



forschen.  
vernetzen.  
anwenden.

# Innovationsreport 2025

Industrielle Gemeinschaftsforschung

IGF-Forschungsvorhaben 01IF22274N / 22274 BG

## Entwicklung von SPutterbasierten Dünnschichten für die dezentrale Festkörper-Ammoniak-Synthese (SPUDNIK)

**Laufzeit:**

01.05.2022 – 31.08.2025

**Beteiligte Forschungsstelle(n):**

Leibniz-Institut für Plasmaforschung und Technologie e.V. (INP)  
Greifswald

Zentrum für BrennstoffzellenTechnik ZBT GmbH,  
Duisburg

Fraunhofer Institut für Lasertechnik (ILT)  
Aachen

[iuta.de](http://iuta.de)

# Abschlussbericht vom 22.01.2025

zum IGF-Vorhaben 01IF22274N / 22274 BG

## Thema

Entwicklung von Sputterbasierten Dünnschichten für die dezentrale Festkörper-Ammoniak-Synthese (SPUDNIK)

## Berichtszeitraum

01.05.2022 bis 31.08.2025

## Forschungsvereinigung

Institut für Energie- und Umwelttechnik e.V. (IUTA)  
Bliersheimer Str. 58-60  
47229 Duisburg

## Forschungseinrichtung(en)

FE 1: Leibniz-Institut für Plasmaforschung (INP)  
Felix-Hausdorff-Straße 2  
17489 Greifswald

FE 2: Zentrum für BrennstoffzellenTechnik GmbH (ZBT)  
Carl-Benz-Straße 201  
47057 Duisburg

FE 3: Fraunhofer Institut für Lasertechnik (ILT)  
Steinbachstrasse 15  
52074 Aachen

## Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>Durchgeführte Arbeiten und Ergebnisse im Berichtszeitraum .....</b>	<b>3</b>
1.1	Haben sich die Aussichten für die Erreichung der Ziele des Vorhabens innerhalb des angegebenen Ausgabenzeitraums gegenüber dem ursprünglichen Antrag geändert (Begründung)?.....	3
1.2	AP 1: Anforderungen & Zelldesign .....	4
1.3	AP 2: Entwicklung Verfahren Anode .....	5
1.4	AP 3: Verfahren Elektrolyt.....	7
1.5	AP 4: Entwicklung Verfahren Kathode .....	20
1.6	AP 5: SSAS-Zelltest.....	26
<b>2</b>	<b>Verwendung der Zuwendung.....</b>	<b>30</b>
<b>3</b>	<b>Notwendigkeit und Angemessenheit der geleisteten Arbeit .....</b>	<b>30</b>
<b>4</b>	<b>Plan zum Ergebnistransfer in die Wirtschaft.....</b>	<b>30</b>
4.1	Durchgeführte Transfermaßnahmen (von Projektbeginn bis 31.12.2024).....	33
4.2	Geplante Transfermaßnahmen (auch nach Projektende) .....	33

# 1 Durchgeführte Arbeiten und Ergebnisse im Berichtszeitraum

## 1.1 Haben sich die Aussichten für die Erreichung der Ziele des Vorhabens innerhalb des angegebenen Ausgabenzeitraums gegenüber dem ursprünglichen Antrag geändert?

Gegenüber den im ursprünglichen Antrag angenommenen Voraussetzungen haben sich die Aussichten zur vollständigen Zielerreichung innerhalb des Ausgabenzeitraums im Projektverlauf verändert, insbesondere durch materialspezifische Randbedingungen des metallgetragenen Aufbaus. Der ursprünglich verfolgte Ansatz, das keramische Schichtsystem direkt auf das C276-Metallsubstrat aufzubringen, erwies sich als nicht zielführend, da während des erforderlichen Annealings eine merkliche Elementdiffusion aus dem Substrat in Richtung Elektrolyt auftrat (u. a. Cr). Diese Wechselwirkung beeinträchtigte die Schichtchemie und Funktionalität des BZY20-Elektrolyten und machte eine Anpassung des Schichtdesigns notwendig. Zur Stabilisierung des Systems und zur Unterbindung der Interdiffusion wurde daher eine zusätzliche Sperrschicht aus  $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Ti}_{0.75}\text{Ni}_{0.25}\text{O}_3$  (LSTN) eingeführt, was zwar die Schichtqualität und Reproduzierbarkeit verbesserte, jedoch zugleich zusätzlichen Prozessaufwand verursachte und den Entwicklungsfokus stärker auf Interface-Engineering und Prozessstabilisierung verlagerte.

Die im Antrag angepeilte Protonenleitfähigkeit des Elektrolyten von  $4 \times 10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$  bei  $400 \text{ °C}$  konnte im Bewilligungszeitraum nicht erreicht werden. Ein solcher Wert wäre realistisch vor allem bei phasenreinen BZY20-Schichten mit ausreichender Korngröße und entsprechend geringem Korngrenzenanteil gewesen. Dem standen jedoch zwei wesentliche Einschränkungen gegenüber: Zum einen führten bereits geringe Phasenunreinheiten in den Sputtertargets zu Abweichungen in der resultierenden Schichtzusammensetzung, zum anderen limitierte der anfänglich langsame Beschichtungsprozess die Möglichkeit, schnell in Richtung optimaler Prozessfenster zu iterieren. Zusätzlich blieb die ursprünglich vorgesehene Laserkristallisation hinsichtlich Kristallinität und Langzeitstabilität hinter den Erwartungen zurück, sodass zur Herstellung stabiler, funktionsfähiger Schichten ein zusätzlicher Ofenprozess für jede Probe erforderlich wurde. Diese Umstellung erhöhte den Durchsatzbedarf an Wärmebehandlung, verlängerte die Prozesskette und reduzierte den Spielraum, innerhalb des Ausgabenzeitraums parallel die elektrochemische Performance systematisch bis zum Zielwert zu steigern.

In der Konsequenz wirkte sich die unzureichende Leitfähigkeit nicht nur auf den Elektrolyten, sondern auch auf das Gesamtsystemverhalten aus: Aufgrund der insgesamt begrenzten ionischen Transport- und Elektrodenkinetik (insbesondere auf Kathodenseite) konnte die angestrebte Ammoniak-Produktionsrate von  $1 \times 10^{-8} \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$  nicht realisiert werden. Der Schwerpunkt verschob sich damit im Projektverlauf von einer primär Performance-getriebenen Demonstration hin zu einer belastbaren Systemarchitektur mit verbesserter chemischer Stabilität am Metallträger, klarer Identifikation limitierender Schritte (Interdiffusion, Phasenreinheit, Kristallisationsroute) und der Etablierung eines robusteren Prozessfensters als Voraussetzung für die weitere Skalierung und Performanceoptimierung über den ursprünglichen Ausgabenzeitraum hinaus.

## 1.2 AP 1: Anforderungen & Zelldesign

### 1.2.1 AP 1.1: Anforderungen Material/Verfahren (INP/ZBT/ILT)

#### Durchgeführte Arbeiten

Die Materialspezifikationen der Zelle wurden aus den Projektanforderungen definiert. Dabei wurde von den Partnern erarbeitet, dass eine Bufferschicht erforderlich ist, die auf einem teilporösem Hastelloy C276 Substrat aufgetragen werden muss. Die Bufferschicht aus  $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Ti}_{0.75}\text{Ni}_{0.25}\text{O}_3$  (LSTN) erfüllt zwei Funktionen: einerseits schützt sie die Anode vor Diffusion von Chrom aus dem Metallsubstrat, was bei Langzeittests unter Operationsbedingungen deutliche Degradierungserscheinungen der Zelle verhindert. Zum anderem wird durch die Schicht eine gradierte Porosität erreicht, denn die Poren des Metallsubstrates selbst zu groß, um diese mit der Anode direkt mittels Magnetronspattern zu beschichten. Das Material LSTN ist bereits in der Anwendung etabliert und bedarf daher keiner weiteren Optimierung neben des Auftragsprozesses.

Es wurden verschiedene Herstellungsprozesse gewählt: Spin-Coating, Dip-Coating, Rakeln, atmosphärisches Plasmasprühen und Magnetron Sputtern. Für erstere wurde auf Grundlage von Literaturrecherchen eine 37,5wt% Suspension in Isopropanol verwendet. Beim Sputtern wurde ein stöchiometrisches LSTN Target verwendet und die Schicht für 72 h mit einer Leistung von 300 W und einem Druck von 2 Pa in einer Ar/O<sub>2</sub> Atmosphäre abgeschieden.

Um die nötige Mikroporosität und mechanische Integrität zu erreichen, ist ein Annealing Prozess notwendig. Dessen Temperatur wurde durch Versuche mit unbehandelten C276 Metallsubstraten bestimmt wurde. Es wurden planare, poröse C276 Substrate für jeweils 4h 650°C, 800°C und 1110°C ausgesetzt. Im Anschluss wurde sowohl die Oberfläche als auch ein Querschnitt mittels SEM betrachtet.

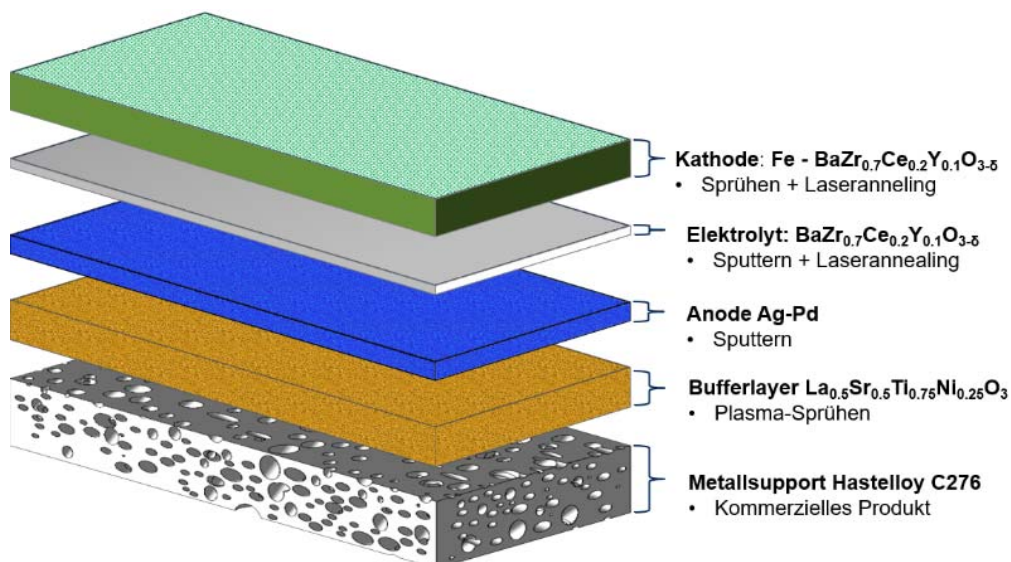


Abbildung 1: Erweitertes Materialkonzept der Zelle. Die Performance der Zelle kann weiter verbessert werden, wenn zwischen Metallsubstrat und Anode eine Bufferlayer aufgebracht wird. Diese wird am INP hergestellt.

## Erzielte Ergebnisse

Die Porenstruktur des Metallsubstrates bleibt bis 800°C erhalten. Bei höheren Temperaturen wird die Mikrostruktur zerstört, wodurch kein Gastransport mehr erfolgen kann. Entsprechend muss die Prozesstemperatur auf 800°C für alle nachfolgenden Prozesse limitiert werden. Daher erfolgt Annealing der LSTN Bufferschicht bei 800°C für 2h.

Bei der Synthese der Bufferschicht konnten alle eingesetzten Verfahren (Spin/Dip-Coating, Plasmasprühen und Sputtern) eine poröse Schicht mit Porengrößen im Zielbereich von unter 1 µm erzeugen. Röntgendiffraktometrie aller synthetisierten Schichten bestätigt eine einphasige LSTN Schicht unabhängig von der Methode, jedoch war die Ausgangskristallinität beim Plasmasprühen am höchsten durch die prozessbedingt hohen Temperaturen. Unterschiede zeigten sich vor allem bei der Abdeckung des Substrates. Wegen der erzielten guten Abdeckung wurden die nasschemischen Verfahren im weiteren Verlauf des Projektes verwendet. Für die in der Anfangsphase des Projektes verwendeten planaren Substrate stellte sich ein Rakelverfahren als die beste Methode heraus. Für tubulare Substrate wurde ein angepasstes Dip-Coating Verfahren eingesetzt. Als Lösungsmittel für die Suspension wurden Isopropanol und N-Methyl-2-pyrrolidon (NMP) gewählt, was eine Rissbildung innerhalb der Schicht minimierte.

### **1.2.2 AP 1.2: Zelldesign (ZBT)**

## Durchgeführte Arbeiten

Durch die Verwendung eines bestehenden Aufbaus anstelle des Neubaus eines Teststandes (s. AP5), musste auch das Zelldesign ein weiteres Mal angepasst werden. Konzipiert wurde der Vorhandene Teststand für planare Proben mit einem Durchmesser von 15 mm und rohrförmige Proben mit 9 mm Durchmesser. Durch die Abweichenden Maße der hier entwickelten metallisch gestützten MEA musste das vorhandene Design angepasst werden.

## Erzielte Ergebnisse

Die MEA wird innerhalb eines Rohrofens platziert, in dem sie durch die Medien Versorgung der Anode gehalten wird. Die MEA wird am unteren Bereich des metallischen Trägers aus Vollmaterial gegen die Produktabfuhr gedichtet. Diese besteht aus einem Edelstahlrohr und wird mittels einer Aluminiumoxid Hülse mit der Probe verklebt. Durch eine Kombination aus keramischem Kleber und Glaslot entsteht eine mechanisch stabile und zudem gasdichte Verbindung. Die Zufuhr des Edukts wird über eine Kapillare innerhalb dieses Rohrs gelöst, wobei Kathoden Edukt und Produkt durch das Arbeitsrohr geleitet werden. Die Anode wird über ein Platindraht an der Innenseite des metallischen Substrates elektrisch kontaktiert und die Kathode über ein mit Platindraht fixiertes Platin Netz.

### 1.3 AP 2: Entwicklung Verfahren Anode

#### 1.3.1 AP 2.1: Metallträger (ZBT/INP)

##### Durchgeführte Arbeiten

Nach Abstimmung zwischen allen Projektpartnern wurde ein Anbieter für den metallischen Träger der Zellen ausgewählt und die Dimensionen festgelegt. Das Produkt wurde beim Hersteller GKN angefragt und so weit angepasst, dass es den Anforderungen an das Herstellungsverfahren genügt.

##### Erzielte Ergebnisse

Die Wahl für den porösen Support fiel auf eine angepasste Filterkerze des Herstellers GKN porous metal filters. Es handelt sich um einen dreiteiligen Aufbau bestehend aus der Ni-Basis Legierung Hastelloy C276. Der schematische Aufbau ist Abbildung 2 zu entnehmen. Zentrales Element ist der poröse Bereich in der Mitte, welcher die im späteren Verlauf applizierten, aktiven Schichten stützt und die Gasversorgung der Anode gewährleistet. Die Bereiche aus Vollmaterial dienen der Dichtung und zur Vorbereitung des Medienanschlusses.

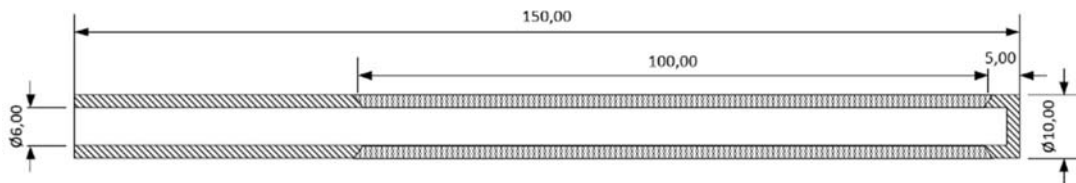


Abbildung 2: Skizze der zu Grunde liegenden Support Struktur. Vollmaterial schraffiert, poröse Bereiche gepunktet.

#### 1.3.2 AP2.2: Anpassung Versuchsstand Sputtern (INP)

##### Durchgeführte Arbeiten

Der auf tubulare Substrate spezialisierte Sputterreaktor wurde so konfiguriert, dass ein abwechselndes Sputtern der Ag/Pd Elektrode, sowie des BZY20 Elektrolyten im AP 3 ohne zusätzlichen Umbau der Sputtertargets möglich ist. Anfänglich wurden elementare Pd und Ag Targets verwendet, um die unterschiedlichen Sputterraten der Reinelemente auszugleichen. Es zeigte sich jedoch, dass die Verwendung eines Legierungstargets mit 25% Ag/75% Pd zur angestrebten Stöchiometrie der Anode führt, wenn die Sputterleistung und der Druck entsprechend optimiert sind. Der Target-Substrat Abstand wurde angepasst.

#### 1.3.3 AP2.3: Sputter-Deposition Ag/Pd (INP)

##### Durchgeführte Arbeiten

Es wurden die Sputterraten des Pd/Ag Mischtargets bestimmt. Innerhalb von 15 min kann eine Schichtdicke von 2 µm erreicht werden, bei vergleichsweise geringer Sputterleistung. Um die notwendige Porosität der Anode zu erreichen, wurde neben der Anpassung des Abstandes der Druck auf 5 Pa erhöht. Die Beschichtung wurde in reiner Argon-Atmosphäre durchgeführt, um Oxidbildung zu vermeiden. Beschichtet wurden planare poröse Substrate für die elektrochemische Charakterisierung, planare dichte Proben für die Bestimmung der optischen Eigenschaften, sowie tubulare Substrate für die geplante Projektanwendung.

Nachdem ein geeigneter Sputterprozess entwickelt war, wurden Möglichkeiten für das anschließende Annealing untersucht. Dieser Behandlungsschritt ist nötig, um die gewünschte Porosität der Anode zu erhalten. Es wurden Variationen in Gasatmosphäre und Temperatur durchgeführt und ausgewertet (siehe AP 2.4).

### 1.3.4 AP2.4: Analyse Anode (INP)

#### Durchgeführte Arbeiten

Zur Analyse der Ag/Pd Anode wurden in AP 2.3 produzierte Proben im SEM untersucht und mittels Focus-Ion-Beam (FIB) wurden Querschnitte des Schichtsystems erstellt. Für die Präparation der Querschnitte wurde lokal eine Platinschicht aufgetragen um negative Effekte der Politur, wie den Curtaining-Effekt zu reduzieren. Die Phasen-Zusammensetzung wurde durch XRD geprüft. Die elektrische Leitfähigkeit durch In-Plane Vier-Punkt-Messungen ermittelt.

#### Erzielte Ergebnisse

Bei Betrachtung des Schichtsystems aus LSTN und Pd/Ag im Querschnitt zeigt sich eine homogene Schicht bezüglich der Schichtdicke, ohne Risse oder andere Delaminationserscheinungen. Außerdem weist sie nach annealing bei 600°C die gewünschte feine Porosität auf (Abbildung 3a). Sie bildet eine ausgezeichnete Basis für die folgenden Prozesse.

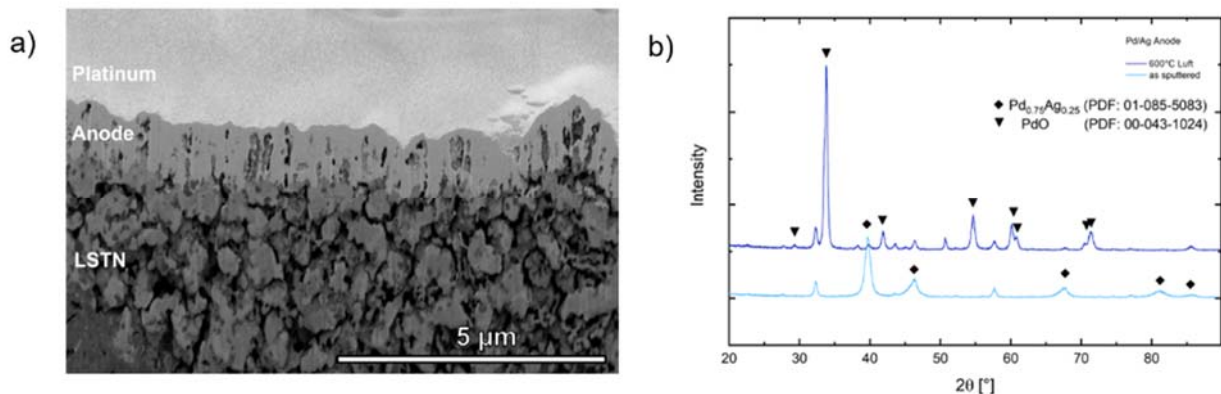


Abbildung 3 (a): FIB-präparierter Querschnitt des Schichtsystems: LSTN – Bufferschicht, Pd/Ag – Anode. Die Anode wurde bei 600°C in Luft annealed. Die gewünschte Porosität bildet sich gut ersichtlich aus. (b): Röntgendiffraktogramm der Pd/Ag Elektrode, die bei 600°C an Luft annealed wurde zeigt Oxidation zu PdO (dunkel blaue Linie) Im Vergleich zur frisch gesputterten Schicht (hell blaue Linie), die aus gewünschter Pd/Ag Komposition besteht.

Die Stöchiometrie nach dem Sputtern entspricht genau der geplanten mit 25% Ag und 75% Pd. Jedoch oxidierte das Palladium in der Anode zu Palladium(II)-Oxid, wenn Sauerstoff in der Gasatmosphäre beim Annealing vorhanden ist (Abbildung 3b). Eine Oxidation kann durch Annealing in Inert-Atmosphäre verhindert werden bzw. auch durch anschließende Behandlung in reduzierender Atmosphäre wieder rückgängig gemacht werden. Letzteres führt allerdings zu einer Separation von Silber und Palladium. Außerdem wird in beiden Fällen im Querschnitt keine Porosität deutlich. Da die Porosität der Anode für die Funktionalität des Systems essentiell ist, war also die Frage, ob die Oxidation tolerierbar ist. Um dies zu überprüfen wurden In-Plane Vier-Punkt-Messungen durchgeführt. Dabei wurde frisch gesputtertes Material verglichen mit der oxidierten Form nach Annealing an Luft. Dabei kam heraus, dass Ag/Pd einen Widerstand von 16,88 Ω hat im Vergleich zu 32,05 Ω der oxidierten Form. Dieser Unterschied ist als gering einzuschätzen, wodurch auch eine oxidierte Anode keinen limitierenden Faktor für das Gesamtsystem darstellt.

## 1.4 AP 3: Verfahren Elektrolyt

### 1.4.1 AP 3.1: Anpassung Versuchsstände (INP)

#### Durchgeführte Arbeiten

Es wurde ein Konzept für einen Probenhalter für die zu beschichteten Röhre für den ausgewählten Reaktor entwickelt. Eine Schleuse mit angepasstem Probentransfersystem ermöglicht die Handhabung empfindlicher Materialien in einer kontrollierten Atmosphäre. Der Reaktor wurde auf das Projekt vorbereitet, dass er für die Beschichtungen im Projekt einsatzbereit war.

### 1.4.2 AP 3.1: Anpassung Versuchsstände (ILT)

#### Durchgeführte Arbeiten

Im Rahmen des durchgeführten Projektes wurden mehrere Versuchsstände angepasst und eingesetzt. Für die ersten Versuchsreihen wurde ein Ytterbium-Faserlaser mit einer Emissionswellenlänge von  $\lambda = 1070$  nm, einer nominellen, maximalen Ausgangsleistung von  $P_{\max} = 200$  W und einer Top-Hat-förmigen, runden Intensitätsverteilung verwendet (im Folgenden: „Faserlaser“). Die Laserstrahlung wird mittels eines Galvanometerscanners über die Probenoberfläche geführt.

Weitere Versuche wurden mit einem Versuchsaufbau, welcher die Regelung der Laserleistung auf eine eingestellte Regeltemperatur ermöglicht, durchgeführt (im Folgenden: „Diodenlaser“). 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 sind die realisierbaren Relativgeschwindigkeiten von Laserstrahl zu Probe aufgrund der Trägheit des Handlings deutlich kleiner. Die Bearbeitung von größeren Flächen zur weiteren Charakterisierung mittels XRD erfolgt mit beiden Versuchsständen durch das Bearbeiten mehrerer Einzelspuren mit einem Spurabstand von  $\Delta y$ . Zur Bearbeitung von tubularen Substraten wird eine Drehachse eingesetzt. Die Probe wird dabei während der gesamten Bearbeitung gedreht. Die Probe wird eine gesamte Umdrehung belichtet. Nach der Bearbeitung einer Umdrehung wird die Laserstrahlquelle ausgeschaltet und der Bearbeitungskopf um den Spurabstand  $\Delta y$  verfahren. Anschließend wird der Vorgang wiederholt, bis der gewünschte Bereich belichtet wurde.

Im Rahmen des Projektes wurden außerdem Versuche zur Lasersinterung der Kathodenschichten mittels einer blauen Laserstrahlquelle durchgeführt. Dafür wird ein Diodenlaser mit einer Emissionswellenlänge von  $\lambda = 445$  nm und einer maximalen Laserleistung von 600 W eingesetzt (im Folgenden: Blauer Laser). Die Regelung der Laserleistung erfolgt dabei anhand der mittels eines off-axis montierten Pyrometers gemessenen Wärmestrahlung. Der Einsatz einer Zoomoptik ermöglicht die Belichtung größerer Flächen, so dass auf die Bearbeitung mehrerer Einzelspuren verzichtet werden kann.

### 1.4.3 AP 3.2: CFUB-Magnetronspattern Elektrolyt (INP)

#### Durchgeführte Arbeiten

Der Co-Sputterprozess verwendet ein Zr/Y Mischtarget mit einem 80/20 at% Verhältnis in Verbindung mit einer DC Quelle, sowie ein elementares Ba Target mit einer RF Quelle. Um die angestrebte Stöchiometrie zu erreichen, wird eine Sputterleistung von 80 W für das Zr/Y Target und eine Leistung von 150 W für das Ba Target eingesetzt. Der Prozessdruck wurde auf 0,3 Pa optimiert. Die Sputterzeit beträgt 1 h pro 1,25 µm Schichtdicke. Es wurden sowohl planare als auch tubulare Substrate beschichtet. Dabei wurden leichte Variationen durch Sauerstoffzufuhr ausprobiert. Auch für einen anschließenden thermischen Annealingprozess wurden Versuche in unterschiedlichen Atmosphären ausprobiert.

Das auf diesem Weg produzierte Material wurde ausführlich charakterisiert. Dabei wurden vor allem Phasenzusammensetzungen mittels XRD betrachtet. Die Elementarverteilung wurde durch ICP-OES bestimmt und FIB-Querschnitte wurden zur Beurteilung der Schichtqualität herangezogen.

#### Erzielte Ergebnisse

Durch die gewählte Variante des Co-Sputterns mit Zr/Y Mischtarget konnte eine elementare Verteilung in gewünschten Verhältnissen erreicht werden. Dies wurde durch ICP-OES Messungen bestätigt (Abbildung 4).

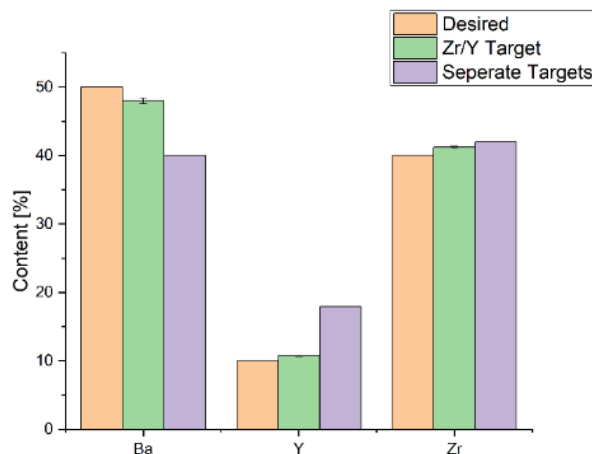


Abbildung 4: Quantitative Elementaranalyse der Elektrolytschicht bestimmt durch ICP-OES zeigt eine Annäherung an das benötigte Elementverhältnis durch Einsatz eines Zr/Y Mischtargets.

In einer Hochtemperaturzelle konnten in-situ XRD Messungen des abgeschiedenen Elektrolytmaterials durchgeführt werden. Ergebnisse zeigten, dass bei einem zunächst amorphen Material mit steigender Temperatur die Entwicklung der Zielphase zu beobachten ist. Bereits bei 200°C sind erste Kristallite vorhanden, wobei diese bei 800°C gut ausgebildet sind (Abbildung 5a). Die Daten zeigen, dass das mittels Sputtern produzierte Material einen Annealing Schritt benötigt. Im Rahmen des Projektes geschieht dies durch am ILT durchgeführte Laserannealing-Arbeiten. Zum Vergleich wurden verschiedene thermische Annealing Prozesse am INP getestet. Dabei sind leichte Unterschiede der gebildeten Phasen zu beobachten. BZY20, welches in Argon abgeschieden wird und im Anschluss bei 800°C in Argon annealed wird, weist die beste Kristallitgröße auf. Im Gegensatz dazu ist beim selben Sputterprozess mit anschließendem annealing in synthetischer Luft die Phasenreinheit am besten, da sich kein Bariumcarbonat als Nebenphase ausbildet. Die beste Stabilität hat dagegen ein Elektrolytmaterial, bei dem im Sputterprozess ein weiterer Schritt mit Abscheidung in sauerstoffhaltiger Atmosphäre ergänzt wird, bevor die Probe in synthetischer Luft annealed wird (Abbildung 5b).

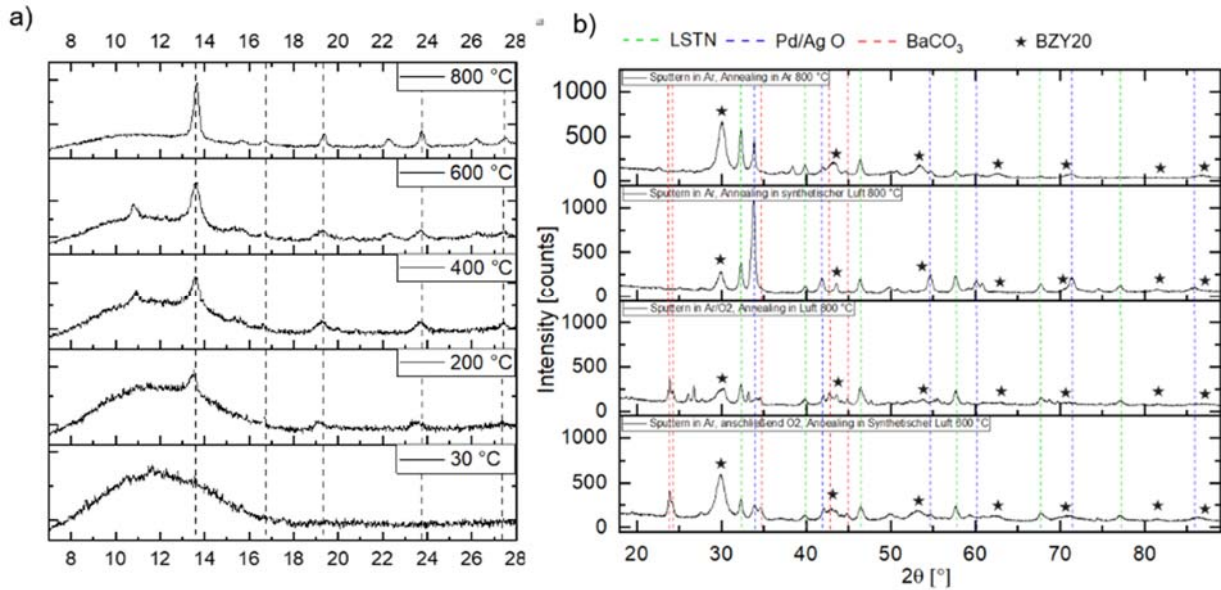


Abbildung 5 (a): In-situ XRD Messungen in Hochtemperaturzelle von gesputtertem Elektrolytmaterial. In dem anfänglich amorphem Material bildet sich die Zielphase BZY20 aus. Diese ist durch gestrichelte Linien eingezeichnet. (b): XRD Messungen von Elektrolytmaterial, das bei verschiedenen Bedingungen Produziert und annealed wurde.

Der Elektrolyt konnte mit einer hohen Dichte abgeschieden werden (Abbildung 6a). Im Anschluss an Annealing-Prozesse, seien sie thermisch oder mit Laser induziert, kam es jedoch stets zu Auffächerungen innerhalb der Schicht (Abbildung 6b). Dieses Problem konnte innerhalb der letzten Monate der Projektlaufzeit behoben werden. Dazu wurde der verwendete Sputterreaktor aufgerüstet, sodass während des Sputterprozesses die Probe nicht mehr nur mit einer Umdrehung pro Minute gedreht werden konnte. Durch eine Erhöhung auf zehn Umdrehungen pro Minute, wurden die Einzuschichten so weit minimiert, dass es zu keiner Auffächerung mehr kam (Abbildung 6c).

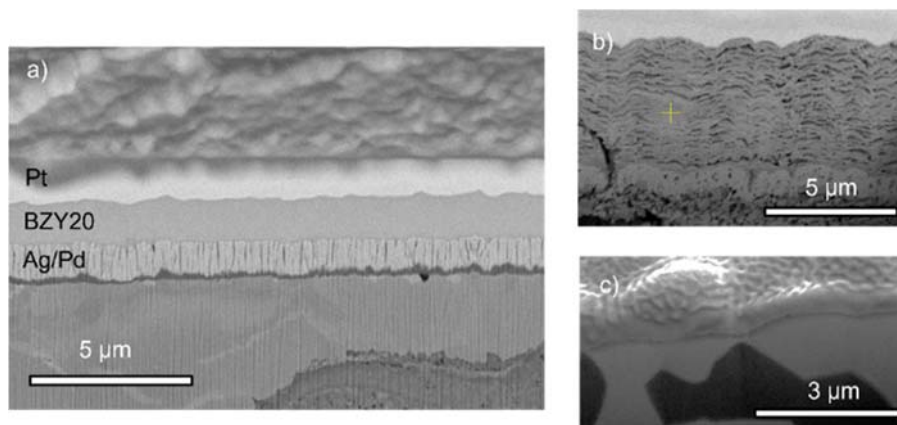


Abbildung 6 (a): FIB-präparierter Querschnitt des Schichtsystems mit Ag/Pd Anode und BZY20 Elektrolyten direkt nach Sputterdeposition des Elektrolyten. (b) Querschnittansicht des Elektrolyten nach Annealing-Prozess, wenn Elektrolyt mit einer Umdrehung pro Minute abgeschieden wurde. (c) Querschnittansicht des Elektrolyten nach Annealing-Prozess, wenn Elektrolyt mit zehn Umdrehungen pro Minute abgeschieden wurde.

#### 1.4.4 AP 3.3: Optische Eigenschaften (ILT)

##### Durchgeführte Arbeiten

Durch die Projektpartner INP und ZBT wurden dem ILT kontinuierlich Proben zur Verfügung gestellt. Dies umfasst Elektrolytschichten, Kathodenschichten sowie Multischichtsysteme auf verschiedenen Substratmaterialien. Ausgewählte Proben wurden mittels UV/Vis-Spektrometrie hinsichtlich ihres Reflexionsgrades in einem Wellenlängenbereich von 250 bis 2500 nm untersucht. Anschließend wurde der Absorptionsgrad rechnerisch bestimmt.

##### Erzielte Ergebnisse

Die optischen Eigenschaften der Elektrolytschichten weisen eine starke Abhängigkeit von der eingesetzten Sputterroutine auf. Außerdem werden auch innerhalb einzelner Proben teilweise deutliche Abweichungen beobachtet. Dies wird auf Defekte sowie auf Inhomogenitäten der abgeschiedenen Schichtdicke zurückgeführt. Die ermittelten Absorptionsgrade für metallisch und stöchiometrisch gesputterte Elektrolytschichten auf C276-Blechen sowie Fotoaufnahmen der jeweiligen Proben sind in Abbildung 7 für verschiedene Sputterzeiten (bzw. Schichtdicken) dargestellt.

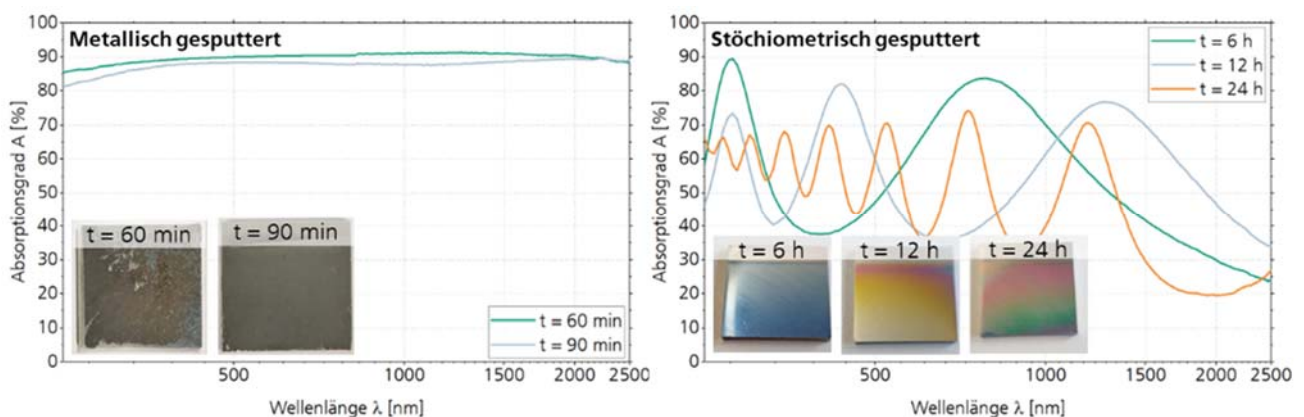


Abbildung 7: Mittels UV/Vis-Spektrometrie bestimmter Absorptionsgrad von metallisch und stöchiometrisch gesputterten Elektrolytschichten auf C276-Blechen.

Die metallisch gesputterten Elektrolytschichten weisen über den gesamten untersuchten Wellenlängenbereich einen sehr großen Absorptionsgrad von 80 bis 90 % auf. Der Einfluss der Sputterzeit bzw. der Schichtdicke auf den ermittelten Absorptionsgrad ist dabei vergleichsweise klein. Die Fotoaufnahmen der Schichten zeigen ein matt-metallisches visuelles Erscheinungsbild. Der wellenlängenabhängige Absorptionsgrad der stöchiometrisch gesputterten Schichten unterscheidet sich davon deutlich. Es werden stark ausgeprägte Interferenzmuster beobachtet. Dies ist auf den Effekt der Dünnschichtinterferenz zurückzuführen, der auftritt, wenn die optische Eindringtiefe einfallender Strahlung deutlich größer als die Schichtdicke ist. Die so abgeschiedene Schicht weist demnach im betrachteten Wellenlängenbereich einen großen Transmissionsgrad auf. Die Absorption der Laserstrahlung erfolgt daher maßgeblich in den unterliegenden Schichten.

Neben dem metallischen und dem stöchiometrischen Sputtern wurde im Projektverlauf außerdem die Laserbearbeitung von metallisch gesputterten Schichten mit einem zusätzlichen Pre-Annealing-Schritt in einem konventionellen Ofen untersucht. Der ermittelte Absorptionsgrad einer solchen Schicht ist in Abbildung dargestellt.

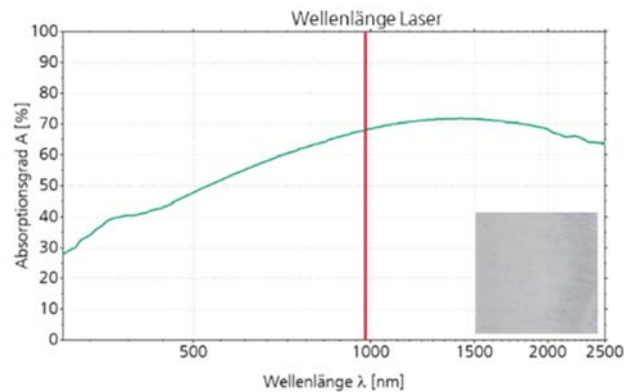


Abbildung 8: Mittels UV/Vis-Spektrometrie bestimmter Absorptionsgrad einer metallisch gesputterten Elektrolytschichten auf C276-Blechen nach zusätzlichem Pre-Annealing-Schritt.

Im Gegensatz zu den stöchiometrisch gesputterten Elektrolytschichten werden keine Interferenzeffekte beobachtet. Die optischen Eigenschaften unterscheiden sich allerdings auch deutlich von denen metallisch gesputterter Elektrolytschichten ohne Pre-Annealing-Schritt. Der ermittelte Absorptionsgrad ist kleiner als ohne Pre-Annealing-Schritt und weist eine größere Abhängigkeit von der Wellenlänge auf. Das matt-weißliche visuelle Erscheinungsbild der Fotoaufnahme deutet auf eine transparente, stark streuende Schicht hin.

Neben den optischen Eigenschaften des Elektrolytmaterials werden die des Kathodenmaterials untersucht. Dafür werden vom ZBT zur Verfügung gestellte beschichtete Quartzglas-Substrate mittels UV/Vis-Spektrometrie untersucht. Der wellenlängenabhängige Transmissions-, Reflexions- und Absorptionsgrad einer solchen Probe sind in Abbildung 9 dargestellt.

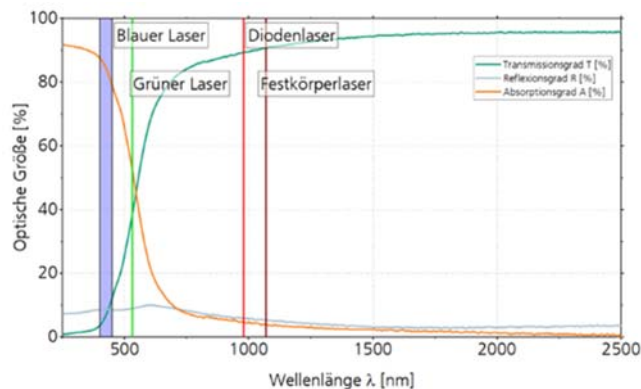


Abbildung 9: Mittels UV/Vis-Spektrometrie bestimmter Transmissions-, Reflexions- und Absorptionsgrad einer mittels Ultraschallsprühen abgeschiedenen Kathodenschicht auf einem Quartzglas-Substrat.

Für Wellenlängen größer ca. 600 nm wird ein sehr großer Transmissionsgrad von  $> 80\%$  beobachtet. Der gemessene Reflexions- und Absorptionsgrad sind kleiner 10%. Mit kleineren Wellenlängen steigt der berechnete Absorptionsgrad an und beträgt für 400 nm ca. 90%.

#### 1.4.5 AP 3.4: Laserkristallisation (ILT)

##### Durchgeführte Arbeiten

Im Verlaufe des Projektes wurden mehrere Versuchsreihen zur laserbasierten Kristallisation der Elektrolytschicht durchgeführt. Dafür wurden die in Kapitel 1.4.2 beschriebenen Versuchsstände „Faserlaser“ und „Diodenlaser“ eingesetzt. Neben den Laserverfahrensparametern wurde der Einfluss der Sputterroutine, des

Substratmaterials sowie eines zusätzlichen Pre-Annealing-Schrittes untersucht. Die Laserverfahrensentwicklung erfolgte dabei maßgeblich mittels beschichteter C276-Flachproben. Die Charakterisierung der hergestellten Proben erfolgte maßgeblich mittels Röntgendiffraktometrie und Lichtmikroskopie.

### Erzielte Ergebnisse

Im Folgenden werden exemplarisch einige der durchgeführten Versuchsreihen durchgeführt. In ersten Versuchsreihen wurde der Einfluss der Sputerroutine auf das Bearbeitungsergebnis untersucht. Dafür wurden vom INP zur Verfügung gestellte Elektrolytschichten auf C276-Flachproben mit dem Faserlaser unter Variation der Laserleistung bearbeitet. Die Diffraktogramme einer metallisch und einer stöchiometrisch gesputterten Probe sind in Abbildung 10 dargestellt.

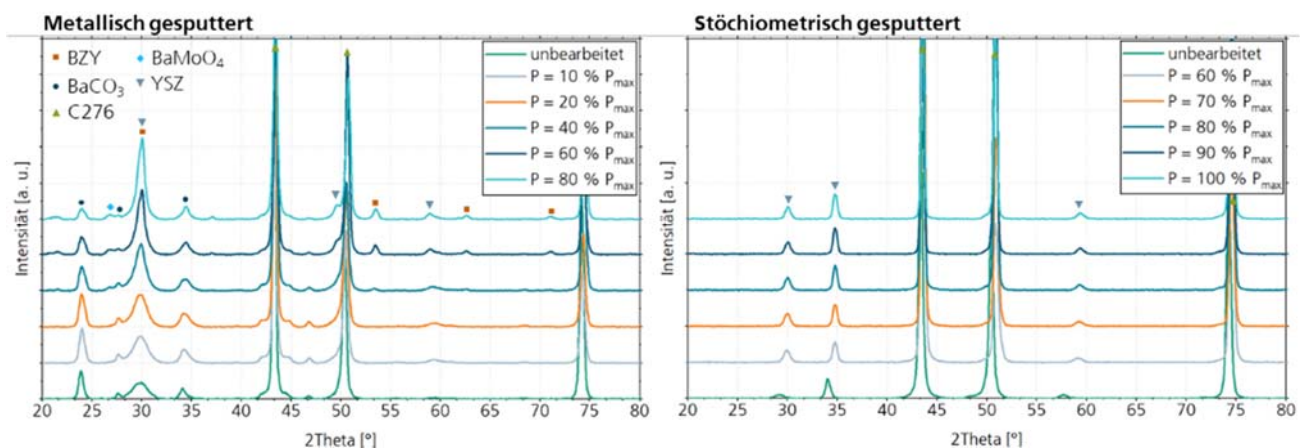


Abbildung 10: Diffraktogramme einer metallisch gesputterten und einer stöchiometrisch gesputterten Elektrolytschicht auf C276-Flachsubstraten. Laserbearbeitung erfolgt mittels Faserlaser.

Sowohl im Ausgangszustand als auch nach der Laserbearbeitung unterscheiden sich die beiden Proben deutlich voneinander. Für die metallisch gesputterte Probe wird vor der Laserbearbeitung neben dem Substratmaterial vor allem  $\text{BaCO}_3$  und amorphes bzw. teilkristallines BZY beobachtet. In Folge der Laserbearbeitung wird eine Abnahme des  $\text{BaCO}_3$ -Anteils bei gleichzeitiger Steigerung der Kristallinität von BZY beobachtet. Außerdem führt die Laserbearbeitung insbesondere bei großen Laserleistungen zu der Bildung unerwünschter Nebenphasen in Form von YSZ und  $\text{BaMoO}_4$ . Anhand lichtmikroskopischer Aufnahmen wird eine Rissbildung und teilweise Delamination der Schicht vom Substratmaterial beobachtet. Im Gegensatz dazu liegt die stöchiometrisch gesputterte Elektrolytschicht in einem reinphasigen Zustand vor. Neben dem Substratmaterial werden nur YSZ zugeordnete Reflexe gemessen. Die Zielphase BZY wird demnach nicht beobachtet. Der Grund hierfür ist die Stöchiometrie der abgeschiedenen Schicht. Beim Sputtern mit einem oxidischen Target kann es zu einem Defizit des Ba-Anteils kommen.

Um dieses Ba-Defizit auszugleichen, wurde eine weitere Versuchsreihe mit Proben, welche mit einem Ba-Überschuss gesputtert wurden, durchgeführt. Um eine homogenere Bearbeitung zu ermöglichen, wurde für die im Folgenden vorgestellten Versuchsreihen außerdem der „Diodenlaser“-Versuchsstand mit integrierter Prozessregelung eingesetzt. Die Diffraktogramme von unbearbeiteten und bearbeiteten Feldern derart abgeschiedener Schichten sind in Abbildung 11 dargestellt.

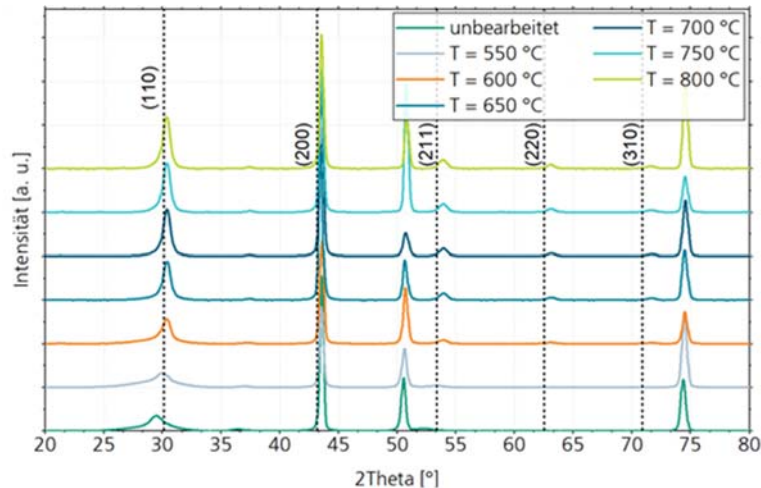


Abbildung 11: Diffraktogramme einer stöchiometrisch gesputterten Elektrolytschicht mit Ba-Überschuss auf C276-Flachsubstraten. Laserbearbeitung erfolgt mittels Diodenlaser.

Im Gegensatz zu den ohne Ba-Überschuss gesputterten Proben können die Schichten mittels der Laserbearbeitung in die Zielphase überführt werden. Eine Steigerung der Regeltemperatur bis zu  $T = 700\text{ °C}$  führt dabei zu größeren Reflexen der Zielphase und damit zu einer größeren Kristallinität.

Aufgrund der langen Prozesszeiten des oxidischen Sputterns (Sputterzeit für Proben aus Abbildung 11: 36 h) sowie der Instabilität des oxidischen Targets wurde im weiteren Projektverlauf das metallische Sputtern priorisiert. Um die bei bisherigen Versuchen beobachtete Delamination sowie die Bildung von  $\text{BaCO}_3$  zu vermeiden, wurden ein zusätzlicher Pre-Annealing-Schritt zwischen Schichtabscheidung und Laserbearbeitung durchgeführt.

Die aufgenommenen Diffraktogramme von unbearbeiteten und bearbeiteten Feldern derart abgeschiedener Schichten sind in Abbildung 12 aufgetragen. Außerdem ist eine Fotoaufnahme der Probe dargestellt.

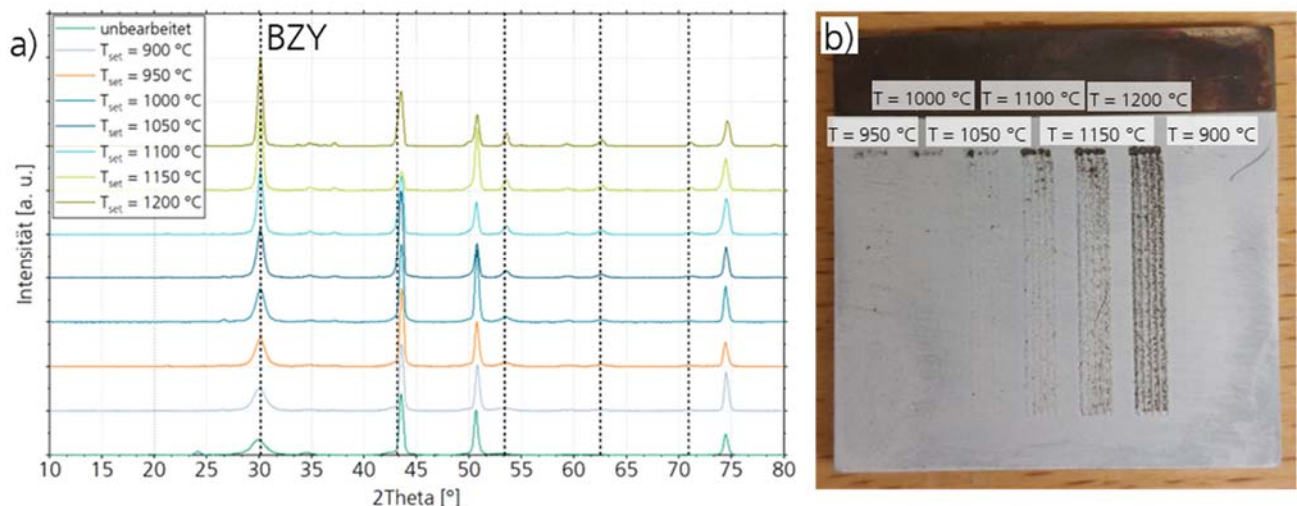


Abbildung 12: a) Diffraktogramme einer pre-annealten metallisch gesputterten Elektrolytschicht auf C276-Flachsubstraten. Laserbearbeitung erfolgt mittels Diodenlaser. b:Fotoaufnahme der Probe nach Laserbearbeitung

Im Vergleich zu den zuvor bearbeiteten metallisch gesputterten Proben ist der  $\text{BaCO}_3$ -Anteil der unbearbeiteten Schicht deutlich kleiner. Dies wird auf den zusätzlich angewandten Pre-Annealing-Schritt zurückgeführt. Eine Steigerung der Regeltemperatur führt zu einem Anstieg der Kristallinität der BZY-Phase. Ab einer

Regeltemperatur von ca. 1000 °C wird anhand der XRD-Messungen die Bildung von Nebenphasen beobachtet. Der Anteil dieser ist allerdings deutlich kleiner als in bisherigen Versuchen mit mittels metallischem Sputtern abgeschiedenen Schichten. Allerdings wird ab einer Regeltemperatur von ca. 1100 °C eine starke Verfärbung der bearbeiteten Schicht beobachtet, welche auf eine strukturelle Degradation der Schicht zurückgeführt wird.

Um den Einfluss der Anodenschicht auf den Prozess zu untersuchen, werden in einer weiteren Versuchsreihe Schichtsysteme aus einem C276-Modellsubstrat, einer gesputterten Anodenschicht und einer pre-annealten Elektrolytschicht bearbeitet. Die Diffraktogramme (a) so wie Lichtmikroskopaufnahmen (b) der so bearbeiteten Schichten sind in Abbildung 13 dargestellt.

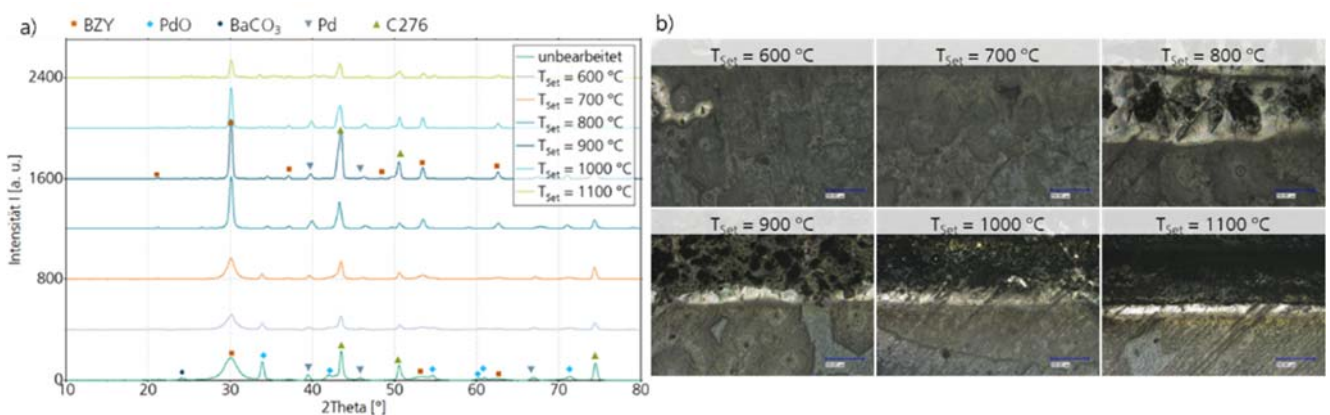


Abbildung 13: a: Diffraktogramme eines Schichtsystems aus C276-Substrat/AgPd-Anode/BZY-Elektrolyt. Laserbearbeitung erfolgt mittels Diodenlaser. b: Lichtmikroskopaufnahmen der bearbeiteten Schichten

Die Anodenschicht liegt im unbearbeiteten Zustand in Form von Pd<sub>1-x</sub>Ag<sub>x</sub>O und Pd<sub>1-x</sub>Ag<sub>x</sub> vor. In Folge der Laserbearbeitung nimmt der Anteil der Pd<sub>1-x</sub>Ag<sub>x</sub>O-Phase ab und der der Pd<sub>1-x</sub>Ag<sub>x</sub> zu. Außerdem wird eine Steigerung der Kristallinität der BZY-Schicht mit steigender Regeltemperatur beobachtet. Ein Maximum wird bei einer Regeltemperatur von 900 °C erzielt. Dies geht allerdings mit einer Verfärbung der bearbeiteten Schicht einher. Ab 800 °C werden außerdem Risse innerhalb der Schicht beobachtet. Zusammenfassend wird ein vernachlässigbarer Einfluss der Anodenschicht auf das Bearbeitungsergebnis festgestellt. Um der beobachteten Rissbildung entgegenzuwirken, wurde unter anderem der Einsatz einer Vorheizung der zu bearbeitenden Probe auf bis zu 600 °C untersucht. Diese Vorheizung wurde mittels Heizplatte realisiert. Durch den Einsatz einer Vorheizung konnte die Rissbildung deutlich verringert werden. Der Ansatz wurde aufgrund der sehr eingeschränkten Anwendbarkeit in der Bearbeitung der vorgesehenen tubularen Substraten jedoch nicht weiterverfolgt.

Eine erste Halbzelle mit einem funktionalen Schichtsystem wurde auf einer planaren, porösen C276-Tablette aufgebaut. Das Schichtsystem besteht aus der porösen C276-Tablette, einer LSTN-Ausgleichsschicht, der AgPd-Anodenschicht sowie einer BZY-Elektrolytschicht. Das Annealing der Ausgleichsschicht sowie das Pre-Annealing der BZY-Schicht erfolgte konventionell mittels Ofens. Anschließend wurde die Probe wie in den zuvor vorgestellten Versuchsreihen mittels Laserstrahlung bearbeitet. Dafür wurde eine Regeltemperatur von 900 °C und eine Vorschubgeschwindigkeit von 360 mm/min verwendet. Das Diffraktogramm (a) sowie eine Lichtmikroskopaufnahme (b) und eine Fotoaufnahme (c) der bearbeiteten Probe sind in Abbildung 14 dargestellt.

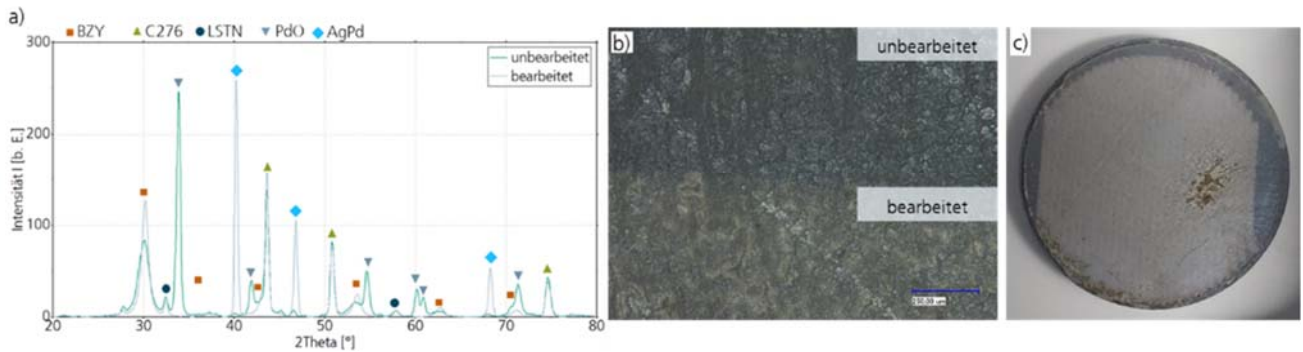


Abbildung 14: a: Diffraktogramm eines Schichtsystems aus poröser C276-Tablette/LSTN-Ausgleichsschicht/AgPd-Anode/BZY-Elektrolyt. Laserbearbeitung erfolgt mittels Diodenlaser. b: Lichtmikroskopaufnahme der bearbeiteten und unbearbeiteten Schicht. c: Fotoaufnahme der bearbeiteten Probe

Wie bei den zuvor vorgestellten Versuchen wird in Folge der Bearbeitung eine Steigerung der Kristallinität der BZY-Schicht und eine Reduktion der oxidisch vorliegenden Anode beobachtet. Der in Foto- und Lichtmikroskopaufnahme beobachtete Farbumschlag wird auf die in Folge der Bearbeitung metallisch vorliegende Anode zurückgeführt. In Folge der thermischen Isolation durch die Ausgleichsschicht wird eine deutlich kleinere Laserleistung zum Erreichen der angestrebten Regeltemperatur benötigt. Dies führt teilweise zu einer instabileren Prozessregelung und zu einzelnen Ausreißern der gemessenen Temperatur.

Das auf planaren Substraten entwickelte Verfahren wurde in einem nächsten Schritt auf tubulare Substrate übertragen. Dafür wurden seitens des INP Proben mit einem Schichtsystem aus einem tubularem C276-Substrat, einer LSTN-Ausgleichsschicht, einer AgPd-Anodenschicht sowie einer BZY-Elektrolytschicht zur Verfügung gestellt. Auf diesen wurden Felder mit verschiedenen Regeltemperaturen bearbeitet. Aufgrund der tubularen Form der Substrate sind XRD-Messungen der bearbeiteten Felder nur sehr eingeschränkt möglich. Die Charakterisierung der bearbeiteten Schichten erfolgt daher vor allem mittels Lichtmikroskopie. Die Lichtmikroskopaufnahmen der bearbeiteten Felder sind in Abbildung 15 dargestellt.

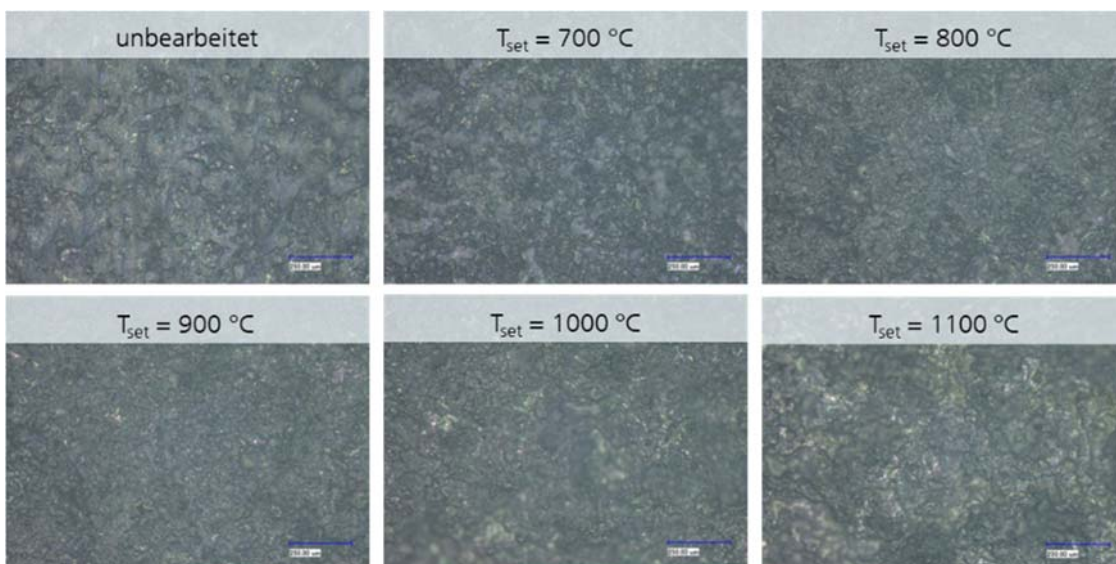


Abbildung 15: Lichtmikroskopaufnahmen eines Schichtsystems aus tubularem porösem C276-Substrat/LSTN-Ausgleichsschicht/AgPd-Anode/BZY-Elektrolyt. Laserbearbeitung erfolgt mittels Diodenlaser.

Anhand der Lichtmikroskopaufnahmen wird nur ein kleiner Einfluss der Regeltemperatur auf das Bearbeitungsergebnis beobachtet. Ab einer Regeltemperatur von 900 °C wird eine leichte metallische Verfärbung

beobachtet. Diese wird wie zuvor beschrieben auf die Reduktion der Anodenschicht zurückgeführt. Rissbildung oder Delamination wird nicht festgestellt. In weiteren Versuchsreihen wurde die LSTN-Schichtdicke erhöht, um ein vollständiges Auffüllen der Poren innerhalb des Substrats zu gewährleisten und somit die Gasdichtheit der Elektrolytschicht zu ermöglichen. Dies führte allerdings zu einer Delamination innerhalb der LSTN-Schicht. Diese erfolgt teilweise bereits vor der Laserbearbeitung während des Transports der Proben.

Des Weiteren führt der Einsatz von tubularen Substraten zur weiteren Verkleinerung der zum Erreichen der Regeltemperatur notwendigen Laserleistung in Folge der thermischen Isolation. Um dies zu verdeutlichen sind die gemessene Temperatur sowie die vom verwendeten Regler vorgegebene Laserleistung für die Bearbeitung verschiedener Schichtsysteme in Abbildung 16 dargestellt.

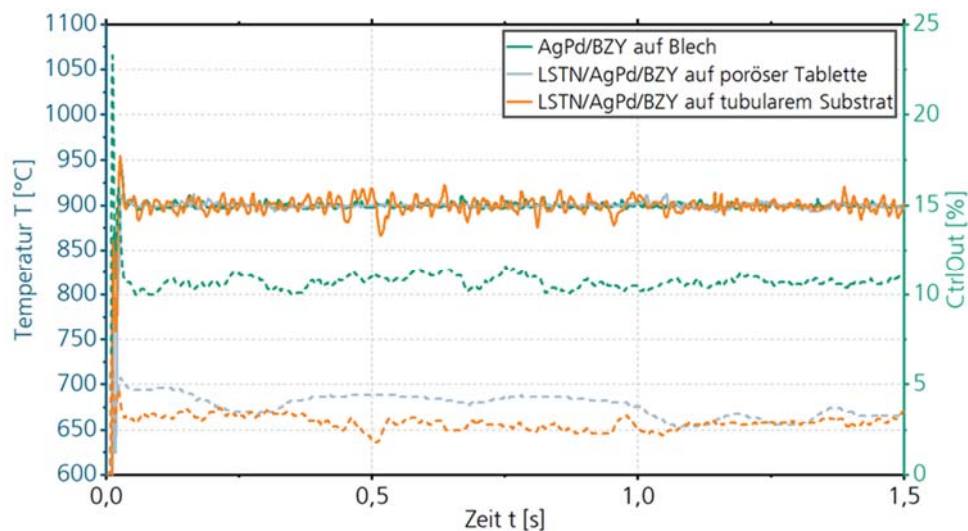


Abbildung 16: Gemessene Temperatur und vom eingesetzten Regler vorgegebene Laserleistung bei der Bearbeitung verschiedener Schichtsysteme.

Wie zuvor beschrieben wird für das Erreichen der Regeltemperatur (für alle Schichtsysteme 900 °C) für die porösen Substraten eine deutlich kleinere Laserleistung benötigt. Diese beträgt für die Bearbeitung der tubularen Probe ca. 2,5 % der maximalen Laserleistung. Da die Einstellung der Laserleistung in 0,1 %-Schritten erfolgt führen schon kleine Anpassungen der Laserleistung zu größeren Ausschlägen der gemessenen Temperatur von ca. 20 °C.

#### 1.4.6 AP 3.5: Kristallogr. Analyse Elektrolyt (ILT)

##### Durchgeführte Arbeiten

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

#### 1.4.7 AP 3.5: Kristallogr. Analyse Elektrolyt (INP)

Die durchgeführten Arbeiten und erzielten Ergebnisse sind bereits direkt im Zusammenhang mit der Produktion des Elektrolyten im Abschnitt zu AP 3.5 beschrieben.

#### 1.4.8 AP 3.6 Elektrochem. Analyse Elektrolyt (ZBT)

##### Durchgeführte Arbeiten

Zur Untersuchung der elektronischen Leitfähigkeit des Schichtsystems wurde AC Impedanzspektroskopie durchgeführt. Ein entsprechend geeigneter Impedanz-Messjig stand dem Konsortium noch aus einem Vorgängerprojekt zur Verfügung. Das Schichtsystem (C273-Metallsubstrat | LSTN-Buffer | AgPd-Elektrode | BZY20-Elektrolyt | Pt-Gegenelektrode) wurde mittels federbasierten Pt-Stromsammlern eingespannt und mithilfe eines Autolab Potentiostat gemessen. Jede Probe wurde im Messbereich von 100 – 550 °C im 50 °C Schritten von 0.1 Hz bis 10 MHz. Jede Probe wird zunächst auf 550 °C erhitzt und dort 24 h in 5 % /Ar ausgelagert. Zwischen allen Messungen liegen jeweils 2 Stunden Zeit um die Probe ins Gleichgewicht zu bringen. Anschließend wurden die gesammelten Daten über einen äquivalenten Schaltkreis aus drei in Reihe stehenden Parallelschaltungen aus Konstant-Phase-Element und Widerstand geplottet (siehe Abbildung 17a).

##### Erzielte Ergebnisse

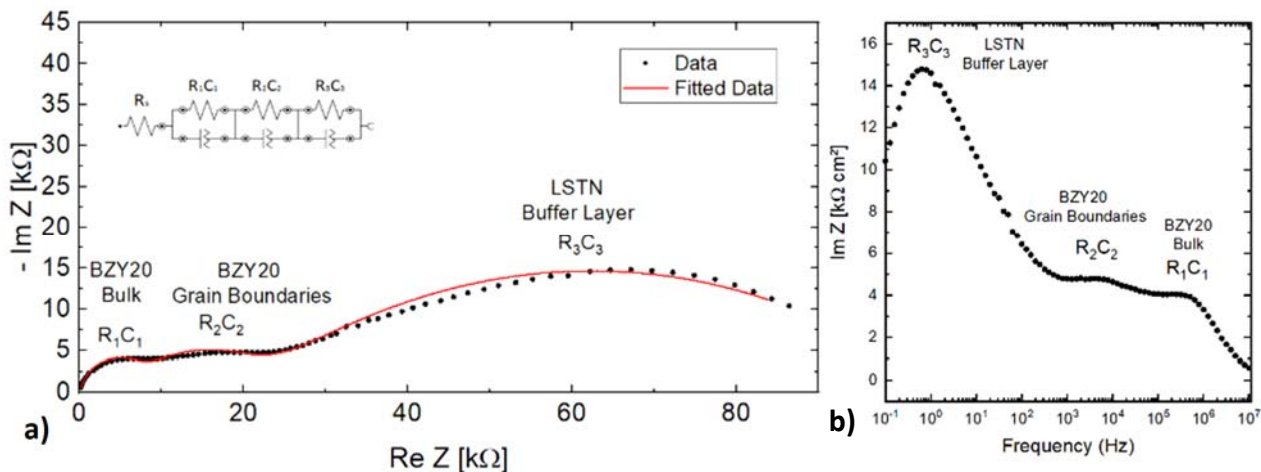


Abbildung 17: a) Nyquist-Plot und b) spektroskopischer Graph eines typischen im Project hergestellten C273-Metallsubstrat | LSTN-Buffer | AgPd-Elektrode | BZY20-Elektrolyt Schichtsystems. Die Daten können über einen äquivalenten Schaltkreis, wie in a) abgebildet gefittet werden, worüber Rückschlüsse auf die zugrunde liegenden Leitungsmechanismen und Schichten gezogen werden.

Im Hochfrequenzbereich des Nyquist-Graphen (Abb. 17 a) ist ein kleiner Bogen sichtbar, der dem BZY20-Bulk zugeordnet werden kann ( $R_1C_1$ ). Daran schließt sich ein zweiter, breiterer Beitrag bei niedrigeren Frequenzen an, typisch für Korngrenzenprozesse in BZY20 ( $R_2C_2$ ). Der mit Abstand größte Anteil der Impedanz stammt jedoch aus dem niederfrequenten, groß ausgeprägten Bogen, der im Plot als dominierende Halbkugel erscheint und dem LSTN-Bufferlayer (und/oder dessen Grenzflächen im Stack) zugeordnet ist ( $R_3C_3$ ). Aus der Lage der Bögen ergibt sich qualitativ: Bulk < Korngrenzen  $\ll$  LSTN-Beitrag. Der Gesamtwiderstand wird somit in dieser Messkonfiguration primär durch die LSTN-Schicht bzw. die zugehörigen Interfaces begrenzt (z. B. durch Grenzflächenpolarisation/Space-Charge-Effekte, Kontakt- und Mikrostruktureinflüsse oder eine im Reduktions-/Feuchtfenster eingeschränkte effektive Leitfähigkeit der LSTN-Schicht). Diese Information spiegelt sich auch im Bode-Plot (Abb. 18 b) wieder, wobei ca. 80 % des Gesamtwiderstandes auf die LSTN Schicht zurückfallen. Die errechnete Leitfähigkeit des Elektrolyten ergibt sich zu  $(1.83 \pm 0.19) \cdot 10^{-4} \text{ S} / \text{cm}^2$  für den Bulk und  $(8.6 \pm 1.0) \cdot 10^{-5} \text{ S} / \text{cm}^2$  für die Korngrenzen. Dieses Verhältnis ist typisch für Schichtdicken im  $\mu\text{m}$  Bereich bei denen die Korngröße im Verhältnis zur Dicke nicht vernachlässigbar ist. Beide Phänomene zeigen auch die für sie jeweil typische Kapazität von  $C_1 = (6.9 \pm 2.4) \cdot 10^{-11} \text{ F}$  für die Körner bzw.  $C_2 = (3.6 \pm 1.3) \cdot 10^{-9} \text{ F}$  für die Korngrenzen. Die LSTN-Schicht hat hingegen eine um eine Größenordnung schlechtere Leitfähigkeit von  $(1.43 \pm 0.12) \cdot 10^{-5} \text{ S} / \text{cm}^2$  bei einer Kapazität von  $(4.41 \pm 0.37) \cdot 10^{-6} \text{ F}$ . Die Zuordnung wird durch die charakteristischen Frequenzbereiche gestützt (siehe Abb. 17 b). Der größte  $\text{Im}(Z)$ -Anteil liegt im niederfrequenten Bereich um  $\sim 10^0$  Hz, was zum LSTN-Prozess passt und auf eine große Zeitkonstante

(langsamer Prozess) hinweist. Im mittleren Frequenzfenster ( $\approx 10^2$ – $10^4$  Hz) zeigt sich der Korngrenzenanteil des BZY20 als Schulter/Plateau, während der Bulk-Anteil erst im Hochfrequenzbereich ( $\approx 10^5$ – $10^6$  Hz) abklingt. Insgesamt ist das Verhalten typisch für einen protonenleitenden Keramikelektrolyten (BZY20) unter feuchtreduzierender Atmosphäre, bei dem Bulk- und Korngrenzenleitung getrennt auflösbar sind, während ein zusätzlicher, stark dominanter niederfrequenter Beitrag durch die Grenzflächenregion eingeführt wird.

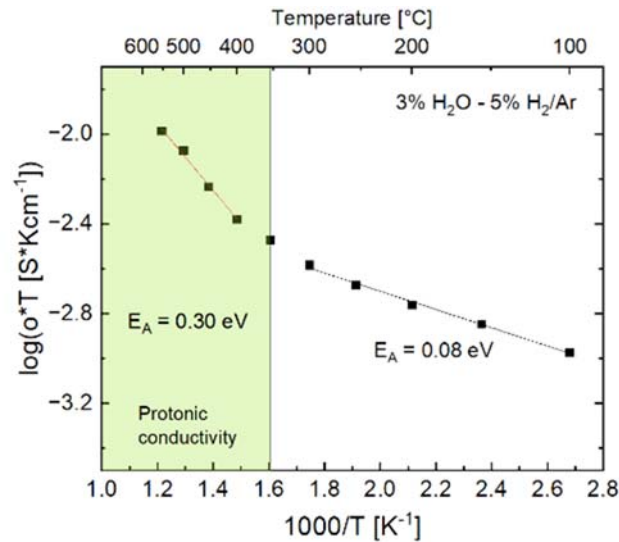


Abbildung 18: Arrhenius-Graph des BZY20-Elektrolyten mit der zugehörigen Aktivierungsenergie in zwei Temperaturbereichen.

Der Arrhenius-Plot zeigt  $\log_{10}(\sigma \cdot T)$  in Abhängigkeit von  $1000/T$  unter 3% H<sub>2</sub>O in 5% H<sub>2</sub>/Ar, also Bedingungen, unter denen BZY20 typischerweise überwiegend protonisch leitet über folgende Prozesskette:

*Hydratation → Bildung von photonischen Defekten → Transport via Protonen-Hopping*

Auffällig ist ein Knick bzw. eine klare Aufteilung in zwei lineare Temperaturbereiche, d. h. zwei unterschiedliche scheinbare Aktivierungsenergien:

- Hochtemperaturbereich ( $\approx 400$ – $600$  °C;  $1000/T \approx 1.2$ – $1.6$  K<sup>-1</sup>): Die Daten folgen gut einer Arrhenius-Geraden mit  $E_A \approx 0,30$  eV. Diese Größenordnung liegt im typischen Fenster für Bulk-Protonentransport in BaZrO<sub>3</sub>-basierten Protonenleitern, bei dem die Temperaturabhängigkeit vor allem durch die Migrationsbarriere der Protonen bestimmt ist.
- Niedertemperaturbereich ( $\approx 100$ – $300$  °C;  $1000/T \approx 1.7$ – $2.7$  K<sup>-1</sup>): Hier ergibt sich eine deutlich flachere Steigung mit  $E_A \approx 0,08$  eV. Das bedeutet:  $\sigma \cdot T$  ändert sich nur schwach mit  $T$ , also eine sehr geringe scheinbare Barriere. Die Hydratation ist exotherm, d.h. bei sinkender Temperatur steigt die Protonenkonzentration an. Allerdings sind bei den niedrigen Temperaturen die Bewegung der Protonen praktisch eingefroren, weshalb sich die Leitfähigkeit nicht weiter drastisch verringert mit abnehmender Temperatur.

Der Knick um  $\sim 350$  °C markiert damit den Übergang von einem Bereich, in dem Protonenmobilität dominiert (steilere Steigung), zu einem Bereich, in dem Ladungsträgerkonzentration/Serienanteile stärker ins Gewicht fallen (flachere Steigung). Insgesamt ist die protonische Leitfähigkeit normiert auf die Länge um zwei Größenordnungen schlechter, als typische in der Literatur angegebene Werte für Bulktabletten. Dies ist sehr wahrscheinlich auf die Phasenunreinheiten zurück zu führen. Für die Ammoniaksynthese im Projektvorhaben ist dies jedoch ausreichend, da der limitierende Schritt im Prozess an der Kathode stattfindet und überschüssige Protonen direkt in Wasserstoff umgewandelt werden würden.

## 1.5 AP 4: Entwicklung Verfahren Kathode

### 1.5.1 AP 4.1: Materialanpassung und -herstellung (ZBT)

#### Durchgeführte Arbeiten

Es wurden Elektrolyt (BZCY72) und Katalysator ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) Pulver sowie die Dispergiermittel Polyvinylpyrrolidon (PVP) Ölsäure (OA) und Xanthan bezogen. Aus diesen wurden Dispersionen unterschiedlicher Beladung hergestellt und mittels Ultraschallbad (USB), Scherkraft-Dispergierer und Rührer dispergiert. Die resultierenden Dispersionen wurden bezüglich Stabilitätsdauer und der Möglichkeit zur thermischen Entfernung der Dispergiermittel untersucht. Die Versuche zur Herstellung der Kathodendispersion bestanden in der getrennten Betrachtung von Katalysator und Elektrolyt Teildispersion, die im Nachgang zur Gesamt Kathodendispersion kombiniert wurden.

#### Erzielte Ergebnisse

Die beiden Feststoffe BZCY72 und  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  verbleiben ohne zusätzliche Dispersionsmittel nur wenige Minuten in Dispersion und Sedimentieren im Anschluss vollständig. Eine Verwendung innerhalb der Ultraschallsprühinheit ist somit nicht möglich und bedarf Anpassungen.

Zunächst wurde die Herstellung der Katalysator Dispersion untersucht. Das bezogene Eisenoxid Pulver besteht aus Eisen(II,III)-oxid Partikeln mit einem Durchmesser von 50-100 nm. Die vergleichsweise hohe Partikelgröße für nanopartikuläre Dispersionen zusammen mit der Eigenschaft zur Ausbildung geringer Oberflächenladungen in Abhängigkeit des pH-Wertes führt zu einer schlechten elektrostatischen Stabilisierung der Partikel. Im Folgenden werden deshalb lediglich Untersuchungen zur sterischen Stabilisierung betrachtet. PVP zeigt, durch die Inkompatibilität der funktionellen Gruppen des Polymers mit den aktiven Zentren der Partikeloberfläche, keine Adsorption auf dem Eisenoxid. Dennoch kann die Zugabe von PVP die Stabilität der Dispersion erhöhen, indem es in wässriger Lösung der Sedimentation der Partikel entgegenwirkt. Es konnten allerdings keine Dispersionen mit einer Stabilitätsdauer von mehr als 5 min hergestellt werden, was weiterhin unzureichend ist. Eine Verwendung von Xanthan führt zu ausreichender Stabilitätsdauer, steigert allerdings auch die Viskosität. Abscheidungen mittels Ultraschallsprühbeschichter führten zu einer fluktuierenden Förderate sowie daraus resultierenden Inhomogenitäten der Schicht. Die beschleunigte Trocknung nach Abscheidung durch die Beheizung des Substrates führt in Kombination mit dem starken Quellverhalten des Xanthans zur partiellen Delamination der Schicht. Eisenoxid zeigt eine gute Kompatibilität zu Ölsäure hinsichtlich Oberflächenadsorption und kann mit dieser starke Bindungen eingehen. Innerhalb der Stabilitätsversuche zeigte sich, dass eine Funktionalisierung von bereits synthetisierten Eisenoxid Partikeln nicht möglich ist. Vorhandene Agglomerate können vor Zugabe der Ölsäure nicht aufgebrochen werden, wodurch die Partikel nicht einzeln beschichtet und stabilisiert werden und sich kein monodisperses System ergibt. Die vollständige Funktionalisierung von Nanopartikeln mittels Ölsäure ist ausschließlich im Syntheseprozess der Partikel möglich, sodass bereits zu diesem Zeitpunkt eine Agglomeration verhindert wird. Die Herstellung von nanoskalierten Eisenoxid Partikeln einer festgelegten Größenverteilung übersteigt den im Projekt vorgesehenen Arbeitsaufwand, weshalb an dieser Stelle eine kommerziell erhältliche, hoch beladene, wässrige und mit Ölsäure stabilisierte Eisen(II,III)-oxid Dispersion bezogen wurde. Diese kann durch Verdünnung auf beliebige Feststoffgehalte eingestellt werden und weist eine geringere Partikelgröße von 7 nm auf.

Zur Herstellung von BZCY72 Dispersionen ist PVP als Dispergiermittel geeignet. Es adsorbiert auf der Oberfläche, wodurch sterisch stabilisierte Partikel entstehen. PVP stabilisiert die Partikel in wässriger Umgebung

für einen Zeitraum von mehreren Stunden hinreichend gut, wodurch es sich zur Herstellung der Kathodendispersion eignet. Eine weitere Verbesserung der Stabilitätsdauer auf bis zu einen Tag wird bei Dispergierung in Ethanol erreicht. Die geringere Löslichkeit von PVP sowie die geringere Polarität führt zu einer besseren Adsorption auf der Partikeloberfläche und somit zu länger stabilen Dispersionen. Da sich diese alkoholbasierte Dispersion nicht mit der bezogenen wässrig basierten  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  Dispersion kombinieren lässt wird diese Möglichkeit verworfen.

Für die Herstellung der Gesamtdispersion ergibt sich somit ein mehrstufiger Prozess. Entsprechend Abbildung 19 werden BZCY und Polyvinylpyrrolidon (PVP) Pulver separat in Wasser dispergiert und gelöst. Die Zugabe der PVP Lösung zu dem weiterhin im Ultraschallbad (USB) befindlichem BZCY resultiert in der höchsten Stabilitätsdauer sowie der besten Reproduzierbarkeit dieser. Die abschließende Zugabe der  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  Teildispersion innerhalb des USB verhindert Wechselwirkungen zwischen beiden Dispersionen und ergibt eine, über mehrere Stunden stabile, homogene Gesamtdispersion. Zur Verwendung innerhalb der Beschichtungsversuche wird diese Routine vorab durchlaufen und für jeden Prozess neu angesetzt. Die gesamt Feststoffbeladung beträgt 0,5 wt.% mit einem Verhältnis beider Feststoffe von 1:1.

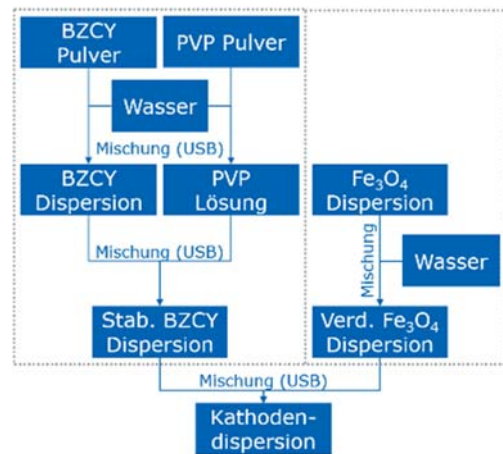


Abbildung 19: Ablaufdiagramm zur Herstellung der Kathoden- sowie Gesamtdispersionen.

### 1.5.2 AP 4.2: Sprühverfahren (ZBT)

#### Durchgeführte Arbeiten

Für die Durchführung der Arbeiten dieses Arbeitspaketes wird eine bereits vorhandene Ultraschallsprühinheit verwendet. Diese dosiert ein abzuschheidendes Medium (in diesem Fall die Kathodendispersion) über eine Spritzenpumpe zum Sprühkopf. Beim Austritt aus diesem werden durch die Ultraschallanregung feine Tropfen einheitlicher Größe abgelöst und über einen Stickstoffstrom auf die Probenoberfläche befördert. Bei der Entwicklung des Sprühverfahrens müssen Prozessparameter vorgegeben werden, sodass das Trägermedium im Anschluss an die Abscheidung verdampft. Auf diese Weise verbleibt der Feststoff am Ort der Abscheidung und die Schichtqualität kann über die verbleibenden Parameter eingestellt werden. Hierbei kann durch die Auftragung mehrerer Schichten die abgeschiedene Menge gesteuert und durch die Variation der Sprühparameter die Struktur der Schicht beeinflusst werden. Nach dem Auftragen mehrerer Schichten wird eine Pyrolyse bei  $500^\circ\text{C}$  mittels einer Heizplatte durchgeführt, um die Dispergiermittel zu entfernen.

Die Beschichtungseinheit wurde ausschließlich zur Einbindung planarer Proben entworfen und bedarf zur Umsetzung des Vorhabens eine Anpassung. Zu diesem Zweck wurde eine Rotationsvorrichtung konstruiert und aufgebaut.

Der weitere Entwicklungsprozess gliederte sich in vier Stufen. Zu Beginn wurde eine erste Prozessentwicklung auf planaren Modellsubstraten durchgeführt. Zum Einsatz kamen planare Aluminiumoxid Substrate sowie mit Yttrium dotiertem Bariumzirkonat beschichtete Wafer aus Yttrium stabilisiertem Zirkonoxid. Durch die Abscheidung der Kathodendispersion konnte der Prozess grundlegend eingestellt und Wechselwirkungen

zwischen Elektrolyt und Kathode betrachtet werden. Vernachlässigt wurde an dieser Stelle der Einfluss verschiedener thermischer Ausdehnungskoeffizienten und eines porösen Untergrundes. Im folgenden Schritt wurde der Prozess auf planare Substrate des Zielmaterialsystems übertragen. Von den Projektpartnern beschichtete GKN-Tabletten mit LSTN Ausgleichsschicht, Anode und Elektrolyt dienten als Substrat um auch die zuvor vernachlässigten Wechselwirkungen zu betrachten. Zur Verwendung des Prozesses für rohrförmige Proben wurde dieser mittels rohrförmiger Modellsubstrate (Edelstahlrohr) angepasst. Zuletzt wurden die gewonnenen Erkenntnisse verwendet, um die finale Beschichtungsroutine für die rohrförmigen Membran Elektroden Einheiten zu erarbeiten.

### Erzielte Ergebnisse

Die Homogenität der Kathodenschicht auf planaren Modellsubstraten konnte durch den Prozess optimiert werden. Über die Fläche kommt es zu keinen signifikanten Materialansammlungen auf der Mikroskala (s. Abbildung 20 a). Aufgrund der Abscheidung auf einem dichten Substrat musste eine geringe Depositionsrates in Kombination mit einer hohen Schichtanzahl gewählt werden. Es ergibt sich eine Schicht mit gleichmäßiger Porenstruktur und Schichtstärke (s. 20 b, c). Die Stabilisierung über PVP führt dazu, dass eine Bildung von Agglomeraten und das Sedimentieren des Feststoffs unterdrückt wird. Nach Verdunsten des Trägermediums ergeben sich somit äußerst homogene Schichten. Ein weiterer Einfluss des PVP zeigt sich nach der Pyrolyse bei 500 °C. Das Polymer fungiert als Porenformer und gewährleistet die Porosität der Kathode. Basierend auf den Zelltests lässt sich diese variabel anpassen. Eine Verringerung des PVP-Anteils ist nicht möglich, da die Stabilität der Dispersion dann nicht gegeben ist. Der Anteil kann um das 10-fache der aktuellen Konzentration erhöht werden ohne Dispersionsstabilität oder das Haftvermögen der resultierenden Schicht zu verringern. Demnach ergibt sich ein Bereich für mögliche PVP Konzentrationen um Einfluss auf die Porenstruktur der Kathode zu nehmen und die Porosität weiter zu erhöhen. Des Weiteren ist auf der Querschnittsaufnahme ein gutes Haftvermögen zwischen Elektrolyt und Kathode zu erkennen (s. Abbildung 20 c).

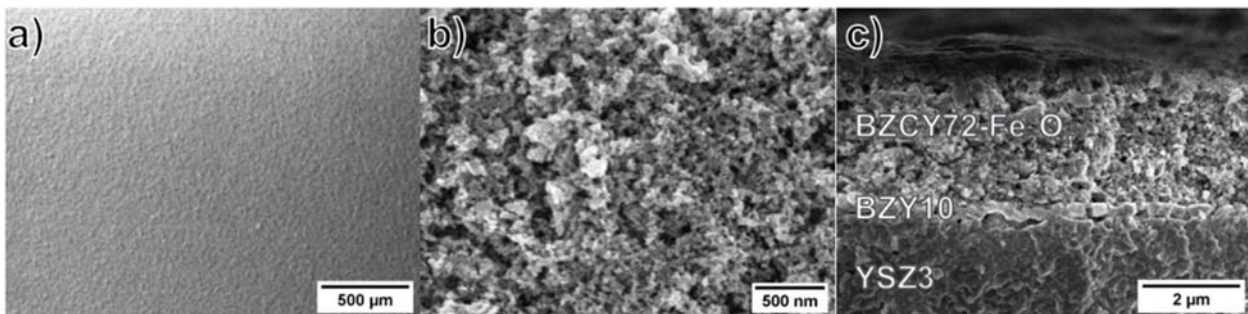


Abbildung 20: a/b) REM Aufnahme der auf YSZ3/BZY10 abgeschiedenen BZCY72-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-Dispersion in der Aufsicht und c) im Querschnitt mit gekennzeichneten Schichten.

Der Prozess konnte ohne Veränderung auf das planare Ziel Materialsystem übertragen werden. Durch die unterschiedlichen thermischen Ausdehnungskoeffizienten und damit verbundenen Spannungen kam es zu keinen großflächigen Delaminationen oder Rissbildung. Auf der Mikroskala können Delaminationen und Risse allerdings festgestellt werden (s. Abbildung 21).

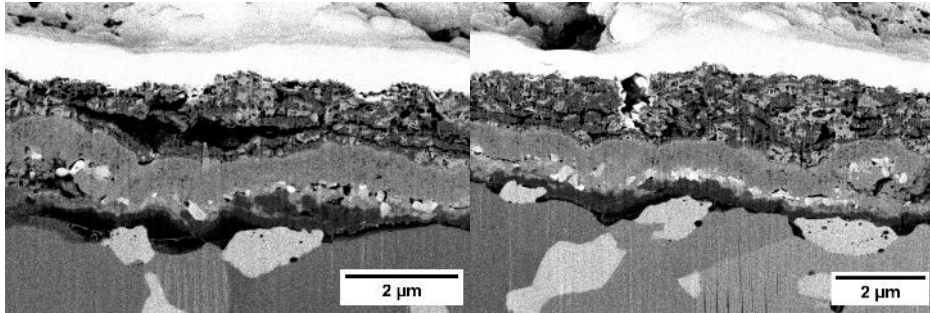


Abbildung 21: REM-Querschnittsaufnahme des vollständigen Schichtsystems in planarer Geometrie vor der Laserbehandlung.

Die Größte Herausforderung birgt an dieser Stelle das Interface zwischen dem metallischen Substrat und der ersten abgeschiedenen Schicht des Systems. Abhängig von der Schichtstärke des LSTN kommt es hier vermehrt zu einer Ablösung. Bei geringer LSTN Schichtstärke bleibt das darüber liegende Schichtsystem allerdings intakt und kann ohne daraus resultierender Defekte weiter beschichtet werden. Es zeigen sich zudem Delaminationen innerhalb der Kathodenschicht. Durch die Auftragung dieser in mehreren Zyklen mit zwischengelagerter Pyrolyse kommt es zu einer verringerten Haftung zwischen den einzelnen Schichten. Diese Interfaces zeichnen sich im Querschnitt ab und brechen teilweise auseinander. Die Integrität des gesamten Schichtsystems bleibt hier jedoch weiterhin vorhanden, wodurch es zu keinen großflächigen Ablösungen der Kathode kommt. Auffallend ist an dieser Stelle auch die sehr gute Anhaftung der ersten aufgetragenen Kathodenschicht auf dem Elektrolyten. Bei diesem Interface konnte an keiner Stelle eine Delamination beobachtet werden.

Zur Einbindung rohrförmiger Substrate in die Ultraschallsprüheinheit wurde ein entsprechender Aufbau entworfen und umgesetzt, der die gleichmäßige Beschichtung entlang des Umfangs rotationssymmetrischer Proben ermöglicht. Bedingungen für die Anwendung bestehen in einer Möglichkeit zur Rotation, Beheizung und der Beschränkung des beschichteten Bereichs. Gelöst wurde dies entsprechend Abbildung 22 a-b mit einer Beheizung über einen innenliegenden Heizdraht, dem Antrieb über einen Getriebemotor und Rotation um ein PTFE Gleitlager, sowie der Platzierung innerhalb eines ausgesparten Edelstahlrohres zur Maskierung der Fläche. Die Innentemperatur wird auf 200 °C geregelt, um ein schnelles Verdampfen des Trägermediums bei Auftreffen auf die Oberfläche zu gewährleisten und der treibenden Kraft des Stickstoffstroms entlang des Substratumfangs entgegenzuwirken. Der Getriebemotor dreht die Probe mit konstanter Rotationsgeschwindigkeit, während der Sprühkopf sich entlang der Substratachse bewegt. Durch beide Bewegungen wird die Schicht spiralförmig aufgetragen, wobei die Abstimmung der Geschwindigkeiten zueinander als weiterer Parameter zur Schichtoptimierung verwendet werden kann. Abhängig von deren Höhe kann der Grad der Überdeckung der Sprühbahnen variiert werden.

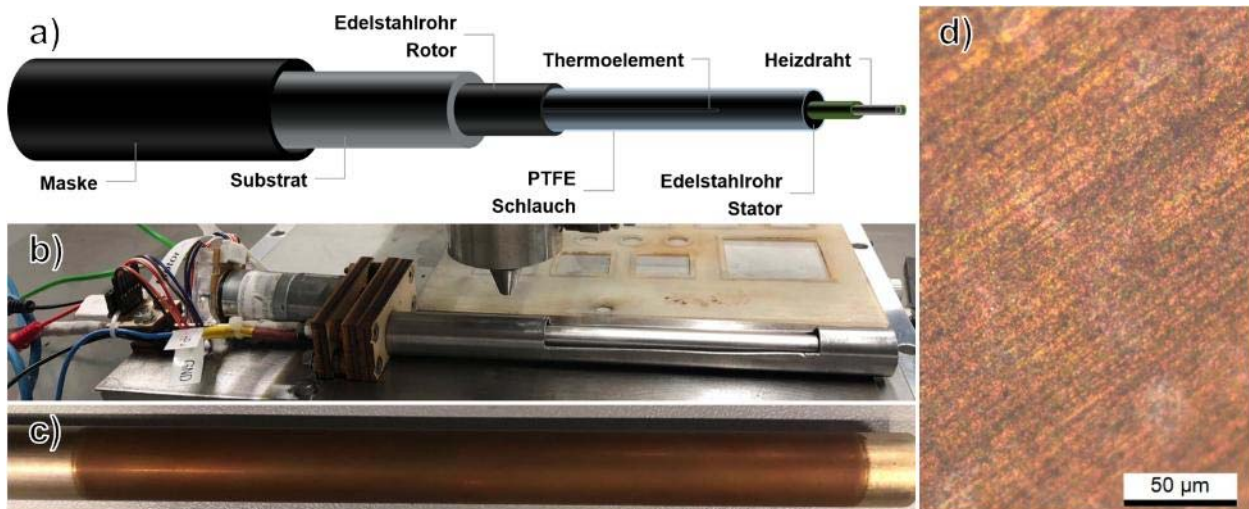


Abbildung 22: Schematische Darstellung der Substrat Aufnahme für rohrförmige Geometrien (a), Modifikation des Sprühbeschichters zur Bearbeitung rohrförmiger Substrate (b), rohrförmiges Edelstahl Modellsubstrat mit abgeschiedener Kathodenschicht in der Gesamtansicht (c) und Lichtmikroskop Aufnahme (d).

Über die hohe Substrattemperatur und die Abstimmung der Rotations- und Sprühkopf Geschwindigkeit kann auch für rohrförmige Substrate eine haftfeste Schicht definierter Fläche abgeschieden werden, die sowohl makro- als auch mikroskopisch homogen ist (s. Abbildung 22 c, d). Der Prozess wurde abschließend für dichte Edelstahl Modellsubstrate optimiert.

Bei der folgenden Übertragung auf das rohrförmige Zielmaterialsystem lag der Fokus auf der Optimierung des zugrunde liegenden Schichtsystems. Durch die Abscheidung der Dispersion inklusive deren wässrigem Anteil und der beschleunigten Trocknung werden hohe thermische Spannungen induziert. Besonders die LSTN Ausgleichsschicht hat sich innerhalb dieses Schrittes als Schwachpunkt des Schichtsystems gezeigt. Delaminationen traten überwiegend hier auf und zerstörten die MEA. Durch eine Verringerung der LSTN Schichtstärke konnte die mechanische Stabilität erhöht werden und eine vollständige Kathoden Deposition erfolgen. In diesem Fall war es allerdings nicht möglich alle Poren des Substrates auszugleichen und mit dem Elektrolyten zu verschließen. Die Übertragung auf das rohrförmige Zielmaterialsystem konnte deshalb nicht vollständig abgeschlossen und nur in Teilen überprüft werden.

### 1.5.3 AP 4.3: Lasersinterung (ILT)

#### Durchgeführte Arbeiten

Im Verlauf des Projektes wurden Experimente zur Bearbeitung von durch das ZBT mit dem im vorherigen Kapitel vorgestellten Verfahren abgeschiedenen BZCY-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-Kathodenschichten durchgeführt. Für erste Versuchsreihen wurden Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Modellsubstrate verwendet. Aufgrund des großen Absorptionsgrades der BZCY-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-Schicht in diesem Wellenlängenbereich wurde dafür ein blauer Dioden-Laser mit einer Emissionswellenlänge von  $\lambda = 445 \text{ nm}$  und einer maximalen Laserleistung von 600 W eingesetzt. Der Einsatz einer Zoomoptik ermöglicht die Belichtung größerer Flächen. Zur Herstellung einer Vollzelle auf einem tubularen Substrat kam der in Kapitel 1.4.2 beschriebene Diodenlaser-Aufbau zum Einsatz.

#### Erzielte Ergebnisse

In verschiedenen Versuchsreihen wurde der Einfluss der Regeltemperatur und der Wechselwirkungszeit auf das Bearbeitungsergebnis untersucht. Beispielhaft sind in die Diffraktogramme von bearbeiteten BZCY-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-

Schichten auf  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Modellsubstraten dargestellt. Die Bearbeitung erfolgte durch eine Standbelichtung von einzelnen Feldern für 100 ms.

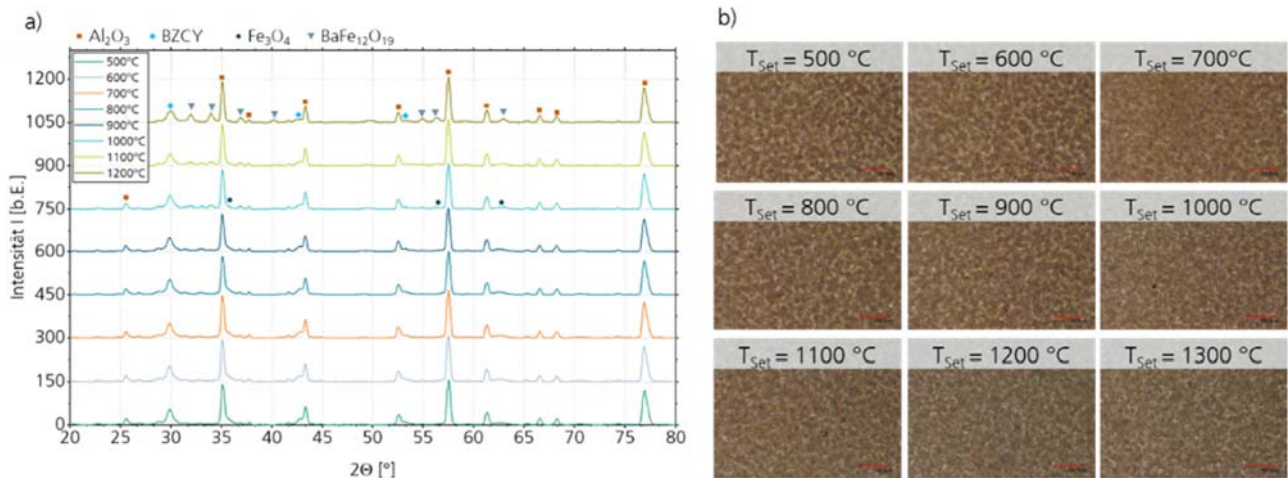


Abbildung 23: a) Diffraktogramme eines Schichtsystems aus  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Substrat/ BZCY- $\text{Fe}_3\text{O}_4$ -Kathodenschicht. Laserbearbeitung erfolgt mittels blauem Laser. b) Lichtmikroskopaufnahmen der bearbeiteten Schichten

Bis zu einer Regeltemperatur von 900 °C können alle aufgenommenen Reflexe dem Substrat oder dem Schichtmaterial zugeordnet werden. Eine weitere Vergrößerung der Regeltemperatur führt zu einer unerwünschten Reaktion der beiden Dispersions-Anteile. Infolgedessen wird eine  $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ -Phase identifiziert, dies geht mit einer Verfärbung der Schicht einher. Die Variation der Wechselwirkungszeit hat im untersuchten Parameterbereich keinen deutlichen Einfluss auf das Bearbeitungsergebnis. Der Zerfall der Phase geht mit einem anhand der Lichtmikroskopaufnahmen beobachtbaren leichtem Farbumschlag einher.

Aufgrund systemtechnischer Vorteile erfolgt die Herstellung einer Vollzelle auf dem einem tubularen Substrat nicht mit dem blauen Laser sondern mit dem Diodenlaser-Aufbau. Dafür wurde eine Probe mit einem Schichtsystem aus einem tubularen Substrat, einer LSTN-Ausgleichsschicht und einer laserbearbeiteten BZY-Elektrolytschicht seitens des ZBT mittels Ultraschallsprühen mit einer BZCY- $\text{Fe}_3\text{O}_4$ -Kathodenschicht beschichtet. Diese Probe wurde mit dem in Kapitel 1.4.2 beschriebenen Aufbau zur Bearbeitung tubularer Proben bearbeitet. Zur Bearbeitung der Kathodenschicht wurde eine Regeltemperatur von 900 °C und eine Vorschubgeschwindigkeit von 360 mm/min eingesetzt. Die REM-Aufnahmen von mittels FIB präparierten Querschnitten des Schichtsystems einer unbearbeiteten und einer bearbeiteten Probe sind dargestellt.

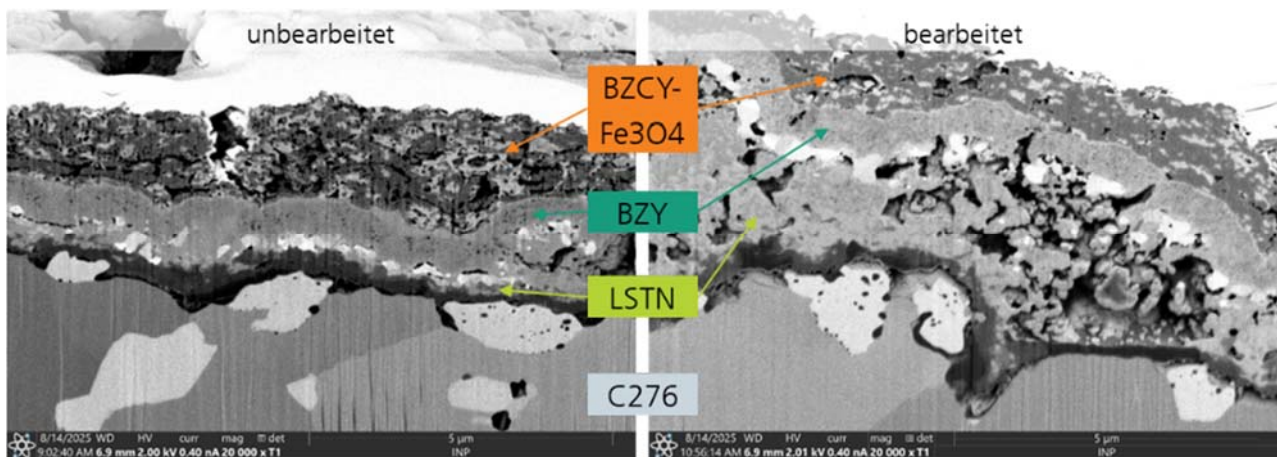


Abbildung 24: REM-Aufnahmen von mittels FIB präparierten Querschnitten einer unbearbeiteten und einer laserbearbeiteten Probe

In Folge der Laserbearbeitung wird eine Verkleinerung der Porosität der Kathodenschicht beobachtet. Dies geht mit einer Reduzierung der Schichtdicke einher. Eine gewünschte Restporosität verbleibt nach der Bearbeitung. Ein Einfluss der Bearbeitung auf die darunter liegenden Schichten wird nicht beobachtet.

#### 1.5.4 AP 4.4: Kristallogr. Analyse Kathode (ILT/ZBT/INP)

Das vom ZBT produzierte Kathodenmaterial wurde von beiden Projektpartnern, ILT und INP, analysiert. Die im Berichtszeitraum durchgeführten werkstoffkundlichen Untersuchungen am ILT sind bei den entsprechenden Versuchsreihen der vorherigen Kapitel 4.3 aufgeführt. Auch die am INP erstellten Querschnitte mittels FIB und SEM Aufnahmen dieser, sind bereits in Ergebnisteilen 4.2 und 4.3. dargestellt.

#### 1.5.5 AP 4.5: Benchmark Ag/Pd-Elektroden (INP, ZBT)

##### Durchgeführte Arbeiten

Als Benchmark für die Kathode wurde in einzelnen Versuchen die in AP3 entwickelte AgPd-Elektrode mittels Sputterns auf das Schichtsystem aufgebracht statt der Fe-BZY Kathode.

##### Erzielte Ergebnisse

Ein Auftragen der AgPd-Elektrode auf Kathodenseite war erfolgreich. Dadurch ließ sich ein Schichtsystem mit porösen Elektroden herstellen (Abbildung 25). Da das Problem der Auffächerung innerhalb der BZY Schicht lange Zeit nicht gelöst werden konnte, wurde zusätzlich ein weiteres potentielles Elektrolytmaterial betrachtet. Als geeigneter Kandidat wurde  $\text{SrCe}_{0.95}\text{Yb}_{0.05}\text{O}_3$  (SCYb) identifiziert. Dieses war als stöchiometrisches Target verfügbar, weshalb auch vor dem Ausbau des Sputterreaktors hin zu höheren Drehgeschwindigkeiten eine Dichte Elektrolytschicht erreicht werden konnte.

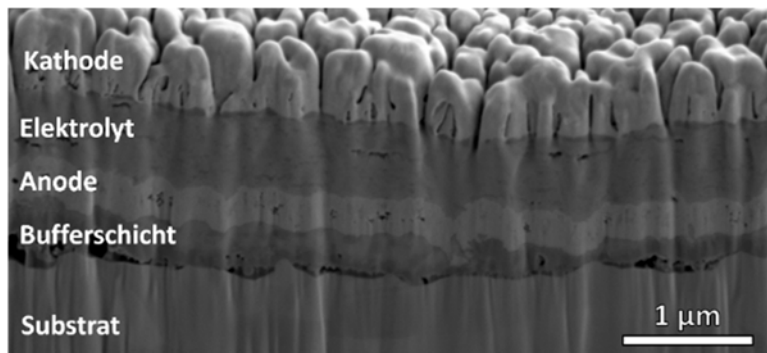


Abbildung 25: FIB-präparierter Querschnitt des Schichtsystems: LSTN – Bufferschicht, Pd/Ag – Anode, SCYb- Elektrolyt, Pd/Ag - Kathode.

## 1.6 AP 5: SSAS-Zelltest

### 1.6.1 AP 5.1: Konzept Versuchsstand SSAS (ZBT) & AP 5.2: Inbetriebnahme Versuchsstand (ZBT)

#### Durchgeführte Arbeiten

Anstelle des Aufbaus eines neuen Teststandes konnte der am ZBT vorhandene Teststand des INP, aus dem BMBF-Projekt 03WIR2306D, für die Nutzung innerhalb des Projektes umfunktioniert werden. Dieser ist für die SSAS und abweichendem MEA-Design entwickelt worden und konnte mit geringerem Aufwand angepasst werden. Verzögerungen innerhalb des Projektes konnten dadurch verringert werden.

Der Teststand wurde für die Verwendung der metallisch gestützten MEAs angepasst. Die Peripherie konnte ohne Änderung beibehalten werden und musste lediglich hinsichtlich der maximalen Stoffströme und elektrischer Leistung validiert werden. Anpassungen ergaben sich für die Schnittstelle zwischen Teststand und MEA, welche durch veränderte Dimensionen überarbeitet werden musste. Die Dichtung zwischen Teststand und MEA wurde über die Verklebung mittels keramischem Kleber und Glaslot mit Edelstahl und Aluminiumoxid Rohren gelöst. Auf diese Weise ist eine gasdichte Verbindung, sowie eine elektrische Isolation zwischen MEA und Edukt Versorgung sichergestellt.

Die Anpassungen konnten lediglich mit rohrförmigen Modellsubstraten überprüft und durchgeführt werden, da innerhalb des Projektes keine vollständige rohrförmige MEA hergestellt werden konnte. Innerhalb der umfangreichen Prozesskette kam es an verschiedenen Stellen zur Delamination, bevor die MEA fertiggestellt wurde, wodurch ein Betrieb im Teststand nicht möglich war.

Hergestellte planare Proben mit dem Zielmaterialsystem können zudem ohne weitere Anpassungen innerhalb des Teststandes betrieben werden, da sie sich nicht durch ihre Geometrie unterscheiden. Der elektrische Anschluss der MEA erfolgt über Platindrähte in einer Vierleiter Anordnung zur Stromversorgung und Spannungsmessung. An der Anode wird eine Spirale aus Pt-Draht mit einem Durchmesser von 1 mm gegen die Oberfläche verpresst. Für den Kathodenkontakt wird ein identischer Aufbau mit einem zusätzlichen Platinnetz zur verbesserten Anbindung verwendet, wodurch eine aktive Fläche von 0,5 mm<sup>2</sup> entsteht. Zwei Thermoelemente (Typ K) sind im Abstand von 10 mm von Anode und Kathode angebracht, um die mittlere Zelltemperatur auf der Grundlage ihres Durchschnittswerts zu schätzen.

### Erzielte Ergebnisse

Es liegt ein Teststand zur Charakterisierung von SSAS-MEA vor. Einzelzellen können über einen weiten Parameter Bereich betrieben und hinsichtlich ihrer Performance eingeordnet werden.

#### **1.6.2 AP 5.3: Herstellung SSAS-Vollzellen und Test (INP/ILT/ZBT)**

##### Durchgeführte Arbeiten

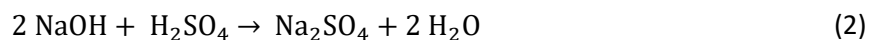
Auf der Anodenseite wird befeuchteter Wasserstoff (3% H<sub>2</sub>O) mit einer Durchflussrate von 50 ml<sub>N</sub> min<sup>-1</sup> und auf der Kathodenseite 100 ml<sub>N</sub> min<sup>-1</sup> trockener Stickstoff zugeführt. Die Überschusstöchiometrie wird genutzt, um die Auswirkungen von Massentransportverlusten und schlechter Medienversorgung zu eliminieren. Die Befeuchtung des Anodengases erfolgt über einen Dampfdrucksättiger. Die MEA wird bei Temperaturen von 300 bis 550 °C analysiert. Zwei Gegendruckregler minimieren die Druckunterschiede zwischen Anode und Kathode und verringern so die Leckageraten. Die Tests wurden bei einem Druck von 1,1 bar(a) auf beiden Seiten der MEA durchgeführt. Das Produktgas der Kathode wird durch eine beheizte Leitung und einen Wäscher mit 1 mM Schwefelsäure geleitet. Dort reagiert das erzeugte Ammoniak mit der Säure unter Bildung von Ammoniumsulfat gemäß Gleichung (1), und reichert sich an. Der stationäre Betrieb über 3 Stunden in jedem Betriebspunkt ermöglicht die Bestimmung von NH<sub>3</sub>-Syntheseraten über 10<sup>-11</sup> mol s<sup>-1</sup> cm<sup>-2</sup> mit ausreichender Genauigkeit durch Titration der resultierenden Lösung.



Das Messprotokoll begann nach 24 Stunden mit einer Medienversorgung bei 550 °C, um die Hydratation des Elektrolyten sicherzustellen. Die Stromversorgung und die elektrochemische Analyse wurden über einen Potentiostaten (Gamry Interface 1000E) geregelt, der Impedanzspektren von 100 mHz bis 1 MHz bei bis zu 1 A

aufnehmen kann. Vor jeder Messung wurden die Leerlaufspannung und der Strom bei 1 V und 0 V bestimmt. Dann wurden potentiostatisch geführte Polarisationskurven mit einer Schrittweite von 0,05 V in aufsteigender und absteigender Richtung aufgezeichnet. Die Polarisationskurven wurden nach Aufnahme der Impedanzspektren bei 1 V, 0,5 V und 0,25 V wiederholt. Die genannten vier Polarisationskurven und drei Impedanzspektren wurden von 300 bis 550 °C in Inkrementen von 50 °C aufgezeichnet.

Es wird ein stationärer Betrieb durchgeführt, um die durchschnittlichen Ammoniakproduktionsraten bei jeder Temperaturstufe zu berechnen. Sobald sich die Prozessparameter stabilisiert haben, wird die Zellenspannung auf 1,2 V eingestellt, und das Kathodenprodukt wird 3 Stunden durch die Waschflasche geleitet, um eine Probe des produzierten Ammoniaks zu sammeln. Das gleiche Verfahren wird bei Leerlaufspannung (OCV) durchgeführt, um die Produktionsraten bei jeder Temperatur mit einer Blindprobe zu vergleichen. Die Proben- und Stammlösungen werden mit einem Metrohm Eco Titrator gegen 0,2 mM Natriumhydroxid-Lösung titriert, um die Äquivalenzpunkte zu bestimmen. Der Äquivalenzpunkt gibt die Menge an Natriumhydroxid an, die zur Neutralisierung der Schwefelsäure nach Gleichung (2) erforderlich ist. Die verbleibende Menge an Schwefelsäure hängt von der Menge an Ammoniak ab, die während des Zelltests zugeführt wurde. Vergleicht man die Äquivalenzpunkte der Proben- und Stammlösungen, so erhält man die Gesamtmenge des zugeführten Ammoniaks. Nach den Gleichungen (1) und (2) ist die Differenz des Natriumhydroxidbedarfs zwischen der Probe und der Stammlösung identisch zur zugeführten Ammoniakmenge. Die durchschnittliche Produktionsrate  $r_{\text{NH}_3}$  wird berechnet, indem die Gesamtmenge des produzierten Ammoniaks  $n_{\text{NH}_3}$  durch die Prozesszeit  $t$  und die aktive Fläche  $A$  gemäß Gleichung (3) dividiert wird.



$$r_{\text{NH}_3} = \frac{n_{\text{NH}_3}}{t A} \quad (3)$$

### Erzielte Ergebnisse

Die elektrochemische Charakterisierung der Zellen konnte nicht vollständig durchgeführt werden. Das Schichtsystem weist hohe Widerstände auf, durch die nur geringe Stromdichten von unter  $1 \mu\text{A cm}^{-2}$  erreicht werden konnten (s. Abbildung 26). Die vollständige Aufnahme der Impedanz Spektren war aus diesem Grund nicht möglich. Aus den Polarisationskurven in Abbildung 2a lässt sich der Einfluss der Temperatur auf die Leitfähigkeit des Elektrolyten erkennen. Hohe Temperaturen bedingen eine erhöhte protonische Leitfähigkeit und damit eine Erhöhung der Stromdichte. Zudem erlaubt Abbildung 2b eine Einordnung der Zell-Degradation über die Dauer der Charakterisierung. Wiederholt angefahrne Betriebszustände führen zu einer geringfügigen Verringerung der erzielten Stromdichte, welche durch irreversible Degradation entsteht.

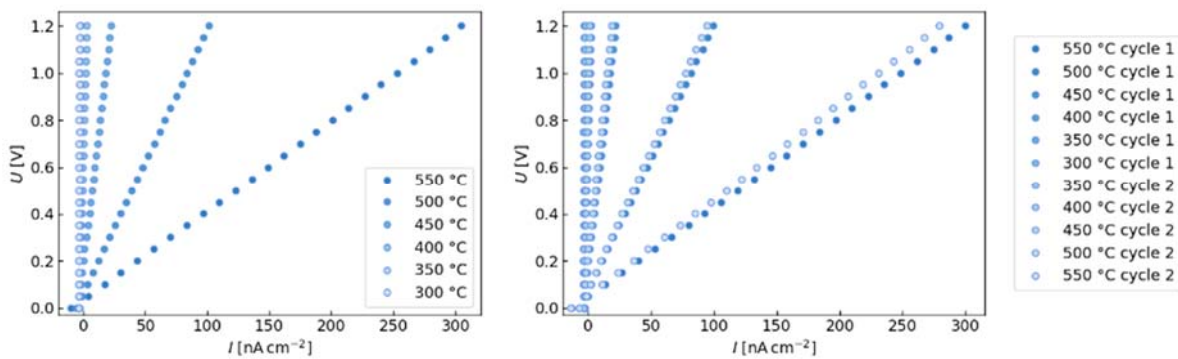


Abbildung 26: a) Polarisationkurven bei Variation der Zelltemperatur zwischen 300 und 550 °C. 100 ml<sub>N</sub> min<sup>-1</sup> trockener Stickstoff auf der Kathodenseite und 50 ml<sub>N</sub> min<sup>-1</sup> befeuchteter Wasserstoff auf der Anodenseite b) Wiederholung der ersten Messreihe (cycle 1) bei identischen Betriebsbedingungen und Aufnahme einer weiteren Messreihe (cycle 2).

Trägt man den spezifischen Leitwert über dem Kehrwert der Temperatur auf, ist ein linearer Zusammenhang im Temperaturbereich von 350–550 °C zu erkennen (s. Abbildung 27). Bei einer Temperatur von 300 °C führt der hohe Zellwiderstand zu einer erhöhten Messunsicherheit und einer Abweichung von dieser Geraden. Wird nur der lineare Teil betrachtet, lässt sich die Aktivierungsenergie  $E_A$  nachfolgender Formel bestimmen:

$$E_A = -\frac{\ln(\sigma_2/\sigma_1)}{1/T_2 - 1/T_1} k_B \quad (4)$$

Wird der Messwert bei 300 °C vernachlässigt und die Steigung der Geraden aus Leitfähigkeit  $\sigma_i$  und  $T_i$  bestimmt, kann mittels Boltzmann Konstante  $k_B$  die Aktivierungsenergie zu 1.2 eV bestimmt werden. Dies legt die Vermutung nahe, dass neben dem Elektrolyten das übrige Schichtsystem einen erheblichen Anteil zum Gesamtwiderstand aufweist.

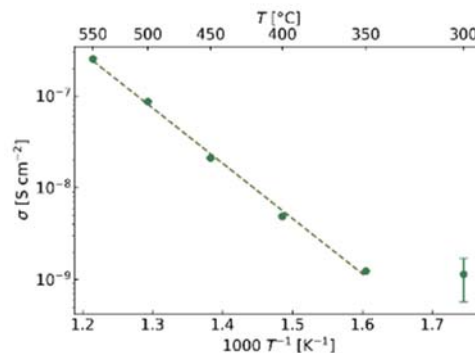


Abbildung 27: Spezifischer Leitwert der Zelle im Temperaturbereich von 300–550 °C mit angepasster Ausgleichsgeraden ab 350 °C.

Die produzierte Menge Ammoniak war über den gesamten Temperaturbereich zu gering für einen quantitativen Nachweis. Demnach lag die Produktionsrate unterhalb der Nachweisgrenze der Titration von  $10^{-11}$  mol s<sup>-1</sup> cm<sup>-2</sup> und damit unterhalb derer vergleichbarer Veröffentlichungen. Durch die Zelle kam es innerhalb der Messung weder zu elektrochemischer noch zu thermokatalytischer Ammoniak Synthese. Insgesamt deuten die Ergebnisse auf Probleme innerhalb des Schichtsystems hin, wobei sowohl einzelne Schichten als auch die Schnittstellen zwischen ihnen überarbeitet werden müssen. Die starke relative Erhöhung der Stromdichte bei erhöhter Temperatur deutet auf einen hohen Anteil des Elektrolyten am Gesamtwiderstand hin. Die nicht nachweisbare Ammoniak Produktion kann sowohl durch die niedrige Gesamtleitfähigkeit der Zelle als auch durch eine katalytisch geringe Aktivität bedingt sein.

## 2 Verwendung der Zuwendung

### Ausgaben für Personalaufwendungen (Einzelansatz A.1 des Finanzierungsplans)

#### FE 1: Leibniz-Institut für Plasmaforschung (INP)

- Im Projektzeitraum wurde wissenschaftliches Personal (HPA-A und B) im zeitlichen Umfang von **30,74 Personenmonaten** eingesetzt. Die leichte Überschreitung der geplanten 28 PM wurde rechtzeitig angezeigt.

#### FE 2: Zentrum für BrennstoffzellenTechnik GmbH (ZBT)

- Im Projektzeitraum wurde wissenschaftliches Personal (HPA-A und B) im zeitlichen Umfang von **14,26 Personenmonaten** eingesetzt.

#### FE 3: Fraunhofer Institut für Lasertechnik (ILT)

- Im Projektzeitraum wurde wissenschaftliches Personal (HPA-A und B) im zeitlichen Umfang von **21,57 Personenmonaten** eingesetzt.

### Ausgaben für Gerätebeschaffungen (Einzelansatz B des Finanzierungsplans)

- Von keiner der Forschungseinrichtungen beantragt.

### Leistungen Dritter (Einzelansatz C des Finanzierungsplans)

- Von keiner der Forschungseinrichtungen beantragt.

## 3 Notwendigkeit und Angemessenheit der geleisteten Arbeit

Die im Rahmen des Projekts durchgeführten Arbeiten entsprechen in Umfang und Inhalt den im Projektplan des beantragten und bewilligten Vorhabens und sind daher als notwendig und angemessen einzustufen.

Im Projektverlauf wurden alle wesentlichen Aufgaben bearbeitet. Aufgrund von Verzögerungen in ausgewählten experimentellen Arbeiten war jedoch eine kostenneutrale Verlängerung um vier Monate erforderlich. In dieser Verlängerungsphase wurden insbesondere die Arbeitspakete 4.3, 4.4, 4.5 und 5.3 abgeschlossen bzw. weitergeführt. Ein zentrales Ergebnis und wesentlicher Meilenstein war der Umbau des Sputterraktors, um eine deutlich höhere Substrat-Rotationsgeschwindigkeit zu ermöglichen. Diese Anpassung führte zu einer signifikanten Verbesserung der Schichtqualität und machte es erforderlich, bereits abgeschlossene Arbeitsschritte erneut aufzugreifen und unter den optimierten Prozessbedingungen zu reproduzieren bzw. zu validieren.

Insgesamt wurden während der Projektlaufzeit rund 422 Beschichtungen an ca. 200 Proben durchgeführt. Begleitend wurde eine umfangreiche Qualitätssicherung etabliert, die sowohl institutsintern umgesetzt als auch in enger Abstimmung mit Mitgliedern des projektbegleitenden Ausschusses festgelegt und fortlaufend nachgehalten wurde. Die enge Zusammenarbeit im Projektteam sowie die kontinuierliche Evaluierung von Zwischenergebnissen und Fortschritt trugen maßgeblich dazu bei, die notwendigen Anpassungen zielgerichtet umzusetzen und das Vorhaben erfolgreich voranzubringen.

## 4 Darstellung des wissenschaftlich-technischen und wirtschaftlichen Nutzens der Ergebnisse für KMU sowie ihres innovativen Beitrags und ihrer industriellen Anwendungsmöglichkeiten

Die im Vorhaben SPUDNIK erzielten Ergebnisse liefern für KMU transferfähige Prozess- und Auslegungsgrundlagen zur Herstellung metallgetragener, protonenleitender SSAS-Membran-Elektroden-Einheiten (MEA) in planarer und tubularer Geometrie inklusiver Vorschläge für Materialauswahl, Beschichtungsparameter, Wärmebehandlung und Qualitätssicherung. Dabei hat sich im Projektverlauf gezeigt, dass die industrielle Umsetzbarkeit weniger durch ein einzelnes bestmöglichstes Material als durch robuste Prozessfenster und kontrollierte Interfaces bestimmt wird. Ein zentrales, unmittelbar übertragbares Ergebnis ist die Identifikation und Lösung materialspezifischer Randbedingungen des metallgetragenen Aufbaus. Das direkte Aufbringen des keramischen Systems auf Hastelloy C276 führte beim erforderlichen Annealing zu Elementdiffusion (u. a. Cr) und damit zu einer Beeinträchtigung von Schichtchemie und Funktionalität. Als stabilisierende Systemarchitektur wurde deshalb eine Sperr-/Bufferschicht aus LSTN eingeführt, die die Reproduzierbarkeit verbessert und den Fokus auf Interface-Engineering lenkt. Die Prozessführung wurde dabei durch Werkstoffgrenzen des porösen Metallträgers konkretisiert. Die Porenstruktur bleibt bis 800 °C erhalten, darüber wird die Mikrostruktur zerstört, weshalb alle nachfolgenden Schritte (z. B. Annealing der Bufferlayer) auf  $\leq 800$  °C ausgelegt werden müssen. Auf dieser Basis wurden herstellbare Fertigungsrouten etabliert, die KMU direkt in Beschichtungs- und Komponentenprozesse überführen können. Die Bufferschichten konnten mittels Spin-/Dip-Coating porös (Porengrößen  $< 1 \mu\text{m}$ ) hergestellt werden. Für die Anode wurde ein sputterbasierter Ag/Pd-Prozess auf tubularen Substraten entwickelt, inkl. Umstellung auf ein Legierungstarget (25 % Ag/75 % Pd) und Parameteranpassungen (u. a. Druck/Abstand) zur Zielstöchiometrie und Mikrostruktur. Für den BZY20-Elektrolyten wurde ein Co-Sputterprozess (Zr/Y-Mischtarget + Ba-Target) entwickelt. Entscheidend transferierbar ist hier die prozesstechnische Erkenntnis, dass die Schichtqualität stark von der Prozessführung abhängt und eine wesentliche Verbesserung durch höhere Substrat-Rotationsgeschwindigkeit erzielt wurde, wodurch die Schichtqualität signifikant verbessert und bereits erzeugte Prozessschritte reproduzierbar validiert werden konnten. Die elektrochemische Analyse (AC-Impedanz) liefert KMU-relevante Hinweise zur Priorisierung weiterer Entwicklung. In der untersuchten Stack-Konfiguration dominiert der niederfrequente Beitrag des LSTN-Bufferlayers/der Interfaces den Gesamtwiderstand ( $\approx 80$  %), während Bulk- und Korngrenzenbeiträge des BZY20 getrennt identifizierbar sind. Damit liegen konkrete Ansatzpunkte für produktionsnahe Optimierung (Interface-Polarisation, Kontakt-/Mikrostruktur, effektive Leitfähigkeit im Reduktions-/Feuchtefenster) vor.

Ergänzend wurde ein Teststand zur SSAS-Charakterisierung bereitgestellt und auf metallgetragene MEAs angepasst, inklusive  $\text{NH}_3$ -Analytik über Wäscher und Titration. Gleichzeitig zeigen die Zelltests, dass die elektrochemische Charakterisierung aufgrund hoher Widerstände und sehr geringer Stromdichten ( $< 1 \mu\text{A cm}^{-2}$ ) nur eingeschränkt möglich war. Die nächsten Entwicklungsschritte sollten sich daher darauf konzentrieren ein anderes Buffermaterial zu etablieren in niedriger Schichtdicke unter  $10 \mu\text{m}$ . Dafür müssen auch die Metallsubstrate eine gradierte Porosität zeigen.

Für die Kathode wurde eine mehrstufige Dispersions- und Ultraschallsprühroutine erarbeitet, die eine homogene, poröse Schichtbildung ermöglicht und sich von planaren Modellsubstraten bis zur tubularen Geometrie übertragen lässt inkl. Rotations-/Heiz-Aufnahme zur Umfangsbeschichtung, Pyrolyse zur Additiventfernung und PVP als Stabilisierung sowie Porenformer. Diese Prozesskette ist für KMU in der Nassbeschichtung,

Sprühtechnik und Anlagenintegration unmittelbar anschlussfähig, weil sie mit industriell verfügbaren Subsystemen (Dosierung, Maskierung, Inline-Trocknung) kompatibel ist.

Für KMU entsteht Nutzen entlang mehrerer Wertschöpfungsstufen:

- Beschichtungs- und Vakuumtechnik-KMU können die validierten Parameterfenster (Sputtern, Nassbeschichtung, Pyrolyse/Annealing, laserbasierte Behandlung) als Fertigungsbausteine in Pilot- und Kleinserienprozesse überführen.
- Laser- und Sondermaschinenbau-KMU profitieren von den im Projekt herausgearbeiteten Randbedingungen der laserbasierten Behandlung (Prozessregelung, Einfluss von Vorbehandlung/Geometrie, thermische Isolation bei tubularen Substraten) als Spezifikation für robuste Bearbeitungssysteme.
- Komponenten- und Metallporen-Hersteller erhalten eine konkretisierte Spezifikation des metallischen Trägers (poröse C276-Struktur mit Dichtbereichen) sowie die Schnittstellenanforderungen für nachfolgende Schichten.

Der Transfer in die gewerbliche Wirtschaft wird durch den im Bericht dokumentierten Maßnahmenplan strukturiert unterstützt (projektbegleitender Ausschuss, Vorträge/Poster, geplante Messe- und Innovationstag-Auftritte sowie direkte Beratung interessierter Unternehmen, insbesondere KMU). Insgesamt sind die Projektergebnisse damit als belastbares Technologie- und Prozesspaket transferierbar: nicht primär als fertiges Produkt, sondern als reproduzierbare Architektur plus Herstell-/Prüfmethodik, die KMU-getrieben in Folgeprojekten zur Performance-Steigerung, Skalierung und Pilotanwendung weiterentwickelt werden kann.

## 5 Plan zum Ergebnistransfer in die Wirtschaft

Für den Ergebnistransfer in die Wirtschaft wurden die im Projekt entwickelten Verfahrensschritte in der Präsentation als skalierbare, modulare Prozesskette für eine industrielle Fertigung von Membran-Elektroden-einheiten (MEA) abgebildet. Als Referenzszenario wird eine Produktionsmenge von 1000 MEAs pro Tag angesetzt. Die betrachtete MEA-Geometrie beträgt 15 cm Länge (davon 10 cm beschichtet) bei 1 cm Durchmesser. Diese Skalierungsannahme ist für KMU besonders relevant, weil sie eine realistische Brücke zwischen Laborprozess und pilot-/seriennaher Fertigung schlägt und die Arbeitsschritte in klar abgrenzbare, beschaff- und automatisierbare Prozessmodule überführt.

Ein mögliches Prozessschema strukturiert die Fertigung in drei industrielle Kernmodule: (1) Dip-Coating zur Anodenherstellung (Ni-BCZY72) mit anschließendem thermischem Annealing bei 900 °C über ca. 12 h, (2) Magnetron-Sputtern des Elektrolyten BZY20 (Ba- sowie Zr/Y-Zufuhr; 3-Target/reaktiver Prozess) mit nachgeschaltetem Laser-Annealing sowie zusätzlichem Ofen-Anneal (700 °C, ca. 6 h), und (3) Spray-Coating der Kathode mit finalem Annealing bei 600 °C über ca. 12 h.

Diese klare Modulstruktur erleichtert den Transfer, weil KMU entweder als Komponenten-/Materialzulieferer oder als Anlagen- und Prozessanbieter gezielt einsteigen können. Eine wirtschaftliche Abschätzung, die Investitions- und Betriebskosten transparent macht und damit eine belastbare Planungsgrundlage für Pilotlinien schafft. Der ausgewiesene Gesamt-CAPEX beträgt 6.792.500 €, wobei die größten Einzelposten die Magnetron-Sputteranlage (1.700.000 €), Laserannealing-Anlagen (4 Stück; 1.500.000 €) und das Spray-Coating-System (750.000 €) sind; weitere Anlagen umfassen u. a. Dip-Coating-Bad (375.000 €) sowie mehrere Öfen (je 300.000 €) und pauschale Zuschläge für Integration/Automation/Installation. Die jährlichen OPEX werden mit 351.400 € angegeben; maßgeblich sind dabei Operation (116.400 €), Kathodendispersion (93.900 €) und Substrate (51.623 €) sowie Targets, Reaktor- und Laserbetrieb und Wartung. Damit liegen für den

Ergebnistransfer nicht nur technologische Prozessbausteine, sondern auch ein konkretes, KMU-taugliches Industrialisierungsbild vor, das direkt in Investitionsentscheidungen, Angebotserstellung und Folgeentwicklung (Automatisierung/Skalierung) überführt werden kann.

## 6 Durchgeführte Transfermaßnahmen

Tabelle 1 - Durchgeführte Transfermaßnahmen

Maßnahme	Ziel	Ort / Rahmen	Datum / Zeitraum
<b>Projektbegleitender Ausschuss</b>	Kontinuierliche Diskussion der Projektstrategie, inhaltlicher Austausch mit allen Partnern zum Stand der Arbeit und Detailergebnissen	Kick-Off Meeting (online) Update (online) Update (online) Abschlussmeeting (online)	03.09.2023 15.2.2024 19.09.2024 31.07.2025
<b>Wissenschaftlicher Vortrag</b>	Informationsaustausch mit einem Fachpublikum aus Forschung und Industrie aus dem Themenbereich Wasserstoff	Springsschool Hydrogen Technology (Heide)	17.03.2024- 22.06.2024
<b>Wissenschaftliches Poster</b>	Informationsaustausch mit einem breiten Fachpublikum aus dem Bereich der Protonenleiter	International Workshop Prospects on protonic cermaic cells (Dijon, Frankreich)	18.06.2024- 21.06.2024
<b>Wissenschaftlicher Austausch</b>	Besuch der Projektpartner für gemeinsame Projektarbeit	Forschungsaufenthalt einer Mitarbeiterin des INP am ILT	22.01.2025- 23.01.2025

## 7 Geplante Transfermaßnahmen (auch nach Projektende)

Tabelle 2 - Geplante Transfermaßnahmen

Maßnahme	Ziel	Ort / Rahmen	Datum / Zeitraum
Innovationstag Mittelstand (BMW, DLR)	Ergebnistransfer in die Wirtschaft; Information von interessierten Firmen zum Projekt, vor allem KMU	Poster bzw. Informationsmaterial zu den laufenden Projektarbeiten	2026
Hannover-Messe	Information eines breiten Fachpublikums zu den Zielen und Ergebnissen des Projektes	Informationsmaterial zum Projekt auf dem Messestand des ZBT	April 2026, 2027
Wissenschaftliche Publikationen	Information eines breiten Fachpublikums zu den Zielen und Ergebnissen des Projektes	Veröffentlichung zum Projekt in Journal of Physical Chemistry, Applied Catalysis A, Solid State Ionics, International Journal of Hydrogen Energy and Journal of Power Sources	fortlaufend
Information und Beratung interessierter Unternehmen	Direkter Know-How-Transfer zu Unternehmen, vornehmlich kmU; Information zu den Zielen und Ergebnissen des Projektes	Gezieltes Ansprechen und Information von interessierten Unternehmen außerhalb und innerhalb des PA	fortlaufend
Vorträge und Poster	Information von nicht durch die anderen Maßnahmen erreichbaren Firmen zu Zielen und Ergebnissen des Vorhabens	Nat. und intern. Fachvorträge zu dem Vorhaben, z.B. ECS, E-MRS.	fortlaufend

Information von Verbänden	Know-How-Transfer an interessierte Firmen durch Verbände: NMWP, Netzwerk Brennstoffz. u. Wasserstoff NRW	Gezieltes Informieren der Repräsentanten der Verbände zum Stand der Arbeiten; Übersenden von Projektübersichten	fortlaufend
Weiterführende Projekte	Transfer in die Wissenschaft	INP, ZBT, RWTH Aachen, ILT	mit Projektende

**Einschätzung der Realisierbarkeit:**

Die Umsetzbarkeit der noch geplanten Transfermaßnahmen wird aufgrund bisheriger Erfahrungen in diesem sowie vielen weiteren abgeschlossenen Vorhaben der beteiligten Forschungseinrichtungen als hoch eingeschätzt.