diffusionsbarrierschicht LSCC4 an der Grenzfläche „Substrat/Nickelschicht“ nach 250-stündiger Temperung bei 800°C in $\text{Ar-5\% H}_2\text{-3\% H}_2\text{O}$ (Punkte: EDX-Profile; gestrichelte Linien: berechnete Profile mittels „Zweifach unendlicher Halbraum“) (x_0 : Grenzfläche des Diffusionspaares, D_i : berechneter Interdiffusionskoeffizient)

Zur Überprüfung dieses Sachverhalts wurde ein Vergleich mit einer deutlich dickeren LSCC4-Schicht (ca. $45 \mu\text{m}$) durchgeführt. Auf Grund der Möglichkeit einer Konzentrationsverarmung des Ni-Anteils im Ni/8YSZ-Gemisch der Anode (bei nicht miteinander verbundenen Splats) wurde zudem rein metallisches Ni verwendet. Bild 5-8 zeigt die Ergebnisse dieses Modellversuchs an Hand der gemessenen (gepunkteten) und der gefitteten (gestrichelten)

c(x)-Kurven. Unter Berücksichtigung der relativen Schwankungsbreite der neu berechneten Werte ergeben sich hiermit Diffusionskoeffizienten für Fe und Ni, die um etwa eine Größenordnung höhere Werte (vgl. Bild 5-8, Tabelle) als bei den in Bild 5-7 berechneten Koeffizienten annehmen. Diese Abweichungen sind allerdings sehr kritisch zu beurteilen, da hierfür mehrere Ursachen in Frage kommen können, die nachfolgend kurz diskutiert werden.

Zum einen bietet hier die Ni-Schicht im Gegensatz zum Ni/8YSZ-Gemisch an der Grenzfläche „Ni/LSCC4“ ausreichend große Kontaktflächen, sodass auch eine wesentlich schnellere Ni-Querdiffusion über benachbarte Splatgrenzen in die Barrierschicht denkbar ist. Die hier dargestellten c(x)-Kurven geben zudem immer nur exemplarisch einen sehr eingeschränkten Ausschnitt der Probe wieder. An anderen Stellen kann die Diffusion, je nach Splatstruktur, unterschiedlich schnell und über mehrere Diffusionswege (Oberflächen, Splatgrenzen, Fehlstellen, Versetzungen, Korngrenzen) ablaufen. Diese lassen sich mit der hier verwendeten Methode (Modell) nicht erfassen. Die ermittelten Diffusionskoeffizienten stellen somit keine exakten Werte, sondern lediglich ungefähre Größenordnungen dar.

Des Weiteren ist anzunehmen, dass die hier verglichenen Modellproben strukturell relativen Schwankungen beim Herstellungsprozess unterliegen. So können z.B. die Partikelverteilung der Spritzpulver (hoher Fein- bzw. Grobanteil) im Plasma, die damit verbundenen Porositäts- und Oberflächenschwankungen sowie die daraus resultierenden unterschiedlichen Splat- und Oberflächenmorphologien starke Auswirkungen auf die Diffusionsgeschwindigkeit der Fe- und Ni-Spezies in der Barrierschicht haben. Um exakte Aussagen über diese hoch komplexen Zusammenhänge zu machen, bedarf es wesentlich genauerer Methoden als die hier vorgestellten. Dennoch können die hier ermittelten Diffusionskoeffizienten für eine grobe Abschätzung der Barrierewirkung für einen Langzeitbetrieb der MSC herangezogen werden.

5.2.2 Simulation der Barrierewirkung für den Langzeitbetrieb

Mit Hilfe von Gleichung 5-13 und den oben ermittelten Diffusionskoeffizienten von Fe und Ni, lassen sich c(x, t)-Kurven simulieren, mit denen die potenzielle Langzeittauglichkeit der entwickelten Barrierschichten charakterisiert werden kann. Bild 5-9 zeigt die so berechneten Diffusionsprofile für Ni und Fe in der entsprechenden plasmagespritzten LSCC4-Barrierschicht in Abhängigkeit der Betriebszeit einer MSC.

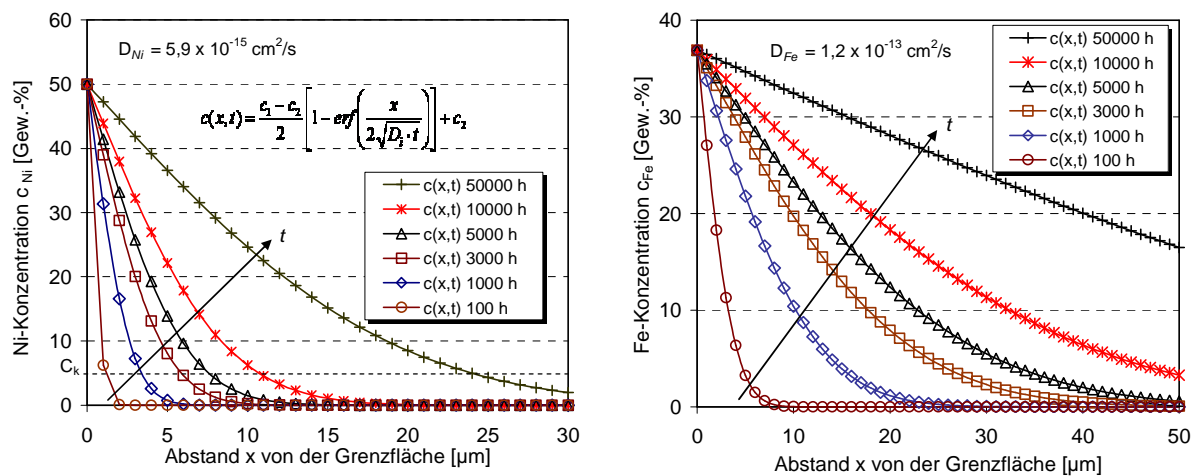


Bild 5-9 Berechnete Diffusionsprofile für Ni und Fe in einer plasmagespritzten Diffusionsbarrierschicht (LSCC4) in Abhängigkeit der Betriebszeit einer MSC (links: Ni-Einwärtsdiffusion von der Grenzfläche „Ni/8YSZ-Anode/LSCC4“; rechts: Fe-Einwärtsdiffusion von der Grenzfläche „ITM-Substrat/LSCC4“, Grenzflächenkonzentration c_1 bei $x = 0$)

Wie zu erwarten war, nehmen die Grenzflächenkonzentrationen mit zunehmendem Abstand von der Grenzfläche in Richtung DBL-Schicht deutlich ab. Je nach Größenordnung der Koeffizienten und der simulierten Betriebszeit ergeben sich für die Ni- und Fe-Diffusion unterschiedliche Konzentrationsprofile, mit denen die notwendige Mindestdicke der Barrierschicht entsprechend der angestrebten Betriebszeit abgeschätzt werden kann.

Bei den Ni-Diffusionsprofilen (Bild 5-9, links) wurde eine Grenzkonzentration c_k (ca. 6 Gew.-%) eingeführt, bei der angenommen werden darf, dass die LSCC4-Schicht bereits vollständig durchdrungen ist und an der gegenüberliegenden Grenzfläche zum FeCr-Substrat eine signifikante γ -Mischkristallbildung sowie die damit einhergehende Zellverbund-schädigende Phasenumwandlung stattfindet [129, 164]. Das Erreichen dieser Grenzkonzentration markiert die Mindestdickeschicht einer plasmagespritzten LSCC4-DBL. Je nach gewählter Betriebsdauer ergeben sich daraus unterschiedliche Schichtdicken. So werden beispielsweise für Betriebszeiten bis 10.000 h DBL-Schichten mit mindestens 12 μm Schichtdicke benötigt. Bei Betriebszeiten bis 50.000 h, die bereits für einen stationären Einsatz der MSC von Interesse sind, werden Mindestdickeschichten von 24 μm benötigt.

Im Falle der wesentlich rascheren Fe-Diffusion in der LSCC4-Schicht ergeben sich dagegen erforderliche Mindestdickeschichten von etwa 50 μm bis zu einer Betriebszeit von 5.000 h bzw. deutlich mehr als 50 μm für Betriebszeiten, die größer als 5.000 h sind (Bild 5-9, rechts). Als Grenzkonzentration wurde hierbei $c_k = 0$ angenommen. Da in der Literatur bei 800°C keine Phasenumwandlungen in binären FeNi-Stoffsystemen (bei geringen Fe-Gehalten) bekannt sind, darf angenommen werden, dass eine geringfügige Fe-Konzentration (< 6%) in der Ni-Phase der Anode auch nicht zu einer signifikanten Beeinträchtigung der elektrochemisch katalytischen Wirkung durch Mischkristallbildung führt. Insofern können in der Praxis deutlich geringere Mindestdickeschichten erlaubt sein.

Eine Abschätzung der erforderlichen Mindestdickeschichten im Falle der Cr-Diffusion konnte auf Grund der bereits beschriebenen, methodisch bedingten Nichtbestimmbarkeit des Cr-Diffusionskoeffizienten hier nicht dargelegt werden. Es darf aber auf Grund des dem Fe sehr ähnlichen Cr-Atomradius und der -masse sowie der gleichen Kristallstruktur (krz) von einem ähnlichen Diffusionsverhalten ausgegangen werden [163]. Daher werden sich auch die erforderlichen Mindestdickeschichten ähneln.

5.2.3 Zusammenfassung und Folgerungen aus der Modellrechnung

Die hier angewandte Methode erlaubt die grobe Bestimmung der Diffusionskoeffizienten von Fe und Ni in plasmagespritzten Barrierschichten. Diese können mit dem Modell des „Zweifach unendlichen Halbraums“ zur Simulation von Konzentrationskurven ($c(x, t)$) unter Berücksichtigung eines langzeitigen MSC-Betriebs eingesetzt werden. Neben der grundlegenden Wirksamkeit und der Charakterisierung einer entwickelten DBL können damit gezielt Aussagen über ihre erforderliche Mindestdickeschicht beim Einsatz in der MSC getroffen werden. Dies kann zukünftigen Materialplanern ein wichtiges Werkzeug für die plasmaspritztechnische Herstellung solcher Zellen sein.

Es muss dabei allerdings beachtet werden, dass das hier zu Grunde gelegte analytische Modell nur annähernd die äußerst komplexen anodenseitigen Bedingungen beschreibt. Für möglichst exakte Aussagen und für ein tiefer gehendes Verständnis der realen Prozesse bedarf es aufwändiger numerischer Methoden. Die hier erbrachten Überlegungen mögen ein erster Ansatz in diese Richtung sein.

6 Zusammenfassung und Ausblick

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurde eine funktionsfähige, anodenseitig einsetzbare Diffusionsbarriereschicht (DBL) für die metallgetragene Festelektrolyt-Brennstoffzelle (MSC, „Metal Supported Cell“) entwickelt und charakterisiert. Die Aufgabenstellung ergab sich dabei aus der Notwendigkeit, einen schwerwiegenden Degradationsmechanismus bei der MSC, den anodenseitigen Stofftransport von Fe, Cr und Ni zwischen dem metallischen Trägersubstrat und der Ni/8YSZ-Anode, zu minimieren und somit ihre Lebensdauer deutlich zu erhöhen. Auf Grund der hohen Anforderungen, die an eine anodenseitig eingesetzte Diffusionsbarriereschicht gestellt werden, standen hierfür nur einige wenige, überwiegend oxidkeramische Materialien zur Auswahl.

Dotierte Perowskite auf Basis von LaCrO_3 besitzen ein hohes Potenzial den ihnen gestellten Anforderungen gerecht zu werden. Die Aufgabenstellung bestand daher zunächst darin, durch gezielte und systematische Voruntersuchungen aus einer Vielzahl unterschiedlicher Zusammensetzungen diejenigen LaCrO_3 -Dotierungen einzugrenzen, die den Anforderungen am ehesten entsprechen (Materialqualifizierung). Dabei konnte aus der gegebenen Materialvielfalt eine erste Eingrenzung bereits durch einen quantitativen Vergleich der messtechnisch bestimmten elektrischen Leitfähigkeiten unter SOFC-relevanten Bedingungen erzielt werden, bei welchen sich insbesondere Zusammensetzungen, wie z.B. $\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{CrO}_3$, $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{CrO}_3$, $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,15}\text{Ca}_{0,15}\text{CrO}_3$ und $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,2}\text{Ca}_{0,2}\text{CrO}_3$, auf Grund ihrer relativ hohen spezifischen elektrischen Leitfähigkeit ($> 0,1 \text{ S/cm}$), als besonders geeignet abgezeichnet haben. Eine weitere Bestätigung für das hohe Potenzial dieser Materialien ergab sich durch gezielte Kontaktwiderstandsmessungen, die im Wesentlichen gezeigt haben, dass die Ohm'schen Verluste, die sich beim Einsatz einer mit diesen Zusammensetzungen ausgeführten DBL im realen Zellbetrieb ergeben würden, als vergleichsweise gering einzustufen sind.

In weiterführenden Untersuchungen an diesen Perowskiten konnte zudem gezeigt werden, dass sowohl die elektrischen Eigenschaften als auch die chemische Stabilität (z.B. das Quellverhalten durch Sauerstoffausbau in reduzierender Anodengasatmosphäre) signifikant von der Art und Höhe der Dotierung abhängig sind. So konnte in der elektrischen Leitfähigkeitsmessung (Vier-Punkt-Messmethode) eine Methode gefunden werden, mit welcher das Quellverhalten indirekt durch die Änderung der elektrischen Leitfähigkeit charakterisiert werden konnte. An Hand vergleichender thermogravimetrischer Untersuchungen konnten die damit erzielten Ergebnisse verifiziert werden. Dies erlaubte, zusammen mit ebenfalls durchgeführten phasenanalytischen Strukturuntersuchungen (XRD), gezielte Aussagen über die Langzeitbeständigkeit der untersuchten Zusammensetzungen. Als Ergebnis konnte gezeigt werden, dass sowohl die chemische Phasenstabilität als auch das Quellverhalten und die damit einhergehende Abnahme der elektrischen Leitfähigkeit als relativ unkritisch für einen realen Zellbetrieb einzustufen sind. Darüber hinaus konnte im Rahmen von 400-stündigen Kontaktwiderstandsmessungen unter simulierten anodenseitigen Zellbedingungen bei sämtlichen Zusammensetzungen der Barriereeffekt für Fe, Ni und Cr erfolgreich demonstriert werden.

Mit einer daran anschließenden plasmaspritztechnischen Schichtentwicklung konnten durch eine gezielte Parameterstudie zwei aussichtsreiche Schichtstrukturen entwickelt werden, die ein hohes Potenzial besaßen, den vielfältigen Anforderungen, denen eine plasmaspritzte, poröse Diffusionsbarriereschicht gegenüber gestellt ist, gerecht zu werden. Auf Grund einer etwas dichteren Struktur, bei dennoch ausreichend hoher Gaspermeabilität, und der damit verbundenen höheren Hafteigenschaften am Substrat hat sich während der darauf

folgenden Schichtcharakterisierung ein Herstellungsparametersatz als besonders geeignet abgezeichnet. Schicht-Eigenstressanalysen an mit diesen Parametern hergestellten neuartigen DBL-Einzelschichten und von Halbzellen, bei denen diese erstmalig eingesetzt wurden, ließen zudem auf die generelle Machbarkeit, insbesondere jedoch auf einen schadensfreien (ohne Schichtdelamination bzw. Mikrorisse im Elektrolyt) Zellbetrieb schließen.

Im Rahmen dieser Arbeit bot sich sowohl aus technischer als auch aus wirtschaftlicher Sicht ein alternatives Herstellungsverfahren für eine anodenseitige Diffusionsbarriereschicht an. Unter bestimmten thermodynamischen Bedingungen können theoretisch dünne, selbst aufwachsende Metalloxidschichten auf der Oberfläche des metallischen FeCr-Trägersubstrats erzeugt werden (Passivierung). Diese würden eine sinnvolle Alternative zum vergleichsweise zeit- und kostenintensiven Plasmaspritzprozess darstellen, vorausgesetzt, eine so ausgeführte DBL bietet genügend Barrierewirkung für Fe, Ni und Cr und ist als möglichst 2-3 μm dünne, gut haftende und vor allem gasdichte Deckschicht (Partikelcoating) in einem angemessenen Zeitrahmen auf der Oberfläche des FeCr-Trägersubstrats darstellbar. Zur Auffindung geeigneter (Vor-)Oxidationsparameter wurden daher gezielte Untersuchungen durchgeführt, bei welchen gezeigt werden konnte, dass sowohl das Crofer22APU- als auch das ITM- bzw. ITM 14-Substrat in reduzierenden und feuchten Anodengasatmosphären homogene und gut schützende Cr_2O_3 - bzw. $(\text{Cr}, \text{Mn})_3\text{O}_4$ -Deckschichten ausbilden. Sämtliche Substrate waren nach einer 1000-stündigen Auslagerung in H_2 -20% H_2O bei 800°C vollständig mit einer etwa 2-4 μm dicken und dichten Oxiddeckschicht überzogen. Ihre poröse Partikelstruktur blieb weitgehend erhalten. An Hand der Wachstumscharakteristik der Oxide konnten thermodynamische Bedingungen für eine Parameterstudie zur gezielten Voroxidation abgeleitet werden. Dabei konnten Parameter zur gezielten (Vor-)Oxidation identifiziert werden, bei denen die Substrate eine relativ geschlossene Metalloberfläche mit vollständig erhaltenen Substratpartikeln aufwiesen.

Bei der SOFC-relevanten Nachuntersuchung der aufgewachsenen Oxiddeckschichten bezüglich ihrer Barrierewirkung für Fe, Ni, und Cr stellte sich jedoch heraus, dass eine durch Voroxidation erzeugte Cr_2O_3 -Deckschicht eine nur unzureichende Barrierewirkung aufweist. Während eines 200-stündigen simulierten SOFC-Betriebs kam es trotz der Anwesenheit einer etwa 2 μm dicken und geschlossenen Cr_2O_3 -Barriereschicht zwischen der Ni/8YSZ-Anode und dem FeCr-Trägersubstrat zur Interdiffusion von Fe, Ni und Cr. Diese war zwar deutlich gehemmt, eine ausreichend langzeitige Stofftransporthemmung konnte jedoch ausgeschlossen werden. Aus diesem Grund wurde die hier alternativ mitbetrachtete Herstellungsmethode als nicht zielführend erachtet.

Im Gegensatz dazu konnte im Rahmen einer elektrochemischen Zellcharakterisierung demonstriert werden, dass die plasmaspritztechnische Herstellung einer anodenseitigen Diffusionsbarriereschicht nicht nur technisch machbar, sondern auch äußerst sinnvoll ist. Neben einer adäquaten Zelleistung unter SOFC-relevanten Betriebsbedingungen zeigte eine mit der neu entwickelten DBL-Schicht ($\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,2}\text{Ca}_{0,2}\text{CrO}_3$) ausgeführte Zelle vergleichsweise geringe Polarisations- bzw. ohmsche Zellverluste. Insbesondere im Langzeitbetrieb bis 2664 h konnte eine relativ hohe Stabilität beobachtet werden. Die leistungsbezogene Zelldegradation betrug bis zu einer Betriebszeit von 1020 h weniger als 1%, bis 2024 h lag diese bei etwa 2,5%. Erst danach nahm die Zelldegradation zu. Im simultanen Vergleich zeigte eine Zelle ohne DBL eine wesentlich schnellere Alterung. Bis zu einer Betriebszeit von 1015 h betrug die Degradation bereits ca. 9% der anfänglichen Leistung. Nach einer Betriebszeit von 1520 h war die MSC ohne DBL auf Grund der zu starken Zellschädigung nicht mehr messbar. An Hand gezielter mikrostruktureller Nachuntersuchungen konnte die Ursache hierfür auf eine starke anodenseitige Interdiffusion von Fe und Ni und die damit einhergehenden bekannten Schadensmechanismen zurückgeführt werden. Im Gegensatz dazu zeigte die MSC mit integ-

rierter DBL im betrachteten Zeitraum keinerlei Interdiffusion der typischen Spezies, womit sich letztlich der vergleichsweise stabile, langzeitige Zellbetrieb erklären ließ.

Als abschließende Betrachtung wurde im Rahmen einer Modellrechnung ein geeignetes Rechenmodell verifiziert, das die anodenseitigen Stofftransportmechanismen relativ genau beschreibt. Aufbauend auf den grundlegenden Phänomenen der Festkörperdiffusion wurden experimentell ermittelte Diffusionsprofile für Fe, Ni und Cr mit Hilfe unterschiedlicher analytischer Lösungsansätze aus der Literatur verifiziert. Dabei hat sich eine Lösungsmethode des 2. Fickschen Gesetzes, die Methode des „Zweifach unendlichen Halbraums“, für die Beschreibung möglichst realer anodenseitiger Transportphänomene als besonders geeignet herausgestellt. Damit konnte eine hinreichend exakte Bestimmung der Diffusionskoeffizienten von Fe und Ni in den entwickelten plasmagespritzten Barriereschichten durchgeführt werden. Unter Berücksichtigung eines langzeitigen MSC-Betriebs konnte schließlich mit Hilfe des verifizierten Modells und der ermittelten Diffusionskoeffizienten die anodenseitige Interdiffusion simuliert werden. An Hand der damit erhaltenen Tiefenprofilverläufe für Fe und Ni (Konzentrationskurven ($c(x, t)$)) an der Grenzfläche „Substrat/Anode“ konnten letztlich sowohl die experimentellen Ergebnisse der elektrochemischen Messungen bestätigt als auch gezielte Aussagen über die erforderliche Mindestschichtdicke einer plasmagespritzten DBL für den Langzeitbetrieb der MSC abgeleitet werden.

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit konnte ein genereller Nachweis über die Funktionstauglichkeit von plasmagespritzten anodenseitigen Diffusionsbarriereschichten dargelegt werden. Dabei konnten aus den unterschiedlich dotierten LaCrO_3 -Perowskiten Materialien aufgefunden und qualifiziert werden, die sämtliche Anforderungen an eine anodenseitig einsetzbare Diffusionsbarriereschicht weitgehend erfüllen. Allerdings muss angemerkt werden, dass sowohl die hier betrachteten Materialien als auch die verwendete Herstellungsmethode, das thermische Spritzen, unter den Gesichtspunkten einer späteren kostenoptimierten Fertigung hinterfragt werden können. Sie stellen hier lediglich Werkzeuge für einen ersten richtungweisenden Lösungsansatz dar. Weiterführende Arbeiten auf diesem Gebiet sollten sich schwerpunktmäßig mit der Auffindung und Qualifizierung alternativer kostengünstigerer Materialien und Herstellungsmethoden beschäftigen.

Obwohl das Stoffgebiet der für diese Anwendung in Frage kommenden Materialien auf Grund der hohen Anforderungen äußerst begrenzt ist, finden sich alternative Materialien, beispielsweise unter den gemischt leitenden Oxiden, wie den dotierten Lanthankobaltiten. Aber auch Oxidsysteme wie z.B. $\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ [19], welche auch als alternative Anodenmaterialien untersucht werden, stellen ein potenzielles Material für eine denkbare Diffusionsbarriere dar. Als Alternativen für die Herstellung sind neben den bekannten Dünnschicht-Beschichtungstechnologien (PVD, CVD...) auch sogenannte reaktive Beschichtungen von Interesse, bei denen die eigentliche Diffusionsbarriereschicht erst während des Zellbetriebs durch chemische Reaktion mit dem Substratwerkstoff bzw. dessen Oxid ausgebildet wird. Beispiele finden sich z.B. im Co_3O_4 -Spinell, welches direkt auf den Interkonnektor bzw. das Substrat aufgetragen werden kann und mit dem während des Zellbetriebs entstehenden $(\text{Mn, Cr})_3\text{O}_4/\text{Cr}_2\text{O}_3$ zu einem oberflächlich sehr dichten und elektrisch leitfähigen Kobalt-Mangan-Spinell $(\text{Co, Mn})_3\text{O}_4$ reagiert [56]. Als Auftragstechniken kommen hier neben den bekannten Dünnschichtverfahren auch Slurry-Coating, Nasspulverspritzen und Sol-Gel-Prozesse in Betracht. Letztlich wird das optimale Verfahren zur Herstellung einer industriell gefertigten Diffusionsbarriere tendenziell aber eher eine zeit- und kostenoptimierte Dünnschichtmethode sein, vorausgesetzt der Hauptanspruch, nämlich ein ausreichender Barrierschutz für den langzeitigen MSC-Einsatz, bleibt erfüllt.

7 Anhang

Zusammensetzung der Diffusionsproben			Versuchs- / Probenbezeichnung	
Substrat	Barriereschicht	Anode	Lfd. Nr.	DLR-intern
ITM - bulk	--	Ni	DIFF ITM-01	ITM_fra_600
ITM - porös	--	Ni	DIFF ITM-02	ITM_fra_067
porös	Cr ₂ O ₃ (Vorox.1)	Ni	DIFF ITM-03	ITM_fra_052
porös	Cr ₂ O ₃ (Vorox.2)	Ni	ITM-04	ITM_fra_058
porös	(La _{0,8} Sr _{0,2})CrO ₃	Ni	ITM-05	ITM_fra_048
porös	(La _{0,7} Sr _{0,3})CrO ₃	Ni	06	ITM_fra_008
porös	(La _{0,7} Sr _{0,15} Ca _{0,15})CrO ₃	Ni	07	ITM_fra_032
porös	(La _{0,6} Sr _{0,2} Ca _{0,2})CrO ₃	Ni	08	ITM_fra_021
porös	--	NiO/YSZ	09	ITM_fra_065
porös	Cr ₂ O ₃ (Vorox.1)	NiO/YSZ	10	ITM_fra_051
porös	Cr ₂ O ₃ (Vorox.2)	NiO/YSZ	11	ITM_fra_061
porös	(La _{0,8} Sr _{0,2})CrO ₃	NiO/YSZ	12	ITM_fra_046
porös	(La _{0,7} Sr _{0,3})CrO ₃	NiO/YSZ	13	ITM_fra_010
porös	(La _{0,7} Sr _{0,15} Ca _{0,15})CrO ₃	NiO/YSZ	14	ITM_fra_034
porös	(La _{0,6} Sr _{0,2} Ca _{0,2})CrO ₃	NiO/YSZ	15	ITM_fra_020
Crofer - bulk	--	Ni	DIFF Crofer-16	HW3405
bulk	--	NiO/YSZ	DIFF Crofer-17	HW3403
Crofer - porös	--	Ni	DIFF Crofer-18	Rho_fra_074-01
porös	Cr ₂ O ₃ /CrMn ₂ O ₄ (Vorox.2)	Ni	Crofer-19	Rho_fra_071-02
porös	(La _{0,8} Sr _{0,2})CrO ₃	Ni	Crofer-20	Rho_fra_145-03
porös	(La _{0,7} Sr _{0,3})CrO ₃	Ni	21	Rho_fra_144-04
porös	(La _{0,7} Sr _{0,15} Ca _{0,15})CrO ₃	Ni	22	Rho_fra_147-05
porös	(La _{0,6} Sr _{0,2} Ca _{0,2})CrO ₃	Ni	23	Rho_fra_149-03
porös	--	NiO/YSZ	24	Rho_fra_073-02
porös	Cr ₂ O ₃ /CrMn ₂ O ₄ (Vorox.2)	NiO/YSZ	25	Rho_fra_072-01
porös	(La _{0,8} Sr _{0,2})CrO ₃	NiO/YSZ	26	Rho_fra_145-02
porös	(La _{0,7} Sr _{0,3})CrO ₃	NiO/YSZ	27	Rho_fra_144-03
porös	(La _{0,7} Sr _{0,15} Ca _{0,15})CrO ₃	NiO/YSZ	28	Rho_fra_147-04
porös	(La _{0,6} Sr _{0,2} Ca _{0,2})CrO ₃	NiO/YSZ	29	Rho_fra_149-05

Bild 7-1 Übersicht über die in Kapitel 5 für die experimentelle Ermittlung der Diffusionskoeffizienten hergestellten EDX-Proben

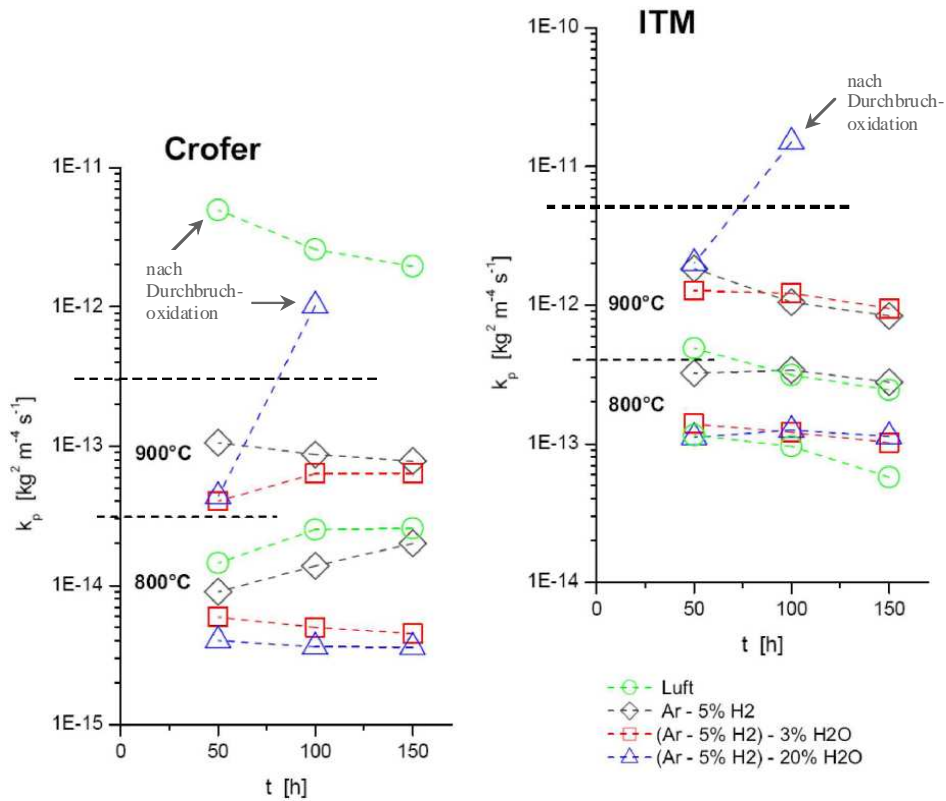


Bild 7-2 Berechnete parabolische Oxidationskonstanten k_p für Crofer22APU und ITM in Abhängigkeit der Zeit, der Temperatur und der Prozessgase

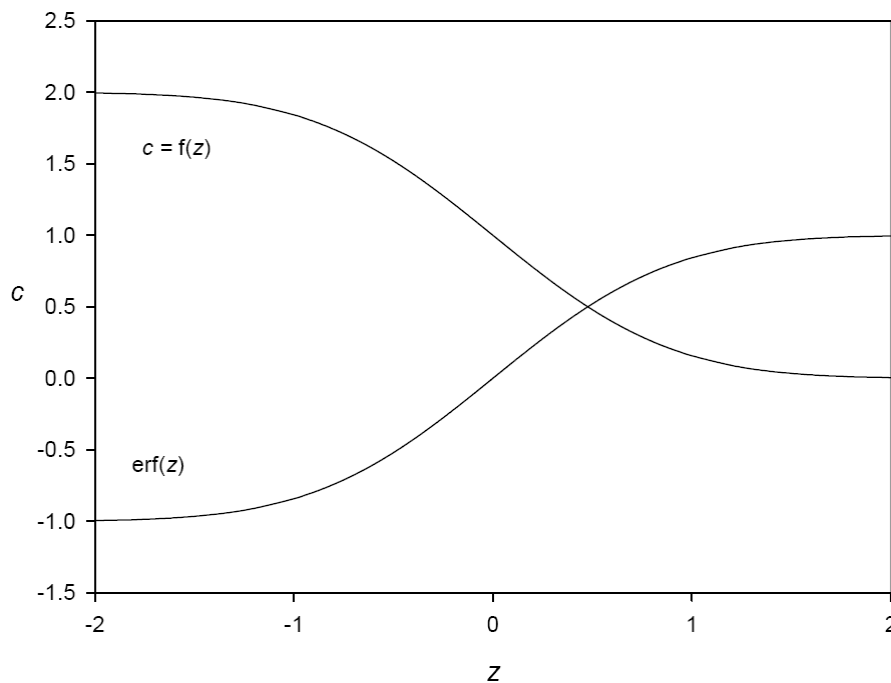


Bild 7-3 Fehlerfunktion $erf(z)$ (engl.: „Error Function“) zur Lösung des Gaußschen Fehlerintegrals und exemplarisches Konzentrationsprofil $c = f(z)$ zum Zeitpunkt t (Quelle: Universität Köln)

8 Literaturverzeichnis

- [1] P. Lamp, J. Tachtler, et al: “Development of an Auxiliary Power Unit with Solid Oxide Fuel Cells for Automotive Applications”, Journal of Fuel Cells 2003, Vol. 3, No. 3, pp. 146-152, Wiley-VCH-Verlag, Weinheim, (2003).
- [2] J. Tachtler, T. Dietsch, and G. Götz: “Fuel Cell Auxiliary Power Unit – Innovation for the Electric Supply of Passenger Cars?”, SAE Technical Paper Series 2000-01-0374, SAE World Congress, Detroit, USA, (2000).
- [3] H. Müller-Steinhagen and M. Pehnt: „Fuel Cell Systems – A Major Challenge for Chemical Engineers”, 6th World Congress of Chemical Engineering, Melbourne, Australia, Chemical Engineering in Australia, pp. 18-21, (2001).
- [4] J. J. Botti, M. J. Grieve, and J. A. MacBain: “Electric Vehicle Range Extension Using a SOFC APU”, SAE Technical Paper Series 2000-01-1172, SAE World Congress, Detroit, Michigan, USA, (2005), ISBN 0-7680-1636-3.
- [5] A. C. Casanova and S. E. Vejo: “Vorkommerzielle Demonstrationskraftwerke für SOFC-Anlagen und Hybridsysteme mit Mikrogasturbinen“, Power Journal, Siemens Power Generation, Nr. 1/(2001).
- [6] N. F. Bessette, B. P. Borglum, et al.: “SOFC-Technologie von Siemens: auf dem Weg zur kommerziellen Nutzung“, Siemens Power Generation, Printout from Power Journal Nr.: 1/(2001).
- [7] G. Schiller, T. Franco, et al.: “Development of Thin-Film SOFC for Stationary and Mobile Application by Using Plasma Deposition Technology“, Electrochemical Society Proceedings Vol. 2003-07, pp. 1051/1058, 8th International Symposium on Solid Oxide Fuel Cells, Paris, France, (2003), ISBN 1-56677-377-6.
- [8] N. P. Brandon, D. Corcoran, et al.: “Development of Metal Supported Solid Oxide Fuel Cells for Operation at 500-600°C”, Journal of Materials Engineering and Performance, Volume 13, Number 3, pp. 253-256, (2004).
- [9] L. Blum, L.G.J. de Haart, et al.: “Planar Anode Substrate Type SOFC kW-class Stack Development”, 5th European Solid Oxide Fuel Cell Forum, pp. 784-790, Lucerne, Switzerland, (2002), ISBN 3-905592-10-X.
- [10] G. Schiller, R. Henne, M. Lang, R. Ruckdäschel, and S. Schaper: “Fabrication of Thin-film SOFC by Plasma Spray Technique”, Proc. 4th European SOFC Forum, A. J. Mc Evoy, Editor, Vol. 1, p. 37, Lucerne, (2000).
- [11] M. Lang: “Entwicklung und Charakterisierung von vakuumplasmagespritzten ZrO₂/Ni-Anoden für oxidkeramische Festelektrolyt-Brennstoffzellen (SOFC)“, VDI Fortschrittsberichte, Reihe 6, Energietechnik, VDI-Verlag, Düsseldorf, (2000), ISBN 3-18-343506-3.

- [12] S. J. Visco, C. P. Jacobson, et al.: "Development of Low-cost Alloy Supported SOFCs", Electrochemical Society Proceedings Vol. 2003-07, pp. 1040/1050, 8th International Symposium on Solid Oxide Fuel Cells, Paris, France, (2003), ISBN 1-56677-377-6.
- [13] N. Oishi, Y. Yoo, et al.: "Fabrication of Electrolyte and Anode Bi-Layer on Metallic Substrates", 7th European Solid Oxide Fuel Cell Forum Proceedings, Paper No. P0423, Lucerne Fuel Cell Forum (2006), Lucerne, Switzerland.
- [14] C. Gindorf: "Untersuchungen zur Chromfreisetzung aus metallischen Interkonnektorstoffen für die Hochtemperaturbrennstoffzelle (SOFC)", Berichte des Forschungszentrums Jülich; 3853; ISSN 0944-2952, (2001).
- [15] A. Weber and E. Ivers-Tiffée: "Materials and Concepts for Solid Oxide Fuel Cells (SOFCs) in Stationary and Mobile Applications", Journal of Power Sources, Volume 127 (2004), pp. 273-283, Selected Papers from the Eighth Ulmer Electrochemical Days, J. Garche and G. Gutmann, Editors, Elsevier, ISSN 0378-7753.
- [16] T. Franco, R. Ruckdäschel, et al.: "Diffusion and Protecting Barrier Layers in a Substrate Supported SOFC Concept" 7th European Solid Oxide Fuel Cell Forum Proceedings, Paper No. P0802-051, Lucerne Fuel Cell Forum (2006), Lucerne, Switzerland.
- [17] M. Brandner, M. Bram, et al.: "Inhibition of Diffusion Between Metallic Substrates and Ni-YSZ Anodes During Sintering", Electrochemical Society Proceedings Vol. 2, 2005-07, pp. 1235/1243, 9th International Symposium on Solid Oxide Fuel Cells, Quebec City, Canada, (2005), ISBN 1-56677-467-5.
- [18] R. Stübner: "Untersuchungen zu den Eigenschaften der Anode der Festoxidbrennstoffzelle (SOFC)", Dissertation, TU-Dresden, (2002).
- [19] N.Q. Minh and T. Takahashi: "Science and Technology of Ceramic Fuel Cells", Elsevier-Verlag, Amsterdam, New York, Tokyo (1995), ISBN 0-444-89568-X.
- [20] K. Ledjeff (Hrsg): „Brennstoffzellen, Entwicklung, Technologie, Anwendung“, C.F. Müller-Verlag, (1995), S. 25-44.
- [21] H. Wendt: „Brennstoffzellen“, Stand der Technik, Entwicklungslinien, Marktchancen, VDI-Verlag, Düsseldorf, (1990), S. 1-24 und S. 133-165.
- [22] C. H. Haman and W. Vielstich: „Elektrochemie“, Wiley VCH Verlag GmbH, Weinheim, (1998), ISBN 352727894X.
- [23] E. Ivers-Tiffée: "Brennstoffzellen Grundlagen", IWE Institut für Werkstoffe der Elektrotechnik, Universität Karlsruhe, Vorlesungsskript, WS 04/(2005).
- [24] C. H. Haman und W. Vielstich: "Elektrochemie 2, Elektrodenprozesse, Angewandte Elektrochemie", Verlag Chemie, Physik Verlag, Weinheim, (1981).
- [25] S. C. Singhal and K. Kendall: "High Temperature Solid Oxide Fuel Cells", Fundamentals, Design and Applications, Elsevier Verlag, (2003), ISBN 1-85617-387-9.

- [26] T. Suzuki, T. Yamaguchi, et al.: "Micro Tubular SOFCs for Micro Ceramic Reactor Systems", 7th European Solid Oxide Fuel Cell Forum Proceedings, Paper No. P0402, Lucerne Fuel Cell Forum (2006), Lucerne, Switzerland.
- [27] G. DiGiuseppe.: "High Power Density Cell Development at Siemens Westinghouse", Electrochemical Society Proceedings Vol. 1, (2005)-07, pp. 322/332, 9th International Symposium on Solid Oxide Fuel Cells, Quebec City, Canada, ISBN 1-56677-466-7.
- [28] L. Blum, H.-P. Buchkremer, et al.: "Overview of the Development of Solid Oxide Fuel Cells at Forschungszentrum Juelich", Electrochemical Society Proceedings Vol. 1, 2005-07, pp. 39/47, 9th International Symposium on Solid Oxide Fuel Cells, Quebec City, Canada, (2005), ISBN 1-56677-466-7.
- [29] G. Ch. Kostogloudis: "Chemical Properties of A-Site-Deficient $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}$ Based Perovskite Oxides", Solid State Ionics Journal 126, pp. 143-151, (1999).
- [30] S.P. Jiang: "A Comparison of O_2 Reduction Reactions on Porous (La, Sr)(Co, Fe) O_3 Electrodes", Solid State Ionics Journal 146, pp. 1-22, Elsevier Science B.V., (2002).
- [31] S.P. Simner, J.F. Bonett, et al.: "Development of Lanthanum Ferrite SOFC Cathodes", Journal of Power Sources 113, pp. 1-10, Elsevier Science B.V., (2002).
- [32] M. Kellner, T. Betz, et al.: "Electrolyte-Supported Cells: Progress Through Electrolyte Development", 6th European Solid Oxide Fuel Cell Forum Proceedings, pp. 1075-1082, Lucerne Fuel Cell Forum (2004), Lucerne, Switzerland.
- [33] H. Sumi, K. Ukai, et al.: "Development of SOFC Using Scandia-Doped Tetragonal Zirconia Polycrystalline Electrolyte", 6th European Solid Oxide Fuel Cell Forum Proceedings, pp. 1214-1221, Lucerne Fuel Cell Forum (2004), Lucerne, Switzerland.
- [34] T. Franco: "Untersuchung unterschiedlicher poröser Metallsubstrate für plasma-gespritzte Hochtemperatur-Brennstoffzellen (SOFC)", Diplomarbeit, Hochschule Ravensburg-Weingarten, Fachbereich Physikalische Technik, August (2000).
- [35] W.J. Quadackers, H. Greiner, and M. Köck: "Metals and Alloys for High Temperature SOFC Applications" Proc. 1st Europ. SOFC Forum, 3-7 October 1994, Lucerne (edited by U. Bossel), vol. 1, (1994), p. 525.
- [36] W. Glatz, G. Kunschert, and M. Janousek: "Powder-Metallurgical Processing and Properties of High Performance Metallic SOFC Interconnect Materials", Proc. 6th European Solid Oxide Fuel Cell Forum, M. Mogensen, Editor, European Fuel Cell Forum, Switzerland, (2004).
- [37] W. Glatz, G. Kunschert, et al.: "P/M Processing and Properties of High Performance Interconnect Materials and Components for SOFC Applications", Electrochemical Society Proceedings Vol. 2, 2005-07, pp. 1773/1780, 9th International Symposium on Solid Oxide Fuel Cells, Quebec City, Canada, (2005) ISBN 1-56677-466-7.
- [38] T. Franco, R. Henne, et al.: "Investigations of Porous Metallic Substrates for Plasma Sprayed Thin-Film SOFCs", Proc. 15th International Plansee Seminar, Reutte, Vol. 4, "Powder Metallurgical High Performance Materials", pp. 64-78, (2001).
- [39] T. Franco, R. Henne, et al.: "Novel Metallic Substrate Materials for Plasma Sprayed Thin-Film SOFCs", Proc. 5th European SOFC Forum, J. Huijsmans, Editor, Vol. 2, p. 647, Lucerne, (2002).

- [40] T. Franco, M. Lang, et al.: "Powder Metallurgical High Performance Materials for Substrate-Supported IT-SOFCs", Proc. 6th European Solid Oxide Fuel Cell Forum, M. Mogenssen, Editor, European Fuel cell Forum, Switzerland, (2004).
- [41] W.Z. Zhu and S.C. Deevi: "A Review on the Status of Anode Materials for Solid Oxide Fuel Cells", Journal of Material Science and Engineering, vol. 362: pp. 228-339, (2003).
- [42] D. W. Dees et al.: "Conductivity of Porous Nickel/Zirconia Cermets", Journal of the Electrochemical Society, Vol. 134, No. 9, (1987), pp. 2141-2146.
- [43] J.F. Baumard and P. Abelard: "Defect Structure and Transport Properties of ZrO₂-Based Solid Electrolytes", Journal of Science and Technology of Zirconia, Vol. 2, (1984), pp. 555-571.
- [44] S.P. Jiang: "Issues on Development of (La, Sr)MnO₃ Cathode for Solid Oxide Fuel Cells", Journal of Power Sources 124, pp. 390-402, Elsevier Science B.V., (2003).
- [45] Z. Li et al.: "Crystalline Structure and Electrical Conductivity of Bulk-sintered and Plasma sprayed La_{1-x}Sr_xMnO_{3-δ} with 0 ≤ δ ≤ 0,9", 3rd Int. Symp. on SOFC, 16-21. May, (1993), Honolulu, S. 171-179.
- [46] C. Xia and M. Liu: "Novel Cathodes for Low-Temperature Solid Oxide Fuel Cells", Journal of Advanced Materials, No. 7, (2002), 14, Wiley-VCH-Verlag, Weinheim.
- [47] C. Günther: "Untersuchungen zur Chromvergiftung keramischer Kathoden einer Hochtemperatur-Brennstoffzelle", Dissertation, Universität Erlangen-Nürnberg, (1996).
- [48] C. Gindorf: "Untersuchungen zur Chromfreisetzung aus metallischen Interkonnektorkomponenten für die Hochtemperaturbrennstoffzelle (SOFC)", Dissertation, RWTH Aachen, Berichte des Forschungszentrums Jülich; 3853, (2001), ISSN 0944-2952.
- [49] I. Hausstetter: "Charakterisierung und Entwicklung von Schichtsystemen auf der bipolaren Platte zur Optimierung des Kontaktwiderstandes zwischen der bipolaren Platte und der Kathode der SOFC", Diplomarbeit, Georg-Simon-Ohm Fachhochschule Nürnberg, (1996).
- [50] K. Fischer: "Untersuchung von Kontaktschichten zwischen der Kathode und der metallischen bipolaren Platte der Hochtemperaturbrennstoffzelle unter praxisnahen Bedingungen, Diplomarbeit, Fachhochschule Isny, naturwissenschaftlich-technische Akademie, Prof. Dr. Grübler, Gemein. GmbH, (1994).
- [51] A. Hermann: "Untersuchung verschiedener Einflussgrößen auf den Kontaktwiderstand zwischen der metallischen bipolaren Platte und der Kathode bei der Hochtemperaturbrennstoffzelle", Diplomarbeit, Georg-Simon-Ohm Fachhochschule Nürnberg, (1995).
- [52] K. Hilpert, D. Das, et al.: "Chromium Vapour Species over Solid Oxide Fuel Cell Interconnect Materials and Their Potential for Degradation Processes, Journal of Electrochemical Society, vol. 143, 11, pp. 3642-3647, (1996).
- [53] R. Ruckdäschel: "Langzeitstabile und kostengünstig herstellbare keramische Funktionsschichten für Hochtemperatur-Brennstoffzellen", VDI Fortschrittsberichte, Reihe 6, Energietechnik, VDI-Verlag, Düsseldorf, (2007), ISBN 978-3-18-355106-4.
- [54] H.W. Nie, T.-L. Wen, et al. "Protective Coatings for Planar Solid Oxide Fuel Cell Interconnect prepared by plasma spraying", Materials Research Bulletin, vol. 38, pp. 1531-1536, Elsevier Ltd. (2003), available online at www.sciencedirect.com.

- [55] M.-J. Garcia Vargas, Mohsine Zahid, et al.: "Protection of SOFC Interconnects Against Cr-Evaporation Using Atmospheric Plasma-Sprayed Spinel Layers" 7th European Solid Oxide Fuel Cell Forum Proceedings, Paper No. B081, Lucerne Fuel Cell Forum (2006), Lucerne, Switzerland.
- [56] M. Zahid, F. Tietz, et al.: "Reactive Coatings against Chromium Evaporation in Solid Oxide Fuel Cells", 6th European Solid Oxide Fuel Cell Forum Proceedings, pp. 820-827, Lucerne Fuel Cell Forum (2004), Lucerne, Switzerland.
- [57] DIN. e.V.: "DIN EN 657", "Thermisches Spritzen-Begriffe, Einteilung", Deutsche Fassung EN 657, Beuth-Verlag, Berlin, (2005).
- [58] G. Nutsch: "Grundlagen der Oberflächentechnik – Physikalische Verfahren", Vorlesungsskript Technische Universität Ilmenau, Ilmenau (2004).
- [59] V. Borck: "Vakuumpasmagespritzte Elektroden für die alkalische Wasserelektrolyse", VDI-Fortschrittsbericht Nr. 222, Reihe 21: Elektrotechnik, VDI-Verlag, Düsseldorf, (1997), ISBN: 3-18-322221-3.
- [60] R. Henne: "Stand und aktuelle Entwicklungen bei Gleichstrom-Plasmabrennern für das thermische Spritzen", Schweißen und Schneiden, Sonderdruck DVS, 2/(1993), 45. Jahrgang, DVS-Verlag, Düsseldorf.
- [61] J.R. Davis: "Handbook of Thermal Spray Technology, Published by ASM International, Materials Park, USA, (2004).
- [62] R. Henne: "Converging-Diverging Nozzles for Improved Atmospheric Plasma Spraying", VDI-Berichte Nr. 1166, (1995), pp. 247-266.
- [63] A. Schwenk, H. Gruner, S. Zimmermann, K. Landes, and G. Nutsch: "Improved nozzle design of de Laval-type nozzles for the atmospheric plasma spraying, Proceedings of the ITSC 2004, Osaka, Japan, (2004), Conference CD.
- [64] A. Schwenk: "Entwicklung und Erprobung neuartiger Düsen für das atmosphärische Plasmaspritzen, Werkstoffe und Werkstofftechnische Anwendungen, Band 20, Chemnitz, (2005).
- [65] L. Pawlowski: "The Science and Engineering of Thermal Spray Coatings", John Wiley & Sons, Chichester, New York, Toronto, (1995).
- [66] J.A. Fisher: "Variables Influencing the Characteristics of Plasma-Sprayed Coatings", International Metallurgical Reviews, vol. 17, (1972).
- [67] H.S. Ingham and A.J. Fabel: "Comparison of Plasma Flame Spray Gases", Welding Journal, (1975), pp. 101-105.
- [68] R. Bürgel: "Handbuch Hochtemperaturwerkstofftechnik", Verlag Vieweg Technik, Braunschweig, Wiesbaden (1998), ISBN 3-528-03107-7.
- [69] M. Hänsel: "Korrosions- und Kompatibilitätsstudien an Cr-Basislegierungen für den metallischen Interkonnektor der Hochtemperaturbrennstoffzelle (SOFC)", Dissertation, Forschungszentrum Jülich, Institut für Werkstoffe und Verfahren der Energietechnik, Jülich, (1998).

- [70] T. Malkow: "Untersuchungen zum Langzeitverhalten von metallischen Interkonnectorwerkstoffen der Hochtemperaturbrennstoffzelle (SOFC) im Hinblick auf die Kompatibilität mit kathodenseitigen Kontaktschichten", Dissertation, Forschungszentrum Jülich, Institut für Werkstoffe und Verfahren der Energietechnik, Jülich, (1998).
- [71] D.R. Lide (Hrs.): "Handbook of Chemistry and Physics", CRC-Press, New York, Tokyo, London, (1997), S. 12/41.
- [72] P. Kofstad: "High-Temperature Corrosion", Elsevier Applied Science Publishers Ltd. (1988), ISBN 1-85166-154-9.
- [73] P. Kofstad: "High-Temperature Oxidation of Metals", John Wiley & Sons, Inc., New York, London, Sydney, The Corrosion Monograph Series, (1966), Library of Congress Catalogue card Number: 66-26749, USA.
- [74] J.L. Simalek and G.M. Meier: in "Superalloys II", C.T. Sims et al. (Eds.), Wiley, New York, (1987), pp. 293-326.
- [75] C. Wagner: "Zeitschrift für Physikalische Chemie", Band 21 (1933), 25
- [76] F. Seitz and D. Turnbull (eds.): "Advances in Research and Applications", Journal of Solid State Physics, vol. 3, Academ. Press, New York, (1956), p. 307.
- [77] Th. Heumann: "Diffusion in Metallen, Grundlagen, Theorie, Vorgänge in Reinmetallen und Legierungen", Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, (1992), ISBN 3-540-55379-7.
- [78] P. Kofstad: "Nonstoichiometry, Diffusion, and Electrical Conductivity in Binary Metal Oxides", John Wiley & Sons, Inc., New York, London, Sydney, Library of Congress Catalogue card Number: 74-177885, USA, (1972), ISBN 0-471-49776-2.
- [79] J. Crank: "The Mathematics of Diffusion", Oxford University Press, (1975), Second Edition, ISBN 0 19 853344 6.
- [80] P. Shewmon: "Diffusion in Solids", McGraw-Hill Book Company. New York, San Francisco, Toronto, London (1963). 2. Auflage, The Minerals, Metals & Materials Society.
- [81] W. Jost: "Diffusion in Solids, Liquids, Gases", Academic Press Inc., Publishers, New York, (1952), Edited by Eric Hutchinson, Stanford University, California.
- [82] J. Gegner: "Komplexe Diffusionsprozesse in Metallen", Habilitationsschrift, Expert-Verlag, Renningen, (2006), ISBN 3-8169-2546-4.
- [83] C. Wagner und H. Rickert: "Festkörperreaktion am System Silber-Antimon Schwefel, Berichte der Bunsengesellschaft Nr. 64, (1960), pp. 793.
- [84] W. Jost und K. Hauße: "Diffusion, Methoden der Messung und Auswertung", Fortschritte der Physikalischen Chemie, Band 1, Dr. Dietrich Steinkopf Verlag, Darmstadt, (1972).
- [85] L.S. Darken: "Diffusion, Mobility and their Interrelation through free Energy in Binary Metallic Systems", Trans., AIME 175 (1948) 184.
- [86] W. Schatt and H. Worch: "Werkstoff-Wissenschaft" Deutscher Verlag für die Grundstoffindustrie, Stuttgart, (1996), 8. Auflage.

- [87] J. Kaur, W. Gust, and L. Kozma: "Handbook of Grain and Interphase Boundary Diffusion", Vol. 2, Ziegler Press, Stuttgart, (1989).
- [88] S. Engels: "Anorganische Festkörperreaktionen", Berlin, Akademie-Verlag, (1989).
- [89] H. Bausinger: "Materialeigenschaften von dotierten Perowskiten des Typs LaCrO_3 ", Tübinger Geowissenschaftliche Arbeiten (TGA) Reihe E: Mineralogie, Petrologie und Geochemie, Band 1/2000, D21, Shaker Verlag, Aachen (2000), ISBN 3-8265-8322-1.
- [90] T. Franco, R. Henne, et al.: "Metallic Components for a Plasma Sprayed Thin-Film SOFC Concept", in Solid Oxide Fuel Cells VIII (SOFC-VIII), Hrsg.: S.C. Singhal und M. Dokiya, Electrochemical Society, Pennington, NJ, (2003), pp. 923-932.
- [91] H.U. Anderson: "Review of p-Type Doped Perovskite Materials for SOFC and other Applications", Solid State Ionics 52, 33-41 (1992).
- [92] H. Yokokawa, N. Sakai, et al.: "Stability and Reaction of Perovskite Materials in SOFCs", International Conference on SOFC, Nagoya Science House, Tokyo, 118-134, (1990).
- [93] S. Zühlke: "Herstellung und Charakterisierung perowskitischer Katalysatoren zur Nachverbrennung organischer Komponenten", Dissertation der Universität Karlsruhe, (1999).
- [94] R. Ruckdäschel: persönliche Mitteilung vom 04.11.2004 am DLR-Stuttgart.
- [95] ZeuS II: Vom BMWi gefördertes und von der Industrie geführtes Verbundprojekt zur Entwicklung einer SOFC-APU mit den Industrie- und Forschungspartnern: DLR, FZJ, BMW AG, CeramTec AG, ElringKlinger AG, GKN, H.C.Starck, Rhodius, ThyssenKrupp VDM, Laufzeit: 01/(2004)-12/(2006), Förderkennzeichen: 0326879.
- [96] M. Brandner: "Herstellung einer Metall/Keramik-Verbundstruktur für Hochtemperatur-Brennstoffzellen in mobilen Anwendungen", Berichte des Forschungszentrums Jülich; 4238, Institut für Energieforschung (IEF), Werkstoffsynthese und Herstellungsverfahren (IEF-1), D 294, Diss., Bochum, Univ., (2006), ISSN 0944-2952.
- [97] T. Franco, K. Schibinger et al.: "Ceramic Diffusion Barrier Layers for Metal Supported SOFCs", in Solid Oxide Fuel Cells X (SOFC-X)-Part 1, Ed. K. Eguchi, S.C. Singhal, H. Yokokawa, J. Mitzusaki, vol. 7, no. 1, (2007), pp. 771-780, ISBN 978-1-56677-555-7.
- [98] M. Wenzelburger und R. Gadow: "Experimentelle Bestimmung von Eigenspannungen in keramischen thermisch gespritzten Schichten und Schichtverbundbauteilen", In: Technische keramische Werkstoffe, Losebl.-Ausg., 86. Ergänzungslieferung (Kapitel 5.2.2.5), Mai 2005, Hrsg. Kriegesmann J. (DKG), Köln: Dt. Wirtschaftsdienst, (2005).
- [99] E. Theophile: "Vergleich der strukturellen, elektrischen und elektrochemischen Eigenschaften von DC- und HF-plasmagespritzten Elektrolytschichten für die Hochtemperaturbrennstoffzelle (SOFC)", Diplomarbeit an der TU-Ilmenau (2000).
- [100] P.P. Zhuk, A.A. Vecher, et al.: "Properties of Iron-Doped Lanthanum Chromites", Inorganic Materials, 24 [1], 88-91, (1988).
- [101] Z. HoshiarDin: "Qualification of Perovskite-type LaCrO_3 powders for plasma sprayed diffusion barrier layers at substrate-anode interface in SOFC", Master-Thesis Fachhochschule Offenburg, Mai (2005).
- [102] R. Holm: "Electric Contacts: Theory and Application", Springer-Verlag (1999), ISBN: 978-3540038757.

- [103] E. Vinaricky (Hrsg.): “Elektrische Kontakte, Werkstoffe und Anwendungen, Springer-Verlag (2002), 2. Aufl., ISBN: 3-540-42431-8.
- [104] P.H. Larsen, P.V. Hendriksen, et al.: “Dimensional Instability and Defect Chemistry of Doped Lanthanum Chromites”, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, Volume 49, No. 3, October (1997), pp. 1263-1275 Category Inorganic Compounds, ISSN: 1388-6150.
- [105] T. Hashimoto, A. Yamashita, et al.: “Volume Expansion and Electrical Conductivity of Transition Metal Doped Lanthanum Chromites in a Reducing Atmosphere”, *Proceedings of 17th Risø International Symposium on Materials Science, High Temperature Electrochemistry: Ceramics and Metals*, Editors: F.W. Poulsen, N.Bonanos, Roskilde Denmark (1996).
- [106] F.A. Kröger and H.J. Vink: “Relation of Concentrations of Imperfections in Crystalline Solids”, *Journal of Solid State Physics*, Vol. 3, Edited by F. Seitz and D. Turnbull, Academic Press, New York, p. 307-435, (1965).
- [107] W. Kleppmann: “Taschenbuch der Versuchsplanung“, Hanser-Verlag München (2003), ISBN: 3-446-22319-3.
- [108] L. Sachs: “Angewandte Statistik“, Springer-Verlag Berlin (1983), ISBN: 3-540-12800.
- [109] H. Hölz: “Optimierung des plasmaspritztechnischen Fertigungsprozesses von Hochtemperatur-Brennstoffzellen (SOFC) durch Anwendung der statistischen Versuchsplanung“, Master-Thesis, Hochschule Reutlingen, FB Maschinenbau, (2006).
- [110] H.-J. Hunger (Hrsg.): “Werkstoffanalytische Verfahren“, Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie Leipzig Stuttgart, 1. Auflage, (1995).
- [111] R. Glocker: “Materialprüfung mit Röntgenstrahlung“, Springer-Verlag Berlin, 5. erweiterte Auflage, (1985).
- [112] W. Domke: “Werkstoffkunde und Werkstoffprüfung“, Cornelsen Verlag, Berlin, 10. verbesserte Auflage, (1986).
- [113] S. Brunbauer, P.H. Emmett and E. Teller: “Adsorption of gases in multimolecular layers”, *Journal of the American Chemical Society*, vol. 60: 309-319, (1938).
- [114] S. Pohl: “Herstellung und Dichtheitsprüfung von plasmagespritzten YSZ Elektrolytschichten und Zelleinheiten für die oxidkeramische Hochtemperatur-Brennstoffzelle (SOFC)“, Diplomarbeit, Universität Hannover, Institut für Thermodynamik, (2001).
- [115] DIN ISO 4022: “Durchlässige Sintermetalle – Ermittlung der spezifischen Durchströmbarkeit“, Beuth Verlag, Berlin, 1990.
- [116] D. Scherer: “Herstellung und Charakterisierung von trockenschmierfähigen und verschleißfesten Kombinationsschichten auf Leichtmetallen“, Forschungsbericht der Universität Stuttgart, Institut für Fertigungstechnologie keramischer Bauteile (IFKB), Dissertation, Shaker Verlag, Aachen, (2002), ISBN: 3-8322-0917-4.

- [117] S. Kuroda: "Properties and Characterization of Thermal Barrier Coatings – A Review of Recent Research Progress", In: Thermal Spray: meeting the challenges of 21st century, Proc. 15th International Thermal Spray Conference, Materials Park, OH: ASM International (1998), pp. 539-550.
- [118] S. Amereller: "Charakterisierung vakuumplasmagespritzter Festelektrolytbrennstoffzellen (SOFC) bei Betrieb mit Biogas-Reformat", Diplomarbeit Technische Universität München, Fakultät für Maschinenwesen, Mai (2004).
- [119] S. Schaper: "Entwicklung und elektrochemische Charakterisierung von vakuumplasmagespritzten ZrO₂-Y₂O₃-Festelektrolyten für die Hochtemperatur-Brennstoffzelle (SOFC)", Diplomarbeit, Universität-Gesamthochschule Siegen, (1998).
- [120] U.G. Bossel: "Final Report on SOFC Data, Facts and Figures", IEA Programme of R&D on Advanced Fuel Cells, Bern, April (1992).
- [121] H.L. Tuller: "Mixed Conduction in Nonstoichiometric Oxides", in Nonstoichiometric Oxides, Editor O. Toft Sørensen, Academic Press, pp. 271-335, (1981), ISBN: 0-12-655280-0.
- [122] P. Gordes: "Solid Oxide Fuel Cell Interconnection Materials Based on LaCrO₃", Report Risø National Laboratory, Risø-M-2867, (1990).
- [123] T. Franco, Z. Ilhan, et al.: "Investigation of Porous Metallic Substrates for Plasma Sprayed thin-film SOFCs", Electrochemical Society Proceedings Vol. 1, 2005-07, pp. 344-352, 9th International Symposium on Solid Oxide Fuel Cells, Quebec City, Canada, (2005), ISBN 1-56677-466-7.
- [124] H. Nagai, T. Fujikawa, and K. Shoji: "Electrical Conductivity of Cr₂O₃ Doped with La₂O₃, Y₂O₃ and NiO", Transactions of the Japan Institute of Metals", 24, No. 8, 581-588 (1983).
- [125] S.J. Visco, C.P. Jacobson, X Chen, and L.C. DeJonghe: "Enhancement of Electrode and Interconnect Performance", Power-point presentation, presented at the SECA Workshop, (2004).
- [126] R.D. Shannon and C.T. Prewitt: "Effective Ionic Radii on Oxides and Fluorides", Structural Crystallography and Crystal Chemistry, Research Paper, vol. 25, B25, pp. 925-946, Part 5, May (1969).
- [127] D.H. Peck, M. Miller, and K. Hilpert: "Phase Diagram Studies in the SrO-Cr₂O₃-La₂O₃ in Air and Under Low Oxygen Pressure", Journal of Solid State Ionics, vol. 123, pp. 59-65, Elsevier Science B.V., (1999).
- [128] D.H. Peck, M. Miller, and K. Hilpert: "Phase Diagram Studies in the CaO-Cr₂O₃-La₂O₃ in Air and Under Low Oxygen Pressure", Journal of Solid State Ionics, vol. 123, pp. 47-57, Elsevier Science B.V., (1999).
- [129] O. Madelung (Hrsg.): "Landolt-Börnstein, Zahlenwerte und Funktionen aus Naturwissenschaften und Technik", Neue Serie, Bd. III, 26, H. Mehrer (Hrsg.): "Diffusion in festen Metallen und Legierungen", Springer, (1990).
- [130] E. Pfender et al.: "Studies of a Turbulent Argon-Helium Plasma Jet", Proc. 4th, National Thermal Spray Conference, Pittsburgh/USA (1991).

- [131] O. Finkenwirth: "Einfluss des Fertigungsprozesses auf die mechanischen und elektrochemischen Eigenschaften plasmagespritzter Festelektrolyt Brennstoffzellen (SOFC)", Dissertation, DLR-Stuttgart, Institut für Technische Thermodynamik (ITT), (2005), ISBN 3-18-353106-3.
- [132] A. Ansar, Z. Ilhan, and W. Richter: "Synthesis and Properties of Nano-structured SOFC Anode Deposits", Journal of High Temperature Material Processes, vol. 11, issue 1, pp. 83-94, (2007).
- [133] G. Kunschert: "Persönliche Mitteilung am 05.12.(2007)", Plansee SE, Reutte, Austria
- [134] W.J. Quadackers: "Growth Mechanisms of Oxide Scales on ODS Alloys in the Temperature Range 1000-1100°C", Werkstoffe und Korrosion, 41 (1990), pp. 659-668.
- [135] T. Franco: "Untersuchungen zum Degradationsverhalten des porösen metallischen Trägersubstrates und der Grenzschicht „Trägersubstrat/Anode“ für die oxidkeramische Brennstoffzellen (SOFC) der BMW-APU", Interne Berichte des DLR-Stuttgart, Abschlussbericht, Dez. (2002).
- [136] P. Huczowski, N. Christiansen, et al.: "Oxidation Limited Life Times of Chromia Forming Ferritic Steels", Materials and Corrosion, 55 No. 11, pp 825-830, (2004).
- [137] W.J. Quadackers and K. Bongartz: "The Prediction of Breakaway Oxidation for Alumina Forming ODS Alloys using Oxidation Diagrams", Werkstoffe und Korrosion, 45, pp. 232-241 (1994).
- [138] K. Schibinger: "Untersuchung von selbst aufgewachsenen Diffusionsbarriereschichten für Metallsubstrat-gefragene oxidkeramische Festelektrolytbrennstoffzellen (SOFC)", Diplomarbeit der Fachhochschule Heilbronn am Institut für Technische Thermodynamik des DLR-Stuttgart, Januar (2007).
- [139] A.N. Hansson, M. Mogensen, et al.: "Inter-Diffusion between NiO Coating and the Oxide Scale on Fe-22Cr Alloy", Journal of Corrosion Science and Engineering, vol. 6, paper H017, (2003).
- [140] C. Greskovich: "Kinetics of NiCr₂O₄ Formation and Diffusion of Cr³⁺ Ions in NiO", Journal of the American Ceramic Society, vol. 9, 53, pp.498-502, (1970).
- [141] U. Balting: "Untersuchung plasmagespritzter Al₂O₃-Schicht-Substrat-Verbundsysteme mit Hilfe der Simulation", Dissertation, Technische Hochschule Aachen; In: Schweißtechnische Forschungsberichte, Bd. 37, Düsseldorf: Verl. für Schweißtechnik, (1990).
- [142] B. Borgerding: "Zur Simulation von Temperatur- und Spannungsverteilungen in plasmagespritzten Schichtsystemen unter Berücksichtigung der thermophysikalisch relevanten Prozessdaten", Dissertation, Technische Hochschule Aachen, (1994).
- [143] J. Stringer: "The Reactive Element Effect in High-temperature Corrosion", Electric Power Research Institute, Paolo Alto, CA (U.S.A), Material Science and Engineering, Elsevier Sequoia, A120, pp. 129-137, (1989).
- [144] G. Kunschert, H.-P. Martinz, and M. Schütze: "Investigation of Oxide-Nucleation on Ferritic FeCr-interconnect Alloys for Solid Oxide Fuel Cells Exposed to Anode and Cathode Gasses at 850°C", 7th Symposium on High Temperature Corrosion and Protection of Materials, Les Embiez, France, Mai (2008).

- [145] S. Primdahl and M. Mogensen: "Gas Conversion Impedance: A Test Geometry Effect in Characterization of Solid Oxide Fuel Cell Anodes", *Journal of Electrochemical Society*, Vol. 145, No. 7, pp. 2431-2438, July (1998).
- [146] J. Geyer et al.: "Investigation into the Kinetics of the Ni-YSZ-Cermet-Anode of a Solid Oxide Fuel Cell" 5th International Symposium on Solid Oxide Fuel Cells, June, 2.-5., (1997), Athens, Greece, pp. 705-714.
- [147] A. Atkinson et al.: "Advanced Anodes for High-Temperature Fuel Cells", Review Article in *Journal of Nature Materials*, Nature Publishing Group, Vol. 3, Jan. (2004).
- [148] M. Mogensen: "SOFC Fuel Electrode Kinetics and Mechanisms", *Proceedings of Solid State Electrochemistry*, 26. Risø International Symposium on Materials Science, pp. 51-68, 4-8 Sep 2005, Risø National Laboratory, Roskilde, (2005).
- [149] J. Guindet et al.: "Hydrogen Oxidation at the Ni/ZrO₂ Electrode", 2nd International Symposium on SOFC, 2.-5 July, (1991), Athens, Greece, pp. 553-559.
- [150] N. Sarafianos: "An Analytical Method of Calculating Variable Diffusion Coefficients", *Journal of Material Science*, Vol. 21, pp. 2283-2288, (1986).
- [151] W.F. Ames: "Numerical Methods for Partial Differential Equations", Academic Press, San Diego (1992).
- [152] K. Knothe and H. Wessels: "Finite Elemente – Eine Einführung für Ingenieure", Springer-Verlag, Berlin (1999).
- [153] C. Matano: "Relation between Diffusion Coefficients and Concentrations of Solid Metals", *Japanese Journal of Physics*, Vol. 8, (1933), p. 109.
- [154] P. Haasen: "Physikalische Metallkunde", 2. Auflage, Springer Verlag, (1984).
- [155] M. Lang, T. Franco et al.: "Characterisation of Vacuum Plasma Sprayed Planar Solid Oxide Fuel Cells During Reduction-Oxidation Cycling", 6th European Solid Oxide Fuel Cell Forum, pp. 877-887, Lucerne, Switzerland, (2004), ISBN 3-905592-15-0.
- [156] T. Iwata: "Characterisation of Ni-YSZ Anode Degradation for Substrate-Type Solid Oxide Fuel Cell", *J. Electrochemical Society*, vol. 143, No. 5, May (1996), pp. 1521-1525.
- [157] Persönliche Mitteilung, Februar 2007, M. Lang und P. Szabo, DLR-Stuttgart.
- [158] W. G. Wang, R. Barfod et al.: "Improvement of LSM Cathode for High Power Density", *Electrochemical Society Proceedings* Vol. 2003-07, pp. 400/408, 8th International Symposium on Solid Oxide Fuel Cells, Paris, France, (2003), ISBN 1-56677-377-6.
- [159] F. Sauer and V. Freise: "Diffusion in binären Gemischen mit Volumenänderung", *Z. Electrochem.* 66 (1962), 353-63.
- [160] F.J.A. den Broeder: "A General Simplification and Improvement of Matano-Boltzmann Method in the Determination of the Interdiffusion Coefficients in Binary Systems", *Scripta Met.* 3 (1969) 321-26.
- [161] M.E. Glicksman: "Diffusion in Solids", John Wiley & Sons, Inc., New York, (2000).

- [162] L.L.C. da Silva and R.F.Mehl: "Interface and Marker, Movements in Diffusion in Solid Solutions of Metals", Journal of Metals, 191, (1951), Trans. 155-73.
- [163] F.H. Wöhlbier (Hrsg.): "Diffusion and Defect Data, Vol. 22: Metals and Alloys", Trans Tech Publications, (1980), pp. 61-64.
- [164] P. Haasen: "Physikalische Metallkunde", Springer-Verlag Berlin-Heidelberg New-York (1984).