



Fraunhofer Institut
Keramische Technologien
und Sinterwerkstoffe

Abschlußbericht

Werkstoffe und Technologien für das Fügen und Kontaktieren im DLR-Design der SOFC

Förderkennzeichen: 0327088 A/2

Berichtszeitraum: 01.01.2000 – 31.12.2002

Fraunhofer Gesellschaft
Institut für Keramische Technologien und Sinterwerkstoffe
Winterbergstr. 28
01277 Dresden
Projektleiter: Dr. P. Otschik
Bearbeiter: Dr. K. Eichler, Dr. W. Schaffrath
Tel.: 0351 - 2553 506 / 511
Fax: 0351 - 2553 605
E-Mail: klaus.eichler@ikts.fgh.de

Das diesem Bericht zugrunde liegende Vorhaben wurde mit Mitteln des Bundesministeriums für Wirtschaft unter dem Förderkennzeichen 0327088 A/2 gefördert. Die Verantwortung für den Inhalt dieser Veröffentlichung liegt beim Autor.

Inhalt:

Sachbericht

Erfolgskontrollbericht

Kurzfassung

Sachbericht

1. Verwendung der Zuwendungsmittel

Zuarbeit der ZV – Fhg

2. Erzielter Erfolg und dessen Auswirkung

Für die erfolgreiche Markteinführung von SOFC-Anlagen muß deren Wettbewerbsfähigkeit in Kosten, Leistungs- und Arbeitsverfügbarkeit mit derzeitigen konventionellen Techniken der Energiewandlung und –bereitstellung erreicht werden. Wesentliche Voraussetzung hierfür ist eine erhebliche Kostenreduktion sowie die Verbesserung der Langzeitstabilität. Diesen Ansprüchen und Anforderungen ordnet sich das SOFC-Konzept des Deutschen Zentrums für Luft- und Raumfahrt e.V. unter, wobei insbesondere die Fertigung der MEA-Einheit (Kathode, Elektrolyt, Anode) ausschließlich über plamaspritztechnische Verfahren innovativ ist und ein erhebliches Potential bzgl. der oben genannten, kritischen Punkte bietet (siehe auch DLR-Abschlußbericht, Förderkennzeichen 0327088 B).

Die Arbeiten des IKTS betreffen spezielle Aufgaben in diesem Konzeptes, und zwar die Fügung des Stacks und die kathodenseitige Kontaktierung. Mit der erfolgreichen Realisierung dieser Aufgaben wurden die Voraussetzungen für den Aufbau von Short Stacks und Stacks geschaffen, ohne die eine Testung von MEA-Einheiten unter realen Bedingungen nicht möglich gewesen wäre.

Mit diesen Arbeiten wurden ferner entscheidende Bedingungen geschaffen, um die preisgünstige Grünfolien- und Pastentechnologie für wichtige Systemkomponenten der SOFC umzusetzen. Die wichtigsten Ergebnisse betreffen

- die Entwicklung von zwei Glasloten (modifizierte Erdalkali-Borosilikatgläser) für die Fügung der Stacks mit unterschiedlichem Interkonnektormaterial (CrFe5, Stahl), die Langzeitstabilität und Zyklisierbarkeit gewährleisten,

- die Bereitstellung von Fügmaterial in Form von grüner Glasfolie und Siebdruckpaste, wobei das Fügedesign durch Stanzen einfacher Teile aus der Folie und Zusammenlegen zu den erforderlichen Strukturen gewonnen wird (Vorteil: hoher Ausnutzungsgrad der Grünfolie),
- die Erarbeitung verschiedener Fügedesigns für unterschiedliche MEA-Größen und Gasströmungsrichtungen,
- die Entwicklung und Bereitstellung von kathodischen Funktionsschichten aus perowskitischen Pulvern in Form einer Paste, die prinzipiell eine Verformbarkeit beim Stackfügeprozeß besitzt und die erforderliche elektrische Leitfähigkeit aufweist, wobei die Prüfung an Modellproben erfolgte.

Die angewandten Grünfolie- und Pastentechnologie unterstützt eine kostengünstige Fertigung und bietet günstige Voraussetzungen für spätere Automatisierungsschritte in einer Fertigung.

Insgesamt konnte das IKTS in dieser dreijährigen Entwicklungsphase zu Fortschritten hin zu einem planaren SOFC-System mit hoher Leistungsdichte bei der DLR beitragen.

Erfolgskontrollbericht – Wissenschaftlicher Bericht

Inhaltsverzeichnis

1	Aufgabenstellung.....	3
1.1	Fügetechnik.....	3
1.2	Kathodische Funktionsschichten.....	5
2	Voraussetzungen für das Vorhaben.....	6
3	Planung und Ablauf des Vorhabens.....	6
4	Stand der Wissenschaft und Technik zu Beginn der Vorhabens.....	6
5	Zusammenarbeit mit anderen Stellen.....	7
6	Ergebnisse.....	7
6.1	Experimentelle Arbeiten zur Fügetechnik (AP13).....	7
6.1.1	Glasherstellung und –aufbereitung (AP11).....	8
6.1.2	Pasten- und Folienherstellung (AP13).....	8
6.1.3	Fügeteile.....	10
6.1.4	Charakterisierung des Glases.....	10
6.1.5	Modellproben (AP13).....	11
6.2	Ergebnisse zur Fügetechnik (AP15).....	11
6.2.1	Interkonnektorwerkstoffe, Stackgröße.....	11
6.2.2	Glasauswahl (AP12).....	12
6.2.3	Fügegglas AF45 (mod.) (AP11).....	12
6.2.4	Fügegglas E15 (AP12).....	14
6.2.5	Fügedesign (AP14).....	14
6.3	Experimentelle Arbeiten zu kathodischen Funktionsschichten (AP21)...	16
6.3.1	Pulver und Paste (AP22).....	16
6.3.2	Messungen an Modellproben.....	16
6.4	Ergebnisse zu kathodischen Funktionsschichten.....	17
6.4.1	Verformbarkeit (AP22, AP23).....	17
6.4.2	Elektrischer Widerstand (AP24, AP26).....	19
6.5	Zusammenfassung.....	19
7	Voraussichtlicher Nutzen und Verwertung.....	20
8	Fortschritte bei anderen Stellen auf diesem Gebiet.....	20
9	Veröffentlichungen.....	21

1 Aufgabenstellung

Für die erfolgreiche Markteinführung von SOFC-Aggregaten muß deren Wettbewerbsfähigkeit in Kosten, Leistung und Arbeitsverfügbarkeit mit derzeitigen konventionellen Techniken der Energiewandlung und -bereitstellung erreicht werden. Wesentliche Voraussetzung hierfür ist eine erhebliche Kostenreduktion um mindestens eine Größenordnung gegenüber den heutigen Investitionskosten sowie die Verbesserung der Langzeitstabilität. Für beide Forderungen ist die Absenkung der Betriebstemperatur um ca. 150°C von derzeit 900-1000°C auf 750 - 850°C eine Notwendigkeit. Die erforderliche Temperaturabsenkung ist entweder durch verbesserte Elektrolyte mit einer höheren Leitfähigkeit als das z.Zt. verwendete YSZ oder durch dünnere Elektrolytschichten als bei derzeit verbreiteten selbsttragenden Elektrolytkonzepten (Schichtdicke ca. 150 µm) möglich.

Bei der vom BMBF geförderten SOFC-Entwicklung des Deutschen Zentrums für Luft- und Raumfahrt (DLR) wird der zweite Weg gewählt. Die mehrschichtige MEA-Einheit mit einer Gesamtdicke von 120-150 µm enthält eine 30-50 µm dicke Elektrolytschicht aus YSZ. Die MEA-Einheit wird mit dem Plasmaspritzverfahren in einem Folgeschichtungsprozeß auf ein poröses metallisches Brenngasverteilersubstrat aufgebracht. Das Substrat wurde zuvor in einem Löt- oder Schweißprozeß mit der Interkonnectorplatte verbunden.

Aufgabe des IKTS im Rahmen der DLR-Entwicklung war:

- eine angepaßte Fügetechnik für Stacks und
- eine geeignete Kontaktierung zwischen Kathode und Interkonnector

zu entwickeln. Unter Betriebsbedingungen der SOFC haben die zu entwickelnden Werkstoffe im SOFC-Werkstoffverbund ihre prinzipielle Eignung und ihre Langzeitstabilität nachzuweisen.

1.1 Fügetechnik

Die Fügetechnik hat die Aufgabe, den Kathoden- und Anodenraum mit oxidierender bzw. reduzierender Atmosphäre gasdicht untereinander und gegen den Außenraum abzuschließen. Die Aufgabe des IKTS bestand in der Fügung des Kathodenraumes mit einem geeigneten Glaslot, das bei einem mehrzelligem Aufbau gleichzeitig die Stabilität des Stacks garantieren muß. Zudem werden die Interkonnectorplatten durch das Glaslot elektrisch isoliert. Zu dieser Aufgabe gehörte die Auswahl eines Glases und die technologische Verarbeitung des Werkstoffes im Stack. Der Anodenraum wird im DLR-Design durch eine Lötverbindung der geteilten Interkonnectorplatte und durch die plasmagespritzte Elektrolytschicht abgedichtet. Im Verlauf des Projektes zeigte sich allerdings, daß im Randbereich des plasmagespritzten Elektrolyten Lecks auftraten. Dadurch ergab sich als weitere Aufgabe eine Abdichtung dieses Randbereichs mittels einer Glaslotpaste.

Die Anforderungen an ein Glaslot für die Fügung der Interkonnectorplatten sind im folgenden zusammengestellt. Für die Lösung der Aufgabe liegen Erfahrungen des IKTS vor. Insbesondere bei einer mehrjährigen Zusammenarbeit mit der Fa. Siemens wurden Fügeprobleme der SOFC bearbeitet. Die Fügedistanz bzw. Lotsplathöhe beträgt im Fall des DLR-Design 180 µm.

Folgende Eigenschaften der Glaskeramik sind für eine stabile Fügung wesentlich:

- Thermischer Ausdehnungskoeffizient α_{GK}
Die Glaskeramik (GK) darf im elastischen Bereich nur moderaten Druckspannungen ausgesetzt sein. Der effektive Ausdehnungskoeffizient des Verbundes wird aufgrund der Schichtdickenverhältnisse durch den des Interkonnektormaterials (IC) dominiert. Für den Ausdehnungskoeffizienten α_{GK} muß gelten:

$$0.80 \cdot \alpha_{IC} < \alpha_{GK} < \alpha_{IC}$$

Da sich elastische Spannungen erst unterhalb des Glaspunktes T_g aufbauen, ist ein kleinerer Glaspunkt T_g der Restglasphase vorteilhaft.

- Viskosität η_{GK}
Die Füge­temperatur T_f soll $< 900^\circ\text{C}$ sein, wodurch z.B. die Chrom-Abdampfung aus dem IC erheblich reduziert wird. Der Fügeprozeß erfordert eine Viskosität von

$$\eta_{GK}(T_f) = 10^5 \dots 10^6 \text{ Pa}\cdot\text{s}$$

Bei der Betriebstemperatur der SOFC muß die Viskosität in dem Bereich

$$2 \cdot 10^{10} < \eta_{GK} < 10^{14} \text{ Pa}\cdot\text{s}$$

liegen. Diese Forderung läßt sich nur mit einem Glaskeramiktlot erfüllen.

- Benetzung und Dichtigkeit
Damit das Glas beim Fügen im Fügespalt verbleibt, ist ein Benetzungswinkel zum Interkonnektor $\Theta > 90^\circ$ erforderlich.
Die Dichtigkeit der Fügung wird bei einer Leckrate von $< 10^7$ mbar l/s pro cm Fügelänge gewährleistet.
- Elektrischer Widerstand R_{GK}
Für die gesamte Fügezone ist bei der Betriebstemperatur zu fordern:
Flächenwiderstand $R_{GK} > 2 \text{ k}\Omega \cdot \text{cm}^2$ bei $U = 1.3 \text{ V}$ über $t > 40\,000 \text{ h}$, dabei ist Haftung und Dichtigkeit zu gewährleisten.
(Flächenwiderstand $R_{GK} = R \cdot A = \rho \cdot h$ mit A - Fügefläche, h - Schichtdicke, ρ - spezifischer elektrischer Widerstand)
Es liegt die volle Spannung der Einzelzelle an der Glaskeramik an. Die Zersetzungsspannung für die Glaskeramik muß $> 1.3 \text{ V}$ betragen. Weiterhin ist eine ausreichende Begrenzung der Diffusion von Ladungsträgern im elektrischen Feld sicherzustellen.
- Chemische Verträglichkeit
 - Stabilität gegen Gase: unter H_2 , $\text{H}_2/\text{H}_2\text{O}$, $\text{H}_2/\text{H}_2\text{O}/\text{CH}_4/\text{CO}$, O_2 und N_2 müssen die Partialdrücke flüchtiger Spezies $< 10^{-10}$ bar sein,
 - keine Reaktionen mit YSZ, Interkonnektormaterial und der Schutzschicht.
- Kristallisationstemperatur, -zeit
Die Differenz zwischen Füge- und Kristallisationstemperatur ist so zu wählen, daß während des Fügeprozesses das Glas nicht kristallisiert. Sie darf aber 900°C nicht überschreiten. Die Kristallisation sollte bei 850°C innerhalb von 10 h zu 90% abgeschlossen sein.
- Die Glaskeramik muß langzeitstabil (> 5 Jahre) eine dichte Fügung gewährleisten. Der innovative Unterschied zu bekannten technischen Anwendungen von Glaskeramiken ist die Arbeitstemperatur von 850°C . Die Glaskeramik kann sich

bei diesen Temperaturen verändern und dadurch die Qualität der Fügung beeinträchtigen. Veränderungen in diesem Sinne sind die Bildung von Reaktionsphasen an den Grenzflächen und die Bildung von Blasen und Rissen.

Es ist ferner eine Fügetechnologie zu wählen bzw. zu entwickeln, die eine kostengünstige spätere Fertigung ermöglicht. Die Langzeitstabilität und Zyklisierbarkeit (Abkühlen auf Raumtemperatur und Wiederaufheizen auf Arbeitstemperatur) der Glasfügung muß nachgewiesen werden.

1.2 Kathodische Funktionsschichten

Die elektrische Kontaktierung der auf den Elektrolyten aufgetragenen Elektroden mit den anliegenden Interkonnektorplatten erfolgt über Funktionswerkstoffe. Die Aufgabe des IKTS im vorliegenden Projekt war es, eine entsprechende Kontaktierung auf der Kathodenseite zu schaffen. Dafür waren geeignete Werkstoffe auszuwählen und in technologisch geeigneter Form in den Kathodenraum einzubringen. Auf der Anodenseite übernimmt im DLR-Design das Brenngasverteilersubstrat, auf dem eine porigen Nickelschicht als Unterlage für die plasmagespritzte Anode aufgetragen wird, diese Aufgabe.

Im DLR-Design der planaren SOFC ist zwischen Kathode und Interkonnektorplatte eine Funktionsschicht von 100 bis 120 µm vorgesehen. Der Interkonnektor kann werkstoffabhängig auf der Kathodenseite zusätzlich mit einer Schutzschicht aus Lanthan-Strontium-Chromit versehen sein.

Die Funktionsschicht soll einen optimalen elektrischen Kontakt zwischen den Partnern herstellen. Der Werkstoff muß bei 850°C an Luft eine hohe elektrische Leitfähigkeit über lange Zeiträume (50 000 Stunden) aufweisen. Geeignete Materialien sind perowskitisches Pulver in Pastenform, wobei der Auftrag auf die Stegplatte oder auf die Kathode mittels Siebdruck oder Dispenser erfolgen kann. Die Funktionsschicht wird beim Fügen des Stacks gebrannt. Der Gesamtwiderstand der Funktionsschicht im Stack setzt sich additiv aus den beiden Kontaktwiderständen zur Kathode und zum IC sowie dem Widerstand der Funktionsschicht selbst zusammen. Der Flächenwiderstand sollte $20 \text{ m}\Omega \cdot \text{cm}^2$ nicht übersteigen und langzeitstabil bei Arbeitstemperatur des SOFC sein.

Vor dem Fügen des Stacks liegen die einzelnen übereinandergestapelten Interkonnektorplatten zunächst auf den Glasschichten der Fügung. Mit steigender Fügetemperatur sintert zunächst das Glas. Bei weiterer Temperaturerhöhung verringert sich die Viskosität des Glases so weit, daß eine Verformung der Glasschicht möglich wird. Die Verformung wird durch die Stacklast und eine Zusatzlast auf dem Stack unterstützt. Der Stack „setzt ab“, bis die Funktionsschicht eine schlüssige Verbindung zwischen der Kathode und dem Interkonnektor bildet. Dabei soll die Funktionsschicht eine gewisse Verformbarkeit aufweisen, damit Herstellungstoleranzen in der Ebenheit von Kathode und IC ausgleichen und einen vollflächigen elektrischen Kontakt zwischen Kathode und Interkonnektor herstellen.

Damit dieser Vorgang in der beschriebenen Weise abläuft, sind Kenntnisse zur Verformbarkeit der Funktionsschicht in Abhängigkeit von der Temperatur und zu deren Beeinflussung erforderlich. Der Verformungsgrad der Funktionsschichten hängt u.a. von deren Porosität ab. Die Porosität kann durch Phantomadditive in der Paste erhöht werden, wenn diese vor der Verformung ausbrennen.

2 Voraussetzungen für das Vorhaben

Die wissenschaftlichen und technischen Kompetenzen verteilen sich auf folgende Einrichtungen:

Deutsches Zentrum für Luft und
Raumfahrt e.V. (DLR)
in Stuttgart

Aufbau und Testung von Stacks
Auswahl eines Gasverteilersubstrats
Realisierung von MEA-Einheiten
Herstellung von Interconnektorplatten

Fraunhofer-IKTS
in Dresden

Glaslot / Fügetechnik
kathodische Funktionsschichten

In beiden Einrichtungen liegen langjährige Erfahrungen und Kompetenzen bei der Entwicklung und dem Aufbau von SOFC-Stacks vor. Beide Einrichtungen verfügen über die erforderlichen gerätetechnischen Ausrüstungen.

3 Planung und Ablauf des Vorhabens

Die Arbeiten des IKTS sind ein inhärenter Bestandteil der DLR-Entwicklung, die unter dem Förderkennzeichen 0327088B vom BMBF gefördert wird. Das bedeutet, daß die im folgenden beschriebenen Entwicklungsarbeiten in enger Abstimmung und Kooperation mit der DLR in Stuttgart durchgeführt wurden. Um die Entwicklung des DLR-Konzeptes abzusichern, mußte unter anderem flexibel und schnell auf Veränderungen in Werkstoff- und Designfragen, die sich im Zuge der Projektbearbeitung bei der DLR mehrfach ergaben, reagiert werden.

Der Schwerpunkt lag im ersten Bearbeitungsjahr auf der Entwicklung von Fügegläsern und der Fügetechnik als Grundlage für den Aufbau funktionsfähiger Short Stacks bei der DLR. Für die kathodenseitige Kontaktierung standen für Testversuche durch die Verwendung von Platinnetzen zunächst noch andere Möglichkeiten zur Verfügung. Die Arbeiten zur Fügetechnik wurden im 3. Bearbeitungsjahr erneut forciert, als der erst jetzt verfügbare Stahl CroFer APU ein neues Fügeglas erforderte.

4 Stand der Wissenschaft und Technik zu Beginn der Vorhabens

In der SOFC-Entwicklung gibt es nennenswerte Aktivitäten in den USA, Japan, Europa und Australien, wobei in den letzten Jahren eine Reduzierung der Anzahl der beteiligten Firmen und Institutionen festzustellen ist und insbesondere in den USA großer Druck in Richtung Kommerzialisierung - dies gilt für alle BZ-Typen - ausgeübt wird.

Bei der SOFC werden zwei Designvarianten entwickelt: die Röhrenzelle und die Flachzelle. Einen deutlichen Entwicklungsvorsprung bei der Röhrenzelle hat Westinghouse, jetzt Siemens Westinghouse Power Corporation SWPC, in den USA. In Pittsburgh wird seit 1965 an diesem Thema gearbeitet, derzeit mit einer Kapazität von ca. 100 Personenjahre / Jahr. Mehrere Einheiten mit 20-30 kW Leistung wurden bereits gebaut und in Japan und den USA von verschiedenen Strom- und Gas-Versorgern erfolgreich getestet. Derzeit wird eine 100 kW-Anlage mit einer relativ einfachen Blockheizkraftwerks-Schaltung vom niederländisch-dänischen Konsortium EBD/ELSAM in Arnheim in den Niederlanden getestet. Eine 250 kW-Anlage mit integrierter Gasturbine wird zur Zeit in Kalifornien gebaut, die in der zweiten Jahreshälfte 1999 in Betrieb gehen wird. Weitere Entwickler der Röhren-Technologie gibt es nur

noch in Japan, dort z.B. Mitsubishi Heavy Industries (MHI) und TOTO. Beide sind deutlich hinter Westinghouse zurück. MHI will komplette Systeme bauen, während sich TOTO auf die Entwicklung von Röhrenzellen konzentriert.

Nach Einschätzung der meisten Experten hat das Flachzellenkonzept zwar das größere Entwicklungspotential, jedoch einen deutlichen Entwicklungsrückstand gegenüber dem Röhrendesign. Mit der Flachzelle sind konzeptbedingt theoretisch größere Leistungsdichten erreichbar. Die Nachweise der technischen Funktionsfähigkeit von Flachzellen-Stacks wie auch der Wirtschaftlichkeit bei Massenfertigung müssen jedoch noch erbracht werden. Letzteres gilt natürlich auch für die Röhrentechnologie. Außerhalb Deutschlands entwickeln folgende Firmen oder Gruppen die Flachzellen-Technologie:

Japan	Mitsubishi Heavy Industries
USA	Ceramatec / SOFCCo, TMI, ZTek
Australien	CFCL
Europa	Sulzer (CH), Rolls Royce (UK)

In den USA wurden 1998 die SOFC-Forschungsprojekte vom DOE mit ca. 13 Mio. US\$, von EPRI, GRI und anderen mit zusätzlich 2 Mio. US\$ gefördert. Das Förderbudget in Japan durch NEDO betrug 1998 ca. 2,5 Mio. US\$ (296 Mio. Yen).

Die Flachzellentechnik wurde bisher mit Stacks in dem Leistungsbereich bis max. 10 kW entwickelt, jedoch sind einige technische Fragestellungen noch nicht befriedigend gelöst.

Das Langzeitverhalten ist ein wichtiges Kriterium für den späteren Anlagenbetrieb. So wurden bisher im kontinuierlichen Betrieb von Einzelzellen bei Westinghouse (Röhre) 68.000 Std. Betrieb, bei Ceramatec (Flachzelle) 40.000 Std., bei Dornier (Flachzelle) 18.000 Std. und bei Siemens (Flachzelle) 10.000 Std. mit Alterungsraten von < 0,5% / 1000 h erreicht.

Die deutsche industrielle SOFC-Flachzellenentwicklung war international führend; weder die Eigenschaften der Einzelzellen noch die Leistungsgrößen wurden von anderen Entwicklern übertroffen. Sowohl Siemens KWU als auch Daimler/Benz-Dornier benutzen das Konzept eines selbsttragenden Elektrolyten mit metallischer (Siemens) bzw. keramischer (Dornier) bipolarer Platte.

5 Zusammenarbeit mit anderen Stellen

Das Foliegießen des Fügeglases zu einer Grünfolie erfolgte bei der Fa. ANCeram in Bindlach, die über Erfahrungen und die gerätespezifische Ausrüstung verfügt. Durch eine konstruktive Zusammenarbeit konnte die Folienqualität im Projektverlauf deutlich verbessert werden.

6 Ergebnisse

6.1 Experimentelle Arbeiten zur Fügetechnik

Das Fügen von Einzelzellen zu Stacks erfordert Glasteile mit einer bestimmten lateralen Struktur und einer definierten Höhe. Als Fügespalthöhe ist durch den inneren Zellaufbau im DLR-Konzept 180 µm vorgegeben.

Für den konstruktiven Aufbau der Fügung im Stack – allgemein als Fügedesign bezeichnet – ist bekannt, daß bisher folgende technologische Verfahren eingesetzt wurden: die Siebdrucktechnik, die Dispensertechnik, die Herstellung und Verarbeitung von

Fügeteilen aus Grünfolie oder aus dünnen, dichten Glasscheiben. Nach Voruntersuchungen und einer kritischer Bewertung der Verfahren wurde entschieden, die Füge-technologie für die Stackabdichtung auf der Grundlage von grüner Glasfolie zu qualifizieren. Die Vorteile sind eine hohe Flexibilität, niedrige Kosten und die Möglichkeit einer Automatisierung in einer Fertigung.

Für die Randabdichtung des plasmagespritzten Elektrolyten auf der Interkonnectorplatte ist eine Siebdruckpaste vorgesehen, für deren Auftrag mehrere Verfahren infrage kommen.

Die experimentellen Arbeiten zur Fügetechnik gliedern sich somit in das Erschmelzen von geeigneten Gläsern, die Aufbereitung der Glasfritte zu Glaspulver mit Kontrolle der Eigenschaften, die Dispergierung zu Pasten und Grünfolien, die Herstellung von Fügeteilen, Fügeversuche an Modellproben mit Charakterisierung der Fügnaht auf Leckrate, Langzeitstabilität und Zyklisierbarkeit und schließlich die Fügung von kompletten Stacks und Beurteilung der Fügung anhand der Stackeigenschaften.

6.1.1 Glasherstellung und -aufbereitung

Die Gläser wurden in einem widerstandsbeheizten Ofen in einem Platintiegel (Volumen ca. 1 l, entspricht etwa 2 kg Glas) aus den Ausgangskomponenten erschmolzen. Durch einen unteren Ablauf im Platintiegel wird die Glasschmelze in Wasser gefrittet. Über einen mehrstufigen Mahlprozeß in Scheibenschwing- und Planetenkugelmühlen wird ein Glaspulver mit einem d_{50} -Wert von $<10 \mu\text{m}$ erzeugt. Dieses Glaspulver dient als Ausgangsmaterial für die Herstellung von Siebdruckpasten und Schlicker für Grünfolien. Eine technologisches Schema ist in Abb. 1 angegeben.

6.1.2 Pasten- und Folienherstellung

Die Glaspasten wurden im IKTS hergestellt, dafür liegen langjährige Erfahrungen vor. Für eine Paste wird das Glaspulver intensiv mit einem organischen Binder (Ethylcellulose-Terpineol) vermischt und mehrfach über einem Dreiwalzenstuhl homogenisiert. Eine Einschätzung der rheologischen Eigenschaften der Paste ist über die Fließkurve möglich, die mit viskosimetrischen Verfahren bestimmt wird.

Das Foliegießen erfolgt bei einem industriellen Partner, der über die technische Ausrüstung und das erforderliche Know How verfügt. Dabei gab es anfänglich Schwierigkeiten, Folien mit einer gleichmäßigen Dicke und guten Qualität herzustellen. Es zeigte sich, daß die Stabilisierung des Schlickers für das Glaspulver schwieriger ist als beispielsweise für ein keramisches Pulver. Inhomogenitäten und zeitliche Veränderungen der Schlickerviskosität beeinflussen die Folienqualität in starkem Maße. Durch die Einbeziehung bestimmter Dispergatoren wurde eine deutliche Verbesserung erreicht, so daß gegenwärtig 1 kg Glasansätze routinemäßig vergossen werden können. Die Dicke der Grünfolie schwankt zwischen 250 und 350 μm , was durch die Anlage und den Gießprozeß bedingt ist.



Abb 1: Technologisches Schema zur Herstellung von Fügeteilen aus Glas

6.1.3 Fügeteile

Die Folien wurden anschließend in die benötigten Größen geschnitten und laminiert (Laminier-Bedingungen: 75°C, 3000 psi, 5 min). Der Laminierprozeß ist erforderlich, um die benötigte Foliendicke aufzubauen, zugleich kommt es dabei zu einer weiteren Verdichtung des Materials. Für den Fügeprozeß ist eine exakte Foliendicke erforderlich. Die Foliendicke wird durch einen Schleifprozeß (Diamantscheibe und Wasserspülung) eingestellt (Toleranzbereich $\pm 5 \mu\text{m}$). Beim Schleifen der Lamine auf einem Vakuumspanntisch ist die untere Grenze für einwandfreie Teile 300 μm .

Bei der Verwendung eines Glaspulvers als Fügmaterial laufen beim Fügen zwei Prozesse ab: die Schwindung des Grünkörpers und das viskose Fließen des Glases. Die Volumenreduktion durch die Schwindung muß bei der Herstellung der Fügeteile berücksichtigt werden. Bei einer angenommenen Höhenschwindung der Folie von 50% können Spaltbreiten von 150 μm mit einer 300 μm -Folie gefügt werden. Die im DLR-Design vorgegebene Fügspalthöhe von 180 μm erfordert Teile mit einer Dicke von 360 μm , die sich mit einer guten Qualität herstellen lassen. Die je nach Fügedesign erforderlichen Teile werden aus den geschliffenen Stücken ausgestanzt.

6.1.4 Charakterisierung des Glases

Wesentliche Informationen zum Verhalten des Glases werden im Erhitzungsmikroskop (Fa. Leica) gewonnen. Dabei wird die Formänderung eines Pulverpreßlings bei Temperaturanstieg im Schattenbild beobachtet. Die quantitative Auswertung führt unmittelbar zur Schwindungskurve (optische Dilatometrie). Bei höheren Temperaturen verändert sich dann die Form des Preßlings in charakteristischer Weise (Kugelpunkt, Halbkugelpunkt), wobei Hinweise zur möglichen Fügtemperatur und zum Benetzungsverhalten des Glases auf der jeweiligen Unterlage erhalten werden. Der Randwinkel kann auch quantitativ ausgewertet werden.

Zur Beurteilung der Fügeverhaltens insbesondere der Fügtemperatur ist eine Viskositätsmessung des Glases in Abhängigkeit von der Temperatur nützlich. Dazu wurde im Rahmen des Projektes ein spezielles Viskosimeter - ein Parallelplatten-Plastometer nach DIN 52 312 - aufgebaut, mit dem Viskositäten $\lg(\eta / \text{dPa s})$ zwischen 5.5 und 9.5 im Temperaturbereich RT bis 1200°C gemessen werden können. Das sind gerade die Viskositäts- und Temperaturbereiche, die für Fügegläser interessant sind.

Der Isolationswiderstand des Glases wurde an Modellproben ermittelt. Dafür wurden zwei Platten von 15x15 mm² aus Intermonnektormaterial repräsentativ gefügt. Der Widerstand bei 850°C wurde vor und nach einer Temperaturauslagerung der Proben gemessen.

Der thermische Ausdehnungskoeffizient wurde an kristallisierten zylinderförmigen Glasproben in einer TMA-Apparatur (Fa. Netzsch) gemessen. Als Eichproben wurden Saphirstäbchen verwendet.

Die auftretenden Kristallphasen, der Kristallisationsablauf der Gläser bei der Fügung und bei Arbeitstemperatur des Stacks und evtl. auftretende Reaktionsphasen wurden mittels Röntgendiffraktometrie ermittelt.

Die Dichtheit der Fügenähte wurde mit einem He-Lecktester (Fa. Leybold) an Modellproben, die den Stackverhältnissen nachempfunden waren, geprüft. Nach dieser Prüfung wurde die Lotnaht aufgebrochen und die Morphologie mikroskopisch beurteilt. Dabei können insbesondere Blasen und Risse in der Lotnaht nachgewiesen werden.

6.1.5 Modellproben

Die Beurteilung der Fügeigenschaften der Gläser wurde zunächst an Modellproben vorgenommen. In der Regel bestanden diese aus zwei Platten aus Interkonnektormaterial (eine Platte mit einer Bohrung für eine Lecktestung), zwischen denen das Füge­teil mit Binder geklebt wurde. Das Teil war im einfachsten Fall ein quadratischer Rahmen mit 3 bis 4 mm Stegbreite, später solche Teile, die auch im Stack verwendet werden. Die Probe wurde unter einer Belastung wie im Stack dem Fügeprofil aus­gesetzt. Die Probengröße betrug anfänglich 22x22 mm² und wurde dann für die optimier­ten Gläser sukzessiv auf stackrelevante Abmessungen erhöht.

In Abb. 2 ist ein typisches Fügeprofil schematisch dargestellt. Die Füge­temperatur ist

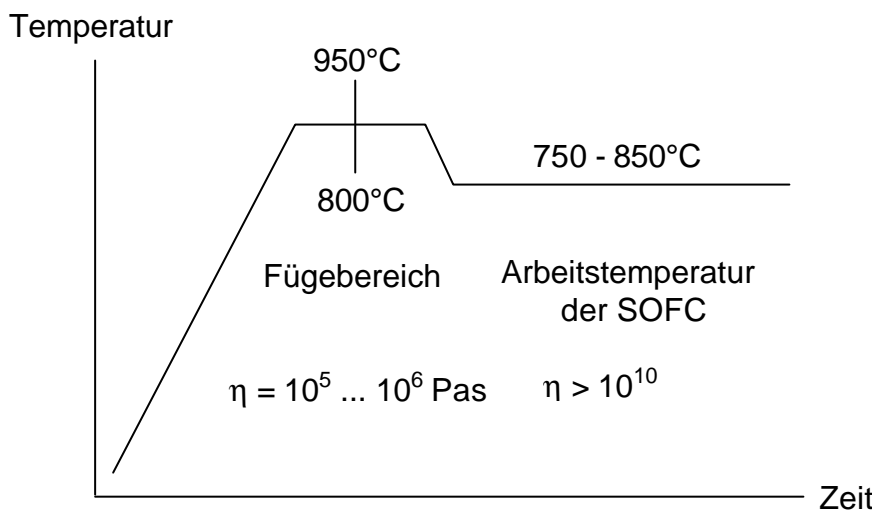


Abb. 2: Temperatur-Zeit-Profil für Glasfügungen (schematisch)

in der Regel höher als die Arbeitstemperatur des Stacks. Das trifft auch auf die im vor­liegenden Projekt verwendeten Fügegläser zu. Durch die Kristallisation steigt die Vis­kosität um mehrere Größenordnungen an und sichert dadurch die Festigkeit der Ver­bindung. Das ist ein irreversibler Vorgang, die Kristallphase und –menge wird durch Zyklisierungszyklen nicht verändert. Das Glas verhält sich nahezu wie ein starrer Kör­per, obwohl das Glas nicht vollständig kristallisiert ist und noch eine Restglasmenge vorliegt.

6.2 Ergebnisse zur Fügetechnik

6.2.1 Interkonnektorwerkstoffe, Stackgröße

Für die Auswahl eines Füge­glases sind der Interkonnektorwerkstoff und die Stackab­messungen von entscheidender Bedeutung. Insbesondere muß der thermische Aus­dehnungskoeffizient des Glases dem des zu fügenden Werkstoffes angepaßt sein. Die Stackgröße spielt für das Fügedesign eine wichtige Rolle.

Sowohl der Interkonnektowerkstoff als auch das Fügedesign wurden im Projektverlauf mehrfach verändert, worauf dynamisch zu reagieren war. Zu Projektbeginn wurden die Arbeiten mit der Legierung CrFe5 der Fa. Plansee ($\alpha = 10.5 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ zwischen RT

und 800°C) gestartet. Dieses Material wurde schon bald von dem konventionellen Stahl 1.4742 abgelöst, mit dem der größte Anteil der Projektarbeiten bei der DLR durchgeführt wurde. Dieser Stahl zeichnet sich durch einen höheren thermischen Ausdehnungskoeffizienten aus ($\alpha = 12.3 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ zwischen RT und 800°C). Gegen Ende des Projektes war ein vom FZ Jülich für die SOFC neuentwickelter Stahl mit der Bezeichnung CroFer APU verfügbar und wurde als Interkonnektorwerkstoff in die Projektarbeiten einbezogen ($\alpha = 12.8 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ zwischen RT und 800°C).

Auch beim Stackdesign ergaben sich auch aufgrund der Arbeitsfortschritte bei der DLR Veränderungen. Der Start erfolgte mit einer Stackgröße 80x80 mm² (MEA-Größe 50x50 mm²) mit Gasfluß im Kreuzstromprinzip, deren Vergrößerung auf 130x130 mm² (MEA-Größe 100x100 mm²) geplant war. Mit dem Übergang auf das vorteilhaftere Gegenstromprinzip der Gasflüsse ergaben sich rechteckige Stackplatten mit den Abmessungen von 64x104 mm² bzw. 120x164 mm² für die beiden unterschiedlichen MEA-Größen. Das erforderte jeweils Veränderungen im Fügedesign, die im gesamten Herstellungsprozeß der Füge­teile zu berücksichtigen waren.

6.2.2 Glasauswahl

Die infrage kommenden Fügegläser sind vom Typ her Erdalkali-Borosilikatgläser, deren thermischer Ausdehnungskoeffizient im glasigen Zustand $< 5 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ beträgt. Durch die bei der Kristallisation sich bildenden Kristallphasen wird der thermische Ausdehnungskoeffizient verändert. Das Borosilikatglas muß durch Zusatzkomponenten so modifiziert werden, daß die Kristallphasen den Ausdehnungskoeffizienten auf Werte von etwa $10 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ anheben, der damit den Werten der anderen SOFC-Komponenten entspricht. Als Zusätze zum Glas kommen vor allem BaO und Al₂O₃ infrage. Abb. 3 zeigt das ternäres Zustandsdiagramm der Oxide, die die Kristallphasen bilden. Eingetragen sind die Bildungsbereiche von kristallisierenden Gläsern. Die Kristallphasen Hexacelsian, Cristobalit und Bariumdisilikat verändern der Ausdehnungskoeffizienten in der gewünschten Weise.

Die getesteten Fügegläser sind in den markierten Bereichen angesiedelt und enthalten noch weitere Komponenten (z.B. B₂O₃), die aber nicht in den Kristallphasen auftreten. Die Fügegläser sind in ihrer Zusammensetzung so gestaltet, daß sie nicht vollständig kristallisieren und eine gewisse Restglasmenge erhalten bleibt.

6.2.3 Das Fügeglas AF45 (mod.)

Das Glas besteht aus den in Abb. 4 angegebenen Komponenten und B₂O₃ und MgO. B₂O₃ wird zur Absenkung der Viskosität und damit der Fügetemperatur zugemischt, während MgO die Kristallisationsgeschwindigkeit beeinflusst.

Die Fügebedingungen für dieses Glas sind: 920 bis 940°C, 3 bis 1 Stunde. Die Schwindung erfolgt im Bereich von 700 bis 820°C. Der thermische Ausdehnungskoeffizient im auskristallisierten Zustand beträgt $9.0 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ (RT bis 800°C). Es kristallisiert Hexacelsian und Cristobalit aus, die Celsianphase wird praktisch nicht beobachtet. Die Anhebung des Ausdehnungskoeffizienten erfolgt in starkem Maße durch die Cristobalitphase. Deren Menge muß aber begrenzt werden, da zwischen 200 und 300°C eine reversible Gitterumwandlung mit Volumenwechsel ($\Delta V/V=8\%$) stattfindet, die unerwünscht ist. Bei Zyklisierungen können sich dabei Risse bilden, die die Dichtigkeit der Fügenaht beeinträchtigen.

Zielphasen:	Hexacelsian (BA2S)	$\alpha = 8.0 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$
	Cristobalit (S)	$\alpha = 12.5 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1} (20 - 100^\circ\text{C})$
		$\alpha = 50 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1} (20 - 800^\circ\text{C})$
	Bariumdisilikat (BS2)	$\alpha = 13.6 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$

Kristallphasen:

- Hexacelsian, Celsian, Cristobalit
- Hexacelsian
- Bariumdisilikat

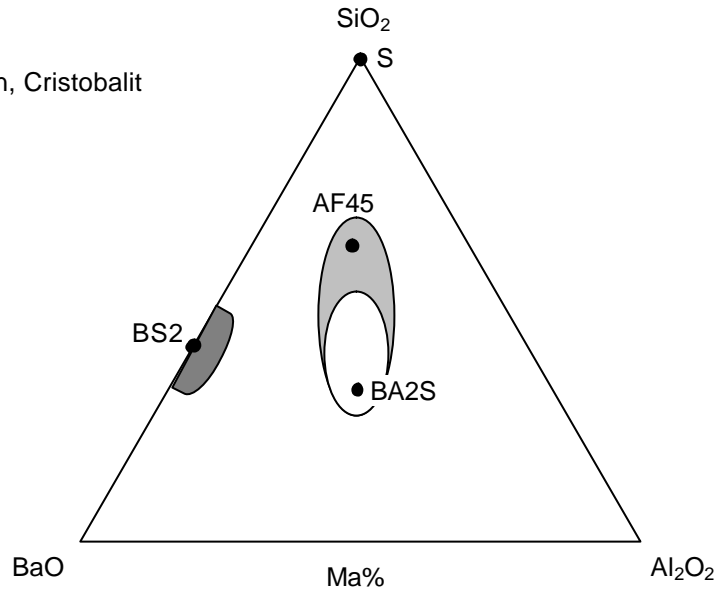


Abb. 4: Zustandsdiagramm der kristallbildenden Komponenten und Phasenfelder

Das Glas eignet sich für Fügungen von CrFe5 und Stahl 1.4742. Der Stahl muß vor der Fügung voroxidiert werden (800°C, 1 h). Die sich bildende Oxidhaut verbessert entscheidend die Haftung des Glases. CrFe5 oxidiert während des Fügens, so daß dabei ebenfalls die Fügung auf der Oxidhaut erfolgt. Der Stahl oxidiert während des Fügens nicht, weil bei der Oxidationstemperatur des Stahles die Glasschicht schon dicht ist. Ohne Voroxidation bleibt der Stahl unter dem Fügeglas blank. Nach der Fügung kommt es zu einem spontanen Bruch an dieser Grenzfläche.

Mit dem Fügeglas AF45 (mod) und Interkonnektorplatten aus dem Stahl 1.4742 wurde der größte Teil der Entwicklungsarbeiten bei der DLR durchgeführt.

Die Fügungen sind langzeitstabil (geprüft 500 h) und zyklisierbar (geprüft 5x). Sie besitzen den erforderlichen Isolationswiderstand (Tab. 2). Die Leckrate ist $< 10^{-7}$ mbar · l/s pro cm Fügenaht. In der Fügenaht treten mitunter wenige kleine geschlossene Blasen auf, die die Eigenschaften nicht beeinträchtigen. Die Fügungen besitzen eine hohe Festigkeit. Die Haftfestigkeit des Glases auf der Unterlage ist ebenfalls hoch, beim Aufbrechen der Fügenaht erfolgt der Bruch im Glas.

Tab. 1 Isolationswiderstand des Fügeglases AF45 (mod.) in $\text{k}\Omega \text{ cm}^2$ in Abhängigkeit von der Auslagerungszeit bei 850°C,

Probe	t = 0 h	t = 100 h	t = 400 h
1	10.7	56.1	
2	7.0	46.2	60.0

6.2.4 Das Fügeglas E15

Das Glas besteht aus den in Abb. 4 angegebenen Komponenten und B_2O_3 und ZnO . ZnO verzögert bei dem rasch kristallisierenden Glas die Kristallisation, so daß während des Fügevorganges noch keine Kristallphase auftritt. Diese bildet sich erst bei der Auslagerung bei $850^\circ C$.

Die Fügebedingungen für dieses Glas sind: 850 bis $880^\circ C$ / 60 bis 30 min. Die Schwindung erfolgt im Bereich von 680 bis $750^\circ C$. Der Ausdehnungskoeffizient im auskristallisierten Zustand beträgt $10,5 \cdot 10^{-6} K^{-1}$ (RT bis $850^\circ C$). Es kristallisiert nur Bariumdisilikat mit einem relativ hohen Ausdehnungskoeffizienten aus. Diese Kristallphase ist zwischen RT und $1000^\circ C$ stabil.

Das Fügeglas wurde entwickelt, als sich zeigte, daß AF45 (mod.) bei Stählen mit einem höheren Ausdehnungskoeffizienten als CrFe5 an seine Grenzen stößt. Mit AF45 (mod.) kann der Stahl CroFer APU nicht mehr sicher gefügt werden, vor allem nicht bei größeren Stackabmessungen (> 50 mm). Der Mismatch der Ausdehnungskoeffizienten ist deutlich größer als 1 ppm/K, was hohe Druckspannungen beim Abkühlen induziert, die einen Bruch herbeiführen können.

Der Stahl CroFer APU muß für die Fügung nicht voroxidiert werden. Dieses Fügeglas ist gleichfalls für den Stahl 1.4742 geeignet, das gleichfalls nicht voroxidiert werden muß. Das Fügeglas E15 wurde erst im letzten Jahr entwickelt, als der FZJ-Stahl in die Untersuchungen einbezogen wurde. Das Glas neigt geringfügig zu einer Blasenbildung, insbesondere wenn die Fügetemperatur hoch gewählt wird. Diese Blasenbildung ist keine Glaseigenschaft, sondern wird durch den Binder im Schlicker verursacht. Siebdruckpasten mit einem anderen Bindersystem zeigen diese Eigenschaft nicht. Gemeinsam mit dem Folienhersteller wird z.Zt. nach Möglichkeiten gesucht, die Qualität der Folie in dieser Hinsicht zu verbessern.

Die relevanten Eigenschaften der Fügung (Isolationswiderstand, Leckrate, Langzeitverhalten, Zyklisierbarkeit) sind mit denen des Glases AF45 (mod.) vergleichbar. Das ist insofern verständlich, da die wesentlichen Glaskomponenten in beiden Fügegläsern identisch sind und nur die veränderten Anteile zu unterschiedlichen Kristallphasen führen. Das Glas ist für Stackfügungen mit Interkonnektoren aus Stahl geeignet.

6.2.5 Fügedesign

Der Grundgedanke zum Fügedesign ist aus Abb. 5 ersichtlich, die den Fügerahmen für eine quadratische Interkonnektorplatte im Kreuzstromprinzip darstellt. Der Rahmen wird nicht als Ganzes ausgeschnitten, sondern aus 4 gleichen Teilen zusammengesetzt. Die Stoßstellen zwischen den Teilen wachsen unter bestimmten Bedingungen beim Fügen zusammen und bilden eine geschlossene Schicht. Der Vorteil besteht in einer wesentlich besseren Ausnutzung der laminierten und geschliffenen Grünfolie. Zum Stanzen der Teile wird nur ein relativ einfaches Werkzeug benötigt.

Die Teile werden mit Folienbinder auf der Stackplatte in der angegebenen Anordnung fixiert, wobei die Stoßstellen dicht schließen müssen. Die Oberseite der Fügeteile wird dann erneut mit Binder versehen und die nächste Interkonnektorplatte aufgelegt.

Bei der Fügung ist auf ebene Interkonnektorteile und planparallele Fügeteile zu achten. Die Grünfolie hat das Bestreben in drei Dimensionen zu schwinden. Das laterale Design muß aber erhalten bleiben. Eine ausschließliche Höhenschwindung wird nur erreicht, wenn auf die Folie während des Schwindungsprozesses eine ausreichende Druckspannung wirkt. Die Unterdrückung der lateralen Schwindung ist bei Verwendung von Grünfolie als Fügeelement ein zentrales Problem. Mit steigender Foliendicke

und lateralen Fügeabmessungen verschärft sich die Situation. Bei den Fügungen im DLR-Design ist das Problem aber gut beherrschbar. Es ist darauf zu achten, daß recycelte Stackplatten ggf. nachzuschleifen sind, wenn die Ebenheitenanforderungen ($< 50 \mu\text{m}$) nicht mehr erfüllt sind.

In Abb. 6 ist das Fügedesign für eine rechteckige Interkonnektorplatte im Gegenstromprinzip dargestellt. Hierbei setzt sich der Fügerahmen aus drei unterschiedlichen Füge-teilen zusammen.

Die Stackfügung hat sich bei den SOFC-Versuchen bei der DLR in Stuttgart bewährt. Etwa zur Hälfte der Projektlaufzeit wurden DLR-Mitarbeiter vor Ort in die Fügetechnologie eingewiesen und konnten danach die Stackfügung selbständig ausführen. Vom IKTS wurden alle für die Projektarbeiten erforderlichen Füge-teile und Glaspasten der DLR zu Verfügung gestellt.

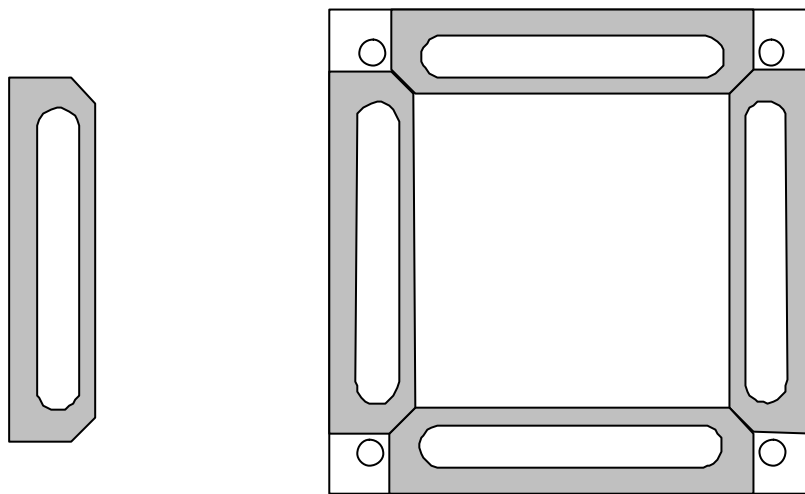


Abb. 5: Fügedesign für quaratische Interkonnektorplatten im Kreuzstromprinzip

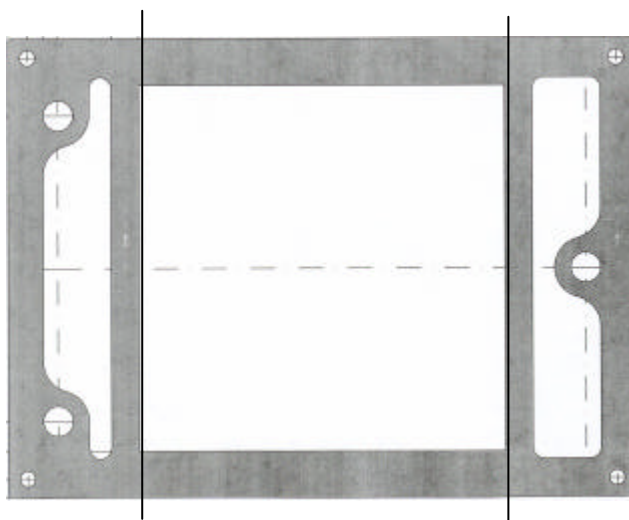


Abb. 6: Fügedesign für recheckige Platten im Gegenstromprinzip

6.3 Experimentelle Arbeiten zu kathodische Funktionsschichten

Die innere Kontaktierung auf der Kathodenseite ist gegenwärtig noch ein generelles Problem bei der SOFC-Entwicklung. Alterungsprozesse des Stacks während des Betriebs haben häufig ihre Ursache in Veränderungen dieser Funktionsschicht.

Auf der Anodenseite mit reduzierender Atmosphäre steht ein Spektrum von Werkstoffen für diese Aufgabe zur Verfügung (vielfach angewandt z.B. Nickel in Form von Netzen). Auf der Kathodenseite mit oxidierender Atmosphäre sind geeignete Materialien nur sehr begrenzt verfügbar. Alle üblichen Metalle oxidieren bei 850°C unter Luft, Edelmetalle sind aus Kostengründen nicht akzeptabel.

Einen möglichen Weg bieten perowskitische Werkstoffe, wie sie beispielsweise für die Kathode verwendet werden. Allerdings sintern infrage kommende Perowskitpulver bei den Fügebedingungen des Stacks praktisch noch nicht, was die Leitfähigkeit gegenüber gesinterten Schichten deutlich herabsetzt. Mit perowskitischen Pulvern sollte es aber prinzipiell möglich sein, den geforderten Flächenwiderstand der Funktionsschicht von $< 20 \text{ m}\Omega \text{ cm}^2$ zu erreichen, der die Leistung der SOFC nicht beeinträchtigt.

6.3.1 Pulver, Paste

Ein bekannter und technologisch gangbarer Weg ist, für die Funktionsschicht Paste oder Schlicker einzusetzen, die mit Siebdrucktechnik, Dispensertechnik oder Naßpulverspritzen verarbeitet werden. Die Funktionsschicht wird in der Regel auf die Stege der Inerconnectorplatte aufgetragen (worauf sich auch die folgenden Erläuterungen beziehen). Eine Beschichtung der Kathode mit dem Stegmuster der Interconnectorplatte oder ganzflächig ist aber auch möglich.

Beim Aufbau des Stacks ist zunächst noch kein Kontakt zwischen Funktionsschicht und Kathode vorhanden, da der Sinterprozeß des Fügeglases zu berücksichtigen ist. Die Funktionsschicht wird während des Fügeprozesses eingebrannt und bildet erst beim Sintern und der damit verbundenen Höhenschwindung des Glases den Kontakt mit der Kathode aus. Bei diesem Prozeß, der bei etwa 800°C stattfindet, ist eine Verformbarkeit der Funktionsschicht erforderlich, um Herstellungstoleranzen in der Ebenheit von Kathode und Funktionsschicht auszugleichen und eine vollflächige Kontaktierung zu gewährleisten. Die Verformbarkeit hängt u.a. von der Porosität der Funktionsschicht ab, die gezielt beeinflusst werden kann. Dazu wurden der Paste Phantomadditive beigemischt, die unterhalb von 800°C ausbrennen und dabei Poren im Gefüge zurücklassen.

Bei den Versuchen wurden sowohl Siebdruck- als auch Dispensertechnik eingesetzt. Für die Pasten wurden die Ausgangspulver ($d_{50} < 5 \mu\text{m}$) mit einem Binder aus einer Ethylcellulose-Terpineol-Mischung intensiv vermischt und auf einem Walzenstuhl dispergiert. Die Ausgangspulver sind kommerzielle Pulver, zumeist von der Fa. Praxair (USA). Als Phantomadditiv wurde Ruß in Zumischungen von 15 bis 20 Ma% zu der Paste gewählt. Der Ruß brennt zwischen 300 und 600°C rückstandslos aus.

6.3.2 Messungen an Modellproben

Zur Bestimmung der Verformung und des elektrischen Flächenwiderstandes der Funktionsschicht, die im Stack nicht unmittelbar gemessen werden können, wurden Versuche an Modellproben durchgeführt. Die Modellproben müssen so aufgebaut sein, daß die Ergebnisse repräsentativ für den Stack sind.

- Kaltverformung: Dabei wurden siebdruckte Funktionsschichtproben zwischen 700 bis 1000°C jeweils 5 min gebrannt und nach Abkühlung mit einer Stegplatte (Stück aus einer Interkonnektorplatte, siehe auch Abb. 3) definiert mit 400 p/cm² bzw. 1 kp/cm², 1 min belastet. Mit einem Oberflächenmeßgerät wurde die Schichtgeometrie quer zu den Stegen vermessen. Verformungen stellen sich durch ein charakteristisches Stegmuster im Profilogramm dar und wurden quantitativ ausgewertet. Die Verformung wird als repräsentativ für die Last und die Brenntemperatur angesehen.
- Warmverformung: im Prinzip wie die Kaltverformung, nur daß die Belastung mit der Stegplatte bei einer Temperatur zwischen 600 und 900°C erfolgt. Für die experimentelle Durchführung wurde ein Kammerofen umgebaut.
- Die Modellproben für die Messung des elektrischen Widerstandes sind in Abb. 3 dargestellt. Die Funktionsschicht befindet sich wie im Stack zwischen einer ebenen Fläche und einer Rasterplatte. Das Glas AF45 simuliert die Fügung im Stack und fixiert die beiden CrFe5-Platten. Die Probe wird bei RT zusammengebaut, dem Fügeprofil unterworfen und anschließend bei 850°C ausgelagert. Die Forderungen sind ein Flächenwiderstand von < 20 mΩ cm² und ein konstanter Widerstand bei 850°C über mindestens 500 h.

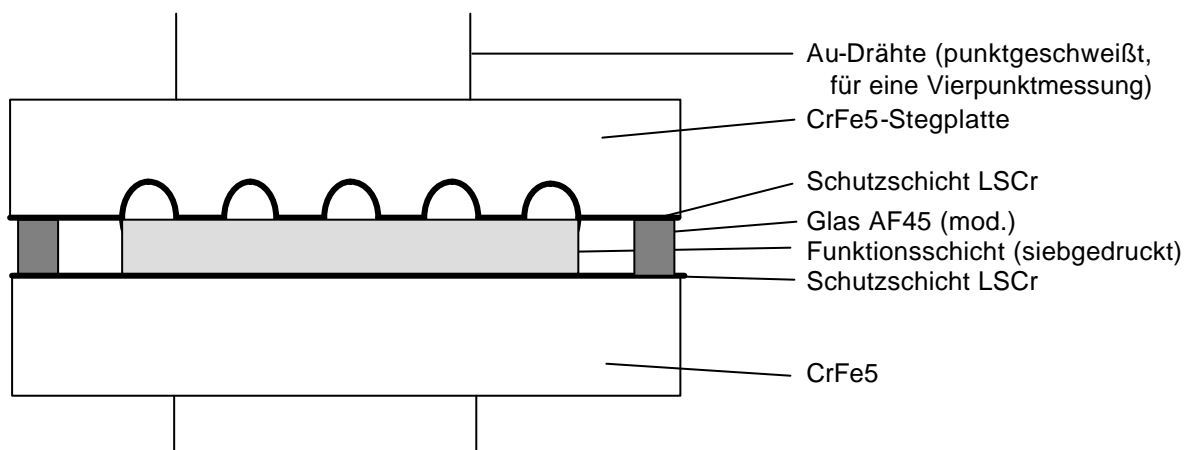


Abb. 3: Modellprobe für die Messung des elektrischen Flächenwiderstandes der Funktionsschicht

6.4 Ergebnisse zu kathodischen Funktionsschichten

6.4.1 Verformbarkeit

Die Verformungsversuche wurden überwiegend mit LSMC ($\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Mn}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{O}_3$) ohne und mit Rußzumischung (15 und 20 Ma%) durchgeführt, das als repräsentativ für die infrage kommenden Perowskite anhand von Schwindungskurven ausgewählt wurde. Bei der Versuchsauswertung stellte es sich heraus, daß die Kaltverformungsversuche gleiche Ergebnisse wie die Warmverformungsversuche liefern. Ergebnisse sind in Tab. 2 zusammengestellt.

Tab. 2: Ergebnisse von Verformungsversuchen an LSMC-Funktionsschichten

Temperatur [°C]	Verformung [% der Schichtdicke]			
	ohne Ruß	15 Ma% Ruß		20 Ma% Ruß
	1000 p/cm ²	400 p/cm ²	1000 p/cm ²	1000 p/cm ²
600	0	26	25	35
700	0	20	20	20
800	0	5	8	10
900	0	0	0	6

Die Druckspannung von 400 p/cm² entspricht den Verhältnissen im Stack beim Absetzen. Eine Lasterhöhung auf 1 kp/cm² führt zu keiner signifikanten Änderung der Verformungseffekte.

Die LSMC-Funktionsschicht (ohne Zusatz) zeigt keine Verformung. d.h. diese Schichten verhalten sich auch im Stack beim Absetzen starr und gleichen Höhenunterschiede nicht aus. Durch eine Rußbeimischung und der dadurch verringerten Gründichte der Schichten steigt deren Verformbarkeit und beträgt für 15% Ruß bei 700°C etwa 20%, bei 800°C noch 5%. In dem Temperaturbereich von 700 bis 800°C kommt es zu einer deutlichen Verfestigung der Schicht, bei 900°C verhält sich die Schicht wie eine Schicht ohne Ruß. Dabei ist zu beachten, daß bis ca. 900°C keine dilatometrisch nachweisbaren Schwindungseffekte auftreten, die die Verfestigung erklären könnten. Die Ergebnisse deuten darauf hin, daß die Pulverteilchen schon vor Schwindungsbeginn untereinander relativ feste Kontakte ausbilden (Halsbildung), die ihre Beweglichkeit blockieren. Widerstandsmessungen lieferten ebenfalls Hinweise auf eine solche Kontaktbildung.

Beim Fügen des Stacks kontaktiert die Funktionsschicht mit der Kathode, wenn die Schwindung des Fügeglases abgeschlossen ist. Bei dieser Temperatur gerät die Funktionsschicht unter Druckspannungen und kann je nach ihrem Zustand verformt werden. Die Absetztemperatur beträgt beim Fügeglas AF45 (mod.) 820°C, beim Fügeglas E15 750°C. Damit sind die Bedingungen für eine Verformung der Funktionsschicht beim Glas E15 wesentlich günstiger als für das Glas AF45 (mod.). Für eine Verformung ist eine Rußzumischung zur Funktionsschichtpaste erforderlich. Um eine Verformung zu unterstützen, kann versuchsweise die Fügeteilhöhe etwas reduziert werden. Allerdings kann es durch das damit verbundene behinderte Schwinden des Fügeglases zu Lecks in der Lotnaht kommen. Das müßte in weiteren Versuchen geprüft werden.

Dem Projektpartner wurden mit LSCM beschichtete Gasverteilersubstrate (teilweise mit Elektrolyt und Kathode versehen) für Versuche zur Verfügung gestellt. Im DLR-Design muß dieses Substrat eine hohe Druckfestigkeit besitzen, da sonst die auf die Funktionsschicht wirkende Kraft weitergeleitet wird und zu einer Verformung des Substrates führt.

6.4.2 Elektrischer Widerstand

Der elektrische Widerstand verschieden Perowskite und Perowskitmischungen wurde anhand der in Abb.3 angegebenen Modellprobe untersucht. Die Probenherstellung sichert eine vollflächige Kontaktierung, so daß die in 6.4.1 diskutierten Aspekte nicht auftreten. Die Probe wurde den Fügebedingungen des eingesetzten Glases unterworfen und dann bei 850°C ausgelagert. Parallel wurde der Widerstand gemessen, wobei insbesondere der Widerstand bei 850°C und dessen zeitlicher Verlauf für die Beurteilung des Verhaltens der Funktionsschicht im Stack von Interesse sind.

In Abb. 7 sind beispielhaft Meßergebnisse an folgenden Perowskit-schichten angegeben: uLSM ($\text{La}_{0.75}\text{Sr}_{0.20}\text{MnO}_3$), uLCM ($\text{La}_{0.75}\text{Ca}_{0.20}\text{MnO}_3$), LSC ($\text{La}_{0.80}\text{Sr}_{0.20}\text{MnO}_3$) und LSC/Ruß ($\text{La}_{0.80}\text{Sr}_{0.20}\text{MnO}_3$ / 15 Ma% Ruß). Bei den Proben wurde das Glas AF45 (mod.) eingesetzt, die Fügebedingungen waren 930°C, 2 h, die Schichtdicke betrug 100 µm.

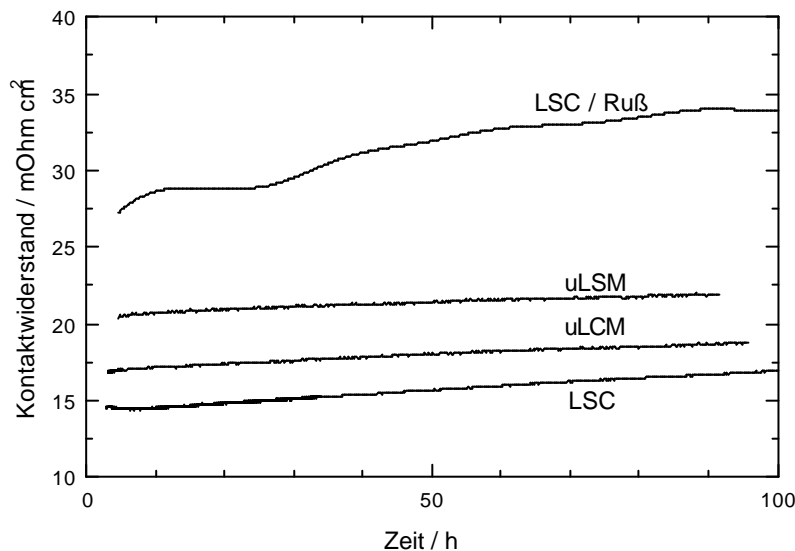


Abb. 7: Widerstand von Modellproben bei 850°C in Abhängigkeit von der Zeit

Die Ergebnisse zeigen, daß die getesteten Perowskite unter den idealen Bedingungen der Modellprobe den Zielwert des Flächenwiderstandes von $20 \text{ m}\Omega \text{ cm}^2$ erreichen. Damit ist Potential von perowskitischen Pulvern als kathodenseitiges Kontaktmaterial grundsätzlich nachgewiesen. Eine Rußzumischung, die die Verformbarkeit der Funktionsschicht verbessert, erhöht den Widerstand, was aufgrund des veränderten Gefüges teilweise verständlich ist. Nachteilig ist der leichte Anstieg des Widerstandes mit der Zeit (5%/100 h), der möglicherweise durch Schwindungseffekte in der Funktionsschicht verursacht wird. Die Schwierigkeit ist, die Verhältnisse an der Modellprobe auf den Stack zu übertragen, um dort gleiche Bedingungen zu erhalten.

6.5 Zusammenfassung

Im Bearbeitungszeitraum wurden zwei im IKTS entwickelten Glaslote für die Fügung der SOFC im DLR-Design bereitgestellt. Damit können Interkonnektorplatten aus den Werkstoffen CrFe5, Stahl 1.4742 und CroFer APU bis zu Abmessungen von $164 \times 120 \text{ mm}^2$ gefügt werden. Die thermischen Ausdehnungskoeffizienten der Fügegläser sind

so an den des Interkonnektor-Werkstoffes angepaßt, daß Langzeitstabilität und Zyklisierbarkeit gewährleistet sind. Bei den Glasloten handelt es sich um kristallisierende Gläser aus der Gruppe der Erdalkali-Borosilikatgläser. Die Kristallphasen sind im Falle des Fügeglases AF45 (mod.) Hexacelsian und Cristobalit und im Falle von E15 Bariumdisilikat. Die Fügebedingungen und Einsatzbereiche unterscheiden sich: AF45 (mod.) ist insbesondere für CrFe5 entwickelt worden, die Fügetemperatur liegt bei 930°C. Das Glaslot E15 ist für die Fügung der genannten Stähle geeignet, die Fügetemperatur liegt bei 870°C.

Die für die Stackfügung benötigten Teile werden aus einer grünen Glasfolie ausgestanzt. Der Fugerahmen kann aus Einzelteilen zusammengesetzt werden, was einen hohen Ausnutzungsgrad der Grünfolie (70%) ermöglicht. Alle für die Projektarbeiten beim DLR benötigten Fügebauteile wurden vom IKTS zur Verfügung gestellt. Das Know how wurde ebenfalls übertragen, so daß die DLR-Mitarbeiter vor Ort die Fügearbeiten selbst ausführen konnten.

Bei den kathodischen Funktionschichten wurden perowskitische Pulver vom Typ (La, Sr) (Co, Mn) O₃ getestet, wobei deren Verformbarkeit bei der Stackherstellung und deren elektrischer Widerstand im Stack untersucht wurde. Die Versuche wurden an stacknahen Modellproben durchgeführt.

Perowskitische Pastenschichten zeigen unter den Fügebedingungen des Stacks keine Verformbarkeit. Durch eine Zumischung von Ruß, der rückstandlos unter Vergrößerung des Porosität ausbrennt, sind Verformungen der Schichten bis ca. 800°C möglich, die bei der Stackherstellung zur Verbesserung der Kontaktierung praktisch nutzbar sind.

Diese perowskitischen Schichten haben das Potential, die Forderungen an den Widerstand für die Funktionsschicht $< 20 \text{ m}\Omega \text{ cm}^2$ zu erfüllen. Das wurde an den Modellproben nachgewiesen. Bei 850°C zeigt sich eine geringfügige Widerstandserhöhung mit der Zeit.

7 Voraussichtlicher Nutzen und Verwertung

Alle gegenwärtigen Entwicklungsarbeiten zur SOFC sind als eine Investition auf die Zukunft anzusehen. Obwohl dieses Thema gegenwärtig international einen Forschungsschwerpunkt darstellt und unter dem Thema regenerative Energiequellen eine hohe Priorität genießt, ist mit einer direkten technischen und wirtschaftlichen Nutzung im großen Stil vor 2010 nicht zu rechnen.

Der Nutzen des Projektes liegt darin, daß wesentliche Voraussetzungen für den Aufbau und die Testung von SOFC-Stacks im DLR-Design geschaffen wurden, so daß mit diesem Konzept zielstrebig experimentell weitergearbeitet werden kann.

8 Fortschritte bei anderen Stellen auf diesem Gebiet

Die gegenwärtigen planaren Konzepte der SOFC benötigen in der Regel eine Fügung zur Trennung der Gasräume und zur Stabilisierung des Stacks. Die aktuellen und technisch realisierten SOFC-Konzepte – außer dem der Fa. Sulzer-Hexis – verwenden dafür ein Fügeglas, obwohl verschiedene andere Fügemöglichkeiten immer wieder diskutiert werden. Insbesondere werden Anstrengungen unternommen, metallische Fügebauteile in Kombination mit keramischen Teilen und Schichten aufgrund damit ver-

bundener Vorteil einzusetzen. Die Dichtheit und Langzeitstabilität sind aber gegenwärtig noch unzureichend und ein Durchbruch ist nicht zu erkennen.

Es ist ferner bekannt, daß die Stackfüzung im FZJ mit einem Erdalkali-Borosilikatglas erfolgt, Zusammensetzungen des Glases und Fragen des Know Hows werden aber nicht veröffentlicht. Das Glas wird als Paste eingesetzt und mit einem Dispenser aufgetragen. Die Fügung erfüllt nach den veröffentlichten Angaben die gestellten Anforderungen.

Die innere Kontaktierung auf der Kathodenseite ist gegenwärtig noch ein generelles Problem, und es existiert keine technisch so befriedigende Lösung wie für die Anodenseite. Allgemein wird mit leitfähige Perowskiten gearbeitet, wobei der Einsatz des Werkstoffes als Pulver verschiedene Lösungswege offenhält. Nach einer Veröffentlichung von FZJ-Mitarbeitern (O. Teller, W.A. Meulenberg, F. Tietz, E. Wessel, W.J. Quadackers, Improved material combinations for stacking of solid oxide fuel cell, Proceedings SOFC VII, The Electrochemical Society 2001, S. 895) wurden mit ähnlichen Modellproben wie in Abschnitt 6.3.2 beschrieben, Kontaktwiderstände von etwa 20 mΩ cm² über Zeiten von 500 h gemessen. Dabei wurde als Interkonnektormaterial verschiedene unbeschichtete Stähle eingesetzt.

9 Veröffentlichungen und Vorträge

M. Kusnecov, K. Eichler, P. Otschik

Qualitätssicherung und Langzeitverhalten von Innterkonnektoren für die SOFC

Vortrag

Symposium: Qualitätssicherung und Zuverlässigkeit elektronischer Bauelemente
IKTS Dresden, 2001.

M. Kusnecov, P. Otschik, P. Obenaus, K. Eichler, W. Schaffrath

Diffusion controlled oxygen transport and stability at the perovskite / electrolyte interface

Vortrag

Symposium: 6th International Symposium Systems with Fast Ionic Transport
Krakow Mai 2001.

G. Schiller, T. Franco, R. Henne M. Lang, R. Ruckdäschel, P. Otschik, K. Eichler

Current status of metallic substrate supported thin-film SOFC at DLR Stuttgart

Proceedings SOFC VII, The Electrochemical Society 2001, S. 885.

K. Eichler, G. Solow, P. Otschik, W. Schaffrath

Degradation Effects at Sealing Glasses for the SOFC

Proceedings European SOFC Forum, Lucern 2000, S. 899.

M. Kusnecov, H. Greiner, M. Wohlfahrt, K. Eichler, P. Otschik

Long term behaviour of materials and interfaces in a planar SOFC

Proceedings European SOFC Forum, Lucern 2000, S. 261.

Erfolgskontrollbericht – Bezug der Ergebnisse zu den Zielen der Förderprogramme

Die Forschungen sind ein inhärenter Bestandteil der SOFC-Entwicklung des Deutschen Zentrums für Luft- und Raumfahrt (Förderkennzeichen 0327088 B) und betreffen wesentliche Komponenten dieses DLR-SOFC-Designs. Die Schwerpunkte der Entwicklungsarbeiten lagen in

- der Entwicklung spezieller Gläser für die Fügetechnik mit unterschiedlichen Interkonnektorwerkstoffen (CrFe5, verschiedene Stähle) und
- der Realisierung einer geeigneten Kontaktierung zwischen Kathode und Interkonnektorplatte.

Mit diesen Arbeiten wurden entscheidende Voraussetzungen geschaffen, um die preiswerte Grünfolien- und Pastentechnologie für wichtige Systemkomponenten der SOFC umzusetzen.

Die wichtigsten Ergebnisse betreffen

- die Entwicklung von zwei Glasloten (modifizierte Erdalkali-Borosilikatgläser) für die Fügung der Stacks mit unterschiedlichem Interkonnektormaterial (CrFe5, Stähle), die Langzeitstabilität und Zyklisierbarkeit gewährleisten,
- Bereitstellung des Fügемaterials in Form von grüner Glasfolie und Siebdruckpaste, wobei die Fügeteile durch einfaches Stanzen aus der Grünfolie gewonnen werden,
- die Erarbeitung von verschiedenen Fügedesigns für unterschiedliche MEA-Größen und Gasströmungsrichtungen,
- die Entwicklung und Bereitstellung von kathodischen Funktionsschichten aus perowskitischen Pulvern in Form einer Paste, die prinzipiell die erforderliche Verformbarkeit (für einen Toleranzausgleich) und elektrische Leitfähigkeit aufweist.

Damit wurden wichtige Voraussetzungen für die DLR geschaffen, Short Stacks und Stacks aufzubauen und zu testen.

Mit der Realisierung dieser Aufgaben leistete das IKTS einen Beitrag, der Einführung der aus verschiedenen Gründen (hoher Wirkungsgrad, Schadstoffreduktion, Lärmreduktion) vorteilhaften SOFC-Technologie zum Durchbruch zu verhelfen. Die angewandte Grünfolien- und Pastentechnologie unterstützt eine kostengünstige Fertigung und bietet günstige Voraussetzungen für spätere Automatisierungsschritte in einer Fertigung.

Die durchgeführten Forschungsarbeiten stimmen damit mit den förderpolitischen Zielen des BMBF überein.