

Anlage

Abschlußbericht

Technologieorientierte Optimierung von Pastensystemen für die Fertigung von 50 kW Leistungseinheiten der planaren SOFC (Siemens-Design)

Dr. P. Otschik (Projektleiter)

Dr. K. Eichler

Dr. W. Schaffrath

Hr. M. Kusnecov

Das diesem Bericht zugrundeliegende Vorhaben wurde mit Mitteln des Bundesministers für Forschung und Technologie unter dem **Förderkennzeichen 0329676** gefördert.

Die Verantwortung für den Inhalt der Veröffentlichung liegt bei den Autoren.

Erfolgskontrollbericht

Wissenschaftlicher Bericht

**Bezug der Ergebnisse zu den Zielen der
Förderprogramme**

Wissenschaftlicher Bericht

0.	Zielstellung des Projekts.....	6
1.	Glaslot.....	7
1.1	Einführung und Aufgabe.....	7
1.2	Anforderungsprofil an das Lotglas.....	9
1.3	Kristallisation von AF45-Folie und AF45-Pulver.....	11
1.3.1	Kristallbildung bei freier Oberfläche.....	11
1.3.2	Kristallbildung in Lotfugen.....	12
1.3.3	Schlußfolgerungen.....	13
1.3.4	Zusammenfassung.....	14
1.4	Kristallisation von (AF45+MgO)-Pulver.....	15
1.4.1	Röntgenbeugung.....	15
1.4.2	Formveränderung von Pulverpreßlingen mit der Temperatur.....	17
1.4.3	Fügeversuche.....	19
1.4.4	Messung des thermischen Ausdehnungskoeffizienten (TEC).....	20
1.4.5	Zusammenfassung.....	21
1.5	Neue Gläser.....	22
1.5.1	Einführung.....	22
1.5.2	IKTS-Gläser.....	22
1.5.3	ISC-Gläser.....	23
1.6	Langzeitverhalten von Lotgläsern.....	23
1.7	Ursachen für eine Blasenbildung in Lotgläsern.....	29
1.8	Siebdruck höherer Schichtdicken und großer Strukturen.....	32
1.8.1	Generelles Problem.....	32
1.8.2	Siebdruck von Glas-Isolationsschichten.....	33
2.	Funktionsschichten.....	36
2.1	Aufgabe.....	36
2.2	Mikrostruktur und Schwindung von LSMC-Schichten.....	36
2.2.1	Mikrostruktur von Siebdruckschichten.....	37
2.2.2	Schwindung.....	38
2.3	Perowskitbildung in „Oxidgemisch“-Schichten.....	38
2.3.1	Röntgenuntersuchungen.....	38
2.3.2	Thermoanalytische Messungen.....	39
2.4	Verformung von Kathodenschichten.....	40
2.4.1	Thermomechanische Analyse.....	40
2.4.2	Schichtverformung nach Temperung (Kaltverformung).....	42
2.4.3	Kaltverformung von aus „Oxidgemisch“-Paste hergestellten Schichten	43
2.4.4	Spezifischer elektrischer Widerstand.....	45
2.4.5	Schlußfolgerungen bzgl. Sinterung und Kaltverformung von Funktionsschichten	47
2.4.6	Warmverformung von Funktionsschichten.....	47

3.	Kathode.....	51
3.1	Herstellung und Charakterisierung der Kathoden.....	51
3.1.1	Herstellung der Kathode.....	51
3.1.2	Korngrößenverteilung des Pulvers.....	51
3.1.3	Porosität.....	51
3.1.4	Widerstandsmessung.....	52
3.1.5	Impedanzmessungen.....	52
3.1.6	Darstellung des Impedanzspektrums.....	53
3.1.7	Interpretation der Impedanzspektren.....	54
3.1.8	Charakterisierung der Grenzfläche Kathode/Elektrolyt.....	54
3.1.9	Untersuchungen der Alterungsprozesse an der Grenzfläche.....	54
	Perowskit/Elektrolyt unter hohen Überspannungen	
3.2	Modell zur Interpretation der Impedanzmessungen.....	55
3.2.1	Impedanz der Grenzfläche perowskitische Kathode/Elektrolyt....	55
3.2.2	Impedanz der Grenzfläche metallische Kathode/Elektrolyt.....	60
3.2.3	Schlußfolgerungen aus der Theorie.....	61
3.3	Ergebnisse und Diskussion.....	62
3.3.1	Ergebnisse der komplexen Charakterisierung poröser	62
	Kathoden	
3.3.2	Impedanzspektrum, Gefüge und elektrochemische Aktivität.....	63
3.3.3	Chromvergiftung der Kathode.....	65
3.3.4	Einfluß der Länge der Dreiphasengrenze und der Kontakt-.....	66
	fläche Kathode/Elektrolyt auf die Impedanz	
3.3.5	Einfluß der $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ -Bildung auf das Impedanzspektrum.....	68
3.3.6	Strukturierung und Alterung der Kathode im Betrieb.....	69
3.4	Zusammenfassung.....	71
4.	Zusammenfassung.....	73

0. Zielstellung des Projekts

In dem Planar-Konzept der Fa. Siemens für die Hochtemperatur-Brennstoffzelle (SOFC) können die Elektroden (Kathode, Anode), Funktions- und Füge-schichten mittels Siebdruck realisiert werden.

Ein solches vollständiges Pastensystem ist allerdings nur in kleineren Stacks erfolgreich getestet worden. Die Verwendung für größere Stack-Einheiten ist in Vorbereitung.

Die bisher am Fraunhofer-Institut für Keramische Technologien und Sinterwerkstoffe (IKTS) für die Fa. Siemens im Rahmen eines BMFT-Projektes durchgeführten Arbeiten zur Realisierung eines 20 kW-Stacks haben gezeigt,

- daß durch das IKTS Pasten für o.g. Schichten reproduzierbar hergestellt werden können,
- daß siebdrucktechnologisch komplizierte Druckstrukturen realisierbar sind,
- daß durch pasten- und verarbeitungstechnologische Einflüsse Pasten- und Schichteigenschaften in einem breiten Spektrum verändert werden können. Das betrifft z.B.

- die variable Einstellbarkeit der Porosität der Kathode im Bereich von 15 bis 50% bei homogenem Gefüge,
- die Erhöhung der Glaslotviskosität bei der Arbeitstemperatur der SOFC für eine geringe Leckrate der gefügten Teile durch Intensivdispersion des Glaslotpulvers,
- die Realisierung von Funktionsschichten auf der bipolaren Platte mit guter Haftfestigkeit und einem um den Faktor 2 reduzierten Kontaktwiderstand gegenüber Schichten aus anderen bisher eingesetzten Technologien wie z.B. das Naßpulverspritzen.

Gegenstand der Arbeiten in der Phase 1996 - 98 ist die technologieorientierte Optimierung von Pastensystemen für den Einsatz der Dickschichttechnik als kostengünstige Fertigung von 50 kW-Leistungseinheiten.

Daraus ergeben sich folgende Ziele:

- Pasten- bzw. Dickschichttechnologische Untersuchungen mit Standard- und weiter verbesserten Ausgangspulvern zur Qualitätssicherung der Stackfertigung, wobei es insbesondere auf die Ermittlung von relevanten Einflußgrößen auf die Langzeitstabilität und Temperaturwechselbeständigkeit der Dickschichten ankommt,
- Anpassung der Eigenschaften von Funktionspasten an Weiterentwicklungen der bipolaren Platte,
- Optimierung des Pastensystems für die Stackfertigung auf der Basis geeigneter Pulver,
- Maßstabsvergrößerung der Pastendarstellung,
- Erhöhung der Zuverlässigkeit des Siebdrucks für Druckstrukturen bis zu einer Größe $\geq (20 \times 20) \text{ cm}^2$.

1. Glaslot

1.1 Einführung und Aufgabe

- Im planaren Siemens-Konzept der Hochtemperatur-Brennstoffzelle (SOFC) müssen metallische und keramische Komponenten mit- und untereinander gefügt werden. Die in einem Anforderungsprofil (Abschn. 1.2) formulierte Spezifikation für ein SOFC-Lotglas zeigt, daß nur eine Glaskeramik als Fügematerial infrage kommt. Die Anforderungen an die Fügung bedeuten gegenüber herkömmlichen Glaskeramik-Fügungen eine neue Qualität. Als „harte“ Anforderungen an die Fügung gelten:
 - die Dichtheit und die mechanische Stabilität bei Betriebstemperatur der SOFC von 850 bis 900°C über eine geplante Lebensdauer von $\geq 5a$ und
 - die Zyklisierbarkeit der SOFC, d.h. mehrfaches Abkühlen auf Raumtemperatur mit anschließenden Wiederaufheizen auf Betriebstemperatur ohne Leistungsverlust.
- Von der Fa. Siemens war nach umfangreichen Voruntersuchungen mit verschiedenen kommerziellen Gläsern 1996 das Glas AF45 der Fa. DESAG (Deutsche Spezialglas AG) als aussichtsreicher Kandidat für Fügungen an der SOFC ausgewählt worden. Allerdings waren bis zu einem technologischen Einsatz noch eine Reihe grundlegender Untersuchungen an diesem Glas insbesondere zum Kristallisationsverhalten erforderlich, die zu wesentlichen Teilen im IKTS im Rahmen dieses Projektes durchgeführt wurden. Parallel dazu wurden aber auch weitere Glaskeramiken in die Untersuchungen einbezogen, die als potentielle Lotgläser für die SOFC vom ISC Würzburg und dem IKTS entwickelt wurden (Abschn. 1.5).
- Das Glas AF45 selbst hat nach Angaben des Herstellers einen thermischen Ausdehnungskoeffizienten von $\alpha = 4.54 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ und weicht damit erheblich von den Ausdehnungskoeffizienten der anderen SOFC-Komponenten ($\alpha \approx 11 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$) ab (s. Abschn. 1.2). Die bei einer Kristallisation entstehenden Kristallphasen (Hexacelsian, Quarz, Cristobalit) können aber je nach Art und Menge den Ausdehnungskoeffizienten der nunmehr vorliegenden Glaskeramik deutlich anheben und im optimalen Fall in den Zielbereich verschieben. Die definierte Veränderung des Ausdehnungskoeffizienten durch die Kristallisation ist ein Ziel der Untersuchungen auch bei den anderen Glassystemen.
- Das Glas AF45 ist allerdings aufgrund seiner Zusammensetzung (SiO_2 - B_2O_3 - BaO - Al_2O_3 - As_2O_3) ein kristallisationsträges Glas, worauf auch der Hersteller hinweist. Es ist primär vom Hersteller nicht als Lotglas für Keramik/Metall-Fügungen vorgesehen. Der Hersteller vertreibt es in Form dünner Folien (Dicke 0.15 mm) mit feuerpolierten Oberflächen als Abdeckglas für optische Anwendungen (z.B. für Displays und Solarzellen).
- Das Glas AF45 gehört zur Gruppe der BAS-Gläser (BaO - Al_2O_3 - SiO_2). Aus der Literatur ist bekannt, daß BAS-Gläser ein differenziertes Kristallisationsverhalten aufweisen und für $T < 1000^\circ\text{C}$ eine nur geringe Kristallisationsneigung zeigen. Dabei tritt speziell für die interessante Phase Hexacelsian be-

vorzuzug eine oberflächeninduzierte Keimbildung mit Beschränkung der Kristallisation auf schmale Randschichten auf.

- Die im Rahmen des Projekt im IKTS durchgeführten Untersuchungen am Glas AF45 verfolgten zwei wesentliche Ziele:
 1. Die Kristallisation des Glases AF45 zunächst in der vom Hersteller gelieferten Folienform (Folien waren 1996/97 die Vorzugsvariante für eine technologische Anwendung) zu untersuchen und Wege aufzuzeigen für eine optimale Kristallisation im Sinne der Anwendung. Als effizient erwiesen sich spezielle Temperbehandlungen und die Verarbeitung des Glases in Pulverform. Die technologische Umsetzung erfolgte mit Siebdruckpasten (Vorzugsvariante 1998). Siebdruckpasten haben gegenüber Folie den weiteren Vorteil, daß die Lotspalthöhe variabel einstellbar ist. (Abschn. 1.3.1)
 2. Durch Additive zum Glas das Kristallisationsverhalten des Grundglases zu verbessern. Vorversuche mit unterschiedlichen Additiven zeigten den besten Effekt bei einer Zumischung von MgO. Bei Zumischungen ≤ 10 ma% wird die Kristallisation deutlich beschleunigt, ohne daß sich eine neue Mg-haltige Kristallphase bildet. Diese Versuche wurden ausschließlich an Pulverproben bzw. Siebdruckpasten durchgeführt (Abschn. 1.3.2).
- Die Untersuchungen erfolgten an
 - AF45-Folie,
 - AF45-Pulver, ohne und mit MgO-Zumischung (Tab. 1.1) und
 - AF45-Siebdruckpasten.

Tab. 1.1: Charakterisierung der Pulverproben

Pulverbez.	Herkunft, Vorbehandlung	BET m ² /g	d ₅₀ µm
AF45/orig.	Folienmahlung von Siemens	1.6	6.4
AF45/25	Nachmahlung von AF45/orig., 25 h Planetenkugelmühle	7.9	2.0
MgO/KWU	Lieferung von Siemens	72	4.8
MgO/Merck	Merck 5866	17	1.3

- Die überwiegend eingesetzten Siebdruckpasten waren:
 - FZ 686 AF45/25
 - FZ 689 AF45/orig. + 5 ma-% MgO
 - FZ 688 AF45/orig. + 10 ma-% MgO

1.2 Anforderungsprofil an das Lotglas

Die im folgenden diskutierten Anforderungen an das Glaslot basieren auf dem planaren Siemens-Design der SOFC und haben im wesentlichen eine von der Fa. Siemens erstellte interne Spezifikation für eine Glaskeramik als Abdichtmaterial in Hochtemperatur-Brennstoffzellen zur Grundlage. Nach dem spezifischen Widerstand der Glaskeramik werden in der Spezifikation zwei Fügevarianten unterschieden: eine durchgehende Glaskeramik-Fügenreihte und eine Fügenreihte mit einer elektrisch isolierenden Keramikschicht (vorzugsweise aus AgMg-Spinell) bei unzureichendem Flächenwiderstand. Die Kennwerte der Varianten unterscheiden sich im Anforderungsprofil nicht erheblich. Da das Ziel aus ökonomischer und technologischer Sicht eine durchgehende, homogene Fügenreihte sein sollte, wird im folgenden das Anforderungsprofil für diese Variante diskutiert. Die Fügedistanz bzw. Lotspalthöhe beträgt für diesen Fall beim Siemens-Design 600 µm. Folgende Eigenschaften der Glaskeramik sind für die Fügung signifikant:

- Thermischer Ausdehnungskoeffizient α_{GK}
Ziel ist, daß die Glaskeramik (GK) im elastischen Bereich nur moderaten Druckspannungen ausgesetzt ist. Der effektive Ausdehnungskoeffizient des Verbundes wird aufgrund der Schichtdickenverhältnisse durch den des Interconnectormaterials (IC) dominiert. Für den Ausdehnungskoeffizienten α_{GK} muß gelten:

$$0.95 \cdot \alpha_{IC} < \alpha_{GK} < \alpha_{IC}$$

Für α_{IC} wurde eine lineare Abhängigkeit von der Temperatur in der Form $\alpha_{IC} = b + m \cdot T$ gemessen mit $b = 8.23 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ und $m = 3.087 \cdot 10^{-9} \text{ K}^{-1} \text{ °C}^{-1}$ (das ergibt für die Temperaturen 0°C, 800°C und 1000°C die Werte 8.23, 10.70 und $10.23 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$)

Da sich elastische Spannungen erst unterhalb des Glaspunktes T_g aufbauen können, ist ein geringer Glaspunkt T_g der Restglasphase vorteilhaft.

- Viskosität η_{GK}
Die Fügetemperatur T_f soll $< 1100^\circ\text{C}$ sein, um selektive Komponentenabdampfung (Chrom) aus dem IC zu minimieren. Die Fügung erfordert eine Viskosität von

$$\eta_{GK}(T_f) = 10^6 \dots 10^5 \text{ Pa}\cdot\text{s}.$$

Bei Betriebstemperatur der SOFC von 850 ... 900°C wird eine Viskosität von

$$2 \cdot 10^{10} < \eta_{GK} < 10^{14} \text{ Pa}\cdot\text{s}$$

gefordert. Speziell diese Forderung an das Viskositätsverhalten läßt sich nur mit einem Glaskeramiklot erfüllen.

- Verformbarkeit beim Fügen
Wird durch die geforderte Viskosität von $10^6 \dots 10^5 \text{ Pa}\cdot\text{s}$ bei Fügetemperatur gewährleistet. Damit ist eine Dickenänderung beim Fügeprozeß um 50% möglich, vom Siemens-Design her wird eine Höhenabnahme beim Fügen von mindestens 100 µm gefordert.
- Benetzung und Dichtigkeit

Damit das Glas beim Fügen im Fügespalt verbleibt, ist ein Benetzungswinkel zum Interconnector $\Theta > 90^\circ$ erforderlich.
Die Dichtigkeit der Fügung wird durch eine Leckrate von $< 10^7$ mbar l/s pro cm Fügelänge gewährleistet.

- elektrischer Widerstand R_{GK}
Für die gesamte Fügezone ist bei Betriebstemperatur 850 ... 900°C zu fordern:
Flächenwiderstand $R_{GK} > 2 \text{ k}\Omega\cdot\text{cm}^2$ bei $U = 1.3 \text{ V}$ über $t > 40\,000 \text{ h}$, dabei ist Haftung und Dichtigkeit zu gewährleisten.
(Flächenwiderstand $R_{GK} = R \cdot A = \rho \cdot h$ mit A - Fügefläche, h - Schichtdicke, ρ - spezifischer elektrischer Widerstand)
Es liegt die volle Spannung der Einzelzelle an der Glaskeramik an. Die Zersetzungsspannung für diese Glaskeramik muß $> 1.3 \text{ V}$ betragen. Weiterhin ist eine ausreichende Begrenzung der Diffusion der Ladungsträger im elektrischen Feld sicherzustellen.
- chemische Verträglichkeit
 - Stabilität gegen Gase: unter H_2 , $\text{H}_2/\text{H}_2\text{O}$, $\text{H}_2/\text{H}_2\text{O}/\text{CH}_4/\text{CO}$, O_2 und N_2 müssen die Partialdrücke flüchtiger Spezies $< 10^{-10}$ bar sein.
 - keine Reaktionen mit YSZ und IC-Material.
 - keine Ein-/Aus-Diffusion von Spezies in den Elektrolyten (YSZ), um Leitfähigkeitsänderungen zu vermeiden.
- Kristallisationszeit t_k
Innerhalb der Kristallisationszeit soll sich der gefügte Stack noch weiter absetzen: Während des Fügens wird das Ni-Netz der Anodenkontaktierung oberflächlich oxidiert. Mit der Reduktion der Anode beginnt auch die Reduktion der oxidierten Netzwerkbereiche. Die dabei ablaufende Volumenverminderung erfordert eine weitere Verringerung des Fügespalt zur Einhaltung des elektrischen Kontaktwiderstandes.
Die Kristallisation sollte innerhalb von 3 Tagen zu ca. 95% abgeschlossen sein:

$$10 \text{ h} < t_k < 3 \text{ d.}$$

Die Forderung des definierten Stackabsetzens, d.h. einer Distanzkorrektur bestimmter Bauteile zueinander nach der eigentlichen Fügung, erfordert ein langsam kristallisierendes Glas mit einem kristallisationsstabilen Restglasanteil.

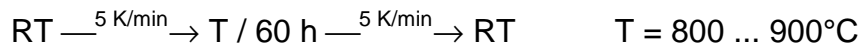
Da dieses spezifische Verhalten des Glaslotes im Siemens-Konzept für die Funktionsfähigkeit der SOFC wesentlich ist, wurde bei der Fa. Siemens eine Absetz- und Verformungs-Meßeinrichtung aufgebaut. Diese gestattet unter SOFC analogen Fügebedingungen eine quantitative Messung des viskosen Fließens des Glases an Einzelzellen. In Abb. 1.1 ist eine mit dieser Einrichtung gewonnene Meßkurve für eine siebgedruckte Lotglasschicht (Glas AF45 + 5% MgO) wiedergegeben. Sie zeigt eine monotone Abnahme der Lotglashöhe in zwei Stufen (1. Schwindung der Schicht und 2. viskoses Fließen des Glases) in Abhängigkeit von der Zeit. Dieser Kurvenverlauf entspricht weitgehend den geforderten Absetzbedingungen.

1.3 Kristallisation von AF45-Folie und AF45-Pulver

1.3.1 Kristallbildung bei freier Oberfläche

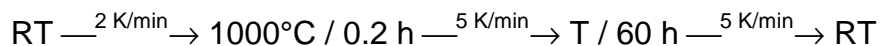
Als erster Schritt für die Untersuchung einer Kristallbildung in Lotspalten wird die Kristallbildung an frei auf einem Substrat liegenden Proben aus AF45-Folie bzw. AF45-Paste (FZ 686) betrachtet (Abb.1.2, oberes Bild). Dazu wurde die freie Oberfläche und das Volumen der getemperten Schicht (nach Abschleifen einer 50 ... 100 µm Schicht) röntgenografisch untersucht und die Intensitäten der unterschiedlich getemperten Schichten untereinander verglichen. Die bei der verwendeten Cu-Strahlung erfaßte Schichtdicke beträgt ca. 10 µm. Die Folie und die siebgedruckte Schicht sind im Ausgangszustand amorph (Abb. 1.5a). Auch nach einem Fügeprofil (1000°C / 24 min) und einem zusätzlichen simulierten Reduktionsprofil für die Anode an Luft (950°C / 3 h) ist die Oberflächenschicht von Siebdruckschichten amorph (Abb. 1.5b).

- In Abb. 1.3a sind Ergebnisse an Dickschichten nach einer Temperbehandlung



an Luft zusammengestellt. Sowohl an der Schichtoberfläche als auch im Schichtvolumen ist eine Kristallbildung nachweisbar; es treten drei Phasen nebeneinander auf: Hexacelsian, Cristobalit und Celsian. Hexacelsian und Celsian sind zwei Modifikationen von $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{BaO} \cdot 2\text{SiO}_2$; thermodynamisch stabil für $T > 1000^\circ\text{C}$ ist Celsian. Die Umwandlung von Hexacelsian \rightarrow Celsian ist stark gehemmt. Die Intensitäten der drei Phasen stimmen mit denen der JCPDS-Datei überein. Eine amorphe Restglasphase ist in jedem Falle vorhanden.

- In Abb. 1.3b sind analoge Ergebnisse nach einer veränderten Temperbehandlung zusammengestellt. Dabei wurde ein Fügeschritt bei 1000°C gemäß



an Luft berücksichtigt. Es zeigen sich hinsichtlich der Kristallbildung veränderte Verhältnisse.

Die Kristallbildung ist auf eine schmale Oberflächenschicht (ca. 20 µm) begrenzt, das Schichtvolumen ist amorph. Bei Hexacelsian sind die Intensitäten verändert und stimmen nicht mehr mit dem Vorlagediagramm der JCPDS-Datei überein. Der (001)-Reflex tritt an der Oberfläche mit einer Riesenintensität hervor. Die Intensität beträgt bis zum 25fachen des ansonsten stärksten (111)-Reflexes. Das ist ein Nachweis, daß die gebildeten Hexacelsian-Kriställchen eine ausgeprägte Vorzugsorientierung an der freien Oberfläche aufweisen. Cristobalit ist ebenfalls nur an der Oberfläche nachweisbar (keine Vorzugsorientierung). Celsian tritt nur noch sehr schwach auf.

- In Abb.1.3c wird das gebildete Kristallvolumen an der Schichtoberfläche von AF-Paste (FZ 686) mit dem von AF45-Folie verglichen. Der kristalline Anteil ist für Dickschichten sowohl bei Hexacelsian als auch bei Cristobalit höher als für Folie. Für Paste und Folie ergibt sich eine gleiche Temperaturabhängigkeit. Das Schichtvolumen ist in beiden Fällen amorph.

1.3.2. Kristallbildung in Lotfugen

- Zur Untersuchung der Kristallbildung in Lötungen wurden Modellproben nach Abb. 1.2 (unteres Bild) herangezogen. Als Lotmaterial wurde AF45-Folie (Dicke 150 µm) eingesetzt, die zwischen Interconnector und YSZ-Folie (Serie A) bzw. WPS-Spinell (Serie B) gelegt und eingebrannt wurde. Die AF45-Folie ist im Anlieferungszustand amorph (Abb. 1.5a). Das Interconnector-Material wurde geschliffen (bis Schleifpapier 800) und gesäubert, die Oberfläche war danach metallisch glänzend und glatt. Die keramischen Teile wurden mit Alkohol gesäubert. Das Brennprofil

$$\text{RT} \xrightarrow{2 \text{ K/min}} 1000^\circ\text{C} / 0.4 \text{ h} \xrightarrow{5 \text{ K/min}} T / 60 \text{ h} \xrightarrow{5 \text{ K/min}} \text{RT}$$

entspricht einer Fügung mit anschließender Auslagerung. Die Proben wurden beim Brennen mit 40 g/cm² belastet. Nach dem Brennen waren die Teile fest miteinander verbunden und ließen sich für eine Präparation nur gewaltsam auseinanderbrechen.

Die Herstellung der Lotnaht und die Temperaturbehandlung erfolgte analog der Stackherstellung. Die Ergebnisse der nachgeschalteten Temperung auf die Kristallbildung sind damit auf die Lotnaht im Stack übertragbar.

- Für die Röntgenbeugungsuntersuchungen mußten ebene Flächen innerhalb der Lotnaht präpariert werden. Nach den Voruntersuchungen sind repräsentative Untersuchungsstellen die Grenzflächenbereiche zu den metallischen bzw. keramischen Partnern und der Mittelbereich der Lotnaht. Es mußte davon ausgegangen werden, daß sich evtl. nur sehr schmale kristalline Zonen an den Grenzflächen ausbilden. Das erfordert eine definierte Lage der Schlißflächen an den Grenzflächen, um allgemeingültige Aussagen zu gewinnen.
- Die Modellproben wurden von der keramischen Seite her aufgeschliffen, wobei die erste Untersuchungsfläche die Grenzfläche war. Die Präparation gelang gut bei Proben mit WPS-Spinell, da dieser relativ weich und damit definierbar abtragbar ist. Die YSZ-Folie ist praktisch nur mit Diamantwerkzeugen bearbeitbar. Bei manueller Handhabung des verwendeten Kugelschleifers wurde häufig zu tief in das Lotmaterial geschliffen, da der Härteunterschied zwischen YSZ und Glas erheblich ist. Dadurch wird der Grenzflächenbereichs mitunter partiell entfernt. Die entsprechenden Diagrammen sind deshalb quantitativ nicht vergleichbar. Die Schlißflächen im Volumen ließen sich relativ gut realisieren. Bei der Interconnectorseite kann der Interconnectorreflex bei $2\theta = 44.5^\circ$ als Maß für eine noch vorhandene Glasschicht verwendet werden. Im interessanten Grenzflächenbereich sollte dieser schwach im Röntgenbeugungsbild sichtbar sein. In diesem Fall liegt die Schlißfläche innerhalb der schwarzen Reaktionszone, die sich an dieser Grenzfläche ausbildet. Wie entscheidend die Lage der Schlißfläche bei einem quantitativen Vergleich ist, zeigt Abb. 1.6. In den beiden Diagrammen ist die Schlißfläche nur etwa 10 µm verändert worden (vgl. die Intensität des Interconnector-Reflexes). Die Kristallanteile von Hexacelsian und Cristobalit sind in beiden Fällen deutlich unterschiedlich. Aufgrund der starken Intensitätsänderung der Röntgenreflexe bei kleinen Änderungen der Untersuchungsfläche sind quantitative Vergleiche an verschiedenen Proben nur bedingt möglich.
- In Abb. 1.4a sind die Ergebnisse der Kombination YSZ/Glas/Interconnector zusammengestellt. Als kristalline Phasen treten Hexacelsian und Cristobalit

auf. Die YSZ-Grenzfläche wurde gut nur bei $T = 875^{\circ}\text{C}$ präpariert, in den anderen Fällen liegt die Schlißfläche zu weit im Volumen der Lotnaht. Bei 875°C ergibt sich ein gleiches Kristallbild wie bei Paste an freien Oberflächen bei gleicher Temperaturbehandlung. Der (001)-Riesenreflex zeigt eine bevorzugte Orientierung der gebildeten Hexacelsian-Kristallite in einer schmalen Grenzflächenschicht an. Der ansonsten stärkste (111)-Reflex ist demgegenüber nahezu vernachlässigbar. Das Volumen und damit der weitaus größte Teil der Lotfuge ist amorph.

An der Interconnectorseite wird eine schwache Kristallisation gefunden. Hier tritt keine bevorzugte Orientierung des Hexacelsians auf; die Intensitäten der Reflexe entsprechen denen der Vorlagediagramme aus der JCPDS-Datei.

Auch in den Diagrammen mit „Riesenreflexen“ ist neben dem kristallinen Anteil immer eine Restglasphase nachweisbar (Abb. 1.7). Diese äußert sich als breiter, verwaschener Glaspeak zwischen $2\theta = 20 \dots 35^{\circ}$. Zum Nachweis muß ggf. eine hinreichende Vergrößerung des Beugungsbildes gewählt werden.

- Bei der Kombination WPS-Spinell/Glas/Interconnector (Abb. 1.4b) ergeben sich gleiche Resultate. Die definiertere Lage der Untersuchungsfläche am Spinell liefert aber ein besseres Bild der Kristallbildung in der Grenzflächenschicht. Das Volumen der Schicht ist amorph. Der Grenzflächenbereich zum Interconnector ist ebenfalls amorph und zeigt damit ein etwas anders Bild wie bei der Kombination YSZ/Glas/Interconnector. Die Ursache dieses Unterschiedes ist unklar. Abb. 1.8 zeigt die Röntgenbeugungsdiagramme bei $T = 875^{\circ}\text{C}$.
- Das Auflösen von Kristallkeimen und gebildetem Kristallmaterial bei Temperaturen $950 \dots 1050^{\circ}\text{C}$ muß experimentell noch weiter untersucht werden. Es spielt für Fügungen bei der SOFC bei Verwendung von AF45 als Lot eine erhebliche Rolle. Die Kristallphasen Hexacelsian, Celsian und Cristobalit schmelzen bei Temperaturen oberhalb von 1500°C ; sie sind also im interessierenden Temperaturbereich thermisch stabil. Ein mögliches Wiederauflösen erfolgt über die Restglasphase und erfordert eine ausreichende Menge Restglas. Ein Wiederauflösen von Kristallmaterial ist nach dem ZTU-Diagramm für Glas (Zeit-Temperatur-Umwandlungs-Diagramm) prinzipiell möglich. Für viele Gläser, darunter AF45, ist das ZTU-Diagramm allerdings explizit nicht bekannt. Hat das auskristallisierte Material eine bestimmte Menge überschritten, erscheint ein Wiederauflösen unwahrscheinlich. Die gebildete Kristallmenge und evtl. deren Verteilung spielen dabei eine Rolle.

1.3.3 Schlußfolgerungen

- Die AF45-Folie ist amorph und besitzt im Volumen kaum Kristallkeime. Sie hat nach Herstellerangaben eine feuerpolierte Oberfläche, d.h. im technologischen Herstellungsprozeß wurde eine dünne Oberflächenschicht nachträglich nochmal aufgeschmolzen, um eine optisch glatte Oberfläche zu erzeugen. Es ist zu vermuten, daß sich bei diesem speziellen technologischen Schritt z.B. durch eine gerichtete Erstarrung der aufgeschmolzenen Schicht Kristallkeime (Hexacelsian, Cristobalit) mit einer Vorzugsorientierung bilden (evtl. spielen dabei thermische Spannungen eine Rolle). Diese Keime sind

auf eine dünne Oberflächenschicht beschränkt. Mit dieser Hypothese kann das unterschiedliche Kristallisationsverhalten von AF45-Folie und AF45-Pulver erklärt werden.

- Unter Fügebedingungen (1000°C / 0.4 h) sind die Oberflächenkeime im wesentlichen stabil. Bei der nachfolgenden Auslagerung wachsen diese an freien Oberflächen und nichtbenetzenden Grenzflächen (YSZ, Spinell) und bilden die nachgewiesenen Kristallphasen. Die Hexacelsiankristalle zeigen dabei die Vorzugsorientierung der Keime.
- An der Grenzfläche zum Interconnector erfolgt eine Reaktion zwischen Glas und Interconnectormaterial, die sich in einer schwarzen Reaktionsschicht und einer Blasenbildung äußert. Damit ergeben sich für eine Kristallisation andere Verhältnisse, vermutlich wird durch diese der Reaktion der größte Teil der Keime zerstört.
Das Kristallwachstum ins Volumen läuft nach der Kristallisation an den Grenzflächen gehemmt ab, ggf. sind auch die Diffusionsgeschwindigkeiten bei den angewandten Temperaturen für ein rascheres Wachstum zu gering. Nach 60 h Auslagerung bei 800 ... 900°C ist die Kristallisation nur auf dünnen Randschichten begrenzt.
- Das Pulver für die Paste wurde aus gemahlenden Folien gewonnen. Die Keime in der Oberflächenschicht der Folie werden dabei gleichmäßig im Pulver verteilt, wobei ihre Vorzugsorientierung verloren geht. Sie sind dann in der siebgedruckten Schicht im gesamten Volumen vorhanden. Dementsprechend wird bei einer Wärmebehandlung von 800 ... 900°C / 60 h eine Kristallbildung im gesamten Schichtvolumen ohne Vorzugsorientierung nachgewiesen.
Bei einem vorgelagerten Fügeschritt ist das Glas bei 1000°C niedrigviskos, und die Keime im Inneren werden reduziert. Beim Absenken der Temperatur erfolgt eine gerichtete Erstarrung einer dünnen Oberflächenschicht in ähnlicher Weise wie beim Feuerpolieren der Folie. Dabei bilden sich in etwa analoger Weise vorzugsorientierte Keime, die zu dem beobachteten Wachstum in der Oberflächenschicht führen.

1.3.4 Zusammenfassung

- In Tab. 1.2 sind die Ergebnisse zur Kristallbildung in Siebdruckschichten und Folien aus AF45-Material übersichtsmäßig zusammengestellt.
- Nach einem Fügeschritt bei 1000°C / 24 min ist die gesamte Schicht amorph.
- Für das Volumen der Fügenaht kann eine Kristallbildung durch eine gezielte Temperung (800 ... 900°C, bis 60 h) nicht erreicht werden.
- Eine Kristallisation tritt nur in einer schmale Oberflächen- bzw. Grenzflächenschicht (ca. 20 µm) zu keramischen Partnern auf (Spinell, YSZ, Al₂O₃). Für Hexacelsiankristalle liegt eine ausgeprägte Vorzugsorientierung vor. Diese Kristallbildung kann durch eine Temperung beeinflusst werden.

Tab. 1.2: Zusammenstellung zur Kristallbildung im Glas AF45

OF Oberfläche (ca. 10 µm Schicht) + Kristallbildung
 GF Grenzfläche (ca. 10 µm Schicht) - keine Kristallbildung, amorph
 V Volumen

Temperbehandlung	Material	Ergebnis	
800 ... 900°C / 60 h	Paste FZ 686	OF, GF +	V +
	Folie	OF, GF +	V -
1000°C / 24 min +	Paste FZ 686	OF, GF +	V -
800 ... 900°C / 60 h	Folie	OF, GF +	V -

- An der Interconnectorseite hemmt die Reaktion des Glases mit dem Interconnectormaterial offensichtlich ein Kristallwachstum.
- Ursache der geringen Kristallisationsfreudigkeit ist offenbar eine Verteilungsinhomogenität potentieller Kristallkeime (nur an der freien Oberfläche der Folie) und deren geringe Wachstumsgeschwindigkeit ins Volumen der Schicht bei den untersuchten Bedingungen.
- Die Ergebnisse führen zu dem Schluß, daß das Kristallisationsverhalten der Schichten generell nicht durch eine definierte Temperbehandlung ($T < 1000^{\circ}\text{C}$) nach dem Fügeschritt beeinflusst werden kann.

1.4 Kristallisation von (AF45 + MgO)-Pulver

1.4.1 Röntgenbeugung

- In einem ersten Schritt wurde die Kristallisation nach einer Temperbehandlung

$$\text{RT} \xrightarrow{10 \text{ K/min}} 800 \dots 1000^{\circ}\text{C} / 60 \text{ h} \xrightarrow{10 \text{ K/min}} \text{RT}$$

an Luft untersucht. Die Ergebnisse an freien Schichten auf Al_2O_3 -Substraten sind in Abb.1.9 zusammengestellt.

- Allgemein wird in MgO-haltigen AF45-Schichten eine stärkere Kristallisation als in AF45-Schichten beobachtet. Als Gebiet mit hohem Kristallanteil ergibt sich sowohl für die Paste FZ 686 als auch für die Paste FZ 688 der Temperaturbereich zwischen 850 und 900°C . Temperaturen $<800^{\circ}\text{C}$ und $>950^{\circ}\text{C}$ führen zu nur geringen Kristallanteilen.
- Das zugemischte MgO ist im Röntgendiagramm nicht nachweisbar. Auch in den ausgeschiedenen Kristallphasen ist primär kein MgO enthalten (außer

bei $T \geq 1000^\circ\text{C}$: Protoenstatit). Danach löst sich MgO im Glas und verbleibt bei der Kristallbildung im wesentlichen im Restglas.

- Die Kristallphasen sind Hexacelsian und Cristobalit sowie schwach Celsian (nur bei FZ 686). Daneben tritt immer eine deutliche Restglasphase auf, die in den Röntgenbeugungsdiagrammen als verwaschener breiter „Glasbuckel“ sichtbar ist (Abb. 1.11 und 1.12). Die Restglasphase besteht aus Bariummagnesiumborat vermutlich mit Anteilen von Siliziumdioxid.
- In Abb. 1.10 sind zwei repräsentative Röntgendiagramme bei $800^\circ\text{C} / 60 \text{ h}$ für AF45 mit und ohne MgO gegenübergestellt. Die Cristobalittbildung bei 800°C wird durch MgO unterdrückt, bei 850°C ist Cristobalit Bestandteil des Kristallisats (Abb. 1.9).
- In einem zweiten Schritt wurde die Kristallbildung unter simulierten Fügebedingungen untersucht. Der eigentliche Fügeschritt bei 1000°C wurde der Kristallisation bei 800°C bzw. 850°C vorgelagert.

RT $\xrightarrow{2 \text{ K/min}}$ $1000^\circ\text{C}/12 \text{ min}$ $\xrightarrow{2 \text{ K/min}}$ 800°C (bzw. 850°C)/ 60 h $\xrightarrow{5 \text{ K/min}}$ RT

Die Röntgenuntersuchungen erfolgten an Glasschichten auf Al_2O_3 -Substraten. Untersuchungsstelle war die freie Oberfläche (OF ($\leq 20 \mu\text{m}$ -Randschicht)), in Einzelfällen das Volumen (V) der Schicht. Die Ergebnisse sind in Tab. 1.3 und den Abb. 1.9 bis 1.12 zusammengestellt.

Tab.1.3: Kristallphasen aus Röntgenbeugungsdiagrammen: HC-Hexacelsian, CR-Cristobalit

Temperaturprofil	Intensität von Kristallphasen*				Stelle	Abb.
	FZ 686		FZ 688			
	HC	CR	HC	CR		
$800^\circ\text{C}/60\text{h}$	75	50	180	0	OF	1.10
$850^\circ\text{C}/60\text{h}$	60	110	260	110	OF	1.9
$850^\circ\text{C}/60\text{h}$	30	50	180	100	V	1.9
$1000^\circ\text{C}/0.2 \text{ h}$ (Fügen)	amorph		70	0	OF	1.11a
$1000^\circ\text{C}/0.2 \text{ h} + 800^\circ\text{C}/2\text{h}$	amorph		70	0	OF	1.11b
$1000^\circ\text{C}/0.2 \text{ h} + 800^\circ\text{C}/10\text{h}$	amorph		80	0	OF	1.11c
$1000^\circ\text{C}/0.2 \text{ h} + 800^\circ\text{C}/20\text{h}$	amorph		110	0	OF	1.11d
$1000^\circ\text{C}/0.2 \text{ h} + 800^\circ\text{C}/60\text{h}$	amorph**		140	0	OF	1.11e
$1000^\circ\text{C}/0.2 \text{ h} + 850^\circ\text{C}/60\text{h}$	80	0	250	150	OF	1.12a
$1000^\circ\text{C}/0.2 \text{ h} + 850^\circ\text{C}/60\text{h}$	15	0	90	40	V	1.12b

- HC - Intensität des Reflexes bei $2\theta = 22.8^\circ$, CR - Intensität des Reflexes bei $2\theta = 22.0^\circ$

- Für FZ 686-Schichten (AF45) wird durch den Fügeschritt eine Kristallbildung bei 800°C verhindert, die ohne die vorgelagerte Aufheizung auf 1000°C deutlich war.

Bei den 850°C-Temperungen mit Fügenschritt treten zwar Kristalle auf, diese sind diese auf eine Randschicht ($\leq 20 \mu\text{m}$) beschränkt. Es handelt sich um die Hexacelsianphase mit einer ausgeprägten Vorzugsorientierung ((110)-Textur), die typisch für eine oberflächeninduzierte Keimbildung ist. Das Schichtvolumen ist bis auf diese Randschicht amorph (Abb. 1.12).

- Bei FZ 688-Schichten (AF45+10MgO) beeinflusst der vorgelagerte Fügenschritt nur geringfügig das Kristallisationsverhalten bei 850°C/60 h (im Volumen stärker als an der Oberfläche). Nach dem Fügenschritt ist Hexacelsian schon deutlich vorhanden (Abb. 1.11a), bei 800°C/60 h wächst dessen Anteil etwa um den Faktor zwei (Abb. 1.11b), bei 850°C/60 h um den Faktor 3 (Abb. 1.12a). Der kristalline Anteil entspricht damit etwa dem ohne Fügenschritt.
- Wesentlich ist, daß bei FZ 688-Schichten ein kristalliner Anteil auch im Schichtvolumen vorhanden ist (Abb. 1.12). Das läßt erwarten, daß auch das Volumen einer Fügenaht teilweise kristallisiert. Durch den MgO-Zusatz ergibt sich offenbar ein veränderter Keimbildungsmechanismus, der auch das Volumen erfaßt. Eine bevorzugte Orientierung der Kristalle ist nicht zu beobachten, die Intensitäten stimmen gut mit denen aus der JCPDS-Datei überein.
- Der Cristobalitanteil bei FZ 688 Schichten hängt von der Auslagerungstemperatur nach dem Fügenschritt ab: bei 800°C fehlt er, bei 850°C ist er deutlich vorhanden. Cristobalit hebt aufgrund seines hohen Ausdehnungskoeffizienten den mittleren TEC der Schicht an.
- Die Zumischung von 10 ma-% MgO zum AF45 reduziert damit den TEC-Mismatch nach dem Fügen. Die Kristallbildung beginnt schon beim Fügen und setzt sich bei einer nachfolgenden Temperung fort. Sie erfaßt insbesondere auch das Schichtvolumen. Es handelt sich dabei um die Phasen Hexacelsian und Cristobalit, die beide den Ausdehnungskoeffizienten der Glaskeramik anheben.

1.4.2 Formveränderung von Pulverpreßlingen mit der Temperatur

- Die Viskosität des Lotglases bei Fügebedingungen soll $10^5 \dots 10 \text{ Pas}$ betragen. Damit ist die notwendige Höhenreduktion des Fügespaltens durch viskoses Fließen des Glases gewährleistet. Einen wichtigen Hinweis über eine evtl. Verwendbarkeit eines Lotglases liefern Aufheizexperimente an Pulverpreßlingen im Erhitzungsmikroskop. Die Proben durchlaufen mit steigender Temperatur charakteristische Formänderungen, die Rückschlüsse auf die Viskosität zulassen, z.B. erfolgt eine Abrundung der Ecken bei ca. 10^7 Pas , am Kugelpunkt ist die Viskosität etwa $10^{4.2} \text{ Pas}$.
- In Abb. 1.13a sind erhitzungsmikroskopische Ergebnisse an Preßlingen aus Pastenpulver zusammengestellt. Nach Röntgenbeugungsdiagrammen ist oberhalb von 900°C kein MgO-Peak nachweisbar, d.h. das MgO ist im Glas gelöst und verändert dessen Viskosität. In den Bildern spiegeln sich also die Eigenschaften des modifizierten Glases wider.

- Das Glas AF45 hat bei 1000°C eine Viskosität von ca. 10^5 Pas. Durch eine Zumischung von MgO steigt die Viskosität an. So ist bei 10 ma-% MgO bei 1000°C nur eine Schwindung ohne eine Formveränderung des Probekörpers zu beobachten. Als Näherung kann angenommen werden, daß der Viskositätswert von 10^5 Pas durch 5 ma-% MgO um 50°C und durch 10 ma-% MgO um 100°C zu höheren Temperaturen verschoben wird. Das muß beim Fügen berücksichtigt werden.
- Der Randwinkel Θ des Glases AF45 zu den infrage kommenden Materialien im Stack (YSZ, Spinell, LSCr und Interconnector (blank)) ist bis mindestens 1100°C $\Theta > 90^\circ$ d.h. entnetzend (Abb. 1.13e). Das trifft auch auf die mit MgO modifizierten Gläser zu.
- In Abb. 1.13b sind zylinderförmige Pulverpreßlinge nach einem simulierten Fügeprofil (2 K/min auf 1000°C / 24 min) abgebildet. Auffallend sind unterschiedliche Probenformen bei gleichen Anteilen MgO. Zur Erklärung muß der Löseprozeß von MgO im Glas AF45 berücksichtigt werden. Im thermodynamischen Gleichgewicht ist MgO im Glas gelöst. Der Lösevorgang von MgO hängt von dessen Verteilung und Teilchengröße ab.
- Das MgO/KWU ist feinteilig und zum größten Teil agglomeriert. Werden diese Agglomerate im Mischprozeß nicht aufgebrochen und liegt gleichzeitig ein grobes Glaspulver (AF45/orig.) vor, ist der Löseprozeß nach der Fügung erst teilweise abgelaufen. Dann dominieren die Eigenschaften des Grundglases und eine Viskositätserhöhung wird kaum beobachtet (Abb. 1.13b - oben).
- Wird ein feinteiligeres Glaspulver (AF45/25) mit MgO/KWU gemischt, ist der Löseprozeß nach dem Fügen weitgehend abgeschlossen. Die Viskositätserhöhung des modifizierten Grundglases spiegelt sich in den Probenformen wider, die denen aus Pastenpulver von Abb. 1.13a entsprechen (Abb. 1.13b - unten).
- Das MgO/Merck löst sich unter Fügebedingungen im Glas AF45/orig. nur geringfügig. Die Eigenschaften des Grundglases bestimmen wesentlich die Probenform (Abb. 1.13b - Mitte). Die Röntgenbeugungsdiagramme der Proben zeigen nur den Periklaspeak, dessen Höhe mit den unterschiedlichen Einwaagen konform geht (Abb. 1.13c).
- Die Bedeutung der Präparation der Pulvermischungen verdeutlicht auch Abb. 1.13d, die zwei Proben aus den gleichen Ausgangspulvern nach Fügebedingungen zeigt. Die Ausgangspulver (AF45/orig. und MgO/KWU) wurden in einem Fall nur gemischt (durch Rollen), in einem zweiten Fall in einem Achatmörser gemischt und zerkleinert. Im ersten Fall dominiert noch das Grundglas (Knopfform), im zweiten Fall das modifizierte Glas (Zylinderform).
- Bei den Siebdruckpasten FZ 688 und FZ 689 liegt durch die Präparation mit intensiver Dispergierung eine feinteilige Verteilung vor, die ein schnelles Lösen des MgO im Glas bewirkt.

- Die Viskosität des modifizierten Glases (AF45+MgO) ist bei 1000°C größer als 10^6 Pas und liegt damit für Fügungen von Stacks zu hoch. Für Fügungen mit diesem Glas bieten sich zwei Möglichkeiten an.
 1. eine Erhöhung der Fügetemperatur oder
 2. eine geeignete Wahl der Teilchengröße der Ausgangsstoffe und der Präparationsschritte. Damit könnte erreicht werden, daß bei 1000°C das Grundglas dominiert, weil MgO noch nicht gelöst ist. Ein nachgeschaltete Temperung könnte zu dem gewünschten modifizieren Glas (MgO im Glas gelöst) mit einer höheren Viskosität und den günstigen Eigenschaften bzgl. Kristallisation führen.

1.4.3 Fügeversuche

- Der Fügeprozeß gliedert sich bei Verwendung von Siebdruckpaste in zwei separate Temperaturbehandlungen: Das Anglasen der Siebdruckschicht und das eigentliche Fügen. Beim Anglasen wird der organische Binder entfernt, der andernfalls aus dem Fügespalt schwer entweichen und den Fügevorgang stören könnte. Dabei soll die Schicht weitgehend sintern, um eine Mindestfestigkeit bei der Handhabung der Teile zu gewährleisten und um Poren aus der Schicht zu entfernen. Beim klassischen Fügen erfolgt dann eine schlüssige Verbindung der Teile durch ein Fließen des Glases und ggf. eine unmittelbar anschließende Temperung zur Kristallentwicklung.
- In Tab.1.4 sind Höhenschwindungen von Pasten (intensiv dispergiert) beim Anglasen und Fügen zusammengestellt. Bei den angegebenen Bedingungen erfolgt die Schwindung der Pasten FZ 672, 686 und 689 nahezu komplett im Anglasprozeß, beim Fügen verhält sich diese angeglaste Schicht wie eine Folie (keine Schwindung). Die Paste FZ 688 sintert insgesamt schwächer und zu gleichen Teilen beim Anglasen und beim Sintern.

Tab. 1.4: Höhenschwindung S von AF45-Siebdruckpasten
 beim Anglasen: 5 K/min auf 850°C / 30 min und
 beim Fügen: 2 K/min auf 1000°C / 24 min
 (Mittelwerte aus mehreren Messungen, Streuung $\Delta S = \pm 3\%$)

Paste	FZ 672	FZ 686	FZ 689	FZ 688
Ausgangsstoffe	AF45/orig.	AF45/25 h	AF45/orig.+ 5 MgO/KWU	AF45/orig.+ 10 MgO/KWU
Gründichte (g/cm ³)	1.8	1.8	1.7	1.8
S (%), Anglasen	34	40	36	12
S (%), Fügen	2	0	1	12

- Die Fügeversuche (Tab. 1.5) an Proben mit der Paste FZ 688 (10 ma-% MgO) zeigen, daß bei Fügetemperaturen von 1050°C bzw. 1100°C prinzipiell dichte Fügungen möglich sind. Ggf. verbessern sich die Ergebnisse noch mit einer höheren Belastung der Fügeproben. Die verwendete Last von 40 g/cm² liegt unter der Belastung beim Stackfügen.

Tab. 1.5: Ergebnisse von Fügeversuchen

Paste	Fügebedingungen	Vers. anzahl	Leckrate / mbar / l · s
686	1000°C / 30 min	5	3×10^{-8}
688	1000°C / 30 min	4	$>10^{-2}$ (Grobleck)
688	1050°C / 30 min	2	5×10^{-8} $>10^{-2}$ (Grobleck)
688	1100°C / 30 min	1	4×10^{-8}

1.4.4 Messungen des thermischen Ausdehnungskoeffizienten (TEC)

- Dilatometrische Messungen des linearen Ausdehnungskoeffizienten α wurden an zylinderförmigen Probekörpern ($\varnothing = 4$ mm, $H = 4...5$ mm) durchgeführt. Diese wurden aus Pulver gepreßt und einer Wärmebehandlung unterworfen, um definierte Kristallphasen zu erzeugen. Folgende Probenmaterial wurde untersucht:
 - AF 45/25 und entsprechendes Pastenpulver PP 686
 - AF 45/25 + 10 ma-% MgO und entsprechendes Pastenpulver PP 688
 Pastenpulver ist dabei aus Siebdruckpaste durch Wärmebehandlung rückgewonnenes Pulver mit dem Polymer des organischen Binders. Die Ergebnisse sind in Tab. 1.6 und Abb. 1.14 zusammengestellt.
- An amorphen Probekörpern (Abb. 1.14a) wurde ein Ausdehnungskoeffizient von $4.8 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ gefunden. Dieser Wert stimmt gut mit den Herstellerangaben ($4.5 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$) überein. Die Kristallphasen Hexacelsian (HC) und insbesondere Cristobalit (CR) erhöhen den TEC, auch wenn diese nur partiell im Volumen vorhanden sind und ein starker Peak der Restglasphase auftritt. Beim größten Volumenanteil Kristallisat erreicht der TEC Werte von
 - $> 11 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ (Tab. 1.6, Abb. 1.14b-d).
- Die Cristobalitphase hat einen deutlichen Einfluß auf die Struktur der $\alpha(T)$ -Kurve (Abb. 1.14b, d). Der Bereich 20...200°C weist eine starke T-Abhängigkeit auf, dem für $T > 200^\circ\text{C}$ ein wenig temperaturabhängiger Bereich folgt. Bei ca. 200°C wandelt die kubische α -Hochtemperatur-Modifikation in die tetragonale β -Modifikation reversibel um. In den Röntgendiagrammen (aufgenommen bei 20°C) wird die β -Form nachgewiesen.
- Die Menge der Kristallphasen beeinflusst erwartungsgemäß den Erweichungsbereich des Glases oberhalb von 650°C (Abb. 1.14f). Die Glasviskosität wird mit steigendem Anteil an Kristallphase zu höheren Temperaturen verschoben.

Tab. 1.6: Linearer thermischer Ausdehnungskoeffizient α (20-500°C) von Glasproben AF45 und (AF45+10 MgO) nach einer Wärmebehandlung zylindrische Probekörper
 PP - Pastenpulver (aus Siebdruckpaste rückgewonnenes Pulver)
 HC - Hexacelsian, CR - Cristobalit, C - Celsian

Probe	T / °C	t / h	$\alpha_{20-500^\circ\text{C}} / 10^{-6} \text{ K}^{-1}$	Kristallphasen, rel. Intensität
AF45	850	0.5	4.8	amorph
AF45	800	60	7.3	CR (30) C (15)
PP 686	800	60	7.1	CR (20)
AF45+10 MgO	850	60	11.4	HC (80) CR (50) C (25)
PP 688	800	60	6.5	HC (25)

- Bei der Probe FZ 688 (AF45+10 MgO) beeinflusst der vorgelagerte Fügenschritt nur geringfügig das Kristallisationsverhalten bei 850°C/60 h. Dadurch sind die TEC-Ergebnisse (Abb. 1.14d, e), erhalten nach einer Temperung bei 850°C / 60 h, sicherlich auch mit einem vorgeschaltetem Fügenschritt vergleichbar.
 Bei der Probe FZ 686 hingegen bewirkt ein vorgeschalteter Fügenschritt vor der Temperung bei 850°C/60 h eine erhebliche Reduktion der Kristallphase insbesondere des Cristobalits gegenüber einer einfachen Temperbehandlung bei 850°C/60 h. Deshalb ist in diesem Fall nur eine geringfügige Erhöhung des TEC gegenüber dem Grundglas zu erwarten.

1.4.5 Zusammenfassung

Ein Zusatz von MgO (10 ma-%) zum Glas AF45

- verbessert das Kristallisationsverhalten gegenüber dem Grundglas. Es sind insbesondere Kristallphasen unter praxisrelevanten Bedingungen im Volumen der Lotnaht zu erwarten.
- erhöht den Ausdehnungskoeffizienten durch größere Anteile Kristallphase (insbesondere Cristobalit) und reduziert den TEC-Mismatch zu den Fügepartnern nach dem Fügen erheblich. Mit zylinderförmigen Modellproben wurden TEC-Werte von $11 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ nachgewiesen, die damit den TEC-Werten der anderen Stackkomponenten entsprechen.
- erhöht bei intensiver MgO-Dispergierung die Viskosität und damit die Füge-temperatur. Dichte Fügungen wurden bei 1050 und 1100°C nachgewiesen.
- Bei geringerer MgO-Dispergierung können möglicherweise mit üblichen Füge-temperaturen (1000°C) dichte Fügungen erreichen werden.

1.5 Neue Gläser

1.5.1 Einführung

Bei der Kristallisation des Glases AF45 gibt es in der DTA/DSC keine exothermen Signale, was auf eine sehr langsame Kristallisation hindeutet. Die AF45-Folie kristallisiert träge und bevorzugt an freien Oberflächen, Grenzflächen und inneren Störungen (z.B. Blasen). Die Kristallisation von AF45-Pulver bzw. Paste erfolgt wegen der erheblich vergrößerten „inneren“ Oberfläche beschleunigt, wobei die Kristallisation selbst nach ca. 60 h bei Temperaturen zwischen 800 - 1000°C noch nicht abgeschlossen ist (vgl. Abschn. 1.6). Bei und oberhalb von 1000°C können sich einmal gebildete Kristalle wieder auflösen. Durch die Kristallisation wird die Viskosität des Glases erhöht. Wichtig ist beim Glas AF45, daß die Kristallisation langsam abläuft, so daß die Viskosität bei $T_F = 950^\circ\text{C}$ noch niedrig ist und der geforderte Absetzprozeß ablaufen kann. Die Kristallisationszeit liegt bei 800 - 1000°C bei >30 h.

Die Kristallphasen Cristobalit und Hexacelsian erhöhen den TEC wesentlich, allerdings ist der Modifikationswechsel des Cristobalit in der Abkühlphase bei 200°C mit einem beträchtlichen Volumenschwund (8%) verbunden, der zu Rissen in der Lotnaht führen kann. Daher ist die AF 45 nicht bzw. nur eingeschränkt zykliefähig, wobei die Menge Cristobalit entscheidend ist.

Parallel zu den Arbeiten am Glas AF45 wurden am IKTS und am ISC Würzburg neue Gläser entwickelt. Ziel war insbesondere, die Zykliefähigkeit des Lotglases zu erhöhen.

1.5.2 IKTS-Gläser

Diese Gläser orientieren sich hinsichtlich ihrer chemischen Zusammensetzung am Glas AF 45. Das Entwicklungsziel bestand darin, die geforderte langsame Kristallisation des Glases AF45 im Prinzip beizubehalten, gleichzeitig aber die Glaszusammensetzung so zu verändern, daß einerseits die Fließfähigkeit leicht verbessert und andererseits das Entstehen der Cristobalitphase weitgehend unterdrückt wird. Auf diese Weise sollte der durch Cristobalit verursachte Ausdehnungssprung im Temperaturbereich $\leq 300^\circ\text{C}$ und das damit verbundene Auftreten mechanischer Spannungen, die zu Rissen in der Fügenaht und damit zur Leckbildung führen können, vermieden werden. Dieses Ziel wurde durch veränderte Mengenverhältnisse der Hauptglasbestandteile sowie durch zusätzliche Einführung der Komponente MgO erreicht.

Ergebnisse:

- Bei einer Aufheizung bis 1000°C mit 5 K/min wird in der DTA kein Kristallisationspeak beobachtet
- Im Temperaturbereich von 800 - 1000°C wird bei Haltezeiten von >1 h als stärkste Phase Hexacelsian im Röntgenbeugungsdiagramm gefunden. Diese Phase bleibt im genannten Temperaturbereich stabil bis 60 h Haltezeit. An der Grenzfläche zum Interconnector wurde als Reaktionsphase der Spinell MgCr_2O_4 gefunden.
- In der DTA tritt bei 1050°C ein exotherme Peak auf, der mit der Bildung einer MgSiO_3 -Phase (Protoenstatit) verbunden ist. Andere MgO haltige Phasen werden beobachtet.

1.5.3 ISC-Gläser

Im Unterschied zur AF 45 zeigen die ISC-Gläser (insbesondere bei den favorisierten Varianten MCB.6 und MCB.9) eine deutlich stärkere Kristallisationstendenz, die sich durch entsprechend ausgeprägte exotherme DTA-Signale zu erkennen gibt. Die mit Kristallisationsvorgängen zwangsläufig verbundene Erhöhung der Glasviskosität ist unzuweckmäßig für das gewünschte Absetzen des Stacks bei Füge­temperatur. Auch liegen die Kristallisationszeiten unterhalb der Mindestforderung von 10 h.

Unabhängig von der nicht optimalen Kristallisationskinetik nähert sich die Glaskeramik durch die Hauptkristallphase Clinoenstatit zunächst in vorteilhafter Weise an das Wärmedehnungsverhalten des Interconnector-Materials an. Allerdings ist diese Phase unter Langzeitauslagerungen bei Betriebstemperatur nicht stabil. Aufgrund der zu schnellen Kristallisation, des langsamen Zerfalls der Enstatitphase und der Bildung einer nachteiligen Reaktionsphase an der Grenzfläche zum Interconnector ist eine Verwendung der ISC-Gläser im Siemens-Konzept nicht möglich (vgl. Abschn. 1.6).

1.6 Langzeitverhalten von Lotgläsern

- Ziel der Untersuchungen war es, den nach dem Fügeprozeß eingestellten Phasenbestand nach längerer Auslagerungszeit der Lotgläser unter praxisrelevanten Bedingungen zu kontrollieren. Dazu wurden Fügeproben IC/IC bei 850°C bis zu 400 h an Luft ausgelagert. Die Proben wurden bzgl. Leckrate, TEC und Phasenbestand charakterisiert.
- Untersuchung zur Langzeitstabilität der neuen Lotgläser bei der Einsatztemperatur fehlen weitgehend. So sind z.B. die in der Spezifikation geforderten Daten an den MCB-Gläsern vorwiegend nach einer Temperbehandlung: 880°C/30 min + 950°C/3 h ermittelt worden (generell alle im ISC gemessenen Parameter).
- Aus der Darstellung kristallisierender Glases im ZTU-Diagramm [1] ist ersichtlich, daß die Art der Kristallphasen und ihr Anteil in der Glaskeramik von dem Temperatur-Zeit-Profil abhängen. Da die Bildung und Umbildung von Kristallphasen diffusionskontrollierte Prozesse sind und Zeit beanspruchen, können erst Langzeitauslagerungen über einen stabilen Phasenbestand in der Glaskeramik Auskunft geben. Bei der MCB.9 wurde z.B. nach einer Auslagerung von 60h bei 850°C eine neue Phase gefunden, die zunächst nach dem Fügen bei 950°C überhaupt nicht präsent war.
- Getestet wurden folgende Gläser bzw. die daraus hergestellten Siebdruckpasten:

a) MCB.6 (ISC)	Charge 0	FZ 838 (PM - B),
	Charge 2.1	FZ 858 (PM - W),
b) So 3 (IKTS)		FZ 855 (PM - W)
c) AF 45 (ohne As)		FZ 856 (SSM), FZ 881 (PM - W)

- d) AF45 (ohne As) mit 2, 4, 7.5 MgO FZ 882, FZ 883, FZ 885 (PM - W)
 PM - Planetenkugelmühle, SSM - Scheibenschwingmühle
 B - Butanolmahlung, W - Wassermahlung

nach folgendem Temperaturprofil a) - c):

RT $\xrightarrow{2\text{ K/min}}$ 950°C / 3 h $\xrightarrow{2\text{ K/min}}$ 850°C / (2 ... 400) h $\xrightarrow{2\text{ K/min}}$ RT

bzw. d):

RT $\xrightarrow{2\text{ K/min}}$ 1000°C / 30 min $\xrightarrow{2\text{ K/min}}$ 950°C / 3 h $\xrightarrow{2\text{ K/min}}$
 850°C / (2 ... 400) h $\xrightarrow{2\text{ K/min}}$ RT

- In diesen Gläsern treten folgende Kristallphasen auf:

* MgSiO₃: Enstatit in folgenden Modifikationen

- Orthoenstatit (< 1000°C)

- Clinoenstatit (< 1000°C) $\alpha = 7.8 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ (100 - 200°C) [4]

$\alpha = 9.0 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ [5]

- Protoenstatit (> 1000°C) $\alpha = 11.0 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ [5]

* BaO · Al₂O₃ · 2 SiO₂; (BaO, SrO) · Al₂O₃ · 2 SiO₂ : BAS - SAS in folgenden Modifikationen:

- Celsian (monoklin) $\alpha_{20 \dots 1000^\circ\text{C}} = 2.29 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ (BAS) [2]

$\alpha_{20 \dots 800^\circ\text{C}} = 2.7 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ (SAS) [2]

- Hexacelsian (hexagonal) $\alpha_{20 \dots 300^\circ\text{C}} = 7.1 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ (BAS) [2]

$\alpha_{300 \dots 1000} = 8.0 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ (BAS) [2]

Sr stabilisiert die monokline (für T < 1590°C thermodynamisch stabile) Celsianphase [2]. In MCB.6 (5 ma% SrO) wurde nur die monokline Phase gefunden.

* SiO₂: Cristobalit (Modifikationswechsel bei ca. 200°C)

$\alpha_{20 \dots 300^\circ\text{C}} = 50 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ [3]

* SiO₂: Quarz (Modifikationswechsel bei 570°C)

$\alpha_{20 \dots 600^\circ\text{C}} = 23.7 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ [3]

Zu den hohen α -Werten beim SiO₂ trägt stark die Volumenänderung beim Modifikationswechsel bei (8% bei Cristobalit und 3% bei Quarz)

- Um die in der Spezifikation festgelegten TEC-Anforderungen des Lotglases zu erfüllen, sollten folgende Kristallphasen dominant sein:

- in MCB.6: Enstatit, Quarz (nur geringe Mengen)

- in So - 3: Hexacelsian

- in AF45: Hexacelsian, Cristobalit (nur geringe Mengen)

- Die Ergebnisse - Kristallphasen, Leckrate, Bruchmodus in Abhängigkeit von der Auslagerungszeit bei 850°C - sind in Tab. 1.7 und Abb. 1.15 zusammengestellt.

- Bei den MCB.6-Proben wird eine nach der Lötung zunächst dichte Fügung in der Auslagerungszeit immer schlechter. Bei der FZ 858 ist nach 200 h Auslagerung die mechanische Stabilität nicht mehr gewährleistet; die Fügenaht bricht auf (vermutlich während der Abkühlung). Die Bruchfläche ist glatt und

eben und nahezu mit der Grenzfläche Glas/Interconnector identisch. Die mit Glas hinterlegte Bruchfläche (schwarz verfärbt) zeigt aber im Beugungsdiagramm stets den Interconnector-Reflex (bei 44.5°), d.h. die eigentliche Bruchfläche liegt dicht unterhalb der Grenzfläche im Interconnector. Bei der FZ 838 liegt die Bruchfläche im Glas, die Fügenaht wies allerdings nur eine geringe Festigkeit auf.

Tab. 1.7: Ergebnisse an gefügten und ausgelagerten Proben
(Leckrate in mbar · l / s)

t / h bei 850°C	MCB.6		So 3	AF 45
	FZ 838	FZ 858	FZ 855	FZ 856
2	$2 \cdot 10^{-8}$ BF: Glas	$1 \cdot 10^{-8}$ BF: GF	$4 \cdot 10^{-8}$ BF: Glas	$7 \cdot 10^{-9}$ BF: Glas
50	GL BF: Glas	$4 \cdot 10^{-9}$ BF: GF	$2 \cdot 10^{-9}$ BF: GF / Glas	
100	GL BF: Glas		$1 \cdot 10^{-7}$ BF: GF	
200	GL BF: Glas	⊗ BF: GF	$6 \cdot 10^{-9}$ BF: GF	$6 \cdot 10^{-9}$ BF: Glas
400	GL BF: Glas	⊗ BF: GF	$8 \cdot 10^{-7}$ BF:GF	$3 \cdot 10^{-8}$ BF: GF

BF - Bruchfläche

GF - Grenzfläche zum IC

GL - Grobleck ($> 10^{-2}$ mbar l/s)

⊗ - Lotnaht nach Abkühlung offen (Bruch vermutlich im Abkühlprozeß)

- Bei den So3-Proben sind die Fügungen in der Beobachtungszeit dicht und fest, zeigen aber mit steigender Auslagerungszeit eine Tendenz zur Verschlechterung. Die Bruchfläche, die zunächst im Glas liegt, verschiebt sich bei $t > 50$ h an die Grenzfläche mit den gleichen Merkmalen wie bei der MCB.6 - FZ 858. Ein spontaner Bruch tritt in der Beobachtungszeit allerdings nicht auf.
- Bei den AF45-Proben sind die Fügungen in der Beobachtungszeit dicht und fest und ohne Anzeichen einer Verschlechterung. Die Bruchfläche liegt im Glas; bei 400 h Auslagerungszeit an der Grenzfläche. Im Unterschied zum Glas MCB.6 ist die Grenzfläche schwarz (nicht metallisch blank), die Bruchfläche liegt damit nicht im Interconnector.
- Die nach der Lötung bei 950°C vorhandenen Kristallphasen und ihre Anteile sind in der Auslagerungsphase bei 850°C nicht stabil (Abb. 1.15). Das ist ein wesentlicher Unterschied zu kommerziellen Glaskeramiken für Einsatztemperaturen unter 200°C. Bei diesen Glaskeramiken sind die erzeugten Kri-

stallphasen langzeitstabil ($T < 200^\circ\text{C}$), auch wenn sie sich nicht im thermodynamischen Gleichgewicht befinden. Bei $T > 800^\circ\text{C}$ sind aber kinetische Hemmungen weitgehend abgebaut. Das System bewegt sich zum Gleichgewichtszustand. Dadurch sind Phasenänderungen bei 850°C nach einem Lötprozeß bei 950°C durchaus möglich.

- Beim Glas MCB.6 wird mit der Auslagerungszeit die Enstatitphase sukzessiv abgebaut und ist nach 400 h nicht mehr (FZ838) bzw. nur noch schwach (FZ 858) nachweisbar (Abb. 1.15). Parallel dazu erhöht sich der Celsiananteil. Das beim Abbau von Enstatit freiwerdende SiO_2 kristallisiert als Quarz, der nach 400 h Auslagerungszeit die dominierende Phase ist. Quarz ist unmittelbar nach der Lötung nicht präsent. Nach 400 h Auslagerungszeit scheint ein stabiler Phasenbestand im wesentlichen erreicht zu sein. Die beobachteten Phasen sind die thermodynamisch stabilen Modifikationen bei 850°C . Trotz eines MgO-Anteils im Glas von 20 ma% wird nach 400 h keine Mg-haltige Phase im Beugungsdiagramm nachgewiesen (bis auf Enstatitreste). Es ist mit einem Restglasanteil von $\geq 36 \text{ mol}\%$ zu rechnen, der überwiegend aus Magnesium- und Boroxid besteht. Nach [1] existiert ein Glasgebiet in diesem binären System zwischen 57.0 - 55.8 mol% B_2O_3 , d.h. ein großer Anteil von MgO könnte mit B_2O_3 durchaus das Restglas bilden.
- Beim Glas So 3 werden 5 Kristallphasen gefunden (Abb. 1.15). Über die Auslagerungszeit von 400 h dominiert Hexacelsian. Es wandelt sich für $t > 200 \text{ h}$ langsam in die bei 850°C thermodynamisch stabile Celsianphase um. Daneben sind Quarz und Cristobalit präsent. Die Enstatitphase ist wie im Glas MCB.6 nicht stabil und nach 200 h nicht mehr nachweisbar. Ein Gleichgewichtszustand scheint nach 400 h noch nicht erreicht zu sein. Zwei unterschiedliche SiO_2 -Modifikationen sollten über lange Zeiten nicht stabil nebeneinander existieren können.
Das Restglas ist ein Borglas mit Barium- und Magnesiumoxid.
- Die AF45-Proben waren nach dem Fügeprozeß und 2 h Auslagerung bei 850°C zunächst noch amorph (Abb. 1.15). Die Kristallisation setzt erst danach ein und erreicht nach ca. 200 h einen fast stabilen Zustand. Es dominiert Hexacelsian, wobei die Umwandlung Hexacelsian \rightarrow Celsian mit negativen Auswirkungen auf den TEC bis 400 h Auslagerungszeit nicht beobachtet wurde. Das zunächst vorliegende Cristobalit scheint sich sehr langsam in Quarz umzuwandeln (die bei 850°C thermodynamisch stabile Phase), wobei nach 400 h diese Entwicklung noch nicht abgeschlossen erscheint. Diese Umwandlung wurde allerdings nicht überall in der Lotnaht nachgewiesen.
Falls SiO_2 vollständig auskristallisiert besteht das Restglas aus Bor- und Bariumoxid. Nach [1] existiert ein Glasgebiet in diesem binären System zwischen 83.0 - 60.2 mol% B_2O_3 , d.h. die beiden Restkomponenten könnten ein stabiles Glas bilden.
- Die Grenzbereiche der Fügenaht am Interconnector unterscheiden sich bei den Mg-haltigen Gläsern MCB.6 und So3 deutlich vom Volumen der Lotnaht. Das Glas ist schwärzlich verfärbt vermutlich durch Eindiffusion von Cr^{3+} -Ionen. An der Grenzfläche tritt eine Reaktionsschicht auf, in der zwei Spi-

nellphasen röntgenographisch nachgewiesen wurden: MgCr_2O_4 und FeCr_2O_4 . In der Reaktionsschicht wird ein Teil des MgO des Glases eingebaut. In Abb. 1.16 ist der beschriebene Aufbau der Lotnaht schematisch dargestellt.

Die AF45-Proben zeigen ebenfalls eine scharze Glasverfärbung durch Cr^{3+} -Ionen. Im Unterschied zu den MgO -haltigen Gläsern wurde keine Reaktionsschicht an der Grenzfläche zum Interconnector gefunden. Ein geringer Anteil von Cr_2O_3 konnte nachgewiesen werden.

- Zur Abschätzung der Spannungsverhältnisse an der Grenzfläche ist der Ausdehnungskoeffizient der Spinelle von Interesse. Da aus der Literatur keine Werte bekannt sind, wurde dieser für MgCr_2O_4 bestimmt. Eine stöchiometrisch eingewogene Pulverprobe (gepreßter Zylinder) wurde bei $1400^\circ\text{C} / 50 \text{ h}$ getempert. Das Röntgenbeugungsdiagramm weist eine vollständige Umsetzung der Ausgangsstoffe in den Spinell nach. Die TMA-Messung liefert einen Ausdehnungskoeffizienten von $\alpha = 6.9 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ für $30 \dots 850^\circ\text{C}$ (Abb. 1.17). Damit sollte es in der Reaktionsschicht beim Abkühlen zu erheblichen Druckspannungen kommen, da ein Abbau der Spannungen durch eine plastische Verformung nicht zu erwarten ist. Möglicherweise sind diese Spannungen die Ursache des beobachteten spontanen Bruchs bei den MCB.6-Fügeproben bei längerer Auslagerung.
- Die Umkristallisation der Gläser MCB.6 und So3 mit der Auslagerungszeit sollte Änderungen des Ausdehnungskoeffizienten nach sich ziehen. Bei MCB.6 müßte z.B. der steigende Celsius- und der schwindende Enstatitanteil den effektiven Ausdehnungskoeffizienten zu kleineren Werten verschieben. Die Quarzphase - es handelt sich um die α -Modifikation - könnte dieser Änderung entgegenwirken.
- Die TEC-Messung (Abb. 1.18a) liefert für den Ausdehnungskoeffizienten der
 - ausgelagerten MCB.6-Probe $\alpha = 8.4 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ ($35 \dots 850^\circ\text{C}$).
 - Im Vergleich dazu liefert eine
 - nichtausgelagerte MCB.6-Probe $\alpha = 12.9 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ ($20 \dots 900^\circ\text{C}$).
 Die Probe MCB.6 verhält sich wie ein starrer Körper, der Einfluß eines Restglases auf den Kurvenverlauf ist kaum erkennbar. Spannungen durch thermischen Mismatch mit dem Interconnector sollten im untersuchten Bereich nicht abgebaut werden können.
- Die TEC-Messung (Abb. 1.18b) liefert für den Ausdehnungskoeffizienten der
 - ausgelagerten So3-Probe $\alpha = 8.2 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ ($35 \dots 620^\circ\text{C}$).
 Zu Beginn der Auslagerung war die Probe zunächst noch amorph. Der berechnete TEC des Glases (nach Appen) liegt bei $\alpha = 5.0 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$. Der Kurvenverlauf der ausgelagerten Probe ist gegenüber dem der MCB.6-Probe stark verändert. Zunächst ist die Cristobaliumwandlung bei ca. 230°C an dem aufgesetzten „Buckel“ deutlich erkennbar. Ferner liegt ein starker Einfluß der Restglasphase vor, die den Anstieg oberhalb von $T_g \approx 610^\circ\text{C}$ bewirkt. Oberhalb von T_g können Spannungen durch viskoses Fließen der Restglasphase abgebaut werden.
- Zu Poren in der Lotnaht kann folgendes festgehalten werden. Bei den MCB.6- und So3-Lotnähten treten in der weißen Glaskeramiksicht im mittleren Teil der Lotnaht (Abb. 1.16) gehäuft Poren auf ($<10 \mu\text{m}$), während

die schwärzlich verfärbten Glaszonen im Randbereich frei von Poren sind. Die mittlere Schicht verliert dadurch deutlich an Festigkeit. Die Ursache der Blasen und ihrer unregelmäßigen Verteilung sind noch unklar.

Die Lotnähte beim Glas AF45 sind weitgehend frei von Blasen, das Glas hat eine hohe Festigkeit.

- Die erhaltungsmikroskopischen Ergebnisse der drei untersuchten Gläser sind in Abb. 1.19 zusammengestellt. Zunächst ist bei allen drei Gläsern ein Schwinden ohne Formänderung erkennbar.
Die AF45-Probe zeigt danach typische Glaseigenschaften, d.h. eine stetige Formänderung mit der Temperatur (Eckenabrundung, Kugelpunkt, Halbkugelpunkt). Das deutet auf keine oder eine nur langsame Kristallisation hin, die die Glaseigenschaften nur unwesentlich verändert.
Die MCB.6-Probe verändert ihre Form zwischen 850 und 1100°C nahezu nicht. Eine stark einsetzende Kristallisation bewirkt, daß sich die Probe wie ein starrer Körper verhält.
Die So3-Probe liegt in ihrem Verhalten zwischen den oben diskutierten Gläsern. Hier steht die Form des Probekörpers zwischen 950 und 1050°C, was auf eine moderate Kristallisation hindeutet.
Der Kugelpunkt liegt bei einer Viskosität von etwa 10^5 Pas, das entspricht der Anforderung beim Fügen.
- Die im Glas AF45 ablaufenden Kristallisationsvorgänge können sowohl bzgl. ihrer Geschwindigkeit als auch bzgl. der Phasenanteile durch die MgO-Menge weitgehend gesteuert werden. Je höher der MgO-Anteil, desto schneller kristallisiert das Glas. In Abb. 1.20 ist die Phasenverteilung in Abhängigkeit vom MgO-Gehalt nach einer Auslagerung bei 850°C/400 h wiedergegeben. Es ist klar ersichtlich, daß MgO-Gehalte unter 5 ma% die Hexacelsianphase stabilisieren (die Umwandlung in Celsian damit nicht stattfindet) und den Cristobalitanteil begrenzen. Ferner wurde das Viskositätsverhalten ausgelagerter AF45-Proben mit unterschiedlichen MgO-Anteilen mit einem Parallelplatten-Plastometer bestimmt. Die nach der Vogel-Fulcher-Tammann-Gleichung extrapolierten Kurven sind in Abb. 1.21 zusammengestellt. Für das nicht bzw. nur schwach kristallisierte Glas decken sich die gemessenen Kurven mit den Herstellerangaben. Mit steigender Auslagerungszeit steigt die Viskosität der Gläser auf Werte $>10^{10}$ dPas (10^{10} dPas ist die Meßgrenze des Verfahrens). Mit den 2 bzw. 4ma% MgO-haltigen AF45-Gläsern wird damit das Anforderungsprofil bzgl. Viskosität (Abschn. 1.2) erfüllt.
- Nach den vorliegenden Langzeitauslagerungen kann für die untersuchten Gläser für ihre Eignung in der SOFC folgende Einschätzung getroffen werden. Dabei wurde ein in der Auslagerungszeit sich bzgl. der Kristallphasen veränderndes System als negativ gewertet.
 - MCB.6:
 - negativ: - sehr schnelle Kristallisation oberhalb von 800°C
 - Phasenveränderungen in der Auslagerungszeit mit Auswirkungen auf den TEC
 - Bildung einer Reaktionsschicht am blanken Interconnector mit ungünstigem TEC

- Undichtigkeiten und spontaner Bruch an der Grenzfläche beim Abkühlen bei längeren Auslagerungszeiten
- gegenwärtig starke Porenbildung im mittleren Bereich der Lotnaht
- So 3:
 - positiv: - moderate Kristallisation, die Absetzen bei 950°C gewährleisten sollte
 - negativ: - Phasenveränderungen in der Auslagerungszeit mit Auswirkungen auf den TEC
 - Bildung einer Reaktionsschicht mit dem blanken Interconnector mit ungünstigem TEC
 - gegenwärtig starke Porenbildung im mittleren Bereich der Lotnaht
- AF45 (ohne As) mit (2 ... 4) ma% MgO:
 - positiv: - sehr langsame Kristallisation, Absetzen sicher gewährleistet
 - Kristallphasen in der Auslagerung relativ stabil
 - keine Reaktionsschicht am blanken Interconnector
 - wenig Poren in der Lotnaht
 - feste Fügenaht, die Leckanforderung auch nach Auslagerung erfüllt.

Von den drei untersuchten Gläsern erfüllt nur das Glas AF45 (ohne As) mit (2... 4) ma% MgO die gestellten Anforderungen. Die Lottemperatur sollte zwischen 950 und 1000°C liegen. Der MgO-Zusatz verbessert das Kristallisationsverhalten und verschiebt den TEC in den geforderten Bereich.

1.7 Ursachen für eine Blasenbildung in Lotgläsern

In den Glaskeramik-Fügenähten wurden sowohl an Modellproben als auch an Stacks häufig Blasen beobachtet, wobei diese unterschiedliche Größe haben können. Selbst wenn die an die Fügung gestellten Anforderungen erfüllt werden, sind diese Blasen nicht erwünscht, weil sie die Festigkeit der Lotnaht vermindern und ihr Langzeitverhalten bei der Betriebstemperatur der SOFC nicht bekannt ist. Zur Vermeidung dieser Blasen müssen die Mechanismen ihrer Entstehung, die sehr vielfältig sein können, untersucht werden. In der nachfolgenden Übersicht (Tab. 1.8) sind mögliche Ursachen für eine Blasenbildung in Lotgläsern zusammengestellt. Die Einzelpunkte werden im folgenden in Bezug auf das vorliegende Problem diskutiert.

1. Blasen können entstehen, wenn Luft im Herstellungsprozeß, d.h. beim Schmelzen und Abkühlen des Glases, eingeschlossen wird. Zur Vermeidung wird vielen Gläsern insbesondere solchen für optische Zwecke bei der Herstellung ein Läuterungsmittel zugesetzt, beim Glas AF45 ist das Läuterungsmittel Arsenoxid. Die für optische Zwecke hergestellte AF45-Folie zeigt keinerlei Einschlüsse. Eine arsenoxidfreies AF45-Glas zeigt bei gleicher Herstellung eine Vielzahl von Blasen. Diese Blasen können bei Einsatz von Folie als Lotmaterial ggf. bis in die Lotnaht erhalten bleiben. Im vorliegenden Fall nicht relevant.

Tab. 1.8: Ursachen für eine Blasenbildung in Lotgläsern

Ursache von Blasen	Spezifikation der Ursache
A. eingeschlossenes Gas	<ol style="list-style-type: none"> 1. von der Glasherstellung 2. von Sinterprozessen bei der Verwendung von Glaspulver z.B. in Siebdruckpasten 3. vom Fügspalt 4. von Siebdruckpasten bzw. durch Siebdruck
B. gelöstes Gas	<ol style="list-style-type: none"> 5. Temperaturabhängigkeit der Gaslöslichkeit
C: chemische Reaktionen mit Gasbildung	<ol style="list-style-type: none"> 6. von Komponenten des Glases untereinander 7. von Glas und durch Bearbeitungsschritte eingebrachten Stoffen (Mahlbehälterabrieb, organische Rückstände u.a.) 8. von Glas mit Fügepartnern (Interconnector) 9. von Glas mit Verunreinigungen
D. Kristallisation des Glases	<ol style="list-style-type: none"> 10. Volumenänderung Glas → Kristall

2. Bei Anwendung eines Sinterprozesses zur Ausbildung der Lotnaht z.B. bei Einsatz von Siebdruckschichten oder Grünfolie kann die Porosität des Grünkörpers (i.a. 40 ... 50%) ganz oder teilweise in die Lotverbindung übernommen werden. Normalerweise soll durch einen der Lötung vorgelagerten separaten Anglasprozeß mit offener Oberfläche ein dichter Körper des Lotglases realisiert werden. Bei Gläsern kann sich vor dem Schwindungsende eine dichte Oberflächenhaug ausbilden, die die nach vorhandene Porosität einschließt. Diese Poren treten in der Lotnaht als Blasen in Erscheinung. Selbst bei hohen Temperaturen, die eine Blasenvergrößerung und eine abnehmenden Viskosität des Glases bewirken, entweichen diese Blasen i.a. nicht aus dem Lotspalt. Im vorliegenden Fall mögliche Ursache eines Teils der Blasen.
3. Bei einer schlechten Passung der Fügepartner vorhandene Spalte und kleine Hohlräume können bis in der Lotnaht erhalten bleiben und treten dann als Blasen auf. Insbesondere bei angeglaskten Fügeteilen ist die Glasoberfläche nie völlig eben, so daß beim Aufeinanderlegen der Fügepartner Hohlräume entstehen, die beim Fügeprozeß erhalten bleiben können. Das tritt dann auf, wenn der Fügspalt nicht von innen her verfließt. In Schliffen dokumentiert sich dann häufig die Fügestelle durch eine partiell offene Naht. Dadurch wird auch die Festigkeit der Fügung herabgesetzt. Im vorliegenden Fall als Ursache insbesondere großer Blasen möglich.
4. Bei der Verwendung von Siebdruckpasten als Lotmittel ergeben sich weitere Möglichkeiten für eine Blasenbildung durch
 - Gasblasen in der Paste, die „mitgedruckt“ werden und

- eine Blasenbildung unmittelbar beim Siebdruck, wobei die Blasen unter den Schnittstellen der Drähte des Siebdrucknetzes entstehen (abhängig von der Konsistenz der Paste und der Schichtdicke). Diese Blasen sind entsprechend der Geometrie des Siebdrucknetzes angeordnet. Auch diese Blasen verbleiben in der Regel beim Trocken- und Sinterprozeß in der Schicht. Solche Blasen wurden vereinzelt durch ihre geometrische Anordnung nachgewiesen.
5. Bei der Herstellungstemperatur des Glases (AF45 >1500°C) ist die Gaslöslichkeit z.B. für Sauerstoff und Stickstoff größer als bei Füge- bzw. Arbeitstemperatur. Diese gelösten Gase sollten beim Fügen bzw. im Betrieb der Zelle freigesetzt werden, wobei diese Gase in der Lotnaht Blasen bilden können. Dieser Effekt wurde vielfach diskutiert und kann für den vorliegenden Fall nicht ausgeschlossen werden.
 6. Eine inhärente Reaktion im Glas beim Löten, bei der Gas freigesetzt wird. Da die Gläser bei wesentlich höheren Temperaturen als Löttemperatur geschmolzen werden, ist eine nachträgliche Reaktion der Glasbestandteile bei Löttemperatur i.a. nicht zu erwarten. Allerdings muß berücksichtigt werden, daß die Stabilität einer Phase selbst temperaturabhängig sein kann. Bei AF45 wurde die Bildung von Aluminiumborat als thermodynamisch mögliche Reaktion beim Löten diskutiert, ein Nachweis dafür fehlt bisher.
 7. Wahrscheinlicher ist, daß bei technologischen Schritten nach der Glasherstellung Stoffe eingetragen werden, die bei Löttemperatur dann mit dem Glas reagieren und Gas freisetzen. Das könnten beispielsweise ein Abrieb von der Glasmahlung, organische Reste von Pulvervorbehandlungen und von Siebdruckpasten sein.
Wir beobachteten bei der Glasmahlung eine sehr starke Abhängigkeit vom verwendeten Mahlmedium auf eine Blasenbildung im Glas. Für Siebdruckpasten erfolgt die Aufbereitung des Glases in Planetenkugelmöhlen. Wird dort als Mahlflüssigkeit Buthanol oder ein Alkohol eingesetzt, tritt oberhalb des Transformationspunktes im Glas eine sehr starke Blasenbildung auf, die bei Verwendung von Wasser als Mahlmedium nicht beobachtet wird.
 8. Eine Reaktion des Glases mit den Fügepartnern, bei der Gas freigesetzt wird. Im vorliegenden Fall ist eine Reaktion des AF45-Glases mit dem Interconnectormaterial Materialien (YSZ) möglich. Reaktionen zwischen Glas und Chrom mit Gasfreisetzung sind aus der Literatur bekannt [6]. Bei AF45 tritt eine Reaktion zwischen dem Glas und dem Interconnectormaterial auf, bei der sich ebenfalls Blasen bilden. Als Mechanismus wird die folgende Reaktion, die durch Experimente nahegelegt wird, angenommen:

$$2 (\text{As}_2\text{O}_3)_{\text{Glas}} + 6 \text{Cr} = (\text{As}_4)_{\text{Gas}} + 6 (\text{CrO})_{\text{Glas}}$$
 Bei arsenfreiem Glas AF45 werden diese Reaktions-Gasblasen nicht beobachtet. Deshalb wurde zuletzt As-freies Glas AF45 eingesetzt.
 9. Ferner können die Fügepartner oberflächlich verunreinigt sein, wobei diese Verunreinigungen in Verbindung mit dem Glas eine Reaktion mit Gasbildung auslösen. Das wurde für den Fall des Interconnectormaterials immer wieder diskutiert (sog. „Dreckeffekt“) und führte zu sorgfältigen Säuberungsmaß-

nahmen der IC-Oberfläche vor der Lötung. Es wurde dadurch keine Verbesserung bzgl. Blasen in der Lotnaht erreicht.

10. Bei einer Kristallisation des Glases kommt es bei der Kristallbildung in der Regel zu einer Volumenreduktion, weil die Atome im Kristall dichter als im Glas gepackt sind. Die Kristallbildung erfolgt beim Glas oberhalb von T_g , d.h. in einem (hoch)viskosen Zustand des Glases. Volumenänderungen im Glas sollten durch viskoses Fließen ausgeglichen werden können, in speziellen Fällen dokumentiert sich diese aber durch Blasen im kristallisierenden Glas. Könnte evtl. im vorliegenden Fall möglich sein.

1.8 Siebdruck höherer Schichtdicken und großer Strukturen

1.8.1 Generelles Problem

Mittels Siebdruck sind hohe Schichtdicken auf zwei Wegen möglich:

- Durch entsprechende Auslegung der Drucksiebe [Maschenzahl, Drahtdurchmesser (\Rightarrow Gewebedicke), Emulsionsdicke] und Wahl spezieller Druckparameter [Rakelhubkraft in Abhängigkeit von Rakelwinkel, Rakelgeschwindigkeit, Rakeldruck, Pastenviskosität und Pastenvolumen].

Problem: Mit zunehmender Naßschichtdicke wächst die Gefahr der Bildung von Rissen bei der Schichttrocknung durch die Kinetik der Lösungsmittelentfernung und Schichtpackung.

Zu prüfen ist die Möglichkeit der Rissevermeidung durch Trocknung unter kontrollierter Befeuchtung der Atmosphäre.

- Durch Schichtaufbau mittels Mehrfachdruck mit optimierten Drucksieben und Zwischentrocknung der einzelnen Druckschichten.

Stand der Sieboptimierung: Maschenzahl 80 120 mesh
Drahtdurchmesser 65 100 μm
Emulsionsdicke 50 100 μm

Bei Einhaltung folgender Faustregeln für die Siebparameterwahl

$$b_S \sim 3 l_R$$

$$l_S \sim 2 s_R$$

$$h_A \sim (0.002 - 0.005) b_S$$

b_S Siebbreite

l_S Sieblänge

l_R Rakellänge

s_R Rakelweg

h_A Absprunghöhe

konnten auf diesem Wege Substrate bis $(50 \times 50) \text{ mm}^2$ mit den Glasrahmen angepaßten Strukturen erfolgreich bedruckt werden.

Ein prinzipielles Problem ist dabei, daß mit zunehmender Schichtdicke die Siebebene durch verringerte Rakelzustellung oder Absenkung des Drucktisches der Schichthöhe nachgeführt werden muß. Das führt dazu, daß die Emulsionsschicht im Drucktakt das Substrat nicht mehr abdichtet, was sich durch den verringerten Unterdruck bei der Siebauslösung auf die Maschenentleerung negativ auswirkt [geringeres Schichtvolumen (\Rightarrow Schichtdicke), zugesetzte Maschen].

In der Folge ist eine häufige Siebreinigung erforderlich.

1.8.2 Siebdruck von Glas-Isolationsschichten

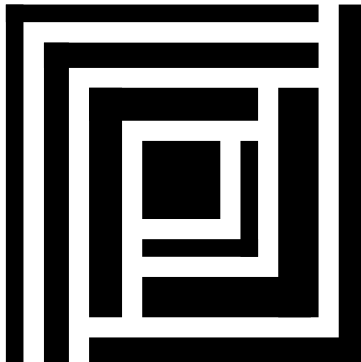
1.8.2.1 Layout-Abmessungen für Glasschichten

Tab. 1.9: Layout-Abmessungen

Stack	Zone Lay out - Bezeichnung	Dicke [μm]	Breite [mm]
Short Stack50/1 Aufbau D01-2	Spinell \Leftrightarrow BIP Glaslotfolie 2 Glaslotfolie 1	290 \pm 10 145 \pm 5	3.5 3.5 8.5
	Spinell \Leftrightarrow YSZ Glasrähmchen	200 \pm 10	3.0
Stack 50/16-1.B Aufbau 2.2	Keramik \Leftrightarrow BIP Lotrahmen außen	200 \pm 10	4.0 5.0
	Glaslotfolie Variante 1	145 \pm 5	5.0 5.1 7.0
	Keramik \Leftrightarrow YSZ Lotrahmen innen	145 \pm 5	4.35 9.1

1.8.2.2 Teststruktur

- Ausgehend von den Layout-Abmessungen der erforderlichen Glas-Isolations-schichten wurde eine Teststruktur („Gla-test“) mit folgenden Struktur-elementen festgelegt:



Strukturbreiten 2, 3, 4, 5 mm als Winkel

Strukturbreite 10 mm als Quadrat

- Die Auslegung als Winkel ermöglicht die Beurteilung des Druckbildes der Streifen parallel und senkrecht zur Druckrichtung.
- Der 3 mm breite Winkel wurde zweimal ausgelegt, so daß der Druck eines entsprechenden quadratischen Rahmens prinzipiell simuliert wird.

1.8.2.3 Auswahl von Drucksieben

- Maschenzahl, Gewebedicke und Emulsionsschichtdicke sind die wesentlichen Parameter zur Steuerung der Dicke der gedruckten Schichten.
- Im Interesse einer einigermaßen ebenen Schichtoberfläche und ausreichenden Randschärfe [insbesondere bei schmalen Strukturen (3 mm)], sollte die Maschenzahl ≥ 80 Maschen / Zoll (mesh) sein. Andererseits verringert sich mit steigender Mesh - Zahl die pro Druckschritt zu erzielende Schichtdicke. Testdrucke mit einem 40 mesh - Polyestersieb (250 μm - Schicht in drei Druckschritten) ergaben bzgl. der Oberflächenrauigkeit unbefriedigende Ergebnisse (RZ_{max} ca. 70 μm).
- Mittels eines 180 mesh-Edelstahlsiebes konnte der RZ_{max} -Wert zwar auf ca. 28 μm gesenkt werden, aber für eine Schichtdicke von 250 μm waren 9 Druckschritte erforderlich.
- Bei Strukturbreiten ≥ 2 mm bilden sich in Abhängigkeit von der Emulsionsschichtdicke mehr oder weniger hohe Randwülste, die die Einhaltung der Ebenheitsanforderungen beeinträchtigen, deshalb kann die Schichtdicke auch mittels der Emulsionsschicht nur in begrenztem Maße erhöht werden.

1.8.2.4 Ergebnisse

- Es wurden Schichten realisiert mit zwei 80 mesh - Edelstahlsieben mit 100 bzw. 40 µm Emulsionsdicke. Nur bei der niedrigen Emulsionsdicke liegen die Unebenheiten der einzelnen Strukturen im geforderten Bereich (RZ_{\max} 15 ... 20). Dazu addieren sich jedoch noch Schichtdickenunterschiede, wenn über die gesamte Platte gemessen wird, so daß die Ebenheitsforderung von $\pm 5 \dots 10 \mu\text{m}$ nicht erfüllt wird.
- Beim Anglasen der getrockneten Schichten (850°C) wurde keine wesentliche Verbesserung der Oberflächengüte erreicht, da nur feine Rauigkeiten ausgeglichen werden.
- Eine wesentliche Verbesserung der Ebenheit der Glasschichten läßt sich durch Schleifen der Schichten erzielen. Sowohl getrocknete (Trockenschliff) als auch angeglaste Schichten (Naßschliff) ließen sich ohne Beschädigung der Schichtstrukturen planschleifen. Erforderlich ist die Bearbeitung auf einer Schleifmaschine, da per Hand die angestrebten Ebenheiten nicht erreicht werden.
- Beim Siebdruck von Glasrahmen auf die für den Stackaufbau vorgesehenen (260 x 260) mm² - IC-Platten tritt zu den in 1.8.1 bereits erläuterten Problemen eine weitere Komplikation dadurch auf, daß
 - infolge der ungünstigeren Siebbreite / Rakellänge - Relation (der benutzte Siebdrucker „EKRAMat S 45 A“ läßt nur maximale Siebbinnenbreiten von 680 mm zu) wegen der Gefahr der Gewebeüberdehnung in den Siebaußenbereichen der oben definierte Bereich des Siebabsprunges nicht voll genutzt werden kann und
 - die infolge der z. T. ungenügenden Maschenentleerung zwischenzeitlich erforderliche gründliche Reinigung des großen Siebes im montierten Zustand problematisch ist (erforderlich ist Naß- und Druckluftreinigung).
- Für eine Optimierung des Prozesses sind Drucke in Serie, d. h. eine größere Plattenzahl notwendig.

Literatur

- [1] Handbuch-Reihe: Materials Science and Technology (ed. R.W.Cahn et al.) Weinheim 1994, vol. 9, p. 130, p. 302; vol 11 p. 274
- [2] N. P. Bansal, M. J. Hyatt: Ceram. Eng. Sci. Proc. 12 (1991) 1222
- [3] Engineered Materials Handbook , vol. 4, Ceramics and Glasses, S. 499
- [4] P. W. McMillan: Glass Ceramics, London 1979, S. 225
- [5] A. Petzold, W. Hinz: Silikatchemie, Leipzig 1976, S. 163
- [6] A.T.Tomsia, Z.Peipeng, J.A.Pask, J. Am. Ceram. Soc. 68 (1985) 20

2. Funktionsschichten

2.1 Aufgabe

Im Siemens-Design der planaren SOFC befindet sich zwischen Kathode und Interconnector-Stegplatte eine Funktionsschicht. Die Aufgabe dieser Funktionsschicht ist die Herstellung eines optimalen elektrischen Kontaktes zwischen den Partnern. Als Material wird ein Perowskit eingesetzt, wobei der Auftrag auf die Stegplatte mittels Siebdruck erfolgen kann. Die Funktionsschicht wird beim Fügen des Stacks eingebrannt.

Vor dem Fügen des Stacks ruhen die einzelnen übereinandergestapelten Interconnectorplatten zunächst auf den siebgedruckten oder als Folie eingelegten Glasrahmen. Mit steigender Fügetemperatur wird schließlich bei $T \geq 800^\circ\text{C}$ die Viskosität des Glases so weit erniedrigt, daß eine Verformung der Glasschicht möglich wird. Dabei setzt der Stack soweit ab, bis die Funktionsschicht auf der Kathode aufsitzt. Im weiteren Prozeß wird die Stacklast (+ Zusatzgewichte) über die Interconnector-Stegplatte auf die Funktionsschicht übertragen. Unter diesen Kräften soll sich die Funktionsschicht soweit verformen, daß überall ein vollflächiger Kontakt zur Kathode und damit ein guter elektrischer Kontakt ausgebildet wird.

Damit dieser Vorgang in der beschriebenen Weise abläuft, sind Kenntnisse zur Verformbarkeit der Funktionsschicht in Abhängigkeit von der Temperatur und zu deren Beeinflussung erforderlich. Z.B. kann die Schicht durch Zumischungen - untersucht wurde Ruß - modifiziert werden, um die Verformbarkeit zu verbessern. Die Funktionsschicht unterliegt beim Fügen einem Sinterprozeß, der eine Verdichtung der Schicht bewirkt und damit ihre Verformbarkeit herabsetzt. Deshalb erscheint ein Absetzen bei $T \leq 800^\circ\text{C}$ vorteilhaft. Das kann erreicht werden, indem die Schwindung der Glaslotschicht zwischen 700°C ... 800°C in den Fügeprozeß einbezogen wird (erfordert den Einsatz von Siebdruckschichten oder Grünfolien). Die Schichten dürfen in diesem Fall nicht angeglast sein. Bei der praktischen Umsetzung wird dabei zumindest lokal der Fall eintreten, daß das Aufsetzen erfolgt, bevor die Höhenschwindung der Glasschicht beendet ist. Das führt dazu, daß das weitere Sintern der Glasschicht in einem starren Fügepalt stattfindet. Die Frage ist, ob unter diesen Verhältnissen gasdichte Fügungen möglich sind oder ob eine Porosität der Glasschicht das verhindert.

2.2 Mikrostruktur und Schwindung von LSMC-Schichten

Untersucht wurden Siebdruckschichten aus LSMC ($\text{La}_{0.8} \text{Sr}_{0.2} \text{Mn}_{0.9} \text{Co}_{0.1} \text{O}_3$) mit und ohne Rußzumischungen bzgl. ihres Schwindungsverhaltens und ihrer Verformbarkeit, um daraus Schlußfolgerungen über eine Eignung als Funktionsschicht in der SOFC zu ziehen. Die Ergebnisse werden mit denen naßpulvergespritzter Schichten (NPS) von Siemens verglichen. In der folgenden Tabelle 2.1 sind die untersuchten Pulver und Schichten zusammengestellt.

Tab. 2.1: Untersuchte Pulver und Schichten
SD - Siebdruck (FZ = Pastennummer), NPS - Naßpulverspritzen
 $\rho_0 = 6.56 \text{ g/cm}^3$ (bulk - Dichte des Perowskits)

Material	Dichte	$\rho / \text{g cm}^{-3}$	$\rho / \rho_0 \%$
LSMC - Pulver	Schüttdichte	1.8	27
LSMC - Pulver	Klopfdichte	2.5	38
LSMC - Pulver	Naßdichte	2.5	38
SD - FZ 823	Trockendichte	3.9*	60
FZ 825 - LSMC / 15 ma% Ruß**	Trockendichte	2.4	37
FZ 828 - LSMC / 25 ma% Ruß**	Trockendichte	1.7	26
NPS - LC	Trockendichte	3.9	60
NPS - LSMC	Trockendichte	2.9	44

* Binderanteil bzw. Rußanteil bei der Dichtebestimmung nicht berücksichtigt

** Aufgrund des Dichteunterschiedes zwischen Perowskit ($\rho = 6.56 \text{ g/cm}^3$) und Ruß ($\rho = 1.85 \text{ g/cm}^3$) ergeben sich folgende Volumenanteile:

15 ma% Ruß in LSMC \Rightarrow 38 vol% Ruß in LSMC

25 ma% Ruß in LSMC \Rightarrow 54 vol% Ruß in LSMC

Durch die Zumischung von Ruß, der beim Einbrand nahezu rückstandslos zwischen 300 und 600°C ausbrennt, wird die Porosität der Schicht signifikant erhöht. Eine wesentliche Frage ist, ob dadurch auch ihre mechanischen Eigenschaften (Verformbarkeit bei Belastung) verändert werden.

2.2.1 Mikrostruktur von Siebdruckschichten

- Für die Beurteilung des Sintergefüges wurden Siebdruckschichten von 650 bis 1000°C in 50°C-Stufen getempert und REM-Aufnahmen der freien Oberflächen der Schichten angefertigt.
- Bei der FZ 823 sind die LSMC-Teilchen im Mittel kleiner als 3 μm , obwohl der d_{50} -Wert = 3.0 μm ist. Sie besitzen abgerundete Ecken und Kanten. Bis 800°C ist keine Veränderung im Gefügebild erkennbar. Zwischen 850 und 900°C sind vereinzelt zusammengewachsene Körner zu beobachten. Eine „klassische“ Halsbildung als Kennzeichen des Sinterbeginns ist selbst bei hohen Vergrößerungen nicht nachweisbar. Bei 950 und 1000°C scheint die Zahl zusammengewachsener Einzelkörner zuzunehmen. Dabei handelt es sich vermutlich um Körner, die schon im Ausgangsgefüge einen günstigen Kontakt hatten. Agglomerate waren im Ausgangszustand kaum vorhanden. Eine Porenabnahme und ein Kornwachstum sind bis 1000°C nicht nachweisbar.
- Bei der FZ 825 verhindert der hohe Volumenanteil Ruß im Ausgangszustand (38 vol%) vielfach einen direkten Kontakt der Perowskitteilchen untereinander. Nach dem Rußausbrand bleiben Reste in Form sehr kleiner Teilchen (<0.5 μm) im Gefüge zurück (Veraschrungsrückstand des Rußes nach Werksangaben von Degussa 0.1%). Das Gefüge unterscheidet sich im wesentlichen nur durch den höheren Porenraum von den Gefügebildern der FZ 823. Es entsteht sowohl bei

der FZ 823 als auch bei der FZ 825 der Eindruck, daß bei 1000°C die Mehrzahl der Teilchen isoliert vorliegen und eine Verfestigung durch Sintereffekte kaum stattgefunden hat. Diese Schichten zerfallen bei geringen mechanischen Belastungen zu Pulver.

2.2.2 Schwindung

2.2.2.1 Schichtschwindung

- Die Schichten wurden vor und nach der Temperaturbehandlung vermessen. Aus den Profilogrammen wurden die Schwindungen berechnet.
- Nach diesen Messungen zeigt die FZ 823 zwischen 650 und 1000°C eine temperaturunabhängige Schwindung von ca. 2%. Der erhöhte Wert bei 1000°C liegt im Fehlerbereich, so daß eine stärkere Schwindung nicht nachgewiesen werden kann. Die Ursache der Verdichtung ist unklar. Evtl. spielt der Binderausbrand dabei eine Rolle.
- Die FZ 825 zeigt demgegenüber einen ebenfalls temperaturunabhängigen Schwindungswert von ca. 8%. Dieser sollte mit dem Rußausbrand zwischen 300 und 600°C verknüpft sein. Der Anteil Ruß von 38 vol% verhindert weitgehend Teilchenkontakte zwischen LSMC-Körnern. Beim Weggang des Rußes kommt es daher zu einer Teilchenannäherung, die sich makroskopisch in einer Schwindung äußert.

2.2.2.2 Preßlingschwindung

- Ein Preßling aus LSMC-Pulver wurden im Dilatometer untersucht. Die relative Preßlingsdichte betrug 54%, damit ist die Preßlingsdichte etwas geringer als die von Siebdruckschichten. Der Preßling wurde mit 2 K/min auf 1000°C aufgeheizt. Der Sinterbeginn ist bei 850°C, zwischen 850 und 1000°C tritt eine Schwindung von 0.5% auf. Die Festigkeit des Preßlings nach der Temperaturbehandlung war sehr gering.
- Ferner wurde ein Preßling aus Pastenpulver FZ 825 (LSMC / 15% Ruß) beim Aufheizen auf 900°C im Erhitzungsmikroskop beobachtet. Es ergab sich im Unterschied zu Schichten keine Formänderung des Preßlings durch Rußausbrand oder Sinterung (Fehlergrenze 0.5%).

2.3 Perowskitbildung in „Oxidgemisch“-Schichten

2.3.1 Röntgenuntersuchungen

Um die Perowskitbildung aus den in der Paste „ULSM 6/8/97“ verwendeten Oxiden bzw. Karbonaten zu verfolgen, wurden an unterschiedlich getemperten Schichten Röntgenbeugungsdiagramme aufgenommen. In den Abb. 2.1a-c sind diese Diagramme und in der Tabelle 2.2 die Ergebnisse zusammengestellt.

Tab. 2.2: Phasen in getemperten „ULSM“ - Schichten
(Zahlenwerte beziehen sich auf die Intensität des stärksten Reflexes)

Probe	La(OH) ₃	La ₂ O ₃	MnO ₂	Sr ₂ O ₃	Perowskit
Ausgangszustand *	370		420	40	
800°C / 6 min	150	35		35	150
1000°C / 6 min		370			320
1000°C / 3 h		200			550
1100°C / 6 min		140			560
1100°C / 3 h					770

* Aufheizgeschwindigkeit: 2 K / min

- In der getrockneten Siebdruckschicht wird La(OH)₃, SrCO₃ und MnO₂ gefunden. Bei 800°C / 6 min ist MnO₂ nicht mehr nachweisbar. Dafür zeigt sich schon deutlich die Perowskitphase, die das gesamte MnO₂ aufnimmt. Ihre Zusammensetzung muß von der Zielphase noch stark abweichen, da La(OH)₃ und SrCO₃ noch separat vorliegen.
- Mit steigender Temperatur wird Sr rasch und La allmählich in das Perowskitgitter eingebaut. La(OH)₃ zerfällt in Lanthanoxid, das vermutlich in 2 verschiedenen Modifikationen auftritt. Bei 1000°C / 6 min existiert neben dem Perowskit noch eine beträchtliche Menge La₂O₃, die mit Verlängerung der Haltezeit sukzessiv abnimmt.
- Bei 1100°C / 3 h haben sich die Ausgangskomponenten vollständig zu Perowskit umgesetzt. Die Zusammensetzung kann nicht angegeben werden, da LSM einen breiten Mischkristallbereich besitzt.

2.3.2 Thermoanalytische Messungen

In Abb. 2.2 sind die TG, DTG und DTA von Pastenpulver „ULSM“ dargestellt (Lieferung 03/97; Trocknung bei 150°C). Die Masseänderung bis 1000°C beträgt - 28% und erfolgt in 5 charakteristischen Stufen, die besonders in der DTG deutlich hervortreten. Diese Stufen korrespondieren mit entsprechenden Peaks in der DTA. In der Tabelle 2.3 sind die beobachteten Effekte zusammengestellt.

Tab. 2.3: Thermische Effekte bei „ULSM“

Stufe	TG		DTG	DTA	
	T / °C	$\Delta m / m$ [%]	T / °C	T / °C	Art
1	150...350	15.5	270	295	exotherm
2	350...370	3.2	370	375	endotherm
3	550...600	2.1	600	610	endotherm
4	750...850	5.2	825	825	endotherm
5	920...950	2.0	940	940	endotherm

- Die 1. Stufe mit dem höchsten Masseverlust ist mit dem Binderausbrand verknüpft. Weitere charakteristische Effekte sollten der Zerfall von SrCO_3 , die Umbildung von MnO_2 und La(OH)_3 zu Perowskit und die Bildung von La_2O_3 aus La(OH)_3 liefern, die jeweils mit einem Masseverlust verbunden sind. Eine Zuordnung zu den weiteren Stufen kann z.Zt. nicht gegeben werden.

2.4 Verformung von Kathodenschichten

Verformungsversuche wurden in folgenden Varianten durchgeführt.

- Thermomechanische Analyse mit Probenbelastung ab RT: Während des Aufheizprozesses wird die Längenänderung registriert.
- Thermomechanische Analyse mit Probenbelastung bei 900°C. Diese Versuche sind methodisch diffiziler wegen des fehlenden Nullpunktes.
- Kaltverformung: Dabei wird an temperaturbehandelten Proben bei RT eine Stegplatte aufgelegt und eine Verformung anhand des Oberflächenprofils registriert.
- Warmverformung unter Belastung der Funktionsschicht bei der im Stack wirkenden Absetztemperatur.

Die TMA-Versuche erfolgten an Siebdruckschichten FZ 725 (LSMC / 15% Ruß), da aufgrund bisheriger Versuche eine Verformung von Schichten ohne Ruß ausgeschlossen wird.

Die siebgedruckten Schichten wurden für die Verformungsversuche nach der Trocknung oberflächlich plangeschliffen, um eine gleichmäßige Belastung der Schicht zu garantieren.

2.4.1 Thermomechanische Analyse

In der folgenden Tabelle 2.4 sind Ergebnisse mit Probenbelastung ab RT zusammengestellt. Dabei wurden frühere Ergebnisse an ULSM und ULSMC mit berücksichtigt. Pasten ohne Rußzusatz zeigen beim Aufheizen bis 900°C keine Verformung. Pasten mit Ruß verformen sich zwischen 350 und 550°C abhängig von ihrem Rußanteil. Da in diesem Temperaturbereich der Ruß ausbrennt, ist die

Verformung darauf zurückzuführen. Die Ergebnisse an LSMC stimmen praktisch mit den Schwindungswerten (Pkt. 2.2.2) überein.

Verformungsversuche mit der TMA, Belastung bei RT

Temperaturprofil: RT $\xrightarrow{2\text{ K/min}}$ 900°C

Tab. 2.4: Ergebnisse der Verformungsversuche

Pulver	Paste	ma-% Ruß	Verformg./ %	Temp.ber./°C	Last / p cm ⁻³
ULSM KPW PS 7	FZ 797	0	0	300 ... 540 350 ... 570	400
	FZ 798	0	0		400
	FZ 802	15	7		400
	FZ 820	30	47*		400
ULSMC	FZ 808	0	0	380 ... 540	400
	FZ 813	15	16**		
LSMC	FZ 825	15	9***	350 ... 540	400
LSMC	FZ 825	15	10	350 ... 540	18

* 2 Stufen: 100 ... 150°C - 7% und 350 ... 570°C - 40%

** 2 Stufen: 100 ... 150°C - 3% und 380 ... 540°C - 12%

*** UBM-Messung: H₀ = 115.2 µm, H₁ = 108.3 µm, Verformung 6 %

- Da bei dieser Versuchsdurchführung ständig die Last auf der Schicht aufliegt, kann eine für die Praxis wichtige Frage nicht beantwortet werden: Fällt die Schicht beim Rußausbrand quasi in sich zusammen oder besitzt sie eine „offene“ Struktur, die eine Verformung bei Temperaturen von 800°C und höher beim Lastaufsetzen ermöglicht ?
- TMA-Versuche mit unterschiedlicher Schichtbelastungen von 18 p/cm² und 400 p/cm² führten zum gleichen Ergebnis: Die Verformung erfolgt in beiden Fällen zwischen 350 und 540°C mit praktisch gleicher Höhenänderung. Das deutet darauf hin, daß die Schicht beim Rußausbrand instabil ist und sich dadurch in der Höhe reduziert. Ein TMA-Versuch ohne Last ist quantitativ nicht auswertbar.
- Ein TMA Versuch mit Lastaufsetzen bei 900°C führte zu folgendem Ergebnis: Mit dem Aufbringen der Last ist eine unmittelbare Verformung der Schicht um 3.5% verbunden. Dabei kann nicht unterschieden werden, ob die Schichtdicke schon vorher reduziert war oder ob die Abnahme eine Folge des Krafteintrags ist. Während der Haltezeit kommt es zu einer weiteren Verformung (Kriechen) um 2%. Eine Schichtvermessung vor und nach dem Versuch ergab eine Höhenänderung von 8 µm.

Ein weiterer TMA-Versuch mit Lastaufsetzen bei 300°C ergab im Rahmen der Meßgenauigkeit keine signifikante Verformung. Bei 300°C sollte der Binder weitgehend, der Ruß aber noch nicht ausgebrannt sein.

- Naßpulvergespritzte LC- und LSMC-Schichten von Siemens ergaben bei permanenter Belastung von 400 p/cm^2 in der TMA einen hohen Verformungseffekt bei ca. 200°C , der sich reduziert bis 300°C fortsetzt (ca. 10%). Bei Temperaturen oberhalb von 750°C erfolgt noch eine schwächere Verformung (ca. 2%). Der 200°C -Effekt ist auch bei geringer Belastung von 18 p/cm^2 präsent (ca. 3%). Wir nehmen an, daß bei Temperaturen um 200°C der Zucker in den naßpulvergespritzten Schichten flüssig wird und zwischen den Perowskitteilchen als Gleitfilm wirkt. Durch Teilchenumlagerungen in der Schicht kommt es zu der beobachteten Höhenreduzierung, verbunden mit einer höheren Packungsdichte der Teilchen und damit der Gründichte der Schicht. Diese Situation sollte mit dem Anfangsstadium beim Flüssigphasen-Sintern vergleichbar sein.

Nach dem Zuckerausbrand stabilisiert sich die Schicht, d.h. für eine Belastung bei hohen Temperaturen spielt der Effekt keine Rolle.

(Die naßpulvergespritzten Schichten wurden aufgrund der geringen Höhe und der hohen Rauigkeit nicht plangeschliffen.)

2.4.2 Schichtverformung nach Temperung (Kaltverformung)

Verformungsversuche nach Temperung (Kaltverformung) gehen von der Annahme aus, daß die durch die Wärmebehandlung eingestellte Schichtstruktur beim Abkühlen erhalten bleibt und für eine Verformung verantwortlich ist.

Siebdruckschichten von LSMC-Pasten ohne und mit Rußzusatz wurden bei unterschiedlichen Temperaturen ausgelagert und anschließend mit einer Stegplatte (Interconnector) unterschiedlich stark belastet. Die Belastung ergibt sich aus dem Gewicht der Platte bezogen auf die auf der Schicht aufliegenden Stegflächen der Interconnectorplatte.

Druckpasten: FZ 823 [LSMC-1]
 FZ 825 [LSMC-1/ Ruß (15 ma-%)]
 FZ 829 [LSMC-1/ Ruß (20 ma-%)]
 FZ 828 [LSMC-1/ Ruß (25 ma-%)]

Temperung: $\text{RT} \xrightarrow{5 \text{ K/min}} 400^\circ\text{C} \xrightarrow{2 \text{ K/min}} T / 6 \text{ min} \xrightarrow{5 \text{ K/min}} \text{RT}$

[T = 600, 700, 800, 900, 1000°C]

Belastung: $0.4 - 1 \text{ kp / cm}^2$; 30 s (Auflage einer IC-Stegplatte)

Schichten der FZ 828 (25% Ruß) waren nicht rißfrei herstellbar.

Zur Verbesserung der Haftung der Funktionsschichten wurde auf die Substrate zunächst eine Glasschicht [FZ 810 (AF45/25)] aufgedruckt.

Die getrockneten Funktionsschichten [(8 x 8) mm^2] wurden manuell plangeschliffen (Schichtdicken: 200 ... 235 μm) und die Schicht-Oberflächenprofile vor und nach der Temper- und Verformungsbehandlung am Hommeltester T 8000 gemessen.

Verformungen sollten sich durch ein charakteristisches Stegmuster im Profilogramm darstellen. Die Versuche wurden durch die geringe Festigkeit und

Haftfestigkeit der getemperten Schicht erschwert. Die Auswertung wurde teilweise durch Schichtausrisse infolge Haftens an den Stegen beeinträchtigt.

Auswertung der Oberflächenprofile
(je 1 Probe für jede Pasten/Temp.-Kombination)

Die Auswerteergebnisse sind in der folgenden Tabelle 2.5 zusammengefaßt:

Tab. 2.5: Ergebnisse der Auswertung der Oberflächenprofile

Temperatur [°C]	Verformung [% der Schichtdicke]		
	FZ 825		FZ 829
	400 p/cm ²	1 kp / cm ²	1 kp / cm ²
600	26	25	35
700	20	15 ... 20(?)	20
800	4	8	6 ... 15 (?)
900	---	0 ... 13 (?)	6
1000		---	---

- Während die rußfreie Schicht FZ 823 auch nach Temperung bei nur 700°C nicht verformbar ist, zeigen die rußhaltigen Schichten deutliche Verformungen: Die Ergebnisse zeigen auch, daß für den Erhalt einer Schichtverformbarkeit die Temperungen nur bei $\leq 800^\circ\text{C}$ erfolgen dürfen.
- Naßpulvergespritzte LC- und LSMC-Schichten von Siemens wurden bei 700, 800 und 900°C getempert und in der beschriebenen Weise belastet. Es ergaben sich keine Hinweise auf eine Verformung. Die Schichten sind stabil gegenüber den angewendeten Kräften.

2.4.3 Kaltverformung von aus „Oxidgemisch“-Paste hergestellten Schichten

Um zu prüfen ob im Zuge der Perowskitbildung aus Precursoren (s. Abschnitt 2.3) günstigere Verformungsverhältnisse zu erwarten sind, wurden auf die in Abschnitt 2.4.2 beschriebene Weise auch aus einer Oxidgemischpaste („ULSM 6/8/97“, Fa. Siemens) hergestellte und im Temperaturbereich 600 ... 1000°C mit Haltezeiten von

6 min 3 h gesinterte Perowskitschichten der Kaltverformung unterzogen.

Die beobachteten und gemessenen Schichtveränderungen sind nachfolgender Tabelle 2.6 zusammengefaßt:

Tab. 2.6: Ergebnisse der Verformungsversuche an „Oxidgemisch“-Pasten

Peak [°C] / [min]	Substrat	Schichtveränderungen		
		Schichtdicken- änderung [%]	Änderung der Schichtbreite [%]	Schichtqualität
600 / 30	Al ₂ O ₃ / Glas	---	----	Schicht defekt, nicht meßbar
700 / 30	Al ₂ O ₃ / Glas	ca. + 10	0	Schicht intakt, und haftend
800 / 30	Al ₂ O ₃ / Glas	ca. + 35	nicht meßbar	Schicht defekt, keine Haftung
900 / 30	Al ₂ O ₃ / Glas	ca. + 35	ca.+ 10	Schicht intakt, keine Haftung
900 / 6	Al ₂ O ₃ / Glas	ca. + 35	ca.+ 10	Schicht defekt, keine Haftung
1000 / 6	Al ₂ O ₃ / Glas	ca. - 3	ca. - 4	Schicht gewölbt, keine Haftung
1000 / 6 + 900 / 180	Al ₂ O ₃ / Glas	ca. - 10	ca. - 5	Schicht intakt, und haftend
700 / 6	IC	ca. - 6	0	intakte und haftende, an Rändern und Porenrändern auf- gehellte Schichten
800 / 6	IC	ca. - 7.5	0	
900 / 6	IC	ca. - 9.5	0	

Funktionsschichten auf Al₂O₃ / Glas- Substraten

- Die bei 600°C getemperte Schicht hatte keine ausreichende Festigkeit für die Untersuchungen und konnte nicht gemessen werden.
- Beim Tempern bis 900°C erhöhten sich die Schichtdicke und die laterale Ausdehnung der Schichten.
Die Schichten zeigen mangelnde Haftung und teilweise deutliche Abhebungen von der Unterlage.
- Dieses Verhalten wird offensichtlich durch Unverträglichkeit der Oxidgemischschicht mit der Glaszwischen-schicht hervorgerufen und nicht durch die Bildung von CO₂ und H₂O bei der thermischen Zersetzung der Precursoren für die Perowskitbildung (s. Ergebnisse der röntgenographischen Analyse der getemperten Schichten), da auf den IC-Substraten und bei der

erhitzungsmikroskopischen Untersuchung eines Preßlings des „ULSM“-Oxidgemisch-Pastenpulvers derartige Effekte nicht beobachtet werden konnten.

- Auf Grund der geschilderten Reaktionen sind die gemessenen Schichtdicken nicht problemlos zu interpretieren, so daß Aussagen zur Kaltverformung kaum möglich sind.
Auffallend ist, daß die deformierten Schichten bei den gewählten Belastungsbedingungen offensichtlich nicht zerstört werden.
- Nach 1000°C-Temperungen ist eine Schichtschumpfung zu beobachten. Die gesinterte Schicht läßt sich mit der gewählten Belastung aber nicht verformen.

Funktionsschichten auf IC- Substraten

- Bei allen Temperungen (700 900°C / 6 min) entstanden festhaftende Schichten.
- Alle Proben zeigten eine vertikale Schichtschwindung, die mit steigender Temperatur von 6 bis ca. 9.5 % der Trockenschichtdicke zunahm. Eine laterale Schichtveränderung war nicht festzustellen.
- Mit der oben angegebenen Belastung von 400 p/cm² waren die Schichten nicht verformbar. Auch ein 1 kp/cm² -Verformungsversuch an der am niedrigsten eingebrannten Probe (700°C) verlief negativ.
- Stichversuche mit 1000°C - und 1100°C - Temperungen zeigten, daß auch bei diesen Temperaturen keine Schichtveränderungen eintreten, die eine anschließende Kaltverformung möglich machen.

2.4.4 Spezifischer elektrischer Widerstand

- Der spezifische elektrische Widerstand wurde in situ während des Einbrandes von RT bis 950°C gemessen (Aufheizgeschwindigkeit 10 K/min). Der elektrische Widerstand ist eine empfindliche Größe für Änderungen im Gefügebau der Schicht und kann Hinweise auf ablaufende Prozesse geben.
- Für Paste FZ 823 gilt: Im Aufheizprozeß erfolgt eine stetige Widerstandsabnahme, die sich in einer Haltezeit bei 950°C / 30 min (Sinterprozesse). Der Rücklauf beim Abkühlen entspricht dem des bulk Materials und läßt auf ein stabiles Gefüge schließen. Bei 950°C ergibt sich ein ρ von ca. $6 \cdot 10^{-2}$ Ohm cm.
- Für Paste FZ 825 gilt: Im Unterschied zur FZ 823 erfolgt ein Widerstandsanstieg in Temperaturbereich des Rußausbrandes. Offensichtlich wird das Gefüge durch den Weggang des Rußes aufgeweitet und Teilchenkontakte unterbrochen. Erst nach Entfernung des Rußes reduziert sich der Widerstand mit steigender Temperatur. In der Haltezeit nimmt der

Widerstand stetig ab. Bei 950°C ergibt sich ein Widerstandswert ρ von ca. $67 \cdot 10^{-2} \text{ Ohm cm}$, der etwa eine Größenordnung über der rußfreien Paste liegt.

- Geprüft wurde auch der Einfluß einer Kaltverformung nach dem Rußausbrand auf den Widerstand der Funktionsschicht nach einer der Fügung entsprechenden Temperung.

Druckpaste: FZ 825 [LSMC-1/ Ruß (15 ma-%)], (10 x 10) mm² auf Al₂O₃

Proben-Nr.: 825 / 32 ; 825 / 36

Temperung 1: RT $\xrightarrow{5 \text{ K/min}}$ 400°C $\xrightarrow{2 \text{ K/min}}$ 600°C / 6 min $\xrightarrow{10 \text{ K/min}}$ RT (Rußausbrand; ATV 13)

Belastung: 1 kp / cm²; 30 s (Auflage einer IC-Platte)
 Probe 825 / 32: Verformung 22 % (s. Abb. 6)

Temperung 2: RT $\xrightarrow{2 \text{ K/min}}$ 1000°C / 30 min $\xrightarrow{2 \text{ K/min}}$ RT (Simulation des Fügens; Q 86)

R-Messung: : Abhängigkeit des DC-Widerstandes von der Temperatur, (4-Pkt.-Messung)
 RT $\xrightarrow{10 \text{ K/min}}$ 900°C / 10 min $\xrightarrow{10 \text{ K/min}}$ RT

Tab. 2.7: Ergebnisse der Kaltverformung und der Widerstandsmessungen

Probe	Versuchsschritte			Widerstand $\rho / \Omega\text{cm}$	
	Rußausbrand T[°C] / t[min]	Kaltverformung $\Delta\text{Schichthöhe} / \%$	„Fügen“ T[°C] / t[min]	50°C	900°C
825/ 36	600 / 6	---	1000 / 30	7	0.27
825/ 32		22		2	0.11

- Im Vergleich zur unbehandelten Schicht wird durch die mit der Kaltverformung verbundene Verdichtung der Schichtwiderstand deutlich herabgesetzt.

2.4.5 Schlußfolgerungen bzgl. Sinterung und Kaltverformung von Funktionsschichten

- Aus dem Versuchsmaterial ergibt sich, daß rußfreie Schichten (Siebdruckschichten, naßpulvergespritzte Schichten) bei Belastungen bis 1 kp/cm^2 im Temperaturbereich RT ... 1000°C nicht verformt werden können. Ab 850°C beginnend werden Sintereffekte wirksam, die zu einer Verfestigung der Schicht führen. Trotzdem sind Schichten bis 1000°C mechanisch sehr empfindlich und zerfallen schollenartig bei geringen Kräften. Bei rußfreien Pasten wird angenommen, daß sich nach der Schichttrocknung das Polymer (ca. 6 vol%) in freien Zwickeln des Gefüges befindet (Binderausbrand in der TMA nicht sichtbar). Es behindert demzufolge eine dichte Anordnung der Körner nicht, was auch in der hohen Gründichte zum Ausdruck kommt. Daraus ist verständlich, daß die Belastung beim Stackfügen von 400 p/cm^2 (= 0.04 MPa) zu gering ist, um eine weitere Verformung zu erzielen.
- Bei den untersuchten rußhaltigen Pasten verhindert der Ruß weitgehend Korn-Korn-Kontakte von LSMC. Beim Rußausbrand zwischen 300 und 600°C an Luft entstehen zwischen den Körnern freie Räume, die zu einer Kornannäherung und damit zu einem Schwindungseffekt führen. Allerdings ist die Porosität signifikant erhöht gegenüber rußfreien Schichten. Mit steigender Porosität nimmt die Schichtdichte ab. Offenbar lassen sich damit Schichtgefüge realisieren, die eine Verformung bei relativ geringen Spannungen ermöglichen.
- Rußhaltige Schichten sind bei 700°C abhängig vom Rußgehalt zwischen 20 und 40% verformbar. Bei $T > 800^\circ\text{C}$ ist eine Verformung mit 400 g/cm^2 und bei $T > 900^\circ\text{C}$ mit 1 kp/cm^2 nicht mehr möglich. Widerstandsmessungen an den Schichten bestätigen die Vorstellungen zur Gefügeentwicklung beim Einbrand und einer möglichen Verformbarkeit.

2.4.6 Warmverformung von Funktionsschichten

Ziel der Versuche war, die Verformbarkeit verschiedener potentieller Funktionsschichtmaterialien unter möglichst praxisrelevanten Bedingungen zu messen, um das Verhalten im Stack sicher beurteilen zu können. Das bedeutet für die Probe bzw. die Versuchsdurchführung:

- ein typischer Schichtaufbau bzgl. Schichtdicke und Unterlage,
- eine Belastung der Funktionsschicht direkt bei Absetztemperatur mit der im Stack auf die Schicht wirkenden Spannung und
- die Messung der Schichtverformung durch den Spannungseintrag.

Als Funktionsschichtmaterial wurden getestet:

- Siebgedruckte Schichten (Schichtdicke ca. $100 \mu\text{m}$, Probengröße unterschiedlich)
- auf Interconnector $\text{CrFe}_5\text{Y}_2\text{O}_3$ mit Schutzschicht $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{CrO}_3$:

Druckpaste „ULSM“ 6/8/97
 Druckpaste FZ 862
 Druckpaste FZ 825

Oxidgemischpaste von Siemens KWU
 LSMC-1 / Ruß (7.5 ma%)
 LSMC-1 / Ruß (15 ma%)

- WPS-Spritzschutzschichten (Probengröße 10 x 20 mm²)
auf Interconnector CrFe5Y₂O₃1 mit Schutzschicht La_{0.9}Sr_{0.1}CrO₃

LSMC 90/10	Schichtdicke 105 µm	Suspension 98-06-18
LC	Schichtdicke 105 µm	Suspension 98-07-22 (LC von PSC P 1326.BM)
ULSMC	Schichtdicke 110 µm	Suspension 98-07-22 (uLSMC von PSC P 2457DM)

(Spritzprotokolle vom 21. und 22.07.98)

- Die Warmverformungsversuche wurden nach dem gleichen Prinzip wie die Kaltverformungsversuche durchgeführt, nur daß die Belastung der Schicht bei einer gewählten hohen Temperatur erfolgte. In Abb. 2.3 ist der Kammerofen und die Belastungseinrichtung schematisch dargestellt. Die unter b) dargestellte Variante zeigte Vorteile gegenüber der Variante a) und wurde schließlich für die Verformungsversuche verwendet.
In beiden Fällen liegt von Raumtemperatur an die Druckplatte auf der Probenoberfläche. Im vorliegenden Fall wurde dafür ein Stück Stegplatte aus CrFe5Y₂O₃1 verwendet (Maße: 15 x 10 mm², 4 Stege a 1.03 mm Breite, Masse 3 g). Diese geringe Vorlast (<1% der Gesamtlast) hat nach Vorversuchen keinen Einfluß auf das Versuchsergebnis.
Die Probe wird in den Ofen eingebaut und unter dem Belastungsstab justiert. Beim Erreichen der gewählten Versuchstemperatur wird der Belastungsstab (Al₂O₃-Rohr 4x2x300 mm) und die Last manuell abgesenkt. Während der Haltezeit wirkt die Last auf die Probe. Anschließend wird entlastet und abgekühlt. Nach dem Versuch wird die Probe mikroskopisch beurteilt, und es wird mit dem Hommeltester T 8000 ein Profilogramm angefertigt.
- Um aus den Verformungsversuchen relevante Ergebnisse für das Stackfügen zu gewinnen, ist die Belastungstemperatur eine entscheidende Größe, weil sich aus den bisherigen Verformungsversuchen an Funktionsschichten eine deutliche Temperaturabhängigkeit erkennen ließ.
Entscheidend für die Absetztemperatur sind die Eigenschaften des Lotglases. Nach IKTS-Ergebnissen und Absetzversuchen von FLECK lassen sich im Absetzverhalten des Glases AF 45 (+ ≤ 5 MgO) deutlich zwei Stufen erkennen.
 - Die erste Stufe zwischen 700°C und 800°C hat ihre Ursache im Schwindungsverhalten der Glaspaste. Diese Stufe tritt nicht auf, wenn mit angeglasten Schichten oder Glasfolie gearbeitet wird. FLECK hat bis zu 50% Schwindung bei (AF45 + 5% MgO)-Paste gemessen (Abb. 1.1), entsprechende Werte vom IKTS lagen bei 35%. Der Unterschied erklärt sich aus der Art der Versuchsdurchführung. Der IKTS-Wert bezieht sich auf das Anglasen freier Schichten, während bei FLECK die Schichtschwindung unter Druckspannung erfolgt. Aus der Literatur ist bekannt, daß die Schwindung von Glaspulver durch einachsigen Druck stark anisotrop wird (z.B. M.N.RAHAMAN, L.C.DE JONGHE, J. Am. Ceram. Soc., 73 (1990) 707; Sintering of Spherical Glass Powder under a Uniaxial Stress).

- Die zweite Stufe bei $\geq 900^\circ\text{C}$ hat ihre Ursache in der Viskositätserniedrigung mit steigender Temperatur und dem damit einsetzenden Fließen des Glases unter der angelegten Spannung.

Bei Ausnutzung der Schwindung kann die Absetztemperatur zwischen 700 und 800°C gelegt werden. Bei Verwendung angeglaster Schichten liegt diese bei $T \geq 900^\circ\text{C}$ und damit deutlich höher. Es wurde bei den Warmverformungsexperimenten nach einem Vorschlag der Fa. Siemens (Herr GREINER) gearbeitet.

$\text{RT} \xrightarrow{5 \text{ K/min}} 300^\circ\text{C} \xrightarrow{2 \text{ K/min}} 900^\circ\text{C} / 30 \text{ min} \xrightarrow{2 \text{ K/min}} \text{RT}$

- Für die Auswertung sind ebene Schichtoberflächen ohne Aufwölbungen und Randwülsten und mit geringer Rauigkeit erforderlich. Die Siebdruckschichten wurden deshalb oberflächlich geschliffen. Die WPS-Schichten waren weich und wiesen teilweise Risse auf, so daß ein Schleifen nicht erfolgen konnte. Sie besaßen zudem eine sehr raue Oberfläche.
- In der folgenden Tab. 2.8 sind die Ergebnisse der Verformungsversuche zusammengestellt. Nach der Warmverformung wurde auf einem freien Teil der Schichtoberfläche zum Vergleich eine Kaltverformung mit der gleichen Belastungsspannung durchgeführt. Diese Ergebnisse sind ebenfalls in der Tabelle enthalten.
- Siebgedruckte Schichten und WPS-Schichten zeigen bei 900°C und einer Druckspannung von 1 kp/cm^2 keine Verformung. Die LSMC-Paste mit 7.5% Ruß ließ sich bei diesen Bedingungen ebenfalls nicht verformen. Die Gründichte solcher Schichten liegt bei 48% der bulk-Dichte und ist damit vergleichbar mit der der WPS-Schichten. Die Pasten mit 15% Ruß (Gründichte 36% der bulk Dichte) wird bei 800°C um 7% verformt.
- Die Ergebnisse der Warmverformung bestätigen die bisher aus der Kaltverformung gewonnenen Daten. Daraus ist zu folgern:
Die Verformbarkeit der Funktionsschichten wird zwischen 600 und 900°C vorrangig durch die Porosität der Schicht und durch die Prozesse der beginnenden Sinterung gesteuert. Der Sinterbeginn (Halsbildung) bewirkt eine deutliche Verfestigung der Schicht, obwohl in diesem Stadium kaum eine Schwindung nachweisbar ist. Bei Temperaturen unter 1000°C laufen offenbar in einer Haltezeit keine Verformungsprozesse (Kriechprozesse) ab. Zur Klärung wären Warmverformungsversuche mit unterschiedlicher Belastungszeit erforderlich.
Die Versuchsergebnisse aus der beschriebenen Kaltverformung sind damit repräsentativ auch für höhere Temperaturen.

Tab. 2.8: Ergebnisse der Warmverformungsversuche

Probe	Versuch	Belastungs-	Warmverformung	Kaltverformung	Abb.
-------	---------	-------------	----------------	----------------	------

		temp. (°C), -zeit (min)	%	%	
Siebdruckschichten					
FZ 862	T 589	800 / 30	0	0	3
LSMC/ Ruß 7.5	T 586	900 / 30	0	0	
FZ 825	T 588	800 / 30	7.5	6	4
LSMC/ Ruß 15					
„ULSM“ 6/8/97	T 582	900 / 30	0	0	5
Oxidgemisch- paste					
WPS-Schichten					
LSMC 90/10	T 587	800 / 30	0	0	7
	T 583	900 / 30	0	0	
ULSMC	T 584	900 / 30	0	0	8
LC*	T 585	900 / 30	0	0	9

* Bei der gedrückten LC-Schicht waren die Stege der Druckplatte deutlich als schwarze Balken sichtbar, obwohl keine Verformung auftrat.

- Die Untersuchungsergebnisse führten zu einer gemeinsamen Patentanmeldung von Siemens AG und IKTS:
„Verfahren zur Herstellung einer Hochtemperaturbrennstoffzelle“ [Deutsche Patentanmeldung, Amtsaktenzeichen 19835253.0 vom 04.08.1998].

3. Kathode

Die Aufgabe bestand darin, die siebgedruckten Kathoden bezüglich ihren elektrochemischen Eigenschaften und der Langzeitstabilität zu charakterisieren. Dabei sollten die Vorstellungen über ideales Gefüge einer Perowskit-Kathode entwickelt und prinzipieller Zusammenhang zwischen Herstellungsparametern und elektrochemischen Eigenschaften hergestellt werden.

3.1 Herstellung und Charakterisierung der Kathoden

3.1.1 Herstellung der Kathode

Für die Herstellung der Kathoden wurden zwei Ausgangspulver verwendet (LSM-Standardpulver $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$ und ULSM-Pulver $\text{La}_{0.75}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$ der Fa. Siemens AG) und mit einem organischen Binder zu siebdruckfähigen Pasten verarbeitet. Die siebgedruckte Schicht wurde 75 min bei 70°C und 35 min bei 120°C getrocknet und danach bei 1300°C , 5 h eingebrannt.

Die Porosität der Schicht wurde über die Gründichte eingestellt. Eine höhere Gründichte wurde durch intensivere Dispergierung der Paste erreicht.

Für die Kathodenherstellung wurde Pulver einer Charge und dasselbe Pastenbindemittel eingesetzt, so daß die katalytischen Eigenschaften der gebrannten Schichten aus einer Pulversorte gleich sind.

3.1.2 Korngrößenverteilung des Pulvers

Die Korngrößenverteilung des Pulvers wurde mit dem Korngrößenanalysator Mastersizer S (Ver.2.14) bestimmt. Dieses Gerät analysiert die Korngrößenverteilung mittels Laserlichtbeugung. Der Meßbereich dieses Gerätes liegt zwischen 0.05 und 900 μm , wobei die Partikel in 64 Größenklassen eingeteilt werden. Bei den verwendeten Pulvern liegen die Partikelgrößen im Bereich von 0.31 bis 65 μm . Die Teilchenverteilung wird mit dem d_{50} -Wert charakterisiert, d.h. alle Teilchen $\leq d_{50}$ umfassen 50 vol% des Feststoffanteils.

3.1.3 Porosität

Die Porosität der eingebrannten Kathoden wurde aus der Gründichte der getrockneten Schicht und der Schwindung beim Einbrennen bestimmt.

Die Gründichte ergibt sich aus der Pulvermasse und dem Volumen der getrockneten Schicht. Die Pulvermasse erhält man aus der Masse getrockneter Schicht, von der der Polymeranteil des organischen Binders subtrahiert wurde. Das Volumen des Polymers wird vernachlässigt.

Das Volumen der getrockneten Schicht wird mit einem Oberflächenmeßgerät der Fa. UBM (Meßbereich 500 μm und Auflösung 0.01%) aus einem 2D-Scan der Oberfläche ermittelt. Diese Größe läßt sich auf Grund der Schichtrauigkeit und Substratverwölbung nicht exakt bestimmen, so daß bei der Bestimmung der Gründichte ein Meßfehler von ca. 10% zu berücksichtigen ist.

Die Porosität der eingebrannten Schicht folgt aus Gl. (3.1)

$$P = 1 - \frac{h_1 \rho_G}{h_2 \rho_T} = 1 - \frac{\rho_G / \rho_T}{1 - s} \quad (3.1)$$

mit h_1 – mittlere Dicke der getrockneten Schicht
 h_2 – mittlere Dicke der eingebrannten Schicht
 ρ_G – Gründichte
 ρ_T – theoretische Dichte (Röntgendichte für LSM $\rho_T=6.55 \text{ g/cm}^3$).
 s – Volumenschwindung (\cong Höhenschwindung bei fixierten Schichten).

Die Schwindung der Schicht wird mit einer Meßuhr gemessen. Die Ergebnisse dieser Messung zeigen eine sehr gute Reproduzierbarkeit.

Die Porosität der Schicht wurde zusätzlich aus SEM-Aufnahmen der Bruchfläche bestimmt. Bei diesem Verfahren wurden die Flächenanteile der Poren aus dem Bild ermittelt. Diese entsprechen der im Material vorhandenen Porosität. Da die Kathodenschicht nicht homogen ist, wurden mehrere Bildausschnitte der gleichen Schicht ausgewertet und die Porosität als Mittelwert erhalten. Ausbrüche und ein geringer Kontrast zwischen Pore und Feststoff können bei diesem Verfahren zu Fehlern führen.

3.1.4 Widerstandsmessung

Der Widerstand der porösen Kathoden wurde zwischen Raumtemperatur und 950°C bei einer Aufheizrate von $10^\circ\text{C}/\text{min}$ mit einer 4-Punkt-Messung bestimmt. Auf diese Weise werden Fehler durch Zuleitungs- und Kontaktwiderstände vermieden. Der Widerstandswert bei 950°C ist ein Mittelwert über 30 min Haltezeit.

Als Meßproben dienten siebgedruckte Streifen (ca. 10 Quadrate) auf Al_2O_3 die bei 1300°C , 5 h eingebrannt wurden. Die Zuleitungsdrähte aus Gold wurden mittels Ag/Pd-Paste verbunden. Die spezifische Leitfähigkeit poröser Schichten wird dann aus dem Widerstand und den geometrischen Größen (Schichtdicke, -breite und -länge) berechnet.

3.1.5 Impedanzmessungen

Die Impedanzmessungen wurden an symmetrischen Zellen (Bild 3.1) bei $T=950^\circ\text{C}$ an Luft durchgeführt. Die Perowskitschichten wurden beidseitig symmetrisch auf $250 \mu\text{m}$ dicke YSZ-Folie aufgebracht und eingebrannt. Damit kann die Impedanz der Grenzfläche Kathode/YSZ-Folie ohne Anodeneinfluß gemessen werden.

Die Verwendung einer Bezugs Elektrode für die Bestimmung der Impedanz nur einer Elektrode kann unter den gegebenen Bedingungen (Elektrolytdicke $< 750 \mu\text{m}$) zu Artefacts führen, weil die Lage der Potentialfläche der Bezugs Elektrode im Elektrolyten nicht gesichert ist [1,2]. Schon kleine Abweichungen von der Zellsymmetrie (Elektroden liegen nicht genau übereinander) können dazu führen, daß die Bezugs Elektrode und die Gegenelektrode auf einem Potential liegen und die Impedanz der Arbeitselektrode zusammen mit der Gegenelektrode gemessen wird [2].

Die Impedanz wurde unter Verwendung von vier Elektroden gemessen, um die Zuleitungs- und Kontaktwiderstände im Impedanzspektrum zu vermeiden.

Als Zuleitung wurde Au-Draht verwendet, da Pt-Draht kleine Mengen von PtO_2 auf der Oberfläche enthält, das oberhalb von 900°C verdampft und sich bei Abkühlung auf der Kathode abscheidet. PtO_2 wirkt katalytisch auf die Sauerstoffreduktion an der Grenzfläche Kathode/Elektrolyt [7] und kann dadurch die Messungen verfälschen.

Die Kontaktierung der Au-Drähte auf der Perowskitschicht erfolgte mit Au-Paste. Es wurde experimentell gesichert, daß die Au-Paste im Vergleich zur Ag/Pd- und Pt-Paste die Zellenimpedanz im Dauerbetrieb nicht beeinflußt.

Jeder Au-Draht wurde durch ein Al_2O_3 -Rohr bis zur Probe geführt. Die Oberfläche der Al_2O_3 -Rohre wurde mit Ag/Pd-Paste beschichtet, um die Au-Drähte abzuschirmen und damit parasitäre Induktivitäten der Drähte zu reduzieren. Die Restinduktivität wurde aus dem Hochfrequenzanteil des Impedanzspektrums bestimmt. Der Wert der parasitären Induktivität (L) lag im Bereich von 0.5-0.8 μH . Der Imaginärteil des gemessenen Impedanzspektrums ($\text{Im}Z_G$) wurde nachträglich mit Hilfe Gl. (3.2) korrigiert:

$$\text{Im}Z_K(\omega) = \text{Im}Z_G(\omega) - \omega L \quad (3.2)$$

Für die Impedanzmessung wurde ein Meßsystem bestehend aus einem Frequenzanalysator (Solartron Instruments Frequency Response Analyser 1260) und einem Potentiostaten (Solartron Instruments Electrochemical Interface 1287) verwendet.

Die Impedanz wurde im Frequenzbereich von 10 mHz bis 1 MHz mit einer Wechselspannungsamplitude U_0 von 10 mV gemessen. Für jeden Punkt im Impedanzspektrum wurde ein absoluter Fehler für $\text{Im}Z$ und $\text{Re}Z$ entsprechend dem Bild 3.2 [4] berechnet. Es wurde überprüft, daß sich die Messungen mit $U_0=20, 10, 1$ mV voneinander nicht wesentlich unterscheiden. 10 mV bedeutet eine geringe Störung des Meßobjektes, so daß die Impedanz mit Hilfe der üblichen Annahmen der Impedanzspektroskopie ($zF\eta/RT \ll 1$) modelliert werden kann.

Die Messung des Impedanzspektrums dauerte ca. 18 min. Die Probe wurde vor der Impedanzmessung 2 h bei 950°C ausgelagert, um stationäre Bedingungen während der Messung abzusichern. Es wurde experimentell überprüft, daß sich das Impedanzspektrum bei Auslagerung bei 950°C nach 2 h und 5 h innerhalb der Meßgenauigkeit nicht ändert.

Die Impedanz der Zellen für eine elektrochemische Auswertung wurde im stromlosen Zustand gemessen. Eine zuverlässige Messung des Impedanzspektrums an symmetrischen Zellen bei Stromfluß war nicht möglich, da die anodisch polarisierte Schicht sich vom Substrat abhob.

3.1.6 Darstellung des Impedanzspektrums

Die Darstellung des Impedanzspektrums erfolgt entweder im Bode-Diagramm oder im Nyquist-Diagramm.

Im Bode-Diagramm wird der Betrag der Impedanz $|Z|$ und der Phasenwinkel θ gegen die Frequenz f aufgetragen (Bild 3.3(a)). Im Nyquist-Diagramm werden der Realteil und der Imaginärteil als Ortskurve gegeneinander aufgezeichnet (Bild 3.3(b)), wobei die Frequenz als Parameter auftritt.

Das Nyquist-Diagramm ist die übliche Darstellung für die Interpretation des Impedanzspektrums, es fehlt allerdings die explizite Darstellung der Frequenzabhängigkeit der Impedanz.

In dieser Arbeit wurde eine kombinierte Darstellung des Impedanzspektrums verwendet (Bild 3.4). Zusätzlich zum klassischen Nyquist-Diagramm wurde die Abhängigkeit des Imaginärteils von der Frequenz aufgetragen ($-\text{Im}Z(\lg f)$), so daß

die Frequenzabhängigkeit der Impedanz unterschiedlicher Kathoden verglichen werden konnte.

3.1.7 Interpretation der Impedanzspektren

Ein Impedanzspektrum enthält Informationen über unterschiedliche elektrochemische Prozesse innerhalb einer Zelle. Diese Prozesse (Ionen-transport im Elektrolyten und Oxidations- / Reduktionsvorgänge an den Elektroden) sind örtlich voneinander getrennt. Im Impedanzspektrum können sie sich aber überlagern. Die Überlagerung unterschiedlicher Prozesse im Impedanzspektrum findet dann statt, wenn bei gleicher Frequenz mehrere Prozesse vergleichbare Imaginärteile aufweisen. Damit stellt im allgemeinen Fall das Impedanzspektrum eine Summe dar (Bild 3.5 [5]) aus

- der Impedanz des Ionentransports im Elektrolyten,
- der Impedanz der Reduktion der Spezies an der Grenzfläche Kathode/Elektrolyt,
- der Impedanz der Oxidation der Spezies an der Grenzfläche Anode/Elektrolyt.

Um einzelne Prozesse zu untersuchen, müssen diese im Impedanzspektrum sauber getrennt werden. Das ist durch einen speziellen Zellaufbau (z. B. Messung mit einer Bezugs- elektrode oder symmetrischer Zellaufbau) oder durch Auswahl der Meßbedingungen (Temperatur, Zusammensetzung des Brenngases an der Anodenseite (Bild 3.6 [6]) möglich. Nur das Impedanzspektrum des einzelnen Prozesses erlaubt eine eindeutige elektrochemische Interpretation.

3.1.8 Charakterisierung der Grenzfläche Kathode/Elektrolyt

Für die Charakterisierung der Grenzfläche Kathode/Elektrolyt wurde eine spezielle Probenpräparation verwendet. Die Perowskitschicht einer Zelle wurde anodisch polarisiert und vom Substrat entfernt (Bild 3.7). Die Grenzfläche wurde danach mittels FESEM untersucht. Die FESEM-Aufnahme (Bild 3.8) zeigt die Stellen, wo sich Perowskitkörner an der Grenzfläche befunden haben. Aus dem Bild 3.8 kann die Kontaktfläche Kathode/Elektrolyt und die Länge der Dreiphasengrenze ermittelt werden. Aus der Kontaktfläche wurde auch die Porosität der Schicht bestimmt. Diese Methode erlaubt eine deutlich genauere Gefügecharakterisierung bezüglich der Länge der Dreiphasengrenze und Kontaktfläche als die aus der Literatur bekannte Methode von *Mizusaki et al.* [7]. Bei der Methode von *Mizusaki et al.* [7] werden die Kontaktfläche und die Länge der Dreiphasengrenze aus den Bruchflächenparametern (Perowskit/Elektrolyt-Kontaktlinie und Perowskitteilchendichte auf dem Elektrolyten) unter der Annahme sphärischer Perowskitteilchen berechnet. In der vorliegenden Arbeit werden die Gefügeparameter unmittelbar aus dem FESEM-Bild bestimmt.

3.1.9 Untersuchungen der Alterungsprozesse an der Grenzfläche Perowskit/Elektrolyt unter hohen Überspannungen

Um die Stabilität der Grenzfläche Perowskit/Elektrolyt unter elektrischer Last zu untersuchen, wurde eine konstante Spannung von 0.8 V durch den Potentiostaten an die symmetrische ULSM/YSZ/ULSM-Zelle (Bild 3.1(b)) angelegt. Bei diesem Experiment wird an der ULSM/YSZ-Grenzfläche, die unter kathodischer Über-

spannung steht, Sauerstoff reduziert und auf der ULSM/YSZ-Grenzfläche, die anodisch polarisiert wird, freigesetzt. Damit wird Sauerstoff durch die Zelle gepumpt, was mit einem elektrischen Strom gekoppelt ist.

Um zu sichern, daß die Spannung (U_{soll}) keine Ohmschen Verluste durch den Elektrolytwiderstand beinhaltet, wurde die im Potentiostaten eingebaute IR-Korrektur genutzt:

$$U_{\text{soll}} = U_{\text{ist}} - IR_E . \quad (3.3)$$

Dabei wird die Spannung U_{ist} ständig so verändert, daß U_{soll} konstant bleibt. Der Elektrolytwiderstand (R_E) wird dabei aus dem Impedanzspektrum der symmetrischen Zelle im stromlosen Zustand ermittelt ($R_E = \text{Re}Z(f = 10 \text{ kHz})$).

Die Abhängigkeit der Stromstärke von der Zeit wurde während des Experiments aufgezeichnet. Die Impedanz wurde vor, während und nach der Alterung gemessen. Eine elektrochemische Interpretation des Impedanzspektrums ist in diesem Fall sehr schwierig, weil sich anodisch und kathodisch polarisierte Grenzflächen durch den Stromfluß unterschiedlich verändern.

Das Gefüge der unterschiedlich polarisierten ULSM/YSZ-Grenzflächen wurde mit FESEM untersucht und mit dem Ausgangsgefüge verglichen.

3.2 Modell zur Interpretation der Impedanzmessungen

3.2.1 Impedanz der Grenzfläche perowskitische Kathode / Elektrolyt

Um einen analytischen Ausdruck für die Impedanz der Grenzfläche poröse Kathode/Elektrolyt zu erhalten, wird sie vereinfacht durch die Kontakte Perowskitzylinder/Elektrolyt dargestellt (Bild 3.9).

Der Sauerstoffübertritt aus der Atmosphäre (O_2) in den Elektrolyten (O^{2-}) kann in die Schritte (i)–(iii) unterteilt werden (Bild 3.9):

- (i) Dissoziative Adsorption und Reduktion der Sauerstoffmoleküle auf dem Rand des Perowskitzylinders und Bildung von zwei Sauerstoffionen.
- (ii) Diffusion der Sauerstoffionen im Perowskit parallel zur Zylinderachse in Richtung der Phasengrenze Perowskit/Elektrolyt.
- (iii) Sauerstoffübertritt durch die Phasengrenze Perowskit/Elektrolyt.

Für weitere Überlegungen wird von folgenden Voraussetzungen ausgegangen:

- (i) Die Sauerstoffreduktion findet an der freien Perowskitoberfläche statt (nicht nur an der Dreiphasengrenze).
- (ii) Die Reduktion der adsorbierten Sauerstoff-Spezies ist sehr schnell im Vergleich zur Adsorption. Damit ist die Anzahl der adsorbierten Spezies auf der Perowskitoberfläche gering.

Für analytische Rechnungen wird folgendes Modell zugrunde gelegt (Bild 3.9):

- (i) Die Grenzfläche zwischen Perowskitkorn und Elektrolyt wird vereinfacht durch den Kontakt eines Perowskitzylinders (Radius r_0) mit dem Elektrolyten dargestellt.
- (ii) Die Diffusion der Sauerstoffionen erfolgt im Volumen des Zylinders.

- (iii) Der Sauerstoffübertritt durch die Phasengrenze Perowskit/Elektrolyt verläuft schneller als die Sauerstoffdiffusion zur Phasengrenze Perowskit/Elektrolyt und der Sauerstoffübertritt aus der Atmosphäre in den Perowskit.
- (iv) Es existiert kein radialer Konzentrationsgradient von Sauerstoffionen im Perowskitzylinder.

Die ersten drei Annahmen beruhen auf Literaturangaben über Sauerstoffreduktion und den Sauerstofftransport in mischleitenden Perowskiten [8,9]. Die Annahme (iv) wird anschließend diskutiert. Die Anwesenheit eines radialen Sauerstoffkonzentrationsgradienten im Perowskitzylinder hängt von dessen Durchmesser ab.

Die ionische Leitfähigkeit des Elektrolyts und die des Perowskits werden durch die Sauerstoffleerstellen hervorgerufen. Im breiten Bereich der Sauerstoffleerstellenkonzentration in $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x(\text{Mn,Fe,Co})\text{O}_3$ -Perowskiten bleibt der Selbstdiffusionskoeffizient der Sauerstoffleerstellen nahezu konstant [9,10]. Deshalb sind für die Prozesse an der Grenzfläche Perowskit/Elektrolyt die Änderung der Sauerstoffleerstellenkonzentration im Perowskit ($\Delta c_{\text{V}_0}^1$) wichtig. Diese Änderung entsteht infolge einer Überspannung an der Phasengrenze Perowskit/Elektrolyt.

Die Sauerstoffstromdichte an der Oberfläche des Perowskitzylinders (J , mol/s·cm²) hängt vom Sauerstoffpartialdruck der Atmosphäre und von der Sauerstoffleerstellenkonzentration an der Oberfläche des Perowskits ab. Im Gleichgewicht ist der Gesamtstrom von Sauerstoff durch die Perowskitoberfläche gleich Null. Eine kleine Änderung der Sauerstoffleerstellenkonzentration im Perowskitzylinder ruft einen Teilchenstrom durch den Zylindermantel hervor:

$$J(\Delta c_{\text{V}_0}^1) = J(0) + \frac{\partial J}{\partial c_{\text{V}_0}}(0)\Delta c_{\text{V}_0}^1 + \frac{\partial^2 J}{\partial c_{\text{V}_0}^2}(0)\Delta c_{\text{V}_0}^{1,2} + \dots \cong \beta \Delta c_{\text{V}_0}^1 = \beta(c_{\text{V}_0}^1 - c_{\text{V}_0}^0) \quad (3.4)$$

mit β , cm/s – Sauerstoffaustauschkoeffizient zwischen Perowskit und Atmosphäre

$c_{\text{V}_0}^1$, mol/cm³ – Sauerstoffleerstellenkonzentration bei einer Überspannung η

$c_{\text{V}_0}^0$, mol/cm³ – Sauerstoffleerstellenkonzentration im Gleichgewicht.

Im Falle großer Änderungen der Sauerstoffleerstellenkonzentration hängt β auch von $\Delta c_{\text{V}_0}^1$ und infolgedessen von der Überspannung η ab.

Die Abwesenheit eines radialen Gradienten der Sauerstoffkonzentration im Perowskitzylinder bedeutet, daß sich die Volumenkonzentration und die Oberflächenkonzentration der Sauerstoffleerstellen voneinander nicht unterscheiden. In diesem Fall hängt $\Delta c_{\text{V}_0}^1$ nur von der Ortskoordinate (x) ab und kann aus folgender Diffusionsgleichung berechnet werden

$$\frac{\partial c_{\text{V}_0}^1(x, t)}{\partial t} = \tilde{D}_v \frac{\partial^2 c_{\text{V}_0}^1(x, t)}{\partial x^2} - \frac{1}{\tau_0} (c_{\text{V}_0}^1(x, t) - c_{\text{V}_0}^0) \quad (3.5)$$

mit $c_{\text{V}_0}^1(x, t)$, mol/cm³ – Sauerstoffleerstellenkonzentration im Perowskitzylinder bei der Überspannung η als Funktion des Abstandes von der Phasengrenze Perowskit/Elektrolyt (x) und der Zeit (t)

$c_{\text{V}_0}^0$, mol/cm³ – Sauerstoffleerstellenkonzentration im Perowskitzylinder im Anfangszustand

\tilde{D}_V , cm²/s – chemischer Diffusionskoeffizient der Sauerstoffleerstellen
 τ_0 , s – die erforderliche Zeit für die Füllung der Sauerstoffleerstellen im Perowskitzylinder durch die Mantelfläche des Zylinders. τ_0 hängt vom Sauerstoffaustauschkoeffizienten (β) und dem Zylinderradius (r_0) ab. Eine einfache Dimensionsanalyse ergibt für $\tau_0 \sim r_0/\beta$.

Bei der Lösung von Gl. (3.5) wird angenommen, daß \tilde{D}_V und β von der Sauerstoffleerstellenkonzentration unabhängig sind. Das ist bei der Berechnung der Impedanz hinreichend erfüllt, weil ein elektrisches Signal mit geringer Amplitude nur eine kleine Änderung von Sauerstoffleerstellenkonzentration bewirkt ($\Delta c_{V_o}^n \approx 0.1 c_{V_o}^0$ bei $\eta=10$ mV). Bei großen Änderungen $\Delta c_{V_o}^n$ sind jedoch \tilde{D}_V und β von der Sauerstoffleerstellenkonzentration abhängig.

Das Ziel ist, der Grenzwert der Stromdichte, die Impedanz und den Flächenwiderstand der Grenzfläche Perowskitzylinder/Elektrolyt mit diesem Modell zu bestimmen.

Stromdichte

Für die Stromdichte an der Phasengrenze Perowskit/Elektrolyt (diffusionsgehemmter Prozeß) gilt das 1. Ficksche Gesetz

$$j_{V_o}(t) = -zF\tilde{D}_V \left. \frac{\partial c_{V_o}^n(x,t)}{\partial x} \right|_{x=0} \quad (3.6)$$

Eine Einschaltung des Stromes in der Zelle führt zu einer Zellpolarisation und zur Kathodenüberspannung. Weil der Übertritt der Sauerstoffionen durch die Phasengrenze Perowskit/Elektrolyt (Bild 3.9, $x=0$) sehr schnell ist, soll sich die Sauerstoffkonzentration im Perowskitzylinder sprunghaft ändern. Daraus resultieren Anfangs- und Randbedingungen für die Diffusionsgleichung (3.5).

Im Gleichgewicht ($\frac{\partial c_{V_o}^n}{\partial t} = 0$ in Gl. (3.5)) ist die Sauerstoffleerstellenkonzentration im Perowskitzylinder eine exponentielle Funktion

$$\Delta c_{V_o}^n(x, t \rightarrow \infty) = \Delta c_{V_o}^n(0) \cdot \exp\left(-x/\sqrt{\tilde{D}_V \tau_0}\right), \quad (3.7)$$

und $(\tilde{D}_V \tau_0)^{1/2}$ ist die Diffusionslänge der Sauerstoffleerstellen sowie elektrochemisch aktiver Bereich der Perowskitkathode (Bild 3.9).

Aus Gl. (3.6) und (3.7) stellt sich nach der Relaxation folgende Stromdichte ein:

$$j_{V_o}(t \rightarrow \infty) = -zF\tilde{D}_V \frac{\Delta c_{V_o}^n(0)}{\sqrt{\tilde{D}_V \tau_0}} \quad (3.8)$$

Gl. (3.8) ist nur im Fall kleiner Änderungen der Sauerstoffleerstellenkonzentration bei konstantem β gültig.

Da der Sauerstoffionenfluß durch die Phasengrenze Perowskitzylinder/Elektrolyt nach der Stromrelaxation gleich dem Sauerstofffluß durch den Zylindermantel ist, kann der exakte Ausdruck für τ_0 berechnet werden [12]:

$$\tau_0 = r_0 / 2\beta. \quad (3.9)$$

Gl. (3.8) und (3.9) zeigen, daß die Stromdichte bei konstanter Überspannung nur vom Gefüge (r_0) und den Perowskiteigenschaften (β, \tilde{D}_V) abhängt. Eine Kathode mit feinerem Gefüge aus einem Perowskit mit schnellerem Oberflächenaustausch und höherer Sauerstoffionenleitfähigkeit läßt höhere Stromdichten bei gleichem $\Delta C_{V_0}^n(0)$ zu.

Grenzwert der Stromdichte und Stabilität der Grenzfläche Perowskit/Elektrolyt

Aus Gl. (3.8) und der Titrationskurve des Perowskits (Bild 3.10 [13]) kann der Grenzwert der Stromdichte bestimmt werden. Er wird bei der maximalen Änderung der Sauerstoffleerstellenkonzentration erreicht, bei der der Perowskit gerade noch stabil ist. Nach Bild 3.10 ist die maximal zugelassene Unstöchiometrie von $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_{3-\delta}$ $\delta^{\text{lim}} \approx 0.3$. Damit folgt aus Gl. (3.8) mit $\tilde{D}_V = 4.6 \times 10^{-8} \text{ cm}^2/\text{s}$, $\beta = 9.9 \times 10^{-5} \text{ cm/s}$, $\delta^0 = 0.004$ (Tabelle 3.1) und $r_0 = 1 \text{ }\mu\text{m}$ für den Grenzwert der Stromdichte (j_{lim}):

$$j_{\text{lim}} = -zF\tilde{D}_V \frac{\Delta C_{V_0}^n(0)}{\sqrt{\tilde{D}_V \tau_0}} = -\frac{zF\Delta\delta}{V_m \sqrt{r_0/2\beta\tilde{D}_V}} = 0.51 \text{ A/cm}^2. \quad (3.10)$$

Dieser Grenzwert wird bei einer Überspannung η_{lim} erreicht, die aus der Nernstschen Gleichung berechnet werden kann:

$$\eta = \varphi(C_{V_0}^n) - \varphi(C_{V_0}^0) \quad (3.11)$$

$$\eta_{\text{lim}} = \frac{RT}{zF} \ln \frac{C_{V_0}^{\text{lim}}}{C_{V_0}^0} = \frac{RT}{zF} \ln \frac{\delta^{\text{lim}}}{\delta^0} = -0.24 \text{ V}. \quad (3.12)$$

Eine kleinere kathodische Überspannung an der Grenzfläche Perowskit/Elektrolyt ($\eta \leq -0.24 \text{ V}$) kann im Fall einer $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_{3-\delta}$ -Kathode zu einer Schädigung des Perowskits führen.

Impedanz

Eine kleine periodische Änderung der Überspannung ($\eta = \eta_0 \exp(j\omega t)$) an der Phasengrenze Perowskitzylinder/Elektrolyt führt zu einer kleinen Änderung der Sauerstoffleerstellenkonzentration im Perowskitzylinder ($\Delta C_{V_0}^n(x, t) = \Delta C_{V_0}^n(x) \exp(j\omega t)$).

Aus Gl. (3.5) mit Hilfe entsprechender Randbedingungen ergibt sich die Flächenimpedanz (in Ωcm^2) der Grenzfläche Perowskitzylinder/Elektrolyt

$$Z_P^0 = \frac{\eta}{j_{V_0}(\omega)} = \frac{RT}{(zF)^2 \tilde{D}_V C_{V_0}^0} \left(\frac{\tilde{D}_V \tau_0}{1 + j\omega \tau_0} \right)^{1/2}. \quad (3.13)$$

Für n Perowskitzylinder auf 1 cm² der Elektrolytoberfläche ist die Impedanz

$$Z_P = \frac{RT}{\pi r_0^2 n (zF)^2 \tilde{D}_V c_{V_0}^0} \left(\frac{\tilde{D}_V \tau_0}{1 + j\omega \tau_0} \right)^{1/2} = \frac{RT}{(1-P) (zF)^2 \tilde{D}_V c_{V_0}^0} \left(\frac{\tilde{D}_V \tau_0}{1 + j\omega \tau_0} \right)^{1/2}, \quad (3.14)$$

wobei $\pi r_0^2 \cdot n = 1 - P$ die auf 1 cm² normierte Kontaktfläche zwischen poröser Perowskitkathode und Elektrolyt ist (P – Porosität der Perowskitkathode).

Für $\omega=0$ ergibt sich aus Gl. (3.14) der Flächenwiderstand

$$R_P = \frac{RT}{(1-P) (zF)^2 \tilde{D}_V c_{V_0}^0} \left(\tilde{D}_V \tau_0 \right)^{1/2} = \frac{1}{(1-P) \sigma_V} \left(\frac{\tilde{D}_V r_0}{2\beta} \right)^{1/2} \quad (3.15)$$

$$\text{mit } \sigma_V = \frac{c_{V_0}^0 \tilde{D}_V (zF)^2}{RT} = \left[c_{V_0}^0 = \frac{\delta}{V_m} \right] = \frac{\tilde{D}_V (zF)^2}{V_m RT}.$$

Aus Gl. (3.15) kann der theoretische Widerstand der Grenzfläche zwischen poröser Kathode und Elektrolyt berechnet werden (Tabelle 3.1). Die aus der Literatur bekannten Werte des Flächenwiderstandes der Grenzfläche La_{0.8}Sr_{0.2}MnO_{3-δ}/YSZ bei 1000°C liegen zwischen 1 Ωcm² [3] und 19.8 Ωcm² [14], was mit dem R_P-Wert in Tabelle 3.1 gut übereinstimmt.

Tabelle 3.1: Die nach Gl. (3.10) und (3.15) berechnete Austauschstromdichte und Polarisationswiderstand bei 1000°C, r₀=1 μm und 20% Kathodenporosität (P=0.2) an der Grenzfläche Perowskit/YSZ.

Perowskit	j ₀ A/cm ²	R _P Ωcm ²	pO ₂ bar	β cm/s	δ	D _O cm ² /s	D _V cm ² /s	$\frac{\partial \ln a_V}{\partial \ln c_V}$
La _{0.8} Sr _{0.2} MnO _{3-δ} V _m = 35.38 cm ³	6.6x10 ⁻³	10.4	1	9.9x10 ⁻⁵ [3]	4x10 ⁻³ [15]	3x10 ⁻¹¹	4.6x10 ⁻⁸ [3]	1 [3]
La _{0.75} Sr _{0.25} FeO _{3-δ} V _m = 36.15 cm ³	0.245	0.28	0.065	4x10 ⁻⁶ [16]	4.1x10 ⁻² [16]	1.3x10 ⁻⁷ [16]	1.3x10 ⁻⁵ [16]	1.2 [17]
La _{0.8} Sr _{0.2} CoO _{3-δ} V _m = 33.77 cm ³	0.200	0.35	0.21	8x10 ⁻⁶ [18]	0.025 [19]	7.7x10 ⁻⁸ [18]	1.16x10 ⁻⁵	1.1 [19]

Anwendbarkeit der Theorie

Der Ausdruck für die Impedanz wurde unter der Annahme abgeleitet, daß im Perowskitzylinder kein radialer Gradient der Sauerstoffleerstellenkonzentration entsteht. Diese Bedingung ist erfüllt, wenn der Zylinderradius (r₀) kleiner als die Diffusionslänge ($\sqrt{\tilde{D}_V \tau_0}$) ist:

$$r_0 < \sqrt{\tilde{D}_V \tau_0} = \sqrt{\tilde{D}_V \frac{r_0}{2\beta}} \quad (3.16)$$

$$r_0 < \tilde{D}_V / 2\beta. \quad (3.17)$$

Aus der Literaturangaben über \tilde{D}_v , β und Gl. (3.17) folgt für $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_{3-\delta}$ $r_0 < 2.3 \mu\text{m}$ [3] bzw. $r_0 < 100 \mu\text{m}$ [18], für $\text{La}_{0.75}\text{Sr}_{0.25}\text{FeO}_{3-\delta}$ $r_0 < 1.85 \text{ cm}$ [16,17] und für $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{CoO}_{3-\delta}$ $r_0 < 0.75 \text{ cm}$ [18,19] (bei 1000°C).

Wenn Gl. (3.17) nicht erfüllt ist, muß in Gl. (3.5) eine Abhängigkeit der Sauerstoffleerstellenkonzentration vom Radius berücksichtigt und eine zweidimensionale Diffusionsgleichung gelöst werden.

3.2.2 Impedanz der Grenzfläche metallische Kathode / Elektrolyt

Das elektrochemische Verhalten einer Kathode mit hoher elektronischer Leitfähigkeit und kleiner katalytischer Aktivität für Sauerstoffreduktion kann für die am Zylindermantel adsorbierten Sauerstoffspezies durch eine Diffusionsgleichung beschrieben werden.

In diesem Fall werden die auf dem Zylindermantel (Bild 3.11) adsorbierten Sauerstoffspezies nicht zu Sauerstoffionen reduziert. Sie können die Phasengrenze Elektronenleiter/Elektrolyt nur durch Oberflächendiffusion erreichen. Die Sauerstoffreduktion findet an dieser Phasengrenze statt. Unter der Annahme, daß die Sauerstoffreduktion und der Sauerstoffübertritt an der Dreiphasengrenze schneller als die Sauerstoffdiffusion erfolgen, ist die Sauerstoffüberführung in den Elektrolyten durch die Oberflächendiffusion bestimmt.

Die Adsorption/Desorption von Sauerstoff auf der Oberfläche wird als eine Reaktion mit zwei Reaktionskonstanten dargestellt:



Die stationäre Diffusionsgleichung für die am Zylindermantel adsorbierten Sauerstoffspezies wurde in der Arbeit von Svensson und Nisancioglu [20] für den Fall dissoziativer Adsorption abgeleitet:

$$D_\theta \Gamma \frac{\partial^2 \theta_{\text{eq}}^n}{\partial x^2} + k_{\text{ads}} p_{\text{O}_2} \Gamma^2 (1 - \theta_{\text{eq}}^n)^2 - k_{\text{des}} \Gamma^2 \theta_{\text{eq}}^{n^2} = 0 \quad (3.18)$$

mit

D_θ – Oberflächendiffusionskoeffizient der adsorbierten Sauerstoffspezies

Γ – Belegung der Oberfläche mit Sauerstoffadsorptionszentren

θ_{eq}^n – Bedeckungsgrad der Adsorptionszentren im Gleichgewicht

$k_{\text{ads}}, k_{\text{des}}$ – Adsorptions/Desorptions-Reaktionskonstanten.

Die elektrochemische Impedanz kann aus folgender Diffusionsgleichung berechnet werden

$$\Gamma \frac{\partial \theta^n(x,t)}{\partial t} = D_\theta \Gamma \frac{\partial^2 \theta^n(x,t)}{\partial x^2} + k_{\text{ads}} p_{\text{O}_2} \Gamma^2 (1 - \theta^n(x,t))^2 - k_{\text{des}} \Gamma^2 \theta^n(x,t)^2, \quad (3.19)$$

mit der üblichen Annahme, daß kleine periodische Änderungen der Überspannung nur kleine Änderungen des Bedeckungsgrades $\Delta\theta^n(x,t)$ bewirken:

$$\theta^n(x,t) = \theta_{\text{eq}}^n(x) + \Delta\theta^n(x,t). \quad (3.20)$$

Nach dem Einsetzen Gl. (3.20) in Gl. (3.19) und unter Berücksichtigung von Gl. (3.18) für $\theta_{eq}^n(x)$ folgt:

$$\Gamma \frac{\partial \Delta \theta^n(x, t)}{\partial t} = D_\theta \Gamma \frac{\partial^2 \Delta \theta^n(x, t)}{\partial x^2} - K \Gamma \Delta \theta^n(x, t) \quad (3.21)$$

mit $K = 2\Gamma(k_{ads}pO_2(1-\theta_{eq}^n(x)) + k_{des}\theta_{eq}^n(x))$.

Bei Abwesenheit einer Überspannung ($\eta=0$) ist $\theta_{eq}^n(x)$ eine Konstante ($\theta_{eq}^n(x) = \theta_{eq}^0$). Damit ist K in Gl. (3.19) ebenfalls eine konstante Größe. In diesem Fall sind folgende Randbedingungen für die Diffusionsgleichung (3.18) gültig:

$$\Delta \theta^n(x)|_{x=0} = \Delta \theta^n(0) \quad (3.22)$$

$$\Delta \theta^n(x)|_{x \rightarrow \infty} = 0. \quad (3.23)$$

Mit $\Delta \theta^n(x, t) = \Delta \theta^n(x) \exp(j\omega t)$ und den Randbedingungen Gl. (3.22), (3.23) folgt aus Gl. (3.21) eine Lösung für $\Delta \theta^n(x)$:

$$\Delta \theta^n(x) = \Delta \theta^n(0) \exp\left(-\sqrt{\frac{K + j\omega}{D}} x\right) \quad (3.24)$$

$$\text{mit } \Delta \theta^n(0) = \theta_{eq}^n(0) - \theta_{eq}^0 = \theta_{eq}^0 \left(\exp\left[\frac{zF\eta}{RT}\right] - 1 \right) = \theta_{eq}^0 \frac{zF\eta}{RT}.$$

Die Stromdichte durch die Dreiphasengrenze ergibt sich aus

$$j_o = -zFD_\theta \Gamma \frac{\partial \theta^n(x, t)}{\partial x} \Big|_{x=0} = D_\theta \Gamma \theta_{eq}^0 \frac{(zF)^2 \eta}{RT} \sqrt{\frac{1 + j\omega / K}{KD_\theta}}. \quad (3.25)$$

Sie ist vom Bedeckungsgrad mit Spezies im Gleichgewicht ($\theta_{eq}^n(0)$), dem Oberflächendiffusionskoeffizienten (D_θ) und der Reaktionsgeschwindigkeit der Sauerstoffadsorption/-desorption (K) abhängig.

Die Flächenimpedanz und der Polarisationswiderstand der Grenzfläche, die aus n gleichen Zylindern (r_0) auf der Elektrolytoberfläche besteht, folgt aus Gl. (3.26):

$$Z_p = \frac{\eta}{2\pi n r_0 j_o} = \frac{1}{2\pi n r_0} \frac{RT}{\Gamma (zF)^2 \theta_{eq}^0 D_\theta} \left(\frac{KD_\theta}{1 + j\omega / K} \right)^{1/2} \quad (3.26)$$

$$R_p = \frac{1}{2\pi n r_0} \frac{RT}{\Gamma (zF)^2 \theta_{eq}^0 D_\theta} \sqrt{KD_\theta}. \quad (3.27)$$

3.2.3 Schlußfolgerungen aus der Theorie

Die Ergebnisse der betrachteten Modelle sind in Tabelle 3.2 zusammengestellt. Daraus geht hervor, daß die Impedanz der Grenzfläche Kathode/Elektrolyt für den Fall einer mischleitenden Kathode (volumendiffusionsbestimmter Prozeß) und für den Fall einer metallischen Kathode (oberflächendiffusionsbestimmter Prozeß)

funktional übereinstimmen. Aus der Fittung des Impedanzspektrums mit Gl. (3.14) bzw. (3.26) können die Parameter R_P und τ_0 bestimmt werden.

Im Fall diffusionsbestimmter Reaktionskinetik sind der Polarisationswiderstand (R_P) und die Eigenfrequenz ($\omega_0=1/\tau_0$) im Impedanzspektrum vom Oberflächenaustauschkoeffizienten abhängig ($R_P \sim (\beta)^{-1/2}$ bzw. $(K)^{-1/2}$ und $\omega_0 \sim \beta$ bzw. K). Deshalb gibt es einen Zusammenhang zwischen R_P und $\omega_0=1/\tau_0$:

$$R_P \sim (\omega_0)^{-1/2} \text{ bzw. } (\tau_0)^{1/2}. \quad (3.28)$$

Für eine mischleitende Kathode hängt die Eigenfrequenz des Impedanzspektrums von der Mikrostruktur der Grenzfläche ab ($\omega_0 \sim 1/r_0$). Der Polarisationswiderstand korreliert mit der Kontaktfläche (F) und dem Gefüge (r_0). Die Eigenfrequenz der metallischen Kathode ist vom Gefüge unabhängig, und der Polarisationswiderstand ist umgekehrt proportional zur Länge der Dreiphasengrenze. Das erlaubt zwischen mischleitender und elektronenleitender Kathode zu unterscheiden und die Strategie der Kathodenoptimierung im konkreten Fall festzulegen, was mit konventionellen Methoden [20] nicht möglich war.

Aus der entwickelten Theorie läßt sich der Polarisationswiderstand und die Eigenfrequenz einer porösen mischleitenden Kathode bei bekannten Materialeigenschaften des Kathodenwerkstoffs ($\tilde{D}_V, \beta, \delta, V_m$) und den Gefügeparametern (P, r_0) bestimmen (siehe Gl. (3.15)). Die berechneten R_P -Werte (Tabelle 3.1) stimmen mit Literaturangaben gut überein. Die Eigenfrequenz im Impedanzspektrum konnte erstmals physikalisch interpretiert werden.

Das Modell der perowskitischen Kathode sagt voraus, daß die Grenzfläche Perowskit/Elektrolyt wegen der Erzeugung einer hohen Sauerstoffleerstellenkonzentration im Perowskit durch die hohe Überspannung geschädigt werden kann. Die kritische Überspannung für die Schädigung beträgt für $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$ ca. -0.24 V. In der Literatur wurden bisher die Alterungsprozesse an der Grenzfläche Perowskitkathode/Elektrolyt nicht diskutiert.

3.3 Ergebnisse und Diskussion

3.3.1 Ergebnisse der komplexen Charakterisierung poröser Kathoden

In Tabelle 3.3 sind die Ergebnisse der komplexen Charakterisierung der aus den unterschiedlichen Pasten hergestellten Kathoden zusammengefaßt.

Tabelle 3.2: Zusammenfassung der Ergebnisse.

Perowskitkathode	Metallische Kathode
$Z_P = \frac{R_P}{\sqrt{1 + j\omega\tau_0}}$	$Z_P = \frac{R_P}{\sqrt{1 + j\omega/K}}$
$R_P \sim (\tau_0)^{1/2} \sim (r_0/\beta)^{1/2}$	$R_P \sim (1/K)^{1/2}$
$\omega_0 = 1/\tau_0 = 2\beta/r_0$	$\omega_0 = K$
$R_P \sim (\tau_0)^{1/2} / (1 - P) \sim (\tau_0)^{1/2} / F$	$R_P \sim (K)^{-1/2} / \text{TPBL}$

Aus Tabelle 3.3 geht hervor, daß die elektrische Leitfähigkeit der gesinterten LSM-Kathoden mit steigender Porosität sinkt. Bei gleicher Porosität hat die ULSM-Kathode einen kleineren Widerstand als die LSM-Kathode.

Die aus der Schwindung ermittelte Porosität ist etwas kleiner als die Porosität, die aus der Bildanalyse (SEM-Aufnahmen) gewonnen wurde. Qualitativ unterscheiden sich die Ergebnisse beider Methoden nicht. Die Kathode aus der Paste B ist wesentlich poröser als die Kathoden aus den Pasten A und C mit vergleichbarer Porosität.

3.3.2 Impedanzspektrum, Gefüge und elektrochemische Aktivität von $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_{3-\delta}$ -Kathoden

Bild 3.12 zeigt das Impedanzspektrum einer symmetrischen LSM/YSZ/LSM-Zelle. Die Kurve stellt die Summe aus den Impedanzspektren zweier gleicher Grenzflächen $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_{3-\delta}$ (LSM)/YSZ und dem Impedanzspektrum des Elektrolyts dar. Aus Bild 3.12 kann die Flächenimpedanz der Zelle ermittelt werden (Bild 3.13).

Im Frequenzbereich $f = 10 \text{ mHz} - 1 \text{ MHz}$ ($T=950^\circ\text{C}$) ist das Impedanzspektrum des Elektrolyts ein Punkt auf der Abszisse, der dem ionischen Widerstand des Elektrolyts (YSZ-Folie) entspricht. Der Imaginärteil ist in diesem Frequenzbereich Null.

Da die Kathodenschicht eine Porosität (P) hat, berechnet sich der Flächenwiderstand einer YSZ-Folie R_E aus

$$R_E = \frac{1}{1-P} \frac{d}{\sigma} \quad (3.29)$$

mit σ_E – spezifische ionische Leitfähigkeit des Elektrolyts
 d – Dicke des Elektrolyts.

σ_E der verwendeten YSZ-Folien wurde bei 950°C aus Impedanzmessungen an einer symmetrischen Pt/YSZ/Pt-Zelle (Geometrie Bild 3.1(b)) ermittelt. Es ergab sich für $\sigma_E = 0.17 \pm 0.01 \text{ S/cm}$. Dieser Wert ist etwas größer als Angaben aus der Literatur $\sigma_E = 0.08 - 0.15 \text{ S/cm}$ [21] und weist auf eine bessere ionische Leitfähigkeit der Folie im Vergleich zu Bulkproben hin.

Der Flächenwiderstand des Elektrolyts für LSM-Kathoden mit 22% und 35% Porosität ergibt sich aus Gl. (3.29) und ist in Tabelle 3.5 angegeben.

Der Flächenwiderstand R_E der YSZ-Folie mit porösen LSM-Elektroden wurde aus dem Impedanzspektrum mit Hilfe von Gl. (3.30) bestimmt:

$$R_E = \text{Re}Z (f = 10 \text{ kHz}) \cdot A \quad (3.30)$$

mit A – Elektrodenfläche.

Tabelle 3.3: Ergebnisse der komplexen Charakterisierung der siebgedruckten Kathoden.

Paste	Pulver	d_{50} μm	FSG* %	Gründichte g/cm^3	Schichtdicke μm	Porosität %	Porosität % (SEM)	Leitfähigkeit $\text{S/cm, } 950^\circ\text{C}$
A	LSM	2.74	69.8	3.80 ± 0.3	65-69	17 ± 3	22 ± 3	1.33×10^2
B	LSM	2.74	71.0	3.00 ± 0.3	56-62	29 ± 3	35 ± 3	1.07×10^2
C	ULSM	2.38	70.0	3.55 ± 0.3	70-72	19 ± 3	24 ± 3	1.14×10^2

*FSG – Feststoffgehalt

Die Flächenwiderstände der YSZ-Folie mit unterschiedlichen LSM-Kathoden sind in Tabelle 3.5 zusammengefaßt. Bei poröseren Kathoden wird ein größerer Flächenwiderstand des Elektrolyts gemessen, was mit Gl. (3.29) gut übereinstimmt. Die Flächenwiderstandswerte R_E der LSM/YSZ/LSM-Zellen sind größer als die von Pt/YSZ/Pt-Zellen ermittelten R_E -Werte (Tabelle 3.4), was auf eine $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ -Bildung an der Grenzfläche LSM/YSZ hinweist.

Die Flächenimpedanz der Grenzfläche LSM/YSZ wird aus Bild 3.12 mit

$$Z_P = Z(f) \cdot A / 2 \quad (3.31)$$

erhalten.

Das berechnete Impedanzspektrum der Grenzfläche LSM/YSZ:

$$Z_P = \frac{R_P}{\sqrt{1 + j\omega\tau_0}}, \quad (3.32)$$

basierend auf Gl. (3.14) bzw. (3.26), wird an das gemessene gefittet.

Bild 3.14 zeigt die Anpassung der Z_P -Werte nach Gl. (3.32) an das gemessene Impedanzspektrum. Die Übereinstimmung zwischen gemessener und berechneter Kurve ist gut, trotz der Annahme, daß alle LSM-Zylinder gleiche Radien (r_0) haben. Die Übereinstimmung zwischen beiden Kurven wird besser, wenn statt Gl. (3.32) die Gl. (3.33) angewendet wird (Bild 3.14):

$$Z_P = \frac{R_P}{\sqrt{1 + (j\omega\tau_0)^\gamma}}. \quad (3.33)$$

Die Anpassung der $Z(\omega)$ mit Hilfe von Gl. (3.33) ergibt den Polarisationswiderstand der Grenzfläche Kathode/Elektrolyt (R_P), die Eigenfrequenz ($\omega_0=1/\tau_0$) und den Parameter γ . Der Parameter γ beschreibt die Verteilung der Eigenfrequenzen ($\omega_0=1/\tau_0$) der einzelnen Grenzflächen zwischen LSM-Korn und YSZ. Eine ω_0 -Verteilung stellt sich wegen unterschiedlicher Korngrößen der LSM-Körner und einer Abweichung der Körner von der zylindrischen Geometrie ein. Für eine enge ω_0 -Verteilung ist γ nahezu 1.

Die charakteristischen Parameter der Flächenimpedanz der Grenzfläche LSM/YSZ sind in Tabelle 3.5 zusammengefaßt. Der Polarisationswiderstand R_P und die Zeit für die Sauerstoffüberführung aus der Luft in die Kathode τ_0 sinken mit steigender Porosität.

Tabelle 3.4: Flächenwiderstand der YSZ-Folie für LSM-Kathoden mit 22% und 35% Porosität bei 950°C.

Porosität %	σ_E S/cm	d µm	R_E Ωcm ²
22%	0.17±0.01	250±5	0.19±0.01
35%	0.17±0.01	250±5	0.23±0.02

Eine Abhängigkeit der Eigenfrequenz $\omega_0=1/\tau_0$ von der Mikrostruktur liegt nur in perowskitischen Kathoden vor (Kapitel 3.2.3). Damit gilt für die LSM-Kathode das vorgestellte Modell der porösen perowskitischen Kathode (Kapitel 3.2.1).

Aus Gl. (3.15) folgt:

$$R_P \sim (\tau_0)^{1/2} / (1 - P). \quad (3.34)$$

Diese Abhängigkeit stimmt mit den Ergebnissen der Tabelle 3.5 qualitativ überein. Der Polarisationswiderstand nimmt wegen der Beschleunigung der Sauerstoffüberführung in die Kathode ab ($\tau_0 \downarrow$). Weil τ_0 vom Oberflächenaustauschkoeffizienten β und dem Kontaktradius r_0 abhängig ist (Gl. (3.9)), ist es prinzipiell nicht möglich, die Ursache der Widerstandsabnahme zu spezifizieren. Da aber die Kathodenpasten auf identischen Komponenten basieren und im Herstellungsprozeß lediglich in der Pulverdispersion Unterschiede bestanden, ist anzunehmen, daß der Oberflächenaustauschkoeffizient aller gesinterten Schichten gleich ist. Daher ist die Eigenfrequenzverschiebung im Impedanzspektrum durch Änderungen der Mikrostruktur der Kathode erklärbar.

Wird als mittlerer Zylinderradius r_0 der d_{50} -Wert der Korngrößenverteilung des Pulvers verwendet, ergibt sich für den Oberflächenaustauschkoeffizienten des Perowskits

$$\beta = r_0/2\tau_0 = d_{50}/2\tau_0 \approx 10^{-3} - 10^{-4} \text{ cm/s}. \quad (3.35)$$

Dieser β -Wert stimmt gut mit den experimentellen Ergebnissen für $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_{3-\delta}$ von Wesse/ [3] ($\beta = 0.99 \times 10^{-4} \text{ cm/s}$) überein.

Aus Tabelle 3.5 und aus Angaben über den chemischen Diffusionskoeffizienten von $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_{3-\delta}$ (Tabelle 3.1) folgt die elektrochemisch aktive Dicke einer LSM-Kathode (Gl. (3.7)):

$$h = \sqrt{\tilde{D}_V \tau_0} = 0.17 - 2.2 \times 10^{-4} \text{ cm} = 0.17 - 2.2 \text{ } \mu\text{m}. \quad (3.36)$$

3.3.3 Chromvergiftung der Kathode

Eine gute Möglichkeit Gl. (3.34) zu überprüfen, ergibt sich im Falle der Abscheidung von Chrom aus der Atmosphäre auf der Kathodenoberfläche. Die Cr-Abscheidung in der Kathode führt dazu, daß der Sauerstoffaustausch zwischen Perowskitoberfläche und Atmosphäre verlangsamt wird. Ausgehend vom beschriebenen Modell bedeutet das eine Verlängerung der Zeit für den Sauer-

Tabelle 3.5: Charakteristische Parameter des Impedanzspektrums einer symmetrischen Zelle LSM/YSZ/LSM.

Proben-Nr.	Porosität	$R_E, \Omega\text{cm}^2$	$R_P, \Omega\text{cm}^2$	τ_0, s	γ
1	22%	0.58	1.90	0.31	0.83
2		0.55	1.77	0.41	0.85
3		0.39	1.74	0.53	0.87
1	35%	0.70	0.81	0.08	0.77
2		0.60	0.71	0.11	0.77
3		0.74	0.77	0.1	0.75

Tabelle 3.6: Änderung der charakteristischen Parameter des Impedanzspektrums der Grenzfläche ULSM/YSZ bei Auslagerung in CrO₃-angereicherter Atmosphäre.

Auslagerungszeit	R _E , Ω	R _P , Ω	τ ₀ , s	γ
0 h	0.011	0.056	0.026	0.87
16 h	0.018	0.22	0.20	0.89
22 h	0.018	0.30	0.42	0.81
93 h	0.020	0.60	1.03	0.88
520 h	0.020	0.95	2.12	0.90

stoffübertritt in den Perowskit τ₀ und damit eine Erhöhung des Polarisationswiderstandes R_P~(τ₀)^{1/2}.

An solchen Proben wurden von der Fa. Siemens Impedanzmessungen durchgeführt (*Dr. Günther, Dr. Richter*) und dem IKTS für eine theoretische Analyse zur Verfügung gestellt.

Das betraf Impedanzspektren von kompletten Zellen (Kathode / Elektrolyt / Anode), nach unterschiedlichen Auslagerungszeiten in CrO₃-reicher Atmosphäre [5] (Bild 3.15).

In Tabelle 3.6 sind die Ergebnisse der Kurvenanpassung mit Gl. (3.34) zusammengestellt. Man sieht, daß mit zunehmendem Cr-Vergiftungsgrad der Kathode sowohl τ₀ als auch R_P ansteigen. Aus Bild 3.16 entnimmt man weitgehend einen Zusammenhang zwischen R_P und (τ₀)^{1/2}, was mit den Ergebnissen des Modells (Kapitel 3.2.3) übereinstimmt.

3.3.4 Einfluß der Länge der Dreiphasengrenze und der Kontaktfläche Kathode/Elektrolyt auf die Impedanz

Um den Einfluß der Länge der Dreiphasengrenze (TPBL) und der Kontaktfläche (*F*) auf das Impedanzspektrum zu bestimmen, wurde die Impedanz zweier Proben unterschiedlicher Porosität stromlos gemessen und mit experimentell ermittelten TPBL- und *F*-Werten der Grenzfläche LSM/YSZ verglichen.

Bild 3.17 zeigt das Impedanzspektrum beider Zellen. Die Impedanzspektren wurden mit Gl. (3.33) angepaßt. Dabei wurden der Polarisationswiderstand und die Zeit für den Sauerstoffübertritt in die Kathode (τ₀) sowie γ bestimmt (Tabelle 3.7).

Bild 3.18 zeigt die Topographie der Grenzfläche LSM/YSZ nach Entfernung der anodisch polarisierten LSM-Schicht. Auf der YSZ-Oberfläche befinden sich geschlossene Konturen, welche die Position der entfernten LSM-Körner zeigen. Daraus lassen sich die Länge der Dreiphasengrenze (TPBL) und die Kontaktfläche (*F*) genau bestimmen.

Dabei kann TPBL auf dem Bild 3.18 unterschiedlich gemessen werden:

- ohne Berücksichtigung der Perowskit-Korngrenzen (Bild 3.19(a), TPBL^a)
- mit Berücksichtigung der Perowskit-Korngrenzen (Bild 3.19(b), TPBL^b)
- mit Berücksichtigung der Wirkungslänge an den Korngrenzen (Bild 3.19(c), TPBL^c).

Tabelle 3.7: Charakteristische Parameter der Impedanzspektren aus Bild 3.17.

Nr.	P	R _E , Ω	R _P , Ω	τ ₀ , s	γ
1	35%	1.22	5.45	0.14	0.82
2	22%	0.87	5.10	0.19	0.78

Die Ergebnisse der Messungen aus unterschiedlichen Ausschnitten beider Grenzflächen sind in Tabelle 3.8 zusammengefaßt.

Unter der Annahme, daß der Polarisationswiderstand (Tabelle 3.7) nur durch die Länge der Dreiphasengrenze bestimmt wird, gilt

$$R_{P1}/R_{P2} = TPBL_2/TPBL_1. \quad (3.37)$$

Für keine der TPBL-Werte in Tabelle 3.8 trifft das zu. Die TPBL-Werte sagen unter Berücksichtigung der Länge der Perowskitkorn Grenzen kleinere Polarisationswiderstände für dichtere Proben voraus, die aber in der Praxis nicht auftreten. Damit beeinflusst die Sauerstoffdiffusion an den Korngrenzen des LSM-Perowskits die Kinetik der Sauerstoffreduktion nicht.

Bei ausschließlicher Betrachtung der äußeren Länge der Dreiphasengrenze ($TPBL=TPBL^a$), liegt auf der YSZ-Oberfläche eine Population von unterschiedlichen Clustern vor, die aus LSM-Körnern bestehen (Bild 3.20). Kein Cluster ist den Perowskitzylindern im beschriebenen Perowskitzylinder/Elektrolyt-Modell äquivalent (Kapitel 3.2.1). Eine äquivalente Darstellung der Cluster durch Perowskitzylinder ist im Bild 3.21 gezeigt. Bei dieser Darstellung berechnet sich der Zylinderradius aus

$$r_0 = 2F/TPBL. \quad (3.38)$$

Die aus Gl. (3.38) berechneten Zylinderradien sind in Tabelle 3.8 zusammengefaßt. Man erkennt, daß die ermittelten Radien r_0 mit der Teilchengröße des Ausgangspulvers korrespondieren, wobei eine kleinere Porosität einen höheren Versinterungsgrad repräsentiert, der zu einem größeren r_0 führt. Aus Tabelle 3.8 und Gl. (3.9) folgt für die Eigenfrequenzverschiebung im Impedanzspektrum mit der Verfeinerung der Mikrostruktur:

$$\omega_{01}/\omega_{02} = \tau_{02}/\tau_{01} = r_{02}/r_{01} = 1.5. \quad (3.39)$$

Tabelle 3.8: Länge der Dreiphasengrenze (TPBL) und der Kontaktfläche (F) der Grenzfläche LSM/YSZ (Mw. = Mittelwert, Bildfläche 381 μm^2).

Probe Nr.	Bild Nr.	TPBL ^a μm	Mw. ^a μm	TPBL ^b μm	Mw. ^b μm	TPBL ^c μm	Mw. ^c μm	*F μm^2	Mw. μm^2	r_0 μm	Mw. μm
1	1	240		285		330		211.5		1.76	
	2	210		280		350		210.7		2.00	
	3	170		265		360		212.6		2.50	
	4	210	208	285	271	360	335	212.2	214.5	2.02	2.09
	5	200		250		300		222.9		2.23	
	6	200		250		300		219.0		2.20	
	7	225		285		345		212.6		1.89	
2	1	220		330		440		231.3		2.10	
	2	165		355		545		273.9		3.32	
	3	205		375		545		268.2		2.62	
	4	200	179	360	354	520	529	262.1	275.5	2.62	3.19
	5	140		355		570		303.3		4.33	
	6	180		340		500		288.4		3.20	
	7	145		365		585		301.4		4.16	

* Aus der Kontaktfläche F berechnet sich die Porosität der LSM-Schicht durch $P = (1 - F / 381)$, ($P_1 = 0.44$, $P_2 = 0.28$).

Das stimmt gut mit dem Quotienten $\tau_{02}/\tau_{01} = 1.36$ aus Impedanzmessungen überein (Tabelle 3.7).

Aus Tabelle 3.8 ($P_1 \approx 0.44$, $P_2 \approx 0.28$) und Gl. (3.35), (3.40) ergibt sich für die Polarisationswiderstände der beiden Zellen:

$$R_{P1}/R_{P2} = (\tau_{02}/\tau_{01})^{1/2} (1 - P_1) / (1 - P_2) = 0.95 . \quad (3.40)$$

Aus Impedanzmessungen (Tabelle 3.7) findet man für R_{P1}/R_{P2} einen Wert von 0.96.

Diese Abschätzungen zeigen, daß die Sauerstoffüberführung in den Elektrolyten nicht durch die Dreiphasengrenze, sondern im wesentlichen durch die Kontaktfläche Perowskit/Elektrolyt erfolgt.

3.3.5 Einfluß der $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ -Bildung auf das Impedanzspektrum

In zahlreichen Untersuchungen an der stöchiometrischen ($\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_{3-\delta}$, LSM) und unterstöchiometrischen ($\text{La}_{0.75}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_{3-\delta}$, ULSM) Kathode [22,23,24] wurde festgestellt, daß bei $T=1300^\circ\text{C}$, 5 h an der Grenzfläche ULSM/YSZ keine $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ -Bildung stattfindet. An der Grenzfläche LSM/YSZ bildet sich dagegen eine 100-200 nm dicke $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ -Schicht [24].

Um den Einfluß der $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ -Bildung auf die Impedanz zu ermitteln, wurden symmetrische Zellen mit LSM- und ULSM-Kathoden gleicher Porosität bezüglich ihrer elektrochemischen Aktivität zur Sauerstoffreduktion miteinander verglichen.

Bild 3.22 zeigt das Impedanzspektrum beider Zellen. Die Impedanzparameter wurden aus der Anpassung der Impedanzspektren mit Gl. (3.33) gewonnen und sind in Tabelle 3.9 zusammengestellt. Der Flächenwiderstand des Elektrolyts (R_E) wurde aus dem Hochfrequenzanteil des Spektrums mit Gl. (3.31) bestimmt.

Aus Tabelle 3.9 geht hervor, daß R_E der ULSM/YSZ/ULSM-Zellen kleiner als R_E der LSM/YSZ/LSM-Zellen ist, was auf die $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ -Bildung an der Grenzfläche LSM/YSZ zurückzuführen ist. Der Unterschied zwischen beiden Widerständen beträgt 0.25-0.5 Ωcm^2 . Das entspricht einer 100-200 nm Schicht mit $\sigma=4 \times 10^{-5}$ S/cm. Dieser Wert stimmt mit der Leitfähigkeit von $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$, die bei 1000°C an Luft aus Impedanzmessungen an $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ -Tabletten von *Poulsen und Puil* [25] ermittelt wurde ($\sigma=3.8 \times 10^{-5}$ S/cm), überein.

Obwohl die ULSM- und LSM-Kathoden ungefähr gleiche Porosität haben, unterscheiden sich die τ_0 -Werte (Tabelle 3.9) wesentlich voneinander. Das deutet daraufhin, daß die ULSM- und LSM-Kathoden unterschiedliche Oberflächenaustauschkoeffizienten besitzen. Infolgedessen ist der Polarisationswiderstand der

Tabelle 3.9: Einfluß der $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ -Bildung auf das Impedanzspektrum symmetrischer Zellen.

Proben-Nr.	Porosität	$R_E, \Omega\text{cm}^2$	$R_P, \Omega\text{cm}^2$	τ_0, s	γ
LSM1		0.54	1.77	0.31	0.83
LSM2	22%	0.51	1.65	0.41	0.85
LSM3		0.36	1.62	0.53	0.87
ULSM1		0.20	0.71	0.18	0.85
ULSM2	24%	0.18	0.84	0.25	0.90
ULSM3		0.18	0.83	0.29	0.83

Grenzfläche ULSM/YSZ kleiner als der der Grenzfläche LSM/YSZ.

Der Oberflächenaustauschkoeffizient und der Diffusionskoeffizient in der elektrochemisch aktiven Zone der Perowskitkathode ($0.17\text{--}2.2\ \mu\text{m}$ nach Gl. (3.37)) können auch durch die Reaktion mit YSZ während des Sinterns beeinflusst werden. Es erfolgt bei der Sinter Temperatur eine Injektion von Sauerstoffleerstellen aus dem Elektrolyten in den Perowskit durch die Phasengrenze, was die Unstöchiometrie des Perowskits (δ) und infolgedessen den Oberflächenaustauschkoeffizienten (β) erhöht.

3.3.6 Strukturierung und Alterung der Kathode im Betrieb

Für die Langzeitstabilität der Brennstoffzelle sind stabile Eigenschaften der Grenzfläche Kathode/Elektrolyt während des Betriebs eine wichtige Voraussetzung. Hohe Leistungsdichten und damit verbunden hohe Stromdichten belasten die elektrochemisch aktiven Grenzflächen erheblich.

In der Literatur gibt es wenig Informationen über Veränderungen an der Grenzfläche Kathode/Elektrolyt.

Umemura und Amano [26] haben die Änderungen an der Grenzfläche $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{MnO}_{3-\delta}/\text{YSZ}$ während einer stromlosen Auslagerung bei 1000°C ($<10000\ \text{h}$) untersucht. Die Länge der Dreiphasengrenze wurde dabei aus der Bruchfläche ermittelt [27]. Der aus Impedanzmessungen gewonnene Polarisationswiderstand (R_p) wuchs während der Auslagerungszeit, was nicht durch eine Verdichtung der Kathodenschicht und der damit verbundenen Verkleinerung der TPBL infolge der Sinterung der Schicht erklärt werden konnte [26]. *Lee und Oh* [27] haben Veränderungen des Impedanzspektrums bei stromloser Auslagerung einer $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{MnO}_{3-\delta}/\text{YSZ}/\text{Pt}$ -Zelle (900°C , $720\ \text{h}$) durch die $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ -Bildung an der Grenzfläche $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{MnO}_{3-\delta}/\text{YSZ}$ erklärt.

Bei Stromfluß durch die Zelle werden aber andere Erscheinungen beobachtet.

Anfangs sinkt der Polarisationswiderstand der Grenzfläche $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_{3-\delta}/\text{YSZ}$ ab. Dieser Effekt wurde von *Weber et al.* [24] mittels TEM und Impedanzspektroskopie untersucht. Der Abfall des Polarisationswiderstandes an der Grenzfläche $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_{3-\delta}/\text{YSZ}$ bei Stromfluß wurde durch die Zerstörung der $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ -Schicht, die sich während des Sinterns gebildet hat, erklärt [24]. Ein ähnlicher Widerstandsabfall an der Grenzfläche $\text{La}_{0.75}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_{3-\delta}/\text{YSZ}$, an der keine $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ -Bildung stattfindet, wurde in dieser Arbeit nicht diskutiert.

Hsiao und Selman [28] haben Änderungen im Impedanzspektrum einer $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_{3-\delta}/\text{YSZ}/\text{Pt}$ -Zelle nach Betrieb ($950^\circ\text{C}/312\ \text{h}$, Stromdichte $100\ \text{mA}/\text{cm}^2$) und Zyklisierung (Abkühlen/Aufheizen) beobachtet, was mit der Bildung bzw. Zerstörung von $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ nicht zu erklären war.

Um die nicht reversiblen Prozesse an der Grenzfläche Kathode/Elektrolyt zu verstehen, wurde eine potentiostatische Alterung der Grenzfläche ULSM/YSZ vorgenommen (siehe Kapitel 3.2.4). Die Bruchfläche ULSM/YSZ und das Impedanzspektrum der symmetrischen Zelle (Bild 3.1(b)) wurden vor und nach dem Stromfluß ausgewertet.

Bild 3.23 und 3.24 zeigt die ULSM/YSZ-Grenzfläche vor und nach der Belastung ($U=0.8\ \text{V}$, $3\ \text{h}$, $T=950^\circ\text{C}$). Die kathodisch und anodisch polarisierten Grenzflächen zeigen Veränderungen im Vergleich zum Anfangszustand.

Die Kathodische Polarisation führt zur Bildung von Nanoporen in ULSM-Körnern neben der ULSM/YSZ-Kontaktfläche (Bild 3.24(a)).

In der anodisch polarisierten ULSM-Schicht wird der Perowskit an der Phasengrenze ULSM/YSZ weggeblasen, so daß das ULSM-Korn die Verbindung zu der YSZ-Oberfläche verliert (Bild 3.24(b)).

Der Zerfall und Abtrag des anodisch polarisierten Perowskits findet aufgrund der Sauerstoffströmung in den Poren statt. Der Sauerstoffstrom verhindert die Bildung einer gesättigten Oxidatmosphäre (La_2O_3 , MnO) um das ULSM-Korn und führt damit zum Zerfall des Perowskits auf der Kornoberfläche (Bild 3.25).

Die kathodisch polarisierte Perowskitschicht zerfällt an der Grenzfläche Kathode/Elektrolyt wegen der hohen Sauerstoffleerstellenkonzentration im Perowskit, die durch die hohe kathodische Überspannung an der Grenzfläche ULSM/YSZ erzeugt werden (Gl. 3.20). Dieser Zerfall wird durch die Sauerstoffströmung in den Poren in Richtung Grenzfläche ULSM/YSZ verlangsamt, da diese Strömung den Abtransport von gasförmigen oxidischen Spezies von der Grenzfläche weg verhindert und damit zur Erhöhung des Partialdrucks der Oxidkomponenten an der Grenzfläche beiträgt (Bild 3.26).

Die Stromrelaxation (Bild 3.27) zeigt zuerst einen Anstieg der Stromdichte von 0.8 A/cm^2 auf 1.3 A/cm^2 , durch eine Formierung der ULSM-Schicht (Bildung von Nanoporen und dadurch Verkleinerung von r_0 bzw. τ_0 in Gl. (3.9) bei nahezu konstanter Kontaktfläche F). Nach dem Anstieg folgt ein steiler Abfall der Stromdichte, hervorgerufen durch eine Abhebung der anodisch polarisierten ULSM-Schicht.

Das Impedanzspektrum einer symmetrischen Zelle im Anfangszustand und nach Belastung mit $U=0.8 \text{ V}$ ist im Bild 3.28 dargestellt. Das Impedanzspektrum stellt sich als eine Summe aus der Impedanz der kathodischen Grenzfläche und der Impedanz der anodischen Grenzfläche dar. Da beide ULSM-Schichten ihre Mikrostruktur unter Stromfluß ändern, ist es nicht möglich entstehende Veränderungen im Impedanzspektrum den Strukturierungsprozessen an den Grenzflächen zuzuordnen.

Tabelle 3.10: Charakteristische Parameter des Impedanzspektrums ULSM/YSZ/ULSM-Zelle (Bild 3.1(b)).

Legende	$R_E, \Omega\text{cm}^2$	$R_P, \Omega\text{cm}^2$	$\omega_0, \text{rad/s}$
im Ausgangszustand	0.20	0.70	11.12
nach 3 h bei $U=0.8 \text{ V}$	0.39	0.34	-----
nach Stromabschaltung (2 h)	0.66	0.96	62.83
nach Stromabschaltung (15 h)	0.73	1.42	35.30
nach Abkühlen und Aufheizen (2 h)	1.91	2.60	50.27
nach Abkühlen und Aufheizen (5 h)	1.91	2.60	50.27

Tabelle 3.10 zeigt die Änderung der charakteristischen Parameter im Impedanzspektrum symmetrischer Zellen. Daraus geht hervor, daß

- R_E und R_P ansteigen, weil die Kontaktfläche ULSM/YSZ durch den Perowskitzerfall kleiner wird.
- ω_0 wegen der Verkleinerung der mittleren Kontaktradien (r_0) auf beiden Grenzflächen durch den Perowskitzerfall ansteigt. Möglicherweise erhöht sich auch der Oberflächenaustauschkoeffizient β aufgrund der Erzeugung einer großen Anzahl von Sauerstoffleerstellen ($\omega_0 \sim \beta/r_0$).

Die Zyklisierung (Aufheizen/Abkühlen mit $5^\circ\text{C}/\text{min}$) der Zelle nach der Strombelastung führt zur Erhöhung des Hochfrequenzwiderstandes (R_E), des Polarisations-

widerstandes (R_P) und der Eigenfrequenz ω_0 (Tabelle 3.10, Bild 3.29), was durch Abheben der anodisch polarisierten ULSM-Schicht verursacht ist.

Diese Experimente zeigen, daß die Grenzfläche ULSM/YSZ bei hoher anodischer und kathodischer Polarisation ($\eta_K \leq -0.24 \text{ V}$) nicht stabil ist, was auch mit den Modellvorstellungen (Gl. (3.16)) gut übereinstimmt. Über Dynamik und Schnelligkeit der Alterungsprozesse an der Grenzfläche ULSM/YSZ können aus den durchgeführten Untersuchungen keine genauen Aussagen getroffen werden.

Die Schädigung der kathodisch polarisierten ULSM- und LSM-Schichten finden nur in der elektrochemisch aktiven Zone statt. Die Höhe dieser Zone beträgt ca. $2 \mu\text{m}$ (Bild 3.30), was mit Gl. (3.37) übereinstimmt.

3.4 Zusammenfassung

Die im Rahmen der vorliegenden Arbeit entwickelte Theorie und die verwendeten Meßmethoden sind gut für die Charakterisierung diffusionsbestimmter Prozesse in Elektroden elektrochemischer Zellen geeignet. Die vorgestellte Betrachtung läßt sich auch auf poröse protonenleitende Elektroden anwenden. Die Theorie kann für Systeme mit lateralem Sauerstoffkonzentrationsgradienten im Perowskitteilchencluster erweitert werden, wobei eine zweidimensionale Differentialgleichung zu lösen ist. Diese Theorie beschreibt dann den Sauerstofftransport in Kathoden mit größerem Pulverkorn bzw. in dichteren Kathoden an der Grenzfläche Kathode/Elektrolyt.

Aus den bisherigen Untersuchungen ist eine optimale mischleitende Kathode für die SOFC dadurch charakterisiert,

- daß der effektive Radius r_0 der einzelnen Teilchencluster auf dem Elektrolyten einen durch β und \bar{D}_V definierten Maximalwert nicht überschreiten darf, um die gesamte Kontaktfläche der Kathode auf dem Elektrolyten für den Sauerstofftransport zu nutzen,
- daß ein kleinerer r_0 und ein größeres β bei konstanter Überspannung eine erhöhte Stromdichte in dem Kathodenwerkstoff ermöglichen, die aber eine durch die Phasenstabilität des Kathodenwerkstoffes definierte kritische Stromdichte nicht überschreiten darf,
- daß die Kathode eine minimale Porosität hat, die die Kathodenstromdichte und die Haftfestigkeit der Kathode maximiert, aber auch einen ausreichenden Sauerstofftransport zur Grenzfläche Kathode/Elektrolyt sichert. Darüber hinaus soll eine mit sinkender Porosität zunehmende Verclustering der einzelnen Pulverteilchen nicht so groß sein, daß r_0 den oben definierten Maximalwert überschreitet,
- daß sie eine ausreichende Langzeitstabilität unter SOFC-Betriebsbedingungen hat. Es gibt Anzeichen dafür, daß Kathoden mit kleinerer Porosität langzeitstabiler sind.

Literaturverzeichnis:

- [1] P.V Hendriksen, in:
Proc. of IEA Workshop „*Materials and Mechanisms*“, Wadahl, Norway (1999)
- [2] B. Steffen, in:
Proc. of IEA Workshop „*Materials and Mechanisms*“, Wadahl, Norway (1999)
- [3] E. Wessel:

- Untersuchungen zur Festkörperdiffusion und zum Oberflächenaustausch von Sauerstoff an keramischen Mischleitern für Kathoden in Hochtemperaturbrennstoffzellen*, Dissertation an der Universität Dortmund (1995)
- [4] Solartron Instruments:
SI1287 Electrochemical Interface, User Guide (1994)
- [5] C. Günther:
Untersuchungen zur Chromvergiftung keramischer Kathoden einer Hochtemperaturbrennstoffzelle, Dissertation an der Universität Erlangen-Nürnberg, Erlangen (1997)
- [6] A. Hahn, H. Landes, in:
Proc. of the 5th Int. Symp. on SOFC, U.Stimming, S.C.Singhal, H.Tagawa, W. Lehnert (ed), PV 97-40, p.595 (1997)
- [7] J. Mizusaki, H. Tagawa, K. Tsuneyoshi, A. Sawata:
J. Electrochem. Soc. 138, p.1867 (1991)
- [8] S. Pizzini, in:
Fast Ion Transport in Solids, W. van Cool (ed), p.461 (1973)
- [9] B.C.H. Steele:
Phil. Trans. R. Soc. Lond. A 354 p.1695 (1996)
- [10] J. Mizusaki, I. Yasuda, J. Shimayoma, S. Yamauchi, K. Fueki:
J. Electrochem. Soc. 140, p. 467 (1993)
- [11] J.A. Kilner, R.A. de Souza, I.C. Fullarton:
Solid State Ionics 86-88, p.703 (1996)
- [12] M. Kuznecov, P. Otschik, K. Eichler, W. Schaffrath:
Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 102, p. 1410 (1998)
- [13] H.Tagawa, N.Mori, H.Takai, Y.Yonemura, H.Minamiue, H.Inaba, J.Mizusaki, T.Hashimoto in:
Proc. of the 5th Int. Symp. on SOFC, U.Stimming, S.C.Singhal, H.Tagawa, Lehnert (ed), PV 97-40, p.785 (1997)
- [14] M.J.L. Østergård, C. Clausen, C. Bagger, M. Mogensen:
Electrochim. Acta 40, p.1971 (1995)
- [15] J. Novotny, M. Rekas:
J. Am. Ceram. Soc. 81, p.67 (1998)
- [16] T. Ishigaki, S. Yamauchi, K. Kishio, J. Mizusaki, K. Fueki:
J. Solid State Chem. 73, p.179 (1988)
- [17] J. Mizusaki, M. Yoshishiro, S. Yamauchi, K. Fueki:
J. Solid State Chem. 58, p.257 (1985)
- [18] R.A. de Souza, J.A. Kilner and B.C.H. Steele, in:
Proc. of the 4th Int. Symp. on SOFC ,Supplement and Correction, M.Dokya (ed), p.15 (1995)
- [19] J. Mizusaki, Y. Mima, S. Yamauchi, K. Fueki:
J. Solid State Chem. 80, p.102 (1989)
- [20] A.M. Svensson, S.Sunde, K. Nisancioglu:
J. Electrochem. Soc. 144, p.2719 (1997)
- [21] R. Männer, E. Ivers-Tiffée, W. Wersing, W. Kleinlein, in:
Proc. of 2nd Europ. Ceram. Soc. Conf., G.Ziegler, H.Hausner (ed), Vol. 91-3, p.2085 (1991).
- [22] H. Yokokawa, N. Sakai, T. Kawada, M. Dokiya:
Solid State Ionics 40, p.398 (1990)
- [23] G. Stochniol, E. Syskakis, A. Naoumidis:
J. Am. Ceram. Soc. 78, p.929 (1995)
- [24] A. Weber, R. Männer, B. Jobst, M. Schiele, H. Cerva, R. Waser, E. Ivers-Tiffée, in:
Proc. of 17th Int. Symposium on Mat. Sci., F.W. Poulsen, N. Bonanos, S. Linderoth, M. Mogensen, B.Z. Christiansen (ed), p.473 (1996)
- [25] F.W. Poulsen, N. van der Puil:
Solid State Ionics 53-56, p.777 (1992)
- [26] P. Umemura, K. Amano, H. Michibata and A. Kimura, in:
Proc. of the 4th Int. Symp. on SOFC, M.Dokya, H.Tagawa, S.C.Singhal (ed), PV 95-1, p.649 (1995)
- [27] H.Y. Lee, S.M. Oh:
Solid State Ionics 90, p.133 (1996)
- [28] Y.C. Hsiao, J.R. Selman:
Solid State Ionics 98, p.33 (1997)

4. Zusammenfassung

Die am IKTS entwickelten Glaspasten haben gemäß den Anforderungen der Fa. Siemens ein geeignetes Viskositäts- und Kristallisationsverhalten und sind von gewünschter Langzeitstabilität, d.h. sie haben passende thermomechanische Eigenschaften. Letzteres war eine wesentliche Voraussetzung für eine langzeitstabile Zyklisierbarkeit der Stacks.

Diese Ergebnisse ermöglichten Siemens, von der kostenintensiven Scheibentechnologie des Fügens zum Fügen mittels Glaspaste (Glaspulverdispersion in einem organischen Binder) überzugehen. Blasenarme Glasschichten bis zu einer Dicke von 300 µm konnten erzielt werden. Des Weiteren wurde eine Technologie zur Realisierung von ebenen Glaslotschichten auf großen Interconnectorplatten $\geq (20 \times 20) \text{ cm}^2$ entwickelt.

Die Eigenschaften der Fügenähte wurden durch das IKTS an bei der Fa. Siemens ausgelagerten Short-Stacks überprüft.

Bei kathodischen Funktionsschichten stand deren Verformbarkeit im Mittelpunkt der Untersuchungen. Dabei konnte das Verformungsverhalten der Funktionsschicht während des Fügens und bei Langzeitauslagerungen in Abhängigkeit vom Dispersionsgrad des Pulvers sowie von Phantomkomponenten in der Paste (zur Porenbildung) variiert werden.

Des Weiteren wurden grundlegende Erkenntnisse über den Einfluß der Cr-Verdampfung aus dem Interconnector auf das Langzeitverhalten der Funktionsschichten gewonnen (Phasenbildung, Haftfestigkeit).

Die an der Grenzfläche Kathode/Elektrolyt stattfindenden Prozesse wurden mittels Impedanzspektroskopie, hochauflösender REM und Transporttheorie analysiert, wobei es international erstmals gelang, die Experimente widerspruchsfrei theoretisch zu beschreiben.

Es wurde gefunden, daß sich die Kathode durch Bildung von Mikroporen an genannter Grenzfläche formiert und daß die Stabilität der Mikroporosität von der Schichtporosität, der Stromdichte und der chemischen Zusammensetzung des Kathodenmaterials abhängt.

Aus diesen Untersuchungen konnten bzw. können Schlußfolgerungen über das Kathodenpulver, das Kathodengefüge und die maximale Stromdichte für eine langzeitstabile Kathode gezogen werden.

Die entwickelten Pasten sind derzeit im 1 kg-Maßstab herstellbar und dauerdruckstabil.

Bezug der Ergebnisse zu den Zielen der Förderprogramme

Die Forschungen betrafen neben der Entwicklung spezieller Gläser für die Füge-technik pasten- und pastenverarbeitungsspezifische Aspekte der Qualitätssicherung und Langzeitstabilität von beschichteten Bauteilen für die Stackfertigung von Hochtemperatur-Brennstoffzellen.

Mit diesen Arbeiten wurden entscheidende Voraussetzungen geschaffen, um die preiswerte Siebdrucktechnologie für die Stackfertigung umfassend zu nutzen. Die wichtigsten Ergebnisse betreffen blasenarme Schichten bis zu einer Dicke von 300 μm sowie eine Technologie zur Realisierung von ebenen Glaslotschichten auf großen Substraten. Des Weiteren konnte das Verformungsverhalten kathodischer Funktionsschichten über die Variation des Dispersionsgrades bzw. der Verwendung von Phantomkomponenten variiert werden. An der Grenzfläche Kathode/Elektrolyt konnte die Bildung von Mikroporen nachgewiesen werden. Dabei hängt die Stabilität der Mikroporosität von der Schichtporosität, der Stromdichte und der chemischen Zusammensetzung des Kathodenmaterials ab.

Diese Ergebnisse ergänzen die Arbeiten zum Fördervorhaben der Fa. Siemens AG zur Technologieentwicklung im Hinblick auf größere Stackeinheiten (50 kW) und kostengünstigere Fertigungsverfahren.