

## Entwicklung und Herstellung von foliengegossenen, anodengestützten Festoxidbrennstoffzellen

Wolfgang Schafbauer





Forschungszentrum Jülich GmbH  
Institut für Energieforschung (IEF)  
Werkstoffsynthese und Herstellungsverfahren (IEF-1)

# **Entwicklung und Herstellung von foliengegossenen, anodengestützten Festoxidbrennstoffzellen**

Wolfgang Schafbauer

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

Band / Volume 66

ISSN 1866-1793

ISBN 978-3-89336-631-6

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  
D-52425 Jülich  
Telefon (02461) 61-5368 · Telefax (02461) 61-6103  
e-mail: [zb-publikation@fz-juelich.de](mailto:zb-publikation@fz-juelich.de)  
Internet: <http://www.fz-juelich.de/zb>

Umschlaggestaltung: Grafische Medien, Forschungszentrum Jülich GmbH

Druck: Grafische Medien, Forschungszentrum Jülich GmbH

Copyright: Forschungszentrum Jülich 2010

Schriften des Forschungszentrums Jülich  
Reihe Energie & Umwelt / Energy & Environment Band / Volume 66

D 294 (Diss., Bochum, Univ., 2009)

ISSN 1866-1793  
ISBN 978-3-89336-631-6

Vollständig frei verfügbar im Internet auf dem Jülicher Open Access Server (JUWEL)  
unter <http://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.

## Kurzfassung

Festoxidbrennstoffzellen bieten die Möglichkeit, hocheffizient elektrische Energie aus Wasserstoff oder auch Erdgas zu gewinnen. Während zu Beginn der Brennstoffzellenforschung Effizienzsteigerung und Materialentwicklung im Vordergrund standen, tritt in den letzten Jahren immer mehr die Entwicklung preisgünstiger Fertigungstechnologien in den Fokus. Am Institut für Energieforschung IEF-1 des Forschungszentrums Jülich werden bisher wenig automatisierbare, sehr zeit- und vor allem arbeitsintensive Prozesse für die Herstellung von Festoxidbrennstoffzellen angewandt.

In Hinblick auf eine mögliche Markteinführung von Brennstoffzellen müssen die Stückpreise jedoch noch deutlich gesenkt werden.

Diese Arbeit beschäftigt sich mit der kostengünstigen und hochproduktiven Herstellung von Festoxidbrennstoffzellen mit Hilfe von hoch automatisierbaren, bereits etablierten Formgebungsprozessen. Dazu wurde das aus der keramischen Industrie bekannte Verfahren des Foliengießens nach dem Doctor Blade Verfahren für die benötigten Substrate verwendet. Für die Herstellung der Festoxidbrennstoffzellen wurden zwei gießfähige Schlicker mit und ohne Porosierungsmittel entwickelt, mit welchen Substrate mit einer Dicke von 300 – 500  $\mu\text{m}$  im endgesinterten Zustand hergestellt wurden.

Durch die Anpassung der Sinterparameter bei der Applikation der notwendigen Schichten für die Festoxidbrennstoffzelle wurden Bauteile mit hoher Festigkeit und zugleich hoher Leistungsfähigkeit hergestellt. Dazu wurden für das Aufbringen der Anode und der Elektrolytschicht verschiedene Verfahren verwendet. Verglichen mit den derzeitigen Jülicher Standardzellen konnten durch Optimierung der Prozessschritte bis zu 10% höhere Leistungswerte in Einzelzellmessungen nachgewiesen werden. Parallel dazu wurde der Nachweis erbracht, dass endkonturnah gefertigte Zellen in einem entsprechenden Stack eingesetzt und betrieben werden können. Die Arbeit beschäftigt sich somit mit dem vollständigen Herstellungsablauf vom Rohstoff bis hin zum Betrieb der fertigen Bauteile.

In Hinblick auf eine weitere Kostenreduktion bei der Herstellung wurde zusätzlich ein Verfahren entwickelt, mit dem die Halbzellen bestehend aus Substrat, Anode und Elektrolytschicht ausschließlich mit dem vollkontinuierlichen Formgebungsverfahren Foliengießen hergestellt werden können. Die Halbzellen können dabei in einem Schritt ohne Einebnen während der Wärmebehandlung gesintert werden und stellen ihre Einsatzbarkeit in Einzelzellmessungen unter Beweis.

## Abstract

Solid oxide fuel cells offer high potential in transforming the chemical energy of hydrogen or natural gas into electrical energy. Due to the high efficiency of fuel cells, lots of effort has been made in the improvement of net efficiency and in materials development during the last years. Recently, the introduction of high performance, low-cost production technologies become more and more important. At the Institute of Energy Research IEF-1 of Forschungszentrum Jülich, standard SOFCs were processed by time and work consuming methods. On the way to market entrance, product costs have to be reduced drastically.

The aim of this thesis is the introduction of a high efficient low-cost processing route for the SOFC manufacturing. Therefore, the well-known and well established shaping technology tape casting was used for generating the anode substrates. As the first goal of this approach, two different tape casting slurries were developed in order to get substrates in the thickness range from 300 to 500  $\mu\text{m}$  after sintering.

After shaping of the substrates, sinter regimes for the different necessary coatings were adapted to the novel substrate types in order to obtain cells with high performance and strength. Therefore, the different coating technologies like screen printing and vacuum slip casting were used for cell manufacturing. The optimization of the different coating steps during cell manufacturing led to high performance SOFCs with a 10% higher power output compared to the Jülich state-of-the-art SOFC.

Additional experiments verified the workability of the novel tape cast substrates for the manufacturing of near-net-shape SOFC. Finally, the novel cell types based on tape cast substrates were assembled to stacks with up to ten repeating units. Stack tests showed identical performance and degradation compared to stacks containing state-of-the-art SOFCs. Thus, the complete lifetime circle of a SOFC starting from powder preparation to stack assembly has been investigated and optimized.

Next generation SOFC were developed by using tape casting as the shaping method for the necessary layers of half cells. With respect to cost effective processing methods, stepwise casting onto dried, but unfired tapes offers a lot of advantages. Furthermore, the flattening of the half cells during the sintering is not necessary, if identical electrolyte powders were used in the anode substrate and the electrolyte layer. Single cell tests with the novel tape cast half cells showed good power output.

## Abkürzungsverzeichnis

8YSZ	mit 8 Mol.% Yttriumoxid vollstabilisiertes Zirkoniumdioxid
A	Messfläche
ASR	Flächenspezifischer Widerstand (area specific resistance)
b	Breite
$d_{50}$	mittlere Partikelgröße
$D_s$	Spezifische Gasdurchlässigkeit
EMK	Elektromotorische Kraft
F	Faradaykonstante
h	Höhe
H	Höhe der Trenngrenze im Messzylinder
I	Stromstärke
IEF-1	Institut für Energieforschung - Werkstoffsynthese und Herstellungsverfahren
IEF-2	Institut für Energieforschung - Werkstoffstruktur und Eigenschaften
IEF-3	Institut für Energieforschung - Brennstoffzellen
l	Länge
L	Leckrate
LSCF	Lanthan-Strontium-Cobalt-Eisenoxid
LSM	Lanthan-Strontium-Manganat
LTCC	Low Temperature Cofired Ceramics
m	Weibullmodul
m	Masse
MEK	Methylethylketon
OCV	offene Zellspannung (open cell voltage)
$p(O_2)$	Sauerstoffpartialdruck
PAFC	Phosphorsäurebrennstoffzelle (phosphoric acid fuel cell)
PEG	Polyethylenglycol
PET	Polyethylenterephthalat
PMMA	Polymethylmethacrylat
PVA	Polyvinylalkohol
PVB	Polyvinylbutyral
$Q_3(x)$	kumulierte Partikelgrößenverteilung
R	allgemeine Gaskonstante
$S_{linear}$	lineare Schwindung
SFE	Halbzelle bestehend aus Substrat, Anodenschicht und Elektrolytschicht
SOFC	Festoxidbrennstoffzelle (solid oxide fuel cell)
t	Zeit
T	Temperatur
U	Spannung
$v_x(z)$	Gießgeschwindigkeit
V	Volumen
VSG	Vakuumschlickergießen
z	Spalthöhe am Doctor Blade
$\dot{\gamma}$	Scherrate
$\sigma_B$	Charakteristische Biegebruchspannung
$\sigma$	Elektrische Leitfähigkeit
$\kappa$	Debye-Hückel Parameter
$\eta$	Viskosität
$\rho$	Dichte
$\Phi$	Porosität



## Inhaltsverzeichnis

Kurzfassung .....	I
Abstract .....	II
Abkürzungsverzeichnis .....	III
Inhaltsverzeichnis .....	IV
1 Einleitung .....	1
2 Grundlagen .....	3
2.1 Brennstoffzellen .....	3
2.2 Festoxidbrennstoffzellen .....	4
2.2.1 Wirkungsweise .....	4
2.2.2 Zellaufbau und –materialien .....	6
2.2.2.1 Kathode .....	7
2.2.2.2 Elektrolyt .....	7
2.2.2.3 Anode .....	9
2.2.3 Konzepte .....	11
2.2.3.1 Tubulare Brennstoffzellen .....	11
2.2.3.2 Planare Brennstoffzellen .....	12
2.2.4 Herstellungsverfahren .....	14
2.3 Foliengießen .....	15
2.3.1 Doctor Blade Verfahren .....	16
2.3.2 Gießschlicker .....	18
2.3.2.1 Keramisches Pulver .....	19
2.3.2.2 Lösungsmittel .....	19
2.3.2.3 Dispergierhilfsmittel .....	21
2.3.2.4 Binder .....	23
2.3.2.5 Plastifiziermittel .....	24
2.3.2.6 Sonstige Additive .....	25
2.3.3 Trocknung .....	26
2.3.4 Weiterverarbeitung .....	27
3 Zielsetzung .....	29
4 Experimentelle Methoden .....	31
4.1 Rohstoffe .....	31
4.1.1 Keramische Pulver .....	31
4.1.2 Lösungsmittel .....	31
4.1.3 Dispergierhilfsmittel .....	32
4.1.4 Binder .....	33
4.1.5 Plastifiziermittel .....	33
4.1.6 Porosierungsmittel .....	34
4.2 Schlickerentwicklung .....	34
4.2.1 Strategie .....	35
4.2.2 Auswahl Lösungsmittel .....	36
4.2.3 Festlegung Dispergierhilfsmittel .....	37
4.2.4 Auswahl Binder und Plastifiziermittel .....	37
4.2.5 Schlickeralternative mit Porosierungsmittel .....	38
4.3 Gießversuche .....	38
4.4 Lamination .....	40
4.5 Herstellung von Halbzellen .....	41
4.5.1 Vakuumschlickergießen .....	42
4.5.2 Siebdruck .....	43
4.5.3 Sequentielles Foliengießen .....	44
4.6 Elektrochemischer Leistungsnachweis .....	44
4.6.1 Bedrucken mit Kathodenschicht .....	45
4.6.2 Einzelzellmessungen .....	45

4.6.3	Stacktest.....	46
4.7	Untersuchungsmethoden .....	47
4.7.1	Korngrößenverteilung.....	47
4.7.2	Thermogravimetrie .....	48
4.7.3	Viskositätsmessung .....	48
4.7.4	Dilatometrie.....	49
4.7.5	Dichtebestimmung.....	50
4.7.6	Verbiegungsmessung.....	51
4.7.7	Rasterelektronenmikroskopie .....	51
4.7.8	Spezifische Gasdurchlässigkeit .....	52
4.7.9	Leckratenbestimmung .....	53
4.7.10	Elektrische Leitfähigkeit.....	55
4.7.11	Festigkeitsuntersuchung.....	56
5	Ergebnisse und Diskussion .....	59
5.1	Schlickerentwicklung.....	59
5.1.1	Lösungsmittel- und Dispergierhilfsmittelauswahl.....	59
5.1.2	Auswahl Plastifiziermittel und Binder.....	64
5.1.2.1	Versuche mit PVB B-98.....	64
5.1.2.2	Versuche mit PVB Pioloform .....	67
5.1.3	Verwendung von Porosierungsmittel.....	70
5.1.4	Fazit Schlickerentwicklung .....	71
5.2	Gießversuche auf großer Foliengießbank FGA500.....	73
5.2.1	Gießversuche mit Schlicker FG02.....	74
5.2.2	Gießversuche mit Schlicker FG31 .....	80
5.2.3	Fazit Gießversuche .....	82
5.3	Substratcharakterisierung.....	82
5.3.1	Thermogravimetrie .....	82
5.3.2	Entbinderung und Sinterung.....	84
5.3.3	Schrumpfung .....	87
5.3.4	Mikrostruktur.....	88
5.3.4.1	Untersuchung von vorgesinterten Substraten.....	88
5.3.4.2	Untersuchung von endgesinterten Substraten .....	89
5.3.4.3	Untersuchung von reduzierten Substraten.....	91
5.3.5	Laminierversuche .....	92
5.3.6	Elektrische Leitfähigkeit.....	93
5.3.7	Spezifische Gasdurchlässigkeit und Porosität .....	93
5.3.8	Mechanische Eigenschaften.....	95
5.3.9	Standardisierung foliengegossener Substrate .....	97
5.3.10	Fazit Substratcharakterisierung.....	99
5.4	Herstellung von Halbzellen.....	100
5.4.1	Halbzellen mittels Vakuumschlickergießen .....	100
5.4.1.1	Hergestellte Probenserien.....	100
5.4.1.2	Ergebnisse Topographiemessungen .....	102
5.4.1.3	Schichtcharakterisierung .....	104
5.4.1.4	Ergebnisse Leckratenbestimmung.....	105
5.4.1.5	Fazit Halbzellen über VSG-Beschichtungen.....	106
5.4.2	Halbzellen mittels Siebdruck.....	107
5.4.2.1	Hergestellte Probenserien.....	107
5.4.2.2	Ergebnisse Topographiemessungen .....	107
5.4.2.3	Schichtcharakterisierung .....	110
5.4.2.4	Ergebnisse Leckratenbestimmung.....	111
5.4.2.5	Festigkeitsuntersuchungen .....	114
5.4.2.6	Siebdruck auf Grünfolie.....	115
5.4.2.7	Endkonturnahe Herstellung von Halbzellen.....	117
5.4.2.8	Fazit Halbzellen über Siebdruck .....	118
5.4.3	Rein foliengegossene Halbzellen.....	119
5.4.3.1	Schlickerentwicklung.....	120
5.4.3.2	Gießversuche.....	121
5.4.3.3	Sinterung und Durchbiegung .....	123

---

5.4.3.4	Mikrostrukturcharakterisierung .....	125
5.4.3.5	Leckratenbestimmung.....	128
5.4.3.6	Festigkeitsuntersuchungen.....	129
5.4.3.7	Fazit Versuche mit rein foliengegossenen Halbzellen .....	130
5.5	Ergebnisse der elektrochemischen Versuche .....	131
5.5.1	Kathodenbeschichtung .....	131
5.5.2	Einzelzellmessungen .....	132
5.5.2.1	Einzelzellen mit VSG-Beschichtung .....	132
5.5.2.2	Siebgedruckte Einzelzellen.....	135
5.5.2.3	Einzelzellen auf der Basis rein foliengegossener Halbzellen .....	139
5.5.2.4	Fazit Einzelzellmessungen.....	141
5.5.3	Stackversuche.....	142
6	Zusammenfassung .....	147
7	Ausblick.....	151
8	Literaturverzeichnis.....	153

# 1 Einleitung

Als hocheffiziente Energiewandler für das 21. Jahrhundert bieten Brennstoffzellen die Möglichkeit, ressourcenschonend aus fossilen Energieträgern oder auch Wasserstoff den steigenden Bedarf an elektrischer Energie zu decken und zugleich den CO<sub>2</sub>-Ausstoß zu verringern.

Gerade Festoxidbrennstoffzellen erreichen bei der direkten Umwandlung der chemischen in elektrische Energie sehr hohe Wirkungsgrade und können im Gegensatz zu anderen Brennstoffzellentypen auch fossile Energieträger wie Erdgas umsetzen.

Seit über 15 Jahren wird am Forschungszentrum Jülich an der Entwicklung von Festoxidbrennstoffzellen gearbeitet. Im Laufe der Jahre hat sich dabei ein planares Zellkonzept herauskristallisiert, das hohe Leistungsdichten bei vergleichsweise niedrigen Betriebstemperaturen verspricht. In den letzten Jahren verschob sich der Schwerpunkt der Entwicklungen von der grundlegenden Materialauswahl hin zur Optimierung der Betriebsbedingungen aber auch hin zur Einführung von massentauglichen Herstellungsverfahren der entwickelten Festoxidbrennstoffzellen. Insbesondere für die Kommerzialisierung der Brennstoffzellentechnologie ist es notwendig, die Stückpreise drastisch zu senken. Neben der Einführung von massentauglichen Herstellungsmethoden wird daher ebenfalls versucht, beim Materialeinsatz der Zellen zusätzlich Kosten einzusparen. Internationale Hersteller forcieren die Fertigung von zum Teil nur etwa 300 µm dicken Festoxidbrennstoffzellen.

In der hier vorliegenden Arbeit sollen gut industrialisierbare, massentaugliche Fertigungsverfahren zur Herstellung von Festoxidbrennstoffzellen entwickelt werden. Wie auch bei anderen Zellherstellern sollen dabei foliengegossene Substrate verwendet werden. Das aus der keramischen Industrie bekannte Formgebungsverfahren Foliengießen bietet neben der Kosteneffizienz zusätzlich die Möglichkeit, vollkontinuierlich im großen Maßstab dünne, planare Bauteile herstellen zu können.

Dazu muss ein gießfähiger Schlicker, bestehend aus den Substratmaterialien, organischen Bestandteilen und Lösungsmitteln, entwickelt werden. Die auf das jeweilig verwendete Substrat angepassten Beschichtungsschritte müssen für die neu entwickelten Substrate unter dem Aspekt der Reproduzierbarkeit und Kosteneffizienz optimiert werden.



## 2 Grundlagen

### 2.1 Brennstoffzellen

Bei Brennstoffzellen handelt es sich um sehr effiziente Energiewandler, bei welchen chemische Energie direkt in elektrische Energie umgesetzt wird. Durch den Wegfall von in konventionellen Kraftwerken notwendigen Zwischenschritten der Umwandlung in Wärmeenergie oder kinetische Energie können auftretende Verluste deutlich gesenkt werden.

Der Wirkungsgrad bei der Energiegewinnung durch Brennstoffzellen unterliegt nicht dem reversiblen Carnot'schen Kreisprozess. Der theoretische Wirkungsgrad berechnet sich bei Brennstoffzellen aus dem Quotienten der Gibbschen Enthalpie und der freiwerdenden Enthalpie.

In der Praxis treten jedoch auch bei Brennstoffzellensystemen Verluste wie Wärmeverluste, Brenngasverluste oder auch Wirkungsgradverluste von systemrelevanten Komponenten auf. Brennstoffzellensysteme können auch schon bei niedrigen Leistungen hohe Wirkungsgrade erzielen, Skalierungseffekte spielen bei Brennstoffzellen im Gegensatz zu anderen Kraftwerksarten eine eher geringe Rolle. Einen Vergleich des Wirkungsgrades verschiedener Brennstoffzellentypen (phosphoric acid fuel cell PAFC, solid oxide fuel cell SOFC) zu konventionellen Kraftwerkstypen gibt Abbildung 2-1.

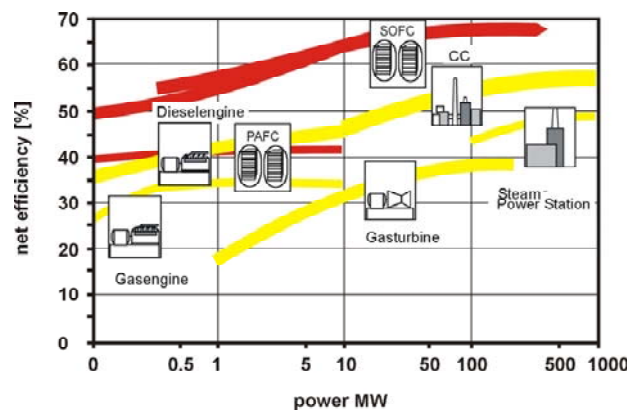


Abbildung 2-1: Vergleich des elektrischen Wirkungsgrades von konventionellen Kraftwerken und Brennstoffzellen [1].

Durch den höheren Wirkungsgrad können somit die Emissionen an  $\text{CO}_2$  bei gleicher Energiegewinnung deutlich reduziert werden, wenn fossile Energieträger wie zum Beispiel Erdgas eingesetzt werden. Vor dem Hintergrund der Vermeidung von Treibhausgasen und der effizienteren Energieerzeugung stellen daher Brennstoffzellen eine attraktive Form der Energieerzeugung dar. Seit der Erfindung der ersten Brennstoffzelle im Jahre 1839 durch Sir William Grove haben sich mehrere unterschiedliche Brennstoffzellentypen entwickelt [2, 3].

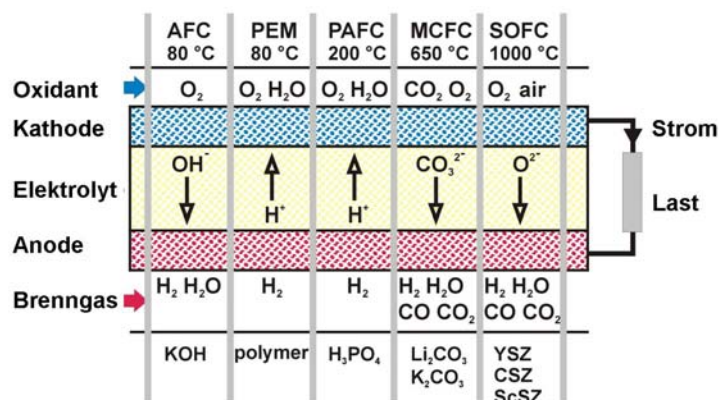


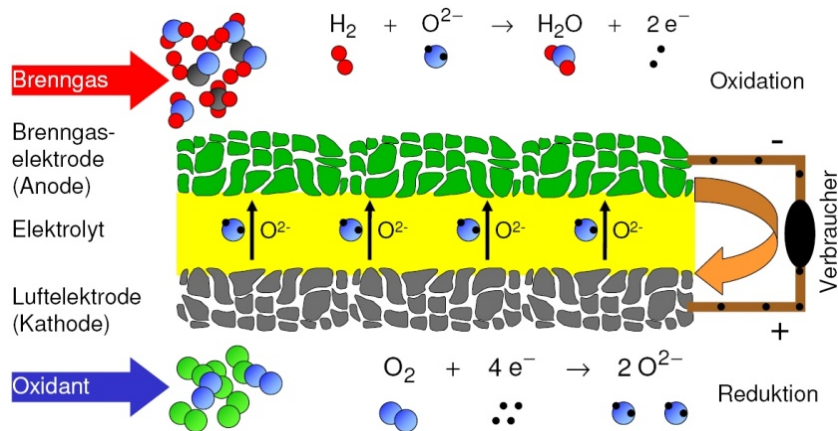
Abbildung 2-2: Übersicht der verschiedenen Brennstoffzellen mit Angabe der Betriebstemperatur, dem Elektrolytmaterial sowie der eingesetzten Brenngase [4].

Je nach Brennstoff und Betriebstemperatur unterscheidet man mehrere verschiedene Arten von Brennstoffzellen. Unterschieden werden können diese Typen bezüglich der transportierten Ionen durch den Elektrolyten aber auch durch die Betriebstemperatur. Eine Übersicht der verschiedenen Brennstoffzellentypen gibt Abbildung 2-2. Am Institut für Energieforschung IEF-1 – Werkstoffsynthese und Herstellungsverfahren – werden Festoxidbrennstoffzellen SOFC (solid oxide fuel cells) entwickelt.

## 2.2 Festoxidbrennstoffzellen

### 2.2.1 Wirkungsweise

Verglichen mit anderen Brennstoffzellentypen bieten Festoxidbrennstoffzellen die Möglichkeit, als Brenngas auch kohlenstoffhaltige Gase einsetzen zu können. Abbildung 2-3 zeigt den schematischen Aufbau der Festoxidbrennstoffzelle SOFC.



**Abbildung 2-3: Schematischer Aufbau einer sauerstoffionenleitenden Brennstoffzelle.**

Die Trennung der beiden Teilreaktionen am Beispiel der Reaktion von Wasserstoff mit Sauerstoff zu Wasser erfolgt durch die gasdichte Elektrolytschicht. Diese Schicht besteht bei der Festoxidbrennstoffzelle aus einem Feststoff, der nur bestimmte Ionen – in diesem Fall Sauerstoffionen – leitet [5].

Die Triebkraft für die Diffusion der Sauerstoffionen von der Kathode zur Anode resultiert aus der Sauerstoffpartialdruckdifferenz. Durch die Diffusion der Ionen baut sich in der Zelle ein elektrisches Feld auf, bis dieses mit dem chemischen Potenzial im Gleichgewicht ist. Die aus dem elektrischen Feld resultierende Spannung wird auch elektromotorische Kraft EMK genannt.

Ist der äußere Stromkreis unterbrochen, so kann die offene Zellspannung OCV (open cell voltage) mit Hilfe der Nernstgleichung in Abhängigkeit von den Sauerstoffpartialdrücken auf Kathoden- und Anodenseite wie folgt beschrieben werden.

$$OCV = \frac{R \cdot T}{z \cdot F} \cdot \ln \frac{p(\text{O}_2)_{\text{Kathode}}}{p(\text{O}_2)_{\text{Anode}}} \quad (2.1)$$

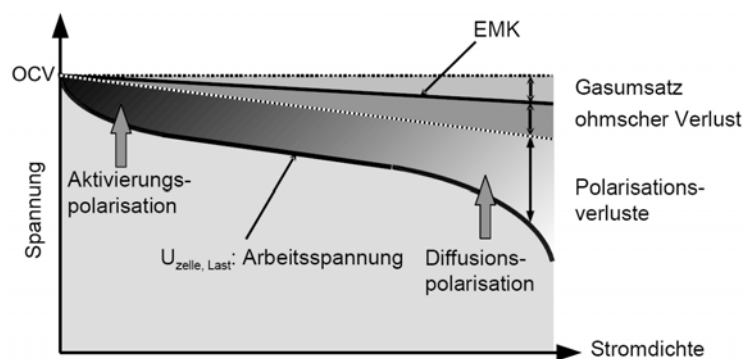
OCV = offene Zellspannung [V]  
 R = allgemeine Gaskonstante [J/(mol·K)]  
 T = Temperatur [K]  
 z = Anzahl der Ladungsträger (bei O<sub>2</sub> = 4)  
 F = Faradaykonstante [C/mol]  
 p(O<sub>2</sub>)<sub>K</sub> = Sauerstoffpartialdruck an der Kathode  
 p(O<sub>2</sub>)<sub>A</sub> = Sauerstoffpartialdruck an der Anode

Bei üblichen Betriebsbedingungen von Festoxidbrennstoffzellen bei einer Temperatur von 800°C sowie einem Sauerstoffpartialdruck auf der Kathodenseite von 0,21 bar und auf der



Anodenseite von  $10^{-21}$  bar besitzt eine Festoxidbrennstoffzelle eine theoretische offene Zellspannung von 1,1 V.

Beim Betrieb von Brennstoffzellen treten jedoch interne Verluste auf, weshalb die Spannung bei Strombelastung sinkt. Hierbei spielen sowohl die Ohm'schen Verluste in der Elektrolytschicht als auch die Polarisationswiderstände in Anode und Kathode eine große Rolle. Abbildung 2-4 zeigt schematisch den Spannungsverlauf von Brennstoffzellen in Abhängigkeit von der Stromdichte.



**Abbildung 2-4: Strom-Spannungs-Kennlinie von Brennstoffzellen [6].**

Wird die Stromdichte in der Zelle erhöht, so diffundieren mehr  $O^{2-}$ -Ionen auf die Anodenseite. Dort steigt der Sauerstoffpartialdruck lokal an, sodass die Partialdruckdifferenz kleiner wird und die elektromotorische Kraft sinkt. Die Ohm'schen Verluste steigen proportional zum fließenden Strom. Bei steigender Stromdichte kommt es zusätzlich immer mehr zur Brenngasunterversorgung an den elektrochemisch aktiven Grenzflächen, weshalb dort verstärkt Polarisationsverluste auftreten. Der Arbeitsbereich von Brennstoffzellen liegt daher in einem Bereich der Kennlinie, bei der die Brenngasversorgung noch nicht eingeschränkt ist.

### 2.2.2 Zellaufbau und –materialien

Im Laufe der Entwicklung von Brennstoffzellen haben sich für die drei wesentlichen Bestandteile einer Festoxidbrennstoffzelle bestimmte Materialkombinationen als sehr geeignet erwiesen. Im folgenden Abschnitt werden die Anforderungen an die wesentlichen Teile – Elektroden und Elektrolyt – sowie die bevorzugten Materialien näher erläutert.

### 2.2.2.1 Kathode

An der Grenzfläche Kathodenmaterial - Luft findet die Adsorption, Dissoziation und Reduktion der  $O_2$ -Moleküle statt, die entstandenen Sauerstoffionen diffundieren über das Kathodenmaterial durch die Elektrolytschicht auf die Anodenseite. Für die Dissoziation der Sauerstoffmoleküle müssen Elektronen in der Kathode transportiert werden, weshalb das Kathodenmaterial eine ausreichende Elektronenleitfähigkeit aufweisen muss. Darüber hinaus sollte der thermische Ausdehnungskoeffizient den restlichen Zellkomponenten angepasst sein. Das Kathodenmaterial sollte zusätzlich möglichst keine Phasenumwandlungen im Betrieb zeigen und auch chemische Stabilität gegenüber der Sauerstoffatmosphäre aufweisen.

Derzeit werden Mischungen aus Lanthan-Strontium-Manganat (LSM) und mit 8 Mol.% Yttriumoxid vollstabilisiertem Zirkoniumdioxid (8YSZ) als Kathodenmaterial verwendet [7]. Die Elektronen- und Ionenleitfähigkeit wird dabei durch die beiden Komponenten gewährleistet. In der Arbeit von A. Mai [8] wurden neue perowskitische Kathodenwerkstoffe entwickelt, die deutlich höhere Leistungen der Festoxidbrennstoffzellen erlauben [9, 10]. Im Gegensatz zur bislang verwendeten Mischung einer elektronenleitenden Phase LSM und einer ionenleitfähigen Phase 8YSZ sind diese Materialien wie zum Beispiel Lanthan-Eisen-Strontium-Cobaltite (LSCF) mischleitend. Die Zelleistung ist daher nicht mehr von der Anzahl der Dreiphasengrenzen Luft-LSM-8YSZ abhängig. Für diese neue Generation an Werkstoffen sind jedoch weitere Schichten notwendig, um Reaktionen mit den üblichen Elektrolytwerkstoffen wie zum Beispiel 8YSZ zu vermeiden [8, 11].

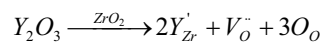
### 2.2.2.2 Elektrolyt

Die Elektrolytschicht trennt die beiden Teilreaktionen voneinander und muss daher ausreichend gasdicht sein, um die direkte Verbrennung der eingesetzten Edukte zu vermeiden. Neben dieser räumlichen Trennung muss das Elektrolytmaterial eine hohe Ionenleitfähigkeit bei der entsprechenden Einsatztemperatur besitzen, um die  $O^{2-}$ -Ionen von der Kathoden- auf die Anodenseite zu transportieren. Die Leitfähigkeit für Elektronen sollte dabei jedoch sehr gering sein, da bei gleichzeitigem Ladungstransport von Ionen und Elektronen ein Kurzschluss in der Zelle entsteht und kein Strom mehr abgegriffen werden kann.

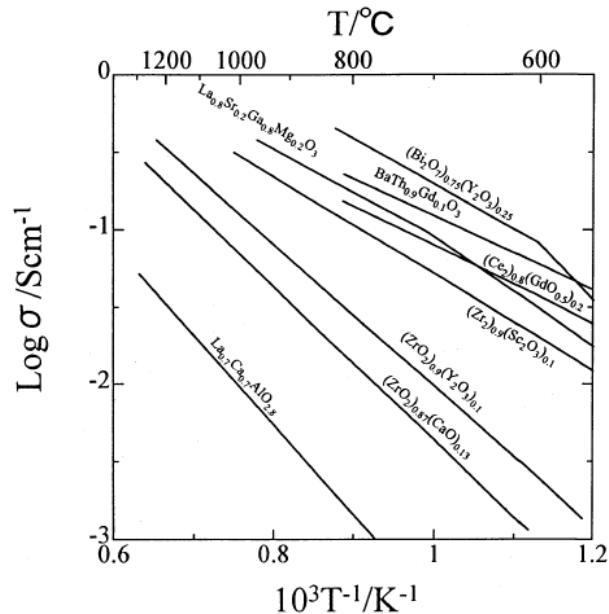
Da die Reaktionen in der Festoxidbrennstoffzelle bei Temperaturen oberhalb von 600°C ablaufen, muss das Elektrolytmaterial eine hohe Stabilität gegenüber Phasenumwandlung besitzen und sowohl in oxidierender Atmosphäre auf der Kathodenseite als auch in stark reduzierender Atmosphäre auf der Anodenseite chemisch stabil sein.

Das am häufigsten für die Elektrolytschicht eingesetzte Material ist mit 8 Mol.% Yttriumoxid vollstabilisiertes Zirkoniumdioxid 8YSZ. Durch die Dotierung des Zirkoniumdioxids mit 8 Mol.% Yttriumoxid wird die kubische Hochtemperaturphase bis zu einer Temperatur von 500°C stabilisiert. Bei Temperaturen unterhalb 500°C ist die Umwandlungsgeschwindigkeit so weit verlangsamt, sodass die kubische Phase auch dann noch stabil ist.

Durch den Einbau von  $Y_2O_3$  in die  $ZrO_2$ -Matrix entstehen Sauerstoffleerstellen im kubischen Fluorit-Gitter des Zirkoniumdioxids, die für die gute Sauerstoffionenleitfähigkeit des Materials notwendig sind.



Im Vergleich zu anderen keramischen Ionenleitern, deren Leitfähigkeit als Funktion der Temperatur in Abbildung 2-5 dargestellt ist, zeigt 8YSZ zwar nicht die höchste Ionenleitfähigkeit, bietet jedoch die hohe geforderte Stabilität über einen sehr weiten Sauerstoffpartialdruckbereich und durch die Dotierung mit Yttriumoxid auch die notwendige niedrige Elektronenleitfähigkeit.



**Abbildung 2-5: Arrheniusplot der ionischen Leitfähigkeit verschiedener Materialien in Abhängigkeit von der Temperatur [12].**

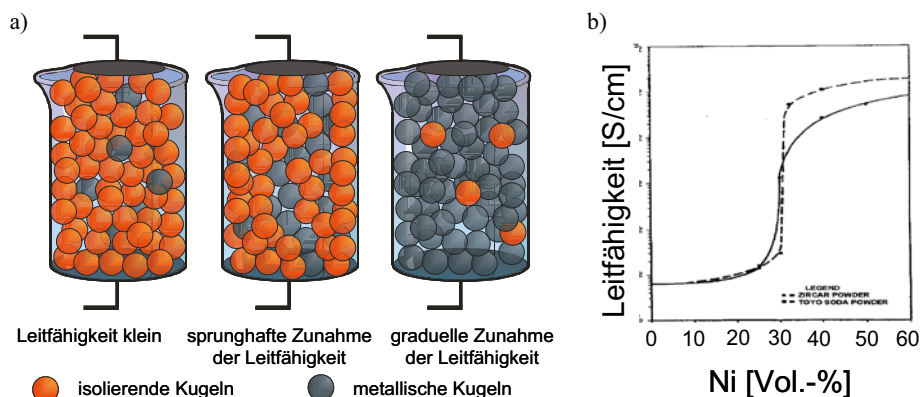
Neben 8YSZ werden auch andere keramische Materialien als Festelektrolyt in Brennstoffzellen verwendet. Einen guten Überblick über die Vielzahl der diskutierten Materialien geben die Arbeiten von Kharton und Goodenough [13, 14].

### 2.2.2.3 Anode

Die Anode muss grundsätzlich chemisch stabil in reduzierender Atmosphäre sein. Dazu zählt auch eine möglichst hohe Unempfindlichkeit gegenüber Verunreinigungen im Brenngas wie zum Beispiel Schwefel. Für den Elektronentransport muss die Anode eine hohe elektronische Leitfähigkeit aufweisen. Damit in der Festoxidbrennstoffzelle auch Kohlenwasserstoffe als Brenngas genutzt werden können, wird in der Anode eine katalytisch aktive Komponente zur internen Reformierung von zum Beispiel  $\text{CH}_4$  benötigt. Für die Anode werden aktuell Mischungen aus Nickel und mit Yttriumoxid stabilisiertem Zirkoniumdioxid verwendet. Dabei stellt das Nickel die benötigte elektronische Leitfähigkeit sowie die gewünschte katalytische Aktivität zur Reformierung von Kohlenwasserstoffen zur Verfügung. Durch die Mischung mit der keramischen Komponente 8YSZ wird die thermische Ausdehnung des Substrates auf die der Elektrolytschicht angepasst, so dass diese beim Betrieb nicht unter Zugspannungen gerät.

Darüber hinaus wird durch das Elektrolytmaterial in der Anode die Anzahl an Dreiphasengrenzen erhöht, an welchen die Anodenreaktion stattfinden kann.

Nickel wird über Nickeloxid in die Anode eingebracht. Dadurch können die einzelnen notwendigen Sinterschritte unter Luft und somit sehr kostengünstig realisiert werden. Erst unmittelbar vor dem ersten Betrieb der Festoxidbrennstoffzelle wird die Anode in Wasserstoffatmosphäre reduziert. Die Reduktion von NiO zu metallischem Nickel geht mit einer Volumenschwindung von 43 Vol.% einher, weshalb die Porosität in der Anode vergrößert und die Brenngasversorgung erleichtert wird. Das Mischungsverhältnis von 8YSZ zu Ni bzw. NiO ist nicht frei wählbar. Für die optimale Anpassung der thermischen Ausdehnung von Anode und Elektrolytschicht wäre ein hoher Anteil an 8YSZ wünschenswert. Da die Anode jedoch auch elektronische Leitfähigkeit aufweisen muss, ist ein Mindestanteil an Nickel notwendig, um genügend Leitpfade in der Anode auszubilden. Die Arbeiten von Dees et. al. in Abbildung 2-6 haben gezeigt, dass mindestens 30 Vol.% Nickel in der Matrix vorhanden sein müssen, um eine gute Leitfähigkeit im Substrat zu erhalten [15].



**Abbildung 2-6:** a) Modellvorstellung zur Ausbildung von Leitpfaden in der Anode mit zunehmendem Anteil an leitfähiger Phase; b) experimentelle Ergebnisse der Leitfähigkeitsmessungen in Abhängigkeit vom Nickelgehalt in Anodensubstraten [15].

Neben der sehr häufig verwendeten Kombination von 8YSZ und Ni werden jedoch auch perowskitische Materialien wie zum Beispiel  $\text{SrYTiO}_3$  oder auch  $\text{La}_{0,9}\text{Sr}_{0,1}\text{Ga}_{0,8}\text{Mg}_{0,2}\text{O}_{2,85}$  als Vertreter der mischleitenden Werkstoffe eingesetzt [16]. Diese Materialien versprechen insbesondere eine höhere Oxidationsbeständigkeit als das metallische Nickel. Eine detaillierte Übersicht der derzeit verwendeten Materialien für Anoden der Festoxidbrennstoffzelle gibt auch C. Sun [17].

### 2.2.3 Konzepte

Der Verbund aus den drei im vorherigen Kapitel vorgestellten Komponenten einer Festoxidbrennstoffzelle kann unterschiedlich aufgebaut werden. Im Laufe der Jahre haben sich verschiedene Konzepte zur Brennstoffzellenherstellung durchgesetzt. Die Vor- und Nachteile dieser Entwicklungen werden im folgenden Kapitel näher erläutert. Die Einteilung der unterschiedlichen Brennstoffzellenkonzepte kann sowohl nach der Geometrie als auch nach der mechanisch tragenden Komponente der Festoxidbrennstoffzellen vorgenommen werden. Im folgenden Abschnitt werden die geometrisch unterschiedlichen Konzepte näher erläutert.

#### 2.2.3.1 Tubulare Brennstoffzellen

Den schematischen Aufbau tubularer Festoxidbrennstoffzellen zeigt Abbildung 2-7. Das hauptsächlich von Siemens verfolgte Konzept basiert auf extrudierten Strukturen mit Kathodenmaterial [18]. Wesentlicher Vorteil dieses Aufbaus ist die hohe Langzeitstabilität der Systeme sowie die relativ einfache Trennung von Luft und Brenngas, um die direkte Verbrennung der Reaktionspartner zu vermeiden, da im heißen Bereich keine Dichtung notwendig ist. Als nachteilig erweisen sich jedoch die hohen Betriebstemperaturen von ca. 1000°C durch lange Transportwege der Elektronen zum Interkonnektor sowie die hohen Herstellungskosten aufgrund der notwendigen Extrusion der Röhren und der hohen Kosten für das Kathodenmaterial. Darüber hinaus werden im Vergleich zu planaren, anodengestützten Brennstoffzellensystemen relativ geringe Leistungsdichten erreicht [19].

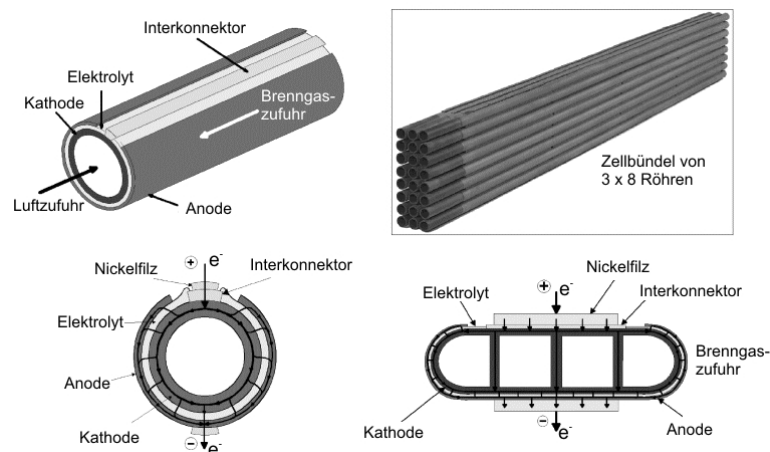


Abbildung 2-7: Schematischer Aufbau von tubularen Festoxidbrennstoffzellen [20].

In den letzten Jahren werden verstärkt effiziente Brennstoffzellensysteme für kleine Leistungen und niedrige Betriebstemperaturen unterhalb von 600°C entwickelt. Als vorteilhaft haben sich dabei anodengestützte, tubulare Bauformen erwiesen. Die Entwicklung von Mikro-Brennstoffzellen wie in Abbildung 2-8 werden unter anderem von T. Suzuki et. al. und N. Sammes et. al. vorangetrieben [21, 22].

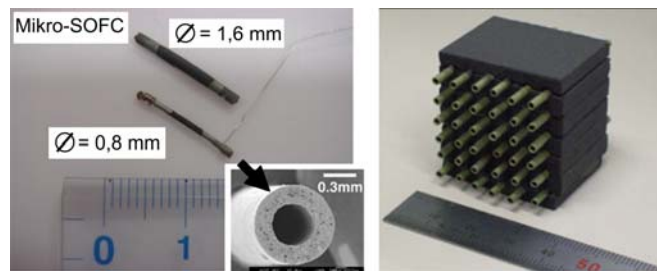


Abbildung 2-8: Tubulare, anodengestützte Mikro-Festoxidbrennstoffzellen [22].

### 2.2.3.2 Planare Brennstoffzellen

Planare Bauformen von Festoxidbrennstoffzellen werden nach dem mechanisch tragenden Teil der Zelle unterschieden. Derzeit werden hauptsächlich elektrolytgestützte und anodengestützte Konzepte verfolgt. In jüngsten Entwicklungen werden verstärkt auch metallische Substrate in anodengestützten Brennstoffzellen eingesetzt. Wesentlicher Vorteil beim Einsatz von Metallen ist der Rohstoffpreis im Vergleich zu den relativ teuren keramischen Materialien NiO und 8YSZ. Einen Vergleich dieser verschiedenen planaren Konzepte mit den dazugehörigen Schichtdicken der einzelnen Zellkomponenten zeigt Abbildung 2-9. Bei der elektrolytgestützten Brennstoffzelle übernimmt die Elektrolytschicht die mechanisch tragende Rolle, sodass eine zusätzliche Tragstruktur wie in den anderen planaren Zellkonzepten nicht notwendig ist.

	Kathode Elektrolyt Anode elektrolytgestützt	metallgestützt	anodengestützt
Kathode	50	50	50
Elektrolyt	100 - 200	20 - 30	5 - 20
Anode	50	30 - 50	5 - 10
Substrat	-	300 - 1500	300 - 1500

Abbildung 2-9: Übersicht der planaren Brennstoffzellentypen mit Angabe der Schichtdicken in  $\mu\text{m}$ .

Eine gute Übersicht der weltweiten Aktivitäten bei der Brennstoffzellenentwicklung geben die Übersichtsartikel von Tietz et. al. oder auch Blum et. al. [23, 24]. Am Forschungszentrum Jülich wird das planare anodengestützte Zellkonzept entwickelt. Dieses Konzept verspricht im Vergleich zu elektrolytgestützten Zellen höhere Leistungsdichten bzw. niedrigere Betriebstemperaturen aufgrund des reduzierten Ohm'schen Widerstandes durch die sehr dünne Elektrolytschicht von nur 5-20  $\mu\text{m}$ .

Im anodengestützten Zellkonzept muss das verwendete Substrat eine ausreichend hohe Porosität zur Brenngasversorgung aufweisen. Gleichzeitig darf durch die Porosität im Substrat die Festigkeit nicht zu gering sein, da das Substrat die Tragstruktur der Zelle bildet. Hohe Porosität in Verbindung mit einer hohen Festigkeit schließt sich jedoch aus, weshalb ein Kompromiss zwischen beiden Eigenschaften gefunden werden muss. Berücksichtigt werden muss dabei zusätzlich der Einfluss der Substratdicke bzw. der Substratgröße. Bei dickeren Substraten muss die Porosität größer sein, damit der Strömungswiderstand nicht zu groß wird. Bei dünnen Substraten jedoch kann die Porosität durchaus niedriger sein, zumal die Substratfestigkeit hierbei eine größere Rolle spielt, insbesondere wenn großformatige Bauteile hergestellt werden. Im Laufe der Zellentwicklung hat sich herausgestellt, dass mit einem gradierten Aufbau bestehend aus einem Substrat und einer optimierten elektrochemisch relevanten Schicht höhere Leistungsdichten erzielt werden können. Gegenüber dem Substrat ist die Anodenschicht sehr feinkörnig, was zu einer Erhöhung der Dreiphasengrenzen führt. Die Materialzusammensetzung von Anodensubstrat und Anodenschicht ist dabei identisch. Die Anodenschicht ist aufgrund der höheren Sinteraktivität durch die Verwendung von feineren Pulverfraktionen weniger porös. Um eine Brenngasunterversorgung in der Zelle zu vermeiden, darf die Anodenschicht nicht zu dick sein. Untersuchungen von Hassan et. al. [25] sowie Impedanzmessungen von A. Leonide et. al. haben gezeigt, dass sich bei zu hoher Dicke der Anodenschicht die Zelleistung wieder verschlechtert [26].

Im weiteren Verlauf dieser Arbeit bezeichnet die Anodenschicht den feinkörnigen, elektrochemisch aktiven Teil der Anode, in dem die Brenngasreaktion stattfindet. Das für anodengestützte Festoxidbrennstoffzellen benötigte Substrat besitzt die Aufgabe als mechanischer Träger der Zelle mit elektrischer Leitfähigkeit.

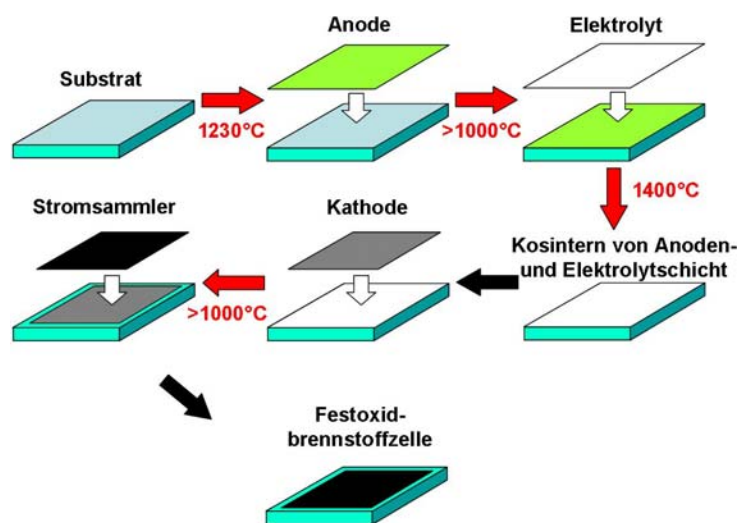


## 2.2.4 Herstellungsverfahren

Am Forschungszentrum Jülich wurden bis vor wenigen Jahren die Anodensubstrate ausschließlich über das Warmpressen von Coat-Mix<sup>®</sup> Pulver verwendet [27, 28]. Für das planare Jülicher Anodensubstratkonzept notwendige Substrat wird dabei aus Pulvermischungen aus NiO und 8YSZ hergestellt [29].

Das mit Binder speziell aufbereitete Pulver wird dabei in eine beheizte Pressmatrize eingefüllt und bei moderaten Drücken zu Platten gepresst. Durch die erhöhten Temperaturen erweicht der Binder im Presspulver und verbindet die einzelnen Partikel. Die hergestellten Substrate werden entbindert und in einem ersten Schritt vorgesintert, sodass poröse Bauteile vorliegen.

Der Substratherstellung schließt sich das Aufbringen der in 2.2.2 erklärten funktionalen Schichten an. Abbildung 2-10 zeigt schematisch den Zellfertigungsablauf für die anodengestützten Festoxidbrennstoffzellen am Forschungszentrum Jülich.



**Abbildung 2-10:** Schematischer Fertigungsprozess für die Herstellung von Festoxidbrennstoffzellen am Forschungszentrum Jülich.

Die zur Erhöhung der elektrochemischen Aktivität notwendige feinkörnige Anode wird auf den porösen Anodensubstraten über Vakuumschlickergießen (VSG) oder auch Siebdruck aufgebracht [24]. Nach der Entbinderung dieser Schicht wird die Elektrolytschicht ebenfalls über Vakuumschlickergießen oder Siebdruck appliziert [24, 27]. Die Verfahren werden in Abschnitt 4.5 genauer erläutert.

Bei der Endsinterung der Halbzellen bestehend aus Substrat, Anodenschicht und Elektrolytschicht bei 1400°C wird die Elektrolytschicht dicht gesintert. Erst im Anschluss werden die notwendigen Schichten für die Kathode mittels Siebdruck aufgebracht und bei niedrigeren Temperaturen von etwa 1100°C gesintert, da die Kathodenwerkstoffe bei höheren Sintertemperaturen zum Teil zur Bildung nicht leitfähiger Phasen oder zu Instabilität neigen [8].

Mit der Methode Warmpressen von Coat-Mix<sup>®</sup> Pulvern können zwar großflächige Substrate hergestellt werden, die Automatisierbarkeit ist jedoch eingeschränkt, da die Befüllung der Matrize von Hand erfolgt. Zudem ist der Formgebungszyklus sehr zeitintensiv, da die Pressmatrize vor Entnahme des Substrats wieder abgekühlt werden muss. Bei der Herstellung von dünnen Substraten <1 mm ergeben sich zunehmend Schwierigkeiten bei der Befüllung der Matrize, was zu Inhomogenitäten in den Substraten führt. Darüber hinaus sind die Bauteile auch im Grünzustand bereits sehr zerbrechlich, was insbesondere bei großformatigen Substraten zu Erschwernissen bei der Handhabung führt. Die Zell- und Stackentwicklung der letzten Jahre zielt immer stärker auf den Einsatz der Festoxidbrennstoffzellen bei niedrigeren Betriebstemperaturen unterhalb von 800°C ab, was die Verwendung von preiswerten metallischen Interkonnektoren im Stackbau erlaubt und im Vergleich zu keramischen Interkonnektoren eine wesentliche Kostenersparnis verspricht [20]. Zudem wird versucht, die Zelldicke zu reduzieren, um auch hier bei den Rohstoffen NiO und 8YSZ Material einzusparen. Neben der Kostenersparnis durch weniger Materialeinsatz kann damit auch die Masse reduziert werden, die im Einsatz auf Betriebstemperatur gebracht werden muss. Andere Forschungsgruppen und kommerzielle Zellhersteller entwickeln anodengestützte Festoxidbrennstoffzellen mit einer Dicke von zum Teil weniger als 600 µm [30-33].

Für diese Art von Zellen müssen andere Fertigungsverfahren verwendet werden, um möglichst wirtschaftlich die entsprechenden Substrate herstellen zu können. Dafür kommt in der Regel die in der keramischen Industrie bewährte Formgebungsmethode Foliengießen zum Einsatz. Das Prinzip des Foliengießens wird im folgenden Kapitel genauer erläutert.

### 2.3 Foliengießen

Das Foliengießen wurde vor über 60 Jahren in den USA von Howatt et. al. entwickelt [34] und als preiswertes Verfahren für die Herstellung von Kondensatorbauteilen beschrieben. Ursprünglich wurde dabei der Gießschlicker auf ein poröses Trägermaterial ausgegossen,

im Laufe der Jahre wurden jedoch vermehrt polymere Trägerfolien eingesetzt. Über das Foliengießen können dünne keramische Bauteile mit relativ großen lateralen Abmessungen in einem Dickenbereich von wenigen Mikrometern bis hin zu wenigen Millimetern hergestellt werden [35, 36]. Die Verwendung des Foliengießens beschränkt sich nicht auf die Herstellung von Kondensatorwerkstoffen, im 20. Jahrhundert wurde dieses Formgebungsverfahren auch auf andere Anwendungen wie zum Beispiel Piezoaktuatoren, Mehrschichtkondensatoren, integrierte Schaltungen oder auch für mechanisch belastete Bauteile etabliert [35, 37-46]. Seit der Jahrtausendwende wird das Foliengießen verstärkt auch im Bereich der Batterieforschung und der Brennstoffzellenentwicklung eingesetzt [35, 36, 47, 48]. Auch am Institut für Energieforschung IEF-1 wurden bereits verschiedene Arbeiten zum Foliengießen von Anodensubstraten durchgeführt, eine Anpassung sämtlicher Herstellungsschritte auf aktuelle Anforderungen fand jedoch noch nicht statt [49].

### 2.3.1 Doctor Blade Verfahren

Beim Foliengießen nach dem Doctor Blade Verfahren wie in Abbildung 2-11 gezeigt, wird eine fließfähige keramische Masse mit einer oder zwei starrer Schneiden in Form gebracht. Der Schlicker fließt dabei unter den Schneiden durch einen definierten Spalt. Unter der Schneide wird in der Regel eine Trägerfolie mit konstanter Ziehgeschwindigkeit hindurchgeführt. Auf dieser Folie bildet der Schlicker einen Film, der anschließend getrocknet wird [34, 36]. Das Verfahren eignet sich sehr gut zur Herstellung dünner, großflächiger Bauteile. Benutzt wird dieses Verfahren seit Jahren in der keramischen Industrie für verschiedenste Bauteile und Materialien.

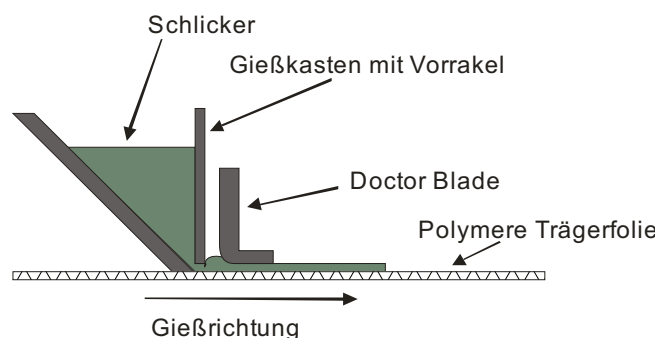
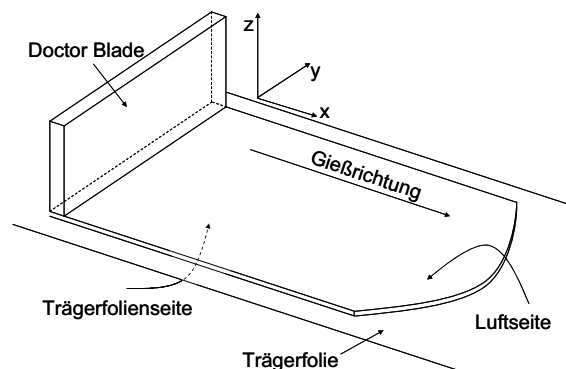


Abbildung 2-11: Skizze der Gießeinheit der am IEF-1 vorhandenen Foliengießanlage.

Für Foliengießschlicker auf der Basis organischer Lösungsmittel werden häufig silikonbeschichtete PET-Folien als Trägermaterial verwendet. Durch die aufgebraute Beschichtung wird das Ablösen der getrockneten Grünfolie deutlich erleichtert. Die Beschichtung der Trägerfolie muss jedoch auf den verwendeten Gießschlicker angepasst sein, um eine ausreichende Benetzung des Trägermaterials zu gewährleisten. Die Verwendung von PET als Grundmaterial garantiert eine ausreichende Zugfestigkeit, um während der Handhabung insbesondere bei sehr dünnen Grünfolien eine plastische Deformation im Grünzustand zu vermeiden.

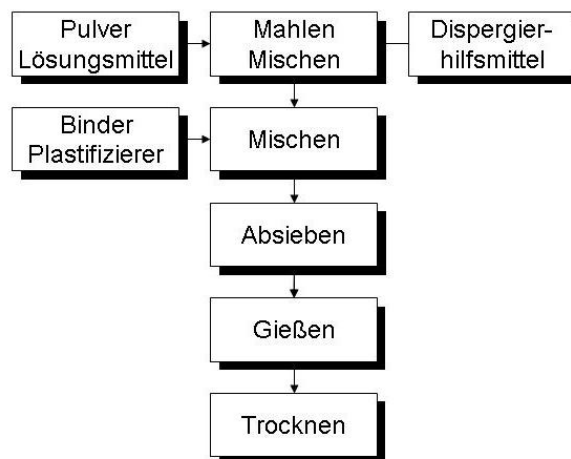
Neben der Trägerfolie wird ein Gießkasten, dargestellt in Abbildung 2-11, für den Formgebungsprozess benötigt. Im Gießkasten wird der Schlicker für die Formgebung vorgehalten, die Schlickerhöhe muss dabei konstant sein. Durch Höhenänderungen des Schlickerspiegels wird der hydrostatische Druck unter dem Vorrakel verändert, so dass sich auch die auslaufende Schlickermenge und damit auch die endgültige Gießhöhe ändert. Diverse Arbeiten beschäftigen sich mit der modellhaften Beschreibung des Foliengießprozesses oder auch mit der systematischen Untersuchung von diversen Einflussparametern auf das Gießergebnis [50-58]. Im Einzelfall müssen jedoch nach wie vor die Gießeinstellungen auf die Eigenschaften des Gießkastens, der Foliengießanlage und auch des Gießschlickers angepasst werden. Zur Beurteilung des Gießergebnisses ist es notwendig, die jeweiligen Richtungen beim Foliengießen genau zu beschreiben. Prozessbedingt kann es bei der Formgebung zu Texturen in der gegossenen Folie kommen, weshalb die genaue Ausrichtung bei der Weiterverarbeitung bekannt sein muss [59]. In Abbildung 2-12 Koordinatenrichtungen beim Foliengießen sowie die Definition von Trägerfolienseite und Luftseite einer gegossenen Folie schematisch eingezeichnet.



**Abbildung 2-12: Definition der Koordinatenrichtungen sowie die Bezeichnungen für die Ober- und Unterseite der Folien beim Foliengießen**

### 2.3.2 Gießschlicker

Die benötigte fließfähige keramische Masse für das Foliengießen wird Schlicker genannt. Dieser besteht neben dem keramischen Pulver hauptsächlich aus Lösungsmittel und organischen Bestandteilen, um nach der Trocknung die notwendige Festigkeit sowie Plastizität der entstandenen Folie zu gewährleisten. Generell lässt sich der Aufbereitungsprozess für Foliengießschlicker wie folgt beschreiben. Nach dem Lösen des Dispergierhilfsmittels im verwendeten Lösungsmittel wird das keramische Pulver eingewogen und mit Hilfe von Mahlkugeln im flüssigen Medium dispergiert und homogenisiert. Je nach gewünschter Korngrößenverteilung wird das Pulver in der Suspension ggf. zusätzlich nass gemahlen. Das bevorzugte Mahlaggregat für Foliengießschlicker sind im Labormaßstab Rollenbänke oder Taumelmischer, im industriellen Maßstab werden großvolumige Kugelmöhlen verwendet. Den allgemeinen Verfahrensablauf bei der Schlickerherstellung verdeutlicht Abbildung 2-13.



**Abbildung 2-13: Grundsätzlicher Verfahrensablauf beim Foliengießen von Keramik.**

Nach der schrittweisen Zugabe der für die Plastizität der Folie notwendigen Komponenten wird der Schlicker abgesiebt. Dieser Schritt ist erforderlich, um die verwendeten Mahlkugeln zu entfernen, aber auch um das Vergießen möglicherweise vorhandener Agglomerate im Schlicker zu vermeiden. Weitere Fehlerquellen in den gegossenen Folien können eingeschlossene Luftblasen sein, weshalb die Foliengießschlicker in der Regel auch vor dem Gießen entgast werden.

Für ein gleichbleibendes Gießergebnis ist die Auswahl der verwendeten Komponenten im Schlicker mit entscheidend, weshalb in den folgenden Kapiteln auf die Eigenschaften und Anforderungen an die einzelnen Bestandteile näher eingegangen wird.

#### 2.3.2.1 Keramisches Pulver

Wichtigster Bestandteil des Schlickers ist das verwendete keramische Pulver, welches nach der Entbinderung und Sinterung das gewünschte Bauteil ergibt. Für die Herstellung von keramischen Folien ist es notwendig, das Pulver im Ausgangszustand ausreichend zu charakterisieren. Die wichtigsten Parameter für die weitere Verarbeitung sind dabei die spezifische Oberfläche der Pulver in  $[m^2/g]$  sowie die Partikelgrößenverteilung im Ausgangszustand [35, 36, 43, 60-62]. Diese Parameter sowie die Untersuchung der Morphologie der Pulver im Anlieferungszustand ergeben ein erstes Bild des zu dispergierenden Pulvers. Neben diesen Eigenschaften spielt auch die Zusammensetzung der verwendeten Pulver eine große Rolle für deren Dispergierung. Insbesondere die Oberflächeneigenschaften von keramischen Pulvern haben einen großen Einfluss auf die Dispergierbarkeit in unterschiedlichen Lösungsmitteln. Oxidische Pulver besitzen je nach Vorbehandlung in der Regel geladene Oberflächen, was die Stabilisierung keramischer Partikel in Lösungsmitteln erleichtern kann. Die Stabilisierungsmöglichkeiten keramischer Pulver werden in Abschnitt 2.3.2.3 näher erläutert.

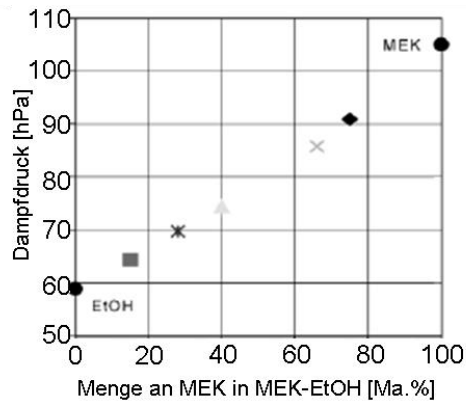
#### 2.3.2.2 Lösungsmittel

Als Transportmittel für das keramische Pulver benötigt man ein flüssiges Medium. Bei der Wahl unterscheidet man grundsätzlich in wässrige und nicht wässrige Medien. In den letzten Jahren wurde die Entwicklung wässriger Foliengießschlicker forciert, im industriellen Bereich werden jedoch nach wie vor hauptsächlich Schlicker auf Basis organischer Lösungsmittel verwendet. Beide Schlickersysteme haben ihre Vor- und Nachteile. Wässrige Systeme sind zwar sehr umweltfreundlich bei der Aufbereitung, aufgrund der hohen spezifischen Wärmekapazität von Wasser werden jedoch große Energiemengen zur Verdampfung des Wassers bei der Trocknung benötigt [35]. Zudem erschweren die zum Teil schwerwiegenden Nachteile wie zum Beispiel eine schlechte Rezyklierbarkeit oder die komplexere Schlickerentwicklung die Markteinführung der foliengegossenen Erzeugnisse auf Basis wässriger Schlicker.

Organische Lösungsmittel wie zum Beispiel Trichlorethanol oder Lösungsmittelgemische, die zyklische Kohlenwasserstoffe wie Xylol oder Toluol enthalten, bergen zum Teil Gesundheitsrisiken, sind jedoch leicht flüchtig, weshalb weniger Energie für die Trocknung der Folien verbraucht wird.

Zur Vermeidung von Umweltverschmutzung werden die umweltschädlichen Lösungsmitteldämpfe kondensiert und dem Aufbereitungsprozess wieder zugeführt. Insbesondere Lösungsmittelgemische können sich hierbei als problematisch herausstellen, wenn die jeweiligen Komponenten unterschiedliche Verdampfungsgeschwindigkeiten haben und das rückgewonnene Kondensat nicht mehr konstant in der Ausgangszusammensetzung vorliegt. Die Verwendung von mehreren Lösungsmitteln im Schlicker bietet jedoch den Vorteil, viele verschiedene organische Bestandteile im Lösungsmittel lösen zu können, was die Kompatibilität erhöht. Obwohl viele organische Additive bereits in Ethanol löslich sind, können weitere Lösungsmittel wie Methylethylketon oder auch Toluol den Einsatz weiterer Additive erhöhen.

Diverse Lösungsmittelgemische besitzen die Eigenschaft, sich wie ein einziges Lösungsmittel zu verhalten, ohne dabei das eigene Lösungsvermögen zu verlieren. Diese Mischungen werden als azeotrop bezeichnet. Diese Eigenschaft ist insbesondere bei der Lösungsmittelrückgewinnung ein großer Vorteil gegenüber nicht azeotropen Mischungen. Das beim Foliengießen bekannteste Beispiel dieser azeotropen Lösungsmittelgemische ist die Mischung von Ethanol (EtOH) und Methylethylketon (MEK) [63]. Die beiden Lösungsmittel können in jedem Verhältnis zueinander gemischt werden, sodass der Dampfdruck des Lösungsmittelgemisches innerhalb der Dampfdrücke der beiden Einzelkomponenten gezielt eingestellt werden kann, wie Abbildung 2-14 zeigt. Durch die azeotropen Eigenschaften über die gesamte Mischbarkeit liegt auch das Kondensat wieder im eingestellten Mischungsverhältnis vor.



**Abbildung 2-14: Dampfdruck des azeotropen Lösungsmittelgemisches EtOH - MEK bei Raumtemperatur in Abhängigkeit von der Zusammensetzung nach [64].**

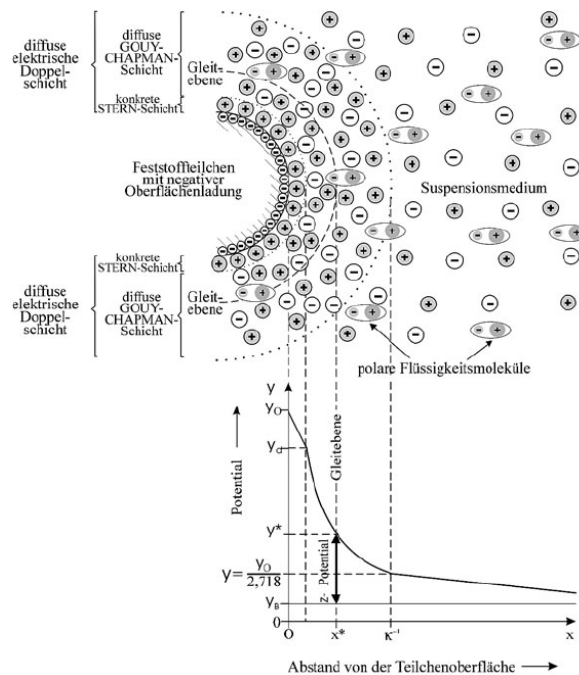
### 2.3.2.3 Dispergierhilfsmittel

Zur Stabilisierung von keramischen Partikeln in Lösungsmitteln werden in der Regel Dispergierhilfsmittel benötigt. Die Partikelstabilisierung ist notwendig, um Sedimentation oder auch Agglomeration der keramischen Partikel in der Suspension während der Aufbereitung oder auch des Gießprozesses zu vermeiden. Die Stabilisierung von feindispersen Systemen kann auf verschiedene Arten erreicht werden. Im Allgemeinen spricht man entweder von elektrostatischer oder von sterischer Stabilisierung. Manche Dispergierhilfsmittel wirken sowohl elektrostatisch als auch sterisch, so dass man hier von elektrosterischer Stabilisierung spricht.

Bei der elektrostatischen Stabilisierung werden die Partikeloberflächen stark geladen. Elektrostatisch wirkende Dispergierhilfsmittel bestehen aus Polymeren mit verschiedenen aktiven Gruppen. Diese Polymere werden im Lösungsmittel gelöst und lagern sich mit ihren aktiven Gruppen an die Partikeloberflächen an. Im Falle der elektrostatischen Stabilisierung erfolgt eine Ladungserhöhung an der Partikeloberfläche entweder durch Polymere oder durch die Zugabe von Salzen. Neben der Oberflächenladung der Partikel und der Ladungskonzentration im Suspensionsmedium beeinflussen vor allem elektrostatisch wirkende Dispergierhilfsmittel sowie das verwendete Lösungsmittel und dessen relative Dielektrizitätszahl die Reichweite der elektrostatischen Abstoßungskräfte. Abbildung 2-15 zeigt schematisch die Ladungsträgerverteilung in einem polaren Suspensionsmedium am Beispiel eines Partikels mit negativer Oberflächenladung in wässriger Lösung. Das Potenzial ist an der Partikeloberfläche am größten und nimmt bei

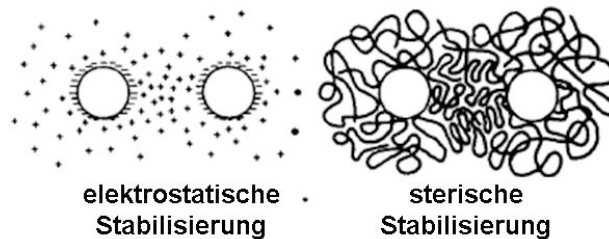


größer werdender Entfernung ab. Direkt auf der negativ geladenen Partikeloberfläche lagern sich die polaren Moleküle einlagig an. Die nach außen hin wiederum negativ geladene fest adsorbierte Schicht zieht weitere polare Moleküle an, die jedoch nicht mehr fest an das Partikel gebunden sind. Die diffuse elektrische Doppelschicht, die sich um das Partikel herum bildet, entspricht dem reziproken Wert des Debye-Hückel-Parameters.



**Abbildung 2-15: Darstellung der Ladungsverteilung an geladenen Partikeloberflächen in polaren Medien [43].**

Grundsätzlich gilt: je größer das Potenzial an der Partikeloberfläche bzw. je dicker die diffuse Schicht um die Partikel, desto höher ist die Stabilität der Suspension. Die Dicke der diffusen Schicht  $\kappa^{-1}$  hängt von der Dielektrizitätskonstante  $\epsilon$  des Suspensionsmediums ab, wobei eine niedrige Dielektrizitätszahl des flüssigen Mediums zu einer dünneren diffusen Doppelschicht führt. Im Vergleich zu Wasser besitzen organische Lösungsmittel eine zum Teil deutlich kleinere Dielektrizitätszahl, weshalb die Reichweite der elektrostatischen Abstoßungskräfte relativ gering ist. In organischen Lösungsmitteln werden die Partikel daher in der Regel sterisch stabilisiert. Abbildung 2-16 veranschaulicht die unterschiedlichen Wirkungsweisen von elektrostatischer und sterischer Stabilisierung.



**Abbildung 2-16: Vergleich des Wirkungsprinzips von elektrostatischer und sterischer Stabilisierung [65].**

In organischen Lösungsmittelsystemen werden die keramischen Partikel in der Regel aus oben genannten Gründen sterisch stabilisiert. Dabei lagern sich an den Partikeloberflächen langkettige Moleküle mit funktionellen Gruppen am Kettenende an. Der Rest des Moleküls schwimmt im Lösungsmittel. Es bildet sich eine Hülle von Molekülketten um die Partikel, deren Ausmaße die Partikel voneinander getrennt hält.

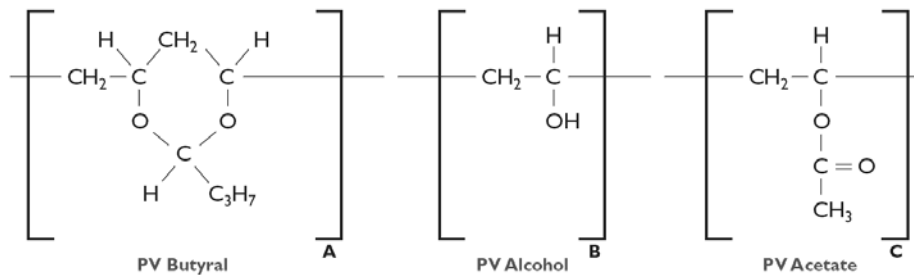
Beim Foliengießen wird sehr häufig Menhaden Fischöl als Dispergierhilfsmittel verwendet [35, 66-70]. Dieses Naturprodukt beinhaltet eine Vielzahl unterschiedlicher Polymere, weshalb dieses Öl sehr vielseitig eingesetzt werden kann. Als nachteilig bei der Verwendung von Fischöl haben sich sowohl Qualitätsschwankungen als auch die geringe Oxidationsbeständigkeit herausgestellt. So muss Menhaden Fischöl unter Abschluss von Sauerstoff bzw. Luft gelagert werden, um qualitativen Veränderungen des Produkts vorzubeugen.

Neben natürlich vorkommenden Dispergierhilfsmitteln werden auch sehr häufig synthetisch hergestellte Produkte beim Foliengießen verwendet [68, 71-78]. Es handelt sich dabei meistens um Polyacrylsäuren, modifizierte Ester oder aber Stoffe, die auch als Binder oder Plastifiziermittel infrage kommen [35, 43, 62].

#### 2.3.2.4 Binder

Die Auswahl des Binders für den Foliengießschlicker hängt in erster Linie von dessen Löslichkeit im ausgewählten Lösungsmittel ab. Nach der Trocknung bildet der Binder die Matrix, in der die keramischen Partikel möglichst homogen verteilt sind. Beim Foliengießen wird eine Vielzahl verschiedener Bindersysteme eingesetzt. In wässrigen Schlickern werden häufig Latexemulsionen, aber auch wasserlösliche Binder wie Polyvinylalkohol (PVA) oder Ethylcellulose eingesetzt [38, 48, 65, 79-91].

Das beim Foliengießen in organischen Lösungsmitteln dank seiner Vielseitigkeit am häufigsten verwendete Polymer ist Polyvinylbutyral (PVB) [92-113]. Polyvinylbutyral wird großtechnisch aus Vinylacetat und Butyraldehyd hergestellt. Die Kondensationsreaktion läuft dabei nicht vollständig ab, weshalb das fertige Endprodukt aus einem Gemisch der Monomere Vinylbutyral, Vinylalkohol und Vinylacetat besteht [77, 88]. In organischen Lösungsmitteln werden vereinzelt aber auch andere Binderpolymere wie zum Beispiel Polyvinylpyrrolidon oder Polyacrylatester beim Foliengießen von Brennstoffzellenkomponenten verwendet [30].



**Abbildung 2-17: Bestandteile von kommerziellem Polyvinylbutyral [114].**

Neben der chemischen Zusammensetzung spielt die mittlere Kettenlänge der Bindermoleküle von PVB als Binder in Foliengießschlickern eine große Rolle. Sie variiert je nach verwendetem Produkt von wenigen Tausend g/mol bis hin zu 10<sup>5</sup> g/mol [77, 115]. Durch die Kettenlänge wird die Schlickerviskosität bei gleicher Binderkonzentration stark beeinflusst [116]. Dies kann so weit führen, dass der Foliengießschlicker nicht mehr homogenisiert werden kann, wenn die chemische Zusammensetzung zwar identisch ist, sich die Kettenlänge aber deutlich unterscheidet.

#### 2.3.2.5 Plastifiziermittel

Weitere organische Zusätze im Foliengießschlicker wie Plastifiziermittel sind notwendig, um die in der Regel bei Raumtemperatur recht spröden Binderpolymere ausreichend plastisch verformbar zu machen. Bei den Plastifiziermitteln unterscheidet man grundsätzlich zwei verschiedene Arten.

Bei den Plastifiziermitteln vom Typ I handelt es sich um Weichmacher, die die Kettenlänge der Binderpolymere verringern und damit direkt die Glasübergangstemperatur

$T_G$  erniedrigen. Im Gegensatz dazu wirken Plastifiziermittel vom Typ II als Gleitmittel zwischen den keramischen Partikeln und den langkettigen Bindermolekülen [88].

Die Wahl der Plastifiziermittel von Typ I hängt vor allem von der Kompatibilität mit dem Lösungsmittelsystem und den verwendeten Binderpolymeren ab. In organischen Lösungsmitteln werden häufig Plastifiziermittel auf Phthalatbasis verwendet [62, 77, 117]. Diese Additive wirken sehr gut auf den am häufigsten eingesetzten Binder PVB. Nachteile sind jedoch die zum Teil erheblichen Gesundheitsrisiken bei deren Verwendung. Der bekannteste Vertreter der Phthalate ist Benzylbutylphthalat, das laut Sicherheitsdatenblatt als giftig eingestuft ist. Insgesamt existieren viele verschiedene Phthalate, die beim Foliengießen eingesetzt werden. In den letzten Jahren wurden verstärkt andere Plastifiziermittel untersucht, um diese gefährlichen Stoffe nicht mehr im Prozess verwenden zu müssen. Die Firma Solutia Inc. bietet seit wenigen Jahren das phthalatfreie Produkt Solusolv S-2075 an. Untersuchungen dieser Chemikalie für den Einsatz als Plastifiziermittel Typ I für das Foliengießen auf Basis organischer Lösungsmittel durch Mistler ergaben eine sehr gute Eignung des Produkts mit einer guten Plastifizierwirkung [118].

Als Plastifiziermittel vom Typ II wird sehr häufig Polyethylenglycol verwendet [102, 111, 119, 120]. Polyethylenglycol wirkt aufgrund seiner Struktur als Gleitmittel innerhalb der Matrix und interagiert in der Regel nicht mit den langkettigen Bindermolekülen, sondern verringert die Reibung zwischen den Polymerketten.

#### 2.3.2.6 Sonstige Additive

Neben den oben genannten notwendigen Bestandteilen eines Foliengießschlickers werden je nach Anwendung weitere organische Zusätze benötigt. Insbesondere bei dicken Folien werden Additive mit hohen Partialdampfdrücken verwendet. Durch eine weitere flüssige Komponente kann die Trocknung an der Oberfläche verlangsamt werden, sodass sich keine Trockenhaut ausbildet, die zu Defekten am getrockneten Bauteil führt. Des Weiteren gibt es Substanzen, die das Benetzungsverhalten des Schlickers auf der polymeren Trägerfolie beeinflussen. Der Foliengießschlicker muss insbesondere bei dünnen Folien eine gute Benetzung zeigen, um einen gleichmäßigen Film auf der Trägerfolie zu bilden.

Zur Erhöhung der Porosität in der gesinterten Folie können auch gezielt Porosierungsmittel eingebracht werden. Je nach Art des verwendeten Lösungsmittelsystems können dabei nur bestimmte Porenformer eingesetzt werden.

In wässrigen Systemen werden häufig Polymere wie Polymethylmethacrylat (PMMA) eingesetzt, da diese in Wasser nicht löslich sind, aber in sphärischer Form vorliegen [82, 107, 121-123].

Unabhängig vom gewählten Lösungsmittel wird häufig lamellarer oder auch kugelförmiger Graphit als Porosierungsmittel verwendet [82, 95, 96, 107, 124, 125]. Insbesondere lamellarer Graphit kann aufgrund seiner asphärischen Form zu texturierten Mikrostrukturen führen, was sich negativ auf die mechanischen Eigenschaften der Substrate auswirkt. Darüber hinaus werden für den Ausbrand von Graphit recht hohe Temperaturen von über 600°C benötigt. Beginnende Sinterprozesse keramischer Materialien bei diesen Temperaturen können das Austreiben des Porosierungsmittels erschweren.

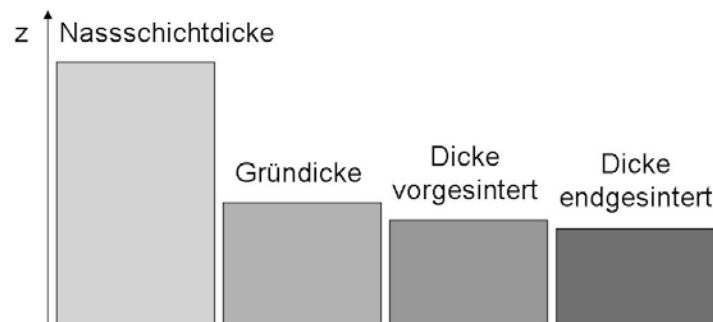
Neben dem anorganischen Graphit werden beim Foliengießen auf Basis organischer Lösungsmittel sehr häufig diverse Stärken beziehungsweise Stärkederivate verwendet [82, 107, 122, 123]. Durch die Quellung von Stärke in Wasser eignet sich dieses Porosierungsmittel jedoch nicht für wässrige Schlicker. Je nach verwendetem Ausgangsprodukt liegt Stärke in verschiedenen Partikelgrößen in einem Bereich von 50 µm (Kartoffelstärke) bis circa 5 µm (Reisstärke) vor [122]. Die Auswahl der Stärke richtet sich nach der gewünschten Porengröße im Endprodukt.

### 2.3.3 Trocknung

Nach der Herstellung des Foliengießschlickers wird dieser nach dem bereits in Kapitel 2.3.1 beschriebenen Doctor Blade Verfahren vergossen. Dem Gießvorgang schließt sich die Trocknung der Grünfolie an. Grundsätzlich können Trocknungsprozesse beim Foliengießen in verschiedene Trocknungsstadien eingeteilt werden. In der Arbeit von C. Lutz [47] wurde das Trocknungsverhalten für wässrige Foliengießschlicker ausführlich untersucht. Aus der Literatur ist bekannt, dass die Trocknung der nassen Schicht beim Foliengießen einen sehr großen Einfluss auf das Endprodukt hat [80, 89, 108]. Wird dem Schlicker insbesondere beim Beginn der Trocknung sehr schnell viel Lösungsmittel entzogen, so kann es leicht zu einer Hautbildung und damit zu Fehlern in der Grünfolie kommen. Vor allem bei dickeren Grünfolien muss auf eine angepasste Trocknung ein besonderer Wert gelegt werden, da hier große Mengen an Lösungsmittel durch die gesamte Grünfolie an die Oberfläche diffundieren müssen.

Durch unangepasste Trocknungsparameter oder aber auch unzureichend entwickelte Foliengießschlicker kann es zu einer Vielzahl von Defekten im Endprodukt kommen. R.E. Mistler beschreibt diese Defekte in seinen Arbeiten sehr ausführlich [35].

Nach der Trocknung ist die Grünfolie in der Regel deutlich dünner als im nassen Zustand. Die Bezeichnungen der Dicke im jeweiligen Stadium des Verarbeitungsprozesses wurden für die vorliegende Arbeit gemäß Abbildung 2-18 definiert. Die größte Dickenabnahme tritt bei der Trocknung der Schlickerschicht auf. Die Dicke im Grünzustand wird auch als Gründicke bezeichnet. Bei den sich anschließenden Sinterschritten kommt es zum Ausbrand der organischen Bestandteile und zur Verdichtung der Matrix [126], was neben einer lateralen Schrumpfung auch zu einer Schrumpfung in z-Richtung führt. Da wie in Kapitel 2.2.4 beschrieben bei der Brennstoffzellenherstellung gewöhnlich zwei Sinterschritte benötigt werden, wird die Dicke im vor- und endgesinterten Zustand unterschieden.



**Abbildung 2-18: Grafische Darstellung der Dickenverhältnisse bei der Herstellung von Substraten über Foliengießen.**

#### 2.3.4 Weiterverarbeitung

Je nach Anwendung werden die erhaltenen Grünfolien weiterverarbeitet. Durch die hauptsächliche Verwendung des Foliengießverfahrens für die Elektronikindustrie werden die hergestellten getrockneten Grünfolien je nach Handhabbarkeit entweder von der Trägerfolie gelöst oder bei zum Beispiel sehr dünnen keramischen Folien weiter auf der Trägerfolie liegend verarbeitet.

Auf vollkontinuierlichen Foliengießanlagen schließt sich dem Ablösevorgang die Konfektionierung der Grünfolien durch Rollenmesser mit anschließender Aufwicklung an.

In einem nächsten Bearbeitungsschritt wird die Grünfolie abgewickelt und mit Stanzwerkzeugen in der gewünschten Größe konfektioniert.

Je nach Verwendungszweck schließen sich der Konfektionierung weitere Bearbeitungsschritte wie beispielsweise Lochstanzen, Metallisieren und Laminieren bei LTCC-Anwendungen (low temperature cofired ceramics) an [37, 38, 41, 44, 46, 105, 127-131].

### 3 Zielsetzung

Das Ziel dieser Arbeit besteht im ersten Schritt in der Entwicklung eines geeigneten Anodensubstrats für den Einsatz in der Festoxidbrennstoffzelle. In Hinblick auf die Zellentwicklungen in den letzten Jahren soll dazu das aus der keramischen Industrie bekannte Formgebungsverfahren Foliengießen eingesetzt werden, da dieses eine hohe Produktivität bei niedrigen Kosten ermöglicht. Nach Rücksprache mit einem Industriepartner wurde dabei entschieden, sich auf das Foliengießen nach dem Doctor Blade Verfahren mit organischen Lösungsmitteln zu konzentrieren.

Neben diesen grundsätzlichen Vorgaben wurden an das zu entwickelnde Substrat eine Reihe von Anforderungen gestellt. Da am Forschungszentrum Jülich bislang nur mit relativ dicken Substraten gearbeitet wurde, sollten Foliengießschlicker mit möglichst einfacher Rezeptur entwickelt werden, die eine Variabilität in der endgesinterten Dicke von 300-800  $\mu\text{m}$  und auch eine Variation in der eingestellten Porosität zulassen. Neben den für Substrate in anodengestützten Festoxidbrennstoffzellen erforderlichen Eigenschaften wie zum Beispiel elektrische Leitfähigkeit, Gasdurchlässigkeit oder Festigkeit sollten auch fertigungstechnische Aspekte bei der gesamten Zellherstellung berücksichtigt werden.

Daher sind die Arbeiten nicht auf die reine Substratentwicklung beschränkt, sondern werden auch auf die sich anschließenden Herstellungsschritte ausgeweitet. Für das Foliengießen der Anodensubstrate ergeben sich daher zusätzliche Anforderungen wie zum Beispiel der Nachweis der Skalierbarkeit in den industriellen Maßstab oder aber auch die Reproduzierbarkeit des Foliengießprozesses. Zur weiteren Verringerung der Herstellungskosten sollen zudem die Rezyklierbarkeit der zum Teil teuren Rohstoffe sowie die Möglichkeiten einer endkonturnahen Substratherstellung untersucht werden.

Die verschiedenen Beschichtungsprozesse, die der Substratherstellung folgen, sind auf das jeweilig verwendete Substrat angepasst. Durch die Einführung der foliengegossenen Substrate müssen die einzelnen Prozessschritte bei der Brennstoffzellenherstellung neu angepasst und gegebenenfalls geändert werden. Mit den Untersuchungen zur Beschichtbarkeit beschäftigt sich der zweite große Teil dieser Arbeit.

Letztendlich muss die Eignung der Substrate für den Einsatz als Anodensubstrat durch elektrochemische Messungen nachgewiesen werden. Da die Arbeiten auf die hohe Industrialisierbarkeit der Herstellungsprozesse ausgelegt sind, sollen nicht nur Einzelzellen, sondern auch vollständig funktionsfähige Stacks mit den entwickelten Festoxidbrennstoffzellen getestet werden.





## 4 Experimentelle Methoden

Gemäß der im vorherigen Abschnitt vorgestellten Zielsetzung der Arbeiten gliedern sich die durchgeführten Experimente in Schlicker- und Substratentwicklung, die Herstellung von Halb- und Vollzellen, sowie die elektrochemische Charakterisierung. Für die entwickelten Foliengießschlicker wurde eine Vielzahl unterschiedlicher Rohstoffe verwendet, die zu Beginn dieses Kapitels in Abschnitt 4.1 vorgestellt werden.

### 4.1 Rohstoffe

#### 4.1.1 Keramische Pulver

Für die Herstellung des Anodensubstrats wurde neben dem bereits am Institut verwendeten Nickeloxid von Mallinckrodt Baker B.V. das mit 8 Mol.% Yttriumoxid vollstabilisierte Zirkoniumdioxid von Unitec Ceramics FYT13.0-005H sowie von Tosoh Corporation TZ-8Y verwendet. Auf eine breitere Auswahl möglicher Pulver wurde verzichtet, da am Institut die Pulver zum Teil bereits gezielt ausgewählt [132] oder in vorangegangenen Arbeiten schon verwendet wurden [28, 47, 133]. Ausgewählte Eigenschaften laut Herstellerangaben zeigt Tabelle 4-1.

**Tabelle 4-1: Übersicht der verwendeten keramischen Pulvern mit ausgewählten Eigenschaften.**

Pulver	Dichte [g/cm <sup>3</sup> ]	Spez. Oberfläche [m <sup>2</sup> /g]	Mittlere Partikelgröße d <sub>50</sub> [µm]
NiO green	6,67	~3,5	<1
FYT13.0-005H	5,90	~3	0,75
TZ-8Y (kalz.+gemahlen)	5,90	16±3	0,44

#### 4.1.2 Lösungsmittel

In der vorliegenden Arbeit wurden ausschließlich organische Lösungsmittel verwendet. Die nachfolgende Tabelle 4-2 zeigt die verwendeten Lösungsmittel. Die Auswahl erfolgte dabei nach eingehender Literaturrecherche und Vorgaben des Industriepartners.

**Tabelle 4-2: Übersicht der verwendeten organischen Lösungsmittel und bei der Schlickerentwicklung mit den dazugehörigen Lieferanten.**

Bezeichnung	CAS-Nummer	Hersteller
Ethanol	64-17-5	AHK Alkohol Handelskontor GmbH
Isopropanol	67-63-0	KMF Laborchemie GmbH
Methylethylketon	78-93-3	KMF Laborchemie GmbH
Toluol	108-88-3	KMF Laborchemie GmbH
Xylol	1330-20-7	Merck KGaA

Neben der Verwendung der reinen Komponenten wurden hauptsächlich gebräuchliche Mischungen aus den genannten Lösungsmitteln verwendet. Die Auswahl orientierte sich an in der Literatur beschriebenen Mischungen [30, 35, 43, 61, 68, 78, 96, 134]

#### 4.1.3 Dispergierhilfsmittel

Für die Schlickerentwicklung wurden Dispergierhilfsmittel für organische Lösungsmittel unterschiedlicher Hersteller verwendet. Die Auswahl in Tabelle 4-3 richtete sich nach Empfehlungen einschlägiger Hersteller wie auch nach Erfahrungen, die am IEF-1 bereits vorhanden waren.

**Tabelle 4-3: Übersicht der verwendeten Dispergierhilfsmittel.**

Produktbezeichnung	Beschreibung	Hersteller
Dolacol D1001	Alkylphosphat	Zschimmer & Schwarz GmbH
Dolacol D1003	Polymer mit Estergruppen	Zschimmer & Schwarz GmbH
Hypermer KD2	Polyoxyalkylenaminderivat	Uniqema Inc.
Hypermer KD1	Polyoxyalkylenaminderivat	Uniqema Inc.
BYK-P 104	Polycarbonsäurepolymer	BYK-Chemie GmbH
Nuosperse FX 9085	Methoxy Methylethylacetat	Elementis Specialties Inc.
Nuosperse FX 9086	Methoxy Methylethylacetat	Elementis Specialties Inc.
Nuosperse FA 196	Phosphorsäureester	Elementis Specialties Inc.

Der Vertrieb des Dispergierhilfsmittels Nuosperse FX9085 wurde während der Versuche eingestellt. Laut Hersteller handelt es sich bei dem Dispergierhilfsmittel Nuosperse FX9086 um das entsprechende Nachfolgeprodukt.

#### 4.1.4 Binder

Aufgrund der Auswahl organischer Lösungsmittel wurden als Bindemittel für den zu entwickelnden Foliengießschlicker ausschließlich verschiedene Produkte von Polyvinylbutyral (PVB) verwendet. Eine Übersicht der verwendeten Produkte mit ausgewählten Eigenschaften laut Herstellerangaben gibt Tabelle 4-4.

**Tabelle 4-4: Übersicht der in der Arbeit verwendeten Binderprodukte mit ausgewählten Eigenschaften [114, 115].**

Produktname	PV-Butyral [Ma.%]	PV-Alkohol [Ma.%]	PV-Acetat [Ma.%]	Molekulargewicht [ $10^3$ g/mol]
Butvar PVB B-98	80	18 – 20	0 – 2,5	40 – 70
Pioloform BL 18	80	$18 \pm 1,5$	$2 \pm 1$	35 – 45
Pioloform BM 18	80	$18,5 \pm 1,5$	$2 \pm 1$	70 – 90
Pioloform BR 18	80	$18 \pm 1,5$	$2 \pm 1$	50 – 60

Im Wesentlichen unterscheiden sich die verwendeten Binder im Molekulargewicht der Binderketten. Die chemische Zusammensetzung der einzelnen Produkte ist nach Herstellerangaben größtenteils identisch. Durch die verschiedenen mittleren Kettenlängen der verschiedenen PVB-Sorten Pioloform von Wacker Chemie ergeben sich unterschiedliche Viskositäten der Binderlösungen bei gleicher Binderkonzentration. Gegebenenfalls kann somit die Viskosität im Foliengießschlicker bei gegebener Binderkonzentration allein durch die Kettenlänge der Bindermoleküle beeinflusst werden.

#### 4.1.5 Plastifiziermittel

Als Plastifiziermittel Typ I wurde in dieser Arbeit ausschließlich das Produkt Solusolv S-2075 von Solutia Inc. verwendet. Laut Herstellerangaben besitzt dieser Weichmacher eine gute Verträglichkeit mit den hauseigenen PVB-Produkten und ist aufgrund der Angaben im Sicherheitsdatenblatt weder giftig noch gesundheitsgefährdend.

Die Zugabemenge des Plastifiziermittels richtete sich nach der Bindermenge im Foliengießschlicker. Gemäß den Herstellerempfehlungen wurde S-2075 nur in einem Binder zu Plastifiziermittel Verhältnis von 2:1 bis 1:1 den Schlickern zugegeben [77, 114]. Das Polymer Polyethylenglycol PEG400 wurde als Plastifiziermittel Typ II in den Foliengießschlickern verwendet. Die Verwendung ist beim Foliengießen auf Basis organischer Lösungsmittel sehr gebräuchlich [93, 102, 107, 119]. Die Einwaage wurde aus

früheren Versuchen übernommen und betrug 3 Ma.% bezogen auf die Einwaage an Feststoff.

#### 4.1.6 Porosierungsmittel

Zur Erhöhung der Porosität im Substrat wurde als Porosierungsmittel Reisstärke eingesetzt. Im Vergleich zu anderen Stärkeprodukten besitzt Reisstärke die geringste mittlere Korngröße von etwa 5  $\mu\text{m}$  [122]. Für die Versuche wurden drei verschiedene Produkte von Remy Industries ausgewählt. Obwohl es sich bei allen Produkten um Reisstärke handelte, waren die physikalischen Eigenschaften sehr unterschiedlich. Die Messung der spezifischen Oberfläche nach der BET-Methode in Tabelle 4-1 zeigte große Unterschiede der drei Produkte.

**Tabelle 4-5: Spezifische Oberfläche der Reisstärkeprodukte nach der BET-Methode.**

Probenbezeichnung	Spez. Oberfläche [ $\text{m}^2/\text{g}$ ]
Remy B	1,8
Remy DR	1,7
Remy FG	43,8

Die sehr hohe spezifische Oberfläche von Remy FG deutet auf eine sehr kleine Partikelgröße hin und wurde daher als Porosierungsmittel verwendet. Durch die Verwendung von möglichst feinkörnigem Porosierungsmittel kann in den Folien eine homogene feinporöse Mikrostruktur eingestellt werden.

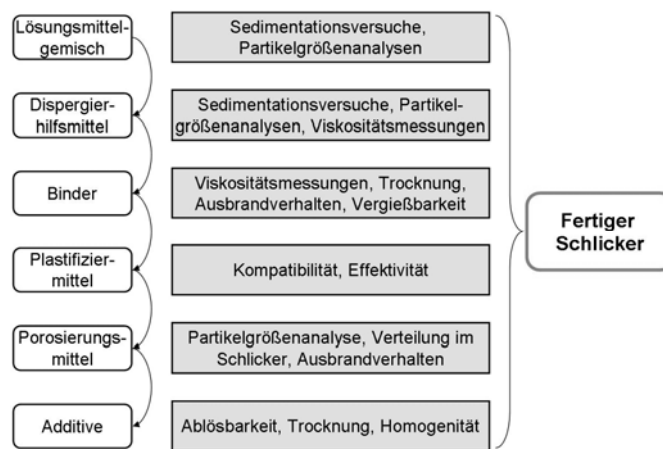
## 4.2 Schlickerentwicklung

Aufgrund der hohen Zahl unterschiedlicher Additive sowie Binder- und Lösungsmittelsysteme wurde zu Beginn der Arbeiten die Anzahl möglicher Kombinationen eingegrenzt. Als Kriterium für die Auswahl der Komponenten für die Schlickerentwicklung wurde die Verwendung von organischen Lösungsmitteln sowie synthetisch hergestellter organischer Additive festgelegt. Somit entfielen bereits einige mögliche Stoffe, die für das Foliengießen infrage kommen. Die weiteren Einschränkungen bei der Schlickerentwicklung ergaben sich aus der nachfolgenden Entwicklungsstrategie.

### 4.2.1 Strategie

Der Schlickerentwicklung lag die Strategie zugrunde, schrittweise für jede mögliche Komponente viele verschiedene Möglichkeiten zu testen und mit geeigneten Untersuchungsmethoden zu charakterisieren. Vor der Zugabe der nächsten Komponente wird aufgrund der Untersuchungsergebnisse die Anzahl der Kombinationen auf wenige Möglichkeiten reduziert. Die Schlickerentwicklung wurde mit der Auswahl der Lösungsmittel begonnen. Nach der Zugabe der jeweiligen Bestandteile wurden die Zwischenprodukte umfassend charakterisiert.

Abbildung 4-1 zeigt schematisch den Ablauf der Schlickerentwicklung. Das Sedimentationsverhalten der keramischen Pulvermischung wurde in insgesamt zwölf verschiedenen Lösungsmittelsystemen untersucht. Vor der Zugabe der verschiedenen getesteten Dispergierhilfsmittel wurde die Auswahl aufgrund der Ergebnisse der Viskositätsmessungen und der Korngrößenanalysen auf weniger als die Hälfte der Möglichkeiten eingeschränkt. In den ausgewählten Lösungsmitteln wurden anschließend verschiedene Dispergierhilfsmittel getestet.



**Abbildung 4-1: Vorgehensweise bei der Entwicklung des neuen Foliengießschlickers.**

Nach den Viskositätsmessungen sowie weiteren Sedimentationsversuchen und Partikelgrößenanalysen wurde erneut die Zahl der geeigneten Additive wieder deutlich reduziert, um die anschließende Auswahl der möglichen Binder und Plastifiziermittel zu erleichtern. In den folgenden Abschnitten werden die zugrunde liegenden Untersuchungsmethoden zur Beurteilung der Eignung als Bestandteil des Foliengießschlickers näher erläutert.

#### 4.2.2 Auswahl Lösungsmittel

Die keramischen Pulver 8YSZ und NiO wurden in den Lösungsmitteln zusammen mit 8YSZ-Mahlkugeln auf einem Taumelmischer 21 h lang gemischt und gemahlen. Der Feststoffgehalt der Suspensionen lag konstant bei 5 Vol.%. Eine Übersicht der verwendeten Lösungsmittelkombinationen für die Schlickerentwicklung zeigt Tabelle 4-6.

**Tabelle 4-6: Zusammensetzung der verwendeten Lösungsmittelgemische in Ma.% für die Schlickerentwicklung.**

Suspension Nr.	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
Ethanol	26	34	68	50						50		100
Methylethylketon	2,7	66			70	50	50					
Isopropanol	7,3				30			69	50	50	100	
Toluol	64		32			50		31				
Xylol				50			50		50			

Nach der Herstellung wurden die Suspensionen in Messzylinder mit einem Volumen von 25 ml abgefüllt und mit Laborfilm abgedeckt, um ein Verdampfen der Lösungsmittel zu verhindern. Nach definierten Zeiten wurde an der Skala der Zylinder die Höhe H der Trenngrenze abgelesen, an der sich das Pulver durch Sedimentation bereits vom Lösungsmittel abgesetzt hat. Abbildung 4-2 zeigt exemplarisch den verwendeten Versuchsaufbau.



**Abbildung 4-2: Verwendete Messzylinder zur Beurteilung der unterschiedlichen Sedimentationsstabilität der hergestellten Suspensionen. Alle Messzylinder sind mit ca. 25 ml Suspension befüllt.**

Die Höhe  $H$  der Trenngrenze zwischen reinem Lösungsmittelgemisch und Suspension mit Feststoff wurde auf die ursprünglich eingefüllte Suspensionshöhe  $H_0$  normiert und in Abhängigkeit von der Zeit aufgetragen. Zusätzlich zu den Sedimentationsversuchen wurde bei jeder Suspension eine Korngrößenanalyse durchgeführt. Für den Foliengießschlicker ist eine hohe Stabilität der Suspension notwendig, um Sedimentation während der Aufbereitung oder beim Gießen zu vermeiden. Lösungsmittel, in welchen der Feststoff nur langsam sedimentiert, eignen sich daher gut für Foliengießschlicker.

#### 4.2.3 Festlegung Dispergierhilfsmittel

Nach der Festlegung geeigneter Lösungsmittelsysteme wurden die Dispergierhilfsmittel auch mit Hilfe von Sedimentationsversuchen ausgewählt. Die Feststoffbeladung in den Suspensionen lag bei 20 Vol.%, die Dispergierhilfsmittelkonzentration bei 1,5 Ma.% bezogen auf die Feststoffeinwaage. Durch diese Untersuchungen sowie die Analyse der Korngröße nach der Homogenisierung im jeweiligen Medium wurde auch hier die Anzahl der möglichen Kombinationen eingegrenzt. Der Auswahl des Dispergierhilfsmittel schloss sich die Bestimmung des optimalen Dispergierhilfsmittelgehaltes an.

Für diese Versuche wurde die Konzentration an Dispergierhilfsmittel von 0,5 bis 2,5 Ma.% variiert. Zur Bewertung des Dispergiererfolges wurden rheologische Messungen durchgeführt. Die optimale Additivkonzentration ergab sich aus dem Minimum der bei konstanter Scherrate gemessenen Viskosität. Das Messprinzip bei den rheologischen Untersuchungen wird in 4.7.3 genauer erläutert.

#### 4.2.4 Auswahl Binder und Plastifiziermittel

Nach der Festlegung der Lösungsmittel sowie der Art und Menge an Dispergierhilfsmittel wurden verschiedene Binder in den Suspensionen gelöst. Neben dem Binder wurde dabei sowohl die Konzentration bezogen auf die Einwaage an Feststoff (4 – 12 Ma.%) als auch die Feststoffbeladung in der Suspension (30 – 40 Vol.%) variiert. In Tabelle 4-7 sind die hergestellten Foliengießschlicker mit den Anteilen an entsprechendem Polyvinylbutyral in den unterschiedlichen Suspensionen aufgelistet.

Das verwendete Plastifiziermittel Typ I wurde in entsprechendem Verhältnis zur Bindermenge den Suspensionen zugegeben. Die hergestellten Schlicker wurden wie in Abschnitt 4.3 beschrieben auf den verschiedenen zur Verfügung stehenden Foliengießeinrichtungen vergossen.



**Tabelle 4-7: Übersicht der Versuchsmatrix bei der Auswahl der Binders für den neu entwickelten Foliengießschlicker.**

Feststoffbeladung	30 Vol.%					35 Vol.%			40 Vol.%		
	4	6	8	10	12	6	8	10	4	6	8
PVB B-98	X	X	X	X	X	X	X		X	X	
Pioloform BM18	X	X	X	X		X	X	X			
Pioloform BL18		X	X			X	X			X	X
Pioloform BR18		X	X			X	X				

Als Plastifiziermittel Typ II wurde ausschließlich PEG400 in einer Konzentration von 3 Ma.% bezogen auf die Feststoffeinwaage verwendet.

#### 4.2.5 Schlickeralternative mit Porosierungsmittel

Ausgehend von den favorisierten Schlickerrezepturen aus der vorangegangenen Schlickerentwicklung ohne Porosierungsmittel wurden zusätzlich Schlicker mit Reisstärke als Porosierungsmittel entwickelt. Die Menge an Reisstärke Remy FG betrug 5 Ma.% bezogen auf die Feststoffeinwaage. Frühere Schlickerentwicklungen zeigten deutlich, dass höhere Gehalte an Porosierungsmittel zwar die Porosität im Substrat erhöhen, jedoch die Festigkeit der Bauteile erheblich senken [47, 135]. Damit die Festigkeit der Bauteile für die Handhabung nicht zu gering ist, wurde auf eine stärkere Porositätserhöhung durch mehr Reisstärke verzichtet. Aufgrund der geringen Dichte der Reisstärke gegenüber 8YSZ und NiO beträgt das Volumen der Stärke circa 17 Vol.% der Feststoffe in den Foliengießschlickern.

### 4.3 Gießversuche

Nach der Vorauswahl möglicher geeigneter Bestandteile für den zu entwickelnden Gießschlicker wurden kleine Mengen der entsprechenden Schlicker hergestellt und auf der am Institut vorhandenen Versuchsgießbank vergossen. Im Gegensatz zu industriellen Foliengießanlagen, bei welchen die Trägerfolie unter der Gießeinheit durchgezogen wird, ist hier die Trägerfolie eingespannt, während der Gießschuh darüber bewegt wird. Diese Anlage ist mit einer unregelmäßigen Absaugung ausgerüstet, um die entstehenden Lösungsmitteldämpfe abzusaugen. Eine Beheizung der gegossenen Folien ist nicht möglich, weshalb bei diesen Versuchen die Trocknungsgeschwindigkeit nicht beeinflusst

werden kann. Die Experimente auf der Versuchsgießbank dienen einer ersten Einschätzung der Vergießbarkeit.

Neben einer Versuchsgießbank, bei der die Trägerfolie fest eingespannt ist und das Gießbrakel bewegt wird, wurde für die Gießversuche im Rahmen dieser Arbeit hauptsächlich die in Abbildung 4-3 gezeigte industriennahe Foliengießanlage FGA500 von der SAMA Maschinenbau GmbH verwendet. Mit dieser Anlage können Grünfolien mit einer Gießgeschwindigkeit von 20 – 350 mm/min bei einer maximalen Gießbreite von 60 cm vollkontinuierlich hergestellt werden.



**Abbildung 4-3: Foliengießanlage FGA500 am Institut für Energieforschung IEF-1.**

Im Anschluss an die Gießeinheit folgen drei getrennt regelbare Trockensegmente, in welchen die gegossene Folie getrocknet wird. Die Gesamtlänge der Anlage beträgt circa 14 m. Da die Dicke der hergestellten Grünfolien mit etwa 600  $\mu\text{m}$  recht groß ist, reicht die Trockenstrecke der Anlage nicht für die vollständige Trocknung der Schichten bis zur Aufwickelstation aus. Die Aufwickelstation wird angetrieben und sorgt bei kontinuierlichem Betrieb für den Vorschub der polymeren Trägerfolie. Für die im Anschluss gezeigten Versuche wurde daher die polymere Trägerfolie auf dem ebenfalls angetriebenen Transportband mit Klebeband fixiert. Die Gießeinheit ist mit einer automatischen Schlickerzuführung ausgestattet. Über einen Lichtwellenleiter wird das

Schlickerniveau im Reservoir gemessen. Fällt der Pegel zu weit ab, wird das Quetschventil des Zuführungsschlauches geöffnet, bis die eingestellte Füllhöhe wieder erreicht ist.

Bei sämtlichen Gießversuchen wurden sowohl die klimatischen Begebenheiten wie Außentemperatur und relative Luftfeuchtigkeit, aber auch gießspezifische Parameter aufgezeichnet. Das Hauptaugenmerk lag neben der Herstellung rissfreier Grünfolien auf der Bestimmung der Nassschichtdicke durch einen laserbasierten Abstandsmesser direkt nach der Formgebung durch das Doctor Blade in Abbildung 4-4.



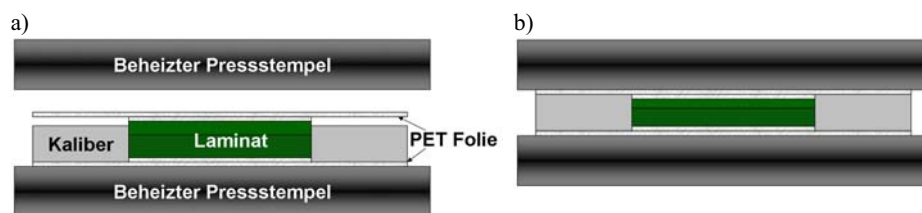
**Abbildung 4-4: Lasergestützte Nassschichtdickenmessung nach der Formgebung an der Foliengießanlage FGA500.**

Die Messwerte mit definiertem Zeitintervall in Kombination mit der Ziehgeschwindigkeit der polymeren Trägerfolie ermöglichte die grafische Auswertung der Nassschichtdicke über die Gießlänge in x-Richtung.

#### **4.4 Lamination**

Zur Herstellung gradierter Substrate bestehend aus Grünfolien mit unterschiedlicher Porosität nach der Sinterung wurden mit der beheizbaren elektrohydraulischen Presse PWV 50 EHS von der P/O/Weber Maschinen-Apparatebau GmbH Lamine hergestellt. Mit dieser Presse können Presskräfte von bis zu 500 kN und Temperaturen von maximal 400°C erreicht werden. Bei den verwendeten Grünfolien mit einer Größe von 100x120 mm<sup>2</sup> entspricht dies einem Pressdruck von maximal circa 42 MPa. In der Literatur sind für die Lamination von foliengegossenen Grünfolien je nach Zusammensetzung Pressdrücke

von bis zu 140 MPa sowie Temperaturen von bis zu 120°C beschrieben [42, 46, 94, 95, 98, 123, 128, 136]. Nach Vorversuchen wurde die Heiztemperatur im Bereich von 50°C bis 70°C variiert, der verwendete Pressdruck lag bei maximal 7 MPa. Durch die ausschließlich kraftgeregelte Steuerung der hydraulischen Presse mussten Kaliber verwendet werden, um eine zu starke plastische Deformation der Lamine zu verhindern. Zielvorgabe für die Laminierversuche war die Herstellung von gradierten Substraten mit einem circa 600 µm dicken porösen und einem etwa 300 µm dicken weniger porösen Teil, sodass Lamine mit einer Dicke von ca. 800 µm im endgesinterten Zustand hergestellt werden. Für diese gradierten Substrate wurden Grünfolien mit unterschiedlicher Porosität aufeinander laminiert. Bei der Lamination wurde auf die Ausrichtung von x- und y-Richtung der Folien wie auch auf die Kontaktfläche der beiden Hälften zueinander geachtet. Das Format der Lamine betrug 100x120 mm<sup>2</sup>. Zum Schutz der Oberflächen der hergestellten gradierten Substrate wurden die Oberflächen mit der beim Foliengießen verwendeten PET Trägerfolie bedeckt. Den schematischen Aufbau der Versuchsanordnung zeigt Abbildung 4-5.



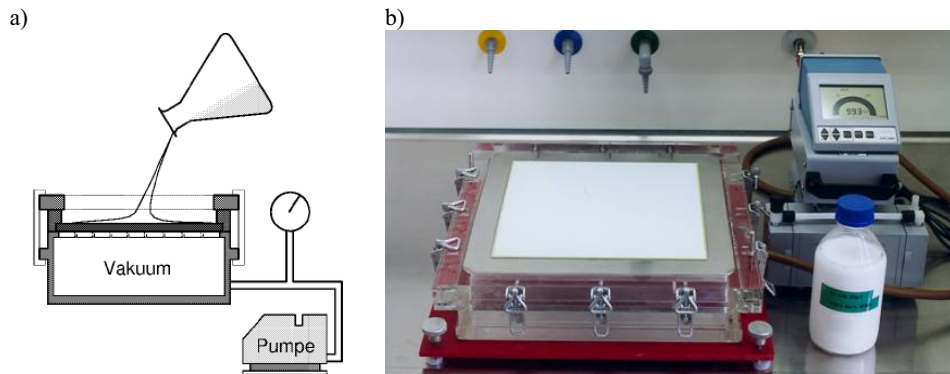
**Abbildung 4-5: Skizze des Versuchsaufbaus für Laminierversuche, in a) Presse im geöffneten Zustand, in b) während der Lamination.**

#### 4.5 Herstellung von Halbzellen

Basierend auf den entwickelten Substraten wurden sogenannte Halbzellen, bestehend aus Substrat, Anoden- und Elektrolytschicht (SFE) hergestellt. Für die Beschichtung der Proben mit der Anode und dem Elektrolyten wurden verschiedene Techniken eingesetzt, die in den folgenden Abschnitten näher erläutert werden. Neben den verschiedenen Beschichtungsmethoden wurde auch die Beschichtungsseite der Substrate variiert, um mögliche Unterschiede der Substrateigenschaften aufgrund der neuen Formgebungsmethode untersuchen zu können.

#### 4.5.1 Vakuumschlickergießen

Neben der derzeitigen Standardbeschichtungsmethode Vakuumschlickergießen (VSG) wurde vor allem der Siebdruck verwendet. Beim Vakuumschlickerguss wird das vorgesinterte, poröse Substrat, wie in Abbildung 4-6 gezeigt, mit einer Kautschukform fest eingespannt und zum Rand hin abgedichtet. Anschließend wird unter dem Substrat Unterdruck erzeugt. Auf die Probe wird die Suspension mit dem zu beschichtenden Material aufgegeben, das Lösungsmittel wird durch die Poren abgesaugt, der Filterkuchen auf dem Substrat bildet die erwünschte Schicht. Die verwendeten Suspensionen weisen eine niedrige Feststoffbeladung mit einer engen Partikelgrößenverteilung auf, sodass die Schichtdicke sehr genau eingestellt werden kann.

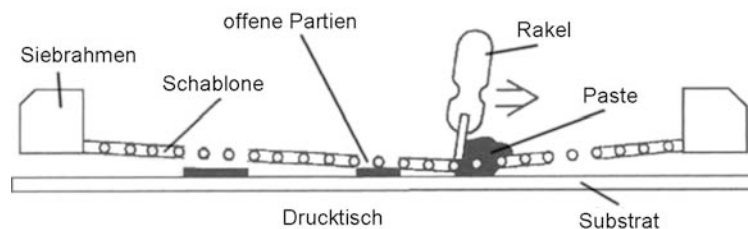


**Abbildung 4-6: a) Prinzipskizze der Beschichtungsmethode Vakuumschlickergießen und b) Aufbau der Beschichtungseinrichtung am IEF-1.**

Im Vergleich zu anderen Beschichtungsmethoden wie zum Beispiel dem Siebdruck oder der Rollbeschichtung muss hier das zu beschichtende Substrat offenporös sein, damit das Lösungsmittel durch das Bauteil hindurch abgesaugt werden kann. Nach dem ersten Beschichtungsschritt, dem Aufbringen der elektrochemisch aktiven Anodenschicht, muss diese wärmebehandelt werden, um für die nächste Beschichtung ausreichend porös zu sein. Erst dann können die Proben mit dem Elektrolytmaterial beschichtet werden. Die Halbzellen wurden bei 1400°C für 5 h an Luft gesintert.

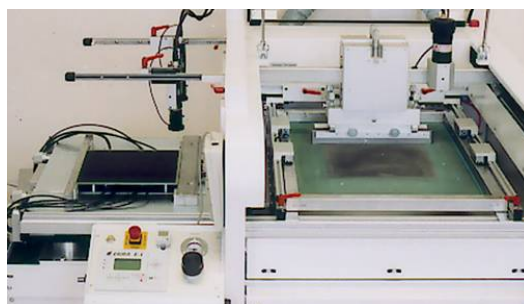
### 4.5.2 Siebdruck

Im Hinblick auf gut industrialisierbare Prozesse bietet das Siebdrucken aufgrund der hohen Automatisierbarkeit wesentliche Vorteile gegenüber händischen Verfahren wie zum Beispiel VSG. Daher wurden alternativ zu den VSG-beschichteten Foliengießsubstraten weitere Proben über Siebdruck beschichtet. Beim Siebdruck wird, wie in Abbildung 4-7 beschrieben, eine speziell aufbereitete Paste mit entsprechender keramischer Füllung mit Hilfe eines Gummirakels durch ein feinmaschiges Gewebe gedrückt. In der verwendeten Schablone sind nur diejenigen Bereiche geöffnet, in welchen gedruckt werden soll.



**Abbildung 4-7: Schematische Darstellung des Siebdruckverfahrens [137].**

Die erzielte Schichtdicke wird sowohl durch die Anzahl der Druckvorgänge als auch durch das verwendete Sieb beeinflusst. Aus der Fadenstärke und der Maschenweite des Gewebes kann eine theoretische Nassschichtdicke angegeben werden, die für die Abschätzung der erzielbaren Schichtdicke notwendig ist. Abbildung 4-8 zeigt den am Institut eingesetzten Siebdruckautomaten Ekra E1. Im Bild links zu erkennen ist der Probenstisch mit Vakuumansaugung, auf der rechten Seite ist das Sieb (grün) sowie die Rakelaufnahme zu sehen.



**Abbildung 4-8: Siebdruckeinrichtung für die Beschichtung von SOFC Substraten am IEF-1.**

Verglichen mit dem Vakuumschlickergießen ist der Siebdruck eine voll automatisierbare Beschichtungstechnologie, die industriell etabliert ist. Insbesondere im Bereich von Mehrschichtkondensatoren oder integrierten Schaltungen hat sich das Siebdrucken als sehr vorteilhaft herausgestellt.

Als weiterer Vorteil des Siebdrucks für die Herstellung von Festoxidbrennstoffzellen bietet sich die Möglichkeit an, auch dichte Bauteile oder Teile mit geschlossener Porosität zu beschichten, da kein Lösungsmittel durch die Bauteile gesaugt werden muss. Somit ist es auch möglich, gasundurchlässige Grünfolien direkt mit verschiedenen Schichten zu bedrucken. Verglichen mit VSG entsteht beim Siebdruck kein unbedruckter Rand, sodass die Substrate vollflächig bedruckt werden können. Dieser Unterschied ist wichtig für die Option, eine zukünftige, endkonturnahe Fertigung von Festoxidbrennstoffzellen zu etablieren. Durch den Wegfall des Zuschnitts gesinterter Bauteile können Kosten und Bearbeitungszeit eingespart werden. Nach der Etablierung der siebgedruckten Schichten für die Herstellung der Halbzellen nach der bisherigen Route mit vorgesinterten Substraten wurden daher zusätzlich Versuche zur Umsetzbarkeit des Bedruckens von Grünfolie und zur Fertigung endkonturnaher Halbzellen durchgeführt.

#### 4.5.3 Sequentielles Foliengießen

Neben den bereits etablierten, aber noch nicht auf foliengegossene Anodensubstrate übertragenen Beschichtungsmethoden wurde eine neue Art der Halbzellenherstellung in dieser Arbeit eingeführt. Ziel bei diesen Versuchen war die Herstellung der notwendigen Bestandteile einer Halbzelle über das Doctor Blade Verfahren, ohne dabei die jeweiligen Komponenten von der Trägerfolie abzulösen und zu entbindern. Dazu wurden die einzelnen Schichten in mehreren Schritten übereinander gegossen. Die Substratstruktur der Halbzellen bildete der als Hauptaufgabe entwickelte Gießschlicker für das Anodensubstrat konventionell hergestellter Festoxidbrennstoffzellen. Die ausschließlich über Foliengießen hergestellten Halbzellen wurden bei Temperaturen von 1350-1400°C gesintert und dem üblichen Herstellungsprozess zugeführt.

### 4.6 Elektrochemischer Leistungsnachweis

Vor der Verwendung der mit unterschiedlichen Beschichtungsverfahren hergestellten Halbzellen wurden diese auf das für Einzelzellmessungen bzw. Stackversuche festgelegte Maß zurechtgeschnitten. Da beim Kosintern von Schichtverbunden in der SOFC

gekrümmte Bauteile entstehen können [133], wurde bei zu starker Verbiegung der Halbzellen ein zusätzlicher Bügelschritt eingefügt, um die Proben einzuebnen und somit die elektrochemische Charakterisierung zu ermöglichen. Beim Bügeln werden die gekrümmten Proben bei 50 K unterhalb der Sintertemperatur für die Elektrolytschicht mit Platten aus SiC beschwert und anschließend mit der aufgelegten Last abgekühlt. Während dieser Wärmebehandlung werden die Proben plastisch deformiert, so dass die Krümmung stark verringert werden kann.

#### 4.6.1 Bedrucken mit Kathodenschicht

Nach der Sinterung der Halbzelle bestehend aus Substrat, Anodenschicht und Elektrolytschicht, wurden die Proben auf das endgültige Format für Einzelzellen von 50x50 mm<sup>2</sup> zugeschnitten und mit der am Institut als Standard verwendeten Lanthan-Strontium-Manganat (LSM) Doppelschichtkathode bedruckt. Es wurden dafür zwei Pasten mit einer unterschiedlichen Zusammensetzung verwendet. Ähnlich dem Aufbau auf der Anodenseite besteht die elektrochemisch aktive Kathodenschicht aus einer Mischung von feinkörnigem LSM und 8YSZ, um auch auf der Kathodenseite eine möglichst gute Anpassung des thermischen Ausdehnungskoeffizienten zu erreichen. Neben der Anpassung der thermischen Ausdehnung des Kathodenmaterials wird jedoch auch die Sauerstoffionenleitfähigkeit des 8YSZ benötigt. LSM ist ein reiner Elektronenleiter, die Kathode muss jedoch mischleitend sein. Wie auch auf der Anodenseite vergrößert die Feinkörnigkeit der eingesetzten Pulver die Anzahl der Dreiphasengrenzen, an welchen die Kathodenreaktion statt findet. Auf die elektrochemisch aktive Kathodenschicht wird der sogenannte Stromsammel aufgedruckt. Er besteht aus reinem LSM und wird für den Transport der Elektronen vom Interkonnektor zur Kathode benötigt. Die verwendeten Siebdruckpasten KFS01/08 und KS01/08 für die Kathodenschichten werden einer ständigen Qualitätskontrolle unterzogen, um Zelleistungsschwankungen aufgrund des eingesetzten Kathodenmaterials auszuschließen [138]. Die Zusammensetzung der beiden Schichten sowie die optimalen Sinterbedingungen wurden bereits von J. Mertens et. al. untersucht und für diese Untersuchungen übernommen [139].

#### 4.6.2 Einzelzellmessungen

Der Funktionsnachweis der hergestellten Einzelzellen im Format 50x50 mm<sup>2</sup> wurde durch Einzelzellmessungen am Institut für Energieforschung IEF-3 erbracht. Die Einzelzellen

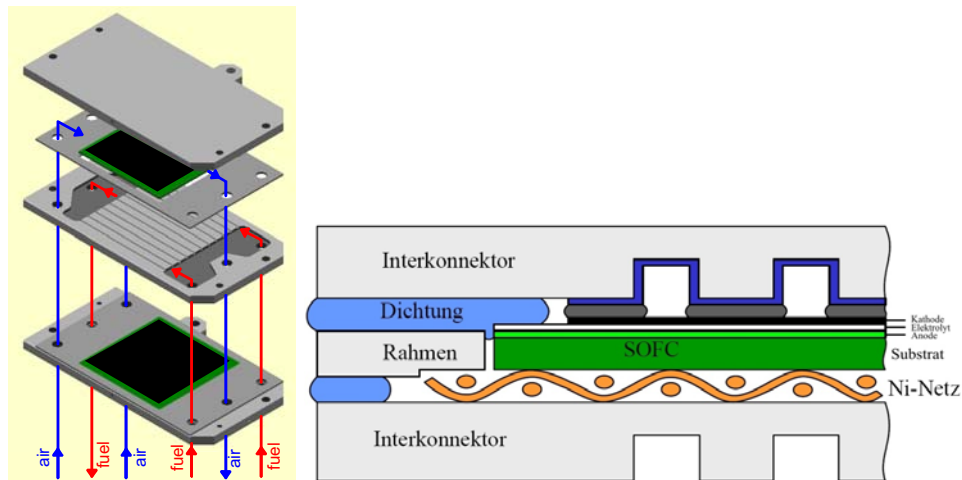


wurden in dafür vorgesehene Messplätze im endgesinterten Zustand eingebaut. Die Proben wurden mit Pt-Netzen kontaktiert und beim Aufheizen einem speziellen Ofenprogramm zur Reduktion der Anode unterzogen. Anodenseitig wurden die Zellen in Ar-Atmosphäre auf 900°C aufgeheizt und anschließend mit Wasserstoff reduziert.

Nach der Bestimmung der offenen Zellspannung wurden die Strom-Spannungs-Kennlinien galvanostatisch in Schritten von 0,0625 A/cm<sup>2</sup> in Abhängigkeit von der Betriebstemperatur aufgenommen. Für die hergestellten Zellen wurden die Messungen im Bereich von 900°C bis 650°C in Schritten von 50 K durchgeführt. Die exakte Versuchsbeschreibung der Einzelzellmessungen am Institut für Energieforschung IEF-3 ist in der Veröffentlichung von V. Haanappel beschrieben [138]. Aus den aufgezeichneten Stromdichte-Spannungskurven wurde der flächenspezifische Widerstand der Zellen ASR (area specific resistance) aus dem Abfall der Kurven bestimmt.

#### 4.6.3 Stacktest

Mit den hergestellten Zellen auf Basis der foliengegossenen Substrate wurden nach der elektrochemischen Charakterisierung verschiedene Stacks aufgebaut. Bei diesen Versuchen wurde getestet, ob die Zellen den Lötprozess und die Handhabung während des Einbaus in die Rahmenbleche unbeschadet überstehen. Darüber hinaus lieferten die Stacktests erste Aussagen über die Hochtemperaturstabilität der Festoxidbrennstoffzellen unter einsatznahen Bedingungen. Am Forschungszentrum wurde für den Nachweis der Funktionalität der entwickelten Festoxidbrennstoffzellen ein Stackdesign entwickelt, in dem Zellen in einer Größe von 100x100 mm<sup>2</sup> verbaut werden können. Zwar ist das Design ursprünglich für eine Substratdicke von 1,5 bzw. 1,0 mm ausgelegt, durch geringe Anpassungen konnten aber auch Zellen mit einer Substratdicke von 0,5 mm verbaut werden. Abbildung 4-9 a) zeigt den schematischen Aufbau eines Stacks im F-Design mit zwei Zellebenen mit den Gasführungen im Stack. In Abbildung b) ist der Aufbau einer Wiederholeinheit im Stack im Querschnitt gezeigt.



**Abbildung 4-9: a) Schematischer Aufbau eines Stacks für Festoxidbrennstoffzellen nach [140], b) Querschnitt am Randbereich einer Wiederholeinheit im Stack [141].**

Die Brenngasmenge wurde so eingestellt, dass jede Ebene in Stacks mit einer Zellgröße von  $100 \times 100 \text{ mm}^2$  mit ca.  $700 \text{ ml/min}$  Wasserstoff angeströmt werden. Bei galvanostatischem Betrieb mit einer Stromdichte von  $500 \text{ mA/cm}^2$  ergibt sich daraus eine theoretische Brenngasnutzung von circa 40%. Zu Beginn jedes Versuches wurden Strom-Spannungs-Kennlinien von jeder Zellebene aufgenommen. Die Stacks mit den neu entwickelten Zellen wurden bis zu  $3000 \text{ h}$  betrieben. Der Spannungsabfall in den einzelnen Ebenen wurde kontinuierlich über die gesamte Laufzeit aufgezeichnet. Aus dem Spannungsabfall pro Zeiteinheit wurde die Degradation in  $\text{mV}/1000 \text{ h}$  berechnet. Nach ersten Versuchen mit Shortstacks mit nur zwei Zellebenen wurde gegen Ende der Arbeit ein Stack mit zehn Ebenen aufgebaut und ebenfalls elektrochemisch charakterisiert.

## 4.7 Untersuchungsmethoden

Im folgenden Abschnitt werden die in der Arbeit angewandten Untersuchungsmethoden näher erläutert. Zum Teil wurden die Methoden in unterschiedlichen Stadien der Substratherstellung verwendet, weshalb die Reihenfolge der Erläuterung in dieser Arbeit nur bedingt dem chronologischen Ablauf der Untersuchungen folgt.

### 4.7.1 Korngrößenverteilung

Die Partikelgrößenverteilung der verwendeten keramischen Pulver wurde im Ausgangszustand mit dem Messgerät Fritsch Analysette 22 von Fritsch Gerätebau

charakterisiert. Die Pulver wurden vor der Messung im Ultraschallbad in Ethanol dispergiert und anschließend mittels Laserbeugung unter der Annahme sphärischer Partikel charakterisiert. Aufgrund der Partikelgröße im Ausgangszustand wurde der gerätespezifische Messbereich von 0,16 – 23,74 µm eingestellt. Die Messmethode erlaubt eine schnelle Bestimmung der Partikelgröße, jedoch sind nur schwach konzentrierte Suspensionen messbar [43]. Die hergestellten Suspensionen mussten daher vor den Messungen stark verdünnt werden.

Neben der Partikelgrößenanalyse im Ausgangszustand wurde die Bestimmung der Korngrößenverteilung auch in späteren Abschnitten der Schlickeraufbereitung zur Beurteilung des Dispergier- und Mahlerfolges eingesetzt.

#### 4.7.2 Thermogravimetrie

Das Ausbrennverhalten der organischen Bestandteile im Foliengießschlicker wurde mit der Thermowaage STA 409C von NETZSCH-Gerätebau GmbH untersucht. Mit diesem Messgerät kann in Abhängigkeit der Temperatur die Masseabnahme der Grünfolie aufgezeichnet werden. Die Aufheizrate betrug für die Versuche 5 K/min bis zu einer Temperatur von 1000°C.

Die Einwaage in der Messapparatur lag bei etwa 100 mg. Als Spülgas wurde, wie für die spätere Sinterung von realen Bauteilen, Luft verwendet, um die organischen Bestandteile rückstandsfrei auszutreiben.

Die aufgenommenen Messkurven dienten der Anpassung der Sinterprogramme an die neu entwickelten Grünfolien.

#### 4.7.3 Viskositätsmessung

Zur Bewertung der Dispergierwirkung der Additive in der Suspension und des rheologischen Verhaltens der hergestellten Schlicker wurden diese mit Hilfe des Rheometers Physica MCR100 bzw. MCR301 von Anton Paar untersucht. Als Messsystem wurde der Messzylinder CC27 mit Einfachspalt verwendet.

Zur Vermeidung von Änderungen in der Zusammensetzung des zu prüfenden Materials durch Abdampfen leicht flüchtiger Bestandteile wurde eine Lösungsmittelfalle verwendet. Die Messungen wurden in einem Scherratenbereich durchgeführt, bei dem auch die Formgebung durch das Doctor Blade stattfindet. Die zu erwartende Scherrate lässt sich mit Hilfe der Beziehung

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

$\dot{\gamma}$  = Scherrate [ $s^{-1}$ ]  
 $v_x(z)$  = Gießgeschwindigkeit [mm/s] (3.1)  
 $z$  = Spalthöhe Doctor Blade [mm]

abschätzen [54]. Für die eingestellte Gießgeschwindigkeit von 200 – 250 mm/min und der Spalthöhe am Gießbrakel von 1,9 mm treten nur geringe Scherraten im Bereich von 1-10  $s^{-1}$  auf.

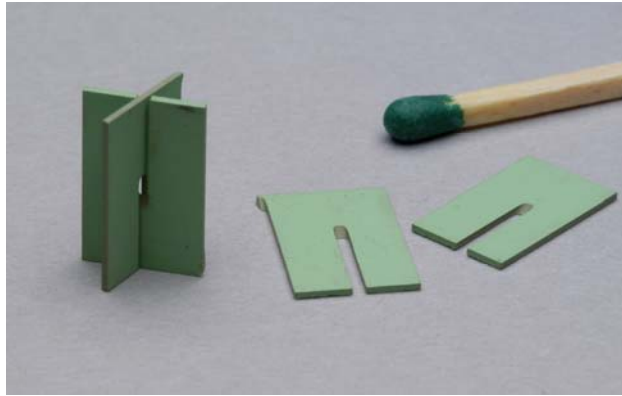
Für die rheologische Suspensionscharakterisierung zur Ermittlung des optimalen Dispergiermittelgehaltes wurde die dynamische Viskosität bei konstanten Scherraten von 5  $s^{-1}$  und 10  $s^{-1}$  für jeweils 60 s gemessen. Zwischen den beiden Messungen wurde eine Messpause von 30 s eingehalten.

Neben der Untersuchung der Suspensionsviskosität zur Auswahl einiger Schlickerbestandteile wurden weitere Versuche an vollständig aufbereiteten Schlickern durchgeführt. Das Messsystem wurde dabei beibehalten, das Messprogramm jedoch angepasst. Nach einer Vorscherung der Foliengießschlicker nach dem Befüllen des Messzylinders bei einer Scherrate von 25  $s^{-1}$  mit anschließender Pause von 30 s wurde die dynamische Viskosität der Schlicker im Bereich von 0,01  $s^{-1}$  bis 100  $s^{-1}$  mit zehn Messpunkten je Größenordnung gemessen. Die Vorscherung ist notwendig, um für alle gemessenen Schlicker einen identischen Ausgangszustand herzustellen. Der Messzylinder CC27 ist mit einer Temperaturregelung ausgestattet, sodass die Messungen bei 20°, 25° und 30°C durchgeführt werden konnten.

#### 4.7.4 Dilatometrie

Das Sinterverhalten der hergestellten Substrate wurde mit dem Sinterdilatometer Setsys 14/16 von Setaram untersucht. Bei dem Gerät handelt es sich um ein vertikales Sinterdilatometer, in dem die Proben mit einer Last beaufschlagt werden können. Wie auch im späteren Sinterprozess in herkömmlichen Sinteröfen wurden die Versuche unter Luftspülung durchgeführt, sodass auch Proben im Grünzustand untersucht werden konnten, die während der Wärmebehandlung zugleich entbindert werden. Aufgrund der geringen mechanischen Stabilität insbesondere der Grünfolien wurden die Proben in Kreuzanordnung zwischen die Messstempel eingebaut, um bei der Beaufschlagung mit einer Last ein Durchbiegen der Proben und damit falsche Längenangaben zu vermeiden. Diese Vorgehensweise hat sich bei der Arbeit von R. Mücke sehr bewährt [133]. Die

Abmessungen der Proben aus Abbildung 4-10 betragen ca. 19x9 mm<sup>2</sup>, die Dicke lag je nach Probe bei etwa 600 µm im grünen bzw. circa 540 µm im vorgesinterten Zustand.



**Abbildung 4-10: Probengeometrie für die Versuche mit dem Sinterdilatometer Setsys 14/16.**

Zur Eliminierung der temperaturabhängigen Wärmedehnung des Messaufbaus wurde für jedes Temperaturprogramm eine Blindmessung ohne Probe mit sich berührenden Messstempeln durchgeführt. Die von den Versuchen erhaltene Längsänderung der Proben wurde durch Abzug der Dehnungen der Messeinrichtung aus den Blindmessungen korrigiert.

Zur Ermittlung von Anisotropieeffekten aufgrund des Formgebungsprozesses wurde bei der Probenherstellung auf die Richtung in der Grünfolie geachtet.

Zusätzlich zu den Dilatometerversuchen wurde durch Längenmessung vor und nach der jeweiligen Wärmebehandlung die lineare Schwindung  $S_{linear}$  von realen Bauteilen in Abhängigkeit von der Ausrichtung der Längsseite gemäß der Definition in 2.3.1 wie folgt bestimmt.

$$S_{linear} = \left(1 - \frac{l}{l_0}\right) \cdot 100 \quad \begin{array}{l} S = \text{lineare Schwindung [\%]} \\ l = \text{Probenlänge nach der Wärmebehandlung [mm]} \\ l_0 = \text{Probenlänge vor der Wärmebehandlung [mm]} \end{array} \quad (3.2)$$

#### 4.7.5 Dichtebestimmung

Die Reindichte und auch die Rohdichte der foliengegossenen Substrate wurde mit Hilfe von Pycnometermessungen im endgesinterten und reduzierten Zustand als Auftragsmessung bei der Firma Micromeritics GmbH durchgeführt.

Die Messung der Dichte erfolgt nach dem Verdrängungsprinzip. Für die Bestimmung der Reindichte wird Helium als Messgas verwendet, um auch kleinste Hohlräume in der Probe ausfüllen zu können. Die Rohdichte der Substrate wurde mit speziellem, gut rieselfähigen Messsand durchgeführt. Der Messsand dringt nicht in die Poren des Substrates ein, umschließt die Probe jedoch exakt [142]. Aus dem Verhältnis der beiden Dichten wurde die Porosität  $\Phi$  wie folgt bestimmt.

$$\Phi = \left(1 - \frac{\rho}{\rho_0}\right) \cdot 100 \quad \begin{array}{l} \Phi = \text{Porosität [\%]} \\ \rho = \text{Rohdichte [g/cm}^3\text{]} \\ \rho_0 = \text{Reindichte [g/cm}^3\text{]} \end{array} \quad (3.3)$$

#### 4.7.6 Verbiegungsmessung

Die auftretende Verbiegung von Substraten oder auch Zwischenprodukten bis hin zu Halbzellen wurde mit dem Lasertopographiemessgerät Cyberscan CT300 von Cyber Technologies vermessen. Das Gerät besteht aus einem sehr präzisen x-y-Verfahrtisch mit einem maximalen Verfahrensweg von 200x200 mm<sup>2</sup> sowie einem Lasermesskopf, mit dem der Abstand der abgetasteten Probenoberfläche zum Sensor aufgezeichnet wird. Je nach Messbereich stehen für die Verbiegungsmessungen verschiedene Messköpfe zur Verfügung. In dieser Arbeit kommt ausschließlich der Messkopf DRS8000 zum Einsatz, der eine Messung des Höhenunterschiedes von bis zu 8 mm erlaubt.

#### 4.7.7 Rasterelektronenmikroskopie

Die Mikrostruktur der hergestellten Substrate wurde mit Hilfe der Rasterelektronenmikroskopie untersucht. Wesentlicher Bestandteil des Rasterelektronenmikroskops (REM) ist die spezielle Anordnung einer geheizten Kathode, die als Elektronenquelle dient, und einer Lochanode. Durch die angelegte Spannung werden die Elektronen hin zur Anode beschleunigt und durch das Loch bereits fokussiert. Durch ein spezielles Linsensystem sowie verschiedene Ablenkspulen in der evakuierten Säule kann die unter dem mit 1 nm bis 1  $\mu$ m im Durchmesser fokussierten Elektronenstrahl liegende Probe abgerastert werden. Beim Auftreffen der beschleunigten Elektronen treten verschiedene Wechselwirkungen mit den Atomen in der Probe auf [143]. Die Sekundärelektronen, die aus dem oberflächennahen Bereich der Probe herausgeschlagen werden, können für die Darstellung der Probentopographie verwendet

werden. Ein spezieller Detektor fängt die Sekundärelektronen auf und gibt diese als verstärktes Signal weiter. Die aus den Sekundärelektronen gewonnenen Bildinformationen geben keinerlei Aussage über die Phasenverteilung im abgerasterten Bereich.

Diese Information besitzen die aus der Probe herausgeschlagenen Rückstreuielektronen. Durch ihre höhere Energie können sie aus einer Tiefe von bis zu 100 nm unterhalb der Probenoberfläche kommen. Die Anzahl dieser Rückstreuielektronen ist abhängig von der Materialzusammensetzung des zu untersuchenden Bereichs. Je größer die Ordnungszahl  $Z$  des Materials, desto höher ist die Ausbeute an Rückstreuielektronen und somit auch die Intensität. In dem zweiphasigen System NiO und 8YSZ kann deren Phasenverteilung im Material genau detektiert werden.

Am Institut für Energieforschung IEF-1 sind zwei verschiedene Rasterelektronenmikroskope vorhanden. Für umfassende Untersuchungen bis hin zur Elementanalyse mittels energiedispersiver Röntgenspektroskopie (EDX) steht ein REM Zeiss Ultra55 mit Gemini Säule zur Verfügung. Des Weiteren wurde in dieser Arbeit hauptsächlich das Tischgerät Phenom der Firma FEI für die Erfassung der Mikrostruktur verwendet. Mit diesem Gerät ist zwar keine Elementanalyse möglich, jedoch können Aufnahmen im Materialkontrast gut aufgenommen werden. Neben eingebetteten und polierten Querschliffen wurden auch Bruchflächen von gesinterten Proben untersucht.

#### 4.7.8 Spezifische Gasdurchlässigkeit

An endgesinterten und reduzierten Substraten wurde die spezifische Gasdurchlässigkeit  $D_s$  in Anlehnung an DIN 51058 mit dem Gasdurchlässigkeitsprüfapparat PDU der Firma Georg Fischer DISA GmbH gemessen. Mit diesem Prüfgerät wird die Zeit gemessen, bei der ein definiertes Gasvolumen mit definiertem Druck die poröse Probe durchströmt. Aus diesen Parametern und der geometrischen Abmessung des eingebauten Prüfkörpers lässt sich  $D_s$  wie folgt berechnen.

$$D_s = \frac{\eta_{\text{Luft}} h V}{A \Delta p t} \quad (3.4)$$

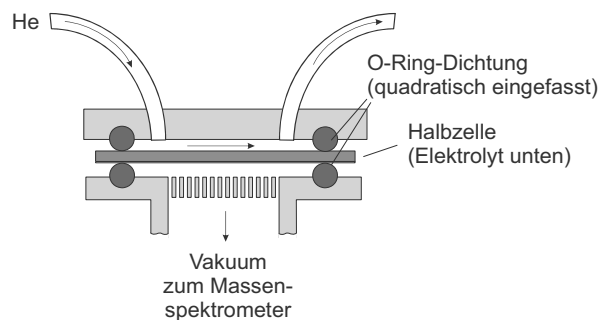
$D_s$  = spez. Gasdurchlässigkeit [ $\text{cm}^2$ ]  
 $h$  = Probendicke [ $\text{cm}$ ]  
 $\eta_{\text{Luft}}$  = dyn. Viskosität von Luft [ $\text{Pas}$ ]  
 $V$  = Gasmenge [ $\text{cm}^3$ ]  
 $A$  = Fläche [ $\text{cm}^2$ ]  
 $\Delta p$  = Druckdifferenz des Messgases [ $\text{Pa}$ ]  
 $t$  = Messzeit [ $\text{s}$ ]

Bei der vorhandenen Messeinrichtung wird die Probe mit  $1000 \text{ cm}^3$  Luft mit einer Druckdifferenz von  $978,93 \text{ Pa}$  durchströmt. Den Berechnungen liegt die dynamische Viskosität der Luft bei Raumtemperatur von  $1,827 \cdot 10^{-5} \text{ Pas}$  zugrunde. Der Probendurchmesser beträgt  $15 \text{ mm}$ , die Dicke der Proben liegt bei etwa  $0,5 \text{ mm}$  und wird mit Hilfe einer Bügelmessschraube an drei Punkten bestimmt. Die spezifische Gasdurchlässigkeit wird an jeweils zwei Proben aus den verschiedenen hergestellten Anodensubstraten gemessen.

#### 4.7.9 Leckratenbestimmung

Zur Überprüfung der Dichtigkeit der auf die Substrate aufgetragenen möglichst stark verdichteten Elektrolytschicht wurde die flächenspezifische Leckrate der Proben gemessen. Die Leckrate wurde mit Hilfe des Heliumlecktests HTL260 von Pfeiffer Vakuum GmbH ermittelt. Helium eignet sich aufgrund des sehr kleinen atomaren Durchmessers von  $128 \text{ pm}$  sehr gut als Messgas. Der Durchmesser von molekularem Wasserstoff beträgt  $140 \text{ pm}$ , weshalb die Dichtigkeit mit Helium gut überprüft werden kann, da das Messgas alle relevanten Poren durchströmen kann.

Im Messaufbau, schematisch gezeigt in Abbildung 4-11, werden die zu prüfenden Halbzellen mit der Elektrolytseite nach unten auf den eingefassten O-Ring gelegt. Durch Anlegen eines Vakuums auf der Seite hin zum Massenspektrometer wird die Probe angesaugt. Anschließend wird die Probe anodenseitig mit Helium überströmt. Durch vorhandene Fehlstellen in der Elektrolytschicht können die He-Atome auf der Vakuumseite mit einem Massenspektrometer detektiert werden.



**Abbildung 4-11: Schematischer Aufbau zur Ermittlung der flächenspezifischen He-Leckrate von Halbzellen [133].**



Der erhaltene He-Durchfluss wird auf die Messfläche normiert und als flächenspezifische He-Leckrate angegeben. Die Leckrate  $L$  berechnet sich aus dem Gasvolumen, das bei einem bestimmten Druck je Zeiteinheit durch die Leckagen strömt.

$$L = \frac{d(p \cdot V)}{dt}$$

$L$	= Leckrate [hPa·dm <sup>3</sup> /s]	
$p$	= Druck [hPa]	(3.5)
$V$	= Volumen [dm <sup>3</sup> ]	
$t$	= Zeit [s]	

Bei Einstellung eines konstanten Druckes ist die Leckrate nur noch vom Volumenstrom abhängig. Durch die Normierung der Leckrate auf die gemessene Fläche erhält man die flächenspezifische Leckrate. Da im Stackbetrieb jedoch keine Druckdifferenz von etwa 1000 hPa wie bei der vorgestellten Messmethode vorliegt (atmosphärischer Luftdruck auf He-Aufgabeseite, Vakuum auf Messseite), wird der erhaltene Messwert korrigiert. Die zu erwartenden Druckunterschiede im Stack von etwa 100 hPa liegen nur bei etwa einem Zehntel, sodass sich die flächenspezifische Leckrate wie folgt berechnen lässt.

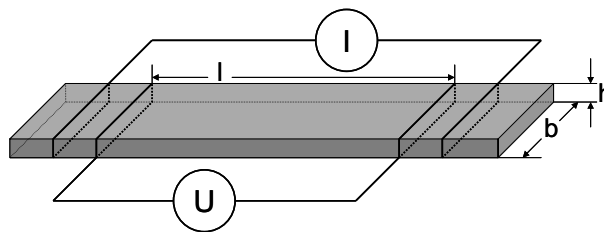
$$L_{\text{spez.}} = \frac{1}{10} \frac{d(p \cdot V)}{dt} \cdot \frac{1}{A}$$

$L_{\text{spez.}}$	= Leckrate [hPa·dm <sup>3</sup> /s·cm <sup>2</sup> ]	(3.6)
$A$	= Messfläche [cm <sup>2</sup> ]	

Die Messung der flächenspezifischen He-Leckrate wird grundsätzlich an Halbzellen im endgesinterten und gegebenenfalls gebügelten Zustand vorgenommen. Aufgrund der noch nicht reduzierten und damit noch stark verdichteten Anodenschicht wird streng genommen nicht die Dichtigkeit der Elektrolytschicht, sondern vielmehr die kumulierte Leckrate der beiden funktionalen Schichten bestimmt. Die Messung der Leckrate nach der Reduktion von Halbzellen ergibt aufgrund der entstandenen Porosität in der Anodenschicht in der Regel eine höhere Leckage. Diese Leckrate entspricht dann aber der Leckrate der Elektrolytschicht. Da die Zellen jedoch im oxidierten Zustand mit der Doppelschichtkathode bedruckt werden müssen und anschließend in Stacks verbaut werden, erfolgt die Leckratenbestimmung ebenfalls im oxidierten Zustand. Der am Forschungszentrum Jülich festgelegte Grenzwert für die maximal zulässige Leckrate beträgt  $2 \cdot 10^{-5}$  (hPa·dm<sup>3</sup>)/(s·cm<sup>2</sup>). Vor jeder Messung werden Blindmessungen mit einer polierten Edelstahlplatte durchgeführt, um mögliche Leckagen am Messaufbau und damit verbundene Verfälschungen der Messwerte auszuschließen.

#### 4.7.10 Elektrische Leitfähigkeit

Die elektrische Leitfähigkeit der Substrate wurde mit Hilfe einer 4-Punkt-Gleichstrommessanordnung in Abhängigkeit von der Temperatur gemessen. Die Proben wurden dazu im endgesinterten und reduzierten Zustand mit Silberdraht und Silberleitlack wie in Abbildung 4-12 schematisch gezeigt kontaktiert. Durch die Trennung des Spannungsabgriffs von der Stromzufuhr fließt der Widerstand der Zuleitung nicht mit in das Messergebnis ein. Nach Bestimmung der Breite, Höhe und Länge der Proben erfolgt im Anschluss unter reduzierenden Bedingungen in Ar/4%H<sub>2</sub>-Atmosphäre im Temperaturbereich von Raumtemperatur bis 900°C die Messung der elektrischen Leitfähigkeit. Bei jedem Messpunkt wird der Spannungsabfall bei Stromstärken von ±1, ±10, ±50 und ±100 mA mit Hilfe eines Multimeters aufgezeichnet. Der Ohm'sche Widerstand der Probe wird aus dem Mittelwert der Quotienten der acht aufgezeichneten Wertepaare bestimmt.



**Abbildung 4-12: Schematische Darstellung des Messaufbaus für die 4-Punkt-Gleichstrommessung von reduzierten Anodensubstraten.**

Aus den an jeweils drei Stellen bestimmten Probenabmessungen von etwa 40x8x0,5 mm<sup>3</sup> und den Werten für die Stromstärke I und die Spannung U ergibt sich die elektrische Leitfähigkeit  $\sigma_{el}$  nach folgender Beziehung.

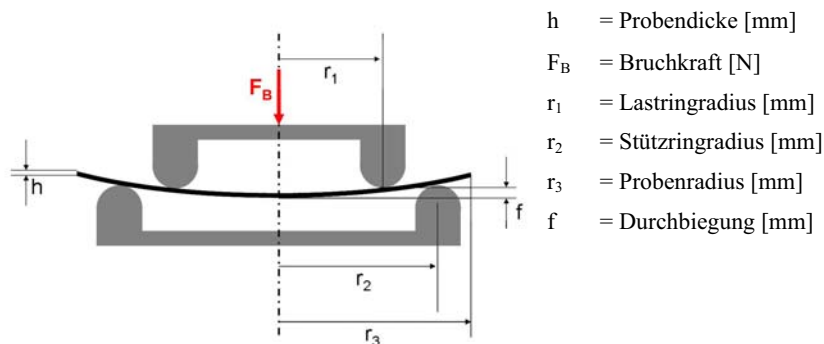
$$\sigma_{el} = \frac{l}{h \cdot b} \cdot \frac{U}{I} \quad (3.7)$$

$\sigma_{el}$	= el. Leitfähigkeit [S/cm]	
l, b, h	= Probenabmessungen [cm]	
I	= Stromstärke [A]	
U	= Spannung [V]	

Die Werte für die elektrische Leitfähigkeit werden im gemessenen Temperaturbereich von 900°C bis zu Raumtemperatur als Funktion der Messtemperatur grafisch dargestellt.

#### 4.7.11 Festigkeitsuntersuchung

Am Institut für Energieforschung IEF-2 wurde die charakteristische Biegebruchspannung von Substraten und Halbzellen mit Hilfe von Doppelring-Biegeversuchen bestimmt. Die Versuchsdurchführung erfolgt in Anlehnung an DIN EN 1288 [144]. Zum Einsatz kam die Universal-Werkstoffprüfmaschine Instron 1362. Abbildung 4-13 zeigt den prinzipiellen Aufbau der Prüfvorrichtung. Im Vergleich zum 4-Punkt-Biegeversuch kann durch die Verwendung dieser Messanordnung der Einfluss der Probenkanten auf die Messergebnisse ausgeschlossen werden, da die Kanten keiner Belastung ausgesetzt sind.



**Abbildung 4-13: Versuchsaufbau für die Bestimmung der charakteristischen Biegebruchspannung  $\sigma_B$ .**

Je nach Vorgabe werden die Proben kraft- oder durchbiegungsgeregelt bis hin zum Bruch belastet. Aus der gemessenen Probengeometrie sowie den Abmessungen der Messeinrichtung aus Abbildung 4-13 kann die Biegebruchspannung  $\sigma_B$  wie folgt berechnet werden.

$$\sigma_B = \frac{3(1+\nu)F_B}{2\pi \cdot h^2} \left[ \ln \frac{r_2}{r_1} + \frac{(1-\nu)}{(1+\nu)} \cdot \frac{r_2^2 - r_1^2}{2r_3^2} \right] \quad \sigma_B = \text{Bruchspannung [MPa]} \quad (3.8)$$

$\nu$  = Poissonzahl

Als Poissonzahl  $\nu$  wurde ein für keramische Werkstoffe typischer Wert von 0,24 angenommen. Die Probenzahl für jede gemessene Probencharge beträgt mindestens zehn Stück. Bei der Durchführung der Messungen wurde auf die Orientierung der Proben geachtet, so dass bei den Ergebnissen zwischen den beiden belasteten Seiten der Scheiben, Luftseite oder Trägerfolienseite gemäß Abbildung 2-12, unterschieden werden kann.

Für Aussagen bezüglich der Streubreite der Messergebnisse wurden die erhaltenen Daten in einer Weibull-Verteilungsfunktion  $F(\sigma_c)$  aufgetragen. Diese Funktion ergibt sich zu

$$F(\sigma_c) = 1 - \exp\left[-\frac{V}{V_0} \cdot \left(\frac{\sigma_c}{\sigma_v}\right)^m\right] \quad (3.9)$$

$F(\sigma_c)$	= Festigkeitsverteilung
$\sigma_c$	= Inertfestigkeit
$m$	= Weibullmodul
$V$	= beanspruchtes Volumen
$V_0$	= Normierungsvolumen
$\sigma_v$	= Niveauparameter V-unabhängig
$\sigma_0$	= Niveauparameter

mit der Beziehung

$$\sigma_v = \sigma_0 \cdot \left(\frac{V}{V_0}\right)^{\frac{1}{m}} \quad (3.10)$$

Durch Einsetzen von Gleichung 3.9 in 3.8 und doppeltes Logarithmieren ergibt sich

$$\ln \ln \frac{1}{1-F} = m \cdot (\ln \sigma_c - \ln \sigma_0) \quad (3.11)$$

Die gemessenen Einzelfestigkeiten  $i$  werden der Größe nach sortiert, von 1 bis  $N$  nummeriert und mit Hilfe der Wahrscheinlichkeitsfunktion

$$F = \frac{i-0,5}{N} \quad (3.12)$$

in einem Diagramm als  $\ln \ln(1/(1-F))$  gegen  $\ln(\sigma_c)$  aufgetragen. Der Weibullmodul  $m$  wird aus der Steigung der Regressionsgeraden durch die Messwerte bestimmt und ist ein Maß für die Streubreite der Festigkeitswerte.



## 5 Ergebnisse und Diskussion

Im folgenden Abschnitt werden die in der Arbeit gewonnenen Ergebnisse präsentiert und diskutiert. Aufgrund der vielfältigen Untersuchungsmethoden in verschiedenen Stadien der Zellentwicklung wurde dieses Kapitel in die beim Herstellungsprozess wesentlichen Schritte unterteilt. Am Ende des jeweiligen Schrittes werden die Ergebnisse kurz zusammengefasst.

### 5.1 Schlickerentwicklung

#### 5.1.1 Lösungsmittel- und Dispergierhilfsmittelauswahl

Die hergestellten Suspensionen mit konstantem Feststoffgehalt aber unterschiedlichen Lösungsmitteln zeigten zum Teil sehr unterschiedliches Verhalten bezüglich der Sedimentationsstabilität. Abbildung 5-1 zeigt die Ergebnisse der Sedimentationsversuche zur Auswahl des Lösungsmittelsystems, wie in Abschnitt 4.2.2 beschrieben. Von den zehn verschiedenen Lösungsmittelvarianten wurden daher nur die Varianten 2, 3, 6 und 10 weiter verwendet. Die Suspensionen, die Xylol enthielten, wurden während den Arbeiten aus dem Versuchsprogramm gestrichen (Suspension 4, 7 und 9). Xylol ist chemisch dem verbotenen Benzol sehr verwandt, laut Sicherheitsdatenblättern kann eine fruchtschädigende Wirkung nicht ausgeschlossen werden. Mit Blick auf die Zielsetzung, möglichst ungefährliche und umweltfreundliche Bestandteile im Foliengießschlicker zu verwenden, wurde nach Rücksprache mit einem Industriepartner Xylol für weitere Versuche ausgeschlossen.

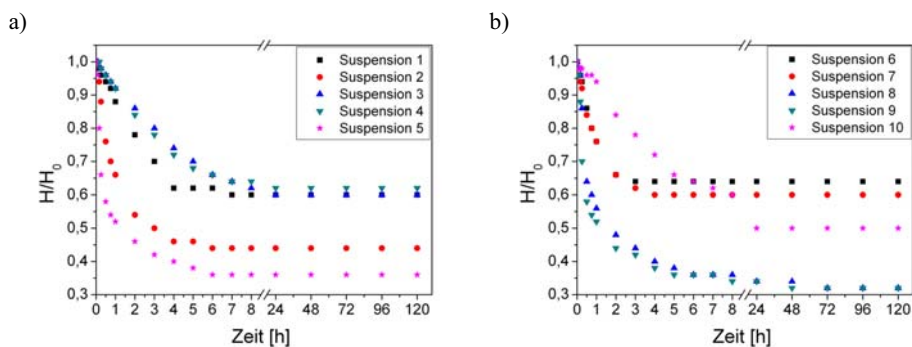
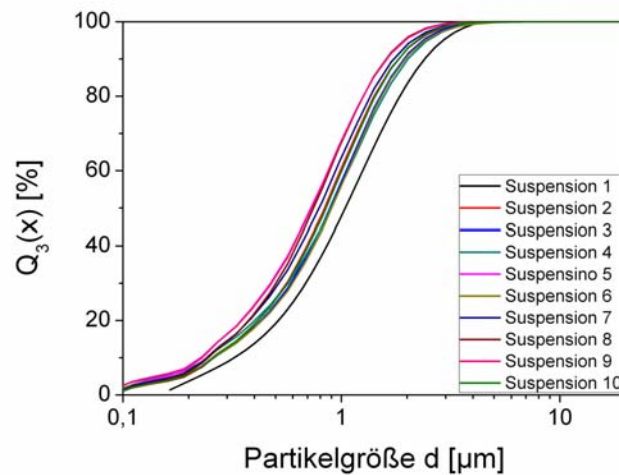


Abbildung 5-1: Auswertung der Sedimentationsversuche der insgesamt zehn hergestellten Suspensionen aus 4.1.2.

Neben den Xylol-haltigen Suspensionen wurden für die weiteren Versuche auch die Suspensionen 5 und 8 nicht weiter berücksichtigt, da die Stabilität der Suspensionen sehr gering war. Suspension 1 wurde nur zu Vergleichszwecken mit untersucht. Es handelt sich um das früher beim Foliengießen am IEF-1 verwendete Lösungsmittelgemisch.

Parallel zu den Sedimentationsuntersuchungen wurden Korngrößenanalysen durchgeführt. In der grafischen Darstellung der Summenverteilungen in Abbildung 5-2 zeigte sich kein Unterschied in der Partikelgröße in Abhängigkeit vom verwendeten Lösungsmittel.



**Abbildung 5-2: Grafische Darstellung der kumulierten Partikelgrößenverteilung der hergestellten Suspensionen 1-10.**

Als Ersatz für die aussortierten Lösungsmittelgemische mit Xylol wurden für die Versuche zur Auswahl des Dispergierhilfsmittels reines Isopropanol (Suspension 11) sowie reines Ethanol (Suspension 12) als zusätzliche Varianten mit in den Versuchsplan aufgenommen. Die insgesamt vier verbliebenen Suspensionen 2, 3, 6 und 10 sowie die neuen Suspensionen 11 und 12 wurden mit den neun ausgewählten Dispergierhilfsmitteln kombiniert.

Für die Sedimentationsversuche mit Dispergierhilfsmittel wurde die Feststoffbeladung von 5 auf 20 Vol.% erhöht. Die getesteten Kombinationen zeigt Tabelle 5-1.

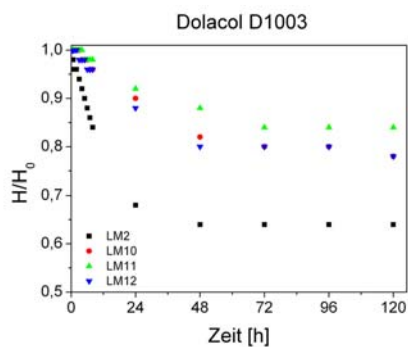
**Tabelle 5-1: Versuchsmatrix für die Auswahl des geeigneten Dispergierhilfsmittels, mit X sind die getesteten Kombinationen gekennzeichnet.**

	Suspension 2	Suspension 3	Suspension 6	Suspension 10	Suspension 11	Suspension 12
Dolacol D1001	X	X	X	X	X	X
Dolacol D1003	X	X	X	X	X	X
LA-D 1045	X	X	X	X	X	X
BYK-P 104	X	X	X	X	X	X
Hypermer KD1	X					X
Hypermer KD2	X	X	X	X	X	X
Nuospere FA 196	X			X	X	X
Nuospere FX 9085	X			X	X	X
Nuospere FX 9086	X			X	X	X

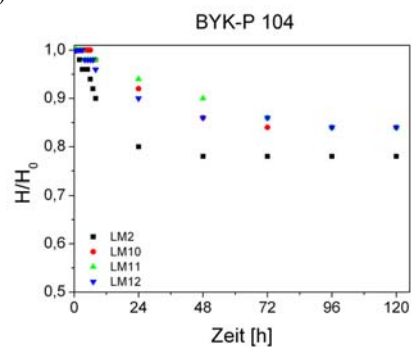
Bei der Versuchsreihe mit Dolacol D1001 stellte sich heraus, dass die beiden keramischen Pulver unterschiedlich stabilisiert wurden. Der Lösungsmittelüberschuss war gräulich, was auf eine gute Stabilisierung des 8YSZ hindeutete. Am Boden der Messzylinder bildete sich ein Kuchen aus hauptsächlich grünem NiO.

Die Suspensionen mit Hypermer KD2 konnten nicht ausreichend verflüssigt werden, aufgrund der schlammartigen Konsistenz bei einer Feststoffbeladung von nur 20 Vol.% wurde dieses Produkt nicht weiter berücksichtigt. Abbildung 5-3 zeigt in a) – f) die Ergebnisse der Sedimentationsversuche mit den verschiedenen Dispergierhilfsmitteln.

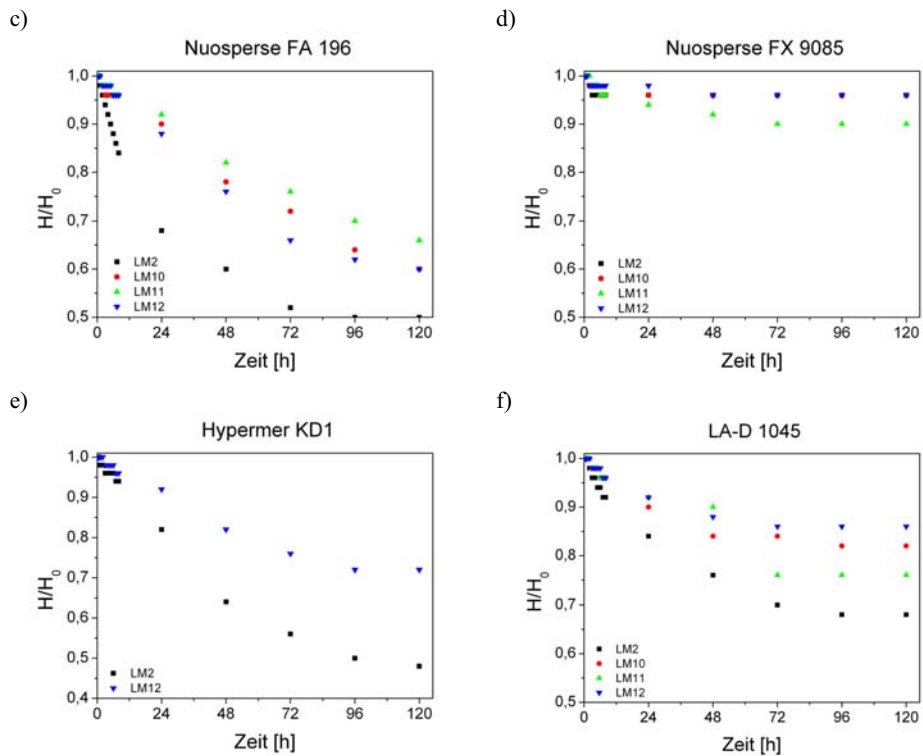
a)



b)



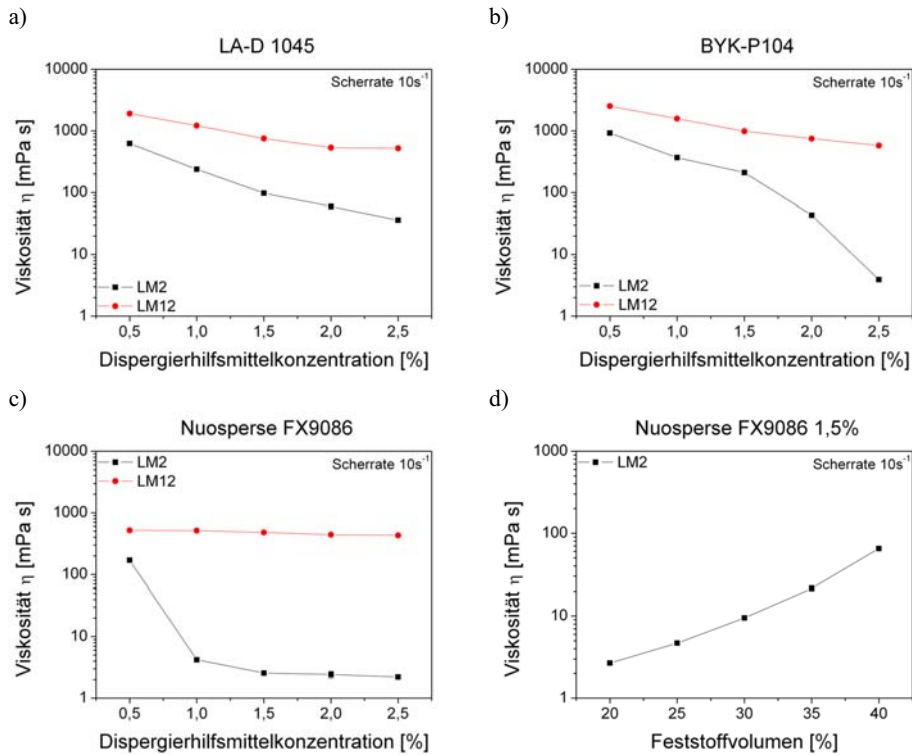




**Abbildung 5-3: Grafische Darstellung der Trenngrenze Lösungsmittelüberschuss - Suspension verschiedener Lösungsmittelsysteme und Dispergierhilfsmittel in Abhängigkeit von der Zeit.**

Aus den Ergebnissen der Sedimentationsversuche abgeleitet wurden die drei Dispergierhilfsmittel BYK-P104, LA-D1045 und Nuosperse FX9086 für die weiteren Versuche verwendet. Die Suspensionen mit den übrigen Dispergierhilfsmitteln zeigten eine zu geringe Stabilisierungswirkung wie zum Beispiel Nuosperse FA196 in Abbildung 5-3 c).

Im Anschluss an die Sedimentationsversuche wurde jeweils die optimale Menge an Dispergierhilfsmittel in den Lösungsmitteln LM2 und LM12 durch Viskositätsmessungen ermittelt. Aus den vorangegangenen Untersuchungen wurden die Versuche auf die Kombination der drei o.g. Dispergierhilfsmittel mit den Suspensionen 2 und 12 beschränkt. Die Ergebnisse der Bestimmung der jeweiligen optimalen Dispergierhilfsmittelgehalte zeigt Abbildung 5-4 a) – c).



**Abbildung 5-4:** Abbildung a) – c) Ergebnisse der Viskositätsmessungen zur Bestimmung des optimalen Dispergierhilfsmittelgehaltes der Suspensionen in Abhängigkeit von der Dispergierhilfsmittelkonzentration. Abbildung d) Viskosität der Suspension LM2 und Nuosperse FX9086 in Abhängigkeit der Feststoffbeladung.

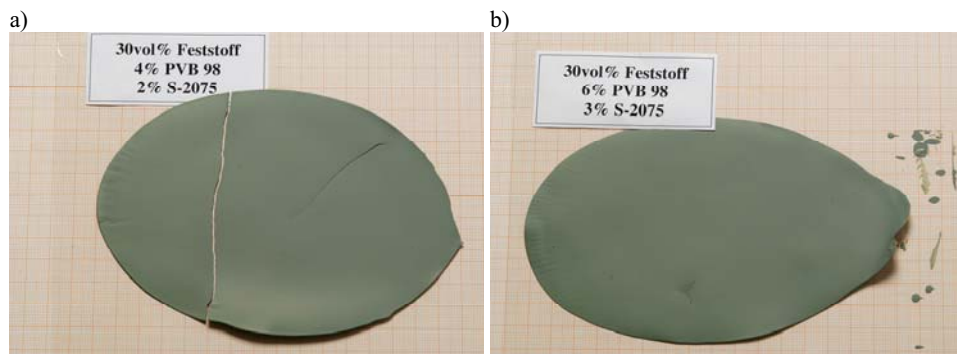
Die rheologischen Messungen in Abbildung 5-4 zeigen deutlich, dass die Suspensionen mit dem azeotropen Gemisch von Ethanol und Methylethylketon (LM2) grundsätzlich mit Nuosperse FX9086 als Dispergierhilfsmittel am besten verflüssigt werden können. Bei der Kombination von Nuosperse FX9086 und dem Lösungsmittelgemische LM2 wurde zusätzlich bei einem Dispergierhilfsmittelgehalt von 1,5% die Feststoffbeladung in der Suspension erhöht. Ziel dieser Versuchsreihe war es, einen möglichst hohen Feststoffanteil im Lösungsmittel zu realisieren, um zu starke Schwindung und Spannungen während der Trocknung aufgrund hoher Lösungsmittelgehalte zu vermeiden. Die Viskositätsmessungen bei einer Scherrate von  $10 \text{ s}^{-1}$  zeigten einer Erhöhung der dynamischen Viskosität von circa 3 mPas auf etwa 100 mPas, wenn das Feststoffvolumen von 20 auf 40 Vol.% erhöht wird. Auch bei dieser Feststoffbeladung war die Suspension mit einer Viskosität von 100 mPas noch vergleichsweise dünnflüssig.

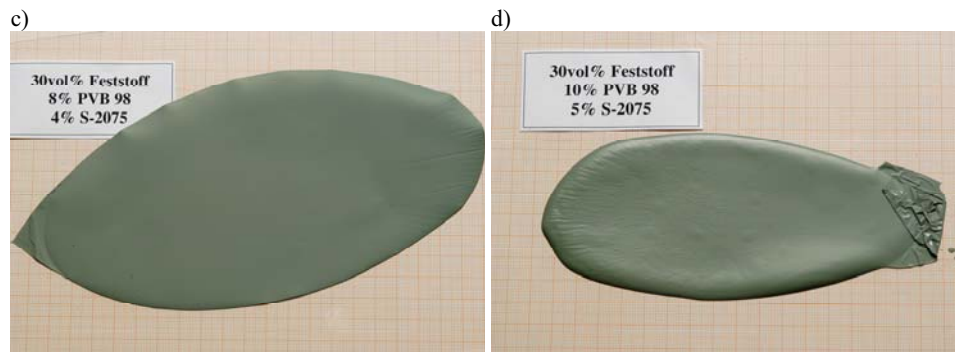
Für die weitere Auswahl der Schlickerkomponenten wurde aufgrund der Ergebnisse der Sedimentationsversuche und der Viskositätsmessungen das Lösungsmittelsystem LM2 mit dem azeotropen Gemisch aus Ethanol und Methylethylketon sowie das Dispergierhilfsmittel Nuosperse FX9086 in einer Konzentration von 1,5 Ma.% bezogen auf die Feststoffeinwaage ausgewählt. Die endgültige Feststoffbeladung der Suspension wurde noch nicht festgelegt.

## 5.1.2 Auswahl Plastifiziermittel und Binder

### 5.1.2.1 Versuche mit PVB B-98

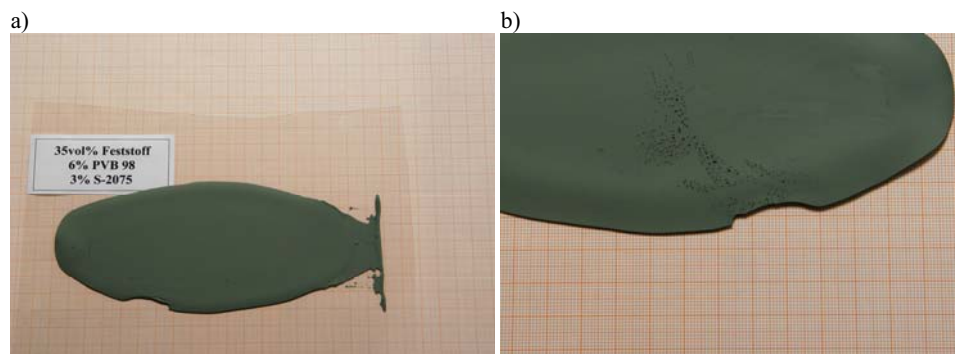
Für die ersten Gießversuche wurde eine Serie von fünf verschiedenen Schlickern mit Polyvinylbutyral B-98 mit verschiedenen Binderkonzentrationen von 4 - 12 Ma.% hergestellt. Bereits bei der Aufbereitung zeigte sich, dass der Schlicker mit dem höchsten Bindergehalt von 12 Ma.% nicht mehr homogenisiert werden konnte. Durch die hohe Menge an Binder konnte dieser nicht mehr im Lösungsmittel gelöst werden. Die Testabgüsse auf der Versuchsgießbank in Abbildung 5-5 a) zeigten, dass der Schlicker mit dem geringsten Bindergehalt noch sehr brüchig war. Erst ab einer Binderkonzentration von 6 Ma.% in Abbildung 5-5 b, c) konnte eine ausreichende Plastizität der Grünfolien erreicht werden. Die Grünfolie in Abbildung 5-5 d) mit einem Binderanteil von 10 Ma.% bezogen auf die Feststoffeinwaage war sehr klebrig und auch stark glänzend, was auf einen zu hohen Anteil an Organik im Schlicker hindeutete.





**Abbildung 5-5:** Fotoaufnahmen der Gießversuche mit PVB B-98 in Suspensionen mit 30 Vol.% Feststoffgehalt und variablem Binderanteil.

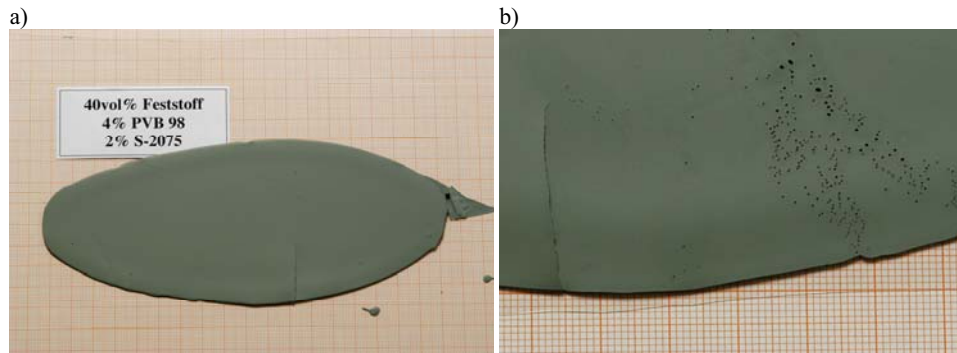
In einer weiteren Versuchsreihe wurde die Feststoffbeladung in der Suspension vor der Zugabe der organischen Komponenten auf 35 bzw. 40 Vol.% erhöht. Der dadurch verringerte Lösungsmittelanteil führte zu einer zum Teil starken Erhöhung der Viskosität der Schlicker bis hin zu mangelhafter Homogenisierung oder ungelöster Schlickerbestandteile. So konnte bei einer Feststoffbeladung von 35 Vol.% nur noch ein Binderanteil von 6 Ma.% B-98 realisiert werden (Abbildung 5-6).



**Abbildung 5-6:** a) Oberseite und b) Unterseite der Gießversuche mit einer Feststoffbeladung von 35 Vol.%.

Auf der Unterseite der getrockneten Grünfolie in Abbildung 5-6 b) waren aufgeplatzte Luftblasen zu erkennen. Diese Blasen entstehen bei der Schlickeraufbereitung im Mischbehältnis. Aufgrund der hohen Schlickerviskosität konnten diese Blasen nicht vollständig aus dem Schlicker entfernt werden. Bei einer weiteren Erhöhung des Feststoffgehaltes auf 40 Vol.% Pulver im Lösungsmittel war nur noch der Schlicker mit

einem Binderanteil von 4 Ma.% ausreichend flüssig, um vergossen zu werden. Das Ergebnis des Gießversuches zeigt Abbildung 5-7.



**Abbildung 5-7: Oberseite (a) und Unterseite (b) des Gießversuchs mit einer Feststoffbeladung von 40 Vol.%.**

Obwohl der Bindergehalt im Schlicker bei nur 4 Ma.% lag, führte die geringe Lösungsmittelmenge aufgrund der hohen Feststoffbeladung von 40 Vol% zu einer sehr hohen Viskosität, weshalb auch hier auf der Unterseite der Grünfolie Luftblasen zu erkennen waren. Des Weiteren war die Grünfolie sehr brüchig, was auf einen zu geringen Organikanteil in der Grünfolie hindeutete. Die Ergebnisse der Schlickerherstellung mit PVB B-98 zeigt Tabelle 5-2. Für die ersten Versuche mit PVB B-98 auf der großen Foliengießbank wurde daher der Schlicker FG02 mit 6 Ma.% Binder und 3 Ma.% Solusolv S-2075 und einer Feststoffbeladung von 30 Vol.% verwendet.

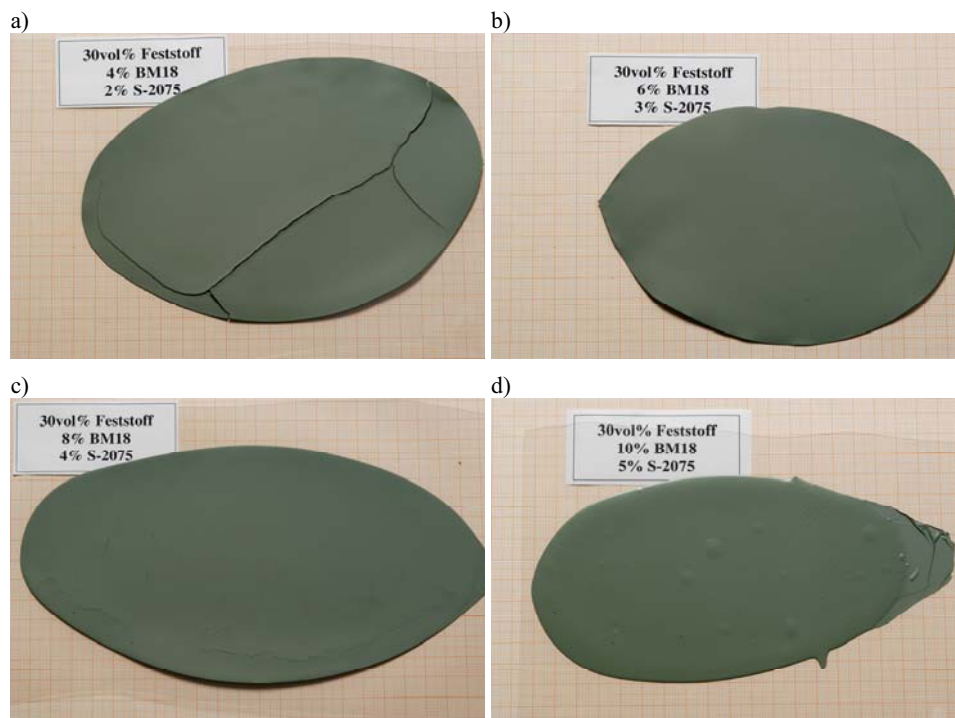
**Tabelle 5-2: Zusammenfassung der Ergebnisse der Gießversuche mit Schlickern auf Basis von PVB B-98.**

Typ	Feststoffbeladung [Vol.%]	Bindermenge [Ma.%]	Resultat
FG01	30	4	brüchig, zu geringer Bindergehalt
FG02	30	6	gute Plastizität der Grünfolie
FG03	30	8	gute Plastizität der Grünfolie, hochviskos
FG04	30	10	Grünfolie klebrig, glänzend, hochviskos
FG05	30	12	keine Aufbereitung möglich
FG06	40	4	hohe Viskosität, geringe Plastizität
FG07	40	6	keine Aufbereitung möglich
FG12	35	6	Schlicker hochviskos
FG13	35	8	keine Aufbereitung möglich

### 5.1.2.2 Versuche mit PVB Pioloform

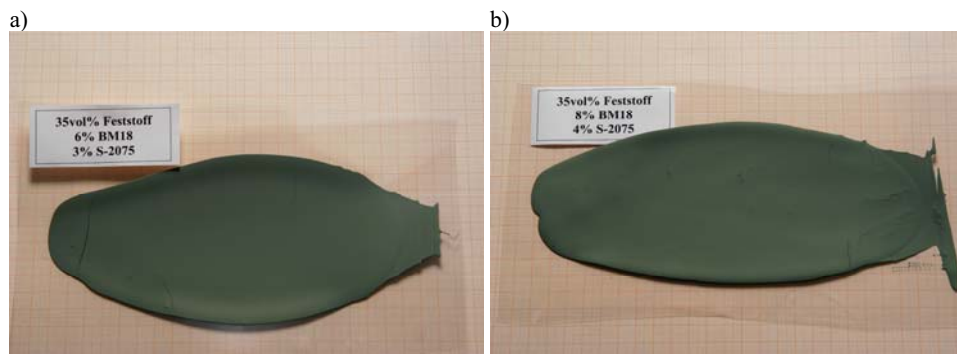
Mit dem Polyvinylbutyral Pioloform BM18 wurde ebenfalls eine Versuchsreihe mit Bindergehalten von 4-12 Ma.% durchgeführt. Auch hier zeigte sich, dass ein zu hoher Bindergehalt wie in Abbildung 5-8 d) verglichen mit den Versuchen mit B-98 ebenfalls zu sehr plastischen Grünfolien führt.

Bei den niedrigeren Bindergehalten in Abbildung 5-8 a)-c) konnten Risse in den Grünfolien festgestellt werden. Während der Riss bei der Probe mit 4 Ma.% Pioloform BM18 auf einen zu niedrigen Gehalt an Organik hindeutet, konnten bei den beiden Grünfolien mit 6 bzw. 8 Ma.% BM18 viele kleine Risse festgestellt werden. Erst bei einem Binderanteil von 10 Ma.% im Schlicker wurde eine rissfreie Grünfolie hergestellt. Die Folie war jedoch sehr leicht plastisch deformierbar, dazu sehr klebrig und somit für die weitere Verwendung nicht geeignet.



**Abbildung 5-8: Testabgüsse von Schlickern mit einer Feststoffbeladung von 30 Vol.% und variablem Binderanteil von 4-10 Ma.% Pioloform BM18.**

Sämtliche Schlicker mit dem langkettigen Binder Pioloform BM 18 zeigten eine relativ hohe Viskosität. Bereits die Schlicker mit einer Feststoffbeladung von 35 Vol.% konnten nur noch mit maximal 8 Ma.% Binder hergestellt werden.



**Abbildung 5-9: Testabgüsse von Schlickern mit einer Feststoffbeladung von 35 Vol.% und variablem Binderanteil von 6 bzw. 8 Ma.% Pioloform BM18.**

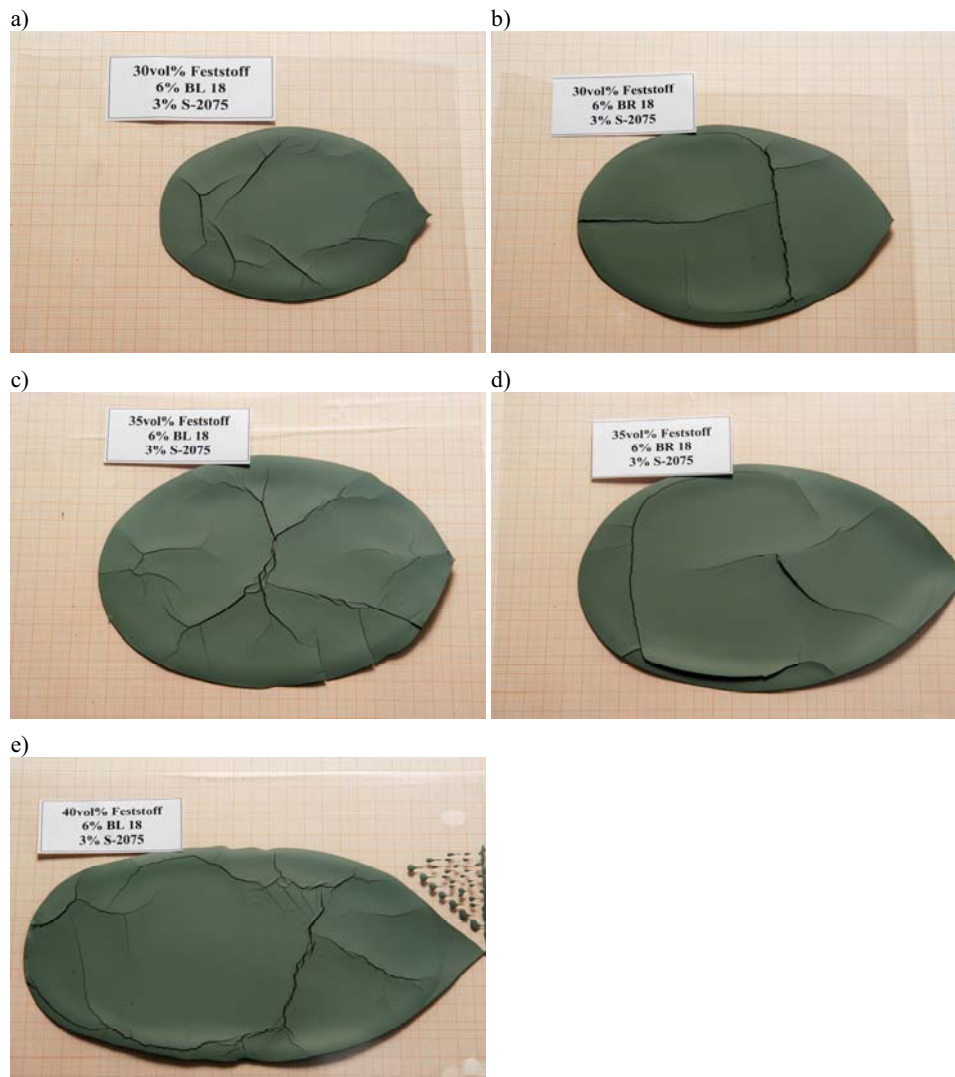
Tabelle 5-3 zeit zusammenfassend die Ergebnisse der Gießversuche mit den verschiedenen hergestellten Schlickern mit Pioloform BM18 als Binder.

**Tabelle 5-3: Zusammenfassung der Ergebnisse der Gießversuche mit Schlickern auf Basis von PVB Pioloform BM18.**

Typ	Feststoffbeladung [Vol.%]	Bindermenge [Ma.%]	Resultat
FG08	30	4	brüchig, zu geringer Bindergehalt
FG09	30	6	ausreichende Plastizität der Grünfolie
FG10	30	8	rissige Grünfolie
FG11	30	10	Grünfolie klebrig
FG14	35	6	Riss in der Grünfolie
FG15	35	8	hohe Viskosität, vereinzelt Risse
FG16	35	10	keine Aufbereitung möglich

Da die mittlere Molekülmasse von Pioloform BM18 aus Tabelle 4-4 mit  $70 - 90 \cdot 10^3$  g/mol über der von B-98 liegt, wurden auch noch die kurzkettigen Varianten BL18 und BR18 mit geringerer Molekülmasse untersucht.

Durch die Verwendung dieser Bindersorten konnte zwar der Feststoffgehalt ohne Probleme bei der Homogenisierung auf bis zu 40 Vol.% gesteigert werden, die Gießversuche in Abbildung 5-10 zeigten aber, dass keine der hergestellten Grünfolien rissfrei war.

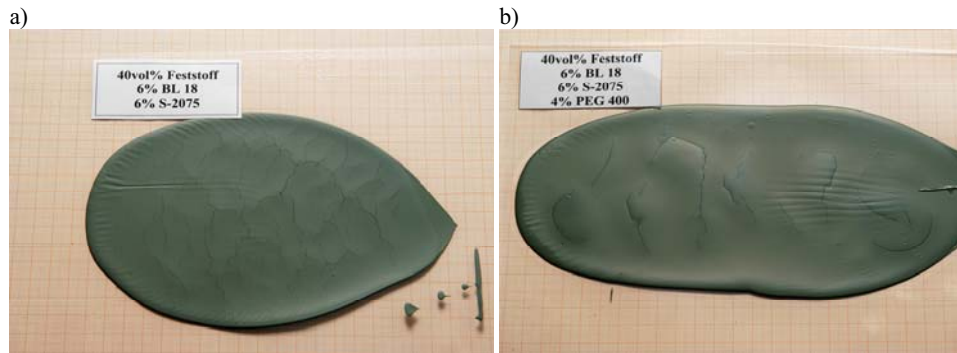


**Abbildung 5-10: Versuchsergebnisse der Gießversuche mit den Bindern BL18 in Bild a), c) und e) bzw. BR18 in Bild b) und d) mit unterschiedlicher Feststoffbelastung in der Suspension von 30 - 40 Vol.%.**

Zur Verringerung der Spannungen, die bei der Trocknung auftreten, wurde das Verhältnis von Binder zu Plastifiziermittel auf 1:1 angepasst. Durch die Erhöhung des Anteils an Plastifiziermittel Typ I konnte die Rissgröße beeinflusst werden. Es waren auf der Grünfolie in Abbildung 5-11 a) nur noch viele kleine Risse vorhanden. Zur weiteren Reduzierung der auftretenden Spannungen, die während der Trocknung zur Rissbildung führten, wurden zusätzlich Schlicker mit höherem Gehalt an PEG400 hergestellt. Das



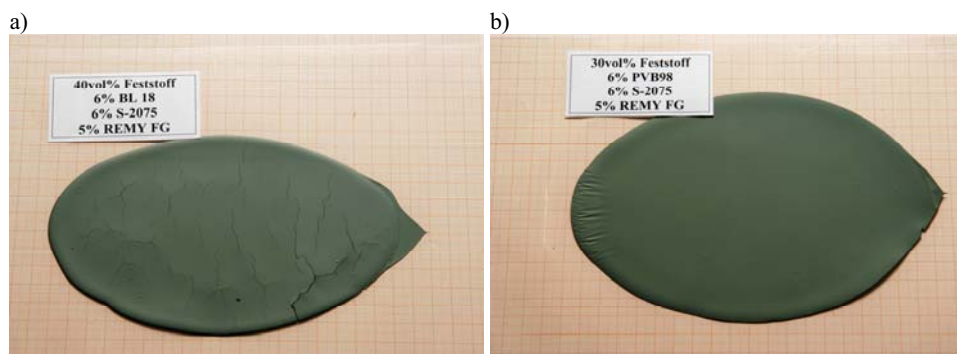
Gießergebnis konnte jedoch nicht positiv beeinflusst werden, wie Abbildung 5-11 b) verdeutlicht.



**Abbildung 5-11: a) Gießversuche mit erhöhtem Anteil an Solusolv S-2075 und dem Binder Pioloform BL18, in b) zusätzliche Erhöhung des Anteils an PEG im Schlicker.**

### 5.1.3 Verwendung von Porosierungsmittel

Die Versuche mit Reisstärke Remy FG als Porosierungsmittel in den Schlickern beschränkten sich auf die Verwendung von PVB B-98 sowie BL-18 als Binderpolymere. In Vorversuchen stellte sich heraus, dass die Menge an Plastifiziermittel Typ I angehoben werden musste, sodass das Verhältnis zum eingesetzten Binder bei 1:1 lag. Das beste Gießergebnis konnte dabei mit 6 Ma.% PVB B-98 in einer Suspension mit 30 Vol.% Feststoffbeladung in Abbildung 5-12 b) erzielt werden. Auch in Verbindung mit einem Porosierungsmittel führte die Verwendung von Pioloform Produkten nicht zu rissfreien Grünfolien, wie Abbildung 5-12 a) zu erkennen ist.



**Abbildung 5-12: Getrocknete Grünfolien mit 5 Ma.% Reisstärke Remy FG als Porosierungsmittel und a) Pioloform BL-18 bzw. b) B-98 als Binder.**

### 5.1.4 Fazit Schlickerentwicklung

Im ersten Teil der Arbeiten wurden insgesamt 35 verschiedene Schlickervarianten mit und ohne Porosierungsmittel gemäß Tabelle 5-4 hergestellt. Die beiden weiter verwendeten Foliengießschlicker sind in der Tabelle fett hervorgehoben.

**Tabelle 5-4: Übersicht der hergestellten Foliengießschlicker auf Basis der Suspension 12.**

FG Nr.	Feststoffbeladung [Vol.%]	Plastifiziermittel Typ I [Ma.%]		Binder [Ma.%]		Porosierungsmittel [Ma.%]		Plastifiziermittel Typ II [Ma.%]	
		Typ	Menge	Typ	Menge	Typ	Menge	Typ	Menge
01	30	S-2075	2	PVB98	4			PEG400	3
<b>02</b>	<b>30</b>	<b>S-2075</b>	<b>3</b>	<b>PVB98</b>	<b>6</b>			<b>PEG400</b>	<b>3</b>
03	30	S-2075	4	PVB98	8			PEG400	3
04	30	S-2075	5	PVB98	10			PEG400	3
05	30	S-2075	6	PVB98	12			PEG400	3
06	40	S-2075	2	PVB98	4			PEG400	3
07	40	S-2075	3	PVB98	6			PEG400	3
08	30	S-2075	2	BM18	4			PEG400	3
09	30	S-2075	3	BM18	6			PEG400	3
10	30	S-2075	4	BM18	8			PEG400	3
11	30	S-2075	5	BM18	10			PEG400	3
12	35	S-2075	3	PVB98	6			PEG400	3
13	35	S-2075	4	PVB98	8			PEG400	3
14	35	S-2075	3	BM18	6			PEG400	3
15	35	S-2075	4	BM18	8			PEG400	3
16	35	S-2075	5	BM18	10			PEG400	3
17	30	S-2075	3	BL18	6			PEG400	3
18	30	S-2075	4	BL18	8			PEG400	3
19	30	S-2075	3	BR18	6			PEG400	3
20	30	S-2075	4	BR18	8			PEG400	3
21	35	S-2075	3	BL18	6			PEG400	3
22	35	S-2075	4	BL18	8			PEG400	3
23	35	S-2075	3	BR18	6			PEG400	3
24	35	S-2075	4	BR18	8			PEG400	3
25	40	S-2075	3	BL18	6			PEG400	3
26	40	S-2075	4	BL18	8			PEG400	3
27	40	S-2075	6	BL18	6			PEG400	3
28	40	S-2075	8	BL18	8			PEG400	3
29	40	S-2075	6	BL18	6	Remy FG	5	PEG400	3
30	40	S-2075	8	BL18	8	Remy FG	5	PEG400	3
<b>31</b>	<b>30</b>	<b>S-2075</b>	<b>6</b>	<b>PVB98</b>	<b>6</b>	<b>Remy FG</b>	<b>5</b>	<b>PEG400</b>	<b>3</b>
32	30	S-2075	8	PVB98	8	Remy FG	5	PEG400	3
33	40	S-2075	6	BL18	6			PEG400	4
34	40	S-2075	6	BL18	6			PEG400	5
35	40	S-2075	6	BL18	6			PEG400	6

Basis für die Foliengießschlicker nach Auswahl der Lösungs- und Dispergierhilfsmittel war eine Suspension bestehend aus dem azeotropen Lösungsmittelgemisch Methylethylketon und Ethanol, dem Dispergierhilfsmittel Nuosperse FX9086 in einer Konzentration von 1,5 Ma.% bezogen auf die Feststoffeinwaage sowie der Pulvermischung 8YSZ/NiO im Verhältnis 40:60.

Aufgrund der Versuchsergebnisse bei der Aufbereitung der Schlicker wie auch bei den Probeabgüssen wurden für erste Versuche auf der Foliengießanlage die beiden Schlicker Typ FG02 ohne Porosierungsmittel und Typ FG 31 mit Porosierungsmittel ausgewählt. Insgesamt auffällig war die Tatsache, dass mit den Bindersorten Pioloform in keiner Zusammensetzung rissfreie Grünfolien hergestellt werden konnten. Nur die Schlicker mit PVB B-98 als Binder konnten rissfrei getrocknet werden.

Ausgehend von der Schlickerentwicklung mit Porosierungsmittel Remy FG wurde für die weiteren Versuche der Foliengießschlicker Typ FG31 aus Abbildung 5-12 b) verwendet.

Die folgende Tabelle gibt die Zusammensetzung der beiden aus der Schlickerentwicklung hervorgegangenen Schlickertypen FG02 und FG31 an, die in dieser Arbeit weiter charakterisiert und für die Zellherstellung verwendet wurden.

**Tabelle 5-5: Übersicht der Zusammensetzung der aus der Schlickerentwicklung ausgewählten Foliengießschlicker mit und ohne Porosierungsmittel in Ma.% und Vol.%.**

	Bestandteile [Ma.%]		Bestandteile [Vol.%]	
	FG02	FG31	FG02	FG31
NiO	41,97	39,36	13,78	12,30
8YSZ	27,98	26,24	10,39	9,27
Reisstärke Remy FG		3,28		4,47
Ethanol	7,00	6,57	56,39	50,34
Methylethylketon	13,59	12,75		
Nuosperse FX9086	1,05	1,97	2,26	4,04
Solusolv S-2075	2,10	3,94	4,75	8,48
PVB B-98	4,20	3,94	8,36	7,46
PEG400	2,10	1,97	4,07	3,63

## 5.2 Gießversuche auf großer Foliengießbank FGA500

Nach der Auswahl von Schlicker Typ FG02 als geeignete Schlickerrezeptur für Substrate ohne zusätzliche Porosität durch Porosierungsmittel wurde ein erster Versuch auf der Foliengießbank FGA500 durchgeführt. Obwohl eine maximale Gießbreite von 600 mm zur Verfügung steht, wurde das Reservoir auf eine Breite von 240 mm eingestellt, um ein zu breites Verlaufen des Schlickers am Doctor Blade zu verhindern. Mit den Gießparametern in Tabelle 5-6 wurde erfolgreich eine ca. 400 cm lange Grünfolie hergestellt.

**Tabelle 5-6: Übersicht Gießparameter bei dem ersten großen Abguss von Schlicker Typ FG02.**

	Am Reservoir eingestellt	Nach dem Doctor Blade
Gießbreite	240 mm	320 mm
Temperatur	22,5°C	
Rel. Luftfeuchtigkeit	47%	
Spalt am Doctor Blade	1000 µm	
Spalt am Vorrakel	800 µm	
Gießgeschwindigkeit	100 mm/min	
Gießhöhe	670 – 690 µm	

Während des Gießvorganges konnte festgestellt werden, dass die Breite der Grünfolie deutlich größer war als die eingestellte Breite im Reservoir. Erklärt werden kann dies dadurch, dass unter dem Vorrakel eine größere Menge an Schlicker hindurch fließt, als für die eingestellte Gießbreite und -höhe am Doctor Blade notwendig ist. Vor dem Doctor Blade staut sich der Schlicker und wird breit gedrückt. Als Resultat entsteht eine Grünfolie, deren Breite deutlich größer ist als die eingestellte Breite am Vorrakel. Die mit dem Laser gemessene Nassschichtdicke von 670 – 690 µm führte zu einer Grünfolie mit einer Dicke von etwa 280 µm. Für die Zieldicke von 500 µm im endgesinterten Zustand wurden die Gießparameter dementsprechend angepasst. Einen Vergleich der Gießparameter zeigt Tabelle 5-7. Wie auch im ersten Gießversuch war die erzielte Breite wesentlich größer als die eingestellte Breite am Vorrakel.

**Tabelle 5-7: Parametervergleich des ersten Gießversuchs mit den angepassten Gießparametern für Grünfolien mit einer Zieldicke von 500 µm im endgesinterten Zustand.**

	<b>Erster Versuch</b>	<b>Angepasste Parameter</b>
Gießgeschwindigkeit [mm/min]	100	250
Spalt am Vorrakel [µm]	800	1600
Spalt am Doctor Blade [µm]	1000	1900
Gießbreite Sollwert [mm]	240	245
Gießbreite Istwert [mm]	320	400
Nassschichtdicke Laser 1 [µm]	670-690	1270-1300

Aufgrund der stark erhöhten Spaltmaße an Vorrakel und Doctor Blade konnte die Nassschichtdicke der Grünfolie auf 1270-1300 µm fast verdoppelt werden, obwohl auch die Gießgeschwindigkeit um den Faktor 2,5 gesteigert wurde.

### 5.2.1 Gießversuche mit Schlicker FG02

Im Laufe der Arbeiten wurden mehrere große Ansätze an Foliengießschlicker FG02 für die Substratherstellung benötigt. Die Foliengießanlage erlaubt dabei die Verwendung von bis zu sechs Litern Schlicker bei einem Abguss von 10 m Länge und einer Gründicke von etwa 600 µm. Durch die Hochskalierung der Aufbereitung von 2000 ml PE-Flaschen auf 10 l Ballons konnte die Schlickerherstellung wesentlich vereinfacht werden. Wie Tabelle 5-8 zu entnehmen ist, konnte vor allem die Anzahl der Wägungen verringert und durch größere Einwaagen der relative Wägefehler verkleinert werden.

**Tabelle 5-8: Übersicht der Anpassungen am Aufbereitungsprozess zur Herstellung größerer Schlickermengen.**

	<b>Herkömmliche Aufbereitung</b>	<b>Hochkalierte Aufbereitung</b>
Flaschengröße	6x2000 ml	10 l
Anzahl der Wägungen	48	8
Verhältnis Pulver : Mahlkugeln	2:1	1:1
Mahlkugelverhältnis ø 5mm: ø 10mm	Nur 5mm Mahlkugeln	1:1
Mischgerät und -geschwindigkeit	Turbula Stufe 3	Inversina Stufe 7,5

Durch die Benutzung eines größeren Mischbehälters musste das Mischaggregat gewechselt werden, es handelt sich aber bei beiden Anlagen um Taumelmischer. Die Partikelgrößenmessungen der jeweiligen Schlickeransätze ergaben, dass kein Unterschied in Abhängigkeit von der Aufbereitungsart erkennbar war. Beim Wechsel auf die größeren Mischbehälter konnte zudem die Zeit für die Pulverdispersion von 21 auf sechs Stunden reduziert werden. Ermöglicht wurde die Reduzierung mit der Erhöhung des Energieeintrags durch einen höheren Mahlkugelgehalt und einer höheren Mischgeschwindigkeit.

Der neu entwickelte Foliengießschlicker Typ FG02 wurde während der Arbeiten mehrmals in Ansätzen zu jeweils circa 6 l hergestellt und auf der polymeren Trägerfolie mit einer Gründicke von circa 570 µm vergossen.

In Abbildung 5-13 ist gut zu erkennen, dass bei allen Gießversuchen mit identischen Einstellungen an der Foliengießanlage die erhaltene Nassschichtdicke direkt nach der Formgebung sehr konstant bei 1,1 bis 1,2 mm liegt. Darüber hinaus zeigte sich, dass bei den gewählten Einstellungen eine Einlaufstrecke von bis zu 100 cm benötigt wird, bevor sich die Nassschichtdicke auf ein konstantes Niveau einschwingt. Dies resultiert aus der notwendigen Einstellung eines Gleichgewichtes der Fließbedingungen, die von Gießbreite, Schlicker vor dem Doctor Blade und der Erstbefüllung des Schlickerreservoirs abhängen.

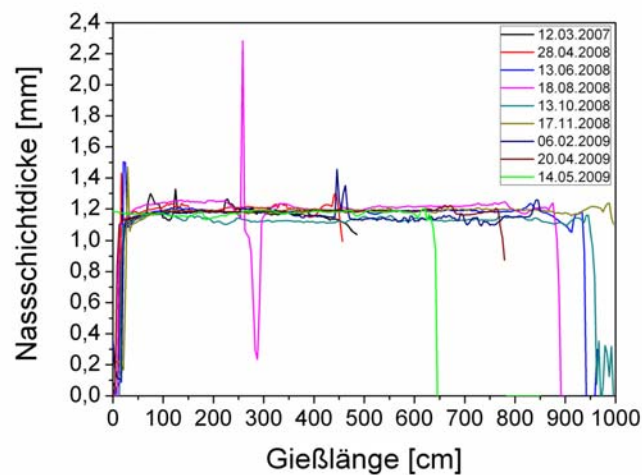


Abbildung 5-13: Grafische Auswertung der Gießversuche mit Foliengießschlicker FG02 auf der Foliengießanlage FGA500 mittels Nassschichtdickenmessung.

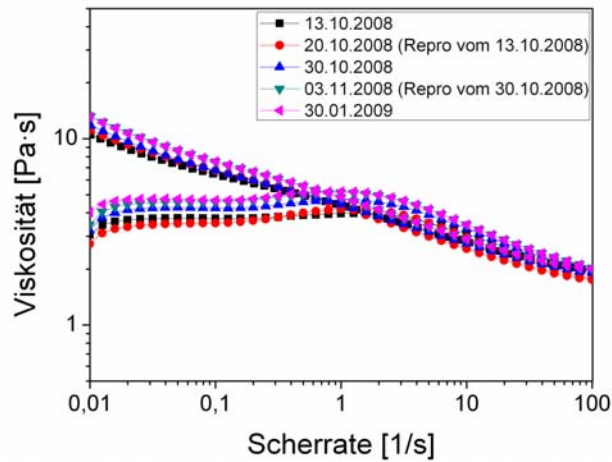
Beim Abguss am 18.08.2008 kam es nach einer Gießlänge von circa 250 cm zur Ablösung der Trägerfolie vom Transportband. Durch das weitere Auslaufen von Schlicker aus dem Reservoir wurde erst eine große Nassschichtdicke gemessen. Im Anschluss wurde die Trägerfolie sehr schnell weiter gezogen, um das Spreiten des Schlickers über die Trägerfolie hinaus zu vermeiden. Dabei verringerte sich die Nassschichtdicke stark, sodass auch das aufgezeichnete Minimum zustande kam.

Die Dickenmessung an Grünfolien ergab, dass der Schlicker während der Trocknung um circa 50 % schwindet. Unter der Annahme, dass sich die lateralen Abmessungen während der Trocknung nicht ändern, kommt dies einer Volumenabnahme von 50 Vol.% gleich.

Betrachtet man die Zusammensetzung des Foliengießschlickers Typ FG02 in Tabelle 5-5, so wird deutlich, warum die Dickenabnahme so hoch ist. Der Volumenanteil an den flüchtigen Bestandteilen Methylethylketon und Ethanol beträgt über 56 Vol.%. Auch wenn in der getrockneten Grünfolie aufgrund der Trocknung eine Restporosität vorhanden ist, erklärt der hohe Anteil an Lösungsmittel die große Schrumpfung in z-Richtung.

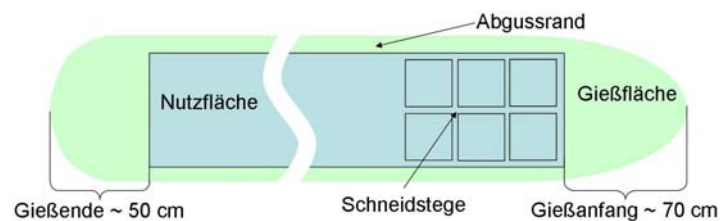
Nach der Trocknung wurde die Dicke der Grünfolien gemessen. Der bei den Nassschichtdickenmessungen festgestellte Einfahrbereich konnte auch mittels Bügelmessschraube beobachtet werden. Stichprobenartige Messungen der Gründicke über die gesamte Gießlänge und alle Abgüsse ergaben eine mittlere Gründicke von etwa 570  $\mu\text{m}$  im getrockneten Zustand.

Vor den jeweiligen Abgüssen wurden den einzelnen Ansätzen Proben für Viskositätsmessungen entnommen. Stellvertretend zeigt Abbildung 5-14 die sehr gute Reproduzierbarkeit bei der Schlickeraufbereitung von Schlicker Typ FG02 ohne Porosierungsmittel. Die Ergebnisse der Viskositätsmessungen korrelieren sehr gut mit den jeweiligen Partikelgrößenanalysen, bei welchen die Streuung der Ergebnisse ebenfalls sehr gering war.



**Abbildung 5-14: Temperaturabhängige Viskositätsmessung von Schlicker Typ FG02 ohne Porosierungsmittel mit der Messeinrichtung CC27 als Funktion der Scherrate bei 20°C.**

Wie bereits erwähnt, wurde bei allen Gießversuchen ein Einfahrverhalten zu Beginn der Abgüsse festgestellt. Neben diesem Teil an Grünfolie, der nicht der Zieldicke entspricht, entstanden bei der Konfektionierung zusätzlich Schnittabfälle wie beispielsweise die Stege zwischen den einzelnen Substraten oder auch die Gießränder und die Grünfolie am Gießende. Da sich bei sich leerendem Reservoir die Druckverhältnisse beim Gießprozess verändern, nimmt auch am Gießende die Dicke der Schicht ab.



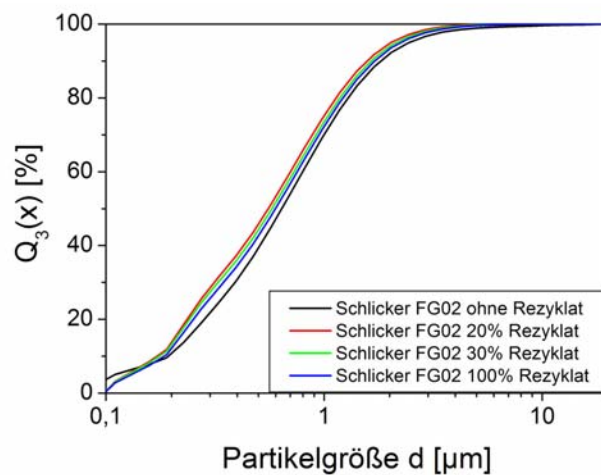
**Abbildung 5-15: Schematische Darstellung der Ausnutzung der hergestellten Grünfolien.**

Diese in Abbildung 5-15 grün dargestellten nicht genutzten Bereiche der Grünfolie betragen circa 30% der gesamten Gießfläche. Auch wenn bei der Übertragung in den industriellen Maßstab diese Abfälle minimiert werden können, so ist das Recycling dieser von der chemischen Zusammensetzung einwandfreien Bereiche der Grünfolie von großem Interesse.



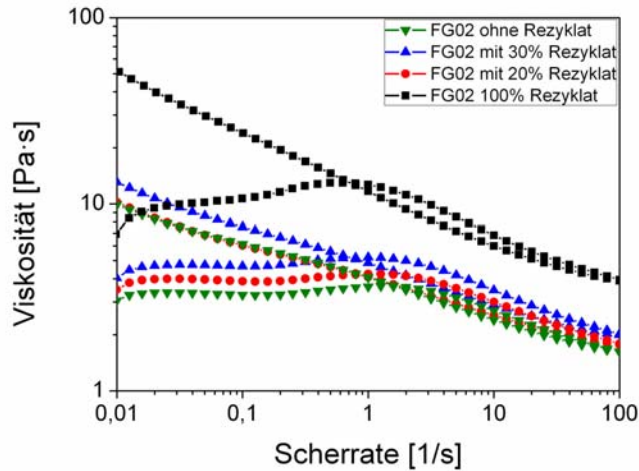
Als vorteilhaft für das Recycling von Grünfolienresten stellte sich die Verwendung von PVB als Binder heraus. Das Wiederauflösen der Grünfolie ist bei diesem Binder problemlos möglich.

Zum Nachweis der Rezyklierbarkeit der entwickelten Grünfolie Typ FG02 wurde einem kleineren Ansatz ein Anteil von 20 bzw. 30 Ma.% an Grünfolie beigemischt. Die zusätzlich erforderliche Menge an Lösungsmittel wurde rechnerisch aus der theoretischen Einwaage bestimmt und bei der Dispergierung der Pulver hinzugegeben. Zum Vergleich wurde auch ein Foliengießschlicker aus reinem Rezyklat aufbereitet. Die Beurteilung der Schlickerqualität erfolgte durch Viskositätsmessungen sowie Partikelgrößenanalysen. Die Partikelgrößenanalyse der fertig aufbereiteten Foliengießschlicker Typ FG02 in Abbildung 5-16 zeigte keinerlei Unterschiede im Vergleich zu Schlickeransätzen ohne Rezyklat.



**Abbildung 5-16: Grafische Darstellung der Korngrößenanalysen verschiedener Ansätze von Foliengießschlicker FG02 mit unterschiedlichen Anteilen an rezyklierter Grünfolie.**

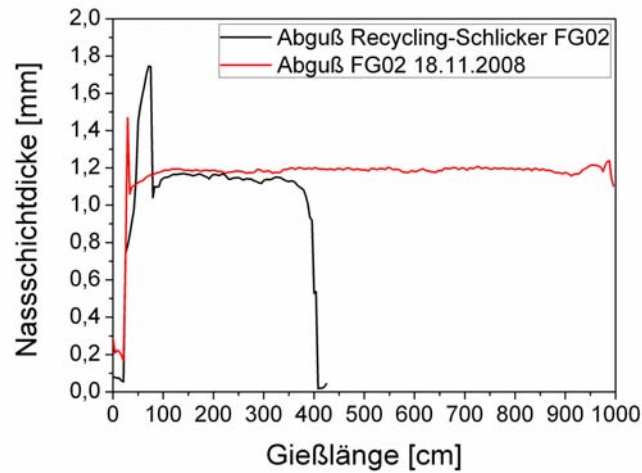
Bei den Viskositätsmessungen konnte eine Abhängigkeit der Viskosität vom Anteil an Rezyklat im Foliengießschlicker festgestellt werden. Den Vergleich von vier verschiedenen Schlickern mit unterschiedlichem Rezyklatanteil zeigt Abbildung 5-17.



**Abbildung 5-17: Viskositätsmessungen von Foliengießschlickern Typ FG02 mit unterschiedlichem Rezyklatanteil in Abhängigkeit von der Scherrate.**

Obwohl die benötigte Lösungsmittelmenge für den Rezyklatanteil exakt eingewogen wurde, steigt die Schlickerviskosität mit steigendem Rezyklatgehalt. Zu erklären ist diese Abhängigkeit durch die nicht bekannte Lösungsmittelmenge in der Dispergierhilfsmittelzubereitung. Den Herstellerangaben zufolge besteht das Produkt Nuosperse FX9086 aus einem in Lösungsmittel gelösten Polymer. Da weder Art noch Menge dieses Lösungsmittels bekannt ist, kann die exakte Schlickerzusammensetzung mit Rezyklatanteilen nicht gewährleistet werden. Darüber hinaus ist aus diversen Untersuchungen bekannt, dass auch PVB eine dispergierende Wirkung besitzt. Da die Grünfolie in der Suspension ohne die weiteren organischen Bestandteile aufgelöst wurde, wurde die Stabilisierung der keramischen Partikel durch Nuosperse FX9086 beeinflusst. Derartige Phänomene bei Foliengießschlickern sind aus der Literatur bekannt [66].

Die beiden Foliengießschlicker Typ FG02 mit einem Anteil von 20 bzw. 30 Ma.% an rezyklierter Grünfolie wurden mit den Standardeinstellungen auf der Foliengießanlage FGA500 vergossen. Die Aufzeichnung der Nassschichtdicke der beiden direkt hintereinander vergossenen Ansätze im Vergleich zu einem Standardabguss zeigt Abbildung 5-18.

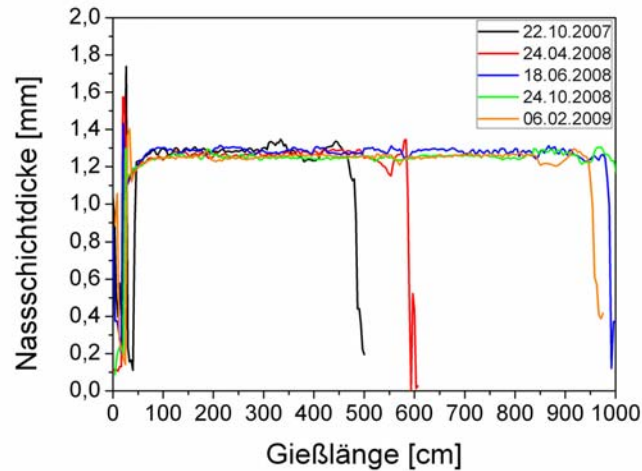


**Abbildung 5-18:** Vergleich der Nassschichtdickenmessung der Schlickeransätze Typ FG02 mit rezyklierter Grünfolie mit einem großen Abguss ohne Rezyklat.

Wie nach den Ergebnissen der Partikelgrößenanalysen und der Viskositätsmessungen zu erwarten war, war die erzielte Nassschichtdicke mit den Werten von Gießversuchen ohne Rezyklat praktisch identisch. Die getrocknete Grünfolie wies keine sichtbaren Defekte auf, sodass eine Rezyklierung von 30 Ma%. Grünfolie in neuen Schlickeransätzen durchaus möglich ist, was den Anteil an Abfall bei der Substratherstellung sehr stark verringern kann.

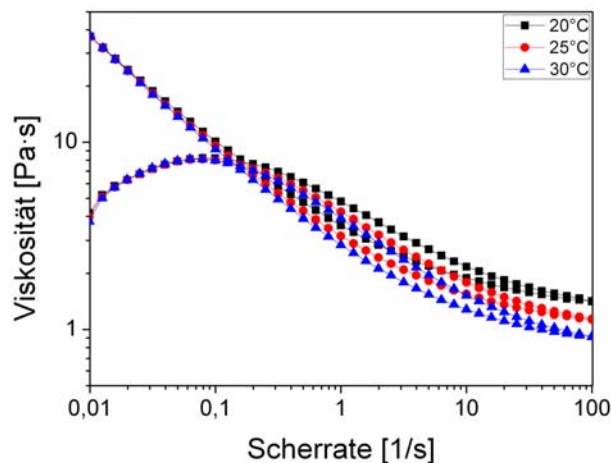
### 5.2.2 Gießversuche mit Schlicker FG31

Von Schlicker Typ FG31 mit Reisstärke Remy FG als Porosierungsmittel wurden im Vergleich weniger Abgüsse auf der Foliengießanlage FGA500 durchgeführt. Die fünf Gießversuche zeigten aber ebenfalls eine sehr hohe Reproduzierbarkeit in der Gießhöhe. Verglichen mit den Ergebnissen mit Schlicker Typ FG02 in 5.2.1, war die Nassschichtdicke bei identischen Gießereinstellungen etwas größer, was zu etwas dickeren Grünfolien führte. Auch hier lag die Schwindung der Nassschicht bei circa 50 Vol.%, sodass die Grünfolien vom Typ FG31 etwa 60  $\mu\text{m}$  dicker waren.



**Abbildung 5-19: Grafische Auswertung der Gießversuche mit Foliengießschlicker Typ FG31 auf der Foliengießanlage FGA500 mittels Nassschichtdickenmessung.**

Aus dem Versatz von Oktober 2008 wurden Proben zur Viskositätsmessung entnommen. Die temperaturabhängigen Messungen in Abbildung 5-20 zeigen deutlich die Temperaturabhängigkeit der Viskosität, mit steigender Temperatur sinkt die gemessene Viskosität des Schlickers. Darüber hinaus sind auch bei Schlicker FG31 die strukturviskosen Eigenschaften deutlich erkennbar.



**Abbildung 5-20: Temperaturabhängige Viskositätsmessung von Schlicker Typ FG31 mit der Messeinrichtung CC27 als Funktion der Scherrate.**

Verglichen mit den Viskositätsmessungen von Schlicker Typ FG02 in Abbildung 5-14, ist die Viskosität des Schlickers Typ FG31 mit Reisstärke als Porosierungsmittel leicht höher, was durch den geringeren Volumenanteil an Lösungsmittel im Schlicker erklärt werden kann. Die Volumenanteile in den beiden Foliengießschlickern gibt Tabelle 5-5 an.

### 5.2.3 Fazit Gießversuche

Nach der Festlegung der Gießparameter auf eine Gießgeschwindigkeit von 250 mm/min und dem Spalt am Doctor Blade von 1900 µm konnten rissfreie Grünfolien Typ FG02 in der Zieldicke von circa 570 µm im Grünzustand sehr reproduzierbar hergestellt werden. Durch die im Vergleich zu den Ansätzen während der Schlickerentwicklung großen Mengen an benötigtem Schlicker musste die Aufbereitung hochskaliert werden. Mit dem Wechsel der Behältergröße und die Änderung des Verhältnisses von Pulver zu Mahlkugeln konnte nicht nur die Anzahl der notwendigen Wägungen, sondern zusätzlich auch die Aufbereitungsdauer verringert werden.

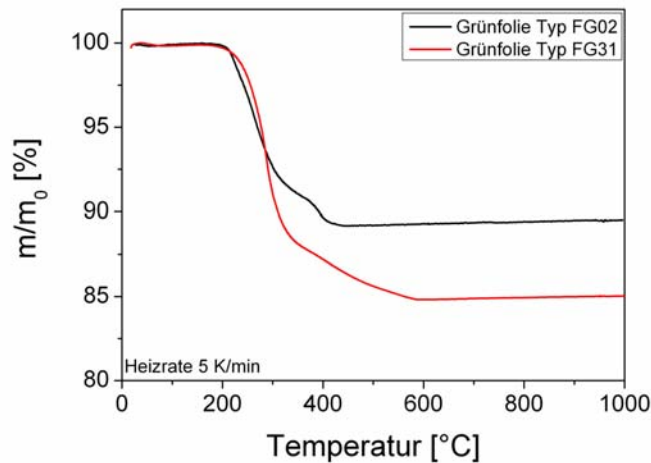
In Hinblick auf die mögliche Übertragung der Entwicklungen in industrielle Maßstäbe wurde mit dem Foliengießschlicker Typ FG02 der Nachweis erbracht, Grünfolienreste dem Aufbereitungsprozess problemlos wieder zuführen zu können. In den Gießversuchen konnten Schlicker mit bis zu 30 Ma.% Rezyklat rissfrei vergossen und getrocknet werden. Auch mit dem Schlicker Typ FG31 mit Reisstärke als Porosierungsmittel wurden mehrere Abgüsse auf der Foliengießanlage FGA500 durchgeführt. Durch die höhere Schlickerviskosität wurde bei identischen Gießparametern eine leicht höhere Dicke der Grünfolien erzielt. Die Reproduzierbarkeit des Gießergebnisses war auch mit Schlicker Typ FG31 sehr hoch.

## 5.3 Substratcharakterisierung

### 5.3.1 Thermogravimetrie

Die thermogravimetrischen Untersuchungen lieferten wichtige Erkenntnisse bezüglich des Entbinderungsverhaltens der beiden Schlicker. Wie in Abbildung 5-21 gut zu erkennen ist, wurde für das Ausbrennen der Reisstärke aus der Grünfolie Typ FG31 eine höhere Temperatur von etwa 600°C benötigt. Bei der Grünfolie Typ FG02 ohne Porosierungsmittel ist der Ausbrand der organischen Bestandteile bereits bei etwa 450°C

abgeschlossen, was sich gut mit Ergebnissen anderer Arbeiten mit PVB-haltigen Folien deckt [106].



**Abbildung 5-21: Ergebnisse der thermogravimetrischen Untersuchungen an den beiden neu entwickelten Foliengießschlickern Typ FG02 ohne Porosierungsmittel und Typ FG31 mit Porosierungsmittel.**

Bei den Proben Typ FG31 mit Porosierungsmittel musste eine größere Menge an organischen Bestandteilen entfernt werden. Verglichen mit dem theoretischen Masseverlust, der sich aus der Schlickerzusammensetzung berechnen lässt, entspricht der experimentell ermittelte Masseverlust von circa 11 Ma.% bei FG02 sowie 16 Ma.% bei FG31 recht gut den Erwartungen. Auftretende Abweichungen resultieren aus Ungenauigkeiten bei der Einwaage sowie der geringen Probeneinwaage von nur etwa 100 mg. Des Weiteren besteht das Dispergierhilfsmittel Nuospere FX9086 aus einem in Lösungsmitteln gelösten Polymer, welche während der Trocknung unkontrolliert entweichen können und somit die tatsächliche Grünfolienzusammensetzung verfälschen. Die theoretischen Zusammensetzungen mit den dazugehörigen Volumenanteilen der einzelnen Bestandteile beider Substrattypen sind in Tabelle 5-9 aufgelistet.

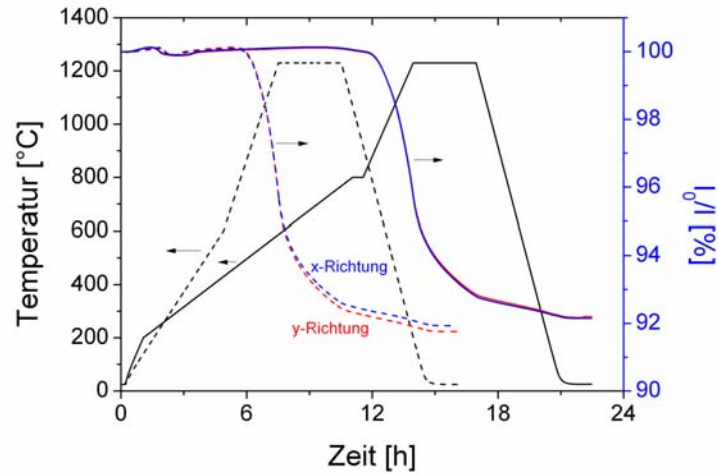
**Tabelle 5-9: Theoretische Zusammensetzung der beiden untersuchten Grünfolientypen aus Foliengießschlicker FG02 und FG31.**

	Bestandteile [Ma.%]		Bestandteile [Vol.%]	
	FG02	FG31	FG02	FG31
NiO	52,86	48,78	31,61	24,78
8YSZ	35,24	32,52	23,82	18,67
Porosierungsmittel		4,07		9,00
Dispergierhilfsmittel	1,32	2,44	5,19	8,14
Binder	5,29	4,88	19,16	15,02
Plastifiziermittel S-2075	2,64	4,88	10,89	17,07
Plastifiziermittel PEG400	2,64	2,44	9,33	7,31
Anteil keramisches Pulver	88,1	81,3		
Theoret. Masseverlust	11,9	18,7		

### 5.3.2 Entbinderung und Sinterung

Ausgehend von den thermogravimetrischen Untersuchungen wurde mit der Erstellung eines geeigneten Vorsinterprogrammes begonnen. Bei den ersten Entbinderungs- und Sinterversuchen mit Proben vom Typ FG02 stellte sich heraus, dass auch größere Mengen an Grünfolie defektfrei in einem Schritt entbindert und gesintert werden konnten. Das Temperaturprogramm zur Herstellung erster gesinteter Bauteile wurde aus früheren Arbeiten übernommen und beinhaltete eine Haltezeit bei 800°C. Diese Haltezeit resultierte aus der Verwendung von relativ großen Mengen Graphit als Porosierungsmittel in früheren Schlickerentwicklungen. Zum Vergleich der Schrumpfung wurden daher die ersten Versuche mit diesem Temperaturprogramm durchgeführt.

Wie in Abbildung 5-22 zu erkennen, ergab sich aus der Vorsinterung der Grünfolien Typ FG02 ohne Porosierungsmittel bei 1230°C für 3 h eine lineare Schrumpfung unabhängig von der Ausrichtung von circa 8 %.



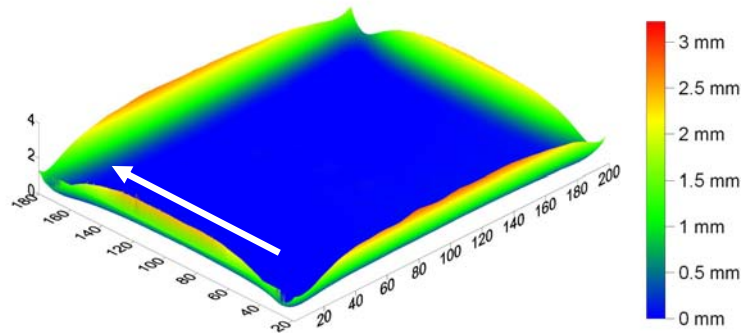
**Abbildung 5-22: Ergebnisse der Dilatometrieversuche mit Grünfolie Typ FG02, mit dem alten Sinterprogramm (durchgezogene Linien) und dem neu entwickelten Sinterprogramm (gestrichelte Linien).**

Die durchgezogenen Linien stellen das ursprüngliche Vorsinterprogramm dar. In der Abbildung rot dargestellt sind die Dilatometerkurven für die Proben, die parallel zur Gießrichtung (x-Richtung) ausgeschnitten wurden. Die blauen Kurven beschreiben das Schumpfungsverhalten der Proben, die senkrecht zur Gießrichtung (y-Richtung) entnommen wurden.

Durch die Einführung eines neuen Vorsinterprogrammes (gestrichelte Linien in Abbildung 5-22) konnte die Dauer der Wärmebehandlung bei gleicher Schumpfung um 6 h reduziert werden. Bis zu einer Temperatur von 600°C betrug die Aufheizrate 2 K/min, danach 4 K/min bis zur Zieltemperatur von 1230°C. Die Haltezeit wurde mit drei Stunden nicht verändert.

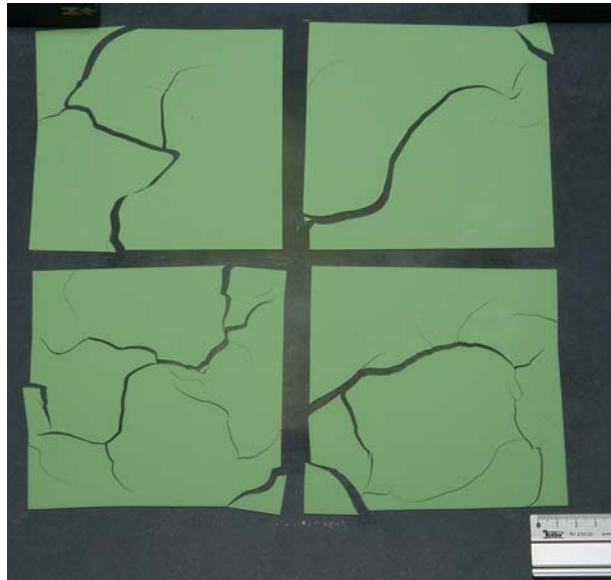
Bei beiden Sinterprogrammen zeigte sich, dass die Substrate zur Krümmung an den Rändern neigen. Systematische Versuche ergaben, dass sich die Proben hin zur Trägerfolienseite wölben. Mit Hilfe der Topographiemessung an einer großformatigen Probe mit einem Grünmaß von 240x200 mm<sup>2</sup>, die auf der Luftseite liegend vorgesintert wurde, wurde eine Aufwölbung von bis zu 3 mm detektiert. An den Ecken der Probe in Abbildung 5-23 ist zudem zu erkennen, dass die Krümmung senkrecht zur Gießrichtung etwas stärker ausgeprägt ist.





**Abbildung 5-23: Überhöhte Darstellung der Topographiemessung eines Substrates Typ FG02, auf der Luftseite gelagert gesintert, nach der Vorsinterung; x-Richtung durch Pfeil angegeben.**

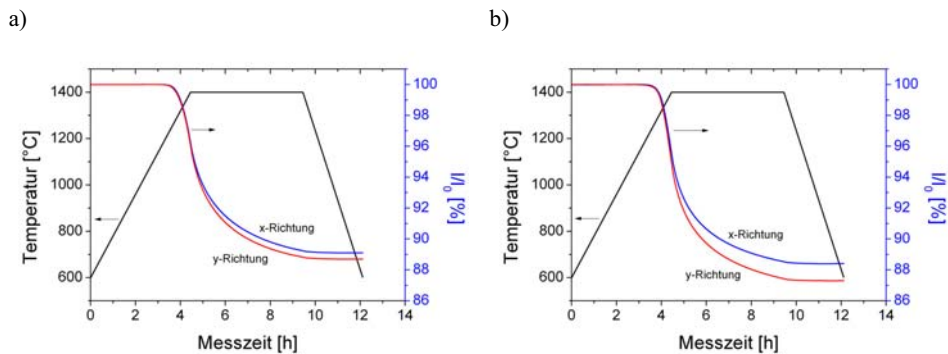
Bei den Versuchen mit Grünfolien Typ FG31 mit Reisstärke als Porosierungsmittel zeigte sich, dass aufgrund des höheren Anteils an Organik das neu entwickelte Sinterprogramm nicht angewendet werden konnte. Abbildung 5-24 zeigt die Ergebnisse der Vorsinterversuche mit dem neuen Sinterprogramm. Durch das schnelle Aufheizen der Proben bzw. der zu geringen Sauerstoffzufuhr entstanden Risse während der Entbinderung.



**Abbildung 5-24: Defekte Substrate Typ FG31 nach schneller Entbinderung mit neuem Temperaturprogramm aus Abbildung 5-22 und voller Ofenbeladung.**

Bei geringerer Ofenbelastung konnten mit dem alten Programm und damit niedrigerer Aufheizrate im für die Entbinderung kritischen Temperaturbereich bis 600° jedoch auch Substrate Typ FG31 problemlos entbindert und vorgesintert werden.

Zusätzlich zu den Versuchen zur Vorsinterung wurden die Dilatometerversuche auch für die Untersuchung des Sinterverhaltens bei der Endsinterung der Substrate herangezogen. Nach der Sinterung der Proben bei 1400°C für 5 h, dem Standardprogramm für die Kosinterung der Halbzellen, betrug die lineare Schrumpfung der Proben aus beiden Substrattypen nochmals über 10%, wie Abbildung 5-25 zeigt.



**Abbildung 5-25: Ergebnisse der Dilatometermessungen in Abhängigkeit von der Gießrichtung von beiden entwickelten Substratarten a) Typ FG02 und b) Typ FG31 bei der simulierten Elektrolytsinterung bei 1400°C für 5 h.**

Auch bei der Endsinterung der Substrate konnte eine leichte Anisotropie in der Sinterschwindung bei Substrat Typ FG02 festgestellt werden. Weitaus stärker ausgeprägt war diese Anisotropie bei den beiden Proben Typ FG31 in Abbildung 5-25 b). Vermutlich kommt es auch zu einer Orientierung der Reisstärkepartikel bei der Formgebung, die die anisotropen Eigenschaften bei der Endsinterung noch verstärken.

### 5.3.3 Schrumpfung

Neben den Dilatometerversuchen wurden aus Abgüssen der beiden Foliengießschlicker Proben für Sinterversuche zur Bestimmung der Schrumpfung entnommen. Dazu wurden Grünfolien mit den lateralen Abmessungen von 100x30 mm<sup>2</sup> in einem aktiv belüfteten Sinterofen bei 1230°C für 3 h vorgesintert.

Nach der Bestimmung der Schrumpfung nach der Vorsinterung wurden die Substrate ohne weitere Beschichtungen bei 1400°C für 5 h endgesintert und erneut vermessen. Dieser

Sinterschritt simuliert den Kosinterprozess von anodengestützten Halbzellen bei der Brennstoffzellenherstellung. Die Ergebnisse der Bestimmung der Schrumpfung in Abhängigkeit des untersuchten Substrattyps und der jeweiligen Sinterung zeigt Tabelle 5-10.

Beim Vergleich der beiden Substrattypen fällt auf, dass die gesamte Schrumpfung nach den beiden Wärmebehandlungsschritten praktisch identisch ist. Nach der Vorsinterung jedoch ist die Schrumpfung bei der Grünfolie Typ FG02 ohne Porosierungsmittel höher verglichen mit dem poröseren Substrat Typ FG31.

**Tabelle 5-10: Auswertung der Proben zur Ermittlung der Schrumpfung während der Vorsinterung bei 1230°C (grün-vorgesintert) und der Endsinterung bei 1400°C (vorgesintert-endgesintert) in Abhängigkeit von Grünfolientyp und Probenausrichtung.**

		Schrumpfung [%]		
		grün - vorgesintert	vorgesintert - endgesintert	grün - endgesintert
FG02 (n=10)	x-Richtung	7,88±0,08	10,53±0,07	17,58±0,06
	y-Richtung	7,89±0,07	10,59±0,07	17,64±0,06
FG31 (n=10)	x-Richtung	7,35±0,07	10,91±0,05	17,45±0,06
	y-Richtung	7,44±0,0,5	11,14±0,05	17,75±0,08

In der Gesamtschrumpfung bei den Grünfolien Typ FG31 ist zudem ebenfalls die bei den Dilatometerversuchen aufgefallene leichte Anisotropie in der Sinterschrumpfung erkennbar. Aus der Literatur ist bekannt, dass es beim Foliengießen zur Ausbildung von Texturen kommen kann, sodass die Grünfolien anisotrope Eigenschaften besitzen können, die sich unter anderem bei der Sinterung bemerkbar machen [83, 145, 146]. Auch bei den Sinterversuchen in 5.3.2 konnten bereits Unterschiede in der Krümmung parallel und senkrecht zur Gießrichtung festgestellt werden.

### 5.3.4 Mikrostruktur

#### 5.3.4.1 Untersuchung von vorgesinterten Substraten

Die rasterelektronenmikroskopischen Aufnahmen in Abbildung 5-26 von vorgesinterten Proben beider Substrattypen zeigen den deutlichen Porositätszuwachs, wenn Reisstärke als Porosierungsmittel verwendet wird. Die Aufnahmen in Materialkontrast zeigen die gute Unterscheidung der Phasen 8YSZ (weiß), NiO (grau) und Poren (schwarz).

Der Durchmesser der durch die ausgebrannte Reisstärke entstandenen Poren in Abbildung 5-26 b) liegt im Bereich bis etwa zehn Mikrometer, was auch in etwa der Partikelgröße des verwendeten Produktes entspricht. Obwohl bei den Korngrößenanalysen keine bimodale Verteilung vorlag, scheinen die NiO Partikel in der Matrix etwas größer zu sein als die 8YSZ Partikel.

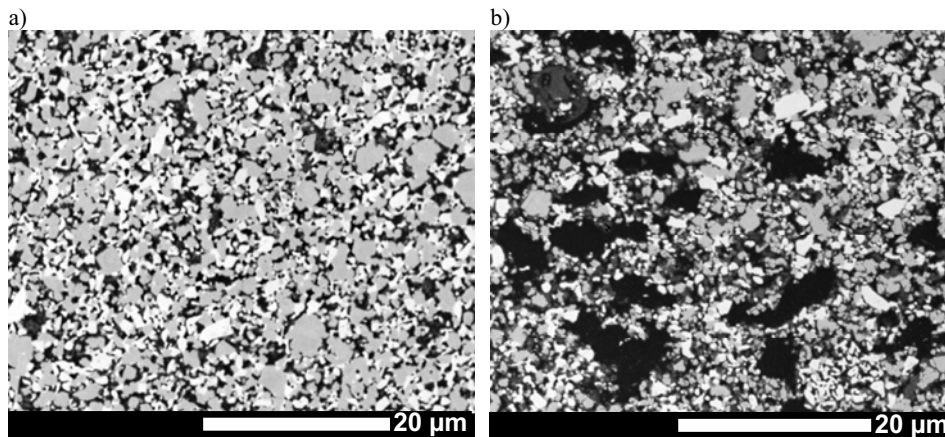


Abbildung 5-26: Schliffbilder von Substraten a) Typ FG02 ohne und b) Typ FG31 mit Porosierungsmittel, vorgesintert bei 1230°C.

Zusammenfassend lässt sich feststellen, dass die Substrate in ihrer Mikrostruktur nach der Vorsinterung nur recht schwach versintert waren. Dies liegt an der geringen Sinteraktivität der verwendeten Pulver und der Vorsinterertemperatur von nur 1230°C. Für reines 8YSZ mit ähnlicher Partikelgröße hat R. Mücke in seiner Arbeit zur Sinterung von Elektrolytschichten die maximale Sinteraktivität erst oberhalb 1350°C ermittelt [133]. Die eingesetzte Reisstärke in Schlicker Typ FG31 führt zur deutlich höherer Porosität.

#### 5.3.4.2 Untersuchung von endgesinterten Substraten

Nach der Sinterung der Proben bei 1400°C für 5 h zeigten die Schliffbilder beider Substrattypen deutlich verdichtete Mikrostrukturen. Dies war auch nach der bereits gemessenen Schrumpfung der Substrate zu erwarten. Im Vergleich der beiden Substrate Typ FG02 und FG31 in Abbildung 5-27 a) und b) ist auch nach der Endsinterung die durch die Reisstärke induzierte Porosität im Substrat Typ FG31 noch deutlich zu erkennen. Durch die hohe Sintertemperatur kommt es in den Substraten zu lokaler starker Verdichtung.

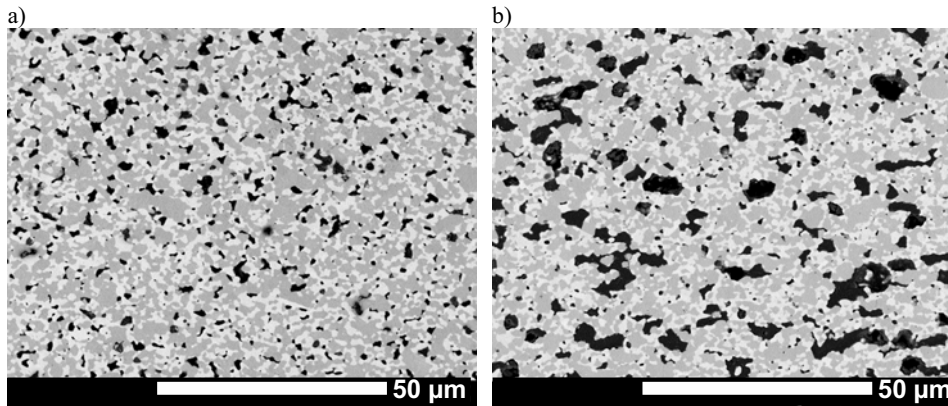


Abbildung 5-27: Schliffbilder von Substraten a) Typ FG02 ohne und b) Typ FG31 mit Porosierungsmittel, endgesintert bei 1400°C.

Die Mikrostruktur der Substrate Typ FG02 in Abbildung 5-28 a) zeigt die Korngrößenunterschiede von NiO und 8YSZ. Die Übersichtsaufnahme in b) zeigt eine Probe Typ FG02 aus dem ersten Gießversuch über den gesamten Querschnitt von etwa 300  $\mu\text{m}$ , die für Laminierversuche vorgesehen waren (siehe 4.4). Die Lage in der Aufnahme entspricht der aus den Ergebnissen der Vorsinterversuche abgeleiteten Sinterlage. Tendenziell scheint das Substrat eine leicht gradierte Porosität aufzuweisen. Die im Bild obenliegende Trägerfolienseite des Substrats ist mit größeren Poren durchzogen. Dieser Porengrößengradient entsteht höchstwahrscheinlich während der Trocknung und könnte auch für die Krümmung der Substrate bei der Sinterung verantwortlich sein.

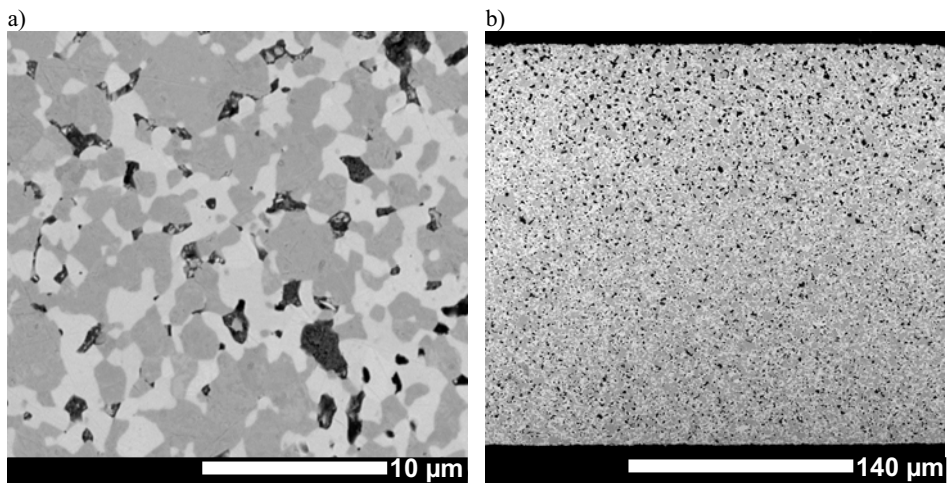
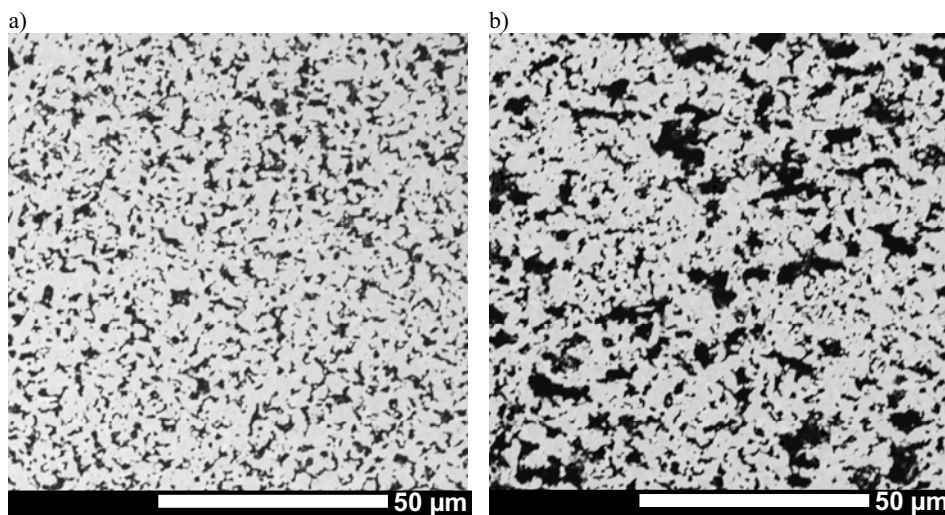


Abbildung 5-28: Schliffbilder von Substrat Typ FG02 im endgesinterten Zustand mit a) hoher und b) niedriger Vergrößerung.

#### 5.3.4.3 Untersuchung von reduzierten Substraten

Durch die Reduktion von NiO zu metallischem Nickel vergrößert sich die Porosität der Substrate deutlich. Abbildung 5-29 zeigt im Vergleich die Mikrostruktur der endgesinterten und reduzierten Substrate von a) Typ FG02 und b) Typ FG31. Die beiden Phasen 8YSZ und Ni sind über den Kontrast nicht mehr zu unterscheiden, da der Ordnungszahlenunterschied von Ni und 8YSZ sehr gering ist. Nach der Reduktion von NiO ist das Substrat Typ FG02 zwar offenporös, im Vergleich zur Mikrostruktur von Substrat Typ FG31 jedoch immer noch relativ dicht. Ob sich diese geringe Substratporosität negativ auf die elektrochemische Leistungsfähigkeit der Zellen auswirkt, wird in Abschnitt 5.5 diskutiert.

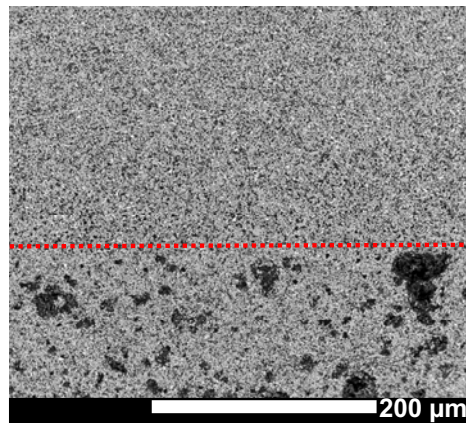


**Abbildung 5-29:** Vergleich der Mikrostrukturen von Substrat a) Typ FG02, b) Typ FG31 im endgesinterten und reduzierten Zustand.

Das reduzierte Substrat Typ FG31 in Abbildung 5-29 b) weist eine deutlich höhere Porosität auf. Mikrostrukturell ließen sich zwei unterschiedliche Porengrößen feststellen. Zum einen existieren sehr kleine Poren zwischen den einzelnen versinterten Partikeln wie auch bei Substraten Typ FG02, zum anderen finden sich durch die ausgebrannte Reisstärke auch Poren mit einem Durchmesser von bis zu zehn Mikrometern.

### 5.3.5 Laminierversuche

Durch die Verwendung der in Abschnitt 4.4 vorgestellten Kaliber in der beheizten Laminierringpresse konnte eine zu starke plastische Deformation der Grünfolien wirksam vermieden werden. Die mittels einer Bügelmessschraube bestimmte Dicke des Folienverbundes lag nach der Lamination nur etwa 5% unter der Summe der beiden Substrate. Die Versuche zeigten, dass die Grünfolien erst bei einer Temperatur von 70°C ausreichend erweichen, um sich in der Presse gut zu verbinden. Die besten Ergebnisse nach der Vorsinterung wurden mit 7 MPa Druck gepressten Laminaten erzielt.

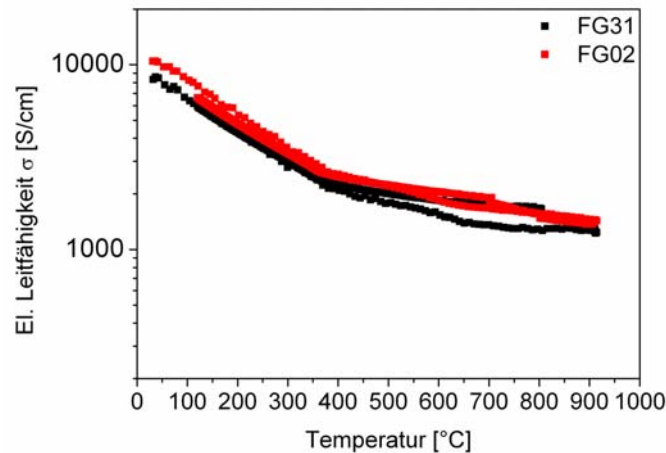


**Abbildung 5-30: Querschliff eines Laminats nach der Vorsinterung bei 1230°C. Die rot gestrichelte Linie zeigt die Grenze von Substrat Typ FG02 (oben, Dicke 300 µm) und Typ FG31 (unten, Dicke 500 µm).**

Abbildung 5-30 zeigt den Querschliff eines vorgesinterten Laminats bestehend aus einem 500 µm dicken Substrat Typ FG31 sowie einem 300 µm dicken Substrat FG02. Die Grenzfläche, an der die beiden Grünfolien laminiert wurden, ist nur noch durch die unterschiedliche Porosität in den beiden Substrattypen zu erkennen. Die Grenzfläche wurde zur Verdeutlichung mit einer rot gestrichelten Linie markiert. Wie auch bei der Vorsinterung der Substrate kam es zur Aufwölbung an den Laminaträndern, wenn die Trägerfolienseite bei der Wärmebehandlung oben lag. Eine Abhängigkeit der Krümmung von der Ausrichtung der beiden verwendeten Grünfolien zueinander konnte jedoch nicht festgestellt werden.

### 5.3.6 Elektrische Leitfähigkeit

Durch den Einsatz von 60 Ma.% NiO in den Pulvermischungen für beide neu entwickelten Foliengießschlicker wurde eine hohe elektrische Leitfähigkeit der endgesinterten und reduzierten Substrate erreicht. Wie in Abbildung 5-31 zu sehen, wiesen beide Substrattypen auch bei einer Temperatur von 900°C noch eine elektrische Leitfähigkeit von über 1000 S/cm auf.



**Abbildung 5-31: Grafische Darstellung der gemessenen elektrischen Leitfähigkeit als Funktion der Zeit.**

Die niedrigere Porosität der Substrate vom Typ FG02 und der damit relativ höhere Teil der leitfähigen Phase Ni in führte nur zu einer geringfügig höheren Leitfähigkeit. Diese Beobachtung stimmt gut mit den Modellvorstellungen in Abschnitt 2.2.2.3 überein, dass nach dem Überschreiten der Perkolationsgrenze die elektrische Leitfähigkeit nur noch geringfügig ansteigt. Unabhängig vom eingesetzten Substrattyp können beide Varianten als Anodensubstrat für die Festoxidbrennstoffzelle verwendet werden.

### 5.3.7 Spezifische Gasdurchlässigkeit und Porosität

Im Vergleich zum standardmäßig verwendeten Coat-Mix<sup>®</sup> Substrat, das ebenfalls untersucht wurde, zeigten die beiden Foliengießsubstrate im endgesinterten und reduzierten Zustand eine sehr niedrige spezifische Gasdurchlässigkeit. Die Messergebnisse aus dem Mittelwert von jeweils zwei Proben zeigt Tabelle 5-11.



**Tabelle 5-11: Übersicht der Messergebnisse der spezifischen Gasdurchlässigkeit der neu entwickelten Anodensubstrate.**

	FG02	FG31	Coat-Mix®
Spezifische Gasdurchlässigkeit $D_s$ [ $\text{cm}^2$ ]	$1,7 \cdot 10^{-11}$	$4,2 \cdot 10^{-11}$	$17,3 \cdot 10^{-11}$

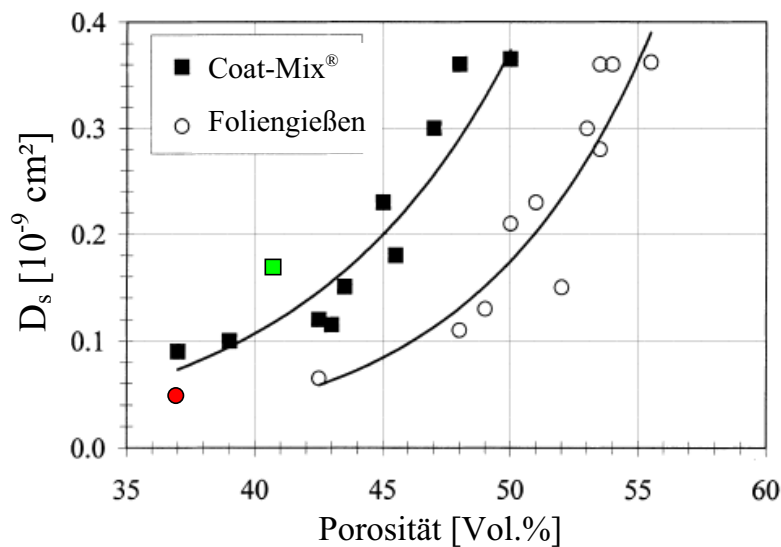
Die Gasdurchlässigkeit der foliengegossenen Substrate ist um etwa eine Größenordnung geringer als die von Coat-Mix® Substraten, was an der niedrigeren Porosität im Substrat und der Mikrostruktur liegt. Zudem ist auch die niedrigere Gasdurchlässigkeit von Substrat Typ FG02 gegenüber Substrat Typ FG31 mit Porosierungsmittel aufgrund der in Abschnitt 5.3.4.3 gezeigten Mikrostrukturen zu erklären. Durch die zusätzlich eingebrachte Porosität in Substraten Typ FG31 wird die spezifische Gasdurchlässigkeit erhöht.

Die gemessenen Dichtewerte sowie die daraus errechnete Porosität der foliengegossenen Substrate Typ FG02 und FG31 sowie einem Coat-Mix® Substrat zum Vergleich durch Pyknometermessungen zeigt Tabelle 5-12.

**Tabelle 5-12: Ergebnisse der Dichte- und Porositätsbestimmung verschiedener Substrate.**

	berechnete Dichte $\rho_{\text{th}}$ [ $\text{g}/\text{cm}^3$ ] [141]	Reindichte $\rho_0$ [ $\text{g}/\text{cm}^3$ ]	Rohdichte $\rho$ [ $\text{g}/\text{cm}^3$ ]	Porosität $\Phi$ [%]
Coat-Mix®	7,1	7,17	4,03	44±1
FG02	7,22	7,24	5,07	30±1
FG31	7,22	7,25	4,52	37±1

Verglichen mit den errechneten Reindichten für die entsprechenden Mischungsverhältnisse der unterschiedlichen Substrate aus der Arbeit von M. Ettlner stimmen die gemessenen Werte aus den He-Pyknometermessungen sehr gut überein [141]. Wie aus den Messungen der spezifischen Gasdurchlässigkeit zu erwarten, liegt die Porosität der foliengegossenen Substrate mit 30 bzw. 37 Vol.% im Vergleich zu Coat-Mix® Substraten niedriger. Vergleicht man die theoretischen Volumenanteile der beiden Grünfolien miteinander, so entspricht die Differenz der Porosität in etwa dem Volumen der Reisstärke in der Grünfolie.



**Abbildung 5-32:** Gemessene spezifische Gasdurchlässigkeit  $D_s$  von verschiedenen Anodensubstraten, die am Forschungszentrum Jülich hergestellt wurden. In der Grafik rot eingezeichnet ist der Messwert von Substrat Typ FG31, grün eingezeichnet der eines aktuellen Coat-Mix® Substrats [29].

D. Simwonis hat in seinen Arbeiten zur Substratentwicklung umfangreiche Messungen zur spezifischen Gasdurchlässigkeit durchgeführt [147]. In Abbildung 5-32 sind zum Vergleich die gemessenen Werte des neu entwickelten Substrats Typ FG31 (roter Kreis) und einem aktuellen Coat-Mix® Substrat (grünes Quadrat) in die Grafik mit eingefügt.

Wie aus der Grafik zu entnehmen, liegen die Messwerte in dem Bereich, der auch bei früheren Untersuchungen verschiedener Substrattypen festgestellt wurde.

### 5.3.8 Mechanische Eigenschaften

Der angedeutete Porengradient in den Substraten Typ FG02 zeigte sich am deutlichsten bei der Bestimmung der charakteristischen Biegebruchspannungen. Da die Rundproben mit definierter Belastungsseite untersucht wurden, konnten Aussagen bezüglich der Festigkeiten beider unterschiedlicher Substratseiten gemacht werden.

Tabelle 5-13 zeigt die Ergebnisse der Bestimmung der charakteristischen Biegebruchspannungen aus den Doppelringbiegeversuchen.

**Tabelle 5-13: Ergebnisse der Festigkeitsuntersuchungen der beiden neu entwickelten Substrate Typ FG02 und FG31. Die Untersuchungen wurden in Abhängigkeit von der Wärmebehandlung (endgesintert oder endgesintert und reduziert) und der Belastungsseite durchgeführt.**

	Festigkeitsuntersuchungen			
	endgesintert		endgesintert und reduziert	
	Char. Biegebruchspannung $\sigma_B$ [MPa]	Weibullmodul $m$	Char. Biegebruchspannung $\sigma_B$ [MPa]	Weibullmodul $m$
FG02 Trägerfolienseite auf Zug (n=10)	153±3	5±2	138±5	8±2
FG02 Trägerfolienseite auf Druck (n=10)	200±10	5±2	176±9	6±2
FG31 Trägerfolienseite auf Zug (n=10)	107±2	18±6	105±5	7±2
FG31 Trägerfolienseite auf Druck (n=10)	119±4	9±3	115±4	10±2

Wie aus den vorangegangenen Untersuchungen zur Mikrostruktur, Porosität und spezifischen Gasdurchlässigkeit zu erwarten war, zeigten die Substrate Typ FG02 ohne Porosierungsmittel eine sehr hohe Festigkeit. Darüber hinaus ist eine deutliche Abweichung der Biegebruchspannung in Abhängigkeit von der Belastungssituation erkennbar. Offensichtlich macht sich der Porengradient, der bei den Untersuchungen der Mikrostruktur erkennbar wurde, bemerkbar.

Die größeren Poren auf der Trägerfolienseite in Abbildung 5-28 b) erniedrigen bei Zugbelastung die Festigkeit. Bei Druckbelastung hat dieser Porengradient keinen Einfluss auf die charakteristische Biegebruchspannung.

Bei den Substraten Typ FG31 wird die niedrigere charakteristische Biegebruchspannung durch die höhere Porosität aufgrund des Porosierungsmittels verursacht. Der Einfluss der Belastungsseite ist vernachlässigbar. Im Gegensatz zu Substrat Typ FG02, bestimmt bei den Substraten Typ FG31 die Porengröße der ausgebrannten Reisstärke die Festigkeit und nicht die Porosität zwischen den Partikeln im Gefüge.

Der Weibullmodul der Substrate Typ FG02 ist relativ niedrig, was eine große Streuung der Einzelfestigkeiten bedeutet. Die Gründe dafür liegen vermutlich in vereinzelt auftretenden Defekten in den Substraten durch Luftblasen oder Agglomerate, die zur Erniedrigung der Festigkeit führen. Verglichen mit den bisher am Forschungszentrum entwickelten und verwendeten Anodensubstraten zeigen die foliengegossenen Substrate Typ FG02 mit einer

charakteristischen Biegebruchspannung von 200 MPa die bislang höchsten erreichten Festigkeiten.

Auch nach der Reduktion der Substrate zu 8YSZ/Ni konnte bei den Proben vom Typ FG02 der Unterschied der mechanischen Eigenschaften in Abhängigkeit von der Belastungsseite festgestellt werden. Obwohl durch die Reduktion der Substrate das Porenvolumen steigt, erhöht die im Gegensatz zu NiO duktile Ni-Phase die Biegebruchspannung, sodass diese nur um circa 10% abnimmt. Bei den Substraten vom Typ FG31 kompensiert das duktile Nickel die Porositätssteigerung praktisch vollständig. Weitere ausführliche Betrachtungen zur Festigkeit insbesondere von Anodencermets für die Festoxidbrennstoffzelle bestehend aus 8YSZ und NiO gibt Radovic [148, 149].

### 5.3.9 Standardisierung foliengegossener Substrate

Im vorangegangenen Abschnitt wurden die beiden Substrattypen ausführlich auf ihre Eignung als Anodensubstrat für Festoxidbrennstoffzellen hin untersucht. Durch den Einsatz von Porosierungsmitteln konnte die Porosität und damit eine große Anzahl an Eigenschaften der Substrate gezielt beeinflusst werden. Vor der Verwendung dieser beiden neu entwickelten Substrate für die Brennstoffzellenherstellung wurden Richtlinien für die Substratherstellung über Foliengießen festgelegt. Neben der Einführung von exakten Einwaage- und Aufbereitungsprotokollen wurden Standardformate für die Grünfolien definiert. Die am häufigsten benötigten Formate am Institut sind Substrate für Einzelzellen 50x50 mm<sup>2</sup> und Substrate für Stackversuche F10 100x100 mm<sup>2</sup> oder CS-Format 147x83 mm<sup>2</sup>. Bei der Dimensionierung der Grünformate wurde der bei VSG-Beschichtungen notwendige unbeschichtete Rand mit eingerechnet. Des Weiteren wurden die Maße so gewählt, dass mögliche Randeffekte von Beschichtungsmethoden die Gleichmäßigkeit der Zellen nicht negativ beeinflussen. Aus diesen Gründen wurde festgelegt, dass im endgesinterten Zustand ein umlaufender Rand von etwa 10 mm als Übermaß vorhanden sein sollte. Zum Teil wurden Radien an den Ecken vorgesehen. Mit dieser Vorgabe und den Ergebnissen der Sinterversuche wurden die in Tabelle 5-14 dargestellten Formate festgelegt.

**Tabelle 5-14: Übersicht der festgelegten Standardmaße im Grünzustand für foliengegossene Substrate. Die Maßangaben der vor- und endgesinterten Bauteile wurden berechnet.**

	Substratformat [mm <sup>2</sup> ]		
	50x50	F10	CS-Format
Maße Grünfolie	82x82 R5	145x145 R10	200x120
Maße vorgesintertes Substrat	75x75	133x133	184x110
Maße Substrat endgesintert	68x68	120x120	166x99
Toleranzen Laserzuschnitt	50x50 ±0,3	99,5x99,5 -0,3	147x83 ±0,2

Die am Institut vorhandene Datenbank, in der die Zellfertigung auf Basis warmgepresster Coat-Mix<sup>®</sup> Substrate protokolliert wird, wurde für foliengegossene Substrate angepasst. Im Laufe der Arbeiten wurde eine Vielzahl an Substraten aus den gegossenen Grünfolien geschnitten, sodass eine statistische Auswertung der aufgenommenen Daten der Substrate möglich wurde. In der folgenden Tabelle werden ausgewählte ermittelte Daten für Substrate Typ FG02 dargestellt (Stand 11.03.2009).

**Tabelle 5-15: Ausgewählte protokollierte Daten von Substraten Typ FG02 aus der Substratherstellung.**

Format	Anzahl	m <sub>Grün</sub> [g]	l <sub>vorgesintert</sub> [mm]	b <sub>vorgesintert</sub> [mm]	m <sub>vorgesintert</sub> [g]	Masseverlust [%]
50x50	214	13,68±0,31	75,77±0,24	75,78±0,21	12,07±0,27	11,71±0,13
F10	320	42,9±0,86	133,96±0,30	134,03±0,30	37,87±0,79	11,80±0,22
CS-Format	102	46,92±0,97	184,04±0,86	110,97±0,50	43,78±0,85	11,81±0,15

Verglichen mit den Ergebnissen aus den Sinterversuchen sowie den thermogravimetrischen Untersuchungen entsprechen die an realen Bauteilen bestimmten Werte den theoretischen Erwartungen. Darüber hinaus ist bei der Vielzahl der Bauteile eine sehr geringe Standardabweichung der Messwerte festzustellen. Da die Substrate aus verschiedenen Abgüssen gewonnen wurden, zeigt sich auch hier die sehr gute Reproduzierbarkeit des Foliengießens mit dem neu entwickelten Schlicker Typ FG02.

Ähnliches gilt auch für die aufgenommenen Daten für Substrate Typ FG31 mit Reisstärke als Porosierungsmittel in Tabelle 5-16.

**Tabelle 5-16: Ausgewählte protokollierte Daten von Substraten Typ FG31 aus der Substratherstellung.**

Format	Anzahl	m <sub>Grün</sub> [g]	l <sub>vorgesintert</sub> [mm]	b <sub>vorgesintert</sub> [mm]	m <sub>vorgesintert</sub> [g]	Masseverlust [%]
50x50	186	13,92±0,19	75,61±0,43	75,65±0,39	11,51±0,13	18,71±0,16
F10	222	43,47±0,58	133,96±0,30	134,03±0,30	36,02±0,38	18,70±0,12
CS-Format	38	50,88±0,69	183,36±0,33	110,50±0,21	41,58±0,57	18,53±0,29

Die Reproduzierbarkeit der Substratherstellung kann für beide entwickelten Substrattypen als sehr gut bezeichnet werden. Aussagen bezüglich der Dicke der Substrate können nur indirekt über die Bauteilmasse gemacht werden. Unter der Annahme, dass die Dichte der Grünfolien konstant ist, ergibt eine konstante Probenmasse bei festgelegten Abmessungen auch eine gleichbleibende Probendicke. Die exakte Dicke der Substrate im Grünzustand kann nicht direkt bestimmt werden, da beispielsweise die Benutzung einer Bügelmessschraube bei falscher Anwendung zu irreparablen plastischen Deformationen der grünen Substrate führen kann, wenn der Messkopf in die polymere Matrix eindringt. Der Messwert ist damit abhängig von der Kraft, mit der die Messstempel zusammen gedrückt werden. Auf die Messung der Dicke im Grünzustand wurde daher verzichtet.

### 5.3.10 Fazit Substratcharakterisierung

Die beiden unterschiedlichen Substrate Typ FG02 ohne Porosierungsmittel und Typ FG31 mit Reisstärke als Porosierungsmittel wurden im vorangegangenen Abschnitt umfassend charakterisiert. Die geforderten Eigenschaften der Substrate wie eine erhöhte Festigkeit, elektronische Leitfähigkeit oder Laminierbarkeit konnten erfolgreich nachgewiesen werden. Im Vergleich zu früheren Substratentwicklungen ist die Porosität der foliengegossenen Substrate mit 30 bzw. 37 Vol.% im endgesinterten und reduzierten Zustand relativ niedrig. Da die Substrate mit einer Dicke von etwa 500 µm im endgesinterten Zustand sehr dünn gegenüber den bisher verwendeten Coat-Mix<sup>®</sup> Substraten sind, wird jedoch eine hohe Festigkeit der Bauteile benötigt. Ob die niedrige Porosität sich negativ auf die Zelleistung auswirkt, wird sich bei der elektrochemischen Charakterisierung in Abschnitt 5.5 zeigen.

Durch die Festlegung von Standardformaten für die Zellherstellung sowie die Definition von Probenorientierung, Auflageseite und Temperaturprogramm kann die reproduzierbare Herstellung foliengegossener Substrate für die Festoxidbrennstoffzelle garantiert werden.

## 5.4 Herstellung von Halbzellen

### 5.4.1 Halbzellen mittels Vakuumschlickergießen

Die ersten Halbzellen auf Basis der neu entwickelten Foliengießsubstrate wurden mit dem derzeitigen Standardbeschichtungsverfahren VSG hergestellt. Zur Vergleichbarkeit der Ergebnisse mit den Jülicher Standardzellen basierend auf warmgepressten Coat-Mix<sup>®</sup> Substraten wurden die Schichtdicken für Anoden- (7 µm) und Elektrolytschicht (10 µm) nicht verändert. Die zur Berechnung des benötigten Suspensionsvolumens notwendige Schrumpfung der Substrate bei der Elektrolytsinterung wurde aus den Sinterversuchen übernommen. Durch die auftretende Krümmung der Substrate bei der Sinterung auf der Luftseite wurden alle verwendeten Substrate auf der Trägerfolienseite bei 1230°C vorgesintert. Für die vorhandene Kautschukform wurden die Grünfolien entsprechend zurechtgeschnitten, damit Substrate ohne Zuschnitt im vorgesinterten Zustand verwendbar waren.

#### 5.4.1.1 Hergestellte Probenserien

Aus der Verwendung der beiden Substrattypen und der beiden unterschiedlichen Beschichtungsseiten ergaben sich vier verschiedene Möglichkeiten, Halbzellen herzustellen. Die hergestellten Varianten zeigt Tabelle 5-17.

**Tabelle 5-17: Übersicht der hergestellten Halbzellen mit Schichten über VSG-Beschichtung.**

	<b>Substrat Typ</b>	<b>Beschichtungsseite</b>
VSG_01	FG02	Trägerfolienseite
VSG_02	FG02	Luftseite
VSG_03	FG31	Trägerfolienseite
VSG_04	FG31	Luftseite

Nach der Beschichtung mit Anodenschicht wurden die Proben mit der Schicht nach oben bei 1000°C wärmebehandelt, bevor die Beschichtung mit Elektrolytsuspension vorgenommen wurde. Bei den Beschichtungsversuchen stellte sich heraus, dass die Verwendung einer weichen durchlässigen Unterlage auf der Beschichtungseinrichtung aus Edelstahl den Ausschuss durch Brechen von Substraten verringert. Kleine Unebenheiten in den nur vorgesinterten und damit leicht zerbrechlichen Substraten führen beim Anlegen des Unterdruckes zu hohen lokalen Spannungen in den Proben und damit zum Bruch. Eine weiche Unterlage verteilte diese Belastung auf einen größeren Bereich, sodass die

Substrate nicht brachen. Eine weitere Fehlerursache für das Versagen der Substrate war deren Unebenheit nach der Vorsinterung. Auch wenn die Auflageseite während der Vorsinterung vorgeschrieben war, konnten wie in Abbildung 5-33 gezeigt bei manchen Proben Aufbiegungen an den Ecken festgestellt werden. Die Defekte wurden durch plastische Deformation der Substrate im Grünzustand entweder durch das Ablösen von der polymeren Trägerfolie oder durch das Auflegen der Proben auf die Sinterunterlagen hervorgerufen.



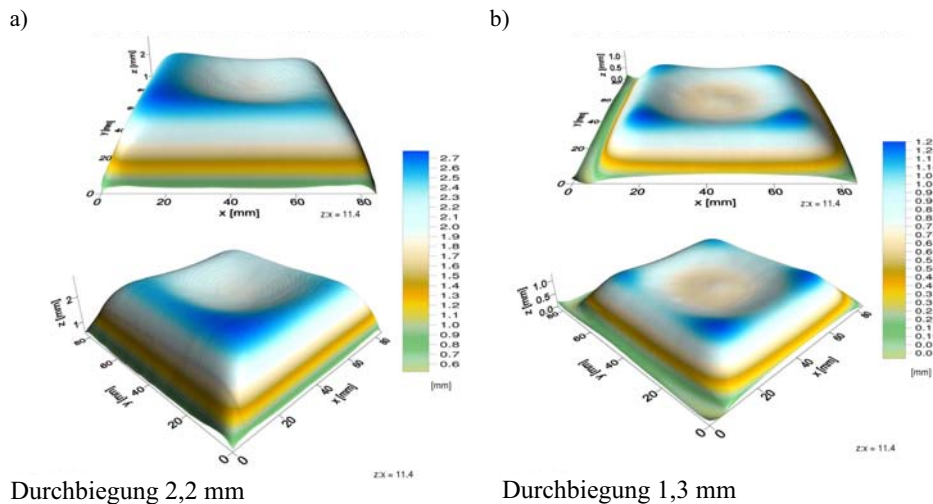
**Abbildung 5-33: Aufgebogene Ecke eines Substrats Typ FG02 nach der Vorsinterung, hervorgerufen durch plastische Deformation im Grünzustand.**

Nach der Identifizierung der Defektursache wurde bei den kritischen Bearbeitungsschritten auf die Ebenheit der Grünfolien besonders geachtet, sodass derartige Fehler nicht mehr auftraten.



#### 5.4.1.2 Ergebnisse Topographiemessungen

Nach der Beschichtung mit 8YSZ Pulver wurden die Proben ohne Bügelschritt bei 1400°C 5 h gesintert. Die Topographiemessung der Probenserien auf Basis von Substrat Typ FG02 zeigt Abbildung 5-34.

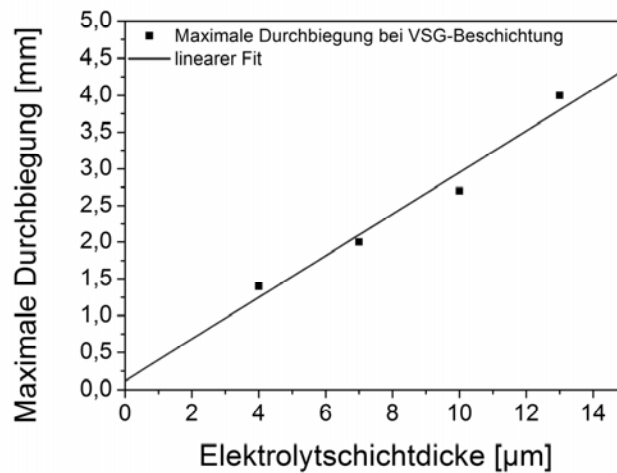


**Abbildung 5-34: Durchbiegungsmessungen von Halbzellen auf Substrat Typ FG02 mit VSG-Beschichtungen nach der Elektrolytsinterung, in Abbildung a) Beschichtungen auf der Luftseite, in b) Beschichtungen auf der Trägerfolienseite.**

Nach der Sinterung waren die Proben, die auf der Luftseite beschichtet wurden, mit einer maximalen Verbiegung von 2,2 mm in Abbildung 5-34 a) etwa doppelt so stark deformiert wie die Proben, deren Schichten auf der Trägerfolienseite aufgebracht wurden (1,3 mm maximale Durchbiegung).

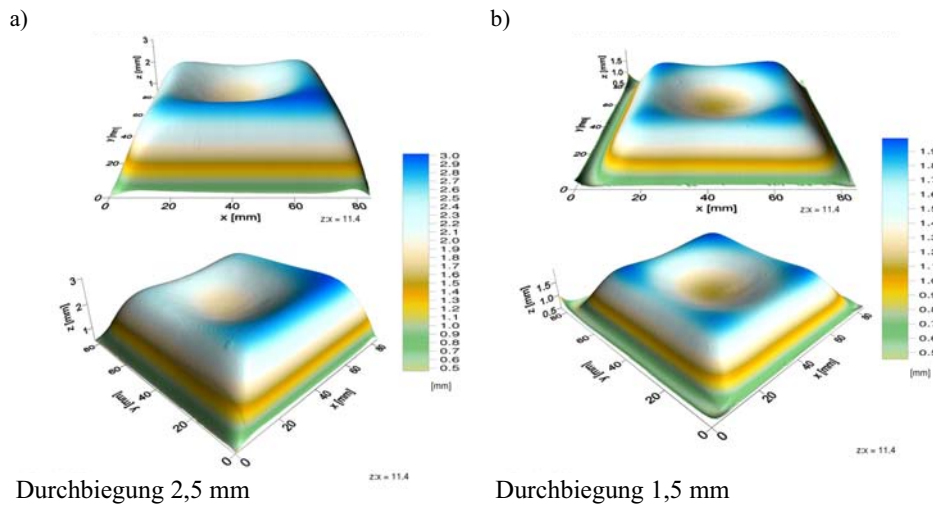
Aus den Arbeiten von R. Mücke ist bekannt, dass es bei der Elektrolytsinterung und insbesondere bei der Abkühlung zur Ausbildung von großen Druckspannungen in der Elektrolytschicht kommt, da die Sinteraktivitäten von Elektrolytschicht und Substrat unterschiedlich sind [133]. Da es bei der Sinterung des reinen Substrates je nach Sinterauflage-seite bereits zu Krümmungserscheinungen kommt, werden diese bei einer zusätzlichen Schicht verstärkt bzw. verringert. Zusätzlich hat die Dicke der Elektrolytschicht einen großen Einfluss auf die maximale Durchbiegung der Zellen. Zusätzlich zu Serie VSG\_01 wurden daher Proben mit unterschiedlicher Elektrolytschichtdicke hergestellt und ebenfalls topographisch vermessen. Aus der Darstellung in Abbildung 5-35 lässt sich erkennen, dass zumindest bei kleinen

Schichtdicken (4-13  $\mu\text{m}$ ) im Vergleich zur Substratdicke (500  $\mu\text{m}$ ) ein linearer Zusammenhang zwischen Schichtdicke und Verbiegung besteht. Ausführliche Betrachtungen zur Bestimmung der Verbiegungen beim Kosintern von Schichtverbunden unter Berücksichtigung materialspezifischer Parameter gibt Mücke [133]. Aus dem entwickelten Modell lässt sich auch die Verbiegung in Abhängigkeit von der Schichtdicke berechnen. Zusätzlich wurden von Malzbender et. al. Studien zu den auftretenden Spannungen im Schichtverbund der Festoxidbrennstoffzelle durchgeführt [150].



**Abbildung 5-35:** Ergebnisse der Versuchsreihe mit Halbzellen basierend auf Substrat Typ FG02 und deren maximaler Verbiegung bei der Elektrolytsinterung in Abhängigkeit von der Schichtdicke des durch VSG aufgebrauchten Elektrolyten.

Ein ähnliches Verhalten war bei den Probenreihen VSG\_03 und VSG\_04 mit Substraten Typ FG31 erkennbar. Die geringfügig höhere Sinterschrumpfung vom vor- zum endgesinterten Zustand verglichen mit Substrat Typ FG02 führte zu einer noch höheren Aufbiegung der Halbzellen bei der Elektrolytsinterung. Bei den auf der Luftseite beschichteten Substraten in Abbildung 5-36 a) trat eine maximale Verbiegung von 2,5 mm auf. Da auch bei der Verwendung der poröseren Substrate Typ FG31 in Abbildung 5-36 b) die Verbiegung auf der Trägerfolienseite mit 1,5 mm niedriger war, wurde die Trägerfolienseite der Grünfolien als standardmäßig zu verwendende Beschichtungsseite festgelegt.



**Abbildung 5-36: Durchbiegungsmessungen von Halbzellen auf Substrat Typ FG31 mit VSG-Beschichtungen nach der Elektrolytsinterung, in Abbildung a) Beschichtungen auf der Luftseite, in b) Beschichtungen auf der Trägerfolienseite.**

Bei allen hergestellten Proben fiel auf, dass die Überhöhung im Zentrum der Probe immer eingefallen war, obwohl aus den Überlegungen zur Auswirkung unterschiedlicher Sinteraktivitäten und Ausdehnungen eine kalottenförmige Verbiegung zu erwarten wäre. Durch das Eigengewicht und die bei 1400°C relativ hohe plastische Verformbarkeit fallen die ursprünglich kalottenförmig gebogenen Halbzellen zum Teil wieder in sich zusammen.

#### 5.4.1.3 Schichtcharakterisierung

Die Untersuchung der Mikrostruktur der vier Probenreihen in Abbildung 5-37 a) bis d) zeigte deutlich die hohe Dickengenauigkeit des Beschichtungsverfahrens. Aus den REM-Aufnahmen wurde die Dicke der Elektrolytschicht mit circa 11  $\mu\text{m}$ , die der Anodenschicht mit circa 8  $\mu\text{m}$  bestimmt. Beim Vergleich der Serien VSG\_01 und VSG\_02 mit Substrat Typ FG02 erkennt man den Porengrößengradienten von Trägerfolienseite in a) zur Luftseite in b).

Gut zu erkennen ist auch die sehr dicht gesinterte Anodenschicht, die etwas dünner als der im Bild hell dargestellte Elektrolyt ist. Die Mikrostruktur der Elektrolytschicht zeigt praktisch keine offene Porosität, die Verdichtung ist ebenfalls sehr hoch.

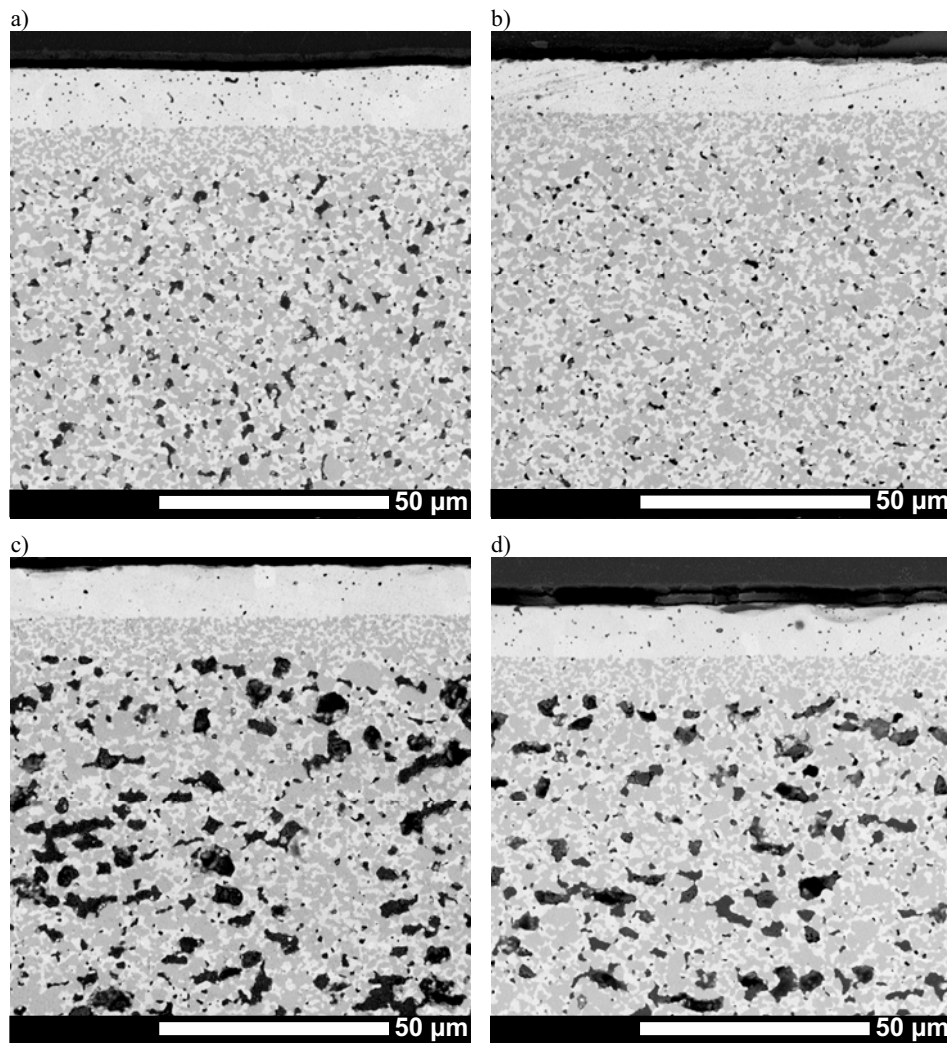


Abbildung 5-37: REM-Aufnahmen im Materialkontrast von Querschliffen aus den gesinterten Halbzellen mit VSG-Beschichtungen der Serie a) VSG\_01, b) VSG\_02, c) VSG\_03 und d) VSG\_04.

#### 5.4.1.4 Ergebnisse Leckratenbestimmung

Die nach der Topographiemessung gebügelten Halbzellen wurden auf Endmaß konfektioniert, bevor die flächenspezifische Leckrate bestimmt wurde. Wie nach den Aufnahmen der Mikrostruktur zu erwarten war, lag die errechnete flächenspezifische Leckrate der beiden Probenserien VSG\_01 und VSG\_02 in Tabelle 5-18 weit unterhalb des maximal zulässigen Grenzwertes von  $2 \cdot 10^{-5}$  (hPa·dm<sup>3</sup>)/(cm<sup>2</sup>·s), da aufgrund der starken Verdichtung bereits die Substratstruktur eine Durchströmung mit dem Messgas erschwert.

Im Gegensatz zu den beiden Probenserien mit dem Substrat Typ FG31 ist auch keine Abhängigkeit der Leckrate von der beschichteten Substratseite erkennbar.

**Tabelle 5-18: Errechnete spezifische He-Leckrate der vier Probenserien mit VSG-Beschichtungen.**

	Flächenspezifische He-Leckrate $L_{\text{spez.}} [(\text{hPa}\cdot\text{dm}^3)/(\text{cm}^2\cdot\text{s})]$		
	Probe 1	Probe 2	Probe 3
VSG_01	$4,7\cdot 10^{-7}$	$6,6\cdot 10^{-8}$	
VSG_02	$6,6\cdot 10^{-8}$	$3,5\cdot 10^{-8}$	$8,7\cdot 10^{-9}$
VSG_03	$4,4\cdot 10^{-6}$	$8,1\cdot 10^{-6}$	$1,0\cdot 10^{-6}$
VSG_04	$2,6\cdot 10^{-5}$	$6,5\cdot 10^{-5}$	$5,0\cdot 10^{-5}$

Während die Probenserie VSG\_03 mit spezifischen Leckraten im Bereich von  $10^{-6}$  noch innerhalb des maximal zulässigen Wertes lag, zeigten die Proben aus Serie VSG\_04, bei welchen Anoden- und Elektrolytschicht auf der Luftseite aufgebracht wurden eine hohe Leckage. Der für Jülicher Festoxidbrennstoffzellen festgelegte Maximalwert von  $2\cdot 10^{-5}$   $(\text{hPa}\cdot\text{dm}^3)/(\text{cm}^2\cdot\text{s})$  wurde knapp überschritten.

#### 5.4.1.5 Fazit Halbzellen über VSG-Beschichtungen

Für die Herstellung von Halbzellen mittels Vakuumschlickergießen wurde aus den Erkenntnissen dieser Versuche festgelegt, dass die auf der Trägerfolienseite vorgesinternten Substrate auch auf dieser Seite beschichtet werden. Plastische Deformationen im Grünzustand der Substrate führen zu Unebenheiten, die beim anschließenden Beschichtungsprozess zum Versagen der Bauteile führen. Bei der Beschichtung ist darauf zu achten, dass möglichst eine weiche Unterlage auf der VSG-Apparatur verwendet wird, um die zerbrechlichen Substrate zu schützen. Durch die Beschichtung der Trägerfolienseite der Substrate kann eine ausreichende Dichtigkeit der Proben sowie eine verringerte Durchbiegung bei der Elektrolytsinterung erreicht werden. Durch die Vorsinterung beider Substrattypen wird eine ausreichende Porosität für die erfolgreiche Beschichtung erzeugt. Die Schrumpfung der Substrate während der Elektrolytsinterung begünstigt die Verdichtung der Elektrolytschicht.

## 5.4.2 Halbzellen mittels Siebdruck

### 5.4.2.1 Hergestellte Probenserien

Bei der Herstellung von Halbzellen über siebgedruckte Schichten wurde die Möglichkeit, die Trägerfolienseite bzw. die Luftseite der Substrate zu beschichten, um die Option der Wärmebehandlung der Anodenschicht vor der Beschichtung mit Elektrolytpaste erweitert. Wie bereits in Kapitel 4.5 erwähnt, müssen durch Siebdrucken aufgebraachte Schichten nicht zwingend entbindert werden, um die nächste Schicht applizieren zu können. Daher wurden auch Zellen hergestellt, bei welchen der bei VSG-Beschichtungen notwendige Wärmebehandlungsschritt nach dem Aufbringen der Anodenschicht weggelassen wurde. Die hergestellten Probenserien zeigt Tabelle 5-19.

**Tabelle 5-19: Übersicht der hergestellten Halbzellen mit Schichten über Siebdruck.**

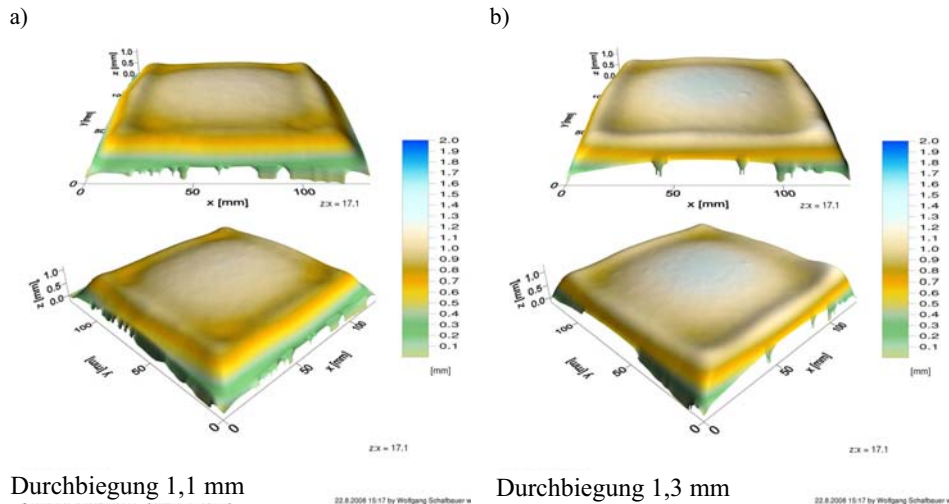
	Substrat Typ	Beschichtungsseite	Wärmebehandlung Anodenschicht
SD_01	FG02	Trägerfolienseite	Ja
SD_02	FG02	Trägerfolienseite	Nein
SD_03	FG31	Trägerfolienseite	Ja
SD_04	FG31	Trägerfolienseite	Nein
SD_05	FG02	Luftseite	Ja
SD_06	FG02	Luftseite	Nein
SD_07	FG31	Luftseite	Ja
SD_08	FG31	Luftseite	Nein

### 5.4.2.2 Ergebnisse Topographiemessungen

Nach dem Bedrucken mit Anodenschichtpaste und der Siebdruckpaste für die Elektrolytschicht wurden die Proben bei 1400°C und 5 h ohne Bügelschritt gesintert und topographisch vermessen. Im Vergleich zu den Halbzellen mit VSG-Beschichtungen war die maximale Verbiegung zum Teil deutlich geringer. Die Tendenz, dass die Proben mit den funktionalen Schichten auf der Luftseite eine höhere Verbiegung aufweisen, konnte auch bei den Serien mit siebgedruckten Schichten beobachtet werden.

Abbildung 5-38 zeigt den Vergleich der auf den beiden unterschiedlichen Seiten siebgedruckten Halbzellen auf Substrat Typ FG02 mit kalzinierter Anodenschicht. Auch bei den siebgedruckten Halbzellen ist die Aufwölbung im Randbereich am größten,

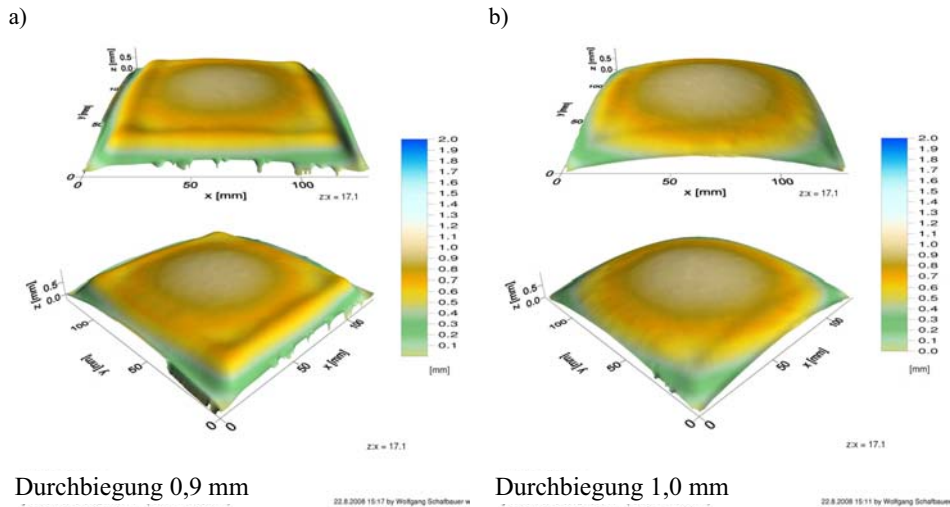
während durch das Eigengewicht die Proben eine stärkere Verbiegung in der Probenmitte verhindert wird.



**Abbildung 5-38: Vergleich der Topographie siebgedruckter Halbzellen auf Substrat Typ FG02 mit den funktionalen Schichten a) auf der Trägerfolienseite (SD\_01) und b) auf der Luftseite (SD\_05).**

Durch den Wegfall der Entbinderung der Anodenschicht vor der Beschichtung mit Elektrolytpaste verringerte sich die maximale Aufwölbung der Halbzelle zudem. Die geringste Verbiegung von Halbzellen auf Substrattyp FG02 konnte mit weniger als einem Millimeter bei den Proben der Serie SD\_02, wie in Abbildung 5-39 a), erzielt werden.

Parallel zu den Sinterversuchen ohne Bügelschritt wurden aus jeder Serie auch Halbzellen während der Elektrolytsinterung gebügelt. Bei allen Probenserien konnte festgestellt werden, dass sich die maximale Verbiegung der Proben nicht wesentlich veränderte. Durch den Bügelschritt konnte jedoch die Topographie der Halbzellen hin zu einer kalottenförmigen Verbiegung verändert werden. Abbildung 5-39 zeigt im Vergleich eine ungebügelte und eine gebügelte Halbzelle. Es ist davon auszugehen, dass die Einebnung der Randeffekte durch den Bügelschritt Vorteile bei der Verbaubarkeit in Stacks aber auch bei der notwendigen Einspannung für die Konfektionierung bringt. Für die Herstellung von Halbzellen mit siebgedruckten Schichten wurde daher weiterhin der Bügelschritt bei der Sinterung der Elektrolytschicht empfohlen.

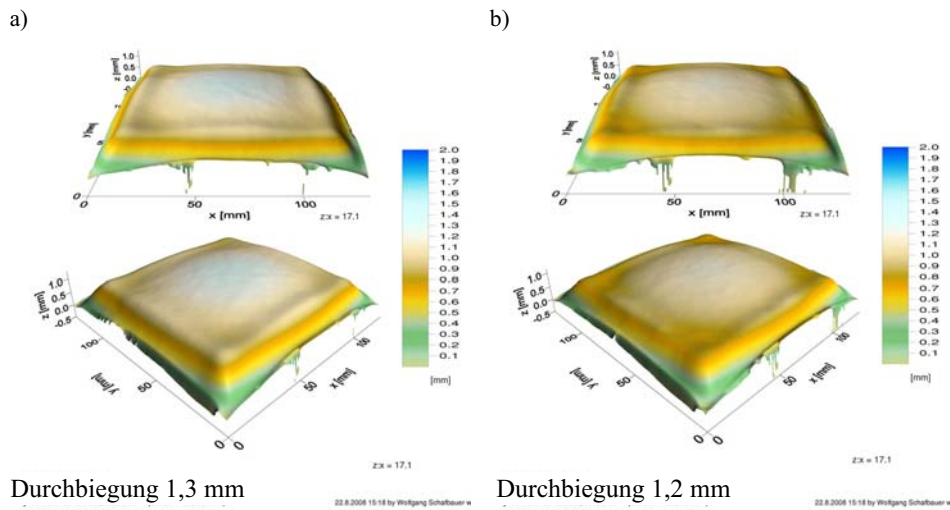


**Abbildung 5-39: Topographiefnahmen von Halbzellen auf Substrat Typ FG02 mit siebgedruckten Schichten auf der Trägerfolienseite, Anodenschicht nicht kalziniert (SD\_02), in a) ungebügelt, in b) gebügelt.**

Wie auch schon bei den Beschichtungsversuchen über VSG wurde aufgrund der stärkeren Sinterschrumpfung der Substrate Typ FG31 bei der Elektrolytsinterung eine größere Verbiegung der Halbzellen festgestellt. Bei der Betrachtung aller vier Probenreihen mit den poröseren Substraten TypFG31 war die maximale Verbiegung bei Serie SD\_04 mit auf der Trägerfolienseite beschichteten Proben mit unkalziniertes Anodenschicht am geringsten. Abbildung 5-40 zeigt die unterschiedlich stark ausgeprägte Krümmung der Halbzellen, wenn die Anodenschicht a) kalziniert oder b) nicht kalziniert wurde.

Analog zu den Halbzellen auf Substrattyp FG02 können durch zusätzliches Bügeln die Überhöhungen am Rand eingeebnet werden. Die maximale Durchbiegung nach der Sinterung mit Bügelschritt betrug circa 1 mm bei den 134x134 mm<sup>2</sup> großen Halbzellen.

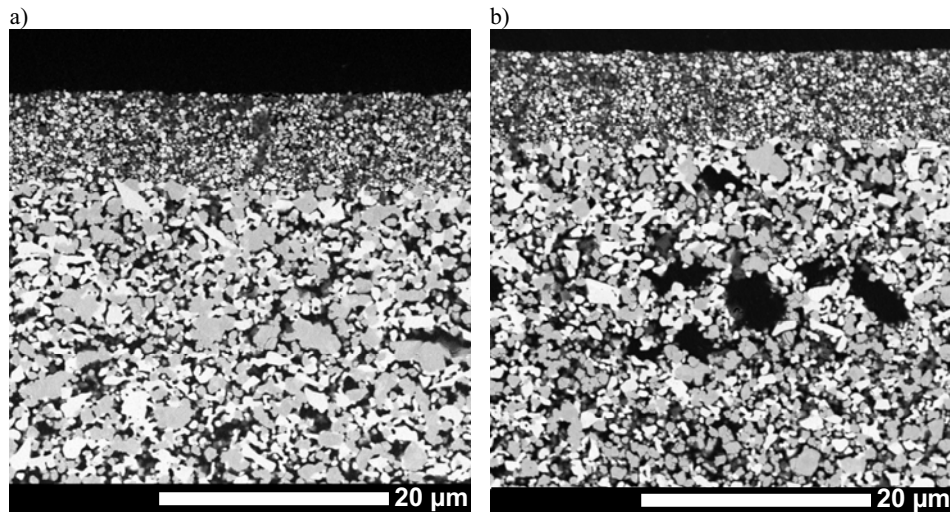




**Abbildung 5-40: Vergleich der Topographiemessungen von auf der Trägerfolienseite siebgedruckten Halbzellen auf Substrat Typ FG31 mit a) kalzinierter (SD\_03) und b) unkalzinierter Anodenschicht (SD\_04) nach der Elektrolytsinterung.**

#### 5.4.2.3 Schichtcharakterisierung

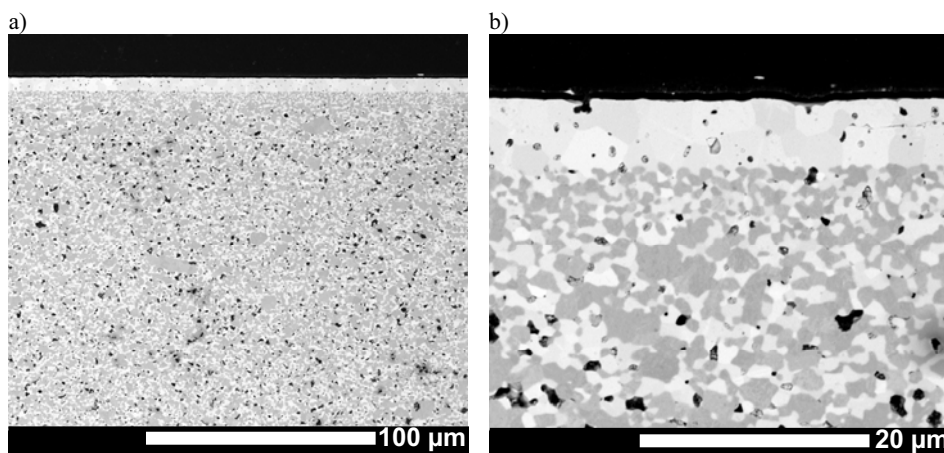
Nach dem Bedrucken der 145x145 mm<sup>2</sup> großen Substrate mit Siebdruckpaste wurde die Schichtdicke der Anodenschicht nach der Kalzination bei 1000°C für eine Stunde an den Probenreihen SD\_01 und SD\_03 durch REM-Aufnahmen bestimmt.



**Abbildung 5-41: REM-Aufnahmen von Querschliffen der siebgedruckten, kalzinierten Anodenschicht auf a) Substrat FG02 (SD\_01), b) Substrat FG31 (SD\_03).**

Anhand der REM-Aufnahmen in Abbildung 5-41 ist die entbinderte aufgedruckte Anodenschicht mit einer Dicke von etwa 8  $\mu\text{m}$  auf den beiden verschiedenen Substrattypen gut zu erkennen. Die feinkörnige Anodenschicht ist für die hohe elektrochemische Aktivität auf der Anodenseite notwendig.

Durch die REM-Aufnahmen der siebgedruckten Schichten konnte festgestellt werden, dass das verwendete Siebdrucksieb mit einer theoretischen Nassschichtdicke von 31  $\mu\text{m}$  zu einer Schichtdicke von circa sechs Mikrometern im endgesinterten Zustand führt.



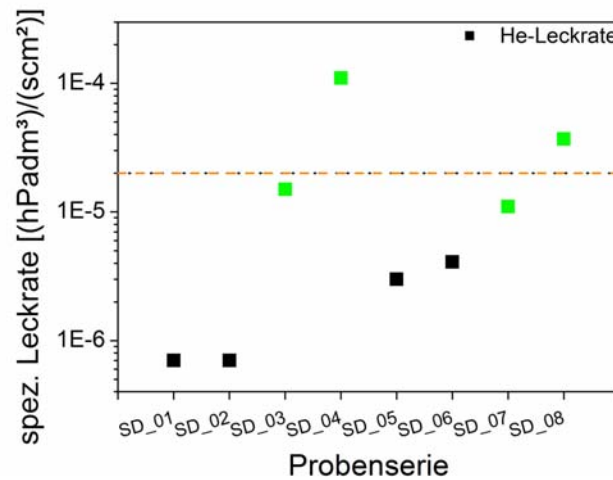
**Abbildung 5-42: REM-Aufnahmen von siebgedruckten Halbzellen auf Substrat Typ FG02, Beschichtung auf Trägerfolienseite in unterschiedlicher Vergrößerung.**

In der Übersichtsaufnahme in Abbildung 5-42 a) ist die homogene Schichtdicke über den gesamten Bildbereich gut erkennbar. In der Detailaufnahme wird deutlich, dass die aufgebrauchte Anodenschicht bei der Kosinterung der Halbzelle sehr stark verdichtet. Die nach dem Binderausbrand in Abbildung 5-41 noch circa 8  $\mu\text{m}$  dicke hochporöse Schicht schrumpft dabei sehr stark. Verglichen mit den Schichtdicken, die über VSG hergestellt wurden, waren die siebgedruckten Schichten mit jeweils etwa 5 - 6  $\mu\text{m}$  nur etwa halb so dick.

#### 5.4.2.4 Ergebnisse Leckratenbestimmung

Nach dem Bügeln und Laserschneiden auf 50x50  $\text{mm}^2$  große Bauteile wurden die siebgedruckten Halbzellen ebenfalls dem He-Lecktest unterzogen. In Abbildung 5-43 sind die Mittelwerte der He-Leckrate für die verschiedenen Probenreihen dargestellt. Die

gestrichelte Linie markiert den Grenzwert für die maximale Leckrate. In der Grafik grün eingezeichnet sind die Serien mit Substrat Typ FG31.



**Abbildung 5-43:** Grafische Darstellung der Mittelwerte der spezifischen He-Leckrate der acht hergestellten Probenserien mit siebgedruckten Schichten. Die Farbe gibt an, ob es sich um Substrat Typ FG02 (schwarz) oder FG31 (grün) handelt.

Aus den Untersuchungen zur Leckrate ging hervor, dass die siebgedruckten Halbzellen auf Substrat FG31 nicht ausreichend dicht waren, während die Halbzellen auf Substrat FG02 den zulässigen Höchstwert im Durchschnitt um eine Größenordnung unterschritten. Zudem zeigten die Probenserien, bei welchen die Anodenschicht nicht kalziniert wurde, eine tendenziell höhere spezifische Leckrate (SD\_02, \_04, \_06 und \_08).

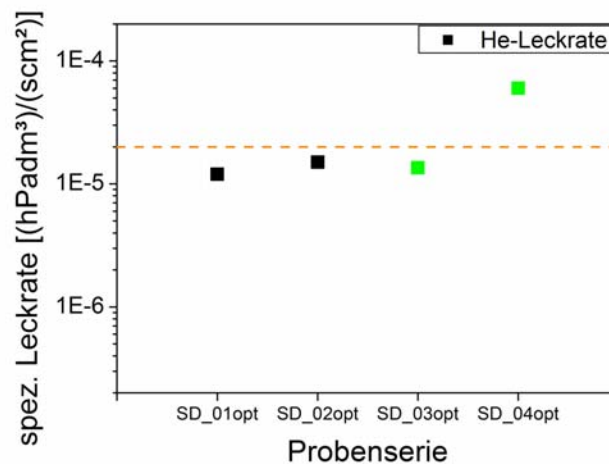
Während der Beschichtungsversuche wurden neue Siebdruckpasten entwickelt, bei welchen das verwendete Elektrolytpulver mit einer optimierten Herstellungsrouten zu Pasten verarbeitet wurde. Die Untersuchungen von R. Mücke haben gezeigt, dass die spezifische Leckrate im Wesentlichen durch lokale Defekte in der Elektrolytschicht bestimmt wird [133]. Durch die Herstellung der Pasten unter staubarmen Bedingungen soll die Anzahl der Defekte in den einzelnen Schichten minimiert werden.

Mit den optimierten Siebdruckpasten wurden ebenfalls vier Probenserien hergestellt, die Tabelle 5-20 zeigt.

**Tabelle 5-20: Übersicht der hergestellten Probenserien mit optimierten Siebdruckpasten für Anoden- und Elektrolytschicht.**

	Substrattyp	Beschichtungsseite	Wärmebehandlung Anodenschicht
SD_01opt	FG02	Trägerfolienseite	Ja
SD_02opt	FG02	Trägerfolienseite	Nein
SD_03opt	FG31	Trägerfolienseite	Ja
SD_04opt	FG31	Trägerfolienseite	Nein

Durch die Verwendung der gleichen Pastenrezeptur, Siebdruckparameter und Drucksiebe wurde auf die Mikrostrukturcharakterisierung dieser Probenserien vor den Einzelzellmessungen verzichtet.



**Abbildung 5-44: Grafische Darstellung der Mittelwerte der spezifischen He-Leckrate der vier hergestellten Probenserien mit optimierten Siebdruckpasten. Die Farbe gibt an, ob es sich um Substrat Typ FG02 (schwarz) oder FG31 (grün) handelt.**

Trotz unveränderter Beschichtungsschritte war die gemessene Leckrate der Halbzellen mit optimierten Siebdruckpasten auf Substraten Typ FG02 zum Teil deutlich schlechter. Die Halbzellen auf Basis der Substrate Typ FG31 zeigten jedoch ähnliche bis leicht verringerte Leckraten.

#### 5.4.2.5 Festigkeitsuntersuchungen

Aus der Halbzellenfertigung wurden für Festigkeitsuntersuchungen Rundproben beider Substrattypen entnommen. Die Herstellungsrouten der untersuchten Proben entsprach dabei den Serien SD\_01 für Substrat Typ FG02 bzw. SD\_03 für Substrat Typ FG31, die Anodenschicht wurde also vor dem Bedrucken mit Elektrolytpaste kalziniert.

**Tabelle 5-21: Ergebnisse der Doppelring-Biegeversuche an siebgedruckten Halbzellen in Abhängigkeit von der Belastung und vom verwendeten Substrattyp bei Raumtemperatur.**

	Festigkeitsuntersuchungen	
	Halbzellen endgesintert	
	Char. Biegebruchspannung $\sigma_B$ [MPa]	Weibullmodul m
SD_01 Substratseite auf Zug (n=5)	161±10	18
SD_01 Elektrolytseite auf Zug (n=5)	161±10	
SD_03 Substratseite auf Zug (n=10)	89±11	9
SD_03 Elektrolytseite auf Zug (n=10)	92±18	6

Die charakteristische Biegebruchspannung der siebgedruckten Halbzellen auf der Basis von Substrat Typ FG02 zeigten keine Unterschiede in Abhängigkeit von der auf Zug belasteten Seite. Da die Elektrolytschicht auf der poröseren und weniger dichten Trägerfolienseite aufgebracht ist, scheint die Anisotropie der Substrate durch die Schichten kompensiert worden zu sein. Mit etwa 160 MPa konnte eine sehr hohe Festigkeit der Halbzellen erreicht werden. Im Vergleich zu den charakteristischen Biegebruchspannungen der reinen Substrate liegen die Werte für die Halbzellen in etwa dazwischen. Durch die geringe Probenanzahl und die Zusammenlegung der beiden Probenserien besitzt der sehr hohe Weibullmodul von  $m=18$  nur eine begrenzte Aussagekraft über die Zuverlässigkeit der Halbzellen.

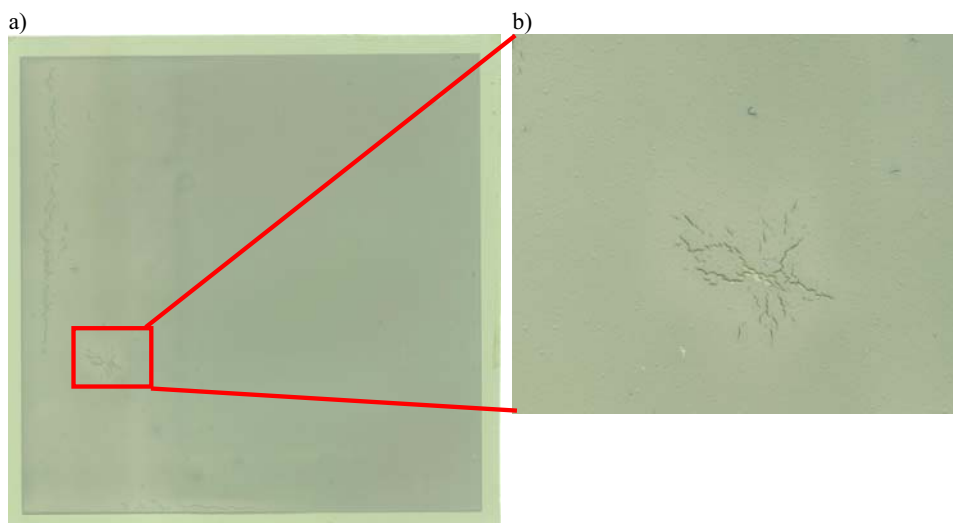
Bei den Halbzellen basierend auf dem poröseren Substrat Typ FG31 lag die charakteristische Biegebruchspannung unter den Werten der reinen Substrate. Wie auch bei den mechanischen Untersuchungen der Substrate in Abschnitt 5.3.8 konnten keine unterschiedlichen Festigkeitskennwerte in Abhängigkeit von der Belastungsseite festgestellt werden. Mit einer durchschnittlichen charakteristischen Biegebruchspannung von circa 90 MPa ist die Festigkeit der Halbzellen gegenüber den Halbzellen basierend auf

Substraten Typ FG02 recht niedrig, im Vergleich zu warmgepressten Coat-Mix® Substraten (60 MPa) jedoch immer noch deutlich höher.

#### 5.4.2.6 Siebdruck auf Grünfolie

Nach der Herstellung von siebgedruckten Halbzellen auf vorgesinterten Substraten wurde der Vorteil des Siebdrucks gegenüber VSG genutzt, auch unporöse Grünfolien beschichten zu können.

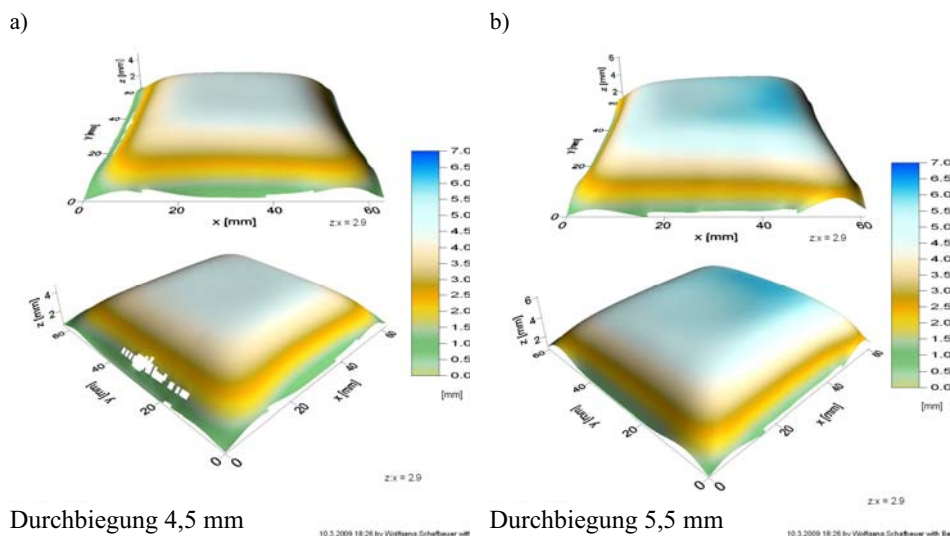
Dazu wurden Grünfolien Typ FG02 mit Anodenschichtpaste und anschließend mit Elektrolytpaste bedruckt und bei Temperaturen von 1350°C bis 1400°C gesintert. Nach der Trocknung der Anodenschichtpaste wurde auf allen 20 Proben ein Rissmuster detektiert. Durch eine Vertiefung im Vakuumansaugtisch wird im Bereich der Risse deutlich mehr Siebdruckpaste aufgerakelt. Die größere Schichtdicke führte zu erhöhten Trocknungsspannungen, die durch Trocknungsrisse abgebaut wurden. Abbildung 5-45 zeigt das Rissmuster auf den Grünfolien.



**Abbildung 5-45: a) Aufnahme der siebgedruckten Anodenschicht auf Grünfolien Typ FG02 (76x76 mm<sup>2</sup>), b) Detailvergrößerung.**

Nach dem Bedrucken der Grünfolien mit Elektrolytpaste wurden die Halbzellen bei 1350, 1375 oder 1400°C für 5 h ohne Bügelschritt gesintert. Durch die höhere Gesamtschrumpfung der Substrate vom Grünzustand zum gesinterten Zustand von etwa 18% kam es bei der Sinterung zu sehr starker Verbiegung der Zellen. Nur die Probenserie,

die bei 1350°C gesintert wurde, konnte im Anschluss noch gebügelt werden. Der Grenzwert für Leckrate wurde bei diesen Proben mit Werten von  $10^{-4}$  (hPa·dm<sup>3</sup>)/(cm<sup>2</sup>·s) jedoch deutlich überschritten. Zudem deutete bereits die milchige Farbe der Elektrolytschicht auf mangelnde Versinterung der 8YSZ Partikel hin. Bei höheren Sintertemperaturen von 1375°C bzw. 1400°C wurde die Elektrolytschicht zwar transparent, die Topographiemessungen ergaben aber sehr starke Verbiegungen der Halbzellen. Die bei 1375°C gesinterte Halbzelle in Abbildung 5-46 a) war in der Probenmitte maximal mit 4,5 mm aufgewölbt. Die höhere Sintertemperatur von 1400°C, gezeigt in Abbildung 5-46 b) führte mit durchschnittlich 5,5 mm Überhöhung in der Probenmitte zu noch stärkerer Verbiegung. Im Gegensatz zu den VSG-beschichteten oder siebgedruckten Halbzellen auf vorgesinterten Substraten fielen die Proben in der Mitte nicht in sich zusammen, was aber hauptsächlich an der geringen Probengröße von circa 62x62 mm<sup>2</sup> liegt.



Durchbiegung 4,5 mm

Durchbiegung 5,5 mm

**Abbildung 5-46: Topographiemessung siebgedruckter Halbzellen auf Grünfolie Typ FG02 nach der Sinterung bei a) 1375°C und b) 1400°C.**

Das Bügeln der Proben war aufgrund der starken Verbiegung nicht möglich, sodass bei diesen Proben die Leckrate nicht bestimmt werden konnte. Der Vergleich der siebgedruckten Schichten dieser Proben in Abbildung 5-47 zeigte keine Unterschiede in der Verdichtung der Elektrolytschicht, die Sinterung des 8YSZ bei 1375°C erscheint aufgrund der Schliffbilder ausreichend.

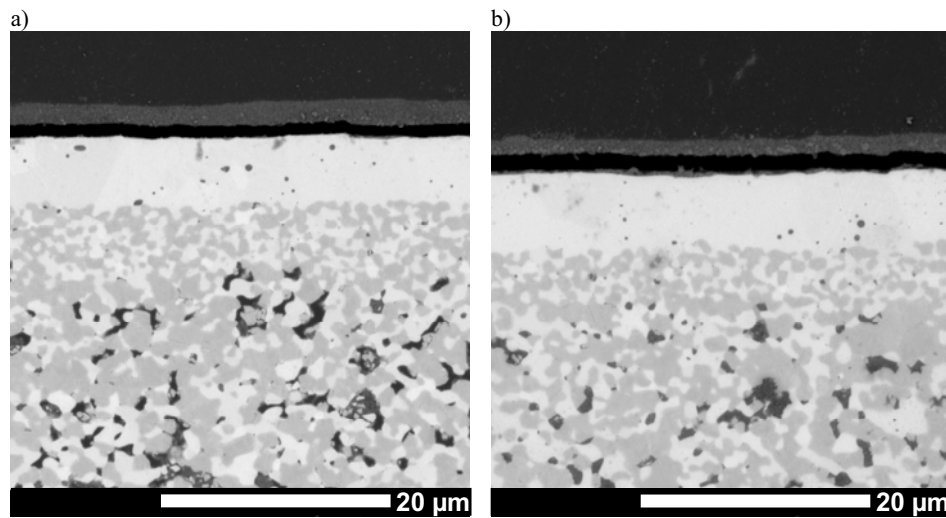


Abbildung 5-47: REM-Aufnahmen von siebgedruckten Halbzellen auf Grünfolie Typ FG02, a) gesintert bei 1375°C, b) gesintert bei 1400°C.

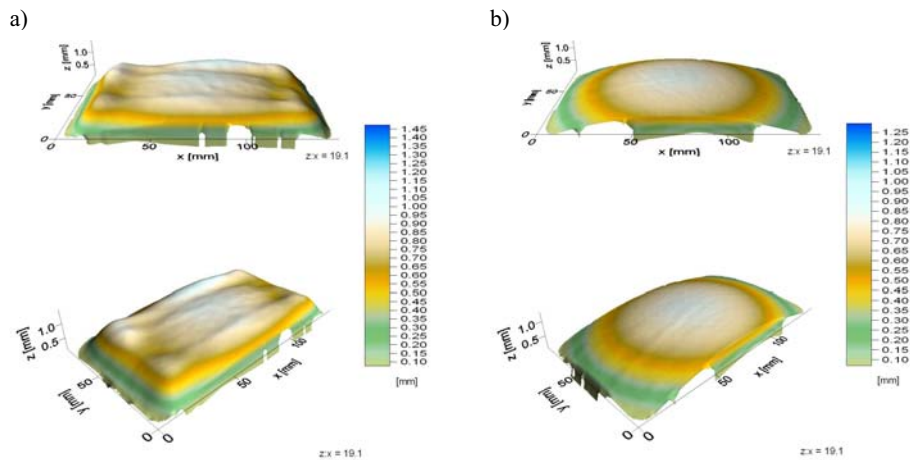
#### 5.4.2.7 Endkonturnahe Herstellung von Halbzellen

Neben der Möglichkeit, dichte Bauteile wie zum Beispiel Grünfolien mittels Siebdruck zu beschichten, erlaubte diese Methode auch die Herstellung endkonturnah gefertigter Halbzellen.

Die gemessenen Daten der Schwindung der Substrate aus Abschnitt 5.3.3 wurden verwendet, um das Grünformat für die endkonturnahen Halbzellen zu bestimmen. Nach der Vorsinterung bei 1230°C wurden gemäß den erarbeiteten Beschichtungsparametern Anoden- und Elektrolytschicht aufgedruckt. Das Zielmaß nach der Sinterung betrug 147x83 mm<sup>2</sup>. Diese rechteckigen Bauteile sind für einen Leichtbaustack vorgesehen. Dieses Design bietet die Möglichkeit, endkonturnah gefertigte Zellen zu verwenden.

Nach der Elektrolytsinterung mit bzw. ohne Bügelschritt wurde die Topographie gemessen sowie die Abmessungen der Halbzellen bestimmt.





Durchbiegung 1,0 mm

14.5.2008 10:26 by

Durchbiegung 0,8 mm

14.5.2008 10:26 by

**Abbildung 5-48: Vergleich der Topographie endkonturnah gefertigter Halbzellen a) ohne Bügelschritt, b) mit Bügelschritt während der Elektrolytsinterung.**

Die Messung von Länge und Breite der Halbzellen mit einem digitalen Messschieber bestätigt die hohe Reproduzierbarkeit der Sinterergebnisse.

**Tabelle 5-22: Vergleich der Soll- und Istwerte von Länge und Breite der endkonturnah hergestellten Halbzellen auf Basis der Substrate Typ FG02.**

	$l_{\text{soll}}$ [mm]	$l_{\text{ist}}$ [mm]	$b_{\text{soll}}$ [mm]	$b_{\text{ist}}$ [mm]
CS-Format endkonturnah	$147 \pm 0,2$	$146,8 \pm 0,2$	$83 \pm 0,2$	$82,8 \pm 0,3$

#### 5.4.2.8 Fazit Halbzellen über Siebdruck

Aus den Versuchen mit Siebdruck als Beschichtungsmethode konnte eine Reihe von Erkenntnissen gesammelt werden. Grundsätzlich können mit den erarbeiteten Parametern Halbzellen auf Basis foliengegossener Substrate hergestellt werden. Durch die Verwendung von Siebdruck als Beschichtungsmethode können dichte Schichten mit einer Dicke von etwa  $5 \mu\text{m}$  hergestellt werden, was neben der Verringerung des Elektrolytwiderstands zudem zu einer geringeren Verbiegung der Halbzellen während der Elektrolytsinterung führt. Zusätzlich konnte gezeigt werden, dass die Herstellung von Halbzellen ohne die Vorsinterung der Substrate möglich ist. Es sind jedoch noch Anpassungen der Beschichtungen notwendig, da die Schrumpfungen der einzelnen Schichten bei der Sinterung sehr unterschiedlich sind.

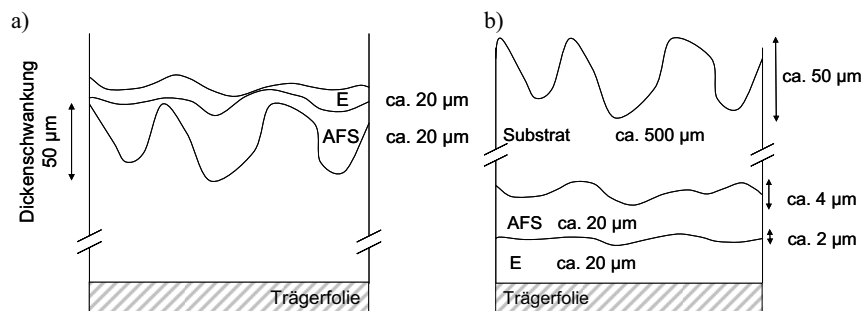
Darüber hinaus wurde gezeigt, dass die Fertigung der Halbzellen in endkonturnaher Bauweise möglich ist, was durch den Wegfall der Konfektionierung endgesinteter Bauteile einen zeitaufwendigen und teuren Fertigungsschritt vermeiden könnte.

### 5.4.3 Rein foliengegossene Halbzellen

Als eine weitere Möglichkeit, mit gut automatisierbaren Formgebungsprozessen Festoxidbrennstoffzellen in großem Maßstab herzustellen, wurde versucht, die komplette Halbzelle über Foliengießen herzustellen. Nur wenige Arbeiten befassen sich mit dieser Möglichkeit der Zellherstellung, in der Regel werden die Folien jedoch getrennt hergestellt und anschließend laminiert.

Die Idee der rein foliengegossenen Halbzelle besteht darin, dass die einzelnen Schichten nach der jeweiligen Trocknung direkt aufeinander gegossen werden. Durch die prozessbedingte Dickenschwankung beim Foliengießen von bis zu 10% ergeben sich jedoch Probleme bei der Gewährleistung der einzelnen Schichtdicken.

Da beim Foliengießen nach dem Doctor Blade Verfahren mit einer starren Schneide gearbeitet wird, können im Vergleich zum Substrat dünne Schichten wie zum Beispiel die Elektrolytschicht nicht gleichmäßig dick hergestellt werden. So ist es, wie in Abbildung 5-49 a) gezeigt, praktisch unmöglich, mit dem Doctor Blade Verfahren auf einem  $500 \pm 25 \mu\text{m}$  dicken Substrat eine gleichmäßige,  $20 \mu\text{m}$  dicke Schicht aufzubringen.



**Abbildung 5-49: Skizze des Einflusses der Dickenschwankungen beim Foliengießen auf die Schichtdicken.**

Gelöst wurde diese Problematik, indem bei der Herstellung der rein foliengegossenen Halbzelle mit der Elektrolytschicht begonnen wurde. Da die absolute Dickenschwankung bei einer circa  $20 \mu\text{m}$  dicken Schicht sehr gering ist, kann die Anode ohne große Dickenunterschiede auf die getrocknete Elektrolytschicht aufgegossen werden.

Für das Substrat mit einer Dicke von etwa 500 µm spielen die Dickenschwankungen der beiden funktionalen Schichten eine untergeordnete Rolle, wie Abbildung 5-49 b) zeigt.

#### 5.4.3.1 Schlickerentwicklung

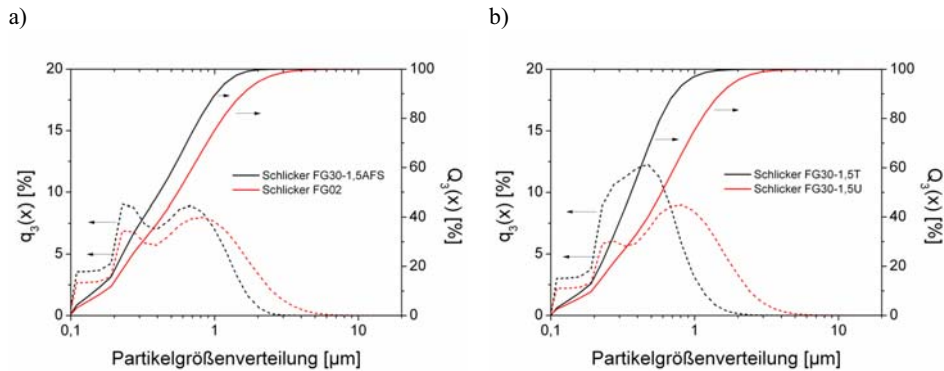
Für die Herstellung der Elektrolytschicht und auch der Anodenschicht mussten neue Foliengießschlicker entwickelt werden. Ausgehend von Schlicker FG02 für die Herstellung des Anodensubstrats wurde in Vorversuchen das enthaltene Nickeloxid durch zusätzliches 8YSZ bei gleichbleibendem Feststoffgehalt ersetzt. Zusätzlich wurde der Feststoffgehalt mit 25 bzw. 30 Vol.% und die Dispergierhilfsmittelkonzentration von 1-2,5 Ma.% variiert. Aus den Testabgüssen der acht Schlicker wurde die Kombination von 30 Vol.% Feststoffbeladung mit 1,5 Ma.% Dispergierhilfsmittel ausgewählt. Darüber hinaus wurden unterschiedliche Elektrolytpulver für diese Schlicker verwendet. Neben dem ursprünglich im Substrat eingesetzten 8YSZ von Unitec wurde auch das kalzinierte gemahlene Elektrolytpulver von Tosoh verwendet. Die Schlickerzusammensetzungen der verwendeten Schlicker zur Herstellung rein foliengegossener Halbzellen zeigt Tabelle 5-23.

**Tabelle 5-23: Übersicht der verwendeten Schlicker für die Herstellung rein foliengegossener Halbzellen mit Angaben zur Zusammensetzung in Ma.%.**

	Bestandteile [Ma.%]			
	FG02	FG30-1,5AFS	FG30-1,5T	FG30-1,5U
NiO	41,97	41,97		
8YSZ Unitec	27,98	27,98		68,90
8YSZ Tosoh			68,90	
Reisstärke Remy FG				
Ethanol	7,00	7,00	7,41	7,41
Methylethylketon	13,59	13,59	14,39	14,39
Nuosperse FX9086	1,05	1,05	1,03	1,03
Solusolv S-2075	2,10	2,10	2,07	2,07
PVB B-98	4,20	4,20	4,13	4,13
PEG400	2,10	2,10	2,07	2,07

Der Schlicker Typ FG30-1,5AFS entspricht in der Zusammensetzung dem Schlicker Typ FG02 für das Anodensubstrat. Für die Verwendung als feinkörnigere Anodenschicht wurde die Mahldauer verlängert, um die Partikelgrößenverteilung im Schlicker hin zu feineren

Partikeln zu verschieben. Den Vergleich der Korngrößenanalysen der Schlickertypen FG02 und FG30-1,5AFS bzw. FG30-1,5U und FG30-1,5T zeigt Abbildung 5-50.



**Abbildung 5-50: a) Vergleich der Partikelgrößenverteilung von Substratschlicker Typ FG02 mit feiner aufgemahlenem Anodenschlicker Typ FG30-1,5AFS, b) Vergleich der Korngrößen der Elektrolytschlicker mit unterschiedlichen Pulvern.**

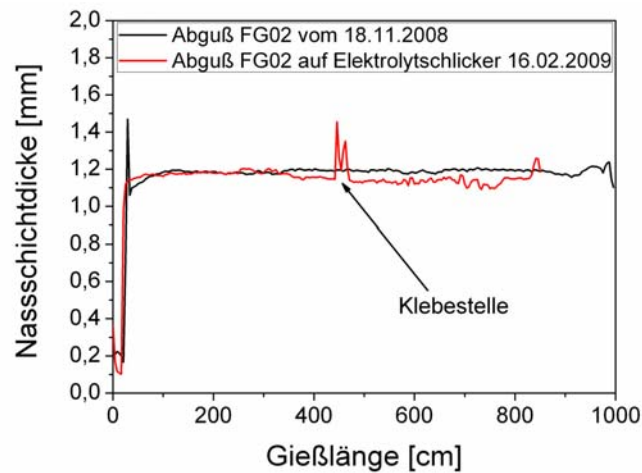
Die vier ausgewählten Schlicker wurden in Kombination verwendet, um rein foliengegossene Halbzellen herzustellen.

#### 5.4.3.2 Gießversuche

In ersten Gießversuchen wurden auf der Versuchsgießbank kleine Mengen der beiden Elektrolytschlicker mit einem Spalt von circa  $50 \mu\text{m}$  am Doctor Blade vergossen. Die getrocknete Grünfolie besaß eine Dicke von  $25 \mu\text{m}$ . Im Anschluss daran wurde der Substratschlicker Typ FG02 mit einem Spalt am Doctor Blade von etwa  $1900 \mu\text{m}$  auf die Elektrolytfolie gegossen. Nach dem Trocknen war ein Grünfolienverbund bestehend aus grüner Elektrolytfolie und grüner Anodensubstratfolie entstanden. Die beiden Grünfolien konnten nicht voneinander getrennt werden.

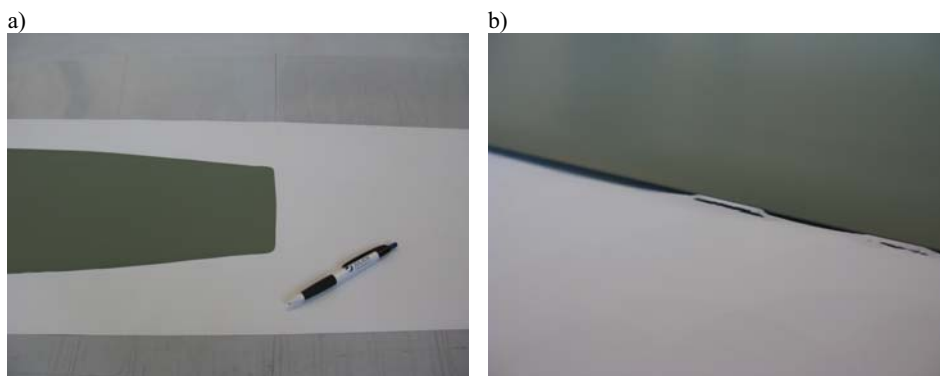
Die Versuche wurden auf der Foliengießanlage FGA500 wiederholt. Dazu wurden von beiden Elektrolytschlickern Typ FG30-1,5U und FG30-1,5T jeweils  $200 \text{ ml}$  aufbereitet und nacheinander mit einem Spaltmaß am Doctor Blade von  $70 \mu\text{m}$  auf der polymeren Trägerfolie vergossen. Im Anschluss an die Trocknung wurde die Grünfolie auf die Abwickelstation gewickelt. Der etwa zwei Meter lange Bereich zwischen den beiden Grünfolien wurde aus der Trägerfolie herausgeschnitten, um Schlicker Typ FG02 beim Aufgießen des Substrats einzusparen. Für die Einstellung am Doctor Blade wurde die Dicke der Elektrolytfolie von  $25 \mu\text{m}$  mit einberechnet, sodass das Spaltmaß  $1925 \mu\text{m}$

betrug. Abbildung 5-51 zeigt die gemessene Nassschichtdicke beim Gießen des Anodensubstrats auf die beiden unterschiedlichen, getrockneten Elektrolytfolien. In der Messung ist die Klebestelle der Trägerfolie als Peak gut erkennbar. Im Vergleich zu einem Abguss aus der Substratherstellung Typ FG02 liegt die Nassschichtdicke auf gleichem Niveau.



**Abbildung 5-51: Gemessene Nassschichtdicke beim Abguss von Schlicker Typ FG02 auf Elektrolytschlicker im Vergleich zu einem Abguss von Schlicker Typ FG02 für die Verwendung als Anodensubstrat.**

Wie auch bei den Tests auf der Versuchsgießbank entstand ein unzertrennlicher Grünfolienverbund, gezeigt in Abbildung 5-52.



**Abbildung 5-52: Direkt aufeinander gegossener Grünfolienverbund bestehend aus Elektrolytfolie (weiß) und aufgegossener Substratfolie Typ FG02 (grün), b) Detailaufnahme der Ablösung von Elektrolytfolie von der Trägerfolie aufgrund von Trocknungsspannungen.**

Durch die auftretenden Spannungen während der Trocknung an den Rändern von Schlicker Typ FG02 wurde die Elektrolytfolie, wie in Abbildung 5-52 b) zu erkennen, von der Trägerfolie abgelöst. Die Dicke des Grünfolienverbundes lag bei etwa 600  $\mu\text{m}$ .

In einem weiteren Gießversuch wurde die Möglichkeit, auch die für die Leistungsfähigkeit der Anode notwendige feinkörnige Anodenschicht foliengegossen aufzutragen, untersucht. Dazu wurde auf einem Abguss von Schlicker Typ FG30-1,5U der in Kapitel 5.4.3.1 vorgestellte Gießschlicker Typ FG30-1,5AFS verwendet. Auch hier wurde für die Einstellung an der Gießeinheit die Dicke der bereits aufgetragenen Schicht mit dem Maß des Spalts am Doctor Blade eingerechnet. Nach der Trocknung der Anodenschicht kam es zu keinen Ablöseerscheinungen der Elektrolytschicht von der polymeren Trägerfolie. Die Messung der Schichtdicken ergab, dass die Elektrolytschicht wie auch die Anodenschicht etwa 25  $\mu\text{m}$  im ungesinterten Zustand dick ist. Das abschließend aufgegossene Substrat Typ FG02 besaß eine Dicke von circa 600  $\mu\text{m}$ . Die verschiedenen rein foliengegossenen Halbzellenarten zeigt Tabelle 5-24.

**Tabelle 5-24: Übersicht der hergestellten rein foliengegossenen Halbzellen mit Angabe der verwendeten Schlicker und der erzielten Schichtdicken.**

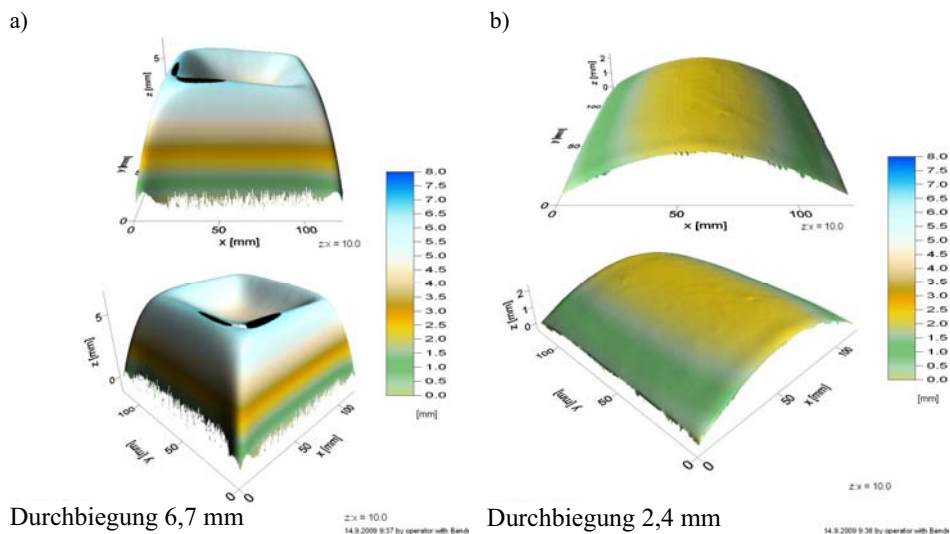
Bezeichnung Halbzelle	Elektrolytschicht		Anodenschicht		Substrat	
	Schlicker Typ	Gründicke [ $\mu\text{m}$ ]	Schlicker Typ	Gründicke [ $\mu\text{m}$ ]	Schlicker Typ	Gründicke [ $\mu\text{m}$ ]
SE30-1,5U	FG30-1,5U	25			FG02	600
SE30-1,5T	FG30-1,5T	25			FG02	600
SFE30-1,5U	FG30-1,5U	25	FG30-1,5AFS	25	FG02	600

#### 5.4.3.3 Sinterung und Durchbiegung

Die drei verschiedenen Grünfolienverbunde wurden im Anschluss in die Standardformate für 50x50 mm<sup>2</sup> und F10 geschnitten und in einem Wärmebehandlungsschritt entbindert und bei 1400°C für 5 h ohne Bügelschritt gesintert.

Je nach verwendetem 8YSZ im Foliengießschlicker für die Elektrolytschicht war eine sehr unterschiedliche Verbiegung der Halbzellen zu erkennen. Abbildung 5-53 zeigt die Verbiegung der Probenserien SE30-1,5T in a) sowie SE30-1,5U in b). Die Durchbiegung der Proben mit 8YSZ von Tosoh als Elektrolytschicht war mit etwa 7 mm sehr groß im Vergleich zu siebgedruckten oder VSG-beschichteten Halbzellen. Neben der Verbiegung, die durch Nachsintereffekte im Substrat hervorgerufen wird, wird die Verbiegung zusätzlich durch die größere Elektrolytschichtdicke sowie die höhere Substratschrumpfung

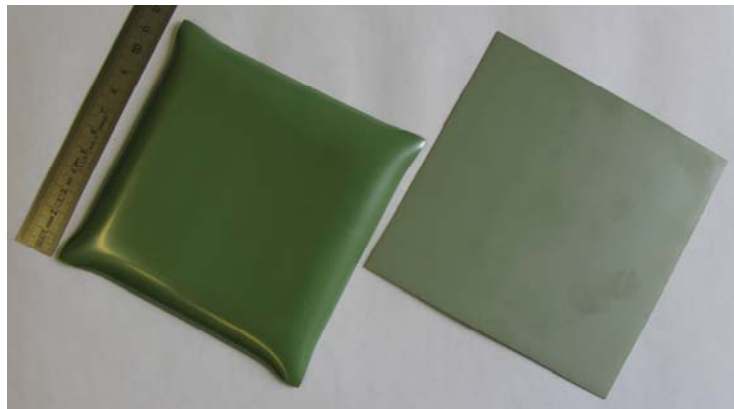
bei der Sinterung verstärkt. Für die Beschichtung der Substrate mittels VSG oder Siebdruck werden die Substrate vorgesintert, sodass die lineare Schrumpfung während der Endsinterung nur noch etwa 10% beträgt. Die rein foliengegossenen Halbzellen schrumpfen bei der Elektrolytsinterung linear jedoch um etwa 18%, während die Elektrolytschicht nicht mehr weiter verdichtet werden kann.



**Abbildung 5-53: Ergebnisse der Verbiegungsmessungen von rein foliengegossenen Halbzellen im Format F10 mit a) 8YSZ von Tosoh und b) 8YSZ von Unitec als Elektrolytschicht.**

Die Verbiegung der Halbzellen Typ SE30-1,5U in Abbildung 5-53 b) fällt mit etwa 2 mm deutlich geringer aus. Die Tonnenform der Verbiegung deutet auf eine Verbiegung aufgrund der unterschiedlichen thermischen Ausdehnungskoeffizienten von Elektrolytmaterial und Anodensubstrat hin. Beim Abkühlen nach der Elektrolytsinterung bei 1400°C zieht sich das Substrat stärker zusammen als die aufgebraute, aus reinem 8YSZ bestehende Elektrolytschicht. Die Elektrolytschicht gerät unter Druckspannungen, die teilweise durch die Krümmung der Probe abgebaut wurden. Detaillierte Betrachtungen zu den auftretenden Spannungen bei der Sinterung bzw. beim Abkühlen geben auch die Arbeiten von R. Mücke und J. Malzbender [133, 151]. Durch die Verwendung identischer Elektrolytpulver in der Elektrolytschicht und im Anodensubstrat können unterschiedliche Sinterraten und dadurch auftretende Verbiegungen wirksam minimiert werden. Die Verbiegung aufgrund der Differenz der thermischen Ausdehnung hingegen ist unvermeidbar.

Beim direkten Vergleich der beiden hergestellten rein foliengegossenen Halbzellentypen in Abbildung 5-54 fällt neben der Verbiegung auch die Farbe der Elektrolytschicht auf. Im Bild links ist die Elektrolytschicht bestehend aus 8YSZ von Tosoh transparent, sodass das darunter liegende grüne Anodensubstrat gut zu erkennen ist. Bei der Verwendung von 8YSZ von Unitec ist die Elektrolytschicht nicht mehr transparent. Diese deutet auf zu geringe Verdichtung bzw. auf viele Poren in der Schicht hin.



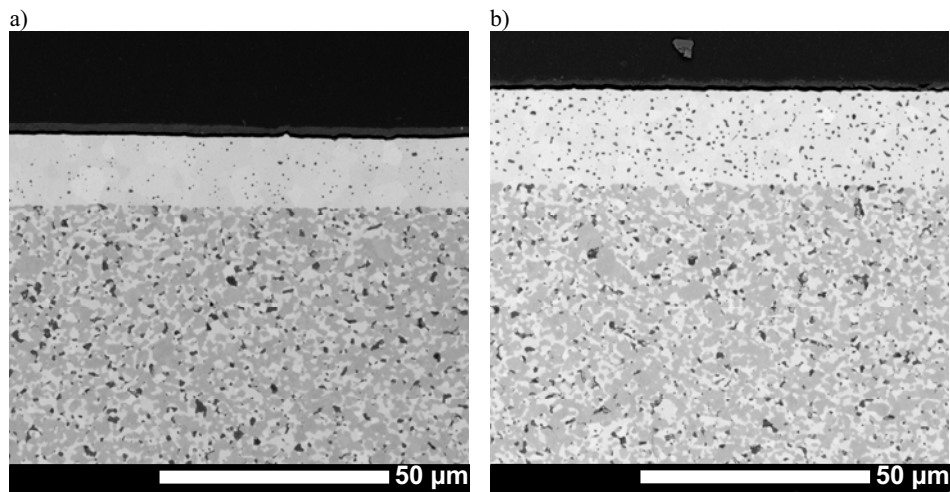
**Abbildung 5-54: Fotoaufnahmen der rein foliengegossenen Halbzellen im Format F10. Im Bild links eine Halbzelle vom Typ SE30-1,5T, links Typ SE30-1,5U, jeweils ungebügelt.**

#### 5.4.3.4 Mikrostrukturcharakterisierung

Von beiden Halbzellen wurden Querschliffe präpariert und im Rasterelektronenmikroskop untersucht. Abbildung 5-55 a) zeigt die foliengegossene Elektrolytschicht mit 8YSZ von Tosoh. Obwohl die Elektrolytschicht im Grünzustand mit etwa 25  $\mu\text{m}$  relativ dick war, kam es bei der Sinterung bei 1400°C zu starker Sinterschwindung. Die Elektrolytschichtdicke war mit 16  $\mu\text{m}$  wesentlich höher im Vergleich zu den Schichtdicken, die über VSG (10  $\mu\text{m}$ ) oder Siebdruck (5  $\mu\text{m}$ ) erzielt wurden. In der Elektrolytschicht waren nur vereinzelte sphärische Poren zu erkennen. Die Porosität erscheint geschlossen.

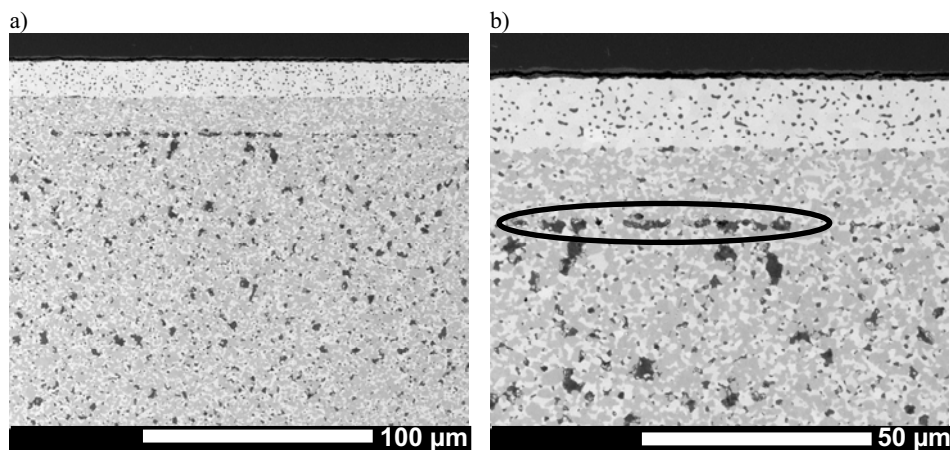
Im Vergleich dazu ist die Elektrolytschicht bestehend aus 8YSZ von Unitec in Abbildung 5-55 b) deutlich poröser. Durch die geringere Verdichtung der Schicht während der Sinterung war eine große Restporosität erkennbar. Zudem war die Schicht mit etwa 20  $\mu\text{m}$  doppelt so dick wie die Schichten in Abschnitt 5.4.1.3, die über VSG hergestellt wurden.





**Abbildung 5-55:** REM-Aufnahmen der rein foliengegossenen Halbzellen a) Typ SE30-1,5T und b) Typ SE30-1,5U im endgesinterten Zustand.

Bei beiden Halbzellentypen konnte keine Delamination der einzelnen foliengegossenen Schichten festgestellt werden. Durch das Aufgießen von Substratschlicker mit gleichen organischen Bestandteilen wird die Oberfläche der grünen Elektrolytschicht angelöst, weshalb es zu einer guten Verbindung der beiden Schichten kommt. Bei den Proben mit zusätzlich aufgegossenem Schlicker Typ FG30-1,5AFS als Anodenschicht in Abbildung 5-56 trat ein Porensaum an der Grenzfläche zur Substratgrünfolie auf. Die Ursache dafür ist ungeklärt, wurde aber auch schon bei siebgedruckten Schichten festgestellt.



**Abbildung 5-56 a) + b):** REM-Aufnahmen der rein foliengegossenen Halbzellen Typ SFE30-1,5U in unterschiedlicher Vergrößerung, in b) schwarz gekennzeichnet ist der Porensaum.

An der Grenzfläche Elektrolytschicht – Anodenschicht entstand eine gute Verbindung ohne erkennbare größere Defekte. An der Grenzfläche von Anodenschicht (Schlicker Typ FG30-1,5AFS) und aufgegossenem Substrat (Schlicker Typ FG02) kam es zur Ansammlung von größeren Poren. Trotz der geringeren Partikelgröße der keramischen Pulver in der AFS ist in den REM-Aufnahmen kein Unterschied zum Substrat erkennbar. Verglichen mit der feinkörnigen Anodenschicht bei VSG-beschichteten oder siebgedruckten Halbzellen in Abschnitt 5.4.1.3 bzw. 5.4.2.3, scheint die foliengegossene Variante zu keiner Erhöhung der Dreiphasengrenzen zu führen. Die Verbiegung der Zellen entsprach den Ergebnissen der Messungen an Halbzellen vom Typ SE30-1,5U im vorangegangenen Abschnitt. Die Elektrolytschicht erscheint auch hier aufgrund der relativ hohen Porosität milchig, wie Abbildung 5-57 zeigt.



**Abbildung 5-57: Foto von rein foliengegossenen Halbzellen Typ SFE30-1,5U in verschiedenen Formaten nach der Endsinterung bei 1400°C ohne Bügelschritt.**

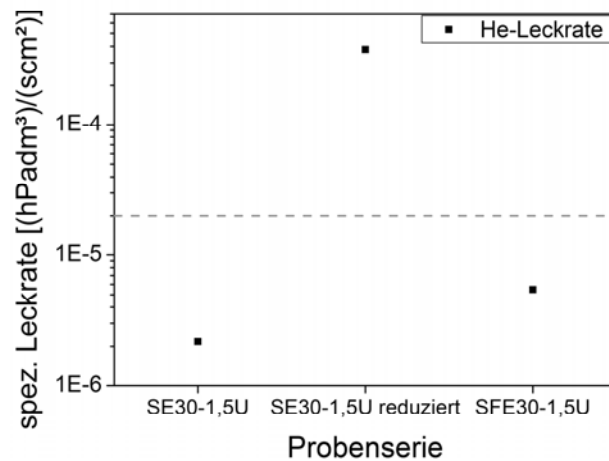
Neben den Standardformaten 50x50 mm<sup>2</sup> und F10 nach Tabelle 5-14 wurden auch mehrere quadratische Zellen mit dem größtmöglichen Abmessungen aus der gegossenen Grünfolie von 250x250 mm<sup>2</sup> im Grünzustand hergestellt. Die Proben dienen dem Nachweis der Machbarkeit großformatiger, foliengegossener Halbzellen. Auf den Proben waren Streifen parallel zur Gießrichtung erkennbar. Nach Überprüfung der Gießparameter stellte sich

heraus, dass die Streifen in etwa im Bereich der seitlichen Begrenzung im Gießreservoir auftraten. Offensichtlich trocknete bereits ein Teil des Schlickers auf dem Weg zwischen Vorrakel und Doctor Blade auf der Trägerfolie an, sodass in diesem Bereich eine höhere Schichtdicke erzielt wurde. Nach der Endsinterung der Halbzellen erscheinen diese Bereiche heller.

#### 5.4.3.5 Leckratenbestimmung

Aufgrund der geringen Verbiegung der Halbzellen mit Elektrolytschichten aus 8YSZ von Unitec konnte bei diesen Proben die flächenspezifische He-Leckrate ohne zusätzlichen Bügelschritt bestimmt werden. Die Proben für Einzelzellen im Format 50x50 mm<sup>2</sup> aus der Serie SE30-1,5T mussten vor der Leckratenbestimmung gebügelt werden. Die große Verbiegung der Proben führte jedoch zum Bruch beim Bügelschritt, weshalb keine Daten von dieser Serie vorliegen.

Die Mittelwerte der gemessenen Leckraten der Serien SE30-1,5U (n=8) und SFE30-1,5U (n=18) zeigt Abbildung 5-58.



**Abbildung 5-58:** Grafische Darstellung der gemessenen He-Leckrate von rein foliengegossenen Halbzellen mit 8YSZ von Unitec als Elektrolytschicht SE30-1,5U und SFE30-1,5U.

Obwohl die Elektrolytschicht der beiden Probenserien im Vergleich zu siebgedruckten Schichten mit 8YSZ Pulver von Tosoh viele Poren aufweist, lagen die gemessenen He-Leckraten der rein foliengegossenen Halbzellen SE30-1,5U und SFE30-1,5U mit

Werten von  $10^{-6}$  (hPa·dm<sup>3</sup>)/(cm<sup>2</sup>·s) etwa eine Größenordnung unter dem maximal zulässigen Wert. Um den Einfluss des Substrats auf die gemessene Leckrate zu untersuchen, wurden drei Halbzellen reduziert und erneut gemessen. Es kam zu einem Anstieg der Leckrate. Da die Leckratenbestimmung im oxidierten Zustand der Halbzellen durchgeführt wird, entspricht der Messwert der Leckrate aller in der Probe vorhandenen Schichten. Durch die Reduktion von NiO zu Ni werden die Anodenschicht und auch das Substrat porös, weshalb im reduzierten Zustand ausschließlich die Leckrate der Elektrolytschicht bestimmt wird. Im reduzierten Zustand liegt die gemessene Leckrate mit Werten von  $10^{-4}$  (hPa·dm<sup>3</sup>)/(cm<sup>2</sup>·s) daher höher. Die gemessenen Werte im reduzierten Zustand sind jedoch vergleichbar zu Ergebnissen von reduzierten Halbzellen basierend auf warmgepressten Coat-Mix<sup>®</sup> Substraten.

#### 5.4.3.6 Festigkeitsuntersuchungen

Im Vergleich zu den Doppelringbiegeversuchen an siebgedruckten Halbzellen wurden insgesamt 20 Rundproben zur Bestimmung der Festigkeit hergestellt. Wie bei allen durchgeführten Festigkeitsuntersuchungen wurde auch bei den rein foliengegossenen Halbzellen auf die jeweilige Belastungsseite geachtet. Die Ergebnisse der Festigkeitsuntersuchungen zeigt Tabelle 5-25.

**Tabelle 5-25: Ergebnisse der Festigkeitsuntersuchungen durch Doppelring-Biegeversuch und errechneter Weibullmodul rein foliengegossener Halbzellen SFE30-1,5U in Abhängigkeit von der Belastungsseite.**

	Festigkeitsuntersuchungen	
	Halbzellen endgesintert	
	Char. Biegebruchspannung $\sigma_B$ [MPa]	Weibullmodul m
SFE30-1,5U Substratseite auf Zug (n=10)	181±55	3
SFE30-1,5U Elektrolytseite auf Zug (n=10)	125±26	5

Bei den rein foliengegossenen Halbzellen ist wie bei den reinen Substraten eine belastungsseitenabhängige Anisotropie der charakteristischen Biegebruchspannung erkennbar. Die ebenfalls gegossene Elektrolytschicht scheint keinen großen Einfluss auf die Festigkeit der Halbzelle zu haben. Die großen Abweichungen der Biegebruchspannungen vom Mittelwert, wie auch die kleinen Werte der Weibullmoduln,

deuten auf große aber vereinzelt auftretende Defekte im Substrat wie zum Beispiel Luftblasen hin.

#### 5.4.3.7 Fazit Versuche mit rein foliengegossenen Halbzellen

Die Versuche zu Herstellung rein foliengegossener Halbzellen haben die prinzipielle Machbarkeit unter Beweis gestellt. Bei den Versuchen konnte die Verbiegung der Halbzellen bei der Elektrolytsinterung auf Effekte aufgrund der unterschiedlichen thermischen Ausdehnungskoeffizienten von Elektrolytschicht und Anodensubstrat reduziert werden. Die hohe lineare Schrumpfung des Substrats vom Grünzustand zum endgesinterten Zustand von etwa 18% sowie die Verwendung der gleichen 8YSZ Pulver in allen Schichten der Halbzellen führen zu Proben, die nicht mehr gebügelt werden müssen. Bei der Endsinterung kommt es nicht mehr zu unterschiedlichen Sinterraten von Elektrolytschicht und Substrat aufgrund unterschiedlicher Sinteraktivitäten der beteiligten 8YSZ Pulver. In der Serie SE30-1,5T wurden in Substrat und Elektrolytschicht unterschiedliche Pulver verwendet, was zu starker Verbiegung bei der Elektrolytsinterung bei 1400°C führte.

Trotz der relativ hohen Porosität der Elektrolytschichten aus 8YSZ von Unitec ist diese geschlossen, sodass die gemessenen Leckraten die Eignung dieser Zelltypen bestätigen. Die Festigkeit der hergestellten Halbzellen liegt in etwa auf dem Niveau der reinen Substrate. Die hohe Streuung der Messwerte zeigt deutlich, dass beim Gießprozess noch Optimierungspotenzial bezüglich der Vermeidung von Defekten in der Grünfolie vorhanden ist.

Bezüglich der Wirtschaftlichkeit von Herstellungsprozessen bietet diese Art der Halbzellenherstellung die Möglichkeit, über den aus der keramischen Industrie bekannten und etablierten Formgebungsprozess Folien gießen praktisch vollkontinuierlich Bauteile produzieren zu können. Da mit den dünnen Schichten der Halbzelle begonnen wird, können die notwendigen Gießeinheiten relativ einfach den vorhandenen Gießsystemen vorgeschaltet werden, ohne zu lange Trockenstrecken zu benötigen.

Die minimierte Verbiegung der Halbzellen durch die Verwendung identischer 8YSZ Pulver in Elektrolytschicht und Substrat bietet einen wesentlichen Vorteil bei der Wärmbehandlung. Das Einebnen der Zellen mit Hilfe von Gewichten während der Sinterung ist großtechnisch nur sehr aufwendig umzusetzen und könnte bei diesem Zelltyp vermieden werden.

Der Verfahrensablauf insbesondere unter Berücksichtigung der Schichtreihenfolge und der Verwendung identischer Pulver in Elektrolytschicht und foliengegossenem Substrat wurde als Patentantrag am deutschen Patentamt eingereicht.

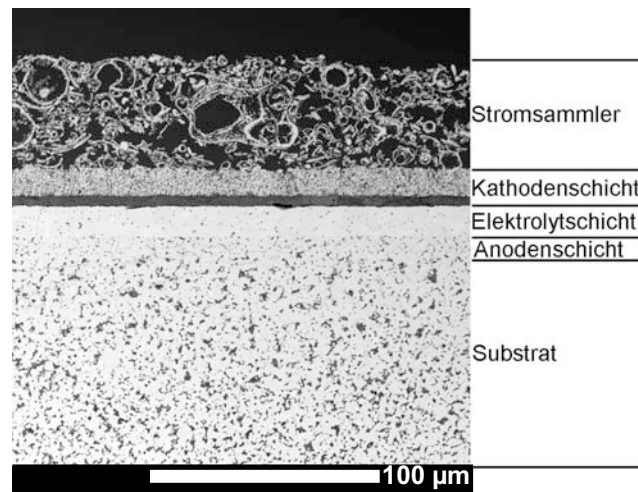
## 5.5 Ergebnisse der elektrochemischen Versuche

In Abschnitt 5.4 wurde die Optimierung und Herstellung verschiedener Halbzellen auf Basis der beiden unterschiedlichen neu entwickelten foliengegossenen Substrate vorgestellt. Auch wenn die bisherigen Anforderungen an die Halbzellen wie zum Beispiel ausreichende elektrische Leitfähigkeit, Festigkeit oder auch Gasdichtigkeit erfüllt wurden, müssen die Proben ihre Leistungsfähigkeit in Einzelzellmessungen und Stacktests unter Beweis stellen. In den folgenden Kapiteln werden daher die Ergebnisse dieser Untersuchungen ausführlich diskutiert.

### 5.5.1 Kathodenbeschichtung

Die Beschichtung mit Kathodenwerkstoff erfolgte unabhängig vom Typ der Halbzellen über Siebdruck. Die Probenmasse wurde jeweils vor der Beschichtung, unmittelbar nach der Beschichtung, nach der Trocknung der Schicht sowie nach der Sinterung bestimmt. Bei den insgesamt 50 beschichteten Halbzellen im Format 50x50 mm<sup>2</sup> für Einzelzellmessungen konnte mit  $74,6 \pm 0,2$  mg eine sehr geringe Streuung im aufgetragenen Schichtgewicht der Kathodenschicht KFS 01/08 im Grünzustand festgestellt werden.

Der aufgedruckte Stromsammler KS 01/08 wies eine höhere Streuung auf, was sich auch mit einer Bügelmessschraube, mit der die Schichtdicke gemessen wurde, nachweisen ließ. Die gemessenen Schichtdicken schwankten im Bereich von 50 bis 80 µm. Die Dicke der Doppelschichtkathode muss für die Dimensionierung der Dichtung im Messstand bekannt sein. Bei zu dicker Dichtung wird die Kathode nicht korrekt kontaktiert, eine zu dünne Golddichtung trennt Luft- und Brenngasseite nicht ausreichend voneinander ab, sodass es zu Verbrennungsreaktionen kommen kann. Abbildung 5-59 zeigt den Schichtaufbau der kompletten Festoxidbrennstoffzelle mit aufgedruckter Kathodenschicht und Stromsammler. Der Zwischenraum zwischen Elektrolytschicht und Kathodenschicht ist präparativ bedingt, die Kathode wurde während dem Polieren der Querschliffe von der Elektrolytschicht abgelöst.



**Abbildung 5-59: Querschliff einer Festoxidbrennstoffzelle im reduzierten Zustand mit VSG-beschichtetem Substrat Typ FG02 und aufgedruckter LSM Doppelschichtkathode nach der Einzelzellmessung**

In der REM-Aufnahme ist der Schichtaufbau der Kathode gut zu erkennen. Der elektrochemisch aktive Teil der Kathode ist etwa 10 µm dick und feinporös, während der circa 60 µm dicke Stromsammeler aus relativ großen Hohlkugeln besteht.

Nach der Beschichtung mit den beiden qualitätsgesicherten Kathodenpasten KFS01/08 und KS 01/08 wurden die Einzelzellen am IEF-3 elektrochemisch charakterisiert.

### 5.5.2 Einzelzellmessungen

Im folgenden Abschnitt werden die Ergebnisse der Einzelzellmessungen vorgestellt. Neben den Strom-Spannungskennlinien werden vor allem die offene Zellspannung OCV als Maß für die Gasdichtigkeit der Elektrolytschicht und der flächenspezifische Zellwiderstand ASR der Zellen untersucht. Aus jeder Probenserie wurden jeweils zwei Zellen gemessen, um eine Aussage zur Reproduzierbarkeit bei der Zellherstellung geben zu können.

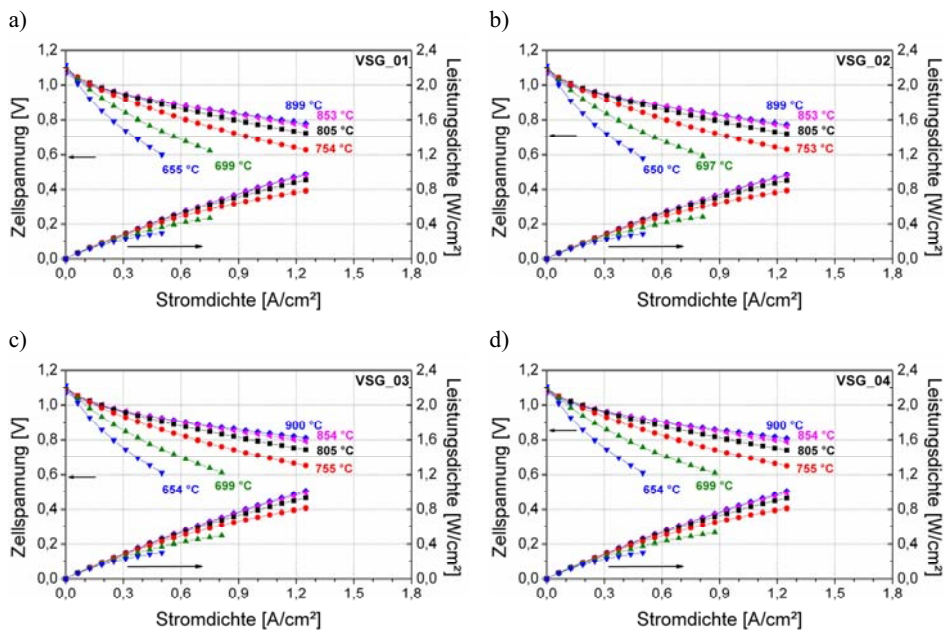
#### 5.5.2.1 Einzelzellen mit VSG-Beschichtung

Die vier zum Vergleich mit den herkömmlichen Standardzellen auf Basis warmgepresster Coat-Mix<sup>®</sup> hergestellten Probenserien wurden in den Messständen am IEF-3 elektrochemisch charakterisiert. Die Strom-Spannungskennlinien der unterschiedlichen Serien sind in Abbildung 5-60 gezeigt.

Beim Vergleich der Zellserien VSG\_01 und VSG\_02 in Abbildung 5-60 a) und b) fällt kein Unterschied in den Kennlinienmessungen auf. Die ausgewählte Beschichtungsseite der Substrate Typ FG02 hat keinen Einfluss auf die Zelleistung.

Die Kennlinien der Zellserien VSG\_03 und VSG\_04 auf Substrat Typ FG31 in c) und d) haben einen flacheren Verlauf, sodass bei gleicher Stromdichte die Zellspannungen höher liegen.

Deutlicher wird der Unterschied der Messergebnisse bei der Betrachtung der extrapolierten Stromdichte bei einer Zellspannung von 0,7 V und der Betriebstemperatur von 800°C in Tabelle 5-26.



**Abbildung 5-60: Strom-Spannungskennlinien der Festoxidbrennstoffzellen aus den Serien a) VSG\_01, b) VSG\_02, c) VSG\_03 und d) VSG\_04.**

Beim Vergleich der Stromdichten fällt auf, dass die Einzelzellen basierend auf den poröseren Substraten Typ FG31 eine höhere Stromdichte bei der Arbeitsspannung von 700 mV lieferten. Die erzielten Ergebnisse in den Serien VSG\_03 und VSG\_04 lagen in etwa auf dem Niveau der Standardzellen basierend auf den dickeren warmgepressten Coat-Mix<sup>®</sup> Substraten.

Die offene Zellspannung OCV war bei allen Serien mit über 1085 mV bei 800°C hoch und deutet auf dichte Elektrolytschichten bei den VSG-beschichteten Proben hin.

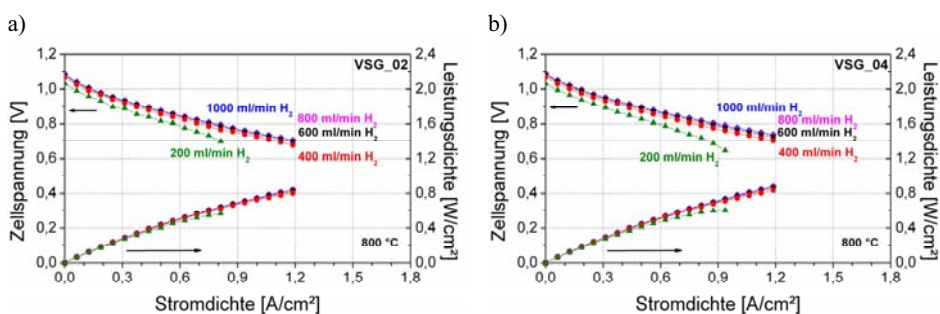


**Tabelle 5-26: Übersicht der elektrochemischen Kennwerte der Probenserien mit Halbzellen, die mit VSG beschichtet wurden.**

	Charakteristische Kennwerte der Einzelzellen bei 800°C		
	Stromdichte bei 700 mV [A/cm <sup>2</sup> ]	OCV [mV]	ASR [mΩ·cm <sup>2</sup> ]
VSG_01	1,31±0,02	1086	210±3
VSG_02	1,32±0,01	1085	209±2
VSG_03	1,39±0,04	1093	205±3
VSG_04	1,42±0,01	1087	205±2

Zur Überprüfung der Brenngasversorgung in den Zellen wurden die Serien VSG\_02 und VSG\_04 zusätzlich bei höheren Brenngasnutzungen gemessen. Dazu wurden Kennlinien bei 800°C mit verschiedenen Wasserstoffdurchflüssen aufgenommen. Hintergrund dieser Versuche war die Fragestellung, ob die neu entwickelten Substrate mit vergleichsweise niedrigerer Porosität die elektrochemischen Bereiche mit ausreichend Brenngas versorgen können oder ob es zur Diffusionshemmung und damit zu Leistungsabfall kommt. Eine Unterversorgung macht sich in den Kennlinien durch das Abknicken der Kurven bei höheren Stromdichten bzw. Brenngasnutzungen bemerkbar. Im Stackbetrieb werden Brenngasnutzungen von über 70% angestrebt, um den Gesamtwirkungsgrad des Brennstoffzellensystems zu steigern. Die Versuche gaben daher auch erste Hinweise für die Eignung der Zellen für Stacks.

Abbildung 5-61 zeigt die Kennlinien davon Zellen auf Basis von a) Substrat Typ FG02 und b) Substrat Typ FG31 bei verschiedenen Durchflüssen.



**Abbildung 5-61: Strom-Spannungskennlinien der Serien a) VSG\_02 und b) VSG\_04 bei reduziertem Brenngasdurchfluss, gemessen bei 800°C.**

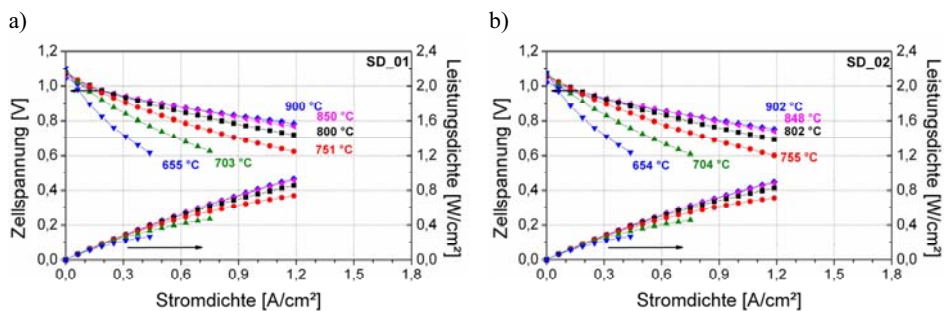
Obwohl das verwendete Substrat Typ FG02 vergleichsweise dicht ist, kommt es erst beim niedrigsten Brenngasdurchfluss von 200 ml/min zum Leistungseinbruch aufgrund der

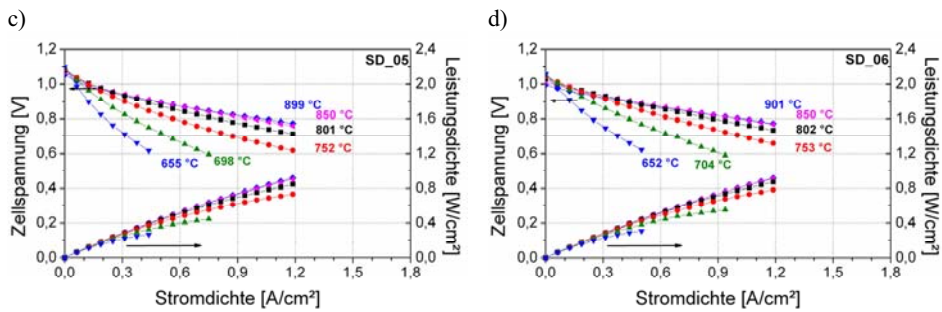
Diffusionshemmung. Der identische Verlauf der Kurven in Abhängigkeit vom Durchfluss zeigt sich auch bei der Verwendung von Zellen basierend auf Substraten Typ FG31. Die höhere Porosität im Substrat führt auch hier nicht zu einer Verbesserung der Leistungsdaten beim niedrigsten eingestellten Brenngasdurchfluss.

Offensichtlich reicht die Porosität der Substrate Typ FG02 mit geringer Porosität von etwa 30 Vol.% aus, um die Anodenschicht ausreichend mit Brenngas zu versorgen. Ein wesentlicher Faktor ist jedoch auch die Substratdicke. Durch die Verringerung der Substratdicke von 1,5 mm (Coat-Mix<sup>®</sup> Substrat) auf 0,5 mm, ist es möglich, weniger poröse Substrate zu verwenden, ohne die Brenngasversorgung in der Nähe der Elektrolytschicht zu gefährden. Bei den Einzelzellmessungen kann aufgrund des Messaufbaus keine genaue Brenngasnutzung durch den Gasfluss eingestellt werden. Erst in Stacktests mit nach außen abgedichtetem Messaufbau können definierte Brenngasnutzungen simuliert werden.

### 5.5.2.2 Siebgedruckte Einzelzellen

Aufgrund der zum Teil zu hohen Leckraten der siebgedruckten Halbzellen mit Substraten Typ FG31 konnten nur die vier Varianten aus Tabelle 5-19 mit Substrat Typ FG02 als Tragstruktur untersucht werden. Die Messergebnisse der Einzelzellmessungen sind in Abbildung 5-62 dargestellt.





**Abbildung 5-62: Strom-Spannungskennlinien der Festoxidbrennstoffzellen aus den Serien a) SD\_01, b) SD\_02, c) SD\_05 und d) SD\_06.**

Die besten Werte wurden mit den Einzelzellen aus der Serie SD\_06, bei welchen die Schichten auf der Luftseite ohne Kalzination der Anodenschicht aufgebracht wurden, erzielt. Im Vergleich zu den Messergebnissen der Einzelzellen mit VSG-Beschichtungen fällt die geringere offene Zellspannung bei allen siebgedruckten Probenreihen auf. In Tabelle 5-27 sind die ermittelten Werte für die verschiedenen Serien zusammen gefasst.

**Tabelle 5-27: Übersicht der elektrochemischen Kennwerte der Probenreihen mit siebgedruckten Halbzellen basierend auf Substraten Typ FG02.**

	Charakteristische Kennwerte der Einzelzellen bei 800°C		
	Stromdichte bei 700 mV [A/cm <sup>2</sup> ]	OCV [mV]	ASR [mΩ·cm <sup>2</sup> ]
SD_01	1,20±0,09	1072	230±15
SD_02	1,15±0,01	1053	239±4
SD_05	1,19±0,05	1078	228±5
SD_06	1,30±0,05	1029	219±7

Bei den Probenreihen SD\_02 und SD\_06, bei welchen die Anodenschicht nicht kalziniert wurde, ist der Wert für die offene Zellspannung mit nur noch 1029 mV relativ gering. Offensichtlich wird die Dichtigkeit der Elektrolytschicht durch den Zustand der Anodenschicht vor der Sinterung beeinflusst.

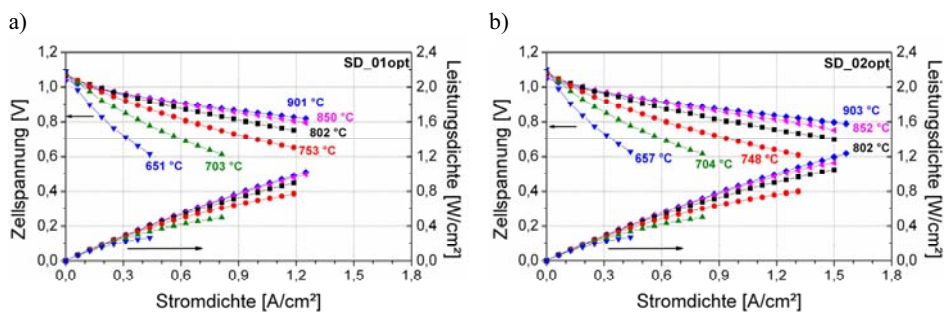
Die Stromdichte der Einzelzellen lag mit Werten von 1,15 bis 1,3 A/cm<sup>2</sup> bei 800°C und 700 mV unter den Werten der Einzelzellen mit VSG-Beschichtungen.

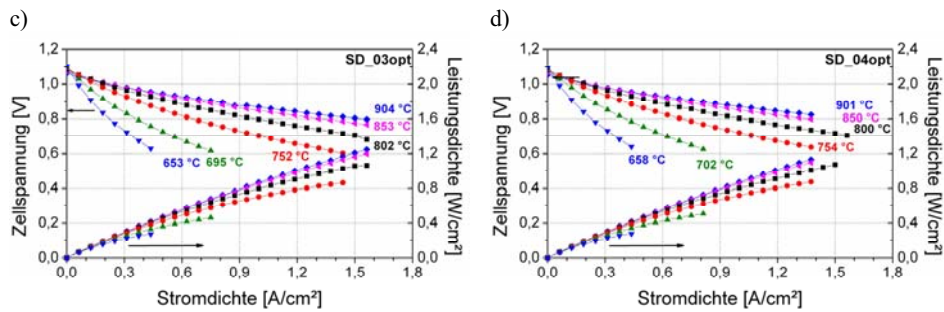
Zudem fiel bei den Messungen die relativ hohe Streuung der Messergebnisse auf. Die Ergebnisse der beiden aus jeder Serie gemessenen Proben wichen zum Teil stark voneinander ab. Dies deutet entweder auf Unregelmäßigkeiten bei den Messungen oder Schwankungen in der Probenqualität hin. Zum Teil wurden die Einzelzellen aus größeren

Halbzellen im Format F10 geschnitten, sodass Unterschiede in den Halbzellen praktisch ausgeschlossen werden können. Eine weitere mögliche Ursache liegt im Messaufbau, wenn die Proben nicht ausreichend kontaktiert worden sind. Bei schlechter Kontaktierung auf der Kathodenseite aufgrund mangelnder Kontaktfläche oder korrodierter Platinnetze führen erhöhte Widerstände zu niedrigeren gemessenen Zelleistungen. Die genaue Ursache der niedrigen Leistungswerte konnte nicht ermittelt werden, da Wiederholungsmessungen mit diesen Zelltypen nicht durchgeführt wurden.

Im Anschluss an diese Messungen wurden die Zellen mit optimierten Siebdruckpasten elektrochemisch charakterisiert. Mikrostrukturell unterscheiden sich diese Proben von den ursprünglich hergestellten siebgedruckten Halbzellen nicht. In den Pasten wurden die gleichen Pulver verwendet, sodass sich die Verbesserungen allein auf die Pastenaufbereitung beschränken.

Trotz der zum Teil leicht überschrittenen Grenzwerte für die Leckrate insbesondere der Zelltypen SD\_03opt und SD\_04opt mit den porösen Substraten Typ FG31 wurde nach Rücksprache mit den Verantwortlichen am IEF-3 entschieden, elektrochemische Messungen durchzuführen. Die Ergebnisse der Einzelzellmessungen der siebgedruckten Festoxidbrennstoffzellen mit optimierten Siebdruckpasten zeigt Abbildung 5-63. Im Vergleich zu den Messergebnissen der Serien SD\_01 und SD\_02 in Abbildung 5-62 wurden mit den eingesetzten optimierten Pasten deutlich bessere Leistungswerte ermittelt.





**Abbildung 5-63: Strom-Spannungs Kennlinien der Festoxidbrennstoffzellen aus den Serien a) SD\_01opt, b) SD\_02opt, c) SD\_03opt und d) SD\_04opt mit optimierten Siebdruckpasten.**

In den Messergebnissen ist eine Abhängigkeit sowohl vom verwendeten Substrat als auch von der Wärmebehandlung der Anodenschicht erkennbar. Grundsätzlich lieferten die Zellen basierend auf den foliengegossenen Substraten Typ FG31 (SD\_03opt + SD\_04opt) eine höhere Stromdichte bei 700 mV als die Zellen auf den Substraten Typ FG02 (SD\_01opt + SD\_02opt). Identisch dazu verhalten sich auch die Werte der offenen Zellspannungen. Die für die jeweiligen Zellserien charakteristischen Kennwerte sind in Tabelle 5-28 aufgeführt.

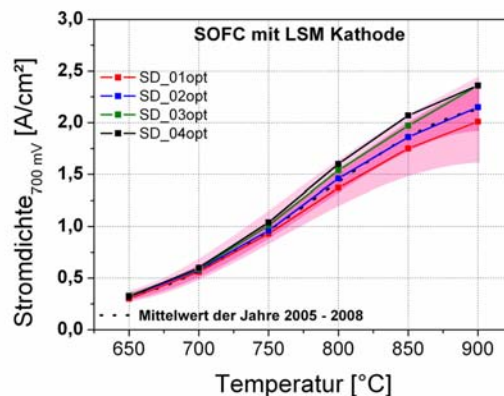
**Tabelle 5-28: Übersicht der elektrochemischen Kennwerte der Probenreihen SD\_01opt - SD04opt mit siebgedruckten Halbzellen.**

	Charakteristische Kennwerte der Einzelzellen bei 800°C		
	Stromdichte bei 700 mV [A/cm²]	OCV [mV]	ASR [mΩ·cm²]
SD_01opt	1,37±0,04	1069	210±8
SD_02opt	1,46±0,02	1072	189±3
SD_03opt	1,54±0,03	1085	184±4
SD_04opt	1,60±0,01	1082	165±4

Da sich die funktionalen Schichten in der Dicke und auch der Zusammensetzung nicht unterscheiden, beeinflusste offenbar die unterschiedliche Schrumpfung der beiden Substrattypen die Leistungsfähigkeit der Zellen. Zusätzlich scheint ein Zusammenhang zwischen der erzielbaren Stromdichte und der Kalzination der Anodenschicht zu bestehen. Die Serien SD\_02opt und SD\_04opt, bei welchen die Anodenschicht vor der Beschichtung mit Elektrolytpaste nicht ausgebrannt wurde, zeigten höhere Stromdichten und einen im Vergleich zu den kalzinierten Varianten SD\_01opt und SD\_03opt einen geringeren flächenspezifischen Zellwiderstand. Die optimierte Aufbereitung der Siebdruckpasten zur

Vermeidung von Defekten in den gedruckten Schichten macht sich in der offenen Zellspannung der Proben bemerkbar. Im Vergleich zu den ersten siebgedruckten Zellen mit nicht optimierten Pasten war ein Anstieg der offenen Zellspannung OCV erkennbar.

Im Vergleich der konventionell hergestellten Proben auf Basis vorgesehener foliengegossener Substrate zu den bisherigen Standardzellen basierend auf warmgepressten Coat-Mix<sup>®</sup> Substraten konnten durch die Anpassung der einzelnen Beschichtungsmethoden und -parameter identische Zelleistungen realisiert werden. Abbildung 5-64 veranschaulicht die erzielten Ergebnisse im Vergleich zum Mittelwert der Einzelzellmessergebnisse mit den identischen Kathodenpasten. Die gestrichelte Linie beschreibt den Mittelwert, der dunkelrosa gefärbte Bereich die Streuung der Messergebnisse, in dem 95% aller Messungen lagen. Der hellrosa eingefärbte Bereich gibt an, in welchem Bereich sich 90% aller Messungen befinden.

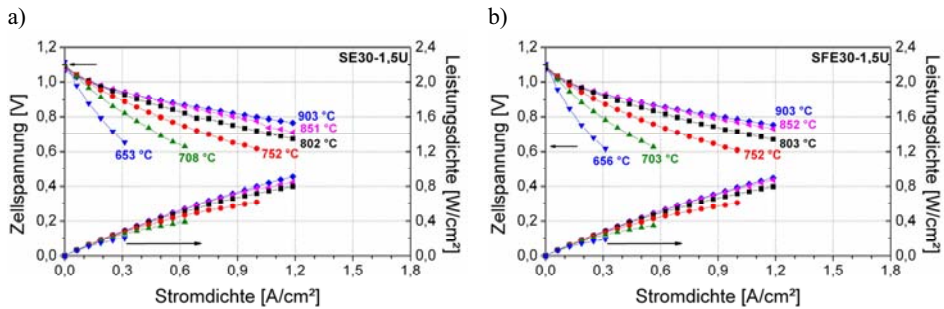


**Abbildung 5-64:** Grafische Einordnung der Messergebnisse der Probenserien mit optimierten Siebdruckpasten im Vergleich zu den bisherigen Standardzellen basierend warmgepressten Coat-Mix<sup>®</sup> Substrat. Der hellrosa eingefärbte Bereich gibt an, in welcher Streubreite 90% aller Standardmessungen liegen, dunkelrosa eingefärbt ist der Bereich, in dem 95% aller Messungen liegen.

#### 5.5.2.3 Einzelzellen auf der Basis rein foliengegossener Halbzellen

Bei den Untersuchungen der rein foliengegossenen Halbzellen wurden lediglich die Serien SE30-1,5U ohne und SFE30-1,5U mit zusätzlich aufgegossener Anodenschicht verwendet. Die Halbzellen FG30-1,5T mit 8YSZ von Tosoh in der Elektrolytschicht bieten aktuell keinen wesentlichen Vorteil gegenüber den foliengegossenen Halbzellen mit 8YSZ von Unitec und konnten zudem nicht zerstörungsfrei gebügelt werden. Die Messergebnisse der

Einzelzellmessungen der neu entwickelten foliengegossenen Halbzellen mit Standard LSM Doppelschichtkathode zeigt Abbildung 5-65.



**Abbildung 5-65: Strom-Spannungskennlinien der Festoxidbrennstoffzellen aus den Serien a) SE30-1,5U ohne und b) SFE30-1,5U mit zusätzlich foliengegossener Anodenschicht.**

Im Vergleich zu sämtlichen Halbzellen, bei welchen die funktionalen Schichten über VSG oder Siebdruck aufgebracht wurden, lagen die Werte für die Stromdichte mit durchschnittlich etwa  $1,0 \text{ A/cm}^2$  bei  $700 \text{ mV}$  und  $800^\circ\text{C}$  deutlich niedriger. Selbst bei der Serie SFE30-1,5U mit aufgegossener Anodenschicht zur Leistungssteigerung konnte keine Erhöhung der Zelleistung erreicht werden. Aus den Daten in Tabelle 5-29 wird erkennbar, dass sich die zusätzlich foliengegossene Anodenschicht nicht positiv auf die Kennwerte auswirkte. Wie in den Schliffbildern in Abschnitt 5.4.3.4 bereits zu erkennen war, unterschied sich die Anodenschicht praktisch nicht vom anschließend aufgegossenen Substrat. Dadurch konnte auch nicht die Anzahl der Dreiphasengrenzen und somit die elektrochemische Aktivität auf der Anodenseite gesteigert werden.

Trotz der relativ hohen Porosität der Elektrolytschichten in beiden Probenreihen war die offene Zellspannung bei den Messungen mit Werten von über  $1080 \text{ mV}$  auf dem Niveau von Werten VSG-beschichteten Standardzellen. Der flächenspezifische Widerstand der untersuchten rein foliengegossenen Halbzellen ist im Vergleich zu den siebgedruckten oder VSG-beschichteten Zellen größer, was hauptsächlich an der Dicke der Elektrolytschicht von etwa  $20 \mu\text{m}$  liegt. Die Elektrolytschichtdicke bei siebgedruckten Schichten liegt mit etwa  $5 \mu\text{m}$  nur bei einem Viertel. Einen Überblick der charakteristischen Kennwerte aus den Einzelzellmessungen der Probenreihen mit rein foliengegossenen Halbzellen gibt Tabelle 5-29.

**Tabelle 5-29: Übersicht der elektrochemischen Kennwerte der Probenserien SE30-1,5U und SFE30-1,5U mit rein foliengegossenen Halbzellen.**

	Charakteristische Kennwerte der Einzelzellen bei 800°C		
	Stromdichte bei 700 mV [A/cm <sup>2</sup> ]	OCV [mV]	ASR [mΩ·cm <sup>2</sup> ]
SE30-1,5U	0,95±0,12	1085	289±58
SFE30-1,5U	1,04±0,01	1082	265±6

Insbesondere bei den Kennwerten der Serie SE30-1,5U fiel auf, dass die Werte für die Stromdichte wie auch für den flächenspezifischen Widerstand ASR sehr stark schwankten. Reproduktionsmessungen konnten bislang noch nicht durchgeführt werden. Vor allem in Hinblick auf eine mögliche Einführung dieses Zelltyps müssen derart hohe Schwankungen vermieden werden.

#### 5.5.2.4 Fazit Einzelzellmessungen

Durch die Anpassung der Prozessschritte bei den zum Teil bereits etablierten Beschichtungsverfahren konnten Einzelzellen basierend auf den beiden neu entwickelten foliengegossenen Substraten hergestellt werden, deren elektrochemische Eigenschaften auf dem Niveau der bisherigen Standardzellen mit VSG-Beschichtungen liegen. Im Vergleich der dünneren Zelltypen scheinen die Zellen auf dem poröseren Substrat FG31 bessere Leistungswerte zu erzielen. Dieser Effekt ist auf die unterschiedliche Schrumpfung der beiden neu entwickelten Substrattypen bei der Elektrolytsinterung zurückzuführen, zumal die Kennlinien bei den Einzelzellmessungen mit erhöhter Brenngasnutzung keine Abhängigkeit der Messwerte vom verwendeten Substrat zeigten.

Durch die Einführung von Siebdruck als mögliche Beschichtungsmethode in Kombination mit neuen Siebdruckpasten, bei welchen die Aufbereitung verbessert wurde, konnten Einzelzellen hergestellt werden, deren Messergebnisse die Werte der Standardzellen basierend auf VSG-beschichteten warmgepressten Coat-Mix<sup>®</sup> Substraten zum Teil deutlich übertreffen.

Auch bei den siebgedruckten Halbzellen erzielten die Proben basierend auf dem poröseren Substrat FG31 durchweg die höheren Leistungswerte. Obwohl die Leckraten der Halbzellen im oxidierten Zustand teilweise über dem aktuellen Maximalwert lagen, so deuten die gemessenen offenen Zellspannungen doch auf ausreichend gasdichte Elektrolytschichten hin.



Erste vielversprechende Ergebnisse lieferten die Einzelzellen auf Basis der rein foliengegossenen Halbzellen. Vor dem Hintergrund der bislang wenig optimierten Herstellungsrouten konnten bereits Stromdichten von  $1,0 \text{ A/cm}^2$  bei  $700 \text{ mV}$  und  $800^\circ\text{C}$  erreicht werden. Obwohl die Mikrostrukturcharakterisierung auf schlechte Leckraten und niedrige offene Zellspannungen hindeutete, stellte sich bei den Einzelzellmessungen eine gute Gasdichtigkeit der eingesetzten Elektrolytschichten heraus.

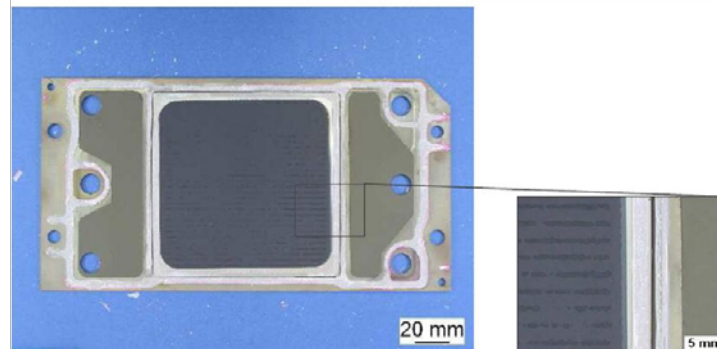
### 5.5.3 Stackversuche

Mit den neu entwickelten Festoxidbrennstoffzellen basierend auf foliengegossenen Substraten im Format F10 wurde ein Stack im F-Design mit zwei Ebenen aufgebaut. Am Forschungszentrum Jülich wurden bisher nur Stacks im F-Design mit Zellen auf warmgepressten Substraten mit  $1,0$  oder  $1,5 \text{ mm}$  Dicke aufgebaut.

Nach der Festlegung der Zellherstellungsabläufe für Festoxidbrennstoffzellen auf Basis von foliengegossenen Substraten konnten erstmals diverse Stacks mit dünnen Zellen aufgebaut werden.

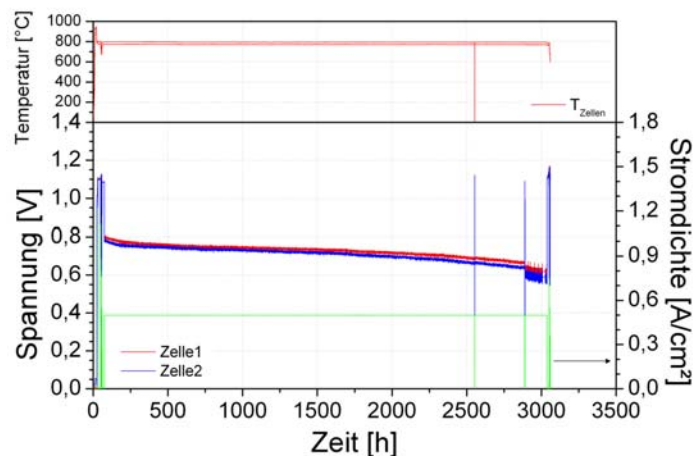
Der erste Stack, der aufgebaut wurde, war mit zwei qualitätsgesicherten Zellen mit VSG-beschichtetem Substrat im Format F10 mit Standard LSM Doppelschichtkathode bestückt. Als Substrat wurde Typ FG02 mit hoher Festigkeit verwendet, um das Risiko eines Zellbruchs zu verringern. Das Versagen einer Zelle führt in Brennstoffzellenstapeln in der Regel zum Versagen des kompletten Stacks, weshalb Defekte unbedingt vermieden werden müssen.

Dieser Stack mit der Bezeichnung F1002-129 zeigte nach dem Fügen und der Reduktion der Zellen interne Leckage, was in der Regel auf den Bruch einer oder mehrerer Zellen hindeutet. Bei der Stacköffnung stellte sich jedoch heraus, dass bei der Fügung mit Glaslot keine ausreichende Fügeverbindung von Zelle und Rahmenblech erzielt wurde. Die untere Fügeebene mit der eingelegten Zelle zeigt Abbildung 5-66. Offensichtlich war die Lotmenge zu gering dosiert, weshalb die beiden aufgebrauchten Lotraupen während der Fügung nicht verliefen und keine Lötverbindung wie in Abbildung 4-9 erreicht wurde.



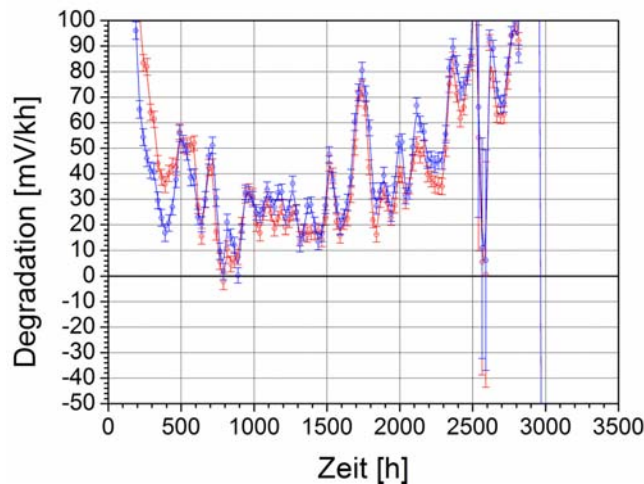
**Abbildung 5-66:** Ansicht der unteren Ebene von Stack F1002-129, Kathodenseite sichtbar; im Detailausschnitt ist die mangelhafte Lotverbindung im Spalt zwischen Rahmenblech und Zelle erkennbar.

Nach diesen Erkenntnissen wurde ein Nachfolgestack mit neuen Zellen und größerer Lotmenge auf jeder Fügeebene aufgebaut. Der Lecktest nach der Fügung zeigte, dass die Zellen nicht gebrochen waren auch keine interne Leckage auftrat. Der Stack mit der Bezeichnung F1002-133 wurde auf 800°C aufgeheizt und mit einer konstanten Stromdichte von 0,5 A/cm<sup>2</sup> belastet. Die eingestellten Gasmengen auf Luft- und Brenngasseite ergaben eine rechnerische Brenngasnutzung von 40%. Der Nutzungsgrad der eingeströmten Luft auf der Kathodenseite betrug 25%. Der Stack wurde über eine Laufzeit von über 3000 h betrieben, dabei wurde die Zellspannung kontinuierlich wie in Abbildung 5-67 gezeigt, aufgezeichnet.



**Abbildung 5-67:** Diagramm des Spannungsverlaufs bei galvanostatischem Betrieb des Stacks F1002-133 mit Zellen basierend auf foliengegossenen Substraten Typ FG02, Anodenschicht und Elektrolytschicht über VSG aufgebracht.

Die Degradation wurde aus dem Spannungsabfall über die Zeit aus den elektrochemischen Daten errechnet. Da die aufgenommenen Spannungswerte zum Teil sehr schwankten, wurde die Degradation der jeweiligen Zelle aus der linearen Regression der Messwerte der letzten 100 h bestimmt und als Funktion der Zeit grafisch in Abbildung 5-68 dargestellt. Diese Darstellung ermöglicht recht einfach die zeitabhängige Bestimmung der Degradation und des Beginns der progressiven Alterung. Nach anfänglich hoher Degradation pendelten sich die Werte bei etwa 20 mV/kh ein. Nach einer Laufzeit von etwa 2000 Stunden nahm der Spannungsabfall der Zellen progressiv zu, die Degradation stieg auf bis zu 80 mV/kh.

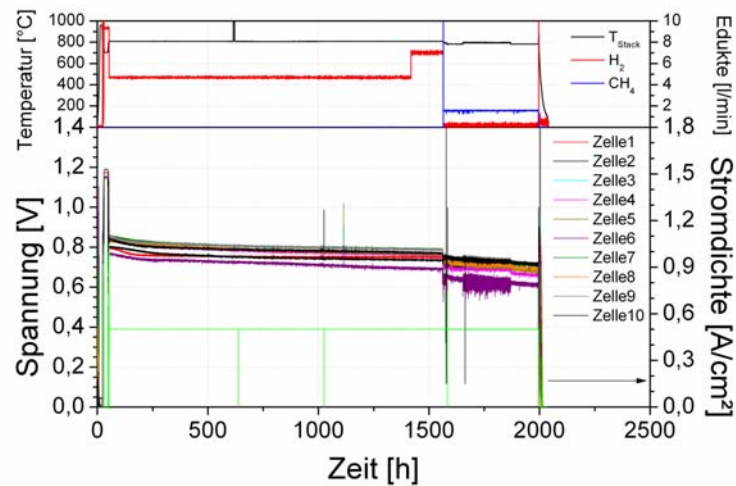


**Abbildung 5-68: Grafische Darstellung der Degradation der beiden Zellen in Stack F1002-133 als Funktion der Zeit.**

Die Degradation im Stack ist nicht nur von den eingesetzten Zellen, sondern vor allem auch von den anderen Materialien im Aufbau abhängig. N. Menzler et. al. beschäftigen sich intensiv mit Alterungserscheinungen in Brennstoffzellen und Stacks [152]. Bereits getestete Stacks im F10-Design mit identischem Aufbau, aber Festoxidbrennstoffzellen auf Basis der warmgepressten Coat-Mix<sup>®</sup> Substrate zeigen vergleichbare Degradation. Offensichtlich verhalten sich die neu entwickelten Festoxidbrennstoffzellen basierend auf foliengegossenen Substraten vergleichbar zu Jülicher Standardzellen in ähnlichen Stacks [153].

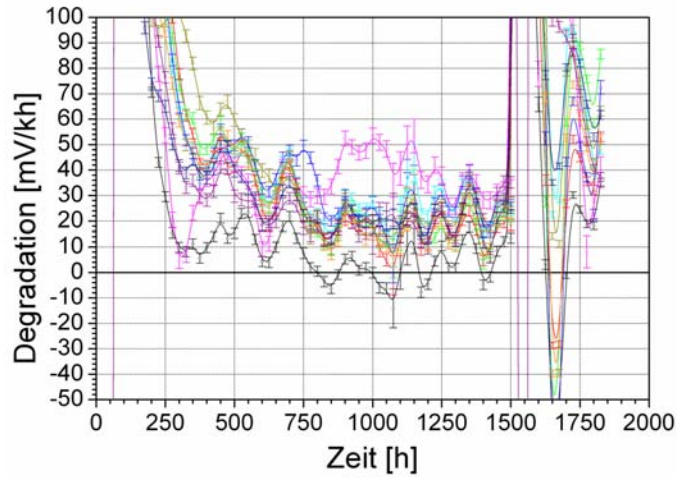
Nach dem ersten erfolgreichen Stacktest mit dem Zweiebenenstack F1002-133 wurde ein Stack mit zehn Ebenen aufgebaut. Zum Einsatz kamen auch hier wieder Zellen basierend auf dem foliengegossenen Substrat Typ FG02. Im Gegensatz zum ersten Stack wurden

jedoch Zellen mit VSG- oder Siebdruckbeschichtungen eingebaut. Die Ebenen 1-6 wurden mit VSG-beschichteten Zellen, die Ebenen 7-10 mit siebgedruckten Zellen aufgebaut. Abbildung 5-69 zeigt den Verlauf der Spannungskurven bei konstanter Strombelastung über die gesamte Laufzeit von 2000 h. Bis auf Zelle 6, deren Spannung deutlich unter dem Durchschnitt lag, streuten die Spannungswerte der restlichen Zellen nur gering. Nach circa 1500 h wurde von reinem Wasserstoffbetrieb auf den Betrieb mit Methan umgestellt. Dabei sank die Zellspannung in allen Ebenen ab, zusätzlich stieg die Degradation an.



**Abbildung 5-69: Diagramm des Spannungsverlaufs bei galvanostatischem Betrieb des Stacks F1010-03 mit Zellen basierend auf foliengegossenen Substraten Typ FG02, Anodenschicht und Elektrolytschicht über VSG (Zelle 1-6) bzw. Siebdruck (Zelle 7-10) aufgebracht.**

Die Degradation der einzelnen Ebenen in Abbildung 5-70 verlief ähnlich wie in Stack F1002-133. Die Streuung der Degradationsraten lag nach etwa 500 Betriebsstunden ebenfalls im Bereich von 20-40 mV/kh.



**Abbildung 5-70: Grafische Darstellung der Degradation der zehn Zellebenen in Stack F1010-03 als Funktion der Zeit.**

Die festgestellte Degradation bei beiden Stacks entspricht den Ergebnissen früherer Stacktest mit Festoxidbrennstoffzellen basierend auf warmgepressten Coat-Mix<sup>®</sup> Substraten. Zudem konnte kein Unterschied festgestellt werden, ob siebgedruckte oder VSG-beschichtete Zellen im Aufbau verwendet wurden.

## 6 Zusammenfassung

Die Zielsetzung dieser Arbeit bestand in der Entwicklung eines Foliengießschlickers für die Herstellung der Substrate für anodengestützte Festoxidbrennstoffzellen. Nach der Schlickerentwicklung sollten die verschiedenen sich anschließenden Prozessschritte auf die neu entwickelten Substrate angepasst werden. Das abschließende Ziel diese Arbeit lag in der Entwicklung des vollständigen Herstellungsablaufes für anodengestützte Festoxidbrennstoffzellen am Institut für Energieforschung IEF-1.

Im ersten großen Abschnitt dieser Arbeit wurde systematisch ein neuer Foliengießschlicker nach den entsprechenden Vorgaben entwickelt, möglichst organische Lösungsmittel und synthetische Additive im Schlicker zu verwenden. Aus der Schlickerentwicklung wurden zwei Foliengießschlicker mit und ohne zusätzlichem Porosierungsmittel ausgewählt und für die weiteren Versuche verwendet. Nach der Optimierung der Gießeinstellungen an der industrienahen Foliengießanlage wurden mit beiden Schlickervarianten erfolgreich Grünfolien mit einer sehr hohen Reproduzierbarkeit der Dicke hergestellt. Die umfassende Charakterisierung bestätigte die Einsetzbarkeit der Bauteile als poröse Anodensubstrate in der Festoxidbrennstoffzelle.

Die Arbeit entstand vor dem Hintergrund der Entwicklung eines Herstellungsprozesses mit einer hohen Reproduzierbarkeit unter Berücksichtigung von Kosten- und Umweltaspekten. Durch das Foliengießen nach dem Doctor Blade Verfahren wurden mit den beiden neu entwickelten Schlickern über 2000 Bauteile hergestellt und weiterverarbeitet. Die bei der Konfektionierung anfallenden Grünfolienabschnitte können aufgrund der Rezyklierbarkeit der eingesetzten Schlickerbestandteile dem Aufbereitungsprozess wieder zugeführt werden, ohne dass sich wesentliche Eigenschaften der Bauteile ändern. Durch das Recycling kann die Menge an anfallendem Sondermüll durch das giftige NiO in den Schlickern deutlich verringert werden.

Der zweite große Teil der Arbeiten beschäftigte sich mit der Anpassung der am Institut für Energieforschung etablierten Herstellungsprozesse für anodengestützte Festoxidbrennstoffzellen. Dazu wurden die einzelnen Bearbeitungsschritte während der Zellherstellung analysiert und auf das neue, im Vergleich zu den bisherigen Bauteilen deutlich dünnere und somit auch zerbrechlichere Substrat angepasst. Dazu zählte die Anpassung der jeweiligen Sinterschritte mit genauer Definition der Probenorientierung in

den Öfen bis hin zu Vorgaben bei der Handhabung der Proben, um bei Beschichtungen Bauteildefekte zu verringern.

Darüber hinaus wurde vor dem Hintergrund der bevorzugten Verwendung industrialisierbarer Beschichtungsprozesse der Siebdruck als neue Beschichtungsmethode eingeführt. Auch hier wurden diverse Anpassungen sowohl der Beschichtungsparameter wie auch der Substrate vorgenommen, um beispielsweise Deformationen bei der Kosinterung des Schichtverbundes zu minimieren.

Zusätzlich wurde gezeigt, dass mit Siebdruck Halbzellen endkonturnah mit hoher Maßhaltigkeit hergestellt werden können. Die Herstellungsprozesse können weiter beschleunigt werden, wenn die Anzahl der Sinterschritte verringert wird. Das Bedrucken der Grünfolie mit den notwendigen funktionalen Schichten ist prinzipiell möglich, bedarf aber noch einer Optimierung.

Durch die Anpassung der unterschiedlichen Herstellungsabläufe bis hin zur fertigen Halbzelle mit VSG-Beschichtungen oder Siebdruckschichten wurden Bauteile hergestellt, die alle vorgegebenen Spezifikationen für die Verwendung als Festoxidbrennstoffzelle erfüllen.

Hervorgehoben sei an dieser Stelle die Entwicklung einer neuen Herstellungsmethode von Halbzellen für die Festoxidbrennstoffzelle. Es konnte nachgewiesen werden, dass durch sukzessives Foliengießen nach der Trocknung der jeweiligen Schichten voll funktionsfähige Halbzellen hergestellt werden können. Durch die geschickte Umkehr der Schichtreihenfolge beginnend mit der dünnen Elektrolytschicht werden hoch reproduzierbar Bauteile hergestellt. Als vorteilhaft für die auftretende Verbiegung der Proben während der Kosinterung hat sich die Verwendung von identischen Pulvern in allen beteiligten Schichten der Halbzellen herausgestellt. Die Kombination von geeigneter Pulverauswahl mit dem hoch produktiven und kostengünstigen Herstellungsverfahren Foliengießen führt zu Halbzellen, die in einem Sinterschritt ohne zusätzliche Bügelschritte praktisch verbiegungsfrei vollkontinuierlich hergestellt werden können.

Die Einführung dieses Fertigungsverfahrens bietet daher die Möglichkeit, sich mehrere Wärmebehandlungsschritte und die damit verbundenen Kosten einzusparen.

Der dritte große Teil dieser Arbeit beschäftigte sich mit dem Nachweis der elektrochemischen Funktionsfähigkeit der Festoxidbrennstoffzellen.

Bereits die Einzelzellmessungen der mit den etablierten Beschichtungsmethoden hergestellten Proben zeigten, dass mit den verwendeten dünneren Substraten kein Leistungseinbruch zu befürchten ist.

Im Vergleich zu den bisherigen Standardzellen basierend auf dickeren Coat-Mix® Substraten konnte die Zelleistung mit ausschließlich siebgedruckten funktionalen Schichten um bis zu 10% erhöht werden.

Die Leistungsdaten der völlig neuen, rein foliengegossenen Halbzellen lagen zum Teil deutlich unter den aktuellen Standards. Nichtsdestotrotz steht die Entwicklung dieses Zelltyps erst am Anfang, sodass die ersten Ergebnisse als durchaus vielversprechend zu bewerten sind.

Der Nachweis der Einsetzbarkeit der neu entwickelten Festoxidbrennstoffzellen auf Basis foliengegossener Substrate wurde in Stacktests erbracht. Die Stackbauversuche stellten sicher, dass die Stabilität der Zellen für die Handhabung und Fügung von Stacks ausreichend ist. Neben den üblichen Shortstacks mit nur zwei Zellebenen konnte auch erfolgreich ein Stack mit zehn Zellebenen aufgebaut werden. In den Stacks wurden neu entwickelte Festoxidbrennstoffzellen sowohl mit Siebdruckschichten als auch mit VSG-Beschichtungen eingesetzt. Langzeitmessungen zur Bestimmung der Degradation der Stacks von über 3000 h ergaben keine Unterschiede im Vergleich zu Stacks mit aktuellen Jülicher Standardzellen.





## 7 Ausblick

Ausgehend von den Ergebnissen dieser Arbeit lassen sich verschiedene weitere Ansätze sowohl bei der Brennstoffzellenherstellung als auch bei der Weiterentwicklung des Foliengießprozesses verfolgen. Als weiterführende Versuche sind derzeit Einzelzellmessungen der neuen Festoxidbrennstoffzellen mit siebgedruckter Anoden- und Elektrolytschicht in Kombination mit den Hochleistungskathodenwerkstoffen LSCF aus den Arbeiten von A. Mai geplant [8]. Man verspricht sich dadurch Leistungsdichten von bis zu  $2 \text{ A/cm}^2$  und mehr bei  $800^\circ\text{C}$  und  $700 \text{ mV}$  [10]. Parallel dazu soll auch ein Shortstack mit zwei Ebenen dieses Zelltyps aufgebaut werden, um die Degradation dieser Zellen im Betrieb zu charakterisieren.

Bei der Herstellung rein foliengegossener Halbzellen gilt es, die Dicke der Anoden- und Elektrolytschicht noch weiter zu verringern. Zugleich muss daran gearbeitet werden, eine sehr feinkörnige Anodenschicht zu integrieren, um die Zelleistung weiter steigern zu können. Die Einsetzbarkeit dieser ungebügelten rein foliengegossenen Bauteile im aktuellen Stackdesign F10 erfolgt demnächst. Anhand der Ergebnisse aus der geschickten Nutzung von hohen Schrumpfungen der Substrate und der geringen Verbiegung durch Verwendung identischer Elektrolytpulver in Substrat und Elektrolytschicht bieten sich weitere Optimierungen an. Am Institut für Energieforschung IEF-1 werden derzeit auch Versuche zur Aufbringung der Schichten über das Rollbeschichten, wie in Abbildung 7-1 gezeigt, durchgeführt.

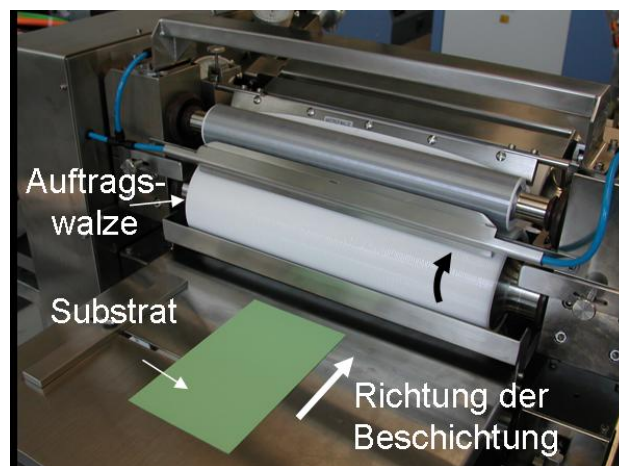
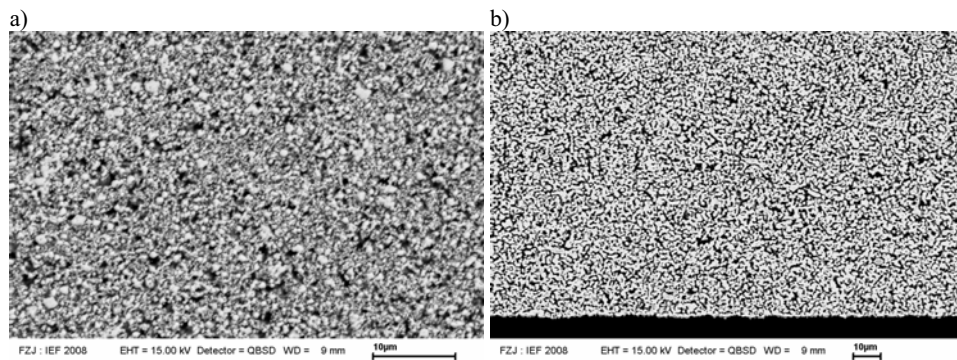


Abbildung 7-1: Foto der Rollbeschichtungsanlage am Institut für Energieforschung IEF-1.

Vielversprechende Ergebnisse mit diesem ebenfalls kostengünstigen und hoch produktiven Verfahren zeigen O. Büchler et. al. [154] mit dünneren Elektrolytschichten als bei den rein foliengegossenen Halbzellen. Eine Kombination von auf die Trägerfolie aufgetragenen Schichten über das Rollbeschichten mit dem direkt aufgegossenen Substrat ist durchaus vorstellbar.

Bei der Schlickerentwicklung hat sich herausgestellt, dass sich die Grundrezeptur der organischen Bestandteile gut für verschiedene Pulver eignet. Als erste abgeleitete Rezeptur wurden bereits die Elektrolytschlicker der rein foliengegossenen Halbzellen entwickelt. Wird das 8YSZ Pulver durch NiO ersetzt, so können recht einfach NiO-Folien hergestellt werden. Für feinporöse metallische Strukturen wurden erste Folien aus reinem NiO gegossen. Nach der Entbinderung und Sinterung bei bis zu 800°C und anschließender Reduktion der Substrate konnten feinporöse Substrate hergestellt werden. Abbildung 7-2 zeigt dabei die ersten REM-Aufnahmen foliengegossener NiO-Folien vor und nach der Reduktion.



**Abbildung 7-2: REM-Aufnahmen von a) Substrat bestehend aus NiO, gesintert bei 900°C für 3 h und b) Substrate bestehend aus Ni gesintert bei 900°C für 3 h mit anschließender Reduktion bei 600°C in H<sub>2</sub>-Atmosphäre.**

Eine mögliche Anwendung liegt in der Möglichkeit, relativ dichte Substrate im oxidierten Zustand über Dünnschichttechnologien zu beschichten, ohne zum Beispiel Oxidation wie bei Metallsubstraten befürchten zu müssen. Bei der Inbetriebnahme wird die Trägerstruktur reduziert, sodass ein offenporöses, leitfähiges Netzwerk entsteht.

Für ein weiteres hochinteressantes Arbeitsgebiet am IEF-1 hat sich das Foliengießen ebenfalls als sehr geeignet erwiesen. Ebenfalls durch Anpassungen des Schlickers FG31 mit Reisstärke als Porosierungsmittel wurden erste poröse Substrate für die Entwicklung von sauerstoffionenleitenden Membranen zur CO<sub>2</sub>-Abtrennung in Kraftwerken entwickelt.

## 8 Literaturverzeichnis

- [1] Stöver, D., *Einführungspräsentation*, in *DGM Seminar Werkstofffragen der Hochtemperatur-Brennstoffzelle (SOFC)*. 2009.
- [2] Grove, W.R., *On a gaseous voltaic battery*. Philosophical Magazine Series 3, 1842. **21**(140): p. 417 - 20.
- [3] Grove, W.R., *On voltaic series and the combination of gases by platinum*. Philosophical Magazines Series 3, 1839. **14**(86): p. 127-30.
- [4] Ledjeff, K., *Brennstoffzellen-Entwicklung, -Technologie, -Anwendung*. 1995, Heidelberg: C. F. Müller Verlag.
- [5] Singhal, S.C. and K. Kendall, *High Temperature Solid Oxide Fuel Cells: Fundamentals, Design and Applications*. 2003: Elsevier Science & Technology. 405.
- [6] Müller, A., *Mehrschicht-Anode für die Hochtemperatur-Brennstoffzelle (SOFC)*, in *Fakultät für Elektrotechnik und Informationstechnik*. 2005, Universität Fridericiana zu Karlsruhe: Karlsruhe.
- [7] Minh, N.Q., *Ceramic Fuel Cells*. Journal of the American Ceramic Society, 1993. **76**(3): p. 563-88.
- [8] Mai, A., *Katalytische und elektrochemische Eigenschaften von eisen- und kobalthaltigen Perowskiten als Kathoden für die oxidkeramische Brennstoffzelle (SOFC)*. Schriften des Forschungszentrums Jülich Reihe Energietechnik. Vol. 31. 2004, Jülich: Forschungszentrum Jülich GmbH.
- [9] Tietz, F., et al., *Materials Development for Advanced Planar Solid Oxide Fuel Cells*. International Journal of Applied Ceramic Technology, 2007. **4**(5): p. 436-45.
- [10] Haanappel, V.A.C., et al., *Advances in Research, Development, and Testing of Single Cells at Forschungszentrum Jülich*. Journal of Fuel Cell Science and Technology, 2009. **6**(021302).
- [11] Jordán Escalona, N., *Herstellung von Hochtemperatur-Brennstoffzellen über physikalische Gasphasenabscheidung*. Schriften des Forschungszentrums Jülich Reihe Energie & Umwelt. Vol. 32. 2009, Jülich: Forschungszentrum Jülich GmbH.
- [12] Yamamoto, O., *Solid oxide fuel cells: fundamental aspects and prospects*. Electrochimica Acta, 2000. **45**(15-16): p. 2423-35.
- [13] Goodenough, J.B., *Oxide-Ion Electrolytes*. Annual Review of Materials Research, 2003. **33**(1): p. 91-128.
- [14] Kharton, V.V., F.M.B. Marques, and A. Atkinson, *Transport properties of solid oxide electrolyte ceramics: a brief review*. Solid State Ionics, 2004. **174**(1-4): p. 135-49.
- [15] Dees, D.W., et al., *Conductivity of Porous Ni/ZrO<sub>2</sub>-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Cermets*. Journal of The Electrochemical Society, 1987. **134**(9): p. 2141-6.
- [16] Ma, Q. and F. Tietz. *Solid Oxide Fuel Cells Based on Y-Substituted SrTiO<sub>3</sub> Ceramic Anodes*. in *8th European Solid Oxide Fuel Cell Forum*. 2008. Lucerne, Switzerland.
- [17] Sun, C. and U. Stimming, *Recent anode advances in solid oxide fuel cells*. Journal of Power Sources, 2007. **171**(2): p. 247-60.
- [18] Orsello, G., A. Casanova, and J. Hoffmann. *Latest Info about Operation of the Siemens SOFC Generators CHP100 and SFC5 in a Factory*. in *8th European Solid Oxide Fuel Cell Forum*. 2008. Lucerne, Switzerland: European Fuel Cell Forum.

- 
- [19] *Fuel Cell Handbook (Seventh Edition)*, ed. U.S.D.o. Energy. 2004, Morgantown: EG&G Technical Services, Inc.
- [20] Blum, L., et al., *Worldwide SOFC Technology Overview and Benchmark*. International Journal of Applied Ceramic Technology, 2005. **2**(6): p. 482-92.
- [21] Sammes, N., et al. *The Properties and Performance of Micro-Tubular (less than 1 mm OD) Anode Supported Solid Oxide Fuel Cells*. in *32nd International Conference & Exposition on Advanced Ceramics and Composites*. 2008. Daytona Beach, Florida, US: The American Ceramic Society.
- [22] Suzuki, T., et al., *Fabrication and characterization of micro tubular SOFCs for advanced ceramic reactors*. Journal of Alloys and Compounds, 2008. **451**(1-2): p. 632-5.
- [23] Blum, L., *Präsentation SOFC Benchmark weltweit*, in *DGM Seminar Werkstofffragen der Hochtemperatur-Brennstoffzelle (SOFC)*. 2009.
- [24] Tietz, F., H.-P. Buchkremer, and D. Stover, *Components manufacturing for solid oxide fuel cells*. Solid State Ionics, 2002. **152-153**: p. 373-81.
- [25] Hassan, A.A.E., et al., *Development of an Optimized Anode Functional Layer for Solid Oxide Fuel Cell Application*. Advanced Engineering Materials, 2002. **4**(3): p. 125-29.
- [26] Leonide, A., et al. *Performance limiting factors in anode supported SOFC*. in *8th European Solid Oxide Fuel Cell Forum*. 2008. Lucerne, Switzerland.
- [27] Basu, R.N., et al., *Processing of high-performance anode-supported planar solid oxide fuel cell*. International Journal of Hydrogen Energy, 2008. **33**(20): p. 5748-54.
- [28] Wanzenberg, E., *Herstellung und Charakterisierung von dünnen Elektrolytschichten auf mikrostrukturell modifizierten Anodensubstraten für die Hochtemperatur-Brennstoffzelle*. 2003.
- [29] Simwonis, D., et al., *Properties of Ni/YSZ porous cermets for SOFC anode substrates prepared by tape casting and coat-mix<sup>®</sup> process*. Journal of Materials Processing Technology, 1999. **92-93**: p. 107-11.
- [30] Beaudet Savignat, S., M. Chiron, and C. Barthet, *Tape casting of new electrolyte and anode materials for SOFCs operated at intermediate temperature*. Journal of the European Ceramic Society, 2007. **27**(2-3): p. 673-78.
- [31] Lee, C.-H., et al., *SOFC Development at INER*. International Journal of Applied Ceramic Technology, 2007. **4**(4): p. 339-49.
- [32] Linderoth, S., *Solid oxide cell R&D at Ris National Laboratory - and its transfer to technology*. Journal of Electroceramics, 2009. **22**(1): p. 61-6.
- [33] Moon, H., et al., *Development of IT-SOFC unit cells with anode-supported thin electrolytes via tape casting and co-firing*. International Journal of Hydrogen Energy, 2008. **33**(6): p. 1758-68.
- [34] Howatt, G.N., R.G. Breckenridge, and J.M. Brownlow, *Fabrication of Thin Ceramic Sheets for Capacitors*. Journal of the American Ceramic Society, 1947. **30**(8): p. 237-42.
- [35] Mistler, R.E., Twiname E.R., *Tape casting*. 2000: The American Ceramic Society.
- [36] Mistler, R.E., *Tape casting: Past, present, potential*. American Ceramic Society bulletin, 1998. **77**(10): p. 82-6.
- [37] Zhang, Q., et al., *Tape casting of AlN/glass composites for LTCC substrate*. Journal of Materials Science, 2003. **V38**(8): p. 1781-5.
- [38] Palmqvist, L., K. Lindqvist, and C. Shaw, *Porous multilayer PZT materials made by aqueous tape casting*, in *Key engineering materials*. 2007. p. 215-18.

- [39] Li, F., C.-M. Wang, and K.-A. Hu, *Optimization of non-aqueous nickel slips for manufacture of MCFC electrodes by tape casting method*. Materials Research Bulletin, 2002. **37**(12): p. 1907-21.
- [40] Moreno, R., J.S. Moya, and J. Requena, *Mullite-zirconia composites obtained by slip casting*. 1988.
- [41] Schindler, K. and A. Roosen, *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.
- [42] Gorauskis, J., A.J. Sanchez-Herencia, and C. Baudin, *Laminated ceramic structures within alumina/YTZP system obtained by low pressure joining*, in *Key engineering materials*. 2007. p. 219-22.
- [43] Salmang, H. and S. H., *Keramik. 7., vollständig neubearbeitete und erweiterte Auflage* ed. 2007: Springer Berlin Heidelberg New York.
- [44] Tavernor, A.W., et al., *Improved Compaction in Multilayer Capacitor Fabrication*. Journal of the European Ceramic Society, 1999. **19**(9): p. 1691-5.
- [45] Cho, C.-W., et al., *Green microstructure and mechanical properties of BaTiO<sub>3</sub>-poly(vinyl butyral) tape-cast bodies*. Journal of Materials Science Letters, 2003. **22**(22): p. 1639-41.
- [46] Li, W. and J.J. Lannutti, *Curvature evolution in LTCC tapes and laminates*. Components and Packaging Technologies, IEEE Transactions on, 2005. **28**(1): p. 149-56.
- [47] Lutz, C., *Analyse und Optimierung entscheidender Prozeßparameter beim Foliengießen von porösen und dichten Substraten für den Einsatz in der Hochtemperatur-Brennstoffzelle*. 2000, Aachen: Shaker Verlag.
- [48] Pölzl, H. and E. Brzozowski, *Ceramic tape fabrication: A review*. Ceramic forum international, 2005. **82**(4): p. E37.
- [49] Menzler, N.H., M. Zahid, and H.P. Buchkremer, *Foliengießen von Substraten für anodengestützte oxidkeramische Brennstoffzellen (SOFC)*, in *DKG-Handbuch Technische Keramische Werkstoffe*, J. Kriegesmann, Editor. 2004, Verlag Deutscher Wirtschaftsdienst: Köln. p. 1-21.
- [50] Gaskell, P.H., et al., *The effect of reservoir geometry on the flow within ceramic tape casters*. Journal of the European Ceramic Society, 1997. **17**(10): p. 1185-92.
- [51] Kim, H.J., et al., *Analytical Fluid Flow Models for Tape Casting*. Journal of the American Ceramic Society, 2006. **89**(9): p. 2769-75.
- [52] Loest, H., R. Lipp, and E. Mitsoulis, *Numerical Flow Simulation of Viscoplastic Slurries and Design Criteria for a Tape Casting Unit*. Journal of the American Ceramic Society, 1994. **77**(1): p. 254-62.
- [53] Schmidt, M., et al., *Local Flow Behavior of Ceramic Slurries in Tape Casting, as Investigated by Laser-Doppler Velocimetry*. Journal of the American Ceramic Society, 2002. **85**(2): p. 314-20.
- [54] Svec, M., *The Influence of Different Blade Geometries on the Local Flow Behaviour of Ceramic Slurries in the Tape Casting Unit*. cfi/Ber. DKG, 2002. **79**(5): p. E39-E43.
- [55] Svec, M., et al., *Rheology and local flow behaviour of ceramic slurries in the tape casting head*. Key engineering materials, 2002. **206-213**: p. 219-22.
- [56] Tok, A.I.Y., F.Y.C. Boey, and Y.C. Lam, *Non-Newtonian fluid flow model for ceramic tape casting*. Materials Science and Engineering A, 2000. **280**(2): p. 282-8.
- [57] Twiname, E.R., R.E. Mistler, and M.C. Gifford, *Analysis of thickness control variables in tape casting Part II: The effect of blade gap*, in *Ceramic-Transactions*. 2004. p. 139-46.

- [58] Zhang, G., Y. Wang, and J. Ma, *Bingham plastic fluid flow model for ceramic tape casting*. Materials Science and Engineering A, 2002. **337**(1-2): p. 274-80.
- [59] Raj, P.M. and W.R. Cannon, *Anisotropic Shrinkage in Tape-Cast Alumina: Role of Processing Parameters and Particle Shape*. Journal of the American Ceramic Society, 1999. **82**(10): p. 2619-25.
- [60] *Brevier Technische Keramik*, V.d.K.I. e.V., Editor. 2003, Fahner Verlag: Lauf.
- [61] Terpstra, R.A., *Ceramic processing*. 1995, London: Chapman & Hall.
- [62] Reed, J.S., *Principles of ceramics processing*. 1995, New York: John Wiley & Sons.
- [63] Gmehling, J. and R. Bolts, *Azeotropic Data for Binary and Ternary Systems at Moderate Pressures*. J. Chem. Eng. Data, 1996. **41**(2): p. 202-9.
- [64] Besendörfer, G., et al., *Factors influencing the green body properties and shrinkage tolerance of LTCC green tapes*. International Journal of Applied Ceramic Technology, 2007. **4**(1): p. 53-9.
- [65] Böhnlein-Mauß, J., et al., *The function of polymers in the tape casting of alumina*. Advanced Materials, 1992. **4**(2): p. 73-81.
- [66] Blackman, K., R.M. Slilaty, and J.A. Lewis, *Competitive Adsorption Phenomena in Nonaqueous Tape Casting Suspensions*. Journal of the American Ceramic Society, 2001. **84**(11): p. 2501-6.
- [67] Feng, J.-H. and F. Dogan, *Effects of Solvent Mixtures on Dispersion of Lanthanum-Modified Lead Zirconate Titanate Tape Casting Slurries*. Journal of the American Ceramic Society, 2000. **83**(7): p. 1681-6.
- [68] Moreno, R., *The Role of Slip Additives in Tape Casting Technology: Part I-Solvents and Dispersants*. American Ceramic Society Bulletin, 1992. **71**(10): p. 1521-31.
- [69] Mukherjee, A., et al., *Correlation between slurry rheology, green density and sintered density of tape cast yttria stabilised zirconia*. Ceramics International, 2001. **27**(7): p. 731-9.
- [70] Plucknett, K.P., C.H. Caceres, and D.S. Willinson, *Tape Casting of Fine Alumina/Zirconia Powders for Composite Fabrication*. Journal of the American Ceramic Society, 1994. **77**(8): p. 2137-44.
- [71] Jingxian, Z., et al., *Deflocculants for tape casting of TiO<sub>2</sub> slurries*. Journal of the European Ceramic Society, 2004. **24**(8): p. 2259-65.
- [72] Maiti, A.K. and B. Rajender, *Terpineol as a dispersant for tape casting yttria stabilized zirconia powder*. Materials Science and Engineering A, 2002. **333**(1-2): p. 35-40.
- [73] Moreno, R. and G. Cordoba, *Oil-related deflocculants for tape casting slips*. Journal of the European Ceramic Society, 1997. **17**(2-3): p. 351-7.
- [74] Raeder, H., et al., *Tape casting of zirconia for ion conducting membranes: A study of dispersants*. Journal of the European Ceramic Society, 1994. **13**(6): p. 485-91.
- [75] Reddy, S.B., et al., *Effect of type of solvent and dispersant on NANO PZT powder dispersion for tape casting slurry*. Journal of Materials Science, 2002. **V37**(5): p. 929-34.
- [76] Romdhane, M.R.B., et al., *Dispersing Properties of Copolymers Able to Act as Binders*. Journal of the American Ceramic Society, 2006. **89**(1): p. 104-9.
- [77] Solutia, *Ceramic binder applications technical bulletin*, in *Butvar Polyvinyl Butyral Resin*. 2006: St. Louis.
- [78] Vasantha, K.G.K., S. K., and S. M., *Dispersion and rheological studies of Y-PSZ tape casting slurry*. Bulletin Materials Science, 2005. **28**(2): p. 103-8.

- [79] Albano, M.P. and L.B. Garrido, *Aqueous tape casting of yttria stabilized zirconia*. Materials Science and Engineering: A, 2006. **420**(1-2): p. 171-8.
- [80] 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. 121-9.
- [81] Bhattacharjee, S., L. Besra, and B.P. Singh, *Effect of additives on the microstructure of porous alumina*. Journal of the European Ceramic Society, 2007. **27**(1): p. 47-52.
- [82] 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.
- [83] Chantaramee, N., et al., *Characterization of particles packing in alumina green tape*. Journal of the European Ceramic Society Referred Papers Presented at 3rd International Conference on Shaping of Advanced Ceramics (Shaping 3), 3rd International Conference on Shaping of Advanced Ceramics, 2009. **29**(5): p. 943-8.
- [84] Engebretsen, C. and E. Carlstrom, *Binder induced porosity in tape casting*. Ceramic engineering and science proceedings, 2002. **23**(4): p. 253-9.
- [85] Gutiérrez, C.A. and R. Moreno, *Influence of slip preparation and casting conditions on aqueous tape casting of  $Al_2O_3$* . Materials Research Bulletin, 2001. **36**(11): p. 2059-72.
- [86] Hotza, D. and P. Greil, *Review: aqueous tape casting of ceramic powders*. Materials Science and Engineering A, 1995. **202**(1-2): p. 206-17.
- [87] Montinaro, D., et al., *Tape casting fabrication and co-sintering of solid oxide "half cells" with a cathode-electrolyte porous interface*. Solid State Ionics - Solid State Ionics 15: Proceedings of the 15th International Conference on Solid State Ionics, Part I, 2006. **177**(19-25): p. 2093-7.
- [88] Moreno, R., *The Role of Slip Additives in Tape Casting Technology: Part II-Binders and Plasticizers*. American Ceramic Society Bulletin, 1992. **71**(11): p. 1647-57.
- [89] Mori, T., et al., *Effects of Slurry Properties on the Crack Formation in Ceramic Green Sheets during Drying*. Journal of the Ceramic Society of Japan, 2006. **114**(1334): p. 823-8.
- [90] Shojai, F., et al., *Electrostatic and electrosteric stabilization of aqueous slips of 3Y-ZrO<sub>2</sub> powder*. Journal of the European Ceramic Society, 2000. **20**(3): p. 277-83.
- [91] Wang, L. and Z.-K.X. Guoyi Tang, *Comparison of Water-Based and Solvent-Based Tape Casting for Preparing Multilayer ZnO Varistors*. Journal of the American Ceramic Society, 2008. **91**(11): p. 3742-5.
- [92] Blugan, G., et al., *Development of a tape casting process for making thin layers of  $Si_3N_4$  and  $Si_3N_4 + TiN$* . Journal of the European Ceramic Society, 2007. **27**(16): p. 4789-95.
- [93] Chartier, T. and T. Rouxel, *Tape-cast alumina-zirconia laminates: Processing and mechanical properties*. Journal of the European Ceramic Society, 1997. **17**(2-3): p. 299-308.
- [94] Cho, Y.-S., et al., *Effect of molecular mass of poly(vinyl butyral) and lamination pressure on the pore evolution and microstructure of BaTiO<sub>3</sub> laminates*. Materials Science and Engineering A, 2003. **362**(1-2): p. 174-80.
- [95] Corbin, S.F. and P.S. Apte, *Engineered Porosity via Tape Casting, Lamination and the Percolation of Pyrolyzable Particulates*. Journal of the American Ceramic Society, 1999. **82**(7): p. 1693-701.



- [96] Corbin, S.F., J. Lee, and X. Qiao, *Influence of Green Formulation and Pyrolyzable Particulates on the Porous Microstructure and Sintering Characteristics of Tape Cast Ceramics*. Journal of the American Ceramic Society, 2001. **84**(1): p. 41-7.
- [97] Das, N. and H.S. Maiti, *Formation of pore structure in tape-cast alumina membranes - effects of binder content and firing temperature*. Journal of Membrane Science, 1998. **140**(2): p. 205-12.
- [98] de Portu, G. and L. Micele, *Lamination process to obtain structure with tailored residual stress distribution*, in *Key engineering materials*. 2007. p. 27-37.
- [99] Descamps, M., et al., *Tape-casting: Relationship between organic constituents and the physical and mechanical properties of tapes*. Journal of the European Ceramic Society, 1995. **15**(4): p. 357-62.
- [100] Gardner, R.A. and R.W. Nufer, *Properties of Multilayer Ceramic Green Sheets*. Solid State Technology, 1974: p. 38-43.
- [101] Jean, J.-H. and H.-R. Wang, *Organic Distributions in Dried Alumina Green Tape*. Journal of the American Ceramic Society, 2001. **84**(2): p. 267-72.
- [102] Kim, D.-H., et al., *Effects of chemical structure and molecular weight of plasticizer on physical properties of green tape in BaTiO<sub>3</sub>/PVB system*. Journal of the European Ceramic Society, 2004. **24**(5): p. 733-8.
- [103] Kong, J.-R., K.-N. Sun, and D.-R. Zhou, *SOFc anode prepared by tape casting technique and its properties*. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2004. **14**: p. 380-3.
- [104] Lewis, J.A., et al., *Effect of polymers on ceramic suspension rheology and green component properties - Flow and Microstructure of Dense Suspensions*. 1993. p. 117-22.
- [105] Rauscher, M. and A. Roosen, *Influence of Low-Temperature Co-Fired Ceramics Green Tape Characteristics on Shrinkage Behavior*. International Journal of Applied Ceramic Technology, 2007. **4**(5): p. 387-97.
- [106] Salam, L.A., R.D. Matthews, and H. Robertson, *Pyrolysis of polyvinyl butyral (PVB) binder in thermoelectric green tapes*. Journal of the European Ceramic Society, 2000. **20**(9): p. 1375-83.
- [107] 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. 1221-6.
- [108] Streicher, E., T. Chartier, and P. Boch, *Study of cracking and microstructural evolution during drying of tape-cast aluminium nitride sheets*, in *Journal of materials science*. 1991. p. 1659-65.
- [109] Tseng, W.J. and C.-L. Lin, *Effect of polyvinyl butyral on the rheological properties of BaTiO<sub>3</sub> powder in ethanol-isopropanol mixtures*. Materials Letters, 2002. **57**(1): p. 223-8.
- [110] Vinothini, V., P. Singh, and M. Balasubramanian, *Optimization of barium titanate nanopowder slip for tape casting*. Journal of materials science, 2006. **41**(21): p. 7082-7.
- [111] Young, A.C., et al., *Characteristics of tape casting slurries containing forsterite, PVB and organic solvent*. Materials Chemistry and Physics, 1993. **34**(2): p. 147-53.
- [112] Zhou, X., et al., *Microstructure and electrochemical characterization of solid oxide fuel cells fabricated by co-tape casting*. Journal of Power Sources, 2009. **191**(2): p. 528-33.
- [113] Zuo, K.H., et al., *Forming nanometer TiO<sub>2</sub> sheets by nonaqueous tape casting*, in *Ceramics international*. 2007. p. 477-81.
- [114] Solutia, *Poly Vinyl Butyral Resin Properties & Uses*, in *Butvar*. 2006: St. Louis.

- [115] Wacker, *Pioloform Produktübersicht*. 2005, Wacker Polymer Systems GmbH & Co. KG: Burghausen.
- [116] Mezger, T., *Das Rheologie-Handbuch*. 2000, Hannover: Vincentz.
- [117] Cima, M., M. J. Dudziak, and J.A. Lewis, *Observation of Poly{Vinyl Butyral}-Dibutyl Phthalate Binder Capillary Migration*. Journal of the American Ceramic Society, 1989. **72**(6): p. 1087-90.
- [118] Mistler, R.E., et al. *Evaluation of an Environmentally Friendly Plasticizer For Polyvinyl Butyral For Use in Tape Casting*. in *31st International Cocoa Beach Conference of the American Ceramic Society*. 2007. Daytona Beach.
- [119] Lim, K.Y., et al., *Effect of the molecular weight of poly(ethylene glycol) on the plasticization of green sheets composed of ultrafine BaTiO<sub>3</sub> particles and poly(vinyl butyral)*. Materials Research Bulletin, 2003. **38**(6): p. 1021-32.
- [120] Song, J.-K., et al., *Effect of polymer molecular weight variations on PZT slip for tape casting*. Journal of the European Ceramic Society, 2000. **20**(6): p. 685-8.
- [121] Haslam, J.J., et al., *Effects of the Use of Pore Formers on Performance of an Anode Supported Solid Oxide Fuel Cell*. Journal of the American Ceramic Society, 2005. **88**(3): p. 513-8.
- [122] Gregorova, E., W. Pabst, and I. Bohacenko, *Characterization of different starch types for their application in ceramic processing*. Journal of the European Ceramic Society, 2006. **26**(8): p. 1301-9.
- [123] Davis, J.B., et al., *Fabrication and Crack Deflection in Ceramic Laminates with Porous Interlayers*. Journal of the American Ceramic Society, 2000. **83**(10): p. 2369-74.
- [124] Clemmer, R.M.C. and S.F. Corbin, *Influence of porous composite microstructure on the processing and properties of solid oxide fuel cell anodes*. Solid State Ionics, 2004. **166**(3-4): p. 251-9.
- [125] Corbin, S.F. and X. Qiao, *Development of Solid Oxide Fuel Cell Anodes Using Metal-Coated Pore-Forming Agents*. Journal of the American Ceramic Society, 2003. **86**(3): p. 401-6.
- [126] Lewis, J.A., *Binder Removal from Ceramics*. Annual Review of Materials Science, 1997. **27**(1): p. 147-73.
- [127] Gurauskis, J., A.J. Sanchez-Herencia, and C. Baudin, *Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Y-TZP and Y-TZP materials fabricated by stacking layers obtained by aqueous tape casting*. Journal of the European Ceramic Society, 2006. **26**(8): p. 1489-96.
- [128] Lube, T., *Mechanical properties of ceramic laminates*, in *Key engineering materials*. 2007.
- [129] Piwonski, M.A. and A. Roosen, *Low pressure lamination of ceramic green tapes by gluing at room temperature*. Journal of the European Ceramic Society, 1999. **19**(2): p. 263-70.
- [130] Suppakarn, N. and J.D.C. Hatsuo Ishida, *Roles of Poly(propylene glycol) during Solvent-Based Lamination of Ceramic Green Tapes*. Journal of the American Ceramic Society, 2001. **84**(2): p. 289-94.
- [131] Venturelli, C. and M. Paganelli, *Study of the Sintering Behaviour of some Multilayer Advanced Ceramics by Means of the Optical Non-Contact Dilatometry*. cfi/Ber. DKG, 2005. **82**(5): p. E1-E4.
- [132] 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. 1023-34.

- [133] Mücke, R., *Sinterung von Zirkoniumdioxid-Elektrolyten im Mehrlagenverbund der oxidkeramischen Brennstoffzelle (SOFC)*. Schriften des Forschungszentrums Jülich. Reihe Energie und Umwelt / Energy and Environment ; 9. 2008, Jülich. 165.
- [134] Jingxian, Z., et al., *Binary solvent mixture for tape casting of TiO<sub>2</sub> sheets*. Journal of the European Ceramic Society, 2004. **24**(1): p. 147-55.
- [135] Rice, R.W., *The porosity dependence of physical properties of materials: a summary review*. Key engineering materials, 1996. **115**: p. 1-20.
- [136] Roosen, A., *3-D structures via tape casting and lamination*. Advances in Science and Technology, 2006. **45**: p. 397-406.
- [137] Thieme, <http://www.thieme.eu/d/sieb/siebverfahren.asp>. 2009, Thieme GmbH & Co. KG.
- [138] Haanappel, V.A.C. and M.J. Smith, *A review of standardising SOFC measurement and quality assurance at FZJ*. Journal of Power Sources, 2007. **171**(1): p. 169-78.
- [139] Mertens, J., et al., *Sintering Behavior of (La,Sr)MnO<sub>3</sub> Type Cathodes for Planar Anode-Supported SOFCs*. Journal of Fuel Cell Science and Technology, 2006. **3**(4): p. 415-21.
- [140] Haanappel, V.A.C., et al., *A Comparative Study Between Resistance Measurements in Model Experiments and Solid Oxide Fuel Cell Stack Performance Tests*. Journal of Fuel Cell Science and Technology, 2007. **4**(1): p. 11-8.
- [141] Ettler, M., *Einfluss von Reoxidationszyklen auf die Betriebsfestigkeit von anodengestützten Festoxid-Brennstoffzellen*. Schriften des Forschungszentrums Jülich Reihe Energie & Umwelt. Vol. 36. 2008, Jülich: Forschungszentrum Jülich.
- [142] Webb, P.A., *Volume and Density Determinations for Particle Technologists*, in *Micromeritics Instruments Corp*. 2001.
- [143] Schumann, H. and H. Oettel, *Metallografie*. 2005, Wiley-VCH Verlag.
- [144] *DIN EN 1288 Bestimmung der Biegefestigkeit von Glas*. 2000, DIN Deutsches Institut für Normung e.V.: Berlin.
- [145] Chantaramee, N., S. Tanaka, and K. Uematsu, *Development of packing structure of powder particles in tape casting*. 2007. **115**(1338,): p. 136-40.
- [146] Chantaramee, N., et al., *Evolution of Discontinuity in Particle Orientation in Ceramic Tape Casting*. Journal of the American Ceramic Society, 2008. **91**(10): p. 3181-4.
- [147] Simwonis, D., *Optimierung von Anoden der Hochtemperatur-Brennstoffzelle durch Korrelation von Herstellungsverfahren, Gefüge und Eigenschaften*. Berichte des Forschungszentrums Jülich. Vol. 3678. 1999, Jülich.
- [148] Radovic, M. and E. Lara-Curzio, *Mechanical properties of tape cast nickel-based anode materials for solid oxide fuel cells before and after reduction in hydrogen*. Acta Materialia, 2004. **52**(20): p. 5747-56.
- [149] Radovic, M., et al., *Effect of thickness and porosity on the mechanical properties of planar components for solid oxide fuel cells at ambient and elevated temperatures*, in *Ceramic engineering and science proceedings*. 2003. p. 329-34.
- [150] Malzbender, J., W. Fischer, and R.W. Steinbrech, *Studies of residual stresses in planar solid oxide fuel cells*. Journal of Power Sources - Selected papers from the International Workshop on Degradation Issues in Fuel Cells, 2008. **182**(2): p. 594-8.
- [151] Malzbender, J., T. Wakui, and R.W. Steinbrech, *Curvature of Planar Solid Oxide Fuel Cells during Sealing and Cooling of Stacks*. Fuel Cells, 2006. **6**(2): p. 123-9.
- [152] Menzler, N.H., et al. *Degradation Phenomena in SOFCs with Metallic Interconnects*. in *32nd International Conference & Exposition on Advanced*

- Ceramics and Composites*. 2008. Daytona Beach, Florida, US: American Ceramic Society.
- [153] de Haart, L.G.J., et al. *Stack Degradation in Dependence of Operation Parameters; the Real-SOFC Sensitivity Analysis*. in *8th European Solid Oxide Fuel Cells Forum*. 2008. Lucerne, Switzerland.
- [154] Büchler, O., et al., *Preparation of Thin Functional Layers for Anode Supported SOFC by Roll Coating Process*. ECS Transactions, 2009. **25**(2): p. 655-63.



## Danksagung

Diese Arbeit entstand während meiner dreijährigen Tätigkeit als Doktorand am Institut für Energieforschung IEF1 - Werkstoffsynthese und Herstellungsverfahren - des Forschungszentrums Jülich. Bedanken möchte ich mich bei allen Kolleginnen und Kollegen am Institut für die hervorragende Zusammenarbeit während meiner Promotion.

Mein besonderer Dank gilt Prof. Dr. D. Stöver für die interessante Themenstellung und für die Übernahme des Hauptreferates. Herrn Prof. Dr. A. Roosen vom Institut für Glas und Keramik der Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg danke ich für die Übernahme des Koreferats, Herrn Prof. Dr. H. Stoff vom Lehrstuhl für Fluidenergiemaschinen der Ruhr-Universität Bochum für den Vorsitz der Prüfungskommission.

Besonders bedanken möchte ich mich bei Dr. N.H. Menzler für die hervorragende Betreuung meiner Arbeit und die hilfreichen Diskussionen und Anregungen. Seine langjährige Erfahrung im Bereich der SOFC trug maßgeblich zum Gelingen dieser Arbeit bei.

Herrn Dr. H.-P. Buchkremer möchte ich mich für die fachliche Hilfestellung bei meinen Arbeiten danken. Insbesondere bin ich auch für die Unterstützung bei der Teilnahme an Konferenzen und Fortbildungsveranstaltungen dankbar. Darüber hinaus möchte ich mich sehr herzlich bei Herrn Ralf Kauert für die tatkräftige Unterstützung bei den Gießversuchen danken. Seine Erfahrung mit der Foliengießanlage am Institut hat mir die Arbeiten sehr erleichtert. Der SOFC-Fertigungsgruppe mit Kiriaki Portulidou, Marie-Theres Gerhards, Josef Mertens, Jochen Rippbahn, Marian Kampel, Stefan Heinz, Volker Bader und Werner Herzhof möchte ich besonders für die Durchführung der verschiedenen Beschichtungsversuche zur Zellherstellung danken. Mein Dank gilt auch Dr. R. Mücke für die Unterstützung bei den Dilatometer- und Topographiemessungen.

Mark Kappertz danke ich für die unterhaltsamen Stunden im Metallographielabor und die Hilfe bei der Probenpräparation während meiner Promotionszeit. Des Weiteren möchte ich Frau Dr. Sebold für die Unterstützung und auch Durchführung der REM-Untersuchungen danken. Frau Moitroux bin ich für die Fotografien zahlreicher Proben sehr dankbar.

Herrn Mattonet mit seinem Team aus der Werkstatt danke ich für die sehr zuverlässige Bearbeitung von so mancher technischer Fragestellung.

Bei Problemen rund um den Computer war auf die Hilfe von Stephan Giesen und Frank Weidler immer Verlass, vielen Dank an dieser Stelle dafür.

Natürlich gebührt mein Dank auch der Institutsverwaltung, namentlich Vicky Rostin, Hannelore Rüther, Marlene Pionke, Marianne Meyer und Stefan Weitz, die mir bei allen verwaltungstechnischen und organisatorischen Angelegenheiten immer wieder behilflich war.

Der Arbeitsgruppe Keramische Werkstoffe um Dr. R. Steinbrech am IEF-2 danke ich für die Bestimmung der mechanischen Eigenschaften. Den Kollegen am IEF-3 möchte ich für die elektrochemische Charakterisierung der hergestellten Einzelzellen und die Durchführung der Stacktests mit Zellen auf der Basis von foliengegossenen Substraten danken.

Natürlich möchte ich mich auch bei allen Doktorandinnen und Doktoranden für die abwechslungsreiche und kurzweilige Zeit am Institut bedanken. Ich wünsche allen eine erfolgreiche Zeit am Institut und ein gutes Gelingen ihrer Arbeiten.

Meinen Bürokollegen Ana Paula Cysne Barbosa, Janka Seeger, Falk Schulze-Küppers und Dr. Manuel Köhl möchte ich ganz herzlich für die kurzweilige Zeit hinter dem Schreibtisch danken. Die fachlichen wie auch außerfachlichen Diskussionen haben wesentlich zum erfolgreichen Abschluss dieser Arbeit beigetragen. Insbesondere den Kollegen aus dem Nachbarbüro, Michael Betz und Manuel Ettler möchte ich sehr herzlich für die Zeit am IEF-1 danken. Mit Ihnen kam neben dem Fachlichen auch das Gemeinschaftliche nicht zu kurz.

Manuel Köhl danke besonders ich für die tolle außerfachliche Zeit und die daraus entstandene sehr gute Freundschaft.

Mein besonderer Dank gilt natürlich allen voran meinen Eltern und meinem Bruder mit Familie, die mich im Laufe der Jahre ununterbrochen unterstützt und ermuntert haben. Ohne die unermüdliche Unterstützung auch bereits während des Studiums wäre meine Doktorarbeit wohl nicht zustande gekommen.

1. **Einsatz von multispektralen Satellitenbilddaten in der Wasserhaushalts- und Stoffstrommodellierung – dargestellt am Beispiel des Rureinzugsgebietes**  
von C. Montzka (2008), XX, 238 Seiten  
ISBN: 978-3-89336-508-1
2. **Ozone Production in the Atmosphere Simulation Chamber SAPHIR**  
by C. A. Richter (2008), XIV, 147 pages  
ISBN: 978-3-89336-513-5
3. **Entwicklung neuer Schutz- und Kontaktierungsschichten für Hochtemperatur-Brennstoffzellen**  
von T. Kiefer (2008), 138 Seiten  
ISBN: 978-3-89336-514-2
4. **Optimierung der Reflektivität keramischer Wärmedämmschichten aus Yttrium-teilstabilisiertem Zirkoniumdioxid für den Einsatz auf metallischen Komponenten in Gasturbinen**  
von A. Stuke (2008), X, 201 Seiten  
ISBN: 978-3-89336-515-9
5. **Lichtstreuende Oberflächen, Schichten und Schichtsysteme zur Verbesserung der Lichteinkopplung in Silizium-Dünnschichtsolarzellen**  
von M. Berginski (2008), XV, 171 Seiten  
ISBN: 978-3-89336-516-6
6. **Politiksznarien für den Klimaschutz IV – Szenarien bis 2030**  
hrsg.von P. Markewitz, F. Chr. Matthes (2008), 376 Seiten  
ISBN 978-3-89336-518-0
7. **Untersuchungen zum Verschmutzungsverhalten rheinischer Braunkohlen in Kohledampferzeugern**  
von A. Schlüter (2008), 164 Seiten  
ISBN 978-3-89336-524-1
8. **Inorganic Microporous Membranes for Gas Separation in Fossil Fuel Power Plants**  
by G. van der Donk (2008), VI, 120 pages  
ISBN: 978-3-89336-525-8
9. **Sinterung von Zirkoniumdioxid-Elektrolyten im Mehrlagenverbund der oxidkeramischen Brennstoffzelle (SOFC)**  
von R. Mücke (2008), VI, 165 Seiten  
ISBN: 978-3-89336-529-6
10. **Safety Considerations on Liquid Hydrogen**  
by K. Verfondern (2008), VIII, 167 pages  
ISBN: 978-3-89336-530-2



11. **Kerosinreformierung für Luftfahrtanwendungen**  
von R. C. Samsun (2008), VII, 218 Seiten  
ISBN: 978-3-89336-531-9
12. **Der 4. Deutsche Wasserstoff Congress 2008 – Tagungsband**  
hrsg. von D. Stolten, B. Emonts, Th. Grube (2008), 269 Seiten  
ISBN: 978-3-89336-533-3
13. **Organic matter in Late Devonian sediments as an indicator for environmental changes**  
by M. Kloppisch (2008), XII, 188 pages  
ISBN: 978-3-89336-534-0
14. **Entschwefelung von Mitteldestillaten für die Anwendung in mobilen Brennstoffzellen-Systemen**  
von J. Latz (2008), XII, 215 Seiten  
ISBN: 978-3-89336-535-7
15. **RED-IMPACT  
Impact of Partitioning, Transmutation and Waste Reduction Technologies on the Final Nuclear Waste Disposal  
SYNTHESIS REPORT**  
ed. by W. von Lensa, R. Nabbi, M. Rossbach (2008), 178 pages  
ISBN 978-3-89336-538-8
16. **Ferritic Steel Interconnectors and their Interactions with Ni Base Anodes in Solid Oxide Fuel Cells (SOFC)**  
by J. H. Froitzheim (2008), 169 pages  
ISBN: 978-3-89336-540-1
17. **Integrated Modelling of Nutrients in Selected River Basins of Turkey**  
Results of a bilateral German-Turkish Research Project  
project coord. M. Karpuzcu, F. Wendland (2008), XVI, 183 pages  
ISBN: 978-3-89336-541-8
18. **Isotopengeochemische Studien zur klimatischen Ausprägung der Jüngeren Dryas in terrestrischen Archiven Eurasiens**  
von J. Parplies (2008), XI, 155 Seiten, Anh.  
ISBN: 978-3-89336-542-5
19. **Untersuchungen zur Klimavariabilität auf dem Tibetischen Plateau - Ein Beitrag auf der Basis stabiler Kohlenstoff- und Sauerstoffisotope in Jahrringen von Bäumen waldgrenznaher Standorte**  
von J. Griessinger (2008), XIII, 172 Seiten  
ISBN: 978-3-89336-544-9

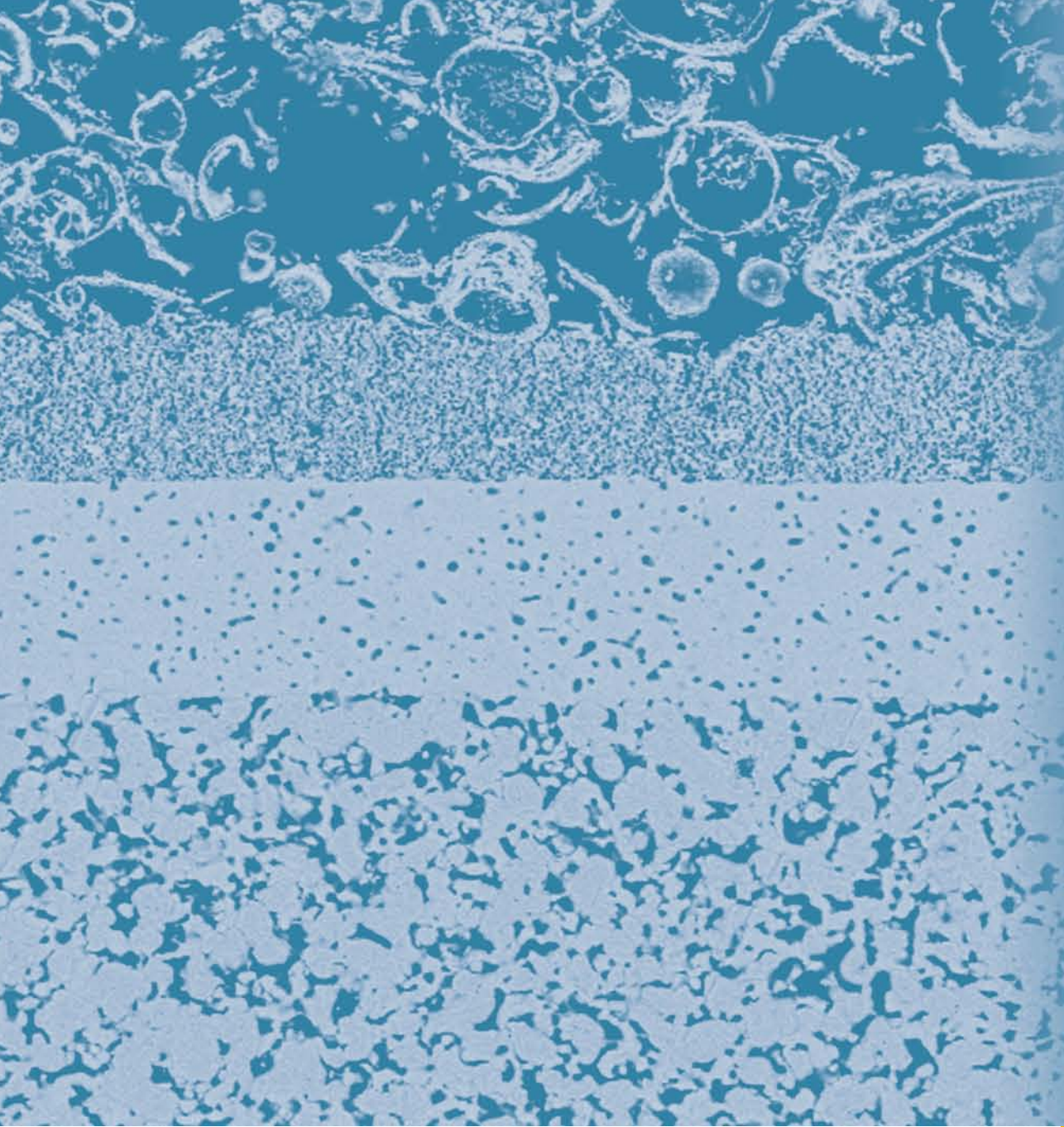
20. **Neutron-Irradiation + Helium Hardening & Embrittlement Modeling of 9%Cr-Steels in an Engineering Perspective (HELENA)**  
by R. Chaouadi (2008), VIII, 139 pages  
ISBN: 978-3-89336-545-6
21. **in Bearbeitung**
22. **Verbundvorhaben APAWAGS (AOEV und Wassergenerierung) – Teilprojekt: Brennstoffreformierung – Schlussbericht**  
von R. Peters, R. C. Samsun, J. Pasel, Z. Porš, D. Stolten (2008), VI, 106 Seiten  
ISBN: 978-3-89336-547-0
23. **FREEVAL**  
Evaluation of a Fire Radiative Power Product derived from Meteosat 8/9 and Identification of Operational User Needs  
Final Report  
project coord. M. Schultz, M. Wooster (2008), 139 pages  
ISBN: 978-3-89336-549-4
24. **Untersuchungen zum Alkaliverhalten unter Oxycoal-Bedingungen**  
von C. Weber (2008), VII, 143, XII Seiten  
ISBN: 978-3-89336-551-7
25. **Grundlegende Untersuchungen zur Freisetzung von Spurstoffen, Heißgaschemie, Korrosionsbeständigkeit keramischer Werkstoffe und Alkalirückhaltung in der Druckkohlenstaubfeuerung**  
von M. Müller (2008), 207 Seiten  
ISBN: 978-3-89336-552-4
26. **Analytik von ozoninduzierten phenolischen Sekundärmetaboliten in *Nicotiana tabacum* L. cv Bel W3 mittels LC-MS**  
von I. Koch (2008), III, V, 153 Seiten  
ISBN 978-3-89336-553-1
27. **IEF-3 Report 2009. Grundlagenforschung für die Anwendung**  
(2009), ca. 230 Seiten  
ISBN: 978-3-89336-554-8
28. **Influence of Composition and Processing in the Oxidation Behavior of MCrAlY-Coatings for TBC Applications**  
by J. Toscano (2009), 168 pages  
ISBN: 978-3-89336-556-2
29. **Modellgestützte Analyse signifikanter Phosphorbelastungen in hessischen Oberflächengewässern aus diffusen und punktuellen Quellen**  
von B. Tetzlaff (2009), 149 Seiten  
ISBN: 978-3-89336-557-9

30. **Nickelreaktivlot / Oxidkeramik – Fügungen als elektrisch isolierende Dichtungskonzepte für Hochtemperatur-Brennstoffzellen-Stacks**  
von S. Zügner (2009), 136 Seiten  
ISBN: 978-3-89336-558-6
31. **Langzeitbeobachtung der Dosisbelastung der Bevölkerung in radioaktiv kontaminierten Gebieten Weißrusslands – Korma-Studie**  
von H. Dederichs, J. Pillath, B. Heuel-Fabianek, P. Hill, R. Lennartz (2009),  
Getr. Pag.  
ISBN: 978-3-89336-532-3
32. **Herstellung von Hochtemperatur-Brennstoffzellen über physikalische Gasphasenabscheidung**  
von N. Jordán Escalona (2009), 148 Seiten  
ISBN: 978-3-89336-532-3
33. **Real-time Digital Control of Plasma Position and Shape on the TEXTOR Tokamak**  
by M. Mitri (2009), IV, 128 pages  
ISBN: 978-3-89336-567-8
34. **Freisetzung und Einbindung von Alkalimetallverbindungen in kohlebefeuelten Kombikraftwerken**  
von M. Müller (2009), 155 Seiten  
ISBN: 978-3-89336-568-5
35. **Kosten von Brennstoffzellensystemen auf Massenbasis in Abhängigkeit von der Absatzmenge**  
von J. Werhahn (2009), 242 Seiten  
ISBN: 978-3-89336-569-2
36. **Einfluss von Reoxidationszyklen auf die Betriebsfestigkeit von anodengestützten Festoxid-Brennstoffzellen**  
von M. Ettler (2009), 138 Seiten  
ISBN: 978-3-89336-570-8
37. **Großflächige Plasmaabscheidung von mikrokristallinem Silizium für mikromorphe Dünnschichtsolarmodule**  
von T. Kilper (2009), XVII, 154 Seiten  
ISBN: 978-3-89336-572-2
38. **Generalized detailed balance theory of solar cells**  
by T. Kirchartz (2009), IV, 198 pages  
ISBN: 978-3-89336-573-9
39. **The Influence of the Dynamic Ergodic Divertor on the Radial Electric Field at the Tokamak TEXTOR**  
von J. W. Coenen (2009), xii, 122, XXVI pages  
ISBN: 978-3-89336-574-6

40. **Sicherheitstechnik im Wandel Nuklearer Systeme**  
von K. Nünighoff (2009), viii, 215 Seiten  
ISBN: 978-3-89336-578-4
41. **Pulvermetallurgie hochporöser NiTi-Legierungen für Implantat- und Dämpfungsanwendungen**  
von M. Köhl (2009), XVII, 199 Seiten  
ISBN: 978-3-89336-580-7
42. **Einfluss der Bondcoatzusammensetzung und Herstellungsparameter auf die Lebensdauer von Wärmedämmschichten bei zyklischer Temperaturbelastung**  
von M. Subanovic (2009), 188, VI Seiten  
ISBN: 978-3-89336-582-1
43. **Oxygen Permeation and Thermo-Chemical Stability of Oxygen Permeation Membrane Materials for the Oxyfuel Process**  
by A. J. Ellett (2009), 176 pages  
ISBN: 978-3-89336-581-4
44. **Korrosion von polykristallinem Aluminiumoxid (PCA) durch Metalljodidschmelzen sowie deren Benetzungseigenschaften**  
von S. C. Fischer (2009), 148 Seiten  
ISBN: 978-3-89336-584-5
45. **IEF-3 Report 2009. Basic Research for Applications**  
(2009), 217 Seiten  
ISBN: 978-3-89336-585-2
46. **Verbundvorhaben ELBASYS (Elektrische Basissysteme in einem CFK-Rumpf) - Teilprojekt: Brennstoffzellenabgase zur Tankinertisierung - Schlussbericht**  
von R. Peters, J. Latz, J. Pasel, R. C. Samsun, D. Stolten  
(2009), xi, 202 Seiten  
ISBN: 978-3-89336-587-6
47. **Aging of <sup>14</sup>C-labeled Atrazine Residues in Soil: Location, Characterization and Biological Accessibility**  
by N. D. Jablonowski (2009), IX, 104 pages  
ISBN: 978-3-89336-588-3
48. **Entwicklung eines energetischen Sanierungsmodells für den europäischen Wohngebäudesektor unter dem Aspekt der Erstellung von Szenarien für Energie- und CO<sub>2</sub>-Einsparpotenziale bis 2030**  
von P. Hansen (2009), XXII, 281 Seiten  
ISBN: 978-3-89336-590-6

49. **Reduktion der Chromfreisetzung aus metallischen Interkonnektoren für Hochtemperaturbrennstoffzellen durch Schutzschichtsysteme**  
von R. Trebbels (2009), iii, 135 Seiten  
ISBN: 978-3-89336-591-3
50. **Bruchmechanische Untersuchung von Metall / Keramik-Verbundsystemen für die Anwendung in der Hochtemperaturbrennstoffzelle**  
von B. Kuhn (2009), 118 Seiten  
ISBN: 978-3-89336-592-0
51. **Wasserstoff-Emissionen und ihre Auswirkungen auf den arktischen Ozonverlust**  
**Risikoanalyse einer globalen Wasserstoffwirtschaft**  
von T. Feck (2009), 180 Seiten  
ISBN: 978-3-89336-593-7
52. **Development of a new Online Method for Compound Specific Measurements of Organic Aerosols**  
by T. Hohaus (2009), 156 pages  
ISBN: 978-3-89336-596-8
53. **Entwicklung einer FPGA basierten Ansteuerungselektronik für Justageeinheiten im Michelson Interferometer**  
von H. Nöldgen (2009), 121 Seiten  
ISBN: 978-3-89336-599-9
54. **Observation – and model – based study of the extratropical UT/LS**  
by A. Kunz (2010), xii, 120, xii pages  
ISBN: 978-3-89336-603-3
55. **Herstellung polykristalliner Szintillatoren für die Positronen-Emissions-Tomographie (PET)**  
von S. K. Karim (2010), VIII, 154 Seiten  
ISBN: 978-3-89336-610-1
56. **Kombination eines Gebäudekondensators mit H<sub>2</sub>-Rekombinatorelementen in Leichwasserreaktoren**  
von S. Kelm (2010), vii, 119 Seiten  
ISBN: 978-3-89336-611-8
57. **Plant Leaf Motion Estimation Using A 5D Affine Optical Flow Model**  
by T. Schuchert (2010), X, 143 pages  
ISBN: 978-3-89336-613-2
58. **Tracer-tracer relations as a tool for research on polar ozone loss**  
by R. Müller (2010), 116 pages  
ISBN: 978-3-89336-614-9

59. **Sorption of polycyclic aromatic hydrocarbon (PAH) to Yangtze River sediments and their components**  
by J. Zhang (2010), X, 109 pages  
ISBN: 978-3-89336-616-3
60. **Weltweite Innovationen bei der Entwicklung von CCS-Technologien und Möglichkeiten der Nutzung und des Recyclings von CO<sub>2</sub>**  
Studie im Auftrag des BMWi  
von W. Kuckshinrichs et al. (2010), X, 139 Seiten  
ISBN: 978-3-89336-617-0
61. **Herstellung und Charakterisierung von sauerstoffionenleitenden Dünnschichtmembranstrukturen**  
von M. Betz (2010), XII, 112 Seiten  
ISBN: 978-3-89336-618-7
62. **Politiksznarien für den Klimaschutz V – auf dem Weg zum Strukturwandel, Treibhausgas-Emissionsszenarien bis zum Jahr 2030**  
hrsg. von P. Hansen, F. Chr. Matthes (2010), 276 Seiten  
ISBN: 978-3-89336-619-4
63. **Charakterisierung Biogener Sekundärer Organischer Aerosole mit Statistischen Methoden**  
von C. Spindler (2010), iv, 163 Seiten  
ISBN: 978-3-89336-622-4
64. **Stabile Algorithmen für die Magnetotomographie an Brennstoffzellen**  
von M. Wannert (2010), ix, 119 Seiten  
ISBN: 978-3-89336-623-1
65. **Sauerstofftransport und Degradationsverhalten von Hochtemperaturmembranen für CO<sub>2</sub>-freie Kraftwerke**  
von D. Schlehüser (2010), VII, 139 Seiten  
ISBN: 978-3-89336-630-9
66. **Entwicklung und Herstellung von foliengegossenen, anodengestützten Festoxidbrennstoffzellen**  
von W. Schafbauer (2010), VI, 164 Seiten  
ISBN: 978-3-89336-631-6



**Energie & Umwelt / Energy & Environment**  
**Band / Volume 66**  
**ISBN 978-3-89336-631-6**

