



forschen.
vernetzen.
anwenden.

Innovationsreport 2025

Industrielle Gemeinschaftsforschung

IGF-Forschungsvorhaben 01IF21965N / 21965 N

Entwicklung eines inline-fähigen Verfahrens zur ressourcen- und energieeffizienten Herstellung dünner Funktionsschichten für die nächste SOFC-Brennstoffzellengeneration (NextSOFC)

Laufzeit:

01.08.2021 – 31.07.2024

Beteiligte Forschungsstelle(n):

Zentrum für BrennstoffzellenTechnik ZBT GmbH,
Duisburg

RWTH Aachen
Institut für Werkstoffe der Elektrotechnik 2

Fraunhofer Institut für Lasertechnik (ILT)
Aachen

Schlussbericht vom 31.07.2024

zu IGF-Vorhaben Nr. 21965 N

Thema

Entwicklung eines inline-fähigen Verfahrens zur ressourcen- und energieeffizienten Herstellung dünner Funktionsschichten für die nächste SOFC-Brennstoffzellengeneration – NextSOFC

Berichtszeitraum

01.08.2021 bis 31.07.2024

Forschungsvereinigung

Institut für Umwelt & Energie, Technik & Analytik e. V

Forschungseinrichtungen

FE 1: Zentrum für BrennstoffzellenTechnik GmbH, Carl-Benz-Straße 201, 47057 Duisburg [abgekürzt ZBT]

FE 2: Institut für Werkstoffe der Elektrotechnik 2, RWTH Aachen University, Walter-Schottky-Haus, Sommerfeldstraße 18/24, 52074 Aachen [abgekürzt IWE]

FE 3: Fraunhofer Gesellschaft e.V., Fraunhofer Institut für Lasertechnik, Steinbachstraße 15, 52074 Aachen [abgekürzt ILT]



Gefördert durch:



aufgrund eines Beschlusses
des Deutschen Bundestages

1. Durchgeführte Arbeiten und Ergebnisse im Berichtszeitraum

1.1. AP1: Materialentwicklung und Anpassung (IWE)

In diesem Arbeitspaket erfolgte aus praktischen Erwägungen heraus eine kleine Änderung bzgl. des ursprünglichen Zeitplans in dem Sinne, dass die Synthese von BZY10-Beschichtungslösungen vorgezogen wurde, um den Partner ILT schneller als ursprünglich vorgesehen mit Material zur Untersuchung des Laserkristallisationsverhaltens dieser Materialklasse versorgen zu können.

AP1.1: Synthese Anodenmaterial

Durchgeführte Arbeiten

Im ersten Teil der Synthese für die Anodenpräkursorlösung wurde zunächst eine molekulare Propionsäure-basierte Präkursorlösung für Nickeloxid (NiO) hergestellt, sowie eine $\text{BaZr}_{0,9}\text{Y}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$ (BZY10) Nanopartikeldispersion (BZY-NP) mittels eines mikroemulsionsgestützten Ansatzes synthetisiert. Die beiden Synthesewege sind in den Flowcharts von Abbildung 1 dargestellt.

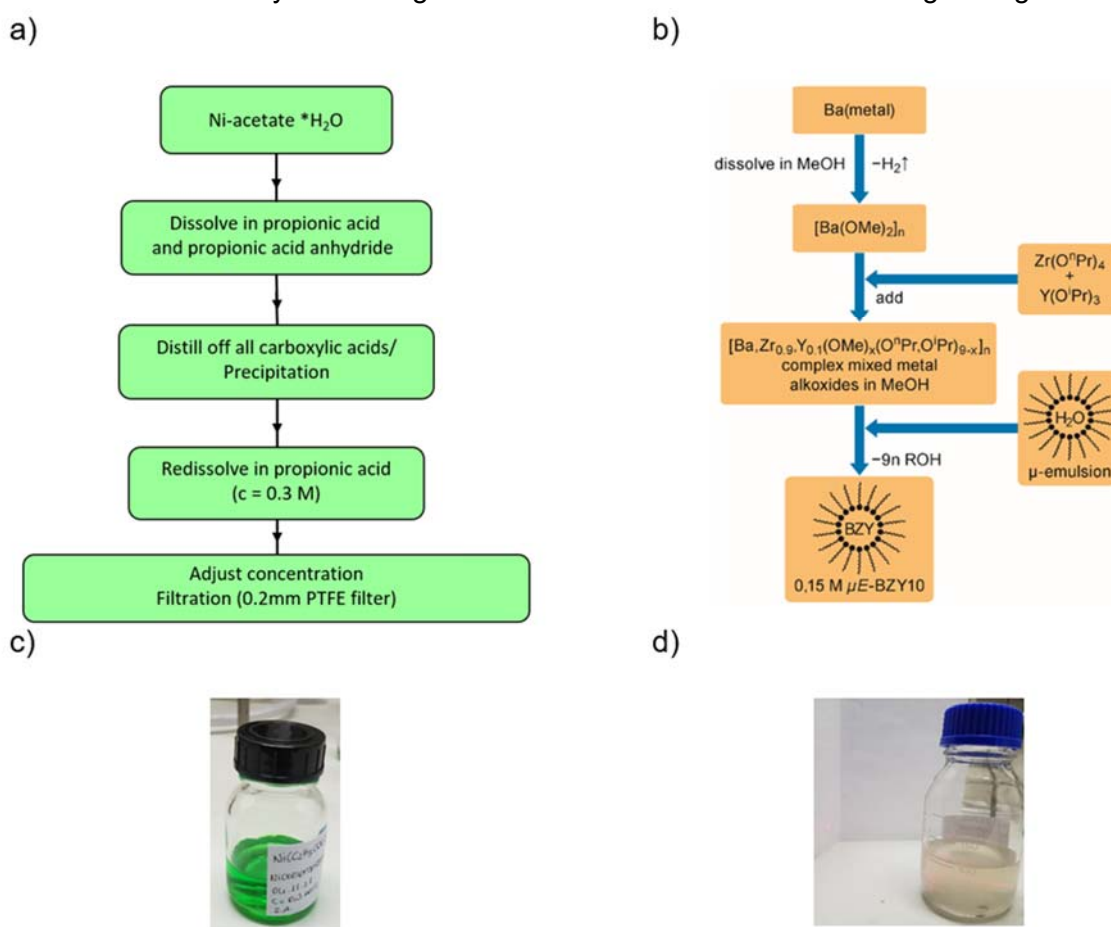


Abbildung 1: a) Synthese der molekularen NiO-Präkursorlösung durch Reaktion von Nickelacetat mit Propionsäure mittels Kochens am Rückfluss mit anschließender Destillation und Wiederauffüllen mit Propionsäure bis zur gewünschten Konzentration (0,3 mol/l). b) Herstellung der BZY-Nanopartikeldispersion. Hier wird zunächst metallisches Barium mit trockenem Methanol in Argonatmosphäre unter Entwicklung von Wasserstoff zu Bariummethanolat umgesetzt. Nach Zusatz der entsprechenden Mengen Zirkoniumtetrapropoxid und Yttriumtriisopropoxid wird der gebildete gemischt metallische Alkoxidkomplex mit inversen, nanoskaligen Wassertröpfchen enthaltenden Micellen (Mikroemulsion - μE) versetzt. Durch eine Sol-Gel Reaktion im Inneren der Micelle bilden sich amorphe BZY-Nanopartikel, die durch die Tensidhülle stabilisiert und somit dispergiert werden. Die resultierende Konzentration beträgt $\sim 0,15 \text{ mol/l}$.

In beiden Fällen konnten über mehrere Wochen stabile NiO-Präkursorlösungen (Abbildung 1c) bzw. BZY-Nanopartikeldispersionen (Abbildung 1d) hergestellt werden. Mit den so synthetisierten Einzellösungen konnten entsprechend dem in Abbildung 2 gezeigten Schema Mischungen, im Folgenden als NiO-BZY-Hybridlösungen bezeichnet, präpariert werden. Unterschiedliche Mischungsverhältnisse sind prinzipiell möglich, so dass der Ni-Gehalt in der späteren BZY-Ni-Anodencermetschicht verhältnismäßig einfach an die Anforderungen angepasst werden kann. Das für die ersten Versuche verwendete Verhältnis von 2 Teilen BZY-NP und 1 Teil NiO, bei dem eine Konzentration der Hybridlösung von $\sim 0,15$ mol/l resultiert, wurde im gesamten Projektverlauf jedoch nicht variiert, da die Schichtherstellung damit grundsätzlich funktioniert und die Herausforderungen insbesondere im Bereich der Substratporosität auftraten (s. weiter unten).

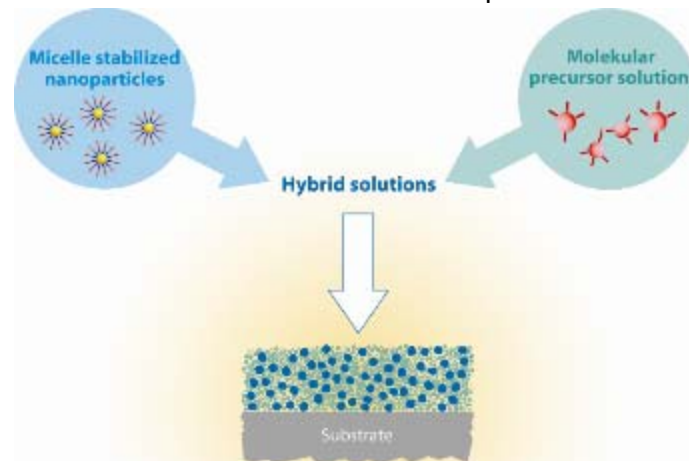


Abbildung 2: Schematische Darstellung des Hybridlösungskonzeptes, von dem basierend auf Vorarbeiten am IWE die Einstellung einer nanoskaligen Gefügeheterogenität in der kristallinen BZY-NiO Schicht (bzw. BZY-Ni Anodencermetschicht nach Reduktion durch das Brenngas H_2) erwartet wird. Im vorliegenden Projekt wird NiO als molekulare Präkursorlösung eingebracht und BZY in Form der Mizellen-stabilisierten Nanopartikeldispersion.

Nachdem die BZY-NP/NiO Hybridlösung bzgl. Zersetzungsverhalten untersucht wurde, wurden weitere Beschichtungsversuche mit dieser Lösung wie geplant durchgeführt. Außerdem wurde diese Lösung für entsprechende Sprühbeschichtungsversuche ans ZBT geliefert. Leider zeigte sich, dass einerseits die Fremdphasenbildung auf den vorgesehenen Nickelbasislegierungssubstraten eine Herausforderung darstellt (vgl. Abbildung 3b) und es ergaben sich im weiteren Verlauf unerwartete Schwierigkeiten mit der Porenweite der porösen GKN Metallsubstrate. So stellte sich heraus, dass diese von den Propionsäure basierten Beschichtungslösungen zu gut benetzt werden, so dass das poröse Substrat bei der gegebenen Porengröße komplett durchtränkt wird. Vorversuche mit verschiedenen Lösungsmitteln beim Partner ILT deuteten darauf hin, dass wasserbasierte Lösungen diesbezüglich günstiger sind. Daher wurden zunächst Versuche durchgeführt die BZY-NP/NiO Hybridlösung mit Wasser zu versetzen, was jedoch zum sofortigen Ausfällen der BZY-Nanopartikel führte. Ein anderer Ansatz bestand darin die Propionsäure basierte NiO-Präkursorlösung durch eine wasserbasierte Lösung zu ersetzen. Hierbei wurde eine geringere Niederschlagsneigung beobachtet, wobei diese Hybridlösung auch nur nach Aufschütteln temporär für die Beschichtung nutzbar war. Dennoch konnten hiermit Beschichtungsversuche durchgeführt werden, um zu prüfen, ob wassermodifizierte Dispersionen das komplette Penetrieren der porösen Substrate vermindern vermögen.

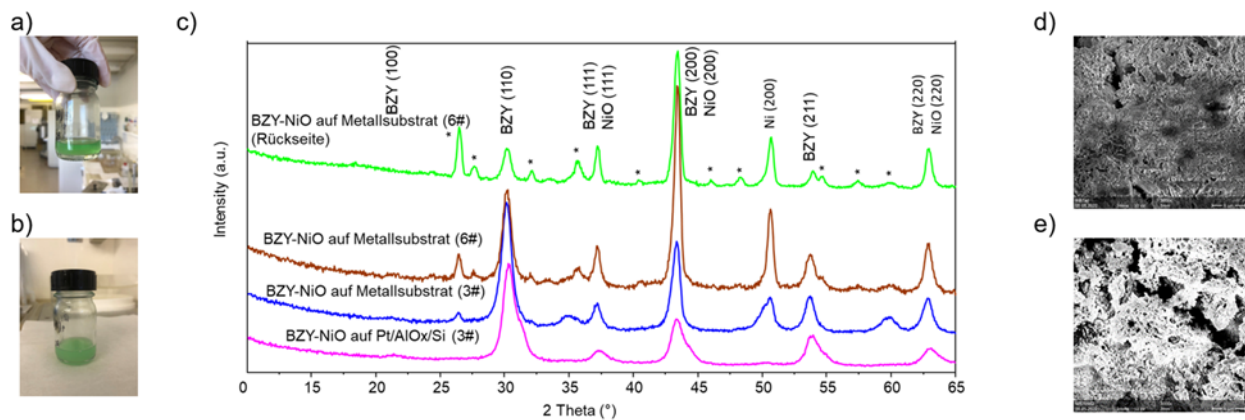


Abbildung 3: a) Nach Mischung und stehen lassen; b) Nach Umrühren kurz vor der Beschichtung c) XRD unter streifendem Einfall der verschiedenen Beschichtungen (3-fach auf Metallsubstrat und Pt/AlOx/Si und 6-fach auf Metallsubstrat), * Fremdphase(n); Aufsicht REM-Bilder der auf dem porösen Metallträger beschichteten Proben, d) 3-fach und e) 6-fach.

Leider überlappen einige Reflexe von NiO und BZY in den Röntgendiagrammen (Abbildung 3c), so dass nur anhand weniger eindeutiger Reflexe (BZY(110), BZY(211)) das Vorhandensein von kristallinem BZY neben metallischem Ni (Ni (200)) vom Träger nachgewiesen werden kann. Da NiO nicht flüchtig ist, wird davon ausgegangen, dass dieses neben dem auf dem Träger bereits auf der Oberfläche vorhandenen nativen NiO auch in der Schicht enthalten ist. Die zum Vergleich auf dem Modellsubstrat Pt/AlOx/Si aufgetragene Schicht zeigt bis auf die Fremdphasen und nicht vorhandenes Ni die gleichen Reflexe. Die Röntgenmessung der Rückseite der 6-fachbeschichteten Probe (grüne Kurve in Abbildung 3c) weist ebenfalls BZY-Reflexe auf, allerdings mit deutlich geringerer Intensität. Dies zeigt qualitativ, dass nur ein sehr viel kleinerer Anteil der Lösung durchdringt, so dass wässrige Lösungen einen Vorteil bringen. Das zur Befestigung der Probe auf dem Schleuderteller während des Aufschleuderprozesses benötigte Vakuum fördert dieses Durchfließen der Präkursorlösung zusätzlich. Beim für die spätere Anwendung vorgesehenen Sprühverfahren fällt dieser Faktor jedoch weg. In Abbildung 3d) und Abbildung 3e) kann man gut die feinkörnige Beschichtung erkennen, die jedoch auch nach 6 Beschichtungsschritten die sehr großen Poren zwar verkleinern, aber nicht verschließen kann. Durch weitere Beschichtungsschritte bestünde zwar die Chance die Poren weiter zu verschließen, aber die nicht stabile wasserbasierte BZY-NP/NiO Hybridlösung könnte zu schwierig reproduzierbaren Ergebnissen führen. Daher wurden im weiteren Projektverlauf Versuche zu folgendem alternativen Ansatz (Abbildung 4a) unternommen.

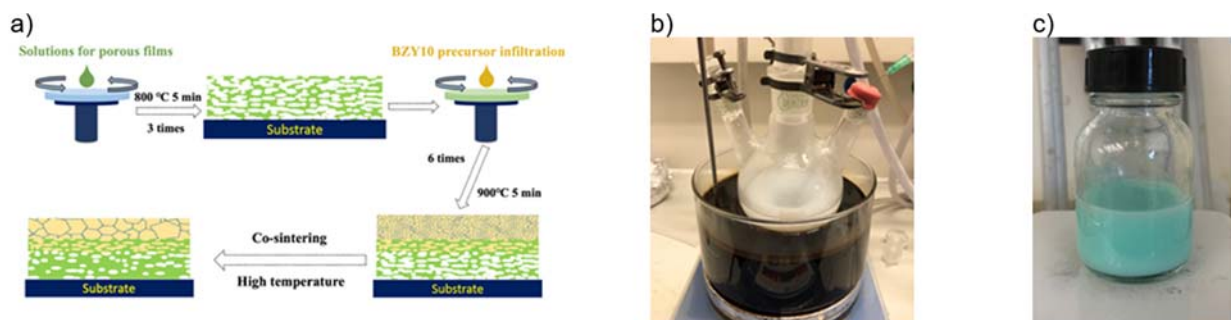


Abbildung 4: a) Ablaufschema des Infiltrationsansatzes (Yao et al. Int. J. Ceramic. Eng. Sci. (2023) e10170); b) Wässrige PS-NP-Dis. c) Wasserbasierte PS-NP/NiO Mischdispersion für die Herstellung poröser NiO-Schichten.

Hierzu wurden zunächst mittels Emulsionspolymerisation aus Wasser, Styrol, Butylacrylat, DMC und dem Radikalstarter AIBA bei 70°C unter Argon eine Polystyrolnanosphärendispersion (PS-NP-Disp) synthetisiert (Abbildung 4b). In einem separaten Schritt wurde aus Nickelnitrat,

Zitronensäure und Wasser bei 80°C eine wässrige NiO-Präkursorlösung hergestellt, die nach Abkühlen mit der PS-NP-Dispersion so gemischt wurde, dass eine 3 Gew.%(bezogen auf PS) PS-NP/NiO Mischdispersion resultierte (Abbildung 4c). Diese wurde im AP 4.1 weiter untersucht. Ziel ist es mit dieser wässrigen Beschichtungslösung zunächst eine feinporöse NiO Schicht auf dem grobporösen GKN-Substrat zu erzeugen, welche anschließend mit der BZY-Präkursorlösung infiltriert wird, um nach einem Tempersschritt auf diese Weise die Anodenschicht zu erzeugen, die mit wachsender Zahl an Beschichtungsschritten zunehmend zur reinen Elektrolytschicht wird. Basierend auf den Zersetzungstudien (AP4.1) wurde das NiO-Schichtbildungsverhalten auf C276-Bleichen und platinieren Siliziummodells substraten bei möglichst niedrigen Temperaturen untersucht (Abbildung 5) um die vorzeitige Oxidation von Legierungsbestandteilen und damit einhergehende Fremdphasenbildung zu verhindern. Im weiteren Verlauf wurden weitere Experimente zur Optimierung dieser NiO-Schichten und zur Vorbereitung auf die geplante Infiltration mit BZY-Präkursorlösung vorgenommen.

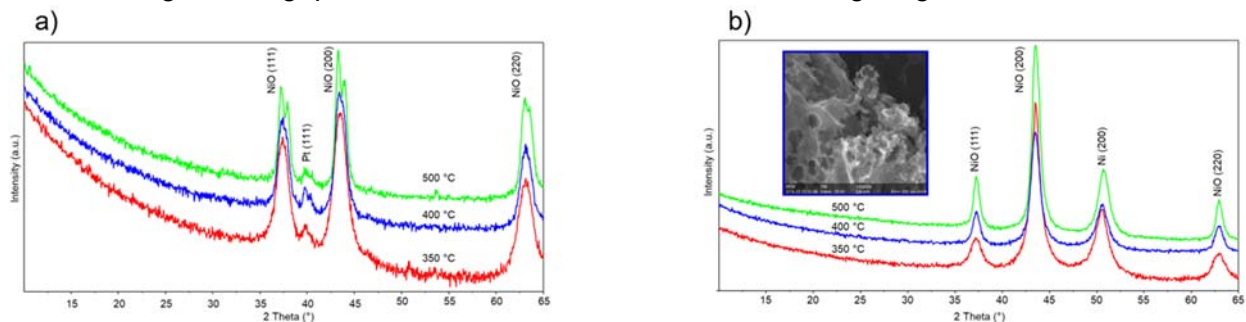


Abbildung 5: Röntgendiffraktogramme von jeweils 3 Schleuderbeschichtungsschritten mit anschließender Temperaturbehandlung bei unterschiedlichen Temperaturen auf a) Pt/AlOx/Si und b) C276 Ni-Basislegierungsblech. Bereits ab 350°C sind Reflexe von kristallinem NiO erkennbar und bis 500°C erscheinen keine Fremdphasen. Das exemplarische REM-Bild (blau eingrahmt) der bei 400°C behandelten Probe zeigt exemplarisch eine feinkörnige NiO-Mikrostruktur mit einer gewissen Porosität.

Weil sich die verhältnismäßig großen Poren des, im Projekt verwendeten, porösen GKN-Substrats als besonders herausfordernd gezeigt haben, wurden im Rahmen einer studentischen Forschungsarbeit Einflussfaktoren zu Steuerung der Partikelgröße in der wässrigen Polystyrol-Nanosphärendispersion (PS) und der daraus hergestellten NiO-PS Mischdispersion untersucht, um ggf. größere PS-Nanosphären verwenden zu können. Aus den in AP4.1 dargestellten Ergebnissen ergab sich, dass die Menge an DMC den größeren Einfluss auf die PS-Partikelgröße hat, wobei auch die Menge an Radikalstarter einen gewissen Einfluss hat. Für die Herstellung der porösen NiO-Schichten mittels Spin-Coating auf verschiedenen Substraten (Modells substrate und poröse GKN-Tabletten) wurde daher im weiteren Verlauf die NiO-PS Mischdispersion, welche mittels Ammoniak auf pH3 eingestellt wurde, verwendet.

Zum Anodenschichtaufbau wurden hierbei zunächst 3 Beschichtungslagen NiO-PS Mischdispersion mittels Spin Coating und Annealing bei 500 °C aufgebracht. Zur Infiltration in diese porösen NiO-Schichten wurden dann unterschiedliche Zahlen an Beschichtungsschritten mit der BZY-Präkursorlösung aufgebracht. Die Ergebnisse auf den porösen GKN-Tabletten sind in Abbildung 6 gezeigt. Mit zunehmender BZY-Schichtdicke (qualitativ an einer steigenden Reflexintensität der BZY-Reflexe (v.a. bei ~30°) erkennbar, wobei Fremdreflexe und NiO Reflexe praktisch konstant bleiben) werden die Poren etwas kleiner, wobei noch keine vollständig dichte BZY-Schicht erreicht werden konnte.

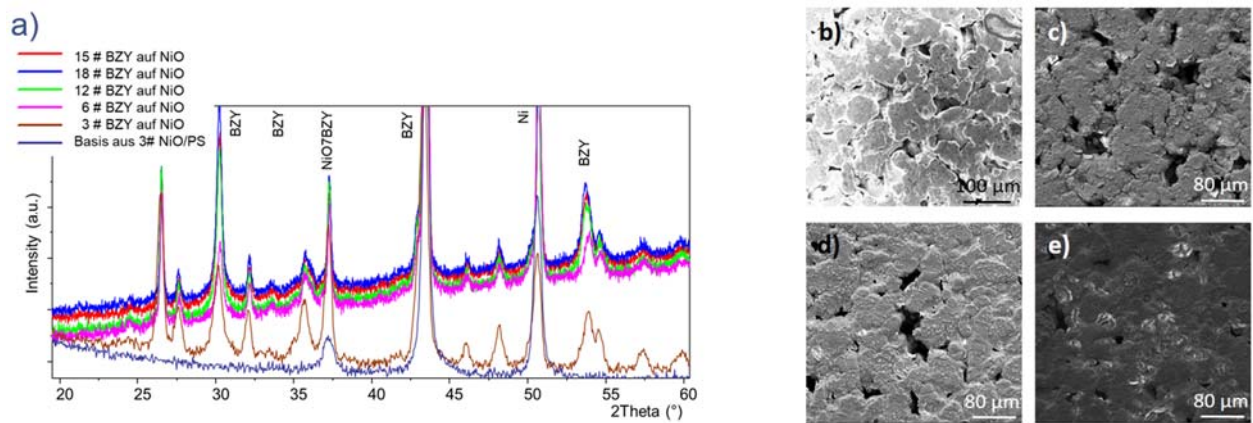


Abbildung 6: (a) XRD (streifender Einfall) Proben mit unterschiedlicher BZY Beschichtungsanzahl (x #) auf poröses NiO/GKN-Substrat als Basis durch Spin Coating und Annealing bei 800°C hergestellt. Rechte Hälfte: Oberflächen-REM-Bilder von (b) unbeschichtetes GKN, (c) 3# BZY auf NiO, (d) 6#BZY auf NiO und (e) 12# BZY auf NiO.

Weitere Experimente durch zusätzlich BZY-Lagen, Einsatz größerer PS-Nanopartikel und/oder geeigneter Zwischenschichten zur Glättung der porösen GKN-Tabletten wurden im weiteren Projektverlauf vorgenommen, führten jedoch nicht zur angestrebten Glättung der porösen GKN-Oberfläche, welche für den weiteren Schichtaufbau erforderlich ist.

Infolgedessen wurde als weitere Modifikation des Schichtstapelaufbaus eine $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Ti}_{0.75}\text{Ni}_{0.25}\text{O}_3$ (LSTN) Zwischenschicht zwischen dem GKN Substrat und der Anodenschicht eingebracht. LSTN wurde in der Vergangenheit bereits durch andere Arbeitsgruppen mit Erfolg in SOFCs verwendet und hat sich in dem Zusammenhang als Elektrodenmaterial mit hoher Leitfähigkeit bewährt. Für das vorliegende Projekt wurden die Untersuchungen im Rahmen einer Masterarbeit durchgeführt. Als Ansatz wurde ein LSTN-Slurry (in einem Lösungsmittel dispergierte kristalline LSTN-Partikel), eine synthetisierte molekulare LSTN-Lösung, sowie eine Mischung aus beiden („LSTN-Hybriddispersion“) zur Herstellung der funktionalen Schicht zwischen Substrat und Anode vorgeschlagen. Im letzteren Fall dienen die aus der molekularen LSTN-Lösung durch Nukleation und Wachstum resultierenden LSTN-Körner als „Kit“ zwischen den bereits kristallinen größeren Körnern aus dem LSTN-Slurry. Gleichzeitig lässt sich so die Haftung auf dem Substrat verbessern.

Es zeigte sich, dass ein einfaches Aufrakeln des LSTN-Slurrys allein nicht zu ausreichend gefüllten Poren führt. Zusätzlich sollte daher eine wasserbasierte molekulare LSTN-Lösung eingesetzt werden. Die hierzu entwickelte Syntheseroute ist in Abbildung 7 gezeigt.

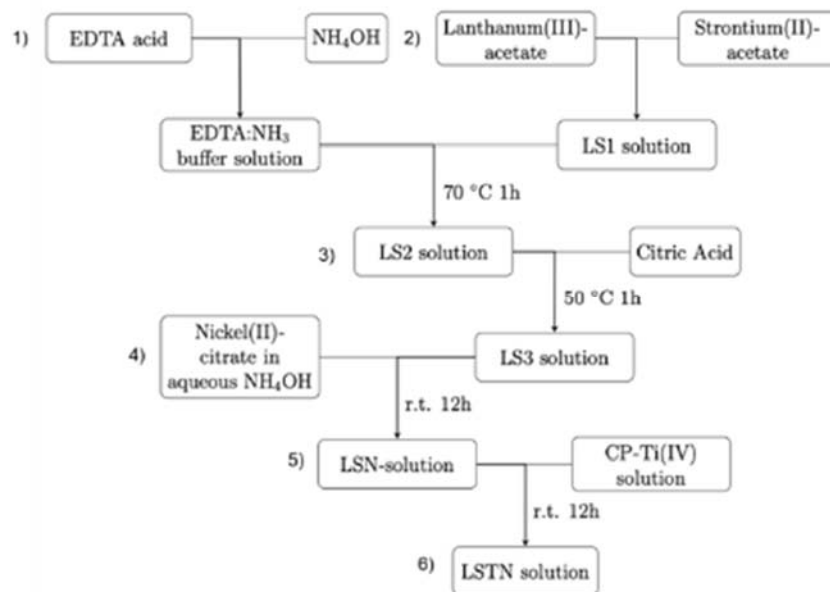


Abbildung 7: Syntheseroute der molekularen wasserbasierten LSTN-Lösung

Mit der so synthetisierten Lösung wurden diverse Beschichtungen durchgeführt um die Sintertemperatur und die Lösungskonzentration zu optimieren. Die temperaturabhängigen Beschichtungsexperimente ergaben 700 °C als günstige Kristallisationstemperatur. Als Ergebnis der konzentrationsvariierten Prozesse (verschiedene Lösungsmittel und Konzentrationen) zeigte sich bei einer Konzentration von $c = 0,3$ M eine Inselbildung auf den verwendeten Substraten. Es wurde festgestellt, dass es von Vorteil ist die Lösung mit Ethylenglycol (EG) auf $c = 0,1$ M zu verdünnen. Zusätzliche Experimente mit verschiedenen Lösungsmitteln haben gezeigt, dass EG für die Verdünnung der Lösung auch mit Hinblick auf die spätere Mischbarkeit der molekularen Lösung mit dem Slurry die besten Ergebnisse erzielt.

Zur Untersuchung der elektrochemischen Eigenschaften der so herstellbaren LSTN-Schichten wurde exemplarisch eine Probe auf dem Modellsubstrat Saphir hergestellt und mittels Hochtemperaturimpedanzspektroskopie im für einen späteren Betrieb angestrebten Temperaturbereich von 500 °C bis 650 °C vermessen (Abbildung 8). Bei 650 °C wurde eine maximale Leitfähigkeit von $0,22 \mu\text{S/cm}$ erreicht, die Aktivierungsenergie des Systems für den Ladungstransport liegt bei $E_a = 1,82$ eV (s. Abbildung 8).

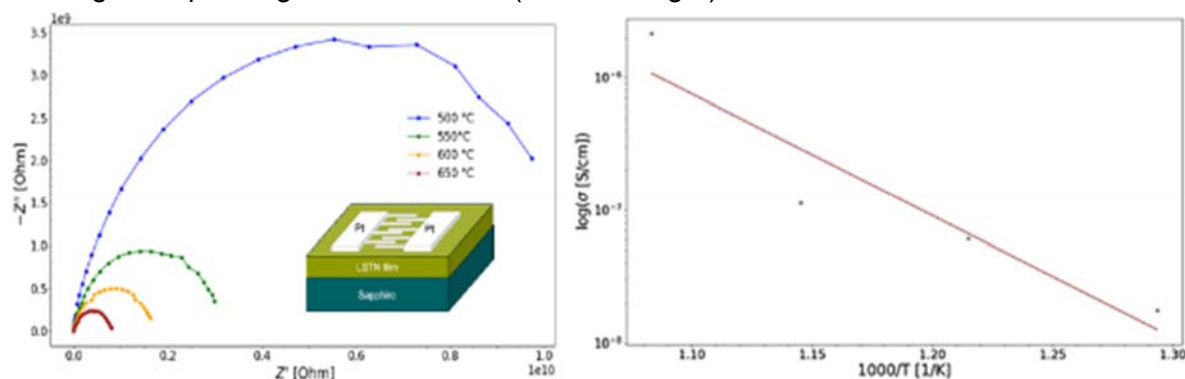


Abbildung 8: Ergebnisse der Hochtemperaturimpedanzspektroskopie, links: Nyquist-Plot (das eingeschobene Schema zeigt den Probenaufbau mit Elektrodenstruktur), rechts: resultierender Arrhenius-Plot

Auch wenn die erhaltenen ersten Messwerte noch nicht optimal sind, so zeigen sie doch qualitativ die richtige Tendenz. Der so entwickelte Ansatz bietet das vielversprechende Potenzial durch

weitere Modifikation, z.B. durch Variation der Atmosphäre und Temperatur beim Annealing bzw. Postannealing, in nachfolgenden Projekten optimiert zu werden.

Aus den Beschichtungsexperimenten auf den porösen GKN-Substraten ergab sich eine Kombination aus mit der *LSTN-Hybriddispersion* aufgeschleuderten Stützsichten mit anschließendem Aufrakeln eines 60 Gew.% LSTN-Slurrys als vorteilhaftester Schichtaufbau. Die entstehende Oberfläche wies allerdings noch verhältnismäßig große Unebenheiten auf und wurde daher poliert und erneut mit der synthetisierten molekularen LSTN-Lösung beschichtet. Für die finale Kristallisation wurde abweichend vom bisherigen Verfahren eine Temperatur von 1000 °C in einer Formiergas Atmosphäre eingesetzt. Mit diesem Prozess gelang es die Porengröße im Bereich der Oberfläche des GKN Substrats von ursprünglich 30 µm auf 5,5 µm zu reduzieren (s. Abbildung 9). Dies stellt auch im Vergleich zur Literatur, bei der mit nach einem anderen Prozess hergestelltem LSTN eine Reduzierung auf 20 µm beschrieben wurde, eine signifikante Verbesserung dar.

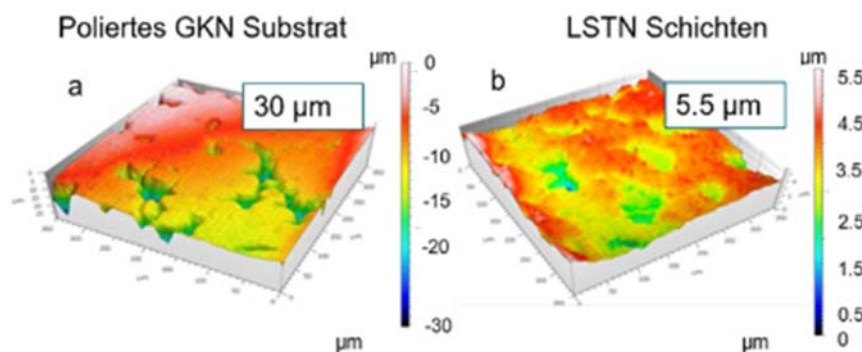


Abbildung 9: Profilometermessungen: a. GKN Tablette (geschliffen), b. Beschichtete GKN Tablette

Kurz vor Projektende wurde basierend auf diesen Erkenntnissen noch ein beispielhaftes Schichtsystem aus LSTN, NiO und BZY auf ein GKN Substrat aufgetragen, die SEM Bilder der entsprechenden Probe sind in Abbildung 10 präsentiert.

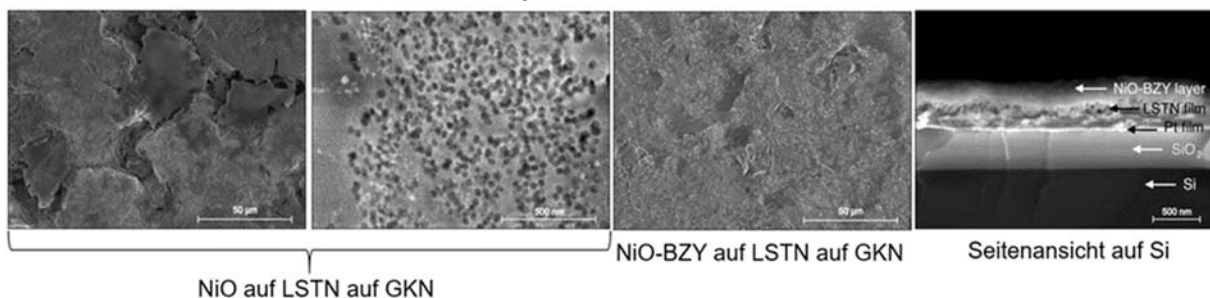


Abbildung 10: SEM Aufnahmen von einem beispielhaften Anoden-Stack

Es zeigte sich, dass die Oberfläche nach Auftragung der LSTN Zwischenschicht ebener und weniger rissig ist. Somit lassen sich die Oberflächeneigenschaften des kommerziellen GKN Substrates also mit diesem Ansatz verbessern.

Erzielte Ergebnisse

Es konnten antragsgemäß NiO- und BZY-NP-Stammpräkursorlösungen synthetisiert werden, welche für einige Wochen stabil waren. Diese wurden zu einer ersten BZY-NiO-Hybridlösung im Verhältnis 2:1 (~0,15 mol/l) gemischt und im AP 4.1. weiter untersucht.

Aufgrund der in der ersten Projektphase aufgetretenen Problematik der großen Poren in den porösen GKN-Metallsubstraten wurde ein alternativer Ansatz basierend auf einer wässrigen Dispersion von PS-Nanosphären in einer NiO-Präkursorlösung entwickelt um einerseits das Durchlaufen der Beschichtungsdispersion durch die Poren zu verhindern und andererseits die Poren zu verschließen. Es wurden Parameter gefunden, die eine reproduzierbare Herstellung einer stabilen PS-NiO Mischdispersion ermöglichen. Die nach dem Ausbrand der Organik erhaltenen porösen NiO-Schichten können durch Infiltration mit der BZY-Lösung gefüllt werden um ein NiO/BZY-Anodenkomposit zu erhalten. Diese Kombination ermöglicht eine gewisse Reduzierung der Substratporosität, jedoch keine vollständige.

Daher wurde die Einführung einer LSTN-Zwischenschicht untersucht, um die ursprünglich sehr große Substratporosität vor dem Aufbringen der Anodenschicht signifikant von 30 µm auf 5,5 µm zu reduzieren. Hierzu wurden eine molekulare Wasser-basierende LSTN Lösung, ein LSTN Slurry sowie die *LSTN-Hybriddispersion* synthetisiert. Die weitere Optimierung dieses vielversprechenden Ansatzes war in der Projektlaufzeit jedoch leider nicht mehr möglich.

Die erreichte Porenreduktion ermöglichte die Prozessierung eines komplett nasschemisch aufgetragenen Anodenstacks auf dem GKN-Substrat mit der Schichtabfolge *GKN-Tablette/LSTN/NiO-BZY*.

AP1.2: Synthese Elektrolytmaterial

Durchgeführte Arbeiten

Hierzu wurde basierend auf den umfangreichen Erfahrungen am IWE zur Synthese von molekularen BZY10 Präkursorlösungen der im Ablaufdiagramm von Abbildung 11 gezeigte Ansatz gewählt.

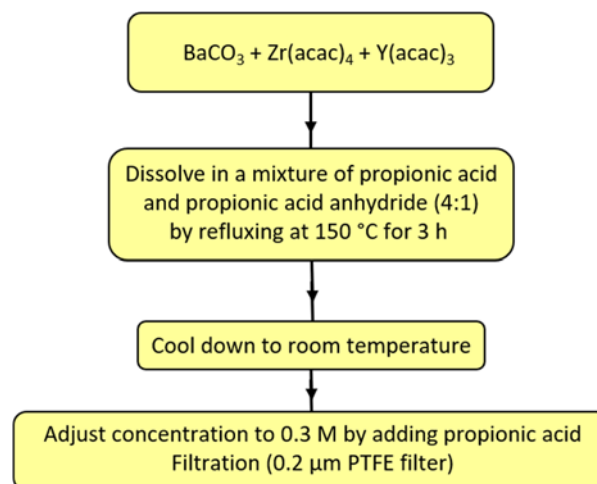


Abbildung 11: Vereinfachter Syntheseweg zur Herstellung einer BZY-Präkursorlösung. Hierfür werden die Edukte Bariumcarbonat, Zirkoniumtetraacetylacetonat, und Yttriumacetylacetonat in einem Rundkolben mit Propionsäure/Propionsäureanhydrid gemischt und durch Rückflusskochen und nachfolgende Einstellung der Konzentration (0,3 mol/l) zu einer stabilen gelblichen Stammlösung verarbeitet.

Erzielte Ergebnisse

Es konnte eine stabile BZY-Präkursorlösung zur nasschemischen Herstellung der Elektrolytschichten hergestellt werden. Der hier gewählte Syntheseweg benötigt keine feuchtigkeitsempfindlichen Metallalkoxide und durch den Eintopfansatz wird der Syntheseprozess wesentlich vereinfacht.

Da sich dieser Synthesansatz sehr gut bewährte, wurden während der gesamten Projektlaufzeit nach Bedarfsanfrage sowohl für beide Partner als auch für den Eigengebrauch BZY10-Beschichtungslösungen entsprechend hergestellt und geliefert.

AP1.3: Synthese Kathodenmaterial

Durchgeführte Arbeiten

Trotz der unerwarteten Herausforderungen bei der Anodenbeschichtung des zugelieferten porösen Metallträgers wurden im letzten Quartal 2022 bereits Versuche zur Synthese der LSCF Präkursorenlösung und Beschichtung vorgenommen. Hierzu wurde die im Rahmen einer Bachelorarbeit am IWE entwickelte MOD-Syntheseroute antragsgemäß als Ausgangspunkt gewählt und eine 0,25 M Lösung durch Rückflusskochen einer Mischung von Cobaltacetat, Lanthanacetat, Strontiumacetat und Eisenacetylacetonat in Propionsäure/Propionsäureanhydrid bei 180°C Ölbadtemperatur hergestellt (Abbildung 12a).

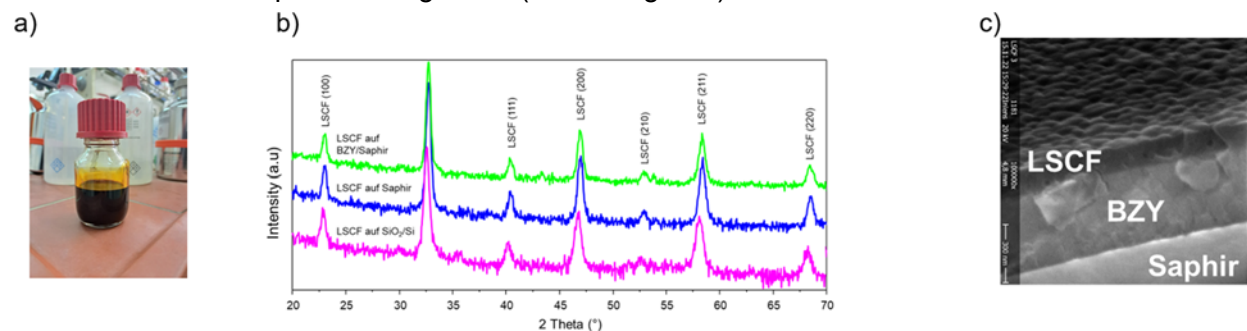


Abbildung 12: a) LSCF Präkursorenlösung; b) XRDs von LSCF hergestellt auf verschiedenen Substraten durch 5-faches Beschichten mit Zwischenpyrolyse bei 500°C und abschließender Kristallisation bei 800°C in der RTA. Die Schichten wurden pseudokubisch indiziert; c) REM Bild (Querschnitt), das anhand der Beschichtung auf BZY/Saphir exemplarisch eine dichte LSCF mit definierter Grenzfläche zum BZY zeigt.

Hiermit wurden Beschichtungsversuche auf verschiedenen Substraten durchgeführt. Es ergaben sich bei 800°C Kristallisationstemperatur phasenreine (Abbildung 12b) und (zunächst) dichte LSCF Schichten (Abbildung 12c). Diese Basislösung ist prinzipiell geeignet zur Modifikation mit porenbildenden Agentien zur späteren Herstellung der LSCF-Kathodenschicht, worauf die durchgeführten orientierenden Untersuchungen zum Mischen mit Polyvinylpyrrolidon 8000 (PVP8000) schließen lassen. Mit der nach der oben genannten Syntheseroute hergestellten Basislösung wurden sowohl unverdünnt (0,25 mol/l) als auch verdünnt auf 0,2 mol/l weitere Beschichtungsexperimente auf SiO₂/Si Modells substraten durchgeführt und nach entsprechender Strukturierung mit eigens dafür entwickelten Masken (Abbildung 13a) auf einem in-house hergestellten Messplatz (bestehend aus einer kleinen Hotplate mit entsprechenden Wolframspitzen in einer 4-Punkt-Messanordnung (Abbildung 13b) die temperaturabhängige Leitfähigkeit im Temperaturbereich von 200 bis 650°C gemessen.

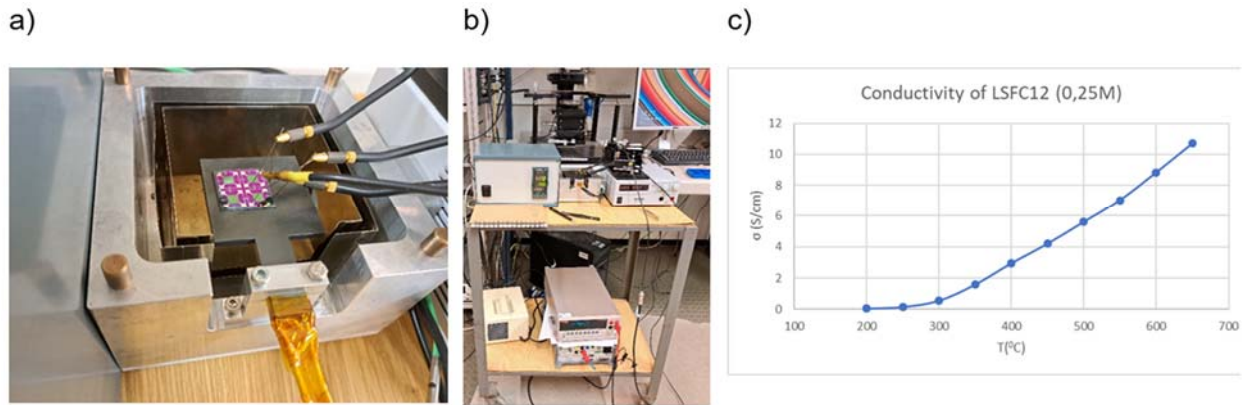


Abbildung 13: (a) Hotplate mit aufgelegter und 4-fach kontaktierter (W-Spitzen auf Pt-Kontaktflächen) und strukturierter LSCF-Schicht (grün), (b) gesamter Messaufbau mit Hotplate-Steuerung, Stromquelle und Multimeter; (c) exemplarische temperaturabhängige Leitfähigkeitsmessung an einer ca. 125 nm dicken LSCF Schicht an Luft.

Die im angestrebten Betriebstemperaturbereich ($\sim 500^\circ\text{C} - 600^\circ\text{C}$) ermittelten Leitfähigkeiten von $\sim 6-9 \text{ S/cm}$ liegen dabei in einer Größenordnung, die auch in der Literatur für dieses Material gefunden wird. Variationen der LSCF-Lösung und weitere Beschichtungsversuche wurden zurückgestellt, da im Projektverlauf schwerpunktmäßig an der porösen Substrat-/Anodenschichtproblematik weitergearbeitet wurde.

Erzielte Ergebnisse

Die gewählte Syntheseroute ermöglicht die Herstellung von LSCF Basis-Präkursorlösungen, die bei 800°C Kristallisationstemperatur kristalline Schichten auf verschiedenen Modellsubstraten und dem Elektrolytmaterial BZY selbst mit einer zur Literatur vergleichbaren Leitfähigkeit im relevanten Temperaturbereich liefert.

Eine Mischbarkeit mit porenerzeugenden Polymeren wie z.B. PVP8000 ist grundsätzlich möglich und bietet das Potenzial zur Einführung der für die spätere Kathodenfunktion notwendigen Poren. Nach dem beschriebenen Synthesansatz wurden nach Bedarfsanfrage für beide Partner LSCF-Beschichtungslösungen hergestellt und geliefert.

1.2. AP2: Entwicklung Depositionsverfahren (ZBT)

AP2.1: Entwicklung Sprühverfahren

Durchgeführte Arbeiten

Die Entwicklung des Ultraschallsprühverfahrens gliedert sich in mehrere Prozessschritte. Es werden Sprühverfahren zur Deposition einer grob porösen NiO Ausgleichsschicht, einer fein porösen NiO Anodenschicht, des Elektrolyten und der Kathode benötigt. Für jedes dieser Materialsysteme werden die Prozessparameter auf Schichthomogenität und Schichtstruktur optimiert. Konstante Betriebsparameter in allen Prozessen bestehen in der Vorschubgeschwindigkeit des Sprühkopfes mit 50 mm/s , dem Abstand zwischen Sprühbahnen von $1,5 \text{ mm}$, der Frequenz ($135,7 \text{ kHz}$) und der Anregung (3 W) der Düse, sowie des Stickstoffstroms ($V_n = 10 \text{ l/min}$) zur Bündelung abgelöster Tropfen auf die Probenoberfläche. Demnach sind Tropfen Größe, Ausbildung des Sprühkegels und Überdeckung der Sprühbahnen zueinander als konstant anzusehen. Variiert werden die Anzahl gesprühter Bahnen und Schichten, die Förderrate der abzuschcheidenden Lösungen und Dispersionen, deren Konzentration, sowie der Heiztemperatur des Substrates. Zur Umsetzung von letzterem Punkt wurde die Ultraschallsprüheinheit um eine zusätzliche Heizplatte erweitert, die eine Erhöhung der Substrattemperatur auf bis zu 200°C erlaubt. Die Variation der Parameter ermöglicht die Einstellung der abgeschiedenen Schichtstärke und Beladung, eine Erhöhung der Tropfen Anzahl

innerhalb des Sprühkegels, die abgeschiedene Feststoffmenge pro Tropfen und die Geschwindigkeit der Verdampfung der Flüssigphase. Insgesamt kann auf diese Weise die Struktur der abzuschiedenden Schicht angepasst und die Stärke vorgegeben werden. Durch den hohen organischen Anteil innerhalb der abzuschiedenden Systeme wurde die Unterteilung des Prozesses in mehrere Einzelschichten notwendig, die von Pyrolyseschritten bei 500°C unter Luft unterbrochen wurden. Organische Bestandteile wurden auf diese Weise aus der Schicht entfernt und eine Zerstörung der Schicht durch die Reduktion der ausgebrannten Menge verhindert. Die durch das IWE gelieferten Dispersionen und Lösungen erwiesen sich als zu hoch konzentriert um bei Abscheideraten von 0,1 ml/min und den nachgelagerten Pyrolyse Schritten eine defektfreie Schicht zu erzielen. Zur besseren Prozesskontrolle über die abgeschiedene Feststoffmenge und Organik wurden dazu beide Systeme verdünnt. Zur Erläuterung des Sprühprozesses wird im Folgenden die Bezeichnungen Layer für eine einmalig gesprühte Fläche innerhalb der Ultraschallsprüheinheit verwendet. Mehrere Layer werden ohne Unterbrechungen nacheinander abgeschieden und ergeben nach der Pyrolyse eine Schicht. Die Abscheidung der unterschiedlichen Systeme unterscheidet sich geringfügig voneinander. Es wurden die Auswirkungen der Parametervariation auf die Schicht betrachtet. Folgende Prozesse ergaben sich im Anschluss an die Variationen.

Ausgleichsschicht: Eine partikuläre NiO Dispersion des Herstellers Faxell (53 wt.% NiO, 40 wt.% Lösemittel, 7 wt.% Binder) wurde mittels vollentsalztem Wassers auf eine Feststoffkonzentration von 0,5 wt.% verdünnt. Diese wurde innerhalb von 50 Layern pro Schicht und einer Schicht abgeschieden. Die Förderrate der Dispersion beträgt 0,1 ml/min bei einer Substrattemperatur von 130°C. Aufgetragen wurde die Dispersion sowohl auf dem porösem Zielsubstrat, als auch auf planaren dichten Modellsubstraten aus identischem Werkstoff (2.4819).

Anode: Die NiO-PS Dispersion des IWE wurde mittels vollentsalztem Wasser auf einen Anteil von 2 wt.% verdünnt. Die Dispersion wurde in einem System aus 5 Schichten á 20 Layern abgeschieden. Es wurde dieselbe Förderrate von 0,1 ml/min der Dispersion und 130°C als Substrattemperatur gewählt. Aufgetragen wurde die Dispersion sowohl auf dem porösem Zielsubstrat, als auch auf planaren dichten Modellsubstraten aus identischem Werkstoff (2.4819).

Elektrolyt: Die BZY Lösung des IWE wurde mittels Ethanol auf einen Anteil von 10 wt.% verdünnt. Die Dispersion wurde in einem System aus 5 Schichten á 4 Layern abgeschieden. Es wurde dieselbe Förderrate von 0,1 ml/min der Dispersion und 130°C als Substrattemperatur gewählt. Aufgetragen wurde die Lösung auf planaren dichten Modellsubstraten aus Aluminiumoxid.

Kathode: Die LSCF Lösung des IWE wurde mittels Ethanol auf einen Anteil von 2 wt.% verdünnt. Die Dispersion wurde in einem System aus 5 Schichten á 50 Layern abgeschieden. Es wurde dieselbe Förderrate von 0,1 ml/min der Dispersion und 130°C als Substrattemperatur gewählt. Aufgetragen wurde die Lösung auf planaren dichten Modellsubstraten aus Aluminiumoxid.

Erzielte Ergebnisse

Übergreifend: Die Abscheidung von porösen Schichten aufeinander hat sich innerhalb dieses Projektes als größte Herausforderung herausgestellt. Einzelne Schichten konnten nur eingeschränkt optimiert werden, da die Übertragbarkeit auf das finale Schichtsystem beschränkt ist. Bei Abscheidung auf porösen Untergründen führt die partielle Infiltration des Untergrundes zu einer Veränderung der Schichtstruktur und Schichtausdehnung. Es verschieben sich dadurch die maximal möglichen abzuschiedenden Mengen des jeweiligen Materials ohne Bildung von Defekten. Des Weiteren ist die Haftfestigkeit durch die erhöhte Verschränkung verstärkt, was die Integrität des Schichtsystems fördert. Innerhalb von AP2.1 werden die Schichten zunächst für sich auf Modellsubstraten beziehungsweise dem metallischem Zielsubstrat abgeschieden ohne,

dass die vorherige Schicht den Untergrund bildet. Es kann so der Parameterraum für den Prozess eingegrenzt werden, bevor dieser innerhalb von AP2.3 final optimiert wird.

Ausgleichsschicht: Die Ausgleichsschicht war zunächst nicht innerhalb des Projektes vorgesehen. Ihre Notwendigkeit ergab sich durch die Einschränkungen des Substrates hinsichtlich Porengröße (s. AP5.3). Die Funktion der Ausgleichsschicht besteht in der Reduktion der Porengröße und Herstellung eines angepassten graduert porösen Substrates. Auf diese Weise wird ein ebener Untergrund mit geringer Porengröße für die Deposition von Anode und Elektrolyt bereitgestellt. Die Verwendung der kommerziell erhältlichen NiO Dispersion mit Partikelgrößen von bis zu 1 µm erlaubt einen effizienten Ausgleich von Unebenheiten und dem Aufbau einer hohen Schichtstärke verglichen mit dem übrigen Schichtsystem. Das vollständige Verschließen der Substratporen durch die Abscheidung dieser Schicht ist allerdings dennoch nicht möglich und wird für das finale Konzept um einen weiteren Schritt ergänzt (s. AP2.3). Auf den Modellsubstrat Blechen ist die Abscheidung einer fein porösen, homogenen Deckschicht möglich, wie Abbildung 14 entnommen werden kann.

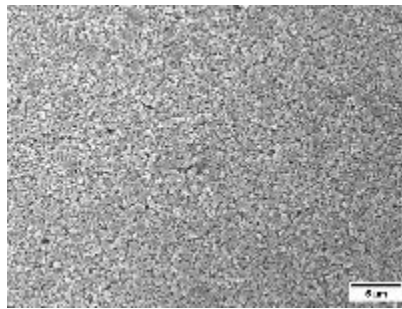


Abbildung 14: REM-Aufsicht einer mittels Ultraschallsprühbeschichtung abgeschiedenen Ausgleichsschicht im Anschluss an die Pyrolyse. Abgeschieden wurde die verdünnte NiO Dispersion mit 0,5 wt.% NiO auf dichtem Blech (C276).

Anode: Begonnen wurden die Depositionsversuche der Anode direkt auf dem porösen metallischen Substrat. Die Abscheidung der ursprünglichen NiO-BZY Lösung zu Projektbeginn führte nicht zu einer Bedeckung der Oberfläche, sondern zu einer Materialansammlung an den Sinterhälsen des Substrates (s. Abbildung 15b).

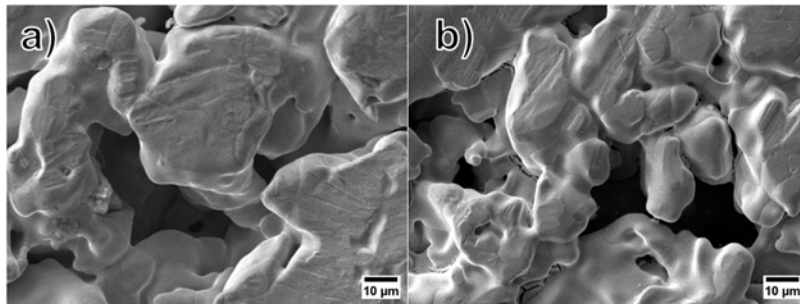


Abbildung 15: REM-Aufsicht eines porösen Metallsubstrates vor (a) und nach (b) Beschichtung und Pyrolyse. Abgeschieden wurde die unverdünnte NiO-BZY Lösung des IWE.

Die abgeschiedene Menge ließ sich nicht in dem Maße erhöhen, wie es benötigt worden wäre da zuvor Defekte und Ablösungen der Schicht auftraten (s. Abbildung 16c).

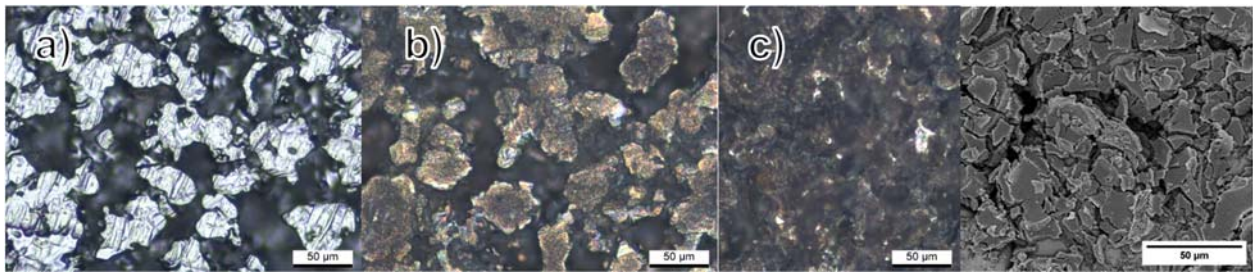


Abbildung 16: Lichtmikroskop- und REM-Aufsicht eines porösen Metallsubstrates im unbeschichteten Zustand (a), mit den aufgeführten Beschichtungsparametern (b) sowie verdoppelter Beladung (c). Abgeschieden wurde die NiO-BZY Lösung des IWE.

Ein weiterer Versuch bestand in der Abscheidung des zweiten Systems des IWE (NiO-PS), wobei es sich um die Mischung der NiO Lösung mit der Polystyrol Sphären Dispersion handelte. Auch mit diesem System war eine direkte Beschichtung des Substrates nicht möglich, da die Polystyrol Sphären keine ausreichenden Abmessungen aufweisen um die vergleichsweise großen Substratporen zu verschließen. Im späteren Projektverlauf stellte sich diese Dispersion dennoch als nutzbar heraus, nachdem die zusätzliche Ausgleichsschicht ergänzt wurde. Die Abscheidung der Anode wurde deshalb zunächst auf dem dichten Blechsubstrat optimiert, auf dem eine homogene Abscheidung möglich war. Zur Aufnahme von Querschnittsaufnahmen wurde die identische Beschichtungsroute auf platiniierten Silizium Wafern durchgeführt. Auf Abbildung 17 sind an dieser Stelle die einzelnen pyrolysierten Schichten der Anode erkennbar. Es zeigt sich eine homogene Struktur ohne ersichtliche Defekte an den Grenzflächen zwischen den Pyrolyse Schritten.

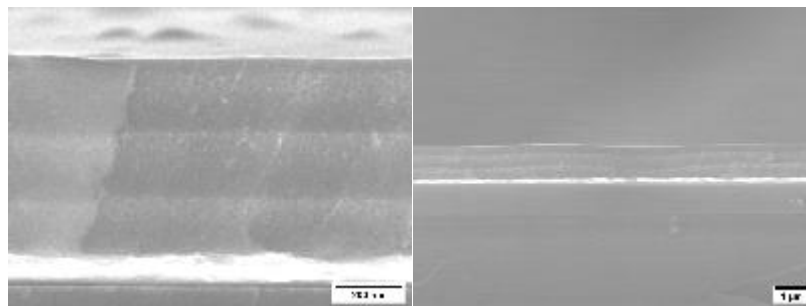


Abbildung 17: REM-Querschnitt einer pyrolysierten Anodenschicht appliziert auf einem platiniierten Silizium Wafer. Abgeschieden wurde die NiO-BZY Lösung des IWE in drei Pyrolyse Zyklen.

Elektrolyt: Einzelschicht Depositionsversuche wurden ausschließlich auf Aluminiumoxid durchgeführt. Aufgrund des vergleichbaren thermischen Ausdehnungskoeffizienten eignet sich dieses Substrat um die strukturelle Integrität innerhalb der Schicht zu Überprüfen und Spannungsrisse durch Haftprobleme zum Untergrund auszuschließen. Auch hier musste die Konzentration der Ausgangslösung verringert werden, um homogene Schichten abzuscheiden. Eine weitere Verdünnung auf Konzentrationen von unter 10 wt.% war für dieses System allerdings nicht möglich, da dies zum Ausfällen des Feststoffanteils geführt hat. Aus diesem Grund konnten lediglich Schichten abgeschieden werden, die aus 4 Layern bestehen um die Spannungen im Pyrolyse Schritt zu begrenzen. Die resultierende Schicht zeigte dennoch ein homogenes Erscheinungsbild mit hohem Haftvermögen (s. Abbildung 18). Eine weitere Erhöhung der Beladung resultiert in zunehmenden Spannungen und Rissbildungen.

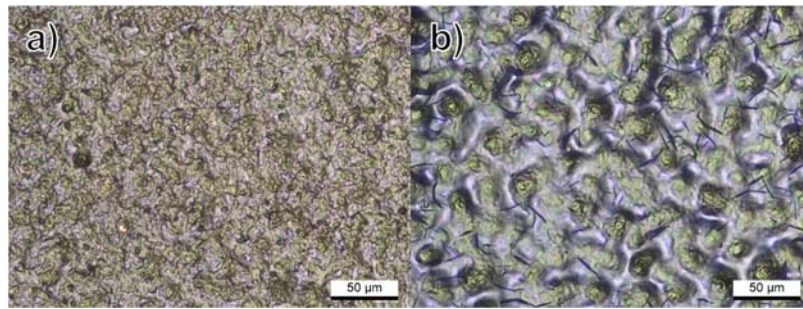


Abbildung 18: Lichtmikroskop-Aufsicht eines Aluminiumoxid Substrates mit BZY Beschichtung. Abgeschieden wurde die BZY Lösung des IWE mit den aufgeführten Beschichtungsparametern (a) sowie verdoppelter Beladung (b).

Kathode: Bei der Kathode wurde vergleichbar vorgegangen. Einzelschicht Depositionsversuche erfolgten auf Aluminiumoxid als Modellsupstrat zur späteren BZY Schicht. Nach Optimierung der Parameter konnte auch hier eine haftfeste Schicht abgeschieden werden. Strukturell ergibt sich eine fein poröse Schicht, die jedoch nicht vollkommen homogen verteilt ist. Wie innerhalb von Abbildung 19 zu erkennen ist, benötigt die Deposition der Kathode weitere Optimierungen, da neben den Inhomogenitäten außerdem Defekte innerhalb der Schicht aufgetreten sind. Die abgeschiedene Menge ist hier weiter zu verringern und die Schicht ist über mehrere Iterationen aufzubauen. Durch die Verzögerungen innerhalb des Projektes konnte die Kathodendeposition nicht vollständig beendet werden und ist deshalb auf diesem Stand verblieben.

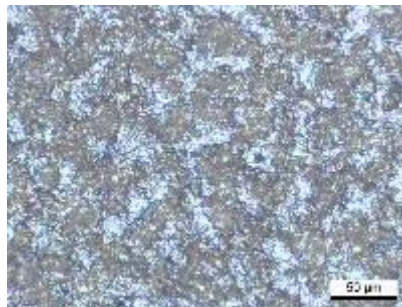


Abbildung 19: Lichtmikroskop-Aufsicht eines Aluminiumoxid Substrates mit LSCF Beschichtung. Abgeschieden wurde die LSCF Lösung des IWE mit den aufgeführten Beschichtungsparametern.

AP2.2: Entwicklung Walzendruckverfahren

Durchgeführte Arbeiten

Durch die hohe benötigte Schichtstärke der Anode bzw. der Ausgleichsschicht zur Verringerung der Substrat Porengröße, hat sich diese Schicht als bedingt haftfest erwiesen. Die Struktur wird durch die nachfolgende Deposition der Elektrolytschicht und der partiellen Infiltration der Anodenschicht gestärkt und es ergibt sich ein haftfestes System aus Substrat-Anode-Elektrolyt. Eine Schicht Applikation mittels Walzendruck bedarf eines direkten Kontaktes zwischen Substrat und Walze sowie einer Anpresskraft. Im Falle der Deposition des Elektrolyten führt dies zu der Schädigung und Ablösung der Anode. Die Deposition der Elektrolyt Präkursorlösung ist somit nur mittels kontaktloser Depositionsverfahren möglich, um eine Krafteinwirkung auf bereits abgeschiedene Schichten zu vermeiden.

Eine weitere Möglichkeit für die Anwendung des Walzendruckverfahrens wurde bei der Auftragung der NiO Ausgleichsschicht auf das Substrat überprüft. Zu dieser Zeit des Prozesses wird der Slurry auf einem Formstabilen Untergrund aufgetragen.

Erzielte Ergebnisse

Auch bei der Deposition der Ausgleichsschicht hat sich die Beschichtung mittels Walze als ungeeignet erwiesen. Die Benetzung der Probe durch den NiO Slurry ist verglichen mit der

Benetzung der Walze zu gering. Das Material verbleibt auf der Walze und wird teilweise von der Probenoberfläche entfernt. Es bilden sich Bereiche auf der Oberfläche ohne abgeschiedenes Material sowie mit Materialanhäufungen (s. Abbildung 20). Die Beschichtung der Proben mittels Walzendruck wurde deshalb für den weiteren Projektverlauf verworfen und der Fokus auf die Sprühbeschichtung gelegt.

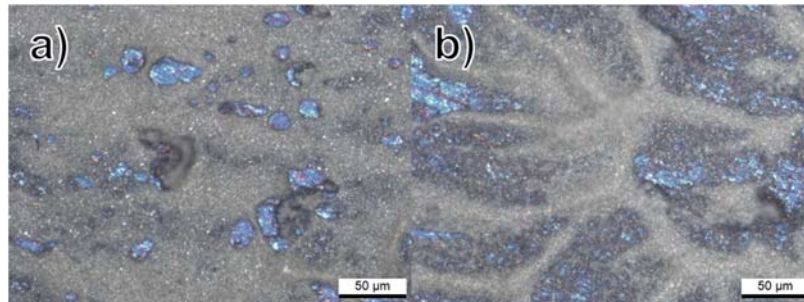


Abbildung 20: Lichtmikroskop-Aufsicht eines porösen Metallsubstrates mit NiO Beschichtung. Abgeschieden wurde die kommerziell bezogene NiO Dispersion mittels Walzenbeschichtung. Abgebildet sind Bereiche von unvollständiger Benetzung (a) sowie Materialanhäufungen (b).

AP2.3: Anpassung Druckverfahren für Mehrfachschichten

Durchgeführte Arbeiten

Für den Aufbau des angestrebten Schichtsystems ist der additive Auftrag mehrerer Schichten notwendig. Dies betrifft sowohl die Deposition der verschiedenen Materialsysteme als auch die Mehrfachbeschichtung mit einem Materialsystem zur Einstellung der jeweilig gewünschten Schichtdicke. Unter Mehrfachbeschichtung mit einem Materialsystem ist hierbei nicht die Unterteilung des Materialauftrags und Durchführung mehrerer Pyrolyse Schritte, wie in AP2.1 beschrieben, zu verstehen. Unter diesen Punkt fällt die Auftragung des Materialsystems, Funktionalisierung von diesem und Wiederholung zur Erhöhung der Schichtstärke. Bedingt durch den Laserprozess muss eine derartige Unterteilung erfolgen. Aus Laufzeittechnischen Gründen wurde innerhalb des Projektverlaufs keine derartige Mehrfachsicht hergestellt, sondern sich auf Einzelschichten jeden Materials konzentriert. Innerhalb dieses Arbeitspaketes wurden Mehrfachsichten im Sinne von einem additiven Auftrag der verschiedenen Materialsysteme betrachtet.

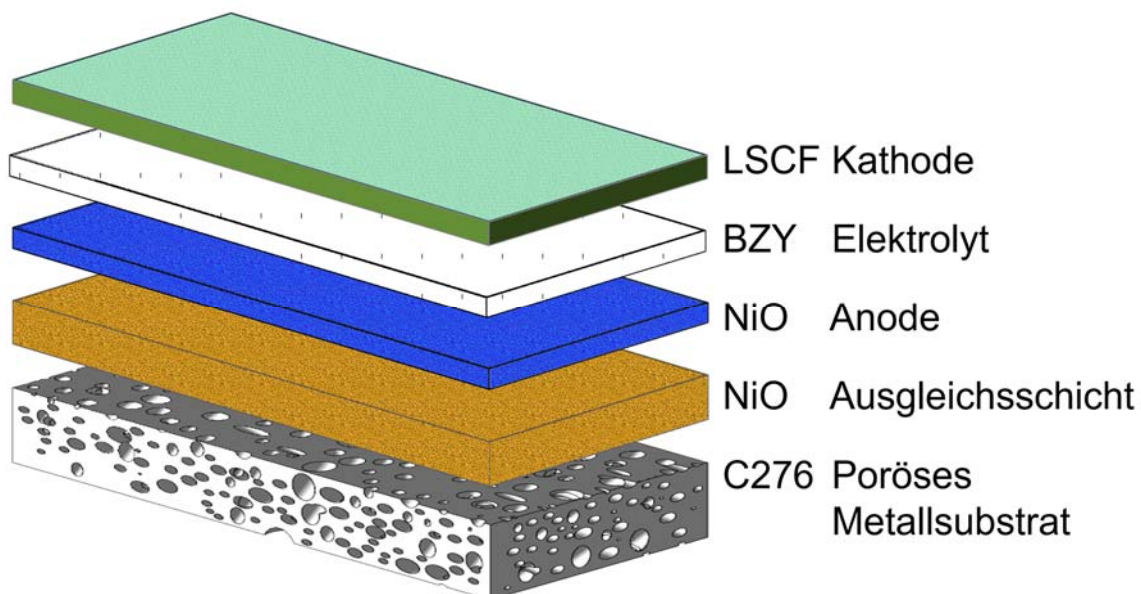


Abbildung 21: Schematische Darstellung des umzusetzenden Schichtsystems, bestehend aus Ausgleichsschicht, Anode, Elektrolyt und Kathode.

Wie bereits zuvor angemerkt wurde das angedachte Schichtsystem aus Anode, Elektrolyt und Kathode um eine Ausgleichsschicht erweitert. Diese wurde aufgrund der Größe der Substratporen von teilweise über 100 µm notwendig. Der Herstellungsprozess gliedert sich demnach in die Applikation von vier Schichten (s. Abbildung 21).

Ausgleichsschicht: Die Auftragung der Ausgleichsschicht wurde in zwei Schritten durchgeführt. Ziel ist die Verfüllung der Poren mit einer fein porösen Schicht sowie dem Aufbau einer fein porösen Deckschicht über die gesamte Substratoberfläche. Die in AP2.1 erwähnte NiO Dispersion wurde zu diesem Zweck zunächst unverdünnt auf die Probe aufgetragen. Mittels Rakelprozess und einer Nassschichtstärke von 0 µm wird die Dispersion ausschließlich innerhalb der Poren eingetragen. Verbleibende Organik wird innerhalb eines Pyrolyse Schritts bei 500°C aus der Schicht ausgetragen. Auf diesem ausgeglichenen Untergrund wird eine weitere Schicht der NiO Dispersion mittels Ultraschallsprühbeschichtung abgeschieden. Dies geschieht entsprechend der in AP2.1 beschriebenen Routine. Zur Erhöhung der Haftfestigkeit innerhalb der Schicht wird die Probe 1 h bei 600°C unter Argon ausgelagert. Es ergibt sich ein graduiert poröses Substrat für die Auftragung des aktiven Schichtsystems.

Anode: Die Anode wird entsprechend der Parameter in AP2.1 aufgetragen. Letzte Optimierungen der Parameter erfolgten innerhalb dieses Arbeitspaketes.

Elektrolyt: Der Elektrolyt wird entsprechend der Parameter in AP2.1 aufgetragen. Letzte Optimierungen der Parameter erfolgten innerhalb dieses Arbeitspaketes.

Kathode: Die Kathode wird entsprechend der Parameter in AP2.1 aufgetragen. Letzte Optimierungen der Parameter erfolgten innerhalb dieses Arbeitspaketes. Die Auftragung erfolgt mittels einer Maske zur Beschichtung einer definierten Fläche. Im späteren Zellaufbau dient die verbleibende freie Elektrolytfläche der Applikation der Dichtung.

Erzielte Ergebnisse

Innerhalb dieses Arbeitspakets konnte die Machbarkeit des Depositionsprozesses mittels Ultraschallsprühdeposition für alle Materialsysteme gezeigt werden.

Ausgleichsschicht: Die herstellungsbedingte ebene Oberfläche des Substrates in Kombination mit den verfüllten Poren aus dem ersten Beschichtungsschritt bildet eine durchgehend ebene Fläche mit teils porösem, teils dichtem Untergrund. Abbildung 22a zeigt den Probenzustand nach Pyrolyse. Es sind weiterhin geringfügige Höhenunterschiede zwischen verfüllten Poren und Substratoberfläche vorhanden, ein großer Anteil des auszugleichenden Porenvolumens wurde mit NiO verfüllt.

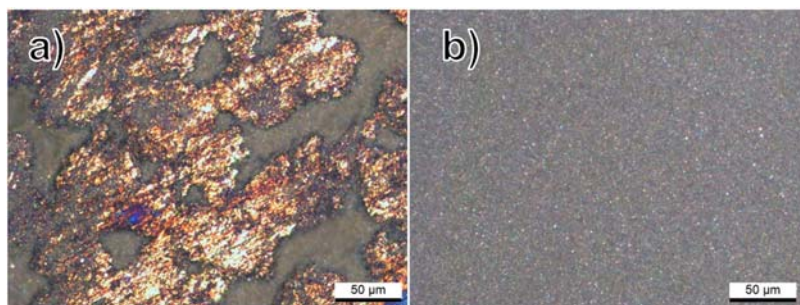


Abbildung 22: Lichtmikroskop-Aufsicht eines porösen metallischen Substrates mit aufgetragener Ausgleichsschicht mittels Rakeln (a) sowie Ultraschallsprühbeschichtung (b).

In diesem Zustand besteht ein hoher Anteil der Oberfläche weiterhin aus dichtem Substratmaterial. Für eine gleichmäßige anodenseitige Medienversorgung des Elektrolyten ist die gesamte Oberfläche mit der Ausgleichsschicht zu bedecken. Die Schichtstärke ist dennoch gering zu halten, um eine verbesserte Beständigkeit gegenüber thermisch induzierten

Spannungen zu gewährleisten. Aus diesem Grund erfolgt die weitere Applikation der Ausgleichsschicht mittels Ultraschallsprühverfahren. Verbleibende Unebenheiten können ausgeglichen werden und die Oberfläche wird vollständig bedeckt (s. Abbildung 22b). Bedingt durch die Auftragung einer vollständig partikulären Dispersion ist die Anhaftung zwischen einzelnen Partikeln in diesem Zustand gering. Eine Verbesserung wird durch die nachgelagerte Auslagerung bei 600°C erzielt. Die Anbindung zum Substrat und die Integrität der Schicht wird erhöht.

Anode: Ein Ersatz der Anodenschicht (NiO-PS Dispersion) durch die zuvor verwendete NiO Dispersion innerhalb der Ausgleichsschicht ist nicht möglich, da eine direkte Applikation der Elektrolytschicht auf die Ausgleichsschicht zu einer Infiltration ebendieser führt (s. Abbildung 23a). Das BZY sammelt sich innerhalb des NiO an und es bildet sich keine gasdichte Schicht aus. Die Poren sind deshalb durch die Abscheidung der NiO-PS Anodendispersion weiter zu verkleinern, um eine Deposition von BZY auf der Oberfläche zu ermöglichen (s. Abbildung 23b).

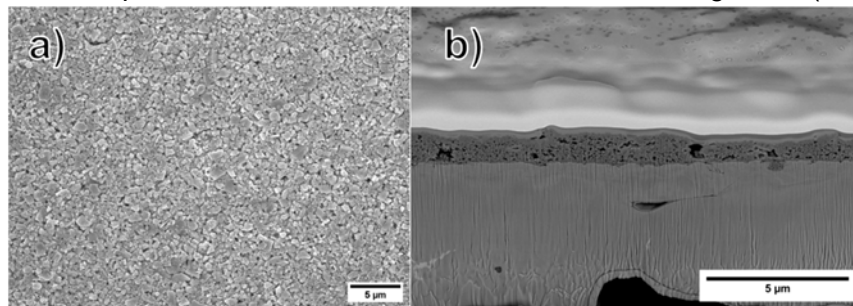


Abbildung 23: REM-Aufsicht sowie Querschnitt eines porösen metallischen Substrates mit abgeschiedener Ausgleichsschicht und BZY Schicht (a) und NiO-PS und BZY Schicht (b).

Die Deposition der NiO-PS Dispersion erhöht durch eine partielle Infiltration der Ausgleichsschicht und der Bildung von NiO dessen mechanische Stabilität weiter. Die Abscheidung auf einem porösen Untergrund ermöglicht die Abscheidung mit erhöhter Depositionsrate durch die räumlich vergrößerte Ausdehnung der Schicht. Dieser Zusammenhang bedingte die finale Anpassung der Sprühparameter.

Elektrolyt: Bei der Deposition des Elektrolyten kommt es ebenfalls zu einer partiellen Infiltration der Anodenschicht. Die Eindringtiefe und damit die Menge an Elektrolytmaterial, die sich nicht auf der Oberfläche abscheidet ist dabei abhängig von der Position auf der Oberfläche. In Bereichen in denen mit NiO verfüllte Poren als Untergrund vorliegen sinkt der Elektrolyt zu einem größeren Anteil ein, als in den Bereichen mit einer dünn applizierten NiO Schicht auf dichtem Material. Anhand Abbildung 24b ist erkennbar, dass sich eine inhomogene Schichtstruktur ergibt, die sich entsprechend der Porenstruktur ausbildet. Zur Erhöhung der Homogenität und Vermeidung dieser strukturellen Unterschiede können Anoden und Elektrolyt Mehrfachschichten aufgetragen werden. Eine Erhöhung der Anodenstärke führt zu einer verringerten Abhängigkeit der Infiltration durch den Elektrolyten von der unterliegenden Ausgleichsschicht. Eine Erhöhung der Elektrolytstärke stellt eine gasdichte Deckschicht auch bei partieller Infiltration der unterliegenden Schicht sicher.

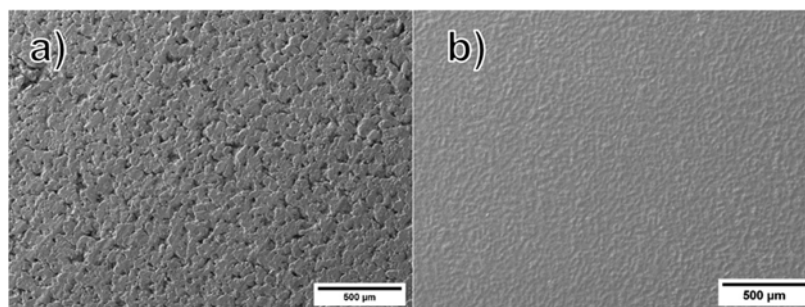


Abbildung 24: REM-Aufsicht des metallischen Substrates vor Beschichtung (a) sowie nach Auftragung von Ausgleichsschicht, Anode und Elektrolyt (b).

Kathode: Die Auftragung der Kathode als letzter Teil des Schichtsystems ist von den Vorversuchen auf Aluminiumoxid gut übertragbar. Auch in dem Mehrschichtsystem wird diese Schicht auf einem dichten keramischen Untergrund aufgetragen. Die Entfernung der organischen Bestandteile der Schicht resultiert in einer fein porösen Kathodenschicht (s. Abbildung 25c). Erkennbar sind außerdem die Grenzflächen zwischen den separat abgeschiedenen Kathodenschichten. An diesen Stellen kommt es zu Delaminationen innerhalb der Schicht bedingt durch den zu hohen Materialauftrag der Einzelschichten. Dieser resultiert des Weiteren in Rissbildung der Kathode bis zur Oberfläche. Für eine weitere Optimierung der Kathode ist diese in mehreren Einzelschichten mit verringerter Beladung abzuscheiden. Spannungen können auf diese Weise verringert und Risse vermieden werden.

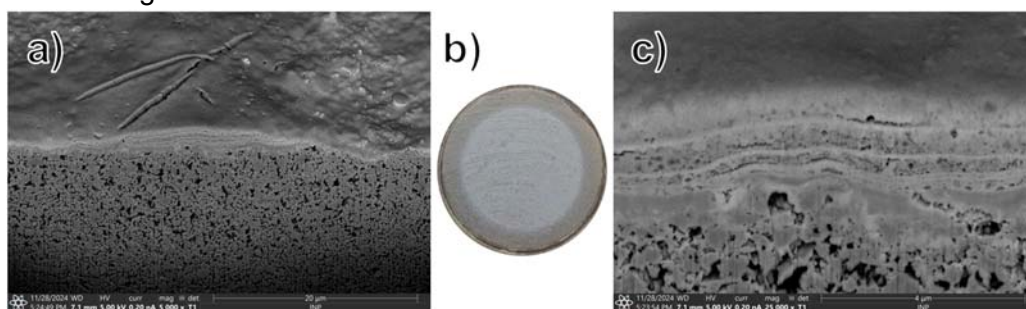


Abbildung 25: REM-Querschnitt (a, c) und Fotografie (b) eines vollständig hergestellten Materialsystems bestehend aus Ausgleichsschicht, Anode, Elektrolyt und Kathode. Alle Schichten liegen in pyrolysierten und nicht funktionalisierter Form vor.

Auf Abbildung 25 sind außerdem die Bereiche der MEA ersichtlich auf denen der Elektrolyt verstärkt in die Ausgleichsschicht eindringt. In diesem Bereich zeichnet sich keine Kathodenschicht ab, was schließen lässt, dass hier noch keine vollständig dichte Elektrolytschicht vorliegt. Die Ausgleichsschicht weist eine homogene Porosität über den Querschnitt auf, wobei die fein poröse Anodenschicht auf dessen Oberfläche eine äußerst geringe Schichtstärke zeigt. Wie zuvor angemerkt ist die Anodenschichtstärke zu erhöhen, um eine abgegrenzte, fein poröse Anode aufzubauen. Anschließend ist die Elektrolyt Schichtstärke einzustellen.

1.3. AP3: Entwicklung Laserfunktionalisierung (ILT)

AP3.1 Ermittlung optischer Eigenschaften

Durchgeführte Arbeiten

Während der Projektlaufzeit wurden eine Reihe von Versuchen zur Bestimmung der optischen Eigenschaften von Anoden- (NiO-PS), Elektrolyt- (BZY) und Kathodenschichten (LSCF) durchgeführt. Dabei wurden sowohl am ILT mittels Spin Coating hergestellte Schichten als auch beim Projektpartner ZBT mittels Ultraschallsprühen hergestellte Schichtsysteme untersucht. Darüber hinaus wurde der Einfluss der Schichtdicke sowie des Zustandes der Schichten (amorph/kristallin) auf die optischen Eigenschaften untersucht.

Zur Herstellung von Proben am ILT wurden die vom IWE2 zur Verfügung gestellten Präkursor-Lösungen mittels Spin Coating auf verschiedene Substrate appliziert. Dabei wurde systematisch der Einfluss verschiedener Vorbehandlungsschritte des Substrats (z.B. Reinigung und Plasmavorbehandlung) auf die Homogenität der abgeschiedenen Schichten untersucht und so eine geeignete Beschichtungsroutine zur reproduzierbaren Abscheidung homogener Schichten entwickelt. Zur Bestimmung des Einflusses der Schichtdicke auf die optischen Eigenschaften wurden auch Mehrschichtstapel hergestellt. Die abgeschiedenen Schichten wurden mittels UV/Vis-Spektrometrie hinsichtlich ihrer optischen Eigenschaften (Transmissionsgrad, Reflexionsgrad, Absorptionsgrad) untersucht. Darüber hinaus wurde der Einfluss der Schichtdicke auf den Emissionsgrad der Schichten mittels eines Pyrometers untersucht.

Erzielte Ergebnisse

Im Folgenden wird eine Auswahl der Ergebnisse der Untersuchungen der optischen Eigenschaften der im Rahmen des Projektes bearbeiteten Schichtsysteme vorgestellt. Der mittels UV/Vis-Spektrometrie bestimmte Absorptionsgrad eines mit der für die Anode eingesetzten NiO-PS-Präkursorlösung beschichteten Modellsubstrates (C276-Blech) ist in Abbildung 26 dargestellt. N steht dabei für die Anzahl der Einzelschichten.

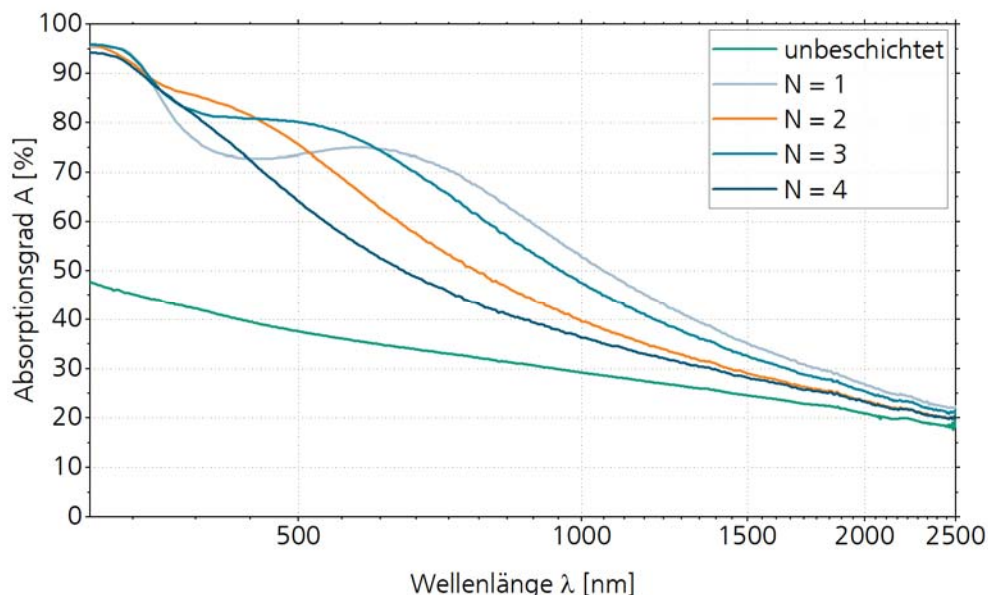


Abbildung 26: Mittels UV/Vis-Spektrometrie bestimmter Absorptionsgrad von mit der NiO-PS-Präkursorlösung beschichteten C276-Bleichen im unbearbeiteten Zustand

Es wird ein großer Einfluss der Schichtdicke auf den Absorptionsgrad beobachtet. Für kleine Wellenlängen weisen die Schichtsysteme aus NiO-PS und C276 große Absorptionsgrade von über 70 % auf. Darüber hinaus wurde der Einfluss einer thermischen Nachbehandlung auf die optischen Eigenschaften der NiO-PS untersucht. Dabei wird eine Zunahme des Absorptionsgrades in Folge der thermischen Nachbehandlung beobachtet.

Der mittels UV/Vis-Spektrometrie bestimmte Absorptionsgrad eines mit der für den Elektrolyten eingesetzten BZY-Präkursorlösung beschichteten C276-Blechs ist in Abbildung 27 dargestellt.

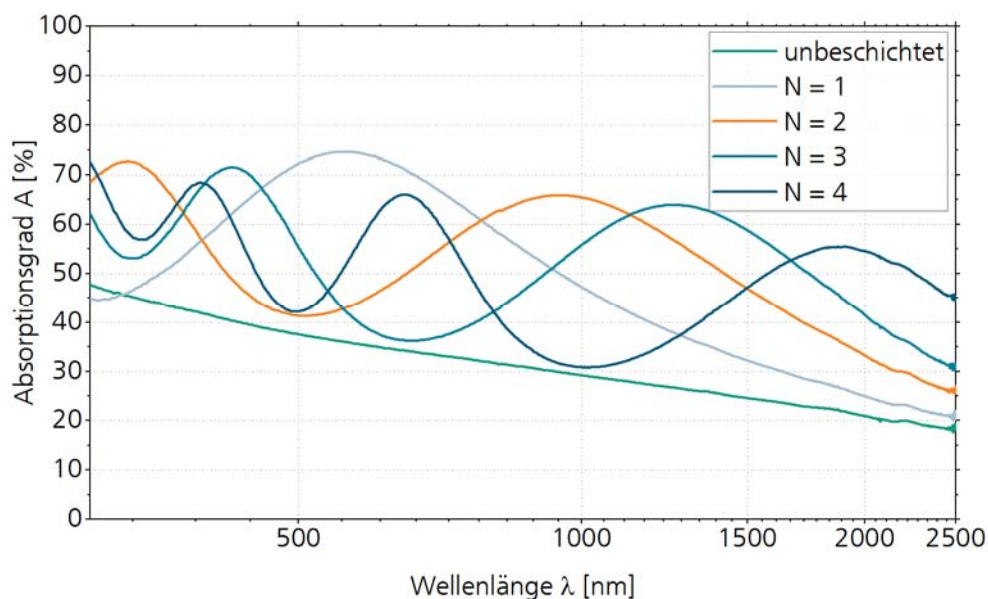


Abbildung 27: Mittels UV/Vis-Spektrometrie bestimmter Absorptionsgrad von mit der BZY-Präkursorlösung beschichteten C276-Bleichen im unbearbeiteten Zustand

Auch die optischen Eigenschaften der untersuchten Elektrolytschichten zeigen eine große Abhängigkeit von der Schichtdicke bzw. der Anzahl der abgeschiedenen Schichten. Es werden dabei stark ausgeprägte Interferenzmuster beobachtet. Dies ist auf den Effekt der Dünnschichtinterferenz zurückzuführen, der auftritt, wenn die optische Eindringtiefe deutlich größer als die Schichtdicke ist. Die zu bearbeitenden Schichten weisen dementsprechend für die Wellenlängen der im weiteren Verlauf des Projektes eingesetzten Laserstrahlquellen (980 und 1064) einen großen Transmissionsgrad auf. Die Absorption der Laserstrahlung erfolgt daher maßgeblich in den unterliegenden Schichten. Die Kristallisation der Elektrolytschicht führt zu einer Verdichtung der Schicht um ca. 30 %. Infolgedessen wird eine Verschiebung der Interferenzextrema zu kleineren Wellenlängen beobachtet.

In Abbildung 28 ist der Absorptionsgrad von LSCF-Schichten, welche im Rahmen dieser Arbeit für die Kathode eingesetzt werden, auf C276-Substraten dargestellt.

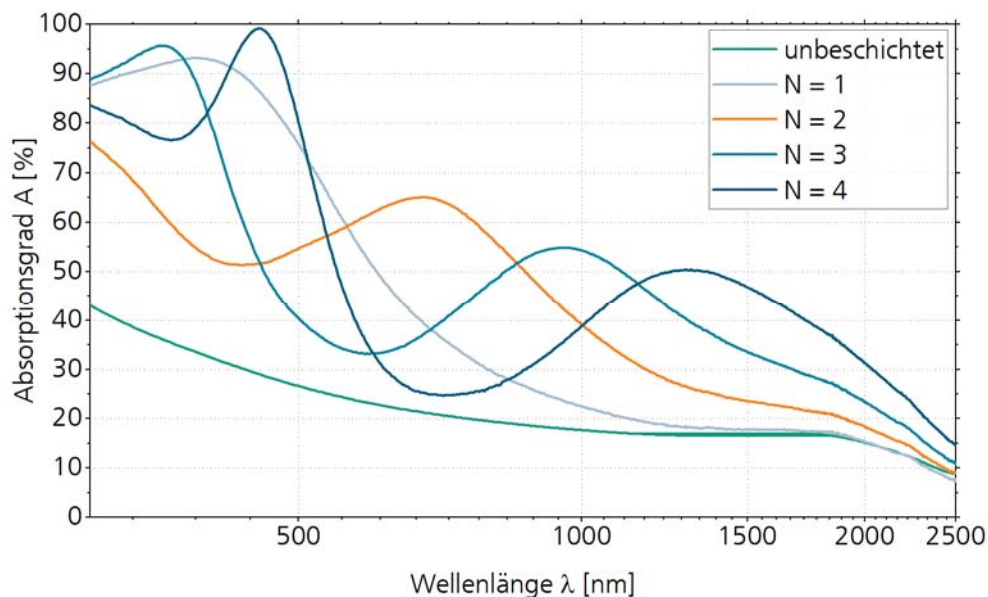


Abbildung 28: Mittels UV/Vis-Spektrometrie bestimmter Absorptionsgrad von mit der LSCF-Präkursorlösung beschichteten C276-Bleichen im unbearbeiteten Zustand

Auch die optischen Eigenschaften der LSCF-Schichten werden maßgeblich durch Interferenzeffekte beeinflusst. Darüber hinaus wird eine Zunahme des Absorptionsgrades zu kleineren Wellenlängen beobachtet. In Folge der Kristallisation der LSCF-Schichten wird ein starker Anstieg des Absorptionsgrades dieser beobachtet.

In Abbildung 29 ist der Absorptionsgrad eines Schichtsystems aus einem C276-Substrat, einer NiO-Ausgleichsschicht, der NiO-PS-Anode und dem BZY-Elektrolyten sowie eines unbeschichteten C276-Substrates dargestellt. Das Schichtsystem wurde durch das ZBT mittels Ultraschallsprühens hergestellt.

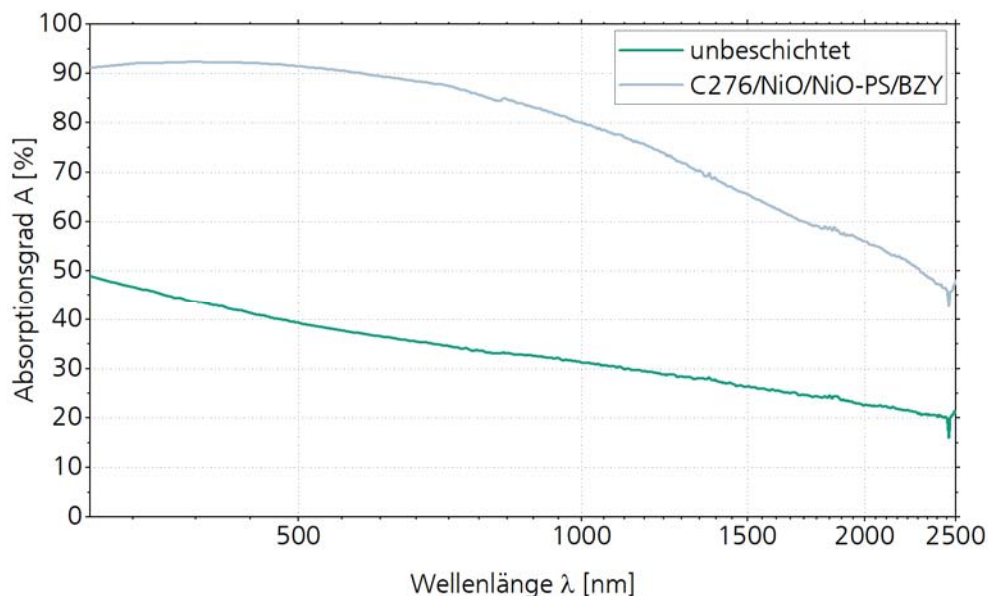


Abbildung 29: Mittels UV/Vis-Spektrometrie bestimmter Absorptionsgrad eines mittels Ultraschallsprühens abgeschiedenen Schichtsystems aus einem C276-Substrat, einer NiO-Ausgleichsschicht, der NiO-PS-Anode sowie dem BZY-Elektrolyten

Die optischen Eigenschaften des mittels Ultraschallsprühens abgeschiedenen Schichtsystems unterscheiden sich deutlich von denen mittels Spin Coating abgeschiedener BZY-Schichten.

Interferenzeffekte werden im Gegensatz zu den mittels Spin Coating abgeschiedenen Schichten nicht beobachtet. Neben dem Applikationsverfahren und der dadurch beeinflussten Mikrostruktur der Schichten ist ein möglicher Erklärungsansatz dafür die Streuung des einfallenden Lichts durch die NiO-Ausgleichsschicht.

AP3.2 Identifikation Lasersystem und Aufbau Versuchsstand

Durchgeführte Arbeiten

Die im Verlauf des Berichtszeitraums durchgeführten Versuche wurden mit zwei unterschiedlichen Versuchsständen durchgeführt. Für die erste Versuchsreihe wird ein Ytterbium-Faserlaser mit einer Emissionswellenlänge von $\lambda = 1070 \text{ nm}$, einer nominellen, maximalen Ausgangsleistung von $P_{\text{max}} = 200 \text{ W}$ und einer Top-Hat-förmigen, runden Intensitätsverteilung verwendet (im Folgenden: Faserlaser).

Weitere Versuche wurden mit einem Versuchsaufbau, welcher die Regelung der Laserleistung auf eine eingestellte Solltemperatur ermöglicht, durchgeführt (im Folgenden: Diodenlaser). Dieser wurde insbesondere für die ultraschallgesprühten Schichten verwendet. Er besteht aus einer Laserstrahlquelle (Diodenlaser, Wellenlänge 980 nm), einem Pyrometer, einem Bearbeitungskopf zur koaxialen Führung von Laserstrahlung und Wärmestrahlung sowie einem xyz-Handling zur Relativbewegung von Laserstrahl und Probe. Da der Messfleck des Pyrometers größer als der Spot des Laserstrahls in der Bearbeitungsebene ist, werden die Prozesstemperaturen in diesem Aufbau systematisch unterschätzt. Eine Regelung auf einen eingestellten Temperaturwert mit einer Regelfrequenz von bis zu 10 kHz ist jedoch möglich und erlaubt eine homogene Bearbeitung der Proben. Im Vergleich zur Strahlführung über ein Galvanometer-Scanner, wie er bei vorherigen Versuchen zum Einsatz kam, sind die realisierbaren Relativgeschwindigkeiten von Laserstrahl zu Probe aufgrund der Trägheit des Handlings deutlich kleiner.

AP3.3 Laserverfahrensentwicklung Anode, Elektrolyt und Kathode

Durchgeführte Arbeiten

Im Verlauf des Projektes wurden Versuche zur Laserkristallisation von Anoden- (NiO-PS), Elektrolyt- (BZY), Kathodenschichten (LSCF) und Mehrschichtstapel durchgeführt. Analog zur Untersuchung der optischen Eigenschaften umfasst dies sowohl am ILT mittels Spin Coating hergestellte Schichten als auch beim Projektpartner ZBT mittels Ultraschallsprühen hergestellte Schichtsysteme. Für den Großteil der Versuche wurde C276-Blech als Modells substrat eingesetzt. Darüber hinaus wurde die Übertragbarkeit der entwickelten Verfahren auf die porösen GKN-Tabletten untersucht.

Erzielte Ergebnisse

Im Folgenden wird eine Auswahl der Ergebnisse der im Rahmen des Projektes durchgeführten Untersuchungen zur laserbasierten Kristallisation von Anode-, Elektrolyt und Kathode vorgestellt. Die Ergebnisse werden im Folgenden in die Voruntersuchungen zur Laserbearbeitung der einzelnen Materialsysteme für Anode, Elektrolyt und Kathode sowie die Bearbeitung von Mehrschichtstapel aus diesen unterteilt.

Anode

Für Voruntersuchungen des Kristallisationsverhaltens der NiO-PS-Anode werden zunächst mittels Spin Coating auf C276-Blechen abgeschiedene Schichten mittels einer Heizplatte erhitzt. Die GI-XRD-Messungen (Grazing Incidence X-Ray Diffraction) für verschiedene Maximaltemperaturen sind in Abbildung 30 dargestellt.

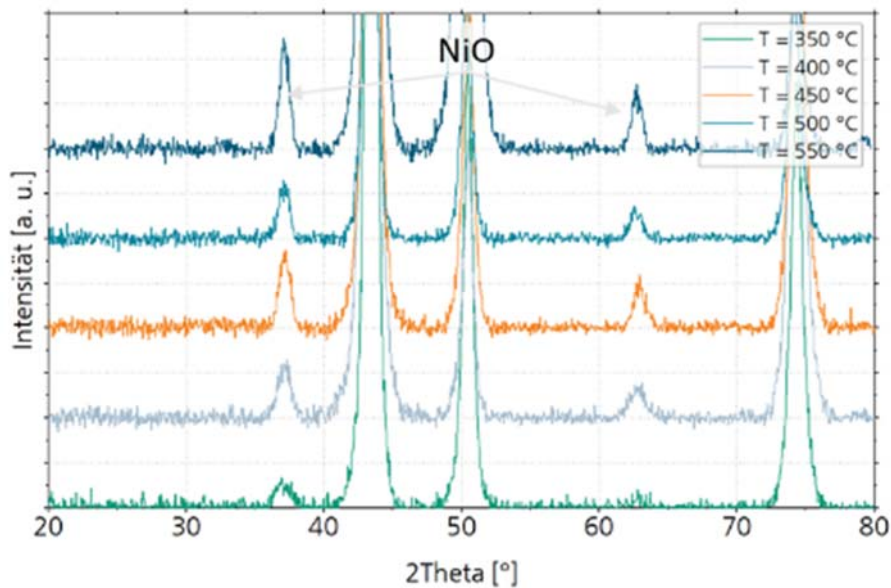


Abbildung 30: GI-XRD-Messungen von mittels Heizplatte thermisch behandelter NiO-PS-Schichten auf C276-Bleichen. Die Schichten wurden mittels Spin Coating abgeschieden.

Schon bei Temperaturen von 350 °C werden Reflexe beobachtet, die NiO zugeordnet werden. Da die Pyrolysetemperaturen der Elektrolyt- und der Kathodenlösung mit 400 °C größer sind, wird erwartet, dass eine thermisch induzierte Kristallisation der Anode bei der Pyrolyse der darauffolgenden Schichten erfolgt. In Vorversuchen zur laserbasierten Kristallisation der NiO-PS-Schichten wird darüber hinaus eine Oxidation des C276-Substrates beobachtet. Auf Basis dieser Ergebnisse wurde die laserbasierte Kristallisation der NiO-PS-Anode in Absprache mit den Projektpartnern im Projektverlauf nicht weiterverfolgt.

Elektrolyt

Der Schwerpunkt der im Rahmen des Projektes durchgeführten Laserverfahrensentwicklung lag auf dem Elektrolytmaterial BZY. Zunächst erfolgte die Untersuchung der Kristallisation von mittels Spin Coating abgeschiedenen BZY-Schichten auf Modellsubstrate in Form von C76-Bleichen. In Abbildung 31 sind die BB-XRD-Messungen (Bragg-Brentano X-Ray Diffraction) einer mit dem unter AP3.2 beschriebenen Faserlaser bearbeiteten Probe mit 6 Einzelschichten BZY für verschiedene Laserleistungen dargestellt. Die beobachteten Reflexe werden der Zielphase BZY sowie BaCO_3 und dem Substratmaterial C276 zugeordnet. Eine Steigerung der Laserleistung führt dabei zu einem größeren BZY-Reflex und damit zu einer größeren Kristallinität. Eine weitere Steigerung der Laserleistung kann darüber hinaus zur Bildung von Nebenphasen wie BaCO_3 oder BaCr_2O_4 und zur Oxidation sowie Verzug des Substrates führen.

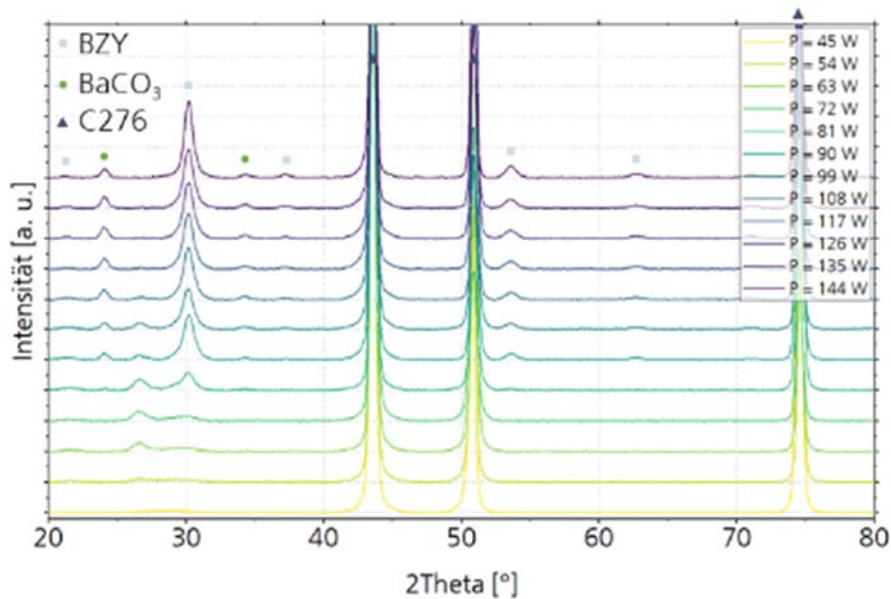


Abbildung 31: BB-XRD-Messungen von mittels Laserstrahlung bearbeiteter BZY-Schichten auf C276-Bleichen

Aufgrund der unter AP3.1 erläuterten Interferenzeffekte hat die Schichtdicke einen großen Einfluss auf das Bearbeitungsergebnis. Dies wird in einer weiteren Versuchsreihe untersucht. Dafür werden Proben mit unterschiedlicher Anzahl von Einzelschichten mit dem Faserlaser bearbeitet. Die Quantifizierung der Kristallinität als Zielgröße erfolgt durch die Integration der BZY zugeordneten Reflexe eines BB-XRD-Diffraktogramms. Die normierte Integral Intensität von Proben mit einer Anzahl von Einzelschichten von $N = 1 - 6$ sind in Abbildung 32 dargestellt.

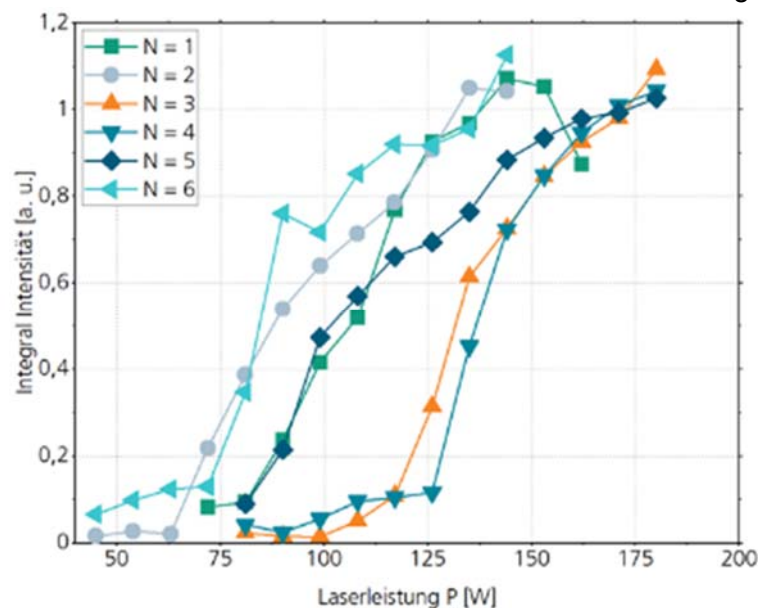


Abbildung 32: Integral Intensität der BZY-Reflexe eines XRD-Diffraktogramms von mittels Laserstrahlung bearbeiteter BZY-Schichten mit 1 – 6 Einzelschichten auf C276-Bleichen.

Der bereits in Abbildung 31 beobachtete Verlauf einer größeren Kristallinität bei größeren Laserleistungen wird für alle untersuchten Schichtdicken beobachtet. Je nach Schichtdicke unterscheiden sich die für die Kristallisation notwendigen Laserleistungen allerdings stark voneinander. So wird eine normierte Integral Intensität von $> 0,8$ für $N = 6$ ab Laserleistungen von ca. 105 W beobachtet, für $N = 3$ beträgt die dafür notwendige Laserleistung ca. 150 W. Ein eindeutiger Zusammenhang zwischen der Anzahl der Einzelschichten und der für die

Kristallisation notwendigen Laserleistung wird nicht beobachtet. Ein Erklärungsansatz für die Beobachtungen ist die Dünnschichtinterferenz und die daraus resultierende Abhängigkeit der im Schichtsystem absorbierten Laserleistung von der Schichtdicke.

Um den Einfluss der Dünnschichtinterferenz auf das Bearbeitungsergebnis zu verkleinern wurde der Einfluss eines streuenden Substrates untersucht. Dafür wurde statt eines gerichtet reflektierenden C276-Blechtes ein geläpptes C276-Blech als Substrat eingesetzt, durch das die einfallenden Laserstrahlung gestreut wird. Die normierte Integral Intensität von bearbeiteten Proben mit 1 - 3 Einzelschichten BZY sowie einer Probe mit 3 Einzelschichten BZY und einer zusätzlichen NiO-PS-Schicht zwischen Substrat und BZY sind in Abbildung 33 dargestellt.

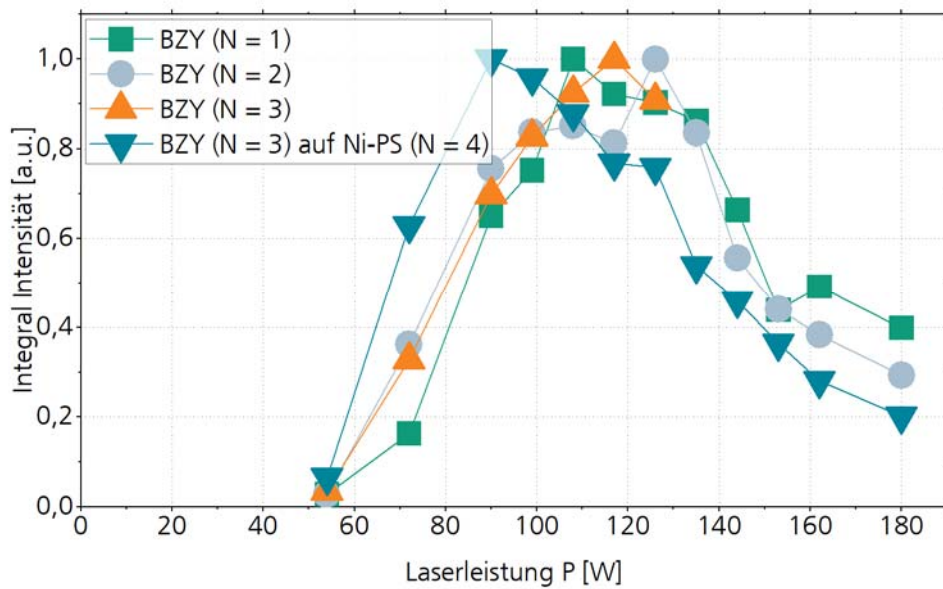


Abbildung 33: Integral-Intensität der BZY-Reflexe eines XRD-Diffraktogramms von mittels Laserstrahlung bearbeiteter BZY-Schichten mit 1 – 3 Einzelschichten auf geläpften C276-Bleichen.

Der Einsatz von geläpften Substraten führt zu einer deutlich kleineren Abhängigkeit der Kristallinität von der Schichtdicke. Das Maximum der Kristallinität wird für alle BZY-Schichten bei ca. 120 W, für die Probe mit der zusätzlichen NiO-PS-Schichte bei ca. 90 W erreicht. Im Vergleich zu den geschliffenen Proben wird eine deutlich stärkere Abnahme der Kristallinität bei größeren Laserleistungen beobachtet. Ein möglicher Erklärungsansatz dafür sind lokale Unterschiede des Absorptionsgrades über der Probe. Dies kann zu einer inhomogenen Temperaturverteilung und damit zu einer inhomogenen Kristallisation führen.

Neben den mittels Spin Coating beschichteten Proben wurden außerdem vom Projektpartner ZBT mittels Ultraschallsprühen beschichtete Proben untersucht. Die Diffraktogramme einer unbearbeiteten und einer mit ausgewählten Prozessparametern bearbeiteten Schicht sind in Abbildung 34 dargestellt. Die Herstellung annähernd phasenreiner kristalliner Schichten auf den eingesetzten Modellsubstraten ist demnach auch bei der Abscheidung mittels Ultraschallsprühens möglich. Im Vergleich zu den mittels Spin Coating abgeschiedenen Schichten werden für die Erzielung einer maximalen Kristallinität kleinere Laserleistungen benötigt.

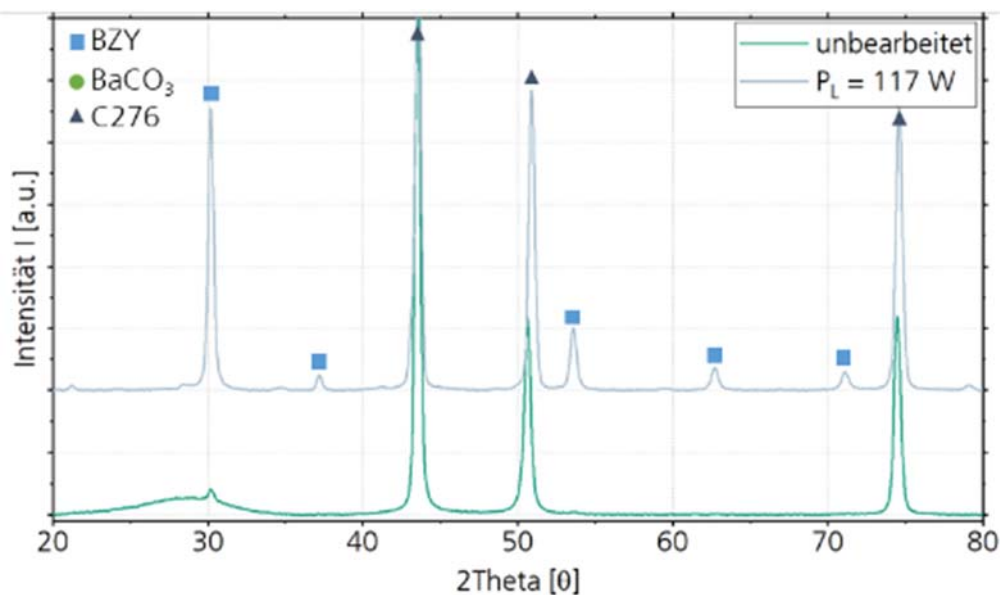


Abbildung 34: BB-XRD-Messungen von mittels Laserstrahlung bearbeiteter und mittels Ultraschallsprühen abgeschiedener BZY-Schicht auf C276-Blech

Kathode

Auch für die Untersuchung der Kristallisation der LSCF-Kathode wurden zunächst Versuche auf mittels Spin Coating beschichteten C276-Blechen als Modellsubstrat durchgeführt. Diese umfassen den Einfluss der Verfahrensparameter sowie der Schichtdicke auf das Bearbeitungsergebnis. Beispielhaft sind in Abbildung 35 die Diffraktogramme für eine Variation der Laserleistung bei konstanter Vorschubgeschwindigkeit ($v = 500 \text{ mm/s}$) und Schichtdicke sowie eine Auswahl von Lichtmikroskopaufnahmen dargestellt.

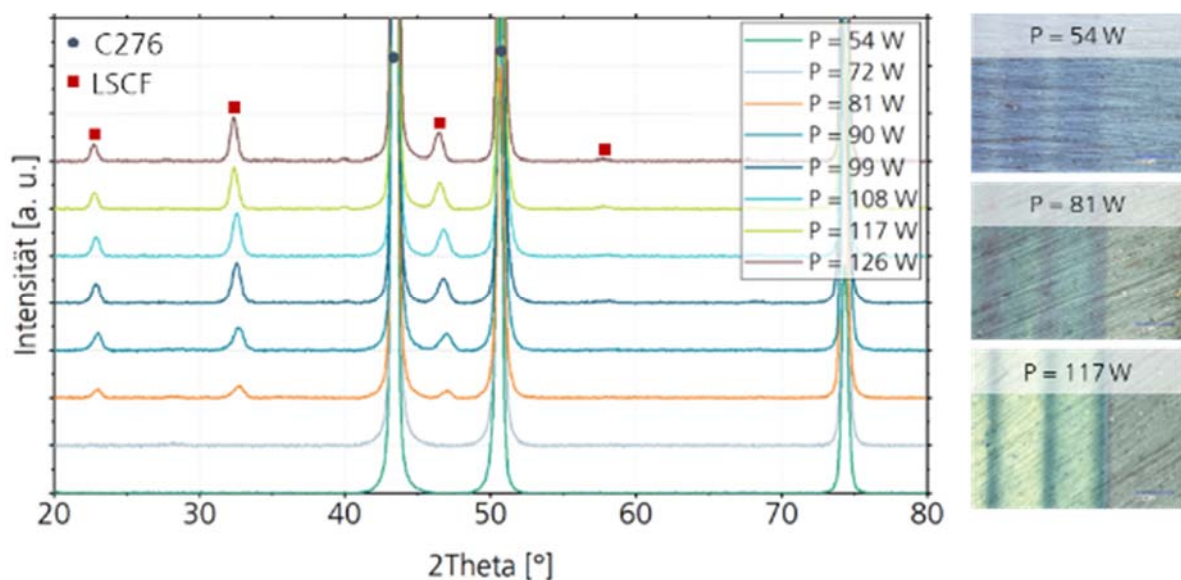


Abbildung 35: BB-XRD-Messungen von mittels Laserstrahlung bearbeiteter LSCF-Schichten auf C276-Blechen

Eine Steigerung der Laserleistung führt zu einer größeren Kristallinität der bearbeiteten Schichten. Dabei werden anhand der Lichtmikroskopaufnahmen zwei Farbumschläge beobachtet. Der erste wird bereits ab Laserleistungen von ca. 54 W beobachtet, bei welcher noch keine kristalline Phase beobachtet wird, und kann daher auf eine Verdichtung der Schicht zurückgeführt werden. Der zweite Farbumschlag tritt ab Laserleistungen von ca. 81 W auf und

kann mit dem Beginn der Kristallisation korreliert und somit auf die damit verbundene Änderung der optischen Eigenschaften zurückgeführt werden. Eine phasenreine Kristallisation von LSCF-Schichten auf dem eingesetzten Modellsubstrat ist demnach möglich.

Mehrschichtstapel

Erste Versuche zur Herstellung von Mehrschichtstapeln wurden auf Modellsubstraten durchgeführt. In Abbildung 36 ist beispielhaft das Diffraktogramm eines Schichtsystems aus LSCF und BZY dargestellt. Dafür wurde zunächst die BZY-Schicht mittels Spin Coating abgeschieden und mittels Laserstrahlung kristallisiert. Anschließend erfolgten die Abscheidung und Kristallisation der LSCF-Schicht. Wie in Abbildung 36 gezeigt können so phasenreine Mehrschichtstapel erzeugt werden.

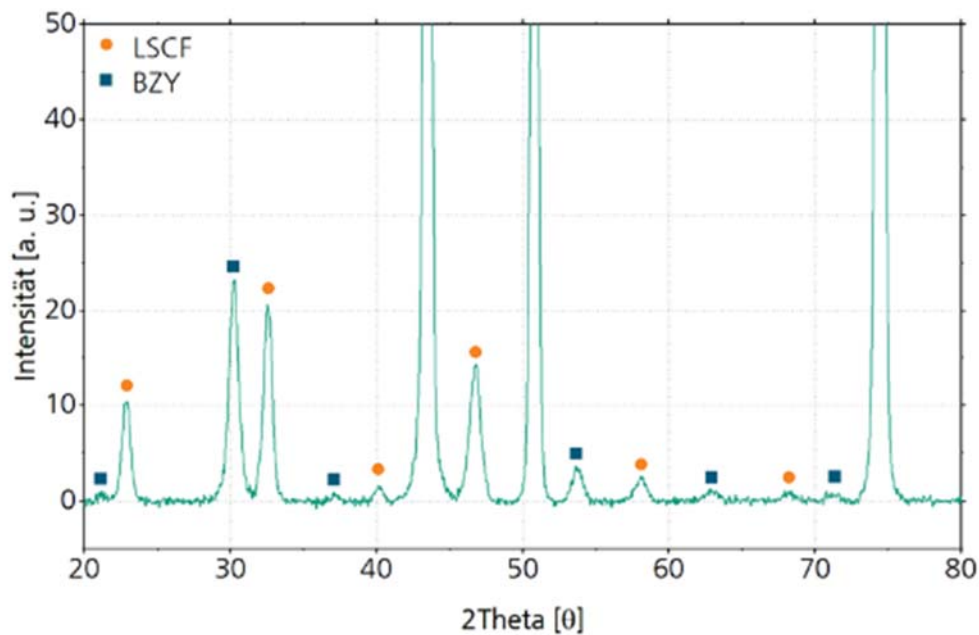


Abbildung 36: BB-XRD-Messungen von mittels Laserstrahlung bearbeitetem Schichtsystem aus LSCF und BZY auf C276-Bleichen

Darüber hinaus wurde die Laserbearbeitung von mittels Ultraschallsprühen abgeschiedenen Schichten untersucht. Die Diffraktogramme einer unbearbeiteten und einer mit ausgewählten Parametern bearbeiteten Probe von Schichtsystemen aus C276/BZY (a) sowie C276/NiO-PS/BZY (b) sind in Abbildung 37 dargestellt.

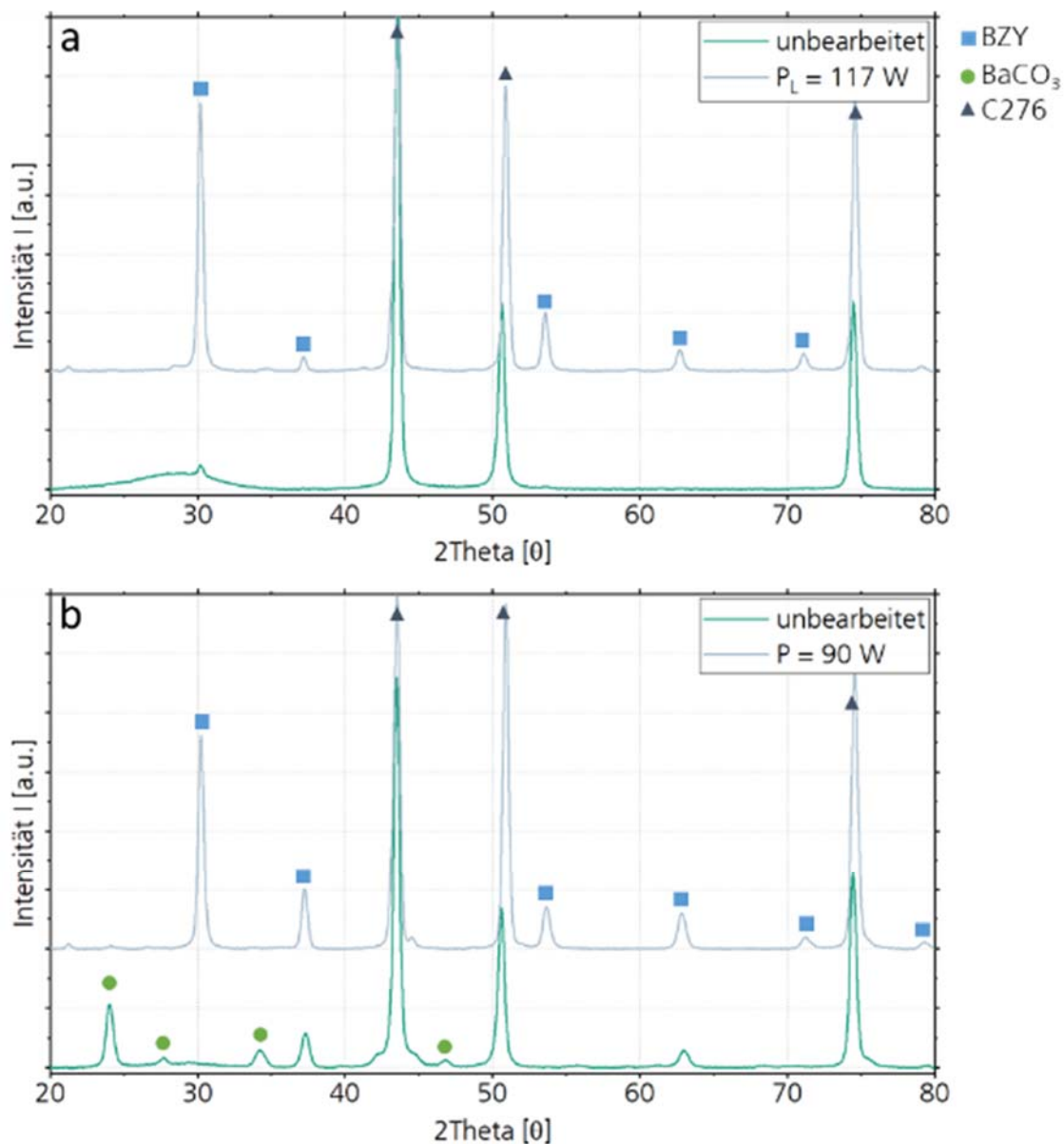


Abbildung 37: BB-XRD-Messungen von mittels Ultraschallsprühen abgeschiedenen Schichtsystemen aus C276/BZY (a) und C276/NiO-PS/BZY (b)

Es wird ein maßgeblicher Einfluss der NiO-PS-Schicht auf den Zustand der unbearbeiteten BZY-Schicht beobachtet. Während die direkt auf dem C276-Substrat abgeschiedene BZY-Schicht im amorphen Zustand vorliegt, wird bei Abscheidung einer NiO-PS Schicht zwischen Substrat und BZY-Schicht ein großer Anteil einer kristallinen BaCO_3 -Phase beobachtet. Die für eine maximale Kristallinität notwendige Laserleistung ist bei der zusätzlichen NiO-PS-Schicht darüber hinaus kleiner.

Im Anschluss an die Versuchsreihen auf Modellsubstraten wurde die Übertragbarkeit des Verfahrens auf die porösen GKN-Tabletten untersucht. Dafür wurden Einzelspuren auf einer mittels Ultraschallsprühen beschichteten Probe mit einem Schichtsystem aus GKN/NiO-PS/BZY bearbeitet. Die Scangeschwindigkeit und der Fokussdurchmesser wurden zu den in Abbildung 37 gezeigten Versuchen nicht verändert, die Laserleistung wurde in 9 W Schritten variiert. Eine Lichtmikroskopaufnahme der so bearbeiteten Einzelspuren ist in Abbildung 38 dargestellt.

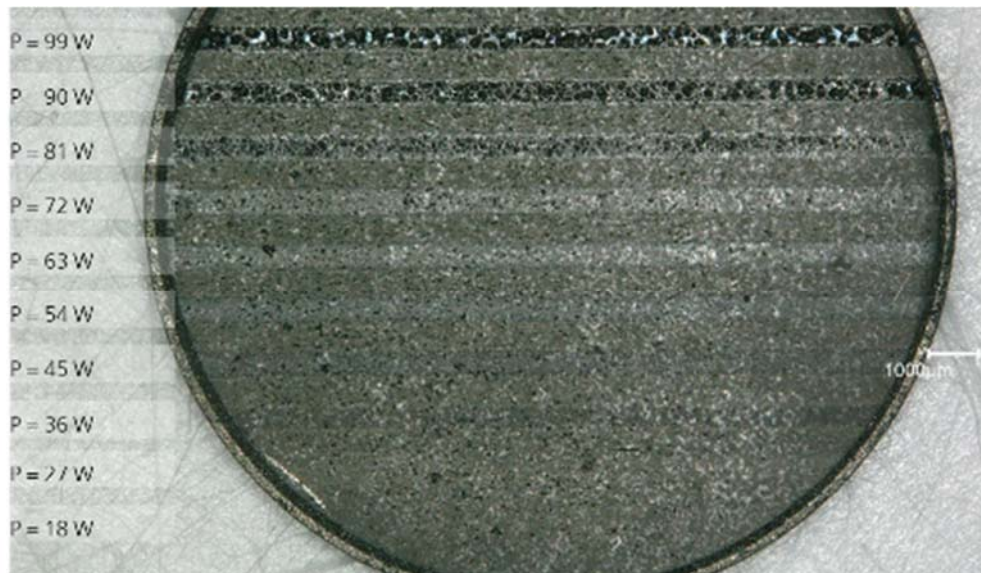


Abbildung 38: Lichtmikroskopaufnahme von bearbeiteten Einzelspuren einer mittels Ultraschallsprühens beschichteten GKN-Tablette

Im Gegensatz zu dem C276-Blech wird bei dem Einsatz der GKN-Tablette als Substrat ein Aufschmelzen des Substrates bei vergleichsweise kleinen Laserleistungen von 81 W beobachtet. Ein möglicher Erklärungsansatz dafür ist die kleinere Wärmeleitfähigkeit der GKN-Tablette im Vergleich zum C276-Blech. Die einfache Übertragbarkeit des Verfahrens ist daher nicht gegeben. Um die Resilienz des Verfahrens gegenüber Änderungen des bearbeiteten Schichtsystems zu vergrößern, wurde im Folgenden auf den in AP3.2 beschriebenen Versuchsaufbau zur temperaturgeregelten Bearbeitung zurückgegriffen. Mit dem neuen Aufbau wurden zunächst Vorversuche zur Bearbeitung von mittels Ultraschallsprühens beschichteten Proben mit einem Schichtsystem aus C276/NiO-PS/BZY durchgeführt. Die Integral Intensität für mit verschiedenen Regeltemperaturen bearbeiteten Proben sowie die Diffraktogramme für ausgewählte Regeltemperaturen sind in Abbildung 39 dargestellt. Die Vorschubgeschwindigkeit und der Fokusbereich sind dabei konstant.

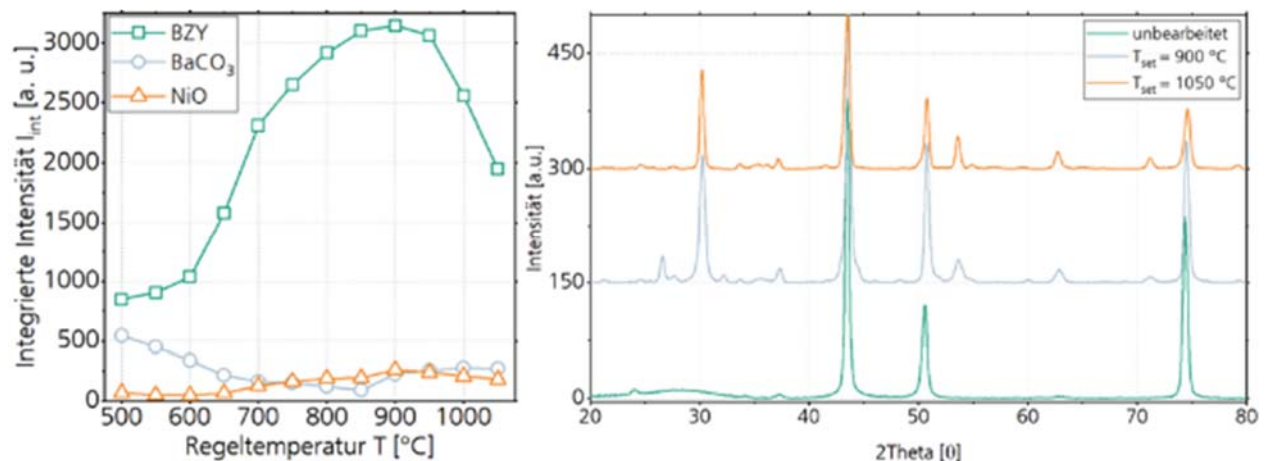


Abbildung 39: Integral Intensität der BZY-, BaCO₃- und NiO-Reflexe sowie ausgewählte XRD-Diffraktogramme von mittels Laserstrahlung bearbeiteten Schichtsystemen aus C276/NiO-PS/BZY

Analog zu Ergebnissen der Versuche mit konstanter Laserleistung wird für größere Regeltemperaturen ein Anstieg der Kristallinität der BZY-Schicht bis zu einem Maximum beobachtet. Bei einer weiteren Steigerung der Laserleistung wird ein Zerfall der Perowskit-Phase beobachtet. Eine maximale Kristallinität tritt bei einer Regeltemperatur von 900 °C auf. Im Vergleich zu der Bearbeitung mit konstanter Laserleistung werden geringfügig mehr

Nebenphasen beobachtet. Ein möglicher Erklärungsansatz ist die kleinere Vorschubgeschwindigkeit aufgrund der Trägheit des Handlings.

Aufgrund der großen Poren der verwendeten GKN-Tabletten wurden von allen Projektpartnern im Projektverlauf verschiedene Ausgleichsschichten zwischen der GKN-Tablette und der NiO-PS-Anode untersucht. Nach einer Reihe von Versuchen wird eine mittels Ultraschallsprühen abgeschiedene mikropartikuläre NiO-Schicht für das finale Schichtsystem ausgewählt. Der Einfluss dieser Schicht auf das Bearbeitungsergebnis wird zunächst auf den C276-Modellsubstraten untersucht. In Abbildung 40 sind REM-Aufsichtsaufnahmen von mit verschiedenen Regeltemperaturen bearbeiteten Schichten dargestellt.

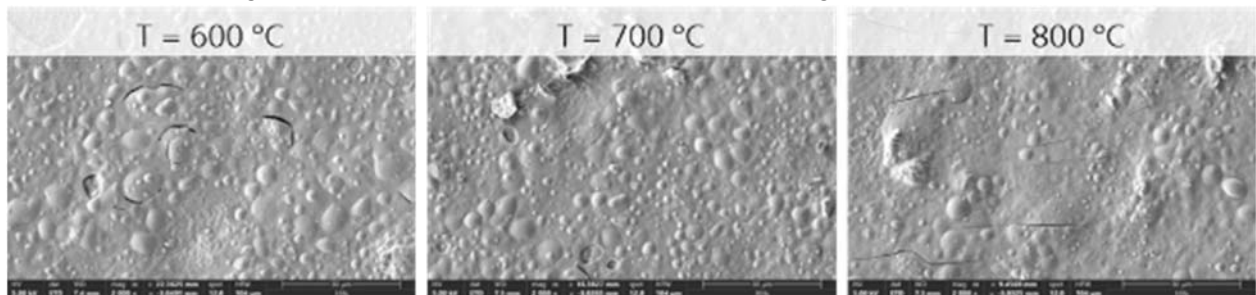


Abbildung 40: REM-Aufsichtsaufnahmen von mittels Laserstrahlung bearbeiteten Schichtsystemen aus C276/NiO/NiO-PS/BZY

Bei allen untersuchten Bearbeitungstemperaturen werden Risse innerhalb der BZY-Schicht beobachtet. Die für die Funktion notwendige Gasdichtigkeit des Elektrolyten ist somit nicht gegeben. Ein möglicher Erklärungsansatz für die Rissbildung sind Spannungen in Folge der großen Heiz- und Abkühlraten oder der Verdichtung während der thermischen Nachbehandlung. Um diesem entgegenzuwirken werden Versuche mit einer Vorheizung der zu bearbeitenden Probe durchgeführt. Dafür wird die Probe während der Laserbearbeitung mittels einer Heizplatte auf 400 °C vorgeheizt. In Abbildung 41 sind REM-Aufsichtsaufnahmen von mit einer Vorheizung bearbeiteten Schichten für verschiedene Regeltemperaturen dargestellt.

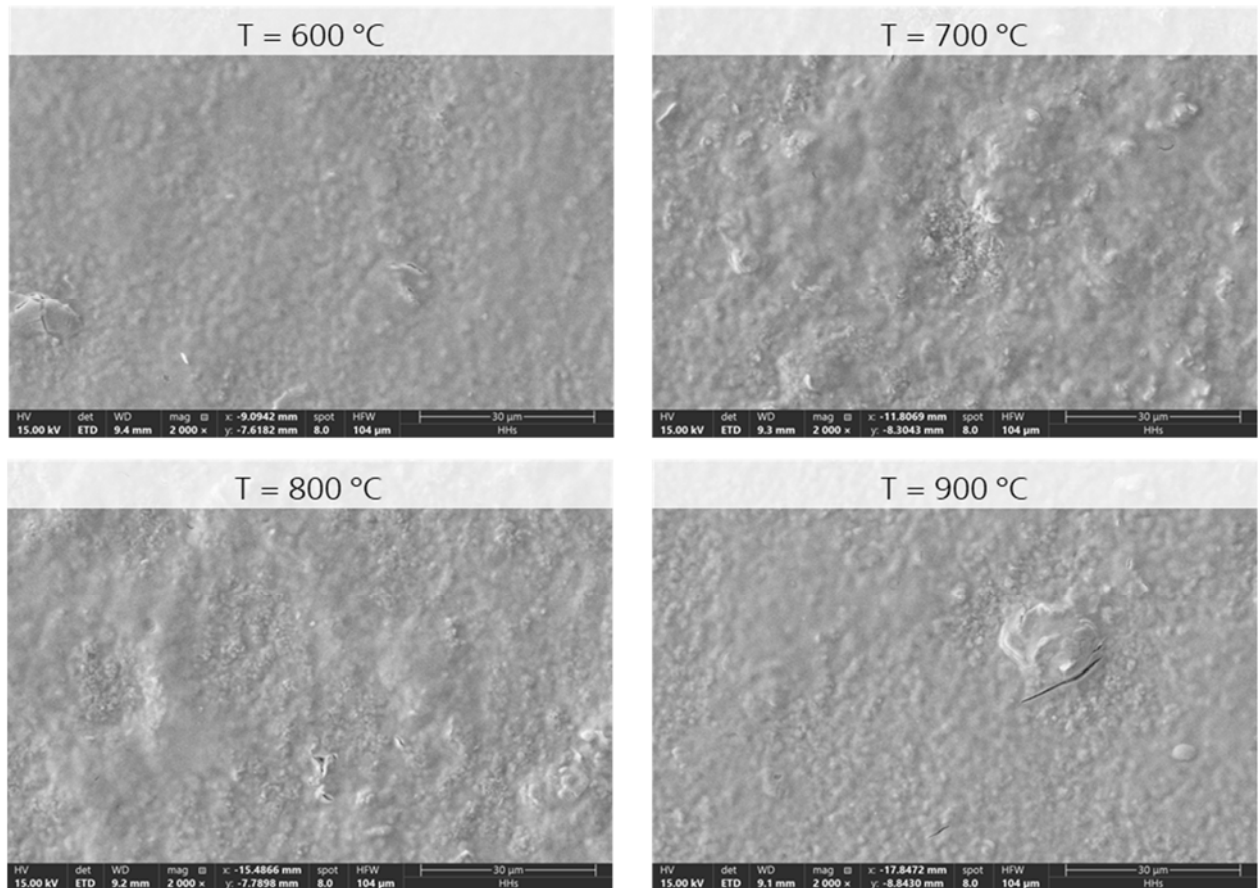


Abbildung 41: REM-Aufsichtaufnahmen von mit einer Vorheizung bearbeiteten Schichtsystemen aus C276/NiO/NiO-PS/BZY

Im Vergleich zu den ohne Vorheizung bearbeiteten Schichten kann die Rissbildung durch den Einsatz einer Vorheizung signifikant reduziert werden. Lediglich bei einer Regeltemperatur von 900 °C wird in Rissbildung beobachtet. Diese tritt dabei vor allem einem Agglomerat auf der vermutlich auf den Beschichtungsprozess zurückgeführt werden kann.

Im Anschluss an die Vorversuche auf den Modellsubstraten erfolgt der Übertrag auf die GKN-Tabletten. In Abbildung 42 sind REM-Aufsichtaufnahmen von mit Vorheizung bearbeiteten Schichten auf einer GKN-Tablette für verschiedene Regeltemperaturen dargestellt.

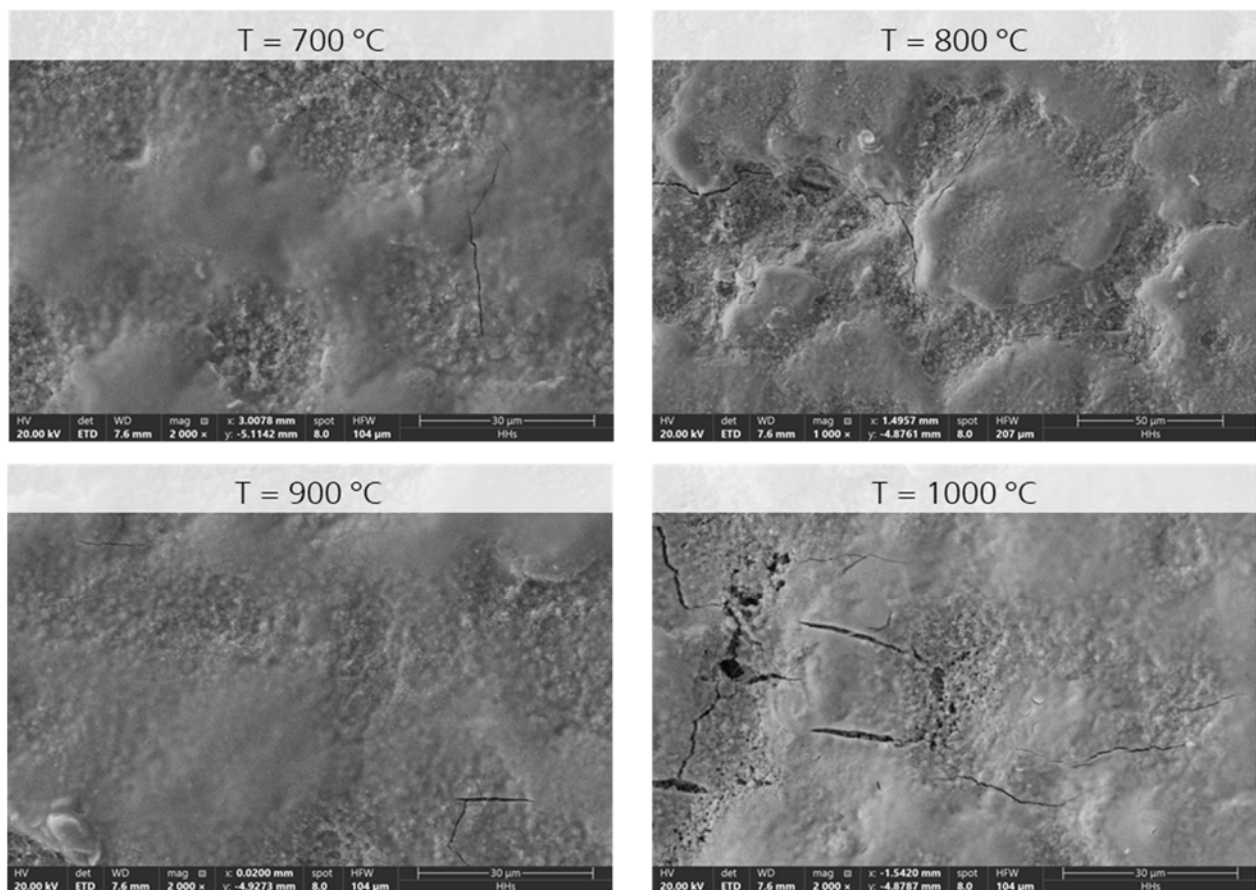


Abbildung 42: REM-Aufsichtaufnahmen von mit einer Vorheizung bearbeiteten Schichtsystemen aus GKN-Tablette/NiO/NiO-PS/BZY

Im Vergleich zu dem Einsatz eines C276-Blechtes als Substrat werden bei dem Einsatz einer GKN-Tablette Risse innerhalb der BZY-Schicht beobachtet. Die Rissbildung wird dabei mit größeren Regeltemperaturen stärker und ist bei einer Regeltemperatur von 1000 °C besonders ausgeprägt. Eine vollständige Vermeidung der Rissbildung innerhalb des Elektrolyten war für das finale Schichtsystem im Rahmen des Projektes nicht möglich. Ein Grund hierfür war die unvorhergesehene Notwendigkeit einer Ausgleichsschicht zum Verschließen der großen Poren der GKN-Tablette.

AP3.4 Konzeptentwicklung Scale-Up

Durchgeführte Arbeiten

Erste Versuche zu möglichen Skalierungsansätzen wurden in Zusammenarbeit mit dem Mitglied des projektbegleitenden Ausschusses Focuslight Technologies Inc durchgeführt. Dafür wurde ein Diodenlaser mit einer Wellenlänge von 980 nm, einer maximalen Laserleistung von 450 W und einer linienförmigen Intensitätsverteilung (11,56 mm x 0,18 mm) eingesetzt. Untersucht wurde dabei die Bearbeitung von BZY-Schichten auf C276-Modellsubstraten.

Erzielte Ergebnisse

In der durchgeführten Versuchsreihe wurde die Laserleistung und die Vorschubgeschwindigkeit variiert. Die integrierte Intensität der mittels BB-XRD gemessenen BZY-Reflexe ausgewählter

Proben ist in Abbildung 43 für drei verschiedene Laserleistungen über der Vorschubgeschwindigkeit dargestellt.

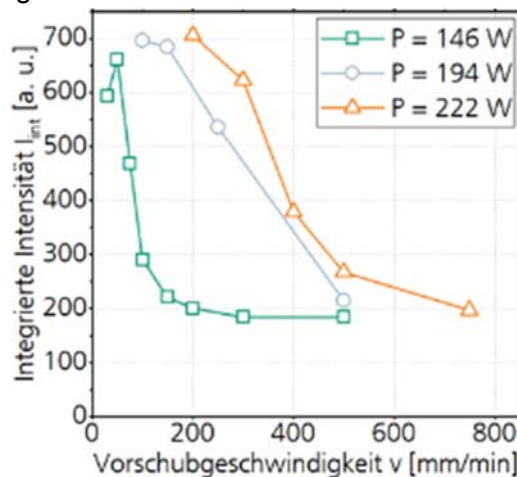


Abbildung 43: Integral Intensität der BZY-Reflexe von mittels Linienlaser bearbeiteten Schichtsystemen aus C276/BZY

Analog zu den vorherig vorgestellten Ergebnissen führt ein größerer Energieeintrag durch Steigerung der Laserleistung oder Verkleinerung der Vorschubgeschwindigkeit bis zum Erreichen eines Maximums zu einer Vergrößerung der Kristallinität der BZY-Schichten. Bei weiterer Steigerung des Energieeintrags kommt es zur Degradation der BZY-Schicht. Eine laserbasierte Kristallisation der BZY-Schicht mit einem Linienemitter ist demnach möglich. Zur Vermeidung von Oxidation des Substrates und der Bildung von Nebenphasen sind große Vorschubgeschwindigkeiten von > 200 mm/min vorteilhaft. Eine Herausforderung stellt ein möglicher Wärmestau dar, welcher zu einem inhomogenen Bearbeitungsergebnis führen kann. Lösungsansätze können eine schnellere Vorschubgeschwindigkeit oder die Integration einer Temperaturregelung sein.

1.4. AP4: Werkstoffkundliche Untersuchung (IWE, ILT, ZBT)

AP4.1: Charakterisierung des Präkursorsystems (IWE)

Durchgeführte Arbeiten

Die in AP 1 hergestellten BZY-Nanopartikeldispersionen und BZY-Ni-Hybridlösungen wurden zunächst mittels dynamischer Lichtstreuung (DLS) auf ihre Partikelgrößen bzw. Verteilung hin untersucht. Das Ergebnis dieser Messungen ist in Abbildung 44 gezeigt.

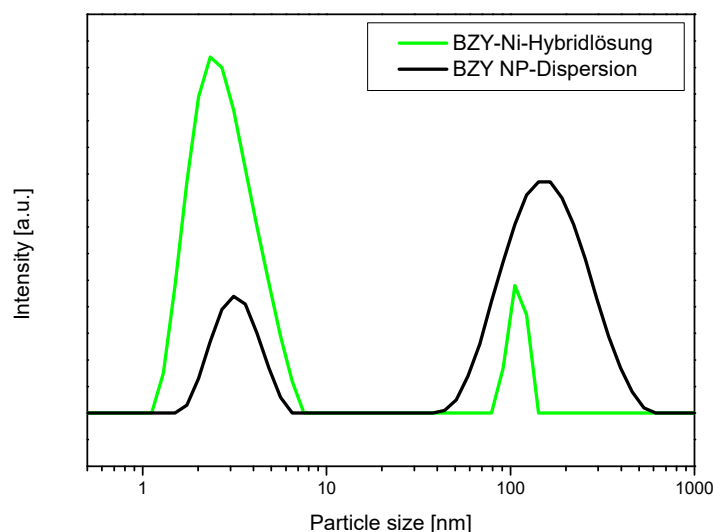


Abbildung 44: DLS-Messungen an der reinen BZY-Nanopartikeldispersion (schwarz) und der nach Mischung mit der NiO-Präkursorlösung im Verhältnis 2:1 erhaltenen BZY-Ni-Hybridlösung (grün).

Beide Flüssigkeiten wurden vor der DLS-Messung durch einen PTFE Spritzenfilter mit 0,2 µm Porenweite gefiltert. Die Peaks bei ~ 150 - 200 nm Partikelgröße werden daher Scheinagglomeraten zugeordnet. Die relevanten Gauss-förmigen Peaks mit ~ 3-4 nm Partikelgröße repräsentieren die BZY-Nanopartikel.

Des Weiteren wurden mit den in AP1.1 und AP1.2 präparierten Lösungen Testschichten auf Modellsubstraten (Aufbau siehe Abbildung 46b) mittels Schleuderverfahren und etablierter thermischer Annealingverfahren (Hot-Plate und Schnelltemperofen (RTA)) hergestellt (vgl. Abbildung 45a) und mittels Röntgendiffraktometrie (Abbildung 45) und Rasterelektronenmikroskopie (REM) charakterisiert. Es wurden jeweils 3 Beschichtungsschritte durchgeführt und entweder direkt nach jeder Lage mittels RTA kristallisiert oder nach einem Pyrolysezwischenschritt.

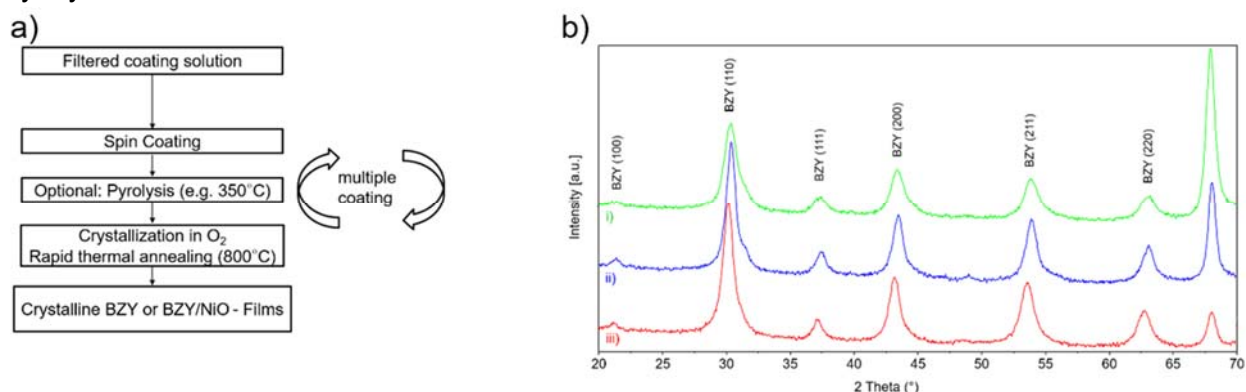


Abbildung 45: a) Schematischer Ablauf eines thermischen Standardbeschichtungsprozesses. Optional kann nach jedem Aufschleuderschritt ein Pyrolyseschritt durchgeführt werden. Durch Wiederholung von Aufschleudern und thermischer Behandlung kann die Schichtdicke eingestellt werden. b) Röntgendiffraktogramme verschiedener Testschichten: i) BZY/NiO-Anodenkompositschicht mit 350 °C Pyrolysezwischenschritt; ii) BZY/NiO-Anodenkompositschicht mit direkter RTA-Kristallisation nach jedem Beschichtungsschritt; iii) BZY-Elektrodenschicht mit direkter RTA-Kristallisation nach jedem Beschichtungsschritt.

In allen 3 Fällen erhält man phasenreine Perowskitdünnschichten, wobei im Falle der BZY/NiO-Kompositschichten, die Nickeloxidphase nicht im Röntgendiffraktogramm erkannt werden kann.

Dies kann daran liegen, dass sehr kleine NiO-Kristallite vorhanden sind, die keine ausgeprägten Reflexe liefern, oder/und einzelne Reflexe liegen unter denen des BZY. Da NiO im verwendeten Temperaturbereich nicht flüchtig ist, kann ein Verlust ausgeschlossen werden.

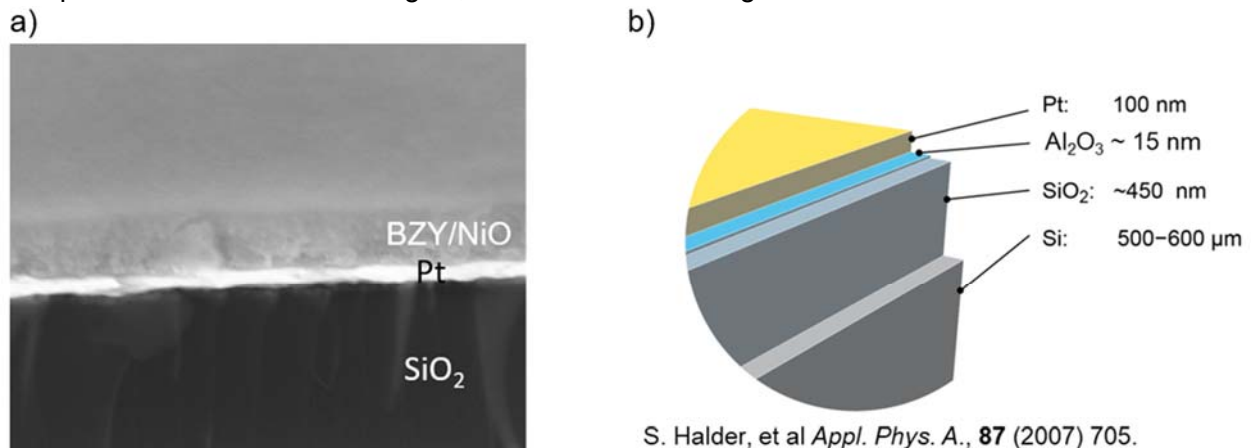


Abbildung 46: a) Beispielhaftes REM Bild des Querschnitts einer BZY/NiO-Schicht; b) Schematischer Aufbau des Pt/Si Modells substrats

Abbildung 46a) zeigt beispielhaft die Mikrostruktur einer BZY/NiO-Anodenschicht (Röntgendiffraktogramm ii) in Abbildung 45b) auf platinierter Silizium als Modells substrat (Abbildung 46b), die nach 3 Beschichtungsschritten mit konventioneller Temperaturbehandlung in der RTA unter reinem Sauerstoff bei 800 °C hergestellt wurde.

Untersuchungen zum thermischen Zersetzungsverhalten der BZY-NP Dispersion und der daraus hergestellten BZY-NP/NiO Hybridlösung mittels DSC/TGA-MS ergaben, dass sich die BZY-NP Dispersion bereits bei ~300°C nahezu vollständig zersetzt, während für die BZY-NP/NiO-Hybridlösung dazu um die 350°C erforderlich sind. Diese Untersuchungen fanden aufgrund eines Anlagendefektes nachgelagert statt und ermöglichten die nachträgliche Verifizierung der in den ersten Beschichtungsversuchen aufgrund eigener Erfahrungswerte angewendeten Pyrolysetemperatur von 350°C. Anhand wiederkehrender dynamischer Lichtstreuungsmessungen (DLS) innerhalb eines Dreimonatszeitraums konnte die Stabilität der Partikelgrößen in den BZY-Nanopartikeldispersionen nachgewiesen werden.

Die im weiteren Verlauf in AP 1 hergestellten alternativen wässrigen PS-NP/NiO Präkursorlösungen wurden mittels DLS (Abbildung 47a) und Thermoanalyse (Abbildung 47b) untersucht.

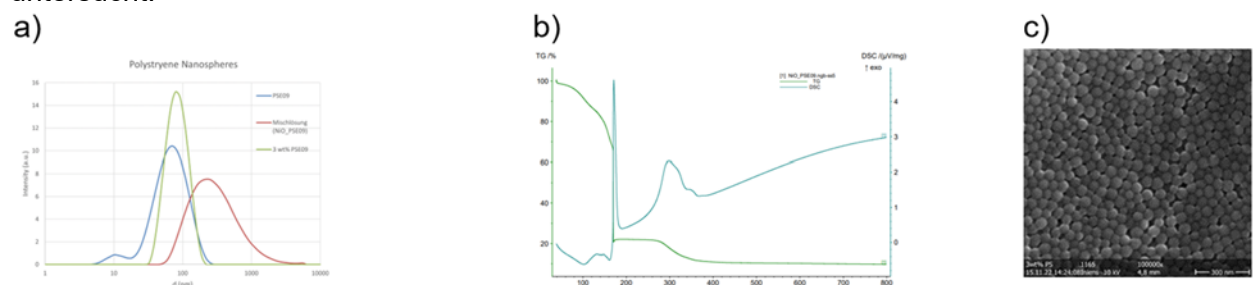


Abbildung 47: a) DLS-Messungen an der reinen wässrigen PS-NP-Disp nach Synthese (blau) sowie nach Verdünnung mit Wasser auf 3 Gew. % (grün) und Mischung mit der zur Nickelnitrat basierten NiO Lösung (rot). Nach der Mischung der PS-NP-Disp mit der wässrigen Nickelnitrat basierten Lösung findet man leicht erhöhte Teilchendurchmesser, was mit der Veränderung des pH-Wertes zusammenhängen kann; b) DSC/TG-Messung der PS-NP/NiO-Mischdispersion. c) REM Bild der PS-NP/NiO-Mischdispersion.

Oberhalb ca. 340°C ist die Organik komplett ausgebrannt; c) Beispielhafte REM-Aufnahme einer mit PS-Nanopartikeln ($\varnothing \sim 70\text{nm}$) beschichteten Oberfläche.

REM-Untersuchungen der PS-NP-Disp (Abbildung 47c), welche auf REM-Probenhalter durch Dropcasting abgeschieden wurden, bestätigen die monodisperse Verteilung der PS-Nanosphären in der per DLS bestimmten Größenordnung ($\varnothing \sim 80\text{-}90\text{ nm}$).

Die im Rahmen einer studentischen Forschungsarbeit untersuchten Modifikationen der PS-Nanopartikeldispersion und der daraus hergestellten BZY-NP/NiO Hybridlösung (NiO-PS) ergaben die in Abbildung 48 gezeigten Resultate.

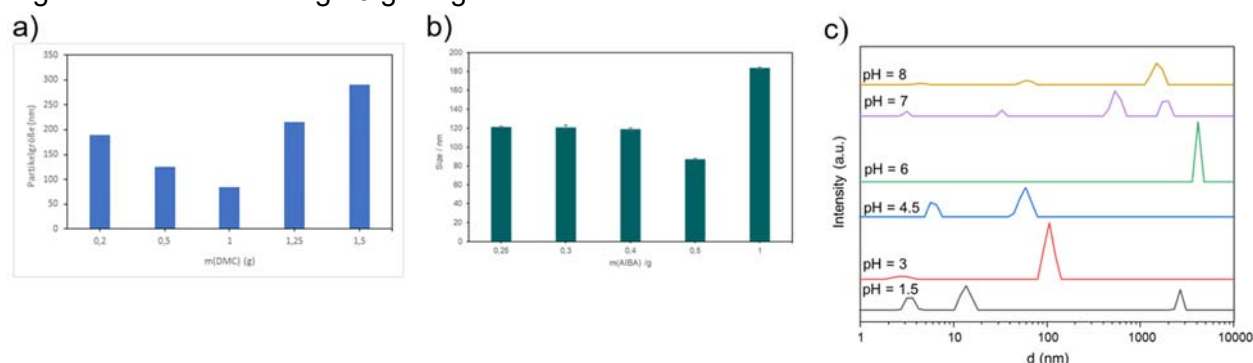


Abbildung 48: (a) Einfluss der in der Synthese zugesetzten Menge an DMC auf die mittels DLS gemessene PS-Partikelgröße; (b) Einfluss der in der Synthese zugesetzten Menge an AIBN auf die mittels DLS gemessene PS-Partikelgröße; (c) Einfluss des pH-Werts (abgeschätzt mit pH-Papier) auf PS-Partikelgröße in PS-NP/NiO Mischdispersion.

Bei Verwendung der 1,5-fachen Menge an DMC kann ungefähr eine Verdreifachung der PS-Partikelgröße erreicht werden. Da die eigentliche NiO-PS-Beschichtungslösung durch Mischen der PS-ND und der zitronensäure-sauren Nickelnitratlösung hergestellt wird, spielt der pH-Wert ebenfalls eine wichtige Rolle bei der Einstellung einer stabilen NiO-PS-Mischdispersion. Die systematische Untersuchung des pH-Wert Einflusses (Abbildung 48c) ergab bei pH3 eine monodisperse NiO-PS-Mischdispersion mit einer der ursprünglichen PS-ND vergleichbaren Partikelgröße von $\sim 100\text{ nm}$. Andere pH-Werte ergaben polydisperse Verteilungen mit teils deutlich größeren Partikeln.

Um geeignete Prozessparameter für die Verarbeitung von LSTN zu finden wurden thermische Zersetzungsmessungen von der molekularen LSTN-Lösung und der LSTN-Hybriddispersion (Gemisch aus molekularer Lösung und Slurry) durchgeführt (siehe Abbildung 49).

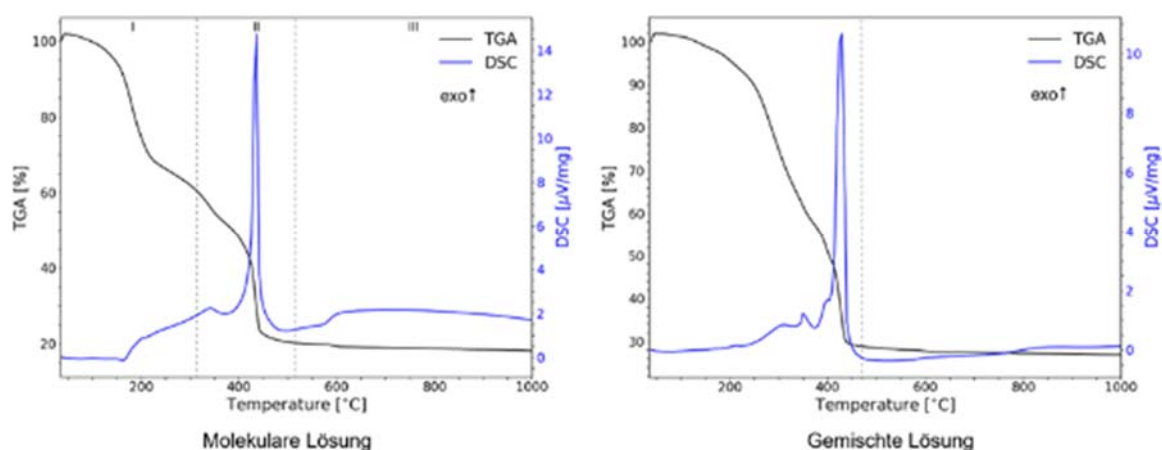


Abbildung 49: Thermisches Zersetzungsverhalten der molekularen LSTN-Lösung (links) und der LSTN-Hybriddispersion (rechts)

Für die rein molekulare Lösung zeigte sich die letzte exotherme Reaktion bei 600 °C, hier ist die Masseänderung nur noch minimal und es kann von der Formierung kristallinen LSTNs ausgegangen werden. Eine Temperatur über 600 °C eignet sich somit zur Kristallisation von mit dieser Lösung aufgetragenen LSTN-Schichten.

Für die LSTN-Hybriddispersion zeigt sich ein ähnliches Verhalten. Über 485 °C sind keine Änderungen mehr erkennbar, das Gemisch zeigt Kristallisationsverhalten. Eine Annealingtemperatur über 485 °C wird nach diesen Ergebnissen als angemessen befunden.

Erzielte Ergebnisse

Mittels DLS konnte eine Partikelgröße von ~ 3-4 nm sowohl in der reinen BZY-Nanopartikeldispersion als auch in einer ersten Hybridlösung bestehend aus einer 2:1 Mischung mit der NiO-Präkursorlösung bestimmt werden. Die Mischung der ursprünglichen BZY-NP-Dispersion mit Propionsäure führt dabei zu keiner Änderung der Partikelgröße, was die Stabilität der dispergierten BZY-Nanopartikel in der Hybridlösung bestätigt.

Mit den BZY- und BZY/NiO-Beschichtungslösungen konnten auf Pt/Si-Modellsubstraten kristalline, phasenreine BZY- bzw. BZY/NiO-Keramiksichten hergestellt werden. Eine an BZY/NiO durchgeführte REM-Untersuchung zeigt eine polykristalline Mikrostruktur mit kleinen regelmäßigen Körnern bei einer Schichtdicke von ca. 150 nm nach drei Beschichtungsschritten. Von den für den alternativen Ansatz zur Herstellung der Anodenschicht hergestellten NiO-PS-Mischdispersionen weist diejenige, die bei einem pH-Wert von 3 mit einer DMC-Menge von 1 g und einer AIBN-Menge von 0,5 g hergestellt wurde, die beste Reproduzierbarkeit und Stabilität bzgl. der PS-Partikelgrößen (~100 nm) auf.

Mittels thermoanalytischer Methoden konnten für die verschiedenen im Projekt verwendeten Präkursorsysteme die relevanten Temperaturbereiche für die Pyrolyse und Kristallisation identifiziert werden.

AP4.2 Untersuchung Morphologie Schichtsysteme

Durchgeführte Arbeiten

Die im Berichtszeitraum durchgeführten werkstoffkundlichen Untersuchungen sind bei den entsprechenden Versuchsreihen der vorherigen Kapitel aufgeführt.

AP4.3 Untersuchung elektrochemischer Eigenschaften

Durchgeführte Arbeiten

Die im Berichtszeitraum durchgeführten werkstoffkundlichen Untersuchungen sind bei den entsprechenden Versuchsreihen der vorherigen Kapitel aufgeführt. Elektrochemische Untersuchungen der Vollzellen konnten aus den aufgeführten Gründen nicht durchgeführt werden.

1.5. AP5: Design, Bau und Funktionstest Zelle (ZBT)

AP5.1 Zelldesign und Ableitung von Anforderungen

Durchgeführte Arbeiten

Es wurden Grenzen für die Zellgröße definiert, die AP5.3 berücksichtigen und den Bedarf für Lösungen zur Beschichtung möglichst gering zu halten. Abgeleitet daraus wurden die benötigte Leistung und Stromdichte.

Nach Definition aller Randbedingungen und Spezifikationen wurde in Absprache mit der Firma Fiaxell ein Zellkonzept für die Aufnahme von planaren Membran-Elektrode-Einheiten erarbeitet. Hierbei wurde der Einsatzbereich bewusst so groß wie möglich gefasst, um einen vielseitigen Einsatz der Membranaufnahme zu gewährleisten.

Erzielte Ergebnisse

Für die Geometrie der Membran wurde ein planares, rundes Design gewählt, um Beschichtung und Einbindung in die Zelle ohne weitere Anpassungen zu ermöglichen. Auf Grund der absehbar hohen Zahl an Beschichtungsversuche zur Optimierung der Zelle, wurde die Zellgröße auf Ø 15 mm T 1,5 mm begrenzt. Die Angabe bezieht sich auf Durchmesser und Dicke der zu Grunde liegenden metallischen Substrate (AP 5.3) auf denen das Schichtsystem aufgebaut wird.

Basierend darauf wurde ein flexibles Zelldesign erarbeitet, welches auf dem erhältlichen „Open Flanges“-System der Firma Fiaxell aufbaut. Die Möglichkeit ein Zellkonzept von Grund auf neu zu erarbeiten wurde verworfen, da das bereits vorhandene Konzept sehr modular gestaltet ist und Möglichkeiten vorhanden sind dieses auf unsere Anwendung anzupassen. Auf diese Weise können die Erfahrungen, die in die Entwicklung der aktuellen Version des „Open Flanges“-System eingeflossen sind, für dieses Vorhaben verwendet werden.

Der Aufbau ist dahingehend flexibel, dass verschiedenste Größen (bis Ø 80 mm) ohne Anpassung eingelegt und kontaktiert werden können. Des Weiteren können bei Bedarf Flow Fields verwendet oder getauscht und auf verschiedene Dichtungssysteme zurückgegriffen werden.

AP5.2 Gefährdungsbeurteilung und Inbetriebnahme Teststand

Durchgeführte Arbeiten

Abweichend zu dem Vorhaben einen vorhandenen Teststand aus dem Bereich der Niedertemperatur Brennstoffzellen für dieses Projekt umzurüsten, musste ein neuer Teststand aufgebaut werden. Sicherheitstechnik sowie Prozesstechnik haben sich zuvor als nicht hinreichend erwiesen und eine Umrüstung als nicht durchführbar. Es wurde eine Gefährdungsbeurteilung durchgeführt und im Anschluss der Versuchsstand konstruiert. Benötigte Komponenten konnten teilweise wiederverwendet werden, andere wurden bezogen und anhand der prozesstechnischen sowie elektrischen Konstruktion verbaut und zusammengestellt. Die Rohrleitungen und Verschraubungen wurden auf dauerhafte technische Dichtigkeit überprüft.

Erzielte Ergebnisse

Entstanden ist ein Versuchsstand zur elektrochemischen Charakterisierung von Festoxidbrennstoffzellen. Aufgrund der genannten Herausforderungen konnte der Aufbau nicht vollkommen abgeschlossen werden (s. Abbildung 50). Alle benötigten Komponenten wurden bezogen und verbaut. Hardwareseitig ist der Versuchsstand betriebsbereit. Innerhalb der Projektlaufzeit war es allerdings nicht möglich Sensoren und Aktoren elektrisch anzubinden und in die Prozessautomatisierung einzubinden.



Abbildung 50: Fotografien des aufgebauten Teststandes zur Übersicht über die vorhandenen Komponenten.

AP5.3 Entwicklung metallisches Substrat

Durchgeführte Arbeiten

Es wurden Gespräche mit verschiedenen Unternehmen geführt, die im Bereich der Sintermetalle, Metallpulver und porösen metallischen Strukturen über Kenntnisse verfügen. Die Materialauswahl und Definition der geforderten Eigenschaften geschah in Zusammenarbeit mit GKN Sinter Metals. Diese bieten gesinterte Metallfilter eingestellter Porosität an.

Bei der Materialauswahl wurde verstärktes Augenmerk auf die thermischen Ausdehnungskoeffizienten der aufzutragenden Schichten und deren Kompatibilität mit dem Verhalten des Metalls gelegt. Außerdem ist die Beständigkeit unter hohen Temperaturen während des Betriebs, aber vor allem bei der Beschichtung ein wichtiges Auswahlkriterium. Es wurden Proben aus einer Nickel-basierten Legierung (2.4819) bezogen (Abbildung 51).



Abbildung 51: Poröse Sintermetall Scheibe aus 2.4819

Erzielte Ergebnisse

Die erhältlichen Sintermetallscheiben von GKN haben mehrere Vorteile. Durch die direkte Fertigung in der benötigten Geometrie durch Pressen von metallischen Pulvern und anschließendem Sintern sind die so entstandenen Tabletten nahezu Planparallel und müssen nicht zugeschnitten werden. Außerdem entfällt dadurch ebenfalls der zunächst vorgesehene Schritt zur Parallelisierung der Proben.

Die Wahl für die Substrate fiel auf die Nickel Legierung 2.4819, da diese einen thermischen Ausdehnungskoeffizienten ähnlich zum Schichtsystem aufweist (Abweichung Substrat zu Anode 12-20 %). Außerdem ist der enthaltene Chrom Anteil von 15 % groß genug um einen ausreichenden Schutz für den Einsatz bei Temperaturen von bis zu 600 °C sowie Stabilität unter feuchter Atmosphäre zu gewährleisten. Es wurde bewusst keine Legierung mit höherem Chrom Anteil gewählt, da ein hoher Anteil mit einer verstärkten Chrom Diffusion in die Anode einher geht. Die Mittlere Porengröße wurde auf 2 µm festgelegt. Dieser Wert stellt die, durch den Sinterprozess bedingte, kleinstmögliche Porengröße dar. Nach dem Bezug der Proben hat sich die Abweichung von der mittleren Porengröße als beträchtlich herausgestellt. Oberflächennahe Poren von bis zu 150 µm Durchmesser sind vermehrt vertreten und gestalten den Beschichtungsprozess herausfordernd.

AP5.4: Aufbau und Funktionstest Musterzelle

Innerhalb des Projektes konnten keine vollständigen Membran-Elektroden-Einheiten (MEA) hergestellt werden. Außerdem konnte der Versuchsstand nicht fertiggestellt werden. Bei der Musterzelle handelt es sich um die Zelle des Open Flanges Setup von Fiaxell. Diese wurde bezogen und liegt aufgebaut vor. Ein Funktionstest dieser konnte aufgrund der unvollständigen Peripherie nicht durchgeführt werden. Eine Anpassung der Zelle auf den Bedarf des Projektes ist nach Vorliegen der hergestellten MEA möglich. Aus diesem Grund konnte dieses Arbeitspaket nicht wie geplant abgeschlossen werden.

2. Ergebnisbetrachtung

2.1. Gegenüberstellung des Projektabschlusses mit den Zielen

1. Selektion eines robusten, dünnen und porösen Metallträgers (< 500 µm)

Es wurde ein metallischer Träger aus dem Material Hastelloy C276 (2.4819) ausgewählt. Dieses bietet einen mit dem Schichtsystem vergleichbaren thermischen Ausdehnungskoeffizienten. Der hohe Chrom Gehalt macht es korrosionsstabil in Sauerstoff- oder Wasserdampfhaltiger Atmosphäre und erhöhter Temperatur. Die dünnste Ausführung dieses kommerziell erhältlichen Substrates liegt bei 1,5 mm. Die Anforderungen an die Materialstärke können deshalb nicht erfüllt werden. Für die Erarbeitung des Schichtsystems stellt dies kein Hindernis dar und erleichtert die Arbeiten durch die erhöhte mechanische Stabilität. Für die weitere Optimierung der Performance zukünftiger Anwendungen wird die Substratstärke allerdings zu verringern sein, um angemessene Leistungsdichten zu erreichen.

2. Entwicklung neuer Präkursorlösungen für die nasschemische Deposition von Anoden-, Elektrolyt- und Kathodendünnschichten

Für alle funktionalen Dünnschichtsysteme wurden Syntheseroutinen entwickelt. Dabei konnte bei der Präkursorlösung für die Elektrolytschicht eine vereinfachte Route etabliert werden, die kaum feuchtigkeitsempfindlich ist und sich für Anpassungen beim Sprühen eignet. Beim Anodensystem wurde zunächst der antragsgemäße Ansatz bzgl. der Lösungssynthese erfolgreich umgesetzt. Allerdings konnten aufgrund der Porengrößenproblematik der verfügbaren Metallsubstrate damit keine zufriedenstellenden Beschichtungsergebnisse. Daher wurden zwei alternative Ansätze vorgeschlagen, um die Poren an der Oberfläche zu verschließen. Hierfür wurden entsprechende Präkursorenösungen und Slurries entwickelt. Beschichtungsversuche damit verliefen vielversprechend, konnten jedoch im Rahmen der Projektlaufzeit nicht zu Ende optimiert werden. Für die Deposition der Kathode wurde ebenfalls eine Syntheseroutine entwickelt und anhand von Beschichtungsversuchen auf Modellsubstraten elektrisch leitende Schichten hergestellt. Die so hergestellten Lösungen lieferten primär dichte Schichten, sind jedoch prinzipiell geeignet mit porenbildenden Substanzen modifiziert zu werden. Beschichtungsversuche auf Elektrolytschichten verliefen erfolgreich, so dass insgesamt nach Lösung der Porositätsproblematik ein Beschichtungslösungsbaukasten zum Aufbau des Stacks zu Verfügung steht.

3. Entwicklung geeigneter Depositionsverfahren (Sprühen, Walzendruck) zur Herstellung dünner und gezielt unterschiedlich dichter Schichten (funktionalisierte Schicht: 0,5-3 µm)

Es wurden Beschichtungsverfahren erarbeitet, die auf die verwendeten Materialsysteme abgestimmt sind. Die Morphologie des Schichtsystems konnte durch den Prozess gezielt beeinflusst werden. Es besteht weiterhin Bedarf zur Optimierung der Kathodenschicht, sowie zur Erhöhung der Schichtstärken aller funktionalisierter Schichten.

4. Entwicklung eines Laserverfahrens für die geeignete thermische Nachbehandlung der Dünnschichten

Im Rahmen des Projektes wurden erfolgreich laserbasierte Verfahren zur thermischen Nachbehandlung der Elektrolyt- und Kathodenschicht entwickelt. Diese ermöglichen eine Kristallisation von Elektrolyt- und Kathodenschicht bei gleichzeitiger Vermeidung von unerwünschten Nebenphasen. Die Kristallisation der Anode erfolgte im Rahmen

des Projektes mittels Heizplatte oder während der Laserbearbeitung des Elektrolyten. Eine Herausforderung stellt die Übertragbarkeit der Verfahren auf andere Schichtsysteme und Substrate dar. Dies konnte im Rahmen des Projektes durch die Integration einer Temperaturregelung erfolgreich adressiert werden.

Eine verbleibende Herausforderung stellt die Gasdichtigkeit der Elektrolytschicht dar. Aufgrund der Rissbildung bei der Laserbearbeitung des finalen Schichtsystems konnte keine kristalline und gasdichte Elektrolytschicht hergestellt werden. Durch den Einsatz einer Vorheizung während der Laserbearbeitung konnte die Rissbildung reduziert, aber nicht vollständig verhindert werden.

5. Aufbau eines Mehrlagendünnschichtsystems aus Anode, Elektrolyt und Kathode sowie die Charakterisierung der physikalischen und elektrochemischen Schichteigenschaften

Es wurde ein Mehrlagendünnschichtsystem aus den drei aktiven Komponenten aufgebaut. Es konnte innerhalb des Projektverlaufs kein vollständig funktionalisiertes Schichtsystem hergestellt werden. Die Schichten liegen als funktionalisierte Einzelschichten, sowie als Halbzellen vor. Dadurch bedingt war eine Aufnahme der elektrochemischen Schichteigenschaften bisher nicht möglich. Physikalische Eigenschaften der Einzelschichten konnten aufgenommen werden. Daten zur Morphologie und optischen Eigenschaften wurden innerhalb des Projektes erhoben.

6. Zellaufbau und Test

Durch die Herausforderungen im Projektverlauf kam es zu Verzögerungen in MEA-Herstellung sowie Teststands Aufbau. Zum Abschluss des Projektes lagen demnach weder eine vollständig funktionalisierte MEA noch ein betriebsbereiter Teststand vor. Es konnten keine Tests am untersuchten Materialsystem durchgeführt werden. Die Zelle exklusive MEA liegt vor und wurde entsprechend aufgebaut.

2.2. **Wissenschaftlich-technischer Nutzen**

Im Rahmen des Projektes konnten signifikante Fortschritte in der Entwicklung von metallgeträgerten, protonenleitenden Dünnschicht-SOFC erzielt werden. Dies beinhaltet sowohl die Entwicklung und Anpassungen von geeigneten Präkursorlösungen als auch die Entwicklung von Verfahren zur Schichtabscheidung (Ultraschallsprühen) und zur thermischen Nachbehandlung (Laser Annealing). Aufgrund bestehender Herausforderungen in der Herstellung gasdichter Elektrolytschichten konnte allerdings noch keine vollständig funktionale Zelle aufgebaut werden. Die erarbeiteten Projektergebnisse schaffen eine Anschlussfähigkeit für weitere Forschung und Entwicklung im Bereich von metallgeträgerten, protonenleitenden Dünnschicht-SOFC sowie den einzelnen untersuchten Verfahren.

2.3. **Wirtschaftlicher Nutzen**

Die Projektergebnisse bieten noch keine direkte Möglichkeit zur wirtschaftlichen Nutzung des vorgestellten Zelldesigns. Die Förderung des Vorhabens liefert allerdings einen großen Beitrag auf dem Weg zur Wirtschaftlichen Nutzung. Aufgrund des disruptiven Projektpfades fehlen die Anreize für die Wirtschaft Forschung mit eigenen Mitteln zu finanzieren. Die Durchführung dieses Vorhabens konnte grundlegende Entwicklungen zur Herstellung von metallisch geträgerten, protonenleitenden Zellen liefern, wodurch der Einstieg für zukünftige wirtschaftliche Nutzung erleichtert wird. Während des Projektes konnte an den beabsichtigten Inline-fähigen Fertigungsverfahren festgehalten werden, was in Zukunft KMU zugutekommt. Insgesamt wurde

die Schwelle gesenkt sich an Vorhaben dieser Art zu beteiligen, da auf den erarbeiteten Grundlagen aufgebaut werden kann.

3. Verwendung der Zuwendung

- Aufwendungen für den Einsatz wissenschaftlichen Personals (Einzelansatz A.1)

FE1 (ZBT): Es wurde wie geplant wissenschaftliches Personal (HPA-A) im Umfang von 25,5 PM eingesetzt.

FE2 (IWE): Es wurde wissenschaftliches Personal (HPA-A) im Umfang von 9,64 PM eingesetzt.

FE3 (ILT): Es wurde wissenschaftliches Personal (HPA-A) im Umfang von 23,32 PM eingesetzt.

Anmerkung zum Personaleinsatz in FE2 (IWE): Leider konnte am IWE pandemiebedingt erst im letzten Projektjahr eine geeignete Mitarbeiterin mit abgeschlossener wissenschaftlicher Ausbildung (Dipl., M.Sc.), HPA A eingestellt werden. Auf Basis des am IWE vorhandenen Knowhows konnten die wesentlichen Arbeiten, insbesondere was die Zuarbeiten für die Projektpartner betrifft, jedoch weitgehend wie geplant durchgeführt werden. Diese Arbeiten wurden in dieser Zeit von sehr gut eingearbeiteten wissenschaftlichen Hilfskräften nach Anleitung durch den Projektleiter ausgeführt werden.

- Geräte (Einzelansatz B des Finanzierungsplans)

Von FE 1 wurde wie geplant ein Open Flanges System angeschafft (20.579 Euro)

FE 2 und FE 3 haben keine Geräteausgaben beantragt.

- Leistungen Dritter (Einzelansatz C des Finanzierungsplans)

Von keiner der Forschungseinrichtungen beantragt.

4. Notwendigkeit und Angemessenheit der geleisteten Arbeit

Die Finanzmittel sind seitens der Projektpartner entsprechend der Aufstellung in 3 im Projektverlauf abgerufen worden. Der Personaleinsatz war für den Projekterfolg notwendig und der Umfang angemessen.

Am IWE wurden aus dem o.g. Grund die Kosten bei den wissenschaftlichen Hilfskräften etwas überschritten (7,56%). Bedingt durch diese Situation wurden im Gegenzug nur knapp 40% der vorgesehenen Mittel für die HPA A ausgegeben und dementsprechend auch weniger Pauschalmittel.

5. Plan zum Ergebnistransfer in die Wirtschaft

- Durchgeführte Transfermaßnahmen (von Projektbeginn bis heute)

Maßnahme	Ziel	Ort/Rahmen	Datum/ Zeitraum
Projektinformation mit Kurzbeschreibung u. Ansprechpartner im Internet bei IUTA	Information interessierter Industrie über Forschungsarbeiten	Website IUTA	Mit Projektbeginn
Projektinformation mit Kurzbeschreibung u. Ansprechpartner im Internet bei ILT	Information interessierter Industrie über Forschungsarbeiten	Website ILT	Mit Projektbeginn
Projekttreffen mit PA	Kommunikation mit PA, Diskussion d. Ergebnisse u. Einbindung des PA in d. weitere Projektentwicklung	Kick-Off, Online 2. Beiratstreffen 3. Beiratstreffen 4. Beiratstreffen	25.11.2021 02.08.2022 13.09.2023 30.07.2024
Messen und Tagungen für Anwender	Vorstellung vor Fachpublikum	LKH2, Aachen	September 2021 2022 2023 2024
Messen und Tagungen für Anwender	Vorstellung vor Fachpublikum	Hydrogen Expo, Bremen	Oktober 2022
Messen und Tagungen für Anwender	Vorstellung vor Fachpublikum	LiM, München	Juni 2023
Wissenschaftliche Vorträge und Poster	Vorstellung vor Fachpublikum	Nano Conference, Dortmund	Mai 2023
Information auf Messen und Tagungen für Anwender	Vorstellung vor Fachpublikum	PK1 Workshop Campfire, Rostock	Juni 2024

- Geplante Transfermaßnahmen

Maßnahme	Ziel	Ort/Rahmen	Datum/ Zeitraum
Geplant nach Projektende			
Information der Unternehmen	Zusammenfassung der Ergebnisse für wirtschaftliche Verwertung	a) Abschlussbericht und Forschungsreport auf IUTA-Homepage* b) Jahresbericht der Forschungsstellen c) Richtlinie auf RWTH Publications (open access)	Unmittelbar nach Projektende
Qualifizierung von Personal	Ergebnistransfer als neuer Stand der Technik an Studierende	Verwendung ausgewählter Beispiele in der Vorlesung GEMB 2 (IWE2),	Unmittelbar nach Projektende
Publikation der Projektergebnisse	- Information der Fachöffentlichkeit	a) Vorträge auf Fachkonferenzen (LIM 25, AKL 25 EFCF 26,	Ab 2025

	<ul style="list-style-type: none"> - Dokumentation wissenschaftlicher Ergebnisse - Austausch mit anderen Forschungsgruppen 	b) Veröffentlichung in Fach-Zeitschriften (Int. J. Materials Research, Laser Technik Journal, J. of Coatings Technology and Research, J. Power Sources, Fuel Cells)	
Information auf Messen und Tagungen für Anwender	<ul style="list-style-type: none"> - Information der Fachöffentlichkeit und Austausch mit anderen Anwendern - Ausstellung Demonstratorbauteile/Prototypen 	HannoverMesse 2025, Laser 2025,	Unmittelbar nach Projektende, langfristig
Anschlussförderung in öff. Projekten	Technologietransfer in KMUs	Förderrahmen: KMUinnovativ, ZIM	Nach Projektende
Wasserstofftage	Ergebnistransfer in die Wirtschaft; Informieren von interessierten Firmen zum Projekt	Vortrag zu den abgeschlossenen Projektarbeiten	Februar 2025
Information und Beratung interessierter Unternehmen	Direkter Know-how-Transfer zu Unternehmen, vornehmlich KMU; Information zu Zielen und Ergebnissen des Projekts	Gezieltes Ansprechen und Informieren von interessierten Unternehmen außerhalb und innerhalb des PA	Nach Projektende
Akademische Lehrveranstaltungen	Informationen an Studierende zur Brennstoffzellentechnik vor ihrem Eintritt ins Berufsleben	Akademische Lehre; Prof. Waser (IWE2 der RWTH Aachen), Herr Prof. Hoster, (Universität Duisburg-Essen, ZBT), Prof. Häfner (LLT der RWTH Aachen)	Fortlaufend ab Sommersemester 2025

Einschätzung zur Realisierbarkeit des vorgeschlagenen und aktualisierten Transferkonzepts

Nach bisher gemachten Erfahrungen werden sich auch die noch ausstehenden Maßnahmen zur Verbreitung der erzielten Ergebnisse wie geplant umsetzen lassen.