

Entwicklung und Herstellung von metallgestützten Festelektrolyt-Brennstoffzellen (MSC-SOFC) mit einem Sol-Gel-Elektrolyten

Sebastian Dieter Vieweger

Forschungszentrum Jülich GmbH
Institut für Energie- und Klimaforschung (IEK)
Werkstoffsynthese und Herstellungsverfahren (IEK-1)

Entwicklung und Herstellung von metallgestützten Festelektrolyt-Brennstoffzellen (MSC-SOFC) mit einem Sol-Gel-Elektrolyten

Sebastian Dieter Vieweger

Schriften des Forschungszentrums Jülich
Reihe Energie & Umwelt / Energy & Environment

Band / Volume 189

ISSN 1866-1793

ISBN 978-3-89336-904-1

Bibliografische Information der Deutschen Nationalbibliothek.
Die Deutsche Nationalbibliothek verzeichnet diese Publikation in der
Deutschen Nationalbibliografie; detaillierte Bibliografische Daten
sind im Internet über <http://dnb.d-nb.de> abrufbar.

Herausgeber
und Vertrieb: Forschungszentrum Jülich GmbH
 Zentralbibliothek, Verlag
 52425 Jülich
 Tel.: +49 2461 61-5368
 Fax: +49 2461 61-6103
 E-Mail: zb-publikation@fz-juelich.de
 www.fz-juelich.de/zb

Umschlaggestaltung: Grafische Medien, Forschungszentrum Jülich GmbH

Druck: Grafische Medien, Forschungszentrum Jülich GmbH

Copyright: Forschungszentrum Jülich 2013

Schriften des Forschungszentrums Jülich
Reihe Energie & Umwelt / Energy & Environment, Band / Volume 189

D 294 (Diss., Bochum, Univ., 2013)

ISSN 1866-1793
ISBN 978-3-89336-904-1

Vollständig frei verfügbar im Internet auf dem Jülicher Open Access Server (JUWEL)
unter www.fz-juelich.de/zb/juwel

Alle Rechte vorbehalten. Kein Teil des Werkes darf in irgendeiner Form (Druck, Fotokopie oder
in einem anderen Verfahren) ohne schriftliche Genehmigung des Verlages reproduziert oder
unter Verwendung elektronischer Systeme verarbeitet, vervielfältigt oder verbreitet werden.

ABSTRACT

Fuel Cells are giving the opportunity to convert electric energy from fuels like hydrogen or natural gas with high efficiency. The Forschungszentrum Jülich GmbH and in particular the Institute for Energy and Climate Research, Materials Synthesis and Processing (IEK-1) have been working in the field of fuel cells for the last twenty years. A focus of the recent studies is the expansion of the fuel cell deployability to new market segments from stationary to mobile applications like auxiliary power units. In case of mobile application metal-supported solid oxide fuel cells are promising a high potential in comparison to anode supported ceramic fuel cells. Metal-supported solid oxide fuel cells are showing a higher stability against vibration, mechanical loads and rapid thermal cycling, which are boundary conditions to mobile applications. Metal-supported solid oxide fuel cells put high requirements on methods engineering and materials used during the processing steps such as thermal treatments in reducing atmosphere to protect the substrate and the anode against oxidation. Moreover such cells have also a rougher surface with large defects inside in comparison to anode supported ceramic fuel cells. This makes the deposition of thin layers a challenge and innovative solutions must be found to deal with it.

The present work is concerned with the manufacturing of electrolyte layers in the range of a few micrometers on top of a metal-supported cell. The metallic support used in this work, made of a ferritic ODS (oxide dispersion strengthened) Fe-Cr alloy (ITM: Fe-26Cr-(Mo, Ti, Y₂O₃)), has a low shrinkage below 1 % at 1380 °C in reducing atmosphere, which inhibits the densification of the electrolyte. For that reason a sol-gel-electrolyte layer system, which showed first good results with anode supported systems was transferred to the metallic supported system. By modifying the setup of the layer system and the methods engineering, a graded electrolyte in the range of ~ 2 µm could be reproducibly established on top of the anode layer. The characterized densities of the electrolytes were by a factor of 2-4 times lower compared to the postulated density. Two different kinds of fabrication routes, using a graded screen printed anode layer system and a tape cast anode layer were investigated in order to deposit an anode layer on top of the porous metallic support. It could be shown that on both systems a sol gel electrolyte could be deposited in combination with a screen printed or vacuum slip casted 8YSZ adaptation layer.

Further investigations including roughness parameters and a non-destructive measurement method are done and evaluated to characterize the subsurface, on which the electrolyte was deposited. With the non-contact and non-destructive measurement method it is possible to identify and characterize defects like pores and especially the boundaries of the defects in a subsurface. By using analysis-software the detected boundaries and defects could be quantified and analyzed in terms of their geometry and their surface in proportion to the scan surface. The non-destructive characterization method could be transferred and evaluated to different surfaces which are important to the anode supported ceramic fuel cell and metal-supported solid oxide fuel cell technology.

The main focus of this work is the coating of thin and gas tight 8YSZ electrolyte layers by sol-gel technology on coarse porous metallic substrates and the developing and evaluating of a non-destructive method to characterize defects and especially the boundaries of defects in the subsurface, which has to be coated.

KURZFASSUNG

Festoxidbrennstoffzellensysteme bieten die Möglichkeit aus Brenngasen wie Wasserstoff oder Erdgas hocheffizient elektrische Energie zu gewinnen. Das Forschungszentrum Jülich GmbH und im speziellen das Institut für Energie- und Klimaforschung, Werkstoffsynthese und Herstellungsverfahren (IEK-1) sind seit ~ 20 Jahren im Bereich der Brennstoffzellentechnik aktiv. Ein Schwerpunkt der Forschung am IEK-1 ist die Öffnung der Festoxidbrennstoffzelle für größere Marktsegmente von nur rein stationären Systemen zu mobilen Anwendungsfeldern wie z.B. als „auxiliary power unit“ (APU). Bezüglich mobiler Anwendungsfelder bieten metallgetragene Festelektrolyt-Brennstoffzellen (MSC-SOFC) ein großes Potential, da sie, im Gegensatz zu den bereits bestehenden keramisch gestützten Systemen der Brennstoffzelle, die für die mobile Anwendung benötigte Stabilität gegen Stöße und Erschütterung gewährleisten kann. Darüber hinaus zeichnet sie sich durch ihre besseren thermomechanischen Eigenschaften aus. Mit der MSC-SOFC stellen sich aber auch neue Anforderungsprofile und Herausforderungen an die Verfahrenstechnik und die verwendeten Materialien beim Herstellungsprozess. MSC-SOFCs müssen unter reduzierender Atmosphäre thermisch behandelt werden, um die Oxidation des metallischen Trägers und der Anodenschicht und eine damit einhergehende Volumenzunahme des Systems zu unterbinden. Des Weiteren zeichnen sich die Oberflächen der metallischen Substrate durch eine deutlich höhere Porosität und Rauheit als keramisch gestützte Zellsysteme aus, wodurch die Abscheidung von dünnen Schichtsystemen erschwert wird. Diese Arbeit beschäftigt sich mit der Etablierung von dünnen 8YSZ-Elektrolytsystemen im unteren einstelligen μm -Bereich auf einer MSC-SOFC. Dazu wurde das aus der keramischen anodengestützten Brennstoffzelle bekannte Sol-Gel-Elektrolyt-Verfahren auf das metallische System übertragen und neue Systemkombinationen entwickelt. Durch die Anpassung des Schichtsystems und der Verfahrenstechnik konnten gradierte Elektrolyte kleiner $2\ \mu\text{m}$ mit einer Dichtigkeit, die den geforderten Grenzwert um den Faktor 2-4 unterschritten, reproduzierbar hergestellt werden. Ein besonderes Problem stellten dabei die geringen Schrumpfungseigenschaften von unter 1 % des Trägersubstrats ITM (Fe-26Cr-(Mo, Ti, Y_2O_3)) dar. Auf dem sehr porösen und rauen Trägersubstrat wurden zwei unterschiedliche Fabrikationsrouten zum Herstellen der Anodenschicht mittels gradiertem siebgedruckter Anode und mittels Foliengießen untersucht. Es konnte gezeigt werden, dass bei beiden Systemen mithilfe einer siebgedruckten bzw. vakuumschlickergelassenen Zwischenschicht ein gradiertes Sol-Gel-Elektrolyt auf diesen abgeschieden werden konnte. Weiterführend wurden die Oberflächen der hergestellten Anodenoberflächen mit weitreichenden Analysen wie Rauwertbestimmung und einem eigens entwickelten zerstörungsfreien Oberflächencharakterisierungsverfahren untersucht. Mit dem Verfahren ist es möglich berührungsfrei Defekte und im speziellen die Flanken von Defekten in der Oberfläche zu bestimmen, zu quantifizieren und hinsichtlich ihrer Fläche sowie Geometrie auszuwerten. Dieses System konnte auf verschiedenste für das metallisch- und anodengestützte Zellsystem relevante Oberflächen angewendet und evaluiert werden. Die Arbeit beschäftigte sich somit primär mit der Entwicklung eines 8YSZ-Sol-Gel-Elektrolyten, der für das verwendete metallisch gestützte Brennstoffzellensystem geeignet ist sowie mit der Entwicklung und Evaluierung eines zerstörungsfreien Oberflächenbewertungssystems zur Charakterisierung der zu beschichtenden Oberflächen.

INHALTSVERZEICHNIS

Abbildungsverzeichnis	vi
Tabellenverzeichnis	xii
Abkürzungsverzeichnis	xiv
1 EINLEITUNG UND ZIELSTELLUNG	1
2 THEORETISCHE GRUNDLAGEN	3
2.1 Brennstoffzellen	3
2.2 Festoxidbrennstoffzellen	4
2.2.1 Grundlegender Zellaufbau und –materialien	7
2.2.1.1 Kathode.....	8
2.2.1.2 Elektrolyt	8
2.2.1.3 Anode.....	11
2.2.1.4 Substrat.....	13
2.2.2 Konzepte.....	14
2.2.2.1 Tubulare Brennstoffzellen	14
2.2.2.2 Planare Brennstoffzellen	15
2.2.3 Stand der Technik.....	17
2.2.3.1 In der Literatur beschriebene Herstellungsverfahren	17
2.2.3.2 interne Vorarbeiten.....	20
2.2.3.3 Ansätze der Arbeit.....	22
2.3 Foliengieß-Route.....	22
2.3.1 Doctor Blade Verfahren	23
2.3.2 Gießschlicker	24
2.3.2.1 Keramisches Pulver	24
2.3.2.2 Lösungsmittel.....	24
2.3.2.3 Dispergierhilfsmittel.....	25
2.3.2.4 Binder.....	25
2.3.2.5 Plastifiziermittel	25
2.3.2.6 Sonstige Additive	26
2.3.2.7 Trocknung	26
2.3.2.8 Konfektionierung	26
2.4 Sol-Gel-Beschichtung	27
2.4.1 Kolloidal stabilisierte Nanosuspensionen und Sole	28
2.4.2 Polymerroute	29
2.4.3 Herstellungsverfahren.....	30
2.4.3.1 Rotationsbeschichtung.....	30
2.4.3.2 Wärmebehandlung.....	33
3 EXPERIMENTELLE METHODEN UND VERSUCHSDURCHFÜHRUNGEN	35
3.1 Schlickerentwicklung (Foliengießroute).....	35
3.1.1 Auswahl der Komponenten und Aufbereitung.....	35

3.1.2	Gießversuche (Foliengießroute)	37
3.1.3	Lamination (Foliengießroute)	37
3.1.4	Wärmebehandlung der Halbzelle	38
3.2	Vermittlerschicht	38
3.2.1	Vakuumschlickergussvermittler	38
3.3	Siebdruck-Anode	40
3.4	Sol-Gel-Elektrolyt	43
3.4.1	Herstellung der 8YSZ-Nanosuspension	44
3.4.2	Synthese des 8YSZ-Kolloidsols	44
3.4.3	Synthese des 8YSZ-Polymersols	45
3.4.4	Sol-Gel-Beschichtung	45
3.5	Endfertigung der Zelle	46
3.5.1	CGO-Beschichtung	46
3.5.2	Kathodenbeschichtung	46
3.6	Elektrochemischer Leistungsnachweis (Einzelzellmessung)	47
3.7	Untersuchungsmethoden	47
3.7.1	Partikelgrößenverteilung	47
3.7.2	BET-Analyse (Messung der spezifischen Partikeloberfläche)	48
3.7.3	Viskositätsmessungen	48
3.7.4	ζ -Potenzialmessung	49
3.7.5	Thermogravimetrie	49
3.7.6	Schrumpfunguntersuchungen	49
3.7.7	Verformungsmessung und Rauheitsmessung	50
3.7.8	Rauheitsmessungen	50
3.7.9	Eigenspannungsmessungen	50
3.7.10	Rasterelektronenmikroskopie	51
3.7.11	Konfokale Lasermikroskopie	52
3.7.12	Gasdurchlässigkeitsmessung	53
3.7.13	Leckratenmessung	53
3.7.14	Elektrische Leitfähigkeitsmessung	54
3.7.15	Festigkeitsuntersuchungen	55
3.7.16	Oberflächencharakterisierung	57
3.7.16.1	Betrachtung der vorhandenen Untersuchungsmethoden	57
3.7.16.2	Strategien zur Bestimmung von Oberflächendefekten	59
3.8	Zellenaufbau	70
4	ERGEBNISSE UND DISKUSSION	73
4.1	Analytische Methoden zur Bestimmung der Oberflächencharakteristika	73
4.1.1	Rauwerte	73
4.1.2	Messverfahren der Oberflächencharakterisierung	75
4.1.2.1	Bestimmung einer repräsentativen Ausschnittgröße zur Beschreibung der Gesamtoberflächenstruktur der Probe	75
4.1.3	Bestimmung und Charakterisierung von Defekten (Fremdpartikel, etc.) ...	78

4.1.3.1	Korrelation der Ergebnisse der Detektion mit den auf der Oberfläche vorhandenen Defekten	78
4.1.3.2	Vergleich Rauwerte und Oberflächendefekte.....	85
4.1.3.3	Betrachtung von nicht ITM getragenen Zellsystemoberflächen	89
4.1.4	Fazit der zerstörungsfreien Bestimmung der Oberflächencharakteristika	92
4.2	Herstellung von metallisch gestützten Halbzellen mittels Foliengießen	93
4.2.1	Vorversuche.....	94
4.2.1.1	Schlickersystemauswahl	94
4.2.1.2	Irreversible Verbindung der foliengegossenen Funktionsschichten mit dem metallischen Träger	98
4.2.1.3	Oberflächenanalyse	100
4.2.1.4	Fazit	105
4.2.2	Optimierung der Schlicker.....	105
4.2.2.1	Erhöhung des Feststoffanteils.....	105
4.2.2.2	Optimierung des Schrumpfungsverhaltens der 8YSZ-Schichten durch Verwendung von verschiedenen stark kalzinierten Tosoh-Pulvern	110
4.2.2.3	Schlickerentwicklung für 8YSZ/Ni(O)-Anodenfunktionsschicht	117
4.2.3	Fazit foliengegossene Funktionsschichten auf metallischem Substrat ...	124
4.3	Vermittlerschicht mittels Vakuumschlickerguss.....	125
4.3.1.1	Variation des Schichtsystems	127
4.3.1.2	Variation der Sintertemp. bezüglich der Dichtigkeit der Schicht...	131
4.3.1.3	Fazit-Vermittlerschicht.....	132
4.4	Elektrolyt-Schichtsystementwicklung	132
4.4.1	Analyse der Sole und Nanosuspensionen	132
4.4.1.1	Partikelgrößenmessung	132
4.4.1.2	Rheologie.....	133
4.4.1.3	Thermogravimetrie	134
4.4.2	Beschichtung Sol-Gel-Elektrolytschichten (Zweischicht-system).....	135
4.4.2.1	Zweischichtelektrolyt.....	135
4.4.2.2	Verschiedene Sintertemperaturen.....	137
4.4.2.3	Verwendung von ITM-Substraten mit Diffusionsbarrierschicht.....	142
4.4.2.4	Auswertung der Sol-Gel-Elektrolytschichten (Dreischichtsystem)	148
4.4.3	Bestimmung der Beschichtungsparameter	151
4.4.4	Schichteigenspannungen.....	158
4.4.5	Fazit Sol-Gel-Schichtsystem.....	160
4.5	Endfertigung-Beschichtung	161
4.5.1	CGO-Beschichtung	161
4.5.2	Kathodenbeschichtung	163
4.6	Einzelzellmessung	163
5	ZUSAMMENFASSUNG	165
6	LITERATURVERZEICHNIS.....	165

ABBILDUNGSVERZEICHNIS

Abbildung 2-1: Schematischer Überblick von Wirkungsgraden verschiedener Wandler. Nach [6, 7].	4
Abbildung 2-2: Übersicht über den schematischen Aufbau mit vereinfachten Reaktionsdarstellungen verschiedener Brennstoffzellen mit Angaben zu Brenngasen, den transportierten Ionen und den Betriebstemperaturen [8].	4
Abbildung 2-3: Graphische Darstellung des schematischen Aufbaus einer sauerstoffionenleitenden Brennstoffzelle [10].	5
Abbildung 2-4: Graphische Darstellung einer Strom-Spannungs-Kennlinie einer Brennstoffzelle. Graphik bearbeitet nach [14, 15].	7
Abbildung 2-5: Arrheniusplot der ionischen Leitfähigkeit verschiedener Materialien aufgetragen gegen die Arbeitstemperatur [23].	9
Abbildung 2-6: Thermische Ausdehnungskoeffizienten von Cermets aus Ni bzw. NiO gemischt mit 8YSZ [13, 38].	12
Abbildung 2-7: Abhängigkeit des Mischverhältnisses der Cermetkomponenten Metall (Ni/NiO) und Keramik (8YSZ) bezüglich des Schwellwerts für den Anstieg der Leitfähigkeit aufgrund der Ausbildung von Leitungspfaden [14].	13
Abbildung 2-8: Schematischer Aufbau einer kathodengestützten tubularen Brennstoffzellen. Graphik wurde angepasst [10].	14
Abbildung 2-9: Zellaufbau einer anodengestützten tubularen Zelle a) Schema; b) Zellfabrikation und Zelltestdesign. Graphik wurde angepasst [10, 56].	15
Abbildung 2-10: Graphische Darstellung eines Design für eine planare Brennstoffzelle. Graphik wurde angepasst [11].	15
Abbildung 2-11: Planare Brennstoffzellenkonzepte mit Angaben bezüglich der Schichtdicken der Funktionsschichten.	16
Abbildung 2-12 Schematische Darstellung der Schichtherstellung mit dem Doctor Blade beim Foliengießen nach Schema von [81].	23
Abbildung 2-13: Stabilisierte Partikel in Lösung und destabilisierte Partikel mit Gelbbildung [89].	27
Abbildung 2-14: Schematische Darstellung der Sol-Gel-Synthese-Route (Kolloidal- und Polymerroute). Graphik wurde angepasst [92].	28
Abbildung 2-15: theoretische Beschreibung einer b) nicht stabilen und a) einer stabilen kolloidal stabilisierte Nanosuspension.	29
Abbildung 2-16: Theoretischer Aufbau eines durch DEA modifizierten nanoskalierten Zirkoniumoxid-Cluster [96].	30
Abbildung 2-17: Der schematische Ablauf des Rotationsbeschichtungsprozess. Graphik wurde angepasst [100]	31
Abbildung 2-18: Die verschiedene Phasen der Schichtverjüngung dominiert von (a) der Rotationsgeschwindigkeit und (b) der Verdampfung des Fluides. Nachbearbeitet nach [99].	32
Abbildung 3-1: Schematischer Aufbau einer elektrohydraulischen Presse mit metallisch gestützter Halbzelle.	38

Abbildung 3-2: (a) Skizze der Beschichtungsmethode VSG und (b) bestehendes VSG-System am IEK-1 [5, 118].	39
Abbildung 3-3: Schematische Darstellung eines Siebdruckes.	40
Abbildung 3-4: Schematischer Schichtaufbau der Zellentwicklung mit ITM-Substrat, mit siebgedruckter gradiertem Ni/8YSZ-Anode, vakuumschlickergegossener 8YSZ-Vermittlerschicht und einem gradierten (a) 8YSZ-Zweischichtelektrolyt bzw. (b) 8YSZ-Dreischichtelektrolyt. Veränderte Version von [119].	43
Abbildung 3-5: Rotationsbeschichtungssystem Dely 80T2 für die Abscheidung des gradierten Elektrolytsysteme [11].	46
Abbildung 3-6: Schematische Darstellung des Einzeldiagnostikstandes zur Bestimmung der Gasdurchflüsse [110].	53
Abbildung 3-7: Schematische Darstellung des Messprinzips zur Bestimmung der flächenspezifischen Luft-Leckrate von Halbzellen (modifizierte Zeichnung nach [77]).	54
Abbildung 3-8: Graphische Darstellung des 4-Punkt-Gleichstrommesssystems zur Bestimmung der elektrischen Leitfähigkeit [5].	55
Abbildung 3-9: (a) Typischer Verlauf einer Kraft-Verformungsverhalten-Kurve und (b) schematischer Aufbau des Versuchsstandes mit den geometrischen Parameter der Testkonfiguration [130].	56
Abbildung 3-10: Theoretische Beschreibung von Defekten und deren Einfluss auf die Beschichtbarkeit innerhalb eines Schichtsystems.	60
Abbildung 3-11: Schematische äquivalente Skizzen der Funktionsweise der Erstellung eines 3D Oberflächenbildes mit Hilfe des konfokalen Lasermikroskops im Querschliff (a) und die daraus abgeleitete mathematische Beschreibung der Porenflanke (b).	61
Abbildung 3-12	65
Abbildung 3-13: schematische Darstellung der Visualisierung der Auswertung der kritischen Flankenbereiche.	64
Abbildung 3-14: Theoretische Beschreibung der Beschichtung einer Oberfläche mit einem Sol-Gel-Schichtsystems.	69
Abbildung 4-1: Bestimmung der Homogenität: Mittlerer Verlauf aus 25 Einzelpunktmessung (69,6 μm zu 52,2 μm) an verschiedenen Punkten auf der Oberfläche einer 8YSZ-Vermittlerschicht.	76
Abbildung 4-2: Schematische Darstellung der Oberflächenuntersuchung mit Hilfe von Messfeldern am konfokalen Lasermikroskop.	76
Abbildung 4-3: Bestimmung der Homogenität an 5 verschiedenen Punkten einer 8YSZ-Vermittlerschicht (a) von 2 x 2, (b) 3 x 3 und 5 x 5 Messfeldern (1 Messfeld: 69,6 μm zu 52,2 μm).	78
Abbildung 4-4: Globale Aufnahme eines Einzelfeldes aufgenommen mit dem konfokalen Lasermikroskop exemplarisch für die verschiedenen Probenreihen (a) OF_1, (b) OF_2 und (c) OF_4.	79

Abbildung 4-5: Ausschnitt aus einer globalen Aufnahme eines Einzelfeldes aufgenommen mit dem konfokalen Lasermikroskop exemplarisch für die verschiedenen Probenreihen (a) OF_1, (b) OF_2 und (c) OF_4.....	80
Abbildung 4-6: Ausschnitt aus einer globalen Aufnahme eines Einzelfeldes aufgenommen mit dem konfokalen Lasermikroskop exemplarisch für die verschiedenen Probenreihen (a) OF_1, (b) OF_2 und (c) OF_4 nach der Filterung mit einem Hoch- und Tiefpass sowie Nivellierung der Oberfläche.	81
Abbildung 4-7: Mit Hilfe des Sobel-Operators ausgewertete Ausschnitte aus globalen Aufnahmen von Einzelfeldern aufgenommen mit dem konfokalen Lasermikroskop exemplarisch für die verschiedenen Probenreihen (a) OF_1, (b) OF_2 und (c) OF_4 nach der Filterung mit einem Hoch- und Tiefpass sowie Nivellierung der Oberfläche.	82
Abbildung 4-8: Auswertung der kritischen Flanken der Defekte der exemplarischen Probenoberflächen der Probenreihe (a) OF_1, (b) OF_2 und (c) OF_4 bestimmt mit Hilfe des Sobel-Operators mit der Software SPIP 5.1.5 und visualisiert mit dem Script „surfacegradscd“.....	83
Abbildung 4-9: Bestimmung der spezifischen Luft-Leckraten der unter reduzierender Atmosphäre ausgelagerten Halbzellen OF_1 (blau), OF_2 (rot) und OF_4 (schwarz).	84
Abbildung 4-10: Oberflächenaufnahmen der Oberfläche der ersten Ni/8YSZ-Zwischenschicht mit (a) bisheriger Paste und (b) modifizierter Paste aufgenommen mit Hilfe des Weißlichttopographen.....	85
Abbildung 4-11: Globale Aufnahme eines Einzelfeldes exemplarisch für die verschiedenen Probenreihen (a) OF_2 und (b) OF_3. Ein vergrößerter Ausschnitt nach der Filterung (c) OF_2 und (d) OF_3 aufgenommen mit dem konfokalen Lasermikroskop und deren Auswertung bezüglich der kritischen Flanken von Defekten (e) OF_2 und (f) OF_3.	87
Abbildung 4-12: Auswertung der kritischen Flanken der Defekte der exemplarischen Probenoberflächen der Probenreihe (a) OF_2 und (b) OF_3 bestimmt mit Hilfe des Sobel-Operators mit der Software SPIP 5.1.5 und visualisiert mit dem Script „surfacegradscd“.....	88
Abbildung 4-13: Auswertung der kritischen Flanken der Defekte der exemplarischen Probenoberflächen der Probenreihe (a) AS_1 und (b) AS_2 und (c) AS_3 bestimmt mit Hilfe des Sobel-Operators mit der Software SPIP 5.1.5 und visualisiert mit dem Script „surfacegradscd“.....	91
Abbildung 4-14: Schematischer Schichtaufbau der Zellentwicklung über Foliengießen mit ITM-Substrat als Träger und (a) einer sequenziell gegossener Anoden- und Vermittlerschicht bzw. (b) nur foliengegossener Anodenschicht auf der ein 8YSZ-Vermittler in einem separaten Beschichtungsschritt abgeschieden werden kann [119].	94
Abbildung 4-15: Oberseiten der Gießversuche mit 8YSZ-Unitec und kalzinierten 8YSZ-Tosoh Pulvern exemplarisch für die Varianten UT_1 (links) und UT_5 (rechts).....	95

Abbildung 4-16: Exemplarische graphische Darstellung der Untersuchung der freien Schrumpfung der foliengegossenen Schichten in Gießrichtung bei der Elektrolytfinaltemperatur 1380 °C 3h. Der rote Kurvenverlauf beschreibt das Ergebnis für die Probenreihe UT_1, die grüne für die Probenreihe [5] UT_3 und die blaue Kurve für die Probenreihe UT_5.....	96
Abbildung 4-17: Graphische Analyse der Thermogravimetrie für foliengegossenes Material Typ UT_5 (rot) bezüglich des Entbinderungsprogramms für foliengegossene Zellen.	97
Abbildung 4-18: Ergebnisse der Verbindung des ITM-substrates mit einer foliengegossenen Schicht mittels Siebdruckpaste.	98
Abbildung 4-19: (links) Versagensbild bei ungenügender mechanischen Verankerung der foliengegossenen Schicht am ITM-Substrat. (rechts) graphische Auswertung der Oberflächentopographie eines ITM-Substrates mit CGO-Barrierschicht.	99
Abbildung 4-20: ITM-Substrat mit aufgedruckter foliengegossener Funktionsschicht.	100
Abbildung 4-21: Auswertung der Oberflächencharakteristika der Probenreihen (a) UT_1, (b) UT_2, (c) UT_3, (d) UT_4 und (e) UT_5 von Halbzellen mit foliengegossenen 8YSZ-Schicht nach der Sinterung bei 1380 °C unter reduzierender H ₂ -Atmosphäre.	103
Abbildung 4-22: (a) Detektierte Rissbildung in der foliengegossenen Funktionsschicht aus dem Schlicker UT_1 einer Halbzelle mit ITM-Substrat. (b) Auswertung der Geometrie des detektierten Risses.	104
Abbildung 4-23: (a) Detektierte Rissbildung in der foliengegossenen Funktionsschicht aus dem Schlicker UT_5 einer Halbzelle mit ITM-Substrat. (b) Auswertung der Geometrie des detektierten Risses.	104
Abbildung 4-24: Viskositätsmessung des Schlickers TF_1 bei 20 °C (grün), bei 25 °C (rot) und bei 30 °C (schwarz) zur Bestimmung des Temperatureinflusses als Funktion der Scherrate.....	106
Abbildung 4-25: Viskositätsmessung des Schlickers TF_1 (schwarz, TF_2 (rot) und TF_3 (grün) zur Bestimmung des Einflusses der Feststoffbeladung als Funktion der Scherrate.	107
Abbildung 4-26: Exemplarische graphische Darstellung der Untersuchung der freien Schrumpfung der foliengegossenen Schichten in Gießrichtung bei der Elektrolytfinaltemperatur 1380 °C 3h. Der rote Kurvenverlauf beschreibt das Ergebnis für die Probenreihe TF_1 und die blaue Kurve für die Probenreihe TF_3.	108
Abbildung 4-27: Auswertung der Oberflächencharakteristika der Halbzellen mit foliengegossenen 8YSZ-Schicht nach der Sinterung mit (a) 30 % Feststoff, (b) 34 % Feststoff und (c) 38 % Feststoff.	109
Abbildung 4-28: Exemplarisch (a) die Partikelgrößegeometrie des bei 1600 °C kalzinierten Tosoh-Pulvers, (b) die Partikelgeometrie des bei 1600 °C aufgemahlten Tosoh-Pulvers und (c) die gemessenen	

Partikelgrößenverteilungen der Tosoh-Feststoff-Pulver kalziniert bei 1230 °C (rot), 1310 °C (schwarz), 1330 °C (blau), 1350 °C (grün), 1370 °C (lila), 1500 °C (grau) und 1600 °C (pink).....	111
Abbildung 4-29: Darstellung der Viskositätsmessung der Schlicker KT_1 (schwarz), KT_2 (lila), KT_3 (rot), KT_4 (blau), KT_5 (grün) zur Bestimmung des Temperatureinflusses als Funktion der Scherrate.....	113
Abbildung 4-30: Exemplarische graphische Darstellung der Untersuchung der freien Schrumpfung der foliengegossenen Schichten in Gießrichtung aus den Feststoffpulvern kalziniert bei 1230°C (blau), 1310 (grün), 1500 (orange) und 1600 (rot) bei der Elektrolytfinaltemperatur 1380 °C 3h.....	114
Abbildung 4-31: Exemplarische Darstellung von ausgewerteten Oberflächen von MSC bestehend aus ITM-Träger mit Diffusionsbarriereschicht mit aufgedruckten Funktionsschichten, der Probenreihen (a) KT_1, (b) KT_3 und (c) KT_5 hergestellt wurden. Die Proben wurden bei 1380 °C unter reduzierender H ₂ -Atmosphäre gesintert und untersucht mit Hilfe der Routine aus Kapitel 4.1.....	116
Abbildung 4-32: Darstellung der Viskositätsmessung der Schlicker FA_1 (schwarz) und FA_2 (rot) zur Bestimmung des Einflusses des Nickelpulvers als Funktion der Scherrate bei 20 °C.....	118
Abbildung 4-33: Graphische Darstellung der Untersuchung der freien Schrumpfung von einer foliengegossenen Schicht in Gießrichtung aus den Feststoffpulvern 8YSZ kalziniert bei 1600°C und mit Ni bei der Elektrolytfinaltemperatur 1380 °C 3h.....	119
Abbildung 4-34: Exemplarische Darstellung von ausgewerteten foliengegossenen Anodenoberflächen (a) NiO/8YSZ und (b) mit Ni/8YSZ, die irreversible mit einem ITM-Träger verbunden wurden. Die Proben wurden bei 1380 °C unter reduzierender H ₂ -Atmosphäre gesintert und untersucht mit Hilfe der Routine aus Kapitel 4.1.....	120
Abbildung 4-35: Detektierter Riss in der sequenziell gegossenen Anoden- und Vermittlerschicht irreversibel verbunden mit dem ITM-substrat nach der Sinterung bei 1380 °C.....	122
Abbildung 4-36: Oberflächenauswertung untersucht nach der Routine aus Kapitel 4.1 von exemplarischen Vermittleroberflächen, die auf Halbzellen bestehend aus einem ITM-Substrat mit einer foliengegossenen Anodenfunktionsschicht mittels (a) sequentielles Foliengießen, (b) VSG und (c) Siebdruck abgeschieden wurden.	123
Abbildung 4-37. Schematischer Aufbau der verwendeten Halbzellen für die Abscheidungsversuche von 8YSZ-Vermittlerschichten. Veränderte Version von [119].	125
Abbildung 4-38: (a) Globale Betrachtung der abgeschiedenen 8YSZ-Vermittlerschicht mit dem VSG-Verfahren	126
Abbildung 4-39: Ausgewertete Oberfläche einer MSC mit vakuumgeschlickergegossenen 8YSZ-Vermittlerschicht auf einer siebgedruckten Anode nach der Sinterung bei 1180 °C unter reduzierender H ₂ -Atmosphäre untersucht mit Hilfe der Routine aus Kapitel 4.1.....	127

Abbildung 4-40: Ausgewertete Oberflächen von doppelt vakuumschlickergegossenen 8YSZ-Vermittlerschicht auf einem ITM-Substrat mit siebgedruckter gradiertem Anode in der der Feststoffanteil in der zweiten Beschichtung um (a) 100 % (V_V_1), (b) um 50 % (V_V_2), (c) um 25 % (V_V_3) und (d) 0 % (V_V_4) reduziert wurde. Die Probenreihen wurden bei 1180 °C unter reduzierender H ₂ -Atmosphäre gesintert und untersucht mit Hilfe der Routine aus Kapitel 4.1.	129
Abbildung 4-41: Exemplarische Querschliffe von Halbzellen mit einer abgeschiedenen 8YSZ-Vermittlerschicht der Probenreihe (a) V_V_1, (b) V_V_2, (c) V_V_3 und (b) V_V_4 aufgenommen mit dem konfokalen Lasermikroskop.	130
Abbildung 4-42: Exemplarischer defekt in der Oberfläche der Elektrolytschicht abgeschieden auf der 8YSZ-Vermittlerschicht einer Probe der Probenreihe (a) V_V_1 und (b) V_V_4 aufgenommen mit dem konfokalen Lasermikroskop.	130
Abbildung 4-43: Graphische Darstellung der Partikelgrößenverteilung der hergestellten Nanosuspensionen (blau) und des Kolloidal- (rot) und Polymersols (grün).	133
Abbildung 4-44: Die dynamische Viskosität des verwendeten 8YSZ-Kolloidal- (rot) und Polymersols (blau).	133
Abbildung 4-45: Graphische Analyse der Thermogravimetrie bezüglich des Entbinderungsprogramms für Schichten aus Nanosuspensionen (rot).	134
Abbildung 4-46: Schematischer Aufbau des gradierten 8YSZ-Elektrolyten abgeschieden auf einer 8YSZ-Vermittlerschicht.	135
Abbildung 4-47: Graphische Darstellung der spezifischen Luft-Leckraten bei einem Druckunterschied von 100 mbar der reduzierten Probenreihe mit U-Proben (ohne Diffusionsbarriereschicht auf der Substratseite) ausgelagert unter reduzierender H ₂ -Atmosphäre.....	136
Abbildung 4-48: Querschliff einer MSC-Halbzelle ohne Diffusionsbarriereschicht auf der Anodenseite nach der Sinterung des gradierten 8YSZ-Elektrolyten bei 1180 °C unter reduzierender H ₂ -Atmosphäre.	137
Abbildung 4-49: Graphische Darstellung der Mittelwerte mit Standardabweichung der gemessenen spezifischen Luftleckraten der Versuchsreihen mit reduzierten U-Probenreihen bei einem Druckunterschied von 100 mbar (ohne Diffusionsbarriereschicht auf der Substratseite) ausgelagert unter reduzierender H ₂ -Atmosphäre.....	137
Abbildung 4-50: Graphische Darstellung der Ergebnisse Sinterung von MSCs bei verschiedenen Temperaturen. In der oberen Zeilen sind die Ergebnisse der Analyse der Verformung der Proben vor der Beschichtung und in der unteren Reihe nach der Auslagerung im TT-Ofen unter reduzierender H ₂ -Atmosphäre dargestellt. Ergebnis (a) zeigt exemplarisch eine Probe nach der Sinterung bei 1180 °C, (b) exemplarisch eine Probe nach der Sinterung bei 1280 °C und (c) exemplarisch eine Probe nach der Sinterung bei 1380 °C.....	138
Abbildung 4-51: Graphische Darstellung der Ergebnisse der Untersuchung hinsichtlich des Einflusses der Sintertemperatur des Elektrolyten auf die maximale	

Verbiegung der Versuchsreihen von Halbzellen der Reihe U (ohne Diffusionsbarriereschicht auf der Substratseite).....	139
Abbildung 4-52: Oberflächenbetrachtung der Elektrolytschicht nach der Auslagerung bei (a) 1180 °C, (b) 1280 °C und (c) 1380 °C unter reduzierender H ₂ -Atmosphäre mit Hilfe des konfokalen Lasermikroskops und der Auswertesoftware SPIP 5.1.3.	140
Abbildung 4-53: Querschliffe von MSC-Halbzellen ohne Diffusionsbarriereschicht auf der Anodenseite nach der Sinterung des gradierten 8YSZ-bei der Elektrolyten bei (a) 1180 °C, (b) 1280 °C und (c) 1380 °C reduzierender H ₂ -Atmosphäre.....	141
Abbildung 4-54 EDX-Aufnahme der Elektrolyt- und Anodenschicht einer MSC nach der Auslagerung bei 1380 °C unter reduzierender H ₂ -Atmosphäre.	142
Abbildung 4-55: Graphische Darstellung der Ergebnisse der Untersuchung hinsichtlich des Einflusses der Sintertemperatur des Elektrolyten auf die maximale Verbiegung der Versuchsreihen von Halbzellen der U-Reihe (ohne Diffusionsbarriereschicht auf der Substratseite)(schwarze Kreise) , L-Reihe (mit LSM- Diffusionsbarriereschicht auf der Substratseite) (rote Vierecke) und C-Reihe (CGO- Diffusionsbarriereschicht auf der Substratseite) (blaue Dreiecke).	143
Abbildung 4-56: Querschliffe von MSC-Halbzellen nach der Sinterung des gradierten 8YSZ-bei der Elektrolyten bei 1380 °C unter reduzierender H ₂ -Atmosphäre (a) ohne und (b) mit einer LSM- Diffusionsbarriereschicht auf der Anodenseite.	144
Abbildung 4-57: Graphische Darstellung der Mittelwerte mit Standardabweichung der gemessenen spezifischen Luftleckraten der Versuchsreihen mit (schwarz) ohne Barriereschicht, (rot) mit einer LSM-Barriereschicht und (blau) einer CGO-Barriereschicht auf dem ITM-Träger bei einem Druckunterschied von 100 mbar ausgelagert unter reduzierender H ₂ -Atmosphäre im Temperaturbereich von 1180 °C bis 1380 °C.	145
Abbildung 4-58: Grafische Darstellung der gemessenen elektrischen Leitfähigkeit an MSCs mit siebgedruckter Anodenschicht ausgelagert bei finaler Elektrolytsintertemperatur 1180 °C (pink) und 1380 °C (blau).	147
Abbildung 4-59: Schematischer Aufbau des gradierten 8YSZ-Elektrolyten abgeschieden auf einer 8YSZ-Vermittlerschicht.	149
Abbildung 4-60: Graphische Darstellung der spezifischen Luft-Leckraten bei einem Druckunterschied von 100 mbar der reduzierten Probenreihe mit einem Zweischichtelektrolyt (rot) und einem Dreischicht-Elektrolyt (blau) ausgelagert unter reduzierender H ₂ -Atmosphäre.	149
Abbildung 4-61: Querschliffe von ausschnitten von Halbzellen mit gradierten Anode und einem (a) Zwei-Schicht-Elektrolyten bzw. (b) Drei-Schicht-Elektrolyten.....	150
Abbildung 4-62: Oberflächenbetrachtung von Defekten im gradierten 8YSZ-Drei-Schicht-Elektrolyten.	150
Abbildung 4-63: Profil des Elektrolyten (Z-Achse) mit detektierter Abplatzung bei einer Halbzelle mit 8YSZ-Drei-Schicht-Elektrolyt.	151
Abbildung 4-64: Graphische Darstellung der Mittelwerte mit Standardabweichung der gemessenen spezifischen Luftleckraten der Versuchsreihen mit unterschiedlichen	

Rotationsgeschwindigkeiten bei einem Druckunterschied von 100 mbar ausgelagert unter reduzierender H ₂ -Atmosphäre im Temperaturbereich von 1380 °C.....	152
Abbildung 4-65: (a) Oberfläche eines Dreischichtelektrolyt beschichtet Gew_1 bei 800 upm (b) Gew_4 bei 1300 upm und (c) Gew_6 beschichtet bei 1500 upm. Alle Bilder wurden aufgenommen mit dem konfokalen Lasermikroskop.....	153
Abbildung 4-66: Querschliffe der von exemplarischen Halbzellen der Probenreihen (a) Gew_1, (b) Gew_4 und (c) Gew_6 aufgenommen mit dem konfokalen Lasermikroskop.....	155
Abbildung 4-67: Graphische Darstellung der Mittelwerte mit Standardabweichung der gemessenen spezifischen Luftleckraten der Versuchsreihen mit unterschiedlichen Beschichtungsparameter (Ruhezeit) auf dem ITM-Träger bei einem Druckunterschied von 100 mbar ausgelagert unter reduzierender H ₂ -Atmosphäre im Temperaturbereich von 1380 °C.....	156
Abbildung 4-68: Oberfläche eines Dreischichtelektrolyt beschichtet bei 1300 upm mit einer Haltezeit von (a) 0 s, (b) 30 s und (c) 240 s aufgenommen mit dem konvokalen Lasermikroskop.....	157
Abbildung 4-69: Graphische Darstellung der Mittelwerte mit Standardabweichung der gemessenen spezifischen Luftleckraten der Versuchsreihen zur Untersuchung des Einflusses der verschiedenen Schichten des gradierten 8YSZ-Sol-Gel-Elektrolyten auf die Leckrate des Gesamtelektrolyten bei einem Druckunterschied von 100 mbar nach der Auslagerung unter reduzierender H ₂ -Atmosphäre im Temperaturbereich von 1380 °C.....	158
Abbildung 4-70: : Messergebnisse des Spannungszustandes in der Elektrolytschicht der Probenreihe.....	159
Abbildung 4-71: Messergebnisse des Spannungszustandes in der Elektrolyt- (a) und CGO-Schicht (b) mit aktivgesputteter CGO-Schicht und Elektrolyt- (c) und (d) CGO-Schicht aufgetragen mittels EB-PVD.....	162
Abbildung 4-72: Stromspannungskennlinien der Serie 2-Schicht-Elektroly bei reduzierten Brenngasdurchfluss bei 650 – 800 °C.....	164

TABELLENVERZEICHNIS

Tabelle 2-1: Übersicht über metallische gestützte Zellen in der Literatur.....	19
Tabelle 3-1: Überblick über die grundlegenden Charakteristika der verwendeten Pulver.....	36
Tabelle 3-2: Verwendete Lösungsmittel und Additive für die Schlickerherstellung aufbauend auf den Erkenntnissen aus [5].....	36
Tabelle 3-3 : Verwendete Feststoff, Lösungsmittel und Additive für die Schlickerherstellung.....	39
Tabelle 3-4: Beschichtungsparameter VSG zum Abscheiden einer 8YSZ-Vermittlerschicht.....	39
Tabelle 3-5: Überblick über die grundlegenden Charakteristika der verwendeten Pulver für die siebgedruckten Anodenschichten.....	41
Tabelle 3-6: schematischer Aufbau einer metallisch gestützten Halbzelle.....	65
Tabelle 3-7: Ergebnisse der Auswertung verschiedener für die MSC-Technik relevanter Oberflächen mit unterschiedlichen Schwellwerten.....	68
Tabelle 4-1: Versuchsreihe mit verschiedenen Untergründen zur Korrelation der Homogenität und Dichtigkeit eines abgeschiedenen gradiert 8YSZ-Sol-Gel-Elektrolyten mit den Rauwerten des Untergrundes. Beschichtet bis zur grau hinterlegten Schicht.....	73
Tabelle 4-2: Ergebnisse der Vergleichsuntersuchung der Rauwerte verschiedener Oberflächen bestimmt mit Hilfe des Weißlichttopographiemessgerät CT 350 T und dem Messgerät Perthometer M2 mit dem Vorschubgerät PFM und dem Taster NHT 6-100.....	74
Tabelle 4-3: Versuchsreihe mit verschiedenen Untergründen zur Korrelation der Homogenität und Dichtigkeit einer abgeschiedenen gradierten 8YSZ-Sol-Gel-Elektrolyt mit den Oberflächenauswertungen des Untergrundes.....	79
Tabelle 4-4: Versuchsreihe mit verschiedenen Untergründen zur Korrelation der Homogenität und Dichtigkeit eines abgeschiedenen gradierten 8YSZ-Sol-Gel-Elektrolyten mit den Oberflächenauswertungen der Untergründe.....	85
Tabelle 4-5: Versuchsreihe mit verschiedenen Untergründen zur Entkoppelung der Rauwerte von der Oberflächengüte zur Untersuchung ihres Einflusses auf die Homogenität und Dichtigkeit eines abgeschiedenen gradierten 8YSZ-Sol-Gel-Elektrolyten.....	86
Tabelle 4-6: Bestimmung der spezifische Luft-Leckraten der unter reduzierender Atmosphäre ausgelagerten Halbzellen OF_2 und OF_3.....	88
Tabelle 4-7: Versuchsreihe mit verschiedenen Untergründen zur Korrelation der Homogenität und Dichtigkeit eines abgeschiedenen gradierten 8YSZ-Sol-Gel-Elektrolyten mit den Oberflächenauswertungen des Untergrundes.....	89
Tabelle 4-8: Versuchsreihe mit verschiedenen Untergründen zur Übertragung der Oberflächencharakterisierung auf nicht metallisch gestützte SOFC-Systeme.....	90
Tabelle 4-9: Bestimmung der spezifische Luft-Leckraten der unter reduzierender Atmosphäre ausgelagerten Halbzellen AS_1, AS_2 und AS_3.....	92

Tabelle 4-10: Zusammensetzung der Schlicker in Gew.% 95

Tabelle 4-11: Ergebnisse der bestimmten spezifischen Leckraten gegenüber dem Prüfgas Luft bei 100 mbar..... 101

Tabelle 4-12: Zusammensetzung der Schlicker zur Bestimmung des Einflusses der Feststoffbeladung auf die Schrumpfungseigenschaften..... 106

Tabelle 4-13: Ergebnisse der Untersuchung der spezifischen Leckraten gegenüber dem Prüfgas Luft bei 100 mbar..... 110

Tabelle 4-14: Charakteristika der aufgemahlene 8YSZ-Pulver mittels Taumelmischer. 112

Tabelle 4-15: Zusammensetzung der Schlicker zur Bestimmung des Einflusses der Kalzinationstemperatur des Feststoffes auf die Schrumpfungseigenschaften. ... 112

Tabelle 4-16: Bestimmung der spezifische Luft-Leckraten der unter reduzierender Atmosphäre ausgelagerten Halbzellen KT_1 bis KT_5 mit aufgedruckten foliengegossenen Funktionsschichten. 115

Tabelle 4-17: Zusammensetzung der aufbereiteten Anodenschlicker. (Der Name der Referenzprobenreihe ist kursiv und fett hinterlegt.)..... 117

Tabelle 4-18: Bestimmung der spezifische Luft-Leckraten von foliengegossenen Anodenfunktionsschichten gesintert unter reduzierender H₂-Atmosphäre bei 1380°C..... 121

Tabelle 4-19: Aufbau der Versuchsreihen zur Abscheidung eines Sol-Gel-Elektrolyten auf Halbzellen mit ITM-Substrat und foliengegossener Anodenfunktionsschicht. 121

Tabelle 4-20: Bestimmung der spezifische Luft-Leckraten von foliengegossenen Anodenfunktionsschichten mit (VA_1) sequenziell gegossener, (VA_2) mittels VSG und (VA_3) Siebdruck hergestellter 8YSZ-Vermittlerschicht und gradierten Sol-Gel-Elektrolyt gesintert unter reduzierender H₂-Atmosphäre bei 1380°C. 124

Tabelle 4-21: Versuchsreihen zur Untersuchung der Oberflächengüte von 8YSZ-Vermittlerschichten hergestellt mittels VSG mit unterschiedlich hohen Feststoffanteilen. (Die Referenzreihe V_V_4 ist kursiv hinterlegt.) 128

Tabelle 4-22: Spezifische Luft-Leckraten von gradierten Dreischicht-Sol-Gel-Elektrolyten gesintert bei 1380 °C unter reduzierender H₂-Atmosphäre auf 8YSZ-Vermittlerschichten mit unterschiedlichen Feststoffanteilen bei der Abscheidung. 131

Tabelle 4-23: Bestimmung der spezifische Luft-Leckraten der unter reduzierender Atmosphäre ausgelagerten Halbzellen hergestellt entsprechend Variante V_V_4. 131

Tabelle 4-24: Aufbau der Halbzellen mit Diffusionsbarriereschicht. 142

Tabelle 4-25: Schematischer Aufbau der Halbzellen der Versuchsreihe..... 146

Tabelle 4-26: Bestimmung der spezifischen Luftleckrate der Halbzellen mit gradierten Anode ausgelagert bei 1180 °C bzw. 1380 °C gegenüber dem Prüfgas Luft bei einem Druckunterschied von 100 mbar..... 146

Tabelle 4-27: Probenreihen zur Bestimmung des E-Moduls der Halbzellensysteme nach der Sinterung des 8YSZ-Elektrolyten unter reduzierender H ₂ -Atmosphäre bei verschiedenen Temperaturen. (Referenzprobe kursiv dargestellt)	148
Tabelle 4-28: Ergebnisse der Bestimmung der E-Module von Halbzellen beschichtet bis einschließlich des Elektrolyten gesintert zwischen 1180 °C und 1380 °C unter reduzierender H ₂ -Atmosphäre. Durchgeführt am IEK-2.	148
Tabelle 4-29: Variation der Rotationsgeschwindigkeit zur Veränderung der Schichtdicke des gradierten Elektrolyten. Referenzreihe kursiv dargestellt.)	151
Tabelle 4-30 : Untersuchung der Haltezeit (Zeit zwischen dem Auftragen der Beschichtungsflüssigkeit und dem Start der Rotation der Probe) (Referenzprobe kursiv dargestellt)	155
Tabelle 4-31: verwendete Parameter zur Bestimmung der Eigenspannungen der CGO- und 8YSZ-Elektrolytschicht im MSC-System nach [129, 136].	161
Tabelle 4-32: Messergebnisse der nach dem sin ² ψ-Verfahren berechneten Eigenspannungen unter Berücksichtigung der Parameter aus Tabelle 4-31. (Referenzprobe kursiv markiert.)	163

ABKÜRZUNGSVERZEICHNIS

8YSZ	mit 8 Mol.% Y_2O_3 vollstabilisiertes ZrO_2
APS	atmosphärisches Plasmaspritzen
ASC	anodengestützte Brennstoffzelle
Cermet	Keramik-Metall-Mischungen
Cr	Chrom
DEA	Diethanolamin
DLS	dynamische Lichtstreuung
EPD	elektrophoretische Abscheidung
Fe	Eisen
HVOF	Hochgeschwindigkeitsflammspritzen
IEK-1	Institut für Energie- und Klimaforschung, Werkstoffsynthese und Herstellungsverfahren
LSCF	Lanthan-Eisen-Strontium-Kobaltit
LSM	Lanthan-Strontium-Manganat
MEK	Methylethylketon
min	Minute
MSC	metallisch gestützte Brennstoffzelle
Ni	Nickel
OCV	engl. open cell voltage
ODS	oxid-dispersionsverfestigte Superlegierung
PLD	Laserstrahlverdampfen
PVA	Polyvinylalkohol
PVD	physikalische Gasphasenabscheidung
REM	Rasterelektronenmikroskop
upm	Umdrehungen pro Minute
SOFC	engl. solid oxide fuel cell
SPS	Suspensions-Plasmaspritzen
VSG	Vakuumschlickerguss
VPS	Vakuumplasmaspritzen
YBS	Yttrium(III) butoxide solution
YN	Yttrium(III)nitrat
YSZ	8 Gew.-% Yttrium oxide in Zirconium (IV) oxide
z.B.	zum Beispiel
ZPR	Zirconium(IV)-propoxide solution

1 Einleitung und Zielstellung

In den letzten Jahren ist ein stetiger Anstieg des Weltbedarfs an elektrischer Energie für die Industrie und das tägliche Leben festzustellen, der nach neusten Prognosen weiter ansteigen wird [1]. Parallel dazu können eine Abnahme der vorhandenen fossilen Brennstoffe und sich verändernde Umwelteinflüsse durch den Eintrag von unterschiedlichen Gasen beim Verbrennungsprozess in die Atmosphäre (CO₂, etc.) festgestellt werden. Um die noch vorhanden Ressourcen effizient einzusetzen und die Umwelt besser zu schonen, bieten sich Festoxidbrennstoffzellen als hocheffiziente umweltschonende elektrische Energiewandlersysteme aus Brenngasen wie Wasserstoff oder Erdgas an. Neben ihrer hohen Effizienz machen sie ihre dezentralen Anwendungsmöglichkeiten auch in kleinen kompakten Einheiten zu einer Alternative zu herkömmlichen Energiewandlern wie Gasturbinen, Dieselmotoren etc., um ressourcenschonend elektrische Energie zu gewinnen und flächendeckend die Energieversorgung sicherzustellen.

Das Forschungszentrum Jülich GmbH und im speziellen das Institut für Energie- und Klimaforschung, Werkstoffsynthese und Herstellungsverfahren (IEK-1) beschäftigt sich seit ca. 20 Jahren mit der Erforschung und Etablierung von geeigneten Herstellungsverfahren und Brennstoffzellenkonzepten, um in Kooperation mit anderen Instituten des Forschungszentrums Jülich und Industriepartnern Wege zu ihrer Etablierung im Markt aufzuzeigen. Während zu Beginn die Arbeit in der Evaluierung von geeigneten Materialien und Festoxidbrennstoffzellensystemen sowie der Effizienzsteigerung dieser beruhten, wurden in den vergangenen Jahren vermehrt die Kostenreduktion durch industrienähere Herstellungsverfahren aufgrund von Massenproduktionstauglichkeit, wie das Foliengießen, in den Fokus der Arbeiten gestellt. Nach der Etablierung geeigneter Verfahren beziehen sich die neueren Ansätze in den Forschungsbereichen auf der Öffnung der Festoxidbrennstoffzelle für größere Marktsegmente von nur rein stationären Systemen zu mobilen Anwendungsfeldern wie z.B. als „auxiliary power unit“ (APU). Mit den neuen Anwendungsfeldern entstanden auch neue Anforderungsprofile für die Festoxidbrennstoffzellen. Diesbezüglich mussten Anpassungen der tragenden Komponenten der Festoxidbrennstoffzelle von keramischen Trägern zu metallisch Trägersystemen vorgenommen werden, um die benötigte Stabilität bedingt durch Stöße oder Erschütterungen zu gewährleisten. Darüber hinaus zeichnen sich metallisch gestützte Zellen durch ihre besseren thermomechanischen Eigenschaften aus..

Im Bereich dieses Ansatzes beschäftigt sich diese Arbeit mit der Adaption bestehender Verfahren, die im Bereich des keramischen anodengestützten Zellsystems verwendet wurden auf metallisch gestützte SOFC-Systeme. Es sollen foliengegossene Funktionsschichten hinsichtlich ihrer Parameter, wie Schrumpfungseigenschaften angepasst werden, so dass sie in Verbindung mit anderen Verfahren wie Siebdruck und Rotationsbeschichten (Sol-Gel-Technik) zur Abscheidung der funktionellen Schichten (Anode, Elektrolyt und Kathode) verwendet werden können.

Eine weitere Hauptaufgabe ist die Etablierung eines 8YSZ-Sol-Gel-Elektrolyten, der den spezifischen Anforderungen der metallisch gestützten Brennstoffzelle (Sinterung nur unter reduzierender Atmosphäre, gehemmtes Schrumpfungsverhalten des metallischen Trägers, größere Oberflächendefekte und um den Faktor 10 höherer Rauwerte als keramisch gestützte

Zellsysteme) Rechnung trägt. Angepasst an diese Parameter soll das Elektrolytsystem hinsichtlich Abscheidungsverfahren, Partikelgröße, Schichtdicke und Schichtaufbau etc. angepasst werden. Das auf den vorliegenden Untergründen abgeschiedene 8YSZ-Elektrolyt-System soll eine Zieldicke von wenigen μm haben.

Des Weiteren soll der Einfluss des zu beschichtenden Untergrundes auf das Beschichtungsergebnis differenziert betrachtet werden und ein automatisches Auswertungsverfahren zur Beschreibung der in der Oberfläche vorhandenen Defekte hinsichtlich ihres kritischen zu beschichtenden Bereichs ausgearbeitet und auf unterschiedlichste für die SOFC-Technik relevante Untergründe übertragen und evaluiert werden.

2 Theoretische Grundlagen

2.1 Brennstoffzellen

Die Brennstoffzelle wurde im Jahre 1839 von Sir William Grove erfunden [2, 3] und gehört zur Obergruppe der Energiewandler, die chemische Energie in elektrische Energie umwandeln. Sie zählt zur Gruppe der galvanischen Elemente und im speziellen zur Gruppe der tertiären Zellsysteme. Das tertiäre Zellsystem unterscheidet sich von den primären (Batterie) und sekundären Zellen (Akkumulator) dadurch, dass der chemische Energieträger nicht im Zellsystem integriert, sondern durch eine externe Quelle bereitgestellt wird. Auf das tertiäre Zellsystem Brennstoffzelle wird im folgenden Kapitel differenziert auf die Forschungen im Institut für Energie- und Klimaforschung Werkstoffsynthese und Herstellungsverfahren (IEK-1) eingegangen.

Im Gegensatz zu konventionellen Kraftwerken erfolgt in der Brennstoffzelle die chemisch-elektrische Energiewandlung ohne vorgeschaltete thermo-mechanische Wandler. Durch die Eliminierung dieser Wandler, können mit Brennstoffzellensystemen bei der Umwandlung höhere Wirkungsgrade erzielt werden. Bedingt wird dies durch die auftretenden Verluste bei jeder vorgeschalteten thermo-mechanischen Umwandlung in konventionellen Kraftwerken und der damit verbundenen Abhängigkeit vom reversiblen Carnot'schen Kreisprozess.

Diese Verluste entfallen beim System der Brennstoffzellen, da diese bezüglich ihres Wirkungsgrades nur von der freien Enthalpie und dem Quotienten der Gibbschen Enthalpie abhängig sind. Unter Betrachtung des theoretischen Ansatzes der Brennstoffzelle wäre es möglich, die gesamte aus der chemischen Reaktion entstehende freie Reaktionsenthalpie [4] in elektrische Energie zu transformieren. Aber auch die Brennstoffzelle unterliegt in der praktischen Anwendung äußeren Verlusten, wie Brenngasverluste, Wärmeverluste oder systembedingte Wirkungsgradverluste durch relevante Komponenten [5]. Ein weiterer für die Anwendung zu berücksichtigender Aspekt im Vergleich zu konventionellen Kraftwerken sind neben dem besseren Wirkungsgrad die relativ geringen Skalierungseffekte. Vor dem Hintergrund der hohen Energiekosten und des Klimawandels stellen Brennstoffzellen aufgrund von Einsparungen von fossilen Energieträgern wie Erdgas bzw. die Reduzierung von emittierten Treibhausgasen wie CO_2 eine Alternative zu konventionellen Energiewandlersystemen da. Unterstrichen wird ihr Potenzial durch ihr erweitertes Einsatzspektrum auch in kleineren Systemen bedingt durch ihre relative Unabhängigkeit von Skalierungseffekten. Eine schematische Übersicht der Brennstoffzelle im Vergleich zu konventionellen Kraftwerken in Abhängigkeit vom Wirkungsgrad und Leistung ist in Abbildung 2-1 dargestellt.

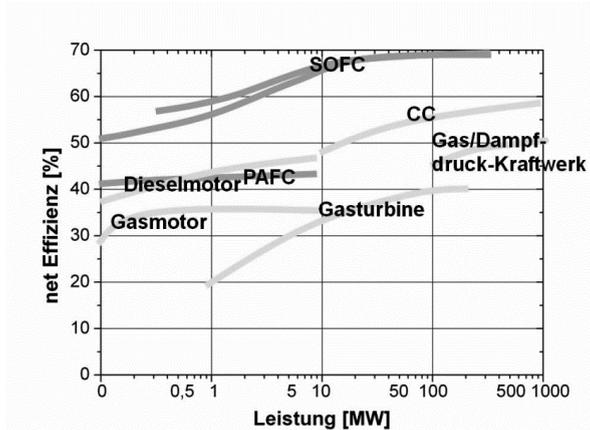


Abbildung 2-1: Schematischer Überblick von Wirkungsgraden verschiedener Wandler. Nach [6, 7].

Die Brennstoffzelle kann nach der Betriebstemperatur, der durch den Elektrolyten transportierten Ionen und dem Brenngas in verschiedene Typen klassifiziert werden (Abbildung 2-2).

Der Schwerpunkt im Forschungszentrum Jülich liegt auf der Entwicklung und Evaluierung von Festoxidbrennstoffzellen Systemen (solid oxide fuel cell), wobei das Institut IEK-1 (Institut für Energie- und Klimaforschung) sich mit der Werkstoffsynthese und den Herstellungsverfahren auseinandersetzt.

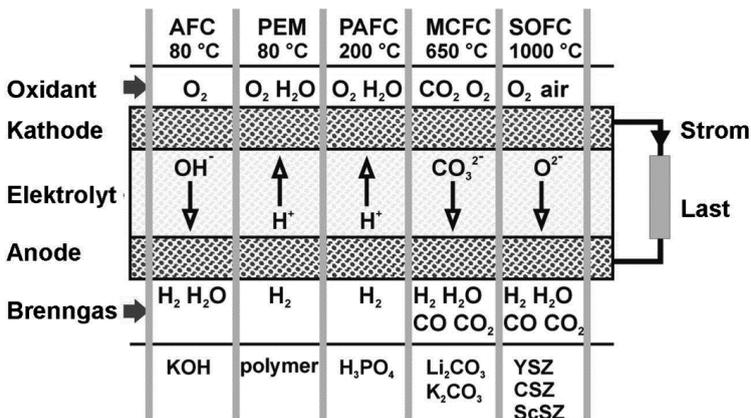


Abbildung 2-2: Übersicht über den schematischen Aufbau mit vereinfachten Reaktionsdarstellungen verschiedener Brennstoffzellen mit Angaben zu Brenngasen, den transportierten Ionen und den Betriebstemperaturen [8].

2.2 Festoxidbrennstoffzellen

Die Festoxidbrennstoffzelle gehört, wie im vorhergehenden Kapitel erwähnt, zu den tertiären Zellen aus der Gruppe der galvanischen Elemente. Sie besteht, wie in Abbildung 2-3 dargestellt, aus zwei stromleitenden Elektroden, auch Kathode und Anode genannt, und

einem beide Seiten separierenden und bestimmte Ionen leitenden - in diesem Fall Sauerstoffionen - Elektrolyten [9].

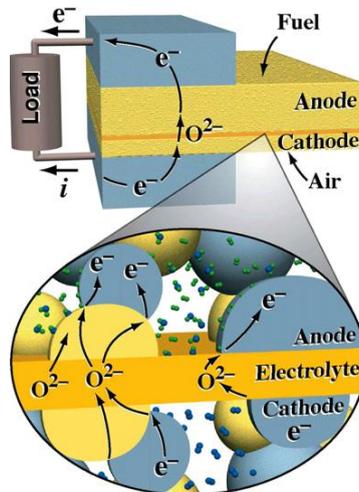


Abbildung 2-3: Graphische Darstellung des schematischen Aufbaus einer sauerstoffionenleitenden Brennstoffzelle [10].

Die Triebkraft für den Sauerstoffionenstrom von der Kathodenseite der Brennstoffzelle zur Anodenseite ist die Sauerstoffaktivität an den Grenzflächen am Elektrolyten, die zu einem Sauerstoff-Partialdruckgefälle führen. Die ablaufenden chemischen Reaktionen sollen, wie in der Abbildung 2-3 dargestellt, am Beispiel von Wasserstoff als Energieträger thematisiert werden. Über eine Teilreduktion werden Sauerstoffmoleküle (O_2) mit Hilfe von Elektronen auf der Kathodenseite zu Sauerstoffionen reduziert [9]:



Durch das zuvor erwähnte Sauerstoff-Partialdruckgefälle diffundieren die Sauerstoffionen, um dieses abzubauen, von der Kathodenseite durch den Elektrolyt auf die Anodenseite, wo sie mit dem Energieträger in diesem Beispiel H_2 zu Wasser und Elektronen reagieren. Diese Reaktion findet an den Dreiphasenpunkten in der Anode statt an denen sich der Ionen- (O^{2-}), der Elektronenleiter (e^-) und die Gasphase H_2 im Anodensystem treffen:



Die bei der chemischen Reaktion freigesetzten Elektronen auf der Anodenseite führen zu einer negativen Aufladung dieser im Verhältnis zur Kathodenseite. Diese Spannung kann in einem äußeren Stromkreis genutzt werden, indem durch diesen die Elektronen von der Anoden- zur Kathodenseite wandern. Die Gesamtreaktion kann bestehend aus den

vorgestellten Einzelgleichungen für die chemische Reaktion im System für das Beispiel Energieträger Wasserstoff wie folgt beschrieben werden:



Angelehnt an die vorgestellten chemischen Abläufe ist es möglich auch andere Energieträger in der Feststoffbrennstoffzelle zu verwenden z.B. CO, CH₄, etc.. Je nach Brenngas laufen dabei komplexere chemische Reaktionen ab [4, 11, 12].

Die theoretische Zellspannung OCV, die sich bei einer Unterbrechung des äußeren Stromkreislaufes einstellt, kann unter Berücksichtigung des Sauerstoffpartialdrucks auf der Kathoden- und Anodenseite mit Hilfe der Nernstgleichung wie folgt beschrieben werden:

$$OCV = \frac{R \cdot T}{z \cdot F} * \ln \frac{p_{O_2(Kathode)}}{p_{O_2(Anode)}} \quad \text{Gleichung 2-4}$$

OCV = offene Zellspannung [V]
 R = allgemeine Gaskonstante [J/mol * K]
 T = Temperatur [K]
 pO₂(Kathode) = Sauerstoffpartialdruck an der Kathodenseite [Pa]
 z = Anzahl der Ladungsträger (bei O₂ = 4)
 F = Faradaykonstante [C/mol]
 pO₂(Anode) = Sauerstoffpartialdruck an der Anodenseite [Pa]

Unter Standardbetriebsbedingungen kann eine theoretische Zellspannung von ~ 1,1 V in einer SOFC mit den Randbedingungen - Betriebstemperatur 800°C und Sauerstoffpartialdruck 0,21 bar auf der Kathodenseite und 10⁻²¹ bar auf der Anodenseite – erreicht werden.

Die im realen System gemessene Spannung liegt immer unterhalb der theoretisch berechneten Spannung. Dies wird bedingt durch verschiedene Widerstände innerhalb des Zellsystems, die zusammengefasst durch folgende Gleichung zwischen theoretischer und realer Spannung erklärt werden können:

$$\eta = E_r - E \quad \text{Gleichung 2-5}$$

η = Gesamtpolarisation [V]
 E_r = reversible Spannung [V]
 E = Zelloperationsspannung[V]

Diese beim Betrieb der Zelle auftretenden Verluste werden in Polarisationsverluste auf der Anoden- und Kathodenseite sowie ohmsche Widerstände (ohmsche Polarisationsverluste) klassifiziert [9, 13].

$$\eta = \eta_A + \eta_D + \eta_\Omega \quad \text{Gleichung 2-6}$$

η = Gesamtpolarisation [V]
 η_A = Aktivierungspolarisation [V]
 η_D = Diffusionspolarisation [V]
 η_Ω = ohmsche Verluste [V]

Die Aktivierungspolarisation (η_A) beschreibt die benötigte Energie, die zum Überschreiten des Aktivierungspotenzials benötigt wird, um die chemischen Reaktionen an den Elektroden zu starten. Diese Energie entsteht durch Hemmungen der Prozesse wie Adsorption, Desorption und Oxidation bzw. Reduktion an den Elektroden [4].

Die ohmschen Polarisationsverluste (η_Ω) steigen proportional zum fließenden Strom und berechnen sich aus dem Kontaktwiderstand zwischen den Zellkomponenten, dem Widerstand der Ionen beim Passieren des Elektrolyten und dem Widerstand der Elektronen beim Passieren der Elektroden und Stromsammler.

Die Diffusionspolarisation (η_D) entstehen durch die Unterversorgung von am Prozess beteiligten Gasen (Oxidationsgas bzw. Brenngas) an den Elektroden (Kathode und Anode).

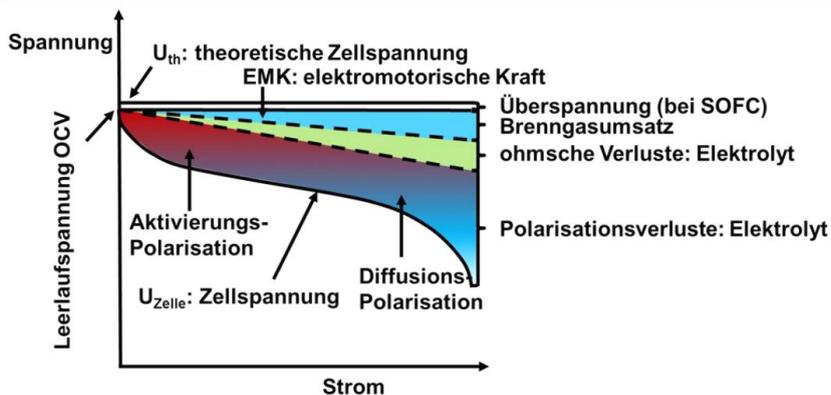


Abbildung 2-4: Graphische Darstellung einer Strom-Spannungs-Kennlinie einer Brennstoffzelle. Graphik bearbeitet nach [14, 15].

Unter Berücksichtigung der vorgestellten und in Abbildung 2-4 visualisierten Verluste im Betrieb einer Brennstoffzelle können diese durch die gezielte Auswahl bzw. Anpassung der Betriebsprozessführung, den Materialien, der Mikrostruktur und der Geometrie im realen Betrieb gemindert, aber nicht vollständig unterdrückt werden.

2.2.1 Grundlegender Zellaufbau und –materialien

Wie in den vorhergehenden Kapiteln beschrieben, besteht die Brennstoffzelle als galvanisches Element aus zwei funktionellen Elektroden (Kathode und Anode), die durch einen Elektrolyten voneinander getrennt werden. Diese funktionellen Schichten werden zumeist aus Gründen der Wirtschaftlichkeit (Materialkosten) und Leistungssteigerung (Reduktion der Widerstände/Verluste) dünn ausgeführt, so dass sie zumeist keine ausreichende mechanische Stabilität aufweisen. Um die mechanische Stabilität der Brennstoffzelle zu gewährleisten, besitzt sie eine mechanisch tragende Schicht. Die Bestandteile einer Brennstoffzelle werden im Folgenden vorgestellt.

2.2.1.1 Kathode

Anforderungen an das Kathodenmaterial leiten sich aus dem Aufgabengebiet der Kathode, der Adsorption, Dissoziation und Reduktion ab. Sie müssen zum einen eine gute Elektronenleitfähigkeit sowie Porosität für den Oxidationsgastransport gewährleisten, um die Reaktionspartner für die Dissoziation lokal bereitzustellen. Weitere Anforderungen sind chemische Beständigkeit bei Raum- und Betriebstemperatur, sowie chemische Stabilität gegenüber Oxidation und den angrenzenden Materialien. Der thermische Ausdehnungskoeffizient muss dem des Gesamtsystems entsprechen und es darf keine Phasenumwandlung im Bereich zwischen Raum- und Betriebstemperatur erfolgen, um Spannungen im System aufgrund von Volumenveränderung zu vermeiden.

Verwendete Materialkombinationen sind Mischungen aus Lanthan-Strontium-Manganat (LSM) und mit 8 Mol % Y_2O_3 stabilisiertem ZrO_2 (8YSZ) bzw. Lanthan-Eisen-Strontium-Kobaltit (LSCF) [16, 17]. Beide Materialien besitzen ihre Vor- und Nachteile. LSM kann nur eine Elektronen leitende Phase ausbilden, so dass 8YSZ zum Ausbilden einer Ionen leitenden Phase beigemischt werden muss. Nur an den Dreiphasenpunkten an denen der Elektronenleiter und der Ionenleiter mit dem Oxidationsgas zusammentreffen, können die Reduktionsabläufe stattfinden. Die neuere Entwicklung LSCF ist ein Mischleiter, der sowohl Ionen als auch Elektronen leiten kann und somit nur noch eine Grenzfläche zum Oxidationsgas für die Reaktion benötigt. Diese Kathodenvariante hat im Test höhere Leistungen als LSM/8YSZ-Kathoden unter Beweis gestellt [18]. Für den Betrieb mit 8YSZ-Elektrolyten müssen bei LSCF-Kathoden aber Zwischenschichten als Barrierschicht aufgetragen werden, um eine chemische Reaktion mit dem 8YSZ und die damit einhergehende Ausbildung von $La_2Zr_2O_7$ und $SrZrO_3$ Schichten zu vermeiden.

2.2.1.2 Elektrolyt

Aufgabe des Elektrolyten ist eine gute Leitfähigkeit der O^{2-} Ionen bei gleichzeitiger Elektronen-Isolation bei Betriebstemperatur, um einen Kurzschluss im System zu unterbinden. Eine weitere Aufgabe des Elektrolyten im SOFC-System ist eine ausreichend gasdichte Trennung der beiden Elektroden, so dass keine direkte Verbrennung der beiden Gaspartner auftreten kann. Das verwendete Material muss neben den genannten Eigenschaften einen vergleichbaren thermischen Ausdehnungskoeffizienten, wie das Restsystem aufweisen und gegenüber der oxidierenden bzw. reduzierenden Atmosphäre der beiden Elektroden chemisch stabil bei Raum- und Betriebstemperatur sein, sowie keine Phasenumwandlung in diesem Temperaturbereich aufweisen, um Spannungen im System aufgrund von Volumenveränderung zu vermeiden.

Mögliche Dotierungsstoffe für ZrO_2 sind CaO , MgO , Y_2O_3 , Sc_2O_3 , Sm_2O_3 , und Yb_2O_3 , wobei am häufigsten Y_2O_3 und Sc_2O_3 verwendet werden. Mit Y_2O_3 dotiertes vollstabilisiertes ZrO_2 findet als Elektrolytmaterial Verwendung, da es im Vergleich zu alternativen Materialien neben seiner Ionenleitfähigkeit und isolierenden Eigenschaften bezüglich von Elektronen eine bessere chemische Langzeitbeständigkeit gegenüber den reduzierenden und oxidierenden Atmosphären auf der Anoden- und Kathodenseite aufweist. Durch die Substitution des ZrO_2 mit Y_2O_3 werden die Eigenschaften des Materials verändert. Das Y_2O_3

stabilisiert die kubische Struktur auch unterhalb von 500 °C, so dass keine Volumenveränderung auf Grund einer Phasenumwandlung von tetragonal zu monoklin stattfinden kann. Außerdem werden die für den Sauerstoffionentransport benötigten Sauerstofffehlstellen in der Fluoritstruktur erzeugt. Der Sauerstoffionentransport kann wie folgt nach der Kröger-Vink-Notation beschrieben werden [19]:



Untersuchungen bezüglich des Dotierungsanteils beschreiben, dass ab einem gewissen Anteil mit Erhöhung des Anteils an Y_2O_3 die ionischen Leitfähigkeitseigenschaften des Materials nachlassen [20-22]. Daher wird bevorzugt mit 8 Mol.-% Y_2O_3 vollstabilisiertem ZrO_2 (8YSZ) gearbeitet, da es einen Kompromiss zwischen benötigter Ionenleitfähigkeit und einer ausreichenden Dotierung zum Stabilisieren der kubischen Struktur darstellt.

Bei der Verwendung von Kathoden mit Lanthan (La) und Strontium (Sr) kommt es zu Wechselwirkungen mit dem 8YSZ und zur Ausbildung von $La_2Zr_2O_7$ und $SrZrO_3$ Zwischenschichten, welche eine isolierende Wirkung haben, so dass mit Diffusionsbarrierschichten gearbeitet werden muss.

Mit Skandium dotiertes Zirkoniumoxid (ScSZ) zeichnet sich durch seine hohe Ionenleitfähigkeit mit σ_i 25 $S\,cm^{-1}$ bei 1000 °C im Vergleich zu Yttrium stabilisierten Zirkonium mit σ_i 10 $S\,cm^{-1}$ bei 1000 °C aus. Auch bei niedrigeren Temperaturen ist diese Tendenz zu beobachten (Abbildung 2-5).

Nachteilig ist ihre hohe thermisch bedingte Alterung in Temperaturbereichen von ~1000 °C und die damit verbundene Reduktion der Leitfähigkeit. Daher ist ihre Eignung eher für den Einsatz bei mittleren Temperaturbereichen bei 600 bis 800 °C anzusehen.

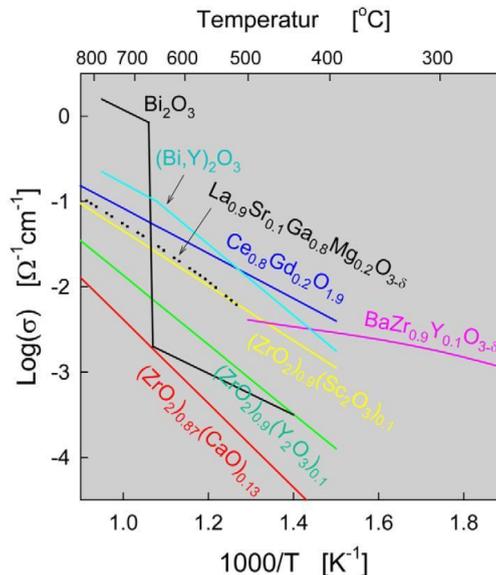


Abbildung 2-5: Arrheniusplot der ionischen Leitfähigkeit verschiedener Materialien aufgetragen gegen die Arbeitstemperatur [23].

In der Literatur beschriebene Alternativen für die Anwendung als Elektrolyt sind auf Wismutoxid basierte Materialien, Perowskite bzw. auf Cer basierte Materialkombinationen.

Eine der beschriebenen Gruppen, die als mögliche Elektrolytmaterialien in Betracht gezogen werden, sind auf Wismutoxid basierende Materialkombinationen δ -Bi₂O₃ mit einem substituierten Element [24, 25].

Diese weisen je nach Dotierung (0.18 S/cm bei 750 °C [26]) eine höhere ionische Leitfähigkeit als 8YSZ (0.04 S/cm bei 800 °C [20]) auf. Beschriebene Dotierungselemente sind Dy³⁺, Er³⁺ und Nb³⁺. In der δ Hochtemperaturphase liegt δ -Bi₂O₃ in einer kubischen Gitterstruktur mit einem besonders stark ausgeprägten Anteil an Sauerstofffehlstellen ~ 25% vor [23]. Typische Materialkombinationen sind Bi_{0,8}Er_{0,2}O_{1,5} und Bi_{0,88}Dy_{0,08}W_{0,04}O_{0,15} [27].

Unterhalb des Überganges der δ -Hochtemperaturphase besitzen die Materialkombinationen aufbauend auf δ -Bi₂O₃ eine geringe ionische Leitfähigkeit (Abbildung 2-5), da die freien Stellen in der Struktur geordnet sind. Daher muss für die Verwendung von δ -Bi₂O_{3n} die δ -Hochtemperaturphase stabilisiert werden.

Erfolge zur Stabilisierung der dotierten δ -Bi₂O₃ Struktur wurden in Materialkombinationen mit Lanthan (Bi₂O₃)_{0,75}(Ln₂O₃)_{0,25} erzielt. Nachgewiesen wurden aber Probleme bezüglich der thermodynamischen Stabilität in reduzierender Atmosphäre, hohe Korrosionsanfälligkeit, geringe mechanische Stabilität und Verdampfung von Wismutoxid schon bei moderaten Temperaturen [26].

Perowskitische Materialien zeichnen sich durch eine geringe thermische Ausdehnung bei der Dotierung mit Calcium auf der A oder B-Seite und hoher ionischer Leitfähigkeit bei moderaten Temperaturen aus. Die Literatur [23] beschreibt als ein weiteres Potenzial für die Anwendung als Elektrolyt in einer Brennstoffzelle ihre große Variation bezüglich verwendbarer Materialien als Deponenten und deren Konzentrationen. Typische Dotierungsstoffe sind Strontium (Sr) Magnesium (Mg) in Lanthan (La) und Gallium (Ga). Ein in der Literatur [28] beschriebener perowskitischer Kandidat als Elektrolyt ist La_{0,9}Sr_{0,1}Ga_{0,8}Mg_{0,2}O_{3- δ} der gute ionische Leitfähigkeitseigenschaften aufweist (Abbildung 2-5). Ein limitierender Faktor ist sein Temperaturspektrum in dem er stabil verwendet werden kann. Es liegt niedriger als bei Zirkonium basiertem Systemen im Bereich von 700 - 1000 °C. Weitere beschriebene Materialien sind SrCeO₃, SrZrO₃ oder BaCeO₃.

BaCe_{0,9}Y_{0,1}O_{2,95} zeichnet sich z.B. mit einer Leitfähigkeit von 0.2 S/cm bei 800 °C aus [29].

Beschriebene Probleme bezüglich der chemischen Beständigkeit in reduzierender Atmosphäre sind die Veränderung der Eigenschaften in den calciumdefizitären Bereichen, die zu einer Reduktion der Ionenleitfähigkeit und zu einem Anstieg der elektrischen Leitfähigkeit führen. Auch werden unerwünschte Reaktion zwischen Lanthan und Nickel, dem meist verbreiteten Werkstoff für die Anode beschrieben [23].

Im Temperaturbereich unter 650 °C bieten sich auf Cer basierende Elektrolytmaterialien als Elektrolytalternativen an. In der Literatur beschriebene Variationen sind unter anderem Ce_{0,9}Gd_{0,1}O_{1,95}, Ce_{0,9}Sm_{0,1}O_{1,95}, Ce_{0,887}Y_{0,113}O_{1,9435} und Ce_{0,8}Gd_{0,2}O_{1,9}.

Die höhere beschriebene Ionenleitfähigkeit von auf Cer beruhenden Materialien im Vergleich zu Zirkonium, kann auf den höheren Ionenradius von Ce⁴⁺ von 0,87 Å im Vergleich zu Zr⁴⁺

von 0,72 Å zurückgeführt werden. Dies begünstigt das Entstehen von größeren freien Bereichen durch die die O^{2-} -Ionen das Gitter passieren können.

$Ce_{1-x}Gd_xO_{2-\delta}$ basierte Elektrolyten eignen sich in Kombination auf Grund ihres ähnlichen thermischen Ausdehnungskoeffizienten in Verbindung mit LSCF-Kathoden und weisen innerhalb der auf Cer basierten Materialkombinationen im Temperaturbereich von 500 – 700 °C Ionenleitfähigkeiten von 0,0095 bis 0,0544 S cm⁻¹ auf. Des Weiteren wurden keine signifikanten Wechselwirkungen zwischen LSCF und $Ce_{1-x}Gd_xO_{2-\delta}$, wie sie zuvor bei auf Zirkonium basierten Systemen beschrieben wurden, nachgewiesen. Nur mit Yttrium anstelle von Gadolinium dotierte Cer basierte Materialien zeichnen sich mit noch höheren Ionenleitfähigkeiten von bis zu 0,1015 S cm⁻¹ bei 700 °C aus.

Probleme beim Einsatz dieser Materialien ist ihre geringere chemische Beständigkeit auf der reduzierenden Atmosphärenseite (Anode) in der es zu partieller Reduktion von Ce^{4+} und Ce^{3+} kommt [30-32]. In der Literatur beschriebene daraus resultierende Veränderungen des Materials sind eine Volumenzunahme im Kristallgitter und eine erhöhte elektrische Leitfähigkeit [24].

2.2.1.3 Anode

Ausgehend vom Anforderungsprofil der Oxidation des Brenngases und der Elektronen- und Ionenleitung muss die Anode, wie die zuvor genannten Brennstoffzellenkomponenten, einen ähnlichen thermischen Ausdehnungskoeffizienten besitzen, um Spannungen bei Temperaturänderungen im System vorzubeugen. Weitere Attribute sind eine ausreichende über die Gesamtmorphologie der Anode verteilte Porosität, um ausreichend Brenngas und Dreiphasenpunkte bereitzustellen, und gute elektrische und katalytische Eigenschaften zur Oxidation des Brenngases. Das Material sollte chemisch inert in der reduzierenden Anodenatmosphäre¹ und gegenüber den angrenzenden Funktionsschichtmaterialien über den gesamten Temperaturbereich von Raum- bis Betriebstemperatur sein [9, 13, 33].

Typische verwendete Keramik-Metall-Mischungen (Cermet) für Anoden bestehen aus den Komponenten Nickel und dem Elektrolytmaterial. Das Nickel liegt in der reduzierten Anodenatmosphäre als Metall vor und übernimmt die elektrochemischen und katalytischen Aufgaben der Anode. Das Elektrolytmaterial dient zur Anpassung des thermischen Ausdehnungskoeffizienten und zur Stabilisierung des Mikrogefüges [4, 34, 35]. Primäre Faktoren zur Auswahl des Mischverhältnisses beider Komponenten sind der thermische Ausdehnungskoeffizient und die elektrische Leitfähigkeit des Cermets. Der thermische Ausdehnungskoeffizient kann als lineare Abhängigkeit beider Komponenten Nickel $14,6 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ [36] und 8YSZ $10,5 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ [37] beschrieben werden (Abbildung 2-6).

¹ Bestehend aus dem Brenngas und Begleitstoffen, wie z.B. Schwefel.

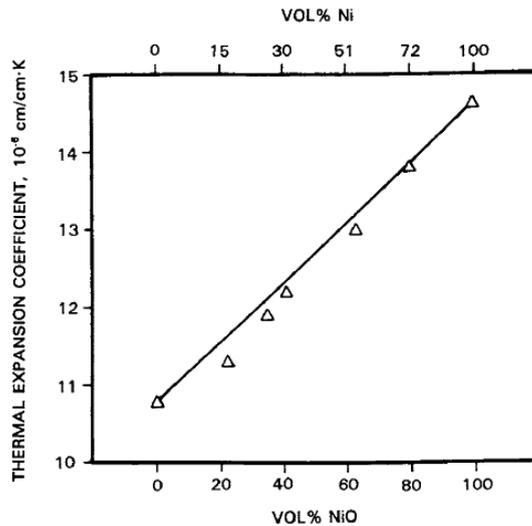


Abbildung 2-6: Thermische Ausdehnungskoeffizienten von Cermets aus Ni bzw. NiO gemischt mit 8YSZ [13, 38].

Diese Abhängigkeit wird bei der elektrischen Leitfähigkeit bei verschiedenen Mischungen des Cermets nicht beobachtet. Als Erklärung kann die Perkolationstheorie herangezogen werden. In allgemeiner Betrachtung beschreibt diese die zufällige Besetzung von Plätzen in einem definierten Gebiet durch verschiedene Partner. Angewandt auf die Anode sind diese das 8YSZ und das Nickel. Ist die Menge an Nickel im Verhältnis zum 8YSZ im Cermet gering, liegen diese zumeist isoliert vor, so dass sich keine durchgängigen Leitungspfade in der Anode bilden. Mit Erhöhung des Nickelanteils steigt die Wahrscheinlichkeit der Ausbildung der Leitpfade bis eine kritische Größe überschritten ist und diese sprunghaft ansteigt. Danach steigt sie mit Erhöhung des Nickelanteils leicht linear weiter an. Der Anstiegspunkt ist in diesem System abhängig vom Partikelgrößenverhältnis zwischen den beiden Komponenten und wird in Abbildung 2-7 für eine monomodale Nickelkörnerverteilung beschrieben.

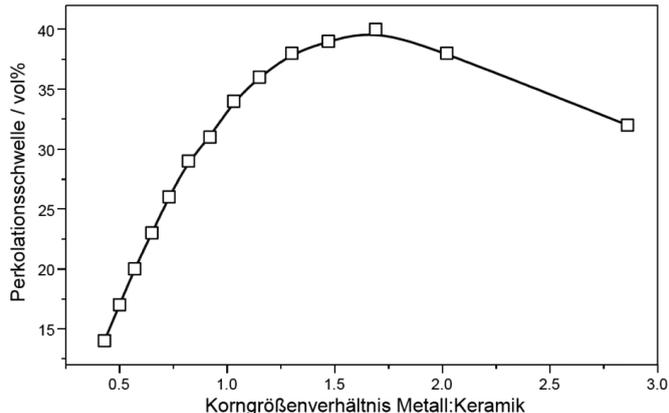


Abbildung 2-7: Abhängigkeit des Mischverhältnisses der Cermetkomponenten Metall (Ni/NiO) und Keramik (8YSZ) bezüglich des Schwellwerts für den Anstieg der Leitfähigkeit aufgrund der Ausbildung von Leitungspfaden [14].

Problematisch in diesem System sind die Oxidationsanfälligkeit des Nickels und insbesondere die Gefahr von Schwefelvergiftung durch Verunreinigungen im Brenngas.

2.2.1.4 Substrat

Zellsysteme mit dünn ausgeführten Elektrolyt- und Elektrodenschichten benötigen einen Träger.

Diese Systeme sind zumeist anodenseitige poröse Cermets [4, 5, 34, 39] oder poröse metallische Substrate [37, 40-49], die die Aufgabe der mechanischen Stabilität übernehmen. Eine hohe Porosität der Substrate wird benötigt, um eine Behinderung des Durchflusses der Prozessgase zu minimieren. Weitere wichtige Eigenschaften sind ein zum Gesamtsystem vergleichbarer thermischer Ausdehnungskoeffizient, chemische und mechanische Stabilität bei Raum- und Betriebstemperatur, eine gute Elektronenleitfähigkeit und chemisch inert zu dem vorbeiströmenden Prozessgas sowie den benachbarten Materialien. Die keramischen Cermets bestehen aus einer vergleichbaren Materialmischung, wie ihre benachbarte Elektrode, um vergleichbare Eigenschaften hinsichtlich der beschriebenen Anforderungen zu gewährleisten.

Darüber hinaus werden auch Brennstoffzellensysteme mit einer dicken Elektrolytschicht verfolgt, die die mechanische Stabilität der Brennstoffzelle übernehmen.

Ihre Anwendung in verschiedenen Zellkonzepten und ihre Vor- und Nachteile werden in den folgenden Kapiteln näher erläutert.

2.2.2 Konzepte

2.2.2.1 Tubulare Brennstoffzellen

Bei den tubularen Brennstoffzellen werden Ansätze mit verschiedenen Durchmessern verfolgt. Systeme mit Durchmessern über 15 mm wurden zuerst von der Firma Westinghouse vorgestellt [50, 51]. Dieses Zellsystem wurde primär von der Firma Siemens Westinghouse Power verfolgt. Der Entwurf beruht auf extrudierten Kathodenmaterialstrukturen. Der theoretische Aufbau einer kathodengestützten tubularen Brennstoffzelle ist in Abbildung 2-8 dargestellt.

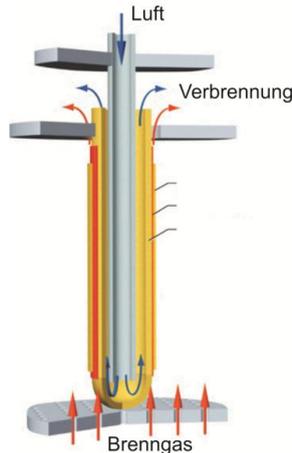


Abbildung 2-8: Schematischer Aufbau einer kathodengestützten tubularen Brennstoffzellen. Graphik wurde angepasst [10].

Die einzelnen Zellen sind bei diesem System mit Hilfe von Interkonnektoren miteinander elektronisch verbunden. Im Vergleich zu planaren Brennstoffzellensystemen, die im folgenden Kapitel vorgestellt werden, entfällt bei tubularen Systemen auf Grund ihrer Aufbaus die Dichtungsproblematik in den heißen Zonen des Systems, um die Gaskomponenten (Luft und Brenngas) voneinander zu trennen. Dies wiederum führt zu einer hohen Langzeitstabilität des Systems. Die Firma Siemens Westinghouse Power konnte diesbezüglich Ergebnisse von Langzeitversuchen von fast 70000 Stunden [h] präsentieren [52, 53]. Nachteilig gegenüber anderen Ansätzen sind zum einen die langen Wege der Elektronen zum Interkonnektor, was zu höheren Zellwiderständen und damit zu niedrigeren Leistungsdichten des Systems führt. Zumeist wird diesem Problem mit höheren Betriebstemperaturen von bis zu 1000 °C entgegengewirkt. Im Vergleich zu planaren anodengestützten Systemen unter gleichen Bedingungen erreichen tubulare Brennstoffzellen geringere Leistungsdichten [54]. Ansätze mit kleineren Röhren mit Durchmessern unter 2 mm wurden vermehrt in den letzten Jahren in der Forschung beschrieben [39, 55] (Abbildung 2-9). Diese anoden-gestützten Systeme zeichnen sich durch ihre hohe Effizienz, zugleich niedrigeren Betriebstemperaturen (< 600°C) aber auch kleinen Leistungsdichten aus.

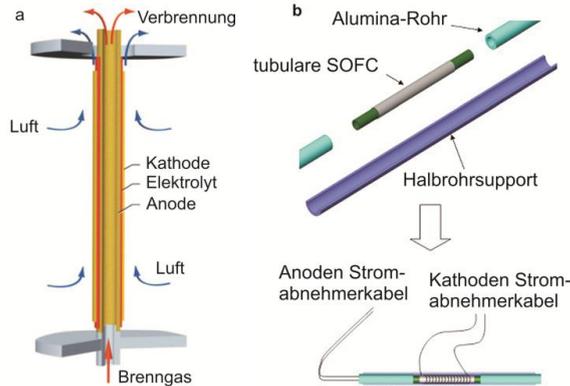


Abbildung 2-9: Zellaufbau einer anodengestützten tubularen Zelle a) Schema; b) Zellfabrikation und Zelltestdesign. Graphik wurde angepasst [10, 55].

2.2.2.2 Planare Brennstoffzellen

Planare Brennstoffzellen bestehen aus dünnen ebenen Funktionsschichten (Kathode, Elektrolyte und Anode), die miteinander elektrisch mit Hilfe von Interkonnektoren verbunden sind [11]. Ein theoretischer Aufbau ist in Abbildung 2-10 gezeigt. Die Interkonnektoren separieren im planaren System darüber hinaus die Gaskomponenten (Luft und Brenngas). Planare Brennstoffzellensysteme benötigen im Vergleich zu den beschriebenen tubularen Systemen (2.2.2.1) viele Dichtungen, was in diesem System die Gefahr von Leckagen und damit eine Senkung der Leistung und der Effektivität der Zellen erhöht. Anspruchsvoll sind in diesem Zusammenhang die Dichtungen in den heißen Bereichen des Systems.

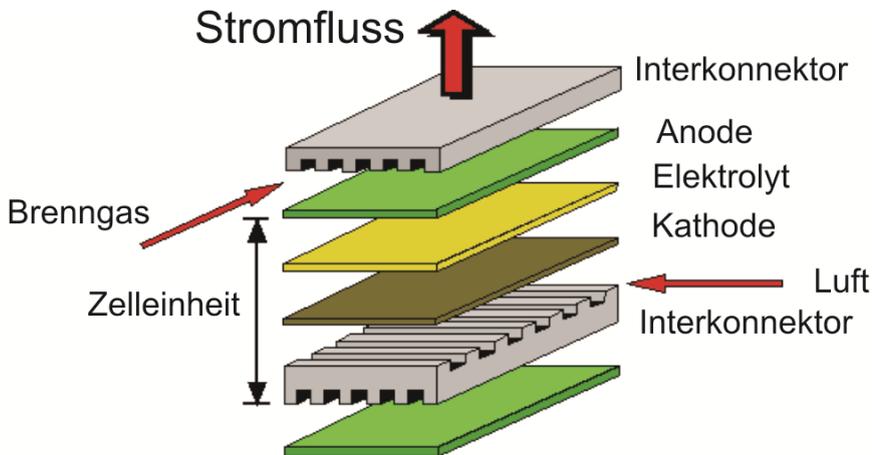


Abbildung 2-10: Graphische Darstellung eines Design für eine planare Brennstoffzelle. Graphik wurde angepasst [11].

Zelltypen

In der Forschung werden die planaren Brennstoffzellen noch einmal bezüglich ihres mechanischen Trägers unterteilt. Unterschieden werden die Brennstoffzellen in elektrolyt-gestützte, anoden-gestützte, metallisch-gestützte und interkonnektor-gestützte Zellen. Ein Überblick der schematischen Aufbauten ist in Abbildung 2-11 dargestellt.

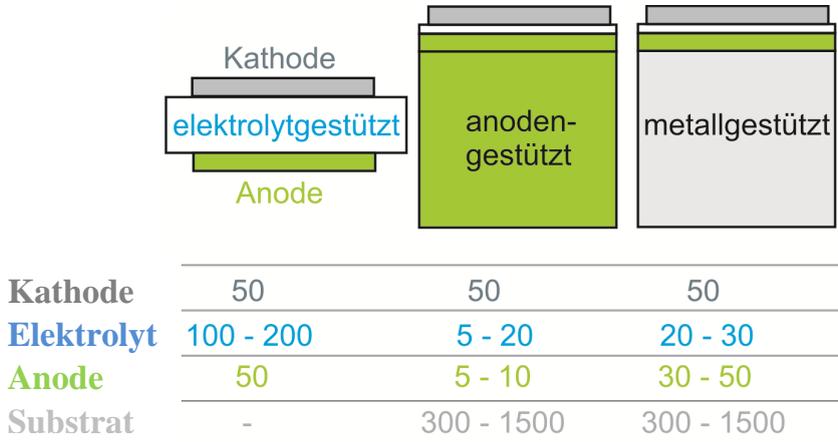


Abbildung 2-11: Planare Brennstoffzellenkonzepte mit Angaben bezüglich der Schichtdicken der Funktionsschichten.

Bei der elektrolyt-gestützten Zelle wird das Zellsystem von einer dicken Elektrolytschicht im Bereich von 100 – 200 µm getragen, um im System die benötigte mechanische Stabilität zu gewährleisten. Nachteilig an diesem Konzept ist, dass durch die Dicke des Elektrolyten die Wege für die Ionen durch den Elektrolyten verlängert werden, sich damit die ohmschen Widerstände des Systems erhöhen und dadurch die Zelleistung gesenkt wird. Eine hohe Betriebstemperatur, um eine ausreichend hohen Ionenstrom zu gewährleisten, führt in diesen System zu geringer Lebensdauer und kostenintensiven Materialien [34, 39].

Beim anoden-gestützten Zellsystem (ASC) wird die Brennstoffzellenstruktur von einer dicken Anodenschicht getragen, die für die mechanische Stabilität verantwortlich ist. Da die Elektrolytschicht in diesem System sehr dünn ausgeführt werden kann (5 - 20 µm), können die ohmschen Widerstände im System reduziert und damit die Leistungsdichte der Zelle erhöht bzw. die Betriebstemperatur gesenkt werden. Da die Anode feinkörnig aufgebaut werden muss, um eine hohe Anzahl von Dreiphasenpunkten zur Reaktion während des Betriebs zu gewährleisten, kommt es bei einer dicken Anodenschicht zur Erhöhung der Strömungswiderstände des Brenngases und damit zur Absenkung der Zelleistung auf Grund von Brenngasunterversorgung [56, 57]. Aus diesem Grund werden anodengestützten Zellen im IEK-1 [5, 58] zumeist als gradiertem Aufbau bestehend aus einem porösen anodischen Substrat und einer dünnen feinkörnig aufgebauten Anodenfunktionsschicht, die eine hohe Anzahl von Dreiphasenpunkten zur Reaktion während des Betriebs gewährleistet, angefertigt. Ein weiterer Nachteil ist, dass bei anoden-gestützten Zellen bei einer Leckage nicht nur die feinkörnige Anodenfunktionsschicht sondern auch das Substrat oxidiert und dadurch

expandiert. Dadurch entstandene Risse reduzieren die mechanischen Eigenschaften der Zelle. Dadurch weisen anoden-gestützte Zellen eine niedrigere Thermozyklrierbarkeit als elektrolyt-gestützte Zellen auf [59].

Bei der planaren metallisch-gestützten Brennstoffzelle besteht das System neben den drei Hauptfunktionsschichten (Kathode, Elektrolyt, Anode) zusätzlich aus einer metallischen Schicht, die dem System als mechanischer Träger dient. Dadurch können die Funktionsschichten der Zelle möglichst dünn ausgeführt werden. Wie bei den anoden-gestützten Zellen können durch einen besonders dünnen Elektrolyten die ohmschen Widerstände im System reduziert und somit die Leistungsdichte der Zellen erhöht werden. Vorteile gegenüber anoden- bzw. elektrolyt-gestützten Systemen sind die relativ niedrigen Rohstoffpreise des metallischen Trägers gegenüber den Materialien der Anode und des Elektrolyten, sowie ihre einfachere Fügbarkeit (Schweißen, Löten) an die Interkonnektoren. Die metallischen Träger besitzen zudem eine gute elektrische und thermische Leitfähigkeit [42]. Diesem Zellsystem wird auch im Vergleich zu anoden-gestützten Zellen eine bessere thermische Zyklrierbarkeit zugeschrieben, die aber in der Forschung noch nicht abschließend bewiesen ist. Nachteile bei einem metallisch geträgerten System sind die thermische Stabilität des metallischen Trägers und die dadurch bedingte Anfälligkeit für Kriechprozesse und aufgrund der hohen spezifischen Oberfläche die Anfälligkeit für Korrosionsschädigungen im Substrat [4, 40]. Ein weiterer zu beachtender Aspekt sind Diffusionsprozesse von Nickel (Ni) aus der Anode bzw. Eisen (Fe) und Chrom (Cr) aus dem Substrat, die an der Grenze zwischen Anode und Substrat eine Zwischenschicht ausbilden, die eine niedrigere thermische Beständigkeit als das Substrat aufweist. Diese Problematiken sind mit höheren Prozesskosten und Barrierschichten verbunden [60]. Die kassetten-gestützten Brennstoffzellen, wie sie als ein Konzept der Firma Plansee SE verfolgt werden, sind eine Untergruppe der metallisch-gestützten Trägersysteme. Unterschiede zwischen den Systemen sind, dass beim kassetten-gestützten System in der Fertigung die Funktionsschichten direkt auf der Kassette aufgetragen werden und somit Fertigungsschritte, wie das Verbinden der Zelle mit der Kassette durch Löten oder Schweißen, eliminiert werden können.

Eine Übersicht über die weltweiten Forschungsaktivitäten in Bezug auf Brennstoffzellensysteme wird in [39, 61] vorgestellt.

2.2.3 Stand der Technik

Bezüglich der Arbeit mit metallisch-gestützten Zellen wurden in den letzten Jahren im IEK-1 sowie bei anderen Forschungsgruppen verschiedene Ansätze verfolgt. Diese sollen im Folgenden exemplarisch vorgestellt werden.

2.2.3.1 In der Literatur beschriebene Herstellungsverfahren

In der Literatur werden bezüglich der Forschungen an metallisch-gestützten planaren Brennstoffzellen erste Ergebnisse und verwendete Verfahren beschrieben. Die dabei verwendeten Träger und Beschichtungsverfahren sollen im Folgenden kurz vorgestellt werden.

Als Träger in Brennstoffzellensystemen wurden verschiedene ferritische und austenitische poröse Edelmehle untersucht. Die meist beschriebenen austenitischen Mehle sind Hastelloy X

[43, 44] und 316 L [42]. Für die Verwendung dieser Träger spricht die bessere Eignung von austenitischen Stählen gegenüber den ferritischen Stählen bei höheren Temperaturen, wie sie bei der Brennstoffzelle in der Fertigung und im Betrieb erreicht werden. Gegen sie sprechen die thermischen Ausdehnungskoeffizienten die je nach Temperaturmessbereich (26 – 649 °C) bei $15,5 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ bzw. (26 – 986 °C) bei $16,6 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ liegen und damit deutlich über den thermischen Ausdehnungskoeffizienten der verschiedenen SOFC-Funktionsschichten von $\sim 10 - 14,2 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ [14, 37]. Dieses ungünstige Verhältnis führt wiederum bei der Fertigung z.B. beim Sputtern von Schichten und im Betrieb auf Grund der deutlich höheren Betriebstemperatur gegenüber dem Ruhezustand zu Spannungen innerhalb der Schichtsysteme, die sich durch Verformung oder Rissbildungen abbauen.

Die ferritischen Stähle hingegen besitzen mit einem thermischen Ausdehnungskoeffizienten von $10 - 11 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ [42] vergleichbare Werte, wie die anderen Schichten der Brennstoffzelle. Hierbei sind die Substrate 430L [45, 46], 70FE30Cr [41, 47], Crofer 22 APU [48, 49] und ITM (Fe-26Cr-(Mo, Ti, Y_2O_3)) [62] zu nennen.

Die in der Literatur beschriebenen Herstellungsverfahren für die Anodenschichten sind Suspensions-Plasmaspritzen (SPS) [63], Plasmaspritzen [43, 64, 65], Vakuumschlickerguss (VSG) [66], Rotationsbeschichten [45, 67] und Siebdruck [62].

Ansätze, die von verschiedenen Forschungsgruppen in der Fachliteratur beschrieben werden, um eine dichte Elektrolyt-Schicht auf metallisch gestützten Halbzellen abzuscheiden sind, das atmosphärische Plasmaspritzen (APS) [48, 64], Hochgeschwindigkeitsflammspritzen (HVOF) von flüssigen Rohmaterialien-Suspensionen [63, 68], die elektrophoretische Abscheidung (EPD) [62], Laserstrahlverdampfen (PLD) [45, 69], Suspensions-Plasmaspritzen (SPS) [43], Vakuumplasmaspritzen (VPS) [65, 70, 71] und physikalische Gasphasenabscheidung (PVD).

Die Kathode wird in der Regel mittels Siebdruck aufgetragen [43, 63, 64, 68]. Vereinzelt werden auch Kathoden durch Plasmaspritzen abgeschieden [65].

Die mittels der beschriebenen Verfahren hergestellten metallisch gestützten Zellsysteme wurden von den Autoren unter unterschiedlichsten Randbedingungen betrieben und zeigten ein recht breites Spektrum bezüglich ihrer Leistung. Diese sind mit den grundlegendsten Kenndaten in Tabelle 2-1 hinterlegt.

Tabelle 2-1: Übersicht über metallische gestützte Zellen in der Literatur.

Autor	Jahr	Substrat	Anode	Elektrolyt	Kathode	Stromdichte bei 0,7V [mA/cm²]	Leistung bei 0,7 V [mW/cm²]
Wang [43]	2008	Hastelloy X	Ni-SDC	SDC	SSCo-SDC	150 (bei 700 °C)	105
Tucker [72]	2010		Ni/YSZ	YSZ	LSM	1700 (bei 750 °C)	1190
Hui [45]	2007	SS430	ScSZ	SDC	SSCo-SDC	200 (bei 600 °C)	140
Schiller [54]	2004	IT11	Ni/8YSZ	8YSZ	LSM	800 (bei 800 °C)	560
Hui [68]	2009	Hastelloy X	Ni-SDC	SDC	SSCo	880 (bei 700 °C)	616
Blennow [73]	2010	Foliengegossen Fe-22%Cr	Ni-CGO	ZrO ₃ dotiert Sc ₂ O ₃ und Y ₂ O ₃	LSCF/ CGO	600 (bei 650 °C)	420
Haydn [74]	2013	ITM	Ni-8YSZ	8YSZ	LSCF	1563 (bei 850°C)	1094
Oberste Berghaus [63]	2008	Hastelloy X	Ni-SDC	SDC	SSCo-SDC	920 (bei 700 °C)	644
Franco [75]	2009	ITM	Ni-8YSZ	8YSZ	LSCF	630 (bei 800 °C)	440
Franco [75]	2009	ITM	Ni-8YSZ	8YSZ	LSCF	700 (bei 774 °C)	490
Vaßen [76]	2008	APU22 Crofer alloy	Ni-YSZ	YSZ	LSCF	860-1140 (bei 800 °C)	600-800

2.2.3.2 interne Vorarbeiten

Bezüglich des in dieser Arbeit zu behandelnden Themenkomplex wurden verwandte Themenstellungen am Institut IEK-1 bereits in Form verschiedener Promotionsarbeiten erforscht. Diese dienten als Ausgangspunkt der gewählten Untersuchungsreihen und sollen im Folgenden näher thematisiert werden.

Foliengießen

In der am IEK-1 durchgeführten Promotionsarbeit von W. Schafbauer [5] wurde als ein Teilgebiet die Herstellung von foliengegossenen Halbzellen untersucht. Der Fokus lag bei den Untersuchungen auf der Fertigung von Halbzellen mittels sequenziellem Foliengießen (Träger, Anode, Elektrolyt) [5]. Beim sequenziellen Foliengießen wird mit dem Abgießen der Elektrolytschicht begonnen, um die homogene Oberfläche der polymeren Trägerfolie als Untergrund zu nutzen. Anschließend werden schrittweise, nach dem Trocknen der jeweiligen Schicht, weitere Funktionsschichten aufgetragen. Es konnten über dieses Verfahren funktionstüchtige Halbzellen hergestellt und erste Zell- bzw. Stack-Tests mit siebgedruckten Kathoden durchgeführt werden. Die Leistungsdaten der über diese Foliengießroute hergestellten Zellen liegen dabei aber unter dem aktuellen Leistungsstand der rein siebgedruckten Brennstoffzellen am IEK-1. Als Erklärungsansatz können die technischen Beschränkungen der verwendeten Foliengießanlage FGA500 bezüglich dem Auftragen von besonders dünnen Elektrolyt- und Anodenschichten herangezogen werden. Die endgesinterten foliengegossenen Elektrolytdicken von $> 20 \mu\text{m}$ [5] liegen über den üblichen Schichtdicken von siebgedruckten Elektrolyten von $\sim 5 \mu\text{m} - 10 \mu\text{m}$. Dies wiederum führt zu einem höheren flächenspezifischen Widerstand im System und damit zu einem geringeren Leistungsoutput.

Die Ergebnisse der Schlickerherstellung und das Verfahren des sequenziellen Foliengießens sollen als Grundlage für die Entwicklung von foliengegossenen Halbzellen mit einem metallischen Substrat herangezogen werden.

Siebdruck

Bezüglich der Sinterung und der geforderten Gas-Dichtigkeit des Elektrolyten einer SOFC wurden im Rahmen der Promotionsschrift von R. Mücke [77] weitreichende Untersuchungen an siebgedruckten Mehrphasenschichten durchgeführt. Es konnte dargelegt werden, dass an frei gesinterten Proben unter Veränderung der Ausgangspunkte [77]:

- Ausgangspulver und Kalzination,
- Gründichte und
- Heizrate

nach der Optimierung der Ausgangspulver, wie sie in seiner Arbeit beschrieben werden, keine nennenswerte Anpassungsspielräume aufzeigbar waren und somit andere Faktoren auf die Dichtigkeit der Sinterung Einfluss haben.

Bei aufgetragenen Schichten auf einem Substrat konnte hingegen ein Einfluss des Trägers auf die Schrumpfungseigenschaften und speziell auf die Dichtigkeit der aufgetragenen Schicht dokumentiert werden.

Bei nicht schrumpfenden Grundmaterialien, wie dem metallischem Trägersubstrat, welches in der vorzustellenden Arbeit verwendet wird, konnten Dichtigkeiten der aufgetragenen Elektrolytschicht von über 90% im gesinterten Zustand und somit eine Gasdichtigkeit nicht nachgewiesen werden.

Bei mitschrumpfenden keramischen Anodensubstraten hingegen konnte diese nachgewiesen werden. Im Vergleich zu frei-gesinterten Proben war zunächst eine verlangsamte Sinterung der Schicht festzustellen, führte aber gegen Ende des Sinterungsvorgangs zu einer etwas höheren Schichtdichtigkeit.

Ein weiteres wichtiges Ergebnis dieser Arbeit ist, dass bei Proben mit hohen Leckraten festgestellt wurde, dass verschiedene Bereiche der Proben gasdicht waren und somit die Leckrate von lokalen Fehlern abhängig war. Damit konnte auf eine lokal beschränkte Defektgröße innerhalb der Schicht geschlossen werden.

Als mögliche Fehlerquellen wurden folgende Punkte aufgezeigt [77]:

- Oberflächendefekte im Substrat (werden in dieser Arbeit thematisiert),
- Fremdkörper in der nassen Schicht (Staub),
- unzureichende Homogenisierung oder Deagglomeration der Paste oder Suspension,
- inhomogene Beschichtung z.B. Blasenbildung beim Siebdruck und
- nicht verheilte Defekte im Elektrolyten aus der Sinterphase, bei welcher der Elektrolyt unter Zugspannung steht.

Speziell die Fehlerquelle der Oberflächendefekte wird in der hier vorgestellten Arbeit verstärkt aufgegriffen und differenziert untersucht.

Sol-Gel-Elektrolyt

In der Dissertation von F. Han [11] wurde in Kooperation mit T. Van Gestel die Herstellung eines leistungsfähigen Dünnschicht-Elektrolyten auf keramisch-gestützten Zellen forciert, der auch bei niedrigeren Temperaturen ausreichende elektrische Stromdichten aufwies.

Für diese Elektrolyt-Systeme wurde eine Herstellungslinie über das Sol-Gel-Verfahren (Tauchbeschichten und Rotationsbeschichten) erarbeitet. Mit diesem konnten Elektrolytschichtdicken im endgesinterten Zustand von $\sim 1 - 3 \mu\text{m}$ abgeschieden werden.

Die mit diesem Elektrolyten erreichte Leistungssteigerung von bis zu $3,2 \text{ W/cm}^2$ kann auf Grundlage von elektrochemischen Impedanz-Spektroskopie-Untersuchungen auf eine signifikante Absenkung des ohmschen Widerstands gegenüber dem Standardelektrolyten um ca. 80 % zurückgeführt werden. Dies bedeutet, dass die erhöhte Zelleistung (= verminderter ASR) durch die Reduzierung der Elektrolytdicke erreicht wurde.

Damit ist der Einsatz eines Sol-Gel-Elektrolyten auch für die Anwendung im Bereich der metallisch-gestützten SOFCs interessant. Noch ungelöste Probleme stellen in diesem Kontext die schlechteren topographischen Oberflächeneigenschaften der metallisch gestützten Zellen im Vergleich zu keramisch-gestützten Zellen dar. Wichtige Kenngrößen in diesem Zusammenhang sind höhere Rauigkeit und die größere Porosität der auf ihr abgeschiedenen Schichten, da die sehr kleinen Partikel der verwendeten Sole bzw. Nanosuspension mit einem D_{50} von 6 – 70 nm zum Infiltrieren in die darunterliegende Schicht neigen.

2.2.3.3 Ansätze der Arbeit

Aufbauend auf den beschriebenen Grundlagen und dem Forschungsstand des IEK-1 sollen in dieser Arbeit, die im Projekt BMWi NextGen MSC (FK2 Nr.: 0327867) angesiedelt ist, zwei verschiedene Herstellungsprozesslinien bezüglich der metallisch gestützten Brennstoffzellen erarbeitet bzw. weiterentwickelt werden. Darüber hinaus sollen Ansätze und Verfahren entwickelt werden, mit dem es möglich ist, Vorhersagen bezüglich der Beschichtbarkeit von Oberflächen mit einem Sol-Gel-Elektrolyten treffen zu können.

In der ersten Prozesslinie soll auf einem hochporösen metallischen Trägersubstrat, hergestellt aus einer ferritischen oxid-dispersionsverfestigten Superlegierung (ODS) mit dem Namen ITM: Fe-26Cr-(Mo, Ti, Y₂O₃), mit Hilfe des Siebdruckverfahrens funktionale Schichten (die erste und zweite Anodenzwischenschicht sowie die Anodenfunktionsschicht) aufgetragen werden. Diese metallischen Träger werden im endgesinterten Zustand vom Kooperationspartner der Firma Plansee SE zur Verfügung gestellt. Nach Absprache mit einem Industriepartner wird der Fokus der am IEK-1 durchgeführten Arbeiten auf der Abscheidung und Dichtsinterung von einem Sol-Gel-Elektrolyten auf dem beschriebenen Halbzellensystem liegen. Der damit erzeugte Elektrolyt soll nach Möglichkeit besonders dünn ausgeführt werden, um den ohmschen Widerstand des Systems niedrig zu halten und eine hohe Leistungsdichte der Zelle zu erreichen. Dabei wird auf die vorgestellten Entwicklungen für anoden-gestützte Brennstoffzellen aufgebaut und das bestehende 8YSZ-Sol-Gel-System angepasst und weiterentwickelt.

Da auch grundlegende Problematiken bei der Auswahl der zu beschichtenden Oberflächen mit einem Sol-Gel-Elektrolyt untersucht werden, entwickelt diese Arbeit Konzepte und Lösungsansätze zum Charakterisieren von wichtigen Oberflächenparametern wie der Rauigkeit und der Porosität. Anschließend werden diese durch Beschichtungsversuche und Nachuntersuchungen hinsichtlich ihrer Eignung evaluiert.

Der zweite Hauptteil der vorgestellten Arbeit beschäftigt sich mit der Machbarkeit und Etablierung eines planaren metallischen Brennstoffzellenkonzepts auf dem Funktionsschichten (Anode und 8YSZ-Vermittler) zum Teil oder ganz mit Hilfe des sequenziellen Foliengießverfahrens aufgetragen werden. Hierfür sollen Verfahren entwickelt werden, um diese Schichtsysteme mit dem metallischen Träger zu verbinden. Der zu verwendende Elektrolyt soll, wie zuvor in der ersten Produktionslinie beschrieben, auf einem 8YSZ-Sol-Gel-Elektrolyt beruhen.

Die Eignung des mit Hilfe des Sol-Gel-Prozesses hergestellten Elektrolytschichtverbundes wird abschließend in Einzelzellmessungen evaluiert.

2.3 Foliengieß-Route

Mit dem im Jahr 1943 entwickelten Foliengießen [78, 79] ist es möglich, auf einem Träger z.B. einer polymeren Trägerfolie aus einem flüssigen Medium, dem Schlicker, dünne keramische Bauteile mit Dicken von einigen zehn Mikrometern bis in den Millimeterbereich [80] mit großen lateralen Abmessungen abzuschneiden. Neuere Anlagentechniken mit verfeinerten Prozessüberwachungstechniken, wie der Foliendickenüberwachung in Echtzeit, und verbesserten Oberflächengüthen (geringere Rauheit) der Bauteile Doctorbladeschneiden

und Walzenoberfläche, erlauben auch die Abscheidung dünnerer gleichmäßig dicker Schichten im einstelligen Mikrometerbereich.

2.3.1 Doctor Blade Verfahren

Das in der folgenden Abbildung 2-12 dargestellte Doctor-Blade-Verfahren ist neben dem genannten Schlicker und Träger die dritte Hauptkomponente des Systems. Es besteht vereinfacht dargestellt aus dem Schlickergießkasten und einer bzw. zwei starren Schneiden, den sogenannten doctorblades [81].

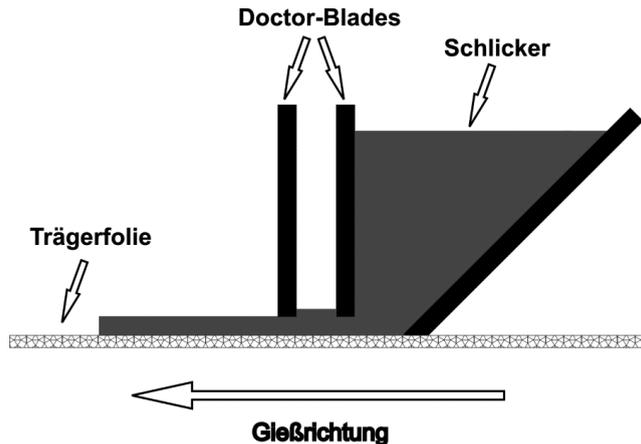


Abbildung 2-12 Schematische Darstellung der Schichtherstellung mit dem Doctor Blade beim Foliengießen nach Schema von [81].

Der Schlickergießkasten dient zur Aufnahme des verwendeten fließfähigen keramischen Schlickers vor dem eigentlichen Gießprozess. Während des Gießprozesses muss in diesem System die Füllmenge und somit der Flüssigkeitsspiegel des Schlickers konstant gehalten werden, um die vom hydrostatischen Druck abhängige Ausflussgeschwindigkeit des Schlickers ebenso gleich zu halten. Der an der unteren Öffnung austretende Schlicker wird dann auf einer silikonbeschichteten PET-Folie aufgetragen und von einer bzw. zwei festen Schneiden, dem Doctor Blade, in Form gebracht. Der Spalt zwischen der Schneide und der PET-Folien und die Ziehgeschwindigkeit bestimmen neben der Viskosität des Schlickers die abgegossene Schichtdicke des Schlickers, der nach dem Abguss auf der Folie getrocknet wird. Wichtige Parameter sind bei der Auswahl der Ziehfolie und bei der Nutzung von organischen Schlickern die Benetzungseigenschaften der Folienoberfläche im Verhältnis zum Schlicker und die Ablöseigenschaften des Grünlings nach dem Trocknen. Eine weitere Anforderung an das Grundmaterial PET der Trägerfolie ist dessen Zugfestigkeit, um einer plastischen Deformation des Grünlings vorzubeugen.

Aufgrund der Ziehbewegung beim Gießprozess kommt es zur Ausrichtung der nicht ideal runden Feststoffpartikel in Gussrichtung in der abgeschiedenen Schicht. Dies führt zu unterschiedlichen Schrumpungsverhalten in Gussrichtung und 90° zur Gussrichtung.

2.3.2 Gießschlicker

Der Schlicker, der zum Foliengießen verwendet wird, besteht hauptsächlich aus den Komponenten Lösungsmittel, dem Pulver und weiteren organischen Bestandteilen. Diese sind die Voraussetzung, um in den verschiedenen Arbeitsschritten wie Schlickerzustand, während der Trocknung und im Grünling, die benötigten Eigenschaften, wie Fließfähigkeit, Plastizität und Festigkeit einzustellen. Als erster Schritt werden das Lösungsmittel und das keramische Pulver gemischt. Zur besseren Vermischung und Homogenisierung werden Dispergierhilfsmittel und Mahlkugeln hinzugegeben. Im nächsten Schritt werden, um bessere Festigkeits- und Plastizitätseigenschaften des späteren Grünlings zu erreichen, Binder und Plastifizierer hinzugemischt. Danach wird der Schlicker gesiebt, um die Mahlkugeln und mögliche unaufgelöste Agglomerate zu entfernen. Abschließend erfolgt die Entgasung des Schlickers, um eingeschlossene Luftblasen zu entfernen, die sonst Poren innerhalb der Schicht ausbilden.

2.3.2.1 Keramisches Pulver

Das verwendete Pulver ist der Hauptbestandteil des herzustellenden Schlickers, da er, nach dem Abguss und der abschließenden Wärmebehandlung, bei der die anderen Komponenten ausgebrannt werden, die gewünschte Funktionsschicht bildet und somit deren Eigenschaften bestimmt. Es können für das Foliengießen keramische, metallische Pulver und Mischungen aus den aufgeführten Komponenten verwendet werden [81]. Bei der Schlickeraufbereitung müssen die geometrischen Charakteristika des Pulvers betrachtet werden, da sie einen Einfluss auf die Reaktion des Pulvers mit den anderen Bestandteilen des Schlickers haben. Die wichtigsten dabei zu beachtenden Parameter sind die Partikelgrößenverteilung, die spezifische Oberfläche, die Partikelform und die Oberflächenladung.

2.3.2.2 Lösungsmittel

Zum Tragen des keramischen Pulvers wird ein wässriges bzw. nicht wässriges Medium (Lösung) benötigt. Wässrige Lösungsmittel haben den Vorteil, umweltfreundlich zu sein, benötigen aber auf Grund der hohen Wärmekapazität des Wassers einen erhöhten Energiebedarf während des Trocknungsprozesses. Sie weisen außerdem eine schlechte Rezyklierbarkeit und eine komplexe Schlickerentwicklung auf [5, 80].

Organische Lösungsmittel (Trichlorethanol,...) oder Lösungsmittelgemische (azeotropes Gemisch aus Ethanol und Methyl-Ethyl-Keton (MEK) sind leicht flüchtig, so dass beim Trocknungsprozess weniger Energie aufgebracht werden muss. Negativ beim Umgang mit diesen Flüssigkeiten ist das von ihnen ausgehende Gesundheitsrisiko. Daher müssen die Lösungsmitteldämpfe kondensiert werden, was aber vor allem bei nicht azeotropen Lösungsmittelgemischen zu Problemen führen kann, da sich ihre Bestandteile bei unterschiedlichen Temperaturen verflüchtigen. Aus diesem Grund werden beim Schlickergießen primär azeotrope Lösungsgemische aus Ethanol und Methylethylketon verwendet, welche sich über das gesamte Mischspektrum azeotrop verhalten, so dass ihre Kondensate aus dem gleichen Mischungsverhältnis wie das Ausgangsmittel bestehen [80, 82]. Vorteile bieten Lösungsmittelgemische für die Löslichkeit von einem weiten Spektrum

von Zusätzen, die zum Teil nicht in Ethanol löslich sind und somit das Anwendungsspektrum des Zusatzstoffs erweitern.

2.3.2.3 Dispergierhilfsmittel

Das Dispergiermittel dient zur Stabilisierung des keramischen Pulvers, so dass keine Sedimentation oder Agglomeration in der Suspension sowie während der Aufbereitung und des Gießens auftreten kann. Dabei wird zwischen einer elektrostatischen und einer sterischen Stabilisierung unterschieden, wobei einige Dispergiermittel beide Eigenschaften aufweisen.

Bei der sterischen Stabilisierung lagern sich langkettige Moleküle mit funktionellen Gruppen am Kettenende an der Partikeloberfläche an [5, 80]. Der Rest des Moleküls bleibt schwimmend in der Lösung enthalten. Dabei entsteht um die Partikel eine Art Hülle aus Molekülketten.

Bei der elektrostatischen Stabilisierung werden Polymere bzw. Salze der Lösung hinzugegeben, welche sich auf der Oberfläche der Partikel absetzen und dadurch die Partikeloberfläche stark laden.

Die Dicke der daraus resultierenden diffusen Schicht hängt aber von der Dielektrizitätskonstante ϵ ab. Da häufig organische Lösungsmittel beim Foliengießen verwendet werden, welche eine kleine Dielektrizitätskonstante ϵ besitzen und somit eine schwach ausgeprägte diffuse Schicht κ^{-1} ausbilden, werden in diesen Systemen hauptsächlich sterisch stabilisierende Substanzen verwendet [80].

Die elektrostatische Abstoßung wird neben der Oberflächenladung durch das verwendete Lösungsmittel und den Dispergierer bestimmt.

2.3.2.4 Binder

Der Binder hat die Aufgabe, nach dem Trocknen eine Matrix auszubilden, in der die keramischen Partikel sich im idealen Fall homogen verteilen. Der Binder ist dabei vom verwendeten Lösungsmittel abhängig. Bei einem wässrigen Schlicker werden Latexemulsionen oder Polyvinylalkohol (PVA) verwendet. Bei organischen Lösungsmitteln Polyvinylpyrrolidon oder Polyacrylatester, hauptsächlich aber Polyvinylbutyral (PVB), welches aus den Teilbestandteilen Vinylbutyral, Vinylalkohol und Vinylacetat besteht [80].

Eine wichtige Kenngröße beim Binder PVB ist die mittlere Kettenlänge, welche zwischen 10^3 g/mol - 10^5 g/mol schwanken kann und die Viskosität des Schlickers stark beeinflusst [5, 83]

Der Binder weist außerdem auch eine dispergierende Wirkung auf, die bei der Verwendung des Dispergiermittels berücksichtigt werden muss [84].

2.3.2.5 Plastifiziermittel

Plastifizierungsmittel kommen zum Einsatz, um den bei Raumtemperatur zumeist spröden Binderpolymeren genügend plastische Verformbarkeit zu verschaffen. Unterschieden wird dabei nach der Gruppe der Weichmacher und den Gleitmitteln. Die Weichmacher reduzieren die Kettenlänge der Polymere des Binders und reduzieren somit auch deren

Glasübergangstemperatur. Abhängig ist ihre Einsetzbarkeit von der Kompatibilität mit dem Polymer des Binders sowie dem Lösungsmittel. Zu beachten ist hierbei, dass es sich zumeist um giftige Stoffe handelt.

Bei den Gleitmitteln werden durch den Plastifizierer die Gleiteigenschaften zwischen den keramischen Partikeln und dem Binder und zwischen den Polymeren (Binder) an sich verbessert. Dabei reagiert das Gleitmittel in der Regel nicht mit dem Polymer [80].

2.3.2.6 Sonstige Additive

Neben diesen Grundkomponenten werden der Suspension zum Teil weitere Zusätze beigemischt, um spezifische Eigenschaften der späteren Schicht zu erzeugen bzw. die Herstellung zu unterstützen. So werden dem Schlicker für besonders dünne Schichten benetzungsunterstützende Stoffe, bei dicken Schichten hingegen Additive mit besonders hohen Partialdampfdrücken beigemischt. Andere Flüssigkeiten reduzieren die Verdampfung des Wassers an der Oberfläche, um Defekte durch eine Trockenhaut zu unterbinden. Aber auch eine Erhöhung der Porenanzahl und ihre Größe lässt sich durch das Beimengen von Stoffen wie Stärke, Graphit, etc., die beim Sinterschritt wieder ausgebrannt werden, in der späteren Schicht einstellen [85, 86].

2.3.2.7 Trocknung

Nach dem Durchlaufen des Formgebungsverfahrens wird dem Schlicker durch Trocknung Lösungsmittel entzogen. Dabei erfährt das System durch den Verlust des Lösungsmittels eine Schrumpfung in X-, Y- und Z-Richtung und eine teilweise Verfestigung. Das dabei entstandene Produkt wird in dieser Arbeit als Grünfolie definiert. Die Trocknung und speziell die Trocknungsgeschwindigkeit hat dabei einen großen Einfluss auf die letztendlichen Charakteristika der Grünschicht [87]. So können bei einem zu schnellem Entzug von Lösungsmittel [88] Hautbildungen auf der Schicht festgestellt werden. Aber auch zu geringe Trocknung kann zum Verweilen von Lösungsmittel in der Grünschicht führen und damit zu Defekten wie Rissen oder Poren. Die Gefahr das Lösungsmittel im System zurückbleibt, nimmt mit Erhöhung der Schichtdicke auf Grund des längeren Weges des Lösungsmittels an die Grenzflächen zu.

2.3.2.8 Konfektionierung

Nach der Trocknung können aus der Grünfolie hinsichtlich der gewünschten Geometrie Proben ausgeschnitten (z.B. Laserschneiden) werden. Bei der Wahl der richtigen Abmaße müssen nachgeschaltete Wärmebehandlungen mit berücksichtigt werden, da die Grünfolie aufgrund des Ausbrands der Additive und der Sinterung des Feststoffes einer Schwindung unterliegt. Die konfektionierten Grünfolienproben können anschließend den weiteren Anforderungen entsprechend weiterverarbeitet werden.

2.4 Sol-Gel-Beschichtung

Das Sol-Gel-Verfahren ist eine Methode zur Abscheidung funktionaler dünner, oxidischer Schichten. Die dabei verwendeten Sole gehören entsprechend ihrer Definition neben den Aerosolen, Suspensionen und Emulsionen in die Untergruppe der kolloidalen Suspensionen. Der Name dieses Systems beschreibt dabei den Prozess während der Trocknung, in dem die dispergierten Partikel aufgrund des Abdampfens des Lösungsmittels aus einem stabilisierten Sol² in einen destabilisierten Zustand übertreten und dabei in Form einer Gelbildung³ verklumpen [89]. Dieser Prozess ist in Abbildung 2-13 skizziert. Abhängig von dem anschließenden Temperaturprogrammen und dem bei der Herstellung verwendeten Synthesebedingungen ist es mit diesem Verfahren möglich, dichte Schichten bzw. Schichten mit nanoskaligen Poren auszubilden. Dies macht das Sol-Gel-Verfahren für ein weites Spektrum von Anwendungen wie z.B. Membrantechnik oder SOFC-Systeme interessant, bei denen dünne Funktionsschichten benötigt werden.

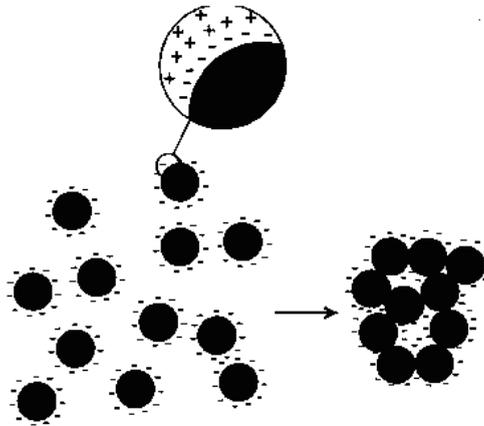


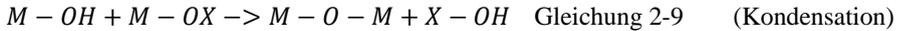
Abbildung 2-13: Stabilisierte Partikel in Lösung und destabilisierte Partikel mit Gelbildung [89].

Bei der Sol-Synthese reagiert ein organometallischer bzw. ein (halb-)metallischer Precursor mit Wasser. Häufig verwendete organometallische Precursoren sind Alkolate⁴ wie z.B. $\text{Al}(\text{OC}_4\text{H}_9)_3$, $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$, $\text{Ti}(\text{OC}_3\text{H}_7)_4$, $\text{Zr}(\text{OC}_3\text{H}_7)_4$, die - wie alle Organometalle - auf Grund ihrer besseren Kontrolle der Hydrolyse-Prozesse bevorzugt eingesetzt werden. Zur verallgemeinerten Abbildung der Reaktionen werden in den Gleichungen 2-8 und 2-9 die Alkolate durch $\text{M}(\text{OR})_n$ dargestellt, wobei M die Elemente Al, Si, Ti bzw. Zr und OR die $\text{OC}_n\text{H}_{2n+1}$ Gruppen symbolisieren. Daraus ergeben sich für die auf der anorganischen Polymerisation beruhenden Sol-Gel-Synthese hinsichtlich der Hydrolyse - dem Austausch von Alkoxid-Gruppen durch Hydroxylgruppen (OH-Gruppen) - und der Kondensation - der Bildung von Sauerstoffbrücken - folgende Reaktionen:

² Durch das Stern-Potential stabilisierte feste Partikel im nm-Bereich in einer Trägerflüssigkeit.

³ Eine gallertartige Masse auf Grund der Verflüchtigung der Trägerflüssigkeit und der damit verbundenen Annäherung der Teilchen im Sol.

⁴ Auch Alkoxide genannt.



Bezüglich der Sol-Synthese beschreibt die Literatur zwei Routen die „Kolloidal-“ und die „Polymerroute“ (Abbildung 2-14), welche sich hinsichtlich der Beschaffenheit des Sols und somit der späteren Mikrostruktur und der Schichtbildung unterscheiden [90, 91]. Durch Anwendung unterschiedlicher Reaktionsbedingungen und Prekursoren bei der Herstellung entsteht ein Sol entweder aus dichten Partikeln (Kolloidroute) oder aus Polymer-Clustern (Polymerroute). Beide werden nachfolgend in den Kapitel 2.4.1 und 2.4.2 beschrieben.

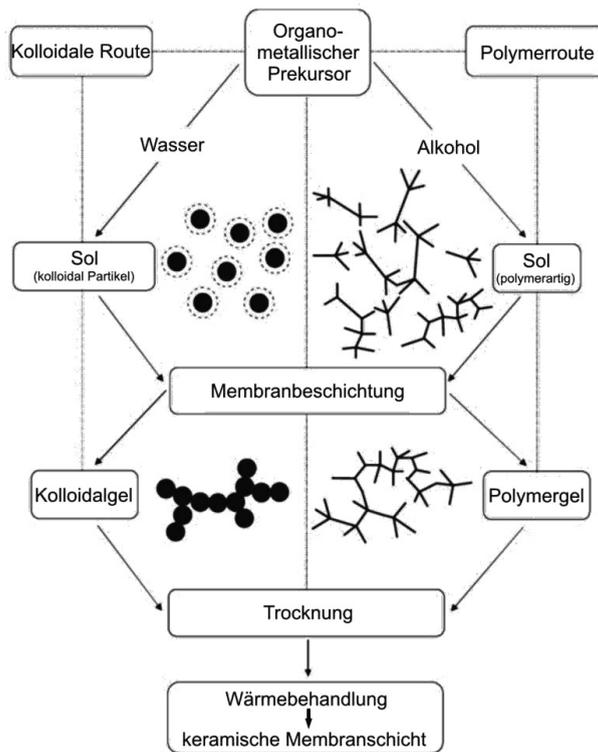


Abbildung 2-14: Schematische Darstellung der Sol-Gel-Synthese-Route (Kolloidal- und Polymerroute). Graphik wurde angepasst [92].

2.4.1 Kolloidal stabilisierte Nanosuspensionen und Sole

Kolloidal stabilisierte Nanosuspension

Die Nanosuspension besteht aus Feststoffpartikeln im Nanometerbereich, die in einer wässrigen Trägerflüssigkeit schweben. Aufgrund ihrer geringen Größe unterscheiden sich ihre physikalischen Eigenschaften im Vergleich zu großen Partikeln. Mit Verringerung der Partikelgröße verschiebt sich der dominierende Einfluss von den Massekräften

(gravitationsabhängige Massekräfte) zu oberflächenabhängigen Einflussgrößen wie Van-der-Waals-Kraft und Oberflächenladungen.

Zur Vermeidung der Ausbildung von Agglomerationen bzw. Flockenbildung bedingt durch die Van-der-Waals-Kräfte müssen bei sich annähernden Kolloidalpartikeln die abstoßenden Kräfte die anziehenden dominieren. Dies kann mit der DLVO-Theorie von Derjaguin, Landau, Verwey und Overbeek für kugelförmige Körper theoretisch für die elektrostatische Abstoßungsenergie und die Van-der-Waalsche Anziehungsenergie beschrieben werden. Dabei wird angenommen, dass alle Teilchen die gleiche Größe und die gleiche Oberflächenenergie besitzen. Gegenioneneffekte werden nicht berücksichtigt [93, 94].

Dies Erhöhung der Abstoßungseffekte können bei kolloidal stabilisierten Flüssigkeiten durch die Anpassung des PH-Wertes eingestellt werden (Abbildung 2-15 a zu b).

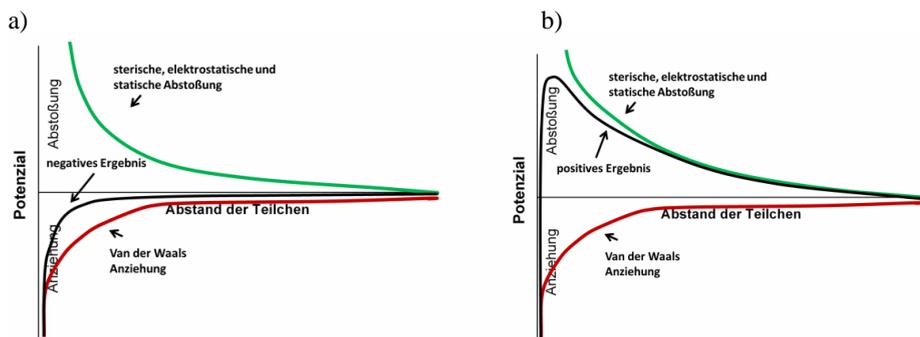


Abbildung 2-15: theoretische Beschreibung einer b) nicht stabilen und a) einer stabilen kolloidal stabilisierte Nanosuspension.

Kolloidales Sol

Bei der Kolloidalroute wird ein Sol aus dichten Partikeln im Größenbereich von 10 – 200 nm hergestellt. Mit Hilfe eines überstöchiometrischen Anteils von Wasser werden die in Kapitel 2.4 beschriebenen Alkoxid-Gruppen bei der Sol-Synthese vollständig hydrolysiert und kondensieren zu dreidimensionalen Partikeln (Abbildung 2-14) mit verbliebenen OH-Gruppen am Rand. Aufgrund der gleichen Polarisierung der OH-Gruppen der einzelnen Partikel wirken diese abstoßend voneinander und schützen diese vor Agglomeration in der wässrigen Trägerflüssigkeit. Sind die abstoßenden Kräfte gegenüber den anziehenden Kräften nicht ausreichend stark ausgeprägt, kann wie bei den kolloidal stabilisierten Nanosuspensionen beschrieben, über den PH-Wert des wässrigen Trägers, das Verhältnis der Kräfte eingestellt werden.

2.4.2 Polymerroute

Bei der Polymerroute wird aus Alkoxid-Prekursoren ein Sol aus nanoskalierten, kurzen verästelten polymerartigen Clustern hergestellt. Die Alkoxid-Prekursoren befinden sich in einer nicht wässrigen Lösung (Alkohol,...), die unter Zugabe eines unterstöchiometrischen Anteils von Wasser nicht alle Alkoxid-Gruppen vollständig hydrolysiert (Austausch der Alkoxid-Gruppen durch OH-Gruppen). Die dadurch gehemmte Kondensation bedingt die Länge und damit die Größe der verästelten polymerartigen Cluster. Diese Reaktion muss bei

hochreaktiven Übergangs-Alkoxiden, wie den in dieser Arbeit verwendeten Zr-Verbindungen, durch Zugabe von Additiven (Diethanolamin, DEA) gehemmt werden. Charakteristika dieser Zr-Verbindungen, die eine starke Hydrolyse und Kondensation bedingen sind hoch negativgeladene OR-Gruppen, eine geringe eigene negative Ladung ($\chi_{Zr} = 1,33$ [95]) und mehrere Koordinationen. Die hoch negativgeladenen OR-Gruppen werden mit Hilfe des DEAs als Komplexbildner durch negativgeladene OR-Gruppen ausgetauscht, die weniger reaktiv gegenüber OH-Gruppen sind (Abbildung 2-16). Diese Stabilisierung verlangsamt den Ablauf der Reaktionen und verhindert die Bildung und den Ausfall von Agglomeraten.

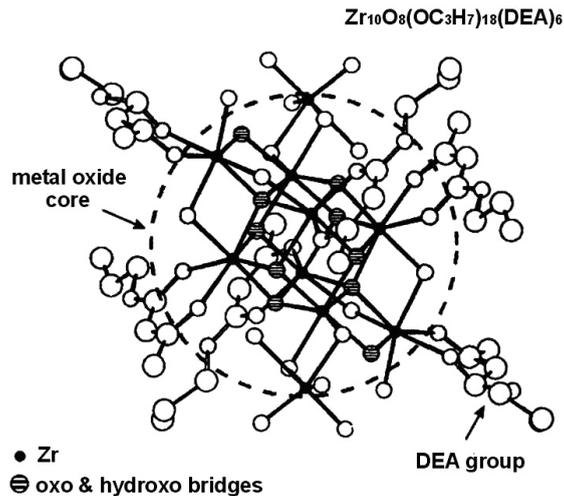


Abbildung 2-16: Theoretischer Aufbau eines durch DEA modifizierten nanoskalierten Zirkoniumoxid-Cluster [96].

2.4.3 Herstellungsverfahren

Zur Minimierung der Kontamination der Proben und des Elektrolytschichtverbunds mit Aerosolen müssen die Bearbeitungsschritte in einer geeigneten Umgebung, einem Reinraum der Klasse ISO 6 nach ISO 14644-1 [97] durchgeführt werden.

2.4.3.1 Rotationsbeschichtung

Das Rotationsbeschichten ist ein für die Herstellung von dünnen großflächigen ($\varnothing > 2$ Inch) dichten Schichten bzw. Membranen geeignetes Verfahren [98]. Mit diesem System können planare Proben beschichtet werden. Vorteile dieses Verfahrens gegenüber dem einseitigen Tauchbeschichten sind, dass die Variation der Dicke der verwendeten Substrate für den Beschichtungsprozess unerheblich ist. Des Weiteren können auch leicht gekrümmte Proben, wie sie bei MSCs aufgrund der unterschiedlichen Schrumpfungseigenschaften der verschiedenen Schichten auftreten, homogen beschichtet werden. Beim einseitigen Tauchbeschichten ist der gleichmäßige Abstand der Flüssigkeit und der zu beschichtenden

Oberfläche für eine homogene gleich dicke Schichtausprägung von entscheidender Bedeutung und eignet sich daher nicht für gekrümmte Proben. Ein weiterer wichtiger, zu beachtender Aspekt ist, dass beim Rotationsbeschichten nur die für die Beschichtung der jeweiligen Probe verwendete Suspension in Kontakt mit der Umgebung und Probe kommt. So können Kontaminationen, wie sie beim Tauchbeschichten auftreten, minimiert werden. Eingetragene Fremdpartikel (wie Staub) können Schichten unterhalb von $5\ \mu\text{m}$ hinsichtlich ihrer Güte stark beeinflussen [97]. Die Homogenität der aufzutragenden Schicht wird neben den Beschichtungsparametern durch die Güte der zu beschichtenden Oberfläche bestimmt. Der Prozess der Schichtherstellung beim Rotationsbeschichten ist in Abbildung 2-17 schematisch dargestellt. Im ersten Schritt wird die Beschichtungsflüssigkeit auf der Oberfläche der ruhenden bzw. leicht rotierenden⁵ Probe gleichmäßig aufgetragen. Anschließend wird die Probe über eine vergebene Rampe auf eine definierte Geschwindigkeit beschleunigt und nach einer Haltedauer wieder abgebremst. Diese Schritte können je nach Beschichtungsart variieren und gegebenenfalls wiederholt werden. Während des gesamten Prozesses wirken Verdunstungseffekte auf die Beschichtungsflüssigkeit, so dass ihre Viskosität zeitabhängig zunimmt. Die abgeschiedene Schichtdicke ist beschichtungstechnisch abhängig von der Umgebungstemperatur, der Corioliskraft, der Gravitation, der Rotationsdauer und -geschwindigkeit und der dadurch auf die Partikel wirkenden Fliehkräfte. Überzählige Beschichtungsflüssigkeit wird in diesem Schritt von der Probe entfernt. Mit abnehmender Flüssigkeitsmenge und der Verdunstung verschiedener flüchtiger Bestandteile erhöht sich die Viskosität und wirkt den Fliehkräften entgegen [99]. Die Viskosität wird stark durch die Beschichtungsflüssigkeitszusammensetzung bestimmt, die somit einen Einfluss auf die Schichtdicke und deren Homogenität hat [100].

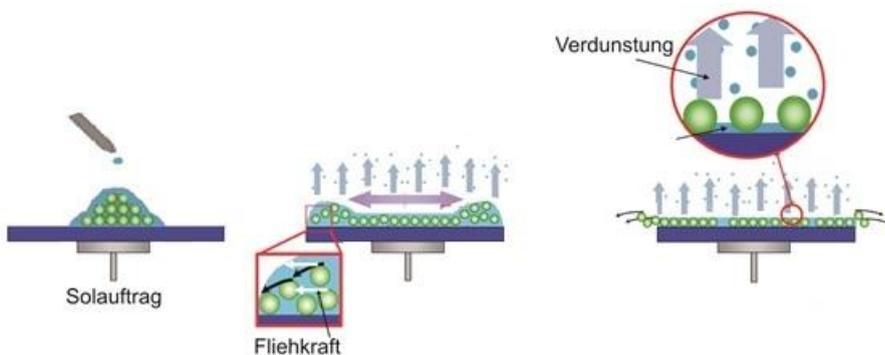


Abbildung 2-17: Der schematische Ablauf des Rotationsbeschichtungsprozesses. Graphik wurde angepasst [100]

Die theoretische Dicke der über das Schleuderverfahren abgeschiedenen Schicht kann unter Annahme eines newtonschen Fluides und unter Ausschluss der Verdampfung nach Emslie [101] vereinfacht wie folgt beschrieben werden:

⁵ Die Rotation soll die homogene Verteilung der Beschichtungsflüssigkeit fördern.

$$h = \frac{h_0}{\left(1 + \frac{4\omega^2 h_0^2 t \rho_s}{3\eta}\right)^{1/2}}$$

h	= Schichtdicke [m]	
h ₀	= aufgetragene Schichtdicke[m]	
ω	= Rotationsgeschwindigkeit [s ⁻¹]	Formel 2-1
t	= Rotationsdauer [s]	
ρ _s	= Lösungsdichte [kg m ⁻³]	
η	= Viskosität des Fluides [kg m ⁻¹ s ⁻¹]	

Die Schichtdickenabnahme ergibt sich aus dem Model zu:

$$\left(\frac{dh}{dt}\right)_1 = -\frac{2\rho_s\omega^2 h^3}{3\eta_s(t)}$$

h	= Schichtdicke [m]	
ω	= Rotationsgeschwindigkeit [s ⁻¹]	
t	= Rotationsdauer [s]	Formel 2-2
ρ _s	= Lösungsdichte [kg m ⁻³]	
η	= Viskosität des Fluides [kg m ⁻¹ s ⁻¹]	

Da beim Schleuderverfahren die Verdampfung eine nicht vernachlässigbare Rolle spielt, werden in der Literatur verschiedene Ansätze zur Integration der Verdampfung in das Model von Emslie beschrieben.

Nach [99, 102] kann die Schichtdickenentwicklung in zwei Phasen (der von der Rotationsgeschwindigkeit und der von der Verdampfung dominierten Phase) unterteilt werden. Ein schematischer Ablauf ist in Abbildung 2-18 dargestellt.

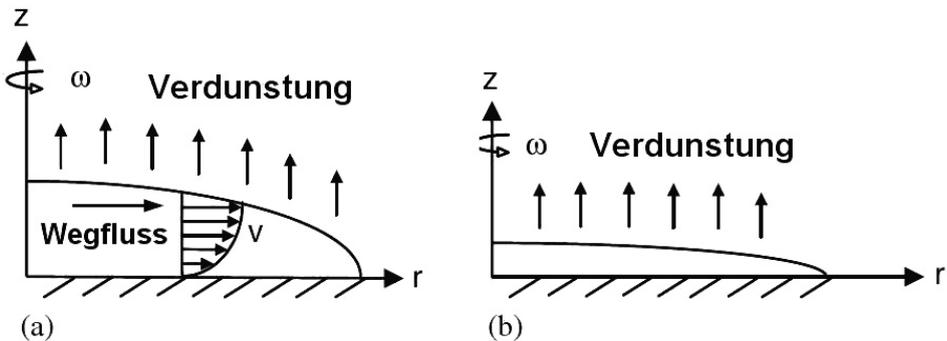


Abbildung 2-18: Die verschiedene Phasen der Schichtverjüngung dominiert von (a) der Rotationsgeschwindigkeit und (b) der Verdampfung des Fluides. Nachbearbeitet nach [99].

Aufbauend auf diesem Ansatz wird die theoretische Schichtdickenabnahme der über das Schleuderverfahren abgeschiedenen Schicht nach [99], wie in Formel 2-3 dargelegt, beschrieben. Diese Annahmen bauen auf dem beschriebenen Model von Emslie [101] (Formel 2-1), in dem die Schichtdickenentwicklung für ein newtonisches Fluid ohne Abdampfungseffekte beschrieben wird und auf den Modelansätzen von Meyerhofer [102] bezüglich des Effektes der Verdampfung während der Beschichtung, auf.

$$\left(\frac{dh}{dt}\right)_1 = -\frac{2\rho_s\omega^2 h^3}{3\eta_s(t)} - (E_v)_1$$

h	= Filmdickenabnahme [m]	
t	= Schleuderzeit [s]	
ρ _s	= Lösungsdichte [kg m ⁻³]	
ω	= Rotationsgeschwindigkeit [s ⁻¹]	Formel 2-3
η _s (t)	= Viskosität des Lösungsmittels [[kg m ⁻¹ s ⁻¹]]	
E _v	= konstante Verdampfungsrate [m s ⁻¹]	

Der erste Teil der Gleichung beschreibt den Ansatz von Emslie. Dieser wurde mit der konstanten Verdampfungsrate E_v erweitert. Die konstante Verdampfungsrate E_v gilt bis der Film so dünn geworden ist, dass der Massentransferkoeffizient gasseitig kontrolliert ist [99, 103]:

$$(E_v)_1 = k_G(c_i - c_\infty) \quad \begin{array}{l} E_v = \text{konstante Verdampfungsrate [m s}^{-1}\text{]} \\ k_G = \text{Massentransferkoeffizient [m s}^{-1}\text{]} \\ c_i, c_\infty = \text{Differenz Volumenkonzentration} \\ \text{Lösungsmitteldampf im Liquid zum} \\ \text{Gas-Flüssigkeit-Übergang [1]} \end{array} \quad \text{Formel 2-4}$$

Der Gasphasenmassentransfer k_G kann bei der Annahme einer zu beschichteten Scheibe wie folgt beschrieben werden [104]:

$$k_G = 0.62 D_{AB} \left(\frac{\omega \rho_a}{\eta_a} \right)^{\frac{1}{2}} \left(\frac{\eta_a}{\rho_a D_{AB}} \right)^{\frac{1}{3}} \quad \begin{array}{l} k_G = \text{Massentransferkoeffizient [m s}^{-1}\text{]} \\ D_{AB} = \text{Diffusionskoeffizient [m}^2 \text{s}^{-1}\text{]} \\ \rho_a = \text{Dichte von Luft [kg m}^{-3}\text{]} \\ \omega = \text{Rotationsgeschwindigkeit [s}^{-1}\text{]} \\ \eta_a = \text{Viskosität von Luft [kg m}^{-1} \text{s}^{-1}\text{]} \end{array} \quad \text{Formel 2-5}$$

2.4.3.2 Wärmebehandlung

Durch die Abnahme des Lösungsmittels bei Verdampfungsprozessen bilden sich während und nach dem Beschichtungsschritt aus dem aufgetragenen Sol gelartige amorphe glasartige Strukturen aus [105], die eine Nah- aber keine Fernordnung besitzen. Die Trocknung verläuft aufgrund von unterschiedlich großen Kapillaren in der Gelschicht inhomogen, so dass es auf Grund der unterschiedlich schnellen Schrumpfung im System zu hohen Spannungen kommen kann, die sich durch Rissbildung abbauen. Ansätze, um diesem vorzubeugen, sind die Reduktion der Schichtdicke und die Verwendung von Bindern. Dickere Schichten können durch das mehrfache Abscheiden des gleichen Fluides auf der Oberfläche nach einer Trocknungsphase hergestellt werden. Die zu berücksichtigende kritische Schichtdicke wird in der Literatur [106] wie folgt beschrieben:

$$h_c = \left(\frac{K_{IC}}{\sigma \cdot \Omega} \right)^2 \quad \begin{array}{l} h_c = \text{die kritische Schichtdicke [m]} \\ K_{IC} = \text{die Bruchzähigkeit [MPa m}^{-2}\text{]} \\ \sigma = \text{die Spannung [N m}^{-2}\text{]} \\ \Omega = \text{Verhältnis der Elastizitätsmodule [1]} \\ \text{der Schicht und des Substrats [1]} \end{array} \quad \text{Formel 2-6}$$

Kalzination und Sinterung

Zur Entfernung der Organik, Additive und Restlösungsmittels in der Schicht, das nicht verdampft ist, werden die Proben mit den Sol-Gel- und Nanosuspensionsschichten nach jedem Beschichtungsschritt bei 500°C kalziniert. Dieses Temperaturprogramm erhöht die mechanische Beständigkeit der Schicht. Aufgrund des Ausbrennens des Lösungsmittels, Organik und Additive kann das bereits kalzinierte Schichtsystem bei einer erneuten Beschichtung bezüglich der kritischen Schichtdicke vernachlässigt werden.

Die abschließende Verdichtung des Gesamtschichtsystems erfolgt in der Sinterung dessen Triebkraft aus der Reduzierung der Oberflächenenergie durch viskoses Fließen und Diffusion resultiert [107-109]. Abhängig ist diese von der Partikelgröße und Packungsdichte. Zwei wesentliche zu nennende Effekte, ausgehend von den kleinen Partikeln der Sol-Gel-Schichten, sind bei der Sinterung:

- Der an ein temperaturabhängiges Maximum gekoppelte Abbau der Oberflächenenergie durch Kornwachstum begünstigt durch das große Oberflächen zu Volumenverhältnis [110].
- und der von der Temperatur abhängige Abbau von Poren gefördert durch kurze Transportwege der Atome aufgrund vieler Korngrenzen, die durch die kleine Partikelgröße bedingt werden.

Das Kornwachstum steht somit konträr zum Porenabbau durch kurze Diffusionswege, was bei der Sinterprozessführung berücksichtigt werden muss. Der Transport des Materials im kristallinen Festkörper basiert unter anderem auf Gitterdiffusion, Oberflächendiffusion, Korngrenzendiffusion oder Gasphasendiffusion und steigt mit Erhöhung der Sintertemperatur.

3 Experimentelle Methoden und Versuchsdurchführungen

Wie in den Zielsetzungen dieser Arbeit in Kapitel 2.2.3.3 vorgestellt, werden verschiedene Arbeitspakete zur Herstellung von Halb- und Vollzellen und deren elektrochemischen Charakterisierung verfolgt. Ein Schwerpunkt ist die Weiterentwicklung von Foliengießschlickern für deren Verwendung in metallisch gestützten Vollzellensystemen. Das zweite Arbeitspaket ist auf die Weiterentwicklung eines Sol-Gel-Elektrolyt-Systems, das auf die Herstellungsbedürfnisse einer metallisch gestützten Vollzelle angepasst ist, fokussiert. Den dritten Schwerpunkt bildet die Etablierung einer zerstörungsfreien Oberflächencharakterisierungsmethodik für die Bewertung von Untergründen auf denen ein Sol-Gel-Elektrolyt abgeschieden werden soll. Die verwendeten Materialien und Untersuchungsmethoden werden in den folgenden Abschnitten vorgestellt.

3.1 Schlickerentwicklung (Foliengießroute)

Bei der Entwicklung der verschiedenen Funktionsschichten und ihrer Schlicker für metallisch gestützte Zellen wurde auf den Erkenntnissen aus den bereits im Institut für Energie- und Klimaforschung Werkstoffsynthese und Herstellungsverfahren (IEK-1) durchgeführten Arbeiten aufgebaut. Sie tragen den Erfahrungen in Bezug auf die Entwicklung und Fertigung von foliengegossenen Funktionsschichten mit Hilfe des sequenziellen Gießverfahrens am IEK-1 Rechnung: [5, 77]. Durch schrittweise Veränderung der Schlicker sollten die sich verändernden Eigenschaften der Schlicker bzw. der Funktionsschichten besser identifizieren und zugeordnet werden. Hierfür wurden geeignete Messverfahren, welche in den folgenden Kapiteln vorgestellt werden, ausgewählt. Anhand ihrer Ergebnisse wurden die kritischen Anforderungen im System erkannt, eingegrenzt und Anpassungen in der Zusammensetzung vorgenommen.

3.1.1 Auswahl der Komponenten und Aufbereitung

Keramisches Pulver

Zur Herstellung der Anoden- und Elektrolytfunktionsschichten über das sequenzielle Foliengießverfahren wurden bereits am IEK-1 für das Foliengießen bzw. Siebdrucken etablierte Pulver wie das Nickeloxidpulver (Mallinckrodt Baker B.V, Baker), das metallische Nickelpulver (Toho Titanium Co. LTD, NF41), das mit 8 Mol. % Y_2O_3 vollstabilisiertes ZrO_2 (UCM, FYT13.0-005H) und das mit 8 Mol. % Y_2O_3 vollstabilisierte ZrO_2 (Tosoh Corporation, TZ-8Y), welches am IEK-1 bei 1230°C thermisch nachbehandelt wurde, verwendet [5, 77, 111]. Grundlegende Charakteristika der Pulver sind in Tabelle 3-1 hinterlegt. Die leicht variierenden Partikelgrößen der thermisch behandelten Pulver kann auf leichte Schwankungen beim Aufmahlprozess zurückgeführt werden.

Tabelle 3-1: Überblick über die grundlegenden Charakteristika der verwendeten Pulver.

Pulvername	Pulvermaterial	Partikelgröße			Spez. Oberfläche
		D ₁₀ [µm]	D ₅₀ [µm]	D ₉₀ [µm]	
Einheit					[m ² /g]
NiO-Baker	NiO	0,71	1,12	2,5	4,8
NF41	Ni	0,67	1,09	2,25	1,9
FYT13.0-005H	YSZ	0,1	0,61	1,25	3,0
TZ-8Y 1230° C kalz.	YSZ	0,07	0,56	1,13	3,2

Lösungsmittel + Additive

Die verwendeten Additive und Lösungsmittel orientieren sich an der Schlickerzusammensetzung der bereits am IEK-1 etablierten und beschriebenen Schlicker und musste aufgrund der vergleichbaren grundlegenden Charakteristika der Ausgangspulver nicht aufwändig weiter angepasst werden. Ein Überblick der verwendeten Stoffe ist in Tabelle 3-2 hinterlegt.

Tabelle 3-2: Verwendete Lösungsmittel und Additive für die Schlickerherstellung aufbauend auf den Erkenntnissen aus [5].

Schlickerkomponente	Produktname	Hersteller
Lösungsmittel	Ethanol	AHK Alkohol Handelskontor GmbH
Lösungsmittel	Methylethylketon	KMF Laborchemie GmbH
Dispergierer	Nuosperse S-2075	Elementis Specialties Inc.
Binder	Butvar PVB B-98	Solutia Inc
Plastifizierer	Solusolv S-2075	Solutia Inc.
Plastifizierer	PEG 400	KMF Laborchemie GmbH

Aufbereitung der Schlicker

Die Aufbereitung der Schlicker erfolgte nach einer festen Prozedurabfolge, um die Reproduzierbarkeit der Ansätze zu gewährleisten. Verwendung fanden die im letzten Kapitel vorgestellten Komponenten. Alle Komponenten werden im Folgenden hinsichtlich ihrer Menge auf das verwendete Gewichtsverhältnis des verwendeten Feststoffpulvers bezogen. Im ersten Schritt wurden Zirkonium-Mahlkugeln mit einem Durchmesser von 3 mm im Gewichtsverhältnis 1:1 in den Mischbehälter gegeben. Diesem wurden die Lösungsmittel Ethanol im Gewichtsverhältnis 0.2088:1 und Methylethylketon (MEK) Gewichtsverhältnis 0.1076:1 sowie der Dispergierer im Gewichtsverhältnis 0.015:1 zum Feststoff beigemischt. Die Komponenten wurden anschließend mit Hilfe eines Planetenvakuummixers (Thinky, Planetenvakuummixer AVR 310 CE) bei 1000 Umdrehung pro Minute (upm) für 120 Sekunden (s) homogenisiert. Anschließend wurde der Feststoff hinzugegeben und wieder bei den gleichen Parametern homogenisiert. Bei der Verwendung von verschiedenen Feststoffpulvern wurde nach der Zugabe jedes einzelnen Pulvers die Homogenisierung durchgeführt. In den folgenden Schritten wurden der Plastifizierer Solusolv S-2075 im

Gewichtsverhältnis 0,03:1, dann der Binder Butvar PVB B-98 im Gewichtsverhältnis 0,06:1 und nach einer 1 Stunde (h) Ruhephase der Plastifizierer PEG 400 im Gewichtsverhältnis 0,03:1 hinzugegeben. Nach der Zugabe jeder dieser Komponenten wurde der Schlickeransatz mit Hilfe desselben Planetenvakuummixers bei 1000 upm für 2 min homogenisiert. Der Schlicker ruhte anschließend für 24 h, so dass Luftblasen im Schlicker aufsteigen konnten. Die Entgasung erfolgte abschließend mit Hilfe des gleichen Geräts bei 500 upm für 2 min und einem Unterdruck von 300 mbar.

3.1.2 Gießversuche (Foliengießroute)

Nach der Auswahl der Komponenten und Aufbereitung der Schlicker wurden diese in kleinen Volumen auf der Versuchsgießanlage der Firma Johann Fischer zunächst in Einzelgießversuchen vergossen. Die Funktionsweise dieser Gießbank unterscheidet sich von jener großindustrieller Anlagen. Hauptunterschied ist, dass in diesem System die Polymerträgerfolie fest fixiert ist. Der Gießkasten und das Doctorblade können über eine Steuereinheit in verschiedenen Geschwindigkeiten über die Folie gefahren werden. Die Abscheidung des Schlickers erfolgt damit nicht wie in den Großanlagen durch den Transport der Folie, sondern durch das Verfahren des Gießschuhs über den Folienbereich. Weitere wichtige Einschränkungen dieser Gießbank sind, dass keine aktive Heizung und Absaugung in dieses System integriert bzw. angeschlossen ist. Daher können die Trocknungsbedingungen der Schichten nicht je nach Anforderungsprofil variiert werden, was zu höheren Anforderung an den Schlicker führt.

Die Ergebnisse der Einzelgießversuche wurden im Folgenden auf das im IEK-1 etablierte sequenzielle Foliengießverfahren übertragen [5]. In diesem System wird nach dem Trocknen der abgegossenen Schicht eine weitere Funktionsschicht per Foliengießen aufgetragen. Dieser Verbund kann nach dem erneuten Trocknen, wie einzeln abgeschiedene Funktionsschichten in Form von Wärmebehandlungen, Laminierung etc. weiterverarbeitet werden.

3.1.3 Lamination (Foliengießroute)

In der Literatur werden verschiedene Ansätze bezüglich des dauerhaften Verbindens von foliengegossenen Schichten mit einem Träger thematisiert. Als wichtigste Methoden sind die Lamination mittels Thermokompression [112], die Kalt niederdrucklamination [112, 113] sowie die Verwendung von Klebeschichten - z.B. das Auftragen einer Zwischenschicht über Rollbeschichten [114] - zu nennen. Verwendet wurde das Verfahren der Thermokompression mittels einer beheizbaren elektrohydraulischen Presse (P/O/Weber Maschinen-Apparatebau GmbH, PWV 50 EHS) zur irreversiblen Verbindung der foliengegossenen Funktionsschichten mit dem ITM-Substrat. Bei diesem Gerät handelt es sich um ein rein kraftgesteuertes Modell, so das Kaliber zur Definierung der Presstiefe verwendet werden mussten. Zu beachten bei der in dieser Arbeit untersuchten Problemstellung ist, dass auf Grund der aufgetragenen Diffusionsbarriereschicht auf dem Substrat nur eine mechanische, aber keine stoffchemische Verbindung möglich war. Ausgehend von Vorversuchen und den Beschreibungen in der Literatur in denen Temperaturbereiche von 25 bis 110 °C und Presskräfte von 20 bis 138 MPa beschrieben werden [5, 112, 113, 115-117], wurden zur

Verbindung der beiden Partner mittels Laminieren über Thermokompression (Abbildung 3-1) (die foliengegossenen Funktionsschichten und das metallische Substrat) eine Heiztemperatur von 70°C auf beiden Pressseiten und ein Pressdruck von 33,3 MPa gewählt.



Abbildung 3-1: Schematischer Aufbau einer elektrohydraulischen Presse mit metallisch gestützter Halbzelle.

3.1.4 Wärmebehandlung der Halbzelle

Zum Ausbrennen der Organik aus den foliengegossenen Schichten wurden nach der irreversiblen Verbindung der foliengegossenen Funktionsschichten mit dem ITM-Substrat die Halbzellen bei 500 °C unter Luftatmosphäre für 2 h entbindert und abschließend unter reduzierender H₂-Atmosphäre bei 1180 °C gesintert.

3.2 Vermittlerschicht

Um die Topographie der Halbzellen weiter zu homogenisieren und die Größe der Poren zu verringern, wurde nach dem Abscheiden, Entbindern und Sintern der Anodenfunktionsschicht eine 8YSZ-Vermittlerschicht aufgetragen. Verwendetes Verfahren und untersuchte Route war die Route über Vakuumschlickerguss.

3.2.1 Vakuumschlickergussvermittler

Mit der VSG-Methode können offenporöse Träger mit einer Suspension beschichtet werden. Die bei diesem System verwendete Suspension ist charakterisiert durch einen geringen Feststoffanteil und eine sehr enge Partikelgrößenverteilung. Ihre Zusammensetzung ist in Tabelle 3-3 hinterlegt. Zum Zweck der Beschichtung wird die Probe auf der Halterung positioniert, mit einer aus Kautschuk bestehenden Form maskiert und gegenüber der Außenatmosphäre abgedichtet. Anschließend wird der Hohlraum unterhalb der offenporösen Probe evakuiert. Nach dem Auftragen der Suspension auf die Probe wird durch den Unterdruck das Lösungsmittel durch den offenporösen Träger gesaugt. Die Feststoffpartikel bleiben aufgrund ihrer Größe auf der Oberfläche der Probe liegen und bilden einen Filterkuchen aus (Abbildung 3-2). Besonders stark sind die Ansaugwirkungen des Lösungsmittels an Oberflächendefekten wie Rissen und offenen Poren ausgeprägt, so dass in diesen Bereichen überproportional viel Feststoff angelagert wird. Dies ist für die Abdeckung der genannten Defekte förderlich.

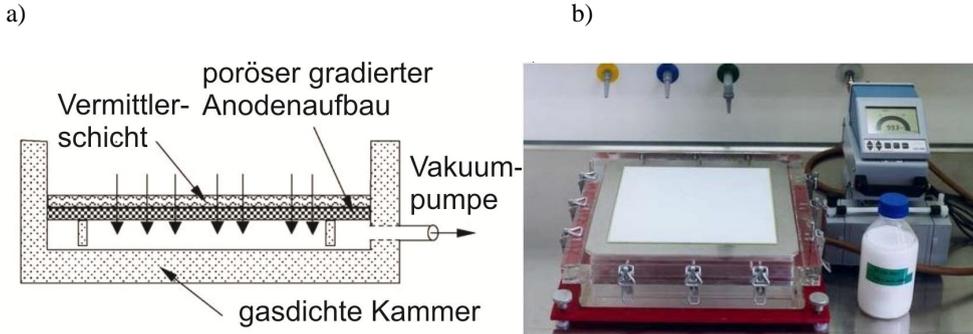


Abbildung 3-2: (a) Skizze der Beschichtungsmethode VSG und (b) bestehendes VSG-System am IEK-1 [5, 118].

Der Filterkuchen wird anschließend bei 50 °C getrocknet und abschließend bei 1180 °C unter reduzierender H₂-Atmosphäre für 3 h gesintert.

Vorteile dieses Systems sind, dass sich sehr dünne homogene Schichten abscheiden lassen. Nachteilig an diesem Verfahren sind die schlechten Automatisierungsmöglichkeiten und langen Beschichtungszeiten, die eine Übertragung des Systems auf industrielle Anwendungen erschweren.

Tabelle 3-3 : Verwendete Feststoff, Lösungsmittel und Additive für die Schlickerherstellung.

Suspensions-Komponenten	Produktname	Hersteller
Lösungsmittel	Ethanol	AHK Alkohol Handelskontor GmbH
Dispergierer	Dolacol D1001	Zschimmer & Schwarz GmbH & Co KG
Binder	LP BX 860	Kuraray Europe GmbH
Feststoff	TZ-8Y	Tosoh Corporation

Die Beschichtung erfolgte mit Hilfe der VSG-Methode durch das Auftragen von zwei Lagen. Mit der ersten Schicht sollten zunächst die größeren Defekte in der Oberfläche verschlossen werden. Die zweite diente zum Abdecken der Restdefekte. Durch das Absenken des Differenzdruckes während der Beschichtung wurde das Wachsen einer homogenen 8YSZ-Schicht gefördert (Tabelle3-4). Danach wurden die Proben bei 40 °C an Luft getrocknet und schließlich bei 1180 °C unter reduzierender H₂-Atmosphäre gesintert.

Tabelle 3-4: Beschichtungsparameter VSG zum Abscheiden einer 8YSZ-Vermittlerschicht.

	8YSZ-Nanosuspension In 5 ml Ethanol	Druck-differenz
	[ml]	[mbar]
erste Beschichtung	0,5	300
zweite Beschichtung	0,5	267

3.3 Siebdruck-Anode

Das Siebdruckverfahren ist ein in der Industrie etabliertes Verfahren zum Beschichten von porösen und dichten Probenkörpern. Das aufzutragende Schichtmaterial ist in einer Siebdruckpaste mit weiteren Additiven gelöst. Die Probe wird zum Zweck der Beschichtung auf einem Probenhalter justiert und mit einer Schablone (Sieb) abgedeckt. Die offenen Partien, die in die Schablone integriert sind, bezeichnen die Bereiche, die im Druckprozess mit der Siebdruckpaste bedruckt werden. Die Nassschichtdicke hängt in diesem System von der Fadenstärke und Maschenweite der offenen Druckpartien ab. Um die Schichtdicke weiter zu erhöhen, können die Druckschritte nach einer Trocknung der vorhergehenden Schicht wiederholt werden. Beim Beschichtungsschritt wird das Sieb durch das Rakel auf die Probenoberfläche gedrückt und die Paste mit Hilfe des Rakels über das Sieb und die darunterliegende Probe gezogen. Dabei kommt es zu einer Benetzung der Probe mit der Paste. Abschließend löst sich beim Anheben des Siebes die Paste vom Sieb und bleibt auf der Probenoberfläche zurück. Im Druckprozess (Abbildung 3-3) drückt das Rakel das Sieb auf die Probenoberfläche.

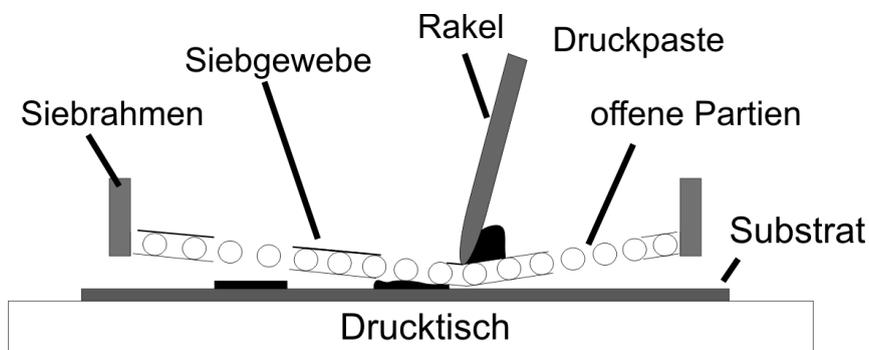


Abbildung 3-3: Schematische Darstellung eines Siebdruckes.

Als ein in dieser Arbeit untersuchtes Verfahren zum Abscheiden eines gradierten Anodenschichtverbundes wurde ein Siebdrucker (Mechatronik S30 Modell X1) zum Auftragen der Anodenzwischen- und Anodenfunktionsschichten verwendet. Die siebgedruckte gradierte Anode bestand aus 2 Vermittlerschichten und einer Anodenschicht. Die beiden Ni/8YSZ-Zwischenschichten hatten die Aufgabe die Oberflächengüte bezüglich der Porendurchmesser und der Rauheit zu verbessern, so dass die Anodenschicht, in der Partikel mit $D_{50} = \sim 1 \mu\text{m}$ verwendet wurden (Tabelle 3-5), homogen abgeschieden werden konnte, ohne zu infiltrieren (Tabelle 3-5). Alle siebgedruckten Schichten wurden nach der Beschichtung bei 60°C bei Luftatmosphäre getrocknet, wobei die Trocknungszeit von der gedruckten Nassschichtdicke abhängig war. Es wurden in dieser Arbeit zwei verschiedenen Schichtsysteme verwendet. Unterschiede zwischen den beiden gradierten Anodensystemen Variante 6 und Variante 7 war das in der ersten Zwischenschicht verwendete metallische Nickelpulver. Die Verwendung von des feineren NF41 Pulvers in Variante 7 anstelle von T123 in Variante 6 führte zu einer homogeneren Oberfläche. Der Aufbau von Halbzellen mit

der gradierten siebgedruckten Anode Variante 6 ist in Abbildung 3-4 und für die Variante 7 in Abbildung 3-5 abgebildet.

Tabelle 3-5: Überblick über die grundlegenden Charakteristika der verwendeten Pulver für die siebgedruckten Anodenschichten.

Pulvername	Pulvermaterial	Hersteller	Partikelgröße		
			D ₁₀ [µm]	D ₅₀ [µm]	D ₉₀ [µm]
UT3-ICG	Ni	JSC	4,47	7,95	13,63
NF41	Ni	Toho	0,67	1,09	2,25
FYT13.0-005H	Ni	UCM	0,1	0,61	1,25
T123	YSZ	Inco	3,66	12,58	40,96
TZ-8Y	YSZ	Tosoh	0,07	0,56	1,13

Halbzelle mit siebgedruckter Anode Variante 6				
Probenreihe	Stoffe	Pulver-sorte	Gewichts-verhältnis	Schicht-dicke
				[μm]
Anoden-schicht	Ni/8YSZ	FYT 13.0.00 5H/ TZ-8Y	80:20	30
2. Ni/8YSZ Zwischen-Schicht	Ni/8YSZ	FYT13. 0.005H/ TZ-8Y	65:35	20
1. Ni/8YSZ Zwischen-Schicht	Ni/8YSZ Var. 6	UT3- ICG/ T123	65:35	7
DBL	$\text{Ce}_{0,8}\text{Gd}_{0,2}\text{O}_{2-\delta}$	CGO	-	0,5
Träger	Fe-26Cr-(Mo, Ti, Y_2O_3)	ITM	-	1000

Abbildung 3-4. Schematischer Aufbau der Verwendeten Halbzellen hergestellt mit dem Siebdruckverfahren. In Anlehnung an [119]. (grau hinterlegt die Unterschiede zwischen Variante 6 und 7)

Halbzelle mit siebgedruckter Anode Variante 7				
Probenreihe	Stoffe	Pulver-sorte	Gewichts-verhältnis	Schicht-dicke
				[μm]
Anoden-schicht	Ni/8YSZ	FYT 13.0.00 5H/ TZ-8Y	80:20	30
2. Ni/8YSZ Zwischen-Schicht	Ni/8YSZ	FYT13. 0.005H/ TZ-8Y	65:35	20
1. Ni/8YSZ Zwischen-Schicht	Ni/8YSZ Var. 7	NF41/ T123	65:35	7
DBL	$\text{Ce}_{0,8}\text{Gd}_{0,2}\text{O}_{2-\delta}$	CGO	-	0,5
Träger	Fe-26Cr-(Mo, Ti, Y_2O_3)	ITM	-	1000

Abbildung 3-5. Schematischer Aufbau der Verwendeten Halbzellen hergestellt mit dem Siebdruckverfahren. In Anlehnung an [119]. (grau hinterlegt die Unterschiede zwischen Variante 6 und 7)

3.4 Sol-Gel-Elektrolyt

Bei der Entwicklung des Elektrolytschichtaufbaus und der dafür verwendeten Sole und Nanosuspensionen für metallisch gestützte Zellen wurde auf den Erkenntnissen aus den bereits im Institut für Energie- und Klimaforschung Werkstoffsynthese und Herstellungsverfahren (IEK-1) durchgeführten Arbeiten aufgebaut [11, 105, 110, 120-122].

Die Herstellung von nanoskaligen Teilchen mit einer sehr engen Partikelgrößenverteilung, die für die abzuscheidenden Schichten von einigen hundert Nanometern bis einigen Mikrometern benötigt werden, erfolgte mit Hilfe von Synthesen bzw. aus der Filtration von gelösten Nanopartikeln.

Die bei den Synthesen verfolgten Routen - Kolloidal- und Polymerroute - wurden bereits im Kapitel 2.4 in Grundzügen dargelegt. Da bei Lösungen mit Partikeln im nm-Bereich schon kleinste Kontaminationen mit Fremdpartikeln die spätere Schicht schädigen können, erfolgte die Herstellung unter hohen Reinheitsstandards in einem Reinraum der Klasse 1000 nach ISO 3. Alle Sole und Suspensionen wurden vor der Verwendung zur Vermeidung von Agglomerationen und Fremdpartikeln mit 0,8 µm-Spritzenvorsatzfiltern (Whatman, FP 30/0,8 CA) filtriert.

Im Rahmen der Herstellung von dichten 8YSZ-Schichten wurden poröse Zwischenschichten aus Nanosuspensionen abgeschieden und auf diesen dichte Finalschichten aus 8YSZ-Polymersolen aufgetragen. In weiterführenden Untersuchungen wurden zur Steigerung der Dichtigkeit des Schichtsystems zwischen den eben vorgestellten Schichten synthetisierte 8YSZ-Kolloidalsolschichten aufgetragen, die die Porengröße in der Topschicht noch einmal reduzierten. Der gradierte Aufbau soll im Folgenden kurz schematisch skizziert werden (Abbildung 3-6).

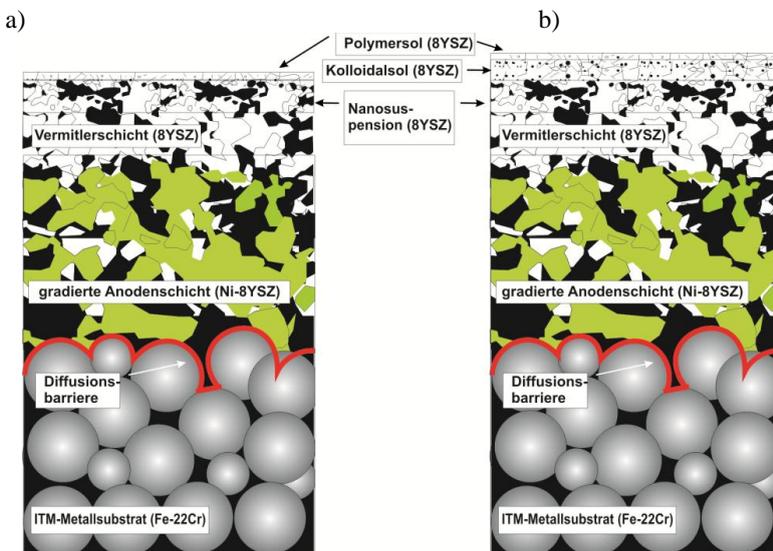


Abbildung 3-6: Schematischer Schichtaufbau der Zellentwicklung mit ITM-Substrat, mit siebgedruckter gradiertem Ni/8YSZ-Anode, vakuumschlickergegossener 8YSZ-Vermittlerschicht und einem gradierten (a) 8YSZ-Zweischichtelektrolyt bzw. (b) 8YSZ-Dreischichtelektrolyt. In Anlehnung an [119].

3.4.1 Herstellung der 8YSZ-Nanosuspension

Die verwendete 8YSZ-Nanosuspension war die erste Zwischenschicht im gradierten 8YSZ-Elektrolytsystem zur Reduktion der Porendurchmesser und beruhte auf den Veröffentlichungen von T. Van Gestel [120-122]. Sie wurde mit Hilfe des Rotationsbeschichtungsverfahrens auf der über VSG hergestellten 8YSZ-Vermittlerschicht aufgetragen. Im ersten Schritt der Herstellungskette wurde das 8YSZ-Nanopulver Zirconium(IV) Oxide (YSZ: 8 Gew.-% Yttrium oxide in Zirconium (IV) oxide, Aldrich) in 0,05-molarer Salpetersäure (HNO_3) gelöst. Die Lösung wurde im Folgenden in einem Ultraschallgerät (Branson Ultrascall Desintegrator, Sonifier 450) bei einer Frequenz von 20 kHz und einer maximalen Input-Leistung von 400 W homogenisiert. Die Partikel des verwendeten Nanopulvers besaßen ein zu großes Partikelgrößenspektrum und Agglomerationen in einem Größenbereich von siebzig bis einige hundert nm. Zur Einstellung eines engeren Partikelgrößenspektrums wurde die Lösung im Folgenden in einer Zentrifuge (Thermo Scientific, Heraus Biofuge primo Centrifuge) aufbereitet. Durch die Wirkung von höheren Fliehkräften auf die größeren Partikel setzten sich diese am Boden des Probenbehälters ab. Nur die kleineren Partikel blieben in der Lösung schweben und konnten pipettiert werden.

Als Trocknungskontrolladditiv wurde der Nanosuspension Polyvinylalkohol (PVA) bei einem Mengenverhältnis von $3/2 = 8\text{YSZ-Nanosuspension/PVA}$ beigemischt.

Die Zusammensetzung bestand aus 3 g Polyvinylalkohol-Pulver (PVA: $(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_n$ vollhydrolysiertes Polyvinylalkohol, Mark), welches in 100 ml HNO_3 gelöst wurde. Zur besseren Lösung und Homogenisierung wurde die PVA-Mischung bei 90°C für 3 h gerührt und mit einem Liebigkühler die Flüssigkeitsmenge konstant gehalten.

Zur Vermeidung von Agglomerationen und Fremdpartikeln wurden alle Bestandteile der Beschichtungsflüssigkeit vor Mischung mit $0,8\ \mu\text{m}$ -Spritzenvorsatzfiltern (Whatman, FP 30/0,8 CA) filtriert.

3.4.2 Synthese des 8YSZ-Kolloidalsols

Die Herstellung des 8YSZ-Kolloidalsols, welches im gradierten Elektrolytschichtaufbau als Vermittlerschicht zwischen der Nanosuspensionsschicht und den finalen Polymerschichten aufgetragen wird, erfolgte nach den Veröffentlichungen von T. Van Gestel [120-122]. Im ersten Schritt wurde Zirconium(IV)-propoxide solution (ZPR: $\text{C}_{12}\text{H}_{28}\text{O}_4\text{Zr}$, 70 Gew.-% in n-Propanol, Aldrich) in einen Erlenmeyerkolben gegeben und unter Rühren 2-Propanol als Lösungsmittel bei Raumtemperatur hinzugegeben. Nach einer genügenden Vermischung der Partner wurde das Gemisch mit 1-molarer HNO_3 peptisiert. Zur Homogenisierung und zum Einstellen der Partikelgröße erfolgte das Verrühren des Gemischs für 20 h bei 98°C . Das Yttrium(III)nitrat (YN: $\text{Y}(\text{NO}_3)_3$) wurde zur späteren Vermengung in 0,05 molarer HNO_3 gelöst und dem Zirkonium-Gemisch zur Stabilisierung beigemischt. Abschließend wurde die Flüssigkeit durch Rühren homogenisiert. Zur Stabilisierung des Beschichtungsverhaltens und zur Optimierung des Trocknungsverhaltens der 8YSZ-Kolloidalsol-Schichten fand, wie in Kapitel 3.4.1 beschrieben, PVA als Trocknungskontrolladditiv Verwendung. Das Mischverhältnis betrug $1/4 = 8\text{YSZ-Kolloidalsol/PVA}$.

Zur Einstellung der Schichtdicke wurde dem beschriebenen Gemisch 0,05 molare HNO_3 als Lösungsmittel beigemischt und damit der prozentuale Feststoffanteil der Beschichtungsflüssigkeit abgesenkt. Die Verwendung von 0,05 molarer HNO_3 erfolgte, um den PH-Wert relativ konstant zu halten. Zur Vermeidung von Agglomeraten und Fremdpartikeln in der Beschichtungssuspension wurden alle Komponenten (Kolloidalsol, PVA, 0,05 molarer HNO_3) vor der finalen Beimischung mit 0,8 μm -Spritzenvorsatzfiltern filtriert.

3.4.3 Synthese des 8YSZ-Polymersols

Aufbauend auf den Grundlagen aus Kapitel 2.4 wurden 8YSZ-Polymersole über die partielle Hydrolyse von Zirconium(IV)-propoxid Lösungen (ZPR: $\text{C}_{12}\text{H}_{28}\text{O}_4\text{Zr}$, 70 Gew.-% in n-Propanol, Aldrich) und Ytrium(III) butoxid Lösungen (YBS: $\text{C}_{12}\text{H}_{27}\text{O}_3\text{Y}$, 17,1 Gew.-% in Toluene, Aldrich) hergestellt. Die Herstellung der 8YZ-Polymersole beruht auf den aufgeführten Arbeiten [120-122]. Im ersten Arbeitsschritt wurde das Lösungsmittel - zu 99,7 % wasserfreies 1-Propanol ($\text{C}_3\text{H}_8\text{O}$, Aldrich) - mit dem Inhibitor Diethanolamin (DEA: $\text{C}_4\text{H}_{11}\text{NO}_2$, Aldrich) unter starkem Rühren vermischt. Im zweiten Schritt wurden die Prekursoren ZrO_2 und Y_2O_3 in einen Erlenmeyerkolben gegeben und unter Rühren mit der 1-Propanol/DEA-Mischung vermengt. Die gesteuerte Hydrolyse- und Kondensationsreaktion erfolgte unter der Zugabe von 1 molarer HNO_3 und 99,7 % wasserfreiem 1-Propanol in Tropfendosierung mit einer Geschwindigkeit von 1,5 l/min. Die so hergestellten Sole wiesen keine Präzipitate auf und waren transparent.

3.4.4 Sol-Gel-Beschichtung

Als mögliche Kandidaten zur Beschichtung standen ein Rotationsbeschichtungsgerät (Suss Micro Tek AG, Delyt 80T2) und ein Tauchbeschichtungsgerät (Pervatech BV, MC Enter) zur Verfügung. Nach Beschichtungsversuchen mit Halbzellen auf beiden Geräten wurden alle folgenden Versuche auf dem Rotationsbeschichtungsgerät durchgeführt. Hauptgrund hierfür war die Inkompatibilität der Probenhaltervorrichtung des Tauchbeschichtungsgerätes mit den porösen metallischen ITM-Trägern der Halbzellen. Die Probe wurde beim Tauchbeschichtungsgerät mit Hilfe eines Unterdruckes am Probenhalter fixiert. Durch ein teilweises Nachströmen der Umgebungsluft durch das metallische Substrat wurde der aufgebaute Unterdruck geringer als bei anodengestützten Zellen bzw. Substraten für Gasseparationsmembranen. Daher konnte die Fixierung der Proben nicht gewährleistet werden. Ein weiterer wichtiger Aspekt war, dass MS-Halbzellen auf Grund der Schrumpfung der Anode während der Sinterung sich leicht verformten. Aufgrund der Verformung der Proben konnte kein konstanter Höhenunterschied über die ganze Probenoberfläche zwischen Probe und Beschichtungsflüssigkeit gewährleistet werden. Dieser ist aber beim Tauchbeschichten ein wichtiger Faktor für die Schichtdicke der abzuschneidenden Schicht.

Aus diesem Grund wurden alle beschriebenen funktionellen Schichten der gradierten Elektrolytsysteme mit Hilfe der Rotationsbeschichtung abgeschieden (Abbildung 3-7).

Die Funktionsweise und die Schichtdicke bestimmenden Parameter wurden in Kapitel 2.4 vorgestellt.

Nach jedem Beschichtungsschritt wurden die Proben zur Stabilisierung der Schicht bei 500 °C für 2 h unter Luftatmosphäre bei einer Heizrampe von 1 K/min kalziniert.

Alle Schichten wurden zweifach abgeschieden, um eine homogenere Ausbildung der Schicht zu gewährleisten und die kritische Schichtdicke nicht zu überschreiten. Zur Minimierung der Gefahr von Staub- bzw. anderen Fremdpartikeln wurden die Arbeiten im Reinraum durchgeführt. Abschließend wurden die Proben unter reduzierender H₂-Atmosphäre bei Temperaturen von 1180 bis 1380 gesintert.

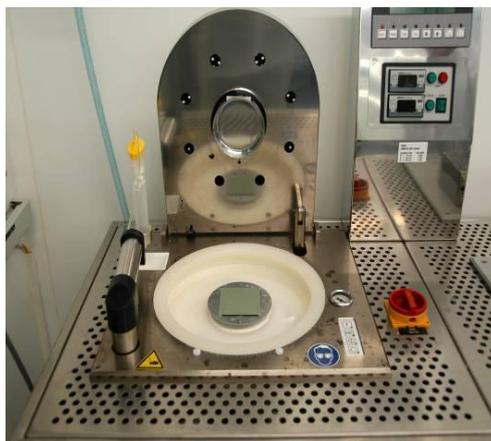


Abbildung 3-7: Rotationsbeschichtungssystem Dely 80T2 für die Abscheidung des gradierten Elektrolytensysteme [11].

3.5 Endfertigung der Zelle

3.5.1 CGO-Beschichtung

Anschließend an die Sinterung des Elektrolyten der metallisch unter reduzierender H₂-Atmosphäre wurden diese, abhängig von ihrem Kathodensystem, mit einer CGO-Diffusionsbarriereschicht versehen. Bei der Verwendung von LSCF-Kathoden ohne CGO-Barriereschicht können chemische Reaktionen zwischen dem LSCF und dem 8YSZ auftreten, die zur Ausbildung von La₂Zr₂O₇ und SrZrO₃ Zwischenschichten führen, die eine isolierende Wirkung haben. Verwendet und untersucht wurden drei verschiedene CGO-Abscheidungssysteme. Es wurden Schichten mittels reaktiv-sputtern und EB-PVD hergestellt. Beide Verfahren wurden in derselben Anlage Cluster System CS400ES der Firma Andenne Anlagentechnik in unterschiedlichen Beschichtungskammern mittels Elektronenstrahlverdampfen abgeschieden. Die dritte Variante, magnetron-gesputterte CGO-Schichten, wurden extern von der Firma Plansee SE mit einem eigens entwickelten Aufbau hergestellt [62].

3.5.2 Kathodenbeschichtung

Die Halbzellen wurden abschließend mit den Kathodenvarianten der Zusammensetzung La_{0,58}Sr_{0,4}Fe_{0,2}Co_{0,8}O_{3-δ} (LSCF) bzw. einer Doppelschichtkathode aus einem Gemisch aus 8YSZ mit La_{0,65}Sr_{0,3}MnO₃₋₈ (LSM) und einer weiteren LSM-Stromsammlerschicht mit einem

halbautomatischen Siebdruckers (Ekra, E1) bedruckt. Die Mischung von LSM und 8YSZ diente zur Einstellung der Ionenleitfähigkeit (8YSZ) und Elektronenleitfähigkeit (LSM) der Kathodenschicht. Die Herstellung des Pulvers erfolgte mittels Sprühtrocknen mit anschließender Kalzinierung. Beide Schichtsysteme wurden bei 60 °C getrocknet und *in situ* im Einzelmessstand beim Anfahren der Zelle bei 800 °C gesintert. Durch diese Sinterungstechnik konnte der Kathodenseite Sauerstoff für die Sinterung bereitgestellt werden und gleichzeitig das ITM-Substrat und die gradierte Anode vor Oxidation geschützt werden.

3.6 Elektrochemischer Leistungsnachweis (Einzelzellmessung)

Der Nachweis der elektrochemischen Leistung der hergestellten metallisch gestützten Zellen erfolgte am Institut für Grundlagen der Elektrochemie IEK-9. Der genaue Messaufbau sowie die Messmethodik wird in [123] beschrieben. Alle Funktionsschichten der Proben mit Ausnahme des Kathodenfunktionsschichtverbundes waren zum Zeitpunkt des Einbaus im endgesinterten Zustand. Die Kathode wurde vor dem Einbau nur bei 60 °C unter Luftatmosphäre getrocknet, um ein Mindestmaß an Stabilität zu gewährleisten. Nach der Kontaktierung mit Pt-Netzen wurden die Proben mit Hilfe eines den MSCs angepassten Aufheiztemperaturprogramms angefahren. Während des Anfahrprozessschrittes erfolgte die Sinterung der Kathode *in situ* unter Luftatmosphäre und das Glaslot wurde gefügt. Die Anodenseite wurde während dieser Zeit mit Ar/5% H₂ gespült, um Oxidationsprozesse in der gradierten Anode und im Substrat zu unterbinden. Kennlinien wurden in den Temperaturbereichen von 650 bis 800 °C mit einer Schrittweite von 50 K gemessen. Der flächenspezifische Widerstand der Zelle ASR wurde aus der Tangente des Stromdichte-Spannungs-Kurvenverlaufs bei 0,7 V bestimmt.

3.7 Untersuchungsmethoden

3.7.1 Partikelgrößenverteilung

Zur Bestimmung der Partikelgrößenverteilung der verwendeten Sole, Pulver und deren angepassten Varianten erfolgten Untersuchungen mit Hilfe der Messgeräte Horiba LB-550 und Horiba LA-950VZ der Fa. Retsch Technology mittels gerätespezifischer Software. Das Messgerät Horiba-550 fand für die Bestimmung von Partikelgrößen unter 1 µm und das Horiba LA-950VZ über 1 µm Anwendung.

Die Bestimmung erfolgt mittels der dynamischen Lichtstreuung (DLS). Der Laserstrahl wird von den kleinen Partikeln im flüssigen Medium gestreut und anschließend wird das Streulicht hinsichtlich des hydrodynamischen Radius der Partikel ausgewertet. Die Abstände der Streuzentren (Partikel), die das Laserlicht diffus streuen, ändern sich während der Messung auf Grund ihrer Bewegung im Medium, wodurch es zu einer Fluktuation der Streuintensität kommt. Aus dessen zeitlichem Verlauf kann die Geschwindigkeit und aus diesem der Diffusionskoeffizient bestimmt werden. Die Bewegung dieser Partikel kann mit

Hilfe der brownischen Molekularbewegung unter Annahme von kugelförmigen Partikeln beschrieben und deren Radius mit der folgenden Gleichung berechnet werden:

$$r = \frac{k_B \cdot T}{6\pi \cdot \eta \cdot D}$$

Formel 3-1

r = hydrodynamischer Radius [m]
 k_B = Boltzmannkonstante [J K⁻¹]
 T = Temperatur [K]
 η = Viskosität des Lösungsmittels [N s m⁻²]
 D = Diffusionskonstante [m² s⁻¹]

Das Messgerät Horiba LA-950VZ detektiert die in Ethanol gelösten Partikel mit Hilfe der Laserbeugung. Die Auswertung kann nach der Mie- bzw. Fraunhofer-Theorie erfolgen. Die in dieser Arbeit untersuchten Partikel wurden nach der Fraunhofer-Theorie im Vergleich zur Literatur ausgewertet.

3.7.2 BET-Analyse (Messung der spezifischen Partikeloberfläche)

Zur Bestimmung der spezifischen Partikeloberfläche wurden Untersuchungen mit dem Messgerät Strom Instruments, Areameter II durchgeführt. Durch die Gasabsorption von flüssigem Stickstoff wurde mit Hilfe der BET-Methode die Oberfläche der Partikel bestimmt.

3.7.3 Viskositätsmessungen

Die Viskosität beschreibt die Zähflüssigkeit eines Fluids, die durch das in Formel 3-2 dargelegte Verhältnis beschrieben werden kann.

$$\eta = \frac{F \cdot x}{A \cdot v}$$

Formel 3-2

F = nötige Kraft zum Bewegen der Platte B [N]
 x = Abstand der Platten [m]
 A = Fläche der Platten [m²]
 v = Geschwindigkeit [m * s⁻¹]

Zur Analyse und Bewertung wurden die Sole, die Nanosuspension und zu vergießende Schlicker mit unterschiedlich modifizierten Partikeln mit einem Rheometer (Anton Paar GmbH, Physica MCR 301) untersucht. Dabei kamen für die niedrig viskosen Sole und Nanosuspension der Messzylinder CC26.7 mit Doppelspalt und für die höher viskosen Schlicker der Messzylinder CC27 mit Einfachspalt zur Anwendung. Beide Messsysteme wurden mit einer Lösungsmittelfalle versehen, um eine Verfälschung der Ergebnisse während der Messung durch abdampfende flüchtige Bestandteile wie dem Lösungsmittel vorzubeugen. Berücksichtigung fanden bei der Auswahl des Scherratenbereiches und Dauer für die Messung der Sole die reziproke Scherrate, um Anlaufeffekte zu eliminieren [124].

Die Sole und die Nanosuspension wurden in einem Scherratenmessbereich von 0,01 s⁻¹ bis 1000 s⁻¹ bestimmt. Die Foliengießschlicker wurden alle bei einer Scherrate von 25 s⁻¹ vorgeschert, um vergleichbare Bedingungen in den Schlickern einzustellen. Nach einer Pause wurden sie im Messbereich von 0,01 s⁻¹ bis 100 s⁻¹ untersucht, der die verschiedenen Scherraten die beim abgießen der foliengegossenen Schichten auftreten, die sich aus Formel 3-2 ableiteten [125], für unterschiedlich dick abgeschiedene Funktionsschichten abdeckt. Um

den schwankenden Umgebungstemperaturen Rechnung zu tragen, wurden die Messungen bei 20 °C, 25 °C und 30 °C über eine Temperaturregelung durchgeführt.

$$\gamma = \frac{v_x(z)}{s}$$

γ = Scherrate [s^{-1}]
 $v_x(z)$ = Gießgeschwindigkeit [$mm * s^{-1}$]
 s = Spalthöhe vom Doctor Blade [mm]

Formel 3-3

3.7.4 ζ -Potenzialmessung

Zur Bestimmung der Stabilität der Kolloidalsole in ihrem wässrigen Träger - gegenüber der Ausbildung von Agglomeraten bzw. Flockenbildung bedingt durch die Van-der-Waals-Kräfte - wurden ζ -Potenzialmessungen durchgeführt. Durch die Variation der zugegebenen Mengen an 1 mol HNO_3 Lösung erfolgte die Variation des PH-Werts der Sole. Die Veränderungen der Stabilität der Sole wurden mit Hilfe eines akustischen Spektrometers (Dispersion Technology Inc.) charakterisiert.

3.7.5 Thermogravimetrie

Zur Anpassung des Entbinderungsprogramms für die neu entwickelten Foliengießschlicker wurde mit Hilfe einer Thermowaage (NETZSCH-Gerätebau GmbH, STA 409C) die Verbrennung der organischen Bestandteile in Relation zur Temperatur charakterisiert. Hierfür wurden ca. 100 g foliengegossenes Probenmaterial im Temperaturprogramm mit einer Heizrate von 5 K/min und einer Haltezeit von 3 h bei 500 °C an Luftatmosphäre untersucht. Mit Hilfe der Waage und des Messaufbaus war es möglich den Gewichtsverlust aufgrund von Verbrennung während der Messung zu bestimmen.

Mit Hilfe dieses Systems wurde auch die optimale Temperatur zum Ausbrennen des Binders PVA, der zur Stabilisierung der Schichten dem Sol und der Nanosuspension beigemischt wurde, bestimmt.

3.7.6 Schrumpfungsforschungen

Zur Untersuchung der Längenänderung der verschiedenen hergestellten Funktionsschichten und ihrer Varianten wurde diese mit Hilfe des vertikalen Sinterdilatometers Setsys 14/16 von Setaram untersucht. In diesem wurde mit Hilfe eines Messkopfes, der je nach Untersuchungsart mit einer Last beaufschlagt werden konnte, die Ausdehnung und Schrumpfung des zu charakterisierenden Objektes aufgezeichnet. Mit diesem Gerät war es möglich, die Proben den gleichen Temperaturprogrammen wie während der Sinterung auszusetzen. Alle untersuchten Proben wurden in 90 ° zur Gießrichtung der foliengegossenen Schichten ausgeschnitten. Damit wurde den während des Formgebungsprozesses in das Probensystem eingebrachten anisotropischen Effekten Rechnung getragen, nach denen die Schrumpfungseigenschaften der Proben 90 ° zur Gussrichtung stärker ausgeprägt waren, als in Gussrichtung. Alle Proben wurden in Kreuzanordnung in das Messsystem eingebaut, um eine Verfälschung der Messergebnisse durch Verformungen der Proben, hervorgerufen durch den Messkopf, zu unterbinden. Diese Probengeometrie wurde im Hause entwickelt und

evaluiert [5, 77]. Bezüglich aller Probenreihen wurden Leermessungen durchgeführt, um die thermische Ausdehnung des Messkopfes aus dem Ergebnis herauszurechnen.

3.7.7 Verformungsmessung und Rauigkeitsmessung

Die Verformung der Proben während der Zellfertigung und zur Nachuntersuchung der Zellen nach der Einzelzellmessung wurden mit Hilfe eines Weißlichttopographen (Cyber Technologies, CT 350 T) und eines Lasertopographen (Cyber Technologies, Cyberscan CT3000) untersucht. Das Messgerät CT 350 ersetzte zur Mitte dieser Arbeit, das Gerät CT3000, so dass dieses für weitere Untersuchungen nicht mehr zur Verfügung stand. Beide Messgeräte lieferten vergleichbare Ergebnisse, so dass eine Übertragung der Daten der bereits gemessenen Proben möglich war.

Das Messgerät CT 350, welches mittels chromatisch konfokaler Abstandsmessung arbeitet, verfügt über einen Verfahrensweg von 350 x 300 mm². In dieser Arbeit wurden die beiden Messköpfe CHR-1000 für die Rauheitsmessung mit einem messbaren Profilhöhenunterschied von 20.8 mm und CHR-10000 für die Durchbiegungsmessung mit einem messbaren Profilhöhenunterschied von 70 mm verwendet.

Das Gerät CT3000 verfügt über einen Verfahrensweg von 200 x 200 mm² und ebenfalls verschiedene Messköpfe, mit denen je nach Anwendung die Durchbiegung oder Rauheitswerte berührungslos erfasst werden konnten. In dieser Arbeit wurde der Messkopf LT9010 mit einem Profilhöhenunterschied von 600 µm zur Bestimmung der Rauwerte und der Messkopf DRS8000 mit einem messbaren Profilhöhenunterschied von 8 mm zur Bestimmung der Probenverformung verwendet.

3.7.8 Rauheitsmessungen

Zur Bestimmung der Rauwerte wurde für die Rauheitsprofilmessungen der Probenoberflächen der verschiedenen Funktionsschichten neben den beschriebenen Weißlichttopographiemessgerät und dem Lasertopographiemessgerät als zerstörungsfreie Methoden, das Messgerät (Mahr, MarfSurf Perthometer M2) mit dem Vorschubgerät PFM und dem Taster NHT 6-100 verwendet. Die Auflösung des Gerätes beträgt 0.5 µm in horizontaler und 12 nm in vertikaler Richtung. Das Messsystem wurde häufig in der Literatur zur Bestimmung der Kenngrößen beschrieben und auch im Hause verwendet. Es handelt sich dabei um kein zerstörungsfreies Messprinzip, da der Taster über die Oberfläche fährt. Daher dienten die erzielten Ergebnisse zur Evaluierung der beiden berührungslosen Messgeräte.

3.7.9 Eigenspannungsmessungen

Die Eigenspannungen von Schichten wurden röntgenographisch über das $\sin^2 \psi$ -Verfahren bestimmt. Zur Bestimmung der Reflexlagen, um die Eigenspannungen der Funktionsschichten einer Halbzelle zu bestimmen, wurden am Institut für Energie- und Klimaforschung, Werkstoffstruktur und -eigenschaften IEK-2 am Messgerät Philips X'Pert MRD 3050/65 der Firma Philips GmbH mit einer integrierten Euler-Waage und einer motorgesteuerten XYZ-Translation Probenbühne Messungen durchgeführt. Die Proben

wurden beim Rastern in der Probenverkipfung ψ von $-63,43$ bis $61,43^\circ$ vermessen. Zur Anwendung kam das $\sin^2 \psi$ -Verfahren, welches bei Macherauch [126] vorgestellt wird. Für die Berechnung des Spannungszustandes wurden die Röntgen-Elastizitätskonstanten aus den Daten in der Literatur [127-129] herangezogen. Unter Annahme eines ebenen bidirektionalen elastischen Eigenspannungszustandes wurde die Netzebenenendehnung in Abhängigkeit vom Messwinkel an einem definierten Reflex des Materials bestimmt. Die Abhängigkeit des azimutalen Spannungszustandes kann wie folgt beschrieben werden:

$$\sigma_\varphi = \left(\frac{\delta \varepsilon_{\varphi, \psi}^G}{\delta \sin^2 \psi} \right) / \frac{1}{2} S_2^{hkl}$$

σ_φ	= Spannungszustand [Pa]	Formel 3-4
$\varepsilon_{\varphi, \psi}^G$	= Netzebenenendehnung [1]	
ψ	= Probenverkipfung [°]	
$1/2 S_2^{hkl}$	= Röntgen-Elastizitätskonstante [1/Pa]	

Der einzelne azimutale Spannungszustand bestand somit aus der Steigung (gemessene Netzebenenendehnung zum Messwinkel) und der spezifischen Röntgen-Elastizitätskonstante für den betrachteten Reflex des Materials aus der Literatur [127-129].

3.7.10 Rasterelektronenmikroskopie

Zur Analyse der Mikrostruktur der Halbzellen wurden Untersuchungen mit Hilfe der Rasterelektronenmikroskopie (REM) durchgeführt. Die Hauptbestandteile eines REMs sind eine Kathode, die als Elektronenquelle dient, und eine Anode, zu der die Elektronen hin beschleunigt werden. Durch die immer neu generierten Elektronen bilden diese einen Elektronenstrahl von der Kathode zur Anode. Die zeilenweise Rasterung der Probenoberfläche erfolgt mit Hilfe von Ablenkspulen und Linsensystemen, welche den Elektronenstrahl auf verschiedene Punkte der Probenoberfläche ablenken und fokussieren. Um Wechselwirkungen mit anderen Atomen auf dem Transportweg zur Probe zu unterbinden wird in der Probenkammer ein Vakuum erzeugt.

Durch das Auftreffen der Elektronen auf der Probenoberfläche kommt es zu Wechselwirkungen der Elektronen mit den Atomen der Probe, die sich durch das Freisetzen von Sekundärelektronen (SE), Rückstreuielektronen (BSE) und Röntgenfluoreszenz ausdrücken. Diese Signale lassen Rückschlüsse auf die Charakteristika der Probenoberfläche zu.

Sekundärelektronen sind aus den Atomen herausgeschlagene Elektronen, die durch die Wechselwirkung der Elektronen des Elektronenstrahls mit den Atomen erzeugt werden. Auf Grund ihrer geringen Energie stammen sie aus den oberen Atomlagen der Probenstruktur und können zur Abbildung der Topographie der Probe genutzt werden.

Rückstreuielektronen sind von der Probe reflektierte Primärelektronen und können zur Bestimmung der Phasenverteilung in der Probe verwendet werden. Durch ihre höhere Energie im Vergleich zu Sekundärelektronen können diese aus Eindringtiefen von bis zu 100 nm der Probenoberfläche stammen. Beeinflusst wird das Signal von der mittleren Ordnungszahl des Materials, was Rückschlüsse auf die Phasenverteilung in der Materialoberfläche zulässt.

Die Energiedispersive Röntgenspektroskopie wird zur Bestimmung der Elementzusammensetzung genutzt. Wenn ein kernnahes Elektron von einem Elektron des Elektronenstrahls aus seinem Platz geschleudert wird, wird dieser durch ein anderes energetisch höher geladenes Elektron des Atoms eingenommen. Die Energiedifferenz, die das Elektron auf Grund des energetisch günstigeren Platzes nicht mehr benötigt, wird als Röntgenquant freigesetzt, das für jedes Element spezifisch ist.

Am Institut IEK-1 am Forschungszentrum Jülich standen drei verschiedene REMs zur Verfügung. Die Modelle Ultra55 (Ultra 55, Zeiss) mit einem Si(Li)-Detektor und das Modell TM300 (TM300, Hitachi) konnten sowohl Mikrostrukturen auflösen, als auch energiedispersive Röntgenspektroskopie (EDX) zur Bestimmung von Elementen durchführen. Das dritte Gerät Phenom (Phenom, FEI) konnte nur zur Bestimmung der Mikrostruktur von Proben verwendet werden, da es ohne eine EDX-Einheit ausgelegt war.

3.7.11 Konfokale Lasermikroskopie

Das konfokale Lasermikroskop Keyence VK-9710K der Firma Keyence Corporation beruht auf der Laser-Konfokaltechnologie in Verbindung mit einem X-Y-Scanner. Bei der Laser-Konfokaltechnologie wird die zu analysierende Probe mit Hilfe einer punktförmigen Laserlichtquelle beleuchtet, dessen Licht an einer Linse parallelisiert und mit einer zweiten Linse fokussiert wird. Das reflektierte Licht wird von einem Halbspiegel auf eine weitere Linse umgeleitet, welche je nach Einfallpunkt das Licht unterschiedlich fokussiert. Durch die Veränderung des Brennpunktes könne unterschiedliche Abstände in Z-Richtung fokussiert werden. An einer vor dem Fotorezeptor liegenden Lochblende wird anschließend das Licht, welches nicht im Brennpunkt reflektiert wurde, absorbiert. Die Information aus dem detektieren Licht können als Höheninformation (Z-Achse) der beleuchteten Probe ausgewertet werden. Mit Hilfe des Scanners ist es möglich, durch die Veränderung der Position eine zweidimensionale Oberfläche in X- und Y-Richtung abzutasten, bei der wiederum die Intensität jedes Messsignals an den einzelnen Messpunkten mit Hilfe des Fotorezeptors detektiert wird. In Verbindung beider Eigenschaften ist es somit möglich, dreidimensionale Tiefenprofile, unter Ausschluss von Hohlräumen und Hinterschneidungen zu erstellen.

Die minimale Schrittweite in Z-Richtung beträgt 0,01 μm . Bei maximaler Messauflösung wird jedes einzelne Messbild, welches eine feste Größe in X-Richtung von 69,6 μm und Y-Richtung von 52,2 μm aufweist, mit einer Bildfrequenz von 4 Hz abgerastert. Dies entspricht bezüglich beider eben dargelegten Abmessungen 1536 Zeilen in Y-Richtung und 2056 Punkte in X-Richtung [130]. Dies ergibt eine Pixelgröße von $\approx 34 \times 34 \text{ nm}$. Die minimale Auflösung des konfokalen Mikroskops beträgt lateral 120 nm und vertikal 1 nm⁶. Geometrien unterhalb dieser Werte können nicht detektiert werden, da eine Unterscheidung zwischen reellem Element und einem Messartefakt nicht gewährleistet werden kann.

Dieses System wurde zur Charakterisierung verschiedener für die SOFC-Technik spezifischen Oberflächen hinsichtlich von Defekten und Flanken von Defekten eingesetzt. Des Weiteren wurde ergänzend die Mikrostruktur der Oberfläche und des Schichtaufbaus mit diesem System bestimmt.

⁶ Dies beruht auf den Angaben des Herstellers.

3.7.12 Gasdurchlässigkeitsmessung

Zur Ermittlung des Massedurchflusses von Wasserstoff (H_2) bzw. Stickstoff (N_2) wurden Einzelgasmessungen durchgeführt. Mit diesem Messaufbau können verschiedene Gase: He (Linde, Reinheit 4,5), H_2 (Linde, Reinheit 4,5), CO_2 (Linde, Reinheit 4,5) und N_2 (Linde, Reinheit 2,8) unter veränderbaren Temperaturbedingungen 0 - 200°C und Druckdifferenzen 1 – 3 bar hinsichtlich ihres Durchflusses durch den Probenkörper quantifiziert werden. Der schematische Aufbau des Einzelgasmessstandes ist in Abbildung 3-8 gezeigt. Verwendet wurde die Einzelgasanlage zur Bestimmung der Permeation der vorgestellten Gase H_2 und N_2 .

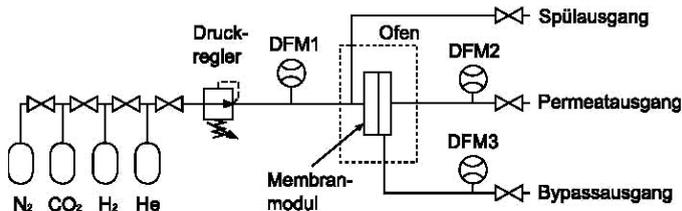


Abbildung 3-8: Schematische Darstellung des Einzelgasmessstandes zur Bestimmung der Gasdurchflüsse [110].

Zur Bestimmung eines Massedurchflusses wird das zu untersuchende Gas getrieben vom Feeddruck über einen Druckregler (Pressure Controller 5866 series, Brooks) den „DFM1“-Druckflussmesser (Smart Mass Flow Meter, Brooks) auf die Probe geströmt. Mit Hilfe des Druckreglers kann der Druck des Gases zwischen 0 und 5 bar variiert werden. Dieser wird vom Druckflussmesser DFM1 überwacht. Über den Bypass vor dem Membranmodul wurden die Rohre nach jedem Gaswechsel gespült. Die untersuchte Membranoberfläche wird feedseitig ausgerichtet und durch die Abmaße des Dichtrings, der einen Innendurchmesser von 2 cm aufwies, beschränkt. Dies entspricht einer Prüffläche von $\sim 3,14 \text{ cm}^2$. Das durch den Probenkörper geströmte Permeat wird auf der Austrittsseite von einem Durchflussmesser „DFM2“ (Smart Mass Flow Meter, Brooks) detektiert. Die Bestimmung des Mittelwerts des Gasdurchflusses erfolgte, wenn die Standardabweichung unter den Wert von 0,03 ml/min gesunken war.

3.7.13 Leckratenmessung

Zur Bestimmung der Dichtigkeit der abgeschiedenen 8YSZ-Elektrolytschichten von reduzierten metallisch gestützten Halbzellen wurde die flächenspezifische Leckrate gegen Luft bestimmt. Der Aufbau des Messgerätes Integra DD der Firma Dr. Wilkner Steuerungstechnik ist schematisch in Abbildung 3-9 dargestellt. Bei diesem Messprinzip wird die Probe in das Messsystem eingebaut und damit anodenseitig der Gasraum von der Umgebung separiert.

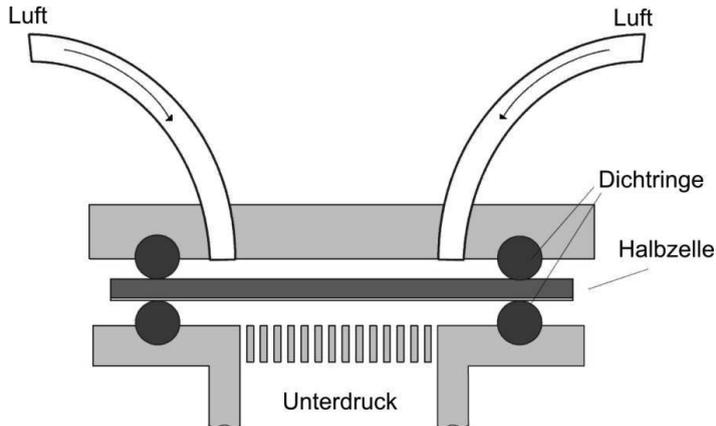


Abbildung 3-9: Schematische Darstellung des Messprinzips zur Bestimmung der flächenspezifischen Luft-Leckrate von Halbzellen (modifizierte Zeichnung nach [77]).

Der separierte Gasraum unter der Probe wird evakuiert bis zu einem Unterdruck von ca. - 981 mbar bei einem Prüfvolumen von 0,134 l. Die Prüffläche beträgt 16 cm². Anschließend wird bei der Nutzung das „Programm 1“ über einen definierten Zeitraum von 25 s der Druckanstieg aufgrund von einströmenden Sauerstoffs durch Leckagen bestimmt. Um interne Leckagen des Messaufbaus herauszurechnen, werden diese durch eine Blindmessung des Systems mit einer dichten Metallplatte zuvor bestimmt und von der späteren Messung abgezogen. Bei einem konstanten Druck und einer bekannten Messfläche ist die Leckrate nur noch vom Volumenstrom (den Leckagen) abhängig, die sich wie folgt darstellen [5]:

$$L_{spez.} = \frac{1}{A} \frac{1}{10} \frac{d(pV)}{dt} \quad \begin{array}{l} L_{spez.} = \text{spez. Leckrate [hPa dm}^3/\text{s cm}^2] \\ A = \text{Messfläche [cm}^2] \end{array} \quad \text{Formel 3-5}$$

Da im Zellbetrieb keine Druckunterschiede von ca. 1000 mbar, sondern von maximal 100 mbar vorherrschen, musste dies durch einen Faktor „1/10“ in der Formel 3-4, berücksichtigt werden.

Der im IEK-1 experimentell bestimmte maximal zulässige Grenzwert für reduzierte metallisch gestützte Zellen beträgt $7 * 10^{-4} \text{ (hPa dm}^3\text{)/(s cm}^2\text{)}$ ⁷. Dieser wurde anhand von Vergleichsmessungen von Messungen an oxidierten und im Anschluss reduzierten anodengestützten Halbzellen auf warmgepressten Substraten bestimmt.

3.7.14 Elektrische Leitfähigkeitsmessung

Zur Bestimmung der elektrischen Leitfähigkeit des Halbzellenverbundes ITM-Substrat mit gradierter Anode bzw. foliengegossener Anode unter realen Zellbetriebstemperaturen und bei Raumtemperatur wurden Versuche an einem 4-Punkt-Gleichstrommesssystem (A Nabertherm Company, Gero) im Temperaturbereich von 20 – 800 °C unter reduzierender Ar/4% H₂-Atmosphäre durchgeführt. An jedem Messpunkt wurden acht Wertepaare bezüglich

⁷ Die SI-Einheit [(hPa dm³)/(cm² s)] entspricht [(mbar l) / s cm²].

des Spannungsabfalles von Stromstärken von +/- 10, +/- 50 und +/- 100 mA mit einem Multimeter bestimmt, aus denen sich der ohmsche Widerstand berechnen ließ. Die Stromzufuhr und der Spannungsabgriff wurden voneinander separiert, um den Eigenwiderstand der Leitungen zu negieren [5].

Die elektrische Leitfähigkeit kann durch ihre Abhängigkeit (Abbildung 3-10) von der Geometrie, der Stromstärke und der Spannung wie folgt berechnet werden:

$$\sigma_{el} = \frac{I \cdot l}{U \cdot h \cdot b}$$

Formel 3-6

σ_{el}	= elektr. Leitfähigkeit [S/m]
I	= Stromstärke [A]
l	= Länge der Probe [m]
U	= Spannung [V]
h	= Höhe der Probe [m]
b	= Breite der Probe [m]

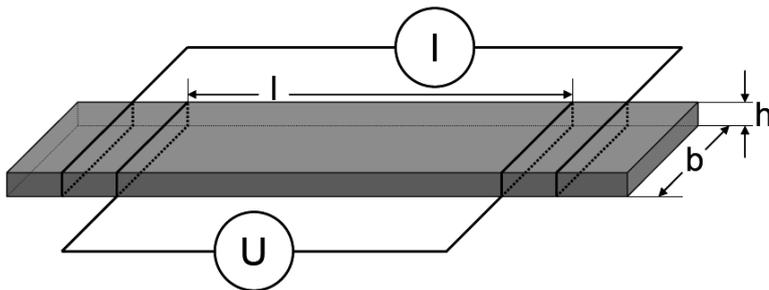


Abbildung 3-10: Graphische Darstellung des 4-Punkt-Gleichstrommesssystems zur Bestimmung der elektrischen Leitfähigkeit [5].

Die Proben wurden im vorgesinterten (1180 °C) und endgesinterten Zustand (1380 °C) untersucht.

3.7.15 Festigkeitsuntersuchungen

Zur Bestimmung der charakteristischen mechanischen Eigenschaften der Halbzellen wurden Vier-Punkt-Biegeversuchsreihen am Institut für Energie- und Klimaforschung, Werkstoffstruktur und -eigenschaften IEK-2 gemäß DIN EN 1288-1 durchgeführt. Verwendet wurde der Vier-Punkt-Biegemessestand Universal-Werkstoffprüfmaschine Typ INSTRON® 1362, der in Abbildung 3-11 (b) schematisch dargestellt wird. Für jede Probe der Probenreihen erfolgten mindestens vier Wiederholmessungen.

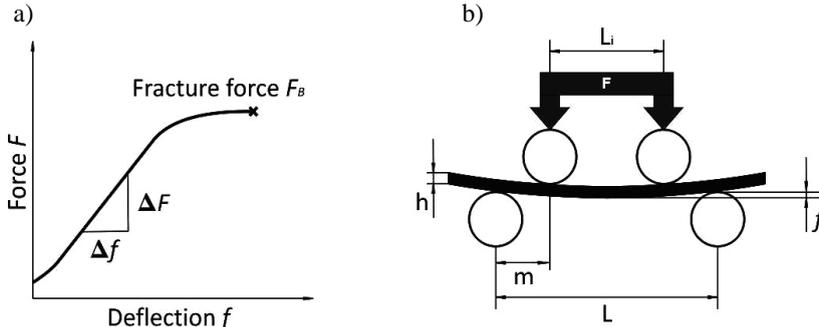


Abbildung 3-11: (a) Typischer Verlauf einer Kraft-Verformungsverhalten-Kurve und (b) schematischer Aufbau des Versuchszustandes mit den geometrischen Parameter der Testkonfiguration [131].

Die Bestimmung des E-Moduls der verschiedenen Probenreihen erfolgte aus dem linearen Bereich der Messwerte der Durchbiegung aus dem Traversen- bzw. Kolbenweg und kann wie folgt beschrieben werden:

$$E = \frac{3 \cdot \Delta F \cdot m^2 \left(m + \frac{3L_i}{2} \right)}{b \cdot h^3 \cdot \Delta f_t} \quad \text{Formel 3-7}$$

E = E-Modul [MPa]
 ΔF = Kraftbereich zur Berechnung des E-Moduls [N]
 m = Abstand zwischen inneren und äußeren Belastungsrollen [mm]
 L_i = Abstand der inneren Belastungsrollen (Lastrollen) [mm]
 b = Probenbreite [mm]
 h = Probenhöhe [mm]
 Δf_t = Durchbiegungsbereich zur Berechnung des E-Moduls [mm]

Größere verformte Volumen während der Messdurchführung bieten beim Vier-Punkt-Messsystem die Möglichkeit Ergebnisse mit höherer Genauigkeit bezüglich der Bestimmung des E-Moduls zu erhalten. Anhand dieses Modells können die Bruchspannung und Bruchdehnung wie folgt unter Berücksichtigung des Aufbaus des Vier-Punkt-Biegeversuches und unter der Annahme von „ $m = L_i/2$ “, vereinfacht kalkuliert werden:

$$E = \frac{3 \cdot \Delta F \cdot L^3}{16 \cdot b \cdot h^3 \cdot \Delta f_t} \quad \text{Formel 3-8}$$

E = E-Modul [MPa]
 ΔF = Kraftbereich zur Berechnung des E-Moduls [N]
 L = Abstand der äußeren Belastungsrollen (Stützrollen) [mm]
 b = Probenbreite [mm]
 h = Probenhöhe [mm]
 Δf_t = Durchbiegungsbereich zur Berechnung des E-Moduls [mm]

3.7.16 Oberflächencharakterisierung

Der zu beschichtende Untergrund ist neben dem Beschichtungsmedium eine wichtige Einflussgröße bezüglich der homogenen Abscheidung von Schichten. Andere Parameter, die vom Beschichtungsmedium oder der Umgebung beeinflusst werden, sind die kritische Schichtdicke, Trocknungsrisse oder Trocknungshautbildung. Bei ungenügender Abstimmung der Oberfläche mit dem Beschichtungsmedium kann es zu Infiltration und zu inhomogener Schichtausprägung kommen. Je dünner die Schichten ausgeführt werden und je kleiner die dabei verwendeten Partikel sind, desto dominanter wird der Einfluss der zu beschichtenden Oberfläche auf die Qualität des Endproduktes. Das in Kapitel 3.4 vorgestellte Elektrolytsystem, das aus Solen und Nanosuspensionen hergestellt wird und dessen gelöste Partikel Durchmesser von unter 100 nm aufweisen, stellt somit auf Grund seiner sehr kleinen Partikel hohe Anforderungen an die zu beschichtende Oberfläche.

Ausgangspunkt der Analyse war die Annahme, dass die zu untersuchenden Defekte wiederkehrend und von systematischer Natur sind und somit bei entsprechender Messfeldgröße an jeder Stelle der Probe und bei jeder gleichartigen und gleichbehandelten Probe detektiert werden können. Individuelle fertigungsbedingte Fehler hingegen, wie etwa Einzeldefekte durch Staub oder Kontamination sollen auf Grund ihrer Nichtreproduzierbarkeit und Vermeidbarkeit von der Betrachtung ausgeschlossen werden. Diesbezüglich werden zunächst die zu untersuchenden Charakteristika definiert und auf die verwendeten Messverfahren/Geräte, die in den vorhergehenden Kapiteln vorgestellt wurden, verwiesen. Zum Einsatz kamen nur zerstörungsfreie Verfahren, um zu gewährleisten, dass die anschließende Beschichtung der Probe nicht durch das Messverfahren beeinflusst wird. Nach der Evaluierung dieses Beschichtungssystems ist beabsichtigt, das Auswerteverfahren auf andere Untergründe auszuweiten.

3.7.16.1 Betrachtung der vorhandenen Untersuchungsmethoden

Rauheitsmessung

Die Bestimmung der Oberflächenrauheit ist ein in der Literatur beschriebenes, etabliertes Verfahren, um Oberflächen zu charakterisieren und daraus Rückschlüsse auf deren Beschichtbarkeit zu ziehen [132, 133]. Dieses Verfahren wird auch in der Brennstoffzellentechnik in Verbindung mit Sol-Gel-Schichtsystemen angewendet [67, 134]. Zur Charakterisierung der Proben wurden die Kenngrößen wie arithmetischer Mittenrauwert R_a , maximale Rautiefe R_{max} , die quadratische Rautiefe R_q und die gemittelte Rautiefe R_z bestimmt.

Die Rauwertparameter wurden ausgewählt, um sowohl die mittleren Rauwerte der Probenoberfläche (R_a und R_q) und einzelne Erhöhungen im Oberflächenprofil (R_z und R_{max}) zu beschreiben. Aufgrund der starken Mittelwertbildung wird der Einfluss von einzelnen sehr starken Erhöhungen und Vertiefungen im Profil der Oberfläche bei der Berechnung mit Hilfe der Rauwerte R_a und R_q sehr stark gemildert. Daher zeichnen sich die berechneten Rauwerte R_a und R_q durch eine hohe Wiederholgenauigkeit auf dem Bauteil aus und finden häufig Verwendung. R_z reagiert auf Grund ihrer modifizierten Berechnung gegenüber R_a etwas

stärker auf einzelne Erhöhungen und Senken und wird eher in den USA verwendet. R_a ist der in Europa vornehmlich verwendete Parameter zur Bestimmung des Mittenrauwerths.

Einzelne Erhöhungen in der Oberfläche können bei sehr dünn ausgeführten Beschichtungen zu lokal nicht beschichteten Bereichen und somit zu Leckagen führen. Um diesen Erhöhungen Rechnung zu tragen, wurden die Rauwerte R_z und R_{max} bestimmt, die sensibel für einzelne Erhöhungen und Senken im Oberflächenprofil sind. R_{max} ist bezüglich von detektierten einzelnen Erhöhungen und Senken sensibler, da nur der höchste und niedrigste Punkt der Messung betrachtet werden. R_z beschreibt den Mittelwert des Messergebnisses bezüglich des höchsten und niedrigsten Punktes im Oberflächenprofil aus fünf gleichgroßen Messstrecken und ist damit etwas weniger sensibel für einzelne Ausreißer.

Die verwendeten Rauwerte werden wie folgt mathematisch beschrieben [135]:

$R_a = \frac{1}{lm} \int_0^{lm} z(x) dx$	R_a	= arithmetischer Mittenrauwert [μm]	
	z	= gemessener Rauwert [μm]	Formel 3-9
	lm	= Einzelmessstrecke [μm]	
$R_q = \sqrt{\frac{1}{lm} \int_0^{lm} z(x)^2 dx}$	R_q	= quadratische Rautiefe [μm]	
	z	= gemessener Rauwert [μm]	Formel 3-10
	lm	= Einzelmessstrecke [μm]	
$R_z = \frac{1}{5} \sum_{i=1}^5 z_i$	R_z	= gemittelte Rautiefe [μm]	
	z	= gemessener Rauwert [μm]	Formel 3-11
	i	= Variable [1]	
$R_{max} = \max_i z_i$	R_{max}	= maximale Rautiefe [μm]	
	z	= gemessener Rauwert [μm]	Formel 3-12
	i	= Variable [1]	

Alle Messungen wurden gemäß DIN EN ISO 4288:1998 und DIN EN ISO 3274:1998 für mindestens fünf Messstrecken ermittelt und mit Hilfe des Weißlichttopographiemessgeräts CT 350 T durchgeführt.

Da zu Beginn dieser Untersuchung die Rauheit von Proben in der Regel mit dem nicht zerstörungsfrei arbeitenden Perthometer MarfSurf Perthometer M2 mit dem Vorschubgerät PFM und dem Taster NHT 6-100 vermessen wurden und die verwendeten DIN-Normen für Oberflächenmesstechniken mit dem Tastschnittverfahren konzipiert wurden, musste zunächst ein Vergleich der Messergebnisse beider Detektionsverfahren für verschiedene Probensysteme durchgeführt werden, um das Messverfahren des Weißlichttopographiemessgerät CT 350 T zu evaluieren.

Da die detektierten Oberflächeninformationen für jede Rauheitsmessung auf einen Zahlenwert reduziert werden, kann die Bestimmung der Rauwerte nur als ergänzendes System in einer Charakterisierungskette zur Beschreibung der zu beschichtenden Oberfläche angesehen werden.

3.7.16.2 Strategien zur Bestimmung von Oberflächendefekten

Bezüglich der zerstörungsfreien Betrachtung der Oberfläche konnten am Institut IEK-1 die in den vorhergegangenen Kapiteln beschriebenen Messgeräte, das konfokale Lasermikroskop Keyence VK-9710 und das Weißlichttopographiemessgerät CT 350 T bzw. sein Vorgängermodell das Lasertopographiemessgerät CT 3000, eingesetzt werden. Mit beiden Systemen war es möglich, eine 3D-Struktur der Oberfläche abzubilden, die mit anschließenden Auswertungsverfahren ausgelesen und aufbereitet werden konnte. Dabei ist zu beachten, dass Hinterschneidungen im Oberflächenprofil nicht detektiert wurden. Außerdem mussten die Proben nicht wie etwa beim REM durch die Besputterung mit einer leitfähigen Schicht vorbehandelt werden.

Mit Hilfe des Weißlichttopographiemessgerät CT 350 T waren bei der Verwendung der kleinsten Schrittweite Rasterungen mit einer Schrittweite von 1 µm möglich. Die minimale laterale Auflösung des konfokalen Mikroskops betrug 120 nm. Da vor allem Defekte unterhalb von einem µm analysiert werden sollten, wurde die Analyse der Oberfläche mit Hilfe des konfokalen Lasermikroskops Keyence VK-9710 durchgeführt.

Evaluierung des Messsystems

Da das konfokale Lasermikroskop für diese Anwendung am IEK-1 noch nicht verwendet worden war, wurden zur Evaluierung der Eignung des Mikroskops für die lokale Bestimmung von Defekten in der Oberfläche einer Probe im ersten Schritt anhand von Testreihen folgende Eigenschaften untersucht: die Wiederholgenauigkeit einer Messung, die Rasterfläche für eine repräsentative Messung und der mittlere Fehler der Messfelder einer repräsentativen Rasterfläche.

Dafür wurden für die Messergebnisse der Mittelwert, der mittlere Fehler der Einzelmessung und der mittlere Fehler des Mittelwertes bestimmt:

$$\bar{l} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n l_i$$

l	= Mittelwert [µm]	
n	= Anzahl der Messungen [1]	
i	= Variable [1]	Formel 3-13
l _i	= gemessener Wert [µm]	

$$s = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (l_i - \bar{l})^2}{n-1}}$$

s	= mittlerer Fehler der Einzelmessung [µm]	
i	= Variable [1]	
n	= Anzahl der Messungen [1]	Formel 3-14
l _i	= gemessener Wert [µm]	
l	= Mittelwert [µm]	

$$\Delta \bar{l} = \frac{s}{\sqrt{n}}$$

Δl	= Mittlerer Fehler des Mittelwertes [µm]	
s	= mittlerer Fehler der Einzelmessung [µm]	Formel 3-15
n	= Anzahl der Messungen [1]	

Theoretische Ansätze

Bei der Betrachtung der Beschichtbarkeit einer Oberfläche musste neben der zu beschichtenden Oberfläche das verwendete Beschichtungsverfahren betrachtet werden. Das in dieser Arbeit verwendete Beschichtungssystem, die Sol-Gel-Technik, das mittels Rotationsbeschichtung auf der Probenoberfläche aufgetragen wurde, zählt zu den formfolgenden Beschichtungsverfahren. Sole als flüssige Medien sind in der Lage, in Senken und in Defekte nach dem Auftragen auf der Oberfläche zu infiltrieren. Durch die Umwandlung von einem flüssigen zu einem gelartigen Medium mit zunehmender Verdampfung des Lösungsmittels können mit Hilfe der Sol-Gel-Technik auch Schichten auf nicht ebenen Oberflächen ausgebildet werden. Kleinere Defekte können entsprechend der Partikelgröße des im Sol verwendeten Feststoffes auch direkt überdeckt werden. Problematisch sind bei diesem Beschichtungssystem vor allem die sehr steilen Flanken innerhalb der Oberfläche, wie sie z.B. Risse oder auch Poren aufweisen können. In diesen kritischen Bereichen konnte sich - bedingt durch die Schwerkraft - zumeist kein bzw. nur sehr wenig Feststoff anlagern. Diese Bereiche mussten daher in der auf der Oberfläche abgeschiedenen Schicht als besonders kritisch bezüglich von Leckagen angesehen werden. Eine visuelle Darstellung der beschriebenen Problematik ist in Abbildung 3-12 zu sehen.

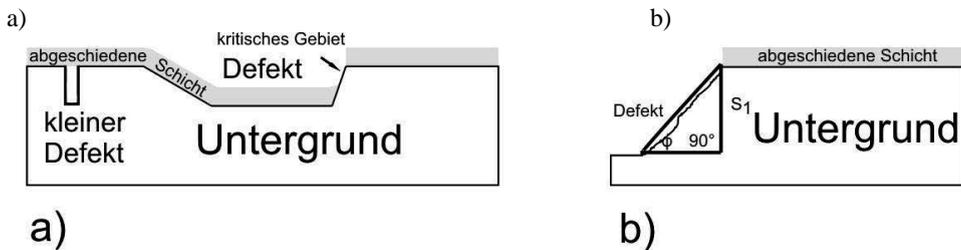


Abbildung 3-12: Theoretische Beschreibung von Defekten und deren Einfluss auf die Beschichtbarkeit innerhalb eines Schichtsystems.

Zu diesem Zweck musste das verwendete Messverfahren noch einmal explizit beleuchtet werden.

Das konfokale Lasermikroskop rastert die Oberfläche der Probe zeilenweise ab und spannt damit ein zweidimensionales Bild der Ebene auf. Der reflektierte Laserstrahl trifft nur dann auf den Sensor, wenn der gerasterte Punkt im Fokus (in Z-Richtung) der jeweiligen Ebene liegt. Der reflektierte Laserstrahl aller anderen Punkte der Oberfläche, die nicht im Fokus liegen, wird von der Blende absorbiert.

Nach der Veränderung der Position in Z-Richtung wird die Oberfläche erneut abgetastet. Mit dieser Methode entstehen viele einzelne zweidimensionale Ebenen in denen die jeweiligen Punkte markiert sind, die im Fokus lagen. Am Schluss werden diese Ebenen zusammengesetzt und ergeben ein dreidimensionales Abbild der Oberfläche. Die so gewonnenen Bildinformationen können genutzt werden, um die Flanke eines Defektes mit Hilfe der Mathematik zu beschreiben.

mathematische Ansätze

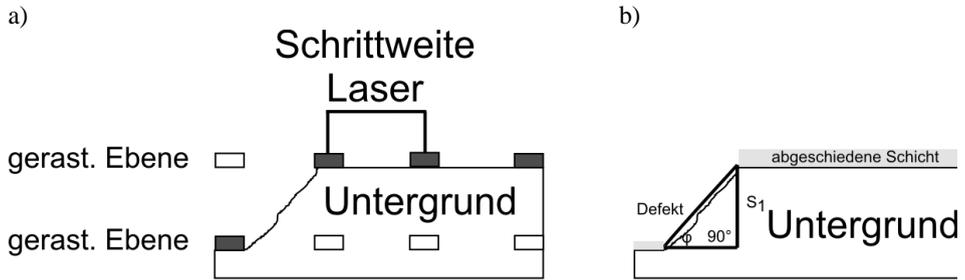


Abbildung 3-13: Schematische äquivalente Skizzen der Funktionsweise der Erstellung eines 3D Oberflächenbildes mit Hilfe des konfokalen Lasermikroskops im Querschliff (a) und die daraus abgeleitete mathematische Beschreibung der Porenflanke (b).

Abbildung 3-13 (a) stellt eine schematische Zeichnung eines Querschliffs einer mit dem konfokalen Lasermikroskop gerasterten Oberfläche dar. In der äquivalenten Skizze zeigt Abbildung 3-13 (b) die mathematische Beschreibung der Porenflanke, die als die Hypotenuse eines rechtwinkligen Dreiecks beschrieben wird. Zur Beschreibung des Winkels der Porenflanke φ lautet die Formel dementsprechend:

$$\tan \varphi = \frac{S_1}{\Delta x} \quad \begin{array}{l} \varphi = \text{Winkel der Porenflanke } [^\circ] \\ S_1 = \text{Gegenkathete zum Winkel } \varphi \text{ [nm]} \\ \Delta x = \text{Ankathete zum Winkel } \varphi \text{ [nm]} \end{array} \quad \text{Formel 3-16}$$

Die Gegenkathete S_1 zum Winkel φ beschreibt die Höhe und wurde mit Hilfe des konfokalen Lasermikroskops beim Rastern der Probe im Verhältnis zu seinen Nachbarpunkt bestimmt. Die Ankathete Δx wird durch die Schrittweite des Lasers definiert und ist somit bei gleichen Rastereinstellungen ein konstanter Wert.

Da es sich bei einem Defekt um einen dreidimensionalen Körper handelt, musste die vorgestellte zweidimensionale mathematische Beschreibung erweitert werden. Zur Bestimmung des gemittelten Gradienten ($\tan \varphi$) wird ein Sobel-Operator S , der zur Gruppe der Kantendetektions-Filter gehört, verwendet. Mit diesem Kantendetektion-Filter wird durch die Verwendung einer 3×3 Matrix die benachbarten Bereiche eines Punktes hinsichtlich ihrer gewichteten Höhenänderung mit Hilfe der Faltung betrachtet. Dieses wird für jeden Punkt zur Bestimmung der gewichteten Höhenunterschiede für S_x in X-Richtung und S_y in Y-Richtung für die aufgenommene Oberfläche durchgeführt. Die Gewichtung des Höhenunterschiedes der Pixel zu seinen Nachbarpixel ist in den Matrizen Formeln 3-16 und Formel 3-17 dargestellt:

$$S_x = \begin{pmatrix} 1 & 0 & -1 \\ 2 & 0 & -2 \\ 1 & 0 & -1 \end{pmatrix} \quad S_x = \text{Sobel-Operator in x-Richtung [nm]} \quad \text{Formel 3-17}$$

$$S_y = \begin{pmatrix} 1 & 2 & 1 \\ 0 & 0 & 0 \\ -1 & -2 & -1 \end{pmatrix} \quad S_y = \text{Sobel-Operator in y-Richtung [nm]} \quad \text{Formel 3-18}$$

Aus diesen wird der richtungsunabhängige Sobel-Operator S (Formel 3-19) ermittelt und ein Gradienten-Bild der Oberfläche erzeugt:

$$S = \sqrt{S_x^2 + S_y^2} \quad \begin{array}{l} S = \text{Sobel-Operator [nm]} \\ S_x = \text{Sobel-Operator in x-Richtung [nm]} \\ S_y = \text{Sobel-Operator in y-Richtung [nm]} \end{array} \quad \text{Formel 3-19}$$

Abschließend wird der absolute Betrag des gemittelten Gradienten $\tan \varphi$ mit Hilfe des Sobels S und der Laserschrittweite Δx bestimmt:

$$|\tan \varphi| = \frac{S}{8 \cdot \Delta x} \quad \begin{array}{l} \varphi = \text{Winkel der Porenflanke [}^\circ\text{]} \\ S = \text{Sobel-Operator des Höhenunterschiedes [nm]} \\ \Delta x = \text{Ankathete zum Winkel } \varphi \text{ [nm]} \end{array} \quad \text{Formel 3-20}$$

Mit Hilfe der vorgestellten Berechnung können die Höhenunterschiede (Flanken) in der mit Hilfe des konfokalen Lasermikroskops untersuchten Oberfläche beschrieben und mit Hilfe eines Schwellwertes hinsichtlich kritischer und unkritische Flanken selektiert werden⁸.

Auswertung mittels Software

Die Auswertung der gerasterten Oberflächen wurde mit Hilfe des Programms SPIP 5.1.5 bzw. SPIP 5.1.11 (Image Metrology A/S, Hørsholm, Denmark) durchgeführt.

Vor der Charakterisierung der Oberfläche im Hinblick auf die kritischen Flanken der Defekte mussten die gerasterten Oberflächeninformationen aufbereitet werden. Die Bilder wurden nivelliert und mit Hilfe eines Gauß-Filters nach ISO 11562 (Hochpass) mit einem cut-off von 15 μm das Rauschen und einem zweiten Gauß-Filter nach ISO 11562 (Tiefpass) mit einem cut-off von 200 nm die Welligkeit herausgefiltert. Diese Filter konnten experimentell bestimmt werden.

Mit dem Programm SPIP 5.1.5 wurden alle Pixel nach dem beschriebenen mathematischen Prinzip zusammenhängend ausgewertet und hinsichtlich des gewählten Schwellwertes selektiert. Des Weiteren konnten damit alle lokal benachbarten kritischen Gebiete als ein Objekt zusammengefasst werden, sodass die aus vielen einzelnen Pixeln bestehende kritische

⁸ Erste Versuche das Verfahren, welches von dem kommerziellen Programm SPIP 5.1.11 in Zusammenarbeit mit dem konfokalen Lasermikroskop zur Analyse von Flanken verwendet wird, wurden zuvor von Herrn Dr. Mücke auf Untergründe angewendet, auf dem eine Schicht mit Hilfe eines Hohlkathoden Gasflusssputter Prozesses abgeschiedenen wurde. Dieses wurde auf die Problemstellung der nasschemischen Beschichtung mit Hilfe des Sol-Gel-Verfahrens übertragen.

Flanke eines Defektes nachgestellt werden konnte. Die Oberfläche der kritischen Bereiche wurde anhand der Kenntnis der einzelnen Pixelgrößen und dem Winkel der Flanke mit Hilfe des Programms ebenfalls berechnet.

Visualisierung der Ergebnisse

Zur visualisierten Aufbereitung der Daten wurde das mit R. Mücke entwickelte Script "surfagradsd" verwendet. Die vom Programm SPIP 5.1.5 bestimmten detektierten kritischen Flanken wurden hinsichtlich ihrer Flankenlänge und dem maximalen Flankenwinkel in einem Graph aufgetragen. Zur besseren Handhabung der bei einer typischen Rasterung detektierten kritischen Bereiche von ~ 81000 Stück wurden in X- und die Y-Achse diskrete logarithmische Bereiche mit einem Faktor von 1,1 in X-Richtung und 1,05 in Y-Richtung eingeteilt und die gefundenen kritischen Flanken hinsichtlich ihrer Charakteristika (Flankenlänge und Flankenwinkel) in den jeweiligen Bereichen mit den passenden Winkel- und Längenbereich eingeordnet (Abbildung 3-14). Anschließend erfolgte die Aufsummierung aller in einem Bereich eingruppierten Flanken hinsichtlich ihrer Oberflächen. Diese wurden im Anschluss durch die gesamte gerasterte Fläche geteilt, um das Ergebnis von der Rasterfläche unabhängig zu machen. Damit das Ergebnis auch unabhängig von der Größe des Bereiches war, wurden die aufsummierten Flankenoberflächen jedes Bereiches durch die beiden Größen des Bereiches Winkelbereich und Längenbereich geteilt. Je nach Gewichtung wurden die diskreten Bereiche in einem Graphen hinsichtlich maximalen Flankenwinkel und Flankenlänge rot (sehr häufig), grün und gelb (häufig), blau (selten) bzw. weiß (nicht vorhanden) hervorgehoben. Dies erlaubte einen Vergleich der so „normalisierten“ Ergebnisse, auch wenn unterschiedliche Analyseinstellungen (bezüglich der Größe der Bereiche etc.) oder unterschiedlich große Bereiche gerastert wurden.

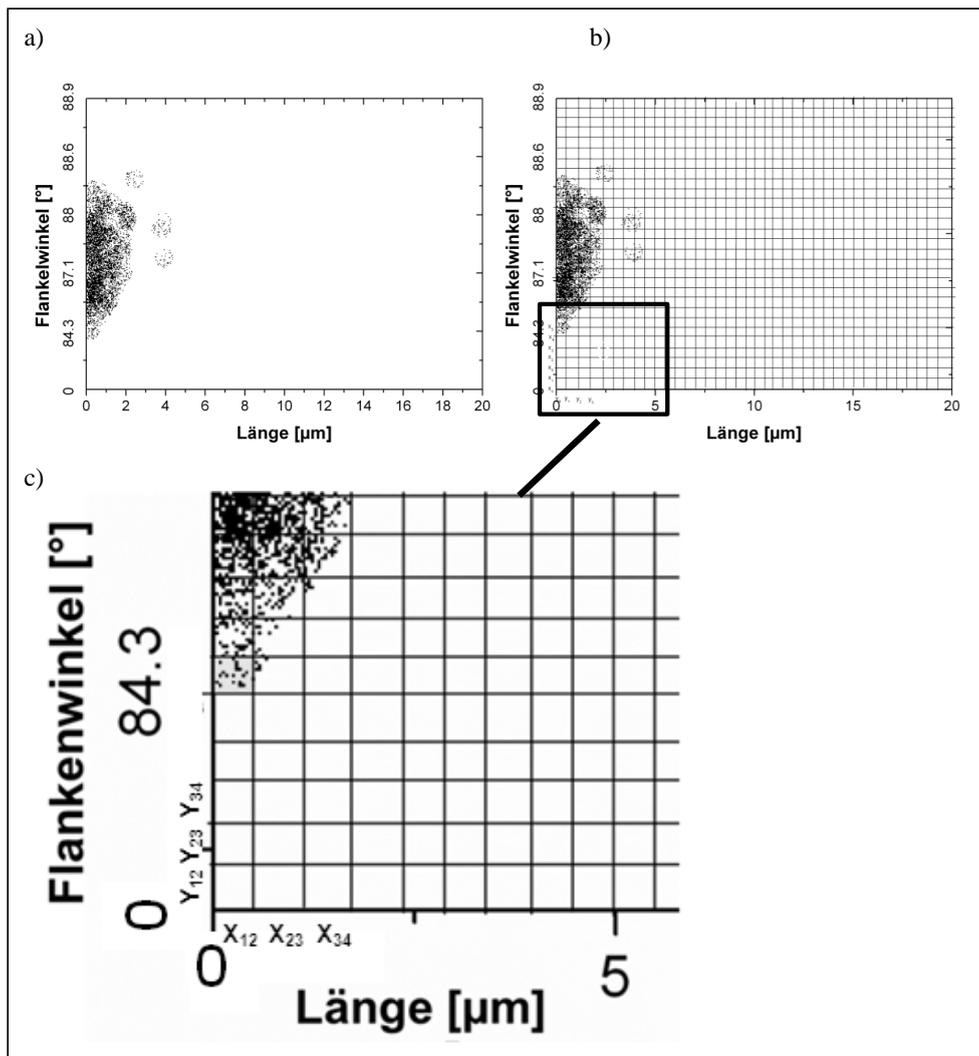


Abbildung 3-14: schematische Darstellung der Visualisierung der Auswertung der kritischen Flankenbereiche.

Bestimmung des Schwellwertes

Zur Bestimmung des Schwellwerts wurden Oberflächen von VSG-8YSZ-Vermittleroberflächen, die mit einem dichten homogenen Sol-Gel-Elektrolyten beschichtet werden konnten, untersucht. Die Oberflächen wurden mit Hilfe des konfokalen Lasermikroskops gerastert und anschließend mit dem Programm „SPIP 5.1.5“ ausgewertet. In Abbildung 3-15 sind die Ergebnisse der Oberflächenauswertungen mehrere 8YSZ-Vermittlerschichten hinsichtlich des Höhenunterschiedes (Z-Richtung) zweier benachbarter detektierter Punkte in X-Richtung und ihres prozentualen Anteils zur gesamtgerasterten Fläche in Y-Richtung aufgetragen. Zur besseren Verständlichkeit wurde in X-Richtung auch der aus dem Höhenunterschied berechnete Flankenwinkel nach Formel 3-19 (Schrittweite des Lasers: $\Delta x = 64 \text{ nm}$) aufgetragen.

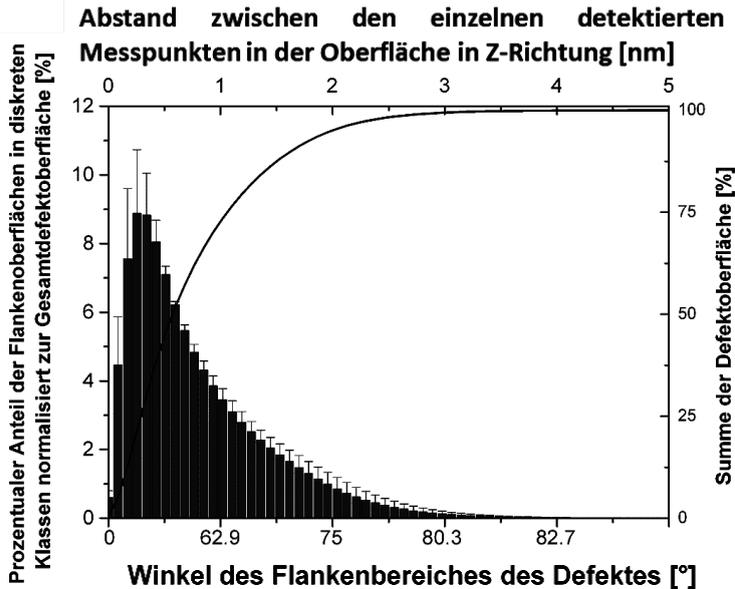


Abbildung 3-15: Verteilung aller in den Oberflächen von VSG-8YSZ-Vermittlerschichten detektierten Höhenunterschiede.

Aus Abbildung 3-15 ist ersichtlich, dass das detektierte Maximum der Flankenoberfläche bei einem Höhenunterschied zwischen zwei Messpunkten von ~ 500 nm liegt. Dieser Höhenunterschied entspricht nach Formel 3-19 einem Flankenwinkel von $\sim 44^\circ$. Ab einem Höhenunterschied von 4000 nm ($82,7^\circ$) wurden keine Flanken in diesen Oberflächen detektiert.

Ausgehend von den Ergebnissen dieser Graphen wurden zur Bestimmung eines repräsentativen Schwellwertes Höhenunterschiede von 500 nm (44°) bis 4000 nm ($82,78^\circ$) in 500 nm Schrittweiten untersucht. Zur Übertragbarkeit der Ergebnisse auf andere Oberflächen wurden die Untersuchungen an Probenreihen von drei verschiedenen Oberflächentypen (8YSZ-Vermittlerschichten, der siebgedruckten Anodenschicht und der 2. Siebgedruckten Ni/8YSZ-Zwischenschicht) durchgeführt. Der generelle Aufbau einer siebgedruckten Anode auf einer ITM getragenen Halbzelle ist in Kapitel 3.3 in Abbildung 3-4 dargestellt. Die Lage der genannten Oberfläche in einer metallisch gestützten Brennstoffzelle ist in Tabelle 3-6 grau hinterlegt.

Tabelle 3-6: schematischer Aufbau einer metallisch gestützten Halbzelle.

ITM-Träger
CGO-DBL
Erste Zwischenschicht Ni/8YSZ Var. 6
Zweite Zwischenschicht Ni/8YSZ
Anodenschicht Ni/8YSZ
8YSZ-Vermittler 8YSZ

Die Oberflächen der Probenreihen von der 8YSZ-Vermittlerschicht, der siebgedruckten Anodenschicht und der 2. Ni/8YSZ-Zwischenschicht wurden mit dem konfokalen Lasermikroskop gerastert und anschließend die Ergebnisse der Probenoberflächen mit Hilfe der Programme „SPIP 5.1.5“ und „surfacegrads“, hinsichtlich der verschiedenen Schwellwerte ausgewertet.⁹ Um die detektierten kritischen Flanken der Defekte quantitativ auszuwerten, wurden diese mit Hilfe des Skripts „surfacegradscd“ hinsichtlich ihrer Flankenlänge und dem maximalen Flankenwinkel in diskrete Bereiche eingeordnet. Anschließend erfolgte die Aufsummierung aller in einem Bereich eingruppierten Flanken gewichtet nach der Flankenoberfläche. Um das Ergebnis von der Rasterfläche und der Größe des Bereiches unabhängig zu machen, wurden die aufsummierten Flankenoberflächen jedes Bereiches durch die Gesamttrasterfläche und die diskrete Größe des Bereiches geteilt. Je nach Gewichtung wurden die diskreten Bereiche in einem Graphen hinsichtlich maximalen Flankenwinkel und Flankenlänge rot (sehr häufig), grün und gelb (häufig), blau (selten) bzw. weiß (nicht vorhanden) hervorgehoben. Exemplarisch sind für alle drei Oberflächen drei verschiedene Auswertungsgraphen in Abbildung 3-16 dargestellt. Für alle Graphen wurde die maximale grün markierte Flankenlänge ausgewertet und in Tabelle 3-7 hinterlegt. Nicht alle Parametersätze (Oberfläche und Schwellwerte) konnten ausgewertet werden. Bei niedrigen Schwellwerten (Schwellwert < 1000 nm) und einer besonders inhomogenen Oberfläche (2. Ni/8YSZ-Zwischenschicht) wurde die Leistungsgrenze der zu verwendenden Software aufgrund der großen Datensätze und benötigten Rechenleistung erreicht, so dass eine Auswertung nicht möglich war. Bei den Oberflächenaufnahmen der anderen beiden ausgewerteten Oberflächen (Vermittler und Anode) konnten bei Schwellwerten unter 1000 nm disjunktive Bereiche und keine individuell abgeschlossenen Flankenbereiche der Defekte detektiert werden. Da der Winkel zu flach gewählt wurde, wurde die „gesamte“ Oberfläche markiert.

Die Ergebnisse zeigen, dass die Winkel der Flanken der Defekte, aufgetragen in Y-Richtung in den Graphen, sich bei der Änderung des Schwellwerts nicht veränderten. Die Flankenlänge, die in X-Richtung aufgetragen ist, nimmt dagegen mit Erhöhung des Schwellwertes immer weiter ab. Die Abnahme zwischen den einzelnen Schwellwertschritten beträgt bei jeder Erhöhung des Schwellwertes um 500 nm 50 – 60 % des untersuchten Flankenlängenabschnitts des vorhergehenden Graphs. Es kann beim Vergleich der verschiedenen Oberflächen beobachtet werden, dass das Verhältnis der maximalen grünen Bereiche zwischen den unterschiedlichen Oberflächen bei den Schwellwerten von 1000 bis 2500 nm relativ konstant bleibt. Die leichten Schwankungen der Ergebnisse liegen im Toleranzbereich der Ergebnisse der Proben der einzelnen Probenreihen.

Schwellwerte unter 1000 nm eignen sich nicht zum Auswerten der Oberfläche, da sie auf Grund der hohen zu verarbeitenden Datenmengen nicht auf alle Oberflächentypen übertragen werden können. Ein weiteres Ausschlusskriterium sind die detektierten disjunktiven Bereiche, die keine klare Trennung der einzelnen Defekte erlaubte. Ab einem Schwellwert

⁹ Das Programm „surfacegrads“ wurde aus einem bestehenden Konzept von Herrn Dr. Mücke angewendet. In diesem wurden erste Versuche unternommen Korrelation zwischen dem Untergrund und dem auf ihm mit Hilfe eines Hohlkathoden Gasflusssputter Prozesses abgeschiedenen Schichten aufzuzeigen. Dieses wurde auf die Problemstellung Beschichtung mit Hilfe des Sol-Gel-Verfahrens übertragen.

von 3000 nm konnte kein konstantes Verhältnis der verschiedenen Oberflächen untereinander mehr beobachtet werden. Eine Erklärung ist, dass die Größe der einzelnen Bereiche, in die die detektierten Flanken in X-Richtung einsortiert wurden, zu groß im Verhältnis zu den detektierten Unterschieden der verschiedenen Probenoberflächen ist.

Schwellwerte im Bereich 1500 bis 2500 nm können, auf Grund des beschriebenen gleichbleibenden Verhältnisses der Ergebnisse der verschiedenen Oberflächen untereinander, verwendet werden. Es wurde für die weiterführenden Untersuchungen der Schwellwert 2500 nm, der einem Winkel von $\sim 78,4^\circ$ entspricht, ausgewählt.

Ausgehend aus den Ergebnissen wurde in dieser Arbeit mit diesem Schwellwert weitergearbeitet.

Die ausgewerteten Oberflächen können vergleichbar wie Rauwerte durch den direkten Vergleich der Ergebnisse untereinander zur Quantifizierung der Oberflächengüte verwendet werden. Aus einem einzelnen Ergebnis lassen sich hingegen keine Rückschlüsse auf die Beschichtbarkeit der Oberfläche mit dem zu verwendenden Sol ziehen.

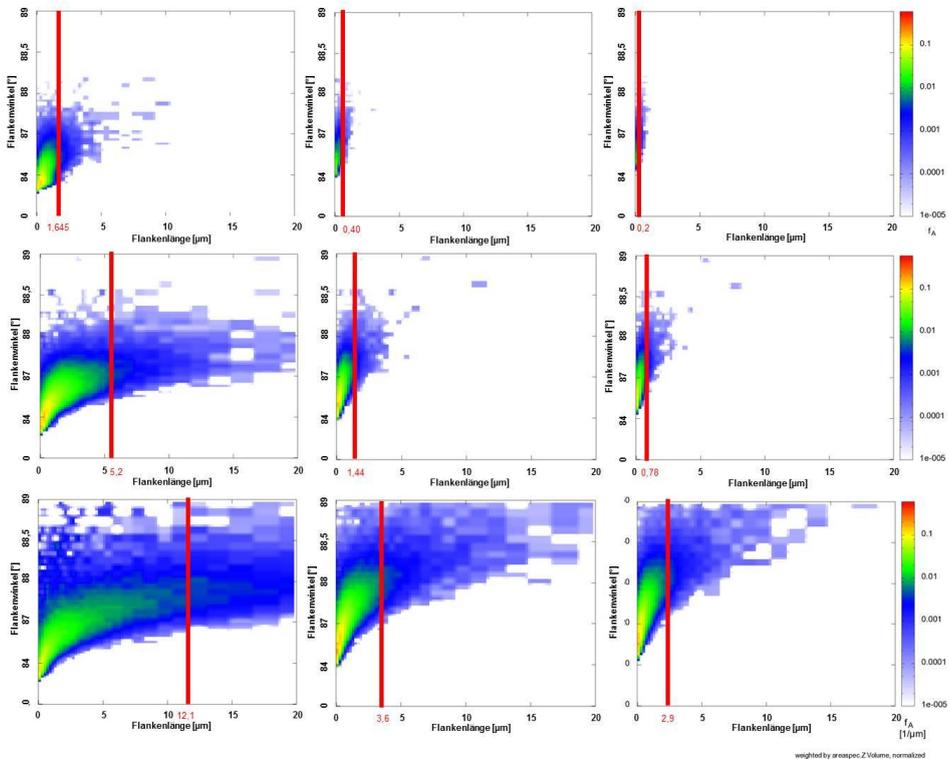


Abbildung 3-16: Visualisierte Ergebnisse der kritischen Flanken mit unterschiedlichen Schwellwerten für die Oberflächen (a) 8YSZ-Vermittler, (b) Anodenfunktionsschicht und (c) 2. Ni/8YSZ-Zwischenschicht.

Tabelle 3-7: Ergebnisse der Auswertung verschiedener für die MSC-Technik relevanter Oberflächen mit unterschiedlichen Schwellwerten.

Schwellwert	Winkel des Schwellwertes	Ergebnis der maximalen Flankenlänge (grüner Bereich)			Verhältnis
		8YSZ-Ver-mittlerschicht	Ni/8YSZ-Anode	2. Ni/8YSZ-Zwischenschicht	
[nm]	[°]	[µm]	[µm]	[µm]	Ver./Anode/2.Zwis
500	44	6,45 +/-0,09	nicht bestimmbar	nicht bestimmbar	1/-/-
1000	62,9	3,50 +/- 0,04	10,22 +/- 0,04	nicht bestimmbar	1/3,0/-
1500	71,1	1,6 +/- 0,18	5,18 +/- 0,09	12,1+/-1,1	1/3,2/7,6
2000	75	0,81 +/-0,13	2,54 +/-0,2	6,54+/-0,3	1/3,1/8
2500	78,4	0,45+/- 0,11	1,4 +/-0,14	3,63+/-0,23	1/3,1/8,1
3000	80,3	0,2+/-0,05	0,81 +/- 0,09	2,9+/-0,21	1/4,1/14,5
3500	81,7	0,2+/-0,015	0,4 +/- 0,012	1,2+/-0,17	1/2/6
4000	82,7	0	0,2 +/- 0,01	0,8+/-0,15	-

Alternativer Ansatz

Als alternativer Auswerteansatz konnten mit den Programmen SPIP 5.1.5 bzw. SPIP 5.1.11 die Defekte hinsichtlich ihrer Geometrie (Länge, Breite, Tiefe etc.) charakterisiert werden. Dieses System erwies sich als nicht zielführend, da neben einem Schwellwert zum Selektieren von kritischen und unkritischen Defekten auch eine Abgrenzung zwischen Defekt und Oberflächenrauheit festgelegt werden musste. Da dieser Wert angesichts unterschiedlicher Rauwerte der Oberflächen anzupassen war, um zielführende Ergebnisse zu erhalten, wurde gleichzeitig durch die Parameteränderung das Messergebnis verfälscht. Folglich wurde von diesem Ansatz abgesehen.

Die Unabhängigkeit von der Oberflächenrauheit kann als Vorteil der Flankendetektion gegenüber anderen Auswertemethoden angesehen werden. Sie erlaubte den Vergleich von ausgewerteten Oberflächen auch bei unterschiedlichen Rauwerten und eröffnete der Methodik ein weitaus breiteres Anwendungsgebiet.

Ein bei der Bestimmung der kritischen Bereiche einer Oberfläche mit Hilfe der Flankenauswertung zu berücksichtigender Punkt war, dass mit diesem Programm kleine Defekte (Abbildung 3-17), die eine steile Flanke besitzen, aber klein genug sind, um direkt beschichtete zu werden, nicht herausgefiltert werden konnten. Dies kann wie folgt begründet

werden: Die Eigenschaft, einen Defekt direkt zu beschichten ohne der Kontur des Untergrundes nachzufolgen, ist eine für das Sol spezifische Größe. Sie ist abhängig von der verwendeten Größe der Partikel, vom verwendeten Binder und der Viskosität des Sol.

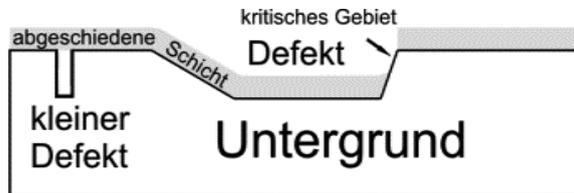
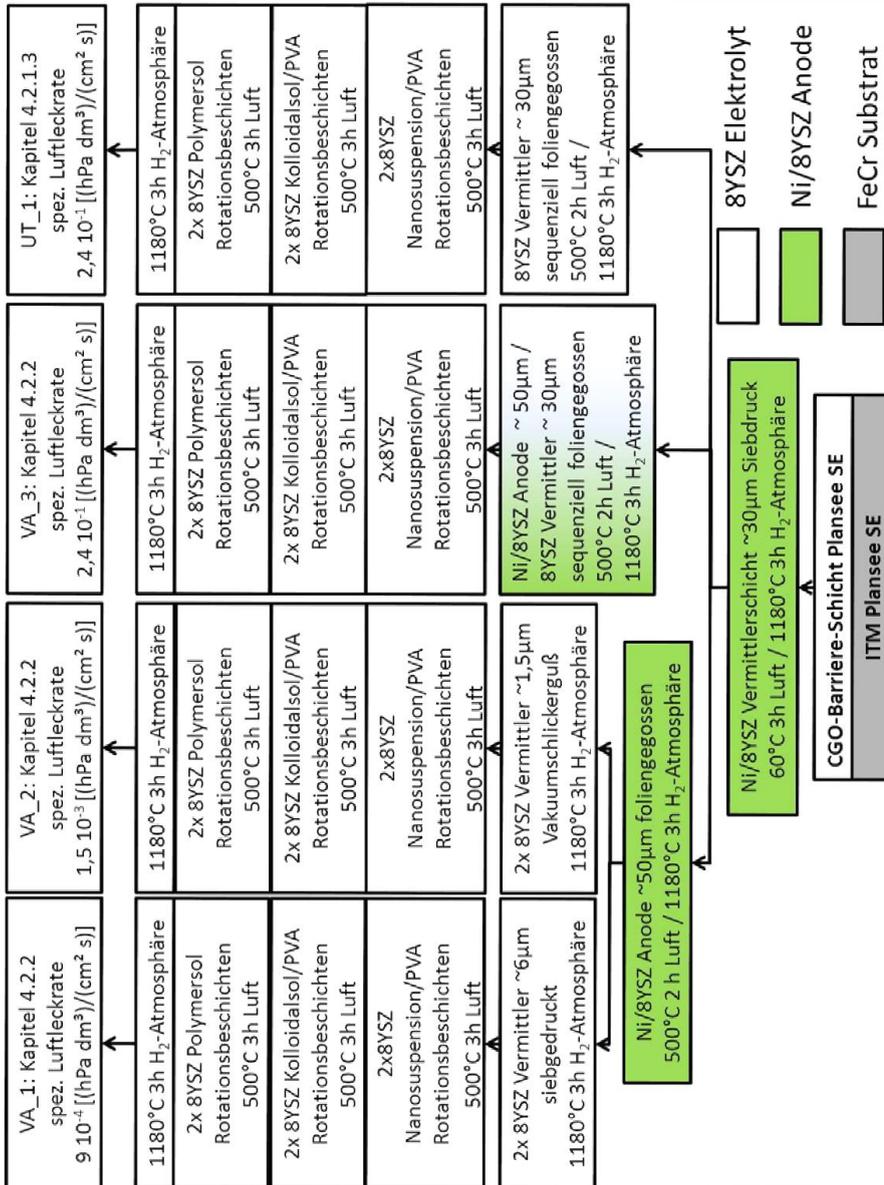


Abbildung 3-17: Theoretische Beschreibung der Beschichtung einer Oberfläche mit einem Sol-Gel-Schichtsystem.

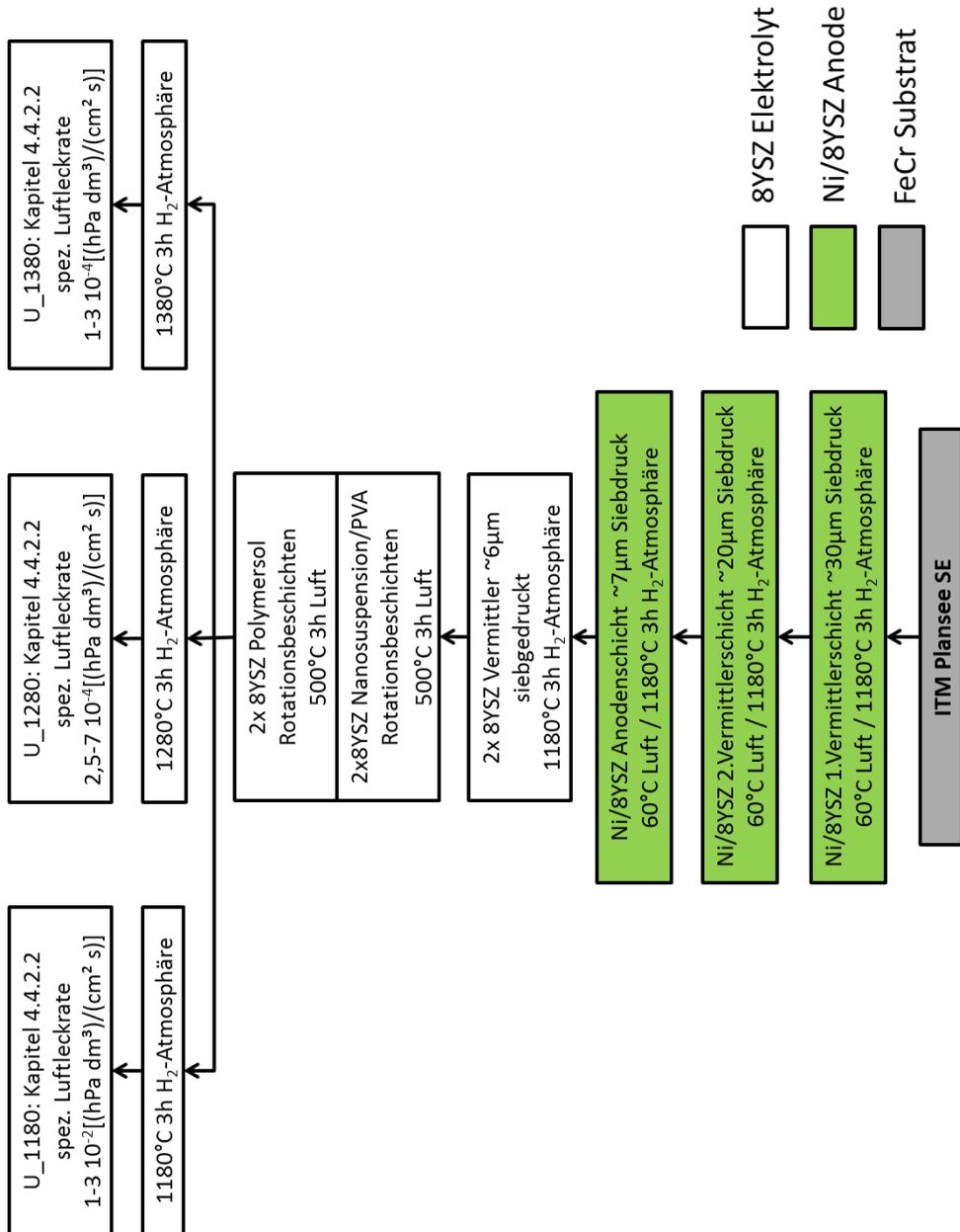
3.8 Zellenaufbau

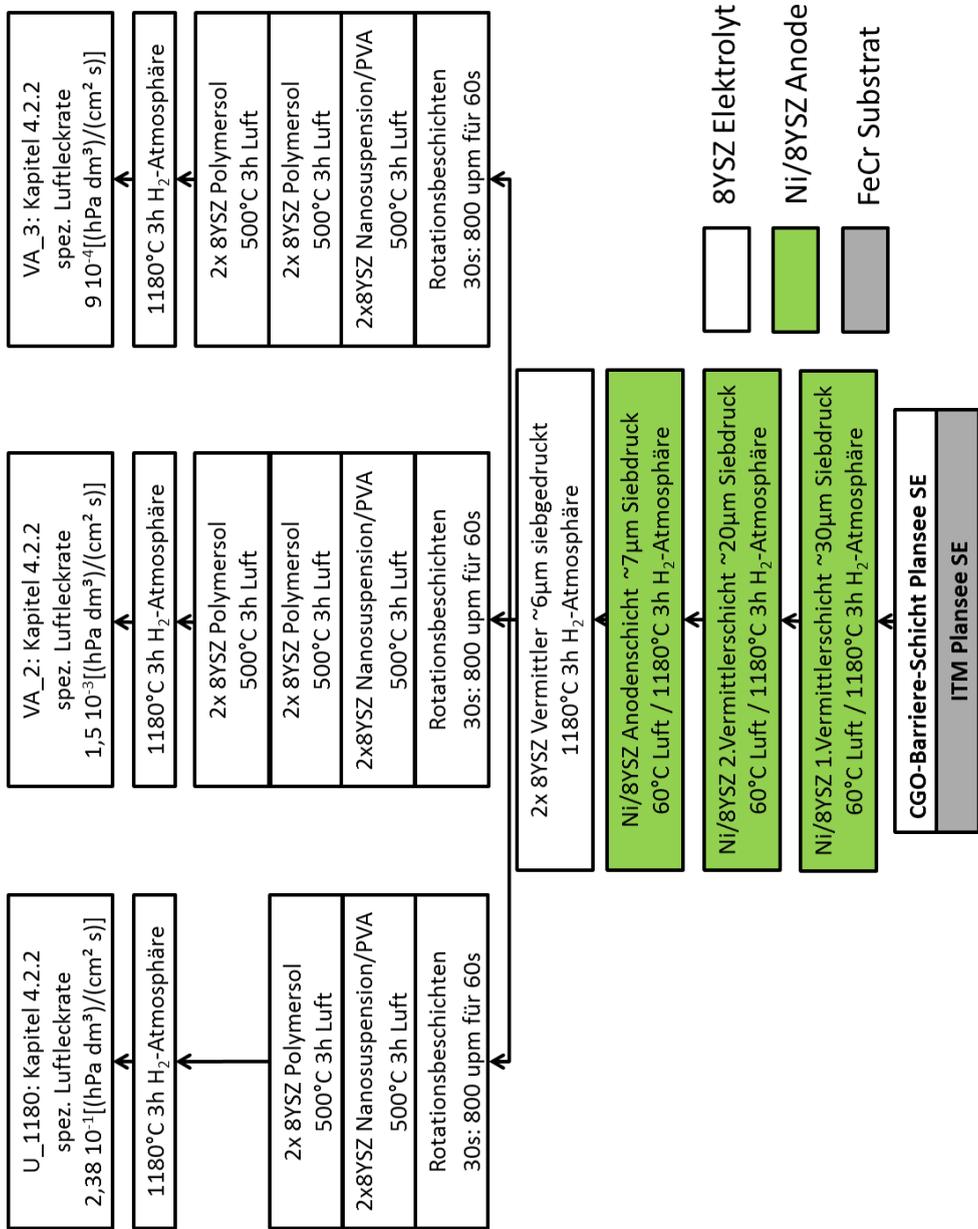
Die in der Arbeit hergestellten metallisch gestützten Zellen, die im Kapitel 4 vorgestellt werden, sind hinsichtlich ihrer Fertigungskette als Flussbilder im Folgenden abgebildet.

Metallisch gestützte Zelle mit foliengegossener Anode



Metallisch gestützte Zelle mit siebgedruckter Anode





4 Ergebnisse und Diskussion

4.1 Analytische Methoden zur Bestimmung der Oberflächencharakteristika

Um Vorhersagen bezüglich der Beschichtbarkeit einer Oberfläche mit dem in dieser Arbeit verwendeten gradierten 8YSZ-Sol-Gel-Elektrolyten treffen zu können, wurden verschiedene Oberflächen hinsichtlich ihrer Rauwerte und ihrer Oberflächentopographie untersucht. Nach der Abscheidung und Auswertung des Elektrolyten wurden anhand der Ergebnisse Rückschlüsse auf die Güte der Schicht dominierende bzw. beeinflussende Effekte, die zuvor in der Oberfläche detektiert wurden, gezogen.

4.1.1 Rauwerte

Zur Untersuchung des Einflusses der Rauheit auf die Beschichtbarkeit von verschiedenen Oberflächen mit einem gradierten Sol-Gel-Elektrolyten wurden die in Kapitel 3.7.16.1 definierten Rauwerte bestimmt. Zur Evaluierung der zerstörungsfreien Bestimmung dieser Rauwerte mit Hilfe des Weißlichttopographiemessgerätes CT 350 T wurden Vergleichsmessungen mit dem etablierten Messgerät Perthometer M2, mit dem Vorschubgerät PFM und dem Taster NHT 6-100 durchgeführt.

Untersucht wurden für die metallisch-gestützte SOFC relevante Oberflächen. Diese sind in Tabelle 4-1 hinterlegt.

Tabelle 4-1: Versuchsreihe mit verschiedenen Untergründen zur Korrelation der Homogenität und Dichtigkeit eines abgeschiedenen gradiert 8YSZ-Sol-Gel-Elektrolyten mit den Rauwerten des Untergrundes. Beschichtet bis zur grau hinterlegten Schicht.

Probenreihe	OF_0	OF_1	OF_2	OF_3	OF_4
Träger	ITM	ITM	ITM	ITM	ITM
DBL	CGO	CGO	CGO	CGO	CGO
Erste Ni/8YSZ Zwischen- schicht	Ni/8YSZ Var. 6	Ni/8YSZ Var. 6	Ni/8YSZ Var. 6	Ni/8YSZ Var. 7	Ni/8YSZ Var. 6
Zweite Ni/8YSZ Zwischen- schicht		Ni/8YSZ	Ni/8YSZ	Ni/8YSZ	Ni/8YSZ
Anoden- funktionsschicht	-	-	Ni/8YSZ	Ni/8YSZ	Ni/8YSZ
8YSZ- Vermittler	-	-	-	-	8YSZ

Die Vergleichsmessungen (Tabelle 4-2) der Probenreihen zeigen, dass für alle untersuchten Oberflächen und Parameter beide Messsysteme vergleichbare Ergebnisse liefern, deren Abweichung innerhalb der Standardabweichung des jeweiligen anderen Ergebnisses liegen. Daher konnte in der Folge die zerstörungsfreie Untersuchungsmethode mit Hilfe des Weißlichttopographiemessgerätes CT 350 T anstelle des Perthometers M2 verwendet werden.

Die Ergebnisse der Rauwertuntersuchung zeigen, dass mit jedem weiteren aufgetragenen Schichtsystem die gemessenen Rauwerte abnehmen. Für diese Tendenz spielen zwei Parameter eine Rolle. Zum einen wurden in der zu betrachtenden Oberfläche der Probenreihe OF_0 größere Feststoffpartikel $\sim 60 \mu\text{m}$ verwendet. Alle weiteren Schichtsysteme wurden aus Partikeln der Größe $\sim 1 \mu\text{m}$ hergestellt. Dies kann die starke Reduktion zwischen der Probenreihe OF_0 und OF_1 erklären. Bei allen weiteren Schichten kann die weitere leichte Abnahme mit dem Ausgleichen von Oberflächeninhomogenitäten durch die Feststoffpartikel erklärt werden.

Eine Ausnahme in dieser Reihe sind die Oberflächen der Probenreihe OF_3, die nach Tabelle 4-1 genau wie die Probenreihe OF_2 bis zur Anodenfunktionsschicht beschichtet wurden. In diesem System wurde eine optimierte erste Ni/8YSZ-Schicht (Var.7) verwendet, die eine homogenere Oberfläche mit niedrigeren Rauwerten ($R_a = \sim 4,2 \mu\text{m}$, etc.) im Vergleich zu OF_0 ausgebildet hat. Die optimierte Oberfläche pflanzte sich offenbar bei den folgenden aufgetragenen Schichten fort.

Tabelle 4-2: Ergebnisse der Vergleichsuntersuchung der Rauwerte verschiedener Oberflächen bestimmt mit Hilfe des Weißlichttopographiemessgerät CT 350 T und dem Messgerät Perthometer M2 mit dem Vorschubgerät PFM und dem Taster NHT 6-100.

		OF_0	OF_1	OF_2	OF_3	OF_4
		[μm]				
Weißlicht- topographie- messgerät CT 350	Ra	6,84+/-0,37	2,19+/-0,12	1,95+/-0,27	1,18+/-0,12	1,55+/-0,22
	Rq	8,55+/-0,53	2,71+/-0,16	2,38+/-0,32	1,46+/-0,15	1,89+/-0,26
	Rz	46,25+/- 0,26	12,92+0,89	8,88+/-1,11	5,56+/-0,65	6,78+/-0,89
	Rmax	55,42+/- 8,94	15,21+/- 2,05	11,85+/- 2,03	7,26+/-1,32	9,15+/-1,83
Perthometer M2	Ra	6,46+/-0,26	2,53+/-0,31	2+/- 0,1	1,19+/-0,07	1,39+/-,08
	Rq	8,0+/-0,33	3,23+/-0,46	2,51+/-0,12	1,44+/-0,08	1,75+/-0,12
	Rz	40,69+/-2,2	15,46+/- 1,62	10,45+/- 0,81	5,69+/-0,32	7,05+/-0,55
	Rmax	49,2+/-3,25	21,93+/-4,9	13,84+/- 1,55	7,22+/-0,59	9,68+/- 1,22

Weiterführende Untersuchungen, die im Kapitel näher 4.1.3.2 dargelegt werden, zeigten, dass Rauwerte nicht ausreichend genau sind, um Rückschlüsse ziehen zu können, ob ein dichter Elektrolyt auf den charakterisierten Oberflächen abgeschiedenen werden kann. Daher wurden weiterführende Untersuchungen zur Charakterisierung der Oberfläche mit Hilfe des konfokalen Lasermikroskops durchgeführt.

4.1.2 Messverfahren der Oberflächencharakterisierung

Zur Bestimmung von Defekten in der Oberfläche der zu beschichtenden Untergründe wurden die Probenreihen mit Hilfe des konfokalen Lasermikroskops charakterisiert.

Für die Evaluierung der Eignung des Mikroskops zur lokalen Bestimmung von Defekten in der Oberfläche einer Probe wurden im ersten Schritt anhand von Testreihen die Rasterfläche für eine repräsentative Messung und der mittlere Fehler der Messfelder einer repräsentativen Rasterfläche untersucht.

4.1.2.1 Bestimmung einer repräsentativen Ausschnittgröße zur Beschreibung der Gesamtoberflächenstruktur der Probe

Vorversuche bei denen die gesamte Halbzelle, die das Abmaß 75 x 75 mm besitzt, mit Hilfe des Weißichttopographen CT 350 T und einer Schrittweite von 1 μm gerastert wurde, ergaben eine Datenmenge von ~ 600 MB und eine benötigte Zeitspanne von ~ 16 h. Die Datenmenge konnte von der Auswertesoftware SPIP 5.1.5 nicht mehr auf Grund der Datengröße eingelesen werden.

Da zur Auflösung kleiner Poren im Bereich $> 140 \text{ nm}$, die kleinstmöglich einstellbare Schrittweite des konfokalen Lasermikroskops von 64 nm benötigt wird, würde sich die Datenmenge zur Rasterung der gesamten Proben auf mehrere GB und auch die Zeitspanne deutlich erhöhen. Ein weiterer limitierender Faktor ist der Verfahrweg des verwendeten konfokalen Lasermikroskops, der einen Bereich von 20 x 20 mm abfahren kann. Es war daher nicht zielführend, die gesamte Oberfläche der Probe zu charakterisieren. Es musste ein Kompromiss zwischen gerasteter Oberfläche und detektierten Oberflächeninformationen gefunden werden, mit dem es möglich war, stets wiederkehrende Effekte in der Oberfläche reproduzierbar zu erkennen und abzubilden. Als Probenoberflächen wurden vakuumschlickergegossene 8YSZ-Vermittlerschichten untersucht, die auf einem ITM-Substrat mit einer siebgedruckten gradierten Anode abgeschieden wurden.

Zur Bestimmung eines repräsentativen Messbereiches wurde im ersten Schritt ein Feld mit den Abmaßen 69,6 μm in X-Richtung und 52,2 μm in Y-Richtung bezüglich Defekten gerastert.

Zur Überprüfung inwieweit dieses Feld repräsentativ für die gesamte Probenoberfläche war, wurde die Rasterung an Feldern mit den gleichen Abmaßen an 5 unterschiedlichen Punkten der Probenoberfläche wiederholt. Um die detektierten Defekte jeder einzelnen Messung quantitativ auszuwerten, wurden die Messergebnisse zunächst mit dem in Kapitel 3.7.16.2 vorgestellte Filterungsverfahren (Nivellierung sowie einem Hoch- und Tiefpass) aufbereitet und anschließend die Defekte bestimmt. Die gefundenen Defekte wurden hinsichtlich ihrer Durchmesser in 62 diskrete Bereiche, die jeweils eine Länge von 68 nm besaßen, eingeordnet. Um das Verhältnis der Porenoberfläche jedes Bereiches zur gesamtgerasterten Oberfläche zu bestimmen wurde im nächsten Schritt die Oberflächen aller in einem Bereich eingruppierten Defekte aufsummiert und abschließend durch die gesamtgerasterte Fläche (69,6 μm in X-Richtung und 52,2 μm in Y-Richtung) geteilt. Diese Prozedur wurde für alle 5 Messungen durchgeführt (Abbildung 4-2).

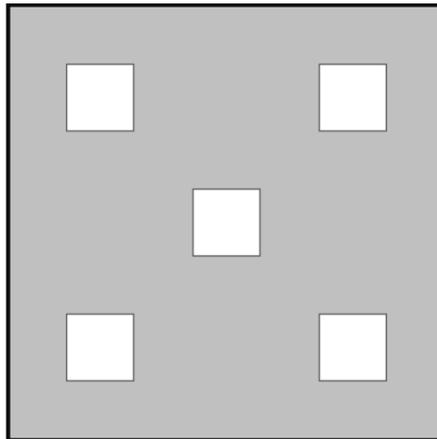


Abbildung 4-1: Schematische Darstellung der Oberflächenuntersuchung mit Hilfe von Messfeldern am konfokalen Lasermikroskop.

Aus den Ergebnissen aller 5 Messungen wurden zur besseren Visualisierung für jeden Bereich der Mittelwert, die Standardabweichung sowie der mittlere Fehler der Standardabweichung bestimmt.

Der bestimmte mittlere Kurvenverlauf der 5 Messungen mit der Standardabweichung wurde hinsichtlich des mittleren Durchmessers der Größe des Bereiches der detektierten Defekte in X-Richtung und der aufsummierten Gesamtfläche aller Defekte eines Bereiches geteilt durch die gesamt gerasterte Fläche (69,6 μm in X-Richtung und 52,2 μm in Y-Richtung) in Y-Richtung in Abbildung 4-2 aufgetragen.

Abbildung 4-2 zeigt eine sehr hohe Streuung der Werte über den gesamten untersuchten Bereich, sodass die Annahme bestand, dass zum Abbilden einer repräsentativen Fläche eine größere Messfläche ausgewertet werden musste.

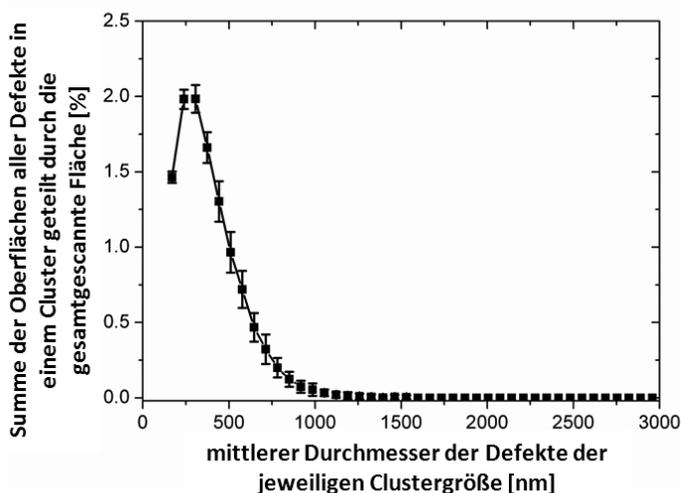


Abbildung 4-2: Bestimmung der Homogenität: Mittlerer Verlauf aus 25 Einzelpunktmessung (69,6 μm zu 52,2 μm) an verschiedenen Punkten auf der Oberfläche einer 8YSZ-Vermittlerschicht.

Zur Bestimmung einer repräsentativen Rasterfläche und der Homogenität der Probenoberfläche wurden folglich verschiedene große Rasterbereiche untersucht. Die Bereiche betragen 2×2 , 3×3 und 5×5 gerasteter Bilder. Die Größe eines Bildes besaß die Abmessungen von $69,6 \mu\text{m}$ in X-Richtung und $52,2 \mu\text{m}$ in Y-Richtung. Das entspricht einer Fläche für die Messbereiche 2×2 von $139,2 \times 104,4 \mu\text{m}$, 3×3 von $208,8 \times 156,6 \mu\text{m}$ und 5×5 von $348 \times 261 \mu\text{m}$. Die Proben wurden an fünf definierten Messpunkten (Abbildung 4-1) mit den vorgestellten Rasterbereichen auf der Probenoberfläche untersucht. Anschließend konnten die fünf Messbereiche separat ausgewertet und die Ergebnisse hinsichtlich der Homogenität der gefundenen Defekte auf der Oberfläche aufgetragen werden. Die Aufbereitung der Daten erfolgte wie bei den 5 Einzelmessfeldern beschrieben. Als Probenoberflächen wurde dieselbe Probenreihe, wie in der zuvor dargelegten Einzelpunktmessung verwendet.

Die Auswertung des Vergleichs der verschieden großen Messfelder ist in Abbildung 4-3 graphisch dargestellt. Die Ergebnisse zeigen, dass mit der Erhöhung der Messfläche die Streuung des Ergebnisses der fünf verschiedenen gerasterten Bereiche der Probenoberfläche abnimmt. Die Ergebnis der Messflächenuntersuchungen 2×2 Bilder weisen eine starke Streuung über den gesamten ausgewerteten Bereich (Abbildung 4-3 (a)) auf, sodass davon ausgegangen werden musste, dass eine Rasterfläche von 2×2 Feldern zu klein ist, um als repräsentativ für die Oberfläche einer Vermittlerschicht zu gelten.

Auch die Auswertung der Messbereiche 3×3 Bilder (Abbildung 4-3 (b)) zeigen eine gewisse Streuung der Ergebnisse. Diese sind geringer als beim Messbereich 2×2 Bilder ausgeprägt.

Die ausgewerteten Messbereiche von 5×5 Feldern (Abbildung 4-3 (c)) zeigen eine sehr gute Wiederholgenauigkeit der Ergebnisse über den gesamten untersuchten Bereich. Einzig bei sehr kleinen Poren in den Bereichen 125 nm und 250 nm sind leichte Varianzen zwischen den Messergebnissen und dem Mittelwert festzustellen. Bei größeren Defekten (Bereiche größer 250 nm) können die Kurvenverläufe der einzelnen Messbereiche als gleichartig angesehen werden. Da vor allem größere Defekte bezüglich der Beschichtung mit feinen Partikeln als kritisch angesehen werden, können die leichten Schwankungen der Ergebnisse der Bereiche bei kleineren Defekten vernachlässigt werden. Empirische Untersuchungen an Probenreihen stützen diese Ergebnisse, da auf ihnen bei vergleichbaren Oberflächenauswertungen vergleichbar dichte 8YSZ-Schichten abgeschieden werden konnten. Ein gerasteter Probenausschnitt von 5×5 Bildern ist daher als repräsentativ für die Oberflächendefekte zu erachten bei einer Messzeit von ca. anderthalb Stunden und einer Datengröße von $\sim 36 \text{ MB}$ pro Bild die einzeln mit Hilfe der Software verarbeitet werden können.

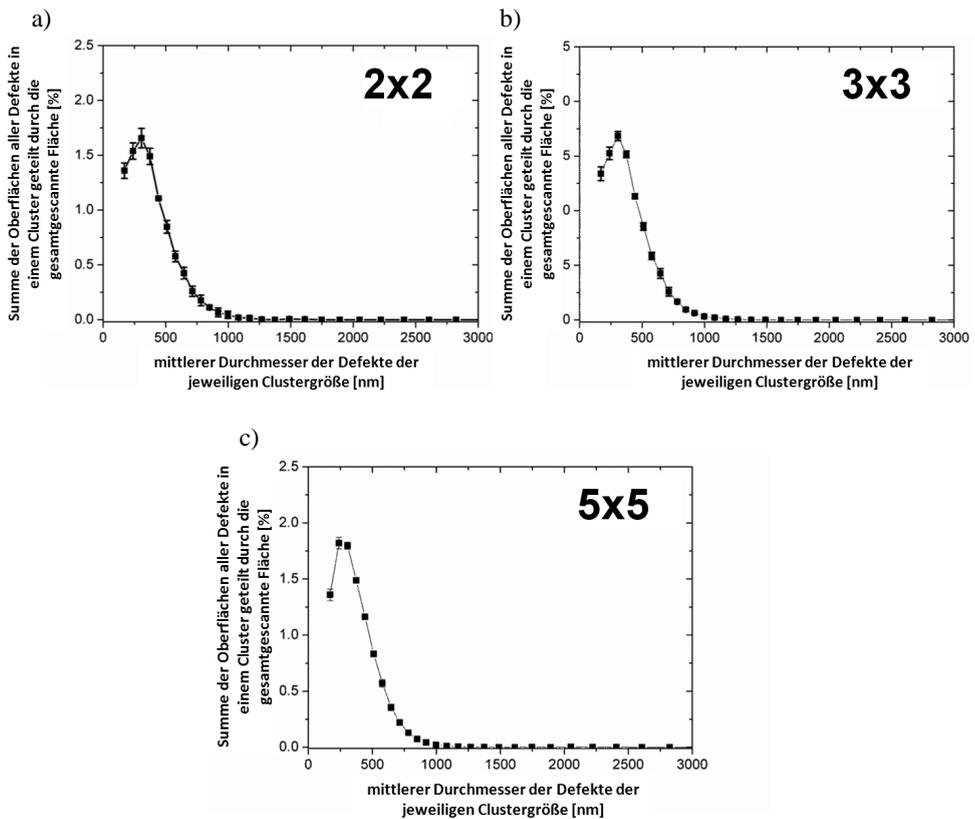


Abbildung 4-3: Bestimmung der Homogenität an 5 verschiedenen Punkten einer 8YSZ-Vermittlerschicht (a) von 2 x 2, (b) 3 x 3 und 5 x 5 Messfeldern (1 Messfeld: 69,6 μm zu 52,2 μm).

4.1.3 Bestimmung und Charakterisierung von Defekten (Fremdpartikel, Poren, Risse, etc.)

4.1.3.1 Korrelation der Ergebnisse der Detektion mit den auf der Oberfläche vorhandenen Defekten

Zur Bestimmung einer möglichen Korrelation zwischen der Abscheidung eines homogenen gradierten 8YSZ-Sol-Gel-Elektrolyten, der in Kapitel 4.4 vorgestellt wird, und der zuvor mit Hilfe des konfokalen Lasermikroskops gerasterten und anschließend hinsichtlich der Flanken von Defekten ausgewerteten zu beschichtenden Oberfläche, wurden Oberflächenrasterungen mit verschiedenen Untergründen durchgeführt. Die untersuchten Reihen sind in Tabelle 4-3 hinterlegt.

Tabelle 4-3: Versuchsreihe mit verschiedenen Untergründen zur Korrelation der Homogenität und Dichtigkeit einer abgeschiedenen gradierten 8YSZ-Sol-Gel-Elektrolyt mit den Oberflächenauswertungen des Untergrundes.

Probenreihe	OF_1	OF_2	OF_4
Träger	ITM	ITM	ITM
DBL	CGO	CGO	CGO
Erste Ni/8YSZ Zwischenschicht	Ni/8YSZ Var. 6	Ni/8YSZ Var. 6	Ni/8YSZ Var. 6
Zweite Ni/8YSZ Zwischenschicht	Ni/8YSZ	Ni/8YSZ	Ni/8YSZ
Anodenfunktionsschicht	-	Ni/8YSZ	Ni/8YSZ
8YSZ-Vermittler	-	-	8YSZ

Alle Probenreihen wurden, wie im Kapitel 4.1.2.1 beschrieben, in einem Rasterbereich von 5 x 5 Bildern abgetastet. Die anschließende Aufbereitung der Datensätze erfolgte mit dem Programm „SPIP 5.1.5“. In Abbildung 4-4 sind von der Oberfläche der jeweiligen Probenreihe eines der 25 gerasterten Bilder (69,6 x 52,2 µm) dargestellt. Alle Proben weisen in ihrer Oberfläche ein deutlich welliges Profil auf. Die Probenreihen OF_1 und OF_2 zeigen außerdem eine deutlich gröbere Oberfläche als die der Probenreihe OF_4. Ein weiteres auffälliges Merkmal, das bei den Proben der Probenreihe OF_1 festgestellt werden konnte, sind vereinzelte kleine Rissbildungen bzw. Fehlstellen in der Oberfläche.

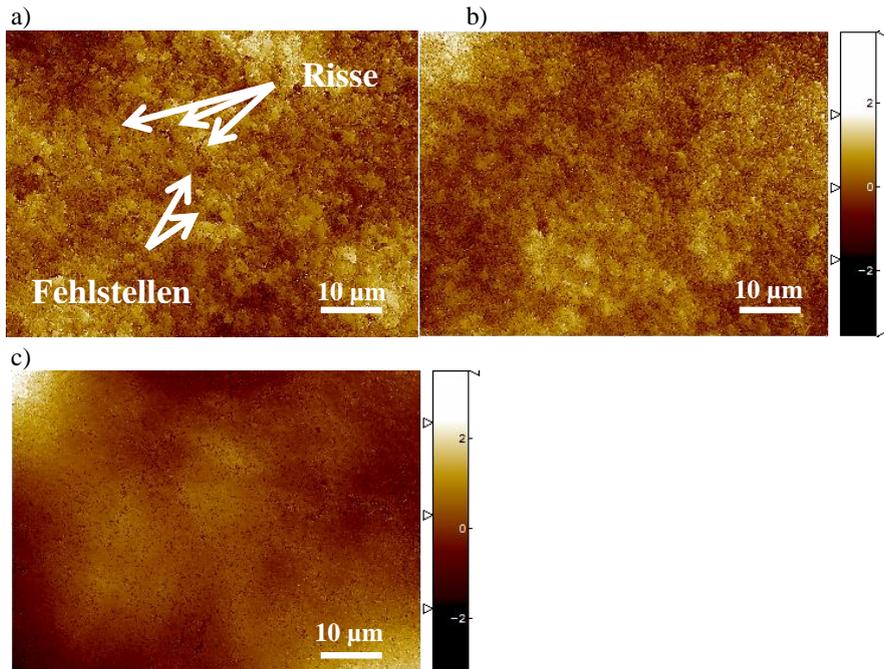


Abbildung 4-4: Globale Aufnahme eines Einzelfeldes aufgenommen mit dem konfokalen Lasermikroskop exemplarisch für die verschiedenen Probenreihen (a) OF_1, (b) OF_2 und (c) OF_4. (Die weißen Pfeile zeigen exemplarisch einige Defekte in der Oberfläche. Auf den Bildern sind weitere Defekte in der Oberfläche zu erkennen, die nicht markiert wurden, um die Übersichtlichkeit zu erhalten.)

Zur besseren Visualisierung wurde aus den Oberflächen in Abbildung 4-4 jeweils ein Bereich selektiert und um den Faktor 5 (13,9 x 10,4 μm) vergrößert. Die höher aufgelösten Aufnahmen sind in Abbildung 4-5 gezeigt. Auf diesen Bildern kann - wie zuvor bei der globaleren Betrachtung angesprochen - ein deutlicher Unterschied zwischen den Oberflächencharakteristika der Anodenfunktionsschichtoberfläche (OF_2) im Vergleich zu der Oberfläche der 8YSZ-Vermittlerschicht (OF_4) identifiziert werden. Die Oberfläche der Probenreihe OF_4 ist deutlich homogener und sehr stark versintert. In ihr können die Poren in der Oberfläche deutlich identifiziert werden. Nur vereinzelte Oberflächendefekte weisen eine sphärische Struktur auf. In den Probenreihen OF_1 und OF_2 können die Oberflächendefekte auf Grund der stärker ausgeprägten dreidimensionalen Oberflächenstruktur und der Welligkeit der Oberfläche nur vereinzelt identifiziert werden. Eine Ausnahme bilden größere Defekte, die in der Oberfläche der Proben der Probenreihen OF_1 festgestellt werden (Abbildung 4-5 {a}).

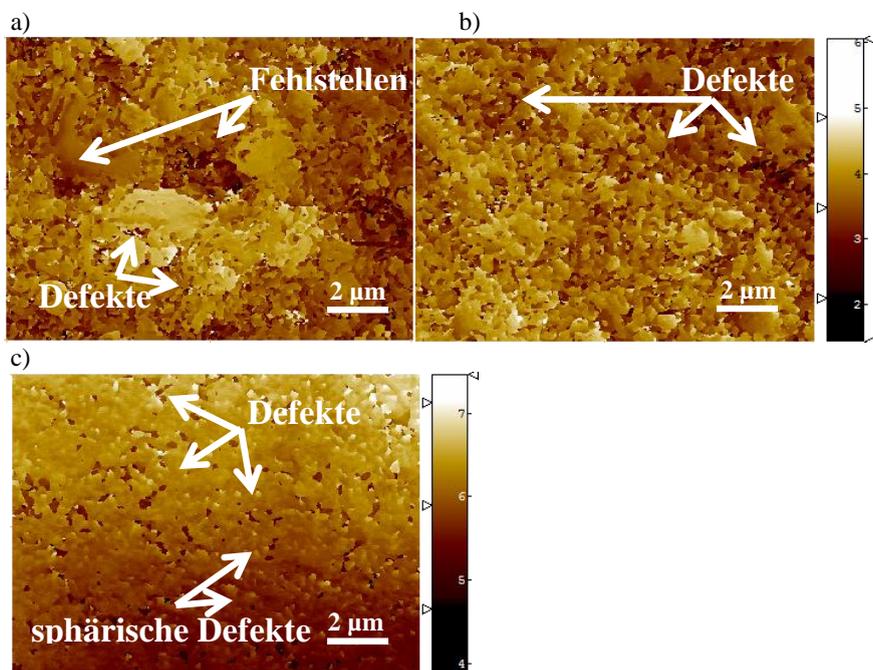


Abbildung 4-5: Ausschnitt aus einer globalen Aufnahme eines Einzelfeldes aufgenommen mit dem konfokalen Lasermikroskop exemplarisch für die verschiedenen Probenreihen (a) OF_1, (b) OF_2 und (c) OF_4. (Die weißen Pfeile zeigen exemplarisch einige Defekte in der Oberfläche. Auf den Bildern sind weitere Defekte in der Oberfläche zu erkennen, die nicht markiert wurden, um die Übersichtlichkeit zu erhalten.)

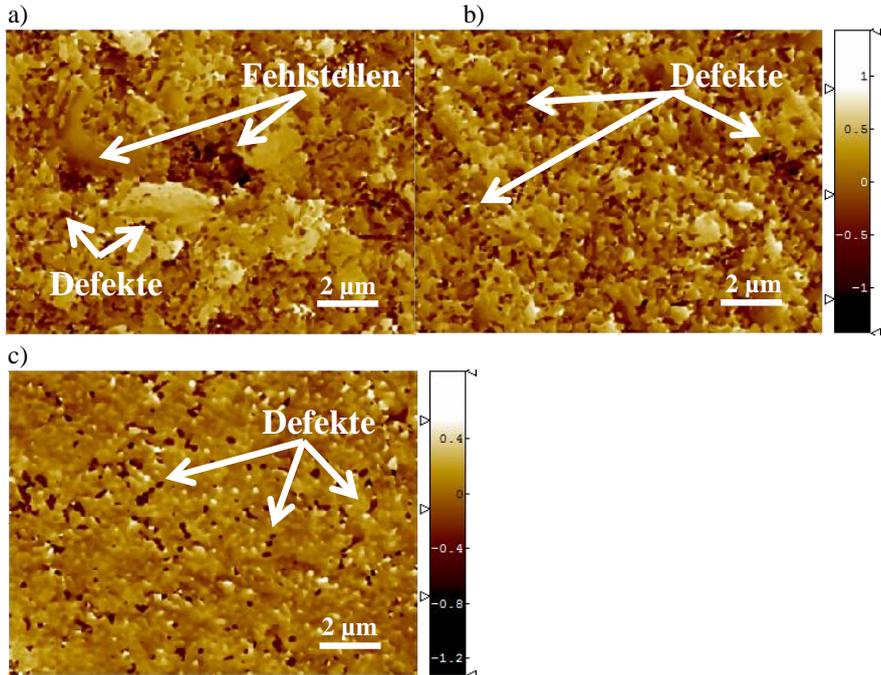


Abbildung 4-6: Ausschnitt aus einer globalen Aufnahme eines Einzelfeldes aufgenommen mit dem konfokalen Lasermikroskop exemplarisch für die verschiedenen Probenreihen (a) OF_1, (b) OF_2 und (c) OF_4 nach der Filterung mit einem Hoch- und Tiefpass sowie Nivellierung der Oberfläche. (Die weißen Pfeile zeigen exemplarisch einige Defekte in der Oberfläche. Auf den Bildern sind weitere Defekte in der Oberfläche zu erkennen, die nicht markiert wurden, um die Übersichtlichkeit zu erhalten.)

Abbildung 4-6 zeigt die exemplarischen Oberflächenaufnahmen ($13,9 \times 10,4 \mu\text{m}$) aus Abbildung 4-5 nach der Nivellierung und nach der Anwendung eines Hoch- und Tiefpasses (vorgestellt in Kapitel 3.7.16.2). Die Oberflächendefekte können durch die Nachbearbeitung der Bilder besser identifiziert werden.

In Abbildung 4-7 sind die Auswertungen der Flanken der an der Oberfläche nach der Nivellierung und nach der Anwendung eines Hoch- und Tiefpasses detektierten Defekte dargestellt. Der Bildausschnitt entspricht der Größe eines Bildes von $69,6 \times 52,2 \mu\text{m}$ (wie in Abbildung 4-4). Deren Ränder werden mit einer dunkelbraunen Linie auf schwarzen Grund hervorgehoben. Die Bereiche der Flanken, die den geforderten Schwellwert überschritten und damit als kritisch anzusehen sind, können mit Hilfe des Programms SPIP 5.1.5 rot markiert werden. Als Berechnungsgrundlage dienen die in Kapitel 3.7.16.2 vorgestellten theoretischen Ansätze. Anhand der Auswertung der unterschiedlichen Oberflächen wird deutlich, dass die wenigsten kritischen Flanken von Defekten bei Proben der Probenreihen OF_4 enthalten sind. Die meisten rot markierten Bereiche können in der Probenreihe OF_1 identifiziert werden.

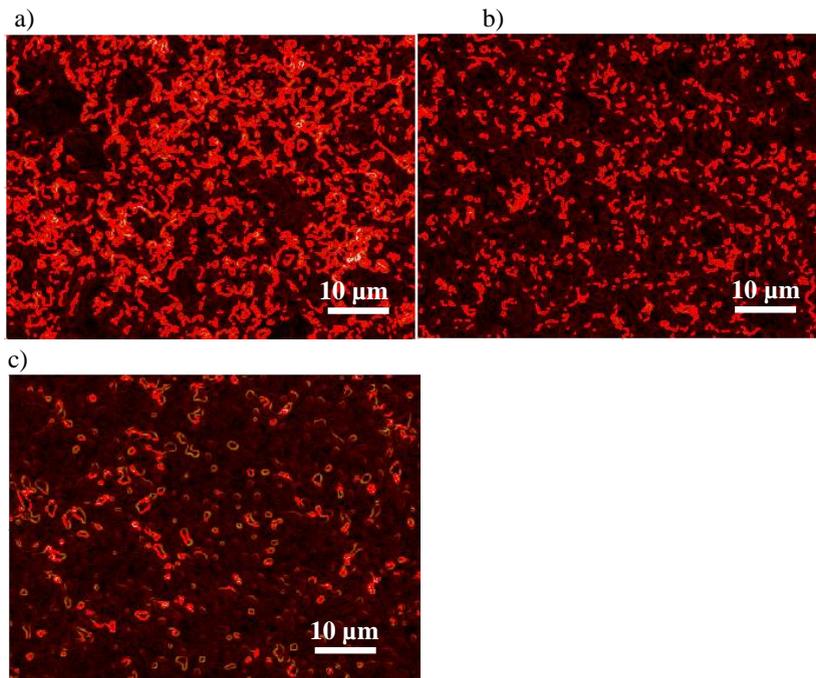


Abbildung 4-7: Mit Hilfe des Sobel-Operators ausgewertete Ausschnitte aus globalen Aufnahmen von Einzelfeldern aufgenommen mit dem konfokalen Lasermikroskop exemplarisch für die verschiedenen Probenreihen (a) OF_1, (b) OF_2 und (c) OF_4 nach der Filterung mit einem Hoch- und Tiefpass sowie Nivellierung der Oberfläche.

Um die detektierten kritischen Flanken der Defekte quantitativ auszuwerten, wurden diese mit Hilfe des Skripts „surfacegradscd“ hinsichtlich ihrer Flankenlänge und dem maximalen Flankenwinkel in diskrete Bereiche eingeordnet. Anschließend erfolgte die Aufsummierung aller in einem Bereich eingruppierten Flanken gewichtet nach der Flankenoberfläche. Um das Ergebnis jedes einzelnen Bereiches von der Rasterfläche und der Größe des Bereiches unabhängig zu machen, wurden die aufsummierten Flankenoberflächen jedes Bereiches durch die Gesamttrasterfläche und die diskrete Größe des Bereiches geteilt (siehe dazu Kapitel 3.7.16.2). Dadurch sind die anschließende Gewichtung und damit die farbliche Visualisierung unabhängig von den eben genannten Parametern und erlauben somit z.B. auch den Vergleich von Ergebnissen mit unterschiedlich großen Scanbereichen. Je nach Gewichtung wurden die diskreten Bereiche in einem Graphen hinsichtlich maximalen Flankenwinkel und Flankenlänge rot (sehr häufig), grün und gelb (häufig), blau (selten) bzw. weiß (nicht vorhanden) hervorgehoben. Die so visualisierten und ausgewerteten Verteilungen der kritischen Flanken von Defekten in den untersuchten Oberflächen sind in Abbildung 4-8 dargestellt.

Aus den Ergebnissen geht hervor, dass die Probe der Probenreihe OF_4 bezogen auf die Flankenlänge als auch auf den maximalen Flankenwinkel die kleinsten kritischen Flanken aufweisen. Die rot, gelb und grün gefärbten Bereiche, die im Verhältnis zur gesamten gerasterten Oberfläche einen signifikanten Oberflächenbereich symbolisierten und damit als

besonders kritisch einzuschätzen sind, weisen Flankenlängen $< 0,5 \mu\text{m}$ auf. Der maximale Flankenwinkel der rot, gelb und grün gefärbten Bereiche liegt unterhalb von 87° . Blau gefärbte Bereiche der Probe der Probenreihe OF_4, die auf Einzeldefekte in der Oberfläche zurückgeführt werden können, zeigen eine Flankenlänge $< 1,3 \mu\text{m}$ und einen maximalen Winkel von $< 88^\circ$. Die Flanken der Probenreihe OF_2 beinhalten Umfänge für die rot, gelb und grün gefärbten Bereiche $< 1,3 \mu\text{m}$ mit einem maximalen Flankenwinkel von $87,5^\circ$ und blaue Bereiche $< 3,5 \mu\text{m}$ mit einem maximalen Flankenwinkel von $88,3^\circ$. Die in diesen Oberflächen charakterisierten kritischen Flanken von Defekte sind damit deutlich größer, als die in der Probenreihen OF_4. Bezüglich der ausgewerteten Flanken von Defekten in der Oberfläche der Probenreihe OF_1 sind die besonders kritischen Bereiche der rot, gelb und grün markierten Bereiche mit $< 3,9 \mu\text{m}$ mit einem maximalen Flankenwinkel von $88,8^\circ$ deutlich größer als alle Flanken von Defekten, die in den anderen beiden Probenreihen detektiert wurden.

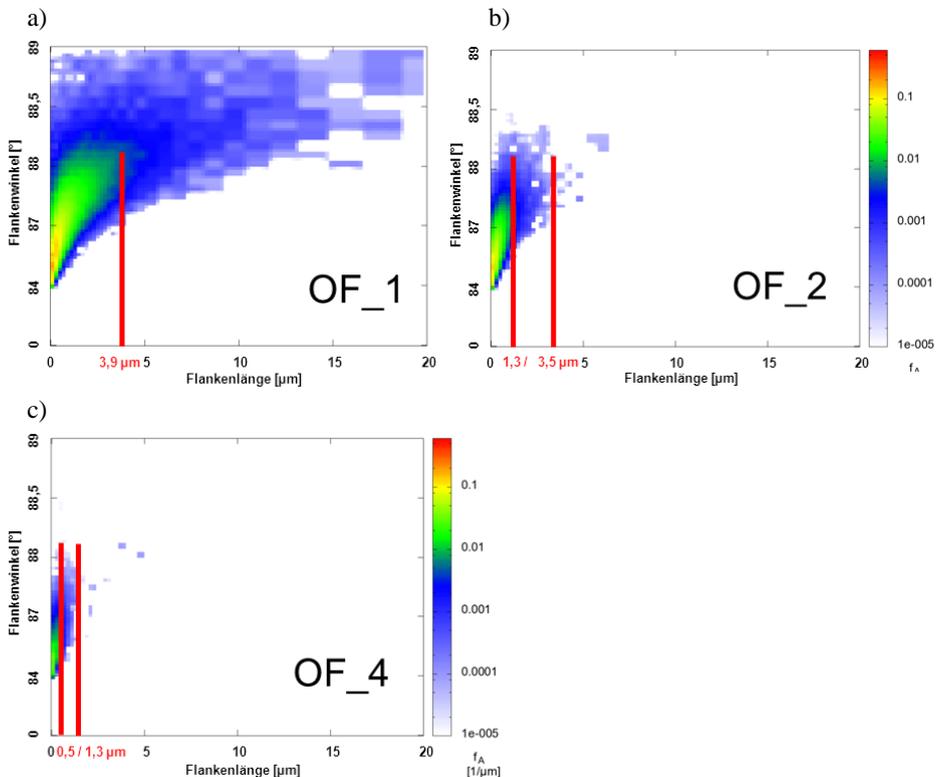


Abbildung 4-8: Auswertung der kritischen Flanken der Defekte der exemplarischen Probenoberflächen der Probenreihe (a) OF_1, (b) OF_2 und (c) OF_4 bestimmt mit Hilfe des Sobel-Operators mit der Software SPIP 5.1.5 und visualisiert mit dem Script „surfacegradscd“.

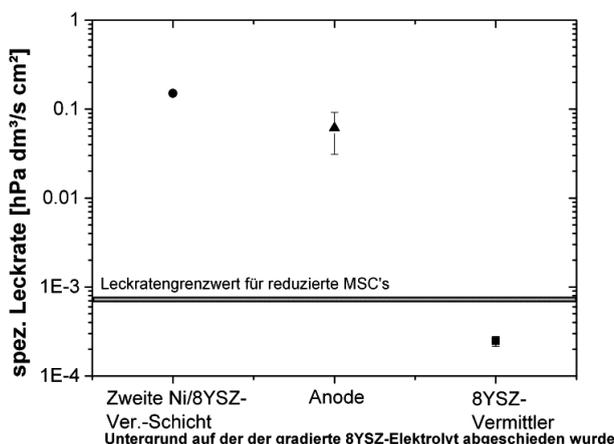
Korrelation der Ergebnisse der Defektbestimmung und der Leckratenmessungen der Proben

Zur Evaluierung in wieweit die analysierten Charakteristika (kritische Flanken der Oberfläche und Rauwerte der verschiedenen Oberflächen) eine Vorhersage bezüglich der

homogenen Beschichtung mit einem gradierten 8YSZ-Sol-Gel-Elektrolyt erlauben, wurden alle Probenreihen mit dem in Kapitel 4.4 vorgestellten gradierten 8YSZ-Dreischicht-Sol-Gel-Elektrolyt-System beschichtet. Die beim Rotationsbeschichtungsverfahren verwendeten Beschichtungsparameter beinhalteten eine Haltezeit von 0 s vor der Rotation des Rotationsbeschichtungstellers, eine Beschleunigung von 50 Umdrehungen pro Minute pro Sekunde [upm s^{-1}], eine maximale Drehung von 1300 Umdrehungen pro Minute (upm) und eine Rotationszeit von 60 s. Nach dem Beschichtungsvorgang wurden alle Proben bei 500 °C kalziniert und abschließend bei 1380 °C unter reduzierender H_2 -Atmosphäre gesintert.

Die mit Hilfe dieses Verfahrens hergestellten gradierten 8YSZ-Sol-Gel-Elektrolyten wurden mit Hilfe des Luftleckratenmessgeräts Integra hinsichtlich ihrer Leckagen gegen das Prüfgas Luft quantifiziert. Als Referenzwert wurde der am IEK-1 experimentell bestimmte maximal zulässige Grenzwert für reduzierte metallisch gestützte Zellen von $7 \cdot 10^{-4} \text{ (hPa dm}^3\text{)/(s cm}^2\text{)}$ bei einem Druckunterschied von 100 mbar herangezogen. Dieser wurde anhand von Vergleichsmessungen an oxidierten und im Anschluss reduzierten anodengestützten Halbzellen auf warmgepressten Substraten bestimmt. Die Ergebnisse sind in Abbildung 4-9 gezeigt. Die gemessenen Leckagen der verschiedenen Probenreihen zeigen, dass nur auf den Oberflächen der Proben der Probenreihe OF_4 ein homogener und dichter Elektrolyt abgeschieden werden konnte. Die abgeschiedenen Elektrolyten auf den beiden anderen Probenreihen OF_1 und OF_2 zeigen deutlich höhere Leckagen, wobei die Leckagen der auf den Oberflächen der Probenreihe OF_2 abgeschiedenen Elektrolyten weniger stark ausgeprägt sind.

Die Ergebnisse korrelieren mit den bestimmten Rauwerten und den analysierten zu beschichtenden Oberflächen, die eine vergleichbare Tendenz nahelegen. Die Oberflächenauswertung in Kombination mit den Leckraten beschreiben, wie in Kapitel Abbildung 3-17 dargelegt, dass kleine Defekte mit einer kritischen Flankenlänge unter $1,2 \mu\text{m}$ von dem verwendeten Sol-Gel-System direkt überdeckt werden können, ohne der Kontur der Oberfläche zu folgen.



Versch. Oberfl.	spez. Luft-Leckraten [[$\text{hPa dm}^3\text{)/(cm}^2 \text{s)}$] ¹⁰
OF_1	$1,50 \times 10^{-1} \pm 0,00694$
OF_2	$6,15 \times 10^{-2} \pm 0,03041$
OF_4	$2,47 \times 10^{-4} \pm 0,000032$

Abbildung 4-9: Bestimmung der spezifischen Luft-Leckraten der unter reduzierender Atmosphäre ausgelagerten Halbzellen OF_1 (Kreis), OF_2 (Dreieck) und OF_4 (Viereck).

¹⁰Die SI-Einheit [$\text{hPa dm}^3\text{)/(cm}^2 \text{s)}$] entspricht [mbar l) / s cm^2].

4.1.3.2 Vergleich Rauwerte und Oberflächendefekte

Zur Entkopplung der beobachteten Abhängigkeit der Ergebnisse bezüglich der gemessenen Rauwerte und der Oberflächenanalysen wurden weiterführende Untersuchungen an angepassten Probenreihen durchgeführt, die in Tabelle 4-4 hinterlegt sind. Die Proben der Probenreihe OF_2 und OF_4 dienten als Referenzproben. Die Probenreihe OF_3 stellte ein modifiziertes System zu den Proben aus der Probenreihe OF_2 dar. Auf ihnen wurde zum Abscheiden der ersten Zwischenschicht eine modifizierte Paste verwendet, die zur Ausbildung homogenerer Schichten führte.

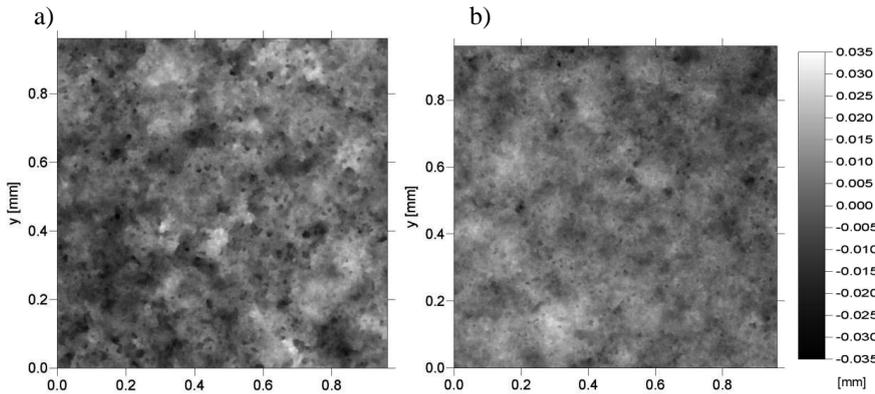


Abbildung 4-10: Oberflächenaufnahmen der Oberfläche der ersten Ni/8YSZ- Zwischenschicht mit (a) bisheriger Paste und (b) modifizierter Paste aufgenommen mit Hilfe des Weißlichttopographen.

Die homogenere Oberfläche der mit der optimierten Paste abgeschiedenen Schicht kann in Form von niedrigeren Rauwerten charakterisiert werden (exemplarisch: modifizierte Paste: $R_a = 4,2 \mu\text{m}$ und nicht modifizierte Paste: $R_a = 6,84 \mu\text{m}$). Der Aufbau der Halbzellen ist in Tabelle 4-4 hinterlegt.

Tabelle 4-4: Versuchsreihe mit verschiedenen Untergründen zur Korrelation der Homogenität und Dichtigkeit eines abgeschiedenen gradierten 8YSZ-Sol-Gel-Elektrolyten mit den Oberflächenauswertungen (Tabelle 4-5 und Abbildung 4-13) der Untergründe.

Probenreihe	OF_2	OF_3	OF_4
Träger	ITM	ITM	ITM
DBL	CGO	CGO	CGO
Erste Ni/8YSZ Zwischenschicht	Ni/8YSZ Var. 6	Ni/8YSZ Var. 7	Ni/8YSZ Var. 6
Zweite Ni/8YSZ Zwischenschicht	Ni/8YSZ	Ni/8YSZ	Ni/8YSZ
Anodenfunktionsschicht	Ni/8YSZ	Ni/8YSZ	Ni/8YSZ
8YSZ-Vermittler	-	-	8YSZ

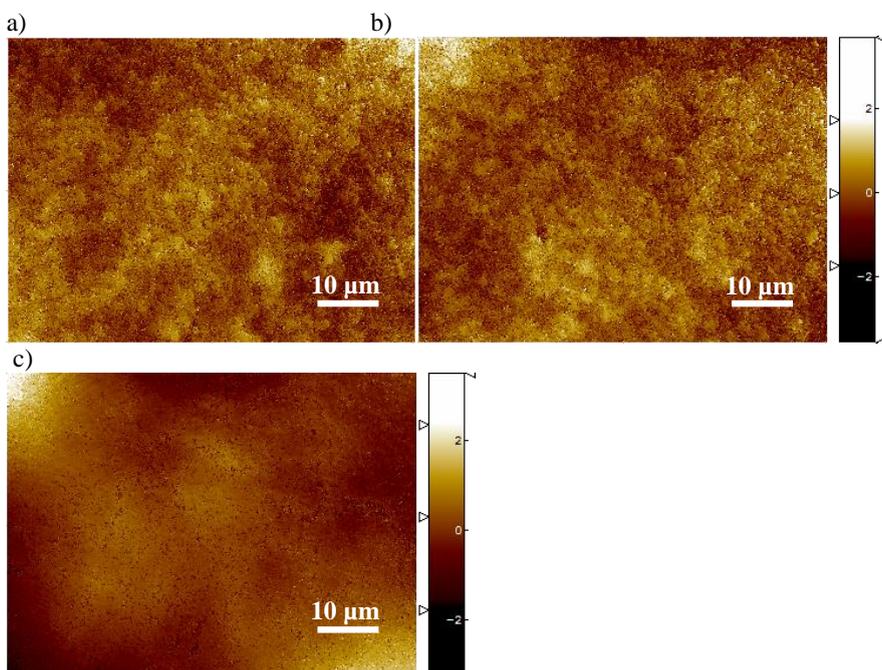
Die Messungen der Rauwerte auf der Anodenfunktionsschicht der Probenreihen OF_2 und OF_3 zeigen, dass sich die niedrigeren Rauwerte auf Grund der homogenen Oberfläche durch die optimierte Paste bei der Probenreihe OF_3 von der ersten Ni/8YSZ-Vermittlerschicht auch noch nach dem Auftragen der zweiten Ni/8YSZ-Vermittlerschicht

und der Ni/8YSZ-Andenfunktionsschicht detektieren lassen (Tabelle 4-5). Die Proben der Probenreihe OF_2, die ausgenommen der ersten Ni/8YSZ-Vermittlerschicht mit denselben Pasten bedruckt wurden wie OF_3, zeigen deutlich höhere Rauwerte. Auch bei der Probenreihe OF_4 mit einer aufgetragenen 8YSZ-Vermittlerschicht werden höhere Rauwerte festgestellt.

Tabelle 4-5: Versuchsreihe mit verschiedenen Untergründen zur Entkoppelung der Rauwerte von der Oberflächengüte zur Untersuchung ihres Einflusses auf die Homogenität und Dichtigkeit eines abgeschiedenen gradierten 8YSZ-Sol-Gel-Elektrolyten.

	OF_2	OF_3	OF_4
	[μm]	[μm]	[μm]
Ra	1,95+/-0,27	1,18+/-0,12	1,55+/-0,22
Rq	2,38+/-0,32	1,46+/-0,15	1,89+/-0,26
Rz	8,88+/-1,11	5,56+/-0,65	6,78+/-0,89
Rmax	11,85+/-2,03	7,26+/-1,32	9,15+/-1,83

Die Analyse der Oberflächen der Probenreihen OF_2 und OF_3 ergeben eine relativ vergleichbare Topographie (Abbildung 4-11), die auf die beschriebene Beschichtung mit derselben Paste zurückgeführt werden kann. Auch hinsichtlich der detektierten kritischen Flankenbereiche (rot markiert) werden vergleichbare Ergebnisse festgestellt, wobei die exemplarisch dargestellte Probe der Probenreihe OF_3 eine leicht höhere Anzahl an kritischen Defektbereichen aufweist. Die Probenreihe OF_4 zeigt hingegen eine deutlich homogenere Topographie und deutlich weniger kritische Flankenbereiche im Vergleich zu den eben beschriebenen Probenreihen.



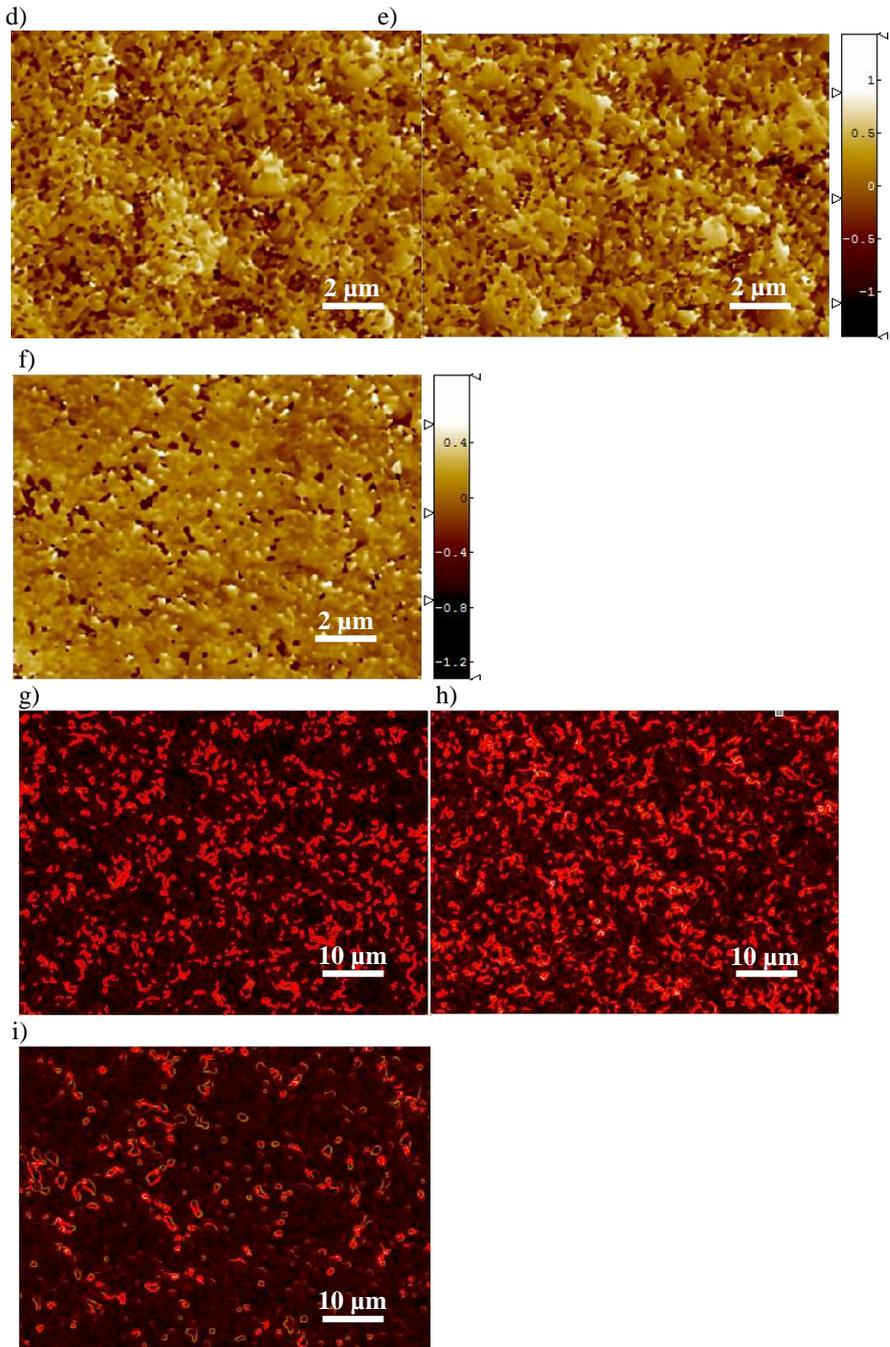


Abbildung 4-11: Globale Aufnahme eines Einzelfeldes exemplarisch für die verschiedenen Probenreihen (a) OF_2, (b) OF_3 und (c) OF_4. Ein vergrößerter Ausschnitt nach der Filterung (d) OF_2, (e) OF_3 und (f) OF_4 aufgenommen mit dem konfokalen Lasermikroskop und die globale Auswertung bezüglich der kritischen Flanken von Defekten (g) OF_2, (h) OF_3 und (i) OF_4.

Die Auswertung der kritischen Flanken der Proben der Probenreihen OF_2 und OF_3 zeigen vergleichbare Ergebnisse. Die rot, gelb und grün gefärbten Bereiche, die als besonders problematisch einzuschätzen sind, weisen bei den Probenreihen Flankenlängen $< 1,3$ bzw. $1,4 \mu\text{m}$ auf. Der maximale Flankenwinkel der rot, gelb und grün gefärbten Bereiche lag unterhalb von $87,7^\circ$. Die blau gefärbten Bereiche der Proben dieser Probenreihen, die auf Einzeldefekte in der Oberfläche zurückgeführt werden können, weisen eine Flankenlänge $< 3,5$ bzw. $3,8 \mu\text{m}$ und einen maximalen Winkel von $< 88,3^\circ$ auf. Aus den Ergebnissen bezüglich der Probe der Probenreihe OF_4 bezogen auf die Flankenlänge als auch auf den maximalen Flankenwinkel geht hervor, dass sie im Vergleich zu den eben beschriebenen Probenreihen die kleinsten kritischen Flanken aufweisen. Die rot, gelb und grün gefärbten Bereiche, weisen Flankenlängen $< 0,5 \mu\text{m}$ und einen maximale Flankenwinkel unterhalb von 87° . Blau gefärbte Bereiche zeigen eine Flankenlänge $< 1,3 \mu\text{m}$ und einen maximalen Winkel von $< 88^\circ$.

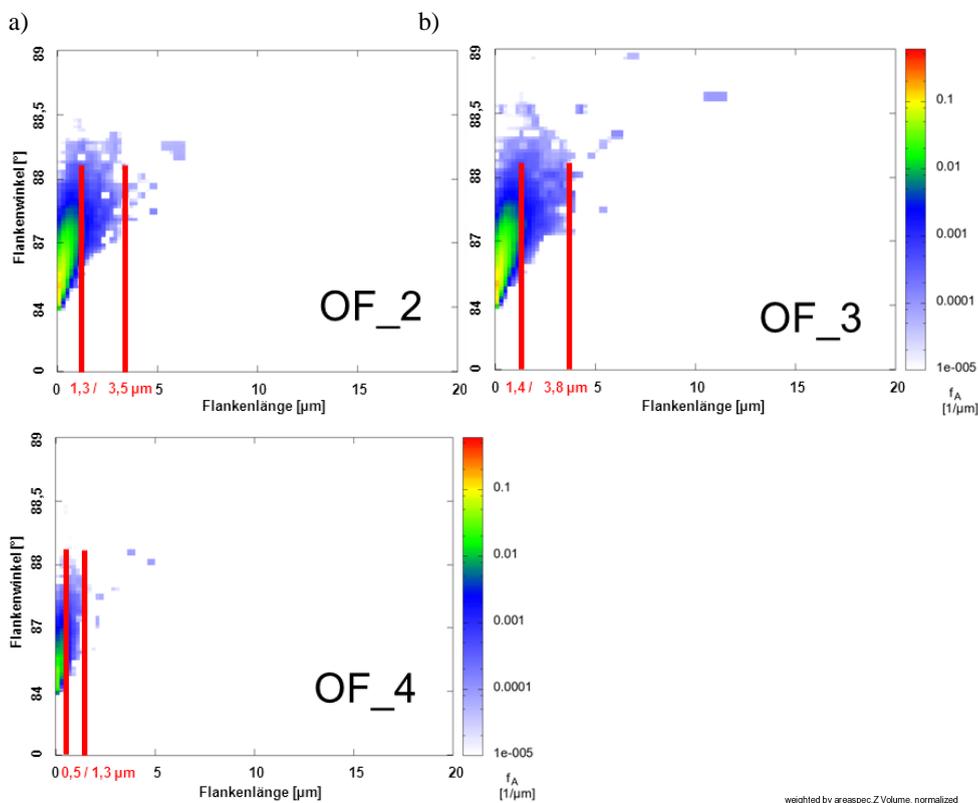


Abbildung 4-12: Auswertung der kritischen Flanken der Defekte der exemplarischen Probenoberflächen der Probenreihe (a) OF_2 und (b) OF_3 bestimmt mit Hilfe des Sobel-Operators mit der Software SPIP 5.1.5 und visualisiert mit dem Script „surfacegradscd“.

Die charakterisierten Probenreihen wurden mit einem gradierten 8YSZ-Elektrolyten mit dem zuvor beschriebenen Parametern beschichtet und wärmebehandelt. Zur Untersuchung der

Abscheideergebnisse wurden die Proben hinsichtlich ihrer Leckagen gegenüber dem Prüfgas Luft charakterisiert. Die Ergebnisse zeigen, dass beide Systeme vergleichbare Leckagen aufweisen (Tabelle 4-6). Damit kann dargelegt werden, dass bezüglich des verwendeten gradierten 8YSZ-Elektrolyt-Systems nicht die durch die Rauwerte beschriebene Rauheit, sondern die charakterisierten kritischen Flanken von Oberflächendefekten die dominierende Einflussgröße ist.

Tabelle 4-6: Bestimmung der spezifische Luft-Leckraten der unter reduzierender Atmosphäre ausgelagerten Halbzellen OF_2, OF_3 und OF_4.

Verschiedene Oberflächen	spez. Luft-Leckraten
	$[(\text{hPa dm}^3)/(\text{cm}^2 \text{ s})]^{11}$
OF_2	$6,15 \times 10^{-2} \pm 0,03$
OF_3	$4,96 \times 10^{-2} \pm 0,01$
OF_4	$2,47 \times 10^{-4} \pm 0,00032$

Es konnte mit diesem Versuch zum ersten Mal eindeutig dargelegt werden, dass Rauwerte zur Beschreibung von Oberflächen, um aus den Ergebnissen Rückschluss auf die Beschichtbarkeit mit dem in dieser Arbeit verwendeten 8YSZ-Sol-Gel-Elektrolyten zu ziehen, ungeeignet sind.

Vielmehr müssen aufwendigere Verfahren, wie das in diesem Kapitel vorgestellte Oberflächenbetrachtungsverfahren, zur Charakterisierung der Oberflächen herangezogen werden, mit dem es möglich ist die Oberflächeninformationen spezifischer aufzulösen und auszuwerten. Deren bessere Eignung haben die vorgestellten Versuchsreihen untermauert.

4.1.3.3 Betrachtung von nicht ITM getragenen Zellsystemoberflächen

Die Charakterisierung der Oberflächen mit Hilfe des vorgestellten zerstörungsfreien Verfahrens wurde auch auf andere brennstoffzellenspezifische Oberflächensysteme übertragen, die nicht auf dem metallisch gestützten Zellsystem beruhen. Der Aufbau der untersuchten Oberflächen ist in Tabelle 4-7 hinterlegt.

Tabelle 4-7: Versuchsreihe mit verschiedenen Untergründen zur Korrelation der Homogenität und Dichtigkeit eines abgeschiedenen gradierten 8YSZ-Sol-Gel-Elektrolyten mit den Oberflächenbewertungen des Untergrundes.

Probenreihe	AS_1	AS_2	AS_3
Träger	foliengegossenes Ni/8YSZ-Substrat	foliengegossenes Ni/8YSZ-Substrat	CoatMix-Substrat
Anodenfunktionsschicht	-	NiO/8YSZ-	NiO/8YSZ

¹¹ Die SI-Einheit $[(\text{hPa dm}^3)/(\text{cm}^2 \text{ s})]$ entspricht $[(\text{mbar l}) / \text{s cm}^2]$.

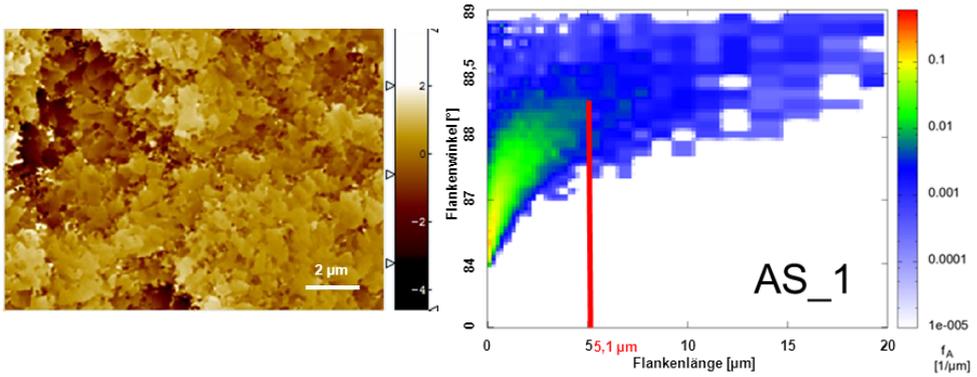
Die Charakterisierung und Auswertung der Rauwerte der Probenreihen ergab, dass die Probenreihe AS_1 mit einem Faktor von 2 bis 3 deutlich über den Werten der Probenreihen AS_2 und AS_3 lag. AS_2 und AS_3 weisen vergleichbare Werte auf (Tabelle 4-8). Alle drei Probenreihen liegen deutlich unter den zuvor in Kapitel 4.1.1 vorgestellten charakterisierten Rauwerten von metallisch gestützten SOFC-Systemen. Als Ursache kann die sehr poröse und raue Oberfläche des ITM-Substrats angesehen werden, dessen raue Oberfläche sich in den darauf abgeschiedenen Oberflächen bei metallisch gestützten Zellen widerspiegelt.

Tabelle 4-8: Versuchsreihe mit verschiedenen Untergründen zur Übertragung der Oberflächencharakterisierung auf nicht metallisch gestützte SOFC-Systeme.

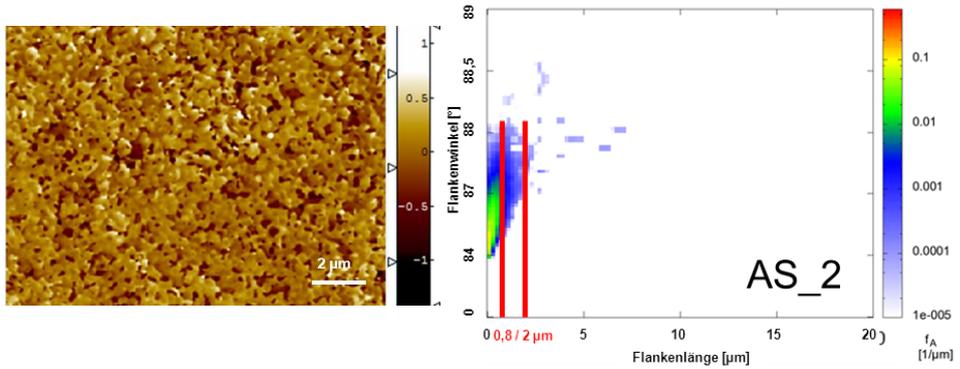
	AS_1	AS_2	AS_3
	[μm]	[μm]	[μm]
Ra	0,56+/-0,05	0,24+/- 0,009	0,25+/- 0,007
Rq	0,81+/-0,1	0,33+/-0,02	0,32+/-0,01
Rz	5,48+/-0,87	1,9+/-0,09	2,03+/-0,66
Rmax	7,75+/-2,41	2,88+/-0,42	3,1+/-0,38

Bezüglich der Oberflächenauswertung können deutlich mehr große kritische Flankenbereiche in der Oberfläche der Proben der Probenreihe AS_1 festgestellt werden als in den beiden anderen untersuchten Reihen. Diese beschreiben, wie in Abbildung 4-13 exemplarisch dargestellt, Risse und große Poren die signifikant für die Oberflächenstruktur dieser Probenreihe sind. Die beiden anderen untersuchten Oberflächen AS_2 und AS_3 zeigen hingegen deutlich geringere detektierte kritische Flanken von Defekten und können hinsichtlich ihrer Oberflächengüte als vergleichbar angesehen werden (Abbildung 4-13). Die rot, gelb und grün gefärbten Bereiche, die als besonders kritisch einzuschätzen sind, weisen bei beiden Probenreihen Flankenlängen $< 0,8$ bzw. $1 \mu\text{m}$ auf. Der maximale Flankenwinkel der rot, gelb und grün gefärbten Bereiche liegt unterhalb von $87,3^\circ$. Blau gefärbte Bereiche der Probe der beiden Probenreihen, die auf Einzeldefekte in der Oberfläche zurückgeführt werden können, weisen eine Flankenlänge von $< 1,8$ bzw. $2 \mu\text{m}$ und einen maximalen Winkel von $< 88^\circ$ auf. In der Oberfläche der Probenreihe AS_2 werden wenige größere vereinzelte blau markierte kritische Flanken von Einzeldefekten identifiziert, die auf eine nicht ganz optimale Abdeckung des Substrates mit der Anodenfunktionsschicht hindeuten. Die rot, gelb und grün gefärbten Bereiche weisen bei den Oberflächen der Probenreihen AS_1 Flankenlängen von $< 5,1 \mu\text{m}$ mit einem maximalen Flankenwinkel von $88,4^\circ$ auf. Blau gefärbte Bereiche können bis weit über $20 \mu\text{m}$ mit einem maximalen Flankenwinkel von $88,9^\circ$ detektiert werden.

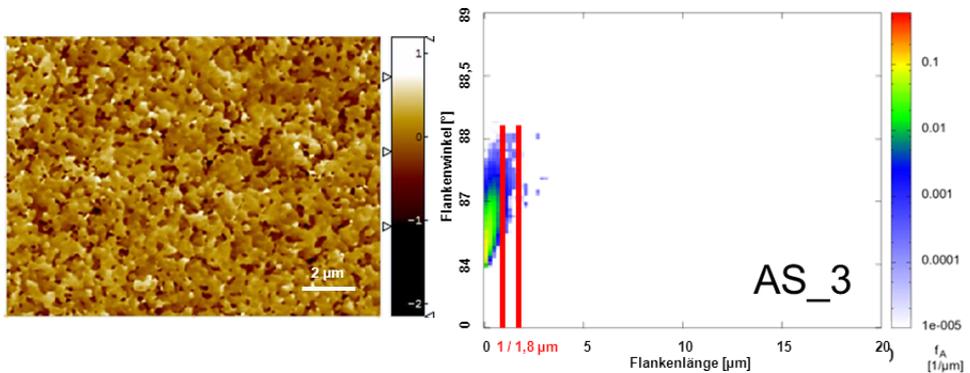
a)



b)



c)



weighted by areaspec.ZVolume, normalized

Abbildung 4-13: Auswertung der kritischen Flanken der Defekte der exemplarischen Probenoberflächen der Probenreihe (a) AS_1 und (b) AS_2 und (c) AS_3 bestimmt mit Hilfe des Sobel-Operators mit der Software SPIP 5.1.5 und visualisiert mit dem Script „surfacegradsc“.

Nach der Charakterisierung wurden die Oberflächen mit dem zuvor hinsichtlich Aufbau und Beschichtungsparametern besprochenen gradierten 8YSZ-Sol-Gel-Elektrolytssystem beschichtet und nach ihrer Sinterung bei 1380 °C hinsichtlich ihrer spezifischen Leckrate gegenüber dem Prüfgas Luft eingeordnet. Die Ergebnisse zeigen, dass auf den Oberflächen der Probenreihen AS_2 und AS_3 homogene und dichte gradierte 8YSZ-Elektrolyten abgeschieden werden konnten. Die Probenreihe AS_1 demonstriert hohe Leckagen gegenüber dem Prüfgas Luft und legt daher nahe, dass die großen kritischen Flankenbereiche, die in der Oberfläche detektiert wurden, nicht mit dem verwendeten Beschichtungssystem abgedeckt werden konnten. Diese Ergebnisse korrelieren mit den zuvor dargelegten Oberflächenanalysen und mit von F. Han [11] beschriebenen Ergebnissen bezüglich der Herstellung von anodengestützten Brennstoffzellen unter Verwendung eines gradierten 8YSZ-Sol-Gel-Elektrolyten. Seine Ergebnisse führen zu dem Schluss, dass diese Methodik auch auf anodengestützte Systeme übertragen werden kann. Sie sind desweiteren ein Indiz, dass Rauwerte ungeeignet zur Beschreibung einer Oberfläche hinsichtlich ihrer Beschichtbarkeit mit dem vorgestellten Sol-Gel-System sind, da die Rauwerte der Probenreihe AS_1 um den Faktor zwei bis drei niedriger sind als die in Kapitel 4.1.1 vorgestellten Oberflächen von metallisch gestützten Systemen. Die Oberflächenauswertung in Kombination mit den Leckraten beschreiben außerdem - wie in Kapitel 3.7.16.2 Abbildung 3-17 dargelegt - dass kleine Defekte mit einer kritischen Flankenlänge unter 1,8 µm von dem verwendeten Sol-Gel-System direkt überdeckt werden konnten, ohne der Kontur der Oberfläche zu folgen.

Tabelle 4-9: Bestimmung der spezifische Luft-Leckraten der unter reduzierender Atmosphäre ausgelagerten Halbzellen AS_1, AS_2 und AS_3.

Verschiedene Oberflächen	spez. Luft-Leckraten
	$[(\text{hPa dm}^3)/(\text{cm}^2 \text{ s})]^{12}$
AS_1	$2,01 \times 10^{-2} \pm 0,04$
AS_2	$4,39 \times 10^{-4} \pm 0,000213$
AS_3	$3,26 \times 10^{-4} \pm 0,00015$

4.1.4 Fazit der zerstörungsfreien Bestimmung der Oberflächencharakteristika

Zur Charakterisierung von Oberflächen wurden verschiedene Parameter wie Rauwerte und Flanken von Oberflächendefekten betrachtet. Es sollten Abschätzungen getroffen werden, ob diese mit einem gradierten Sol-Gel-Elektrolyten, der im Kapitel 4.4 detailliert vorgestellt wird, homogen beschichtet werden konnten. Aus den Ergebnissen dieser Untersuchung kann zum ersten Mal dargelegt werden, dass Rauwerte als Indikator ungeeignet sind. Vielversprechende Ergebnisse liefern hingegen das Auswerten der Flanken von Oberflächendefekten und somit der besonders kritischen Bereiche in einer zu beschichtenden Oberfläche. Es konnte dargelegt werden, dass es eine Korrelation zwischen der Oberfläche

¹² Die SI-Einheit $[(\text{hPa dm}^3)/(\text{cm}^2 \text{ s})]$ entspricht $[(\text{mbar l}) / \text{s cm}^2]$.

¹³ Die Evaluierung von gradierten 8YSZ-Sol-Gel-Elektrolyten auf diesem anodengestützten System werden bereits in den Arbeiten von F. Han dargelegt [7].

der gefundenen kritischen Flanken der Defekte und der Leckraten der auf diesen Oberflächen abgeschiedenen Elektrolyten gibt.

Mit dem vorgestellten Verfahren ist es möglich, einen repräsentativen Bereich der Probenoberfläche in einer angemessenen Zeitspanne von $\sim 1,5$ h sehr fein aufzulösen (Schrittweite von 140 nm) und auf kritische Flanken von Defekten hin zu untersuchen. Durch seine visuelle Auswertung erlaubt das vorgestellte System, ähnlich einem Fingerprint, kritische Flanken in einer Oberfläche zu detektieren, zu analysieren und zu interpretieren. Anhand dieser Informationen kann eine Vorhersage bezüglich der Beschichtbarkeit mit einem gradierten 8YSZ-Sol-Gel-Elektrolyten getroffen werden.

Da es sich um ein zerstörungsfreies Charakterisierungssystem handelt, kann es auch in der Qualitätssicherung eingesetzt werden.

Aufgrund der Einflussgrößen auf die Schichtausbildung, die nicht von der Oberfläche abhängig sind (sondern von dem verwendeten Beschichtungsmedium wie z.B. Partikelgröße des Feststoffes, Viskosität, etc. bedingt werden) müssen diese bei der Definierung der kritischer Flankenlänge der Poren für jedes neue Beschichtungs-System Berücksichtigung finden.

4.2 Herstellung von metallisch gestützten Halbzellen mittels Foliengießen

Halbzellen mit foliengegossenen 8YSZ-Vermittler- und/oder Anodenfunktionsschichten unterscheiden sich gegenüber den bisherigen am IEK-1 untersuchten rein sequenziell hergestellten Halbzellen [5] stark in Bezug auf ihr Herstellungsanforderungsprofil. Im Gegensatz zu dem angesprochenen anodengestützten Halbzellensystem (ASC) muss die Sinterung unter reduzierender H_2 -Atmosphäre durchgeführt werden, um eine Oxidation des ITM-Substrates zu vermeiden. Dabei werden die Entbinderung der foliengegossenen Schichten und die Sinterung in zwei separaten Wärmebehandlungsschritten durchgeführt. Ein weiterer zu beachtender Aspekt ist, dass das verwendete ITM-Substrat keine nennenswerte eigene Schrumpfung bei den für die Halbzellen vorgesehenen Sintertemperaturen von 1180 °C bis 1380 °C aufweist. Beide Komponenten (ITM-Substrat und foliengegossene Funktionsschichten) müssen darüber hinaus in einem weiteren Schritt irreversibel miteinander verbunden werden. Die beiden in dieser Arbeit verfolgten Konzepte sind in Abbildung 4-14 gezeigt.

Im ersten Konzept sollte überprüft werden, in wieweit es möglich ist, mit Hilfe des sequenziellen Gießverfahren eine poröse 8YSZ- und eine 8YSZ/Ni-Schicht als Schichtsystem herzustellen, die mit dem ITM-Substrat irreversibel verbunden werden. Die 8YSZ/Ni-Schicht dient in diesem Konzept als Anodenfunktionsschicht die 8YSZ-Schicht hingegen als Vermittlerschicht, die die Oberfläche homogenisieren und kleinporiger strukturieren soll, um einen dünnen gradierten 8YSZ-Sol-Gel-Elektrolyt auf ihr abscheiden zu können.

Im zweiten Konzept sollte eine foliengegossene 8YSZ/Ni-Schicht-Anodenschicht mit dem ITM-Substrat irreversibel verbunden werden. Diese soll eine Alternative zum etablierten Herstellungskonzept mit einem dreistufigen gradierten Anodensystem bezüglich der Produktionsdauer und Herstellungskosten (Reduzierung der Anzahl von thermischen

Auslagerungen) aufzeigen. Die Vermittlerschicht wurde im Anschluss mit Hilfe von VSG bzw. Siebdruck aufgetragen.

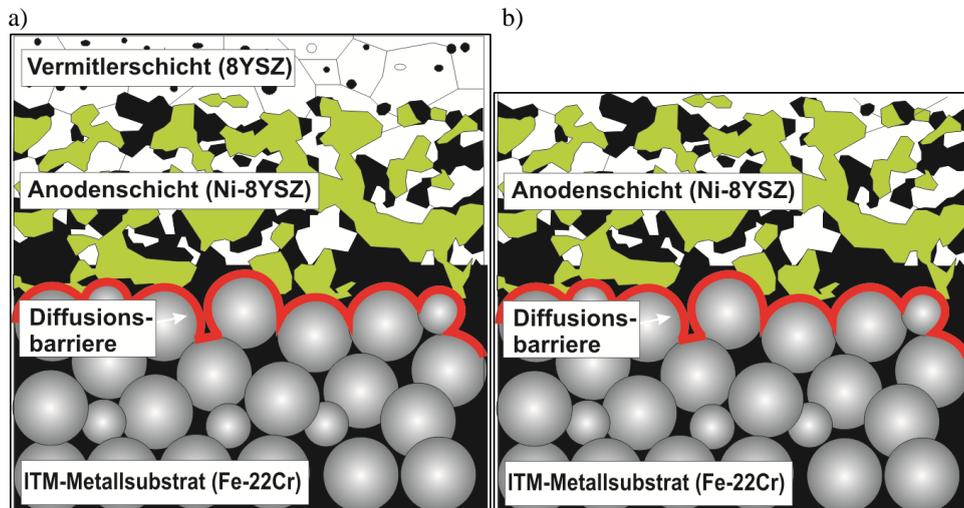


Abbildung 4-14: Schematischer Schichtaufbau der Zellentwicklung über Foliengießen mit ITM-Substrat als Träger und (a) einer sequenziell gegossenen Anoden- und Vermittlerschicht bzw. (b) nur foliengegossener Anodenschicht auf der ein 8YSZ-Vermittler in einem separaten Beschichtungsschritt abgeschieden werden kann [119].

4.2.1 Vorversuche

4.2.1.1 Schlickersystemauswahl

Bezüglich der Schlickerentwicklung von foliengegossenen Elektrolyt- und Anodenfunktionsschichten, die mit einem metallischen ITM-Träger verbunden wurden, musste dem in Kapitel 4.2 beschriebenen Anforderungsprofil Rechnung getragen werden. Als Grundlage für die Schlickerzusammensetzung dienen die für das sequenzielle Gießen entwickelten FG30-1,5U und FG30-1,5AFS, die in der Arbeit von W. Schafbauer [5] vorgestellt werden. Bezüglich der Schlickerentwicklung mussten ein geeignetes 8YSZ-Pulver ausgewählt und das Nickeloxidpulver auf ein metallisches Nickelpulver umgestellt werden. Aus den Arbeiten von R. Mücke [77] bezüglich der Entwicklung von Anodensiebdruckpasten geht hervor, dass bei Schichten aus 8YSZ/Nickeloxidpulvern (NiO) die Gefahr besteht, dass durch den Masseverlust der Schicht aufgrund der Reduktion von NiO zu metallischem Ni bei der Sinterung unter reduzierender H_2 -Atmosphäre Kontakte innerhalb der Schicht verloren gehen. Daher wurde nur mit Pasten mit metallischem Nickel gearbeitet. Die Untersuchungen zur Aufbereitung und Abgießen erfolgten zunächst an 8YSZ-Schlickern, um nur eine Feststoffkomponente zu ändern. Vorversuche wurden an aufbereiteten 8YSZ-Schlickern mit unterschiedlichen Pulvern und Pulverkombinationen, die in Tabelle 4-10 hinterlegt sind, durchgeführt. Sie dienten zur Auswahl der verwendeten 8YSZ-Pulver und zur Bestimmung des Verhaltens von irreversibel verbundenen foliengegossenen Schichten mit einem ITM-Träger:

Tabelle 4-10: Zusammensetzung der Schlicker in Gew.-%.

Name	Schlickeransätze				
	UT_1	UT_2	UT_3	UT_4	UT_5
Einheit	[Gew.-%]				
8YSZ UCM	81,6	61,2	40,8	20,4	0
8YSZ kalz. 1230°C Tosoh	0	20,4	40,8	61,2	81,6
Methylethylketon	5,22				
Ethanol	2,69				
Nuosperse FX9086	0,38				
Solusolv S-2075	0,75				
PVB B-98	1,50				
PEG 400	0,75				

Die Herstellung der Schlicker erfolgte nach dem in Kapitel 3.1 beschriebenen Verfahren. Die aufbereiteten Schlicker wurden auf der Versuchsfoliengießbank mit einem Vorschub von 250 mm/min vergossen und anschließend getrocknet. Die Umgebungsparameter betragen 21 °C und eine relative Luftfeuchte von 43 %. Das Doctorblade wurde auf eine Spalthöhe von 100 µm eingestellt, was eine Grünschichtdicke von ~53 µm ergab. Für weiterführende Untersuchungen mit dem Dilatometer erfolgte von jeder Probenreihe ein weiterer Abguss mit einer Spalthöhe von 1000 µm, was zu einer Grünschichtdicke von ~500 µm führte. Die dickeren Schichten wurden benötigt, um den Proben für das im Kapitel 3.7.6 vorgestellten Messsystem zur Bestimmung des Schrumpfungsverhaltens der Grünfolien die geforderte Festigkeit zu verleihen.

Die Abgüsse der Schlicker UT_1 bis UT_5 zeigen bei allen Ansätzen keine nennenswerten Vorkommnisse wie Schlickerhautbildung oder makroskopische Risse im System (Abbildung 4-15).

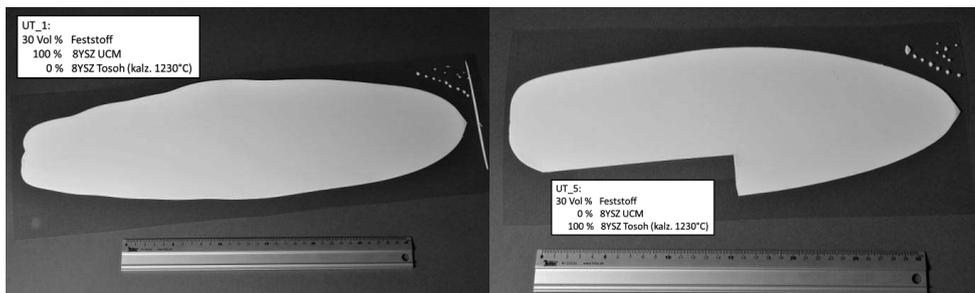


Abbildung 4-15: Oberseiten der Gießversuche mit 8YSZ-Unitec und kalzinierten 8YSZ-Tosoh Pulvern exemplarisch für die Varianten UT_1 (links) und UT_5 (rechts).

Schrumpfungsuntersuchungen

Die Dilatometerversuche zur Untersuchung des Sinterverhaltens mussten gegenüber dem realen System angepasst werden. In ihm wurden der Auslagerungsschritt zur Entbinderung der Probe und die finale Sinterung bei 1380 °C für 3 h zusammengelegt. Diese Anpassung war notwendig, da die relativ dünnen foliengegossenen Schichten nach der Entbinderung nicht mehr über die benötigte Stabilität verfügten. Im realen System werden sie vom metallischen Träger stabilisiert. Die Ergebnisse sind exemplarisch für die Probenreihen UT_1, UT_3 und UT_5 in Abbildung 4-16 dargestellt. Alle Proben wurden 90 ° zur Gießrichtung der foliengegossenen Schichten vermessen, da ihre anisotrope Schrumpfung, wie von R. Mücke [77] beschrieben [5], in dieser Richtung am stärksten ausgeprägt ist. Es wurden Schrumpfungen der Schichten von 11 bis 16 % linear gemessen. Die Probenreihe UT_5 weist die am deutlichsten ausgeprägten und die Proben der Reihe UT_1 die geringsten Schrumpfungen auf. Die Ergebnisse mit Mischungen beider Pulver liegen zwischen den beiden Extremen.

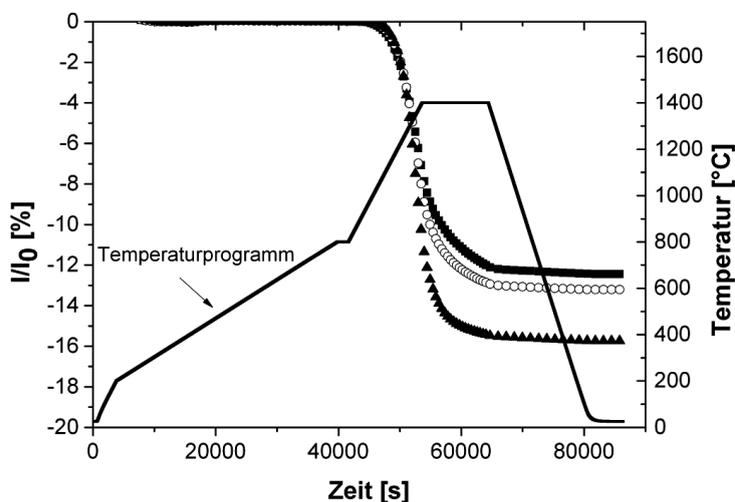


Abbildung 4-16: Exemplarische graphische Darstellung der Untersuchung der freien Schrumpfung der foliengegossenen Schichten 90 ° zur Gießrichtung bei der Elektrolytfinaltemperatur 1380 °C 3h. Der Kurvenverlauf mit ausgefüllten Vierecken beschreibt das Ergebnis für die Probenreihe UT_1, die unausgefüllten Kreise für die Probenreihe [5] UT_3 und die ausgefüllten Dreiecke für die Probenreihe UT_5.

Schrumpfung ITM

Zur Untersuchung der Schrumpfungseigenschaften des ITM-Substrats und der ITM-Braunfolien wurden diese an fünf Punkten dreimal in X-Richtung und Y-Richtung vermessen. Nach der Wärmebehandlung bei 1380 °C und in einem zweiten Testlauf bei 1500 °C unter reduzierender H₂-Atmosphäre wurden die Proben nach jeder Auslagerung erneut hinsichtlich ihrer Geometrie in X- und Y-Richtung vermessen. Es konnte bei 1380 °C keine Längen- bzw. Breitenänderung an beiden Probenreihen bestimmt werden. Nach der Auslagerung bei 1500 °C lagen die Änderungen bei den Braunfolien¹⁴ bei ~1 – 2 %, wo

¹⁴ Die Braunfolien war nach der thermischen Behandlung gesintert und keine Braunfolie mehr. Der Name wurde aber zur besseren Verständlichkeit weiterverwendet.

hingegen am endgesinterten ITM-Substrat keine Schrumpfung festgestellt werden konnte. Die Schrumpfungseigenschaften des ITM-Substrats sind damit signifikant niedriger ausgeprägt als die Schrumpfungseigenschaften der zuvor vorgestellten foliengegossen Schichten.

Thermogravimetrie

Für die Kalzination der Grünfolien sind thermische Auslagerungen von Nöten, die zum besseren Ausbrennen der Organik durchgeführt wurden. Ziel dieser Untersuchung war es, abzuschätzen, wie lange eine Entbinderung der Grünfolien an Luft nötig ist, um das Substrat nicht zu lange einer erhöhten Temperatur in oxidierender Atmosphäre auszusetzen.

Zur Bestimmung der benötigten Entbinderungsbedingungen wurden aufbauend auf den bereits am IEK-1 etablierten Sinterungs- und Kalzinationsparametern Thermogravimetrieuntersuchungen an Grünfolien der beschriebenen Folien durchgeführt. Die Ergebnisse in Abbildung 4-17 zeigen, dass ab ca. 400 °C trotz der weiteren Erhöhung der Entbinderungstemperatur auf 500 °C keine nennenswerte weitere Gewichtsreduktion der Probe festgestellt werden kann. Die Charakteristik der Kalzination decken sich mit den von R. Mücke [5, 77] beschriebenen Untersuchungen. Die detektierte Masseabnahme von ca. 12 Ma.% korreliert mit dem theoretisch berechneten Masseverlust, der aus den Aufzeichnungen der Einwiegung mit ca. 13,5 Ma.% bestimmt wurde. Die geringen Abweichungen lassen sich mit den geringen Probengrößen, dem Messfehler der verwendeten Waage und dem Schlickerdispergierhilfsmittels Nuosperse FX9086 erklären. Diese Komponente bestand aus einem Lösungsmittel und einem in diesem gelösten Polymer, sodass die Abdampfung des Lösungsmittels bereits nach dem Abgießen auftrat. Diese Masseänderung konnte bei der theoretischen Berechnung nicht berücksichtigt werden. Aus den Messergebnissen lässt sich bezüglich der Kalzinationsparameter ableiten, dass für ein vollständiges Ausbrennen der Additive kürzere Temperaturprogramme und eine Absenkung der Kalzinationstemperatur auf 450 °C zur Schonung des ITM-Substrats möglich sind.

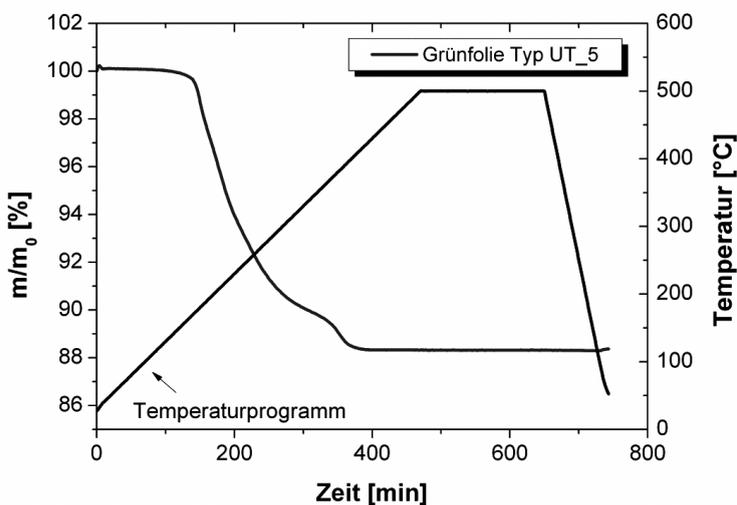


Abbildung 4-17: Graphische Analyse der Thermogravimetrie für foliengegossenes Material Typ UT_5 (grau) bezüglich des Entbinderungsprogramms für foliengegossene Zellen.

4.2.1.2 Irreversible Verbindung der foliengegossenen Funktionsschichten mit dem metallischen Träger

Zur irreversiblen Verbindung der foliengegossenen Funktionsschichten mit dem metallischen Träger wurden, nach Angaben aus der Literatur die Methoden, Thermokompression [112] und die Verwendung einer klebenden Verbindungsschicht z.B. das Auftragen einer Zwischenschicht über Rollbeschichten bzw. Siebdruck ausgewählt [114] und untersucht.

Verbindungsschicht

Zum Auftragen einer feuchten Zwischenschicht, die als eine klebende Verbindungsschicht fungierte, wurde mit Hilfe des Schablonendruckers S30 eine 8YSZ/Ni-Paste¹⁵ auf das ITM-Substrat aufgetragen. Die Grünfolien wurden auf die noch feuchte Schicht gepresst und das System anschließend bei 60 °C unter Luftatmosphäre für > 5 h getrocknet. Die Probensysteme zeigen gute Hafteigenschaften zwischen den einzelnen Komponenten. Die Oberflächenstruktur der foliengegossenen Schichten (Abbildung 4-18) weisen lokale Veränderungen (Risse) und Blasenbildung auf, da das abdampfende Lösungsmittel der siebgedruckten Zwischenschicht die Komponenten der aufgepressten Grünfolien zum Teil wieder löste. Daher ist das System für weiterführende Untersuchungen ungeeignet (Abbildung 4-18).

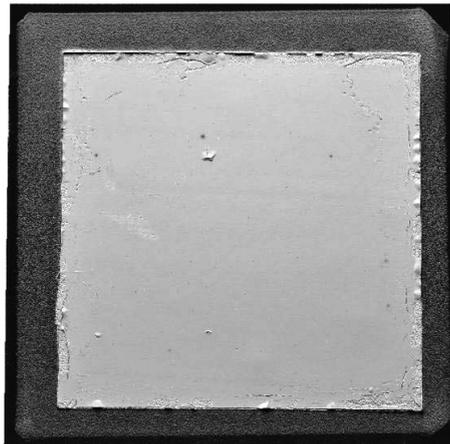


Abbildung 4-18: Ergebnisse der Verbindung des ITM-substrates mit einer foliengegossenen Schicht mittels Siebdruckpaste.

¹⁵ Nähere Angaben bezüglich der Pastenzusammensetzung sind durch den Projektpartner Plansee SE nicht freigegeben.

Thermokompression

Die Verbindung der foliengegossenen Funktionsschichten mit dem ITM-Substrat durch Thermokompression wurde an der beheizbaren elektrohydraulischen Presse PWV 50 EHS durchgeführt. Versuche zeigten, dass eine irreversible Verbindung beider Komponenten bei einer Temperatur von 80 °C und einer Presskraft von 33 MPa mit einer Einpresstiefe von ~30 µm reproduzierbar möglich ist.

Bei niedrigeren Einpresstiefen konnten zum Teil lokale Haftungsprobleme zwischen den Komponenten beobachtet werden, die zu einem Versagen der foliengegossenen Schicht führten. Ein Erklärungsansatz für dieses Phänomen ist die nicht konstante Dicke des ITM-Substrates über die gesamte Oberfläche, wie Abbildung 4-19 verdeutlicht. Die Oberflächengüte der foliengegossenen Schichten zeigten bei diesen Parametern keine Veränderungen, die auf eine Veränderung der Mikrostruktur schließen ließen. Die Dicke des Substrates und der Grünfolien wurde mit Hilfe von Fünfpunktmessungen mit einer Bügelmessschraube bestimmt und die verwendeten Kaliber angepasst.

Zur Optimierung wurden Versuche mit aufgedruckten Ni/8YSZ-Schichten durchgeführt. Um Defektbildung aufgrund von ausgasenden Lösungsmittels zu unterbinden, wurden diese bei 60 °C an Luft getrocknet bzw. nach der Trocknung bei 1180 °C unter reduzierender H₂-Atmosphäre gesintert. Beide Varianten wurden wie im zuvor beschriebenen System mittels Thermokompression mit den foliengegossenen Funktionsschichten verbunden.

Vorteil dieses Verbindungsystems war, dass neben der mechanischen Verbindung auch eine stoffchemische Verbindung die Partner - ITM-Substrat und foliengegossene Schichten – miteinander verband.

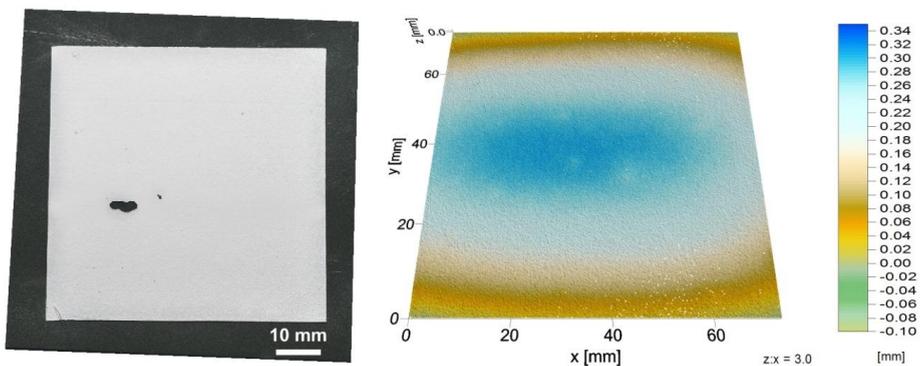


Abbildung 4-19: (links) Versagensbild bei ungenügender mechanischen Verankerung der foliengegossenen Schicht am ITM-Substrat. (rechts) graphische Auswertung der Oberflächentopographie eines ITM-Substrates mit CGO-Barrierschicht.

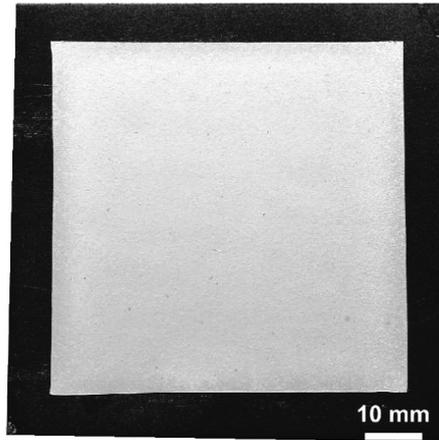


Abbildung 4-20: ITM-Substrat mit aufgepresster foliengegossener Funktionsschicht.

Fazit

Die Versuche zur irreversiblen Verbindung der beiden Komponenten - des ITM-Substrats und der foliengegossenen Funktionsschicht - ergaben, dass die durch Thermokompression hergestellte Verbindung mittels einer beheizbaren elektrohydraulischen Presse unter den Gesichtspunkten mechanischer Haftung und geringer Wechselwirkung mit den Komponenten die reproduzierbarsten Ergebnisse lieferte.

Zur Optimierung der Haftbedingungen in diesem Verfahren boten sich ITM-Substrat mit aufgedruckter 8YSZ/Ni-Schicht, die thermisch nachbehandelt wurden, auf Grund ihrer mechanischen und stoffchemischen Verbindung als geeignet an.

4.2.1.3 Oberflächenanalyse

Laminierte Halbzellen mit einer siebgedruckten Ni/8YSZ-Zwischenschicht und den foliengegossenen Funktionsschichten aus den Probenreihen UT_1 – UT_5, die als 8YSZ-Vermittlerschicht dienten, wurden anschließend bei 500 °C 2 h unter Luftatmosphäre entbindert und unter reduzierender H₂-Atmosphäre bei 1380 °C 3 h gesintert. Die Oberfläche dieser Halbzellen wurde mit Hilfe des in den Kapiteln 3.7.16 und 0 dargelegten Oberflächenauswertungsverfahrens untersucht.

Die Oberflächenuntersuchungen (Abbildung 4-21) zeigen in den ausgewerteten Graphen, dass in allen Teilen ein großer Anteil blau gefärbter Bereiche mit großen Flankenlängen über 20 µm (x-Richtung) und sehr großen Winkeln an den Flanken (y-Richtung) festgestellt wurden. Diese deuten auf starke Einzeldefekte wie Rissbildung innerhalb der foliengegossenen Oberfläche hin. Risse zeichnen sich hinsichtlich ihrer geometrischen Charakteristika durch lange steile Flanken bei gleichzeitig geringer Oberfläche aus. Nachuntersuchungen der Probenoberflächen (Abbildung 4-22 und Abbildung 4-23) korrelieren mit den zuvor beschriebenen Oberflächenauswertungen und Interpretationen. Den größten Bereich an rot, gelb und grün gefärbten Bereichen weisen die Auswertungen der Oberflächen der Probenreihe UT_1 mit einer maximalen Flankenlänge von < 3,5 µm und einem maximalen Flankenwinkel von 88,2 ° auf. Die detektierten Defekte nehmen mit der

Erhöhung des Anteils an 8YSZ-Pulver von Tosoh im Feststoff ab. Die Ergebnisse der Auswertung der Probenreihe UT_5 weisen den kleinsten Bereich von rot, gelb und grün gefärbten Bereiche mit einer Flankenlänge $< 1,8 \mu\text{m}$ und einem maximalen Winkel von $87,7^\circ$ auf. Die rot, gelb und grün gefärbten Bereiche müssen als besonders kritisch eingeschätzt werden, da ihr aufsummiertes Oberflächenverhältnis zur gerasterten Gesamtoberfläche recht hoch ist.

Abbildung 4-22 und Abbildung 4-23 zeigen exemplarisch auf den Oberflächen festgestellte Risse, die in den laminierten Funktionsschichten nach der Sinterung der Halbzellen festgestellt wurden. In ihnen sind die für Risse typischen steilen Flanken des Defektes deutlich zu erkennen, die mit einer anschließenden Sol-Gel-Beschichtung nicht abgedeckt werden konnten. Die beobachteten Rissbildungen können damit erklärt werden, dass die Sinterung der foliengegossenen Schicht in X- und Y- Richtung auf Grund der irreversiblen Verbindung mit dem nichtschrumpfenden Substrat gehemmt wurde und ein Spannungsausgleich durch Rissbildung erfolgte. Anschließend wurden alle Probenreihen mit einem gradierten 8YSZ Sol-Gel-Elektrolyten beschichtet, der im Kapitel 2.4 näher dargelegt wird.

Die Ergebnisse der spezifischen Leckratenbestimmung der Probenreihen in Tabelle 4-11 zeigen, dass alle Probenreihen auf Grund der bei der Oberflächenauswertung charakterisierten Defekte in der 8YSZ-Schicht große Leckagen aufweisen. Die Probenreihe erfüllt daher nicht die geforderten $7 \times 10^{-4} \text{ (hPa dm}^3\text{)/(s cm}^2\text{)}$ gegenüber dem Prüfgas Luft bei 100 mbar.

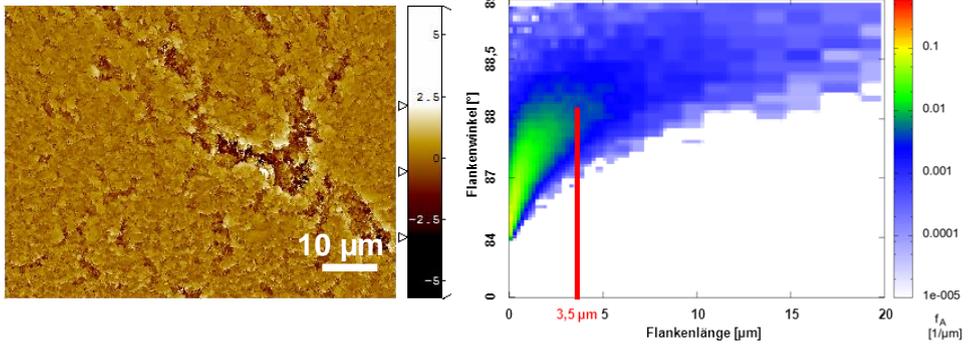
Es kann aus den Ergebnissen in Verbindung mit den Oberflächenanalysen die Schlussfolgerung gezogen werden, dass großflächig detektierte Einzeldefekte (blaue Bereiche), wie sie bei allen Probenreihen festgestellt wurden, eine homogene Abscheidung des verwendeten gradierten Elektrolytsystems unterbanden. Die detektierten Einzeldefekte können somit bezüglich der Abscheidung eines dichten Elektrolyten als Ausschlusskriterium angesehen werden.

Tabelle 4-11: Ergebnisse der bestimmten spezifischen Leckraten gegenüber dem Prüfgas Luft bei 100 mbar.

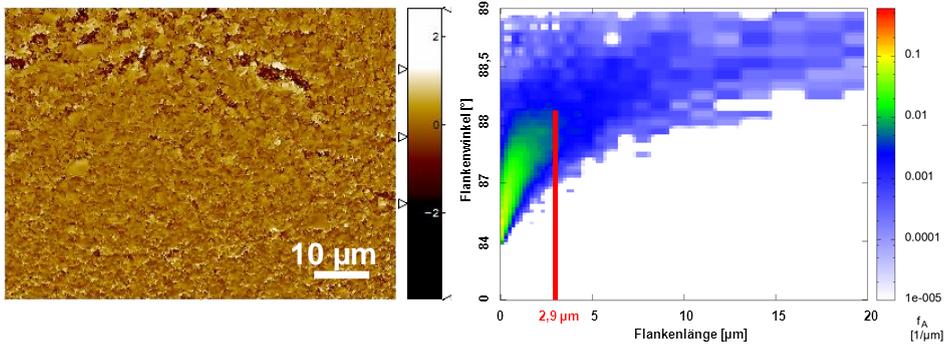
Verschiedene	spez. Luft- Leckraten
Oberflächen	$[(\text{hPa dm}^3)/(\text{cm}^2 \text{ s})]^{16}$
UT_1	$2,4 \times 10^{-1} \pm 0,02$
UT_2	$4,9 \times 10^{-1} \pm 0,1$
UT_3	$6,8 \times 10^{-1} \pm 0,2$
UT_4	$4,5 \times 10^{-1} \pm 2,6$
UT_5	$6,5 \times 10^{-1} \pm 0,7$

¹⁶ Die SI-Einheit $[(\text{hPa dm}^3)/(\text{cm}^2 \text{ s})]$ entspricht $[(\text{mbar l}) / \text{s cm}^2]$.

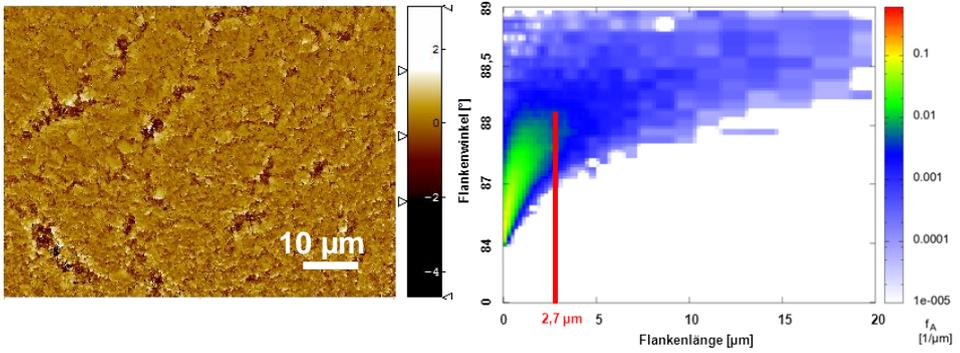
a)



b)

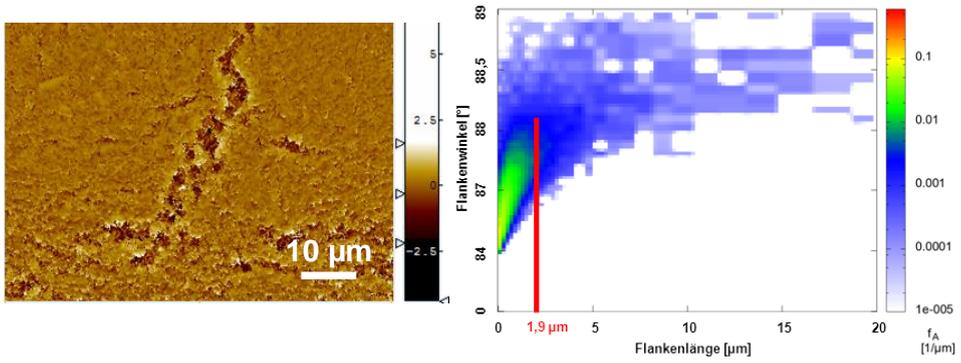


c)

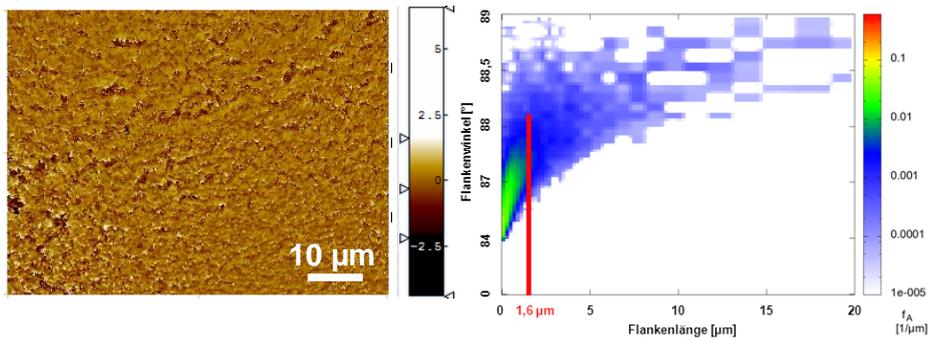


weighted by areaspec.ZVolume, normalized

d)



e)



weighted by areaspec.ZVolume, normalized

Abbildung 4-21: Auswertung der Oberflächencharakteristika der Probenreihen (a) UT_1, (b) UT_2, (c) UT_3, (d) UT_4 und (e) UT_5 von Halbzellen mit foliengegossenen 8YSZ-Schicht nach der Sinterung bei 1380 °C unter reduzierender H₂-Atmosphäre.

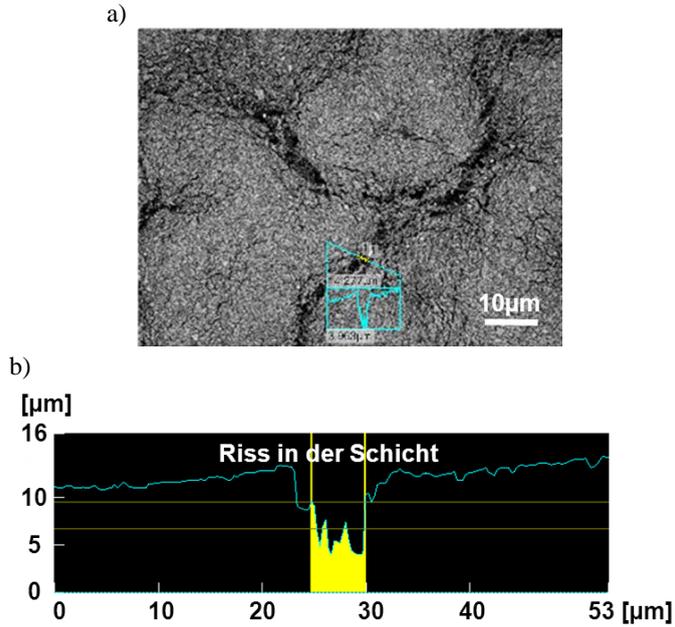


Abbildung 4-22: (a) Detektierte Rissbildung in der foliengegossenen Funktionsschicht aus dem Schlicker UT_1 einer Halbzelle mit ITM-Substrat. (b) Auswertung der Geometrie des detektierten Risses.

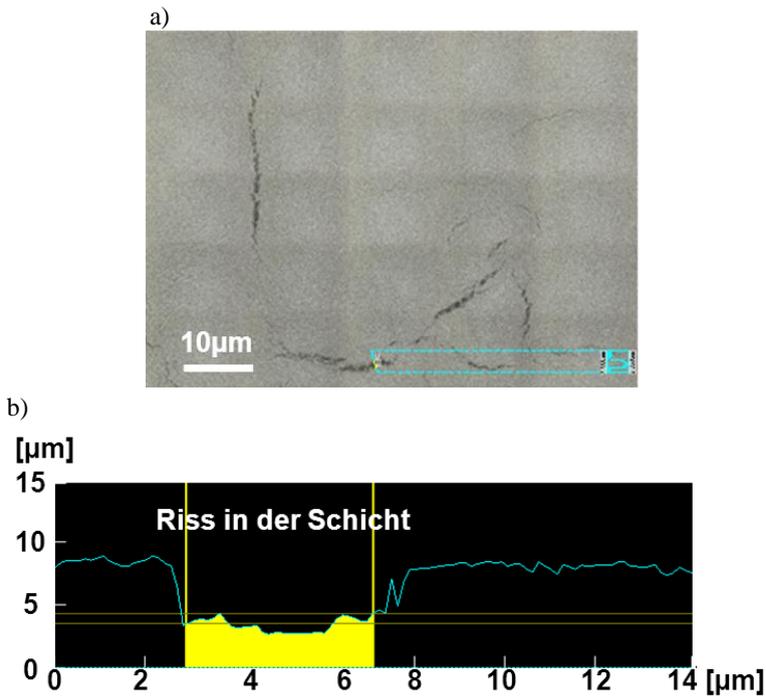


Abbildung 4-23: (a) Detektierte Rissbildung in der foliengegossenen Funktionsschicht aus dem Schlicker UT_5 einer Halbzelle mit ITM-Substrat. (b) Auswertung der Geometrie des detektierten Risses.

4.2.1.4 Fazit

Anhand der Vorversuche konnte gezeigt werden, dass die irreversible Verbindung von foliengegossenen Funktionsschichten mit einem ITM-Trägersubstrat möglich ist, ohne die Oberfläche der Funktionsschicht zu beschädigen. Die so hergestellten Halbzellen zeigten nach der abschließenden Sinterung zum Teil makroskopische Rissbildungen innerhalb des Schichtverbundes. Diese Rissbildungen verhinderten die Abscheidung eines Elektrolyten, der nach der Sinterung die geforderte niedrige Leackrate einhielt. Eine mögliche Ursache für dieses Phänomen sind die unterschiedlichen Schrumpfungsraten des ITM-Trägers von $< 1\%$ und der laminierten foliengegossenen Schichten von 12 bis 16 % bei der Sinterung der Halbzelle bei 1180 °C unter reduzierender H_2 -Atmosphäre. Diese Problemstellung musste bei der Anpassung der Schlicker berücksichtigt werden.

4.2.2 Optimierung der Schlicker

Aufgrund der geringeren Rissbildung und der kleineren kritischen Flankenbereiche (rot, gelb und grüne Bereiche in Abbildung 4-21 e)) in der detektierten Oberfläche der aus 8YSZ-Tosoh-Pulver hergestellten Schichten wurde mit diesem Pulver weitergearbeitet. Um die Schrumpfungseigenschaften der ITM-Substrate und der foliengegossenen Funktionsschichten anzugleichen, waren im folgenden Schritt die Schlicker anzupassen. Die Schrumpfung des Schichtverbundes wird zum einen durch das Ausbrennen der Organik und zum anderen von der Sinteraktivität des Pulvers bedingt. Daher bieten sich zur Reduktion der Schrumpfung folgende beide Möglichkeiten an:

- Die Erhöhung des prozentualen Feststoffanteils im Schlicker im Verhältnis zur Organik und
- die Reduktion der Sinteraktivität des 8YSZ-Tosoh-Pulver und der damit einhergehenden geringeren Schrumpfung durch eine Erhöhung der Kalzinationstemperatur des Ausgangspulvers von der Firma Tosoh.

4.2.2.1 Erhöhung des Feststoffanteils

Zur Untersuchung des Einflusses des Feststoffanteils auf das Schrumpfungsverhalten der foliengegossenen Funktionsschichten wurden ausgehend von einem bei 1230 °C kalzinierten und aufgemahlten Tosoh-Pulver verschiedene volumenabhängige Feststoffbeladungen des Schlickers untersucht, deren Zusammensetzung in Tabelle 4-12 hinterlegt ist.

Tabelle 4-12: Zusammensetzung der Schlicker zur Bestimmung des Einflusses der Feststoffbeladung auf die Schrumpfungseigenschaften.

	Schlickeransätze		
Name	TF_1	TF_2	TF_3
Einheit	[Vol.%]		
Vol% Feststoff	30 %	34 %	38 %
8YSZ kalz. 1310°C	25	30	35
Tosoh			
Methylethylketon	5,22		
Ethanol	2,69		
Nuosperse FX9086	0,38		
Solusol S-2075	0,75		
PVB B-98	1,50		
PEG 400	0,75		

Rheologie

Ein Teil der aufbereiteten Schlickeransätze wurde für Rheologieuntersuchungen entnommen. Untersuchungsziel war die Bestimmung des Einflusses der Umgebungstemperatur und des Feststoffanteils auf die Viskosität.

Die exemplarisch in Abbildung 4-24 für den Schlicker TF_1 dargestellte Messungen zeigen eine Abhängigkeit der Viskosität von der Temperatur, die mit Erhöhung der Temperatur abnimmt. Die strukturviskosen Eigenschaften des Schlickers sind bei allen Temperaturstufen erkennbar.

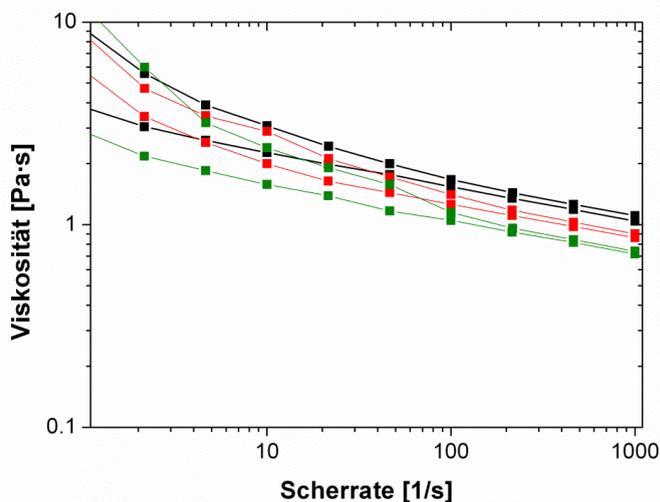


Abbildung 4-24: Viskositätsmessung des Schlickers TF_1 bei 20 °C (schwarz), bei 25 °C (rot) und bei 30 °C (grün) zur Bestimmung des Temperatureinflusses als Funktion der Scherrate.

Die in Abbildung 4-25 dargestellten Viskositätsmessungen beschreiben exemplarisch bei einer Temperatur von 20 °C die Abhängigkeit der Viskosität von der Feststoffbeladung des

Schlickers, die mit der Erhöhung des Feststoffanteils zunimmt. Bei Untersuchungen mit Temperaturen von 25 bzw. 30 °C konnten die gleichen Abhängigkeiten beobachtet werden. Im Vergleich der Probenreihe TF_1 mit dem niedrigsten und der Probenreihe mit dem höchsten Feststoffanteil TF_3 können im Scherratenbereich von ~ 20 - 35 1/s in Abbildung 4-25, der für das Abgießen an dem verwendeten Versuchsaufbau relevant ist, eine Zunahme der Viskosität des Schlickers um ~ 50 % festgestellt werden. Die Änderung der strukturviskosen Eigenschaften ist in Abbildung 4-25 bei niedrigen Scherraten deutlich ausgeprägt und nimmt mit ihrer Erhöhung ab.

Die unterschiedlichen Viskositätseigenschaften führten beim ersten Abgießen der Schlicker bei gleichen Parametern des Dockerblades zu leicht differenzierten Höhenunterschieden, da der Schlicker mit höherem Feststoffanteil weniger gut verlief. Dies konnte mit einer Korrektur der Spalthöhe ausgeglichen werden. Bedingt durch die höhere Viskosität konnten im Schlicker TF_3 Lufteinschlüsse, die beim Mischen der Komponenten in den Schlicker eingetragen wurden, schwerer aufsteigen, so dass eine Anpassung der Entgasungsparameter durch eine Erhöhung der Ruhezeit vorzunehmen war.

Unter Berücksichtigung der veränderten Schlickerparameter wurden die Schlicker korrelierend zu den Ansätzen aus Kapitel 4.2.1.1 unter zwei Parametersätzen auf der Versuchsfoliengießbank abgegossen und getrocknet. Die Abgüsse der Schlicker TF_1 bis TF_3 zeigten bei allen Ansätzen keine nennenswerten Auffälligkeiten wie z.B. Schlickerhautbildung oder makroskopische Risse im System.

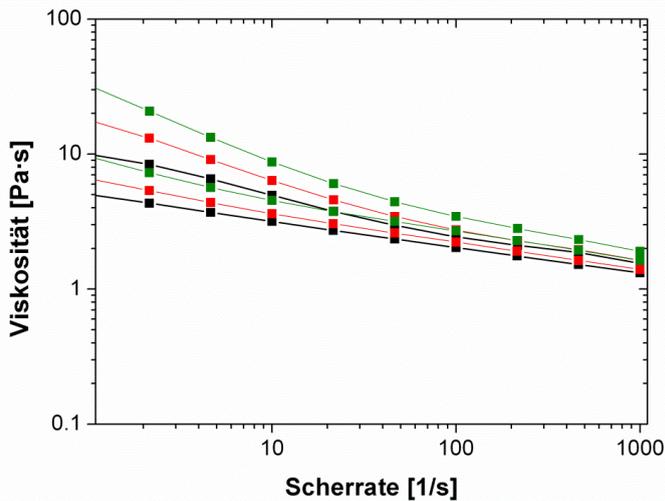


Abbildung 4-25: Viskositätsmessung des Schlickers TF_1 (schwarz), TF_2 (rot) und TF_3 (grün) zur Bestimmung des Einflusses der Feststoffbeladung als Funktion der Scherrate.

Schrumpfunguntersuchung

Die Proben wurden zur Bestimmung der Schrumpfungseigenschaften während der Sinterung 90 ° zur Gießrichtung der foliengegossenen Schichten untersucht. Die am unterschiedlichsten ausgeprägten Schrumpfungen weisen die exemplarisch in Abbildung 4-26 dargestellten

Probenreihen TF_3 mit dem höchsten Feststoffanteil von 38 Vol.% und TF_1 mit dem geringsten Feststoffanteil von 30 Vol.% mit Schrumpfungen von 15 bzw. 16 % auf.

Die Reduzierung der Schrumpfungseigenschaften der verschiedenen Probenreihen durch die Variation des Feststoffanteils im Schlicker ist relativ gering ausgeprägt. Ein Erklärungsansatz für die leicht veränderten Schrumpfungseigenschaften ist die Veränderung des Verhältnisses von Feststoff zu Organik im Schlicker und somit in der foliengegossenen Schicht. Daher kommt es beim Ausbrennen der Organik zu einem prozentual geringeren Volumenverlust am Material. Dieser Effekt ist, wie die Versuchsreihe darlegte, im Schrumpfungsverhalten während des Sinterungsprozesses kein dominanter Effekt.

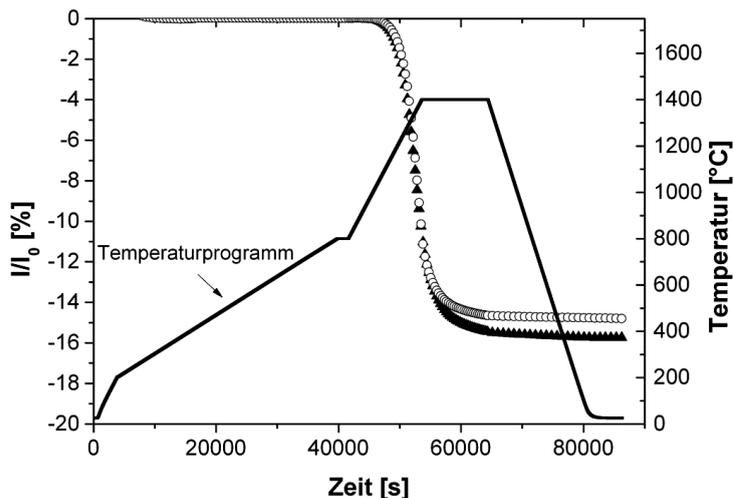


Abbildung 4-26: Exemplarische graphische Darstellung der Untersuchung der freien Schrumpfung der foliengegossenen Schichten 90° zur Gießrichtung bei der Elektrolytfinaltemperatur 1380 °C 3h. Der Kurvenverlauf mit ausgefüllten Dreiecken beschreibt das Ergebnis für die Probenreihe TF_1 und die Kurve mit nicht ausgefüllten Kreisen für die Probenreihe TF_3.

Die dünner ausgeführten Folienabgüsse der Probenreihen TF_1–TF_3 mit einer Grünschichtdicke von 50 µm wurden über Thermokompression irreversibel mit dem ITM-Substrat verbunden. Die Entbinderung der Halbzellen erfolgte bei 500 °C 2 h unter Luftatmosphäre und die Sinterung unter reduzierender H₂-Atmosphäre bei 1380 °C 3 h. Die Untersuchung der Oberfläche dieser Halbzellen fand mit Hilfe des in den Kapiteln 3.7.16 und 4.1.2 dargelegten Oberflächenauswertungsverfahrens statt.

Die Auswertung der Defekte in den Oberflächen der Probenreihen mit unterschiedlichen Feststoffanteilen in den Schlickern ergaben vergleichbare Ergebnisse wie die in Kapitel 4.2.1 vorgestellten Untersuchungsreihen. In der graphischen Auswertung in Abbildung 4-27 werden bei allen Probenreihen große blau gefärbter Bereiche mit großen Flankenlängen bis ~ 20 µm (in X-Richtung) und mit Flankenwinkeln von 88,7° (in Y-Richtung) ausgewertet, die auf eine große Anzahl von Einzeldefekten in der foliengegossenen Schicht hindeuten. Die rot, gelb und grün gefärbten Bereiche, weisen bei allen drei Untersuchungsreihen vergleichbare Ergebnisse mit einer maximalen Flankenlänge von < 0,6 µm und mit einem maximalen Flankenwinkel von 87,7° auf.

Diese Ergebnisse korrelieren mit den Beobachtungen der Dilatometeruntersuchungen der Vergleichsproben, bei denen nur eine sehr geringe Reduktion der Schrumpfungseigenschaften von $\sim 1\%$ Punkt zwischen den Proben mit dem geringsten und den Proben mit dem höchsten Feststoffanteil nachgewiesen werden konnte. Nachuntersuchungen der Probenoberflächen in Abbildung 4-27 zeigen makroskopische Defektausbildungen.

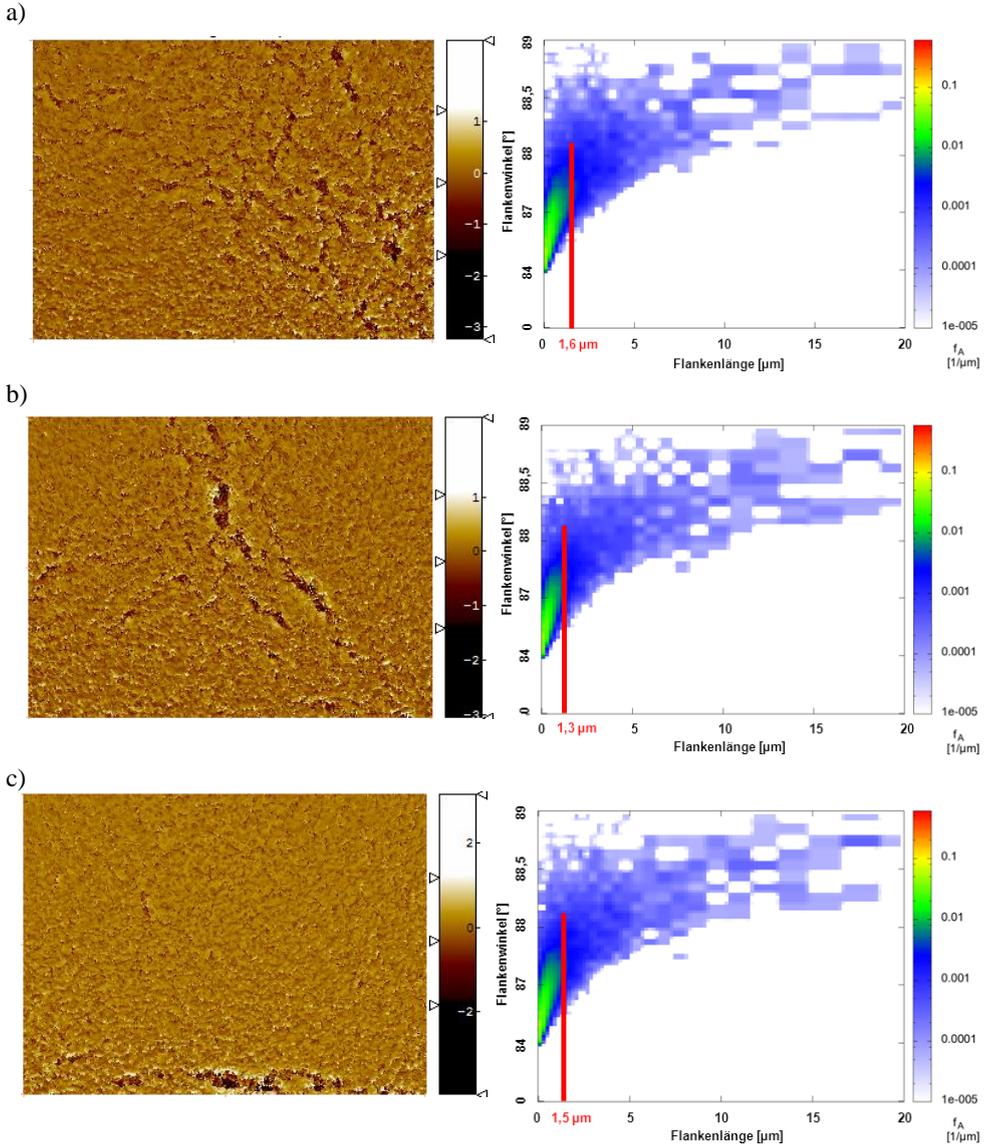


Abbildung 4-27: Auswertung der Oberflächencharakteristika der Halbzellen mit foliengegossenen 8YSZ-Schicht nach der Sinterung mit (a) 30 % Feststoff, (b) 34 % Feststoff und (c) 38 % Feststoff.

Nach der Beschichtung und dem Sintern eines gradierten Elektrolyten auf den Probenreihen, wurden diese hinsichtlich ihrer Leckraten quantifiziert. Die Charakterisierung der spezifischen Leckraten der untersuchten Probenreihen in Tabelle 4-13 zeigen große Leckagen die über dem geforderten Schwellwert von 7×10^{-4} (hPa dm³)/(s cm²) gegenüber dem Prüfgas Luft bei 100 hPa liegen. Diese Ergebnisse können auf die bei der Oberflächenauswertung detektierten Defekte in der 8YSZ-Funktionsschicht zurückgeführt werden.

Tabelle 4-13: Ergebnisse der Untersuchung der spezifischen Leckraten gegenüber dem Prüfgas Luft bei 100 mbar.

Verschiedene	spez. Luft-Leckraten
Oberflächen	$[(\text{hPa dm}^3)/(\text{cm}^2 \text{ s})]^{17}$
TF_1	$2,4 \times 10^{-1} \pm 0,2$
TF_2	$2,8 \times 10^{-1} \pm 0,3$
TF_3	$3,5 \times 10^{-1} \pm 0,5$

Fazit

Mit der Erhöhung des Feststoffanteils konnte die Schrumpfung der foliengegossenen Schichten nur bedingt reduziert werden. Die geringe Reduktion der Schrumpfungseigenschaften konnte auf das leicht veränderte Verhältnis von Feststoff zu Organik in der foliengegossenen Schicht zurückgeführt werden. Die Ergebnisse der Sinterung von aufgedruckten foliengegossenen Schichten aus diesen Schlickern auf dem ITM-Substrat belegten starke Rissbildungen in der Oberfläche der Funktionsschicht. Es kann daher angenommen werden, dass allein die Erhöhung des Feststoffanteils im Schlicker keine ausreichende Anpassung der Schrumpfungseigenschaften der Schichten an das Sinterverhalten des Substrates ermöglicht.

4.2.2.2 Optimierung des Schrumpfungsverhaltens der 8YSZ-Schichten durch Verwendung von verschieden stark kalzinierten Tosoh-Pulvern

Um das Schrumpfungsverhalten der Funktionsschicht weiter abzusenken, wurde, aufbauend auf die dargelegten Ergebnisse der Versuchsreihen mit erhöhtem Feststoffanteil im Schlickersystem (Kapitel 4.2.2.1), versucht, die Sinteraktivität des 8YSZ-Pulvers anzupassen. Diesbezüglich wurden definierte Pulvermengen von 200 g bei unterschiedlichen Temperaturen zwischen 1230 – 1600 °C unter Luftatmosphäre bei einer Heizrampe von 5 K/min und einer Haltezeit von 3 h thermisch ausgelagert. Die Pulvercharge, die bei 1230 °C ausgelagert wurde, diente als Referenz zu den bereits am IEK-1 durchgeführten Versuchen der Kalzination von 8YSZ-Pulvern.

¹⁷ Die SI-Einheit [(hPa dm³)/(cm² s)] entspricht [(mbar l) / s cm²].

Mahlversuche des kalzinierten Pulvers

Alle Proben wurden nach ihrer Wärmebehandlung in Ethanol gelöst und in einem Taumelmischer (System Schulz Willy A Badon Maschinenfabrik Brüssel, Turbula) aufbereitet.

Verwendung fanden, wie in der Aufmahlvorschrift in der SOFC-Technik am IEK-1 vorgesehen, 8YSZ-Mahlkugeln der Größen 1 und 3 mm, sowie den höheren Kalzinationstemperaturen angepasst Mahlkugeln in der Größe von 5 mm, um ein besseres Aufbrechen der Agglomerate (Abbildung 4-28 {a}) in den verschiedenen Stadien von 100 μm bis zur Zielgröße von 1 μm zu gewährleisten.

Die mit dem angepassten Verfahren aufbereiteten Pulver (Abbildung 4-28 {b} und {c}) wurden hinsichtlich ihrer geometrischen Charakteristika untersucht. Die Ergebnisse sind in Tabelle 4-15 hinterlegt. Alle Partikel weisen in Abbildung 4-28 (c) neben der Zielgröße von 1 μm einen Feinanteil im Bereich von 100 nm auf.

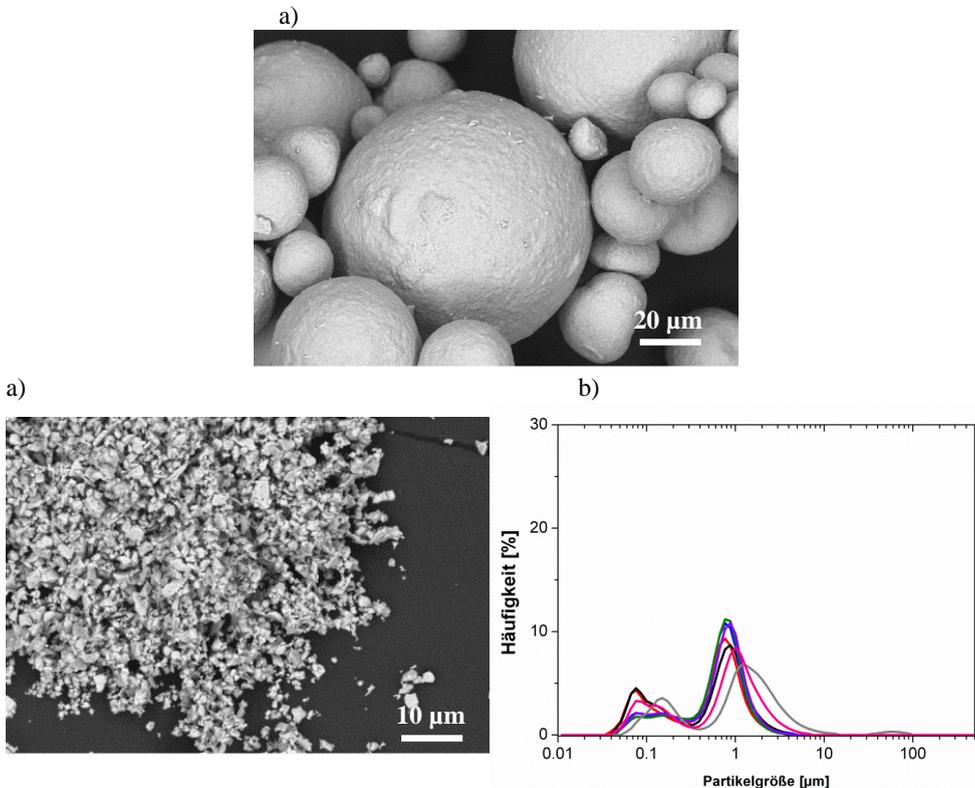


Abbildung 4-28: Exemplarisch (a) die PartikelgröÙengeometrie des bei 1600 °C kalzinierten Tosoh-Pulvers, (b) die Partikelgeometrie des bei 1600 °C kalzinierten und anschließend aufgemahlten Tosoh-Pulvers und (c) die gemessenen PartikelgröÙenverteilungen der Tosoh-Feststoff-Pulver kalziniert bei 1230 °C (rot), 1310 °C (schwarz), 1330 °C (blau), 1350 °C (grün), 1370 °C (lila), 1500 °C (grau) und 1600 °C (pink) nach dem Aufmahlen.

Tabelle 4-14: Charakteristika der aufgemahlene 8YSZ-Pulver mittels Taumelmischer.

Pulvermaterial	Partikelgröße			Spez. Oberfläche	Dichte
	D ₁₀ [µm]	D ₅₀ [µm]	D ₉₀ [µm]	[m ² /g]	[g/cm ³]
TZ-8Y 1230° C kalz.	0,07	0,56	1,13	3,2	6,01
TZ-8Y 1310° C kalz.	0,08	0,7	1,07	2,8	6,0
TZ-8Y 1330° C kalz.	0,07	0,6	1,17	2,6	6,04
TZ-8Y 1350° C kalz	0,07	0,6	1,21	2,8	6,22
TZ-8Y 1370° C kalz	0,07	0,6	1,3	2,9	6,13
TZ-8Y 1500° C kalz.	0,12	1,1	3,21	2,6	6,11
TZ-8Y 1600° C kalz.	0,08	0,79	1,85	2,5	6,1

Gießversuche

Zur Untersuchung des Einflusses der Kalzinationstemperatur der aufgemahlene Feststoffpulver auf das Schrumpungsverhalten der foliengegossenen Funktionsschichten wurden ausgehend vom bei 1230 °C kalzinierten und aufgemahlene Pulver von der Firma Tosoh Schlicker mit unterschiedlichen kalzinierten Feststoffen untersucht, deren Zusammensetzungen in Tabelle 4-15 hinterlegt sind.

Tabelle 4-15: Zusammensetzung der Schlicker zur Bestimmung des Einflusses der Kalzinationstemperatur des Feststoffes auf die Schrumpfungseigenschaften.

Name	Schlickeransätze				
	KT_1	KT_2	KT_3	KT_4	KT_5
Einheit	[Ma.%]				
Kalzinationstemperatur	1230 °C	1310°C	1370 °C	1500 °C	1600 °C
8YSZ kalz. Tosoh	81,6				
Methylethylketon	8,52				
Ethanol	4,39				
Nuosperse FX9086	0,61				
Solusol S-2075	1,22				
PVB B-98	2,45				
PEG 400	1,22				

Rheologie

Teile der aufbereiteten Schlickeransätze wurde für Rheologieuntersuchungen entnommen. Ziel war die Bestimmung des Einflusses des bei unterschiedlichen Temperaturen kalzinierten Feststoffpulvers auf die Viskosität und somit auf das Ergebnis der späteren Abgüsse zu ermitteln.

Die exemplarisch in Abbildung 4-29 für die Schlicker KT_1 bis KT_5 dargestellten Messungen zeigen, dass alle verwendeten Schlicker in etwa gleichartige strukturviskose Eigenschaften bei 20 °C aufweisen. Bei höheren Temperaturen von 25 bzw. 30 °C werden vergleichbare Tendenzen beobachtet. Diese Ergebnisse korrelieren mit den

Partikelgrößenuntersuchungen bei denen auch eine leichte Schwankung der Aufmahlergebnisse nachgewiesen werden konnte.

Die Schlicker wurden korrelierend zu den Ansätzen aus Kapitel 4.2.1.1 unter zwei Parametersätzen auf der Versuchsfoliengießbank abgegossen und getrocknet. Die Abgüsse der Schlicker KT_1 bis KT_5 zeigten bei allen Ansätzen keine nennenswerten Fehler wie Schlickerhautbildung oder makroskopische Risse im System.

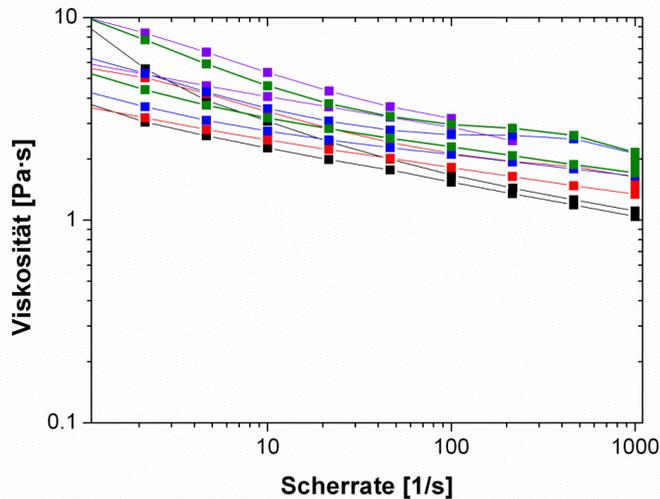


Abbildung 4-29: Darstellung der Viskositätsmessung der Schlicker KT_1 (schwarz), KT_2 (lila), KT_3 (rot), KT_4 (blau), KT_5 (grün) zur Bestimmung des Temperatureinflusses als Funktion der Scherrate.

Schrumpfunguntersuchung

Die Proben wurden hinsichtlich der Schrumpfungseigenschaften während der Sinterung 90° zur Gießrichtung der foliengegossenen Schichten untersucht (Abbildung 4-30). Die Probenreihen, deren Feststoffe bei 1230°C bzw. 1310°C kalziniert wurden (KT_1 und KT_2), weisen deutlich höher ausgeprägte Schrumpfungen im Vergleich zu den Proben der Probenreihen auf, deren Feststoff bei 1500°C bzw. 1600°C kalziniert wurde (KT_4 und KT_5). Diese beobachtete Tendenz kann auf die Kalzinationstemperaturen und damit reduzierte Sinteraktivität aufgrund der Reduktion von Korngrenzen innerhalb der höher kalzinierten Pulver und damit einer geringeren Korngrenzen-Diffusion innerhalb der verwendeten Feststoffpulver zurückgeführt werden. Die Schrumpfung der foliengegossenen Schichten konnte somit um ca. 50 % reduziert werden.

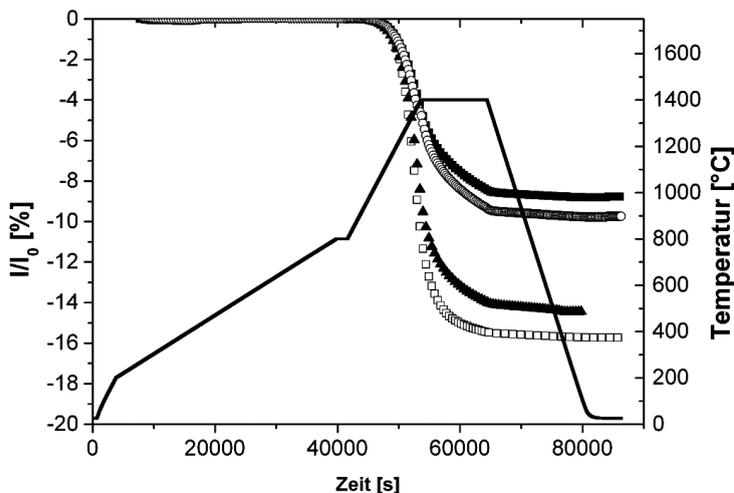


Abbildung 4-30: Exemplarische graphische Darstellung der Untersuchung der freien Schumpfung der foliengegossenen Schichten 90 ° zur Gießrichtung aus den Feststoffpulvern kalziniert bei 1230°C (blau), 1310 (grün), 1500 (orange) und 1600 (rot) bei der Elektrolytfinaltemperatur 1380 °C 3h.

Halbzellenherstellung mit foliengegossenen Funktionsschichten

Zur irreversiblen Verbindung der aus den Versuchsreihen KT_1 bis KT_5 foliengegossenen Funktionsschichten mit dem ITM-Substrat wurde die in Kapitel 4.2.1.2 untersuchte und vorgestellte Thermokompression verwendet. Danach wurden die Proben bei 500 °C für 2 h entbindert und anschließend unter reduzierender H₂-Atmosphäre bei 1380 °C für 3 h gesintert. Die Proben zeigten nach der irreversiblen Verbindung, nach der Entbindung und der Sinterung keine makroskopischen Besonderheiten.

Oberflächencharakterisierung bezüglich von Defekten

Die Charakterisierung der Oberfläche der Probenreihen erfolgte mit Hilfe des in den Kapiteln 3.7.16 und 0 dargelegten Oberflächenauswertungsverfahrens.

Die Ergebnisse der Oberflächenuntersuchungen sind exemplarisch für die Probenreihen mit dem am niedrigsten (1230 °C), dem am höchsten (1600 °C) und einem im mittleren Temperaturbereich (1380 °C) kalzinierten Pulver in Abbildung 4-31 dargestellt. Die ausgewerteten Graphen zeigen, dass sich mit Erhöhung der Kalzinationstemperatur des verwendeten Feststoffpulvers zwischen den Proben der Probenreihen KT_1 zu KT_5 die ausgewerteten blau gefärbten Bereiche von ~ 20 µm auf 6,6 µm und der maximale Flankenwinkel von 89 ° auf 88,5 ° in den Auswertungsgraphen reduzieren. Als Erklärungsansatz kann eine Verringerung von größeren Einzeldefekten innerhalb der Oberflächen nach der Sinterung des Halbzellenverbundes herangezogen werden, da mit Erhöhung der Kalzinationstemperatur des Pulvers dessen Sinteraktivität reduziert wurde. Eine weitere Beobachtung ist, dass sich mit der Erhöhung der Kalzinationstemperatur des verwendeten Feststoffpulvers der Bereich der grün und gelb gefärbten Bereiche in X-Richtung des Graphen hin zu größeren Defekten mit längeren Flanken von 1,2 µm auf 2 µm

und in Y-Richtung mit höheren Flankenwinkeln von $87,4^\circ$ auf 88° vergrößern. Auch hierfür kann die Sinteraktivität des Pulvers als mögliche Ursache genannt werden, da mit der Verringerung der Sinteraktivität auch die Versinterung von Oberflächendefekten herabgesetzt wurde. Diese Erklärungsansätze werden durch die Dilatometermessungen aus Abbildung 4-30 bezüglich der Vergleichsproben gestützt, in denen eine Reduktion der Schrumpfungseigenschaften zwischen den am niedrigsten kalzinierten Pulvern und den am höchsten kalzinierten Pulvern von bis zu $\sim 50\%$ nachgewiesen werden konnte.

Auswertungen der Oberflächen (Abbildung 4-31) korrelieren mit diesen Interpretationen. Sie zeigen, dass die Versinterung der Oberfläche mit der Erhöhung der Kalzinationstemperatur abnimmt.

Die Versinterung ist (Abbildung 4-31) bei den Probenoberflächen der Probenreihe KT_5 mit dem bei 1600°C kalzinierten Feststoffpulver am niedrigsten ausgeprägt. In den Oberflächen der Probenreihe wurden keine makroskopischen Rissbildungen wie zuvor bei den anderen Probenreihen festgestellt. Die Oberfläche zeichnet sich aber durch eine gröbere Struktur aus, die auf deren geringere Versinterung hindeutet.

Nach der Abscheidung eines gradierten Elektrolyten auf den Probenreihen und dessen finaler thermischer Behandlung, wurden die Probenreihen hinsichtlich ihrer Leckraten ausgewertet. Die Charakterisierung der spezifischen Leckraten der untersuchten Probenreihen in Tabelle 4-16 zeigen große Leckagen die über dem geforderten Schwellwert von 7×10^{-4} $(\text{hPa dm}^3)/(\text{s cm}^2)$ gegenüber dem Prüfgas Luft bei 100 mbar liegen. Diese Ergebnisse können auf die bei der Oberflächenauswertung detektierten Defekte in der 8YSZ-Funktionsschicht zurückgeführt werden. Die Probenreihe KT_5 weist leicht niedrigere Leckagen auf. Die Reduzierung der Leckage kann zum einem mit der unterdrückten Ausbildung von Rissen in der Oberfläche erklärt werden. Zum anderen erfolgte in der Schicht aufgrund der geringeren Sinteraktivität des Feststoffpulvers eine geringere Verdichtung, die zu einer Oberfläche mit größeren Defekten wie Poren führte. Die Defekte (Poren) konnten mit dem gradierten Elektrolyt aber nicht homogen beschichten und führten zu Leckagen in der Schicht.

Tabelle 4-16: Bestimmung der spezifische Luft-Leckraten der unter reduzierender Atmosphäre ausgelagerten Halbzellen KT_1 bis KT_5 mit aufgepressten foliengegossenen Funktionsschichten.

Verschiedene	spez. Luft-Leckraten
Oberflächen	$[(\text{hPa dm}^3)/(\text{cm}^2 \text{ s})]^{18}$
KT_1	$2,43 \times 10^{-1} \pm 0,02$
KT_2	$3,47 \times 10^{-1} \pm 0,03$
KT_3	$2,58 \times 10^{-1} \pm 0,05$
KT_4	$1,03 \times 10^{-1} \pm 0,01$
KT_5	$4,43 \times 10^{-2} \pm 0,003$

¹⁸ Die SI-Einheit $[(\text{hPa dm}^3)/(\text{cm}^2 \text{ s})]$ entspricht $[(\text{mbar l}) / \text{s cm}^2]$.

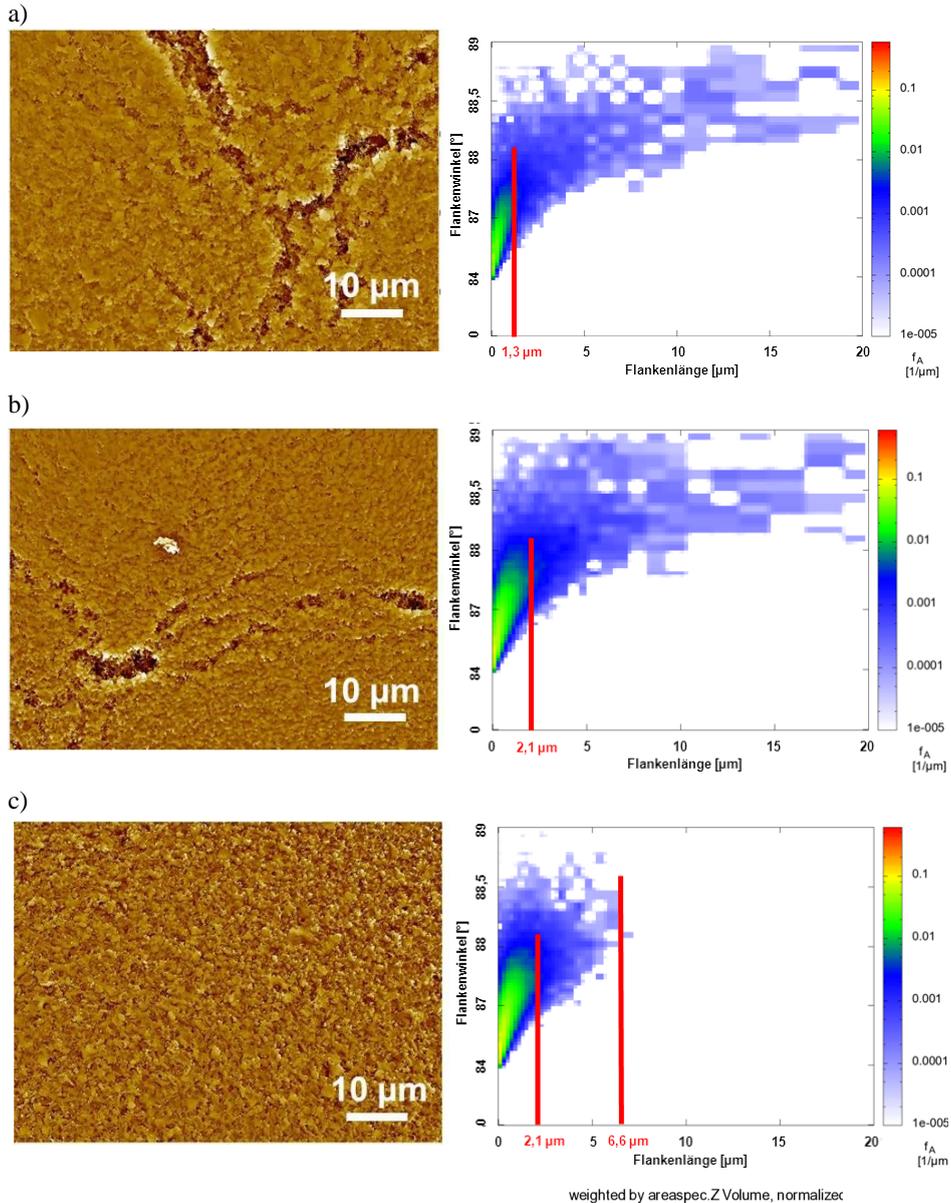


Abbildung 4-31: Exemplarische Darstellung von ausgewerteten Oberflächen von MSC bestehend aus ITM-Träger mit Diffusionsbarrierschicht mit aufgepressten Funktionsschichten, der Probenreihen (a) KT_1, (b) KT_3 und (c) KT_5 hergestellt wurden. Die Proben wurden bei 1380 °C unter reduzierender H₂-Atmosphäre gesintert und untersucht mit Hilfe der Routine aus Kapitel 4.1.

Fazit

Durch eine thermische Vorbehandlung der 8YSZ-Ausgangspulver konnten dessen Sinterereigenschaften verändert werden. Foliengegossene 8YSZ-Funktionsschichten aus bei 1500 bzw. 1600 °C kalzinierten Pulvern zeigten bezüglich ihres Schrumpfungsverhaltens

eine um 50 % gehemmte Schrumpfung gegenüber dem Referenzfolien, die aus bei 1230 °C kalzinierten 8YSZ-Pulver hergestellt wurden. Die Reduktion der Sinterereigenschaften führte auch zu einer veränderten Oberflächenstruktur der auf den ITM-Substraten irreversibel aufgetragenen 8YSZ-Funktionsschichten. Es konnten durch die reduzierten Schrumpfungseigenschaften die eingetragenen Spannungen in das System minimiert und somit die Bildung von makroskopischen Rissen in der Oberfläche unterdrückt werden. Gleichzeitig wurde durch die Veränderung der Eigenschaften der foliengegossenen 8YSZ-Schichten die Sinterung soweit gehemmt, dass eine ausreichende Verdichtung der 8YSZ-Struktur nicht gewährleistet werden konnte. Unterstützt wurde die Hemmung der Sinterung durch das nicht mitschrumpfende ITM-Substrat.

Es kann daher festgehalten werden, dass es möglich war, makroskopisch rissfreie Oberflächen aus foliengegossenen Schichten auf einem ITM-Substrat irreversibel aufzutragen und diese zu sintern (Versuchsreihe KT_5). Aufgrund ihrer zu geringen Verdichtung und der daraus resultierenden detektierten Defektstrukturen auf der Oberfläche eigneten sich foliengegossene 8YSZ-Schichten mit hoch kalzinierten Pulvern (1500 °C bzw. 1600 °C) nur bedingt als 8YSZ-Vermittlerschicht für den in dieser Arbeit verwendeten Sol-Gel-Elektrolyten.

4.2.2.3 Schlickerentwicklung für 8YSZ/Ni(O)-Anodenfunktionsschicht

Zur Herstellung von Ni/8YSZ- foliengegossenen Funktionsschichten für die Verwendung als Anodenfunktionsschicht auf ITM-Substraten wurden, aufbauend auf den zuvor dargelegten Ergebnissen mit unterschiedlich kalzinierten 8YSZ-Pulver, Anodenschlicker aus bei 1600 °C kalzinierten 8YSZ Pulver und metallischem Nickel hergestellt. Als Referenz diente ein Anodenschlickeransatz aus dem gleichen 8YSZ Pulver mit Nickeloxid, wie er bei foliengegossenen Zellen verwendet wird. Die Zusammensetzung der Ansätze ist in Tabelle 4-17 hinterlegt.

Tabelle 4-17: Zusammensetzung der aufbereiteten Anodenschlicker. (Der Name der Referenzprobenreihe ist kursiv und fett hinterlegt.)

Name	Schlickeransätze	
	AS_1	AS_2
Einheit	[Ge.%]	
8YSZ kalz. 1600°C	16,32	
Tosoh		
NiO-Baker	65,28	0
NF41 (met. Ni)	0	65,28
Methylethylketon	5,22	
Ethanol	2,69	
Nuosperse FX9086	0,38	
Solusolv S-2075	0,75	
PVB B-98	1,50	
PEG 400	0,75	

Rheologie

Rheologieuntersuchungen an den aufbereiteten Schlickern wurden für die Temperaturbereiche 20 bis 30 °C durchgeführt. In Abbildung 4-32 ist exemplarisch die Viskosität als Funktion der Scherrate für beide Probenreihen dargestellt.

Die Ergebnisse zeigen, dass der Schlicker AS_2 eine höhere Empfindlichkeit gegenüber der Scherrate aufweist als der Schlicker AS_1, sodass mit Erhöhung der Scherrate seine Viskosität stärker abnimmt. In dem für das Abgießen wichtigen Scherratenbereich 20 bis 35 1/s liegt die Scherrate des Schlickers AS_2 um ca. den Faktor 2 niedriger als beim Schlicker AS_1.

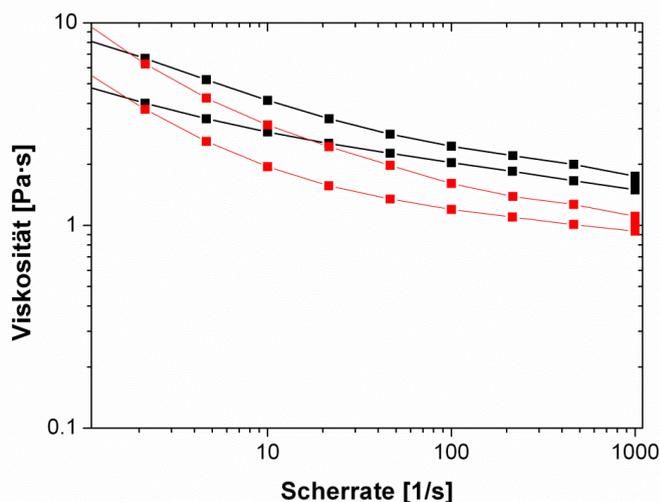


Abbildung 4-32: Darstellung der Viskositätsmessung der Schlicker AS_1 (schwarz) und AS_2 (rot) zur Bestimmung des Einflusses des Nickelpulvers als Funktion der Scherrate bei 20 °C.

Abgüsse aus den Schlickeransätzen auf der Versuchsfoliengießbank zeigten keine besonderen Vorkommnisse bezüglich Rissbildung oder Trocknungshautbildung. Bei gleicher Spalthöhe beim Abgießen waren ein leicht stärkeres Verlaufen der Abgüsse aus der Probenreihe AS_2 und eine etwas dünner ausgebildete Schicht im Vergleich zu AS_1 festzustellen.

Schrumpfunguntersuchung

Zur Untersuchung der maximalen Schrumpfung wurden Proben der Probenreihe AS_2 90 ° zur Gießrichtung der foliengegossenen Schichten ausgeschnitten und hinsichtlich ihrer Schrumpfungseigenschaften charakterisiert. Die Proben wurden zum Schutz vor Oxidation unter Ar4%H₂ Atmosphäre statt Luftatmosphäre ausgelagert. Eine Oxidation würde das Messergebnis angesichts der zu erwartenden Volumenzunahme verfälschen. Die untersuchten Probenreihe zeigt in Abbildung 4-33 eine deutlich stärker Längenabnahme als Funktionsschichten aus reinem bei 1600 °C kalzinierten 8YSZ-Pulver (Abbildung 4-30). Diese Beobachtung kann mit der höheren Sinteraktivität des Nickelpulvers erklärt werden, welches einen dominanten Anteil am Feststoffpulver ausmacht. Die Proben der Probenreihe

AS_2 zeigt außerdem eine starke Sinteraktivität bei moderaten Temperaturen von ~ 400 °C. Diese Ergebnisse korrelieren mit Schrumpfungsforschungen an Presslingen, die aus reinem metallischen NF41-Nickel-Pulver und aus Mischungen mit bei 1240 °C kalzinierten 8YSZ-Pulvern bereits für Untersuchungen für Siebdruckpastenzusammensetzungen am IEK-1 durchgeführt wurden. Auch in ihnen konnte eine zweistufige Längenabnahme beobachtet werden: Die erste bei moderaten Temperaturen von $300 - 400$ °C und eine zweite leichte Schrumpfung bei knapp unter 1000 °C.

Zur Reduktion der Sinteraktivität wurde das metallische Nickelpulver einer Wärmebehandlung bei 800 °C bzw. 1300 °C unterzogen. Diese führte zu einer starken Versinterung des Pulvers, das mit dem im Kapitel 4.2.2.2 beschriebenen Verfahren zur Einstellung einer mittleren Partikelgröße im Bereich von ~ 1 μm -Bereich nicht aufgemahlen werden konnte. Daher musste von einer Kalzination des Nickelpulvers in einem für die Reduktion der Sinteraktivität interessanten Temperaturbereich abgesehen werden.

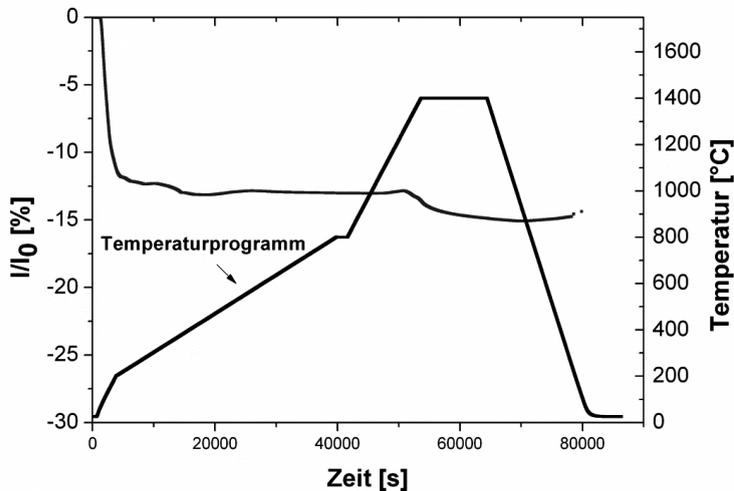


Abbildung 4-33: Graphische Darstellung der Untersuchung der freien Schrumpfung von einer foliengegossenen Schicht 90° zur Gießrichtung aus den Feststoffpulvern 8YSZ kalziniert bei 1600°C und mit Ni bei der Elektrolytfinaltemperatur 1380°C 3h.

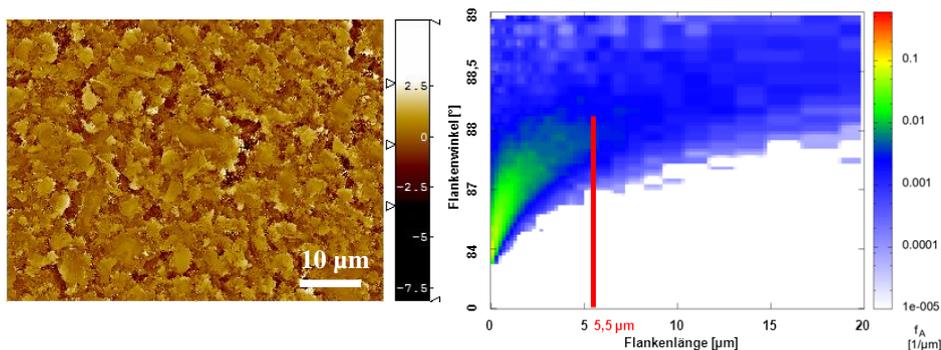
Die foliengegossenen Funktionsschichtenreihen AS_1 und AS_2 wurden - wie zuvor in Kapitel 4.2.1.2 beschrieben - mit Hilfe der Thermokompression irreversibel verbunden. Danach wurden die Proben bei 500 °C für 2 h entbindert und unter reduzierender H_2 -Atmosphäre bei 1380 °C für 3 h gesintert.

Oberflächencharakterisierung bezüglich von Defekten

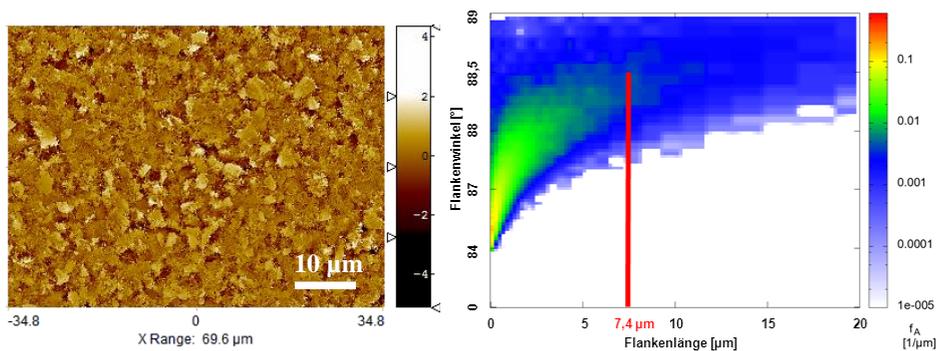
Zur Untersuchung der Oberflächen der Probenreihen wurde die in Kapitel 3.7.16 und 0 dargelegten Oberflächenauswertungsverfahren verwendet. Die Auswertung ergab für beide Reihen ein vergleichbares Ergebnis. In beiden Fällen (Abbildung 4-34) werden vermehrt große Defekte, zumeist makroskopische Rissbildungen nach der Sinterung festgestellt. Auch

die rot, gelb und grün gefärbten Bereiche weisen eine maximale Flankenlänge von mehr 5,5 μm bzw. 8,1 μm auf und können somit mit einem Sol-Gel-Elektrolyten als nicht beschichtbar angesehen werden. Als Erklärungsansatz kann der prozentual hohe Anteil von thermisch aktiverem Nickelpulver im Feststoff angesehen werden. Das bei 1600 $^{\circ}\text{C}$ kalzinierte 8YSZ Pulver stellt mit 20 % Ma im Feststoff nur einen geringen Anteil, sodass die reduzierte Sinterungsaktivität nicht so stark in den foliengegossenen 8YSZ-Schichten ausgeprägt ist. Die Auswertungen der Oberflächen (Abbildung 4-34) korrelieren mit den Ergebnissen der Schrumpfungsuntersuchungen bei denen ebenfalls eine stärkere Längenabnahme der Probe charakterisiert wurde.

a)



b)



weighted by areaspec.ZVolume, normalized

Abbildung 4-34: Exemplarische Darstellung von ausgewerteten foliengegossenen Anodenoberflächen (a) NiO/8YSZ und (b) mit Ni/8YSZ, die irreversible mit einem ITM-Träger verbunden wurden. Die Proben wurden bei 1380 $^{\circ}\text{C}$ unter reduzierender H_2 -Atmosphäre gesintert und untersucht mit Hilfe der Routine aus Kapitel 4.1.

Leckratenbestimmung

Die Ergebnisse der Leckratenuntersuchung gegenüber dem Prüfgas Luft bei 100 mbar in Tabelle 4-18 zeigen bei beiden Anodenfunktionsschichtansätzen hohe Leckagen auch bei der finalen Elektrolytsintertemperatur von 1380 $^{\circ}\text{C}$ unter reduzierender H_2 -Atmosphäre. Hohe Leckraten sind ein wichtiger Parameter für Anodenschichten, um eine ausreichende Gasversorgung beim Zellbetrieb zu gewährleisten.

Tabelle 4-18: Bestimmung der spezifische Luft-Leckraten von foliengegossenen Anodenfunktionsschichten gesintert unter reduzierender H₂-Atmosphäre bei 1380°C.

Verschiedene	spez. Luft-Leckraten
Oberflächen	[(hPa dm ³)/(cm ² s)] ¹⁹
AS_1	7,16 x 10 ⁻¹ +/- 0,02
AS_2	6,87 x 10 ⁻¹ +/- 0,04

8YSZ Vermittler auf foliengegossenen Anodenfunktionsschichten

Zur Abscheidung eines 8YSZ-Sol-Gel-Elektrolyten auf einer Halbzelle mit einer foliengegossenen Anodenfunktionsschicht wurden drei Variantenansätze untersucht, die in Tabelle 4-19 hinterlegt sind.

Verwendet wurden Proben mit der Geometrie 37,5 x 37,5 mm. Die Versuchsreihe VA_1 beleuchtete den Ansatz, die 8YSZ-Vermittlerschicht und die Anodenfunktionsschicht direkt sequenziell abzugießen und den Schichtverbund nach der irreversiblen Verbindung mit dem ITM-Substrat zu sintern. Der zweite und dritte Ansatz, VA_2 und VA_3, bestanden aus einem ITM-Substrat mit einer irreversibel verbundenen foliengegossenen Anodenfunktionsschicht. Der Halbzellenverbund wurde bei 1180 °C unter reduzierender Atmosphäre gesintert. Nach der thermischen Auslagerung wurde eine 8YSZ-Vermittlerschicht mittels VSG (VA_2) bzw. Siebdruck (VA_3) abgeschieden.

Tabelle 4-19: Aufbau der Versuchsreihen zur Abscheidung eines Sol-Gel-Elektrolyten auf Halbzellen mit ITM-Substrat und foliengegossener Anodenfunktionsschicht.

Probenreihe	VA_1	VA_2	VA_3
Träger	ITM		
DBL	CGO		
Siebdruck	Met. Ni/8YSZ kalz. 1230		
foliengegossene Anodenfunktionsschicht	Met. Ni/8YSZ kalz. 1600		
8YSZ-Vermittler	8YSZ kalz. 1600 foliengegossen	8YSZ kalz. 600 VSG	8YSZ kalz. 1230 Siebdruck
Gradierter Elektrolyt	8YSZ-Sol-Gel		

Oberflächencharakterisierung und Leckraten

Nach der Sinterung bei 1180 °C unter reduzierender Atmosphäre wurden die Oberflächen der Vermittlerschichten mit Hilfe der in Kapitel 3.7.16 und 0 dargelegten Prozedur hinsichtlich der kritischen Flanken der Poren charakterisiert.

Die ausgewerteten Oberflächen der Probenreihe VA_1 (Abbildung 4-36) zeigen im Vergleich zu VA_2 und VA_3 deutlich größere kritische Flankenbereiche von Defekten. Die rot, gelb und grün gefärbten Bereiche, weisen eine maximale Flankenlänge von ~ 2,4 µm bei einem maximalen Winkel von 88,3° auf. Blau gefärbte Bereiche, die Einzeldefekte symbolisieren, werden bei kritischen Flankenlängen über 10 µm bestimmt. Oberflächennachuntersuchungen

¹⁹ Die SI-Einheit [(hPa dm³)/(cm² s)] entspricht [(mbar l) / s cm²].

(Abbildung 4-35) zeigen vereinzelte große Risse innerhalb der 8YSZ-Vermittlerschicht. Diese lassen aufgrund ihrer Tiefe darauf schließen, dass sie in der Anodenschicht ihren Ursprung hatten und in der Vermittlerschicht weiterliefen. Ein Erklärungsansatz dafür ist die hohe Sinteraktivität des verwendeten metallischen Nickelpulvers in der Anodenschicht, die zu Rissbildungen auf dem nichtschumpfenden Substrat führen kann.

Die Auswertung der Oberfläche der Probenreihe VA_2 mit einer VSG-Vermittlerschicht zeigt vereinzelte kleine Rissbildungen nach der Sinterung in der Oberfläche (Abbildung 4-36). Die rot, grün und gelb gefärbten Bereiche bei den Probenreihen Va_2 und VA_3 weisen eine maximale Flankenlänge von $< 1 \mu\text{m}$ und einen maximalen Winkel von $87,3$ (VA_2) bzw. 87° (VA_3) auf. Die blau gefärbten Bereiche zeigen bei VA_2 eine maximale Flankenlänge von $\sim 4,6 \mu\text{m}$. Die blau gefärbten Bereiche von VA_3 sind deutlich geringer ausgeprägt mit einer maximalen Länge von $1,4 \mu\text{m}$ und einem maximalen Winkel von 88° . Ein Erklärungsansatz für die geringere Rissbildung als bei der Probenreihe VA_1 ist, dass die Sintereigenschaften der Anodenfunktionsschicht dieser Systeme schon gehemmt waren, da die Anode vor der Beschichtung bei 1180°C unter reduzierender H_2 -Atmosphäre (vor)gesintert wurde.

Als Erklärungsansatz dafür, dass die Abdeckung mit dem 8YSZ-VSG-Vermittler nicht vollständig homogen erfolgte, kann der sehr defektreiche foliengegossene Anodenfunktionsschichtuntergrund angesehen werden. Wie im Kapitel zuvor dargelegt, kam es in der Anode zur Defektbildung auf Grund der hohen Sinteraktivität des verwendeten metallischen Nickelpulvers im Feststoff. Die besseren Ergebnisse der Siebdruckschichten konnten mit einer dreifach gedruckten 8YSZ-Schicht erzeugt werden.

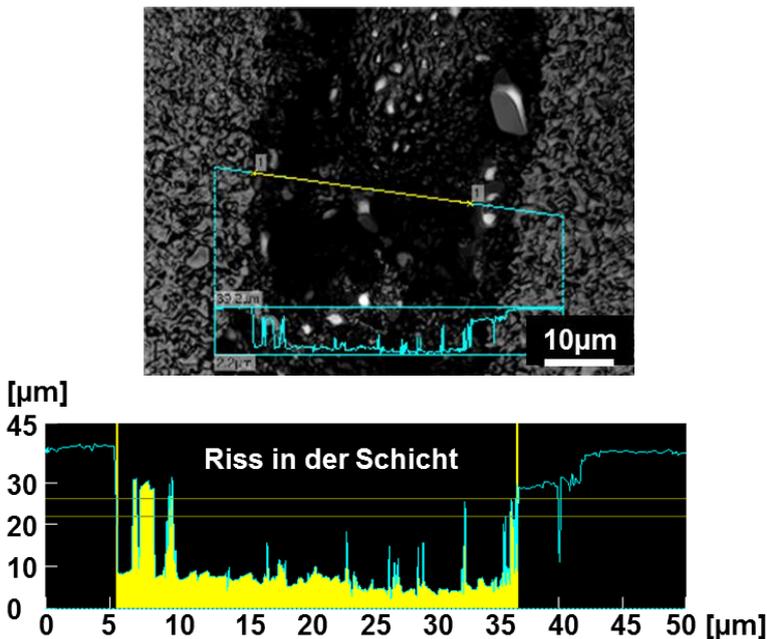


Abbildung 4-35: Detektierter Riss in der sequenziell gegossenen Anoden- und Vermittlerschicht irreversibel verbunden mit dem ITM-substrat nach der Sinterung bei 1380°C .

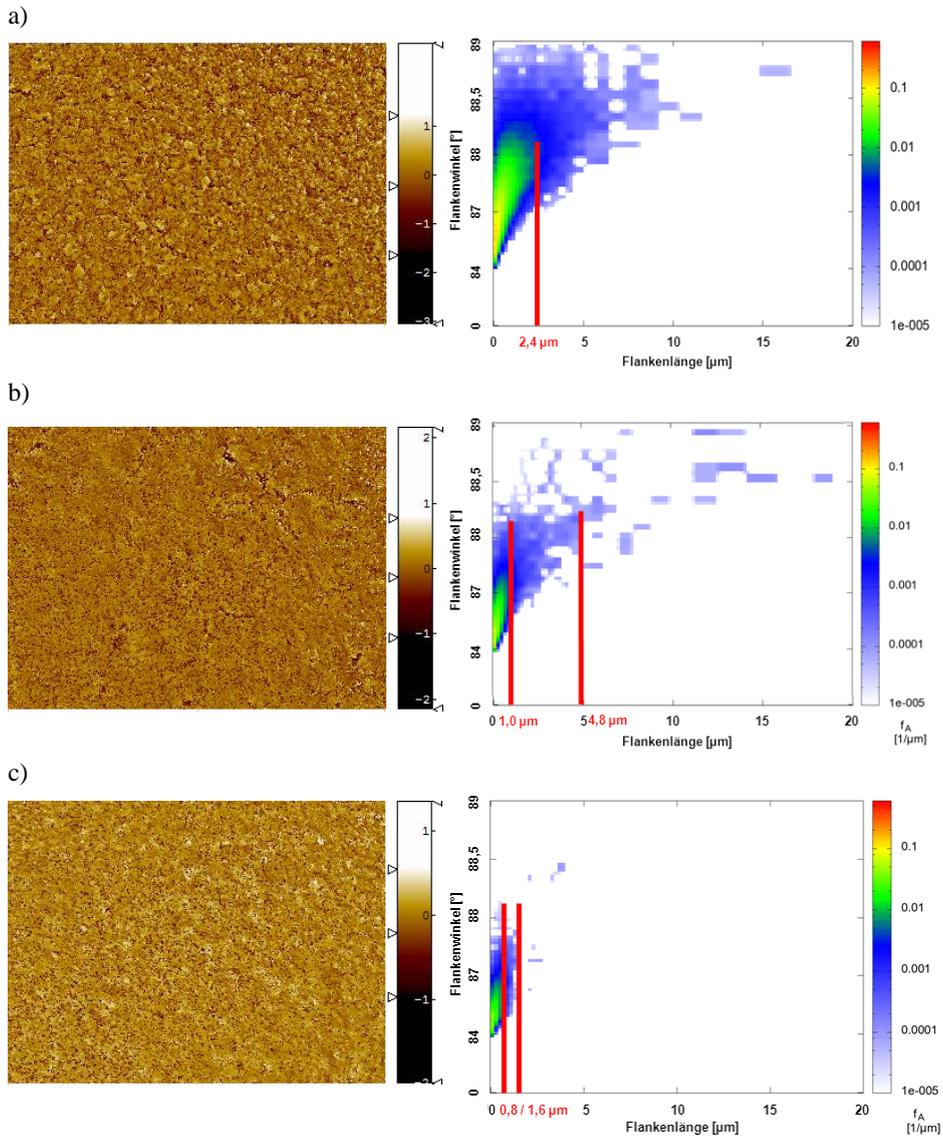


Abbildung 4-36: Oberflächenauswertung untersucht nach der Routine aus Kapitel 4.1 von exemplarischen Vermittleroberflächen, die auf Halbzellen bestehend aus einem ITM-Substrat mit einer foliengegossenen Anodenfunktionsschicht mittels (a) sequentielles Foliengießen, (b) VSG und (c) Siebdruck abgeschieden wurden.

Zur Überprüfung, inwieweit ein dichter gradierter Elektrolyt auf diesen Systemen abgeschieden werden konnte, wurde entsprechend der Darlegungen aus Kapitel 2.4 ein gradierter Elektrolyt abgeschieden und nach der Sinterung bei 1380 °C unter reduzierender H₂-Atmosphäre hinsichtlich seiner Leckrate charakterisiert. Die Ergebnisse sind in Tabelle 4-20 hinterlegt. Sie zeigten, dass nur auf den Proben der Probenreihe AS_2 und AS_3 ein

relativ dichter Elektrolyt abgeschieden werden konnte, der leicht über den geforderten Werten von 7×10^{-4} [(hPa dm³)/(cm² s)] lag. Als Grund für die erhöhten Leckraten bei den Proben der Probenreihe VA_2 kann die nicht komplette Abdeckung der Defekte durch die 8YSZ-Vermittlerschicht und den danach aufgetragenen gradierten Elektrolyten angesehen werden.

Tabelle 4-20: Bestimmung der spezifische Luft-Leckraten von foliengegossenen Anodenfunktionsschichten mit (VA_1) sequenziell gegossener, (VA_2) mittels VSG und (VA_3) Siebdruck hergestellter 8YSZ-Vermittlerschicht und gradierten Sol-Gel-Elektrolyt gesintert unter reduzierender H₂-Atmosphäre bei 1380°C.

Verschiedene	spez. Luft-Leckraten
Oberflächen	[(hPa dm ³)/(cm ² s)] ²⁰
VA_1	$2,38 \times 10^{-1} \pm 0,01$
VA_2	$1,5 \times 10^{-3} \pm 0,001$
VA_3	$9,0 \times 10^{-4} \pm 0,0005$

4.2.3 Fazit foliengegossene Funktionsschichten auf metallischem Substrat

Das Foliengießverfahren ist ein interessantes Verfahren zum Herstellen von großflächigen Funktionsschichten, die für die Massenfertigung in die benötigten Abmessungen zugeschnitten werden können. Es konnte gezeigt werden, dass eine irreversible Verbindung zwischen dem metallischen Träger (in dieser Arbeit ITM-Substrat) mit den foliengegossenen Schichten über Thermokompression reproduzierbar durchgeführt werden konnte, ohne dabei die Oberfläche der Funktionsschicht zu schädigen. Analysen an verschiedenen foliengegossenen 8YSZ-Schichten mit unterschiedlich modifizierten Feststoffpartikeln konnten belegen, dass die Schrumpfungseigenschaften der foliengegossenen 8YSZ-Schichten von ~ 16 % bei 90 ° zur Gießrichtung auf ~ 8 % bei 90 ° zur Gießrichtung reduziert werden konnten. Die ebenso betrachtete Schrumpfung des metallischen Trägers ITM lag bei der finalen Elektrolytsintertemperatur von 1380 °C bei weit unter einem Prozent, sodass das Substrat als nichtschumpfend angesehen werden konnte. Es muss daher davon ausgegangen werden, dass sequenziell foliengegossenen Systeme aus Anode und Vermittler auf metallisch gestützten Zellsystemen nicht ohne Rissbildung gesintert werden können, solange das Substrat keine signifikanten eigenen Schrumpfungseigenschaften aufweist. Es konnte aber in vielversprechenden Versuchen darstellt werden, dass auf einer foliengegossenen Anode mit einer 8YSZ-VSG-Vermittlerschicht bzw. siebgedruckter 8YSZ-Vermittlerschicht relativ dichte gradierte 8YSZ-Sol-Gel-Elektrolyten abgeschieden werden konnten. Die charakterisierten Elektrolyte konnten gegenüber dem Prüfgas Luft bei 100 mbar Leckraten von bis zu $\sim 9 \times 10^{-4}$ (hPa dm³)/(cm² s) aufweisen, die den geforderten 7×10^{-4} (hPa dm³)/(cm² s) für reduzierte metallisch gestützte Zellen sehr nahe kamen. Eine Evaluierung auf Proben der Größe 75 x 75 mm muss aber noch erfolgen. Der Vorteil des Systems mit einer foliengegossenen Anodenschicht liegt darin, dass im Gegensatz zum gradierten siebgedruckten Anodenaufbau, der zur Zeit primär verwendet wird, nur eine thermische

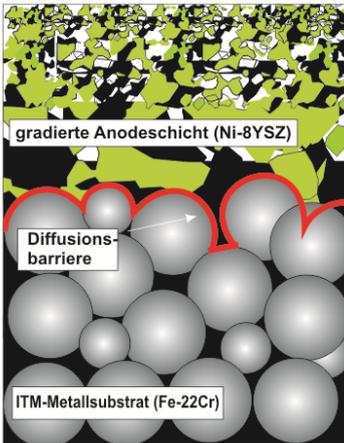
²⁰ Die SI-Einheit [(hPa dm³)/(cm² s)] entspricht [(mbar l) / s cm²].

Auslagerung anstelle von drei thermischen Auslagerungen zur Sinterung der Anode unter reduzierender H_2 -Atmosphäre bei 1180 °C von Nöten ist und somit Zeit und Kosten für Energie und Verbrauchsmaterialien (Gase) reduziert werden können.

4.3 Vermittlerschicht mittels Vakuumschlickerguss

Zur Minimierung der Porengrößen in der Oberfläche wurde auf den Anodenfunktionsschichten eine 8YSZ-Vermittlerschicht aus Pulver der Firma Tosoh aufgetragen. Ohne diese Schicht war eine homogene Abscheidung eines gradierten Sol-Gel-Elektrolyten angesichts zu starker Infiltrationseffekte nicht möglich. Untersucht und evaluiert wurden die Beschichtungsmethode (VSG) unter den Gesichtspunkten der Abscheidung von dünnen 8YSZ-Vermittlerschichten im Bereich von 1–2 μm mit einer homogenen Oberfläche, die sehr kleine Porencharakteristika im Bereich $< 2 \mu\text{m}$ aufwies, um auf ihr einen dichten defektfreien gradierten Sol-Gel-Elektrolyten abzuscheiden. Die Untersuchungen zum Abscheiden von 8YSZ-Vermittlerschichten erfolgten auf MSC-Halbzellen, aufgebaut aus einem ITM-Trägersubstrat mit Diffusionsbarrierschicht und einer siebgedruckten gradierten Anode. Der Aufbau ist in Abbildung 4-37 schematisch dargestellt.

a)



b)

Probenreihe		Pulver	Verhältnis
Anodenfunktionsschicht	Ni/8YSZ	FYT13.0.005H/ TZ-8Y	80/20
Zweite Zwischenschicht	Ni/8YSZ	FYT13.0.005H/ TZ-8Y	65/35
Erste Zwischenschicht	Ni/8YSZ Var. 6	T123/ UT3-ICG	65/35
DBL	CGO	-	-
Träger	ITM	-	-

Abbildung 4-37. Schematischer Aufbau der Verwendeten Halbzellen für die Abscheidungsversuche von 8YSZ-Vermittlerschichten. In Anlehnung an [119].

Die Beschichtung erfolgte, wie in Kapitel 3.2.1 beschrieben, durch das Auftragen von zwei Lagen Nanosuspension. Mit der ersten Schicht sollten zunächst gegebenenfalls vorhandene größere Defekte in der Oberfläche verschlossen werden. Die zweite diente zum Abdecken der Restdefekte. Danach wurden die Proben bei 40 °C an Luft getrocknet und schließlich bei 1180 °C unter reduzierender H_2 -Atmosphäre gesintert.

Oberflächenanalyse der Vakuumschlickergusschichten

Die abgeschiedene 8YSZ-Vermittleroberfläche wurde vor der Auswertung im Hinblick auf Defekte in der Oberfläche mit dem REM sowie mit Hilfe des konfokalen Lasermikroskops

betrachtet. In Abbildung 4-38 sind die Ergebnisse der globalen und lokalen Oberflächenbetrachtung gezeigt. In beiden Mikroskopieauswertungen zeigt die 8YSZ-Vermittlerschicht in der globalen Betrachtung (Abbildung 4-38 {a} und {b}) eine sehr homogene aber wellige Oberflächenstruktur. Die Welligkeit des porösen ITM-Substrats konnte von der gradierten Anode und der 8YSZ-Vermittlerschicht nicht vollständig ausgeglichen werden und pflanzte sich mit jeder aufgetragenen Schicht fort. Bei sehr hoher Auflösung konnten mit beiden Mikroskopsystemen (Abbildung 4-38 {c} und {d}) die immer noch in der Oberfläche vorhandenen Poren der Schicht visualisiert werden. Es zeigt sich eine relativ homogene Verteilung der Poren, die keine sphärischen Strukturen aufweisen. Die Größe der Poren variieren zwischen einem μm bis in den nm-Bereich.

Im direkten Vergleich der Bilder der beiden Mikroskope ist zu erkennen, dass, wie bereits in Kapitel 3.7.16 dargestellt, das konfokale Lasermikroskop im Bereich seiner Auflösungsbeschränkungen kleinere Poren unterhalb von 140 nm nicht mehr detektieren und darstellen kann. Da diese, wie bereits in Kapitel 4.1 dargelegt, als unkritisch angesehen werden, werden diese nicht auflösbaren Informationen hinsichtlich der Frage der Beschichtbarkeit mit dem verwendeten Elektrolytsystem vernachlässigt.

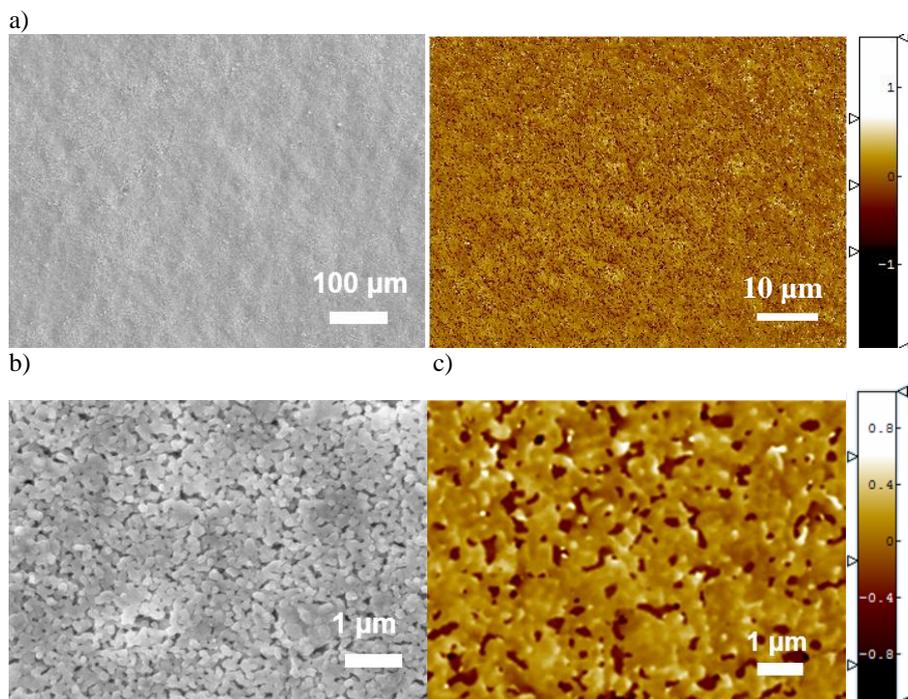


Abbildung 4-38: (a) Globale Betrachtung der abgeschiedenen 8YSZ-Vermittlerschicht mit dem VSG-Verfahren aufgenommen mit dem REM und lokale Betrachtung der abgeschiedene 8YSZ-Vermittlerschichten mit dem VSG-Verfahren aufgenommen mit (b) REM und (c) konfokalen Lasermikroskop.

Die Oberflächenuntersuchung erfolgte anhand der in Kapitel 4.1 vorgestellten Auswertungsroutine und ist in Abbildung 4-39 dargestellt. Die Ergebnisse zeigen, dass im

ausgewerteten Bereich der 8YSZ-Vermittleroberfläche, nur sehr kleine Porenbereiche sichtbar werden.

Die im Verhältnis zur gerasterten Oberfläche einen signifikanten Oberflächenbereich symbolisierenden rot, gelb und grün gefärbten Bereiche weisen eine maximale Flankenlänge von $< 0,4 \mu\text{m}$ mit einem maximalen Flankenwinkel von 87° auf. Die ausgewerteten blau gefärbten Bereiche der Probeoberfläche besitzen eine Flankenlänge von unter $< 1,2 \mu\text{m}$ und haben einen maximalen Winkel von $< 88^\circ$.

Da keine gefärbten Bereiche mit höheren Flankenlängen detektiert wurden, kann davon ausgegangen werden, dass keine unvollständige Abdeckung von zu großen Defekten oder durch Spannungsabbau eine Rissbildung in der 8YSZ-Vermittlerschicht stattgefunden hat. Wiederholungsbeschichtungen und Wiederholungsmessungen zeigten, dass die Schichtgüte der 8YSZ-Vermittlerschicht reproduzierbar hergestellt werden konnte.

Auf diesen Oberflächen wurden zur Evaluierung des Systems gradierte 8YSZ-Sol-Gel-Elektrolyte, die in Kapitel 4.4 näher beschrieben werden, abgeschieden und Leakage-Tests mit dem Referenzgas Luft durchgeführt. Die Ergebnisse der Untersuchung zeigten, dass auf diesen Oberflächen Elektrolyte mit Leckraten kleiner $5 \times 10^{-4} (\text{hPa dm}^3)/(\text{cm}^2 \text{ s})$ reproduzierbar abgeschieden werden konnten.

Daher können Defektinformationen, wie sie in Abbildung 4-39 dargestellt werden, bezüglich der Beschichtung mit einem gradierten 8YSZ Sol-Gel-Elektrolyt als unkritisch eingestuft werden. Die kleinen Defekte werden bei der Elektrolytbeschichtung von den Partikeln der Nanosuspension direkt überdeckt, ohne der Struktur der Oberfläche zu folgen.

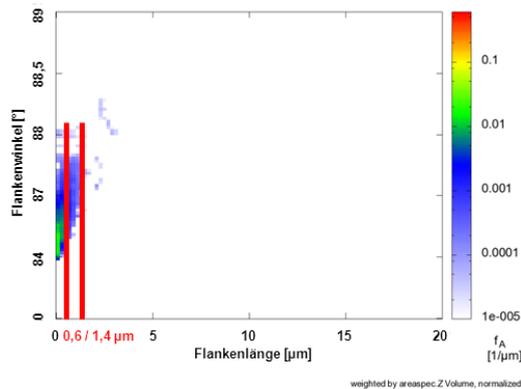


Abbildung 4-39: Ausgewertete Oberfläche einer MSC mit vakuumschlickergegossenen 8YSZ-Vermittlerschicht auf einer siebgedruckten Anode nach der Sinterung bei 1180°C unter reduzierender H_2 -Atmosphäre untersucht mit Hilfe der Routine aus Kapitel 4.1.

4.3.1.1 Variation des Schichtsystems

Nach der Evaluierung des VSG-Verfahrens als geeignete Methode zum Abscheiden von 8YSZ-Vermittlerschichten auf denen ein dichter homogener gradiertes 8YSZ-Sol-Gel-Elektrolyt abgeschieden werden konnte, wurden Untersuchungen hinsichtlich des benötigten Feststoffanteils in Bezug auf die Oberflächengüte durchgeführt. Die Probenreihen sind in Tabelle 4-21 hinterlegt.

Durch eine mögliche Variation sollte geklärt werden, ob der Vermittlerschichtverbund hinsichtlich seiner Schichtdicke reduziert werden könnte, um somit einen dünneren Gesamtelektrolyt abzuscheiden und Beschichtungssuspension einzusparen. Eine Reduktion der Elektrolytschichtdicke würde den ohmschen Widerstand senken und könnte somit zu höheren Leistungen der Zelle führen. Die Proben wurden entsprechend dem in Kapitel 4.4 vorgestellten Verfahren beschichtet und thermisch behandelt. Die bei den Probenreihen verwendeten Parameter sind in Tabelle 4-21 hinterlegt. Die Probenreihe V_V_4 diente als Referenzreihe.

Tabelle 4-21: Versuchsreihen zur Untersuchung der Oberflächengüte von 8YSZ-Vermittlerschichten hergestellt mittels VSG mit unterschiedlich hohen Feststoffanteilen. (Die Referenzreihe V_V_4 ist kursiv hinterlegt.)

Versuchsreihe	Einheit	V_V_1	V_V_2	V_V_3	V_V_4
erste Beschichtung Volumenanteil an 8YSZ-Nanosuspension in 5ml Ethanol	[ml]	0,5			
zweite Beschichtung Volumenanteil an 8YSZ-Nanosuspension in 5ml Ethanol	[ml]	0	0,25	0,375	0,5
Trocknung	[°C]	40			
Sinterung	[°C]	1180			

Oberflächenanalyse der Vakuumschlickergusschichten

Die Probenreihen wurden mit dem konfokalen Lasermikroskop vermessen und die Datensätze mit den Programmen „SPIP“ und „surfacegradscd“ nach der Auswerterroutine aus Kapitel 4.1 aufbereitet. Die Ergebnisse der Auswertung der Versuchsreihen sind in Abbildung 4-40 dargestellt.

Die Probenreihen V_V_2 bis V_V_4 zeigen in Abbildung 4-40 untereinander vergleichbare Ergebnisse bezüglich ihrer Oberflächengüte. Hinsichtlich der ausgewerteten Oberflächen kann für die genannten Probenreihen folglich angenommen werden, dass auf diesen gleichwertig gute Elektrolytschichtverbunde abgeschieden werden können.

Erklären lassen sich diese Beobachtungen damit, dass mit der bisher verwendeten Menge an Feststoff zur Abscheidung einer 8YSZ-Vermittlerschicht nicht nur die darunterliegende Anodenschicht abgedeckt wurde, sondern mit dem überschüssigen Feststoffanteil weitere feinkörnigere Partikelschichten aufgetragen wurden, die für die Oberflächengüte nicht relevant waren. Das überzählige 8YSZ-Material erhöhte somit nur die Dicke der sich ausbildenden 8YSZ-Vermittlerschicht, ohne die Oberflächengüte messbar zu beeinflussen. Die Auswertungen der Probenreihe V_V_1 mit dem geringsten Feststoffanteil zeigen hingegen durchgängig deutlich größere Defekte (kritische Flanken bei den Defekten) an den Oberflächen der Probenreihe. Als Ursache könnte ein zu geringer aufgetragener Feststoffanteil angenommen werden, der dazu führte, dass nicht genug Feststoff zur Homogenisierung der Oberfläche bereitgestellt wurde.

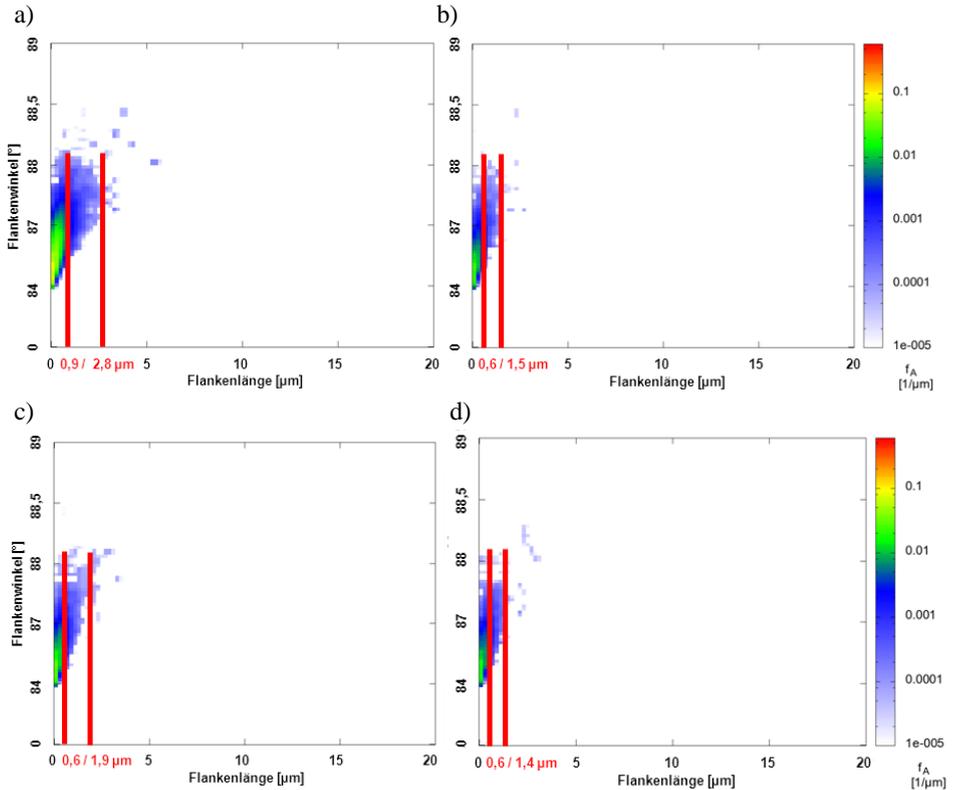


Abbildung 4-40: Ausgewertete Oberflächen von doppelt vakuumgeschlickergegossenen 8YSZ-Vermittlerschicht auf einem ITM-Substrat mit siebgedruckter gradierter Anode in der der Feststoffanteil in der zweiten Beschichtung um (a) 100 % (V_V_1), (b) um 50 % (V_V_2), (c) um 25 % (V_V_3) und (d) 0 % (V_V_4) reduziert wurde. Die Probenreihen wurden bei 1180 °C unter reduzierender H₂-Atmosphäre gesintert und untersucht mit Hilfe der Routine aus Kapitel 4.1.

Querschliffe der Proben zeigen in Abbildung 4-41, dass mit Erhöhung des verwendeten Feststoffanteils die 8YSZ-Vermittlerschichtdicke auf der Anodenoberfläche wuchs. Nur bei Probenreihe V_V_1 kann keine durchgängige abgeschiedene 8YSZ-Vermittlerschicht detektiert werden. Bei der exemplarischen Proben der Probenreihe V_V_2 ist die Schicht relativ dünn ausgebildet, deckt aber die raue Anodenoberfläche komplett ab. Bei den Proben der Probenreihe V_V_3 und V_V_4 kann nur noch das angesprochene Schichtwachstum der 8YSZ-Vermittlerschicht registriert werden.

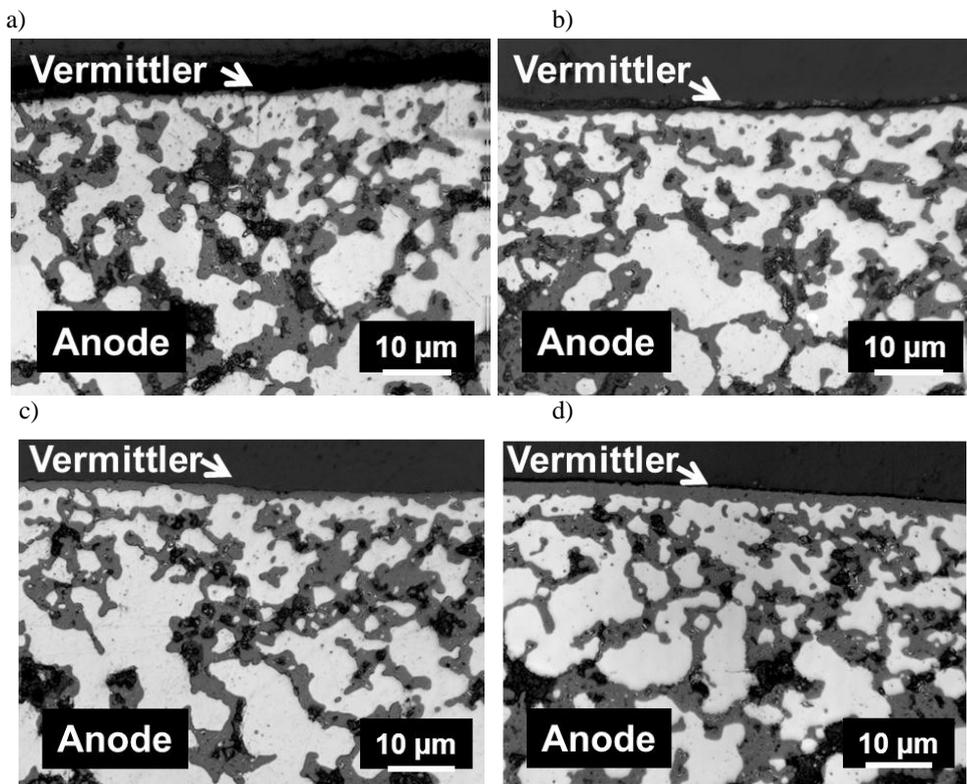


Abbildung 4-41: Exemplarische Querschnitte von Halbzellen mit einer abgeschiedenen 8YSZ-Vermittlerschicht der Probenreihe (a) V_V_1, (b) V_V_2, (c) V_V_3 und (b) V_V_4 nach der Sinterung bei 1180 °C unter reduzierender H₂-Atmosphäre aufgenommen mit dem konfokalen Lasermikroskop.

Oberflächenbetrachtungen der Proben der Probenreihen V_V_1 untermauern die These (Abbildung 4-42), da in ihnen eine inhomogene Topographie detektiert werden konnte, die bei den anderen Probenreihen (V_V_4 exemplarisch in Abbildung 4-42) nicht festgestellt wurde.

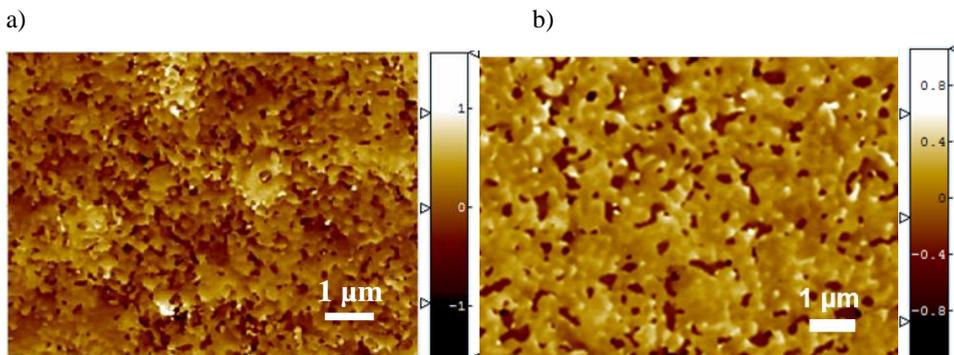


Abbildung 4-42: Exemplarischer defekt in der Oberfläche der Elektrolytschicht abgeschieden auf der 8YSZ-Vermittlerschicht einer Probe der Probenreihe (a) V_V_1 und (b) V_V_4 aufgenommen mit dem konfokalen Lasermikroskop.

Nach der Beschichtung mit einem gradierten 8YSZ-Sol-Gel-Elektrolyten wurden die Proben hinsichtlich ihrer spezifischen Luft-Leckraten bei 100 mbar charakterisiert.

Die Ergebnisse der Lecktests korrelieren mit den Ergebnissen der Oberflächenbetrachtung. Alle Probenreihen mit Ausnahme der Probenreihe V_V_1 zeigen in Tabelle 4-22 durchgehend geringe Luft-Leckagen, die in etwa vergleichbar sind und die geforderten 7×10^{-4} (hPa dm³)/(cm² s) unterschreiten. Nur bei den Proben der Probenreihe V_V_1 können neben den größeren Defekten an der Oberfläche auch erhöhte Leckagen bis zu einem Faktor von 100 detektiert werden. Als Erklärungsansatz kann die Annahme herangezogen werden, dass die detektierte schlechtere Oberflächengüte bei Poren dazu führte, dass kein homogener durchgängiger Elektrolyt abgeschieden werden konnte.

Tabelle 4-22: Spezifische Luft-Leckraten von gradierten Dreischicht-Sol-Gel-Elektrolyten gesintert bei 1380 °C unter reduzierender H₂-Atmosphäre auf 8YSZ-Vermittlerschichten mit unterschiedlichen Feststoffanteilen bei der Abscheidung.

Reduktion Feststoffanteil	spez. Luft-Leckraten
Zweite Schicht	$[(\text{hPa dm}^3)/(\text{cm}^2 \text{ s})]^{21}$
V_V_1	$9,72 \times 10^{-3} \pm 0,011$
V_V_2	$2,25 \times 10^{-4} \pm 0,000023$
V_V_3	$4,47 \times 10^{-4} \pm 0,000056$
V_V_4	$2,34 \times 10^{-4} \pm 0,000083$

4.3.1.2 Variation der Sintertemperatur bezüglich der Dichtigkeit der Schicht

Zur Evaluierung inwieweit eine Verdichtung der mit VSG abgeschiedenen 8YSZ-Vermittlerschichten nach der Sinterung erfolgte, wurden Probenreihen ohne gradierten 8YSZ-Elektrolyt bei unterschiedlichen Temperaturen thermisch behandelt. Die verwendeten Probenreihen entsprachen dem Aufbau der in Kapitel 4.3 und Kapitel 4.3.1.1 vorgestellten Probenreihe V_V_4. Diese wurden bei den Sintertemperaturen 1180 °C bzw. 1380 °C unter reduzierender H₂-Atmosphäre für 3 h ausgelagert. Die Ergebnisse sind in Tabelle 4-23 aufgeführt. Beide Probenreihen zeigen starke Leckagen, die als vergleichbar angesehen werden können. Es kann davon ausgegangen werden, dass die Vermittlerschicht bei den finalen Sintertemperaturen des Elektrolyten nicht dichtgesintert wurde.

Tabelle 4-23: Bestimmung der spezifische Luft-Leckraten der unter reduzierender Atmosphäre ausgelagerten Halbzellen hergestellt entsprechend Variante V_V_4.

Temperatur	spez. Luft-Leckraten
[°C]	$[(\text{hPa dm}^3)/(\text{cm}^2 \text{ s})]^{18}$
1180	$2,54 \times 10^{-1} \pm 0,03$
1380	$1,84 \times 10^{-1} \pm 0,01$

²¹ Die SI-Einheit [(hPa dm³)/(cm² s)] entspricht [(mbar l) / s cm²].

4.3.1.3 Fazit-Vermittlerschicht

Das VSG-Verfahren eignet sich zum Abscheiden von dünnen 8YSZ-Schichten im μm -Bereich auf Halbzellen mit einer gradierten siebgedruckten Anodenstruktur. Für diese Methode konnte belegt werden, dass reproduzierbare Schichten mit einer recht homogenen Oberfläche und einem sehr kleinen Porendurchmesser abgeschieden werden konnten. Die so hergestellten Schichten eignen sich als Untergrund für die weitere Beschichtung der Halbzellen mit einem gradierten 8YSZ-Sol-Gel-Elektrolyten. Aufgrund der gleichbleibenden Oberflächengüte bei Schichten mit geringerem Feststoffanteil ist aus wirtschaftlicher Sicht eine Reduzierung des verwendeten Feststoffpulvers anzustreben. Mit der Reduktion des Feststoffanteils konnten dünnere 8YSZ-Vermittlerschichten abgeschieden werden, die somit zu einer Reduktion der Gesamtelektrolytdicke (8YSZ-Vermittler + gradiertes 8YSZ-Elektrolyt) führten. Ein dünnerer Gesamtelektrolyt fördert die Minimierung des ohmschen Widerstands der Zelle.

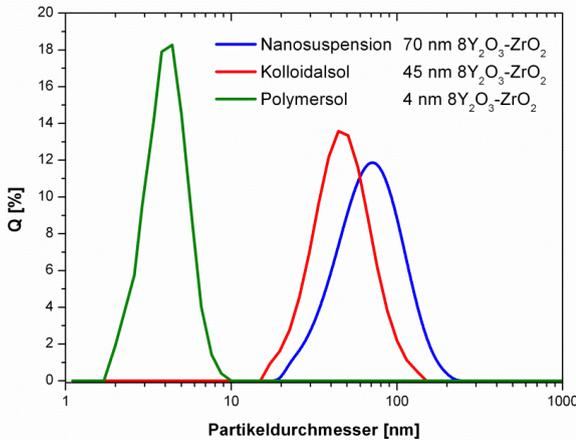
4.4 Elektrolyt-Schichtsystementwicklung

4.4.1 Analyse der Sole und Nanosuspensionen

Im ersten Schritt wurden die Eigenschaften der für die Abscheidung des Elektrolyten verwendeten Sole und Nanosuspension wie Partikelgröße/-verteilung und Viskosität bestimmt. Die Kenntnis der grundlegenden Charakteristika der verwendeten Beschichtungsflüssigkeiten war für das Verständnis der Beschichtung sowie für die Interpretation der Ergebnisse von Relevanz.

4.4.1.1 Partikelgrößenmessung

Die Charakterisierung der Partikelgrößen der für die Sol-Gel-Elektrolyten verwendeten Sole und Nanosuspension ist in Abbildung 4-43 dargestellt. Alle verwendeten Lösungen weisen eine monomodale Verteilung auf. Die Verteilung des 8YSZ-Polymersols kann mit einer Partikelgrößenverteilung zwischen 2 bis 10 nm als eng monomodal beschrieben werden. Die monomodale Partikelgrößenverteilung des 8YSZ-Koloidalsols und der 8YSZ-Nanosuspension zeigen im Vergleich zum Polymersol mit einer Partikelgrößenverteilung von 15 bis 105 nm bzw. 20 bis 250 nm eine breitere Verteilung.



Zusammensetzung	Partikelgröße		
Partikelgröße	D ₁₀	D ₅₀	D ₉₀
	[nm]		
8YSZ Nano.-Susp.	35	70	110
8YSZ Kollo.-Sol	25	45	74
8YSZ Poly.-Sol	2	4	6

Abbildung 4-43: Graphische Darstellung der Partikelgrößenverteilung der hergestellten Nanosuspensionen (blau) und des Kolloidal- (rot) und Polymersols (grün).

4.4.1.2 Rheologie

Die Ergebnisse der Bestimmung der dynamischen Viskositätsmessungen der für die Sol-Gel-Elektrolyten verwendeten Sole und Nanosuspension ist in Abbildung 4-16 gezeigt. In ihr ist die gemessene Viskosität der Suspension gegenüber der Scherrate aufgetragen. Es kann ein scherratenunabhängiges Verhalten festgestellt werden, so dass die untersuchten flüssigen Medien die Eigenschaften eines Newtonschen Mediums erfüllen. Ihre gemessenen Werte liegen im Bereich von 2,4 (Polymersol) bis 2,6 mPa s (Kolloidalsol). Die Viskosität des Kolloidalsols und des Polymersols liegt in einem vergleichbaren Bereich.

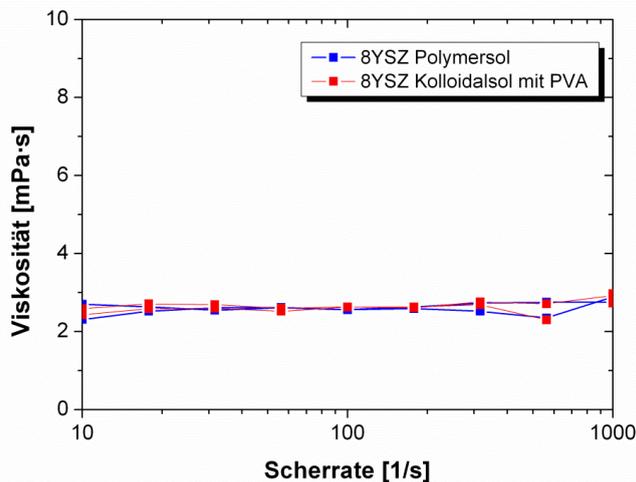


Abbildung 4-44: Die dynamische Viskosität des verwendeten 8YSZ-Kolloidal- (rot) und Polymersols (blau).

4.4.1.3 Thermogravimetrie

Für ein vollständiges Ausbrennen des PVAs bei der Kalzination aus den Suspensionen mussten thermische Auslagerungen an Luftatmosphäre zum besseren Verständnis der maximalen Temperatur durchgeführt werden. Ziel war es einen möglichst niedrigen Temperaturbereich zu wählen, um das Substrat nicht zu lange einer erhöhten Temperatur in oxidierender Atmosphäre auszusetzen.

Dafür wurden Ansätze aus dem Binder PVA mit Nanosuspension bei 50 °C an Luftatmosphäre getrocknet. Zur Bestimmung der benötigten Entbinderungsbedingungen wurden Thermogravimetrieuntersuchungen durchgeführt. Die Ergebnisse für das System Nanosuspension mit dem Binder PVA sind in Abbildung 4-45 bezüglich des Masseverlusts gegenüber der Temperatur aufgetragen. Sie zeigen, dass ab ca. 470 °C trotz der weiteren Erhöhung der Kalzinationstemperatur auf 800 °C keine nennenswerte Massereduktion des Probenmaterials festgestellt werden konnte. Die detektierte Masseabnahme von ca. 47 Ma.% korreliert mit dem theoretisch berechneten Masseverlust, der aus den Aufzeichnungen der Einwiegung mit ca. 40 Ma.% bestimmt wurde. Die geringen Abweichungen lassen sich mit den entsprechenden Probengrößen, der leicht schwankenden Feststoffbeladung bei der Nanosuspensionsherstellung und dem Messfehler der verwendeten Waage erklären. Der hohe Masseverlust beschrieb in etwa das Ausbrennen des Binders (PVA), der ~40 % des Gemisches aus Nanosuspension und Binder ausmachte. Aus den Messergebnissen lässt sich bezüglich der Kalzinationsparameter ableiten, dass für ein vollständiges Ausbrennen der Organik ein Temperaturprogramm bis 500 °C erforderlich ist.

Die Untersuchung bezüglich des Ausbrennens der Organik kann auf das Kolloidalsolssystem übertragen werden, da auch dieses System aus einer Mischung aus Sol und dem Binder PVA besteht.

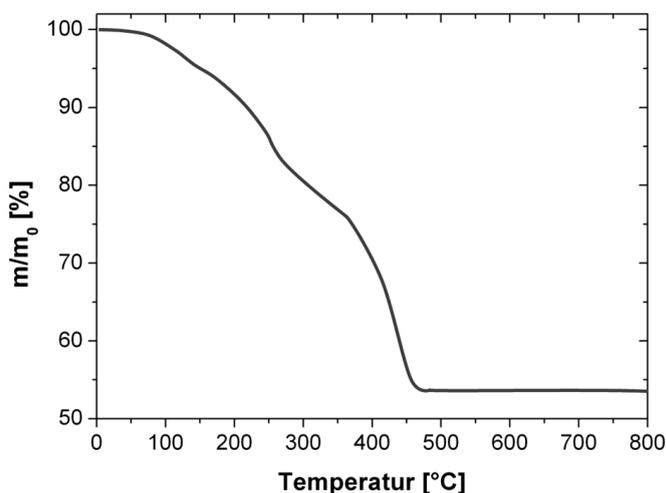


Abbildung 4-45: Graphische Analyse der Thermogravimetrie bezüglich des Entbinderungsprogramms für Schichten aus Nanosuspensionen (grau).

4.4.2 Beschichtung Sol-Gel-Elektrolytschichten (Zweischichtsystem)

4.4.2.1 Zweischichtelektrolyt

Zur Untersuchung der Eigenschaften eines Zweischichtelektrolyten wurden Beschichtungen auf ITM-Substrat des Typs U (ohne Barrierschicht)²² mit einer gradierten 8YSZ/Ni-Anode und einer 8YSZ-Vermittlerschicht durchgeführt. Alle Beschichtungen wurden, um Kontaminationen mit Fremdpartikeln wie Staub etc. zu minimieren, in einem Reinraum der Klasse ISO 6 nach ISO 14644-1 ausgeführt. Ausgehend von den Ergebnissen der Arbeit von F. Han [11] wurde der gradierte Schichtaufbau (Abbildung 4-46) eines Sol-Gel-Elektrolyten von einem anodengestützten Zellsystem auf das metallische Trägersystem übertragen. Der Aufbau der Halbzelle einschließlich der gradierten siebgedruckten Anode ist in Kapitel 3.3 in Abbildung 3-4 dargestellt. Anpassungen erfolgten hinsichtlich des Beschichtungssystems, da auf Grund der leichten Verformung und der hohen Porosität des ITM-Substrates eine Fixierung der Probe und eine homogene Abscheidung der Schicht bei der Verwendung eines Tauchbeschichters nicht gewährleistet werden konnte. Die Beschichtungen der gradierten Elektrolyten wurden mit Hilfe des Rotationsbeschichtungsverfahrens bei einer Ruhezeit von 30 s vor der Rotation des Rotationsbeschichtungsstellers, mit einer Beschleunigung von 50 upm, einer maximalen Drehung von 800 upm und einer Rotationszeit von 60 s abgeschlossen.

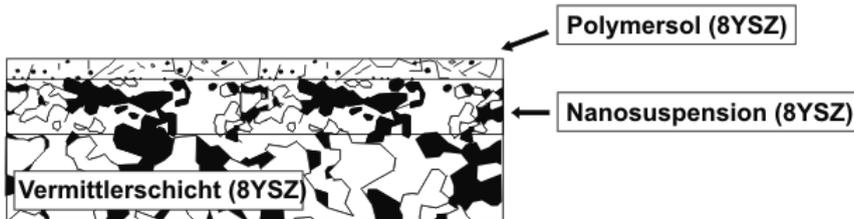


Abbildung 4-46: Schematischer Aufbau des gradierten 8YSZ-Elektrolyten abgeschieden auf einer 8YSZ-Vermittlerschicht.

Der Aufbau des gradierten Elektrolyten besteht neben der porösen 8YSZ-Vermittlerschicht aus einem Schichtverbund, gebildet von einer Doppelschicht einer 8YSZ-Nanosuspension und einer Doppelschicht eines 8YSZ-Polymersols, die auf der im Kapitel 4.3 vorgestellten porösen 8YSZ-Vermittlerschicht abgeschieden wurden (Abbildung 4-46). Die Proben wurden nach jedem Beschichtungsvorgang bei 500 °C für 2 h kalziniert. Final wurde der gesamte Schichtverbund unter reduzierender H₂-Atmosphäre bei 1180 °C gesintert.

Leckratenmessungen

Die Bestimmung der Dichtigkeit des gradierten 8YSZ-Elektrolytschichtsystems erfolgte mit Hilfe des Luft-Leckratenmessgeräts Integra. Die Ergebnisse der Zellen mit einem 2-Schicht-Elektrolyten aufgetragen gegenüber der finalen Sintertemperatur der Elektrolytschichten sind in Abbildung 4-47 dargestellt.

²² Das Typ U Substrat war zu Beginn der Arbeit und während dieser Untersuchungsreihe das Standard-Substrat.

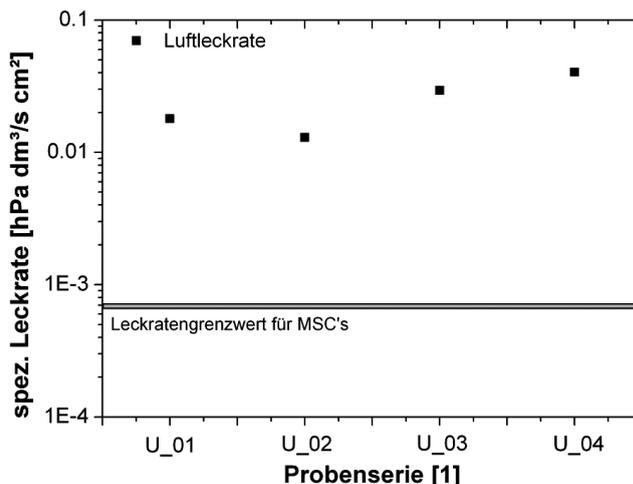


Abbildung 4-47: Graphische Darstellung der spezifischen Luft-Leckraten bei einem Druckunterschied von 100 mbar der reduzierten Probenreihe mit U-Proben (ohne Diffusionsbarriereschicht auf der Substratseite) ausgelagert unter reduzierender H₂-Atmosphäre. (Die SI-Einheit [(hPa dm³)/(cm² s)] entspricht [(mbar l) / (s cm²)].)

Die Ergebnisse zeigen, dass die Proben mit Luftleckraten von $1,5 - 3 \cdot 10^{-2}$ (hPa dm³)/(s cm²) bei einem Druckunterschied von 100 mbar deutlich über dem geforderten Grenzwert liegen. Erklärungsansätze hierfür sind, dass es im Gegensatz zu vergleichbaren Schichtsystemen auf anodengestützten Zellen keine Unterstützung der Verdichtung des Elektrolyten durch ein mitschrumpfendes Substrat gibt. Die Versinterung des gradierten 8YSZ-Elektrolytsystems wird durch das inaktive ITM-Substrat gehemmt. Dieses beobachtete Verhalten korreliert mit den in Kapitel 2.2.3.2 in Grundzügen vorgestellten Ergebnissen, bezüglich freistehender und gehemmter Schrumpfung von Schichten von R. Mücke [77].

Mikrostrukturcharakterisierung

REM-Untersuchungen wurden an Querschliffen von Proben der Probenreihe durchgeführt. Abbildung 4-48 zeigt exemplarisch für die Probenreihe einen Ausschnitt einer MSC-Halbzelle mit dem Bereich gradierten 8YSZ/Ni-Anode ($\sim 8 \mu\text{m}$), 8YSZ-Vermittlerschicht ($\sim 1,5 \mu\text{m}$) und gradiertem 8YSZ-Sol-Gel-Elektrolyt ($\sim 100 - 500 \text{ nm}$). Die gradierte Anodenschicht weist eine hohe nicht geschlossene Porosität auf, die hinsichtlich ihrer Porengröße stark variiert. Die 8YSZ-Vermittlerschicht zeigt ebenfalls eine sehr große Porenbildung, wobei diese bezüglich ihrer sphärischen Ausmaße deutlich kleiner sind als in der Anodenschicht. In der Sol-Gel-Elektrolytschicht können nur vereinzelt Defekte beobachtet werden. Unter Bezugnahme auf die zuvor für die Proben dargelegten Leckratenuntersuchungen kann davon ausgegangen werden, dass die Poren im Gesamtelektrolytsystem- das aus der 8YSZ-Vermittlerschicht und dem gradierten 8YSZ-Sol-Gel-Schichten besteht - nicht geschlossen sind. Die Ergebnisse korrelieren mit den Untersuchungen von R. Mücke [77] bezüglich der untersuchten und beschriebenen gehemmten Schrumpfung, in denen eine Verdichtung von $\sim 90 \%$ festgestellt werden konnte.

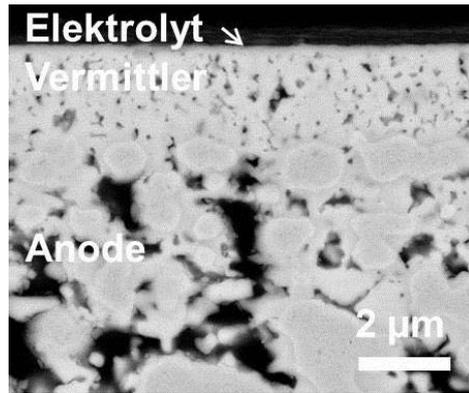


Abbildung 4-48: Querschliff einer MSC-Halbzelle ohne Diffusionsbarriereschicht auf der Anodenseite nach der Sinterung des gradierten 8YSZ-Elektrolyten bei 1180 °C unter reduzierender H₂-Atmosphäre.

4.4.2.2 Verschiedene Sintertemperaturen

Zur Erhöhung der Sinteraktivität der 8YSZ-Vermittlerschicht und des Sol-Gel-Elektrolyten und um der Hemmung der Sinterung durch das nichtmitschrumpfende Substrat entgegenzuwirken, wurde in der folgenden Versuchsreihe die Sintertemperatur variiert. Die Temperatur wurde in zwei Stufen um je 100 °C erhöht. Die Beschichtungsparameter der Halbzellen entsprachen dem in Kapitel 4.4.2.1 vorgestellten Beschichtungsablauf zur Abscheidung eines gradierten 8YSZ-Elektrolytsystem.

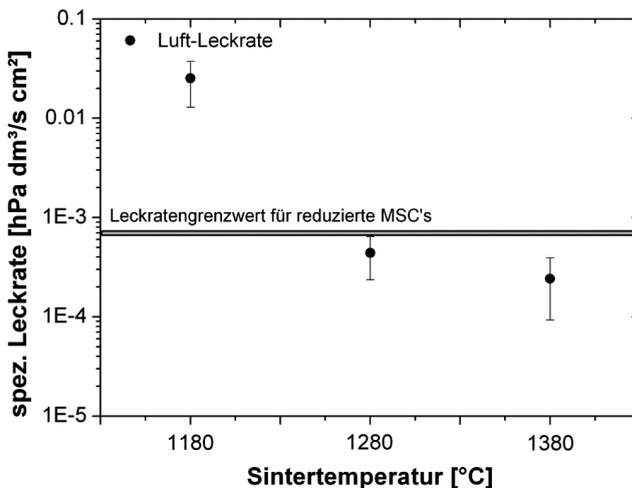


Abbildung 4-49: Graphische Darstellung der Mittelwerte mit Standardabweichung der gemessenen spezifischen Luftleckraten der Versuchsreihen mit reduzierten U-Probenreihen bei einem Druckunterschied von 100 mbar (ohne Diffusionsbarriereschicht auf der Substrateite) ausgelagert unter reduzierender H₂-Atmosphäre. (Die SI-Einheit [(hPa dm³)/(cm² s)] entspricht [(mbar l) / s cm²].)

Die Ergebnisse der gemessenen spezifischen Leckraten sind in Abbildung 4-49 gegenüber der finalen Sintertemperatur aufgetragen und zeigen, dass mit Erhöhung der Sintertemperatur

und somit mit der Erhöhung der Sinteraktivität die Leckagen im Halbzellensystem deutlich abnehmen und schon bei Sintertemperaturen von 1280 °C der geforderte Grenzwert unterschritten wird.

Zur Untersuchung der Veränderung des Halbzellensystems bezüglich ihrer Geometrie und Mikrostruktur wurden diese weiter charakterisiert.

Betrachtung der Verformung

Untersuchungen bezüglich der Verformung der Halbzellen (Abbildung 4-50) zeigen, dass die bei höheren Sintertemperaturen (1280 °C bzw. 1380 °C) ausgelagerten Halbzellen nach der Wärmebehandlung eine stärkere Verformung im Vergleich zu den bei 1180 °C behandelten Proben aufweisen. In Abbildung 4-50 ist exemplarisch für jede Sinterstufe eine Probe gezeigt. Die Ergebnisse der maximalen Verformung der Proben wurden für die Probenreihen ausgewertet und sind in Abbildung 4-51 dargestellt. Anhand der Ergebnisse der maximalen Verformung der einzelnen Halbzellen kann eine Tendenz zwischen der Verformung der Halbzellen und der verwendeten Sintertemperatur und damit der Sinteraktivität der Proben herausgearbeitet werden. Die Verformung der Halbzellen steigt mit Erhöhung der Sintertemperatur relativ gleichmäßig an.

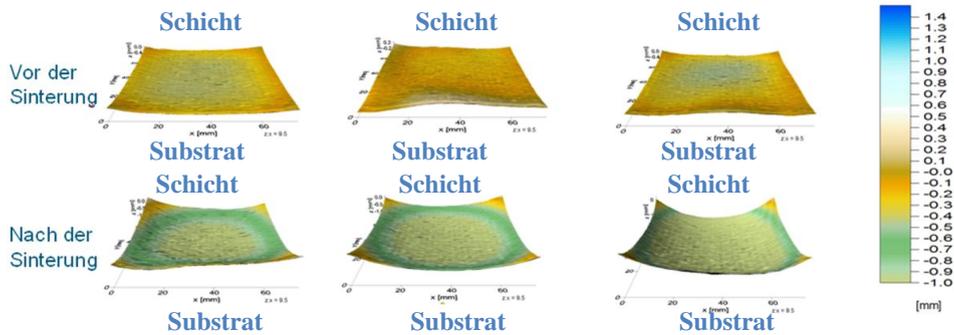


Abbildung 4-50: Graphische Darstellung der Ergebnisse Sinterung von MSCs bei verschiedenen Temperaturen. In der oberen Zeilen sind die Ergebnisse der Analyse der Verformung der Proben vor der Beschichtung und in der unteren Reihe nach der Auslagerung im TT-Ofen unter reduzierender H₂-Atmosphäre dargestellt. Ergebnis (a) zeigt exemplarisch eine Probe nach der Sinterung bei 1180 °C, (b) exemplarisch eine Probe nach der Sinterung bei 1280 °C und (c) exemplarisch eine Probe nach der Sinterung bei 1380 °C.

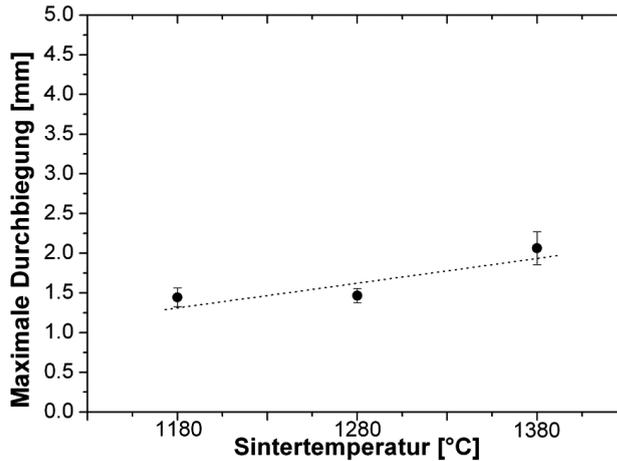


Abbildung 4-51: Graphische Darstellung der Ergebnisse der Untersuchung hinsichtlich des Einflusses der Sintertemperatur des Elektrolyten auf die maximale Verbiegung der Versuchsreihen von Halbzellen der Reihe U (ohne Diffusionsbarrierschicht auf der Substratseite).

Mikrostrukturcharakterisierung

Die großflächigen Oberflächenbetrachtungen der Proben, die mit dem konfokalen Lasermikroskop aufgenommen wurden, sind exemplarisch in Abbildung 4-52 dargestellt. Sie zeigen eine starke Zunahme der Korngrößen (Versinterung) der Elektrolytschicht der Proben mit Erhöhung der Sintertemperatur. Während im Bild (a) die einzelnen Körner noch nicht erkennbar sind, sind diese in Bild (c) sehr stark ausgeprägt. Die Korngrößen der in Bild (b) dargestellten Körner betragen $1,2^{+/-0,19} \times 0,9^{+/-0,04} \mu\text{m}$ und in Bild (c) $3,1^{+/-0,68} \times 4,4^{+/-0,97} \mu\text{m}$. Bild (b) und (c) zeigen außerdem einige kleinere Leerstellen mit einem Durchmesser von bis zu $\sim 1,1 \mu\text{m}$ zumeist an den Korngrenzen, die zu Leckagen innerhalb der Schicht führen.

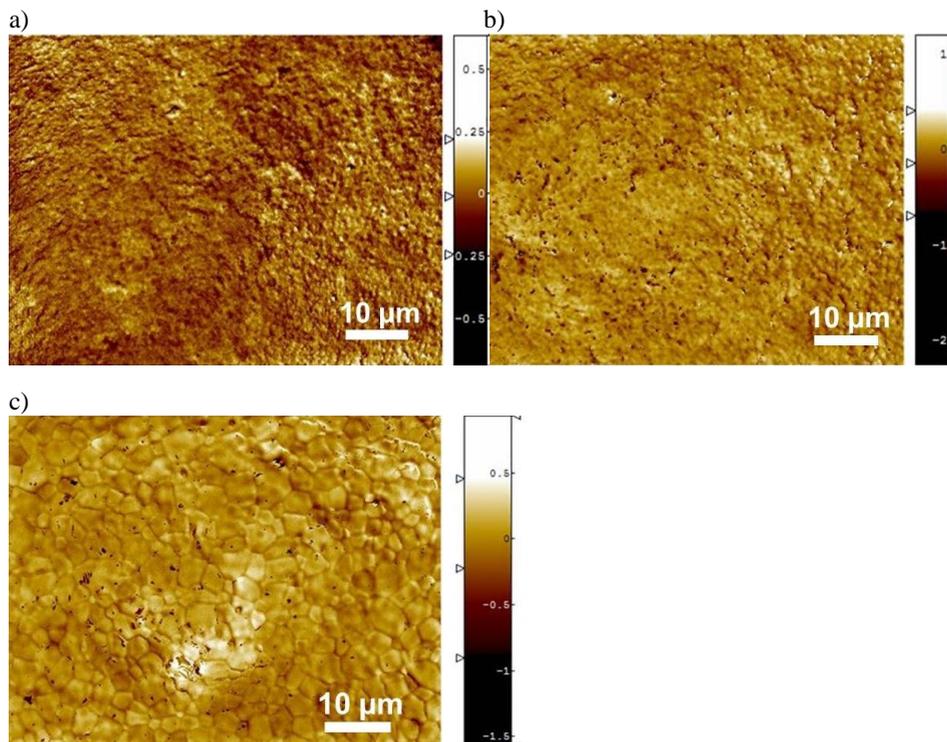


Abbildung 4-52: Oberflächenbetrachtung der Elektrolytschicht nach der Auslagerung bei (a) 1180 °C, (b) 1280 °C und (c) 1380 °C unter reduzierender H_2 -Atmosphäre mit Hilfe des konfokalen Lasermikroskops und der Auswertesoftware SPIP 5.1.3.

Für weiterführende Untersuchungen der Mikrostruktur wurden aus drei Halbzellenreihen Querschliffe präpariert und mit Hilfe des REMs untersucht.

Die Querschliffe zeigen jeweils Ausschnitte von bis einschließlich dem Elektrolyten beschichteten MSC-Halbzellen. In den Ausschnitten erkennt man den oberen Teil der gradierten 8YSZ/Ni-Anode ($\sim 8 \mu\text{m}$) und das Elektrolytsystem bestehend aus der 8YSZ-Vermittlerschicht ($\sim 1,5 \mu\text{m}$) sowie dem gradierten 8YSZ-Sol-Gel-Elektrolyt ($\sim 100 - 300 \text{ nm}$).

Die in Abbildung 4-53 gezeigten exemplarischen Querschliffe der Halbzellen zeigen eine Verdichtung des gradierten 8YSZ-Elektrolyten und der gradierten Ni/8YSZ-Anodenstruktur, die sich mit Erhöhung der Sintertemperatur stärker ausprägen.

Die exemplarische Probe für die Probenreihe, die bei 1180 °C ausgelagert wurde, zeigt in Abbildung 4-53 (a) einen ausgeprägt porösen Aufbau des gradierten Elektrolyten, der 8YSZ-Vermittlerschicht und des gradierten Anodensystems. In Abbildung 4-53 (b) ist die exemplarische Probe für die bei 1280 °C ausgelagerte Probenreihe dargestellt. Sie weist ein wesentlich dichteres gradiertes Elektrolytsystem auf, die auf die höhere Sinteraktivität zurückgeführt werden kann. Es werden nur einzelne sphärische Poren im Elektrolyten festgestellt. Die Poren im Gesamtelektrolytsystem bestehend aus der 8YSZ-Vermittlerschicht und den gradierten 8YSZ-Sol-Gel-Schichten scheinen geschlossen zu sein. Auch die oberen

6 μm der gradierten Anode weisen Verdichtungserscheinungen auf. Die niedrigen gemessenen Leckagen dieser Probenreihe unterstreichen diese Beobachtung.

Die Verdichtung des gradierten Elektrolytsystems und des gradierten Anodensystems ist bei der bei 1380 °C ausgelagerten Probe (Abbildung 4-53{c}) am stärksten ausgeprägt. Im Gesamtelektrolytsystem können keine Poren identifiziert werden. Auch die gradierte Anode hat in ihren oberen 6 μm eine sehr starke Verdichtung aufgrund der Sinteraktivität erfahren. Dieser Umstand kann im Zellbetrieb zu einer Brenngasunterversorgung auf der Anodenseite führen, wenn die Poren geschlossen sind.

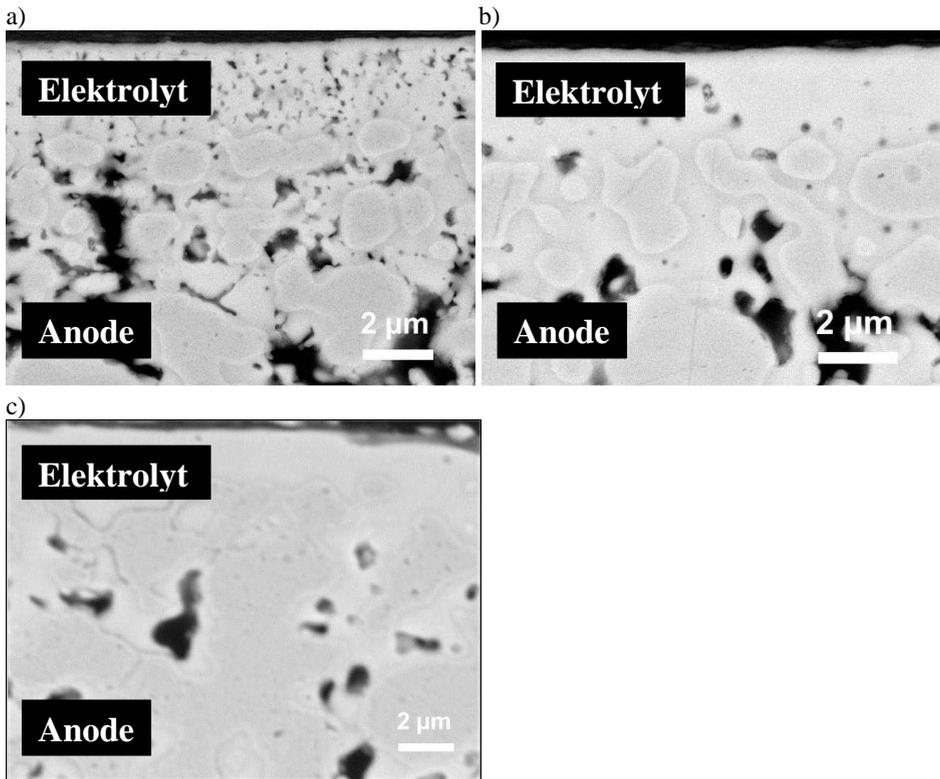


Abbildung 4-53: Querschliffe von MSC-Halbzellen ohne Diffusionsbarriereschicht auf der Anodenseite nach der Sinterung des gradierten 8YSZ bei der Elektrolyten bei (a) 1180 °C, (b) 1280 °C und (c) 1380 °C reduzierender H_2 -Atmosphäre.

EDX-Untersuchungen an Proben derselben Probenreihe zeigen, dass neben der starken Versinterung der Proben, Eisen (Fe) und Chrom (Cr) aus dem ITM-Träger in das gradierte Anodenschichtsystem diffundiert sind.

Die Probe der Probenreihe, die bei 1380 °C unter reduzierender Atmosphäre ausgelagert wurde, zeigt die am stärksten ausgeprägte Interdiffusion von Fe und Cr und ist in Abbildung 4-54 dargestellt. Bei diesem System konnte Fe und Cr auch in der gradierten Elektrolytschicht nachgewiesen werden.

Die verstärkte Interdiffusion kann mit dem erhöhten Wärmeeintrag durch die Auslagerung im Ofen erklärt werden. In den Arbeiten [40, 136] wurde beschrieben, dass bei Auslagerungen von Halbzellen bei 1100 °C für 3 h Fe und Cr aus dem Träger in die Anodenfunktionsschicht diffundierte und dort thermisch instabilere Phasen mit Ni ausbildeten.

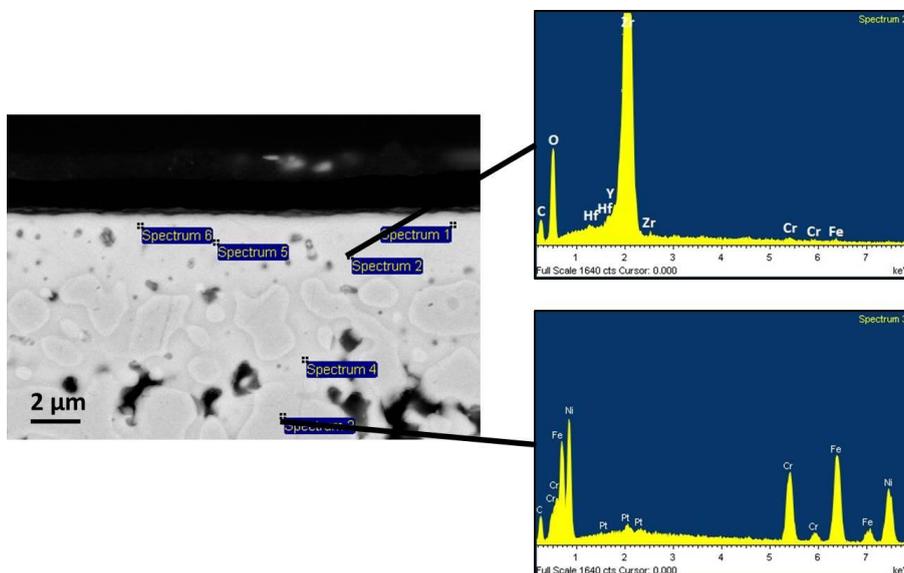


Abbildung 4-54 EDX-Aufnahme der Elektrolyt- und Anodenschicht einer MSC nach der Auslagerung bei 1380 °C unter reduzierender H₂-Atmosphäre.

4.4.2.3 Verwendung von ITM-Substraten mit Diffusionsbarrierschicht

Auf Grund der beobachteten Interdiffusion von Fe und Cr wurden für weitere Versuche alle bestehenden ITM-Substrate mit einer aus La_xSr_{1-x}MnO_{3-δ} (LSM-Schicht) bzw. Ce_{0,8}Gd_{0,2}O_{2-δ} (CGO-Schicht) Interdiffusionsbarriere beschichtet, um die Interdiffusion während der Wärmebehandlung zu unterdrücken bzw. zu minimieren.

Der verwendete Schichtaufbau korrelierte mit dem in Kapitel 4.4.2.1 beschriebenen gradierten 2-Schicht-Sol-Gel-Elektrolyt und ist in Tabelle 4-24 dargestellt. Die Probenreihen wurden anschließend an die Beschichtung bei 1280 °C bzw. 1380 °C unter reduzierender H₂-Atmosphäre gesintert.

Tabelle 4-24: Aufbau der Halbzellen mit Diffusionsbarrierschicht.

	Einheit	L_1280	L_1380	C_1380
Diffusionsbarrierschicht substratseitig	[1]	LSM	LSM	CGO
Schichtanzahl	[1]	2		
Trocknungszeit	[s]	30		
Rotationsgeschwindigkeit	[upm]	800		
Sintertemperatur	[°C]	1280	1380	1380

Die Ergebnisse der maximalen gemessenen Durchbiegung der untersuchten Halbzellenreihen sind in Abbildung 4-55 gegenüber der Sintertemperatur im Vergleich zu den Ergebnissen aus Kapitel 4.4.2.2 aufgetragen.

Sie zeigen, dass die Proben mit Interdiffusionsbarriereschicht deutlich geringere Verformungen als die zuvor untersuchten Proben bei beiden Auslagerungstemperaturen aufweisen. Die Ergebnisse der Verformung der Proben nach der Wärmebehandlung bei 1380 °C sind bei beiden Systemen hinsichtlich ihrer Werte und ihrer Standardabweichung identisch. Im Vergleich der Resultate der maximalen Verformung bei den untersuchten Wärmebehandlungstemperaturen von 1380 °C können keine signifikanten Unterschiede zwischen Proben mit einer CGO- bzw. mit einer LSM-Barriereschicht festgestellt werden.

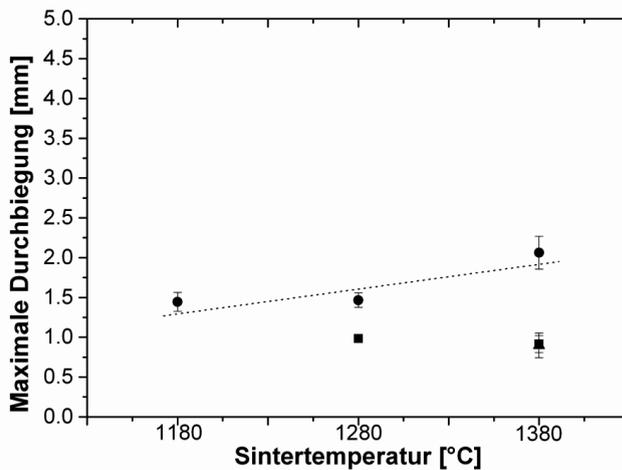


Abbildung 4-55: Graphische Darstellung der Ergebnisse der Untersuchung hinsichtlich des Einflusses der Sintertemperatur des Elektrolyten auf die maximale Verbiegung der Versuchsreihen von Halbzellen der U-Reihe (ohne Diffusionsbarriereschicht auf der Substratseite) (Kreise), L-Reihe (mit LSM-Diffusionsbarriereschicht auf der Substratseite) (Vierecke) und C-Reihe (CGO-Diffusionsbarriereschicht auf der Substratseite) (Dreiecke).

Mikrostrukturcharakterisierung

Um die Beobachtungen von den Verformungsuntersuchungen zu evaluieren, wurden Querschliffe von den verschiedenen Probenreihen angefertigt und mit dem REM analysiert. In Abbildung 4-56 sind exemplarisch zum Vergleich eine Probe ohne (a) und eine andere mit einer Diffusionsbarriereschicht (b) gezeigt. Beide Proben wurden zuvor bei 1380 °C unter reduzierender H₂-Atmosphäre ausgelagert.

Die Querschliffe zeigen jeweils Ausschnitte von bis einschließlich dem Elektrolyten beschichteten MSC-Halbzellen. In den Ausschnitten erkennt man die oberen 8 µm der gradierten 8YSZ/Ni-Anode und das Elektrolytsystem bestehend aus der 8YSZ-Vermittlerschicht (~ 2 µm) sowie dem gradierten 8YSZ-Sol-Gel-Elektrolyt (~ 100 – 300 nm). Die Schichten einer Probe ohne Diffusionsbarriereschicht in Bild Abbildung 4-56 (a) zeigen eine deutliche Versinterung des Elektrolytsystems, in dem nur vereinzelt kleinere sphärische

Poren aufzufinden sind. Unter Berücksichtigung der Ergebnisse der spezifischen Leckraten aus Abbildung 4-57 können die Poren als geschlossen angesehen werden. Die dargestellten Teile der gradierten Anode weisen ebenfalls eine sehr starke Verdichtung auf.

Die Halbzelle mit Diffusionsbarrierschicht in Abbildung 4-56 (b) weist im Vergleich zu der zuvor vorgestellten Probe in allen Schichtsystemen eine höhere Porosität auf. Im Elektrolytschichtverbund sind zum Teil sphärische und längliche Porengeometrien zu erkennen, wobei die nicht sphärischen deutlich größer sind. Die Poren des Ausschnittes der gradierten Anode zeichnen sich durch eine nicht sphärische Struktur und große geometrische Varianz aus. Die Porosität der Anode scheint nicht geschlossen zu sein. Die Ergebnisse korrelierten mit den beobachteten Ergebnissen bezüglich der maximalen Verformung der Halbzelle aus Abbildung 4-55.

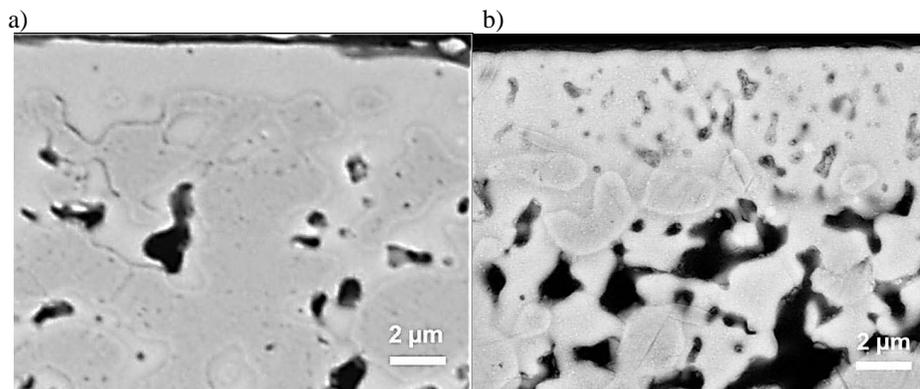


Abbildung 4-56: Querschliffe von MSC-Halbzellen nach der Sinterung des gradierten 8YSZ Elektrolyten bei 1380 °C unter reduzierender H₂-Atmosphäre (a) ohne und (b) mit einer LSM- Diffusionsbarrierschicht auf der Anodenseite.

Bestimmung der Leckraten

Die Bestimmung der spezifischen Leckraten von verschiedenen Probenreihen erfolgte bei einem Differenzdruck von 100 mbar und unter Verwendung des Prüfgasses Luft. Abbildung 4-57 zeigt die Ergebnisse der gemessenen spezifischen Luftleckraten der Probenreihen aufgetragen gegenüber der finalen Sintertemperatur der Elektrolytschichten.

Die Leckraten in allen Halbzellensystemen sinken mit dem Anstieg der Sintertemperatur und der damit verbundenen höheren Sinteraktivität im System. Die Verdichtung der Zellen ist bei den Proben mit einer Diffusionsbarrierschicht geringer ausgeprägt, als bei den Proben ohne eine Diffusionsbarriere. Dabei wird deutlich, dass das interdiffundierte Cr und Fe die Versinterung der Schichtsysteme der MSCs ohne Diffusionsbarriere förderte. Die Ergebnisse der spezifischen Leckratenbestimmung der Probenreihe mit einer LSM- bzw. CGO- Barrierschicht aufgetragen gegenüber der Sintertemperatur in Abbildung 4-57 zeigen vergleichbare Charakteristika nach der Sinterung bei 1380 °C unter reduzierender H₂- Atmosphäre. Bei beiden System mit Diffusionsbarriere liegen die Leckratenwerte von Luft bei 100 mbar mit $1,2 - 1,6 \times 10^{-3}$ (hPa dm³)/(s cm²) über dem geforderten Schwellwert von 7×10^{-4} (hPa dm³)/(s cm²).

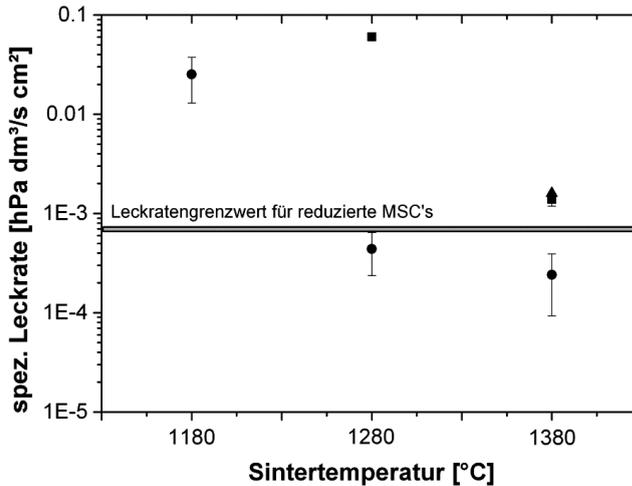


Abbildung 4-57: Graphische Darstellung der Mittelwerte mit Standardabweichung der gemessenen spezifischen Luftleckraten der Versuchsreihen ohne Barrierschicht (Kreise), mit einer LSM-Barrierschicht (Vierecke) und einer CGO-Barrierschicht (Dreiecke) auf dem ITM-Träger bei einem Druckunterschied von 100 mbar ausgelagert unter reduzierender H_2 -Atmosphäre im Temperaturbereich von 1180 °C bis 1380 °C. (Die SI-Einheit [(hPa dm³)/(cm² s)] entspricht [(mbar l) / s cm²]).

Weiterführende Untersuchung des Einflusses der Sintertemperatur

Durch die Erhöhung der Sintertemperatur von 1180 °C auf 1380 °C und die damit einhergehende Veränderung der Mikrostruktur der MSC konnte es zu einer Änderung der Eigenschaften der verschiedenen Schichten der Halbzellen kommen, die im Folgenden betrachtet werden.

Ziel dieser Analyse war es, den Einfluss der Erhöhung der Sintertemperatur auf wichtige Parameter der Zelle wie Brenngasdurchfluss, mechanische Eigenschaften des ITM-Trägers und die elektrische Leitfähigkeit zu charakterisieren.

Untersuchung der Gasdurchflussraten durch die gradierten Anoden

Durch den Energieeintrag bei der Elektrolytwärmebehandlung kam es, wie in Kapitel 4.4.2 dargelegt, nicht nur in der Elektrolytschicht der Halbzelle zu stärkeren Versinterungseffekten. Auch in dem zuvor bei 1180 °C gesinterten gradierten Anodenfunktionsschichtaufbau konnte eine Nachsinterung des Schichtverbundes festgestellt werden. Dies führte bei zu geringer offener Porosität zu Problemen bei der Brenngaszufuhr und somit zu einer Reduktion der Zelleistung.

Zur Untersuchung des Gasdurchflusses wurden ITM-Substrate mit einer Diffusionsbarrierschicht und einer siebgedruckten gradierten Anode hergestellt und bei 1180 °C im TT-Ofen unter reduzierender H_2 -Atmosphäre gesintert. Um den Temperatureinfluss der nachfolgenden Beschichtungsschritte bei der Zellfertigung für die 8YSZ-Vermittlerschicht und den gradierten 8YSZ-Elektrolyten Rechnung zu tragen, wurden die Proben anschließend erneut bei 1180 °C bzw. 1380 °C im TT-Ofen unter reduzierender H_2 -Atmosphäre ausgelagert. Der Aufbau ist in Tabelle 4-25 hinterlegt und entspricht dem Aufbau der in Kapitel 3.3 in Abbildung 3-4 vorgestellt wird.

Tabelle 4-25: Schematischer Aufbau der Halbzellen der Versuchsreihe.

Probenreihe	A_1180	A_1380
Träger	ITM	
DBL	CGO	
Erste Zwischenschicht	Ni/8YSZ Var. 6	
Zweite Zwischenschicht	Ni/8YSZ Var. 6	
Anodenfunktionsschicht	Ni/8YSZ Var. 6	
Sintertemperatur des 8YSZ-Elektrolyt	1180 °C	1380 °C

Die Charakterisierung der Probenreihen erfolgte mit Hilfe des in Kapitel 3.7.13 vorgestellten Luft-Leckratenmessgerätes. Bei beiden Versuchsreihen konnten nur bedingt Messungen durchgeführt werden, da die Leckagen teilweise über dem maximalen Messbereich liegen. Die Ergebnisse sind in Tabelle 4-26 hinterlegt.

Tabelle 4-26: Bestimmung der spezifischen Luftleckrate der Halbzellen mit gradierten Anode ausgelagert bei 1180 °C bzw. 1380 °C gegenüber dem Prüfgas Luft bei einem Druckunterschied von 100 mbar.

Reduktion Feststoffanteil	spez. Luft-Leckraten
Funktionsschicht	$[(\text{hPa dm}^3)/(\text{cm}^2 \text{ s})]^{23}$
A_1180 °C	$3,7 \times 10^{-0} \pm 0,2$
A_1380 °C	$3,4 \times 10^{-0} \pm 0,4$

Die Leckagen beider Probenreihen sind so hoch, dass mit diesem Verfahren keine gesicherte Datenerfassung möglich ist. Es kann daher angenommen werden, dass eine hohe Porosität beider Systeme gewährleistet ist.

Die Probenreihen wurden zur weiteren Quantifizierung der Porosität hinsichtlich ihrer H₂-Permeanz mit Hilfe der Gasdurchlässigkeitsmessung quantifiziert. Mit Hilfe des Messgeräts konnte bei dem kleinsten einstellbaren Differenzdruck von 100 mbar ein Fluss von 57 ml/min bzw. 90 ml/min nachgewiesen werden. Beide liegen damit immer noch über dem geeichten Messbereich von 40 ml/min des Systems. Sie können demnach als sehr porös gegenüber dem Messgas angesehen werden. Umgerechnet auf NL/min betragen die Flüsse 4,54 NL/min bzw. ~ 7,16 NL/min. Beide Werte liegen über dem Gesamtgasstrom, der auf der Brenngasseite dem System zugeführt wird.

Die Messungen werden durch den Kurvenverlauf der Einzelzellmessung im Kapitel 4.6 untermauert. Bei diesem kann kein Abfall der Messkurve aufgrund von Brenngasunterversorgung beobachtet werden. Dies kann als indirekter Beweis herangezogen werden.

Leitfähigkeit

Zur Untersuchung des Einflusses der Sintertemperatur auf die Leitfähigkeit der Halbzellen wurden Probenreihen äquivalent zu den Proben für die Gasdurchflussuntersuchungen (Tabelle 4-25) hergestellt. Abbildung 4-58 zeigt die gemessenen Leitfähigkeitswerte der Vierpunktmessungen bei den Probenreihen aufgetragen gegenüber der Temperatur unter

²³ Die SI-Einheit $[(\text{hPa dm}^3)/(\text{cm}^2 \text{ s})]$ entspricht $[(\text{mbar l}) / \text{s cm}^2]$.

reduzierender Ar/4% H₂-Atmosphäre. Für die wichtigsten Temperaturbereiche aus dem Graphen in Abbildung 4-58 wurden die Ergebnisse in der angefügten Tabelle aufgeführt. Die Messungen zeigen, dass es durch die Erhöhung der Sintertemperatur zu keiner nennenswerten Reduktion oder Erhöhung der elektrischen Leitfähigkeit im Vergleich der beiden untersuchten Halbzellensysteme kam.

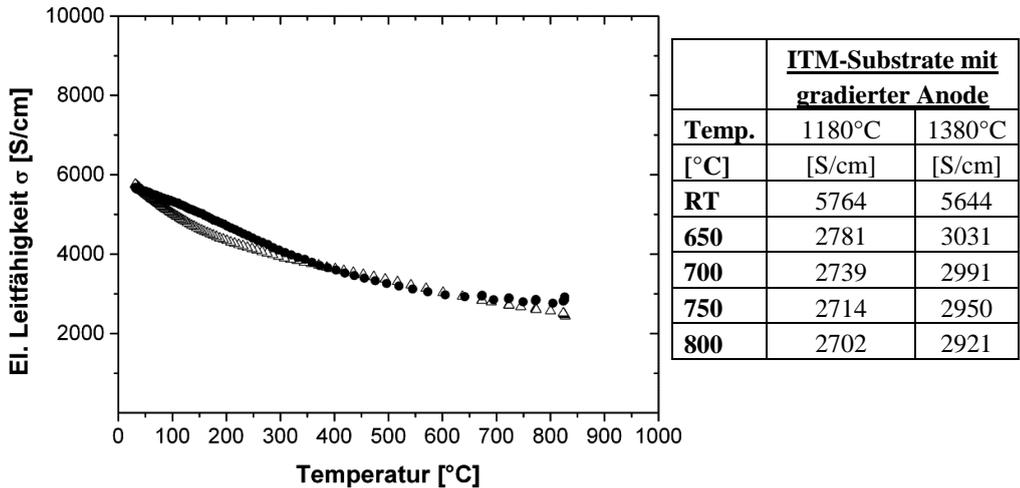


Abbildung 4-58: Grafische Darstellung der gemessenen elektrischen Leitfähigkeit an MSCs mit siebgedruckter Anodenschicht ausgelagert bei finaler Elektrolytsintertemperatur 1180 °C (nicht gefüllte Dreiecke) und 1380 °C (gefüllte Kreise).

Betrachtung der Festigkeit der Halbzellensysteme nach der Auslagerung

Zur Untersuchung des Einflusses der Auslagerung der Halbzellen auf die Festigkeit und die elastischen Eigenschaften wurden Vier-Punkt-Biege-Versuche an Probenreihen am Institut für Energie- und Klimaforschung, Werkstoffstruktur und -eigenschaften IEK-2 durchgeführt. Der Aufbau der Halbzellen ist in Tabelle 4-27 dargestellt. Sie entsprechen dem Aufbau der in Kapitel 3.3 in Abbildung 3-4 vorgestellt wird. Als Referenz zu den beiden untersuchten Temperaturbereichen wurden die Ergebnisse eines ITM-Substrats mit CGO-Diffusionsbarriere herangezogen. Diese hatte keine der thermischen Auslagerungsprogramme zum Herstellen der gradierten Anode und des gradierten 8YSZ-Sol-Gel-Elektrolyten durchlaufen.

Der aus dem linearen Teil der Messwerte der Steigung errechnete E-Modul spiegelt hauptsächlich den E-Modul des ITM-Trägers wieder, da dieser mit einer Dicke von ~1000 µm zu ~52 µm des Restsystems der dominante Teil des Aufbaus ist.

Tabelle 4-27: Probenreihen zur Bestimmung des E-Moduls der Halbzellensysteme nach der Sinterung des 8YSZ-Elektrolyten unter reduzierender H₂-Atmosphäre bei verschiedenen Temperaturen. (Referenzprobe kursiv dargestellt)

Probenreihe	ITM	E_1180	E_1380
Träger	ITM	ITM	ITM
DBL	CGO	CGO	CGO
Erste Zwischenschicht		Ni/8YSZ Var. 7	Ni/8YSZ Var. 6
Zweite Zwischenschicht		Ni/8YSZ Var. 6	Ni/8YSZ Var. 6
Anodenfunktionsschicht		Ni/8YSZ Var. 6	Ni/8YSZ Var. 6
8YSZ-Vermittler		-	Ni/8YSZ Var. 6
Gradiertes Elektrolyt		8YSZ-Sol-Gel	8YSZ-Sol-Gel
Sintertemperatur 8YSZ-Elektrolyt		1180 °C	1380 °C

Die Ergebnisse aus Tabelle 4-28 zeigen, dass zwischen den bei 1180 °C und 1380 °C ausgelagerten Probenreihen hinsichtlich ihres E-Moduls vergleichbare Ergebnisse anhand der Versuche bestimmt werden konnten. Das lässt den Rückschluss zu, dass mit Erhöhung der finalen Sintertemperatur des Elektrolyten von 1180 °C auf 1380 °C keine Verschlechterung der mechanischen Eigenschaften der Halbzellen eingetreten ist. Diese Ergebnisse sollen auf Temperaturbereiche, die zwischen 1180 °C und 1380 °C liegen, übertragbar sein. Es kann daher angenommen werden, dass durch die Erhöhung der Sintertemperatur keine Veränderungen der mechanischen Eigenschaften des Systems eintraten. Diese Beobachtungen wurden auch bei Messungen des E-Moduls des ITM-Trägers ohne aufgetragene Schichtsystem IEK-2 evaluiert, die ebenfalls Werte < 50 GPa aufweisen (Tabelle 4-28). Als Erklärungsansatz für die relativ niedrigen E-Module im Vergleich zu anderen ferritischen Stählen, kann die sehr hohe Porosität des Systems herangezogen werden. Die leichte Abnahme des E-Moduls zwischen dem Ausgangszustand und den beiden Auslagerungstemperaturen kann auf Kriechprozesse innerhalb des Substrates zurückgeführt werden, die ab einer Temperatur von 1000 °C einsetzen.

Tabelle 4-28: Ergebnisse der Bestimmung der E-Module von Halbzellen beschichtet bis einschließlich des Elektrolyten gesintert zwischen 1180 °C und 1380 °C unter reduzierender H₂-Atmosphäre. Durchgeführt am IEK-2.

Probenreihe	ITM	E_1180	E_1380
Einheit	[GPa]	[GPa]	[GPa]
E-Modul	~ 48	42,6 +/- 0,5	43,5 +/- 2

4.4.2.4 Auswertung der Sol-Gel-Elektrolytschichten (Dreischichtsystem)

Um die Dichtigkeit des Elektrolyten weiter zu erhöhen, erfolgten Versuchsreihen mit einem gradierten Dreischichtelektrolytsystem (Abbildung 4-59) anstelle eines gradierten Zweischichtelektrolytsystems. In diesem System wird zwischen die Schichten des Zweischichtelektrolytsystems (Nanosuspensions- und Polymersolschicht) eine doppellagige Kolloidalschicht aufgetragen (Abbildung 4-59), deren Charakteristika in Kapitel 4.4.1 mit den anderen Solen bzw. Nanosuspensionen ausgeführt werden.

Analog zum Zweischichtelektrolyten wurden die Dreischichtelektrolyten auf Halbzellen abgeschieden. Sie bestehen aus einem ITM-Substrat mit einer Diffusionsbarrierschicht, auf der eine gradierten 8YSZ/Ni-Anode und einer 8YSZ-Vermittlerschicht abgeschieden wurde (siehe dazu Halbzellenaufbau Kapitel 3.3 Abbildung 3-4). Die Arbeiten wurden im Reinraum der Klasse ISO 6 nach ISO 14644-1 mit Hilfe des Rotationsbeschichtungsverfahrens durchgeführt.

Ausgangsparameter für die Beschichtung bildeten die bei der Abscheidung des Zweischichtelektrolyten verwendeten Einstellungen: eine Haltezeit von 30 s vor der Rotation des Rotationsbeschichtungstellers, eine Beschleunigung der Proben von 50 upm und einer maximalen Drehzahl von 800 upm bei einer Rotationszeit von 60 s. Die abgeschiedenen Schichten wurden nach jedem Beschichtungsvorgang bei 500 °C für 2 h kalziniert und abschließend der gesamte Schichtverbund unter reduzierender H₂-Atmosphäre bei 1380 °C gesintert.

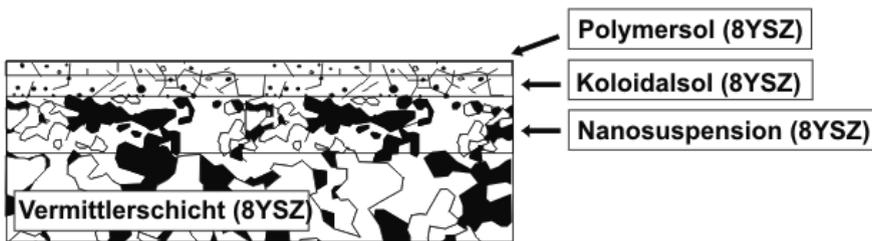


Abbildung 4-59: Schematischer Aufbau des gradierten 8YSZ-Elektrolyten abgeschieden auf einer 8YSZ-Vermittlerschicht.

Die Ergebnisse der spezifischen Luftleckraten aufgetragen im Vergleich zur Sintertemperatur in Abbildung 4-60 zeigen, dass keine Verbesserung der Dichtigkeit des Elektrolyten erzielt werden konnte.

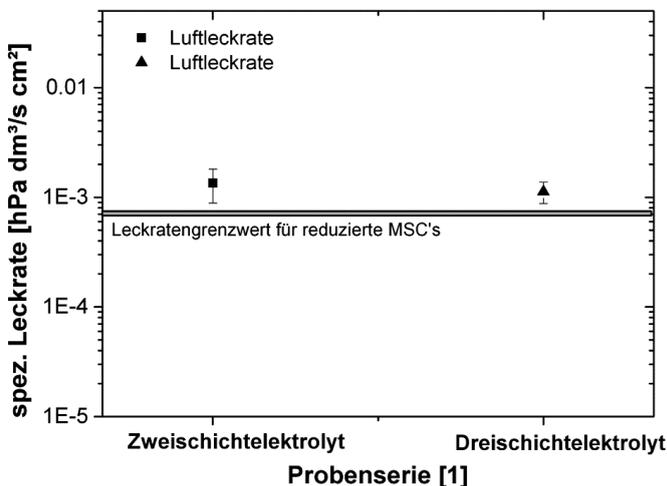


Abbildung 4-60: Graphische Darstellung der spezifischen Luft-Leckraten bei einem Druckunterschied von 100 mbar der reduzierten Probenreihe mit einem Zweischichtelektrolyt (Viereck) und einem Dreischicht-Elektrolyt (Dreieck) ausgelagert unter reduzierender H₂-Atmosphäre.

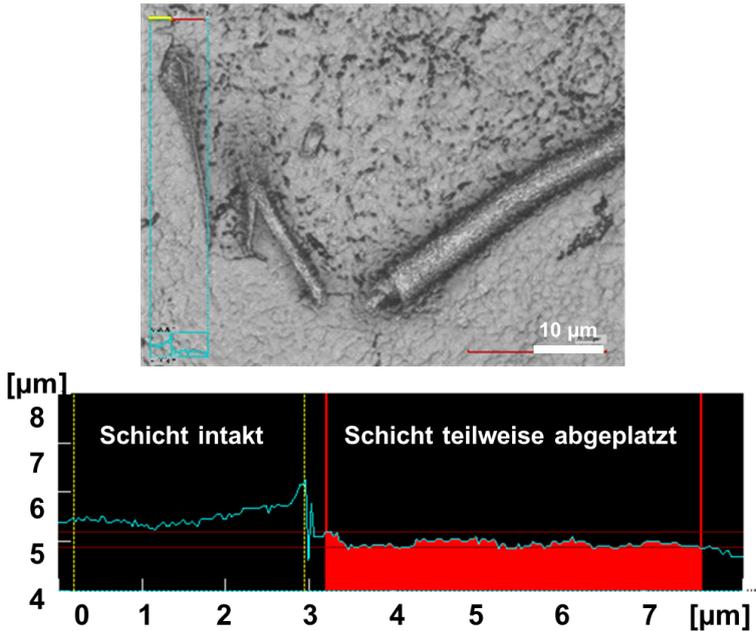


Abbildung 4-63: Profil des Elektrolyten (Z-Achse) mit detektierter Abplattung bei einer Halbzelle mit 8YSZ-Drei-Schicht-Elektrolyt.

4.4.3 Bestimmung der Beschichtungsparameter

Zur Optimierung der Oberflächenstruktur wurden ausgehend von den Ergebnissen in Kapitel 4.4.2.4 Variationen der Beschichtungsparameter vorgenommen. Die variierten Parameter waren die Rotationsgeschwindigkeit und die Haltezeit - die Zeit zwischen dem Auftragen der Beschichtungsflüssigkeit und dem Start der Rotation der Probe. Durch eine Reduktion der Schichtdicke sollten die in den Schichten herrschenden Trocknungsspannungen minimiert und damit die Gefahr von Delaminationseffekten im Schichtverbund herabgesetzt werden.

Variation der Rotationsgeschwindigkeit

Die für die Versuchsreihe gewählten Beschichtungsparametersätze sind in Tabelle 4-29 hinterlegt.

Tabelle 4-29: Variation der Rotationsgeschwindigkeit zur Veränderung der Schichtdicke des gradierten Elektrolyten. Referenzreihe kursiv dargestellt.)

	Einheit	<i>Gew_1</i>	<i>Gew_2</i>	<i>Gew_3</i>	<i>Gew_4</i>	<i>Gew_5</i>	<i>Gew_6</i>
Schichtanzahl	[1]	3					
Trocknungszeit	[s]	30					
Rotationsgeschwindigkeit	[upm]	800	1000	1200	1300	1400	1500
Sintertemperatur	[°C]	1380					

Alle Probenreihen wurden nach jeder Beschichtung bei 500 °C kalziniert und der gesamte gradierte 8YSZ-Elektrolyt abschließend bei 1380 °C gesintert. Die anschließend bestimmten spezifischen Leckraten aufgetragen gegen die Rotationsgeschwindigkeit sind in Abbildung

4-64 visualisiert. Anhand der in Abbildung 4-64 dargestellten Leckraten der verschiedenen Versuchsreihen ist zu erkennen, dass bei einer Rotationsgeschwindigkeit von 1300 upm die geringsten Leckraten auftraten. Alle anderen Probenreihen zeigen vergleichbare aber höhere Leckagen. Nachuntersuchungen der Oberflächenaufnahmen von Proben mit dem konfokalen Lasermikroskop machen allerdings deutlich, dass bei allen Probenreihen Abplatzungen detektiert wurden (Abbildung 4-65).

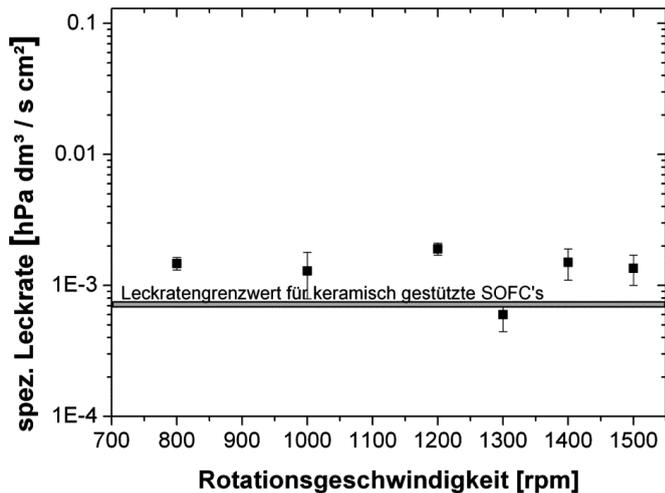


Abbildung 4-64: Graphische Darstellung der Mittelwerte mit Standardabweichung der gemessenen spezifischen Luftleckraten der Versuchsreihen mit unterschiedlichen Rotationsgeschwindigkeiten bei einem Druckunterschied von 100 mbar ausgelagert unter reduzierender H_2 -Atmosphäre im Temperaturbereich von 1380 °C. (Die SI-Einheit [$\text{hPa dm}^3 / (\text{cm}^2 \text{s})$] entspricht [$\text{mbar l} / \text{s cm}^2$].)

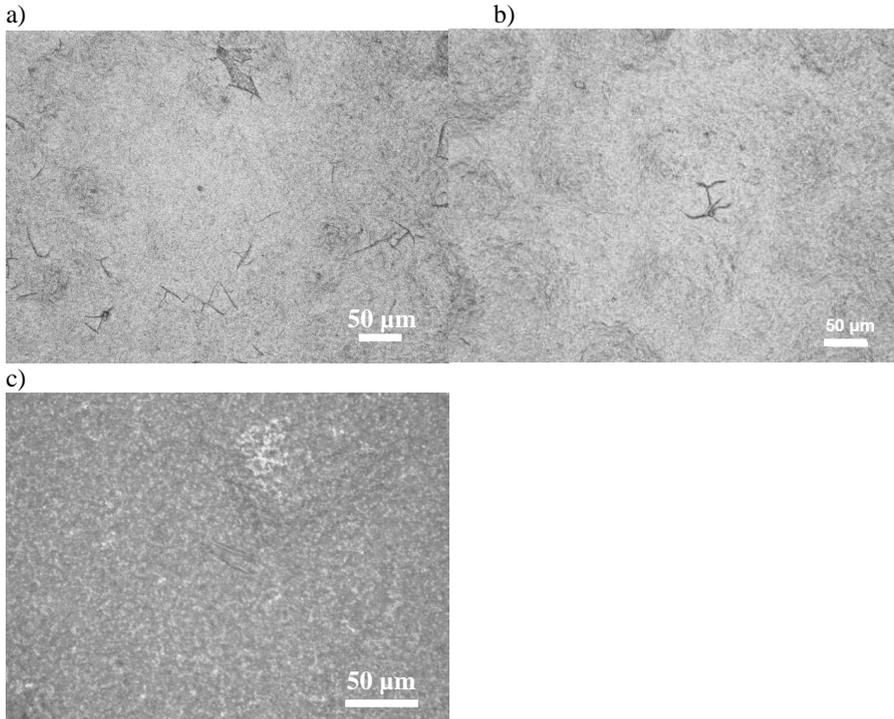


Abbildung 4-65: (a) Oberfläche eines Dreischichtelektrolyt beschichtet Gew_1 bei 800 upm (b) Gew_4 bei 1300 upm und (c) Gew_6 beschichtet bei 1500 upm. Alle Bilder wurden aufgenommen mit dem konfokalen Lasermikroskop.

Bei der Probenreihen Gew_1, die bei einer Rotationsgeschwindigkeit von 800 beschichtet wurde, könne signifikant mehr Abplatzungen und Rissbildungen als bei den anderen Probenreihen innerhalb der Elektrolytoberflächen beobachtet werden (Abbildung 4-65 {a}). Ein Ansatz zur Beschreibung dieses Phänomens ist die Delamination von Teilen des gradierten Schichtsystems aufgrund von zu hohen Trocknungsspannungen, die auf eine zu dicke Schichtabscheidung zurückgeführt werden könnten.

Bei der Auswertung der Elektrolytoberflächen der Proben der Probenreihe Gew_6, die bei 1500 upm beschichtet wurden, sind vereinzelt schlecht beschichtete Bereiche (weiße Bereiche) nachzuweisen (Abbildung 4-65 {c}). Die ungenügend beschichteten Oberflächenbereiche sprechen für eine zu geringe Abdeckung der Oberfläche mit dem Sol-Gel-Elektrolyten. Dies könnte an den höheren Beschichtungsgeschwindigkeiten liegen, die dünnere abgeschiedene Elektrolytschichten bedingen. Diesen dünnen Schichten ist es nicht mehr möglich den gesamten Vermittler aufgrund der hohen Rauheit der metallisch gestützten

Halbzellen, die sich abgeschwächt durch die aufgetragenen Schichten fortpflanzt, homogen flächendeckend abzudecken.

Bei der Probenreihe Gew_4, die bei einer Rotationsgeschwindigkeit von 1300 upm beschichtet wurden, sind nur vereinzelt (und zumeist kleinere) Abplatzungen festzustellen. Es treten in den Oberflächen keine zu gering abgedeckten Bereiche auf (Abbildung 4-65 {b}).

Zur Untersuchung der Schichtdicke der Probenreihen wurden exemplarische Querschliffe angefertigt, die in Abbildung 4-66 gezeigt sind. Die Bilder verdeutlichen, dass mit der Erhöhung der Rotationsgeschwindigkeit die Schichtdicke des abgeschiedenen Elektrolyten abnimmt. Im Querschliff der Probenreihe Gew_1, mit dem am stärksten ausgeprägten abgeschiedenen Elektrolytverbund sind überproportional viele Löcher im Schichtsystem nachzuweisen. Vergleichbare Ergebnisse konnten in den Querschliffen der Probenreihen Gew_2 beobachtet werden, die ebenfalls einen sehr dicken Elektrolytverbund aufgrund der geringeren Rotationsgeschwindigkeit besaßen. Bei den exemplarischen Querschliffen der Probenreihen Gew_4 und Gew_6 wurden keine nennenswerten Unterschiede bezüglich der Fehlstellen innerhalb der Elektrolytverbunde verzeichnet (Abbildung 4-65). Dieses Ergebnis korreliert wiederum mit dem Ergebnis der Oberflächenuntersuchungen dieser Proben.

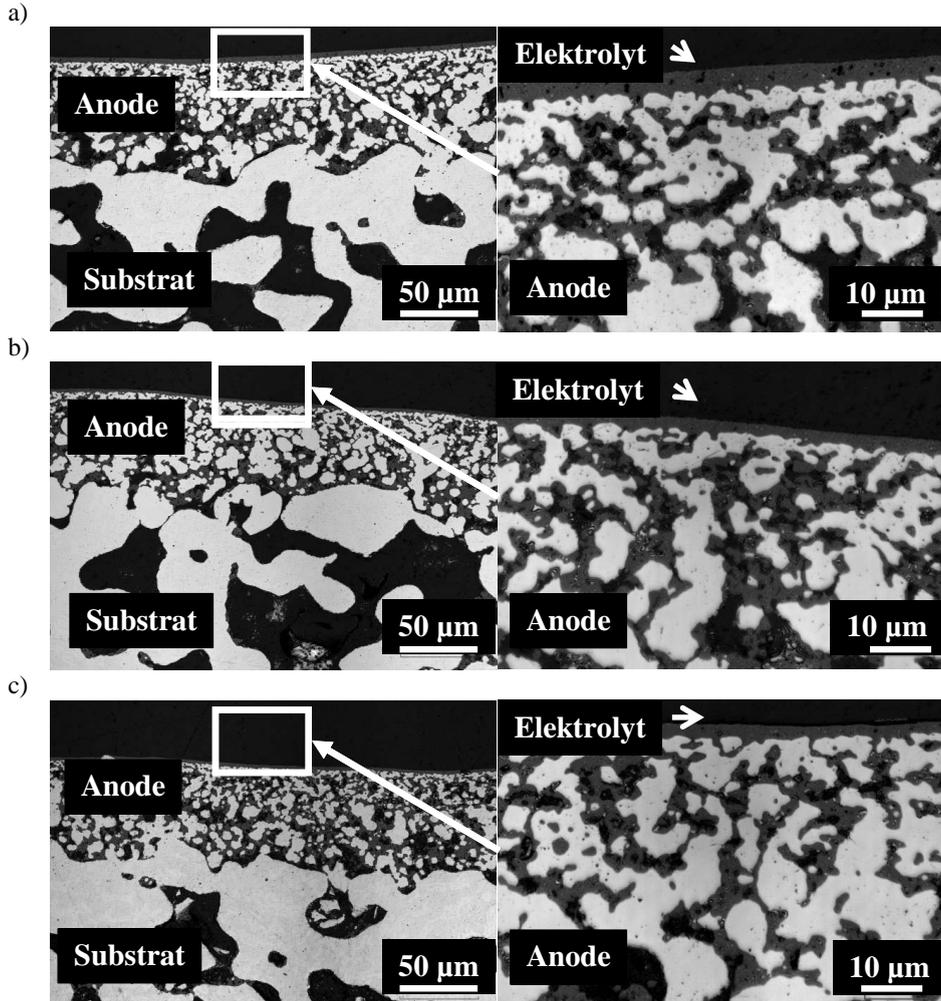


Abbildung 4-66: Querschliffe der von exemplarischen Halbzellen der Probenreihen (a) Gew_1, (b) Gew_4 und (c) Gew_6 aufgenommen mit dem konfokalen Lasermikroskop.

Variation der Trocknungszeit

Zur Untersuchung des Einflusses der Haltezeit auf das Beschichtungsergebnis wurden Probenreihen mit unterschiedlichen Parametersätzen beschichtet, die in Tabelle 4-30 hinterlegt sind. Die Probenreihe R_2, die dem bisherigen Standardbeschichtungsverfahren entsprach, diente als Referenz für die Untersuchungsreihe.

Tabelle 4-30 : Untersuchung der Haltezeit (Zeit zwischen dem Auftragen der Beschichtungsflüssigkeit und dem Start der Rotation der Probe) (Referenzprobe kursiv dargestellt).

	Einheit	R_1	R_2	R_3
Schichtanzahl	[1]	3		
Ruhezeit	[s]	0	30	120
Rotationsgeschwindigkeit	[upm]	1300		

Alle Probenreihen wurden mit dem beschriebenen gradierten 8YSZ-Dreischichtelektrolytsystem beschichtet und nach jedem Beschichtungsvorgang bei 500 °C an Luft-Atmosphäre kalziniert. Abschließend wurden die Probenreihen bei 1380 °C unter reduzierender H₂-Atmosphäre gesintert. Zur Bestimmung der Dichtigkeit des abgeschiedenen gradierten Schichtsystems wurden die Proben hinsichtlich ihrer Leckagen gegen Luft charakterisiert. Die Ergebnisse der spezifischen Leckraten werden in Abbildung 4-67 gegen die verwendete Haltezeit aufgezeichnet. Die Auswertung der Probenreihen zeigt, dass mit der Erhöhung der Haltezeit die Leckage in der abgeschiedenen Elektrolytoberfläche der Proben zunimmt. Erklären lässt sich diese Beobachtung mit der kontinuierlichen Verdampfung des Lösungsmittels, die aufgrund des hohen Oberflächenanteils in Relation zum geringen aufgetragenen Flüssigkeitsvolumen nicht vernachlässigt werden kann. Während der Haltezeit wird die Viskosität des Sols bzw. der Nanosuspension durch die Verdampfung von Lösungsmittel weiter erhöht, was bei der anschließenden Rotation der Probe zur Ausbildung einer dickeren 8YSZ-Schicht führte. Diese wiederum kann zur Erhöhung von Trocknungsspannungen und somit zu lokaler Delamination der abgeschiedenen Sol-Gel-Schichten führen. Die niedrigsten Leckagen werden bei der Probenreihe festgestellt, die direkt nach dem Auftrag des Sols rotiert wurden. Diese erreichen Werte von 2 bis 4×10^{-4} [(hPa dm³)/(cm² s)], die deutlich unter den geforderten 7×10^{-4} [(hPa dm³)/(cm² s)] liegen (Abbildung 4-67).

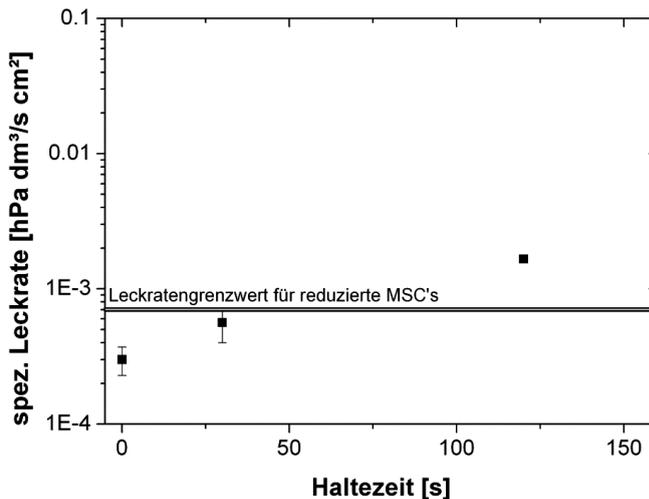


Abbildung 4-67: Graphische Darstellung der Mittelwerte mit Standardabweichung der gemessenen spezifischen Luftleckraten der Versuchsreihen mit unterschiedlichen Beschichtungsparameter (Ruhezeit) auf dem ITM-Träger bei einem Druckunterschied von 100 mbar ausgelagert unter reduzierender H₂-Atmosphäre im Temperaturbereich von 1380 °C. (Die SI-Einheit [(hPa dm³)/(cm² s)] entspricht [(mbar l) / s cm²]).

Oberflächenbetrachtung

Auswertungen der Oberflächen unterstreichen die Beobachtungen der Leckratenuntersuchungen. Auf den Oberflächen der Probenreihe R₂ und R₃ werden vermehrt Delaminationen in der Oberfläche festgestellt, die mit Erhöhung der Haltezeit quantitativ zunehmen. Die Proben der Probenreihe R₁ zeigen hingegen deutlich

homogenere Oberflächen. Vereinzelt werden in den Oberfläche Einzeldefekte festgestellt (Abbildung 4-68), die die Leckage offenbar nicht signifikant beeinflussen.

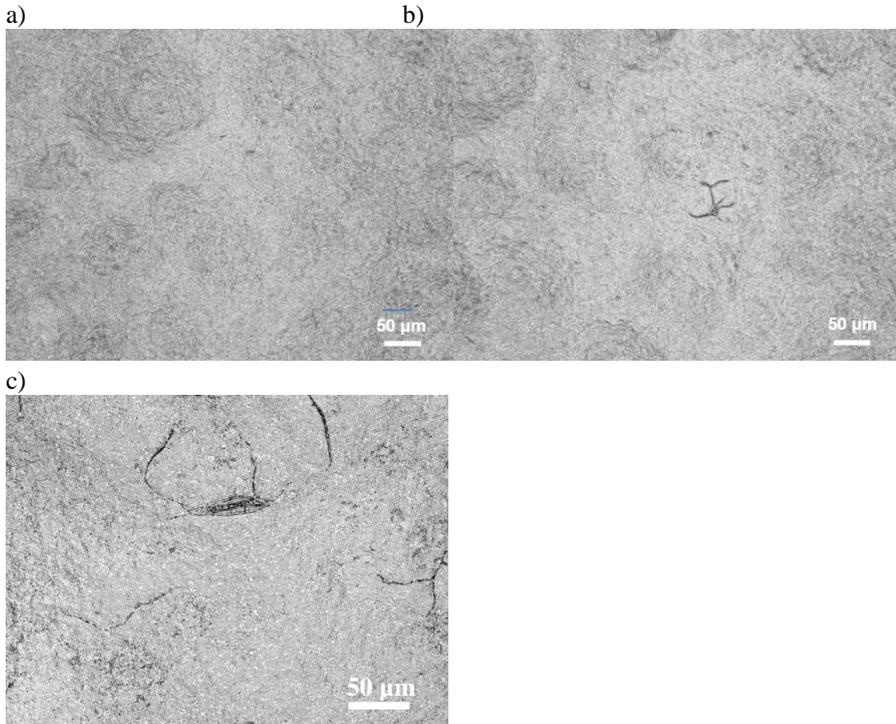


Abbildung 4-68: Oberfläche eines Dreischichtelektrolyt beschichtet bei 1300 upm mit einer Haltezeit von (a) 0 s, (b) 30 s und (c) 240 s aufgenommen mit dem konvokalen Lasermikroskop.

Untersuchung des Einflusses der einzelnen gradierten Schichten auf die Leckrate

Zur Untersuchung des Einflusses der verschiedenen Schichten des gradierten 8YSZ-Elektrolyten auf dessen Leckrate wurden kalzinierte Proben nach jedem Beschichtungsschritt aus der Probenreihen entnommen und abschließend alle Proben bei 1380 °C unter reduzierender H₂-Atmosphäre gesintert. Die Beschichtung erfolgte mittels der optimierten Parameter bei einer Rotationsgeschwindigkeit von 1300 upm für 0 s. Anschließend wurden alle Proben hinsichtlich ihrer Leckagen gegenüber dem Prüfgas Luft charakterisiert. Die Ergebnisse der spezifischen Leckraten sind gegen die jeweils abgeschiedene Schicht in Abbildung 4-69 aufgetragen. Die Ergebnisse können in drei unterschiedlichen Abschnitte eingeteilt werden. Im ersten Abschnitt - dem Auftragen der erste Nanosuspensionsschicht - können im Vergleich zu Referenzproben mit einer mittels VSG aufgetragenen 8YSZ-Vermittlerschicht die Leckraten des Elektrolytverbundes deutlich ca. um den Faktor 100 abgesenkt werden. Dies kann mit der Ausbildung einer Nanosuspensionsschicht erklärt werden, deren Partikel mit $D_{50} \sim 70$ nm deutlich kleiner sind als die Partikel der 8YSZ-Vermittlerschicht mit $D_{50} \sim 1$ µm.

Der zweite Abschnitt kann im Bereich der zweiten Nanosuspensionsschicht bis zur zweiten Kolloidalsolschicht beobachtet werden. Die aufgetragenen Kolloidalsolschichten mit ihren Partikeln $D_{50} \sim 45$ nm können ebenfalls wie die zweite aufgetragene Nanosuspensionsschicht zu keiner Absenkung der Leckage des gradierten Elektrolyten beitragen. Als Grund kann die geringe Feststoffbeladung des Kolloidalsols herangezogen werden, welches zum Beschichten im Verhältnis Sol zu Trägerflüssigkeit 1 : 4 verdünnt wurde. Diese Parameter wurden gewählt, um die Schichtdicke des Elektrolyten nicht signifikant zum vorhergehenden gradierten 8YSZ-Zweischichtsystem zu erhöhen. Die Kolloidalsolschichten dienen mit ihrer reduzierten Partikelgröße zur Ausbildung einer feineren homogenen Oberfläche, auf der das Polymersol besser eine homogene Schicht ausbilden kann.

Mit dem Auftragen der ersten Polymersolschicht mit Partikeln $D_{50} \sim 6$ nm wird eine erneute Abnahme der Leckage des gradierten Elektrolyten beobachtet (Abschnitt 3). Mit der zweiten Polymersolschicht kann die Tendenz mit der ersten Polymerschicht fortgeführt und die Leckage weiter abgesenkt werden. Dies kann darauf zurückgeführt werden, dass Fehler, die mit der ersten Polymersolschicht nicht abgedeckt werden konnten, mit der zweiten Schicht nivelliert wurden.

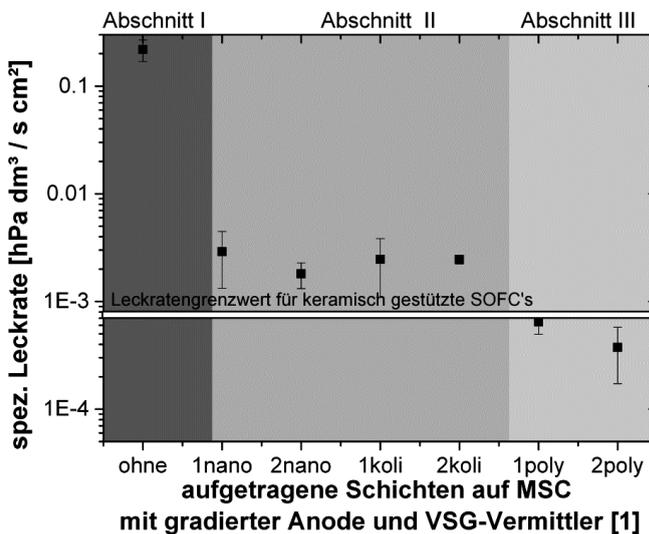


Abbildung 4-69: Graphische Darstellung der Mittelwerte mit Standardabweichung der gemessenen spezifischen Luftleckraten der Versuchsreihen zur Untersuchung des Einflusses der verschiedenen Schichten des gradierten 8YSZ-Sol-Gel-Elektrolyten auf die Leckrate des Gesamtelektrolyten bei einem Druckunterschied von 100 mbar nach der Auslagerung unter reduzierender H_2 -Atmosphäre im Temperaturbereich von 1380 °C. (Die SI-Einheit $[(hPa \text{ dm}^3)/(cm^2 \text{ s})]$ entspricht $[(mbar \text{ l}) / s \text{ cm}^2]$.) Der Schichtaufbau des gradierten Elektrolyten, der jeweils zweilagig aufgetragen wird, entspricht dem in Abbildung 4-59 dargestellten Modellbild.

4.4.4 Schichteigenspannungen

Von den Halbzellen mit dem zuvor vorgestellten optimierten gradierten 8YSZ-Elektrolyten wurden ausgehend von dem in Kapitel 3.7.9 beschriebenen Messsystem die Eigenspannungen bestimmt. Die gradierte ~ 50 μm dicke Ni/8YSZ-Anodenschicht konnte auf Grund der geringen Eindringtiefe dieses Messsystem (von deutlich unter 5 μm) bei der Betrachtung

nicht berücksichtigt werden, da keine belastbaren Ergebnisse erzielt werden konnten. Die für die Bestimmung verwendeten Parameter sind die Röntgen-Elastizitätskonstante für YSZ von $-1,88 \text{ TPa}^{-1}$ auf dem verwendeten Reflex (3 1 1) [137].

Unter Anwendung der genannten Parameter wurde für die Elektrolytschicht die Änderung des Beugungswinkels des ausgewählten Reflexes in Abhängigkeit zur sich veränderten Probenverkipfung detektiert.

Unter Annahme eines ebenen bidirektionalen elastischen Eigenspannungszustandes erfolgte die Berechnung der Eigenspannungen aus den bestimmten Messwerten nach dem $\sin^2 \psi$ Verfahren. Die Messergebnisse für die Elektrolytschicht sind bezüglich der Netzebenenendehnung gegenüber dem Verkipfungswinkel in Abbildung 4-70 aufgetragen. Da sowohl bei der Probenverkipfung ψ in positiver (bis $61,43^\circ$) als auch in negativer ($-63,43^\circ$) Richtung vergleichbare Wertepaare und gegenüber der an die Messwerte gefitteten Kurve keine größeren Abweichungen der Messpunkte detektiert werden konnten, kann angenommen werden, dass die Messung eine relativ gut belastbare Beschreibung der Abhängigkeit der Probenverkipfung zur Netzebenenendehnung wiedergibt. Die aus der Steigung der Kurve berechneten Eigenspannung der Schicht (siehe Formel Kapitel 3.7.9) wurde auf $-1097 \pm 7 \text{ [MPa]}$ quantifiziert.

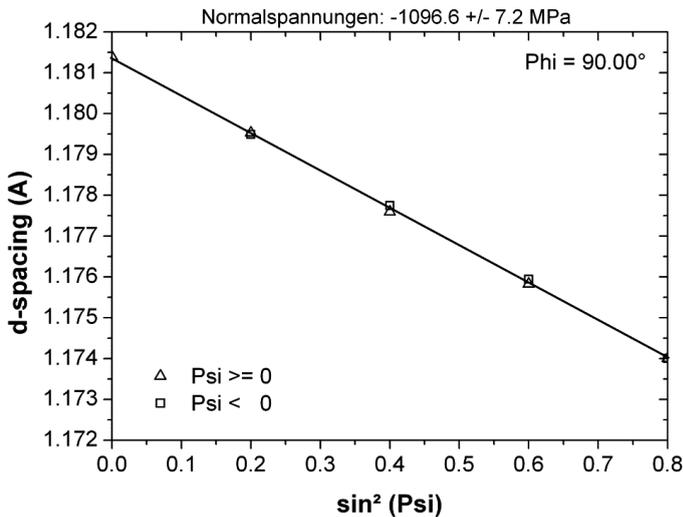


Abbildung 4-70: : Messergebnisse des Spannungszustandes in der Elektrolytschicht der Probenreihe.

Das Ergebnis ist gegensätzlich zu den Beobachtungen bezüglich der Verformung der Proben, die eine konvexe Verformung aufweisen (Abbildung 4-50). Eine Erklärung dieses Phänomens ist, dass während der Sinterung eine Reduktion des Volumens der Anoden- und Elektrolytschichtverbunde auf Grund von Sinterungs- bzw. Nachsinterungsprozessen auftritt, bei gleichzeitigen nicht schrumpfen des ITM-Trägers (siehe dazu Kapitel 4.2.1 Vorversuche – Schrumpfung ITM). Die dabei entstehenden Spannungen werden durch Verformung der Probe ausgeglichen, so dass vor der Abkühlung der Probe ein spannungsneutraler Zustand im Probensystem anzunehmen ist. Als Erklärungsansatz für die detektierten hohen

Druckeigenspannungen von 1100 ± 10 MPa im Elektrolyten (Tabelle 4-32) können die unterschiedlichen thermischen Ausdehnungskoeffizienten des gradierten Ni/8YSZ-Anodenverbundes $\sim 14,2 * 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ [13, 36] gegenüber der Elektrolytschicht $10,5 * 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ [37] angesehen werden. Bei der Abkühlung der Proben von der Sintertemperatur des Elektrolyten $1380 \text{ }^\circ\text{C}$ auf Raumtemperatur kommt es aufgrund der unterschiedlichen Wärmeausdehnungskoeffizienten zu Zugspannungen innerhalb des sehr dünn ausgeführten Elektrolytschichtverbunds. Das ITM-Substrat weist mit $\sim 11,8 * 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ [74] einen besser angepassten thermischen Ausdehnungskoeffizienten auf.

Die Ergebnisse korrelieren mit den theoretisch berechneten Eigenspannung im Elektrolyt $\sigma \sim -951$ MPa, die auf der Annahme eines Drei-Schicht-Systems (ITM-Substrat, Anode, Elektrolyt) beruhen.

Bei der Abkühlung der Probe neigt die Anodenschicht auf Grund ihres höheren thermischen Ausdehnungskoeffizienten zu einer stärkeren Schrumpfung als die restlichen Schichten im metallisch gestützten System. Da die Schichten „irreversible“ miteinander verbunden sind, werden die unterschiedlichen Schrumpfungseigenschaften bei der Abkühlung der Probe nach der Sinterung des Elektrolyten in Form von Spannungen in die Schichten eingebaut. Die Anode kann auf Grund der Hemmung durch die anderen Schichten nicht so stark schrumpfen, wie sie es auf Grund ihres thermischen Ausdehnungskoeffizient bei der Abkühlung der Probe freistehend tun würde. Daher werden Zugspannungen in der Kristallgitterstruktur der Anode eingebaut. In die Elektrolytschicht, die auf der Anode abgeschieden ist, werden Druckeigenspannungen in das Kristallgitter des Elektrolyten eingebaut, da sein thermischer Ausdehnungskoeffizient niedriger als der der Anode ist, und sich der Elektrolyt dadurch stärker zusammenzieht als er es bei gleichen Temperaturbedingungen freistehend tun würde.

Bei zu großen Spannungen können sich diese durch Delamination oder Rissbildungen in den Schichten zum Teil abbauen.

In der Arbeit von R. Mücke [77] und [139,140] wurden bezüglich der Sinterung von anodengestützten Halbzellen (ASCs) vergleichbare Beobachtungen beschrieben und Erklärungsansätze dargelegt.

4.4.5 Fazit Sol-Gel-Schichtsystem

Das Sol-Gel-Verfahren hat sich anhand der dargelegten Untersuchungen als ein vielversprechendes Verfahren zur Abscheidung einer sehr dünnen gradierten 8YSZ-Elektrolyt-Schicht erwiesen. In Verbindung mit einer per VSG-Verfahren hergestellten 8YSZ-Vermittlerschicht beträgt die Gesamtelektrolytdicke $\sim 2 \mu\text{m}$ und ist im Vergleich zu anderen Elektrolytsystem besonders dünn. Die geringe Dicke des Elektrolyten ist für die Absenkung des durch den Elektrolyten bedingten ohmschen Verlustanteils der Zelle förderlich. Mit den angepassten Parametern bezüglich der Beschichtung und der Wärmebehandlungsschritte konnten größere Stückzahlen (> 40 Proben mit Ausfallraten von unter 5 %) mit einer sehr engen Toleranzbreite bezüglich der Leckrate von $2 - 4 * 10^{-4} \text{ (hPa dm}^3\text{)/(s cm}^2\text{)}$ hergestellt werden.

4.5 Endfertigung-Beschichtung

4.5.1 CGO-Beschichtung

Die Zellen wurden anschließend auf die Standardform 50 x 50 mm mittels Laserschneiden gebracht. Je nach Systemaufbau mit einer $\text{La}_{0,58}\text{Sr}_{0,4}\text{Fe}_{0,2}\text{Co}_{0,8}\text{O}_{3-\delta}$ (LSCF) (Dicke ~ 70 μm) bzw. $\text{La}_{0,65}\text{Sr}_{0,3}\text{MnO}_{3-8}$ (LSM) (Dicke ~ 100 μm) –Kathodenschicht wurde für die Proben mit LSCF-Kathode eine CGO-Diffusionsbarriere aufgetragen. Die Abscheidung erfolgte am IEK-1 mittels Elektronenstrahlverdampfen in verschiedenen Kammern über einen Aktivsputterprozess bzw. EB-PVD. Eine weitere Variante war das Abscheiden von CGO-Schichten mittels Magnetronsputtern, was extern von der Firma Plansee SE durchgeführt wurde. Bei Halbzellen mit aktivgesputterten CGO wurde eine leichte Verformung der Proben identifiziert. Da Zellen mit einer aktivgesputterten CGO-Schicht bei der Einzelzellmessung versagten, wird vermutet, dass durch die Verformung Risse im Elektrolyten entstanden und diese zum Versagen der Zellen führten.

Zur Evaluierung der These wurden von Proben mit verschiedenen Methoden aufgetragenen CGO-Barrierschichten ausgehend von dem in Kapitel 3.7.9 beschriebenen Messsystem die Schichteigenspannungen der 8YSZ-Elektrolytschicht und der jeweiligen CGO-Barrierschicht bestimmt. Die dafür verwendeten Parameter zur Bestimmung der Spannungen in den einzelnen Schichten sind in Tabelle 4-31 hinterlegt.

Tabelle 4-31: verwendete Parameter zur Bestimmung der Eigenspannungen der CGO- und 8YSZ-Elektrolytschicht im MSC-System nach [129, 137].

Parameter	Einheit	Phase	
		YSZ (Elektrolyt)	CGO (Barriere-Schicht)
Röntgen-Elastizitätskonstante	[TPa-1]	-1,88	-1,87
Reflex	[1]	(3 3 1)	(3 3 1)

Als Referenz dienen die in Kapitel 4.4.2 bestimmte Schichteigenspannung von Proben ohne CGO-Barrierschicht. Die Ergebnisse weisen eine hohe Druckeigenspannung von 1100 +/- 10 MPa im Elektrolyten auf, die im Kapitel 4.4.4 besprochen wurden.

Untersucht wurden Proben mit einer CGO-Barrierschicht aufgetragen mittels Aktivsputtern (CGO_1) und mittels EB-PVD (CGO_2).

Die Ergebnisse der Eigenspannungsmessungen der Proben CGO_1 und CGO_2 zeigen im direkten Vergleich deutliche Unterschiede. Der Elektrolyt der Probenreihe CGO_2 (Abbildung 4-71 {c}) steht nach der Abscheidung einer CGO-Schicht mittels EB_PVD-Verfahren unter vergleichbaren Druckeigenspannungen wie die Referenzproben. Die CGO-Schicht (Abbildung 4-71 {d}) steht in diesem System im Verhältnis zum Elektrolyten unter leichten Zugeigenspannungen. Dies kann mit den leicht unterschiedlichen thermischen Ausdehnungskoeffizienten der in den beiden Schichten verwendeten Materialien (Elektrolyt $10,5 * 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ [37] und CGO-Schicht $12,7 * 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ [37]) erklärt werden [138,139].

Die Ergebnisse der Probenreihe mit aktivgesputterten CGO-Schicht (CGO_1) zeigen, dass der Elektrolyt unter 25 % geminderten Druckeigenspannungen steht (Abbildung 4-71 {a}). In

der CGO-Schicht herrschen in diesem System leichte Druckeigenstressungen (Abbildung 4-71 {b}). Die Ergebnisse sind zur besseren Visualisierung in Tabelle 4-32 hinterlegt. Ein Erklärungsansatz für die reduzierten Druckeigenstressungen ist, dass die 8YSZ-Elektrolytschicht lokal versagte und die Spannungen somit lokal durch Rissbildungen abgebaut wurden. Untersuchungen bezüglich der spezifischen Luft-Leckraten an Zellen der Probenreihe CGO_2 mit einer aktivgesputterten CGO-Schicht zeigen, dass die Leckagen im Elektrolyten nach der Auslagerung 800 °C bzw. 1380 °C unter reduzierender H₂-Atmosphäre -zum Schutz des Substrates und der Anode vor Oxidation- um den Faktor 100 höher sind als vor dem Auftragen der CGO-Schicht. Dies deutet auf ein Versagen des Elektrolyten hin. Die Gründe für das Versagen der aktivgesputterten CGO-Barrierschichten konnte noch nicht abschließend geklärt werden. Daher wurde von der aktivgesputterten CGO-Schicht abgesehen.

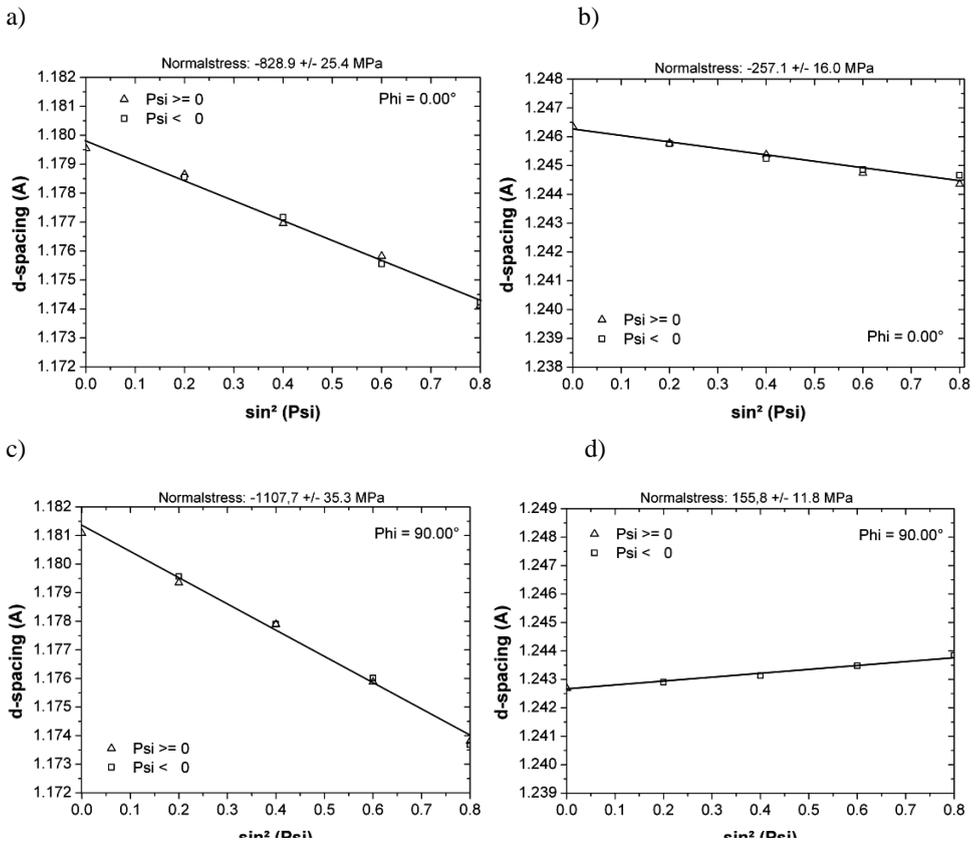


Abbildung 4-71: Messergebnisse des Spannungszustandes in der Elektrolyt- (a) und CGO-Schicht (b) mit aktivgesputterter CGO-Schicht und Elektrolyt- (c) und (d) CGO-Schicht aufgetragen mittels EB-PVD.

Tabelle 4-32: Messergebnisse der nach dem $\sin^2 \psi$ -Verfahren berechneten Eigenspannungen unter Berücksichtigung der Parameter aus Tabelle 4-31. (Referenzprobe kursiv markiert.)

Zellreihe	Phase	
	YSZ (Elektrolyt)	CGO (Barriere-Schicht)
Einheit	[MPa]	[MPa]
Halbzelle ohne CGO-Schicht	-1097 +/- 7	-
aktivgesputterte CGO	-829 +/- 25	-257 +/- 16
CGO mittels EB-PVD	-1108 +/- 35	+156 +/- 12

4.5.2 Kathodenbeschichtung

Die Beschichtung der Kathodenschicht erfolgte über das Siebdruckverfahren mit Hilfe des halbautomatischen Siebdruckers Typ E1.

Je nach Systemaufbau wurden unterschiedliche Pasten verwendet. Zellsysteme mit einer kathodenseitigen CGO-Barrierschicht wurden mit einer $\text{La}_{0,58}\text{Sr}_{0,4}\text{Fe}_{0,2}\text{Co}_{0,8}\text{O}_{3-\delta}$ (LSCF) versehen. Für Zellsysteme ohne CGO-Barrierschicht wurde eine $\text{La}_{0,65}\text{Sr}_{0,3}\text{MnO}_{3-8}$ Doppelschichtkathode bestehend aus einer YSZ/LSM-Kathodenschicht und einer LSM-Schicht als Stromsammler verwendet. Die mit Hilfe einer Mikrometerschraube gemessenen Schichtdicken betragen für die aufgetragenen LSCF-Kathoden nach der Trocknung der Schicht bei 60 °C unter Luft-Atmosphäre 70 +/- 2 μm und für die LSM-Kathoden 108 +/- 1 μm . Die Sinterung der Kathodenschichten wurde zum Schutz vor Sauerstoff und der damit verbundenen Oxidation der nickelhaltigen Funktionsschichten der Zelle und des metallischen Trägers erst im Einzelmessaufbau *in situ* durchgeführt.

4.6 Einzelzellmessung

Die Einzelzellmessungen erfolgten am Institut für Grundlagen der Elektrochemie IEK-9 an Einzelzellen im Format 50 x 50 mm². Die Zellen wurden mit einer bei 60 °C getrockneten Kathode in den Versuchstand integriert. Nach der Kontaktierung mit Pt-Netzen wurde die Kathode beim Anfahren der Zelle *in situ* auf 850 °C gesintert. Die Zelle wurde während des gesamten Anfahrprozesses, indem das Glaslot gefügt wurde, anodenseitig mit Ar/H₂ gespült, um ein Eindringen von Sauerstoff von der Kathodenseite und eine damit einhergehende Oxidation der Zelle zu unterbinden. Kathodenseitig wurde der Zelle Luft zugefügt, um die Sinterung der Kathode zu unterstützen. Die Bestimmung der Strom-Spannungskennlinien wurde nach der Charakterisierung der offenen Zellspannung in Intervallen von 0,03 A/cm² bestimmt. Die detektierten Messwerte hingen von der Betriebstemperatur ab. Die Strom-Spannungskennlinie wurde für die Temperaturbereiche 800 °C und 750 °C bestimmt.

Der flächenspezifische Widerstand der Zelle ASR wurde aus dem Abfall des Messverlaufs der Stromdichte-Spannungskurve berechnet.

Die Zelle ist aufgebaut aus einem ITM-Substrat mit einer CGO-Barrierschicht, einer siebgedruckten gradierten Anode und einem gradierten Zweischichtelektrolyten, der bei 1380 °C unter reduzierender H₂-Atmosphäre gesintert wurde. Sie wurde mit einer LSM-Kathode beschichtet. Sie entspricht dem Zellentyp C_1380 vorgestellt in Kapitel 4.4.2.3.

Die Ergebnisse der Strom-Spannungs-Kennlinien-Messung sind in Abbildung 4-72 dargestellt. Die niedrige OCV von ~ 875 mV kann mit der geringen Gasdichtigkeit des abgeschiedenen gradierten 8YSZ-Elektrolyten von $\sim 1,2 \times 10^{-3}$ (hPa dm³)/(cm² s) erklärt werden. Bei der Betrachtung der extrapolierten Stromdichte bei einer Zellspannung von 700 mV und einer Betriebstemperatur von ~ 800 °C wird eine Stromdichte von ~ 528 mA detektiert. Der ASR beträgt 320 Ω /cm². Die relativ niedrige Leistung von 0,37 W/cm² kann auf die geringe OCV und damit auf die geringe Dichtigkeit des gradierten Elektrolyten zurückgeführt werden.

Aufgrund von Ausfällen während des Zellbetriebes von metallisch gestützten Zellen mit charakterisierten Leckraten von $1 - 4 \times 10^{-4}$ (hPa dm³)/(cm² s) und einer LSM-Kathode bzw. Proben mit LSCF-Kathode in Verbindung mit einer CGO-Barrierschicht (hergestellt mittels Aktivspütern, Magnetronspütern oder EB-PVD), konnte bis zum jetzigen Zeitpunkt nur diese Zelle hinsichtlich ihrer Leistungscharakteristik vermessen werden. Das Versagen der Zellen zeigte sich durch starke Verformung der Zelle auf Grund von Oxidationseffekten der Anode und Rissbildungen innerhalb des gradierten 8YSZ-Elektrolyten. Als ein möglicher Grund kann die sehr dünne Topschicht (Polymersolschicht) des gradierten Elektrolyten mit einer Dicke von $\sim 20 - 100$ nm angesehen werden, die dem Elektrolyt die benötigte Dichtigkeit verleiht. Im Einzelmessaufbau wird die leicht gekrümmte Probe mit Hilfe von einer Last von 5 kg auf eine Fläche von 50 x 50 mm planarisiert, wodurch Zugspannungen in das System eingebracht werden. Diese und die sich verändernden Temperaturen während des Aufheizens können leichte Rissbildungen im Elektrolyt bedingen. Bei sehr dünnen Schichtsystemen, wie der genannten Polymersolschicht steigt die Gefahr, dass die Risse die gesamte Schicht durchdringen und somit kritisch bezüglich der Leckrate für das System sind. Ein weiterer Erklärungsansatz ist, dass aufgrund der leichten Verformung der Proben es zu einem nicht optimalen Abdichten der Probe kommt. Dies führt zu kleinen Leckagen auf der Anodenseite und somit zu einem erhöhten O₂-Partialdruck in diesem Bereich. Unter Berücksichtigung der Nernstgleichung (Gleichung 2-4) bedingt dies eine niedrigere OCV der Zelle.

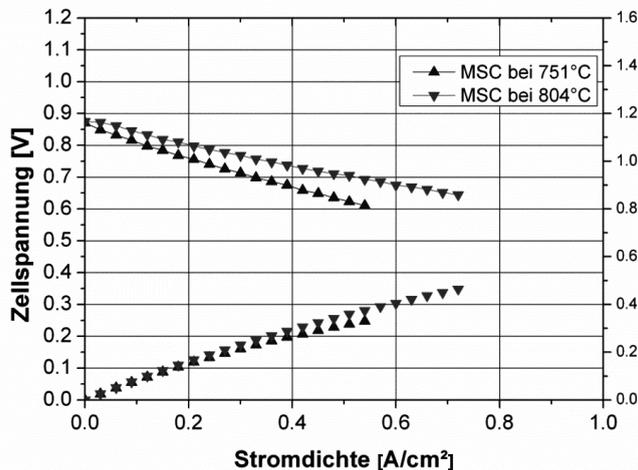


Abbildung 4-72: Stromspannungskennlinien der Serie 3-Schicht-Elektrolyt bei reduzierten Brenngasdurchfluss bei 750 (Dreiecke Spitze nach oben) und 800 °C (Dreiecke Spitze nach unten).

5 Zusammenfassung

Die Zielsetzung dieser Arbeit war die Etablierung und Evaluierung eines Herstellungsverfahrens mit dem es möglich ist auf metallisch gestützten SOFC-Systemen dichte Elektrolytschichtverbunde mit Zieldicken im unteren einstelligen μm -Bereich reproduzierbar abzuscheiden. Aufbauend auf diesem System sollten die Eigenschaften des zu beschichtenden Untergrundes hinsichtlich ihrer Charakteristika näher beleuchtet werden. Besonderheiten gegenüber einem keramischen anodengestützten Zellsystem sind die geringen Schrumpfungseigenschaften des metallischen Trägers ITM, die bei der finalen Sintertemperatur unterhalb von einem Prozent lagen, die Auslagerung unter Schutzgasatmosphäre um Oxidation in der Anode und dem ITM-Träger zu unterbinden, um den Faktor 10 höhere Rauigkeiten und größere Defekte innerhalb der Anodenschichtoberfläche.

Im ersten Teil dieser Arbeit wurden weitreichende Untersuchungen bezüglich der Charakterisierung von Oberflächen durchgeführt auf dem das 8YSZ-Elektrolytsystem abgeschieden werden sollte. Neben der Verwendung von Rauwerten zur Quantifizierung der Oberfläche wurden die für die Beschichtung kritischen Flanken der in der Oberfläche befindlichen Defekte differenziert betrachtet. Bezüglich der Rasterung, Aufbereitung und Auswertung der kritischen Bereiche in der Oberfläche konnte mit Hilfe eines konfokalen Lasermikroskops und der Software „SPIP 5.1.5“ und „surfacegrads“ ein automatisches Auswertungsverfahren eingeführt und hinsichtlich seiner Verwendbarkeit evaluiert werden.

Mit dem vorgestellten Verfahren war es letztendlich möglich, einen repräsentativen Bereich der Probenoberfläche in einer angemessenen Zeitspanne von $\sim 1,5$ h sehr fein aufzulösen (Schrittweite von 140 nm) und auf kritische Flanken von Defekten und deren Oberfläche hin zu untersuchen. Durch seine visuelle Auswertung erlaubte das vorgestellte System, ähnlich einem Fingerprint, kritische Flanken in einer Oberfläche zu detektieren, zu analysieren und zu interpretieren. Vielversprechende Ergebnisse lieferte das Verfahren bezüglich der Auswertung der Flanken von Oberflächendefekten und somit der besonders kritischen Bereiche in einer zu beschichtenden Oberfläche im Vergleich zu dem tatsächlichen Beschichtungsergebnis des 8YSZ-Elektrolytsystems. Anhand dieser Ergebnisse konnte zum ersten Mal eine Vorhersage bezüglich der Beschichtbarkeit mit einem gradierten 8YSZ-Sol-Gel-Elektrolyten getroffen werden, die in guter Korrelation zu den tatsächlich gemessenen Leckraten der abgeschiedenen Elektrolyten standen.

Es konnte darüber hinaus gezeigt werden, dass Rauwerte für das in dieser Arbeit verwendete 8YSZ-Elektrolytsystem ungeeignet sind, um aus den Ergebnissen Rückschlüsse auf die Beschichtbarkeit der Oberfläche ableiten zu können.

Die Evaluierung des Oberflächenauswerteverfahrens wurde in einem weiteren Schritt auch auf andere in der SOFC-Technik relevante Oberflächen von anderen Halbzellsystemen mit NiO/YSZ-Warmpress-Substraten und foliengegossenen NiO/YSZ-Substraten übertragen. Auch bei diesen Systemen konnten die gleichen Abhängigkeiten zwischen den in der Oberfläche detektierten, ausgewerteten und visuell aufbereiteten Flanken der Defekte und der Homogenität und Dichtigkeit des auf ihr abgeschiedenen Elektrolyten dargelegt werden.

Ein weiterer Vorteil dieser Auswertemethodik ist neben ihrer einfachen Handhabbarkeit im Vergleich zu anderen möglichen Verfahrensansätzen, dass es sich dabei um ein

zerstörungsfreies Verfahren handelt, das neben der Charakterisierung für die anschließende Optimierung von Untergründen auch als Qualitätssicherungswerkzeug verwendet werden kann.

Ein weiterer Bereich dieser Arbeit beschäftigt sich mit der Herstellung von Funktionsschichten (Anode, Elektrolyt) unter Anwendung des Foliengießverfahrens.

Es konnte in dieser Arbeit dargelegt werden, dass eine irreversible Verbindung der foliengegossenen Schichten mit dem metallischen Träger ITM mittels Thermokompression reproduzierbar, ohne die Oberfläche der foliengegossenen Schicht zu beschädigen, möglich ist.

Die hergestellten foliengegossenen Schichtsysteme zeigten im Vergleich zum verwendeten ITM-Träger (mit einer Schrumpfung von unter einem Prozent) eine deutlich höhere Schrumpfung bei der Zieltemperatur von 1380 °C von ~ 16 %. Dieses ungünstige Schrumpfungsverhältnis kann zur Ausbildung von Rissen in der foliengegossenen Schicht führen.

Untersuchungen mit foliengegossenen 8YSZ-Schichten mit unterschiedlich modifizierten Feststoffpartikeln und Feststoffbeladungen konnten belegen, dass die Schrumpfungseigenschaften der foliengegossenen 8YSZ-Schichten von ~ 16 % auf ~ 8 % reduziert werden konnten, was die Rissbildung unterdrückte aber gleichzeitig zu einer Verminderung der Verdichtung der foliengegossenen Schichten führte und damit einer Verwendung als Elektrolytschicht entgegenstand.

Vielversprechende Ergebnisse bezüglich der Herstellung von Halbzellen konnten für die Herstellungswege mit foliengegossener Anode -aus den optimierten 8YSZ-Pulvern und metallischem Nickel-Pulver- mit einem darauf abgeschiedenen Elektrolytsystem mittels 8YSZ-VSG-Vermittlerschicht und 8YSZ-Sol-Gel-Elektrolyt bzw. siebgedruckter 8YSZ-Vermittlerschicht und 8YSZ-Sol-Gel-Elektrolyt vorgestellt werden. Sie zeigten, dass ein relativ dichter Elektrolyt abgeschieden werden konnte. Die charakterisierten Leckraten von bis zu $\sim 9 \times 10^{-4}$ (hPa dm³)/(cm² s) der Elektrolyte gegenüber dem Prüfgas Luft bei 100 mbar kamen den geforderten 7×10^{-4} (hPa dm³)/(cm² s) für reduzierte metallisch gestützte Zellen sehr nahe.

Der Vorteil des Systems mit einer foliengegossenen Anodenschicht liegt darin, dass im Gegensatz zum gradierten siebgedruckten Anodenaufbau, der zur Zeit primär verwendet wird, nur eine thermische Auslagerung anstelle von drei thermischen Auslagerungen zur Sinterung der Anode unter reduzierender H₂-Atmosphäre bei 1180 °C von Nöten ist und somit Zeit und Kosten für Energie und Verbrauchsmaterialien (Gase) reduziert werden können.

Es konnte daher in dieser Arbeit dargelegt werden, dass die Herstellung von metallisch gestützten Halbzellen mit einer foliengegossenen Anode und einem darauf abgeschiedenen Elektrolytsystem möglich ist.

In einem weiteren Teil dieser Arbeit wurde das Abscheiden von Elektrolytsystemen mit Hilfe von Vermittlerschichten und einem gradierten 8YSZ-Sol-Gel-Elektrolyten systematisch untersucht.

Unter Zuhilfenahme der zuvor vorgestellten automatisierten Oberflächenauswertung wurden die Vermittlerschichten hinsichtlich Methodik und Schichtdicke optimiert und das verwendete Sol-Gel-System dem höheren Anforderungsprofil des metallisch gestützten

Zellsystemen im Vergleich zu keramischen anodengestützten Zellen angepasst. Es wurden Untersuchungen bezüglich der zu verwendenden Abscheidungsverfahren, dem Schichtaufbau, der Schichtdicke und der zu verwendenden 8YSZ-Sole und Nanosuspensionen durchgeführt. Abschließend wurden die einzelnen Schichten des gradierten Elektrolytaufbaus hinsichtlich ihres Einflusses auf die Dichtigkeit des Systems evaluiert.

Das Elektrolytsystem mit einer per VSG-Verfahren hergestellten 8YSZ-Vermittlerschicht und einem mittels Rotationsbeschichten abgeschiedenen gradierten 8YSZ-Sol-Gel-Schichtsystem hat sich in den dargelegten Untersuchungen als ein vielversprechendes Verfahren zur Abscheidung eines sehr dünnen Elektrolyten erwiesen. Die Gesamtelektrolytdicke von $\sim 2 \mu\text{m}$ ist im Vergleich zu anderen Elektrolytsystemen besonders dünn. Die geringe Dicke des Elektrolyten ist für die Absenkung des durch den Elektrolyten bedingten ohmschen Verlustanteils der Zelle förderlich.

Größere Stückzahlen von ~ 40 Proben konnten mit der Herstellungsroutine mit einer Leckrate in einem sehr engen Toleranzbreite von $2 - 4 \times 10^{-4} \text{ (hPa dm}^3\text{)/(s cm}^2\text{)}$ gegenüber dem Prüfgas Luft hergestellt werden. Diese Proben unterschritten somit die geforderte Leckrate für metallisch gestützte Zellen von $7 \times 10^{-4} \text{ (hPa dm}^3\text{)/(cm}^2 \text{ s)}$ deutlich. Die Zellen bewiesen ihre Einsetzbarkeit in Einzelzellmessungen.

Neben der Evaluierung einer geeigneten Routine zur Abscheidung dünner funktioneller 8YSZ-Elektrolytschichten, die reproduzierbar die geforderte Gasdichtigkeit erfüllten, wurde das Zellsystem hinsichtlich ihrer sich veränderten Eigenschaften aufgrund der Abscheidung des Elektrolyten und der Wärmebehandlung untersucht und deren Einflüsse auf die Leistung der Zelle abgeschätzt.

Es konnte in dieser Arbeit gezeigt werden, dass metallisch gestützte Zellen auf zwei unterschiedlichen Fabrikationsrouten mit einem dünnen 8YSZ-Elektrolyten im unteren μm -Bereich reproduzierbar mit der Sol-Gel-Technik hergestellt werden konnten. Des Weiteren konnte mit dem etablierten zerstörungsfreien Oberflächenanalysesystem die Güte dieser Elektrolytschichten abgeschätzt werden.

6. LITERATURVERZEICHNIS

1. International Energy Agency, *World Energy Outlook 2012*. 2012.
2. Grove, W.R., *On voltaic series and the combination of gases by platinum*. Philosophical Magazines 3, 1839. **14**(86): p. 127-130.
3. Grove, W.R., *On a gaseous voltaic battery*. Philosophical Magazines, 2012. **92**(31): p. 3753-3756.
4. Escalona, N.J., *Herstellung von Hochtemperatur-Brennstoffzellen über physikalische Gasphasenabscheidung*, in *Schriften des Forschungszentrums Jülich*. Reihe Energie und Umwelt / Energy and Environment, 2008. 32.
5. Schafbauer, W., *Entwicklung und Herstellung von foliengegossenen, anodengestützten Festoxidbrennstoffzellen*, in *Schriften des Forschungszentrums Jülich*. Reihe Energie und Umwelt / Energy and Environment, 2009. 66.
6. Stöver, D., *Einführungspräsentation*, in *DGM Seminar Werkstofffragen der Hochtemperatur-Brennstoffzelle (SOFC)*. 2009.
7. Flach, U., et al., *Technikfolgenabschätzung Brennstoffzellen-Technologie, Bericht des Ausschusses für Bildung, Forschung und Technikfolgenabschätzung*, 14/5054. 2001.
8. Ledjeff, K., *Brennstoffzellen-Entwicklung, -Technologie, -Anwendung*. 1995, Heidelberg: C. F. Müller Verlag.
9. Singhal, S.C., et al., *High Temperature Solid Oxide Fuel Cells: Fundamentals, Design and Applications*. Elsevier Science & Technology, 2003.
10. Kee, R.J., H. Zhu, et al., *Solid-oxide fuel cells with hydrocarbon fuels*. Proceedings of the Combustion Institute, 2005. **30**(2): p. 2379-2404.
11. Han, F., *Sol-gel and nano-suspension electrolyte layers for high performance solid oxide fuel cells*, in *Schriften des Forschungszentrums Jülich*. Reihe Energie und Umwelt / Energy and Environment, 2010. 100.
12. Ahmad-Khanlou, A., *Alternative Werkstoffe für Komponenten der Hochtemperatur-Brennstoffzelle (SOFC) zur Herabsetzung der Betriebstemperatur*, in *Berichte des Forschungszentrum Jülich*, 2000. Jül-3797.
13. Minh, N.Q., et al., *Principles of operation in Science and Technology of Ceramic Fuel Cells*. 1995, Elsevier Science Ltd: Oxford. p. 15-40.
14. Müller, A., *Mehrschicht-Anode für die Hochtemperatur-Brennstoffzelle (SOFC)*. in *Fakultät für Elektrotechnik und Informationstechnik*. 2005, Universität Fridericiana zu Karlsruhe: Karlsruhe.
15. Sun, C., et al., *Recent anode advances in solid oxide fuel cells*. Journal of Power Sources, 2007. **171**(2): p. 247-260.
16. Mai, A., *Katalytische und elektrochemische Eigenschaften von eisen- und kobalthaltigen Perowskiten als Kathoden für die oxidkeramische Brennstoffzelle (SOFC)*. in *Schriften des Forschungszentrums Jülich* 2004, Reihe Energie und Umwelt / Energy and Environment, 2004. 31.
17. Haanappel, V.A.C., et al., *Development, and Testing of Single Cells at Forschungszentrum Jülich*. Journal of fuel cell science and technology, 2009. **6**(021302).
18. Tietz, F., et al., *Materials Development for Advanced Planar Solid Oxide Fuel Cells*. International Journal of Applied Ceramic Technology, 2007. **4**(5): p. 436-445.
19. Richert, H., *Electrochemistry in Solids, An Introduction*., S. Verlag, Editor. 1982.
20. Badwal, S.P.S., *Zirconia-based solid electrolytes: microstructure, stability and ionic conductivity*. Solid State Ionics, 1992. **52**(1): p. 23-32.

21. Badwal, S.P.S. and J. Drennan, *Interfaces in zirconia based electrochemical systems and their influence on electrical properties*, in *Materials Science Monographs*, N. Janusz, Editor. 1995, **81**: p. 71-111.
22. Kharton, V.V., et al., *Research on the electrochemistry of oxygen ion conductors in the former Soviet Union. ZrO₂-based ceramic materials*. *Journal of Solid State Electrochemistr*, 1999, **3**(2): p. 61-81.
23. Haile, S.M., *Fuel cell materials and components*. *Acta Materialia*, 2003, **51**(19): p. 5981-6000.
24. Kharton, V.V., et al., *Transport properties of solid oxide electrolyte ceramics: a brief review*. *Solid State Ionics*, 2004, **174**(1): p. 135-149.
25. Baek, S.-S., et al., *Addition effects of erbia-stabilized bismuth oxide on ceria-based carbonate composite electrolytes for intermediate temperature—solid oxide fuel cells*. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2012, **37**(22): p. 16823-16834.
26. Kendall, K.R., et al., *Oxygen ion conductivity in a new class of layered bismuth oxides*. *Solid State Ionics*, 1994, **70-71**: p. 221-224.
27. Sammes, N.M., et al., *Bismuth based oxide electrolytes— structure and ionic conductivity*. *Journal of the European Ceramic Society*, 1999, **19**(10): p. 1801-1826.
28. Ishihara, T., et al., *An Intermediate Temperature Solid Oxide Fuel Cell Utilizing Superior Oxide Ion Conducting Electrolyte, Doubly Doped LaGaO₃ Perovskite*. *Ionics*, 1998, **4**: p. 395-402.
29. Bonanos, N., et al., *Perovskite solid electrolytes: Structure, transport properties and fuel cell applications*. *Solid State Ionics*, 1995, **79**(0): p. 161-170.
30. Atkinson, A., *Chemically-induced stresses in gadolinium-doped ceria solid oxide fuel cell electrolytes*. *Solid State Ionics*, 1997, **95**(3-4): p. 249-258.
31. Riess, I., et al., *Characterization of solid oxide fuel cells based on solid electrolytes or mixed ionic electronic conductors*. *Solid State Ionics*, 1996, **90**(1-4): p. 91-104.
32. Steele, B.C.H., *Appraisal of Ce_{1-y}Gd_yO_{2-y/2} electrolytes for IT-SOFC operation at 500°C*. *Solid State Ionics*, 2000, **129**(1-4): p. 95-110.
33. Kawada, T., et al., *Current electrolytes and catalysts.*, in *Handbook of Fuel Cells-Fundamentals, Technology and Applications*, W. Vielstich, A. Lamm, and H.A. Gasteiger, Editors. 2003, John Wiley and Sohns Ltd. Chichester, **4**: p. 987-1001.
34. Stöver, D., et al., *MEA/cell preparation methods: Europe/USA.*, in *Fuel cell technology and applications Part 2*, W. Vielstich, A. Lamm, and H.A. Gasteiger, Editors. 2003, Handbook of fuel cells: Chichester, UK. p. 1013-1031.
35. Blum, L., et al., *Solid Oxide Fuel Cell Development at Forschungszentrum Juelich*. in *Fuel Cells*, 2007, **7**(3): p. 204-210.
36. Haynes, W.M., *Handbook of Chemistry & Physics 93RD*, ed. T. Francis. 2012.
37. Tietz, F., *Thermal expansion of SOFC materials*. *Ionics*, 1999, **5**(1-2): p. 129-139.
38. Majumdar, S., et al., *Stress and Fracture Behavior of Monolithic Cell Tapes*. *Ceram. Soc.*, 1986, **69**(8): p. 628-633.
39. Blum, L., et al., *Worldwide SOFC Technology Overview and Benchmark*. *Advances in International journal of applied ceramic technology*, 2005, **2**(6): p. 482-492.
40. Brander, M., *Herstellung einer Metall/Keramik-Verbundstruktur für Hochtemperaturbrennstoffzellen.*, in *IWV-1: Werkstoffsynthese und Herstellungsverfahren*. in *Berichte des Forschungszentrum Jülich*, 2006.
41. Antepara, I., et al., *Evaluation of ferritic steels for use as interconnects and porous metal supports in IT-SOFCs*. *J. Power Sources*, 2005, **151**(0): p. 103-107.
42. Molin, S., et al., *Evaluation of 316L porous stainless steel for SOFC support*. *Science Direct*, 2009, **29**(4): p. 757-762.

43. Wang, Z., et al., *Dynamic evaluation of low-temperature metal-supported solid oxide fuel cell oriented to auxiliary power units*. Journal of Power Sources, 2008 **176**(1): p. 90-95.
44. Huang, Q.-A., et al., *Polarization analysis for metal-supported SOFCs from different fabrication processes*. Journal of Power Sources, 2008. **177**(2): p. 339-347.
45. Hui, R., et al., *Metal-supported solid oxide fuel cell operated at 400-600°C*. Journal of Power Sources, 2007 **167**(2): p. 336-339.
46. Molin, S., et al., *Evaluation of porous 430L stainless steel for SOFC operation at intermediate temperatures*. Science Direct, 2007. **181**(1): p. 31-37.
47. Matus, Y.B., et al., *Metal-supported solid oxide fuel cell membranes for rapid thermal cycling in Solid State Ionics*, 2005. **176**: p. 443-449.
48. Vassen, R., et al., *Manufacturing of High Performance Solid Oxide Fuel Cells (SOFCs) with Atmospheric Plasma Spraying (APS)*. Surf. Coat. Technol., 2007. **202**(3): p. 499-508.
49. Stöver, D., et al., *Plasma sprayed components for SOFC applications*. Surf. Coat. Technol., 2006. **201**(5): p. 2002-2005.
50. Singhal, S.C., *Solid Oxide Fuel Cells (SOFC IV) in ECS Transactions*. 2011. **35**(1).
51. Behling, N.H., *History of Solid Oxide Fuel Cells in Fuel Cells*, 2013. **6**: p. 223-421.
52. George, R.A., *Status of tubular SOFC field unit demonstrations*. Journal of Power Sources, 2000. **86**(1): p. 134-139.
53. Yamaguchi, T., et al., *Fabrication and characterization of high performance cathode supported small-scale SOFC for intermediate temperature operation*. Electrochemistry Communications, 2008. **10**(9): p. 1381-1383.
54. *Fuel Cell Handbook (Seventh Edition)*, ed. e.U.S.D.o. Energy. 2004, Morgantown: EG&G Technical Services, Inc.
55. Sin, Y.-W., et al., *The properties and performance of micro-tubular (less than 2.0mm O.D.) anode supported solid oxide fuel cell (SOFC)*. International Journal of Hydrogen Energy, 2011. **36**(2): p. 1882-1889.
56. Hassan, A.A.E., et al., *Development of an Optimized Anode Functional Layer for Solid Oxide Fuel Cell Applications*. Advanced Engineering Materials, 2002. **4**(3): p. 125-129.
57. Leonide, A., *Performance limiting factors in anode supported SOFC. in 8th European Solid Oxide Fuel Cell Forum*. 8th European Solid Oxide Fuel Cell Forum., 2008.
58. Meulenber, W.A., et al., *Manufacturing Routes and State-of-the-Art of the Planar Jülich Anode-Supported Concept for Solid Oxide Fuel Cells*, in *Ceramic Transactions*, The American Ceramic Society: Westerville, Ohio, 2002. **127**: p 99-108.
59. Ettler, M., et al., *Durability of Ni anodes during reoxidation cycles*. Journal of Power Sources, 2010. **195**(17): p. 5452-5467.
60. Brander, M., *Herstellung einer Metall/Keramik-Verbundstruktur für Hochtemperaturbrennstoffzellen in mobilen Anwendungen*, in *Schriften des Forschungszentrums Jülich*. 2006. Jül-4238.
61. Tietz, F., et al., *Components manufacturing for solid oxide fuel cells*. Solid State Ionics, 2002. **1523**(0): p. 373-381.
62. Haydn, M., et al., *A novel manufacturing route for metal supported thin-film solid oxide fuel cells.*, in *PM2012 Yokohama*. 2012.
63. Berghaus, J. O., et al., *Suspension HVOF Spraying of Reduced Temperature Solid Oxide Fuel Cell Electrolytes*. Spray Technol., 2008. **17**(5-6): p. 700-707.
64. Vassen, R., et al., *Advanced thermal spray technologies for applications in energy systems*. Surf. Coat. Technol., 2008. **202**(18): p. 4432-4437.

65. Lang, M., et al., *Development of Solid Oxide Fuel Cells and Short Stacks for Mobile Application*. Fuel Cell Sci. Technol., 2007. **4**(4): p. 384-391.
66. Menzler, N.H., et al., *Influence of anode thickness on the power output of solid oxide fuel cells with (La,Sr)(Co,Fe)-type cathode*. Journal of Power Sources, 2010. **195**(16): p. 5340-5343.
67. Rieu, M., et al., *A new route to prepare anodic coatings on dense and porous metallic supports for SOFC application*. Surface & Coatings Technology, 2008. **203**(5-7): p. 893-896.
68. Hui, R., et al., *High performance metal-supported solid oxide fuel cells fabricated by thermal spray*. Power Sources, 2009. **191**(0): p. 371-376.
69. Rodrigo, K, et al., *Nanostructured PLD-grown gadolinia doped ceria: Chemical and structural characterization by transmission electron microscopy techniques*. Applied Surface Science, 2011. **257**(0): p. 5341-5346.
70. Schiller, G., et al., *Development of vacuum plasma sprayed thin-film SOFC for reduced operating temperature*. Fuel Cells Bulletin, 2000. **3**(21): p. 7-12.
71. Lang, M., et al., *Electrochemical characterization of vacuum plasma sprayed thin-film solid oxide fuel cells (SOFC) for reduced operating temperatures*. Appl. Electrochem., 2002. **32**(8): p. 871-874.
72. Tucker, M.C., *Progress in metal-supported solid oxide fuel cells: A review*. Journal of Power Sources, 2010. **195**(15): p. 4570-4582.
73. Blennow, P., et al., *Manufacturing and characterization of metal-supported solid oxide fuel cells*. Journal of Power Sources, 2011. **196**(17): p. 7117-7125.
74. Haydn, M., *Entwicklung und Herstellung von metallgestützten Festelektrolyt-Brennstoffzellen mit Hilfe des Hochkathoden-Gasflusssuppterns.*, in *Schriften des Forschungszentrums Jülich*, Reihe Energie und Umwelt / Energy and Environment, 2013. 180.
75. Franco, T., et al., *Metal-Supported Cells for Mobile Applications in Proceedings of the 9th European Fuel Cell Forum, Lucerne, Switzerland, 2010. (16): p. 20-28.*
76. Vaßen, R., et al., *Advanced thermal spray technologies for applications in energy systems*. Surface and Coatings Technology, 2008. **202**(18): p. 4432-4437.
77. Mücke, R., *Sinterung von Zirkoniumoxid-Elektrolyten im Mehrlagenverbund der oxidkeramischen Brennstoffzelle (SOFC)*, in *Schriften des Forschungszentrums Jülich*, Reihe Energie und Umwelt / Energy and Environment, 2007. 9.
78. Howatt, G.N., et al., *Fabrication of thin ceramic sheets for capacitors*. Journal of the American Ceramic Society, 1947. **30**(8): p. 237-242.
79. Mistler, R.E., et al., *Tape casting: Past, present, potential*. American ceramic society bullet, 1998. **77**(10): p. 82-86.
80. Mistler, R.E., et al., *Tape casting Theory and Practice*. 2000: The American Ceramic Society.
81. Mistler, R.E., et al., *Tape casting : Theory and practice*. 1999, Westerville.
82. Gmehling J., et al., *Azeotropic Data for Binary and Ternary Systems at Moderate Pressures*. Journal of Chemical & Engineering Data, 1996. **41**(2): p. 202-209.
83. Cima, M., et al., *Observation of Poly{Vinyl Butyral} Dibutyl Phthalate Binder Capillary Migration*. Journal of the American Ceramic Society, 1989. **72**(6): p. 1087-1090.
84. Bohnlein-Mauß, J., et al., *The Function of Polymers in the Tape Casting of Alumina*. Advanced Materials, 1992. **4**(2): p.73-81.
85. Sanson, A., P. Pinasco, and E. Roncari, *Influence of pore formers on slurry composition and microstructure of tape cast supporting anodes for SOFCs*. Journal of the European Ceramic Society, 2008. **28**(6): p. 1221-1226.

86. Boaro, M., J.M. Vohs, and R.J. Gorte, *Synthesis of Highly Porous Yttria-Stabilized Zirconia by Tape-Casting Methods*. Journal of the American Ceramic Society, 2003. **86**(3): p. 395-400.
87. Albano, M.P. and L.B. Garrido, *Drying of yttria stabilized zirconia cast-tapes: Effect of aging time and surfactant addition on cracking behavior*. Materials Science and Engineering: A, 2007. **452-453**: p. 121-129.
88. Mistler R. E., et al., *Tape casting : theory and practice*. 2000, Westerville.
89. Schmidt, H.K., *Das Sol-Gel-Verfahren: Anorganische Synthesemethoden*. Chemie in unserer Zeit, 2001. **35**(3): p. 176-184.
90. Brinker, C.J. and G.W. Scherer, *Sol-gel-science: The physics and chemistry of sol-gel processing*. Materials and Manufacturing Processes, 1990. **8**(3): p. 391-392.
91. Schmidt, H., *Thin Films, the Chemical Processing up to Gelation*. Structure and Bonding, 1992. **77**: p. 119-151.
92. Guizard, C., *Sol-gel chemistry and its application to porous membrane processing*, in *Fundamentals of Inorganic Membrane Science and Technology*, 1996. **4**: p. 259-329.
93. Derjaguin, B. and L. Landau, *Theory of the stability of strongly charged lyophobic sols and of the adhesion of strongly charged particles in solutions of electrolytes*. Progress in Surface Science, 1993. **43**(1): p. 30-59.
94. Verwey, E.J.W., *Theory of the Stability of Lyophobic Colloids*. The Journal of Physical and Colloid Chemistry, 1947. **51**(3): p. 631-636.
95. Haynes, W.M., *CRC handbook of chemistry and physics: a ready-reference book of chemical and physical data*, CRC Press. 94th. 2013.
96. Cot, L., et al., *Inorganic membranes and solid state sciences*. Solid State Sciences, 2000. **2**(3): p. 313-334.
97. Bonekamp, B.C., *Preparation of asymmetric ceramic membrane supports by dip-coating*. Fundamentals of Inorganic Membrane Science and Technology, A.J. Burggraaf and L. Cot, Editors., Elsevier Science B.V.: Amsterdam, 1996. **4**: p. 141-225.
98. Liu, F.-K., et al., *Rapid fabrication of high quality self-assembled nanometer gold particles by spin coating method*. Microelectronic Engineering, 2003. **67**(0): p. 702-709.
99. Yimsiri, P. and M.R. Mackley, *Spin and dip coating of light-emitting polymer solutions: Matching experiment with modelling*. Chemical Engineering Science, 2006. **61**(11): p. 3496-3505.
100. Ogi, T., et al., *Fabrication of a large area monolayer of silica particles on a sapphire substrate by a spin coating method*. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2007. **297**(1): p. 71-78.
101. Emslie, A.G., F.T. Bonner, and L.G. Peck, *Flow of a Viscous Liquid on a Rotating Disk*. Journal of Applied Physics, 1958. **29**(5): p. 858-862.
102. Meyerhofer, D., *Characteristics of resist films produced by spinning*. Journal of Applied Physics, 1978. **49**(7): p. 3993-3997.
103. Perry, R.H., et al., *Perry's chemical Engineers' Handbook*. 2008, McGraw-Hill, New York.
104. Middleman, D., *An Introduction to Mass and Heat Transfer: Principles of Analysis and Design*. 1998, Wile, New York.
105. Brands, K., *Entwicklung und Charakterisierung eines metallischen Substrats für nanostrukturierte keramische Gastrennmembranen*. in *Schriften des Forschungszentrums Jülich*, Reihe Energie und Umwelt / Energy and Environment, 2010. 72.

106. Brinker, C.J., et al., *Sol-Gel Science and Technology*, in *Ceramic Transactions*. 1995, The American Ceramic Society.
107. Scherer, G.W., *Viscous Sintering*, in *Encyclopedia of Materials: Science and Technology (Second Edition)*, K.H.J. Buschow, et al., Editors. 2001, Elsevier: Oxford. p. 9536-9540.
108. Scherer, G.W., *Sintering of Sol-Gel Films*. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 1997. **8**(1-3): p. 353-363.
109. Brinker, C.J., et al., *Sintering*. in *Sol-gel-science: the physics and chemistry of sol-gel processing*. 1990, Academic Press, Inc.: San Diego. p. 675-744.
110. Hauler, F., *Herstellung und Charakterisierung von keramik- und metallgestützten Membranschichten für die CO₂-Abtrennung in fossilen Kraftwerken*. in *Schriften des Forschungszentrums Jülich, Reihe Energie und Umwelt / Energy and Environment*, 2010. 80.
111. Tietz, F., et al., *Evaluation of commercial nickel oxide powders for components in solid oxide fuel cells*. *Journal of the European Ceramic Society*, 2000. **20**(8): p. 1023-1034.
112. Roosen, A. *Stapeln und Laminieren*. in *Foliengießen und Aspekte der Weiterverarbeitung*. 2011. Erlangen.
113. Roosen, A., *New lamination technique to join ceramic green tapes for the manufacturing of multilayer devices*. *Journal of the European Ceramic Society*, 2001. **21**(10): p. 1993-1996.
114. Götschel, I. *Foliengießprozess*. in *Foliengießen und Aspekte der Weiterverarbeitung*. 2011. Erlangen.
115. Li, W. and J.J. Lannutti, *Curvature evolution in LTCC tapes and laminates*. *Components and Packaging Technologies, IEEE Transactions on*, 2005. **28**(1): p. 149-156.
116. Schindler, K., et al., *Manufacture of 3D structures by cold low pressure lamination of ceramic green tapes*. *Journal of the European Ceramic Society*, 2009. **29**(5): p. 899-904.
117. Piwonski, M.A., et al., *Low pressure lamination of ceramic green tapes by gluing at room temperature*. *Journal of the European Ceramic Society*, 1999. **19**(2): p. 263-270.
118. Basu, R.N., et al., *Simplified processing of anode-supported thin film planar solid oxide fuel cells*. *Journal of the European Ceramic Society*, 2005. **25**(4): p. 463-471.
119. Buchkremer, H.-P., et al., *Pulvermetallurgische Trägerstrukturen für effiziente Membranen in der Energietechnik*, in *Pulvermetallurgie- zukunftsweisend vom Rohstoff bis zur Anwendung, Pulvermetallurgie in Wissenschaft und Praxis*, H. Kolaska, Editor. 2012: Dortmund. **28** p. 275-300.
120. Van Gestel, T., et al., *Assembly of 8YSZ nanoparticles into gas-tight 1–2 μm thick 8YSZ electrolyte layers using wet coating methods*, *Journal of the European Ceramic Society*, 2012. **32**(1): p. 9–26.
121. Van Gestel, T., et al., *Nano-structured solid oxide fuel cell design with superior power output at high and intermediate operation temperatures*, *Microsyst Technol Microsyst Technol*. 2011. **17**(2): p. 233–242.
122. Van Gestel, T., et al., *Development of thin-film nano-structured electrolyte layers for application on anode-supported solid oxide fuel cells*, *Solid State Ionics*. 2008. **179**(11-12): p. 428-437.
123. Haanappel, V.A.C., et al., *A review of standardising SOFC measurement and quality assurance at FZJ*. *Journal of Power Sources*, 2007. **171**(1): p. 169-178.
124. Meichsner, G. T., et al., *Lackeigenschaften messen und steuern*. 2003, Hannover: Vincentz Network: Zorll, U.

125. Svec, M., *The Influence of Different Blade Geometries on the Local Flow Behaviour of Ceramic Slurries in the Tape Casting Unit.*, in *DKG*, 2002. **79**(5): p. E39-E43.
126. Macherauch, E., et al., *Das $\sin^2 \psi$ -Verfahren der röntgenographischen Spannungsmessung.* Zeitschrift für angewandte Physik, 1961: p. 305-312.
127. Hauck, V.M., et al., *Advances in X-ray analysis*, 1983. **81**(27): p. 81-99.
128. Eigenmann, B., et al., *Grundlagen und Anwendung der röntgenographischen Spannungsermittlung in Keramiken und Metall-Keramik-Verbundwerkstoffen.* Materialwiss. und Werkstofftechnik, 1989. **20**(9): p. 314-325.
129. Kanchana, V., et al., *First-principles study of elastic properties of CeO₂, ThO₂ and PoO₂.* Journal of Physics: Condensed Matter, 2006. **18**(42): p. 9615-9624.
130. Keyence Corporation, *3d-Farblasermikroskop VK-9700K/9710K VK-8700K/8710K.* 2009, Osaka, Japan.
131. Vasechko, V., *Berechnung der Ergebnisse von Doppelringtests*, in *interne Schriften des Forschungszentrums Jülich IEK-2.* 2013.
132. Burggraaf, A.J., et al., *Fundamentals of membrane top-layer synthesis and processing in Fundamentals of Inorganic Membrane Science and Technology.* Membrane Science and Technology, 1996. **4**(8): p. 259-329.
133. Buchkremer, H. P., et al., *Anode für eine Hochtemperatur-Brennstoffzelle sowie deren Herstellung.* Patent EP20090400053, 2009: Deutschland.
134. Eom, T.W., et al., *Effect of interlayer on structure and performance of anode-supported SOFC single cells.* Ultramicroscopy, 2008. **108**(10): p. 1283-1287.
135. Volk, R., *Rauheitsmessung - theorie und Praxis.* 2005, Berlin: DIN deutsches Institut für Normung e.V.
136. Brandner, M., et al., *Electrically conductive diffusion barrier layers for metal-supported SOFC.* Solid State Ionics 2008. **179**(27-32): p. 1501-1504.
137. Eigenmann, B., et al., *Grundlagen und Anwendung der röntgenographischen Spannungsermittlung an Keramiken und Metall-Keramik-Verbundwerkstoffen.* Materialwissenschaft und Werkstofftechnik, 1989. **20**(9): p. 314-325.
138. Fischer, W., et al., *Residual stresses in planar solid oxide fuel cells.* Journal of Power Sources, 2005. **150**(0): p. 73-77.
139. Malzbender, J., et al., *Studies of residual stresses in planar solid oxide fuel cells.* Journal of Power Sources, 2008. **182**(2): p. 594-598.

DANKSAGUNG

Die vorgelegte Arbeit wurde am IEK-1 des Instituts für Energie- und Klimaforschung – Werkstoffsynthese und Herstellungsverfahren des Forschungszentrums Jülich in Kooperation mit der Firma Plansee SE im Rahmen des vom Bundesministerium für Wirtschaft und Technologie initiierten Projekts „NextGen MSC-Project (Kontrakt-Nr.: 0327867)“ während meiner dreijährigen Tätigkeit als Doktorand erarbeitet.

Bedanken möchte ich mich zuallererst bei allen Mitarbeitern am IEK-1 für die gute Zusammenarbeit und angenehme Arbeitsatmosphäre.

Herrn Prof. Dr. Detlev Stöver gebührt mein aufrichtiger Dank für das mir entgegengebrachte Vertrauen, die von ihm ausformulierte Aufgabenstellung unter seiner Betreuung durchführen zu können, sowie für die Betreuung meiner Dissertation.

Ein weiterer herzlicher Dank gebührt Herrn Prof. Dr. Robert Vaßen für die Übernahme des Co-Referats der Dissertation, für sein Interesse an meiner Arbeit und seine Anregungen.

Mein aufrichtiger Dank gilt ebenso Prof. Dr. Andreas Ostendorf für die Übernahme des Vorsitzes der Prüfungskommission.

Bei Prof. Dr. Detlev Stöver und Dr. Hans Peter Buchkremer bedanke ich mich für die ausgezeichnete Leitung des Institutes, dessen reibungslose organisatorische Funktion und exzellente technische Ausstattung die erfolgreiche Bearbeitung meines Themas grundlegend gefördert haben.

Herrn Dr. Norbert. H. Menzler gilt mein besonderer Dank für seine hervorragende Betreuung meiner Themenstellung sowie sein stets offenes Ohr für die Belange seiner Doktoranden. Seine langjährigen Erfahrungen im Bereich der Forschung und SOFC trugen maßgeblich dazu bei, meinen wissenschaftlichen Horizont zu erweitern und neue Herangehensweisen zu erproben.

Ein besonderer Dank gilt auch Herrn Dr. Robert Mücke, mit dem ich nicht nur das Büro teilte, sondern der mir in vielen fachlichen Diskursen und weiterführenden Gesprächen half, die anstehenden Problemen zu meistern; des Weiteren danke ich für seine Unterstützung bei der Implementierung und Auswertung der zu beschichtenden Oberflächen, sowie seinen vielen Ideen, Anregungen und die Unterstützung bei der Planung und Durchführung von Experimenten.

Bedanken möchte ich mich ebenso bei Herrn Dr. Tim Van Gestel für die Unterstützung bei der chemischen Herstellung der verwendeten Sole und Nanosuspensionen und deren Anpassung sowie bei Frau Dr. Doris Sebold für die Charakterisierung der hergestellten Schichten mit Hilfe des Rasterelektronenmikroskops.

Den Mitarbeitern des IEK-2 möchte ich an dieser Stelle ebenso meinen Dank ausdrücken, insbesondere Mirko Ziegler für die Bestimmung der Eigenspannungen und Viacheslav Vasechko für die Bestimmung der E-Module des verwendeten Substratsystems.

Meine Hochachtung gebührt dem Kooperationspartner Plansee SE, speziell Dr. Markus Haydn, Thomas Rüttinger und Dr. Thomas Franco, für ihre tatkräftige Unterstützung bei der Bereitstellung von Substraten und bei Beschichtungsfragen.

Der SOFC-Fertigungsgruppe, bestehend aus Werner Herzhof, Oliver Büchler, Ralf Kauert, Daniel Röhrens und Roxana Pohl, habe ich zu danken, da sie mir in dringenden Fällen

uneigennützig bei der Beschichtung meiner Proben halfen. Im Besonderen möchte ich Oliver Büchler für dessen Mühen bei der Herstellung von Halbzellen danken – ebenso Herrn Mattonet und dem Werkstadtteam für die gewissenhafte und schnelle Bearbeitung der Aufträge.

Die Zusammenarbeit mit meinen Mitdoktoranden war über die gesamte Zeit hin hervorragend. Für das kollegialen Arbeitsklima und die konstruktiven Gespräche sowie den freundschaftlichen Zusammenhalt bin ich insbesondere Martin Bitzer, Jan Hoffman, Jan Eiberger und Dr. Andreas Hospach außerordentlich dankbar.

Mein besonderer Dank gilt meinen Eltern und meiner Frau Olesya für ihren Beistand, für den Ansporn und alle Unterstützung während meines gesamten Weges bis zur Promotion.

Ein ganz eigener Dank sei der Firma Heliocentris für ihr „Fuel-Cell-Daumenkino“ ausgesprochen. Es half, meine Aufgabenstellung und die SOFC auch denen näherzubringen, die nicht unmittelbar auf diesem Forschungsfeld zu Hause waren.

Band / Volume 175

Characterization of effective hydraulic properties of unsaturated porous media using spectral induced polarization (SIP)

K. Breede (2013), xiv, 72 pp

ISBN: 978-3-89336-875-4

Band / Volume 176

Zur Mikrostruktur siliziumbasierter Dünnschichten für die Photovoltaik

F. Köhler (2013), i, 100 pp

ISBN: 978-3-89336-876-1

Band / Volume 177

Grundlagen für die Transformation von Energiesystemen

Texte und Ergebnisse der Cadenabbia-Tagung 2012

der Konrad-Adenauer-Stiftung und des Forschungszentrum Jülich GmbH

L. Gruber, J.-F. Hake (Eds.) (2013), VI, 114 pp

ISBN: 978-3-89336-877-8

Band / Volume 178

Thermo - mechanical investigations and predictions for oxygen transport membrane materials

G. Pećanac (2013), 143 pp

ISBN: 978-3-89336-878-5

Band / Volume 179

Thermomechanische Charakterisierung neu entwickelter Feuerfestwerkstoffe

E. Skiera (2013), III, 133 pp

ISBN: 978-3-89336-885-3

Band / Volume 180

Entwicklung und Herstellung von metallgestützten Festelektrolyt-Brennstoffzellen mit Hilfe des Hohlkathoden-Gasflusssputterns

M. Haydn (2013), XVI, 174 pp

ISBN: 978-3-89336-886-0

Band / Volume 181

Characterization and stability investigation of water dispersible colloids (WDCs) in natural soils

C. Jiang (2013), X, 102 pp

ISBN: 978-3-89336-887-7

Band / Volume 182

Monazite-type Ceramics for Conditioning of Minor Actinides: Structural Characterization and Properties

C. Babelot (2013), x, 127 pp

ISBN: 978-3-89336-889-1

Band / Volume 183

High-rate growth of hydrogenated amorphous and microcrystalline silicon for thin-film silicon solar cells using dynamic very-high frequency plasma-enhanced chemical vapor deposition

T. Zimmermann (2013), x, 126 pp

ISBN: 978-3-89336-892-1

Band / Volume 184

IEK-3 Report 2013. Durable Electrochemical Process Engineering

(2013), ca. 180 pp

ISBN: 978-3-89336-893-8

Band / Volume 185

Light Trapping with Plasmonic Back Contacts in Thin-Film Silicon Solar Cells

U. W. Paetzold (2013), X, 175 pp

ISBN: 978-3-89336-895-2

Band / Volume 186

Plant-plant interactions, biodiversity & assembly in grasslands and their relevance to restoration

V. M. Temperton (2013)

ISBN: 978-3-89336-896-9

Band / Volume 187

Ab initio investigation of ground-states and ionic motion in particular in zirconia-based solid-oxide electrolytes

J. A. Hirschfeld (2013), v, 144 pp

ISBN: 978-3-89336-897-6

Band / Volume 188

Entwicklung protonenleitender Werkstoffe und Membranen auf Basis von Lanthan-Wolframat für die Wasserstoffabtrennung aus Gasgemischen

J. Seeger (2013), V, 130 pp

ISBN: 978-3-89336-903-4

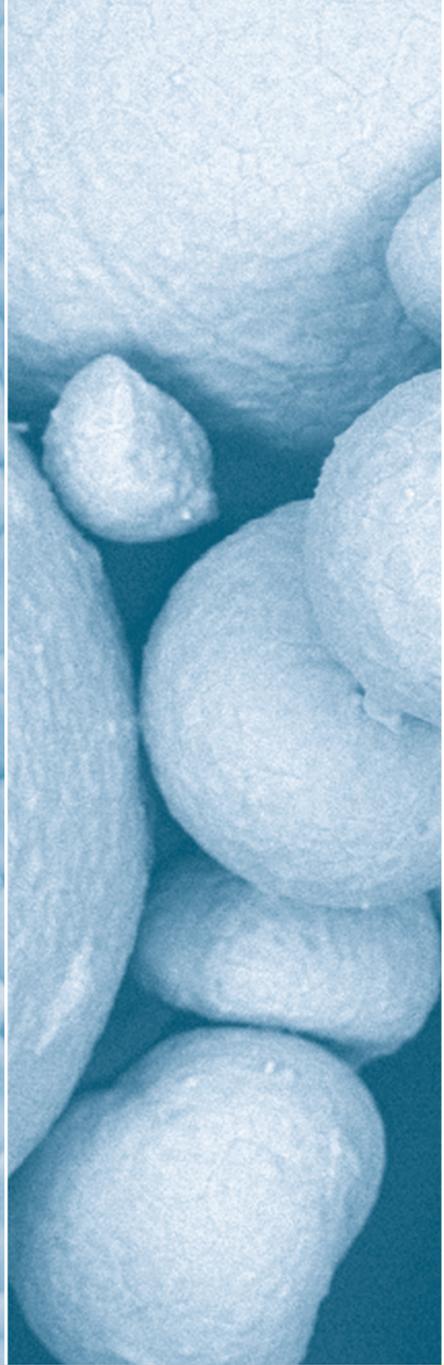
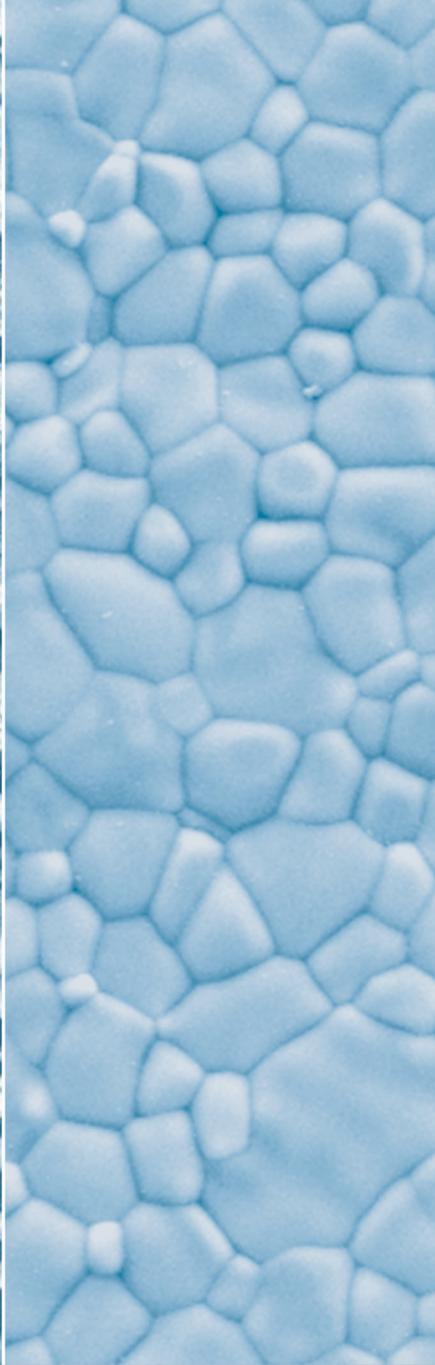
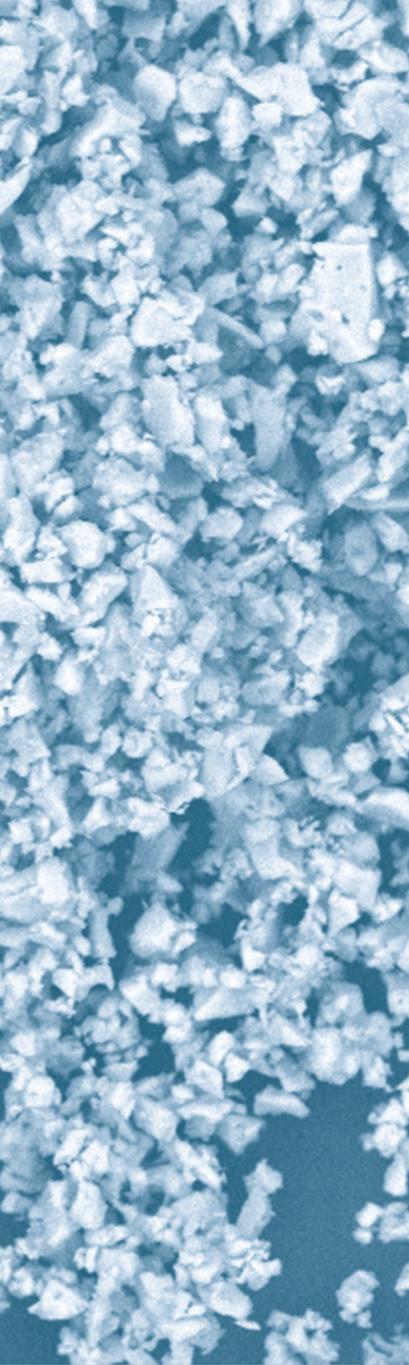
Band / Volume 189

Entwicklung und Herstellung von metallgestützten Festelektrolyt-Brennstoffzellen (MSC-SOFC) mit einem Sol-Gel-Elektrolyten

S. D. Vieweger (2013), xviii, 176 pp

ISBN: 978-3-89336-904-1

Weitere **Schriften des Verlags im Forschungszentrum Jülich** unter
<http://www.zb1.fz-juelich.de/verlagextern1/index.asp>



Energie & Umwelt / Energy & Environment
Band / Volume 189
ISBN 978-3-89336-904-1

 **JÜLICH**
FORSCHUNGSZENTRUM