

Miniaturisierte keramische Hochtemperatur Brennstoffzellen Komponenten

N. Stelzer, R. Zauner, W. Grienauer, L. Baca, u.a.

Berichte aus Energie- und Umweltforschung

69/2006

Impressum:

Eigentümer, Herausgeber und Medieninhaber:
Bundesministerium für Verkehr, Innovation und Technologie
Radetzkystraße 2, 1030 Wien

Verantwortung und Koordination:
Abteilung für Energie- und Umwelttechnologien
Leiter: DI Michael Paula

Liste sowie Bestellmöglichkeit aller Berichte dieser Reihe unter <http://www.nachhaltigwirtschaften.at>

Miniaturisierte keramische Hochtemperatur Brennstoffzellen Komponenten

Projektleiter:
Dr. Nils Stelzer, MSc
ARC SEIBERSDORF RESEARCH GMBH

Projektpartner:
Dr. Rudolf Zauner,
Walter Grienauer,
Dr. Lubos Baca
ARC SEIBERSDORF RESEARCH GMBH

Dipl.Ing. Dirk Peter Claassen,
Dipl.Ing. Gerhard Örtelt,
Richard Claassen
ALPPS FUEL CELL SYSTEMS GMBH

Andreas Eder,
Petra Odehnal,
Katrín Kurzbauer
GABRIEL-CHEMIE GESELLSCHAFT M.B.H.

Ein Projektbericht im Rahmen der Programmlinie



Impulsprogramm Nachhaltig Wirtschaften

Im Auftrag des Bundesministeriums für Verkehr, Innovation und Technologie

Ing. Wolfgang Wittner,
Peter Wittner
ERNST WITTNER GES.M.B.H.

Dr. Antje Liersch,
Dipl.Ing. Gabriel Ruess
TECHNISCHE UNIVERSITÄT WIEN;
Institut für Chemische Technologie und Analytik

Seibersdorf, Mai 2006

Ein Projektbericht im Rahmen der Programmlinie



Impulsprogramm Nachhaltig Wirtschaften

Im Auftrag des Bundesministeriums für Verkehr, Innovation und Technologie

Vorwort

Der vorliegende Bericht dokumentiert die Ergebnisse eines Projekts aus der Programmlinie FABRIK DER ZUKUNFT. Sie wurde im Jahr 2000 vom Bundesministerium für Verkehr, Innovation und Technologie im Rahmen des Impulsprogramms Nachhaltig Wirtschaften als mehrjährige Forschungs- und Technologieinitiative gestartet. Mit der Programmlinie FABRIK DER ZUKUNFT sollen durch Forschung und Technologieentwicklung innovative Technologiesprünge mit hohem Marktpotential initiiert und realisiert werden.

Dank des überdurchschnittlichen Engagements und der großen Kooperationsbereitschaft der beteiligten Forschungseinrichtungen und Betriebe konnten bereits richtungsweisende und auch international anerkannte Ergebnisse erzielt werden. Die Qualität der erarbeiteten Ergebnisse liegt über den hohen Erwartungen und ist eine gute Grundlage für erfolgreiche Umsetzungsstrategien. Anfragen bezüglich internationaler Kooperationen bestätigen die in FABRIK DER ZUKUNFT verfolgte Strategie.

Ein wichtiges Anliegen des Programms ist es, die Projektergebnisse – seien es Grundlagenarbeiten, Konzepte oder Technologieentwicklungen – erfolgreich umzusetzen und zu verbreiten. Dies soll nach Möglichkeit durch konkrete Demonstrationsprojekte unterstützt werden. Deshalb ist es auch ein spezielles Anliegen die aktuellen Ergebnisse der interessierten Fachöffentlichkeit zugänglich zu machen, was durch die Homepage www.FABRIKderZukunft.at und die Schriftenreihe gewährleistet wird.

Dipl. Ing. Michael Paula
Leiter der Abt. Energie- und Umwelttechnologien
Bundesministerium für Verkehr, Innovation und Technologie

Inhaltsverzeichnis

1.	Kurzfassungen	5
1.1.	Einseitige Kurzfassung Deutsch	5
1.2.	One Page English Summary	6
1.3.	Fünffseitige Kurzfassung Deutsch	7
1.4.	Five Pages English Summary	12
2.	Einleitung.....	17
2.1.	Allgemeine Einführung.....	17
2.2.	Problembeschreibung und Ziele des Projektes	18
2.3.	Beitrag des Projektes zur Programmlinie Fabrik der Zukunft	18
2.4.	Schwerpunkte der Arbeiten.....	19
2.5.	Vorarbeiten	20
3.	Ergebnisse.....	21
3.1.	Pulver Synthesen.....	21
3.1.1.	Hydrothermale Synthese YSZ.....	21
3.1.2.	Reflux-Verfahren YSZ.....	23
3.1.3.	Optimierung der hydrothermalen YSZ Synthese	23
3.1.4.	Hydrothermale Synthese des Kathodenmaterials (LSM).....	25
3.1.5.	Synthese des Kathodenmaterials (LSF)	26
3.2.	Feedstock Entwicklung für Elektrolyt Support Design	27
3.3.	Spritzguß für ESD.....	29
3.4.	Entwicklung Anoden-Support-Design.....	30
3.4.1.	Entwicklung Nickel-Support.....	31
3.4.2.	Co-Spritzen	34
3.4.3.	Entwicklung Nickeloxid/YSZ Anoden Supports	47
3.4.4.	Beschichtungen	49
3.4.5.	Leistungstests und Stackbau.....	51
3.5.	Zusammenfassende Bewertung der Ergebnisse.....	54
3.6.	Beitrag zum Gesamtziel der Programmlinie „Fabrik der Zukunft“	55
3.6.1.	Beitrag zu den sieben Leitprinzipien nachhaltiger Technologieentwicklung	55
3.6.2.	Beitrag des Projekts zu den ausgewählten Themenstellungen der 3. Ausschreibung. 56	56
3.6.3.	Wie werden Zielgruppen in das Projekt und die Umsetzung mit einbezogen?.....	56
3.6.4.	Welcher wesentliche potentielle Nutzen ergibt sich für die Zielgruppen?.....	56
3.6.5.	Welche regionalen Effekte können mit dem Projekt erzielt werden?	56
3.6.6.	In welcher Weise ist das Projekt geeignet, marktfähige Technologieentwicklungen zu initiieren bzw. zu stärken?	57
3.6.7.	Marktpotenzial	57
3.6.8.	Verbreitungs- bzw. Umsetzungspotential	57
4.	Ausblick.....	58
5.	Nachhaltigkeit von Hochtemperatur-Brennstoffzellen.	58
6.	Literaturverzeichnis:	61
7.	Abbildungsverzeichnis	62
8.	Tabellenverzeichnis	64

1. Kurzfassungen

1.1. Einseitige Kurzfassung Deutsch

Das grundlegende Ziel dieses Projektes ist die Evaluierung und Entwicklung eines Ressourcen schonenden und energieeffizienten Massenfertigungsverfahrens für die Herstellung von miniaturisierten oxydkeramischen Hochtemperatur Brennstoffzellen (SOFC) Komponenten. Im speziellen werden dabei die folgenden technischen Ziele verfolgt:

- Entwicklung und Herstellung von nanoskaligen keramischen Hochtemperatur Brennstoffzellen Materialien zur Senkung der Sintertemperaturen.
- Entwicklung von geeigneten Feedstocks für das Co-Sintern von nanoskaligen keramischen Hochtemperatur Brennstoffzellen Materialien.
- Evaluierung von Ressourcen schonenden Massenfertigungsverfahren wie Powder Injection Moulding, Extrusion, Dip-Coating oder Sprühbeschichtung für die Herstellung von mehrschichtigen miniaturisierten keramischen Hohlkörpern.
- Entwicklung eines energieeffizienten Co-Sinterverfahrens für die Herstellung von miniaturisierten keramischen Mehrschicht-Hohlkörpern.
- Assemblierung und Test eines Hochtemperatur Brennstoffzellen Stacks

In einem ersten Entwicklungsstadium wurde das Elektrolyt-Support Design (ESD) verfolgt wobei Nano skaliges YSZ-Pulver von **ARCS** und **Gabriel-Chemie** zu Feedstocks verarbeitet und mittels Powder Injection Moulding mit einem Werkzeug der Firma **Wittner** zu miniaturisierten YSZ-Elektrolytröhrchen mit Wandstärken bis zu 300 µm erfolgreich hergestellt wurden. Aufgrund der geringen elektrischen Ableitungskapazität des ESD wurde in weiterer Folge ein von der Firma **Alpps** vorgegebenes Anoden-Support-Design (ASD) weiterverfolgt.

Zur Herstellung von Anoden-Supports wurden Feedstocks von Ni-NiO sowie NiO-YSZ hergestellt und entsprechende Versuche zum rheologischen Verhalten durchgeführt. Damit konnte erstmal die Machbarkeit des Co-Spritzgießens von NiO und NiO-YSZ Zweikomponenten Schichtsystemen gezeigt werden. Aufbauend auf diesen Ergebnissen konnten NiO/YSZ Anoden-Support Röhrchen mittels PIM in größeren Stückzahlen hergestellt werden. Diese Anoden-Supports wurden dann mit eigens entwickelten nanoskaligen oberflächenmodifizierten YSZ-Elektrolyt- und LSM-Kathodenmaterialien, mit Partikeldurchmessern von 5-6 nm und extrem hoher Oberfläche von bis zu 200 m²/g, in Verbindung mit einem Bindersystem mittels Sprühverfahren beschichtet. Durch Optimieren der Feedstocks, der Beschichtungslösungen von YSZ und LSM sowie der Sinterprofile ist es hier gelungen Co-gesinterte (also die Sinterung des Mehrschichtsystems in einem Schritt) tubuläre Hochtemperatur-Brennstoffzellen Komponenten herzustellen.

In Kooperation mit dem Projekt E²MOBIGEN, wurden die im Projekt MASS-MINI-BZ erfolgreich entwickelten Anodensupport Röhrchen eingesetzt. Hierbei wurden die mittels PIM hergestellten Anodensupports anschließend über Elektrophorese mit YSZ beschichtet und mittels Sprühbeschichtung LSM aufgetragen. Diese Zellen erreichten in ersten Vorversuchen bei T=850°C unter H₂-Zufuhr bereits eine Leistungsdichte von 0,36 W/cm², was im internationalen Vergleich einen hervorragenden Wert für tubulare SOFCs darstellt.

1.2. One Page English Summary

The fundamental aim of this project is to evaluate and develop a mass production process for producing miniaturized ceramic oxide high-temperature fuel cell (SOFC) components which conserves resources and is energy efficient. In particular, the following technical goals are pursued:

- To develop and produce nanoscale ceramic high-temperature fuel cell materials for reducing sintering temperatures
- To develop suitable feedstocks for co-sintering nanoscale ceramic high-temperature fuel cell materials
- To evaluate mass production processes that conserve resources, such as powder injection molding (PIM), extrusion, dip coating or spray coating, for producing multilayer miniaturized ceramic hollow bodies
- To develop an energy-efficient co-sintering process for producing miniaturized ceramic multilayer hollow bodies
- To assemble and test a high-temperature fuel cell stack.

In the first stage of development, electrolyte supported design (ESD) was pursued; feedstocks made from nanoscale YSZ powder were compounded by **ARCS** and **Gabriel-Chemie** and miniaturized YSZ electrolyte tubes with wall thicknesses of up to 300 μm were successfully produced with powder injection molding using a tool from the **Wittner** company. Due to the limited electrical conductance of the ESD, an anode supported design (ASD) suggested by the company **Alpps** was subsequently developed.

For the anode supports, feedstocks were produced from Ni-NiO and NiO-YSZ and experiments on the rheological behavior were carried out. The feasibility of co-injection molding NiO and NiO-YSZ two-component multilayer tubes was thus demonstrated for the first time. On the basis of these results, it was possible to produce NiO/YSZ anode support tubes using PIM in relatively large quantities. These anode supports were then coated using spray coating methods with nanoscale surface-modified YSZ electrolyte and LSM cathode materials that were developed as part of the project, embedded in a binder system, with particle diameters of 5-6 nm and an extremely high surface area of up to 200 m^2/g . By optimizing the feedstocks, the coating solutions of YSZ and LSM, and the sintering profiles, co-sintered (i.e., the multilayer system was sintered in one step) tubular high-temperature fuel cell components were successfully produced.

In collaboration with the project E²MOBIGEN the anode support tubes successfully developed in the MASS-MINI-BZ project were used. The anode supports produced using PIM were subsequently coated with YSZ via electrophoresis and LSM was applied using spray coating. These cells achieved a power density of 0.36 W/cm^2 in preliminary experiments at $T=850^\circ\text{C}$ under H_2 , which represents an outstanding value for tubular SOFCs on an international scale.

1.3. Fünfseitige Kurzfassung Deutsch

Die Hochtemperatur-Brennstoffzelle (SOFC) ist ein umweltfreundliches Energiesystem das bei Betriebstemperaturen zwischen 800 – 1000 °C Sauerstoffionenleitend wird und sowohl fossile Primärenergieträger als auch erneuerbare Sekundärträger zur Wärme und Stromgewinnung bei gleichzeitig geringen Emissionen, Abgas ist bei Einsatz von Wasserstoff und Luft reines Wasser, nutzen kann.

Im Bereich der Herstellung von SOFC Komponenten werden derzeit je nach Design für planare Systeme Tape casting, Tape calendering, Siebdruck und elektrostatische Verfahren sowie für tubulare Systeme Extrusion, Plasma- und andere Sprühverfahren sowie Tauchverfahren eingesetzt.

Diese bisherigen Herstellungsprozesse zur Produktion von keramischen Hochtemperatur Brennstoffzellen Komponenten verbrauchen große Mengen an Energie und teure Material-Ressourcen. Durch die im Projekt **MASS-MINI-BZ** eingesetzte Kombination innovativer Materialien und Technologien soll hier eine deutliche Ressourceneffizienz erreicht werden. Der Beitrag des Projektes zur deutlichen Reduktion des Ressourceneinsatzes im Hinblick auf Verbesserungen im Gesamtsystem soll durch die Entwicklung und den Einsatz von nanoskaligen Werkstoffen und energieeffizienten Co-Sinterverfahren erreicht werden. Hierbei sollen Materialintensitäten reduziert und eine innerhalb der Prozesskette umweltschonendere Herstellung der keramischen Hochtemperatur Brennstoffzellen Komponenten ermöglicht werden. Die im Gesamtprojekt angestrebte Umsetzung und Nutzung der Hochtemperatur Brennstoffzelle trägt dabei zusätzlich zu einer deutlich besseren Nutzung der zukünftigen Energie-Ressourcen bei.

Das grundlegende Ziel dieses Projektes ist die Evaluierung und Entwicklung eines Ressourcen schonenden und energieeffizienten Massenfertigungsverfahrens für die Herstellung von miniaturisierten oxydkeramischen Hochtemperatur Brennstoffzellen (SOFC) Komponenten. Im speziellen werden dabei die folgenden technischen Ziele verfolgt:

- Entwicklung und Herstellung von nanoskaligen keramischen Hochtemperatur Brennstoffzellen Materialien zur Senkung der Sintertemperaturen.
- Entwicklung von geeigneten Feedstocks für das Co-Sintern von nanoskaligen keramischen Hochtemperatur Brennstoffzellen Materialien.
- Evaluierung von Ressourcen schonenden Massenfertigungsverfahren wie Powder Injection Moulding, Extrusion, Dip-Coating oder Sprühbeschichtung für die Herstellung von mehrschichtigen miniaturisierten keramischen Hohlkörpern.
- Entwicklung eines energieeffizienten Co-Sinterverfahrens für die Herstellung von miniaturisierten keramischen Mehrschicht-Hohlkörpern.
- Assemblierung und Test eines Hochtemperatur Brennstoffzellen Stacks

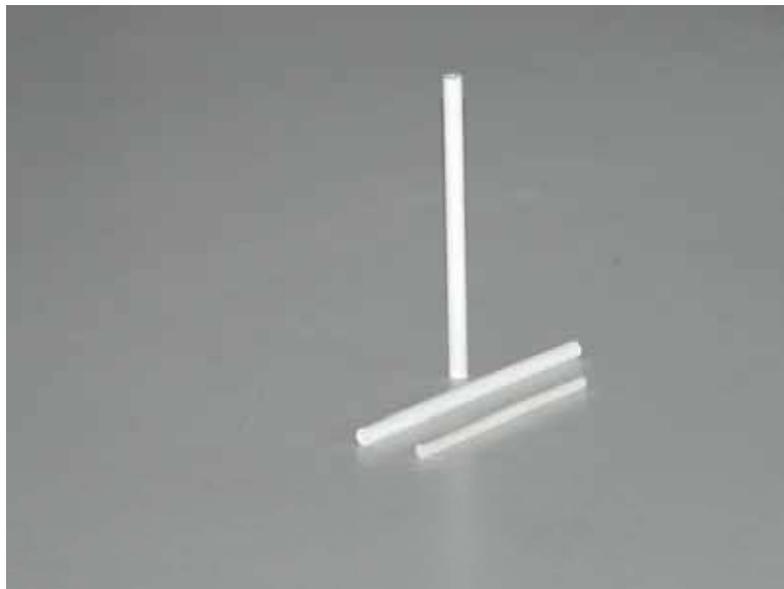
In einem ersten Entwicklungsschritt wurde zunächst das **Elektrolyt-Support Design (ESD)** verfolgt. Hierbei dient der YSZ Elektrolyt mit Schichtdicken von ca. 300-400 µm als Support für die Elektrodenmaterialien LSM und Ni-YSZ. Um dieses Design umzusetzen, wurden zunächst die Ausgangsmaterialien YSZ und LSM sowie alternativ auch LSF mittels hydrothermalen Synthese bzw. im Refluxverfahren hergestellt.

Hierzu wurde nanoskaliges YSZ-Pulver mittels hydrothermalen Synthese hergestellt und soweit optimiert, dass dieses für die weitere Verarbeitung zu Feedstocks verwendet werden kann. Dabei wurden Zirkon Oxynitrate und Yttrium Nitrate als kostengünstige Ausgangssubstanzen in einem Ethylenglykol/Ethanol-Gemisch, das mit organischen Säuren für die Stabilisierung und Verhinderung der Agglomeration der nano Partikel versetzt wurde, eingesetzt.

Die so hergestellten YSZ Nanopartikel wiesen Kristallitgrößen von 5-6 nm auf, mit extrem hohen Oberflächen von 200-160 [m²/g].

Aufgrund der positiven Ergebnisse bei der hydrothermalen Synthese des YSZ Elektrolytmaterials wurde das Verfahren mit organischen Säuren auch für die Herstellung des Kathodenmaterials LSM (La_{0,8}Sr_{0,2}MnO₃) eingesetzt. Anstatt der hydrothermalen Synthese wurde hier jedoch das Reflux-Verfahren eingesetzt. Hierbei konnten Partikel mit BET-Oberflächen von ca. 3 [m²/g] und Partikeldurchmessern von 310-320 nm hergestellt werden. Das gleiche Verfahren wurde für das alternative Kathodenmaterial LSF (La_{0,8}Sr_{0,2}FeO_{3-x}) eingesetzt, wobei ebenfalls vergleichbare BET-Oberflächen und Partikeldurchmesser erhalten wurden wie beim LSM. Die so entwickelten YSZ- und LSM-Dispersionen wurden in weiterer Folge auch zu Beschichtungslösungen optimiert.

Für die Herstellung von Elektrolyt Supports wurden zunächst verschiedene Feedstocks entwickelt und getestet. Hierbei wurde YSZ Nanopulver der Firma TOSOH (TZ-8YS) eingesetzt und mit Bindern zu Pulver-Binder-Mischung geknetet. Durch rheometrische Messungen wurde der Füllgrad optimiert und die Feedstocks dilatometrisch charakterisiert. Diese Feedstocks wurden dann in einer Kolbenspritzgießmaschine zu ESD Röhren gespritzt. Hierzu wurde ein eigens entwickeltes temperierbares Werkzeug, das die flexible Einstellung der Röhrenwandstärke erlaubt, mit dem vorgegebenen Design eingesetzt. Die so erhaltenen ESD-Röhren mit Wandstärken von 300-500 µm wurden anschließend entbindert und bei verschiedenen Temperaturen gesintert. Durch Optimierung der Sintertemperaturprofile konnten gasdichte YSZ-Elektrolytsupportröhren mit einer Wandstärke von 300 µm und Leitfähigkeiten von 1 S/cm bei T=1000°C hergestellt werden (siehe Abb. 1).



1. YSZ Elektrolyt Röhren

Aufgrund geänderter Anforderungen an das Design der Mikro-Brennstoffzellenröhren insbesondere in Hinsicht auf die Problematik der elektrischen Ableitung und Leistung der ESD Röhren wurde im Konsortium entschieden in weiterer Folge das **Anodensupport Design (ASD)** zu verfolgen.

Zur Herstellung von Anoden-Supports wurden Feedstocks von Ni-NiO sowie NiO-YSZ hergestellt. Um das Sinterverhalten und die Schwindung der jeweiligen Materialzusammensetzungen zu bestimmen wurden umfangreiche Versuchsreihen durchgeführt. Hierbei wurden verschiedene Sinterkurven unter oxidierenden und reduzierenden Bedingungen (1000-1400°C

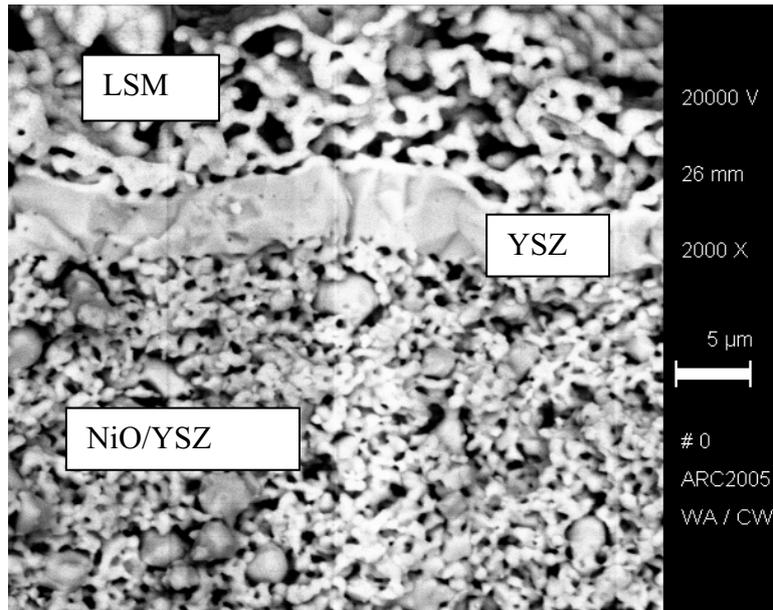
oxidierend, 850-1050°C reduzierend) basierend auf den Ergebnissen von Dilatometer- und thermogravimetrischen Messungen getestet. Um die für die Stromableitung notwendige Leitfähigkeit unter gleichzeitig zu berücksichtigender notwendiger offener Porosität von ca. 30% des Ni-YSZ Anodensupports zu erhalten wurde zunächst das Konzept eines Ni- / Ni-YSZ Supports verfolgt. Hierzu wurden rheologische Versuche zur Herstellung von Ni-NiO und NiO-YSZ Feedstocks durchgeführt.

Um die Machbarkeit des **Co-Spritzgießens** von NiO und NiO-YSZ Zweikomponenten Schichtsystemen zu zeigen, wurde ein spezielles Werkzeug entwickelt welches erlaubt in einem ersten Spritzvorgang ein Nickelröhrchen herzustellen, das anschließend in einem nachfolgenden zweiten Arbeitsschritt mit einer NiO-YSZ Anodenschicht überspritzt wird. Damit konnte erstmal das Co-Spritzgießen des metallischen Materials Nickel und des Cermets NiO-YSZ gezeigt werden. Weiterführende Untersuchungen zum Schwindungs- und Sinterverhalten solcher co-gespritzten Komponenten zeigten, dass eine Anpassung des Ni-NiO Feedstocks an das NiO/YSZ notwendig ist. Entsprechende Dilatometermessungen weisen darauf hin, dass durch Optimierung der Feedstocks hinsichtlich ihrer Rheologie und Beladung sowie ihrer Entbinderung die unterschiedliche Schwindung der Materialien eingestellt werden kann.

Die aus den Dilatometer- und Dichtemessungen erhaltenen Ergebnisse zum Verhalten der NiO-YSZ Feedstocks unter reduzierenden und oxidierenden Atmosphären wurden weiter optimiert. Hierbei wurde spezielles Augenmerk auch auf die Abstimmung des NiO-YSZ Anodensupports zur anschließenden YSZ-Elektrolytschicht gelegt.

Um entsprechend dünne Schichten des YSZ Elektrolyten aufzubringen, wurde ein nanoskaliertes oberflächenmodifiziertes 8-YSZ-Elektrolytmaterial, mit Partikeldurchmessern von 5-6 nm und extrem hoher Oberfläche von bis zu 200 m²/g, in Verbindung mit einem Bindersystem entwickelt. Die Beschichtungsversuche erfolgten mittels Sprüh- und Tauchverfahren, wobei das Sprühverfahren gute Ergebnisse insbesondere in Bezug auf die Haftung des YSZ auf dem porösen NiO-YSZ Anodensupport zeigte. Das Sprühverfahren erwies sich auch für das anschließende Aufbringen der LSM-Kathodenschicht als sinnvoll. Entsprechende erste Co-Sinterversuche an diesen Mehrschichtsystemen zeigten viel versprechende Ergebnisse wie Abb. 2 zeigt. Nach der Reduktion des NiO/YSZ zu Ni/YSZ sind die poröse Ni/YSZ Anode (d=300µm) und poröse LSM Kathode (d=50µm) vom dichten YSZ Elektrolyten (d=5µm) getrennt.

Daher wurde in weiterer Folge eine provisorische Sprühbeschichtungsanlage gebaut, die eine rundum Beschichtung der auf einem elektrisch gesteuerten Drehteller fixierten NiO-YSZ Röhrchen ermöglicht. Die mittels PIM hergestellten NiO-YSZ Röhrchen werden dabei auf dem Drehteller fixiert und bei konstant vorgegebenen Drehgeschwindigkeiten zunächst mit einer alkoholischen YSZ Lösung beschichtet. Nach dem Trocknen der YSZ Elektrolytschicht wird anschließend eine alkoholische Lösung des LSM-Kathodenmaterials aufgesprüht. Das so hergestellte Mehrschichtsystem aus NiO-YSZ, YSZ und LSM wurden dann unter oxidierender Atmosphäre **co-gesintert**.



2. REM Aufnahme des Co-Gesinterten NiO-YSZ/YSZ/LSM Schichtsystems

In weiterer Folge wurden Versuche zur Optimierung der Feedstocks, der Beschichtungslösungen von YSZ und LSM sowie der Sinterprofile durchgeführt. Hierdurch konnten tubuläre Hochtemperatur-Brennstoffzellen Komponenten, die bei Temperaturen um 1350°C in oxidierender Atmosphäre **co-gesintert** wurden, hergestellt werden (siehe Abb. 3).

Parallel zu den Co-Sinterversuchen wurden die jeweiligen YSZ bzw. LSM Schichten mittels Raster Elektronenmikroskopie (REM) auf ihre Schichtqualität sowie Reproduzierbarkeit hin untersucht. Hierbei zeigte sich, dass die mit der provisorischen Sprühbeschichtungsanlage erreichbare Qualität der Schichten, insbesondere der YSZ-Schichten, nicht den erforderlichen Ansprüchen genügt.



3. Co-gesinterte NiO-YSZ/YSZ und NiO-YSZ/YSZ/LSM Röhrcchen

Die Qualität der Schichten schwankte sehr stark, wobei z.B. Risse in der YSZ-Schicht beobachtet wurden die bei den Leistungstests der Zellen zu Kurzschlüssen führten. Im Gegensatz dazu zeigt die im Projekt entwickelte LSM-Lösung eine gute Haftung zur YSZ-Schicht. Die für die Kathode notwendige Porosität konnte in allen Fällen eingehalten werden.

Unter den gegebenen Bedingungen war jedoch eine Reproduzierbarkeit der Schichtdicken von YSZ und LSM nicht möglich. Hier sind weitere Optimierungen hinsichtlich der Schicht-

qualität und des Sprühbeschichtungsprozesses in Zukunft notwendig um die notwendigen Qualitäten der jeweiligen Elektrolyt - und Kathoden-Schichten zu erreichen.

Aufgrund der Probleme bei der Qualitätssicherung der YSZ Sprühbeschichtungen konnten im Rahmen dieses Projektes keine ausreichend relevanten Daten aus Leistungstests erhalten werden. Hieraus folgernd musste der angestrebte Stackbau mit YSZ-Sprühbeschichteten Anodensupport-Röhrchen sowie die weiteren Untersuchungen in Bezug auf die Temperaturwechselbeständigkeit zunächst zurückgestellt werden.

Durch die Kooperation mit dem Projekt E²MOBIGEN, konnten jedoch die im Projekt MASS-MINI-BZ entwickelten Anodensupport-Röhrchen erfolgreich für Leistungstests eingesetzt werden. Hierbei wurden die mittels PIM hergestellten Anodensupports anschließend über Elektrophorese mit YSZ beschichtet und mittels Sprühbeschichtung eine LSM-Kathodenschicht aufgetragen. Diese Zellen erreichten in ersten Vorversuchen bei T=850°C unter H₂-Zufuhr bereits eine Leistungsdichte von 0,36 W/cm², was im internationalen Vergleich einen hervorragenden Wert für tubulare Hochtemperatur-Brennstoffzellen darstellt.

Diese sehr positiven Ergebnisse der Kombination von elektrophoretischen YSZ-Schichten auf mittels PIM hergestellten Ni-YSZ Anodensupport werden in der Zukunft als Ausgangspunkt für die weiteren notwendigen Entwicklungen dienen um die angestrebten Ziele eines nachhaltigen Herstellungsprozesses sowie die Herstellung eines leistungsfähigen Hochtemperatur-Brennstoffzellen Stacks zu erreichen.

Neben der technischen Umsetzung eines nachhaltigen Prozesses zur Herstellung von miniaturisierten Hochtemperatur-Brennstoffzellen bestand in diesem Projekt auch die grundsätzliche Frage nach der Nachhaltigkeit der Herstellungsprozesse sowie dem Einsatz von Hochtemperatur-Brennstoffzellen. Hierzu wurde eine Literaturstudie durchgeführt um nähere Informationen zu bereits vorhandenen Lebenszyklusanalysen von Hochtemperatur-Brennstoffzellen zu erhalten sowie möglicherweise notwendigen Energiepolitischen Szenarien die eine Einführung von Hochtemperatur-Brennstoffzellen unterstützen. Aufgrund der stetigen Entwicklung in den Herstellungsprozessen, der verwendeten Materialien, dem Brennstoffzellen-Design sowie der Energiepolitischen Entwicklungen konnte hier nur eine Momentaufnahme über den tatsächlichen Umwelteinfluss bzw. der Nachhaltigkeit von Hochtemperatur-Brennstoffzellen gegeben werden.

Die Literaturstudie zeigte, dass die Frage nach der Nachhaltigkeit von Hochtemperatur-Brennstoffzellen nur in geringem Ausmaß behandelt wird. In Bezug auf den Lebenszyklus von Hochtemperaturbrennstoffzellen zeigen die eher rudimentären Ergebnisse von Pehnt, das bei der Herstellung der Hochtemperatur-Brennstoffzelle 70% weniger säurehaltige Emissionen entstehen als bei einer niedrig-NO_x Gasturbine. Im Leistungsbereich von 3 MW_{el} weist eine Gasturbine allerdings weniger GHGs (Greenhouse Gases) auf als Hochtemperatur-Brennstoffzellen ohne Co-generation.

Aus Energiepolitischer Sicht zeigt die Szenarioanalyse von Krewitt et al., dass gerade der Ausbau regenerativer Energien unterstützt durch eine Nachhaltigkeitsstrategie ausreichende Entwicklungspotenziale für Brennstoffzellen und insbesondere für Hochtemperatur-Brennstoffzellen im Bereich der Prozesswärmebereitstellung bietet.

1.4. Five Pages English Summary

Solid oxide fuel cells (SOFC) are an environmentally friendly energy system which conducts oxygen ions at operating temperatures between 800 and 1000°C and can use both primary fossil fuels and renewable secondary fuels for heat and electricity generation with simultaneously low emissions; when hydrogen and air are used, pure water is the only waste product.

To produce SOFC components, depending on the design, tape casting, tape calendaring, screen printing and electrostatic processes are currently used for planar systems and extrusion, plasma and other spray coating methods and also dip coating methods are used for tubular systems.

These processes used to date for producing ceramic solid oxide fuel cell components consume large amounts of energy and use expensive material resources. A clear efficiency of resources is intended to be achieved through the combination of innovative materials and technologies used in the **MASS-MINI-BZ** project.

This project aims to contribute to considerably reducing the resources used in terms of improvements in the overall system through the development and use of nanoscale materials and energy-efficient co-sintering processes. Material intensities are to be reduced and ceramic solid oxide fuel cell components produced within the process chain in a more environmentally friendly manner. In addition, the envisaged implementation and use of solid oxide fuel cells in the overall project contributes to the significantly improved use of future energy resources.

The fundamental aim of this project is to evaluate and develop a mass production process for producing miniaturized ceramic oxide solid oxide fuel cell (SOFC) components which conserves resources and is energy efficient. In particular, the following technical goals are pursued:

- To develop and produce nanoscale ceramic solid oxide fuel cell materials for reducing sintering temperatures
- To develop suitable feedstocks for co-sintering nanoscale ceramic solid oxide fuel cell materials
- To evaluate mass production processes that conserve resources, such as powder injection molding (PIM), extrusion, dip coating or spray coating, for producing multilayer miniaturized ceramic hollow bodies
- To develop an energy-efficient co-sintering process for producing miniaturized ceramic multilayer hollow bodies
- To assemble and test a solid oxide fuel cell stack.

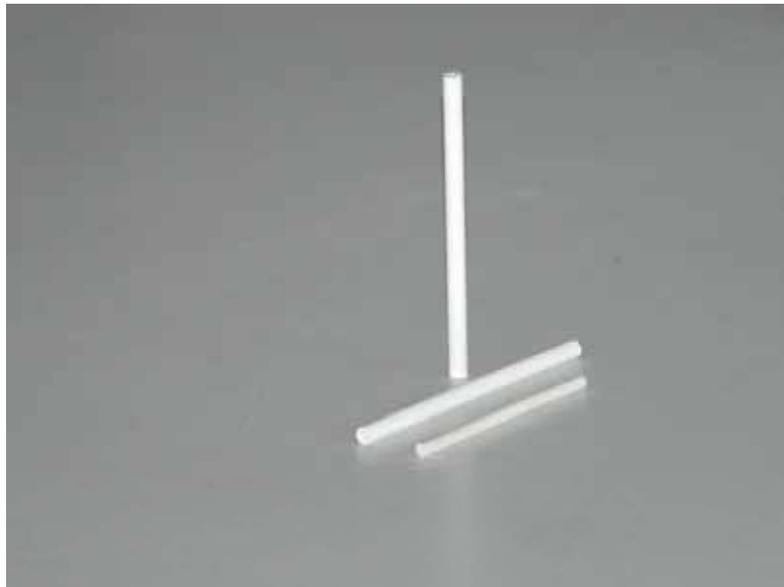
In the first stage of development, **electrolyte supported design (ESD)** was initially pursued. The YSZ electrolyte with layer thicknesses of approx. 300-400 µm is used here as a support for the electrode materials LSM and Ni-YSZ. In order to implement this design, the starting materials YSZ and LSM, as well as alternatively LSF, were first produced using hydrothermal synthesis or the reflux process.

To this end, nanoscale YSZ powder was produced using hydrothermal synthesis and optimized until it could be used for further processing into feedstocks. Zirconium oxynitrates and yttrium nitrates were used as cost-effective starting materials in an ethylene glycol/ethanol mixture to which organic acids were added to stabilize and prevent agglomeration of the nanoparticles. The YSZ nanoparticles produced in this way had crystallite sizes of 5-6 nm, with extremely high surface areas of 200-160 [m²/g].

Due to the positive results for the hydrothermal synthesis of the YSZ electrolyte material, the process with organic acids was also used to produce the cathode material LSM (La_{0.8}Sr_{0.2}MnO₃), but using the reflux process instead of hydrothermal synthesis. Particles with BET surface areas of approx. 3 [m²/g] and particle diameters of 310-320 nm were suc-

cessfully produced. The same process was used for the alternative cathode material LSF ($\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{FeO}_{3-x}$), with comparable BET surface areas and particle diameters being obtained as with LSM. The YSZ and LSM dispersions developed in this way were subsequently also optimized to give coating solutions.

To produce electrolyte supports, various feedstocks were first developed and tested. YSZ nanopowder from TOSOH (TZ-8YS) was used and compounded with binders to give a powder/binder mixture. The solids loading level was optimized by rheometric measurements and the feedstocks were dilatometrically characterized. These feedstocks were then injection molded in a plunger injection molding machine to give ESD tubes. A temperature-controlled tool that was developed as part of the project and allows the tube wall thickness to be flexibly set was used with the specified design. The ESD tubes thus obtained with wall thicknesses of 300-500 μm were subsequently debound and sintered at various temperatures. Gastight YSZ electrolyte support tubes with a wall thickness of 300 μm and conductivities of 1 S/cm at $T=1000^\circ\text{C}$ were successfully produced by optimizing the sintering temperature profiles (see Fig. 1).



1. YSZ Elektrolyt Röhrechen

Due to changed requirements for the design of the micro fuel cell tubes, in particular with regard to the problem of the electrical conductance and performance of the ESD tubes, the consortium decided to subsequently develop **anode supported design (ASD)**.

For the anode supports, feedstocks were produced from Ni-NiO and NiO-YSZ. In order to determine the sintering behavior and shrinkage of the respective material compositions, extensive series of experiments were carried out. Various sintering curves were tested under oxidizing and reducing conditions (1000-1400 $^\circ\text{C}$ oxidizing, 850-1050 $^\circ\text{C}$ reducing), based on the results of dilatometric and thermogravimetric measurements. In order to obtain the conductivity required for electrical conductance, with the necessary open porosity of approx. 30% of the Ni-YSZ anode support that should also be taken into account, the concept of a Ni/Ni-YSZ support was initially developed. To this end, rheological experiments were carried out on the production of Ni-NiO and NiO-YSZ feedstocks.

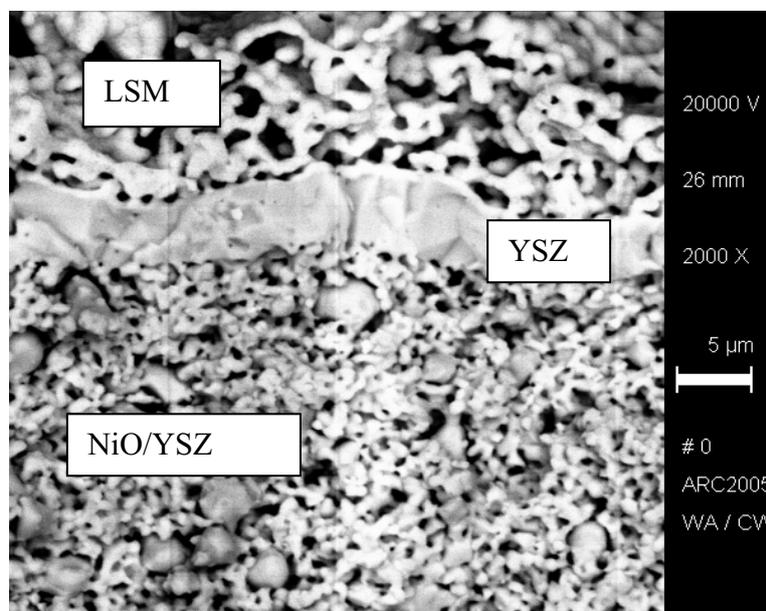
In order to demonstrate the feasibility of **co-injection molding** NiO and NiO-YSZ two-component multilayer tubes, a special tool was developed allowing a nickel tube to be produced in a preliminary injection molding procedure which is then overmolded in a subsequent

second step with a NiO-YSZ anode layer. This successfully demonstrated for the first time co-injection molding of the metallic material nickel and the cermet NiO-YSZ. Further analysis of the shrinkage and sintering behavior of such co-injection molded components showed that the Ni-NiO feedstock needs to be adapted to the NiO/YSZ. Corresponding dilatometric measurements indicate that it is possible to set variable shrinkage of the materials by optimizing the feedstocks in terms of their rheology and solids loading as well as their debinding.

The results obtained from the dilatometric and density measurements on the behavior of the NiO-YSZ feedstocks under reducing and oxidizing atmospheres were optimized further. Particular attention was also paid to adapting the NiO-YSZ anode support to the subsequent YSZ electrolyte layer.

In order to apply correspondingly thin layers of the YSZ electrolyte, a nanoscale surface-modified 8-YSZ electrolyte material, embedded in a binder system, with particle diameters of 5-6 nm and an extremely high surface area of up to 200 m²/g, was developed. The coating experiments were carried out using spray and dip coating methods, with spray coating showing good results in particular in terms of adhesion of the YSZ to the porous NiO-YSZ anode support. Spray coating also proved expedient for the subsequent application of the LSM cathode layer. Corresponding preliminary co-sintering experiments on these multilayer systems showed promising results, as seen in Fig. 2. Following the reduction of NiO/YSZ to Ni/YSZ, the porous Ni/YSZ anode (d=300 μm) and porous LSM cathode (d=50 μm) are separated from the dense YSZ electrolyte (d=5 μm).

A provisional spray coating system was therefore subsequently built, facilitating all-round coating of the NiO-YSZ tubes fixed to an electrically controlled rotary disk. The NiO-YSZ tubes produced using PIM are fixed to the rotary disk and are first coated with an alcoholic YSZ solution at constant rotational speeds. After the YSZ electrolyte layer has dried, an alcoholic solution of the LSM cathode material is subsequently sprayed on. The multilayer system of NiO-YSZ, YSZ and LSM thus produced was then **co-sintered** in an oxidizing atmosphere.



2. REM Aufnahme des Co-Gesinterten NiO-YSZ/YSZ/LSM Schichtsystems

Experiments on optimizing the feedstocks, the coating solutions of YSZ and LSM, and the sintering profiles were subsequently carried out. Tubular solid oxide fuel cell components, which were **co-sintered** at temperatures around 1350°C in an oxidizing atmosphere, were thus successfully produced (see Fig. 3).

In parallel with the co-sintering experiments, the layer quality and reproducibility of the YSZ and LSM layers were investigated using scanning electron microscopy (SEM). It was shown that the quality of the layers achieved with the provisional spray coating system, in particular the quality of the YSZ layers, does not meet the necessary requirements.



3. Co-gesinterte NiO-YSZ/YSZ und NiO-YSZ/YSZ/LSM Röhrrchen

The quality of the layers varied greatly, with cracks in the YSZ layer being observed, for example, which led to short circuits in the performance tests of the cells. In contrast, the LSM solution developed in the project shows good adhesion to the YSZ layer. The porosity required for the cathode was successfully adhered to in all cases.

Under the given conditions, however, it was not possible to reproduce the layer thicknesses of YSZ and LSM. Further optimization in terms of layer quality and the spray coating process will be needed in future in order to achieve the qualities required of the respective electrolyte and cathode layers.

Due to quality assurance problems with the YSZ spray coatings, it was not possible to obtain sufficiently relevant data from performance tests in this project. As a result, the planned stack assembly with YSZ spray-coated anode support tubes had to be postponed for the time being, as did further experiments relating to thermal shock resistance.

However, the anode support tubes developed in the MASS-MINI-BZ project were successfully used for performance tests as a result of cooperation with the E²MOBIGEN project. The anode supports produced using PIM were subsequently coated with YSZ via electrophoresis and an LSM cathode layer was applied using spray coating. These cells achieved a power density of 0.36 W/cm² in preliminary experiments at T=850°C under H₂, which represents an outstanding value for tubular solid oxide fuel cells on an international scale.

These very positive results for the combination of electrophoretic YSZ layers on Ni-YSZ anode supports produced using PIM will in future serve as a starting point for further developments required to achieve the objectives of a sustainable production process and the production of an efficient solid oxide fuel cell stack.

In addition to the technical implementation of a sustainable process for producing miniaturized solid oxide fuel cells, the fundamental question of the sustainability of the production processes and the use of solid oxide fuel cells also arose in this project. To this end, a literature study was carried out in order to obtain more information on existing life cycle analyses of solid oxide fuel cells and on energy policy scenarios that may be required to support the

introduction of solid oxide fuel cells. Due to continuous developments in the production processes, the materials used, the fuel cell design and energy policy developments, it has only been possible to give a snapshot here of the actual environmental impact and the sustainability of solid oxide fuel cells.

The literature study showed that the question of sustainability of solid oxide fuel cells is only dealt with to a limited extent. In terms of the life cycle of solid oxide fuel cells, the fairly rudimentary results of Pehnt show that 70% less acidic emissions are generated in the production of solid oxide fuel cells than with a low NO_x gas turbine. In the output range of 3 MW_{el}, however, a gas turbine has fewer GHGs (greenhouse gases) than solid oxide fuel cells without Co generation.

From the point of view of energy policy, the scenario analysis of Krewitt et al. shows that it is the expansion of regenerative energies, supported by a sustainability strategy, that offers sufficient development potential for fuel cells and in particular for solid oxide fuel cells in the provision of process heat.

2. Einleitung

2.1. Allgemeine Einführung

Die Hochtemperatur-Brennstoffzelle (SOFC) ist ein umweltfreundliches Energiesystem das bei Betriebstemperaturen zwischen 800 – 1000 °C Sauerstoffionenleitend wird und sowohl fossile Primärenergieträger als auch erneuerbare Sekundärträger zur Wärme und Stromgewinnung bei gleichzeitig geringen Emissionen, Abgas ist bei Einsatz von Wasserstoff und Luft reines Wasser, nutzen kann.

Der Markt für Hochtemperatur – Brennstoffzellen wird zunehmend kompetitiv. Er steht unter dem Druck, nebst vielen kleineren ein großes technologisches Problem zu lösen, nämlich die thermische Zyklrierbarkeit der Zellen, und weiters sich in den Kosten an die Ziele der EU wie auch des US – Markts anzunähern, die mittelfristig Kosten unter 1000 €/kW vorsehen und längerfristig sogar untere 100 €/kW.

Die SOFC bietet einige Vorteile, die sie für den Einsatz zur nachhaltigen Energieeinsparung und Ressourcenschonung prädestinieren: So werden mit der SOFC bereits elektrische Wirkungsgrade von 60% erreicht und 70% angestrebt. Der Rest der induzierten Energie steht als Wärme bei hohen Temperaturen (500 – 700°C) zur Verfügung und ist daher auch als Prozeßwärme gut geeignet. Da Brennstoffzellen beliebig dezentral eingesetzt werden können, können die Verluste zentraler BHKW eingespart und sehr kraftstoffschonend Strom erzeugt werden.

Die SOFC hat die Fähigkeit zur Innenreformation von Wasserstoffträgern prinzipiell nachgewiesen, auch wenn auf diesem Gebiet noch viel F&E zu leisten ist. Dies betrifft z.B. Methan, Ammoniak, Biogas, aber auch sogar langkettige KW wie Heizöl oder Diesel. Da dies meist endotherme Prozeßanteile beinhaltet, kann dadurch mit deutlich höherem elektrischen Wirkungsgrad und in wesentlich einfacher aufgebauten Systemen gearbeitet werden. Beides senkt die Kosten und spart Materialeinsatz.

Die SOFC besteht in ihrem Aufbau aus bis zu fünf verschiedenen Materialschichten. Davon dienen zwei zur elektrischen Ableitung, zwei als Katalysatorschichten kathoden- und anodenseitig, und als Kernschicht der keramische Elektrolyt. Die Stärke dieser Schichten geht umgekehrt proportional in die Leistungsdichte ein und deren thermische Inkompatibilität bewirkt die mangelnde Zyklrierbarkeit von SOFC – Brennstoffzellenstacks.

Die derzeit eingesetzten Materialien für die einzelnen Zellkomponenten unterliegen einer ständigen Weiterentwicklung. Als Standardssystem wird dabei für die Anode, die auch häufig gleichzeitig als Support dient (Schichtdicke 0,3-2 mm), ein Ni-YSZ cermet eingesetzt auf dem der Elektrolyt (Schichtdicke 10-30 µm) bestehend aus Yttriumoxid dotiertem Zirkonoxid (YSZ) aufgetragen wird. Als Kathodenmaterial (Schichtdicke 50-100 µm) dient häufig das Perovskit $\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{MnO}_{3-\delta}$ (LSM) das mit YSZ versetzt wird.

Zusätzlich zu den Elektroden und Elektrolytmaterialien werden in der Regel Interconnector Materialien basierend auf z.B. Magnesium dotierten Lanthanchromat für die interne Verbindung der einzelnen Zellkomponenten zur Assemblierung des SOFC-Stack verwendet. Diese Materialien werden mittlerweile von verschiedensten Firmen angeboten.

Im Bereich der Herstellung von SOFC Komponenten werden derzeit je nach Design für planare Systeme Tape casting, Tape calendering, Siebdruck und elektrostatische Verfahren sowie für tubulare Systeme Extrusion, Plasma- und andere Sprühverfahren sowie Tauchverfahren eingesetzt.

2.2. Problembeschreibung und Ziele des Projektes

Die bisherigen Herstellungsprozesse zur Produktion von keramischen Hochtemperatur Brennstoffzellen Komponenten verbrauchen große Mengen an Energie und teure Material-Ressourcen. Ein großes Problem der Hochtemperaturbrennstoffzelle ist deren energieeffiziente und Ressourcen schonende Herstellung. Insbesondere aus technischer Sicht, bestehen je nach eingesetztem SOFC –System eine Reihe von Problemen:

- Hohe Sintertemperaturen notwendig
- Kein Co-Sintern möglich
- Unterschiedliche thermische Ausdehnungskoeffizienten der Materialien
- Massenfertigungsverfahren noch im Entwicklungsstadium
- Schlechte Zyklierbarkeit der SOFC-Systeme

Daher ist das grundlegende Ziel dieses Projektes die Evaluierung und Entwicklung eines Ressourcen schonenden sowie energieeffizienten Massenfertigungsverfahrens für die Herstellung von miniaturisierten oxydkeramischen Hochtemperatur Brennstoffzellen (SOFC) Komponenten. Hierbei werden im speziellen die folgenden technischen Ziele verfolgt:

- Entwicklung und Herstellung von nano skaligen oxydkeramischen SOFC-Materialien zur Senkung der Sintertemperatur.
- Entwicklung von geeigneten Feedstocks für das Co-Sintern von nano skaligen oxydkeramischen SOFC-Materialien.
- Evaluierung von Ressourcen schonenden Massenfertigungsverfahren wie Powder Injektion Moulding (PIM), Extrusion, Tauchbeschichtung und Sprühbeschichtung für die Herstellung von mehrschichtigen miniaturisierten keramischen Hohlkörpern.
- Entwicklung eines energieeffizienten Co-Sinterverfahrens für die Herstellung von miniaturisierten keramischen Mehrschicht-Hohlkörpern.
- Assembling und Test eines Hochtemperatur Brennstoffzellen Stacks.

2.3. Beitrag des Projektes zur Programmlinie Fabrik der Zukunft

Die bisherigen Herstellungsprozesse zur Produktion von keramischen Hochtemperatur Brennstoffzellen Komponenten verbrauchen große Mengen an Energie und teure Material-Ressourcen. Durch die im Projekt MASS-MINI-BZ eingesetzte Kombination innovativer Materialien und Technologien soll hier eine deutliche Ressourceneffizienz erreicht werden.

Der Beitrag des Projektes zur deutlichen Reduktion des Ressourceneinsatzes im Hinblick auf Verbesserungen im Gesamtsystem soll durch die Entwicklung und den Einsatz von nano skaligen Werkstoffen und energieeffizienten Co-Sinterverfahren erreicht werden. Hierbei sollen Materialintensitäten reduziert und eine innerhalb der Prozesskette umweltschonendere Herstellung der keramischen Hochtemperatur Brennstoffzellen Komponenten ermöglicht werden. Die im Gesamtprojekt angestrebte Umsetzung und Nutzung der Hochtemperatur Brennstoffzelle trägt dabei zusätzlich zu einer deutlich besseren Nutzung der zukünftigen Energie-Ressourcen bei.

2.4. Schwerpunkte der Arbeiten

Mittels hydrothormaler und Sol-gel Synthese sollen nano skalige oxydkeramische SOFC-Materialien entwickelt werden. Hierbei liegt das Hauptaugenmerk auf der Entwicklung der folgenden Werkstoffe und Werkstoffkombinationen:

Anode: NiO-Yttriumoxid(8mol%) stabilisiertes Zirkonoxid (NiO-8YSZ)

Elektrolyt: 8YSZ

Kathode: $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_{3-\delta}$ (LSM) und $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{FeO}_{3-\delta}$ (LSF)

Für die hydrothermale und Sol-gel Synthese der nano skaligen oxydkeramischen Materialien wird ein Autoklave (Volumen = 4 l) eingesetzt. Hiermit können im Batch-Verfahren bis zu 400 g Nano-Pulver bei Temperaturen bis 200 °C hergestellt werden. Als Ausgangsmaterialien dienen dabei die jeweiligen anorganischen Metallchloride oder -nitrate bzw. falls notwendig auch die metallorganischen Precursoren.

Für die Massenproduktion der SOFC-Komponenten müssen neue Feedstocks, das sind die Pulver-Binder-Mischungen, im jeweiligen Zielwerkstoff für die Anode oder den Elektrolyt entwickelt und hergestellt werden. Entscheidende Anforderungen werden dabei nicht nur an die Homogenität des Feedstocks, sondern auch an dessen Kompatibilität mit dem jeweiligen Nachbarwerkstoff gestellt.

Als wesentliche Verfahren zur Massenfertigung von SOFC-Komponenten werden das Spritzgussverfahren sowie die Extrusion und mögliche Tauch- und Sprühverfahren auf ihre Möglichkeiten hin evaluiert. Hierbei wird im Fall des Spritzgießens ein Werkstück gefertigt, das vorgegeben durch das Design als Negativform für die Herstellung der miniaturisierten SOFC Komponenten dient. Die hierbei erhaltenen Grünlinge können mittels Thermografie auf ihre Bruch- und Rissfreiheit hin untersucht. Im Fall der Anoden gestützten SOFC werden danach Elektrolyt und Kathode über Tauch oder Sprühverfahren aufgebracht. Im anschließenden Co-Sintern werden die entsprechenden Temperaturprofile und notwendigen Atmosphären getestet und entwickelt, um auch nach diesem letzten Prozeßschritt bruch- und rissfreie SOFC-Komponenten zu erhalten.

Die so erhaltenen SOFC-Komponenten werden auf ihre thermische Zyklrierbarkeit und elektrische Leistung getestet. Hierbei soll geklärt werden ob das eingesetzte Herstellungsverfahren auch die notwendige Stabilität in der Reproduzierbarkeit der SOFC-Komponenten gewährleistet.

Abschließend sollen die SOFC-Komponenten assembliert und ein erster SOFC-Stack hergestellt und getestet werden.

2.5. Vorarbeiten

Im Rahmen der vom BMVIT initiierten Programmlinie „Nachhaltig Wirtschaften“ wurden in den letzten Jahren verschiedene österreichische Strategie- und Technologiekonzepte im Bereich Brennstoffzellen erarbeitet auf die dieses Projekt aufbaut. Hierbei sind insbesondere die folgenden in der Schriftenreihe „Berichte aus Energie- und Umweltforschung“ erschienen Studien:

- [1] Österreichisches Energieforschungs- und technologiekonzept, *H. Greisberger, A. Indinger*, Berichte aus Energie- und Umweltforschung 22/2002
- [2] Strategiepapier FuelCell-III Projekt der E.V.A. „Forschung und technologische Entwicklung (FTE) von Brennstoffzellen für stationäre Energiesysteme und tragbare Kleingeräte“, *G.R. Simader*, Berichte aus Energie- und Umweltforschung 02/2002
- [3] Brennstoffzellen-Systeme Energietechnik der Zukunft? *G.R. Simader, Th. Heisenberger*, Berichte aus Energie- und Umweltforschung 08/2000

sowie das für das BMVIT entwickelte Strategiepapier

- [4] Österreichisches Strategiepapier Brennstoffzellenforschung, -entwicklung und -vermarktung in der mobilen Anwendung, *D.P. Claassen, H. Wancura*, 05/2001

von besonderer Bedeutung.

Aufbauend auf diesen strategischen Studien wurde eine Literatur- und Patentrecherche durchgeführt. Das Projekt MASS-MINI-BZ baut daher auf bestehende Arbeiten und Erkenntnisse aus der Literatur auf. Hierbei können als Grundlage für das Projekt die folgenden Literaturstellen angesehen werden:

- [5] Abschlußbericht für das Dep. of Energy, USA von Prof. A.V. Virkar, „Low-temperature, anode-supported high power density solid oxide fuel cells with nanostructured electrodes“, 05/2003, DOE-Nr.:DE-FC26-99FT40713.
- [6] P. Holtappels, U. Vogt et al., “Ceramic nanopowder fabrication and application as an active and stable cathode material”, TOP NANO 21 Final Report 2000-2003, Project No. 5991.1/6555.1
- [7] T. Graule, S. Zürcher, A. Kaiser, „Nanodispersions for low sintering of thin films SOFC electrolytes“, TOP NANO 21 Final Report 2000-2003, Projekt No. 5555.1

3. Ergebnisse

3.1. Pulver Synthesen

Im Rahmen des Arbeitspaketes 1 wurden kommerziell erhältliche mit 8mol% Yttrium stabilisierte Zirkonoxid Pulver (TZ-8Y, TZ-8YSB) von der Firma Tosoh als Referenzmaterial für den Elektrolyten eingekauft und von der TU Wien charakterisiert. Die Röntgenphasenanalyse zeigt, dass das TZ-8Y eine kubische Struktur mit scharfen Beugungsreflexen und einer Kristallitgröße von ca. 50nm aufweist. Durch Messung der BET wurde eine Oberfläche 3,5 m²/g für TZ-8Y bzw. 13,8 m²/g für TZ-8YSB bestimmt. Die thermogravimetrischen Messungen der Tosoh-Proben zeigten für TZ-8Y einen Masseverlust von 0.9 % bzw. 3.2 % für TZ8YSB im Temperaturintervall T=25 – 1400 °C.

Zur Synthese nano-skaliger kubischer YSZ-Pulver wurden seitens ARCS zwei Verfahren evaluiert.

3.1.1. Hydrothermale Synthese YSZ

Als Basis für die hydrothermale Synthese von nano-skaligem 8mol% Yttrium stabilisiertem Zirkonoxid wurde $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ mit $Y(NO_3)_3$ in wässriger NH_4OH durch verdampfen von Ammoniak zunächst gefällt. Anschließend wurden folgende hydrothermale Synthesen durchgeführt:

- a) bei verschiedenen Temperaturen T=130°C, 150°C, 180°C und konstanter Zeit t=6h
- b) bei verschiedenen Zeiten t=3h, 6h, 21h und konstanter Temperatur T=180°C

Da hier noch keine Oberflächenmodifizierung vorgenommen wurde sind die resultierenden Partikel agglomeriert. Die Pulver wurden mittels XRD und BET charakterisiert.

Bei a) wurde bei 180°C kubisches YSZ erhalten das breite Beugungsreflexe zeigt mit einer Kristallitgröße von ca. 6nm.

Bei den niedrigeren Temperaturen konnte keine kristalline Struktur nachgewiesen werden.

Jedoch zeigt sich nach anschließender Wärmebehandlung, dass aus den bei niedrigeren Temperaturen hergestellten Pulvern ebenfalls kubisches YSZ erhalten lässt (siehe Abb. 3-1).

Bei b) wurde in allen drei Fällen kristallines YSZ mit breiten Beugungsreflexen erhalten (siehe Abb. 3-2) und mit extrem hohen Oberflächen. Mit zunehmender Dauer der hydrothermalen Behandlung nimmt die Oberfläche ab und die Kristallitgröße zu (siehe Tabelle 3-1).

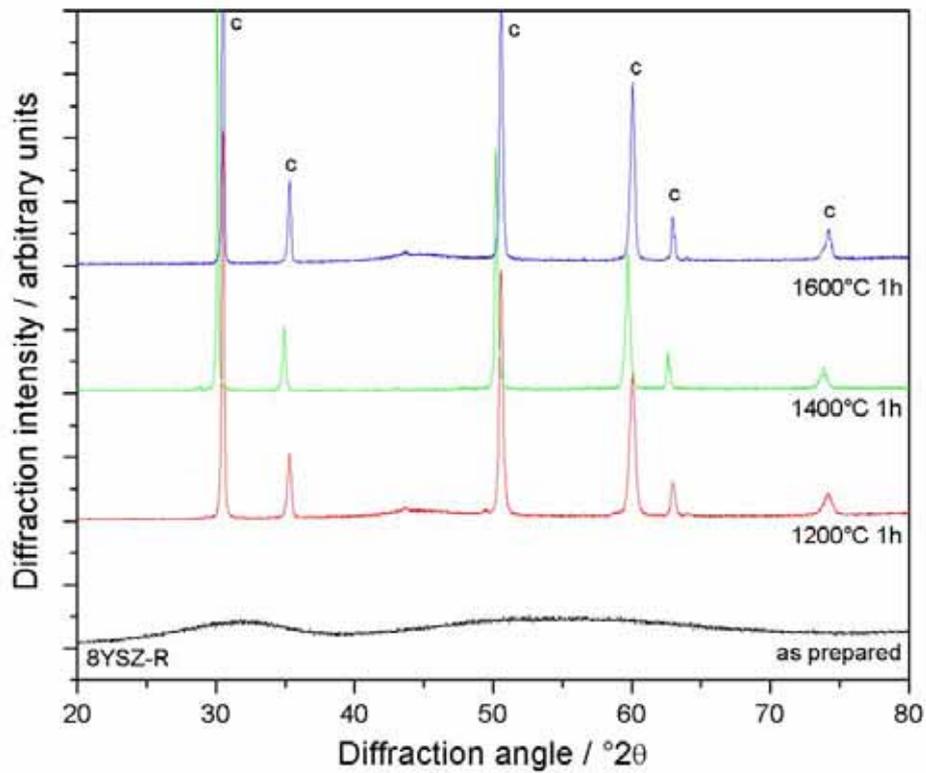


Abb. 3-1: XRD-Spektren des amorphen 8YSZ in Abhängigkeit der Sintertemperatur.

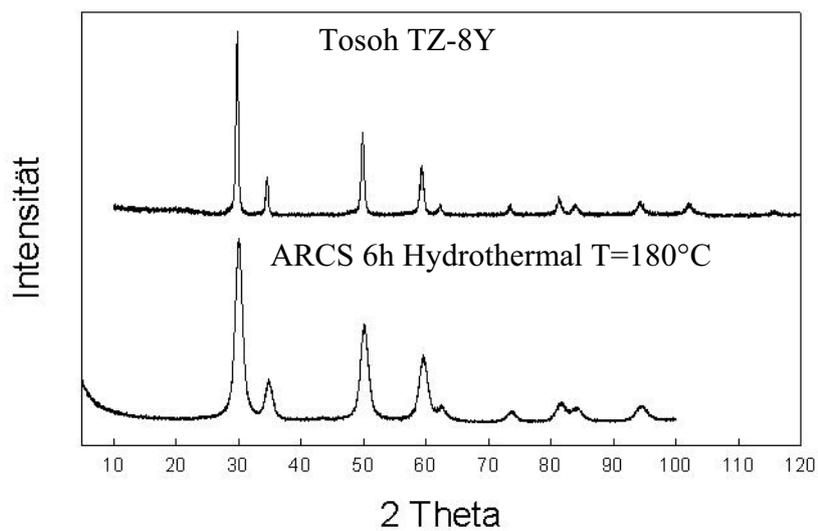


Abb. 3-2: Vergleich XRD-Spektrum Tosoh TZ-8Y und von ARCS hergestelltes YSZ Pulver.

Tabelle 3-1: Vergleich Tosoh Pulver und Hydrothermal Pulver ARCS.

	Gitterparameter [Å]	Kristallitgröße [Å]	Oberfläche [m ² /g]	dBET [nm]
ARCS 8YZrO ₂ -3h	5,1431	48	199,8	5
ARCS 8YZrO ₂ -6h	5,1404	61	157,5	6
ARCS 8YZrO ₂ -21h	5,1401	64	169,4	6
TOSOH TZ-8Y	5,1355	500	13,8	74
TOSOH TZ-8YSB	5,1438	500	3,5	291

3.1.2. *Reflux-Verfahren YSZ*

Als Basis für die Reflux Synthese von nano-skaligem 8mol% Yttrium stabilisiertem Zirkonoxid wurde ZrOCl₂*8H₂O mit Y(NO₃)₃ in wässriger NH₄OH durch verdampfen von Ammoniak zunächst gefällt. Durch thermisches Refluxieren bei verschiedenen Temperaturen und Zeiten sollte Versucht werden direkt das Oxide zu erhalten. Dieses Verfahren zeigte bei XRD Untersuchungen keine kristallinen Reflexe. Durch anschließende Wärmebehandlung ist jedoch auch bei diesen zunächst amorphen Materialien die Herstellung von kubischen YSZ möglich (siehe Abb. 3-1).

3.1.3. *Optimierung der hydrothermalen YSZ Synthese*

Aufgrund der oben beschriebenen Ergebnisse wurde das Hydrothermale-Syntheseverfahren weiterverfolgt. Um die Agglomeration der YSZ Nanopartikel zu verhindern und ein leichteres dispergieren der Partikel bei der Feedstock Herstellung in Arbeitspaket 2 zu ermöglichen, wurde die Hydrothermale Synthese (b) wie folgt geändert:

Eine 0,5 M Lösung von Zirkon Oxynitrate und Yttrium Nitrate in einem Ethylenglykol/Ethanol-Gemisch wurde hergestellt. Zehn Gewichtsprozent einer organischen Säure wurde in Ethylenglykol/Ethanol bei erhöhter Temperatur gelöst und die Salzlösung eingebracht. Nach Zugabe von NH₄OH tritt eine Änderung des pH Wertes auf etwa 9-10 ein. Nach der Fällung wurde Ammoniak abgedampft und auf 200 ml mit H₂O aufgefüllt. Dieser Niederschlag wurde bei 180°C für 14h hydrothermal behandelt. Das XRD-Spektrum in Abb. 3-3 zeigt, das eine rein kubische Phase des YSZ erhalten wird.

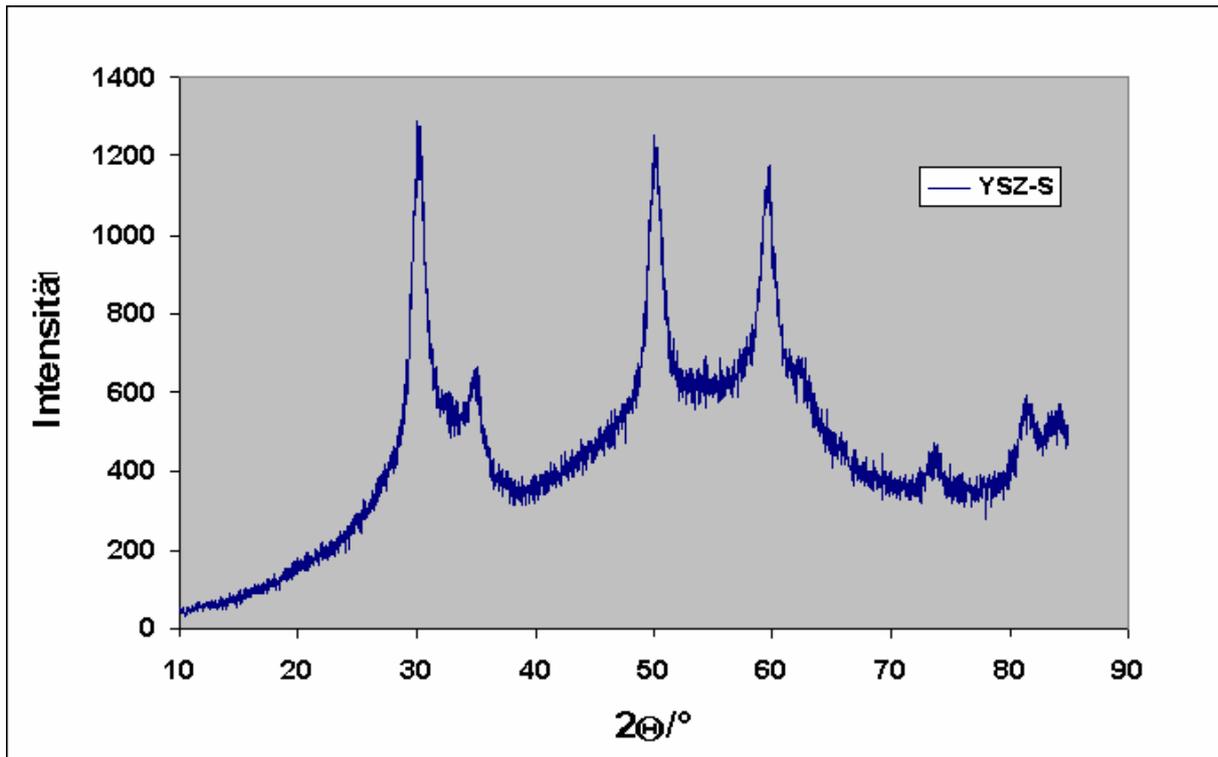


Abb. 3-3: XRD-Spektrum des mit Stearinsäure funktionalisierten kubischen YSZ.

3.1.4. Hydrothermale Synthese des Kathodenmaterials (LSM)

Aufgrund der positiven Ergebnisse bei der hydrothermalen Synthese des YSZ Elektrolytmaterials wurde das Verfahren mit organischen Säuren auch für die Herstellung des Kathodenmaterials LSM-S ($\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{MnO}_3$) allerdings im Refluß-Verfahren eingesetzt.

Eine 0,5 M Lösung von La, Sr und Mn Nitrat in Ethylenglykol/Ethanol/ H_2O wurde hergestellt. Nach homogenisierung bei 90°C wurde unter Rückfluß-Bedingungen eine konz. wässrigen NH_4OH Lösung zugegeben (pH= 8-9) ein. Das Fällungsprodukt wurde abzentrifugiert und 20h bei 80°C sowie anschließend 10h bei 170°C getrocknet. Das Pulver wurde dann bei 1000°C für 2h kalziniert. Wie Abb. 3-4 zeigt, handelt es sich bei dem erhaltenen Pulver um reines LSM.

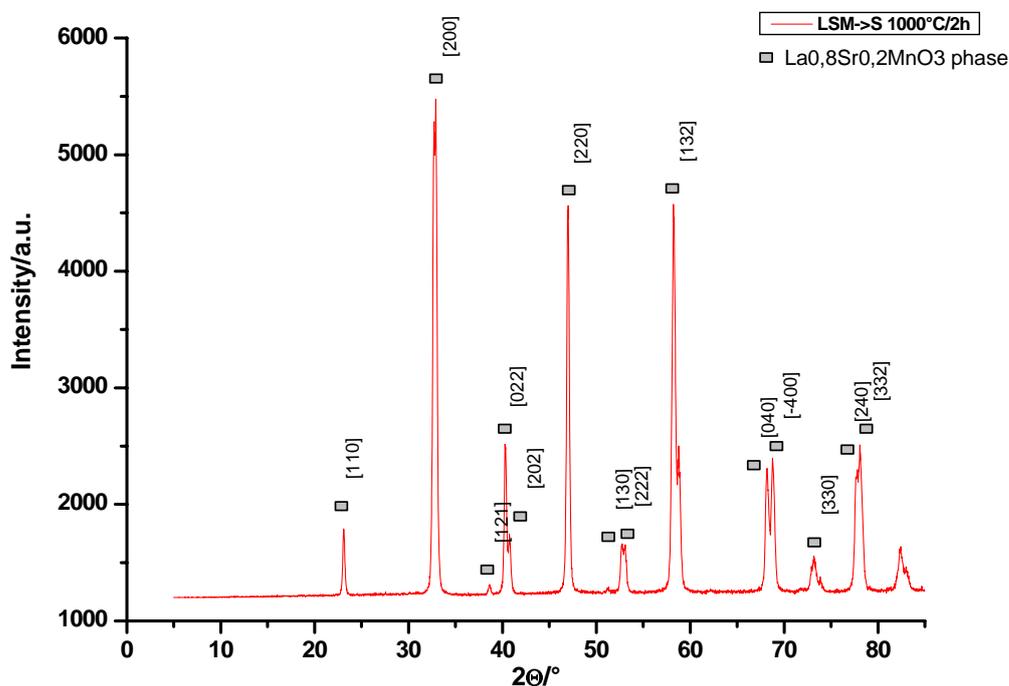


Abb. 3-4: XRD-Spektrum des unter Reflux synthetisierten LSM-S Pulvers.

Die aus der gemessenen N_2 -Adsorptionsisotherme berechnete BET-Oberfläche des LSM Pulvers beträgt $2,9 \text{ m}^2/\text{g}$. Daraus ergibt sich ein äquivalenter Partikeldurchmesser von 313 nm.

Die rasterelektronenmikroskopischen Untersuchungen (Abb. 3-5) zeigen ein Pulver mit länglichen Primärpartikeln, die etwa $1 \mu\text{m}$ lang sind und einen Durchmesser von ca. $0,25 \mu\text{m}$ haben. Diese Teilchen sind zum Teil zu kugelförmigen Partikel zusammengesintert. Die Sinterhalse sind deutlich in Abb. 3-5, unten rechts, zu sehen. Die Größe dieser harten Agglomerate liegt etwa bei 2 bis $5 \mu\text{m}$. Sie sind aufgrund der länglichen Form der Primärteilchen stark strukturiert und zeigen viele Poren (Abb. 3-5, unten links). In diesen Aufnahmen sind keine massiven Partikel in dieser Größenordnung zu erkennen. Die bereits im LSM-Pulver vorhandenen Porenkanäle sollten helfen, die geforderte Porosität der Kathode zu erreichen.

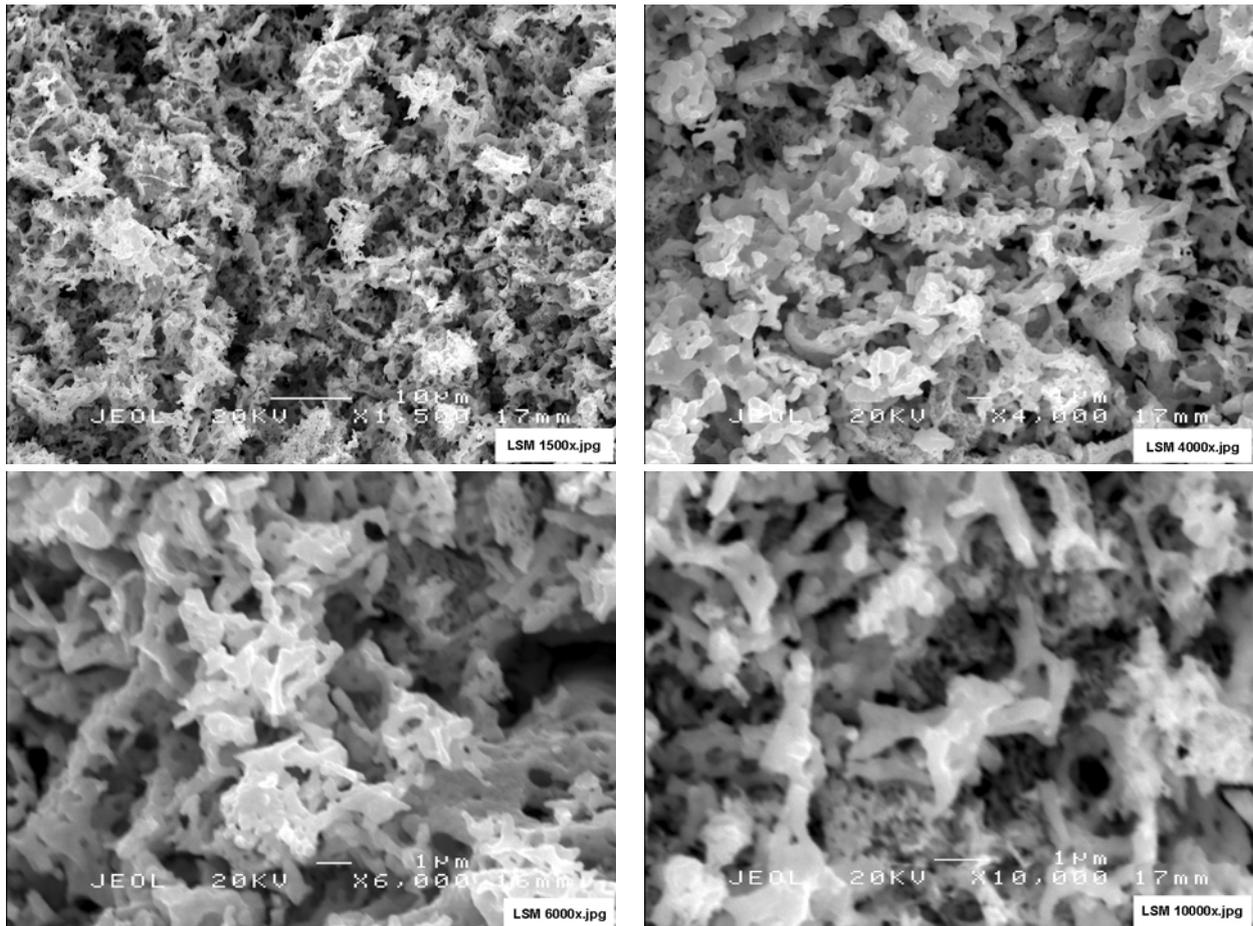


Abb. 3-5: REM-Aufnahmen des ARCS LSM-Pulvers, oben links 1500 fache, oben rechts 4000 fache, unten links 6000 fache und unten rechts 10000 fache Vergrößerung

3.1.5. Synthese des Kathodenmaterials (LSF)

Als mögliche Alternative zum LSM wurde von ARCS auch ein (La, Sr, Fe)-Oxide über Co-Fällung hergestellt. Für die Herstellung des LSF ($\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{FeO}_{3-x}$) wurde eine 0,2 M Ethylenglykol-Wasser (4 : 1) Lösung von La-, Sr- Nitrate und Fe-Chlorid hergestellt und eine Ammoniakalische-Lösung zusammen mit einem oberflächenaktiven Stoff zugefügt. Der entstanden Niederschlag wurde abzentrifugiert und bei 60°C/24 Stunden und 140°C/48 Stunden getrocknet. Das getrocknete Pulver wurde anschließend gemahlen und bei 1000°C für 2 Stunden gesintert. Das Diffraktogramm des LSF (Abb. 3-6) zeigte wie beim LSM nur eine geringe Peakverbreiterung.

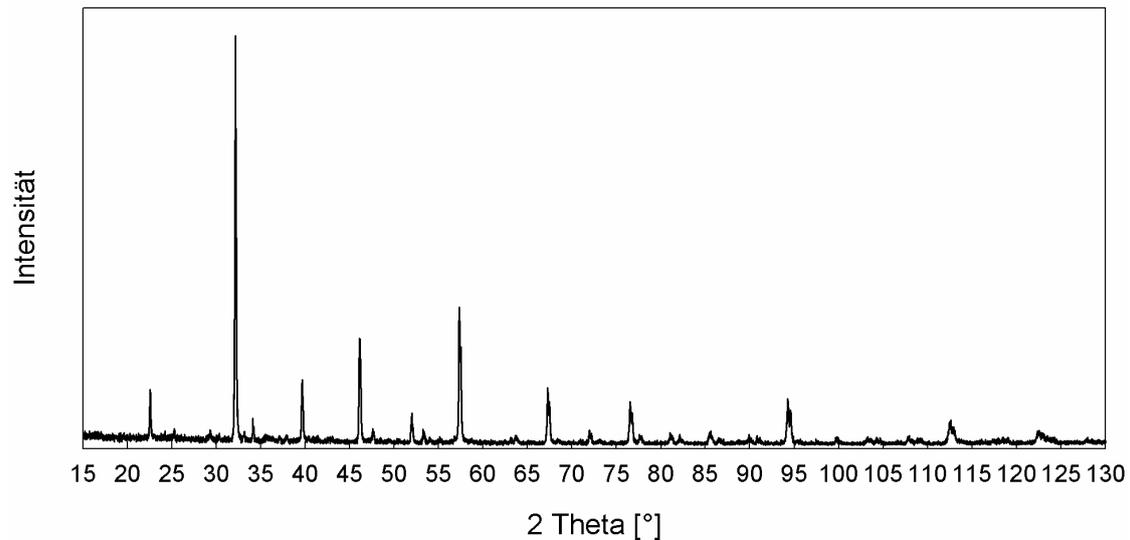


Abb. 3-6: XRD Spektrum von LSF ($\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{FeO}_{3-x}$).

3.2. Feedstock Entwicklung für Elektrolyt Support Design

Die in Arbeitspaket 1 beschriebenen YSZ-Pulver kommen als potentielle Elektrolytmaterialien in Frage, wenn sie entsprechend in Form gebracht und gesintert werden können. Für die Formgebung mittels Pulverspritzgießen ist es nötig, die Pulver mittels eines Binders zu einem spritzbaren Feedstock zu verarbeiten, der dann spritzgegossen, entbindert und gesintert wird. Ziel dieses Arbeitspaketes ist es, entsprechende Feedstocks zu entwickeln und diese in Arbeitspaket 3 zu Bauteilen zu verarbeiten.

Die Arbeiten wurden mit dem YSZ-Pulver von Tosoh (TZ-8YS) begonnen, da dieses laut Herstellerangaben angeblich von Kunden bereits zu Feedstock verarbeitet wurde und in ausreichenden Mengen verfügbar war.

Zuerst wurde der Füllgrad optimiert, das ist der Anteil an Pulver zu Binder. Mittels eines Drehmomentrheometers kann der maximale Füllgrad ermittelt werden, wie in Abb. 3-7 dargestellt. Eine Pulver-Binder-Mischung wird angeknetet, dann schrittweise Pulver zugegeben und der Drehmomentverlauf in der Knetkammer mitverfolgt. Ab einem maximalen Füllgrad reicht der vorhandene Binder nicht mehr aus, um das Pulver vollständig zu benetzen, und die Mischung wird inhomogen. Dies äußert sich in Drehmomentschwankungen im Drehmomentrheometer. Der optimale Füllgrad liegt 2 bis 10 % unter dem maximalen Füllgrad und stellt die Grundlage für die Feedstockrezeptur dar.

Mit diesen Informationen wurden in einem 750 cm^3 Knetter je eine Charge Feedstock mit 40%, 45% und 48% Füllgrad angeknetet. Diese Feedstocks wurden dilatometrisch charakterisiert und in Arbeitspaket 3 weiterverarbeitet.

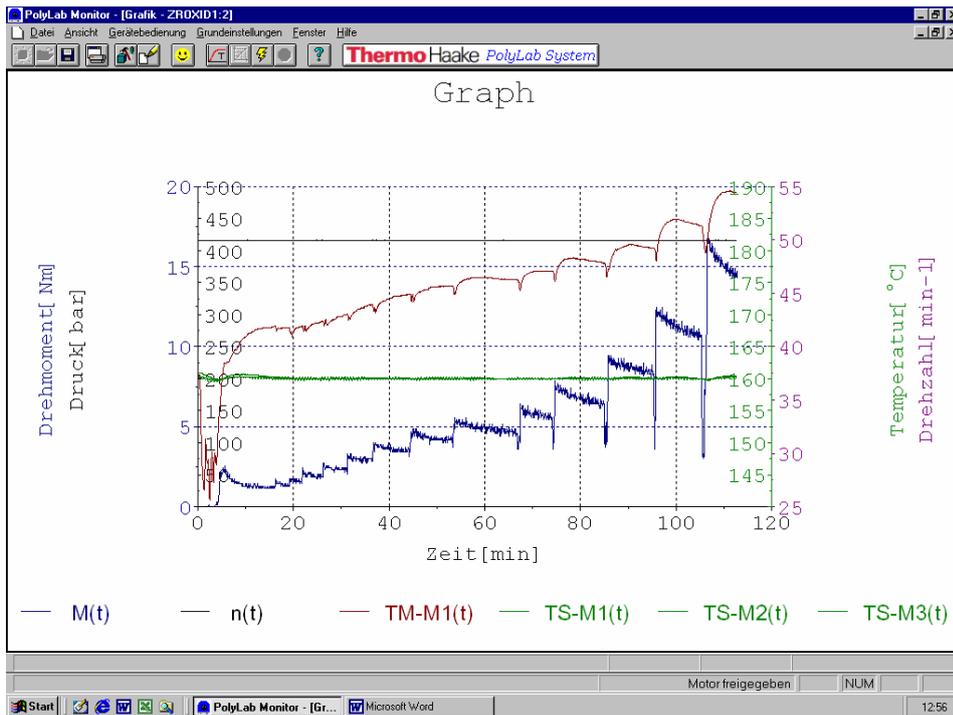


Abb. 3-7: Füllgradoptimierung mittels Drehmomentrheometer

Die Feedstocks wurden in einer Kolbenspritzgießmaschine (Abb. 3-8A) mittels eines ebenfalls in Abb. 3-8B dargestellten Werkzeugs zu Prüfkörpern (Zugstäbchen) verarbeitet.

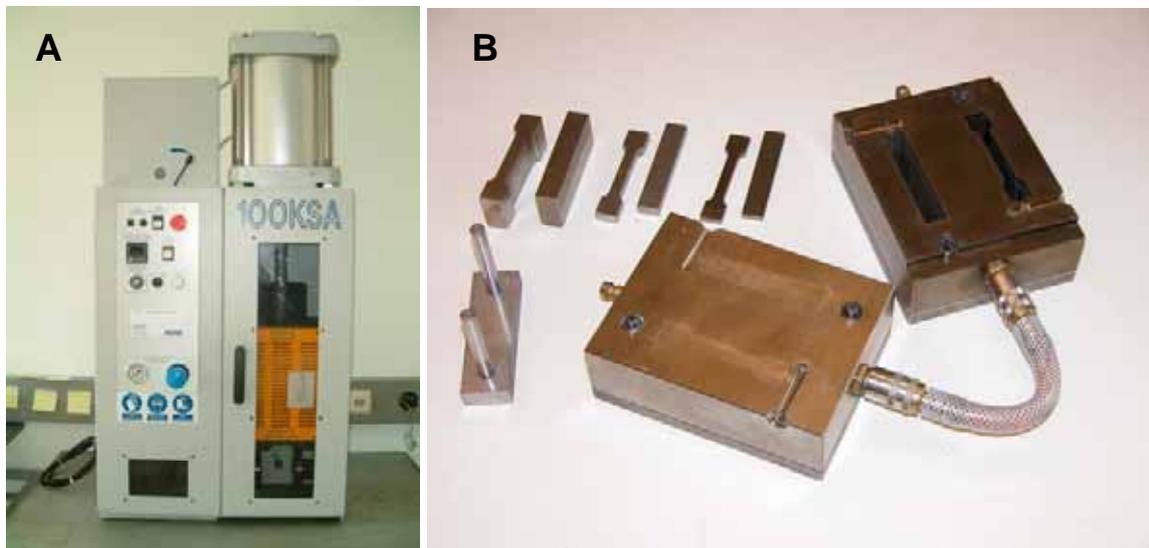
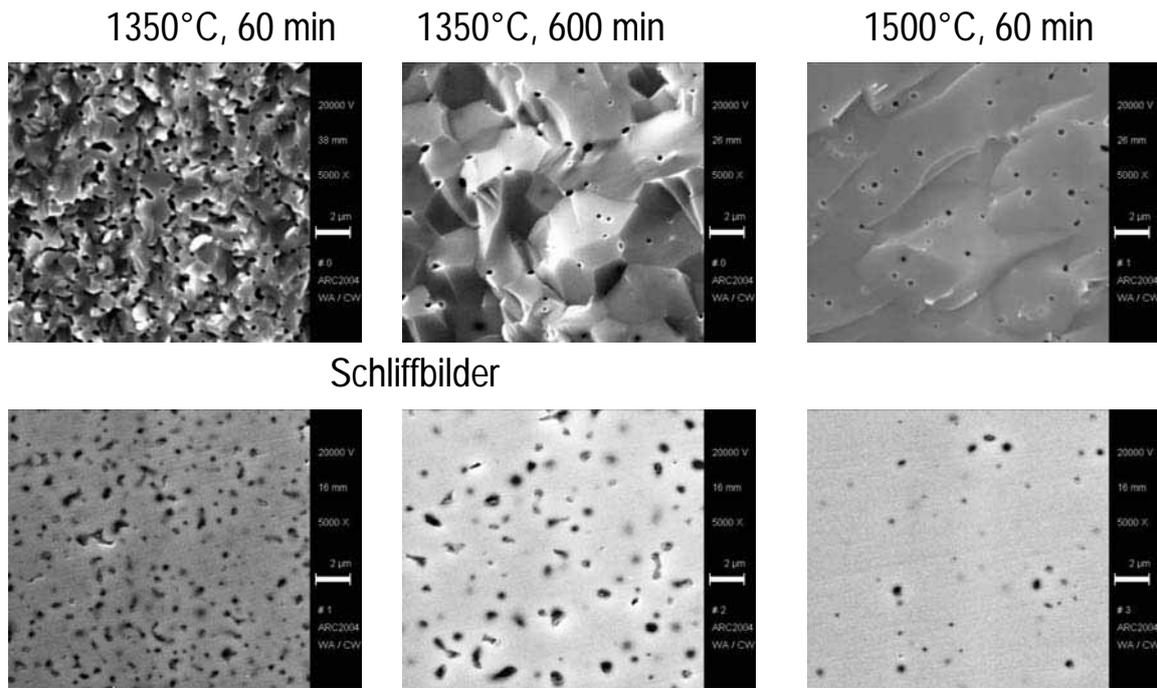


Abb. 3-8: Kolbenspritzgießmaschine (A) und Prüfkörperwerkzeug (B)

Es wurden jeweils ca. 10 Prüfkörper hergestellt und unter unterschiedlichen Bedingungen gesintert. Gemäß der unterschiedlichen Sinterbedingungen konnten unterschiedliche Enddichten erzielt werden (siehe Abb. 3-9), je nach Sintertemperatur und Haltezeit.



Schliffbilder

Abb. 3-9: Variation der Sintertemperatur und Haltezeit und deren Auswirkung auf die Porosität (dunkle Stellen)

3.3. Spritzguß für ESD

Die in Arbeitspaket 2 entwickelten Feedstocks wurden anschließend zu Röhren weiterverarbeitet. Dazu wurde von der Firma ALPPS Fuel Cell Systems ein Design der Zelle erstellt. Aufgrund der Designvorgaben wurde von der Firma Ernst Wittner GmbH ein erstes temperierbares Werkzeug (siehe Abb. 3-10) hergestellt, das die flexible Einstellung der Röhrenwandstärke (0,1 bis 0,5 mm) bzw. die Schichtdicke des Elektrolyten erlaubt.



Abb. 3-10: Temperierbares Werkzeug für YSZ-Röhren mit variabler Einstellung der Röhrenwandstärke

Es zeigte sich, dass Röhren mit einer Wandstärke von 0,3 und 0,5 mm aus den in Arbeitspaket 2 entwickelten Feedstocks hergestellt werden können. Diese Röhren (Abb. 3-11) wurden entbindert und gesintert.

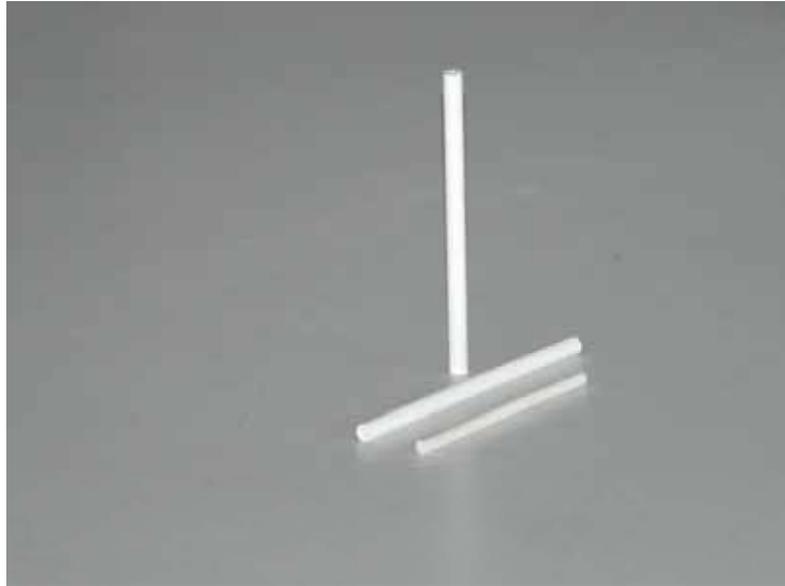


Abb. 3-11: YSZ Elektrolyt Röhren

Messungen der ionischen Leitfähigkeit dieser mittels PIM hergestellten YSZ-Röhren zeigten Werte von 1 S/cm bei $T=1000^{\circ}\text{C}$, was im Vergleich mit Daten aus der Literatur eine gute Ionenleitfähigkeit der YSZ-Röhren zeigt.

Die Leistungsdichte der Brennstoffzellen ist sehr stark von der Leitfähigkeit des Elektrolyten abhängig. Mittels des PIM Verfahrens konnten zwar im Vergleich zur Literatur gute Leitfähigkeiten erreicht werden sind aber gleichzeitig Verfahrenstechnisch limitiert, da die Herstellung von Wandstärken unter 0,2 bis 0,3 mm als sehr kritisch einzustufen ist.

3.4. Entwicklung Anoden-Support-Design

Aufgrund geänderter Anforderungen seitens ALPPS an das Design der Mikro-Brennstoffzellenröhren insbesondere in Hinsicht auf die Problematik der elektrischen Ableitung die bei den Leistungstests seitens ALPPS festgestellt worden sind, wurde beschlossen das Elektrolyt-Support-Design (ESD) durch das Anoden-Support-Design (siehe Abb. 3-12) zu ersetzen.

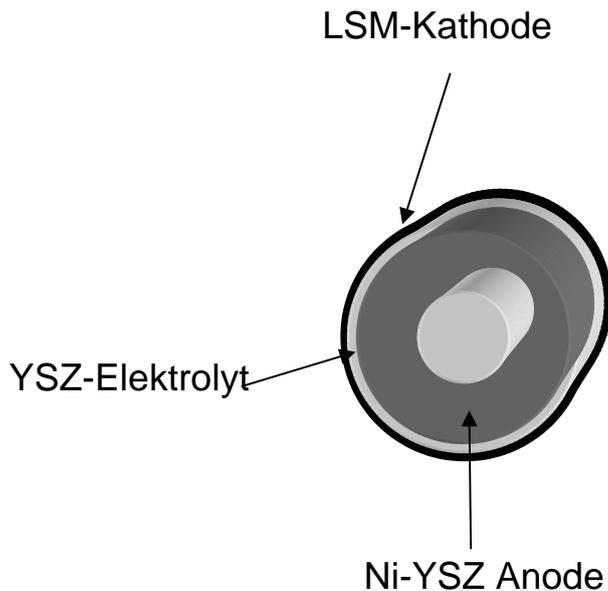


Abb. 3-12: Anoden-Support-Design

Diese Änderung im Design hat zur Folge, dass die Feedstockentwicklung in Richtung Ni und Ni-YSZ geändert wurde und entsprechende Sinterversuche zum Schwindungsverhalten durchgeführt wurden. Gleichzeitig hat es den Vorteil, dass die Elektrolytschicht wesentlich dünner sein kann (ca. 10 μm) und hierfür herkömmliche Beschichtungsprozesse wie z.B. Tauch- und Sprühbeschichten eingesetzt werden können. Durch anschließendes trocknen der YSZ-Terpineol Suspension kann dann anschließend auch die LSM-Terpineol Suspension mit dem gleichen Verfahren aufgetragen werden. Zusätzlich ergibt sich der Vorteil, dass diese Zellen in einem Schritt unter Luft gesintert werden können. Die so hergestellten Brennstoffzellen Röhrrchen können dann bei den Leistungstests in-situ reduziert werden, bei dem dann das NiO-YSZ zum porösen Ni-YSZ wird.

3.4.1. Entwicklung Nickel-Support

Um eine gute Stromableitung zu gewährleisten wurden zunächst Versuche zur Herstellung von Ni-Röhrrchen mittels PIM durchgeführt. Hierzu wurden die folgenden Punkte berücksichtigt:

- Feedstockherstellung NiEi01
- Spritzen von Röhrrchen auf der 100-KSA Spritzgussmaschine
- Sintern in verschiedenen Atmosphäre bei verschiedenen Temperaturen
- Nachsintern in H₂ Atmosphäre

Für die Feedstock Entwicklung wurde NiO-Pulver von der Firma Goodfellow verwendet. Aus der gemessenen N₂-Adsorptionsisotherme wurde die BET Oberfläche mit 75,2 m²g⁻¹ berechnet. Der Äquivalenzdurchmesser der Partikel beträgt somit ca. 12nm.

Die in Abb. 3-13 dargestellten Ni-Röhrchen mit einer Wandstärke von 0.3 mm sind mittels einer 100-KSA Spritzgussmaschine gefertigt worden und anschließend verschiedenen Sinterzyklen unterworfen worden um das Schwindungsverhalten näher zu bestimmen.

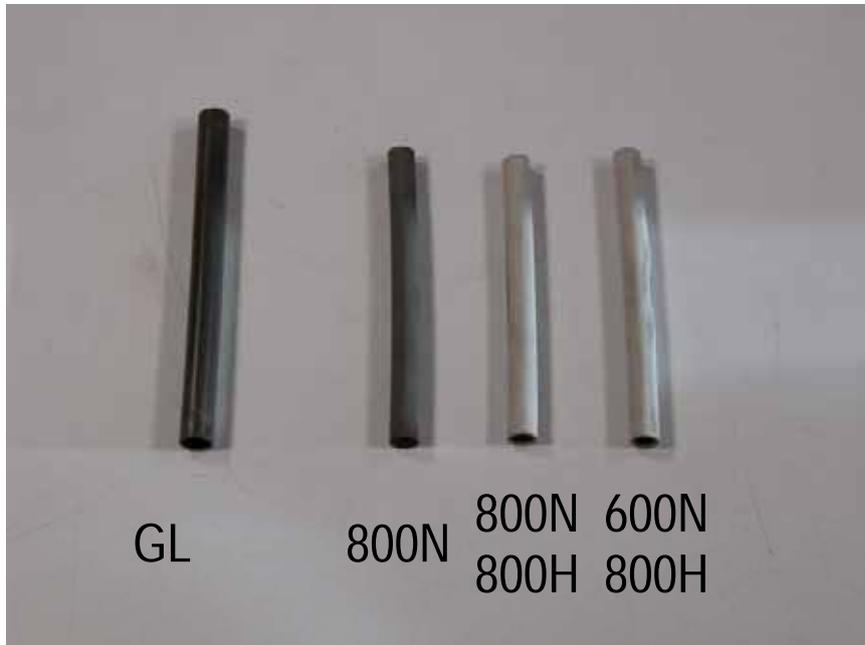


Abb. 3-13: Nickel Röhrchen vom Grünling bis zum fertig gesinterten porösen Nickel-Sinterstück

In Abb. 3-14 sind REM-Aufnahmen der unter verschiedenen Sinterbedingungen erhaltenen porösen Nickel Strukturen dargestellt. Die hierbei erhaltenen porösen Strukturen sind gut zu erkennen.

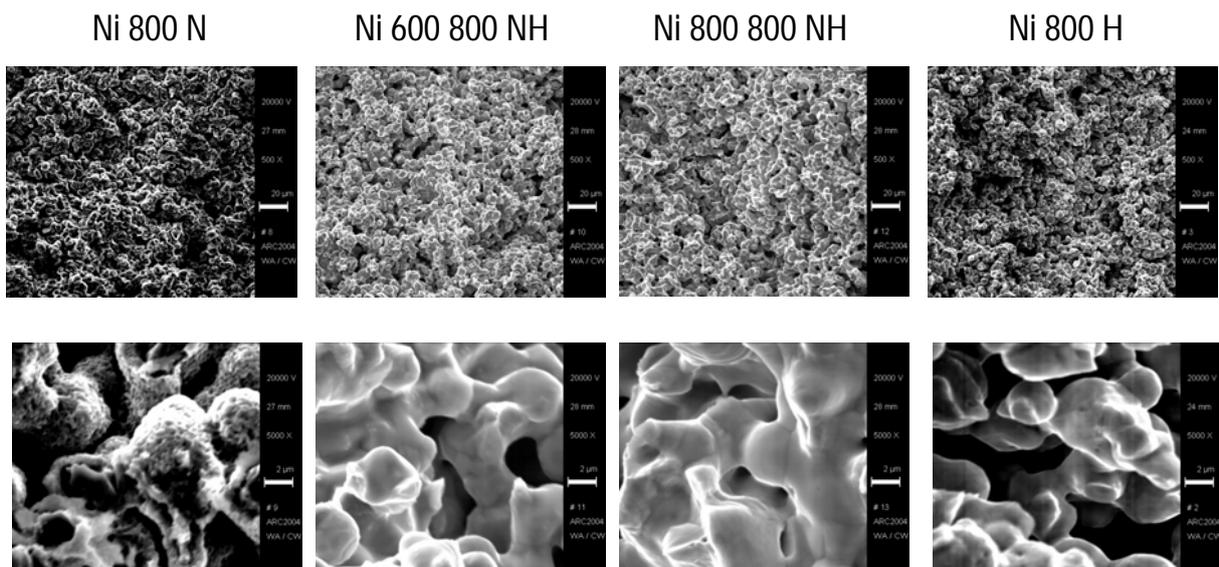


Abb. 3-14: REM Aufnahmen der unter verschiedenen Bedingungen gesinterten Nickel-Röhrchen

Eine zweite Untersuchungsreihe befasste sich mit der Entwicklung von Feedstock und anschließender Herstellung von NiO-YSZ Sinterteilen mittels PIM. Hierbei wurden entspre-

chende Sinterzyklen gefahren die nähere Informationen zum Schwindungsverhalten ergaben. Folgende Punkte wurden dabei berücksichtigt:

- Spritzen von Stäbchen auf der 100-KSA Spritzgussmaschine
- N-Heptan Entbinderung Vortest: Optimierung Entbinderungszeit
- Sintern in Luft-Atmosphäre bei verschiedenen Temperaturen
- Nachsintern in H₂-Atmosphäre bei verschiedenen Temperaturen

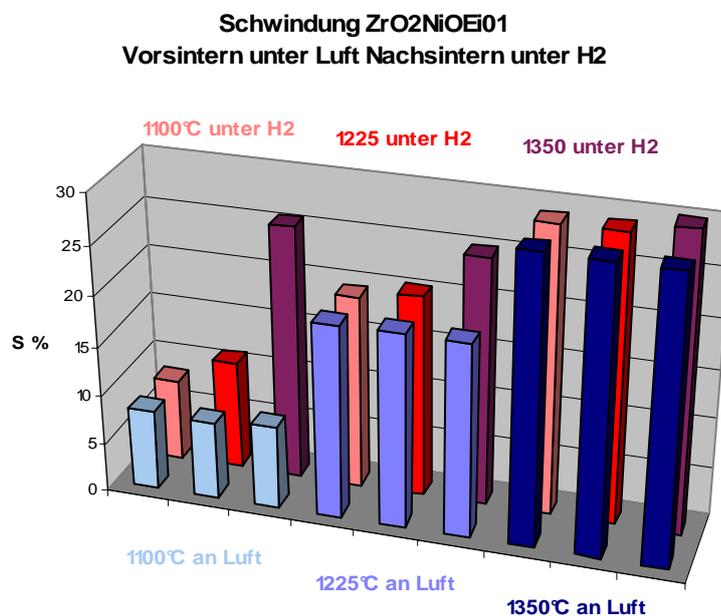


Abb. 3-15a + 3-15b: Schwindungsverhalten von NiO-YSZ bei verschiedenen Sinterzyklen

In Abb. 3-15a und 15b ist das jeweilige Sinterverhalten der NiO-YSZ Proben dargestellt. Die geringste Schwindung wurde durch Vorsintern bei 1350°C an Luft und anschließendem Nachsintern bei 1350 °C unter Wasserstoffatmosphäre erhalten.

3.4.2. Co-Spritzen

Um die Machbarkeit des Co-Spritzgießens von zwei oder mehreren Schichten zu demonstrieren, wurden Schichten aus Nickeloxid und Nickeloxid-YSZ sequentiell aufeinander spritzgegossen. Es hat sich gezeigt, dass sich so Bauteile aus verschiedenen Werkstoffen – analog dem Zweifarbenspritzguss aus der klassischen Kunststofftechnik - herstellen lassen. Hierzu wurde ein neues Werkzeug entwickelt (siehe Abb. 3-16)



Abb. 3-16: Werkzeug zum Co-spritzen von NiO-NiO/YSZ

Mittels des angefertigten Werkzeuges konnten erste Zweikomponenten-Röhrchen hergestellt werden (siehe Abb. 3-17).



Abb. 3-17: NiO-NiO/YSZ Co-gespritzte Röhrchen

Anschließend wurden Untersuchungen zum Sinterverhalten unter oxidierenden und anschließenden reduzierenden Atmosphären bei verschiedenen Temperaturen (1000-1400°C oxidierend, 850-1050°C reduzierend) unterstützt von thermogravimetrischen Messungen an Ni und NiO/YSZ Proben durchgeführt. Um das Sinterverhalten des NiO-Feedstocks und des NiO/YSZ-Cermet-Feedstocks zu untersuchen, wurden Sinterversuche durchgeführt. Aus den

im ARCS mittels PIM hergestellten und lösungsmittelentbinderten Proben wurden geeignete Probenkörper hergestellt und bei verschiedenen Temperaturen in einem ersten Schritt oxidierend unter Luft und in einem zweiten reduzierend unter H₂ gesintert. Der Versuchsplan mit den entsprechenden Probenbezeichnungen ist in Tabelle 3-2 zu sehen.

Tabelle 3-2: Versuchsplan der Sinterversuche; ARCS PIM-NiO, PIM-NiO/YSZ

1. Luft 2. H ₂	1000°C	1150°C	1200°C	1250°C	1300°C	1400°C
-	NiO 5 NiO/YSZ 5	NiO 28 NiO/YSZ 28	NiO 9 NiO/YSZ 9	NiO 20 NiO/YSZ 20	NiO 17 NiO/YSZ 17	NiO 36 NiO/YSZ 36
850°C	NiO 6 NiO/YSZ 2	NiO 27 NiO/YSZ 27	NiO 10 NiO/YSZ 10	NiO 23 NiO/YSZ 23	NiO 16 NiO/YSZ 16	NiO 34 NiO/YSZ 34
950°C	NiO 1 NiO/YSZ 1	NiO 25 NiO/YSZ 25	NiO 7 NiO/YSZ 7	NiO 19 NiO/YSZ 19	NiO 14 NiO/YSZ 14	NiO 31 NiO/YSZ 31
1050°C	NiO 3 NiO/YSZ 3	NiO 29 NiO/YSZ 29	NiO 11 NiO/YSZ 8	NiO 24 NiO/YSZ 21	NiO 13 NiO/YSZ 15	NiO 33 NiO/YSZ 33

Während der ersten Sinterung unter oxidierender Atmosphäre kommt es zum vollständigen thermischen Abbau des noch in der Probe vorhandenen Binders und zur Sinterung des NiO bzw. des NiO/YSZ. Das Temperaturprofil wurde daher entsprechend angepasst und die Aufheizrampe so gestaltet, dass der thermische Abbau und das Ausgasen des restlichen Binders ermöglicht wurden. Für die Reduktion unter H₂ wurde sowohl für das Aufheizen als auch für das Abkühlen eine die gleiche Heizrate gewählt. Die Maximaltemperatur wurde jeweils für 1 h gehalten. Es wurde ein H₂-Durchfluss von 120 l/h gewählt.

Bei allen Sinterversuchen bzw. Reduktionen wurden mit der gleichen Heizrate auf die entsprechende Temperatur aufgeheizt.

Nach der Sinterung unter Luft und der Reduktion unter H₂ wurden die Masse und die Abmessungen der Proben bestimmt. Daraus wurden die Schwindung, der Massenverlust und die Dichte berechnet. Die exakte Dichte und die Porosität wurden am Versuchsende nach der Archimedesmethode bzw. mittels Quecksilberporosimetrie bestimmt. Die Bruchflächen wurden mit dem REM untersucht.

In Abb. 3-18 sind die Schwindung der Länge, Breite und Höhe, die Porosität und die jeweilige Dichte nach der Sinterung der NiO-Proben unter Luft grafisch dargestellt. Zusätzlich sind in dem Diagramm die Grunddichte der NiO-PIM-Proben und die theoretische Dichte von NiO eingetragen. Ab einer Sintertemperatur von 1200°C werden die Schwindung und die Dichte nur mehr geringfügig höher und scheinen einen konstanten Wert zu erreichen. In allen Proben, selbst bei 1400°C, bleibt noch eine offene Porosität im gesinterten Körper zurück.

Ganz anders als die NiO-Proben verhalten sich die NiO/YSZ-Proben. Die Dichte, Porosität und Schwindung von Länge, Breite und Höhe nach der Sinterung bei den verschiedenen Sintertemperaturen sind in Abb. 3-19 zu sehen. Zusätzlich sind die Grunddichte der NiO/YSZ-PIM-Teile und die theoretische Dichte der NiO/YSZ-Keramik eingetragen. Die Schwindung und die Dichte nehmen zwischen 1150°C und 1400°C linear mit der Temperatur zu und die Porosität ab. Es bleibt aber auch bei den NiO/YSZ-Proben nach der Sinterung bei 1400°C

Porosität zurück. Die NiO/YSZ-Proben zeigten mit höher werdender Sinter Temperatur eine immer stärkere Grünfärbung, was auf eine verstärkte Oxidation schließen lässt.

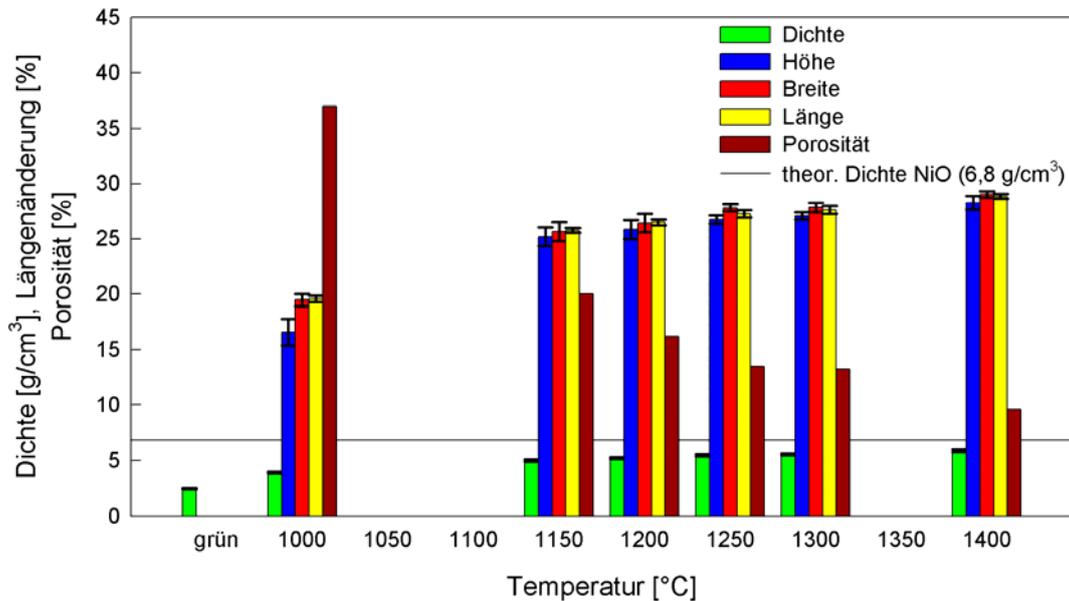


Abb. 3-18: ARCS NiO PIM; Dichte, offene Porosität und Schwindung nach Sinterung (1 h) unter Luft (37 l/h) bei verschiedenen Temperaturen (1000, 1150, 1200, 1250, 1300 und 1400°C)

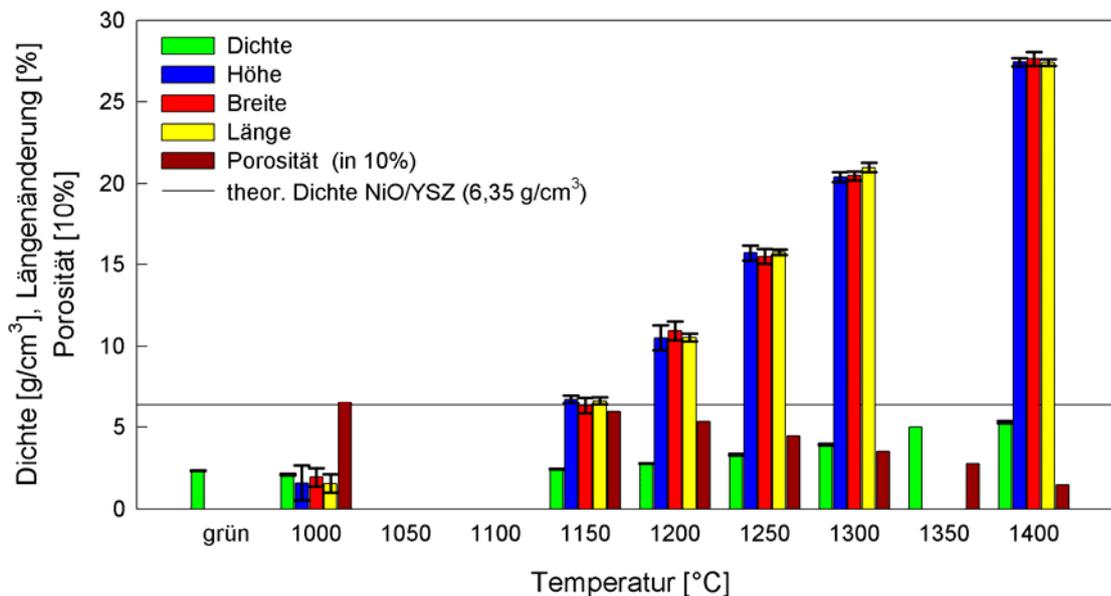


Abb. 3-19: ARCS NiO/YSZ PIM; Dichte, Porosität und Schwindung nach Sinterung (1 h) unter Luft (37 l/h) bei verschiedenen Temperaturen (1000, 1150, 1200, 1250, 1300, 1350 und 1400°C)

In Abb. 3-20 und Abb. 3-21 ist jeweils ein Diffraktogramm einer unter Luft gesinterten NiO- bzw. NiO/YSZ-Probe dargestellt. Es sind die Beugungsmuster der beiden Oxidphasen NiO und YSZ zu erkennen. Daneben treten keine weiteren mit Röntgendiffraktion detektierbaren Phasen auf. Gegenüber den Ausgangspulvern sind die Beugungsreflexe deutlich schärfer.

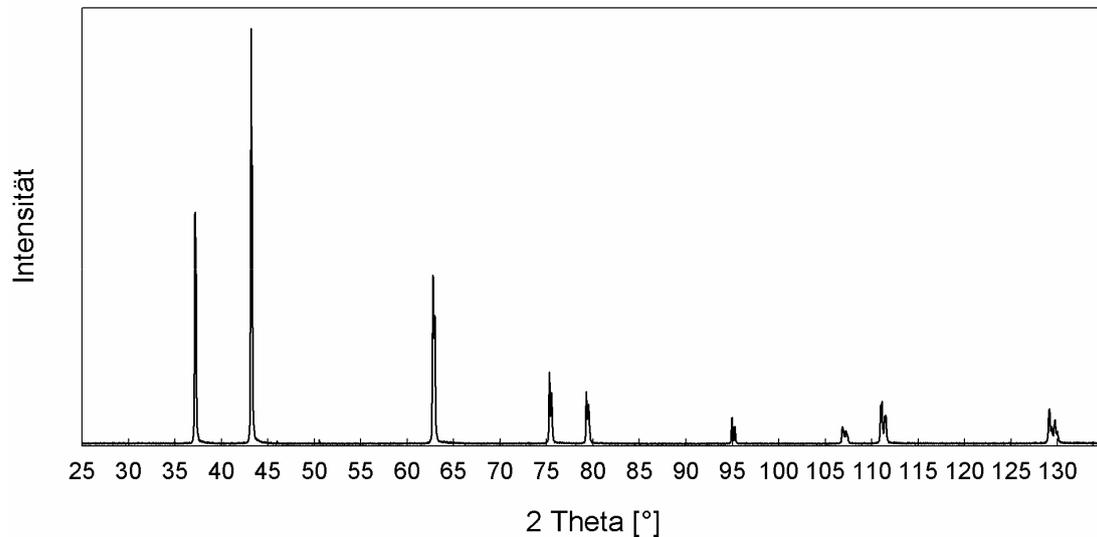


Abb. 3-20: ARCS NiO-PIM; Sinterversuch 1300°C Luft, Diffraktogramm

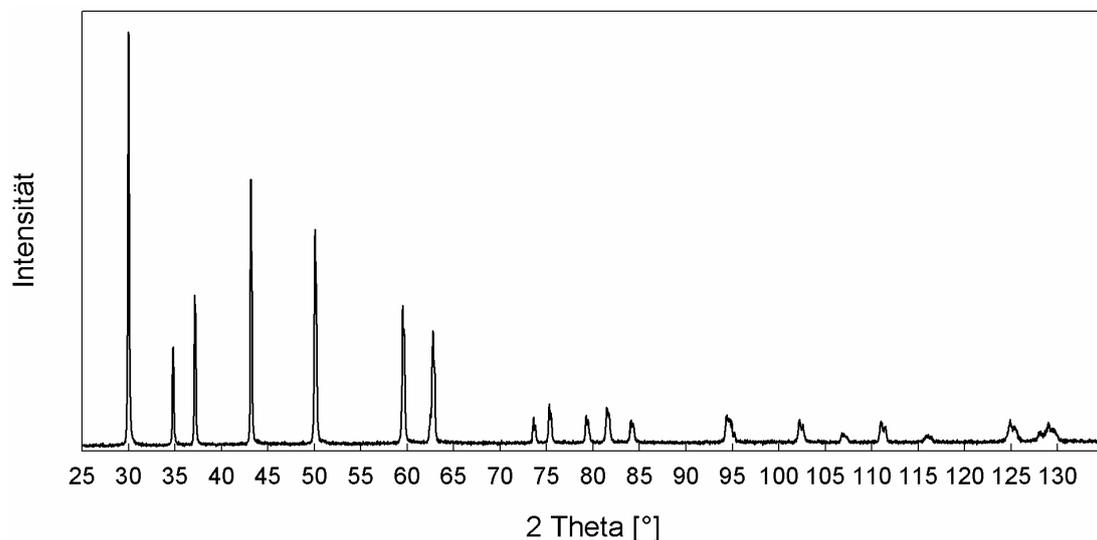


Abb. 3-21: ARCS NiO/YSZ-PIM; Sinterversuch 1300°C Luft, Diffraktogramm

Um einen weiteren Einblick in die vorliegende Porosität zu erhalten, wurden Bruchflächen von einzelnen Proben mittels REM untersucht. Da eine Sintertemperatur von 1250°C als sinnvoll für die weiteren Arbeiten erscheint, wurden bei dieser Temperatur gesinterte Proben für die Untersuchung ausgewählt. Es war zu erwarten, dass in beiden Proben offene Porosität zu sehen ist. Das NiO müsste aufgrund des niedrigen Sinterbeginns ein relativ grobes Gefüge zeigen, während es zwischen den YSZ-Partikeln in der NiO/YSZ-Probe gerade erst zur Ausbildung von Sinterhälsen gekommen sein dürfte. Die Aufnahmen sind in Abb. 3-22 dargestellt. Der Vergleich zwischen der NiO- und der NiO/YSZ-Probe zeigt gut den erwarteten Unterschied im Gefüge. Die deutlich größeren NiO-Partikeln sind auch gut in der NiO/YSZ-Probe zu erkennen (Abb. 3-22, unten). Das starke Zusammensintern des NiO wie in der reinen NiO-Probe wird offensichtlich durch das YSZ verhindert. In der Folge bleibt auch in diesen Proben eine wesentlich höhere Porosität zurück. Die einzelnen NiO-Partikel in den beiden Proben haben jedoch eine vergleichbare Größe. Zwischen den einzelnen YSZ-Partikeln ist in Abb. 3-22, unten rechts, die Ausbildung von Sinterhälsen zu erkennen.

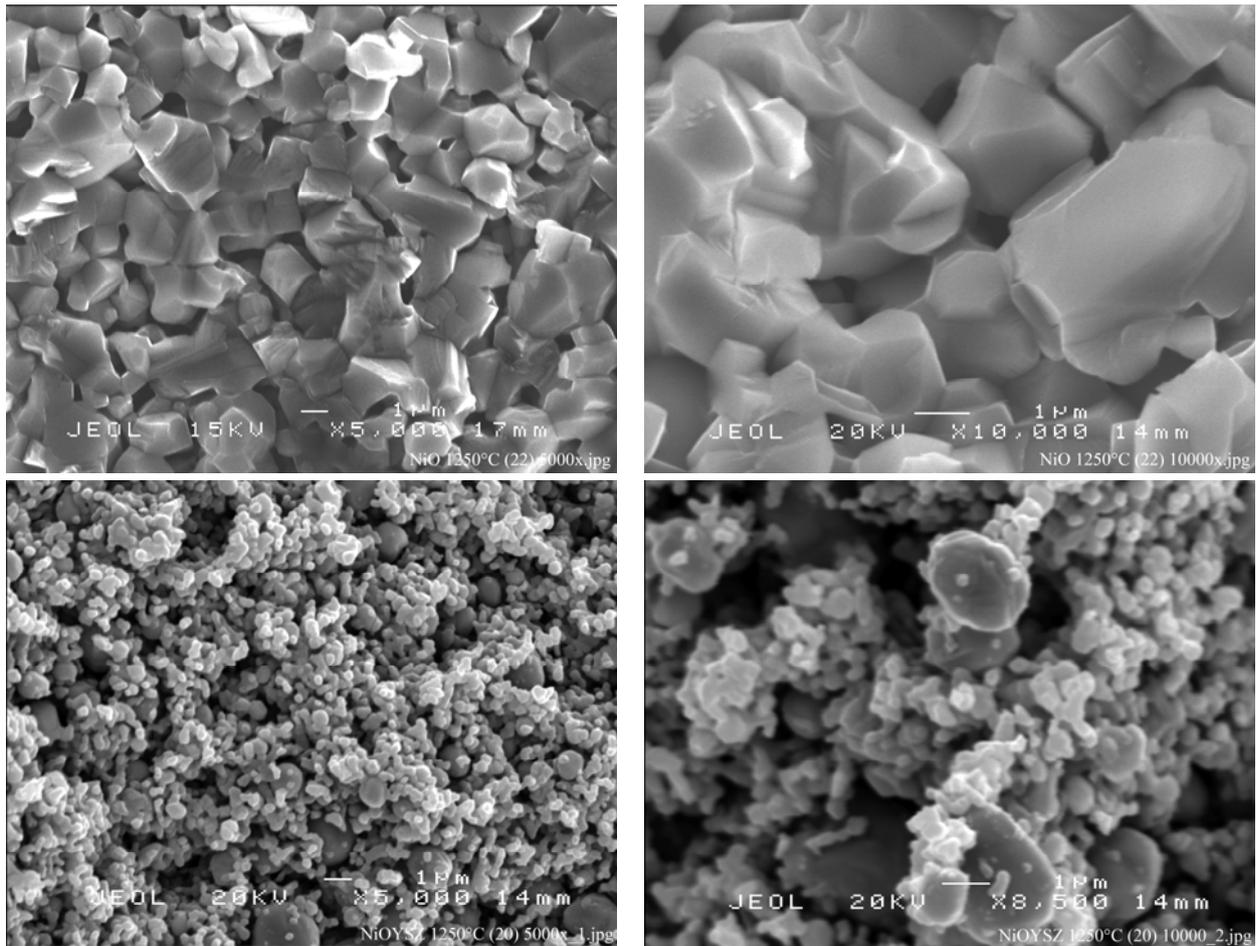


Abb. 3-22: REM-Aufnahmen der PIM-Proben nach der Sinterung unter Luft bei 1250°C (1h); oben NiO-PIM: links 5000 fache, rechts 10000 fache Vergrößerung, unten NiO/YSZ-PIM: links 5000 fache, rechts 10000 fache Vergrößerung

Die Reduktion der bei unterschiedlicher Temperatur gesinterten Probenkörper mit H_2 führte bei den drei gewählten Reduktionstemperaturen $850^\circ C$, $950^\circ C$ und $1050^\circ C$ zu praktisch identischen Ergebnissen. Nach der einstündigen Reduktion zeigten sich nur sehr geringe Unterschiede innerhalb einer Serie mit gleicher Sintertemperatur und in keiner Probe wurde nicht reduziertes NiO gefunden. Bei gleicher Reduktionstemperatur hatte die vorhergehende Sintertemperatur der Grünkörper jedoch einen entscheidenden Einfluss auf das Verhalten der Proben während der Reduktion. Entgegen der ursprünglichen Erwartung zeigten alle Proben eine z. T. erhebliche Schwindung nach der Reduktion, die jedoch stark von der vorhergehenden Sintertemperatur abhing. Auch in diesem Fall verhielten sich die Cermet-Proben und die Ni-Proben unterschiedlich. Die NiO-Proben zeigten mit zunehmender Sintertemperatur eine geringere Schwindung (Abb. 3-23 und Abb. 3-24), während die Schwindung der NiO/YSZ-Proben mit der Sintertemperatur zunahm (Abb. 3-25 und Abb. 3-26).

Bei der Sinterung der NiO-Proben unter Luft kommt es mit steigender Temperatur zu einem Wachstum der NiO-Partikel. Die größeren Partikel haben nach der Reduktion zu Ni eine geringere Sinteraktivität als die feinen Partikel. Wie der Abb. 3-26 zu entnehmen ist, blieb die Restporosität bei keiner Probe über den gewünschten 30 Vol%. Nahezu die gesamte Porosität, die mit der Temperatur steigt, liegt als geschlossene Porosität vor bzw. kann mit der Archimedesmethode nicht erfasst werden. Die gemessene offene Porosität beträgt bei allen Proben 1-2 % und ändert sich nicht stark mit der Temperatur.

Im Gegensatz dazu kommt es nach der Reduktion der NiO/YSZ zu keinem Zusammensintern der reduzierten Ni-Partikel. Die Dichte bzw. die Porosität zeigt einen ähnlichen Verlauf wie vor der Reduktion. Die Porosität nimmt gegenüber dem nicht reduzierten Zustand sogar zu, was zeigt, dass es bei der Reduktion des NiO zu Ni zu keinem Sintervorgang der gebildeten Ni-Partikel kommt. Anders als in der TG-Messung fand die Reduktion von NiO zu Ni offensichtlich bei niedrigeren Temperaturen statt. Die vollständige Reduktion des Ni ist einerseits optisch an der Farbänderung von grün (NiO) nach grau (Ni) erkennbar, als auch an dem Fehlen der Ni-Reflexe in dem aufgenommenen Diffraktogramm Abb. 3-27 erkenntlich. Die bei den Sinterversuchen ermittelten Werte für die Dichte, die Schwindung und die Porosität sind in Tabelle 3-1 und Tabelle 3-4 zusammengefasst.

Das jeweilige Diffraktogramm einer mit H_2 reduzierten NiO- bzw. NiO/YSZ-Probe ist in Abb. 3-27 und Abb. 3-28 dargestellt. In keinem der beiden Diffraktogrammen ist nicht reduziertes NiO zu finden. Es sind nur die Beugungsmuster von Ni und YSZ zu erkennen. Auch nach der Reduktion sind mittels Röntgendiffraktion keine Verunreinigungen detektierbar.

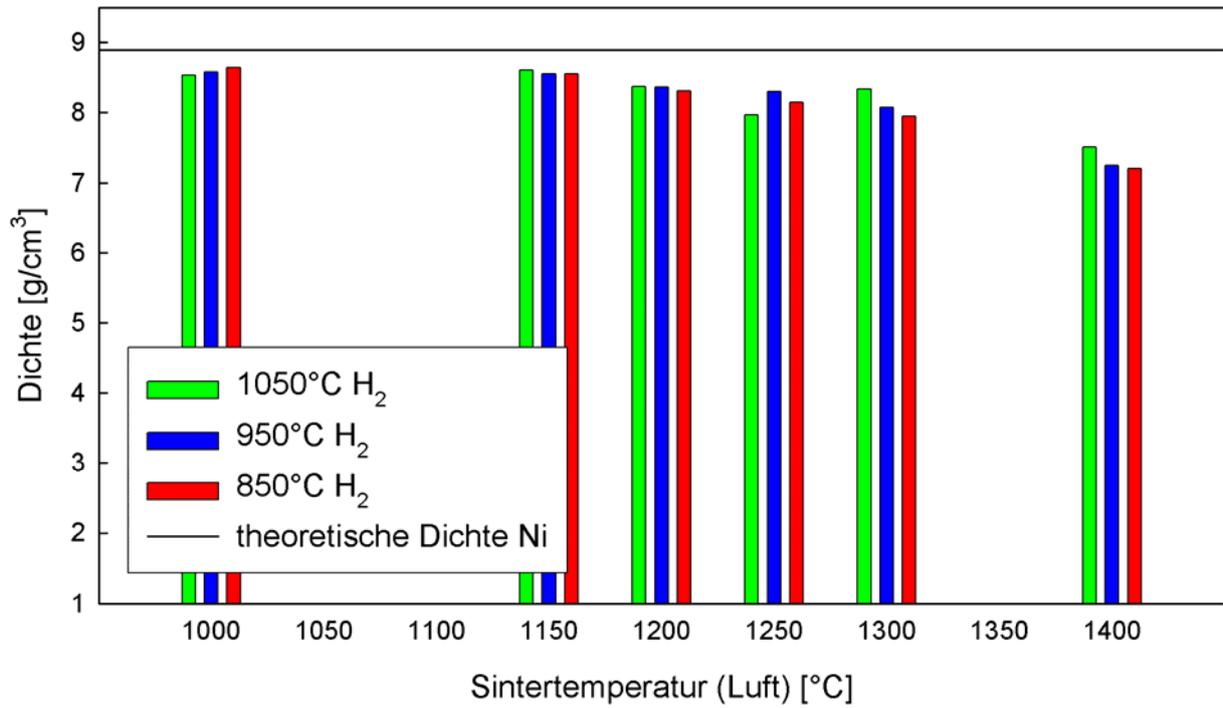


Abb. 3-23: ARCS NiO; gesintert Luft, reduziert H₂, Dichte

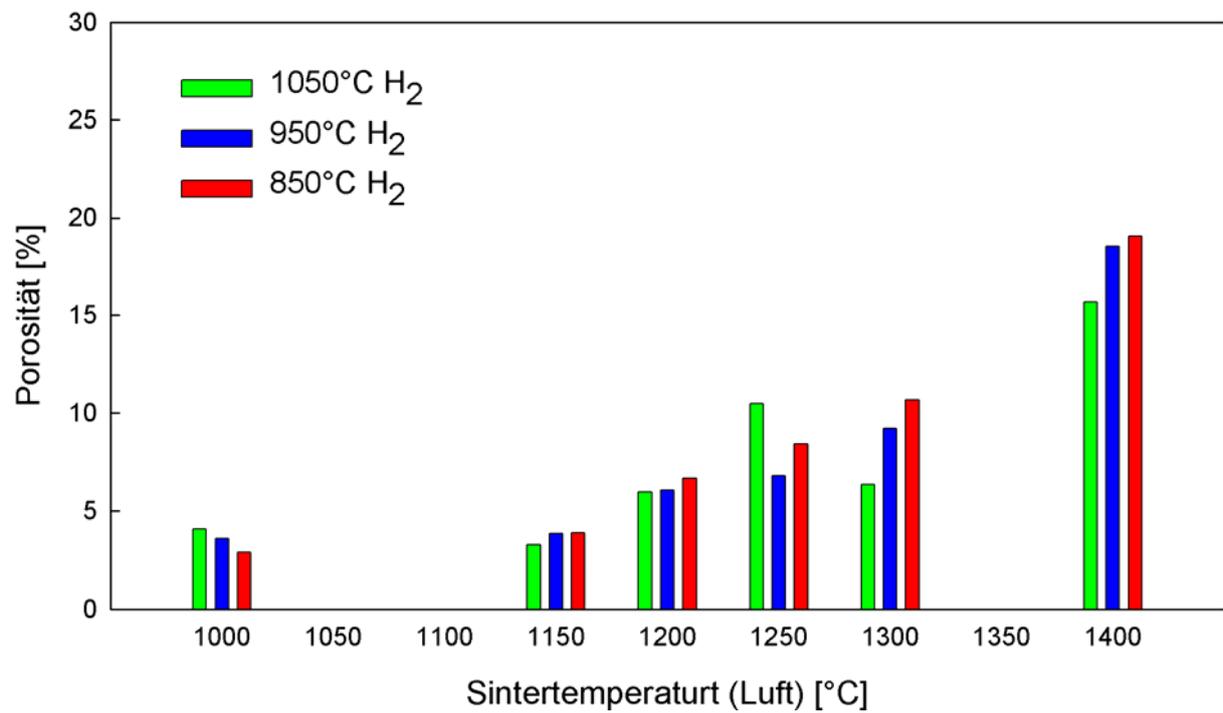


Abb. 3-24: ARCS NiO; gesintert Luft, reduziert H₂, Porosität

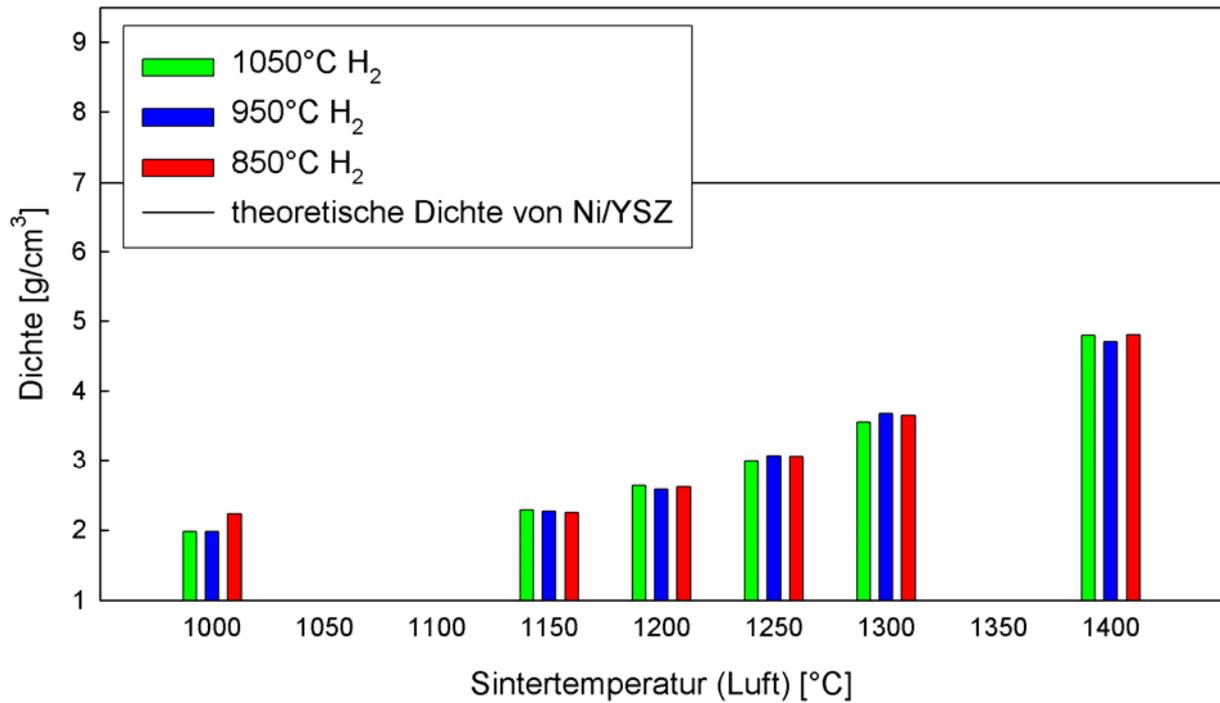


Abb. 3-25: ARCS NiO/YSZ; gesintert Luft, reduziert H₂, Dichte

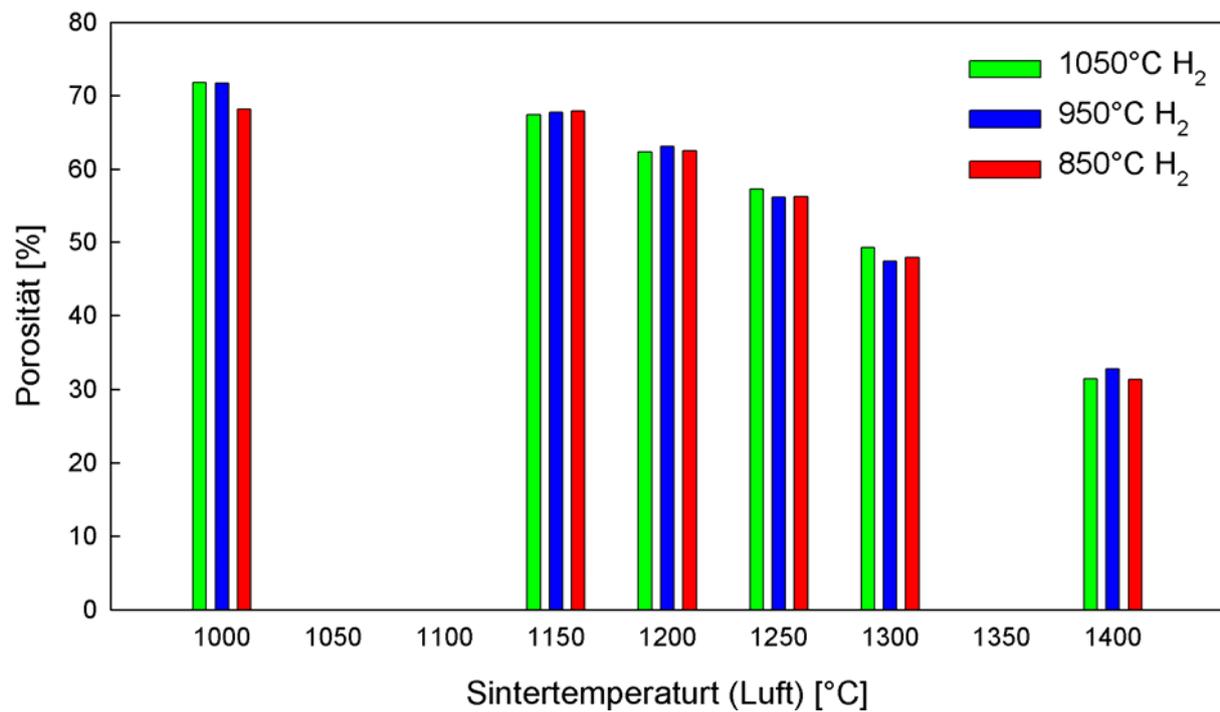


Abb. 3-26: ARCS NiO/YSZ; gesintert Luft, reduziert H₂, Porosität

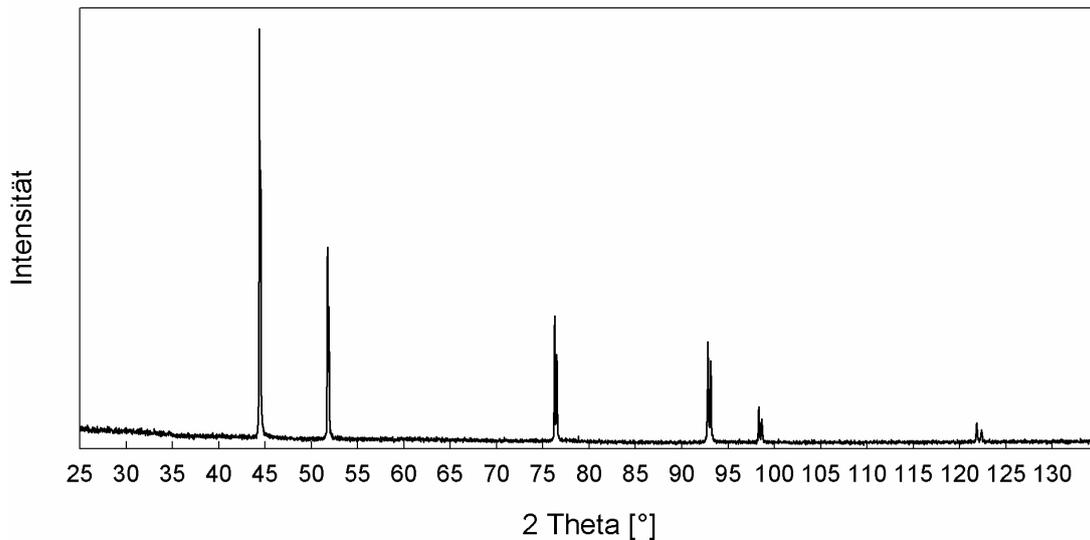


Abb. 3-27: ARCS NiO-PIM; Sinterversuch 1300°C Luft, 1050°C H₂, Diffraktogramm

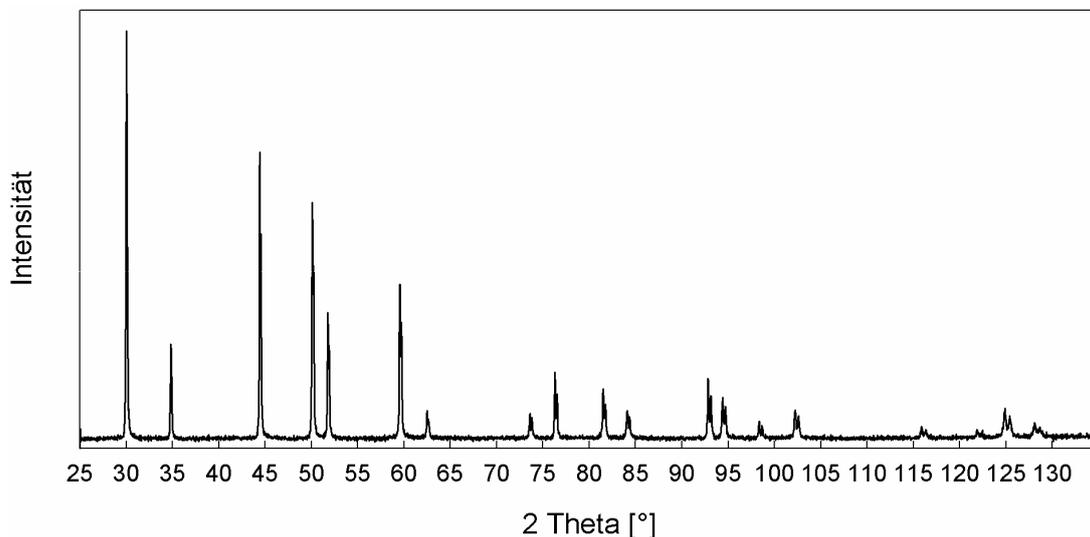


Abb. 3-28: ARCS NiO/YSZ-PIM; Sinterversuch 1300°C Luft, 850°C H₂, Diffraktogramm

Auch die Bruchflächen der reduzierten Proben wurden unter dem REM untersucht (siehe Abb. 3-29). Es wurden wiederum Proben gewählt, die bei 1250°C gesintert wurden. Da die Reduktionstemperatur scheinbar keinen Einfluss auf das Ergebnis hat, wurde die bei 950°C reduzierte Probe ausgewählt. Das Gefüge unterscheidet sich nur unwesentlich von dem Gefüge vor der Reduktion. Nach wie vor sind deutlich die Porenkanäle in der Probe zu erkennen. Es gibt auch kein Anzeichen, dass es zu einem Zusammensintern von reduzierten Ni-Partikeln gekommen ist.

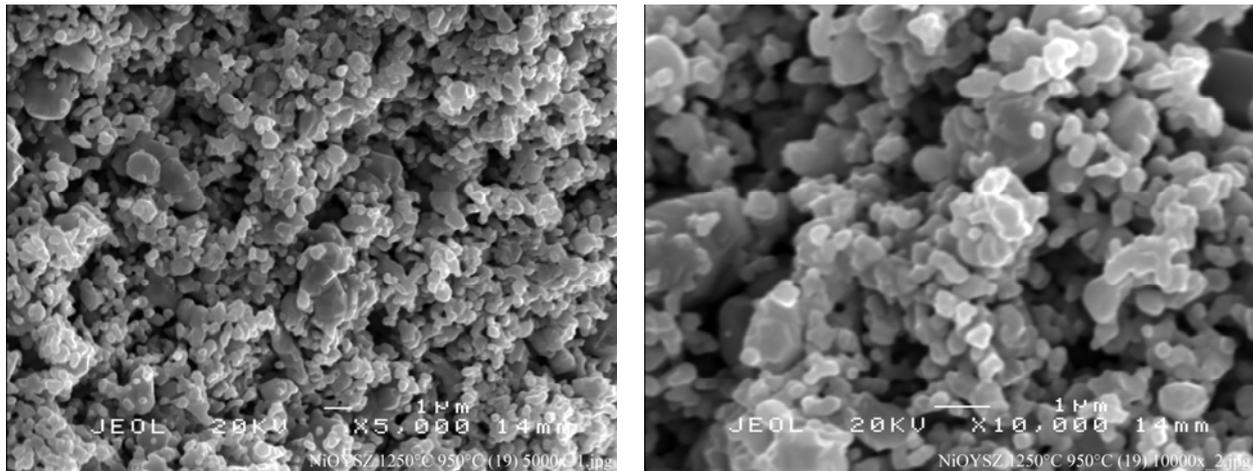


Abb. 3-29: REM-Aufnahmen der NiO/YSZ-PIM-Proben nach der Sinterung unter Luft bei 1250°C (1h) und der Reduktion mit H₂ bei 950°C (1h), links 5000 fache und rechts 10000 fache Vergrößerung

Tabelle 3-3: Sinterversuche NiO-PIM

NiO	Luft			850°C H ₂			950°C H ₂			1050°C H ₂		
	Dichte [g/cm ³]	Δl [%]	P [%]	Dichte [g/cm ³]	Δl [%]	P [%]	Dichte [g/cm ³]	Δl [%]	P [%]	Dichte [g/cm ³]	Δl [%]	P [%]
Grün	2.47	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
1000°C	3.90	17.1	37.0	8.64	27.3	2.9	8.58	28.1	3.6	8.54	28.1	4.1
1150°C	4.99	21.9	20.0	8.55	20.7	3.9	8.56	21.2	3.8	8.61	21.7	3.3
1200°C	5.21	22.5	16.2	8.31	19.4	6.6	8.36	20.4	6.0	8.37	20.7	5.9
1250°C	5.46	23.1	13.5	8.15	17.1	8.4	8.30	18.5	6.8	7.97	17.8	10.5
1300°C	5.54	23.3	13.2	7.95	16.8	10.7	8.08	16.8	9.2	8.34	18.1	6.3
1400°C	5.89	24.1	9.6	7.20	12.3	19.1	7.25	12.2	18.5	7.51	13.4	15.7

Tabelle 3-4: Sinterversuche NiO/YSZ-PIM

NiO/YSZ	Luft			850°C H ₂			950°C H ₂			1050°C H ₂		
	Dichte [g/cm ³]	Δl [%]	P [%]	Dichte [g/cm ³]	Δl [%]	P [%]	Dichte [g/cm ³]	Δl [%]	P [%]	Dichte [g/cm ³]	Δl [%]	P [%]
Grün	2.35	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
1000°C	2.11	6.2	65.4	2.23	1.0	68.2	1.98	1.1	71.7	1.97	-	71.8
1150°C	2.45	9.4	59.5	2.25	0.6	67.9	2.26	0.5	67.7	2.29	0.4	67.3
1200°C	2.78	12.2	53.5	2.62	0.9	62.6	2.58	0.4	63.1	2.63	0.9	62.4
1250°C	3.32	15.4	44.7	3.06	0.3	56.3	3.07	0.3	56.2	2.99	0.4	57.2
1300°C	3.95	18.7	35.3	3.65	0.2	47.9	3.68	0.2	47.4	3.55	-0.3	49.3
1400°C	5.31	23.4	27.5	4.80	-0.4	31.4	4.71	0.3	32.8	4.80	-0.1	31.5

Um das Sinterverhalten besser bestimmen zu können, wurden je eine YSZ-, zwei NiO/YSZ- und eine NiO-PIM-Probe im Dilatometer untersucht. Das Verhältnis der beiden NiO/YSZ-Proben betrug 50:50 bzw. 63:37 % NiO:YSZ. Die Proben wurden so vorbereitet, dass die

Längenänderung in Spritzrichtung gemessen werden konnte. Die aufgenommenen Kurven der Proben sind in Abb. 3-30 dargestellt.

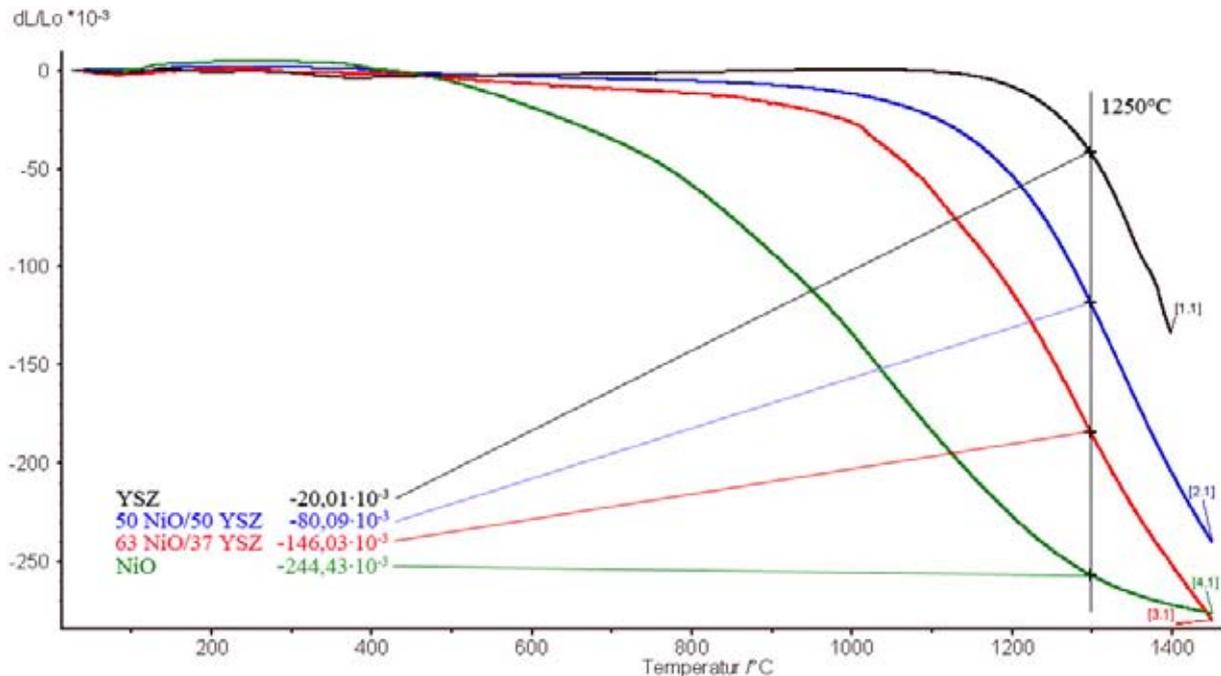


Abb. 3-30: ARCS NiO-, NiO/YSZ-PIM-Teile; Dilatometer, 25-1450°C, 5 K/min, Luft

Das NiO zeigt von allen Kurven die höchste Sinteraktivität und beginnt bereits bei sehr niedrigen Temperaturen (ca. 400°C) zu sintern. Der Sinterbereich von NiO erstreckt sich im Gegensatz zu den anderen Proben auch über einen sehr breiten Temperaturbereich von ca. 1000°C. Der Wendepunkt der Kurve, der die höchste Sinterrate markiert, liegt bei 1036°C. Die Sinterung ist bei der Höchsttemperatur von 1450°C bereits fast beendet.

Die beiden NiO/YSZ-Proben zeigen einen wesentlich engeren Sinterbereich und beginnen erst bei ca. 1075°C bzw. 1175°C zu sintern. Die reine YSZ-Probe beginnt überhaupt erst bei ca. 1275°C zu sintern. Für alle drei YSZ-haltigen Proben ist die Sinterung bei 1450°C noch nicht abgeschlossen. Die Wendepunkte der Sinterkurven der NiO/YSZ-Proben liegen bei 1295°C bzw. 1340°C. Die aufgenommenen Dilatometerkurven der NiO/YSZ-Proben zeigen praktisch denselben Verlauf, lediglich mit etwas größer werdender Schwindung und zu etwas niedrigeren Temperaturen verschoben. Es ist keine überlagerte Sinterung von NiO und YSZ zu erkennen. Offensichtlich wird durch das zugemischte NiO die Sintercharakteristik von YSZ nicht sonderlich verändert.

Da das NiO beim Sintern ein anderes Sinterverhalten als das YSZ zeigt, wurde eine Möglichkeit gesucht, die Schwindung während der Sinterung zu beeinflussen. Durch Zumischen von Ni zum NiO-Feedstock kann das erreicht werden, da es durch die Oxidation von Ni zu NiO während des Sinterns unter Luft zu einer Volumenzunahme kommt. Es musste nun geklärt werden, bei welcher Temperatur die Oxidation stattfindet und wie sich diese auf den Sinterprozess auswirkt.

Die Dilatometerkurve der lösungsmittelentbinderten Probe ist in Abb. 3-31 dargestellt. Die Kurve unterteilt sich in zwei Bereiche. Bei niedrigen Temperaturen bis ca. 400°C sind mehrere Schwindungsstufen zu erkennen, die durch das Ausbrennen des restlichen noch in der Probe vorhandenen Binders zustande kommen. Zwischen 400°C und 600°C schwindet die Probe etwas. Durch die Oxidation von Ni kommt es danach bis ca. 820°C zu einer Ausdehnung der

Probe. Die weitere Temperaturerhöhung bis 1400°C führt nur mehr zu einer geringen Schwindung durch Sintern. Die Gesamtschwindung beträgt nur ca. 20 % von NiO. Die Probe zeigte nach dem Versuch auch eine deutlich geringere Dichte bzw. höhere Porosität, als die untersuchten NiO-Proben. Aus den geometrischen Abmessungen und der Masse wurde eine Dichte von 5,04 g/cm³ bzw. eine Porosität von ca. 25 % berechnet. Optisch konnten keine Risse oder Abplatzungen an den Proben festgestellt werden.

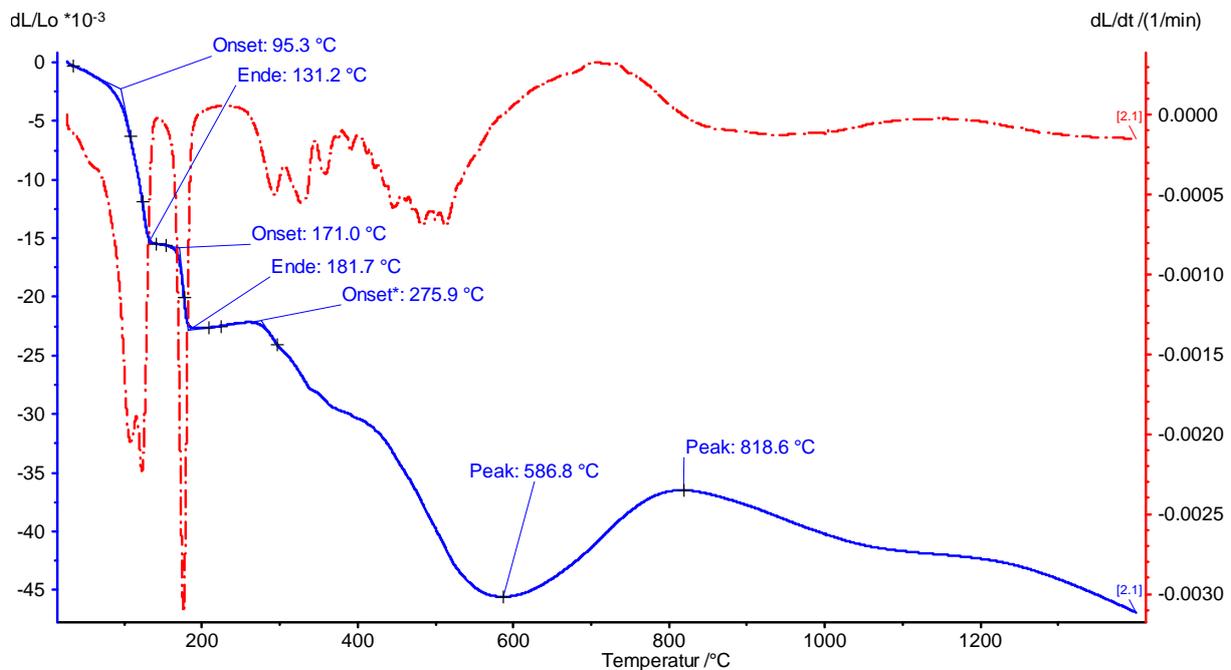


Abb. 3-31: ARCS Ni-PIM; Dilatometer, Luft, RT-1400°C

Zum Vergleich sind die unter Luft gemessenen Dilatometerkurven der entbinderten YSZ-, NiO/YSZ- und NiO-Proben in Abb. 3-32 dargestellt. In dieser Darstellung ist der Unterschied zwischen der Ni-Probe und den anderen Proben deutlich erkennbar. Während es bei den anderen Proben zu einer deutlichen Schwindung kommt, bleibt die Ni-Probe fast konstant. Durch eine Mischung von NiO mit NiO kann nun das Schwindungsverhalten von NiO beeinflusst und an NiO/YSZ angepasst werden. Es wurden drei mögliche Sintertemperaturen eingezeichnet, für die das notwendige Verhältnis von Ni zu NiO berechnet wurde, um die gleiche Schwindung wie NiO/YSZ zu erreichen. Die Werte sind in Tabelle 3-5 zusammengefasst.

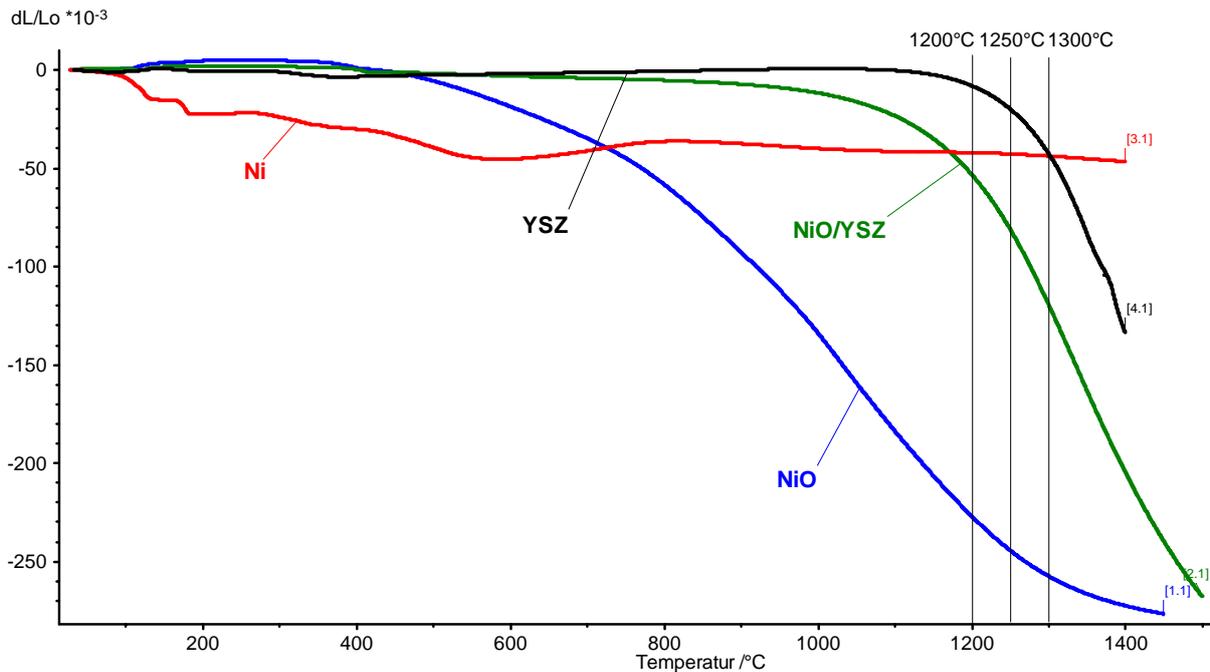


Abb. 3-32: Vergleich der Dilatometerkurven von Ni, NiO, NiO/YSZ und YSZ unter Luft

Tabelle 3-5: Verhältnis von Ni zu NiO im Feedstock bei gleicher Schwindung wie NiO/YSZ

	Schwindung aus Dilatometerversuch in %			Anteil in %	
	Ni	NiO	NiO/YSZ	Ni	NiO
1200°C	-42,36	-226,97	-53,29	41,31	31,00
1250°C	-43,01	-244,43	-80,90	36,33	39,33
1300°C	-44,09	-257,57	-119,14	29,26	51,13

Nach der Oxidation der Ni-PIM-Probe im Dilatometer zeigte sich ein weiterer Unterschied zwischen den gesinterten NiO-PIM-Proben und den oxidierten Ni-PIM-Proben. Bei einer maximalen Versuchstemperatur von 1400°C hatte die oxidierte Ni-Probe eine wesentlich höhere Porosität (~25 %) als die vergleichbare, bei 1400°C gesinterte NiO-Probe aus den Sinterversuchen (~10 %). Von den Sinterversuchen zeigte lediglich die bei 1000°C gesinterte Probe eine höhere Porosität. Die Untersuchung der Bruchfläche mit dem REM (Abb. 3-33) zeigte auch eine deutlich andere Mikrostruktur, als die der Proben aus den Sinterversuchen (Abb. 3-22 oben).

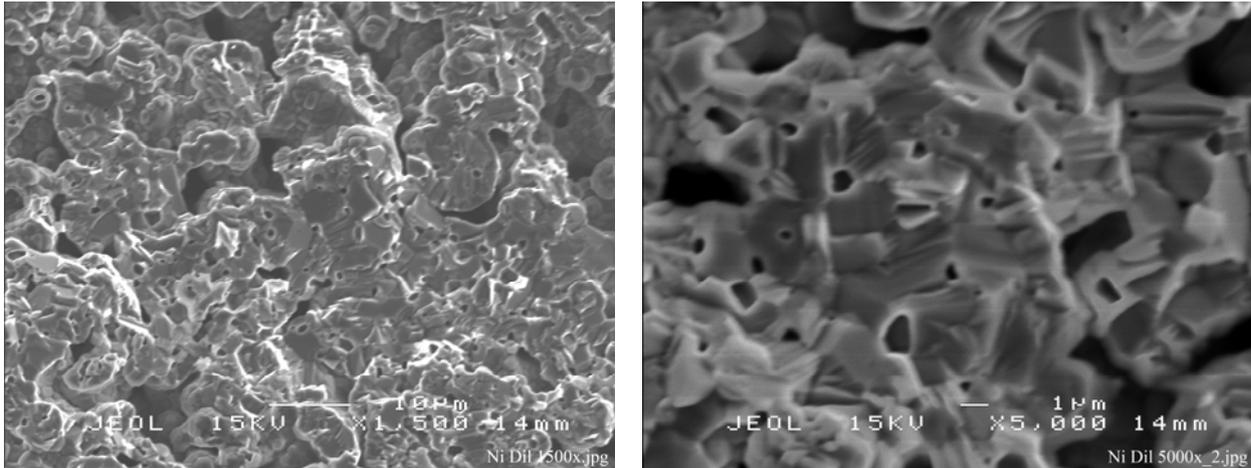


Abb. 3-33: REM-Aufnahmen der Bruchfläche der Ni-PIM-Probe nach der Oxidation im Dilatometer unter Luft bis 1400°C, links: 1500x, rechts: 5000x

Die erzielten Ergebnisse zeigen, dass das System Ni-NiO/YSZ nur durch eine Vielzahl an Versuchsreihen zu optimieren gewesen wäre und damit die Herstellung solcher Zweikomponenten-Röhrchen aufgrund der unterschiedlichen Schwindung und der hierbei benötigten Feedstock-Optimierungen innerhalb des zeitlichen Rahmens dieses Projektes nicht durchgeführt werden konnten. Für dieses Zweikomponenten System wären die folgenden weiteren Optimierungsschritte notwendig:

- Lösungsmittel-Entbinderung (Optimierung des Extraktionsgrades)
- Optimierung der Feedstocks hinsichtlich Rheologie und Beladung
- Optimierung der Schwindung beider Feedstocks
- Optimierung der Sinterkurven an Luft und unter H₂ -Atmosphäre

3.4.3. Entwicklung Nickeloxid/YSZ Anoden Supports

Die weiteren Arbeiten konzentrierten sich auf die Entwicklung und Optimierung der Feedstocks für NiO/YSZ Anodensupports. Hierbei wurden seitens der TU Wien Messungen zum Schwindungsverhalten des NiO/YSZ mittels Dilatometrie durchgeführt. Durch begleitende Messreihen zum Sinterverhalten des NiO/YSZ unter oxidierenden und reduzierenden Bedingungen konnten durch anschließendes bestimmen der Dichten wichtige Informationen zur Optimierung des Feedstocks erhalten werden. Hierbei war zu berücksichtigen, dass nach der Reduktion die Anode genügende Porosität aufweist und gleichzeitig genügend leitfähig ist um den Strom ableiten zu können. In Abb. 3-34 sind NiO/YSZ Anodensupports dargestellt die mittels PIM hergestellt wurden. Diese Anoden wurden auch mittels REM untersucht (siehe Abb. 3-35) und zeigen nach der Reduktion unter H₂ eine ausreichende Porosität von ca. 30% bei gleichzeitig ausreichender Stabilität für die weiteren Beschichtungen mit YSZ und LSM.



Abb. 3-34: NiO/YSZ Anodensupports hergestellt mittels PIM

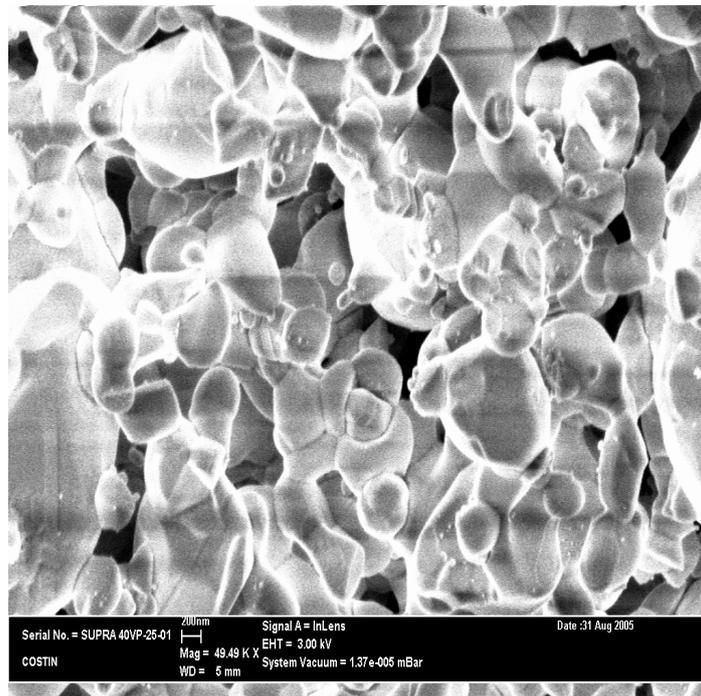


Abb. 3-35: REM Aufnahme eines unter H_2 reduzierten Ni/YSZ-Röhrchens

3.4.4. Beschichtungen

Diese mittels PIM hergestellten NiO/YSZ Röhren wurden verwendet um anschließende Beschichtungsversuche durchführen zu können. Hierbei wurden zwei Verfahren, die Tauchbeschichtung und die Sprühbeschichtung, evaluiert. Erste Versuche an Zugstäbchen zeigten, dass bei den Tauchbeschichtungen keine ausreichende Haftung des YSZ Elektrolyten nach dem Sintern zu erreichen war. Im Gegensatz dazu zeigten die Sprühbeschichtungen gute Haftung auf dem Anodenmaterial. Die so hergestellten Schichtsysteme aus NiO-YSZ/YSZ/LSM wurden anschließend bei verschiedenen Temperaturen co-gesintert um die Sintertemperatur sowie das Sinterprofil zu optimieren.

Wie in Abb. 3-36 gezeigt, ist es gelungen durch optimieren des Feedstocks, Anpassung der Beschichtungslösungen von YSZ und LSM sowie erster Optimierung der Sinterbedingungen bzw. des Sinterprofils, das Co-Sintern von NiO-YSZ/YSZ/LSM bei $T=1350\text{ °C}$ zu ermöglichen. Nach der Reduktion des NiO/YSZ zu Ni/YSZ sind in Abb. 3-36 die poröse Ni/YSZ Anode ($d=300\mu\text{m}$) und poröse LSM Kathode ($d=50\mu\text{m}$) deutlich zu erkennen, die vom dichten YSZ Elektrolyten ($d=5\mu\text{m}$) getrennt werden.

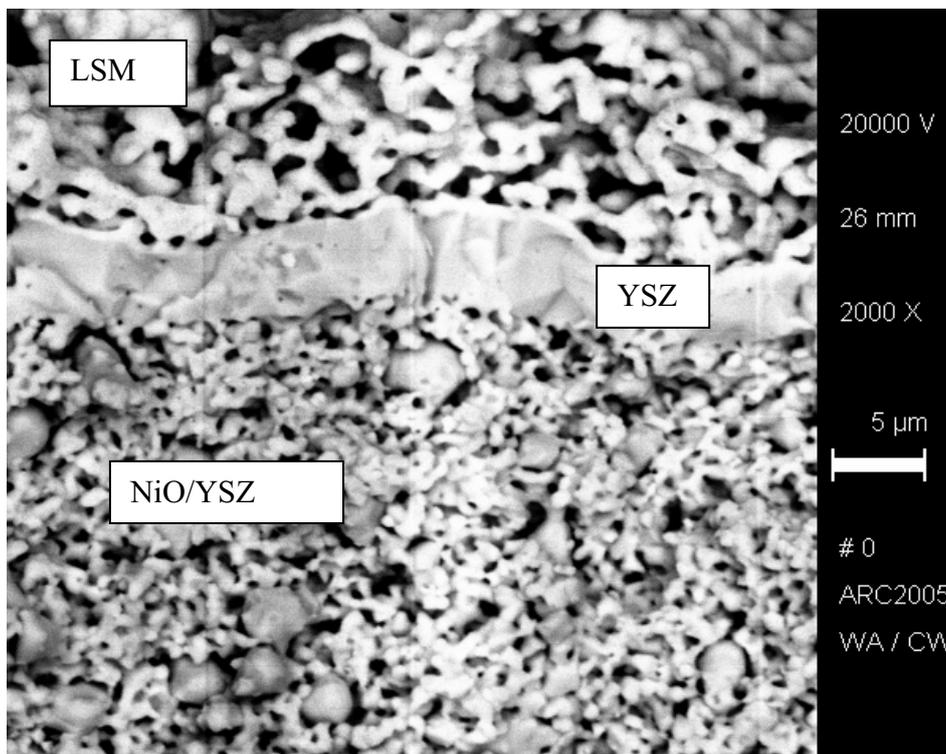


Abb. 3-36: REM Aufnahme des Co-Gesinterten NiO-YSZ/YSZ/LSM Schichtsystems

Um die Sprühbeschichtungen für die Röhren durchführen zu können wurde eine provisorische Sprühbeschichtungsanlage gebaut (siehe Abb. 3-37).



Abb. 3-37: Provisorische Sprühbeschichtungsanlage

Dabei werden die NiO/YSZ Röhren auf einen Drehteller fixiert der von einem Elektromotor angetrieben die rundum Beschichtung des Röhrens ermöglichte. Die Beschichtungen mit alkoholischen Lösungen von YSZ und LSM wurden mit einer handelsüblichen Modellbausprühpistole per Hand durchgeführt. Dies hat zur Folge, dass die Beschichtungen nicht einheitlich sind und die Qualität der Schichten sehr stark schwankt. Um eine einheitliche Qualität der Schichten zu erreichen ist die Entwicklung einer automatisierten Beschichtungsanlage notwendig die im Rahmen dieses Projektes jedoch nicht möglich war.

Die mittels der provisorischen Sprühbeschichtungsanlage hergestellten Brennstoffzellen-Röhren wurden anschließend co-gesintert. Abb. 3-38 zeigt ein co-gesintertes NiO-YSZ/YSZ Röhren und zwei co-gesinterte NiO-YSZ/YSZ/LSM Röhren.



Abb. 3-38: Co-gesinterte NiO-YSZ/YSZ und NiO-YSZ/YSZ/LSM Röhren

Um die YSZ Schichtqualität zu überprüfen, wurden von den NiO-YSZ/YSZ Röhren REM Aufnahmen durchgeführt. Diese zeigten, dass die YSZ-Schichten auf den Anodensupport-Röhren nach dem Sintern an Luft nicht die gleiche Qualität aufweisen wie sie bei den Zugstäbchen erreicht wurde. Die Qualität der Schichten schwankt sehr stark, wobei Risse in der YSZ-Schicht beobachtet werden konnten (siehe Abb. 3-39).

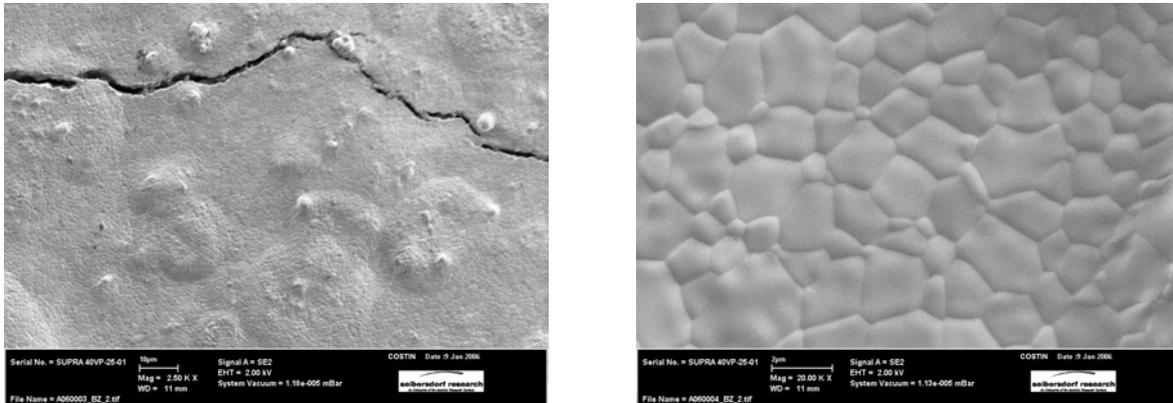


Abb. 3-39: REM Aufnahmen von Oberflächen der mittels Sprühbeschichtung hergestellten YSZ Schichten auf NiO-YSZ support nach dem Sintern unter Luft bei $T=1350^{\circ}\text{C}$.

Hier sind also weitere Optimierungen in Hinsicht auf YSZ-Schichtqualität und des Sprühbeschichtungsprozesses notwendig.

3.4.5. Leistungstests und Stackbau

Mit den in 3.4.4. dargestellten NiO-YSZ/YSZ/LSM Röhren wurden seitens Alpps Versuche zu Leistungstest durchgeführt. Hierbei zeigten sich jedoch Probleme in der Dichtigkeit der Zellen. Hier wurden einerseits die Probleme der ungenügenden YSZ Schichtqualität festgestellt und zum anderen aber auch Probleme bei der Ermittlung des optimalen Temperaturprofils zur in-situ Reduktion, da anschließende Analysen mittels Computer Tomographie Risse auch im Anodensupport zeigten, die möglicherweise durch das nicht optimale Reduktionsprofil hervorgerufen werden (siehe Abb. 3-40).

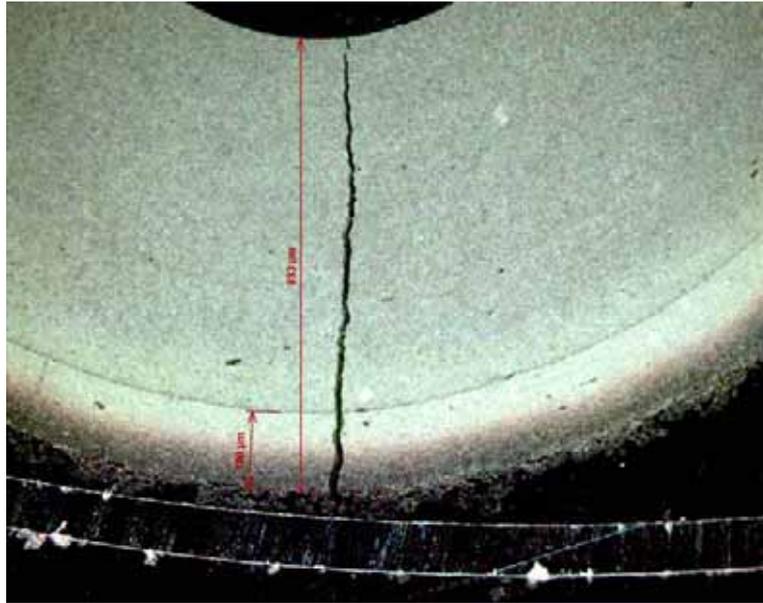
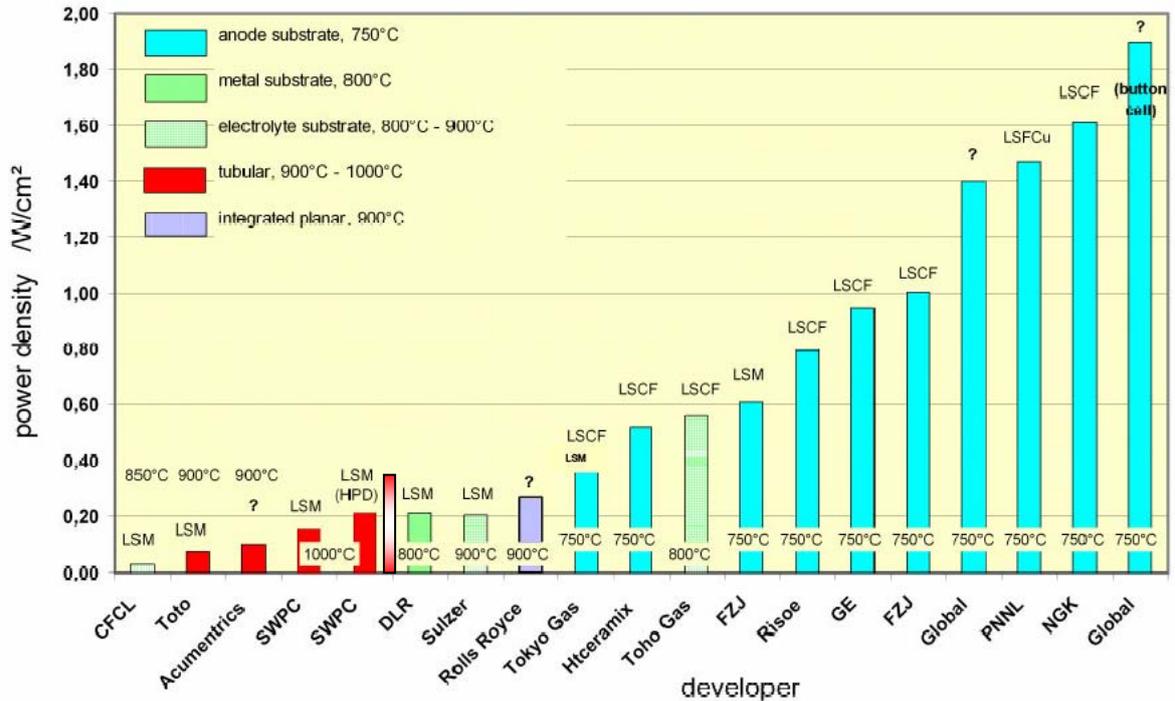


Abb. 3-40: Computer Tomographische Aufnahme einer ASD Zelle nach der in-situ Reduktion für den Leistungstest.

Aufgrund der Probleme bei der Qualitätssicherung der YSZ Sprühbeschichtungen konnten im Rahmen dieses Projektes keine ausreichend relevanten Daten aus Leistungstests erhalten werden. Hieraus folgend musste der angestrebte Stackbau mit YSZ-Sprühbeschichteten Anodensupport-Röhrchen sowie die weiteren Untersuchungen in Bezug auf die Temperaturwechselbeständigkeit zunächst zurückgestellt werden.

Es soll an dieser Stelle aber darauf hingewiesen werden, dass im Rahmen eines von der Firma Alpps initiierten Projektes E²MOBIGEN, erfolgreich Anodensupport Röhrchen, die im Projekt MASS-MINI-BZ entwickelt worden sind, eingesetzt wurden und mit denen dann erste Leistungstests und Stackbau gestartet werden konnten (siehe Abb. 3-41 und Abb. 3-42). Hierbei wurden die mittels PIM hergestellten Anodensupports anschließend über Elektrophorese mit YSZ beschichtet und mittels Sprühbeschichtung LSM aufgetragen. Diese Zellen erreichten in ersten Vorversuchen bei T=850°C unter H₂-Zufuhr bereits eine Leistungsdichte von 0,36 W/cm², was wie Abb. 3-2341 zeigt, einen hervorragenden Wert für tubulare SOFCs darstellt.



ALLPS/ARCS/Uni Saarbrücken/FH-Wels

Abb. 3-41: Übersicht der Leistungsdichte verschiedener SOFC Hersteller.

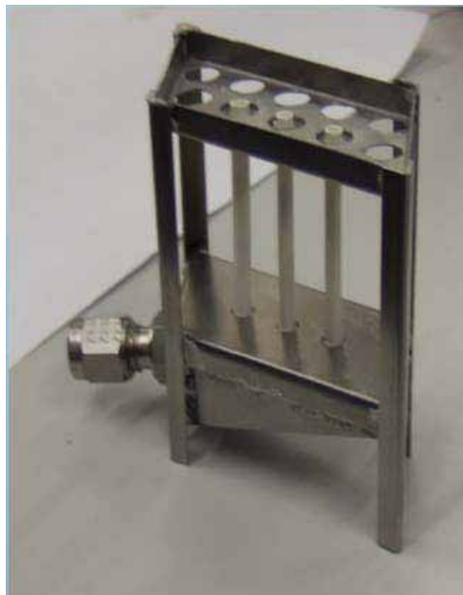


Abb. 3-42: SOFC Stackdesign der Firma Alpps

3.5. Zusammenfassende Bewertung der Ergebnisse

Das allgemeine Ziel dieses Projektes war die Evaluierung und Entwicklung eines Ressourcen schonenden und energieeffizienten Massenfertigungsverfahrens für die Herstellung von miniaturisierten oxydkeramischen Hochtemperatur Brennstoffzellen (SOFC) Komponenten.

Die Evaluierung von Ressourcen schonenden Fertigungsverfahren zeigte, dass der Einsatz des Pulverspritzgußverfahrens auf Grund seiner Variabilität verschiedene auch komplexere Geometrien herstellen zu können, die richtige Wahl als massenfertigungstaugliches Verfahren für die Brennstoffzellen Komponenten ist. Gerade in der Entwicklungsphase wo verschiedene Designs, wie in diesem Projekt am ESD und ASD gezeigt, getestet werden, hat sich der Einsatz eines modularen Stammwerkzeuges, in dem die jeweiligen tatsächlichen Werkzeugdesigns als Einsätze variabel integriert werden können, als kostengünstige und Ressourcen schonende Variante herausgestellt. Hierdurch konnte das teure und materialintensive anfertigen von verschiedenen Werkzeugen auf ein Minimum reduziert werden.

Die in diesem Projekt notwendigen Materialentwicklungen für die jeweiligen Anoden- Elektrolyt- und Kathoden-Komponenten bzw. die Entwicklung geeigneter Feedstocks für den PIM-Prozess und Dispersionen für den Sprühprozess stellte sich als sehr zeitintensiv heraus. Um die jeweiligen Materialeigenschaften die für eine funktionierende Hochtemperatur-Brennstoffzelle notwendig sind (elektrische und ionische Leitfähigkeit, Dichte, Porosität, Ausdehnungsverhalten, Schwindung, Sinterstabilität und -aktivität), auf einander abzustimmen, mussten eine Reihe von Basisdaten der Materialien für jede Versuchsreihe neu ermittelt werden. Wichtig waren hierbei neben den rheologischen Untersuchungen, insbesondere die DTA und TGA Untersuchungen unter oxidierenden und reduzierenden Bedingungen, an den von ARCS entwickelten Materialkombinationen, die von der TU Wien durchgeführt wurden. Die hierbei erhaltenen Daten bildeten die Basis für die erfolgreiche Durchführung von co-sinter Versuchen beim Anoden support Design, was wiederum ein wichtiges Kriterium für die im Projekt angestrebte energieeffiziente und damit nachhaltige Herstellung von Hochtemperatur-Brennstoffzellen Komponenten ist. Aus Gründen der Nachhaltigkeit sowie dem größeren Entwicklungspotential in Bezug auf Material bzw. auch Materialeinsparung und Leistung, wie es in Abschnitt 3.4. dargestellt wurde, zeigt sich, dass die ASD-Brennstoffzelle der ESD-Brennstoffzelle für die weiteren Entwicklungen vorzuziehen ist.

Die bisher im Projekt gemachten Erfahrungen zum Einsatz des Sprühverfahrens für die Herstellung von dünnen YSZ-Elektrolytschichten und porösen LSM-Kathodenschichten können als Basis bewertet werden, um zukünftig qualitativ hochwertige Beschichtungen, insbesondere durch Automatisierung dieses Prozesses, zu erreichen.

Die nur wenigen in diesem Projekt erzielten Ergebnisse und Erfahrungen zum Leistungsverhalten der miniaturisierten tubularen Hochtemperatur-Brennstoffzellenkomponenten sowie die wichtigen noch ausstehenden Untersuchungen zur Temperaturwechselbeständigkeit und der Leistungskonstanz der Komponenten sind nicht zufrieden stellend und müssen in einem Nachfolgeprojekt erarbeitet werden. Dies gilt ebenso für den Ausbau des Know-hows bei der Assemblierung der Komponenten zu Brennstoffzellen-Stacks und deren Tests.

Die in diesem Projekt gewonnen Erfahrungen insbesondere in der Herstellung von Pulverspritzguß-Komponenten (ESD und ASD) und den nachfolgenden Prozessen der Sprühbeschichtungen sollen aufgrund der in einem Projekt der Firma Alpps erreichten ersten positiven Ergebnisse mit dem Herstellungsprozess PIM (Anodensupport) – Elektrophorese (YSZ) – Sprühbeschichtung (LSM) in einem Nachfolgeantrag zu MASS-MINI-BZ als Basis verwendet werden. Hierzu wird es notwendig sein das bisherige Konsortium mit der speziellen Expertise der Elektrophorese sowie das Testen von SOFC-Stacks unter Labor- und Realbedingungen zu ergänzen und zu verbessern. Dadurch wird eine wesentlich schnellere Umsetzung erwartet um zu leistungsfähigen Hochtemperatur-Brennstoffzellen Stacks und damit zu ersten

Brennstoffzellen Modulen zu gelangen, die dann in einem anschließenden Demonstrationsprojekt in einer spezifischen Anwendung eingesetzt und getestet werden können.

Die in diesem Projekt erarbeiteten Ergebnisse sind grundsätzlich von Interesse für F&E-Einrichtungen und Industrieunternehmen die sich mit der Herstellung von Hochtemperatur Brennstoffzellen sowie deren Materialien beschäftigen und deren konkrete Anwendung im Blickpunkt haben. Für die F&E-Einrichtungen sind die hier vorgelegten Ergebnisse als Basis für weitere technische Entwicklungen zu sehen. Seitens der Industrie, hierzu zählen Anwender in der Automobilindustrie und Luftfahrtindustrie, wo die SOFC als APU eingesetzt werden kann, aber auch Energieversorgungsunternehmen sowie Unternehmen und privat Personen die sich mit dezentraler Energieversorgung beschäftigen, sind die Projektergebnisse von besonderem Interesse, um das Potenzial und die Risiken dieser Technologie besser abschätzen zu können, bzw. den Einstieg in die Umsetzung zu einer konkreten spezifischen Anwendung einzuleiten.

3.6. Beitrag zum Gesamtziel der Programmlinie „Fabrik der Zukunft“

Das Projekt MASS-MINI-BZ stützt sich auf die Kombination innovativer Technologien wie Powder Injection Moulding und den Einsatz von Nano-Materialien zur Herstellung und zukünftigen nachhaltigen Produktion von miniaturisierten keramischen Hochtemperatur Brennstoffzellen. Die Ausrichtung des Projektes und das damit verbundene Produkt Brennstoffzelle sollen zu einer weitestgehenden Reduktion der Umweltbelastung bereits im Herstellungsprozess führen, bei gleichzeitiger Schonung der Material- und Energieressourcen. Der Beitrag des Projektes MASS-MINI-BZ zum Gesamtziel der Programmlinie „Fabrik der Zukunft“ besteht daher in der Umsetzung dieser beschriebenen innovativen Materialien und Technologien, die auf der Basis der zugrunde liegenden Gesamtstrategie des Konsortiums ein hohes zukünftiges Marktpotential darstellen.

3.6.1. Beitrag zu den sieben Leitprinzipien nachhaltiger Technologieentwicklung

Die in diesem Projekt verwendeten Herstellungsverfahren und Konzepte erlauben eine energie- und materialeffiziente sowie kosteneffiziente Herstellung von SOFC-Komponenten. Dies wird durch qualitätskontrollierende Verfahren wie die Thermografie soweit unterstützt, dass Ressourcen bei der Herstellung von Grünlingen im PIM-Prozess geschont werden können und eine Rezyklierung ermöglicht wird.

Die bisherigen Projektergebnisse sollen genutzt werden, um in weiterer Folge zu einer nachhaltigen zukunftsverträglichen Wirtschaft und Umwelt beizutragen. Durch die hohe Flexibilität einer SOFC bzgl. der eingesetzten Brennstoffe wird durch deren weitere Entwicklung in diesem Projekt die Möglichkeit geschaffen die energetische Versorgung Ressourcen schonend und auch mit erneuerbaren Energieträgern zu ermöglichen.

3.6.2. Beitrag des Projekts zu den ausgewählten Themenstellungen der 3. Ausschreibung

Die bisherigen Herstellungsprozesse zur Produktion von keramischen Hochtemperatur Brennstoffzellen Komponenten verbrauchen große Mengen an Energie und teuren Material-Ressourcen. Der Beitrag des Projektes zur deutlichen Reduktion des Ressourceneinsatzes im Hinblick auf Verbesserungen im Gesamtsystem wurde durch die Entwicklung und den Einsatz von nano skaligen Werkstoffen und energieeffizienten Co-Sinterverfahren bereits erreicht. Die Reduktion der Materialintensitäten und eine innerhalb der Prozesskette umweltschonendere Herstellung der keramischen Hochtemperatur Brennstoffzellen Komponenten wurde erreicht. Die im Gesamtprojekt weiterhin angestrebte Umsetzung und Nutzung der Hochtemperatur Brennstoffzelle soll dann dabei zusätzlich zu einer deutlich besseren Nutzung der zukünftigen Energie-Ressourcen beitragen.

3.6.3. Wie werden Zielgruppen in das Projekt und die Umsetzung mit einbezogen?

Durch die bei den Projektpartnern vorhandene nationale und internationale Vernetzung bestehen eine Reihe von Kontakten und zum Teil bereits abgeschlossene und laufende Projekte mit Zielgruppen aus dem Automotivebereich (Projekt BZ-Core Groups, E²MOBIGEN), der Luftfahrtindustrie mit bereits Konkreten Inhalten (EADS), der Biomasseverwertung wie dem Biomassewerk in Güssing, das bereits Konkrete Anfragen für die Verwendung einer SOFC in Kombination mit der Biomasse Anlage gestellt hat, sowie zu Gruppen im Bereich der Aus- und Weiterbildung die als zukünftige Anwender oder Ingenieure von SOFC-Anlagen Ziel einer nachhaltigen Informationsverbreitung sind (Projekte PRO-BZ, Quant-B, BMVIT A3-Programm). Diese parallelen Aktivitäten wurden als zusätzliche Informationen für das Projekt MASS-MINI-BZ genutzt, um den Bedürfnissen der jeweiligen Gruppen Rechnung zu tragen.

3.6.4. Welcher wesentliche potentielle Nutzen ergibt sich für die Zielgruppen?

Durch die im Projekt MASS-MINI-BZ erarbeiteten Ergebnisse sowie deren Weiterentwicklung in Hinsicht auf das Gesamtprojekt liegt der potentielle Nutzen für die oben genannten Zielgruppen in der Entwicklung eines kostengünstigen Ressourcen schonenden und umweltfreundlichen Energiesystem, wie es die tubuläre miniaturisierte SOFC darstellt.

3.6.5. Welche regionalen Effekte können mit dem Projekt erzielt werden?

Bezogen auf das geplante Gesamtprojekt konnten bereits konkretere Gespräche mit Unternehmen wie EADS geführt werden, bei denen es auch konkret um den Ausbau der Entwicklungen der miniaturisierten SOFC sowie zukünftiger Produktion bei dem beteiligten Unternehmen ALLPS ging und somit zusätzliche Arbeitsplätze geschaffen werden können.

Durch die zukünftige Anwendung des geplanten umweltfreundlichen SOFC-Systems im Bereich der dezentralen Wärme und Stromerzeugung wird durch die Reduktion von Kohlenmonoxid, Schwefeloxiden und Stickoxiden die Möglichkeit geschaffen in regionalen Ballungsräumen eine Verbesserung der Luftqualität zu erreichen.

Die im Projekt erarbeiteten Ergebnisse erhöhten bereits das Qualifikationsniveau und Know-how der beteiligten Partner, das dann wiederum von interessierten Gruppen genutzt werden kann und so einen Multiplikator für eine nachhaltige Entwicklung der österreichischen Technologieentwicklung darstellt.

3.6.6. In welcher Weise ist das Projekt geeignet, marktfähige Technologieentwicklungen zu initiieren bzw. zu stärken?

Die bisherigen Ergebnisse im Projekt führten zu einem enormen Schub im Zugewinn von Know-how und Expertise der beteiligten Partner. Diese neue Basis muss genutzt und weiter ausgebaut werden um die miniaturisierte SOFC zu einer marktfähigen Technologie zu entwickeln. Dies ist notwendig, um die im Projekt erarbeiteten Ergebnisse umzusetzen und um eine Initialwirkung und Stärkung anderer Bereiche der Nachhaltigen Technologieentwicklung, wie z.B. die Biomasseverwertung in Österreich, auszuüben.

3.6.7. Marktpotenzial

Eine mikrotubuläre Zelle mit derzeit ca. 0,3 W hat ca. 1 g Material an wertvollen Elementen wie YSZ, LSM etc.. Das sind 3,3 kg/kW. Für einen längerfristig geplanten Marktanteil von 50.000 kW würde das einen Materialanteil von 165.000 kg bedeuten. Die bisherigen Ergebnisse haben bereits zu einer Steigerung der Leistung auf 0,4 W pro Zelle geführt. Dies entspricht bei einem Zellgewicht von ca. 1 g einer Materialeinsparung von 25%. Durch weitere Entwicklungen besteht die Aussicht, die Leistungsdichte zu verdreifachen, was eine Materialeinsparung von 110.000 kg gleichkäme.

Die derzeitigen weltweiten parallelen Entwicklungen im Bereich der SOFC sind aufgrund verschiedenster Hindernisse, wie z.B. auch die Zyklierbarkeit von SOFCs, bisher noch zu keinem marktfähigen Produkt umgesetzt worden. Insbesondere im Bereich dieses neuen Marktes besteht daher die Aussicht bei entsprechend frühzeitigem Markteintritt die mikrotubuläre Zelle zu etablieren und damit entsprechend große Marktanteile zu erreichen.

Die oben angesprochene Materialeinsparung in Kombination mit einer Leistungszunahme der Zellen bietet das Potential kosteneffiziente Brennstoffzellenkomponenten herzustellen und damit gegenüber den Mitbewerbern einen Marktvorteil zu erreichen. Diese marktorientierte Zielsetzung gilt in gleichem Maße für die Feedstock-Herstellung wie auch die notwendige Bereitstellung von Spezialwerkzeugen, wodurch die in diesem Bereich tätigen und in diesem Projekt beteiligten Unternehmen erhöhtes Interesse an der erfolgreichen Umsetzung des Projektes haben.

3.6.8. Verbreitungs- bzw. Umsetzungspotential

Trotz der noch zu lösenden Probleme in den Arbeiten zur Entwicklung der mikrotubularen SOFC-Komponenten kann durch die insbesondere auch von den zu integrierenden neuen Projektpartnern wie FH-Wels und Uni Saabrücken eingebrachten Expertisen und dem bereits bestehenden Know-hows davon ausgegangen werden, das die Umsetzung des Projektes zu einem Leuchtturmprojekt im Rahmen der Programmlinie „Fabrik der Zukunft“ erfolgreich sein wird.

4. Ausblick

Die in diesem Projekt erzielten positiven Ergebnisse insbesondere im Hinblick auf die erfolgreiche Entwicklung von NiO/YSZ Anodensupports mittels PIM sowie das erfolgreiche Co-Sintern von NiO-YSZ/YSZ/LSM Schichtsystemen zeigen zum einen das große Potential aber auch die Notwendigkeit zu Weiterentwicklungen und Optimierungen. Aufgrund der in einem Projekt der Firma Alpps erreichten ersten positiven Ergebnisse mit dem Herstellungsprozess PIM (Anodensupport) – Elektrophorese (YSZ) – Sprühbeschichtung (LSM) soll in einem Nachfolgeantrag zu MASS.MINI-BZ auf diesen Ergebnissen aufgesetzt werden. Hierdurch wird eine wesentlich schnellere Umsetzung erwartet um zu leistungsfähigen Hochtemperatur-Brennstoffzellen Stacks und damit zu ersten Brennstoffzellen Modulen zu gelangen, die in spezifischen Anwendungen eingesetzt und getestet werden können. Hierbei sind insbesondere folgende Punkte zu Berücksichtigen.

- Weitere Optimierung des Feedstocks für den Anodensupport in Bezug auf das Verhältnis Porosität zu Leitfähigkeit und Festigkeit.
- Optimierung des Anodensupport Designs
- Optimierung des Sprühprozesses durch Automatisierung
- Entwicklung von alternativen Kathodenmaterialien
- Entwicklung kostengünstiger Anodenstromableitungen
- Entwicklung und Optimierung von elektrophoretischen YSZ Schichten auf Ni/YSZ Anodensupport (EPD = Elektrophorese Deposition)
- Optimierung der Kathodenableitung im Stack

Mit den oben angeführten Punkten ist gleichzeitig die Optimierung der Leistungsdichte der einzelnen Zellen und in weiterer Folge unter Berücksichtigung von Qualitätsmanagement Aspekten, die des Brennstoffzellen-Stackmoduls zu sehen. Neben der Leistungsdichte ist dabei die Sicherung und Optimierung der Temperaturwechselbeständigkeit der Zellen im Stackmodul von entscheidender Bedeutung für spätere Anwendungen.

Aus derzeitiger Sicht ist nach erfolgreichem Abschluss der Oben angeführten noch notwendigen Entwicklungen, die anschließende Durchführung eines Demoprojektes durchaus als realistisch einzuschätzen.

5. Nachhaltigkeit von Hochtemperatur-Brennstoffzellen.

Deutsche Studien die den Strukturwandel in der Energieversorgung in verschiedenen Zukunftsszenarien darstellen (UBA 2002) weisen darauf hin, dass Nachhaltigkeitsziele wie die Reduzierung der Treibhausemissionen um 80% bis zum Jahr 2050 nur erreicht werden können, wenn die bestehenden Versorgungsstrukturen geändert und der Strom- und Wärmebedarf durch Effizienzmaßnahmen reduziert wird. In Österreich ist mit dem Impulsprogramm Nachhaltig Wirtschaften ein Schritt in diese Richtung gegangen worden um F&E-Projekte die einen Beitrag zur Nachhaltigkeit liefern, zu initiieren und zu unterstützen. Durch Einleitung des vom BMVIT initiierten Strategieprozesses ENERGIE 2050, in dem eine langfristige Vision erarbeitet wird, aus der Konzepte und Strategien für zukünftige Schwerpunktsetzungen abgeleitet werden sollen, wird dieser Weg fortgesetzt.

Die Nachhaltigkeit von Brennstoffzellen wird im wissenschaftlichen und wirtschaftlichen Umfeld je nach Standpunkt der jeweiligen Akteure bzw. der jeweiligen Interessensgruppen entweder angezweifelt oder unterstützt. Grundsätzlich ist hierbei eine genaue Analyse der jeweiligen Lebenszyklen von der Herstellung bis zum Nutzungsende der jeweiligen Brennstoffzellen und der zu erreichenden Brennstoffzellen-Herstellungskosten notwendig sowie die

zukünftigen energiepolitischen Entwicklungen die einen Strukturwandel in der Energieversorgung forcieren könnten, um Aussagen über den tatsächlichen Umwelteinfluss und die Nachhaltigkeit geben zu können.

Für stationäre Brennstoffzellen wurde von Krewitt et al. eine Szenarioanalyse durchgeführt bei der sich die Brennstoffzelle im Spannungsfeld sinkenden Raumwärmebedarfs, dem wachsenden Anteil erneuerbarer Energieträger an der direkten Strom- und Wärmeversorgung sowie der wachsenden Kraft-Wärme-Kopplung behaupten muss. Die jeweilige Nachhaltigkeit von Brennstoffzellen wird dabei entscheidend von der Entwicklung und Art der Versorgungsstrukturen sowie der Ausgestaltung des energiepolitischen Rahmens bestimmt. Das bedeutet, dass einerseits bei Verringerung des Wärmebedarfs und des steigenden Anteils alternativer regenerativer Energien das Einsatzpotential zumindest stationärer Brennstoffzellen eingeschränkt wird.

Andererseits zeigt die von Krewitt et al. durchgeführte Szenarioanalyse, dass gerade der Ausbau regenerativer Energien unterstützt durch eine Nachhaltigkeitsstrategie ausreichende Entwicklungspotenziale für Brennstoffzellen und insbesondere für Hochtemperatur-Brennstoffzellen im Bereich der Prozesswärmebereitstellung bietet.

Im Gegensatz zu Deutschland ist jedoch zu berücksichtigen, dass die Versorgungsstrukturen in Österreich in Bezug auf die Stromversorgung bereits durch einen erhöhten Anteil des durch Wasserkraft gewonnenen Stroms geprägt ist (IEA Statistics, Renewables Information 2003). Für die von Krewitt et al. angeführten Szenarien und der damit abgeleiteten Nachhaltigkeit und Einsatzpotentiale für stationäre, dezentrale Brennstoffzellen wäre also eine genauere Betrachtung der in Österreich vorhandenen Versorgungsstrukturen von Vorteil.

Aus technischer Sicht sind insbesondere die Fragen nach Rezyklierbarkeit von verwendeten Materialien in der Herstellung aber auch nach Nutzungsende ein zu beziehen. Für die Hochtemperatur-Brennstoffzelle ergibt sich hieraus, dass die zu verwendenden Ausgangsmaterialien bereits soweit möglich Energie- und Ressourcen schonend hergestellt werden sollten. Im weiteren Prozess der Herstellung der Komponenten ist dabei darauf zu achten, dass industriell umsetzbare Prozesse eingesetzt werden die zum einen eine hohe Qualität der Komponenten gewährleisten und gleichzeitig bereits zu Beginn der Prozesskette fehlerhafte Bauteile oder Komponenten detektiert werden können, um diese in den Prozess zu rezyklieren, wenn möglich ohne zusätzliche Aufarbeitungsschritte.

Ein solches Verfahren bietet zum Beispiel das in diesem Projekt eingesetzte Powder Injection Moulding, bei dem das nach dem Spritzen vorhandene so genannte Grünteil mittels Thermografie in-line berührungslos auf Fehler untersucht werden kann. Für den Fall das ein fehlerhaftes Bauteil vorhanden ist, kann dieses Grünteil ohne weitere Aufbereitung dem Feedstock wieder zugeführt werden. Hiermit ist bereits zu Beginn des Herstellungsprozesses ein Ressourcen schonender Umgang mit den Ausgangsmaterialien gewährleistet.

Je nach gewählter Art des Hochtemperatur-Brennstoffzellen Designs ergeben sich bereits in dieser ersten Phase des Herstellungsprozesses Entscheidungspfade die auf die Nachhaltigkeit des Prozesses zur Herstellung von Hochtemperatur-Brennstoffzellen grundlegende Auswirkung haben.

Als Beispiel sind hier Prozesse wie CVD, EVD, PVD oder thermisch unterstützte Sprühprozesse wie Electrostatic Spray Deposition (ESD) anzuführen, die bereits in der Herstellung der Komponenten oder Schichtsysteme in-situ hohe Temperaturen einsetzen. Eine anschließende Rezyklierung bzw. Trennung dieser Schichtsysteme zu den eingesetzten Ausgangsmaterialien, zumeist organische oder anorganische Salze, ist nur unter zusätzlicher Umweltbelastung möglich und wäre sehr wahrscheinlich zudem wirtschaftlich unrentabel.

Eine weitere Fragestellung ergibt sich in wie weit im Sinterprozess ein oder mehrere Sinterschritte notwendig sind. Hier besteht großes Potential an Energieeinsparungen wenn der Herstellungsprozess ein Co-Sintern der Schichtsysteme erlaubt, wie er z.B. im Projekt MASS-MINI-BZ umgesetzt werden konnte.

Für das Rezyklieren von bereits gesinterten Hochtemperatur-Brennstoffzellen findet sich in der Literatur bisher jedoch kein vollständiger Ansatz. Grundsätzlich bestände jedoch die Möglichkeit z.B. durch Einsatz physikalischer wie auch chemischer Methoden eine Trennung der verschiedenen Materialien zu erreichen. Hierzu müssten jedoch entsprechende wenn möglich umweltschonende aber auch kostengünstige Prozesse entwickelt werden.

Die bisherigen F&E Anstrengungen im Bereich der Hochtemperatur-Brennstoffzelle sind derzeit stark auf die Optimierung der technischen Leistungspotentiale sowie der Reduktion der Herstellungskosten konzentriert. Eine detaillierte Analyse in Bezug auf den Lebenszyklus der HT-Brennstoffzellen und die Rezyklierbarkeit der eingesetzten Materialien ist in der uns zugänglichen Literatur nur unzureichend vorhanden. Einige Ansätze sind jedoch bei Pehnt 2002 und Pehnt 2003 sowie Olausson 1999 zu finden. Die eher rudimentären Ergebnisse (Pehnt 2003) zeigen, dass auf Basis der Lebenszyklusanalyse, bei der Herstellung der Hochtemperatur-Brennstoffzelle 70% weniger säurehaltige Emissionen entstehen als bei einer niedrig-NO_x Gasturbine. Im Leistungsbereich von 3 MW_{el} weist eine Gasturbine allerdings weniger GHGs (Greenhouse Gases) auf als Hochtemperatur-Brennstoffzellen ohne Co-generation.

Da sich die technischen Entwicklungen weiter verbessern, neue Materialien und Prozesse entwickelt werden ist davon auszugehen, dass die bisherigen Ansätze der Lebenszyklusmodelle ständig neu angepasst werden müssen. An dieser Stelle sei angemerkt das auf Europäischer Ebene diese Problematik erkannt wurde und derzeit zumindest im EU-Projekt REAL-SOFC sich dieses Themas angenommen hat.

6. Literaturverzeichnis:

UBA 2002: M. Fishedick, J. Nitsch et al.: Langfristszenarien für eine nachhaltige Energienutzung in Deutschland. Forschungsbericht 20097104, UBA-FB 000314, Umweltbundesamt 01/02, Berlin, (2002).

W. Krewitt, J. Nitsch, M. Fishedick, Zwischen erneuerbaren Energien und Effizienzsteigerung- die Rolle von Brennstoffzellen und Wasserstoff in einem nachhaltigen Energiesystem, Internationale Deutsche Wasserstoff Energietag 2004, Essen, (2004).

IEA Statistics, Renewables Information 2003, 2nd Edition, (2003).

Pehnt 2002: M. Pehnt, Ganzheitliche Bilanzierung von Brennstoffzellen in der Energie- und Verkehrstechnik, Dissertation, VDI-Verlag fortschrittsberichte, Vol. 6, No. 476, Düsseldorf (2002).

Pehnt 2003: M. Pehnt, Life-cycle analysis of fuel cell system components, Vol. 4, Part 13, 1293-1317; in Handbook of Fuel cells-Fundamentals, Technology and Application, Editors: W. Vielstich, a. Lamm, H.A. Gasteiger, (2003), ISBN: 0-471-49926-9.

Olausson 1999: P. Olausson, Life-cycle Assessment of an SOFC/GT Process, Thesis, Department of Heat and Power Engineering, Lund Institute of Technology (1999).

7. Abbildungsverzeichnis

Abb. 3-1:	XRD-Spektren des amorphen 8YSZ in Abhängigkeit der Sintertemperatur. . .	22
Abb. 3-2:	Vergleich XRD-Spektrum Tosoh TZ-8Y und von ARCS hergestelltes YSZ Pulver.	22
Abb. 3-3:	XRD-Spektrum des mit Stearinsäure funktionalisierten kubischen YSZ.	24
Abb. 3-4:	XRD-Spektrum des unter Reflux synthetisierten LSM-S Pulvers.	25
Abb. 3-5:	REM-Aufnahmen des ARCS LSM-Pulvers, oben links 1500 fache, oben rechts 4000 fache, unten links 6000 fache und unten rechts 10000 fache Vergrößerung	26
Abb. 3-6:	XRD Sprektrum von LSF ($\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{FeO}_{3-x}$).	27
Abb. 3-7:	Füllgradoptimierung mittels Drehmomentrheometer.....	28
Abb. 3-8:	Kolbenspritzgießmaschine (A) und Prüfkörperwerkzeug (B)	28
Abb. 3-9:	Variation der Sintertemperatur und Haltezeit und deren Auswirkung auf die Porosität (dunkle Stellen).....	29
Abb. 3-10:	Temperierbares Werkzeug für YSZ-Röhrchen mit variabler Einstellung der Röhrchen-Wandstärke	29
Abb. 3-11:	YSZ Elektrolyt Röhrchen.....	30
Abb. 3-12:	Anoden-Support-Design.....	31
Abb. 3-13:	Nickel Röhrchen vom Grünling bis zum fertig gesinterten porösen Nickel- Sinterstück.....	32
Abb. 3-14:	REM Aufnahmen der unter verschiedenen Bedingungen gesinterten Nickel- Röhrchen	32
Abb. 3-15a + 3-15b:	Schwindungsverhalten von NiO-YSZ bei verschiedenen Sinterzyklen. . .	33
Abb. 3-16:	Werkzeug zum Co-spritzen von NiO-NiO/YSZ	34
Abb. 3-17:	NiO-NiO/YSZ Co-gespritzte Röhrchen	34
Abb. 3-18:	ARCS NiO PIM; Dichte, offene Porosität und Schwindung nach Sinterung (1 h) unter Luft (37 l/h) bei verschiedenen Temperaturen (1000, 1150, 1200, 1250, 1300 und 1400°C)	36
Abb. 3-19:	ARCS NiO/YSZ PIM; Dichte, Porosität und Schwindung nach Sinterung (1 h) unter Luft (37 l/h) bei verschiedenen Temperaturen (1000, 1150, 1200, 1250, 1300, 1350 und 1400°C)	36
Abb. 3-20:	ARCS NiO-PIM; Sinterversuch 1300°C Luft, Diffraktogramm.....	37
Abb. 3-21:	ARCS NiO/YSZ-PIM; Sinterversuch 1300°C Luft, Diffraktogramm.....	37
Abb. 3-22:	REM-Aufnahmen der PIM-Proben nach der Sinterung unter Luft bei 1250°C (1h); oben NiO-PIM: links 5000 fache, rechts 10000 fache Vergrößerung, unten NiO/YSZ-PIM: links 5000 fache, rechts 10000 fache Vergrößerung.....	38
Abb. 3-23:	ARCS NiO; gesintert Luft, reduziert H_2 , Dichte.....	40
Abb. 3-24:	ARCS NiO; gesintert Luft, reduziert H_2 , Porosität	40
Abb. 3-25:	ARCS NiO/YSZ; gesintert Luft, reduziert H_2 , Dichte	41
Abb. 3-26:	ARCS NiO/YSZ; gesintert Luft, reduziert H_2 , Porosität	41
Abb. 3-27:	ARCS NiO-PIM; Sinterversuch 1300°C Luft, 1050°C H_2 , Diffraktogramm ..	42
Abb. 3-28:	ARCS NiO/YSZ-PIM; Sinterversuch 1300°C Luft, 850°C H_2 , Diffraktogramm	42
Abb. 3-29:	REM-Aufnahmen der NiO/YSZ-PIM-Proben nach der Sinterung unter Luft bei 1250°C (1h) und der Reduktion mit H_2 bei 950°C (1h), links 5000 fache und rechts 10000 fache Vergrößerung.....	43
Abb. 3-30:	ARCS NiO-, NiO/YSZ-PIM-Teile; Dilatometer, 25-1450°C, 5 K/min, Luft..	44
Abb. 3-31:	ARCS Ni-PIM; Dilatometer, Luft, RT-1400°C	45
Abb. 3-32:	Vergleich der Dilatometerkurven von Ni, NiO, NiO/YSZ und YSZ unter Luft..	46

Abb. 3-33:	REM-Aufnahmen der Bruchfläche der Ni-PIM-Probe nach der Oxidation im Dilatometer unter Luft bis 1400°C, links: 1500x, rechts: 5000x	47
Abb. 3-34:	NiO/YSZ Anodensupports hergestellt mittels PIM	48
Abb. 3-35:	REM Aufnahme eines unter H ₂ reduzierten Ni/YSZ-Röhrchens.....	48
Abb. 3-36:	REM Aufnahme des Co-Gesinterten NiO-YSZ/YSZ/LSM Schichtsystems ...	49
Abb. 3-37:	Provisorische Sprühbeschichtungsanlage	50
Abb. 3-38:	Co-gesinterte NiO-YSZ/YSZ und NiO-YSZ/YSZ/LSM Röhrchen.....	50
Abb. 3-39:	REM Aufnahmen von Oberflächen der mittels Sprühbeschichtung hergestellten YSZ Schichten auf NiO-YSZ support nach dem Sintern unter Luft bei T=1350°C.....	51
Abb. 3-40:	Computer Tomographische Aufnahme einer ASD Zelle nach der in-situ Reduktion für den Leistungstest.....	52
Abb. 3-41:	Übersicht der Leistungsdichte verschiedener SOFC Hersteller.....	53
Abb. 3-42:	SOFC Stackdesign der Firma Alpps	53

8. Tabellenverzeichnis

Tabelle 3-1:	Vergleich Tosoh Pulver und Hydrothermal Pulver ARCS.	23
Tabelle 3-2:	Versuchsplan der Sinterversuche; ARCS PIM-NiO, PIM-NiO/YSZ	35
Tabelle 3-3:	Sinterversuche NiO-PIM.....	43
Tabelle 3-4:	Sinterversuche NiO/YSZ-PIM	43
Tabelle 3-5:	Verhältnis von Ni zu NiO im Feedstock bei gleicher Schwindung wie NiO/YSZ	46