



(19)
 Bundesrepublik Deutschland
 Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 10 2007 018 261 A1** 2008.10.16

(12)

Offenlegungsschrift

(21) Aktenzeichen: **10 2007 018 261.0**

(22) Anmeldetag: **13.04.2007**

(43) Offenlegungstag: **16.10.2008**

(51) Int Cl.⁸: **C04B 35/26** (2006.01)

C04B 35/622 (2006.01)

C23C 4/10 (2006.01)

C23C 14/08 (2006.01)

C23C 24/08 (2006.01)

H01M 8/02 (2006.01)

(71) Anmelder:

**Fraunhofer-Gesellschaft zur Förderung der
 angewandten Forschung e.V., 80686 München, DE**

(74) Vertreter:

**PFENNING MEINIG & PARTNER GbR, 01067
 Dresden**

(72) Erfinder:

**Kusnezoff, Mihails, Dr. Ing., 01159 Dresden, DE;
 Sauchuk, Viktor, Dr. rer. nat., 01069 Dresden, DE;
 Trofimenko, Nikolai, Dr. rer. nat., 01069 Dresden,
 DE**

(56) Für die Beurteilung der Patentfähigkeit in Betracht
 gezogene Druckschriften:

DE 103 06 925 A1

DE 103 06 649 A1

**C. Drouet, P- Alphonse and A. Rousset, Synthesis
 and characterization of non-stoichiometric nickel-
 copper manganites, Solid State Ionics, Vol. 123,
 Nr. 1-4, August 1999, S. 25-37.;**

**Jun-Feng Gao u.a.: Preparation and electrical pro-
 perties of copper-nickel manganite ceramic deri-
 ved from mixed oxalate, Sensors and Actuators A:
 Physical, Vol. 135, Nr. 2, S. 472-475.;**

**G. Ashcroft, I. Terry and R. Gover: Study of the
 preparation conditions for NiMn₂O₄ grown from
 hydroxide precursors, Journal of the European
 Ceramic Society, Volume 26, Nr. 6, 2006, S. 901-
 908.;**

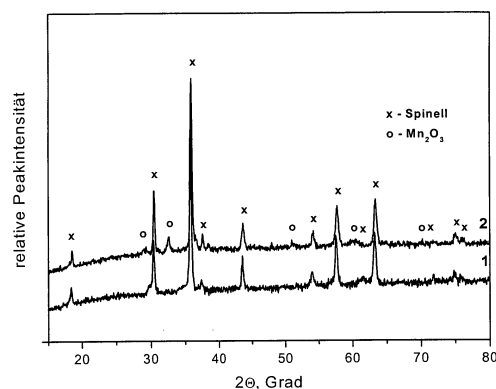
**J. Smit and H.P.J. Wijn: Ferrite, S. 166 u. 248,
 Philips Technische Bibliothek, Eindhoven, 1962.;**

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

Prüfungsantrag gemäß § 44 PatG ist gestellt.

(54) Bezeichnung: **Werkstoff für Schutzschichten auf hochtemperaturbelastbaren, chromoxidbildenden Substraten, ein Verfahren zu seiner Herstellung sowie Verwendung**

(57) Zusammenfassung: Die Erfindung betrifft einen Werkstoff für die Ausbildung hochtemperaturbelastbarer Schutzschichten auf chromoxidbildenden Substraten, ein Herstellungsverfahren und eine Verwendung dieser Werkstoffe. Er ist für eine Anwendung als Chromverdampfungsschutzschicht für chromhaltige metallische Legierungen im Hochtemperaturbereich geeignet. Aufgabe der Erfindung ist es, einen Werkstoff für Anwendungen als Schutzschicht für hochtemperaturbelastbare, chromoxidbildende Legierungen zur Verfügung zu stellen, der thermisch und mechanisch dauerhaft stabil ist und eine hohe elektrische Leitfähigkeit bei der Betriebstemperatur der Brennstoffzelle gewährleistet. Erfindungsgemäß ist der Werkstoff aus einer Spinellphase und einer oxidischen Nebenphase gebildet, die bevorzugt mit einer manganhaltigen oxidischen Verbindung gebildet ist.



Beschreibung

[0001] Die Erfindung betrifft einen Werkstoff für die Ausbildung hochtemperaturbelastbarer Schutzschichten auf chromoxidbildenden Substraten, ein Herstellungsverfahren und eine Verwendung dieser Werkstoffe. Er ist für eine Anwendung als Chromverdampfungsschutzschicht für chromhaltige metallische Legierungen im Hochtemperaturbereich geeignet.

[0002] Der erfindungsgemäße Werkstoff ist insbesondere vorteilhaft für den Einsatz in Hochtemperaturbrennstoffzellen geeignet. Wie bereits zum Ausdruck gebracht, soll der Werkstoff bei hohen Temperaturen eingesetzt werden können, die im Bereich zwischen 550 und 1000°C liegen können.

[0003] Mit Hochtemperaturbrennstoffzellen ist eine direkte Umwandlung von chemischer in elektrische Energie möglich.

[0004] Dabei ist die Kathoden-Elektrolyt-Anoden-Einheit (KEA-Einheit) ein zentrales Funktionselement von Brennstoffzellen und besteht aus zwei Elektroden – Kathode und Anode – die durch einen sauerstoffleitenden Elektrolyt voneinander getrennt sind.

[0005] Um ein für technische Anwendungen akzeptables elektrisches Spannungsniveau zu erreichen, müssen Einzelzellen in Serie zusammengeschaltet werden. Zwischen diesen Einzelzellen müssen bei dem planaren Konzept die sogenannten Interkonnektoren bzw. Bipolarplatten eingebaut werden, mit denen die Gaszuführung zu den Elektroden und die Kontaktierung der Einzelzellen untereinander erfolgt.

[0006] Bei den hohen Temperaturen muss die Bipolarplatte möglichst gut elektrisch leitend und oxidationsbeständig sein. Außerdem soll der thermische Ausdehnungskoeffizient des metallischen Interkonnektors relativ klein sein um eine gute thermomechanische Kompatibilität mit den anderen Komponenten der Brennstoffzelle zu gewährleisten.

[0007] Wegen einer Vielzahl von Randbedingungen kommen für die Herstellung von Interkonnektoren nur sehr wenige Werkstoffe in Frage. Daher werden insbesondere für die Anwendungen in planaren Hochtemperaturbrennstoffzellen vorwiegend die Interkonnektorwerkstoffe in Betracht gezogen, die einen hohen Chromgehalt aufweisen, dies sind z. B. Chrombasislegierungen oder ferritische Stähle (chromhaltige Legierungen auf Eisenbasis).

[0008] Mit diesen Werkstoffen ergibt sich aber das Problem, dass sich eine Chrom(III)-Oxidschicht (Cr_2O_3) auf der Oberfläche des Interkonnektors bei der erhöhten Betriebstemperatur unter einer dort vor-

liegenden oxidierenden Atmosphäre bildet.

[0009] Das Chromoxid reagiert bei erhöhten Temperaturen mit Sauerstoff und Wasserdampf unter Bildung von Chromtrioxid CrO_3 und Chromoxidhydroxiden $\text{CrO}_2(\text{OH})_2/\text{CrO}(\text{OH})_4$. Diese neu gebildeten chromhaltigen Verbindungen haben einen hohen Dampfdruck bei der Betriebstemperatur der Brennstoffzelle und können so leicht in die Kathode gelangen. Dort reagieren diese Cr-Spezies mit dem Kathodenmaterial, was zur Änderung seiner Zusammensetzung führt und langfristig die Verschlechterung der katalytischen Aktivität der Kathode bewirkt. Dies trägt erheblich zum Leistungsverlust der Brennstoffzelle bei.

[0010] Aus dem Stand der Technik sind unterschiedliche Werkstoffe und Verfahren für Verhinderung oder Minimierung der Chromverdampfung bekannt. Dabei erreichen die besten Ergebnisse Technologien, bei denen die Oberfläche der Interkonnektoren mit sogenannten Schutzschichten belegt wird.

[0011] So werden beispielsweise die Interkonnektoren mit lanthanhaltigen Werkstoffen wie LaCrO_3 beschichtet. Entweder wird die lanthanhaltige Verbindung wie LaCrO_3 direkt als Schutzschicht auf die Metalloberfläche aufgebracht oder es werden die Verbindungen wie La_2O_3 , LaB_6 als reaktive Schichten aufgetragen, damit sie mit dem Chromoxid zu LaCrO_3 während des Betriebs reagieren. Dieses Verfahren hat den Nachteil, dass sich Mikrorisse in der LaCrO_3 -Schicht bilden und somit diese keinen ausreichenden Schutz gegen die Chromverdampfung gewährleisten können.

[0012] Eine weitere Variante stellt die Beschichtung von Interkonnektoren mit chromfreien Perowskitschichten dar, die dem Kathodenmaterial ähnlich sind. Die Schichten dienen sowohl zum Schutz als auch zur Kathodenkontaktierung. Diese haben aber Nachteil, dass an der Grenze zwischen der Schicht und dem Interkonnektor eine neue chemische Verbindung auf Chrombasis gebildet und dort wachsen kann, die eine starke Degradation des Kontaktwiderstandes und in Folge dessen auch der Brennstoffzelle verursacht.

[0013] Spinellverbindungen an sich sind auch als wirksame Stoffe für Schutzschichten geeignet. Die Erzeugung von Spinellschutzschichten erfolgt entweder durch die Verwendung von Stählen, die Mikrolegierungselemente, wie Mangan, Nickel oder Kobalt enthalten, die unter oxidierender Atmosphäre zusammen mit Chrom aus dem Grundwerkstoff Spinellschichten bilden können. Spinellverbindungen können auch durch den Auftrag von manganhaltigen Schichten, die unter Reaktion mit Chromoxid zu Spinellverbindungen führen, gebildet werden. Die Bildung dieser Chrom-Spinell-Strukturen führt nach-

weisbar zu einer Reduzierung der Chromverdampfung. Diese ist aber immer noch nicht ausreichend, um eine lange Lebensdauer der Brennstoffzelle ohne Degradation zu gewährleisten, da es immer noch zur Chrom-Diffusion durch die chromhaltige Spinellschicht kommt. Außerdem können die Cr(VI)oxid- und Chromhydroxid- Spezies weiterhin wegen ihres hohen Cr-Anteils in der Spinellphase freigesetzt werden.

[0014] Trotzdem werden die chromfreien Spinellverbindungen als Schutzschichtwerkstoffe eingesetzt. So ist es beispielsweise aus DE 103 06 647 bekannt, dass durch Aufbringen von Oxiden, die in sich Co, Cu und/oder Mn enthalten, auf ein chromoxidbildendes Substrat und Erwärmung bis auf 1000°C eine gasdichte, chromfreie Spinellschicht der Zusammensetzung $\text{Co}_{3-x-y}\text{Cu}_x\text{Mn}_y\text{O}_4$ mit $0 < x < 1,5$, $0 < y < 3$ und $(x + y) < 3$ auf der Oberfläche des Substrats ausgebildet wird.

[0015] So ist es beispielsweise auch bekannt, dass eine Spinellschicht, umfassend einerseits ein Element aus der Gruppe (Mangan, Magnesium, Vanadium) und ein weiteres Element aus der Gruppe (Kobalt, Nickel, Eisen, Kupfer oder Vanadium), vorteilhaft eine derart gasdichte Schicht bildet, die auf einem chromoxidbildenden Substrat ausgebildet, selbst bei Temperaturen bis 1000°C ein Abdampfen von Chrom aus dem Substrat verhindern soll.

[0016] Aus DE 10 2005 015 755 A1 ist es bekannt, dass die Beschichtung einer chromoxidbildenden Legierung auf Cr oder FeCr-Basis, das weitere metallische Legierungen, wie Mangan oder Magnesium in Konzentration unterhalb von 5 Gew.-% enthält, mit wenigstens zwei Metallen aus der Gruppe Kobalt, Kupfer, Eisen, Nickel, Zink, Titan, Zinn oder Vanadium, bei Temperaturen zwischen 600°C und 1000°C und oxidierenden Betriebsbedingungen zur Bildung einer dünnen, chromfreien, gasdichten, elektrisch gut leitenden oxidischen Spinellschicht führt. Als mögliche Spinellphasen sind $\text{Co}_x\text{Cu}_y\text{Mn}_{3-x-y}\text{O}_4$, $\text{Ni}_x\text{Cu}_y\text{Mn}_{3-x-y}\text{O}_4$, $\text{Co}_x\text{Fe}_y\text{Mn}_{3-x-y}\text{O}_4$, $\text{Fe}_x\text{Cu}_y\text{Mn}_{3-x-y}\text{O}_4$ mit $0 \leq x \leq 2$, $0 \leq y \leq 1$ und $(x + y) < 3$ genannt.

[0017] Die Reaktionen zur Bildung der Schutzschicht auf Basis von einer oder mehreren Komponenten des Substratmaterials haben aber den Nachteil, dass sie die Zusammensetzung des Substratwerkstoffs ändern.

[0018] Außerdem ist es bekannt (Journal of the Electrochemical Society 154-4 (2007), Seiten A295-A306), dass Mangan auch intensiv von der Anodenseite des Interkonnektors verdampfen kann. Das kann zum schnellen Verbrauch des spinellbildenden Stoffs im Interkonnektorwerkstoff führen, so dass die auf der Oberfläche entstehende Schutzschicht nicht ausreichend homogen und dick ist, um

die Chromabdampfung zuverlässig und nachhaltig zu verhindern.

[0019] Ein Mangel an einer Bestandkomponente löst oft die Bildung fremder Phasen neben der Spinellverbindung aus. Diese rufen auch eine Herabsetzung der mechanischen Festigkeit der Verbindung und damit unheilbare Risse in der Schicht insbesondere bei thermischer Belastung hervor. Das führt zur Erhöhung der Chromverdampfung und schneller Degradation der Brennstoffzelle beim Dauerbetrieb.

[0020] Außerdem ist es oft Schwierig den thermischen Ausdehnungskoeffizient eines Schutzschichtstoffs und der Metalllegierung genau aufeinander anzupassen. Dadurch entstehen die Risse in der Schutzschicht bei der Thermozyklisierung der Brennstoffzelle, die die Dichtheit der Schicht verschlechtern.

[0021] Der Ansatz aller Erfindungen auf diesem Gebiet bestand in der Realisierung einer möglichst gasdichten Schutzschicht mit angepasstem thermischen Ausdehnungskoeffizienten und guter elektronischen Leitfähigkeit. Die Realisierung gasdichter Schutzschichten ist allerdings technisch höchstanspruchsvoll und in der Regel kostenintensiv.

[0022] Es ist daher Aufgabe der Erfindung, einen Werkstoff für Anwendungen als Schutzschicht für hochtemperaturbelastbare, chromoxidbildende Legierungen zur Verfügung zu stellen, der thermisch und mechanisch dauerhaft stabil ist und eine hohe elektrische Leitfähigkeit bei der Betriebstemperatur der Brennstoffzelle gewährleistet.

[0023] Der thermische Ausdehnungskoeffizient dieses Werkstoffes sollte dabei in dem für den Interkonnektor notwendigen optimalen Bereich ($\text{TE-C}_{\text{RT},1000^\circ\text{C}}=9.8\text{--}12,4$ ppm/K) durch die geringfügige Variation der Zusammensetzung bezüglich des thermischen Ausdehnungskoeffizienten einstellbar sein. Weiterhin soll der Werkstoff eine Gätterwirkung für Chromspezies in der Gasphase ausüben können, damit auch bei geringer Porosität der Schutzschicht eine Schutzwirkung gewährleistet werden kann.

[0024] In Bezug auf den Werkstoff wird die Aufgabe durch die Merkmale des Patentanspruchs 1 gelöst. Er kann mit einem Verfahren nach Anspruch 9 hergestellt werden und eine geeignete Verwendung ist im Anspruch 10 angegeben.

[0025] Vorteilhafte Ausgestaltungen und Weiterbildungen der Erfindung können mit in untergeordneten Ansprüchen bezeichneten Merkmalen erreicht werden.

[0026] Erfindungsgemäß wird somit vorgeschlagen, einen oxidkeramischen Sinterwerkstoff zur Verfü-

gung zu stellen, der aus einer Spinellphase und einer Nebenphase gebildet ist, wobei die Spinellphase bevorzugt durch eine Nickel-Kupfer-Mangan/Eisen-Verbindung und die Nebenphase durch eine oxidische, bevorzugt manganoxidische Verbindung gebildet sein sollten.

[0027] Die für den erfindungsgemäßen Werkstoff eingesetzte Phase auf Basis von Nickel-Kupfer-Mangan/Eisen-Verbindung mit Spinell-Struktur erreicht eine ausreichend hohe elektrische Leitfähigkeit, die auch bei den erwähnten hohen Temperaturen beibehalten wird (**Fig. 2**). Aufgrund der hohen elektrischen Leitfähigkeit kann der Werkstoff gleichzeitig als Kontaktschicht zur Kathodenoberfläche einer Kathoden-Elektroden-Anodeneinheit einer Hochtemperaturbrennstoffzelle eingesetzt werden. So sollte er eine elektrische Leitfähigkeit von mindestens 10 S/cm, bevorzugt mindestens 80 S/cm bei einer Temperatur von 850°C, also im Betriebstemperaturbereich von Hochtemperaturbrennstoffzellen, erreichen.

[0028] Dies trifft auch auf den thermischen Ausdehnungskoeffizienten unter Berücksichtigung des thermischen Ausdehnungskoeffizienten von Werkstoffen die für Interkonnektoren eingesetzt werden zu (**Fig. 3**). Dies gewährleistet eine ausreichend hohe mechanische Stabilität der Strukturen in Verbindung mit dem Interkonnektorwerkstoffen bei den herrschenden thermischen Bedingungen.

[0029] Des Weiteren besitzt die Nebenphase auf Basis einer mangan-oxidischen Verbindung die Eigenschaft bei erwähnten hohen Temperaturen und vorliegender oxidierender Betriebsatmosphäre mit freigesetzten chromhaltigen Oxidverbindungen zu reagieren und somit gewährleistet sie den zusätzlichen Schutz gegen flüchtige Chrom-Spezies. Dadurch kann eine Sublimation des Chroms zur Kathode und somit eine Vergiftung der Kathode bzw. Grenzfläche Kathode/Elektrolyt durch Chrom effektiv verhindert werden.

[0030] Ein weiterer Vorteil einer Nebenphase auf Basis manganoxidischer Verbindung ist folgender: Sie kann als Quelle der notwendigen Komponenten (Mn) für die Metalllegierung dienen. Auf Grund der Mn-Verdampfung kann an der Anodenseite des Interkonnektors eine Mn-Verarmung stattfinden. Die Mn-Diffusion von der Kathodenseite zur Anodenseite kann bei Betriebstemperaturen dieses Prozesses deutlich minimiert werden.

[0031] Die Nebenphase sollte nur mit einem geringen Anteil im erfindungsgemäßen Werkstoff vorhanden sein. Die Reaktion zwischen Nebenphase und chromhaltigen Oxidverbindungen sollte keine wesentliche Wirkung auf die elektrischen und mechanischen Eigenschaften des Werkstoffes bei Dauerbe-

trieb haben.

[0032] Der erfindungsgemäße Werkstoff kann beispielsweise aus bzw. unter Einsatz von Kupfer(II)oxid (CuO), Nickel(II)oxid (NiO) und Mangan(III)oxid (Mn₂O₃)/Eisen(III) Oxid (Fe₂O₃), bei einer Wärmebehandlung an Luft oder an Sauerstoff enthaltender Atmosphäre durch eine Festkörperreaktion gebildet werden. Sie sollten dabei als Pulver eingesetzt werden.

[0033] Der Auftrag auf ein Substrat kann beispielsweise auch mittels thermischen Spritzen oder ein Beschichtungsverfahren im Vakuum erfolgen. Letztgenanntes kann beispielsweise mittels an sich bekannter PVD- oder auch CVD-Technologie erfolgen. Dabei kann aus dem Pulver ein geeignetes Target hergestellt und damit so beschichtet werden.

[0034] Die entsprechenden Anteile der Oxide sollten durch die sorgfältige dauerhafte Durchmischung/Homogenisierung z. B. in der Planetenkugelmühle vorbehandelt sein.

[0035] Beim Herstellungsverfahren ist dabei zu beachten, ob zusätzliche Medien bei der Vorbehandlung vorhanden sind. Es hat sich überraschenderweise herausgestellt, dass durch ein Zumischen von Ethanol zu den Pulvern entweder ein einphasiger oder zweiphasiger Werkstoff in Abhängigkeit des Verhältnisses von CuO zu NiO erhalten werden kann. Durch zusätzlichen Einsatz von Alkohol/Ethanol kann der Anteil einer zweiten Phase (Nebenphase) erhöht werden.

[0036] Die Festkörperreaktion konnte bereits bei einer Temperatur von 800°C initiiert werden und eine Sinterung der Pulverkomponenten trat bei Temperaturen ab mindestens 1000°C auf. Beim Herstellungsverfahren ist es auch wichtig, dass definierte Kalzinierungstemperaturen eingehalten werden, da der bei tieferen (< 1000°C) und höheren (> 1200°C) Temperaturen synthetisierte Werkstoff mehrphasig und dadurch thermisch und chemisch instabil ist. Es hat sich gezeigt, dass es besonders günstig ist, wenn die Synthese bei 1100°C ± 10°C durchgeführt wird.

[0037] Die Mol-Verhältnisse, in denen die Ausgangsverbindungen eingesetzt werden, sind bevorzugt für das Kupfer 0,0 bis 1,0 (CuO)_x, für Nickel 0,0 bis 1,0 (NiO)_y, für Mangan 0,0 bis 1,0 (Mn₂O₃)_z und für Eisen 0,0 bis 1,0 bezogen auf die stöchiometrische Formel (CuO)_x(NiO)_y(Mn₂O₃)_z(Fe₂O₃)_{1-z}.

[0038] Die Erfindung wird nachfolgend anhand von Ausführungsbeispielen näher erläutert werden.

Ausführungsbeispiel 1:

Herstellung einer Verbindung mit einem Anteil an Nebenphase unter 2,0 Mol.-%:

[0039] Es werden 2,0268 g CuO, 1,2688 g NiO und 6,7044 g Mn_2O_3 , was dem Komponentenverhältnis $(CuO)_{0,6}(NiO)_{0,4}(Mn_2O_3)$ entspricht, eingewogen und über einen Zeitraum von 24 Stunden in der Planetenkugelmühle homogenisiert. Das homogene Pulver wird gesiebt und bei der Temperatur 1100°C 15 Stunden kalziniert.

[0040] Der so hergestellte Werkstoff weist eine Zusammensetzung der Spinellphase $Cu_{0,6}Ni_{0,4}Mn_2O_4$ auf. Der Anteil der Nebenphase $(MnO_x)_{1-y} + (CuO/NiO)_y$ ($1 < x < 1,5$ und $0 < y < 0,5$) liegt dabei unter 2,0 Mol.-%.

Ausführungsbeispiel 2:

Herstellung einer Verbindung mit einem Anteil an Nebenphase 2,0 bis 5,0 Mol.-%:

[0041] Es werden 2,0268 g CuO, 1,2688 g NiO und 6,7044 g Mn_2O_3 , was dem Komponentenverhältnis $(CuO)_{0,6}(NiO)_{0,4}(Mn_2O_3)$ entspricht, eingewogen, denen 10 ml Ethanol zugemischt und über einen Zeitraum von 24 Stunden in der Planetenkugelmühle homogenisiert. Das homogene Pulver wird bei der Temperatur von 70°C getrocknet und danach gesiebt. Das gesiebte Pulver wird bei der Temperatur 1100°C 15 Stunden kalziniert.

[0042] Der so hergestellte Werkstoff weist eine Zusammensetzung der Spinellphase $Cu_{0,6}Ni_{0,4}Mn_2O_4$ auf. Der Anteil der Nebenphase $(MnO_x)_{1-y} + (CuO/NiO)_y$ ($1 < x < 1,5$ und $0 < y < 0,5$) erreicht dabei 2,0 und 5,0 Mol.-%.

[0043] Dabei zeigen:

[0044] [Fig. 1](#) Röntgendiffraktogramme eines erfindungsgemäß synthetisierten Werkstoffs.

[0045] [Fig. 2](#) ein Diagramm mit der temperaturabhängigen elektrischen Leitfähigkeit für verschiedene Verbindungen.

[0046] [Fig. 3](#) ein Diagramm, das den Zusammenhang von Temperatur und thermischen Ausdehnungskoeffizient von Werkstoffen in Bezug zu Sonderstahl Crofer22APU und Ducrolloy-Legierung wieder gibt;

[0047] [Fig. 4a](#) einen Schichtaufbau als Schlifffbild und.

[0048] [Fig. 4b](#) EDX-Spektren von Schichtsystemen auf einem Substrat Crofer22APU nach einer thermi-

schen Behandlung

[0049] Mit den in [Fig. 1](#) gezeigten Röntgendiffraktogrammen wird deutlich, dass die Phasenzusammensetzung des bei 1100°C gesinterten Werkstoffes vom Herstellungsverfahren abhängig ist. Diagramme 1 und 2 entsprechen der Verbindung, die mit der Stöchiometrie $(CuO)_{0,6}(NiO)_{0,4}(Mn_2O_3)$ nach Ausführungsbeispiel 1 bzw. 2 hergestellt sind.

[0050] Der Zusammenhang von Temperatur und elektrischer Leitfähigkeit ist für Verbindungen (CuO) (NiO) (Mn_2O_3) mit verschiedenem Verhältnis CuO/NiO im Diagramm gemäß [Fig. 2](#) verdeutlicht.

[0051] Aus dem in [Fig. 3](#) gezeigten Diagramm ist die Wärmeausdehnung von $(CuO)_x(NiO)_y(Mn_2O_3)$ mit unterschiedlichen Verhältnissen von CuO/NiO in Bezug auf Sonderstähle Crofer22APU und Ducrolloy-Legierung im Temperaturbereich von 0 bis 900°C angegeben und es wird deutlich, dass nur geringfügige Differenzen der thermischen Ausdehnungskoeffizienten dieser Werkstoffe bei der Betriebstemperatur vorhanden sind, so dass sie problemlos miteinander in Kombination auch bei Hochtemperaturbrennstoffzellen eingesetzt werden können.

[0052] Die [Fig. 4a](#) zeigt den typischen Aufbau des Schichtsystems, welches sich auf dem mit der Schutzschicht bedeckten Substrat nach der Thermobehandlung bei 850°C für 100 h in Luft ausbildet. Der Werkstoff nach Ausführungsbeispiel 1 wurde durch Roll-Coating auf das Substrat Crofer22APU aufgebracht. Die dazugehörigen EDX-Elementprofile für O, Cr, Mn, Fe, Cu, Ni ([Fig. 4b](#)) zeigen deutlich den Schichtaufbau.

[0053] An der Grenze zwischen Substrat (Bereich 1) und Schutzschicht hat sich eine dünne Chrom/Mangan-Mischoxidschicht ausgebildet (Bereich 2). Die äußere Schicht (Bereich 3), die aus dem erfindungsgemäßen Werkstoff besteht, enthält keine mittels EDX nachweisbaren Anteilen von Chrom.

[0054] Aufgrund ihrer chemischen, thermischen und elektrischen Eigenschaften kann der erfindungsgemäße Werkstoff für chromaufhaltende Schutzschichten in Hochtemperaturbrennstoffzellen eingesetzt werden.

ZITATE ENTHALTEN IN DER BESCHREIBUNG

Diese Liste der vom Anmelder aufgeführten Dokumente wurde automatisiert erzeugt und ist ausschließlich zur besseren Information des Lesers aufgenommen. Die Liste ist nicht Bestandteil der deutschen Patent- bzw. Gebrauchsmusteranmeldung. Das DPMA übernimmt keinerlei Haftung für etwaige Fehler oder Auslassungen.

Zitierte Patentliteratur

- DE 10306647 [\[0014\]](#)
- DE 102005015755 A1 [\[0016\]](#)

Zitierte Nicht-Patentliteratur

- Journal of the Electrochemical Society 154-4 (2007), Seiten A295-A306 [\[0018\]](#)

Patentansprüche

1. Werkstoff für Schutzschichten auf hochtemperaturbelastbaren, chromoxidbildenden Substraten, **dadurch gekennzeichnet**, dass er aus einer Spinellphase und einer oxidischen Nebenphase gebildet ist.

2. Werkstoff nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Spinellphase mit einer Nickel-Kupfer-Mangan/Eisen-Verbindung gebildet ist.

3. Werkstoff nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass die Spinellphase mit einer oxidischen Verbindung mit der Zusammensetzung $(\text{Cu}_x\text{Ni}_{1-x})_y(\text{Mn}_{1-z}\text{Fe}_z)_2\text{O}_4$ gebildet ist.

4. Werkstoff nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Spinellphase mit einer oxidischen Verbindung mit Zusammensetzung $(\text{Cu}_x\text{Ni}_{1-x})_y(\text{Mn}_{1-z}\text{Fe}_z)_2\text{O}_4$ mit $0 \leq x \leq 1,0$, $0,8 \leq y \leq 1,2$ und $0,0 \leq z \leq 1,0$ gebildet ist.

5. Werkstoff nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Nebenphase mit einer manganhaltigen oxidischen Verbindung gebildet ist.

6. Werkstoff nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Nebenphase mit einem Anteil von 0,1 bis 20 Vol.-% enthalten ist.

7. Werkstoff nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Nebenphase in der Spinellphase homogen verteilt ist.

8. Werkstoff nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Nebenphase in der Zusammensetzung $(\text{MnO}_x)_{1-y} + (\text{CuO/NiO})$ ($1 < x < 1,5$ und $0 < y < 0,5$) ausgebildet ist.

9. Werkstoff nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass er eine elektrische Leitfähigkeit von mindestens 10 S/cm bei einer Temperatur von 850°C aufweist.

10. Verfahren zur Herstellung eines Werkstoffes nach einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass ein aus den Oxiden CuO, NiO, Fe_2O_3 und Mn_2O_3 gebildetes Pulvergemisch einer homogenisierenden Vorbehandlung und nachfolgend einer Wärmebehandlung bei Temperaturen im Bereich von 1000°C bis 1200°C zur Ausbildung des Werkstoffes unterzogen wird.

11. Verfahren nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, dass die homogenisierende Vorbehandlung durch Mahlen durchgeführt wird.

12. Verfahren nach Anspruch 10 oder 11, da-

durch gekennzeichnet, dass ein Pulvergemisch, das mit einem Anteil von 0 bis 100 Mol.-%, 0 bis 100 Mol.-% CuO, 0 bis 100 Mol.-% NiO, 0 bis 100 Mol.-% Fe_2O_3 und 0 bis 100 Mol.-% Mn_2O_3 ist, eingesetzt wird.

13. Verfahren nach einem der Ansprüche 9 bis 12, dadurch gekennzeichnet, dass Spinellphase und Nebenphase reaktiv bei der Wärmebehandlung gebildet werden.

14. Verfahren nach einem der Ansprüche 9 bis 13, dadurch gekennzeichnet, dass dem Pulvergemisch bei der homogenisierenden Vorbehandlung ein Alkohol zugegeben wird.

15. Verfahren nach Anspruch 14, dadurch gekennzeichnet, dass Alkohol mit einem Anteil von 50 Gew.-% zugegeben wird.

16. Verfahren nach einem der Ansprüche 9 bis 15, dadurch gekennzeichnet, dass das Pulvergemisch nach der homogenisierenden Vorbehandlung auf die Oberfläche eines Substrates aufgetragen und dann die Ausbildung einer Schutzschicht auf dem Substrat durch die Wärmebehandlung erreicht wird.

17. Verfahren nach einem der Ansprüche 9 bis 16, dadurch gekennzeichnet, dass das Pulvergemisch nach der homogenisierenden Vorbehandlung auf die Oberfläche eines Substrates mittels thermischen Spritzens oder einem Beschichtungsverfahren im Vakuum aufgetragen wird.

18. Verwendung eines Werkstoffes nach einem der Ansprüche 1 bis 9 zur Herstellung von Schutzschichten und zur elektrischen Kontaktierung der Kathode einer Kathoden-Elektroden. Anodeneinheit für Hochtemperaturbrennstoffzellen.

Es folgen 4 Blatt Zeichnungen

Anhängende Zeichnungen

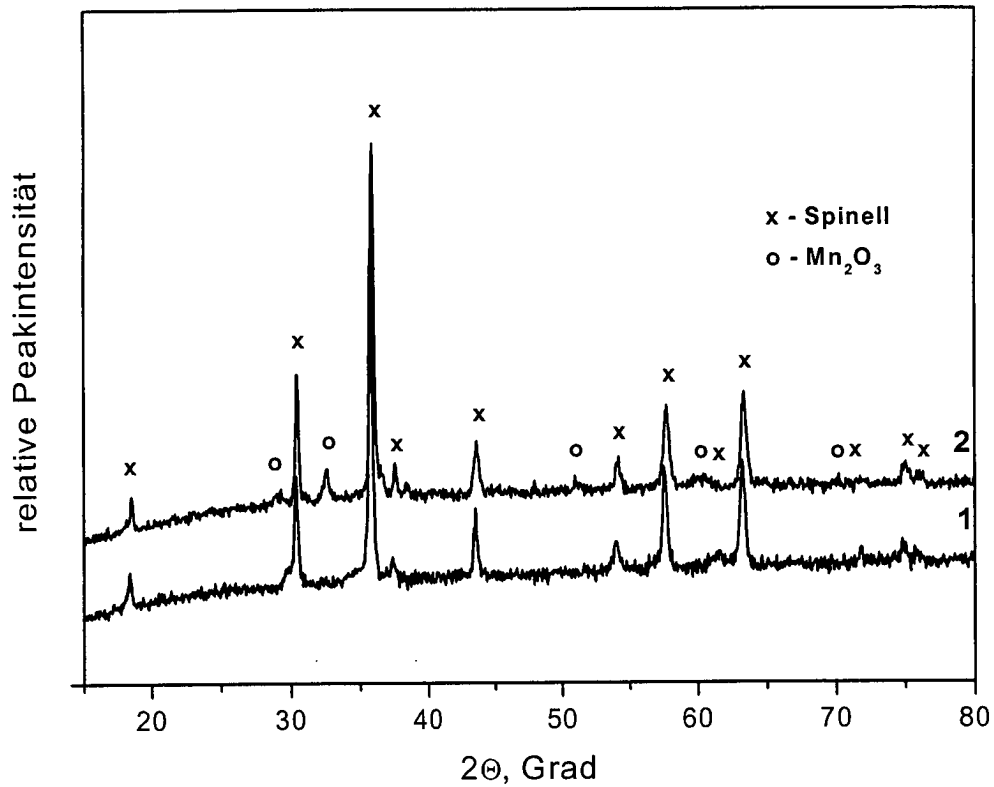


Fig.1. Röntgendiffraktogramme erfindungsgemäßer synthetisierter Werkstoffe: 1 - nach Ausführungsbeispiel 1, 2 - nach Ausführungsbeispiel 2.

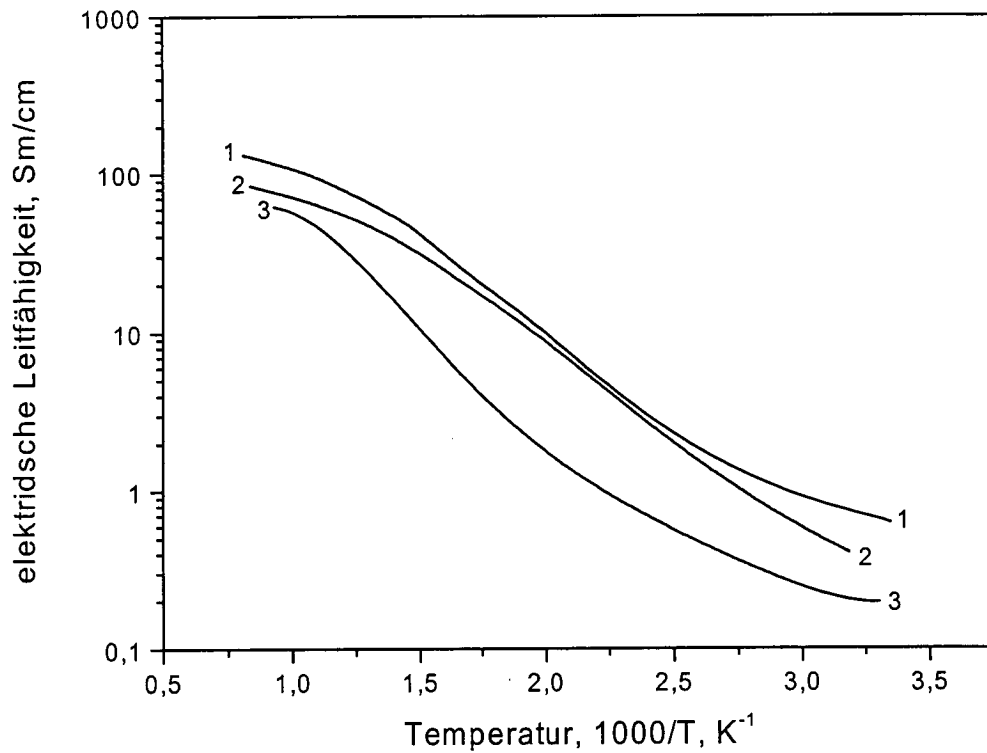


Fig.2. Elektrische Leitfähigkeit von Verbindungen verschiedener Stöchiometrie: 1 - $(\text{CuO})_{0.6}(\text{NiO})_{0.4}\text{Mn}_2\text{O}_3$, 2 - $(\text{CuO})_{0.8}(\text{NiO})_{0.2}\text{Mn}_2\text{O}_3$, 3 - $(\text{CuO})_{0.9}(\text{NiO})_{0.1}\text{Mn}_2\text{O}_3$.

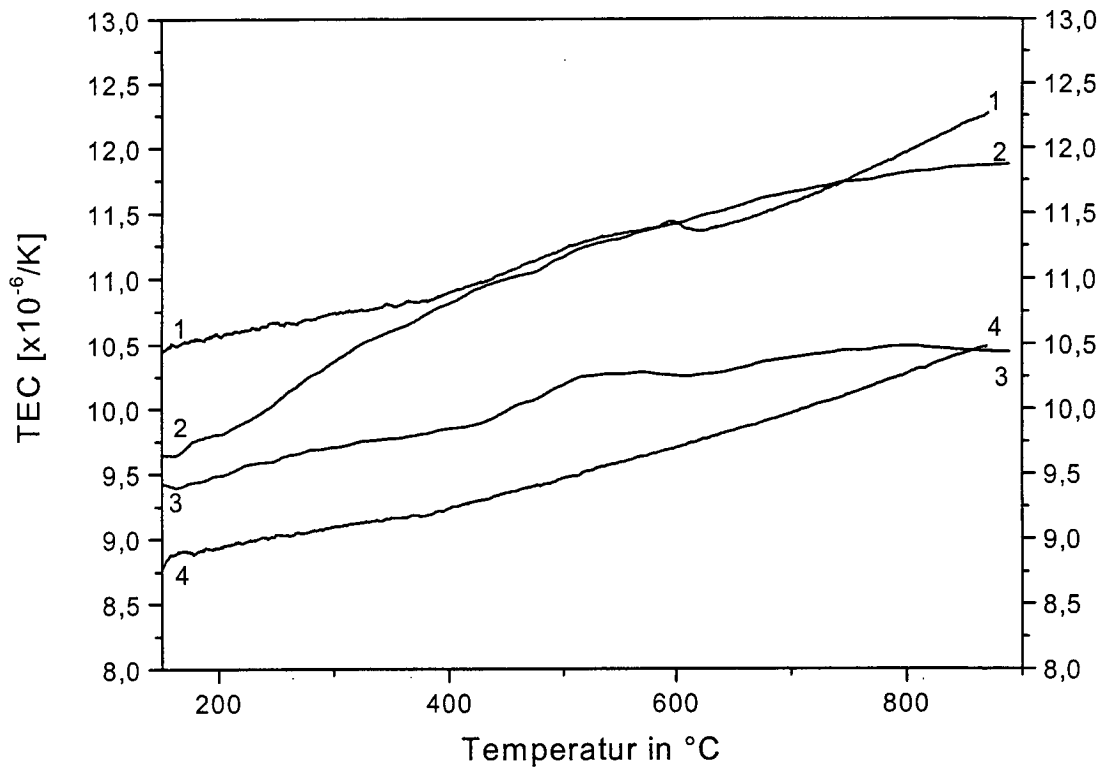
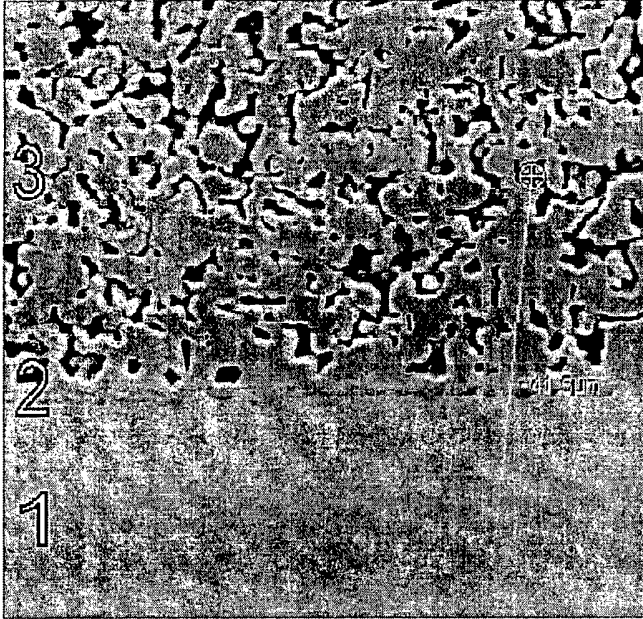


Fig.3. Zusammenhang von Temperatur und thermischem Ausdehnungskoeffizient der Werkstoffe in Bezug auf Interkonnektorwerkstoffe: 1 - Crofer22APU, 2 - $(\text{CuO})_{0.6}(\text{NiO})_{0.4}\text{Mn}_2\text{O}_3$, 3 - $(\text{CuO})_{0.8}(\text{NiO})_{0.2}\text{Mn}_2\text{O}_3$, 4 - Ducrolloy.

Figur 4a) Querschliff



b) Elementenverteilung

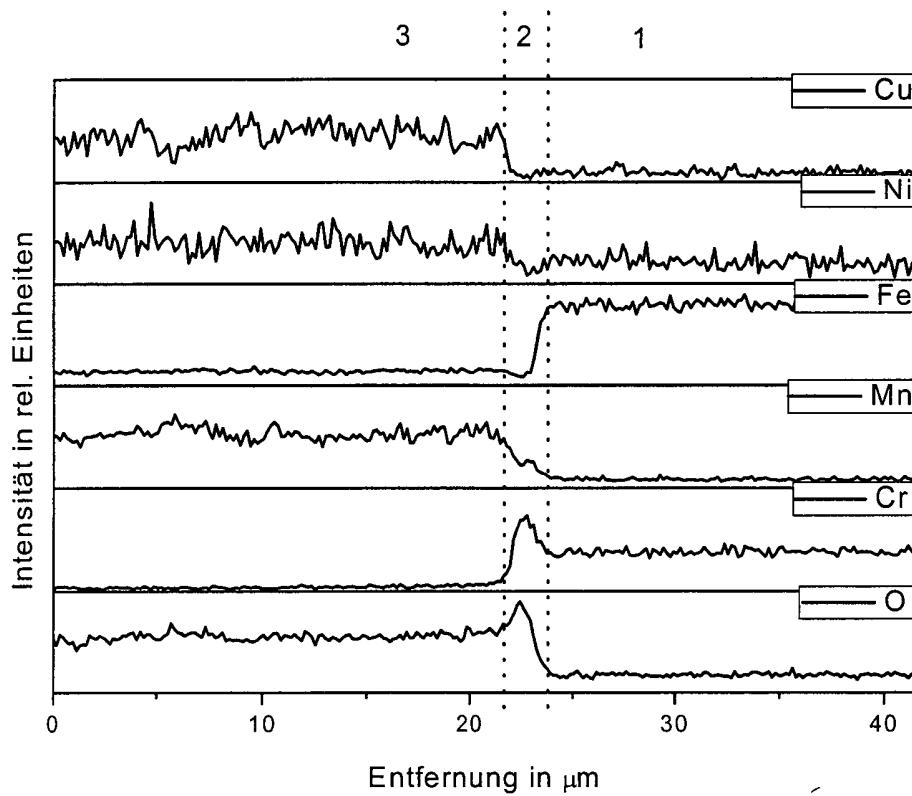


Fig.4. FESEM-Aufnahme des Querschliffes (a) und Elementenverteilung entlang der Scannlinie (b) im Schichtsystem $(\text{CuO})_{0.6}(\text{NiO})_{0.4}\text{Mn}_2\text{O}_3/\text{Crofer22APU}$ nach der Wärmebehandlung bei 850 °C in Luft: 1 - Crofer22APU, 2 - Cr/Mn-Oxidschicht, 3 - $(\text{CuO})_{0.6}(\text{NiO})_{0.4}\text{Mn}_2\text{O}_3$ -Schutzschicht.