

Abschlussbericht

der

Bayerische Motoren Werke Aktiengesellschaft

über das Verbundprojekt

Zeus II

Leichtbau-SOFC für stationäre und mobile Anwendungen

der Partner

BMW

CeramTec

ElringKlinger

GKN

H.C. Starck

Liebherr

Rhodium

ThyssenKrupp VDM

mit den Forschungspartnern

Forschungszentrum Jülich FZJ

Deutsches Zentrum für Luft- und Raumfahrt DLR

Autoren:

Dr.-Ing. Franz-Josef Wetzel
Dr.-Ing. Olav Finkenwirth
Dr. rer. nat. Thomas Höfler
Dipl.-Ing. Helmut Korthals

Datum:

28.06.2007

gefördert durch:

Bundesministerium für Wirtschaft
und Technologie (BMWi)
Förderkennzeichen: 0326879A
Laufzeit: 01.01.2004 – 31.12.2006

Inhaltsübersicht

1. Kurzdarstellung	5
1.1 Aufgabenstellung	5
1.2 Voraussetzungen, unter denen das Vorhaben durchgeführt wurde	6
1.3 Planung und Ablauf des Vorhabens	8
1.4 Wissenschaftlicher und technischer Stand, an den angeknüpft wurde	9
Stand der Technik und geleistete Vorarbeiten	9
Einsatz der SOFC-Brennstoffzelle als APU	9
Vorhaben Zeus	10
Vorarbeiten BMW	10
Zu Grunde liegende Veröffentlichungen und wissenschaftliche Arbeiten	11
Materialwissenschaften	11
Plasmatechnologie	12
Fertigungstechnologien	12
Korrosionsphänomene	13
Elektrochemische Charakterisierung von VPS-SOFC	14
Modellierung	15
Markteinführung und Infrastruktur	15
Qualitätssicherung	15
Verwendete Fremdliteratur	15
Fertigungstechnologie	15
Qualitätssicherung	15
1.5 Zusammenarbeit mit anderen Stellen	16
2. Eingehende Darstellung	18
2.1 Verwendung der Zuwendung und des erzielten Ergebnisses im Einzelnen, mit Gegenüberstellung der vorgegebenen Ziele	18
AP 0100 Fachliche Projektkoordination	18
AP 0200 Administrative Koordination	22
AP 1200 Metallsubstrate als Tragstrukturen für vakuumplasmagesprühte SOFC-Funktionsschichten	22
Pulverdeckschichten	23
Verhalten von Crofer22APU Drähten in simuliertem Anodengas und in Luft	46
AP 2000 Weiterentwicklung metallischer Bipolar-Kassetten	59
AP 2010 Auslegung	61
AP 2011 Strömungstechnische Auslegung	62
AP 2012 Reaktionskinetische Auslegung	69
AP 2013 Thermomechanische Auslegung	76

AP 2152 Entwicklung von VPS-Schutzschichten für BiPo-Kassetten.....	77
AP 3200 VPS-CEA.....	78
AP 3210 VPS-Anode	78
AP 3212 Entwicklung von verbesserten Anodenschichten	78
AP 3214 Verbesserung der Anodenstabilität bei häufiger und schneller thermischer Zyklierung sowie der Redoxstabilität bei wiederholter Anodenoxidation.....	90
AP 3215 Untersuchung der Ni-Diffusion und Ni-Agglomeration bei Dauerbetrieb und thermischer Zyklierung	90
AP 3221 Entwicklung von Elektrolytschichten mit verbesserter Gasdichtigkeit ...	91
AP 3234 Aufgesinterte Kathode (Siebdruck, WPS, Folie).....	113
AP 3240 Weiterentwicklung der VPS-Fertigungstechnik	114
AP 3242 Erarbeitung von Maßnahmen zur Pulver- und Gasrezyklierung	130
AP 3243 Ausarbeitung einer Online-CES-Strategie für den VPS-Prozess	132
AP 4300 Test von Brenngaskanal- und Kathodenraum-Abdichtungen, der Kontaktierung Kathode-Kassette und der Fügetechnik.....	138
AP 4320 Kontaktierung	138
AP 4340 Isolierendes Lötten.....	157
AP 4400 Elektroden-Kontaktierung Kassette.....	167
AP 4413 Material Kathoden-Gestrick.....	167
AP 5100 Auslegung Stack	168
AP 5120 Thermomechanische Beanspruchung für Sinter-Zellen.....	170
AP 5130 Simulationsrechnungen zu Konzentrations-, Stromdichte- und Temperaturverteilungen	171
AP 5140 Design und Konstruktion	171
AP 5200 Auslegung.....	177
AP 5210 Zellenversorgung über der Fläche	180
AP 6200 Herstellung 400 ‚repeating units‘ für VPS-CEA ‘s.....	185
AP 6210 Glaslotauftrag.....	187
AP 6211 Kontaktierungspaste.....	188
AP 6212 Erarbeitung der Kassettenhandhabung und -montage	189
AP 6213 Stackfügung und Aufbau von Stacks.....	193
Einbau der CS-Shortstacks mit gesinterten Zellen in die Teststände	198
AP 8100 Test und Analyse	200
AP 8110 Online-Meßtechnik Dichtigkeit	200
AP 8121 In-Situ Meßtechnik Verformung, Stacks	200
AP 8133 Tests an Shortstacks BiPo-Kassetten	200
AP 8134 Tests an Stacks BiPo-Kassetten	205
AP 8140 Zerstörungsfreie Meß- und Testmethoden.....	211
AP 8200 Test und Analyse von VPS-Zellen und -Stacks.....	212
AP 8210 Untersuchung des elektrochemischen und thermomechanischen Verhaltens von Einzelzellen bei Dauerbetrieb und thermischer Zyklierung	212
AP 8211 Messung der elektrischen Leitfähigkeit aller Kassettenkomponenten inkl. Substrat und CEA im Leitfähigkeitsmessstand (4-Punkt-Messung)	212
Vergleich von Rundzellen mit und ohne Redox- und Thermozyklierung.....	212

	AP 8213 Entwicklung und Aufbau einer In situ-Messtechnik zur Ermittlung lokaler Stromdichte- und Temperaturverteilungen	219
	AP 8214 Betriebstests von Einzelzellen mit Gasmischungen zur Simulation der Benzinreformat-Zusammensetzung	219
	AP 8220 Untersuchung des elektrochemischen und thermomechanischen Verhaltens von Shortstacks	236
	AP 10000 Qualitätsmanagement	251
	AP 10100 Qualitätssicherungsvorgaben aus dem Automobilbau (Verfahrensweisungen)	251
2.2	Positionen des zahlenmäßigen Nachweises	255
	0813 Materialkosten	256
	0823 F+E-Fremdleistung	256
	0837 Personalkosten	256
	0860 Verwaltungskosten	257
2.3	Notwendigkeit und Angemessenheit der geleisteten Arbeit.....	258
	AP 0100	258
	AP 1200	258
	AP 2000	259
	AP 3200	259
	AP 4300	260
	AP 4400	260
	AP 5100 – AP 5400	260
	AP 6200 – AP 9400	260
	AP 10000	261
	Inhaltliche Neuorientierung ab 07/2005	261
2.4	Nutzen und Verwertbarkeit des Ergebnisses im Sinne des fortgeschriebenen Verwertungsplans [FJW]	263
2.5	Während der Durchführung des Vorhabens bekannt gewordener Fortschritt auf dem Gebiet des Vorhabens bei anderen Stellen	265
	Design Konzepte.....	265
	Wichtige Entwickler	265
	Europa	266
	Nordamerika	267
	Asien, Australien.....	268
2.6	Erfolgte oder geplante Veröffentlichungen des Ergebnisses.....	269
	Konferenzbeiträge und Veröffentlichungen:	269
	Doktorarbeiten	270
	Anlage 1: Erfolgskontrollbericht	271
	Anlage 2: Berichtsblatt / Document Control Sheet.....	271
	Anlage 3: Verwendungsnachweis.....	271

1. Kurzdarstellung

1.1 Aufgabenstellung

Die wesentliche Aufgabenstellung des Verbundprojektes ZeuS II war die Qualifizierung der SOFC-Brennstoffzelle (Solid Oxide Fuel Cell) planarer Bauart mit metallischen Interkonnektoren für zukünftige Praxisanwendungen.

Das Vorhaben diente dem technischen Nachweis der potenziellen Machbarkeit eines einsatzfähigen Systems für die Bordstromversorgung von Kraftfahrzeugen mit einer SOFC-Brennstoffzelle (SOFC-APU, Auxiliary Power Unit) in der Größenordnung bis 5 kW elektrischer Leistung. Auf Basis dieses Nachweises erfolgte eine Evaluation dahingehend, ob die entwickelten Technologien kurzfristig in großserientaugliche und einsatzreife Produkte umgesetzt werden können.

Die planare Bauform gilt nach wie vor als das aussichtsreichste Konzept für die im Rahmen des Projektes betrachteten Anwendungsbereiche der Bordstromversorgung in Fahrzeugen (Automobile, Nutzfahrzeuge, Baumaschinen, Schiffe, Flugzeuge, etc.) sowie für die dezentrale Hausenergieversorgung. Aufgrund der weitgehend massenfertigungstauglichen Fertigungsschritte sowie der höheren volumen- und gewichtsspezifischen Leistung im Vergleich zu tubularen und anderen Konzepten besitzt die planare SOFC nach heutigem Wissensstand – die Ergebnisse von ZeuS II stützen diese Aussage – die größten Potenziale zur Reduzierung der Herstellungskosten. Beide Aspekte sind im Hinblick auf die genannten Anwendungsfelder von vorrangiger Bedeutung.

Eine zweite, wesentliche Aufgabe bestand darin, nachzuweisen, dass eine Erhöhung von Leistung und Lebensdauer der SOFC bei gleichzeitiger Senkung der Kosten möglich ist. Im Vordergrund standen hierbei besonders die Beständigkeit des Anodenmaterials der SOFC-Zelle gegenüber abwechselnder Reduktion und Oxidation im Betrieb (Redox-Stabilität) sowie die Stabilität des gesamten Brennstoffzellenstapels (Stack) bei thermozyklischer Belastung (Wechsel von Aufheiz- und Abkühlphasen in rascher Folge).

Die Erfordernis der Redox-Stabilität begründet sich damit, dass im regulären Serienbetrieb ein Vordringen von Luftsauerstoff bis zur Anode - z.B. beim Abfahren des Systems - nicht ausgeschlossen werden kann (Oxidation des Anodenmaterials). Die Ausrüstung von marktfähigen Systemen (mobil oder stationär) mit Vorräten an Inert- und Formiergasen zur Vermeidung der Oxidation beim Abfahren ist alleine schon aufgrund der hohen systemtechnischen Komplexität und der damit verbundenen Kosten nicht praktikabel.

Auf der anderen Seite stellen die geforderte thermische Zyklrierbarkeit und die für die automobilen Anwendung erforderlichen kurzen Aufheizzeiten hohe Ansprüche an die verwendeten Materialien und Fügeverbindungen sowie die thermische Trägheit eines Stacks. Letztere ist direkt abhängig von der Masse des Stacks und daher durch den Einsatz von Leichtbaukonzepten am besten beeinflussbar.

1.2 Voraussetzungen, unter denen das Vorhaben durchgeführt wurde

Der heutige Weg der Stromerzeugung im Automobil – vom Kraftstoff über den Verbrennungsmotor und den Riementrieb bis hin zur mechanischen Energiewandlung im Generator – verlangt angesichts des wachsenden Strombedarfs für immer mehr elektrische Verbraucher im Automobil nach immer größeren Generatoren und komplizierten mechanischen Riemenantrieben, die sich ungünstig auf den Kraftstoffverbrauch des Automobils auswirken und den Bestrebungen der Automobilindustrie zur Verbrauchsabsenkung zuwiderlaufen. Der steigende Drehmomentanteil, der vom Verbrennungsmotor zum Antrieb des Generators bzw. auch der anderen Nebenaggregate aufgebracht werden muss, hat besonders bei niedrigen Motordrehzahlen deutlichen Einfluss auf Fahrdynamik, Komfort, Abgasemissionen und Verbrauch.

Die starke Zunahme des Strombedarfs ist vor allem darin begründet, dass sich Elektrizität als „edelste“ Form der Nutzenergie sehr einfach handhaben, regeln und steuern lässt. Für die Zukunft ist davon auszugehen, dass neben neuen Funktionen, wie die mit großem Einsatz vorangetriebene Hybridisierung von Fahrzeugen mit konventionellen Antrieben (Verbrennungsmotor plus elektrischer Antrieb), vor allem die Ablösung der heute in Fahrzeugen häufig verwendeten Energieübertragungsformen Mechanik, Hydraulik und Pneumatik, die sich zumeist noch ungünstiger auf den Kraftstoffverbrauch auswirken, durch bedarfsgerecht einsetzbare elektrische Systeme für einen weiteren Anstieg des elektrischen Energieverbrauchs verantwortlich sein wird.

Ein möglicher Schritt zur Verbesserung der Leistungsfähigkeit des Bordnetzes ist die Erhöhung der Bordnetzspannung. Der evolutionären Weiterentwicklung der vorhandenen Energieerzeugungs- und Speichersysteme, bestehend aus Generator und Batterie, sind jedoch technische und physikalische Grenzen gesetzt.

Die Brennstoffzelle hingegen bietet die Möglichkeit der direkten Umwandlung der im Kraftstoff gebundenen chemischen Energie in elektrische Energie. Bei der elektrochemischen Verbindung von Brenngas und Luft entsteht direkt Strom, ohne den bisher üblichen Umweg über einen thermodynamischen Prozess. Dabei ist die Kapazität dieses elektrochemischen Energiewandlers im Gegensatz zu einer Batterie unbeschränkt, solange aus einem Kraftstofftank chemische Energie entnommen werden kann.

Weitere Vorteile der Brennstoffzelle sind zum einen der wesentlich höhere Wirkungsgrad der Stromerzeugung im Vergleich zum herkömmlichen System „Motor – Generator – Batterie“ sowie die Möglichkeit, die Brennstoffzelle motorunabhängig zu betreiben und somit auch bei Stillstand des Motors eine batterieunabhängige Stromversorgung für Zusatzfunktionen wie z.B. eine Standklimatisierung des Fahrzeugs zu gewährleisten.

Der modulare Aufbau einer Brennstoffzellenbatterie ermöglicht es, sie optimal an die spezifischen Anforderungen zukünftiger Bordnetze bzgl. Spannung und Leistung anzupassen. Die gewünschte Bordnetzspannung wird durch entsprechende Anzahl der sandwichartig in Reihe geschalteten Einzelzellen, deren Nennspannung jeweils 0,7 V beträgt, festgelegt (Stack). Die elektrische Leistung einer Zelle variiert je nach Größe der aktiven Zellfläche und Höhe der spezifischen Stromdichte. Bei heute erreichbaren Dauerleistungen luftgekühlter Generatoren von 3 kW beträgt die erforderliche Zellfläche einer Brennstoffzellenbatterie unter der Annahme einer aktuell realisierbaren Leistungsdichte von 0,5 W/cm² etwa 0,6 m². Bei einer Auslegung des SOFC-Leichtbaustacks auf z.B. 60 Zellen entspricht dies einer aktiven Zellfläche pro Ebene von ca. 100 cm².

Eine unabdingbare Voraussetzung für den breiten Markteinsatz einer Brennstoffzellen-APU schon im nächsten Jahrzehnt ist die Möglichkeit der Verwendung von herkömmlichem Motorenkraftstoff. Die derzeit als Stromquelle für Elektrofahrzeuge favorisierte PEM-

Brennstoffzelle (**P**olymer **E**lectrolyte **M**embrane) ist hierfür nur begrenzt geeignet, da zu deren Betrieb Wasserstoff höchster Reinheit benötigt wird. BMW setzt daher die APU auf Basis der PEM-Brennstoffzelle nur in Flüssigwasserstoff-Fahrzeugen mit Verbrennungsmotor-Antrieb ein. Im Rahmen des „CleanEnergy“ Projektes von BMW wurden seit 1999 eine Reihe von Wasserstofffahrzeugen der 7er Reihe mit 5-kW-Einheiten des amerikanischen Spezialisten UTC Fuel Cells (United Technologies Corporation) umfangreich erprobt.

Bei der keramischen Brennstoffzelle (SOFC) genügt durch die geringe Empfindlichkeit der Zelle gegenüber Verunreinigungen ein einfacher POx-Reformer (**P**artielle **O**xidation) zur Aufbereitung des Motorenkraftstoffs aus. Der Transport der Sauerstoff-Ionen durch den Elektrolyten ermöglicht die katalytische Oxidation auf der Brenngas-Seite. Dadurch dient das im Synthesegas des Reformers enthaltene Kohlenmonoxid der SOFC neben Wasserstoff direkt zur Stromproduktion. Nach dem Reformierungsprozess von schwefelfreiem Motorenbenzin oder Dieselmotorenkraftstoff sind für die SOFC weitere Reinigungsschritte des Brenngases nicht erforderlich.

Die vergleichsweise hohe Arbeitstemperatur eines SOFC-Stacks von 650 bis 800°C ist zwar für den schnellen Kaltstart der APU aus thermodynamischen, thermomechanischen und werkstoffbedingten Gründen ein großer Nachteil, aus Gesichtspunkten des Wärmehaushalts und der Kühlung des Stacks in punkto Platzbedarf und Komplexität der Bauteile aber von Vorteil. Die bei der Reaktion an den Elektroden entstehende Wärme wird über die überschüssige Reaktionsluft, das Anodenabgas und Wärmestrahlung vollständig abgeführt. Externe Kühler und ein Schutz des Systems vor dem Einfrieren unter winterlichen Bedingungen sind überflüssig. Das Brennstoffzellen-System kann somit im Fahrzeug als autarkes Komplettsystem in einer wärmeisolierten Box integriert werden und ist nur über Medien- und Stromanschlüsse mit diesem verbunden.

1.3 Planung und Ablauf des Vorhabens

Das Verbundvorhaben ZeuS II wurde gegliedert in ein organisatorisches Arbeitspaket (AP 0000, Projektkoordination) und 10 fachliche Arbeitspakete (AP 1000 bis AP 10000).

Tabelle 1.3-1: Überblick über die einzelnen Arbeitspakete und die jeweils für deren Abarbeitung verantwortlichen Verbund- bzw. Forschungspartner.

Arbeitspaket	Thema	Verantw.
AP 0000	Projektkoordination	BMW
AP 0100	Fachliche Projektkoordination	BMW
AP 0200	Administrative Koordination	FZJ
AP 1000	Substrate	BMW
AP 1100	keramisches Substrat	FZJ
AP 1200	metallisches Substrat	BMW
AP 2000	Weiterentwicklung metallischer Bipolar-Kassetten	ElringKlinger
AP 3000	Weiterentwicklung CEA-Herstellungsverfahren	FZJ, DLR
AP 4000	Weiterentwicklung Dichtungen, Kontaktierung und Füge-technik	FZJ
AP 5000	Stackdesign inkl. thermomechanischer und strömungs-technischer Auslegung	FZJ
AP 6000	Entwicklung Stackaufbau-Verfahren, Herstellung von Testobjekten	BMW
AP 7000	Anforderungen des Stacks an das APU-System und vice versa	Liebherr
AP 8000	Aufbau und Betrieb von Einzelzellen und Stacks	FZJ
AP 9000	Dauerhaltbarkeit	FZJ
AP 10000	Qualitätsmanagement	BMW

Die Arbeitsschwerpunkte von BMW – in obiger Tabelle in Fettschrift dargestellt – lagen in der Koordination des Gesamtprojektes (AP 0000, AP 0100), der Entwicklung und Weiterentwicklung von Substraten (insbesondere Metallsubstrate für die VPS-Zelle) als Grundlage für SOFC-Zellen mit hoher spezifischer Leistungsdichte und Lebensdauer (AP 1000, AP 1200), der Entwicklung von Aufbau- und Fügeverfahren für SOFC-Stacks sowie der Herstellung von erprobungsfähigen Testobjekten (AP 6000) und dem übergeordneten Qualitätsmanagement als Querschnittsaufgabe über alle fachlichen Arbeiten (AP 10000).

Da die Weiterverfolgung der VPS-Zelle für die von BMW als OEM angestrebten Anwendungsfelder einer SOFC-APU für die Bordstromversorgung von Kraftfahrzeugen als nicht mehr zielführend betrachtet wurde, erfolgte ab Juli 2005 eine Umwidmung der für die Metallsubstratentwicklung eingeplanten Mittel (Eigen- und Fremdleistung) auf die Grundlagenent-

wicklung für die isolierende Abdichtung der einzelnen Stackebenen untereinander. Diese kostenneutrale Umwidmung wurde mit dem PTJ als zuständigem Projektträger für das Verbundvorhaben abgestimmt und von diesem genehmigt.

Eine ausführliche Darstellung der von BMW bearbeiteten Projektschwerpunkte und der erzielten Ergebnisse erfolgt in diesem Bericht unter Punkt II.1 (Eingehende Darstellung der Verwendung der Zuwendung und des erzielten Ergebnisses im Einzelnen...).

Die Forschungs- und Entwicklungsarbeiten für den Transfer der Ergebnisse auf die nächste, anwendungsnähere Stufe gliederten sich in die Schwerpunkte

- Weiterentwicklung der SOFC-Technologie mit Blick auf die Startzeit und die gravimetrische und volumetrische Leistungsdichte,
- Entwicklung und Erprobung massenfertigungs-gerechter Plasma-Sprühverfahren und Sinterkeramik-Verfahren (ab 07/2005 die isolierende Abdichtung),
- Entwicklung, Herstellung und Erprobung von thermisch zyklischen SOFC-Stack-Komponenten (und damit auch Stacks),
- Entwicklung, Herstellung und Erprobung von thermisch zyklischen, modularen SOFC-Stacks in Leichtbaustruktur mit 2- bis 30-Zellen,
- Absicherung der Dauerhaltbarkeit der Stacks, im Rahmen von ZeuS II allerdings beschränkt auf das sichere Erreichen von 5.000 bis 10.000 h Betriebszeit (bei maximal 15% Gesamt-Leistungseinbuße, d.h. 1,5 bis 3% Degradation auf 1.000 Betriebsstunden).

1.4 Wissenschaftlicher und technischer Stand, an den angeknüpft wurde

Stand der Technik und geleistete Vorarbeiten

Einsatz der SOFC-Brennstoffzelle als APU

Brennstoffzellen stellen seit längerem einen wesentlichen Forschungs- und Entwicklungsschwerpunkt im Bereich der rationellen Energienutzung dar. Sie werden sowohl für den mobilen Einsatz in Fahrzeugen als auch für die stationäre Stromerzeugung und zur portablen Geräteversorgung entwickelt.

Unter den verschiedenen Brennstoffzellen-Typen hält die Festoxid-Hochtemperatur-Brennstoffzelle, SOFC (Solid Oxide Fuel Cell), insofern eine Sonderstellung inne, als sie die höchsten elektrischen Wirkungsgrade (50 bis 60%) verspricht. Die hohe Betriebstemperatur (üblicherweise 800 bis 900°C) eröffnet dabei Möglichkeiten zur Kopplung von Prozessen (Kraft-Wärme-Kälte-Kopplung, Nachschaltung von Gas- und Dampfturbinen usw.) und damit für sehr hohe Gesamtwirkungsgrade bzw. für Synergien in der industriellen Anwendung und im Fahrzeugbereich.

Während die SOFC bislang hauptsächlich für den Einsatz im stationären Betrieb diskutiert wurde, gehen in jüngerer Zeit aufgrund des hohen elektrischen Wirkungsgrades, der reduzierten Anforderungen an die Reinheit des Brenngases und der gegenüber einer PEMFC wesent-

lich einfacheren, kompakteren, leichteren und preisgünstigeren Systemtechnik die Entwicklungsbestrebungen dahin, die SOFC im mobilen Bereich und hier insbesondere in der Bordstromversorgung von Fahrzeugen einzusetzen (Auxiliary Power Unit, APU). Dabei ist dieser elektrochemische Energiewandler im Gegensatz zu einer Batterie in der Kapazität unbeschränkt, solange Energie aus einem Kraftstofftank bezogen werden kann. Die SOFC lässt sich in baugleicher Form sowohl mit Reformat aus Benzin, Diesel und Erdgas, als auch direkt mit Wasserstoff betreiben. Dies ist in den nächsten Jahrzehnten ein beträchtlicher wirtschaftlicher Vorteil.

Vorhaben ZeuS

Im Vorhaben ZeuS („Zellen und Stacks“), das vom BMWi im Zeitraum 2000 bis 2002 unterstützt wurde, arbeiteten das FZJ zusammen mit DLR und FhG IKTS an einem Technologievergleich von Zellen und Stacks unterschiedlicher Herstellung. Ziel war es, einerseits die festgelegten Meilensteine für Zell- und Stack-Leistungsdaten auf dem Hintergrund eines Qualitätssicherungssystems für die Komponenten zu erreichen, andererseits die Voraussetzungen zur Auswahl der Herstellungstechnologie für den 5-kW-Stack des z.T. auf ZeuS aufbauenden EU-Projektes „ProCon“ (Proof of Concept) zu schaffen.

Mit Ende des Projektes ZeuS im Dezember 2002 bzw. Juni 2003 (FZJ) verfügten die bisherigen Partner über die notwendigen Kenntnisse, um die in ZeuS eingeschlagenen Entwicklungslinien evaluieren und daraus Schlüsse auf zukünftig zu verfolgende Ziele treffen zu können.

Vorarbeiten BMW

Die von BMW in den Vorjahren vor Zeus II finanziell eigenständig getragene Vorentwicklung eines Konzeptes für einen SOFC-Leichtbaustack ergab sehr innovative und viel versprechende Ergebnisse zu völlig neuen Ansätzen in der Energieversorgung mobiler Systeme. Dabei wurde unter Verwendung der von DLR und FZJ bisher verfolgten Entwicklungen im Hinblick auf den Wärmehaushalt und die Produktionskosten ein neuartiges Konzept umgesetzt und erprobt. Für diese Arbeiten wurde ein Konsortium aus Industriefirmen und dem DLR organisiert. Es zeigte sich, dass die materialtechnischen Grundlagenprobleme der SOFC ohne eine enge Kooperation mit den Großforschungseinrichtungen nicht gelöst werden konnten. Die Vorkenntnisse der Industriepartner in Bezug auf die grundlegenden Problemstellungen der Leichtbau-SOFC konnten in das Verbundprojekt ZeuS II gewinnbringend eingebracht werden.

Für eine sinnvolle Industrialisierung des Grundlagen-Know-hows von DLR und FZJ sind somit gute Voraussetzungen geschaffen. Beide Forschungsgruppen sind zur Darstellung einer deutschen Leichtbau-SOFC unabdingbare Partner. Die im Rahmen von Zeus II geschlossene Kooperation hatte zum Ziel, die zeitkongruenten Zuarbeiten der Forschung direkt in industrialisierungsfähige Bauteile und Komponenten umzusetzen.

Zu Grunde liegende Veröffentlichungen und wissenschaftliche Arbeiten

Materialwissenschaften

- [1] F Boroomand, E Wessel, H Bausinger, K Hilpert: Correlation between Defect Chemistry and Expansion during Reduction of Doped LaCrO_3 Interconnects for SOFC, *Solid State Ionics*, 129 (2000), 251 – 258.
- [2] P Geasee, R Conradt, T Schwickert, U Diekmann: Glass from the base system RO-R2O3-SiO_2 as sealant of high chromium steel components in the planar SOFC, *Int Symp Ceramic Materials and Components for Engineers*, Goslar, 19.-21.6.2000
- [3] J. Huber; and J. Ruska: Keramische Substrate: Eigenschaften und Zuverlässigkeit. Symposium Langzeitverhalten von Funktionskeramiken; Dresden 22/23. Mai (1997).
- [4] W Kuncewicz-Kupczyk, D Kobertz, M Miller, L Singheiser, K Hilpert: Vaporization of Sr- and Mg-doped lanthanum gallate and implications for solid oxide fuel cells, *J. Electrochem. Soc. Journal*, 148 (6): E276-E281 June 2001
- [5] F Meschke, F J Dias, F Tietz: Porous Ni/TiO_2 Substrates for Planar Solid Oxide Fuel Cell Applications, *J Mater Sci* 36 (2001) 5719-5728
- [6] W.J. Quadackers, L. Singheiser: Practical Aspects of the Reactive Element Effect, *Materials Science Forum*, Vols. 369-372 (2001), 77-92
- [7] W J Quadackers, J Piron-Abellan, V Shemet, L Singheiser: Metallic Materials for Interconnects in Solid Oxide Fuel Cell Systems, 3rd International Workshop on Life Cycle Issues in Advanced Energy Systems, 9-12 June 2002, Woburn, United Kingdom, Proceedings to be published in *Materials at High Temperatures*, in press
- [8] T Schwickert, P Geasee, A Janke, U Diekmann, R Conradt: Electrically Insulating High-Temperature Joints for Ferritic Chromium Steel, *Int. Brazing and Soldering Conference*, Albuquerque (NM) 2.-5. 4.2000
- [9] T Schwickert, R Sievering, P Geasee, R Conradt: Glass-ceramic materials as sealants for SOFC applications, *4th Materialwissenschaft und Werkstofftechnik*, 33 (2002), 6, S. 363-366
- [10] V Shemet, A K Tyagi, J S Becker, P Lersch, L Singheiser, W J Quadackers: The formation of protective alumina-based scales during high-temperature air oxidation of gamma-TiAl alloys, *Oxidation of Metals* 54 (3-4): 211-235 OCT 2000
- [11] D Simwonis, F Tietz, D Stöver: Nickel coarsening in annealed Ni/8YSZ anode substrates for solid oxide fuel cells, *Solid State Ionics* 132 (2000), 241-251
- [12] D Stolten, W Schäfer: Oxidkeramische Brennstoffzellen; *Technische Keramische Werkstoffe*, Hrsg.: J. Kriegesmann, Köln, Ergänzungssammlung (1993), Kap. 8.5.2.0, 1-55
- [13] F Tietz, I Arul Raj, W Jungen, D Stöver: High-Temperature Superconductor Materials for Contact Layers in Solid Oxide Fuel Cells – Sintering Behaviour and Physical Properties at Operating Temperature, *Acta Materialica*, Vol. 49 (2001), 803-810

Plasmatechnologie

- [14] E. Bouyer, M. Müller, G. Schiller, Thermal Plasma Synthesis of Ceramic Materials from Liquid Precursors, Proc. 15th International Symposium on Plasma Chemistry, Vol. I, 296-302 (2001)
- [15] T. Franco, R. Henne, M. Lang, G. Schiller, P. Szabo, Novel Metallic Substrate Materials for Plasma Sprayed Thin-Film SOFC; Proc: 5th European SOFC Forum, Lucerne, Switzerland, Vol. 2, 647-654 (2002)
- [16] R. Henne, M. Lang, M. Müller, R. Ruckdäschel, G. Schiller, Plasma Deposition Technology for Development and Production of High Temperature Fuel Cells (SOFC), Proc. 10th International Ceramics Congress, CIMTEC 2002, Florence, Italy (2002)
- [17] R. Henne, M. Lang, M. Müller, G. Schiller, Thermal Plasma Deposition Technologies for Producing Advanced High Temperature Fuel Cells of SOFC Type, Czechoslovak J. Phys., 52, (2002)
- [18] M. Müller, E. Bouyer, M. v. Bradke, D. Branston, R. Henne, G. Lins, G. Schiller, G. Verleger, Steuerung von Mikrostruktur, Phasenbestand und Dotierung beim TPCVD oxidischer Schichten für Festelektrolytbrennstoffzellen, IX. Workshop Plasmatechnik, 21-22.6.2001, Ilmenau (2001)
- [19] M. Müller, E. Bouyer, M. v. Bradke, D. W. Branston, R. B. Heimann, R. Henne, G. Lins, G. Schiller, Thermal Induction Plasma Processes for the Synthesis of SOFC Materials, Materialwissenschaft und Werkstofftechnik, WILEY VCH, 33(6), 322-330 (2002)
- [20] Schiller, G., Franco, T., Henne, R., Lang, M., Ruckdäschel, R., Otschik, P., Eichler, K.: Current Status of Metallic Substrate Supported Thin-Film SOFC at DLR Stuttgart; SOFC VII, The Electrochemical Society, Pennington, NJ, Proc. Volume 2001 – 16, 885 – 894 (2001)
- [21] G. Schiller, R. Henne, M. Lang, M. Müller, R. Ruckdäschel, DC and RF Plasma Processes for the Fabrication of Solid Oxide Fuel Cell Components, Proc. 15th International Symposium on Plasma Chemistry, Orléans, France, Vol. VI, 2655-2660 (2001)
- [22] G. Schiller, E. Bouyer, M. v. Bradke, R. Henne, M. Müller, Synthesis of Ceramic Coatings by Injection Plasma Processes, Surface Engineering, EUROMAT, Vol. 11, 300-305 (2000)
- [23] G. Schiller, R. Henne, R. Ruckdäschel, Vacuum Plasma Sprayed Protective Layers for Solid Oxide Fuel Cell Application, J. Adv. Materials, 32(1), 3-8 (2000)

Fertigungstechnologien

- [24] H P Buchkremer, U Diekmann, D Stöver: Components Manufacturing and Stack Integration of an Anode Supported Planar SOFC System. Proceedings 2nd European SOFC Forum, Oslo,
- [25] ed B Thorstensen, The European Solid Oxide Fuel Cell Forum, Oberrohrdorf, Switzerland, 1996, 221-228
- [26] H P Buchkremer, H Nelles, D Stöver: Verfahren zur Herstellung poröser Formkörper aus Metall, Keramik oder Kompositwerkstoffen, DE 197 26 961 (26.11.1998)
- [27] J. Ernst and J. Ruska: Herstellung von Bipolarplatten aus Lanthanchromit. Abschlußbericht Cerapower 2 (BMBF 0329517B) (1996).
- [28] J. Ernst; C. P. Kluge; and J. Ruska: Tape Casting Technology: The Path from Material Recipèe to the Final Tape Product. Materials Week ; Munich; 01-04.Oct. (2001).

- [29] R. Henne, G. Schiller, R. Ruckdäschel, M. Lang, M. Müller, DC- and RF Deposition Processes, Tools for the Production of Solid Oxide Fuel Cells, Proc. 14th Intern. Symposium on Plasma Chemistry, Prague, Vol. IV, 1971-1974 (1999)
- [30] R. Henne, M. Lang, M. Müller, R. Ruckdäschel, G. Schiller, Manufacturing of Solid Oxide Fuel Cells – A challenge for DC and RF Plasma Deposition Processes, Heat and Mass Transfer under Plasma Conditions, Annuals of the New York Academy of Sciences, Vol. 891, 124-136 (1999)
- [31] M. Kurbjuhn; J. Ernst; J. Ruska; D. Stolten; and W. Schäfer: Ceramic SOFC Interconnector: Long Term Stability and Cost Effective Manufacturing. Proceedings Vol 97-40 The Electrochemical Society, Inc. Proceedings of the fifth international Symposium on Solid Oxide Fuel Cells (SOFC-V) , pp 1316 - 1317 (1997).
- [32] Lang, M., Henne, R., Metzger, P., Schiller, G.: Vacuum Plasma Spraying of Thin-Film Planar Solid Oxide Fuel Cells. Development Status at DLR Stuttgart, Fifth European SOFC Forum, Lucerne, Switzerland, Vol.1, 10 – 17 (2002)
- [33] W Lehrheuer: Schweißtechnik im nächsten Jahrtausend – ein Ausblick auf die Entwicklung; Jahrbuch Schweißtechnik 2000, DVS-Verlag GmbH, Düsseldorf 1999
- [34] Malzbender, J.; Steinbrech, R.W.: Test to Determine the Interfacial Fracture Energy of the SOFC Components. Proc. 5th European SOFC Forum, 1.-5.7.2001, Luzern, Schweiz, ed. by J. Huijsmans, Vol.2., p. 1091-1098
- [35] J. Ruska and A. Thimm: Improvement of Product Quality and Robust Manufacturing Processes. International Ceramic [Issue 1] pp. 72 – 75 (1998).
- [36] J. Ruska und J. Ernst: Herstelltechnik von SOFC-Komponenten. Abschlußbericht Cera-power 3 (BMBF 0329699) (1999).
- [37] J. Ruska; and J. Ernst: Cost-effective Manufacturing Process for Thin Tape-cast SOFC Electrolyte Substrates. Proceedings Vol 2 : Fourth European Solid Oxide Fuel Cell Forum ; Lucerne /Switzerland 10.-14. July 2000; pp. 803 – 806.
- [38] J. Ruska , K. Exel und J. Schulz-Harder: Dünne ZTA-Substrate für Leistungsmodule (DCB/AMB). Projekt NMT-BMBF Nr B 14071, Abschlussbericht Oktober 2001.
- [39] G. Schiller, R. Henne, M. Lang, S. Schaper, Development of Metallic Substrate Supported Thin-Film SOFC by Applying Plasma Spray Techniques, Proc. 6th International Symposium on Solid Oxide Fuel Cells (SOFC-VI), Honolulu, Hawaii, 893-903 (1999)
- [40] R W Steinbrech, F Meschke: In-situ observation of assembling processes in SOFC stacks, Proc. of the 6th Intern. Symp. on Solid Oxide Fuel Cells, eds S C Singhal and M Dokiya, The Electrochemical Soc, Inc, Pennington, NJ, USA; Vol. 99-19 (1999) 1047
- [41] D Stöver, H P Buchkremer, F Tietz, N H Menzler: Trends in processing of SOFC components, 5th European Solid Oxide Fuel Cell Forum, 1.-5. July 2002, Lucerne, Switzerland, edited by Joep Huijsmans, Volume 1, 1-5
- [42] F Tietz, H P Buchkremer, D Stöver: Components Manufacturing for Solid Oxide Fuel Cells. Solid State Ionics, (2003) in press

Korrosionsphänomene

- [43] C Gindorf, L Singheiser, K Hilpert: Determination of Chromium Vaporization from Fe,Cr base Alloys Used as Interconnect in Fuel Cells (SOFC), steel research, 72 (2001) 528 – 533

- [44] W Kunczewicz-Kupczyk, D Kobertz, M Müller, C Chatillon, L Singheiser, K Hilpert: Vaporization Studies of the $\text{La}_2\text{O}_3 - \text{Ga}_2\text{O}_3$ System, *J. Am. Ceram. Soc.* 85 (2002) 2299-2305
- [45] J Piron-Abellan, F Tietz, V Shemet, T Ladwein, W J Quadackers, L Singheiser: Long-term Oxidation Behaviour and Compatibility with Contact Materials of Newly Developed Ferritic Interconnector Steel, 5th European SOFC Forum, Lucerne, 2002, to be published
- [46] L Singheiser: Hochtemperaturkorrosion durch Salzschnmelzen, Egon Kunze (Editor) in "Korrosion und Korrosionsschutz, Wiley-VCH, Band 1, 543-572
- [47] Stackdesign und -fertigung
- [48] L Blum, L G J de Haart, I C Vinke, D Stolten, H P Buchkremer, F Tietz, G Blaß, D Stöver,
- [49] J Rimmel, A Cramer, R Sievering: Planar anode substrate type SOFC kW-class stack development. Proceedings Fifth European SOFC Forum, ed. J Huijsmans, 2002, ISBN 3 905592 10 X, Vol. 2, 784-790
- [50] L G J de Haart, I C Vinke, A Janke, H Ringel, F Tietz: New Developments in Stack Technology for Anode Substrate Based SOFC. Proceedings 7th Int. Symp. Solid Oxide Fuel Cells (SOFC-VII), Eds. H Yokokawa, S C Singhal, The Electrochemical Society, Pennington, NJ (2001), 111-119
- [51] 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, Proc. 7th International Symposium on Solid Oxide Fuel Cells (SOFC-VII), Tsukuba, Japan, 885-894 (2001)
- [52] R Sievering: Stackfertigung und Assemblierung; Jülich 20.-22.3.2002, Deutsche Gesellschaft für Materialkunde
- [53] D. Stolten: Abschlußbericht Band 2 (Unterauftragnehmer) Cerapower Phase 2 (BMBF 0329517B) (1996).
- [54] D. Stolten; R. Späh; and R. Schramm: Status of SOFC Development at Daimler Benz / Dornier. Proceedings Vol 97-40 The Electrochemical Society, Inc. Proceedings of the fifth international Symposium on Solid Oxide Fuel Cells (SOFC-V) , pp 88 – 93 (1997).
- [55] P. Szabo, T. Franco, R. Henne, E. Hubig, M. Lang, R. Ruckdäschel, G. Schiller, Design and Materials for Metallic Housings in the SOFC-Spray Concept at DLR, Proc. Materials Week, Munich (2001)

Elektrochemische Charakterisierung von VPS-SOFC

- [56] M. Lang, T. Franco, G. Schiller, N. Wagner, Electrochemical Characterization of Vacuum Plasma Sprayed Thin-Film Solid Oxide Fuel Cells for Reduced Operating Temperature, *J. Appl. Electrochemistry*, 32, 871-879, (2002)
- [57] M. Lang. R. Henne, P. Metzger, G. Schiller, Vacuum Plasma Spraying of Thin-Film Planar Solid Oxide Fuel Cells – Development Status at DLR Stuttgart, Proc. 5th European SOFC Forum, Lucerne, Switzerland, Vol. 1, 10-17 (2002)
- [58] M. Lang, R. Henne, S. Schaper, G. Schiller, Development and Characterization of Vacuum Plasma Sprayed Thin-Film Solid Oxide Fuel Cells, *J. Thermal Spray Techn.*, 10(4), 618-625 (2001)

- [59] M. Lang, T. Franco, R. Henne, S. Schaper, G. Schiller, Characterisation of Plasma Sprayed Thin-Film SOFC for Reduced Operating Temperatures, Proc. 4th European SOFC Forum, Lucerne, Switzerland, Vol. 1, 231-240 (2000)
- [60] G. Schiller, T. Franco, R. Henne, M. Lang, R. Ruckdäschel, P. Szabo, O. Finkenwirth, B. Kuhn, F.-J. Wetzel, Metallic Substrate Supported Thin-Film SOFC for Reduced Operating Temperature, 2002 Fuel Cell Seminar, Palm Springs, USA, 442-445 (2002)

Modellierung

- [61] D Stolten, D Froning, L G J de Haart: Modelling of Planar Anode Supported Thin Layer SOFC Stacks; Proc. 4th European Solid Oxide Fuel Cell Forum, Ed.: A.J. McEvoy, 10.-14.07.2000, Lucerne, Vol. 1, 347-354

Markteinführung und Infrastruktur

- [62] R Steinberger-Wilckens: Wasserstoff – Grundlage für schadstofffreien Fahrzeugverkehr. GWF Gas Erdgas, 142 (2001), Nr. 7.
- [63] R Steinberger-Wilckens: Not Cost Minimisation But Added Value Maximisation, GEE Conference Market Challenges of Fuel Cell Commercialisation, Berlin, 12.-13.09.02 (to be published in Intl. J. of Hydrogen Energy)

Qualitätssicherung

- [64] W. Eversheim; J. Ruska; A. Thimm; M. Wengler: Entwicklung einer ganzheitlichen Qualitätsmanagement-Methode für die Keramikherstellung. Keram. Zeitschrift 47/3 S 181 – 184 (1995).
- [65] J. Ruska; A. Thimm; U. von Haake und M. Wengler: Entwicklung einer Methodik für die Qualitätssicherung und Prozessbeherrschung in der Keramik. BMBF Projekt 03M2081-4, Abschlussbericht März 1995.
- [66] J. Ruska: Qualitätssicherung von keramischen Substraten für die Elektronik. Symposium Qualitätssicherung und Zuverlässigkeit elektrokeramischer Bauteile, Dresden 22/23. Mai (2001).

Verwendete Fremdliteratur

Fertigungstechnologie

- [67] M. Shimomura; N. Aikawa; K. Hata; and T. Satake: Cost Efficient Manufacturing Process for Thin SOFC Electrolytes. Proceedings Vol 1 : Fifth European Solid Oxide Fuel Cell Forum ; Lucerne /Switzerland 1.-5. July 2002; pp. 98 – 102.

Qualitätssicherung

- [68] QS 9000: Advanced Product Quality Planning (APQP) ; Reference Handbook Februar 1995 Chrysler Corporation, Ford Motor Company, General Motors Corporation , Deutsche Ausgabe 1999
- [69] QS 9000: Production Part Approval Process (PPAP) ; Reference Manual Sept. 1999 Chrysler Corporation, Ford Motor Company, General Motors Corporation , Deutsche Ausgabe 2000

[70] QS 9000: Potential Failure Mode and Effects Analysis (FMEA) ; Reference Manual July 2001 Chrysler Corporation, Ford Motor Company, General Motors Corporation , Deutsche Ausgabe 2001

1.5 Zusammenarbeit mit anderen Stellen

Das Verbundvorhaben ZeuS II wurde von einem Konsortium aus Industrie- und Forschungspartnern durchgeführt, das die Kompetenzen aus der industriellen Massenfertigung, der spezialisierten Materialentwicklung und der Anwendung in idealer Weise bündelt.

Auftragnehmer der Forschungsdienstleistungen waren das Forschungszentrum Jülich (FZJ) und die Deutsches Zentrum für Luft und Raumfahrt (DLR).

Industrielle Partner waren für

- Materialien für Zellen/Zellherstellung: H.C. Starck und CeramTec
- Stackdesign und –aufbau, Stack-Komponenten: ElringKlinger
- Stahlerzeugung und Halbzeuherstellung aus hochlegierten Sonderedelstählen: ThyssenKrupp VDM
- metallische Stack-Komponenten: Rhodius und GKN
- Anwendung: BMW und Liebherr

BMW hat das Gesamtvorhaben koordiniert und laufend alle Entwicklungsergebnisse und Komponenten in eigenen Fertigungsanlagen für Stacks und in APU-Prüfständen evaluiert und verifiziert.

Gemeinsam mit Liebherr wurde seitens BMW mit eigenem Personal konzentriert an der Lösungsfindung und deren Umsetzung gearbeitet und dafür gesorgt, dass die übergeordneten Anforderungen, die aus den unterschiedlichen anwenderspezifischen Betriebsweisen eines APU-Systems an den Leichtbau-Stack gestellt werden, konsequent umgesetzt wurden. Dazu wurden auch die Kenntnisse in der kostenbewussten Planung von Herstellungsprozessen eingebracht.

Die anderen Industriepartner sollten sich bereits in der Vorentwicklungsphase intensiv in ihre spätere Rolle als Materiallieferanten oder als Zulieferer der jeweiligen Komponenten einarbeiten. Sie wurden bei ihren Lösungsfindungsprozessen von den beauftragten Forschungsinstituten direkt unterstützt.

Die potentiellen Lieferanten für SOFC-Zellen und Kassetten bzw. Stacks, CeramTec und ElringKlinger, bearbeiteten weitgehend selbstständig ihre Teilaufgaben. Hieraus ergab sich eine Gesamtschau der in der Industrialisierung zu erwartenden Problemstellungen inklusive der vollen Korrekturmöglichkeit in allen Produktionsschritten und dem Know-how im wissenschaftlichen Bereich, diese Probleme von der Werkstoff- und Verfahrensseite zu lösen.

Die Forschungspartner FZJ und DLR konzentrierten sich innerhalb ihrer Aufgabenpakete auf die Erforschung der Ursachen von noch unbefriedigenden Produkteigenschaften und die Ableitung von Lösungsansätzen hierfür. Insbesondere betraf dies Material- und Design-Fragen, die durch Adaption des ZeuS II Designs an optimierte Fertigungsprozesse entstanden.

Sie wurden bei den Umsetzungsaufgaben in reale Systeme und deren Komponenten von den Industriepartnern unterstützt. Hieraus ergaben sich für das DLR und das FZJ langfristige Per-

spektiven zur Verfeinerung der SOFC-Technologie im Hinblick auf Leistungsdichte, thermische Zyklierbarkeit, Variantenentwicklung usw. sowie auch zur Rück-Transferierung der Ergebnisse für die Umsetzung in stationären SOFC-Anwendungen.

2. Eingehende Darstellung

2.1 Verwendung der Zuwendung und des erzielten Ergebnisses im Einzelnen, mit Gegenüberstellung der vorgegebenen Ziele

AP 0100 Fachliche Projektkoordination

Leitung: BMW

Aufgabe:

Die einzelnen Arbeitspakete aller Partner müssen unter Vorgaben von BMW und LIEBHERR zu einem System-Stack zusammengeführt werden, der den automobilen, flugzeug- und baumaschinentypischen Anforderungen Rechnung trägt.

Zur Erstellung der Lastenhefte, der geometrischen, strömungstechnischen, wärmetechnischen und reaktionskinetischen Auslegung sind erhebliche Aufwendungen zu bewältigen. Die zugehörigen Arbeitsabläufe sind von BMW zu koordinieren.

BMW übernimmt alle übergeordneten produktions- und erprobungstechnischen Aufgaben und damit die Zusammenführung des jeweils aktuellen Stands der Technik aller Komponenten. Letztlich ist BMW für die Kompatibilität aller Stackbauteile zum späteren APU-System verantwortlich.

Für die Steuerung des Gesamtprojektes wurde folgende Struktur geschaffen (siehe Abb.0100-1):

Ein Steuerkreis besetzt mit den Entscheidungsträgern der beteiligten Industriefirmen tagt halbjährlich und im Bedarfsfall außerordentlich. In der Regel sind die Entscheidungsträger der Forschungsinstitute ebenfalls anwesend. Vorsitz und Gesamtprojektleitung unterliegt Herrn Dr. Wetzel von BMW.

Der Steuerkreis beschließt über die Ausrichtung der Projekt-Schwerpunkte und alle, bilaterale Absprachen übersteigende Fragestellungen. Er gibt ferner die Ziele vor, verfolgt die Zielerreichung und greift bei Zielabweichungen ggf. korrigierend ein.

Dem Steuerkreis berichten die Leiter der Arbeitsgruppen. Die Arbeitsgruppen treffen sich quartalsweise, im Bedarfsfall auch öfter. In Ihnen werden die fachspezifischen Themen bearbeitet, Arbeitspläne und Maßnahmen detailliert abgestimmt und die erarbeiteten Ergebnisse ausgewertet. Die Teilnahme an den Arbeitsgruppen steht jedem Projektmitglied offen, ist aber nur für die Auftraggeber und Auftragnehmer der jeweiligen Arbeitspakete bindend. Die Arbeitsgruppen werden überwiegend von BMW Mitarbeitern geleitet.

Dem Projektkreis kommt die Aufgabe zu, die einzelnen Arbeitsgruppen effektiv miteinander zu vernetzen. Konkret bedeutet dies, dass Arbeitsaufträge von einer Gruppe zur nächsten delegiert werden können und umgekehrt Ergebnisse, die auf Vorarbeiten fußen, auch wieder an die vorgelagerten Bearbeiter zurückfließen. Ferner sind Arbeitsgruppen-übergreifende Themen abzustimmen, wie z.B. die Definition von einheitlichen Messbedingungen. Der Projektkreis wird von den Arbeitsgruppenleitern und im Bedarfsfall von Fachkräften aus den Arbeitsgruppen besetzt.

Die Arbeitsgruppenstruktur wurde im Verlaufe des Projektes den praktischen Erfordernissen mehrmals angepasst, um die Projektsteuerung auf Arbeitsbasis zu optimieren. Dies wird an der Gegenüberstellung der Projektstrukturen von Projektstart (Abb. 0100-1) und 12/2004 (Abb. 0100-2) deutlich. So wurden die Arbeitsgruppe deutlicher nach den beiden verfolgten Brennstoffzellentechnologien aufgeteilt, da sich im Projektverlauf herausgestellt hat, dass die beiden Fertigungsverfahren zur Herstellung von Brennstoffzellenstacks auf Basis von gesinterten und plasmagespritzten Zellen zu wenige gemeinsame Themen hatte.

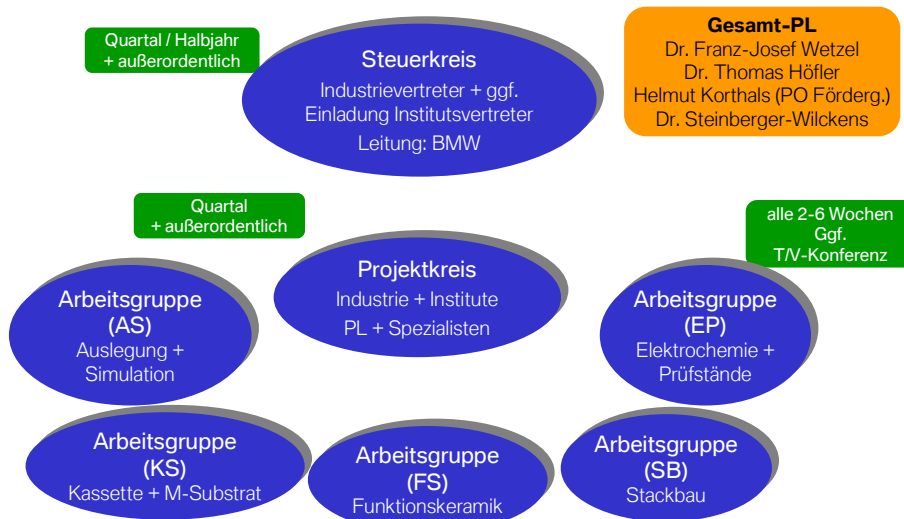


Abb. 0100-1: Projektstruktur ZeuSII, Stand 2004

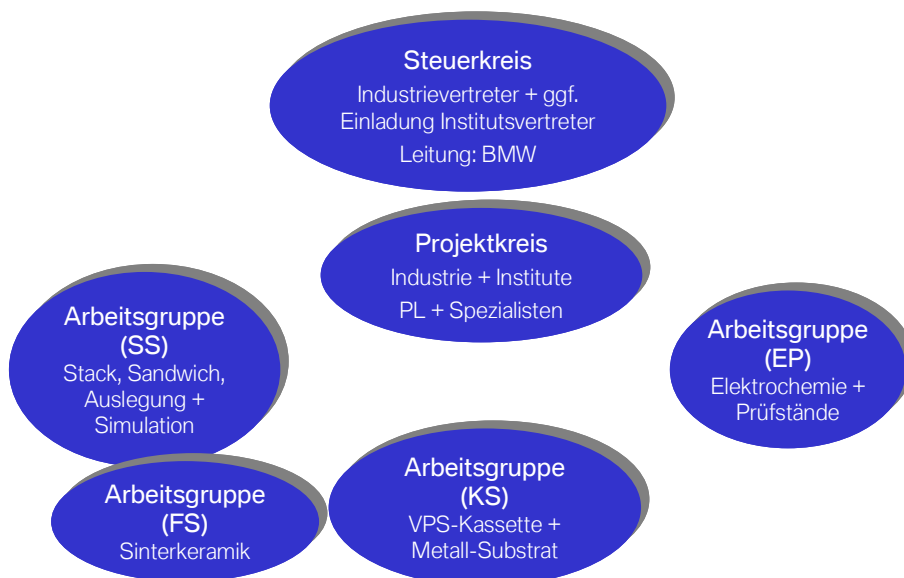


Abb. 0100-2: Projektstruktur ZeuSII, Stand 12/2005

Die Verantwortungsbereiche der Projektpartner wurden entsprechend ihrer Kompetenzen oder Lieferumfänge aufgeteilt. Diese Zuordnung ist grafisch in Abb. 0100-3 dargestellt.

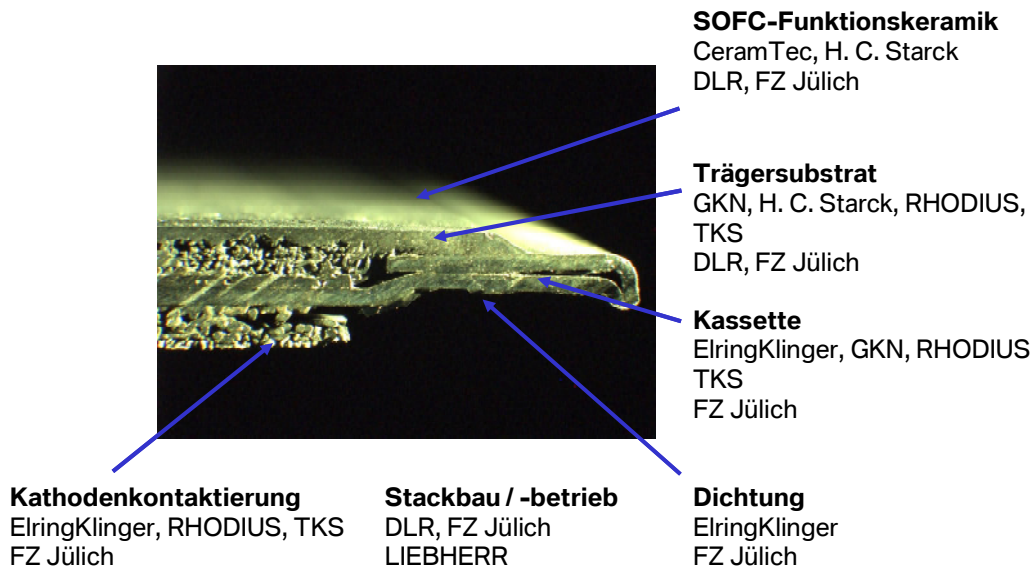


Abb. 0100-3: Schnittbild einer Brennstoffzellenebene mit Zuordnung der verantwortlichen Projektpartner.

Die Beauftragungsstruktur der beiden Brennstoffzellen-Anwender im Projekt, BMW und Liebherr, ist in nachfolgender Abb. 0100-4 dargestellt. Während die Beauftragung des FZJ ausschließlich über BMW erfolgt, wird das DLR von BMW und Liebherr gemeinsam beauftragt. Die Abstimmung der Auftragsumfänge, auch gegenüber den anderen Projektpartnern, erfolgt bilateral zwischen BMW und Liebherr.

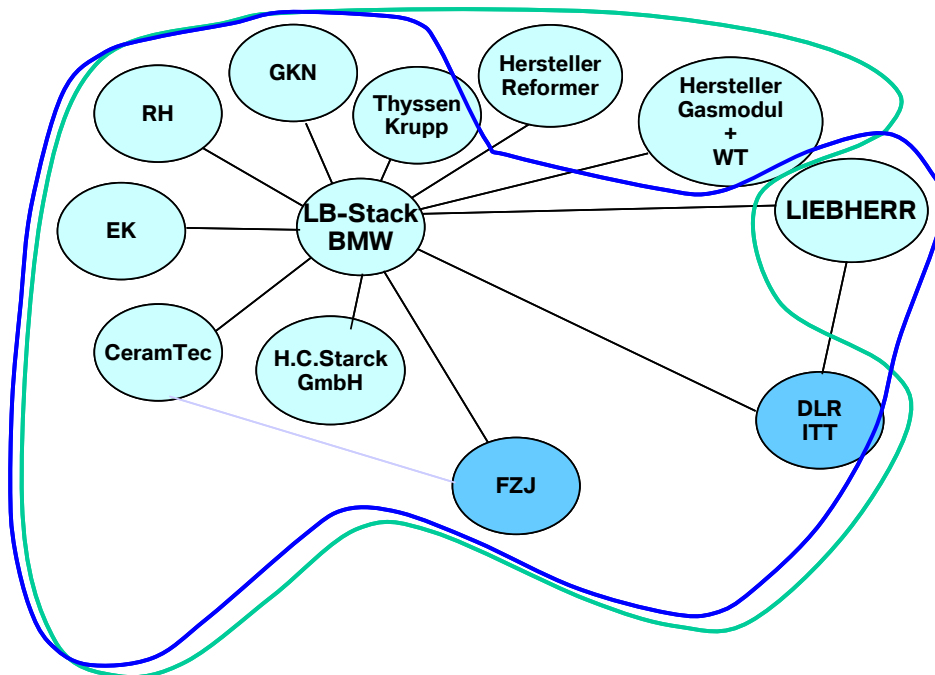


Abb. 0100-4: Beauftragungsstruktur der Systemanwender BMW und Liebherr im Projekt.

Zur Darstellung eines APU-Gesamtsystems sind neben dem in ZeuSII entwickelten Brennstoffzellenstack noch eine Vielzahl von Nebenkomponten (engl.: Ballance of Plant, BoP) notwendig (z.B. Wärmeübertrager, Kraftstoffreformer, Regelung, Hochtemperatur-Isolation, etc.). Die Entwicklung dieser Komponenten wird von BMW außerhalb von ZeuSII verantwortet. Es erfolgt aber unmittelbar eine von BMW gesteuerte Informationsfluss aus der Entwicklung der BoP in das Projekt. Dies betrifft vor allem Daten zur Reformat-

Zusammensetzung während des Betriebs und des Anfahr- und Abfahr-Vorgangs, den Aufheizzeiten des Systems und Elektrischen Lastzyklen.

Diese Informationen sind notwendig zur Festlegung von Versuchsbedingungen zur Erprobung von Zellen und Stacks und für Korrosionsuntersuchungen.

Um der Vielzahl an Beteiligten im Projekt und der Ausrichtung der Arbeitsgruppen eine gemeinsame Zielsetzung zu geben wurden die große Anzahl der in den Arbeitspunkten gestellten Aufgaben auf wenige wesentliche Zielkriterien zusammengefasst (Abb. 0100-5). So wurden seitens BMW für einen Zwischenmeilenstein im November 2005 die Zielkriterien für Startzeit, Leistung, Zyklenfestigkeit, Lebensdauer, Leistungsdichte, Druckverlust und Brenngasausnutzung vorgegeben. Aufgabe der Partner war es zum einen daraus realistische Halbjahres-Ziele abzuleiten und zum anderen die benannten Ziele genauer zu definieren, z.B. hinsichtlich der anzuwendenden Versuchs- und Messmethoden, der Messbedingungen und einzuhaltenden Randbedingungen.

Endziel des Projektes war es dann, die für die Stacks- und Stackkomponenten bis Ende 2005 angestrebten Ziele auch in einem Systemprüfstand in Kombination mit den anderen Systemkomponenten darzustellen und so Aussagen über die Leistungsfähigkeit der Entwicklungen im Einsatz mit realem Benzin- oder Diesel-Reformat und realen Last- und Thermozyklen zu gewinnen.

	Juni 2004	November 2004	Mai 2005	November 2005
Startzeit				< 5 min. 30 % NL
Leistung @ 0,7 V				> 500 mW/cm ²
Zyklen				100 Redox 100 Thermo 20 % Degradation
Lebensdauer				2000 h < 10 % Degradation
Leistungsdichte				< 4 kg/kW < 1 L/kW
Druckverlust Kassette				< 20 mbar Kathode < 15 mbar Anode
Brenngasnutzung				> 60 %

Abb. 0100-5: Projektziele und Meilensteintermine.

Um den durch die Komplexität des Projektes notwendigen Informations- und Datenaustausch realisieren zu können wurde seitens BMW für ZeuSII im Werkseigenen Global Information System eine Verzeichnisstruktur angelegt, die jedem berechtigten Projektleiter oder Sachbearbeiter die den Austausch von großen Datenmengen erlaubt. Hier werden neben Besprechungsprotokollen aus den Gruppen- und Steuerkreissitzungen auch Ergebnisberichte und Austauschdaten abgelegt.

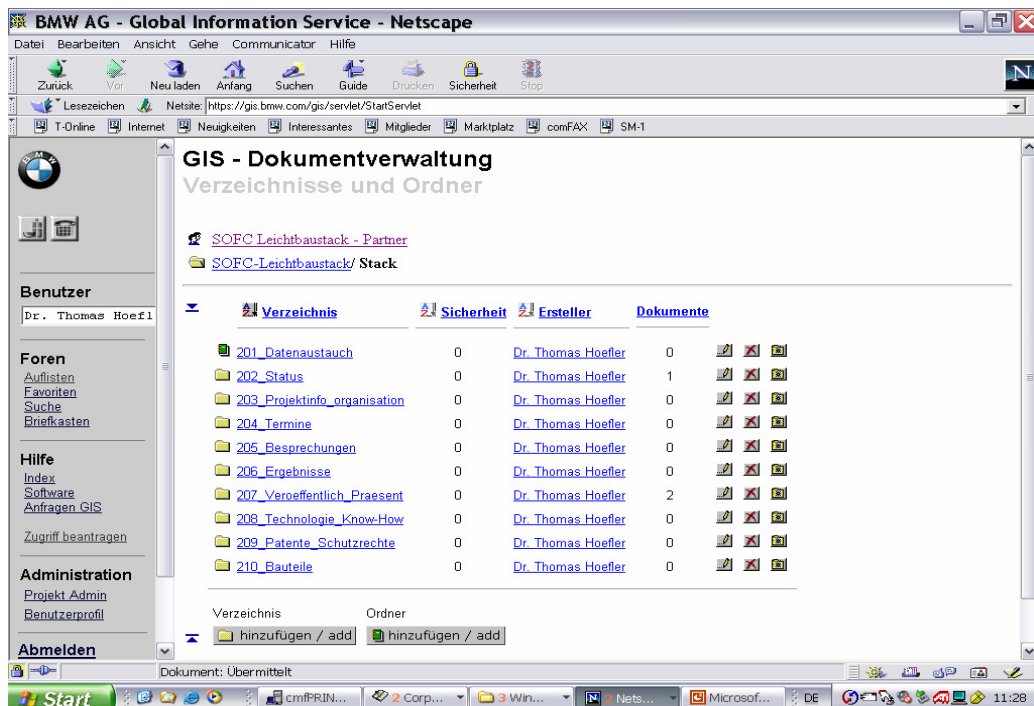


Abb. 0100-6: Verzeichnisstruktur der BMW Datenaustausch-Plattform.

AP 0200 Administrative Koordination

Die administrative Koordination des Gesamtprojektes erfolgte unter der Leitung des FZJ – PBZ. Sie umfasste u. a. die folgenden Aufgaben:

- Vor- und Nachbereiten von Projektmeetings (Projektsteuerkreis),
- Zentrales Berichtswesen,
- Zentrales Projektcontrolling,
- Verfolgung der Termin- und Meilensteinpläne.

Die administrativen Tätigkeiten, die in unmittelbarem Zusammenhang mit dem sich aus der genehmigten Zuwendung des BMWi ergebenden Rechtsverhältnis standen, so z. B.

- Erstellen und Abgabe der regelmäßigen Zwischenberichte,
- Erstellen der regelmäßigen Zahlungsanforderungen und Zwischennachweise,
- Korrespondenz mit dem Projektträger und Zuwendungsgeber,

wurden vom Zuwendungsnehmer BMW AG selbst wahrgenommen.

AP 1200 Metallsubstrate als Tragstrukturen für vakuumplasmagesprühte SOFC-Funktionsschichten

Das metallische Substrat wurde in seiner Grundform im Vorlauf zu ZeuS II zusammen mit dem DLR und RHODIUS konzipiert und während ZeuS II auf die Belange der Leichtbau-SOFC grundlagen- und prozessorientiert entwickelt.

BMW hat hierzu auf der personellen Seite zur Substrat-Deckschicht einen erheblichen personellen Beitrag geleistet, die erste beschicht- und betreibbare Variante in den eigenen Laboren zum Laufen gebracht, die ersten Chargen dem DLR zur Beschichtung zur Verfügung gestellt und das gewonnene Know-how an RHODIUS und GKN übertragen. Es gelang, in enger Kooperation mit RHODIUS, GKN und dem DLR aus fertigungstechnischer Sicht brauchbare

Substrate darzustellen, die auf der Anodenseite u. a. via Kondensatorentladungsschweißen mit der Kassettenunterschale kontaktiert wurden.

Leider konnten die grundlegenden Probleme der Deckschichtkorrosion infolge der feinen Teilchen unter baumaschinen- und automobiltechnischen Betriebsbedingungen mit verantwortlichem Aufwand innerhalb ZeuS II nicht in den Griff bekommen werden.

Bis zum Abbruch des Teilprojektes am 30.06.2005 wurden in die BMW Beiträge zum metallischen Substrat insgesamt weit mehr als 3 Mannjahre investiert, wovon in ZeuS II nur ein Teil zum Ansatz gebracht wurde. Die Korrosionsprobleme wurden in der Ausplanungsphase stark unterschätzt.

Die Entwicklung eines metallischen Substrates als Träger für die vakuumplasmagespritzten SOFC Funktionsschichten ist die Grundvoraussetzung für den Einsatz der VPS Technologie für SOFC Anwendungen.

Die Anforderungen an das Substrat sind hohe elektrische Leitfähigkeit, hohe Porosität für den Stofftransport, ausreichend feine Porosität an der zu beschichtenden Oberfläche, chemische und mechanische Beständigkeit, keine Reaktionen mit den Elektroden bzw. Bipolarplatten sowie eine den SOFC Funktionsschichten und der Bipolarplatte angepasste Wärmeausdehnung.

Das von DLR, RHODIUS und BMW vorentwickelte Substrat, besteht aus der Kombination eines Drahtgestrickes mit einer aufgesinterten Deckschicht. Dieses so aufgebaute Substrat für die VPS SOFC Zellen war Gegenstand des Arbeitspunktes 1200.

Pulverdeckschichten

Formgebung und Sinterung

Die metallischen Substrate wurden pulvermetallurgisch hergestellt, wobei die Formgebung über Foliengießen erfolgte. Der erste wichtige Schritt ist dabei die Herstellung und Charakterisierung der Schlicker. Die größte Herausforderung war in diesem Zusammenhang die Stabilisierung der Schlicker. Sie kann für die verwendeten sehr groben Pulver nur über die Viskosität erreicht werden. Die Schlicker der beiden Pulverfraktionen wurden deshalb mit PVA's unterschiedlichen Molekulargewichts und damit unterschiedlicher Viskosität hergestellt. Allerdings kann die Viskosität nicht beliebig gesteigert werden, da sonst die Verarbeitbarkeit der Gießschlicker nicht mehr gegeben ist. Es kann zu Verstopfungen unter Vorrakel oder Dr. Blade kommen. Wird die Fließfähigkeit zu weit herabgesetzt, sind außerdem Inhomogenitäten in der Packungsdichte zu erwarten.

Die Schlicker wurden hinsichtlich ihres rheologischen Verhaltens charakterisiert. Die Bestimmung der Viskosität im relevanten Scherratenbereich zwischen 1 und 10 s⁻¹ zeigt ein strukturviskoses Verhalten und einen Viskositätsbereich zwischen 4 und 20 Pa·s (Abb. 1200-1). Beides ist typisch für Foliengießschlicker, deren Viskosität laut Roosen im Bereich von 1 bis 20 Pa·s liegen sollte [1].

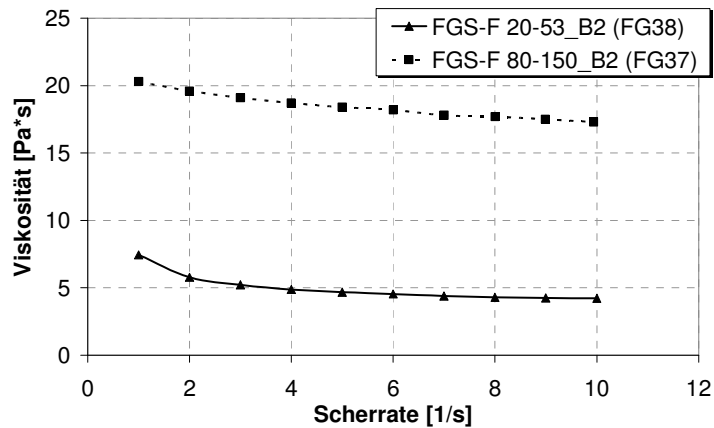


Abb. 1200-1: Viskosität der Foliengießschlicker FGS-F 20-53_B2 und FGS-F 80-150_B2 im Scherratenbereich zwischen 1 s^{-1} und 10 s^{-1} am Beispiel der Schlickeransätze FG37 und FG38 (kontinuierliche Rotationsmessung). Die Scherraten beim Foliengießprozess lagen je nach Zieldicke der Substrate zwischen $1,7$ und $4,8 \text{ s}^{-1}$.

Die Viskosität der beiden Schlicker ist nur für eine Stabilisierung über kürzere Zeiträume ausreichend. Bei den FGS-F 20-53 Schlickern war nach etwa 30 min eine Sedimentation des Pulvers zu erkennen, bei den FGS-F 80-150 Schlickern war dies bereits nach ca. 10 min der Fall (Abb. 1200-2). Diese Zeitspanne ist nicht ausreichend, um eine Veränderung der Schlicker über die Dauer des Gießprozesses ausschließen zu können. Daher wurde ein Rührgerät im Vorratsbehälter eingesetzt, um ein Absetzen der Pulver zu verhindern.

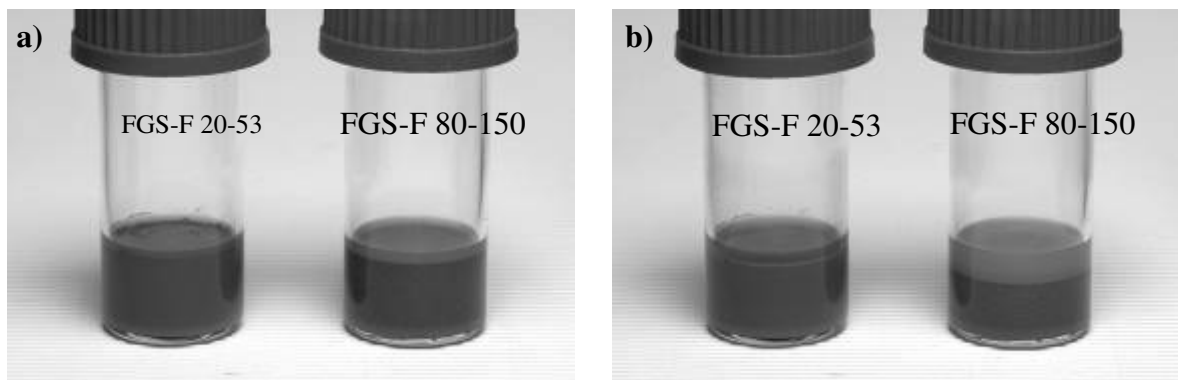


Abb. 1200-2: Dokumentation des Absetzverhaltens der Foliengießschlicker FGS-F 20-53_B2 (Ansatz FG38) und FGS-F 80-150_B2 (Ansatz FG37) nach a) 30 Minuten und b) 2 Stunden.

Da zwischen dem Schlickereinlauf am Gießschuh und dem Austritt hinter dem Dr. Blade unterschiedliche Scherraten auftreten, muss auch das zeitliche Verhalten der Viskosität berücksichtigt werden. Daher wurde der Scherratenverlauf in einer rheologischen Untersuchung bestmöglich abgebildet (Abb. 1200-3). Vor dem Dr. Blade herrscht eine geringe Scherrate, die unter dem Dr. Blade schlagartig auf den Maximalwert von $1,7$ bis $4,8 \text{ s}^{-1}$ ansteigt und direkt dahinter wieder auf das niedrige Ausgangsniveau fällt. In einer Messung zeigte sich, dass die Viskosität nach einem Scherratenanstieg von 1 s^{-1} auf 3 s^{-1} binnen weniger Sekunden abfällt. Nach Verringerung der Scherrate auf 1 s^{-1} wird auch die Viskosität des Ausgangszustands nach sehr kurzer Zeit wieder erreicht.

Zusammenfassend kann also davon ausgegangen werden, dass sich eine Veränderung der Gießgeschwindigkeit und damit der Scherrate nur auf die absolute Viskosität im Bereich des Dr. Blade auswirkt, nicht jedoch auf das Fließverhalten hinter dem Dr. Blade.

Die Metallsubstratfolien wurden diskontinuierlich gegossen und bei Raumtemperatur getrocknet, was je nach Dicke 6 bis 12 h in Anspruch nahm. Auf eine Optimierung der Trocknungszeit und die Einführung eines kontinuierlichen Gießprozesses wurde im Rahmen der Arbeit verzichtet, zumal fraglich ist, ob die Länge des Trockentunnels von 10 m für die dicken Substratfolien ausreichend wäre. Während der Trocknung kommt es zu einer Volumenschwindung der Folien, die sich vor allem in einer Reduktion der Dicke äußert. Die SF 20-53_B2 Substrate zeigten eine Dickenschwindung von ca. 53 %, die SF 80-150_B2 Substrate eine Dickenschwindung von ca. 55 % bezogen auf die Spalthöhe des Dr. Blade. Das Ablöseverhalten konnte durch die Wahl einer geeigneten Polyester-Trägerfolie optimiert werden. Die erhaltenen Grünfolien besaßen eine für die Handhabung und Konfektionierung ausreichende Flexibilität (Abb. 1200-4).

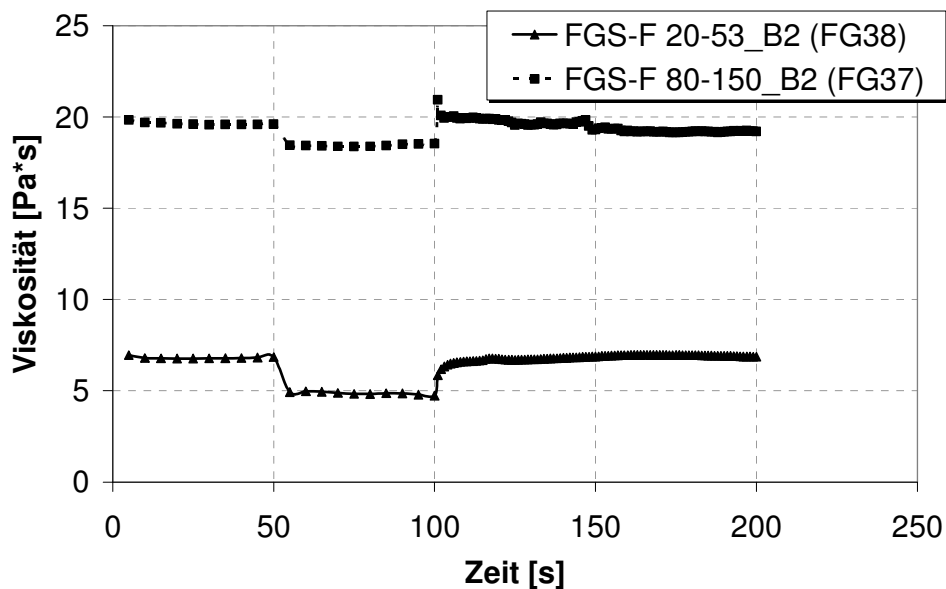


Abb. 1200-3: Zeitliche Viskositätsänderung der Foliengießschlicker FGS-F 20-53_B2 (Ansatz FG38) und FGS-F 80-150_B2 (Ansatz FG37) bei sprunghaften Änderungen der Scherrate von 1 s⁻¹ auf 3 s⁻¹ und zurück auf 1 s⁻¹ (Sprungversuch). Die Scherratenänderung ist an die Bedingungen angelehnt, die beim Foliengießen eines 600 µm dicken Substrates beim Passieren des Dr. Blade herrschen.

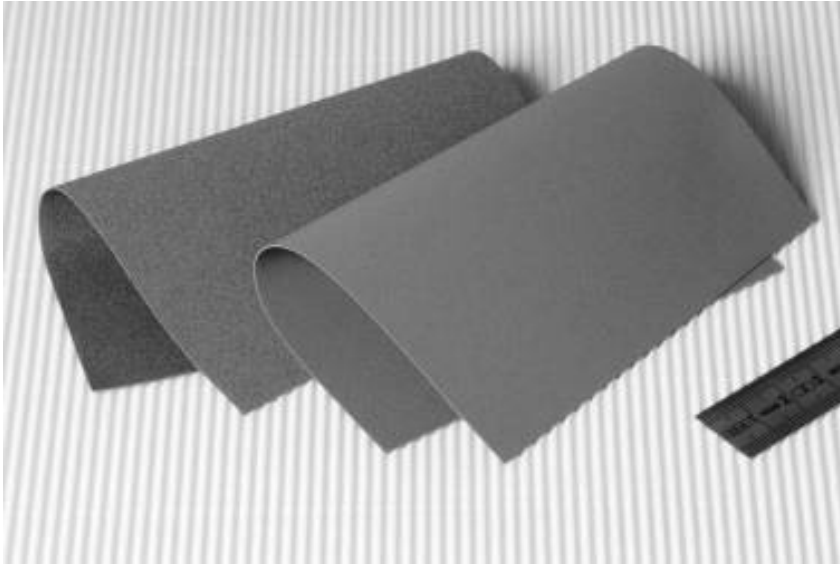


Abb. 1200-4: Metallsubstrat-Grünfolien vom Typ SF 80-150_B2 (links) und SF 20-53_B2 (rechts).

Die Gießunterseite erscheint stets glänzender als die Gießoberseite, was bereits makroskopisch auf Unterschiede in der Rauigkeit hindeutet. Querschliffe gesinterter Substrate bestätigen diese Vermutung. Die Gießunterseite der Folien ist glatter als die Oberseite (Abb. 1200-5).

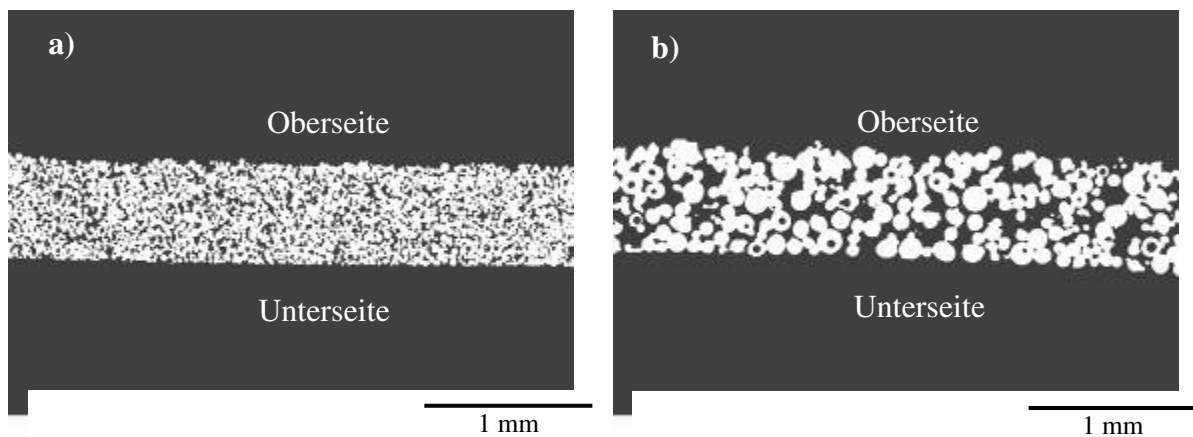


Abb. 1200-5: Die Gießunterseite der Substratfolien ist stets etwas glatter als die Gießoberseite.
a) SF 20-53_B2 und b) SF 80-150_B2.

Die Bestimmung der Packungsdichte von Grünfolien ergab Werte zwischen 55 % für SF 20-53_B2 Substrate und 46 % für SF 80-150_B2 Substrate (Tab. 1200-1). Damit liegt die Packungsdichte des SF 20-53_B2 Substrats im Bereich der Schüttdichte des Rohstoffpulver. Demgegenüber ist die Packungsdichte des SF 80-150_B2 Substrats niedriger als es die Schüttdichte ermöglichen würde. Die hohe Viskosität des Foliengießschlickers FGS-F 80-150_B2 scheint eine regelmäßige Packung mit hoher Grundichte etwas zu behindern.

Tab. 1200-1: Vergleich der Schütt- und Stampfdichte der Ausgangspulverfraktionen F 20-53_B2 und F 80-150_B2 mit der Grundichte von SF 20-53_B2 bzw. SF 80-150_B2 Substraten.

Material	Schüttdichte	Stampfdichte	Grundichte
----------	--------------	--------------	------------

F 20-53_B2	52,4 %	61,6 %	54,1 ± 1,4 % ¹⁾
F 80-150_B2	52,8 %	57,1 %	46,7 ± 1,2 % ²⁾

¹⁾ SF 20-53_B2 (Folienansatz FG38)

²⁾ SF 80-150_B2 (Folienansatz FG37)

Die Entbinderung und Sinterung der Metallsubstratfolien muss unter einer Schutzgasatmosphäre oder im Vakuum erfolgen, um eine Oxidation des CroFer22APU zu verhindern. Oxidschichten auf der Oberfläche der Pulverteilchen behindern die beim Sinterprozess ablaufenden Diffusionsprozesse und erschweren so die Sinterhalsbildung zwischen benachbarten Pulverteilchen. Die thermische Zersetzung des organischen Bindemittels kann in einer sauerstoffarmen Atmosphäre problematisch sein. Um festzustellen, bei welcher Temperatur der Binder entweicht und wann dieser Prozess abgeschlossen ist, wurden TG-Analysen der Schlicker ohne Pulver vorgenommen (Abb. 1200-6). Dabei zeigte sich, dass rund 70 % des Masseverlusts bis zu einer Temperatur von etwa 100 °C auftritt. Dabei handelt es sich um das Lösungsmittel Wasser. Bis zu einer Temperatur von ca. 400 °C nimmt die Masse nahezu linear weiter ab, eine Phase, in der die Zersetzung des organischen Bindemittels und der Additive stattfindet. Zwischen 400 °C und 600 °C ist die Gewichtsreduktion weiter verlangsamt und bei 600 °C dann weitestgehend abgeschlossen. Die Masse fällt jedoch nicht vollständig auf Null ab. Möglicherweise liegt dies an der Bildung von Graphit in der sauerstoffarmen Atmosphäre. Es ist bekannt, dass es sehr lange dauern kann, bis Kohlenstoff in der Form von Graphit unter geringen Sauerstoffpartialdrücken vollständig abbrennt.

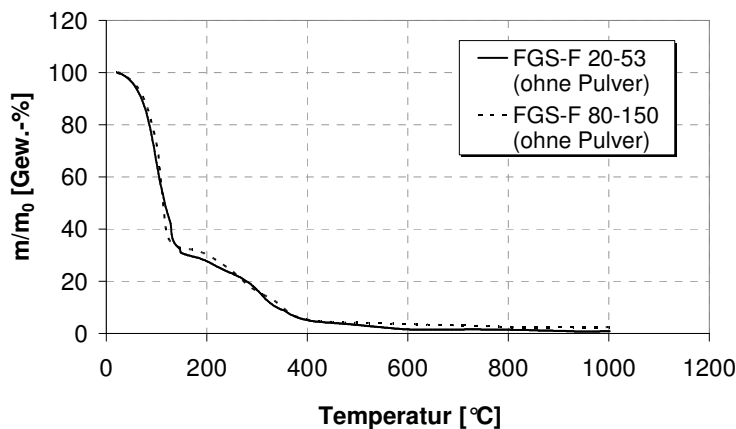
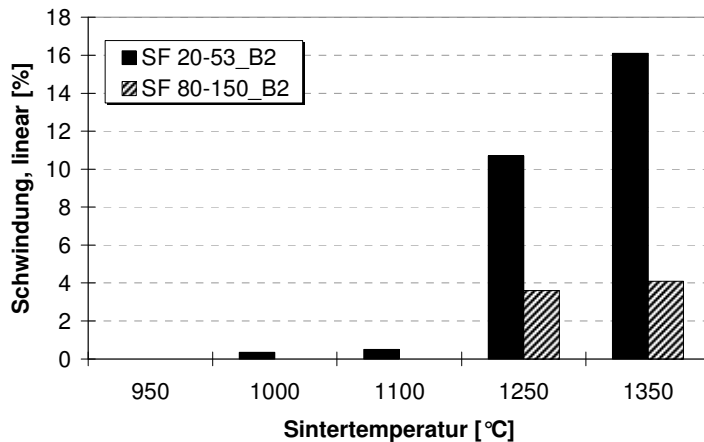


Abb. 1200-6: TG-Analyse der Foliengießschlicker FGS-F 20-53 und FGS-F 80-150 ohne CroFer22APU-Pulver bis 1000 °C in einer Ar-Atmosphäre. Die Heizrate betrug 2,5 K/min. Bei 600 °C ist die Entbinderung weitgehend abgeschlossen, allerdings bleibt eine minimale Restmenge zurück.

Aus den TG-Analysen wurde das verwendete Entbinderungsprogramm abgeleitet. Die Substrate wurden mit 2,5 K/min auf 600 °C aufgeheizt. Nach einer Haltezeit von 2 h folgte im direkten Anschluss die Sinterung. Um für die Substratvarianten geeignete Sintertemperaturen festlegen zu können, aber auch um die lineare Schwindung zu bestimmen, wurden Sinterversuche im Temperaturbereich zwischen 950 °C und 1350 °C mit jeweils 3 h Haltezeit durchgeführt. Anhand der geometrisch bestimmten Schwindungswerte konnte der Sinterbeginn der SF 20-53_B2 Substrate auf etwa 1000 °C, der der SF-80-150_B2 Substrate auf rund 1100 °C bestimmt werden (Abb. 1200-7). Im Hinblick auf die Herstellung eines Substrat/Anodenverbunds sind dies geeignete Vorsintertemperaturen, die eine ausreichende Festigkeit bei gleichzeitig größtmöglicher Restschwindung bieten. Insgesamt zeigen die feiner strukturierten

SF 20-53_B2 Substrate erwartungsgemäß eine höhere Schwindung als die groben SF 80-150_B2 Substrate unter gleichen Sinterbedingungen.

Eine dilatometrische Bestimmung des Schwindungsverhaltens der metallischen Substrate scheiterte, da eine Oxidation des Pulvers während der Messung nicht verhindert werden konnte.



te.

Abb. 1200-7: Lineare Schwindung von Substraten nach Sinterung bei verschiedenen Maximaltemperaturen mit jeweils 3 h Haltezeit in Ar-Atmosphäre. Für die SF 80-150_B2 Substrate war unterhalb der Sintertemperatur von 1250 °C keine Schwindung messbar. Bei 950 °C zeigte keines der beiden Substrate eine messbare Schwindung.

Strukturelle und chemische Untersuchungen

Zunächst soll an dieser Stelle auf strukturelle Eigenschaften der verschiedenen Substrate eingegangen werden. Mit der Sinterschwindung ändern sich zwei wichtige Parameter der metallischen Substrate, die Porosität und die spezifische Oberfläche. Die Porosität ist entscheidend im Hinblick auf die Brenngasversorgung der Zellen. Die spezifische Oberfläche ist von großer Bedeutung für die Korrosionsbeständigkeit des Substrats. Um einen visuellen Eindruck über die Struktur der Substrate zu gewinnen, wurden metallografische Querschliffe aller Varianten (SF 20-53_B2, SF 80-150_B2, SF Mischung_B2 und SF Mischung P_B2) nach Sinterungen bei 1250 °C, 3 h in Ar-Atmosphäre und 1350 °C, 3 h in Ar-Atmosphäre angefertigt (Abb. 1200-8). Anhand der Querschliffe wurden bildanalytisch Porositäten und spezifische Oberflächen ermittelt.

Die Porosität der verschiedenen metallischen Substrate (Abb. 1200-9) bewegt sich zwischen 3,2 Vol.-% für ein Substrat des Typs SF Mischung P_B2, das bei 1350 °C gesintert worden ist und maximal 36,3 Vol.-% für ein SF 80-150_B2 Substrat, das bei 1350 °C gesintert worden ist. Mit steigender Sintertemperatur nimmt die Porosität der Substrate erwartungsgemäß ab, wobei der Einfluss der Sintertemperatur sehr stark von der Partikelgröße abhängig ist. Je größer die Substratstruktur, desto geringer ist die Verdichtung während des Sinterprozesses. Die Porosität der SF 80-150_B2 Substrate ist im Rahmen der Messfehler für beide untersuchten Sinterbedingungen sogar identisch.

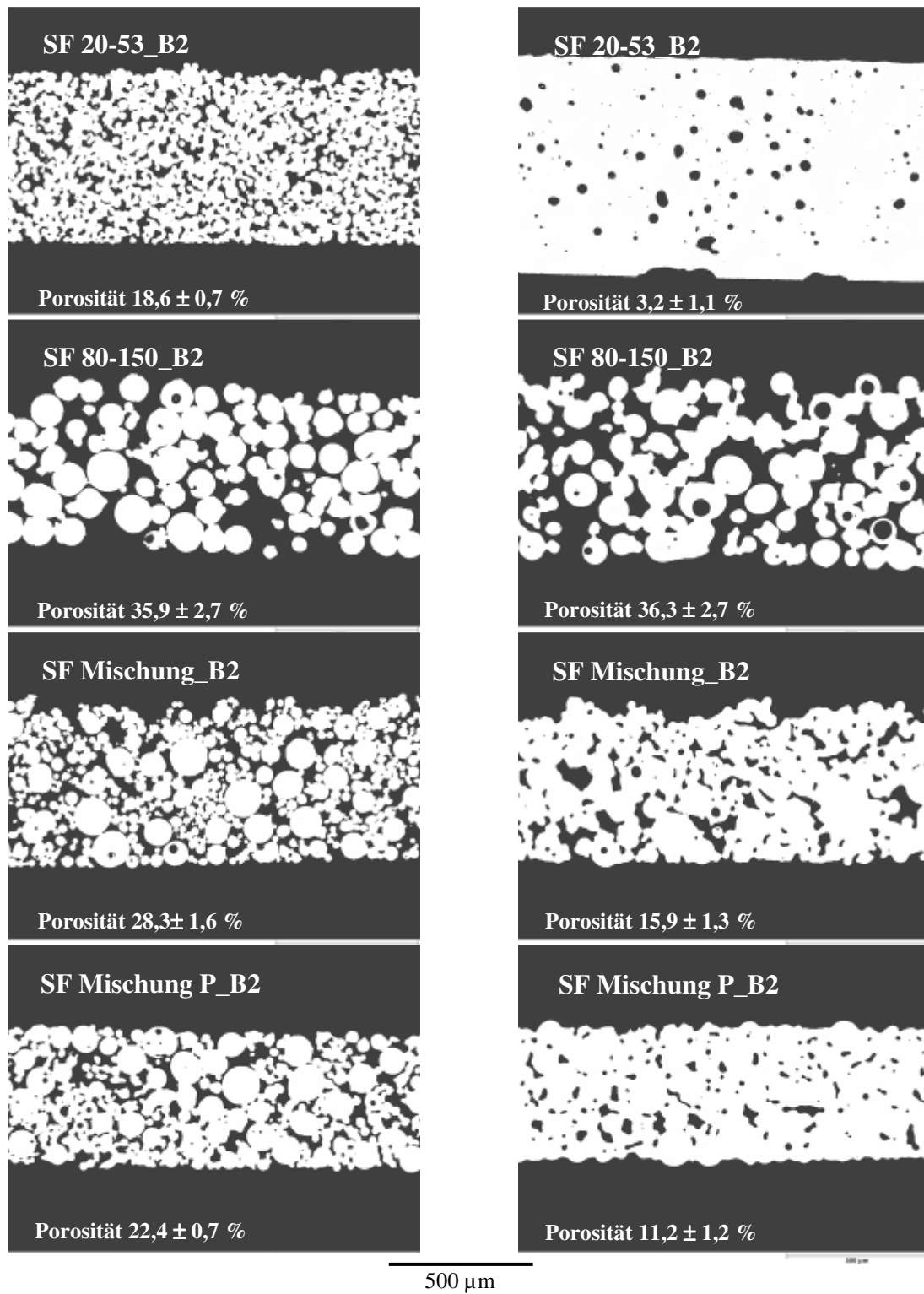


Abb. 1200-8: Mikroskopische Querschliff-Aufnahmen verschiedener metallischer Substrate nach Sinterungen bei $1250 \text{ }^\circ\text{C}$, 3 h in Ar-Atmosphäre (links) bzw. $1350 \text{ }^\circ\text{C}$, 3 h in Ar-Atmosphäre (rechts).

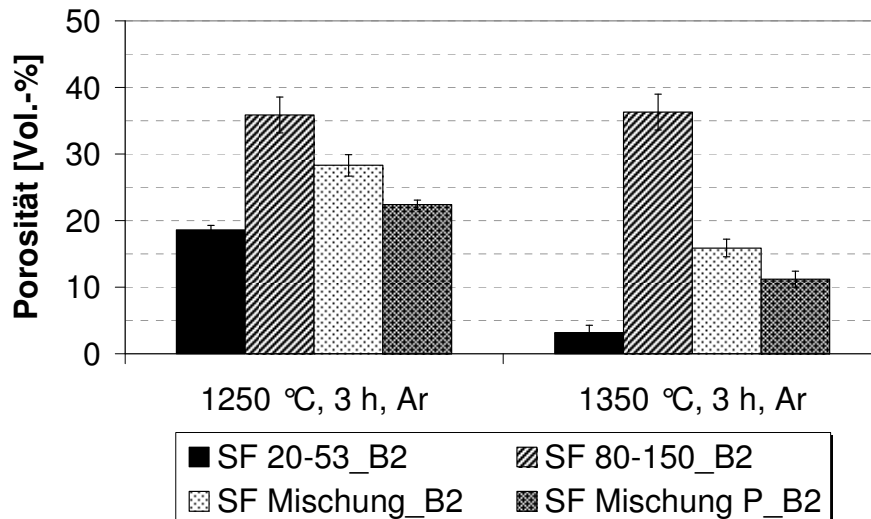


Abb. 1200-9: Porosität verschiedener metallischer Substrate nach Sinterungen bei 1250 °C, 3 h in Ar-Atmosphäre bzw. 1350 °C, 3 h in Ar-Atmosphäre.

Im Vergleich zu Anodencermet-Substraten (Coat-Mix) des Forschungszentrums Jülich, die eine Porosität von 41 Vol.-% aufweisen, ist die Porosität der meisten metallischen Substrate deutlich geringer. Die entscheidende funktionelle Größe ist jedoch die Permeabilität. Sie wird neben der Porosität auch durch den mittleren Porendurchmesser und die Tortuosität, dem Quadrat des Verhältnisses zwischen mittlerer effektiver Strömungslänge und der Dicke des durchströmten Körpers, beeinflusst.

In Abb. 1200-10 wird ein Zusammenhang zwischen der Porosität und Permeabilität von Substraten hergestellt. Daraus wird ersichtlich, dass metallische Substrate trotz ihrer geringeren Porosität eine höhere Permeabilität aufweisen als ein Anodensubstrat. Bei der Interpretation der Daten ist jedoch zu beachten, dass bei sehr niedrigen Permeabilitätswerten die Leakage der Messapparatur nicht mehr zu vernachlässigen ist. Unter Berücksichtigung der metallografischen Querschliffe muss unterhalb einer Porosität von 10-15 Vol.-% von überwiegend geschlossenen Poren ausgegangen werden. Es sollte daher eine Mindestporosität von 15 Vol.-% nicht unterschritten werden. Eine Sintertemperatur von 1350 °C ist demnach für zwei Substrate zu hoch und für eines im kritischen Bereich (Abb. 1200-9). Die Restporosität von 3,2 Vol.-% des SF 20-53_B2 Substrats (Abb. 1200-8e), welches bei 1350 °C gesintert worden ist, ist offensichtlich bereits komplett geschlossen, und auch die 11,2 Vol.-% Restporosität des Substrats SF Mischung P_B2 (Abb. 1200-8h) scheint überwiegend geschlossen zu sein. Die Porosität des Substrats SF Mischung_B2 von 15,9 Vol.-% ist nach einer Sinterung bei 1350 °C (Abb. 1200-8g) gerade noch ausreichend. Eine Sintertemperatur von 1250 °C war hinsichtlich der Porosität für keines der Substrate kritisch. Die Versinterung der Partikel des SF 80-150_B2 Substrats ist jedoch unzureichend, um die mechanische Stabilität einer Zelle gewährleisten zu können, so dass für diese Variante die höhere Sintertemperatur von 1350 °C notwendig ist.

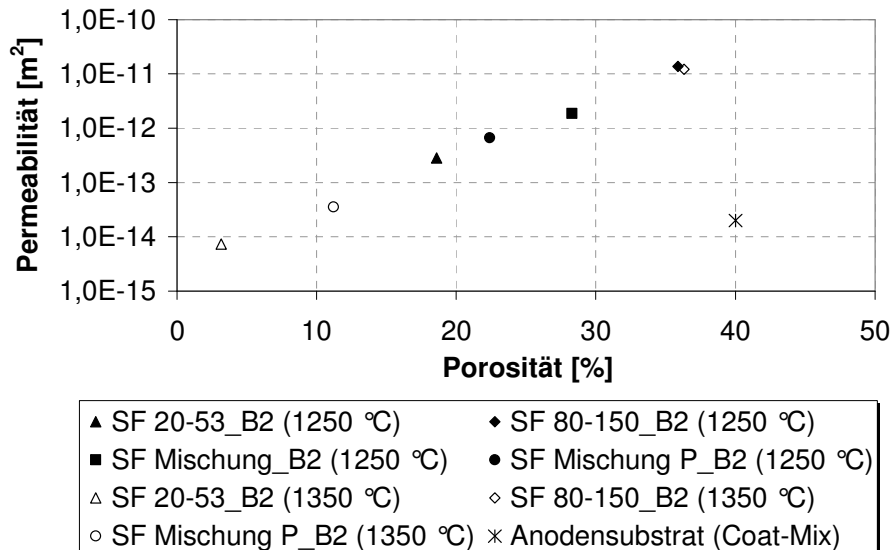


Abb. 1200-10: Darstellung des Zusammenhangs zwischen Porosität und Permeabilität ausgewählter CroFer22APU-Substrate. Zum Vergleich sind auch die Parameter eines FZJ-Standard-Anodensubstrats angegeben.

Im Einzelnen wurden für die Substratvarianten folgende Sinterbedingungen als geeignet erachtet:

SF 20-53	1250 °C, 3 h
SF 80-150	1350 °C, 3 h
SF Mischung	ca. 1300 °C, 3 h
SF Mischung P	ca. 1280 °C, 3 h.

Die spezifische Oberfläche eines CroFer22APU-Substrats sollte so gering wie möglich sein, um eine hohe Korrosionsstabilität zu erzielen. Im Grünzustand der Substrate bestimmt die Partikelgrößenverteilung des Pulvers die spezifische Oberfläche. Ausgehend vom Rohstoffpulver nimmt die spezifische Oberfläche mit steigender Sintertemperatur ab (Abb. 1200-11). Dies gilt jedoch nicht für alle Substratvarianten in gleicher Weise. Während die Verringerung der Oberfläche für die feinen SF 20-53_B2 Substrate erheblich ist, zeigen die groben SF 80-150_B2 Substrate fast keine Reduktion der Oberfläche. Die Mischungen aus grober und feiner Fraktion liegen erwartungsgemäß dazwischen. Nach einer Sinterung bei 1250 °C ist die spezifische Oberfläche der Substrate SF 20-53_B2 und SF Mischung_B2 im Rahmen der Messfehler identisch. Der Vorteil eines groben Ausgangspulvers mit niedriger spezifischer Oberfläche relativiert sich also durch die Sinterung. Dies ist nicht nur von technischer, sondern auch von betriebswirtschaftlicher Bedeutung, da grobe Ausgangspulver auch eine höhere Sintertemperatur erfordern, um eine ausreichende Festigkeit zu erzielen. Allerdings muss beachtet werden, dass eine erhebliche Reduktion der Oberfläche auch mit einer Reduktion der Porosität einhergeht. So ist für ein SF 20-53_B2 Substrat eine weitere Reduktion der spezifischen Oberfläche durch Steigerung der Sintertemperatur nicht sinnvoll, weil dies eine unzureichende Porosität zur Folge hätte.

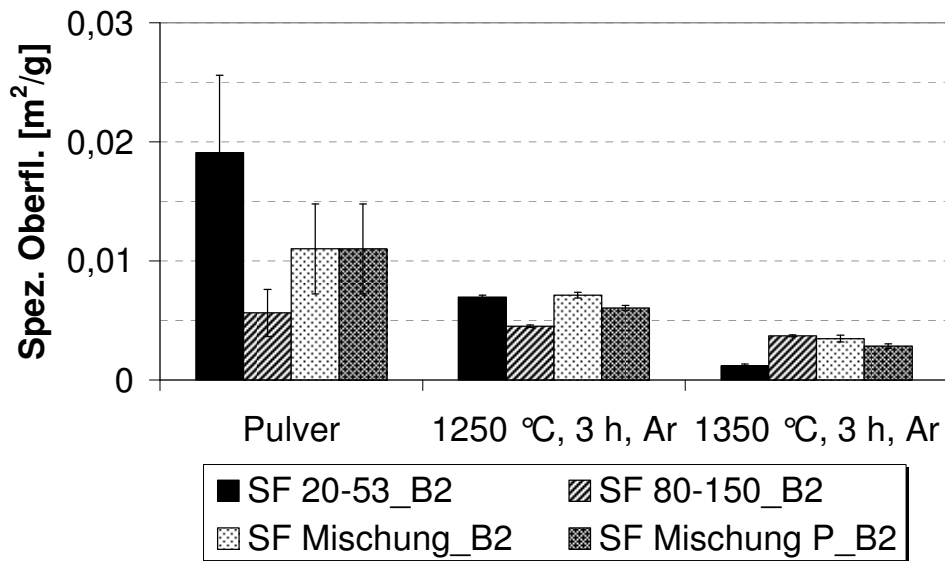


Abb. 1200-11: Spezifische Oberfläche von Ausgangspulvern und metallischen Substraten nach Sinterungen bei 1250 °C, 3 h in Ar-Atmosphäre bzw. 1350 °C, 3 h in Ar-Atmosphäre.

Neben strukturellen Untersuchungen der gesinterten Substrate wurden auch chemische Analysen durchgeführt. Zusätzlich zu den Haupt- und Spurenelementen der Legierung CroFer22APU wurden die Verunreinigungsgehalte an den Elementen O, C und N bestimmt.

Ein Vergleich des Einflusses der Sinteratmosphäre auf die chemische Zusammensetzung der Substrate führte zu einem wichtigen Ergebnis (Abb. 1200-12). Wie Hathiramani erstmals feststellte, führt eine Sinterung im Hochvakuum (10^{-4} mbar) zu einem Verlust des Mn. Nach der Sinterung eines SF 20-53_B1 Substrats bei 1250 °C, 3 h im Hochvakuum lag der Mn-Gehalt unterhalb der Nachweisgrenze von 0,01 Gew.-%. Auch bei einer Sinterung unter H₂-N₂-Atmosphäre im Teildruckbereich (10^{-1} bis 1 mbar) ist der Mn-Gehalt gegenüber dem Ausgangspulver etwas vermindert. Substrate, die unter H₂ oder Ar-Atmosphäre bei Atmosphärendruck bzw. 300 mbar Überdruck gesintert wurden, zeigten dagegen keinen Mn-Verlust. Grundsätzlich hat Mn den größten Dampfdruck (ca. 10^{-3} bar bei 1250 °C) [2] aller Legierungselemente des CroFer22APU, was für den selektiven Mn-Verlust verantwortlich sein kann, nicht jedoch für die deutlichen Unterschiede zwischen Sinterungen in verschiedenen Atmosphären. Dieses Phänomen kann durch die mittlere freie Weglänge (0.1) erklärt werden [11], die einem Atom zur Verfügung steht, wenn es in die Gasphase übertritt.

$$\lambda = \frac{k \cdot T}{\sqrt{2} \cdot p \cdot \pi \cdot \sigma^2} \quad (0.1)$$

Die mittlere freie Weglänge λ berechnet sich aus der Boltzmannkonstante k , der Temperatur T , dem Druck p und dem Atomradius des Schutzgases σ . Eine Berechnung für Ar-Atmosphäre ist in Abb. 1200-13 dargestellt. Der Umgebungsdruck ist für die mittlere freie Weglänge die wichtigste Größe, der Einfluss der Temperatur ist im technisch relevanten Bereich vergleichsweise gering. Der Mn-Verlust während der Sinterung kann allerdings trotzdem ein temperaturabhängiges Verhalten zeigen, da der Dampfdruck eine stark temperaturabhängige Größe ist.

Der Cr-Gehalt ist in den Substraten, die im Vakuum oder unter Ar-Atmosphäre gesintert worden sind ebenfalls leicht vermindert. Analysen neuerer Substrate, die aus Pulvern der zweiten Verdüsungskampagne (F 20-53_B2) foliengegossen und unter Ar-Atmosphäre gesintert wurden, zeigten keinen Cr-Verlust gegenüber dem Ausgangspulver. Im Vakuum wurden keine

weiteren Sinterversuche durchgeführt. Eine Kontrolle des Cr-Gehaltes ist zwingend notwendig, da er entscheidend für die Hochtemperaturkorrosionsbeständigkeit ist.

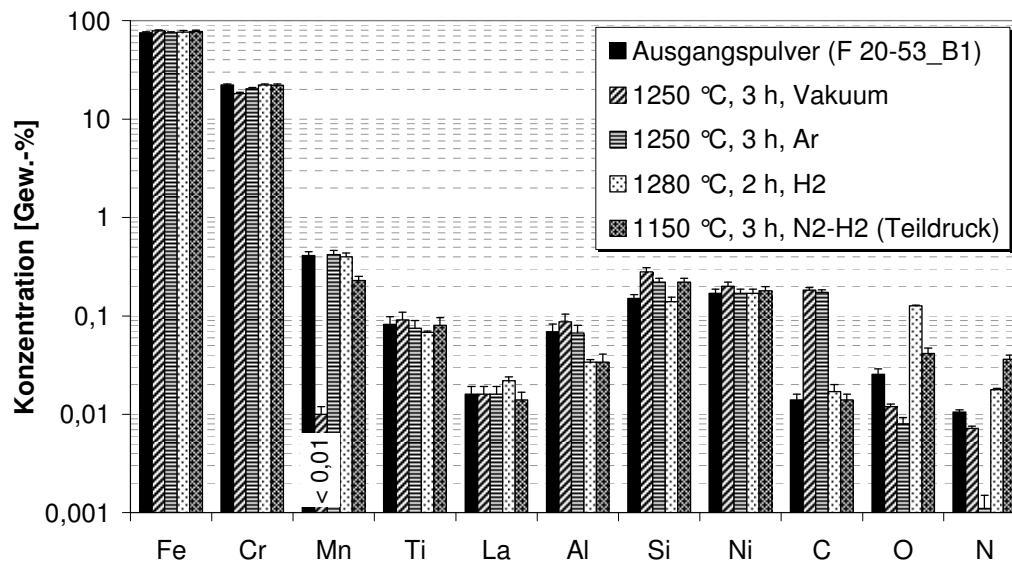


Abb. 1200-12: Chemische Analyse von SF 20-53_B1 Substraten, die unter verschiedenen Atmosphären (Vakuum, Ar, H₂, H₂-N₂-Teildruck) gesintert worden sind. Die Proben wurden auf Haupt- und Spurenelemente der Legierung sowie mögliche Verunreinigungen aus der Gasatmosphäre oder dem organischen Bindemittel analysiert. Aus technischen Gründen konnten nicht für alle Sinterungen die gleichen Temperaturen und Haltezeiten verwendet werden.

Neben den Mn- und Cr-Gehalten sind auch leichte Schwankungen der Ti, Al und Si-Konzentrationen zu beobachten (Abb. 1200-12). Diese sauerstoffaffinen Elemente neigen zur Bildung von Oxiden auf den Substratoberflächen a). Da es sich um sehr stabile Oxide handelt, kann es sein, dass diese bei der chemischen Analyse nicht vollständig aufgeschlossen werden. Dies kann einen Verlust der Elemente Ti, Al und Si im Vergleich zum Ausgangspulver vortäuschen.

Als potentielle Verunreinigungen wurden die Elemente O, C und N analysiert (Abb. 1200-12). Bezüglich des Sauerstoffgehaltes sind die Sinterungen unter Ar-Atmosphäre oder Vakuum am besten geeignet. Unter diesen Atmosphären ist allerdings der C-Gehalt erhöht. Ursache hierfür ist wohl eine unvollständige Entbinderung in der sauerstoffarmen Atmosphäre. Der Kohlenstoff wird im Stahl in Form von Cr-Carbid gebunden, die bevorzugt im Bereich der Sinterhalse zu finden sind (Abb. 1200-14). Der N-Gehalt ist in dem Substrat, das in einer H₂-N₂-Atmosphäre gesintert wurde, leicht erhöht.

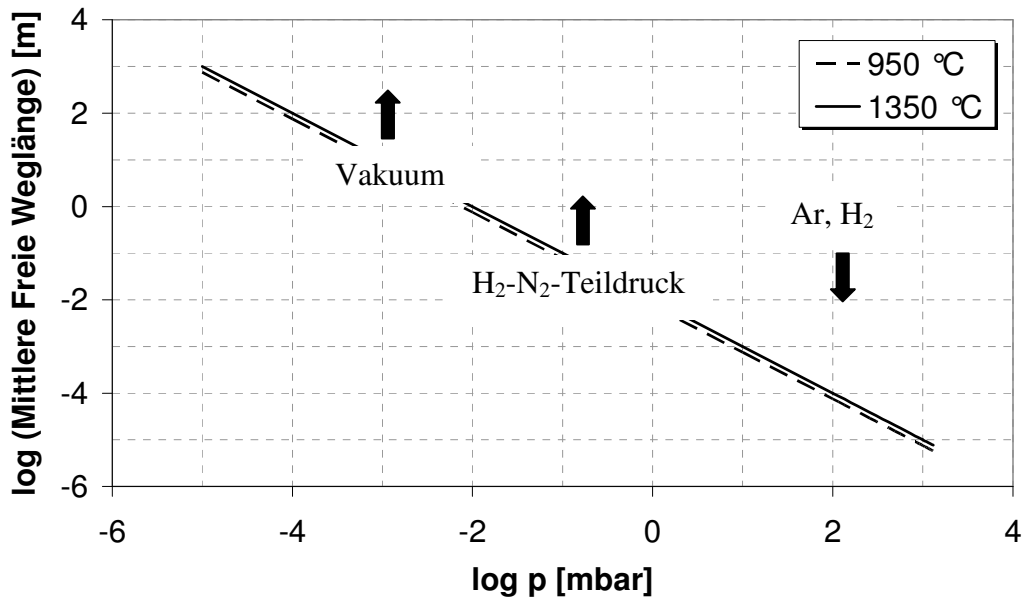


Abb. 1200-13: Mittlere Freie Weglänge eines Teilchens in Abhängigkeit des Umgebungsdrucks. Für die Berechnung wurde angenommen, dass die Atmosphäre aus reinem Ar mit einem Atomradius von 71 pm besteht.

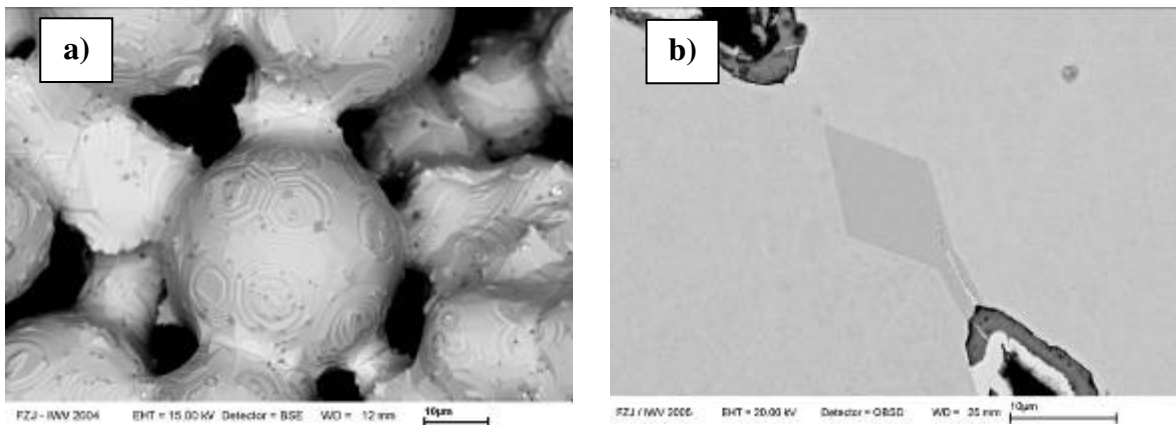


Abb. 1200-14: a) BSE-Aufnahme einer SF 20-52_B1 Substratoberfläche nach einer Sinterung bei 1250 °C, 3 h in Ar-Atmosphäre. Bei den dunkel erscheinenden Phasen auf der Oberfläche handelt es sich um Oxide der Elemente Ti, Al und Si. b) BSE-Aufnahme eines Cr-Carbids im Bereich eines Sinterhalses.

Elektronische Leitfähigkeit

Die elektronische Leitfähigkeit wurde an SF 20-53_B2 und SF 80-150_B2 Substraten durch eine 4-Punkt-Messung bestimmt. Sie wurde unter einer simulierten anodenseitigen Atmosphäre im Temperaturbereich bis 900 °C gemessen (Abb. 1200-15). Dabei zeigen die Proben ein typisches metallisches Verhalten. Die Leitfähigkeit fällt mit steigender Temperatur ab. Bei einer Betriebstemperatur von 800 °C wurde für ein SF 20-53_B2 Substrat eine elektronische Leitfähigkeit von 4600 S/cm gemessen. Für ein SF 80-150_B2 Substrat ergab sich bei 800 °C eine Leitfähigkeit von 2300 S/cm. Die Differenz ist durch die Unterschiede in der Porosität zu erklären. Sie ist bei den groben SF 80-150_B2 Substraten (1350 °C, 3 h, Ar) mit 36 Vol.-% doppelt so hoch wie die der SF 20-53_B2 Substrate (1250 °C, 3 h, Ar) mit 18 Vol.-%. Für das CroFer22APU Vollmaterial wird bei 800 °C eine Leitfähigkeit von etwa 8700 S/cm berichtet

[4]. Verglichen mit typischen Leitfähigkeitswerten von 400-800 S/cm für Anodencermet-Substrate [5] sind die Werte beider Metallsubstrate sehr hoch.

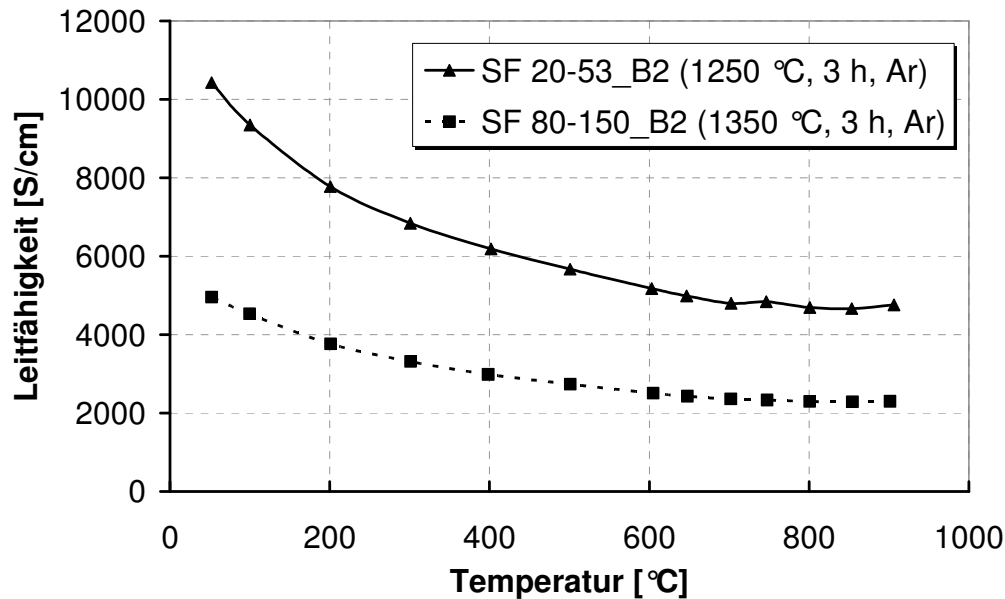


Abb. 1200-15: Elektronische Leitfähigkeit der Substrate SF 20-53_B2 und SF 80-150_B2 als Funktion der Temperatur.

Korrosionsuntersuchungen und Lebensdauerabschätzung

Einer der wichtigsten Aspekte für den Einsatz metallischer Substrate in einer SOFC ist deren Hochtemperaturkorrosionsbeständigkeit. In aktuellen Publikationen wird dieser Aspekt nur selten erwähnt und wenn als kritisch eingestuft [7]. Dies war der Grund, das Oxidationsverhalten poröser Strukturen gezielt zu untersuchen. Nachfolgend sind die Ergebnisse von Korrosionsversuchen unter simulierten anodenseitigen Betriebsbedingungen zusammengestellt. Sie ermöglichen die Abschätzung der korrosionsbedingten Lebensdauer für die verschiedenen Substrate.

Um eine Aussage über die Korrosionsbeständigkeit einer Komponente zu erhalten, werden standardmäßig TG-Analysen durchgeführt und daraus Oxidationskonstanten ermittelt. Für den Modellstahl JS-3 und dessen kommerzielle Variante CroFer22APU sind Oxidationskonstanten unter verschiedenen Temperaturen und Atmosphären bereits bestimmt worden [3]. Dabei hat sich gezeigt, dass sie eine deutliche Abhängigkeit von der Temperatur aufweisen. Der pO_2 der Atmosphäre hat hingegen nur einen untergeordneten Einfluss auf die Oxidationsrate (Abb. 1200-16).

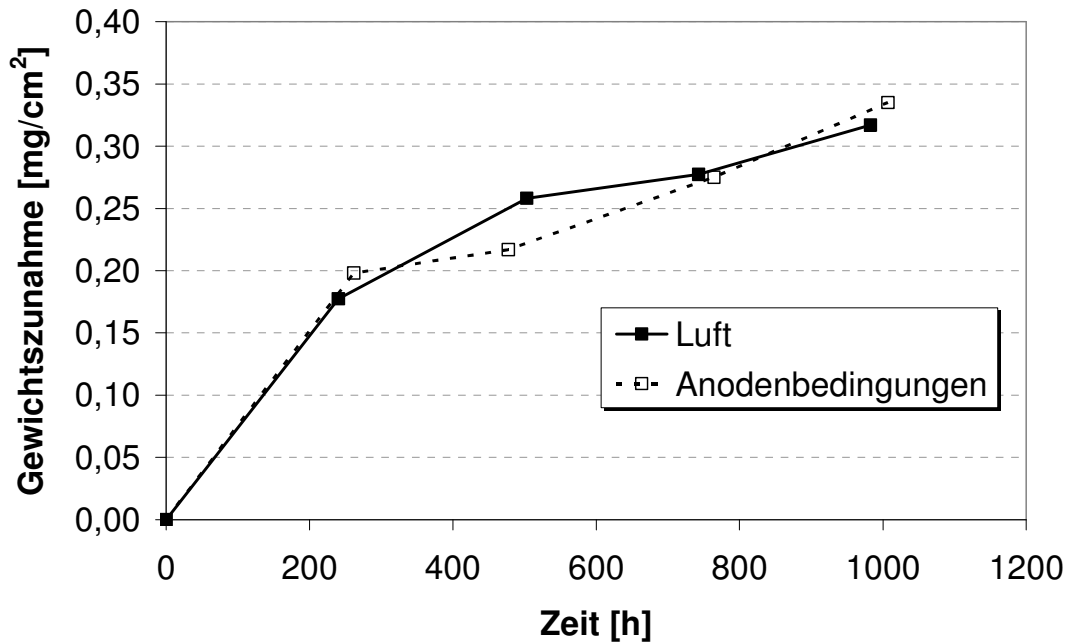


Abb. 1200-16: Vergleich des Oxidationsverhaltens von JS-3 bei 800 °C an Luft und unter simulierten Anodengasbedingungen (Ar /4 Vol.-% H₂ /2 Vol.-% H₂O) [Daten aus 3].

Im Rahmen dieser Arbeit wurde das Oxidationsverhalten der verschiedenen CroFer22APU Substratstrukturen unter simulierten Anodenbedingungen (Ar /4 Vol.-% H₂ /2 Vol.-% H₂O) isotherm bei 800 °C untersucht. Dazu wurde die relative Gewichtszunahme bezogen auf die Oberfläche der Substrate ($\Delta m/A$) als Funktion der Auslagerungsdauer aufgezeichnet. Die Oberfläche eines Substrats wurde aus der Masse der Probe und ihrer spezifischen Oberfläche berechnet.

Die untersuchten metallischen Substrate wurden aus zwei Chargen von Ausgangspulvern hergestellt, die sich offensichtlich in ihrer Oxidationsrate unterscheiden (Abb. 1200-17). Aber auch innerhalb der jeweiligen Pulvercharge sind Schwankungen in der Oxidationsrate zu beobachten. Zu einem Teil ist dies auf Unsicherheiten in der Bestimmung der spezifischen Oberfläche und der Gewichtszunahme zurückzuführen. Diese Fehler können die Schwankungsbreite jedoch nicht vollständig erklären. Zudem scheinen die Schwankungen einer Systematik zu folgen. Innerhalb der Substrate aus den neuen Pulverchargen zeigen solche mit monomodaler Partikelgrößenverteilung (SF 20-53_B2 und SF 80-150_B2) die höchsten Oxidationsraten. Die Substrate aus Pulvermischungen (SF Mischung_B2) weisen etwas geringere Oxidationsraten auf und Substrate aus Pulvermischungen, die zusätzlich einem Warmpressvorgang im Grünzustand unterzogen wurden (SF Mischung P_B2), zeigen die geringsten Oxidationsraten. Ein Grund für diese Unterschiede könnte in der Porengrößenverteilung oder der Anzahl abgeschlossener Poren liegen. Für eine fundierte Aussage wären allerdings weitere Versuche und Charakterisierungen nötig, die dieses Verhalten bestätigen.

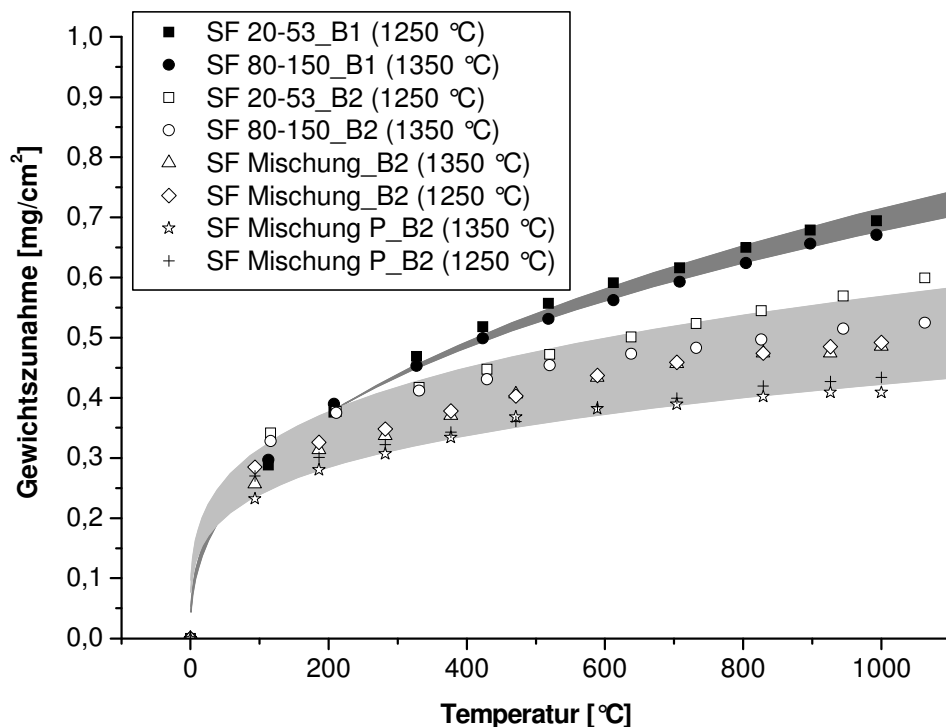


Abb. 1200-17: Oxidationskurven aller untersuchten CroFer22APU-Substrate. Die durch gefüllte Symbole gekennzeichneten Substrate wurden aus Pulvern der ersten Verdüsungskampagne (F 20-53_B1 und F 80-150_B1) hergestellt. Die offenen Symbole stehen für Substrate aus neuen Pulverchargen (F 20-53_B2 und F 80-150_B2). Die Schwankungsbreite der Oxidationskurven beider Pulververdüsungen wird durch die grauen Fächer wiedergegeben.

Die meisten Hochtemperaturoxidationsprozesse gehorchen nach der Theorie von Wagner einem parabolischen Zeitgesetz [9]. Für die hier untersuchten metallischen Substrate brachte eine parabolische Anpassung jedoch keine zufrieden stellenden Ergebnisse. Daher wurden Oxidationskonstanten auch über einen allgemeinen exponentiellen [10] und einen kubischen Ansatz [9] bestimmt (Abb. 1200-18). Ein exponentielles Verhalten gibt den Kurvenverlauf für jede einzelne Probe am Besten wieder. Die bestimmten Oxidationsexponenten bewegen sich zwischen 0,2 und 0,4. Im Mittel liegt also ein kubisches Oxidationsverhalten vor, was einem Oxidationsexponenten von 0,3 entspricht. Um den Schwankungen Rechnung zu tragen, wurde für die Lebensdauerberechnungen aber auf die bestmöglich angepassten Daten des exponentiellen Ansatzes zurückgegriffen.

Als Gründe für ein subparabolisches Wachstum, wie es für die CroFer22APU-Substrate zu beobachten ist, werden in der Literatur zeitabhängige Veränderungen der passivierenden Oxidschicht diskutiert. Ein Kornwachstum im äußeren Bereich der Oxidschicht könnte für eine Herabsetzung der Oxidationsrate verantwortlich sein, weil weniger Korngrenzen für die Diffusion von Sauerstoff zur Verfügung stehen [10]. Diese Argumentation könnte auch den Übergang von anfänglich hohen Oxidationsraten auf ein niedrigeres Niveau erklären, da Veränderungen in der Oxidschicht erst mit der Zeit eintreten.

Da es sich bei den CroFer22APU-Substraten um poröse Strukturen handelt, könnten aber auch geometrische Gründe für ein subparabolisches Wachstum vorliegen. Es ist wahrscheinlich, dass kleine Poren im Zuge der Oxidation abgeschlossen werden, so dass nicht die gesamte innere Oberfläche der Substrate für die Oxidation zur Verfügung steht. Mit fortschreitender Zeit wäre eine Verringerung der Oxidationsrate zu erwarten, weil der verfügbare Porenraum kontinuierlich reduziert wird.

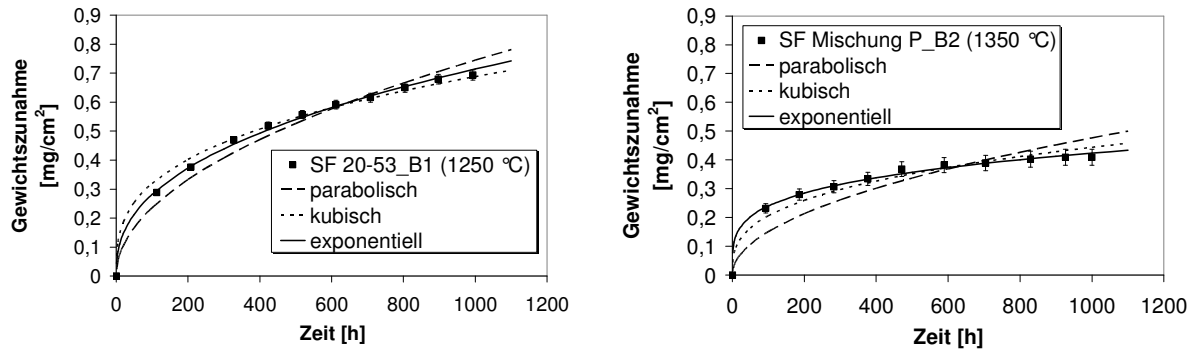


Abb. 1200-18: Vergleich der Oxidationskonstantenberechnung nach einem parabolischen, kubischen und exponentiellen Ansatz am Beispiel der Substrate SF 20-53_B1 (höchste Oxidationsrate) und SF Mischung P_B2 (niedrigste Oxidationsrate). Die angegebenen Fehler der Messwerte resultieren aus der Bestimmung der spezifischen Oberfläche.

Aus den Oxidationskurven und Oxidationskonstanten allein kann noch kein Rückschluss auf die korrosionsbedingte Lebensdauer gezogen werden. Die Oxidationskonstante gibt lediglich Aufschluss über die Wachstumsgeschwindigkeit einer Oxidschicht. Ein wesentlicher Faktor für die Lebensdauer ist die spezifische Oberfläche eines Substrats. Zusammen mit der Oxidationskonstante bestimmt sie die Geschwindigkeit der Cr-Verarmung in der Matrix. Cro-Fer22APU bildet so lange eine passivierende zweilagige Schicht aus Cr_2O_3 und $(\text{CrMn})_3\text{O}_4$, bis der Cr-Gehalt des Stahls einen kritischen Wert unterschreitet. Für die Oxidation von Cro-Fer22APU an Luft wurde von Huczowski et al. [6,8] ein kritischer Cr-Gehalt von 16 Gew.-% berichtet. Wird der Wert unterschritten, setzt die Bildung von nicht schützenden Fe-Oxiden ein. Dies geschieht allerdings nur, wenn deren Bildung thermodynamisch möglich ist. Berechnungen zeigen, dass dies in einer anodenseitigen Brenngasatmosphäre aus H_2 und H_2O bei 800 °C erst ab einem H_2O -Anteil von etwa 30 Vol.-% der Fall ist (Abb. 1200-19).

Für eine SOFC ist bei einer angestrebten hohen Brenngasnutzung jedoch der gesamte Bereich zwischen wenigen Prozent Wasseranteil bis zu fast 90 Vol.-% Wasseranteil technisch relevant. Innerhalb einer Zelle nimmt der Wasseranteil mit der Strömungslänge zu, da in Richtung des Gasauslasses zunehmend mehr Brenngas umgesetzt wird. So ist es denkbar, dass im Bereich des Gaseintritts keine breakaway Oxidation eines metallischen Substrats auftritt, während sie im Bereich des Gasauslasses bereits zu beobachten ist. Die Auslegung muss also auf die H_2O -Konzentration im Gasauslassbereich abgestimmt sein. Für die Berechnungen der Oxidationsstabilität unter Anodenbedingungen wurde mit dem an Luft ermittelten kritischen Cr-Gehalt von 16 Gew.-% gerechnet. Damit wird zudem gewährleistet, dass es im Falle eines Lufteinbruchs auf der Anodenseite nicht zu einer breakaway Oxidation kommt.

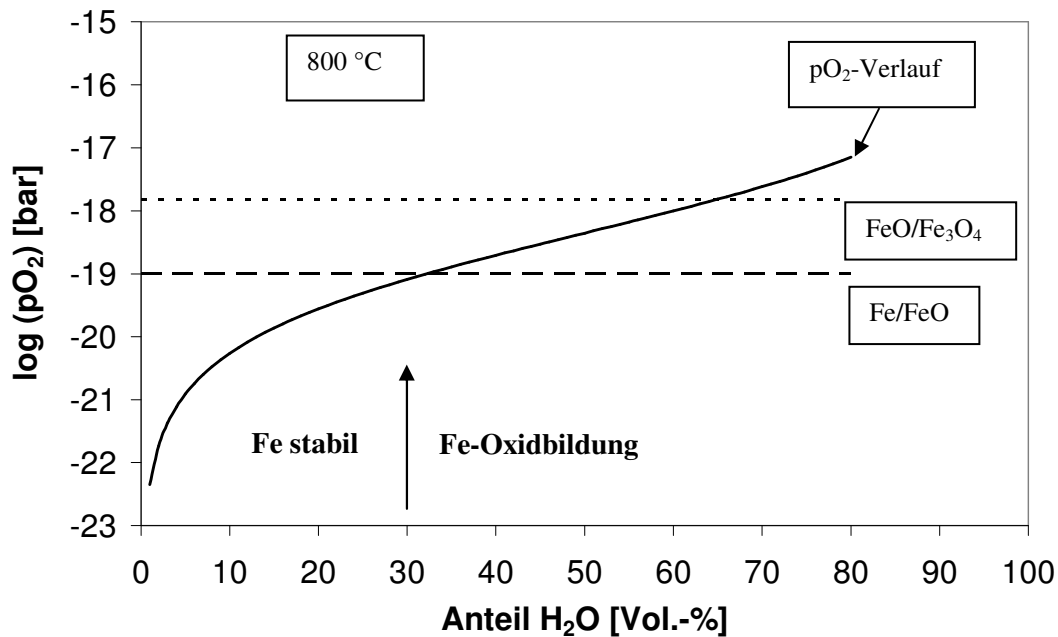


Abb. 1200-19: Sauerstoffpartialdruck als Funktion des Feuchtegehalts in einer Mischung aus H_2 und H_2O bei 800 °C . Weiterhin sind die Zersetzungsdreiecke der Oxide FeO und Fe_3O_4 bei 800 °C dargestellt. Erst ab einem Feuchtegehalt von etwas mehr als 30 Vol.-% ist eine Fe-Oxidbildung möglich.

Eine Lebensdauerabschätzung beruht auf der Berechnung der Zeit, die vergeht, bis der kritische Cr-Gehalt erreicht wird. Dies ist jedoch nur unter der Voraussetzung möglich, dass Cr in der metallischen Matrix homogen verteilt ist. Inwieweit während der Oxidation eine Gleichverteilung erhalten bleibt, wird durch das Verhältnis zwischen Oxidationsrate und Diffusionsgeschwindigkeit bestimmt [12]. Für Al_2O_3 -bildende Stähle ist meist eine sehr homogene Verteilung von Al gegeben, für Cr_2O_3 -bildende Stähle sollte die Cr-Verteilung kontrolliert werden. Daher wurden quantitative Cr-Profile über Substratpartikel und Sinterhalse hinweg gemessen. Dies wird exemplarisch für ein SF 20-53_B2 (1250 °C) Substrat untersucht. An diesem Beispiel zeigt sich, dass keine Cr-Verarmung unter der Oxidschicht oder im Bereich des Sinterhalses auftritt. Gleiches gilt auch für alle übrigen untersuchten Substrate.

Die Cr-Konzentration des SF 20-53_B2 Substrates hat nach 1000 h Auslagerung bei 800 °C die kritische Marke von 16 Gew.-% bereits unterschritten (Abb. 1200-20). Ab dieser Konzentration wurde mit der Bildung schnell wachsender Fe-Oxide gerechnet, allerdings waren diese weder im Elektronenmikroskop nachweisbar, noch deuten die Oxidationskurven auf eine breakaway Oxidation hin. Der Grund liegt in der diskutierten thermodynamischen Stabilität von FeO und Fe_3O_4 . Offenbar reicht der vorherrschende pO_2 in der $Ar/4\text{ Vol.-% } H_2/2\text{ Vol.-% } H_2O$ Atmosphäre nicht aus, um FeO zu bilden. Da Ar lediglich verdünnend wirkt, entspricht die Gasmischung einer Atmosphäre mit 33 Vol.-% H_2O in H_2 , und liefert bei 800 °C einen pO_2 der nahe der Stabilitätsgrenze von FeO liegt. Trotz dieser Erkenntnis wurde an einem kritischen Cr-Gehalt von 16 Gew.-% für die Lebensdauerberechnungen festgehalten, da bereits eine leichte Erhöhung des H_2O -Anteils die sofortige Bildung von Fe-Oxiden zur Folge hätte.

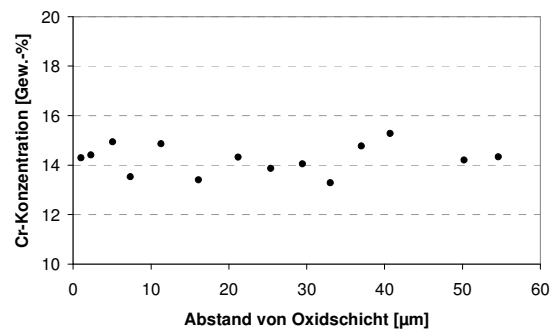
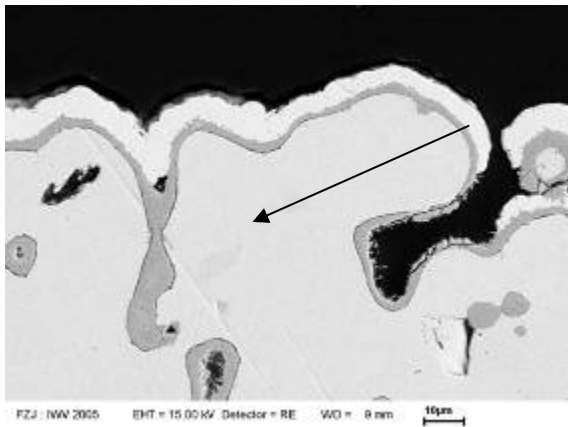


Abb. 1200-20: Messung eines quantitativen Cr-Profiles über zwei versinterte Partikel (SF 20-53_B2, 1250 °C) nach einem Korrosionsversuch bei 800 °C für 1000 h unter simulierter Anodenatmosphäre (Ar /4 Vol.-% H₂ /2 Vol.-% H₂O). Lage und Richtung des Profils sind in der BSE-Aufnahme markiert. Die zweilagige Oxidschicht erscheint hier dunkelgrau. Bei der hellen Beschichtung handelt es sich um Ni, welches aus Präparationsgründen nach dem Korrosionsversuch aufgebracht wurde. Es gibt keine Anzeichen einer Fe-Oxidbildung.

Für die Berechnung der oxidationsbedingten Lebensdauer müssen neben einer homogenen Cr-Verteilung noch weitere Annahmen getroffen werden. In einem ersten Ansatz wurde davon ausgegangen, dass nur die Oxidation von Cr zu Cr₂O₃ für die Gewichtszunahme der Proben verantwortlich ist. Eine mögliche Oxidation der Elemente Ti, Al und Si wurde ebenso vernachlässigt, wie die Oxidation des Mn in Form des (CrMn)₃O₄-Spinells. Inwieweit dieser Ansatz zulässig ist, lässt sich Anhalt des Cr-Gehalts in der Matrix nach Beendigung eines Korrosionsversuchs überprüfen. Aus der Gewichtszunahme einer Probe über die Versuchsdauer, kann die Menge an Cr bestimmt werden, die für die Bildung von Cr₂O₃ verbraucht worden sein sollte. Ausgehend von der anfänglichen Cr-Konzentration von 22 Gew.-% kann damit auf den Cr-Gehalt zurück geschlossen werden, der noch in der Matrix verblieben sein muss. Ein Vergleich der berechneten Cr-Konzentrationen mit gemessenen Werten zeigt, dass die Cr-Verarmung durch die Berechnungen immer etwas überschätzt wird. Anders ausgedrückt scheint nicht allein die Cr-Oxidation für die Gewichtszunahme der Substrate verantwortlich zu sein.

Aufgrund dieser Erkenntnisse wurde der Beitrag der Elemente Mn, Ti, Al und Si zur Gewichtszunahme berechnet. Ihre Konzentrationen sind aus chemischen Analysen der Substratvarianten bekannt. Ein Vergleich zwischen den mit dieser Korrektur berechneten Cr-Gehalten und den Messwerten führt zu einer besseren Übereinstimmung als es ohne Korrektur der Fall ist (Abb. 1200-21).

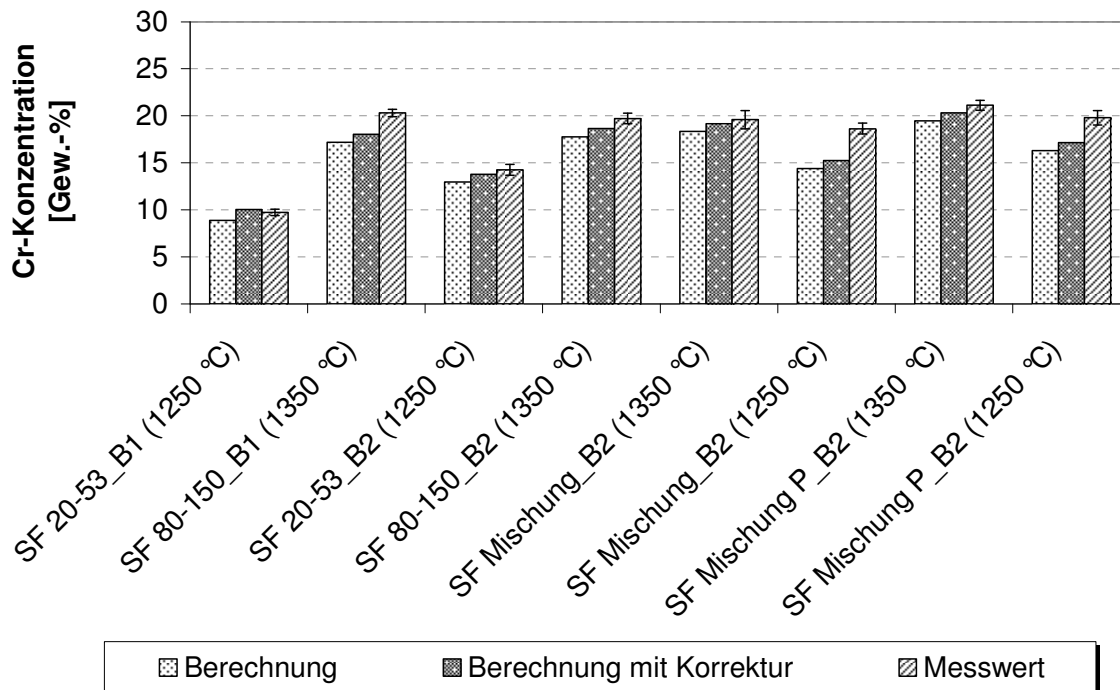


Abb. 1200-21: Vergleich berechneter und gemessener Cr-Konzentrationen nach den durchgeführten Korrosionsversuchen. Eine Berechnung erfolgte unter der Annahme, dass die gesamte Gewichtszunahme der Proben aus der Oxidation von Cr zu Cr₂O₃ resultiert. In der Berechnung mit Korrektur wurde die Gewichtszunahme berücksichtigt, die durch die Oxidation der Elemente Mn, Ti, Al und Si hervorgerufen wird.

Mithilfe der analytisch bestimmten Konzentrationen an Mn, Ti, Al und Si wurden die Oxidationskurven der metallischen Substrate korrigiert (Abb. 1200-22). Dazu wurde die Gewichtszunahme subtrahiert, die aus der Oxidation dieser vier Elemente resultiert. Im Vergleich zu den unkorrigierten Oxidationskurven ergibt sich ein flacherer Kurvenverlauf, der nunmehr nur die Massenzunahme durch die Oxidation von Cr beinhaltet. Da der Hauptunterschied zwischen den Pulverfraktionen der beiden Verdüsungskampagnen in der Konzentration der Spurenelemente Ti und Al bestand, verringert sich durch die Korrektur der Abstand zwischen den Oxidationskurven der Substraten beider Pulverchargen. Trotzdem ist die Oxidationsrate der Substrate aus der ersten Pulvercharge weiterhin höher, was möglicherweise auf die niedrigeren Konzentrationen an La oder den höheren Verunreinigungsgrad mit Ni im Vergleich zur zweiten Pulvercharge beruht.

Anhand der korrigierten Oxidationskurven wurden, wie schon für die unkorrigierten, die Oxidationskonstanten und Oxidationsexponenten bestimmt.

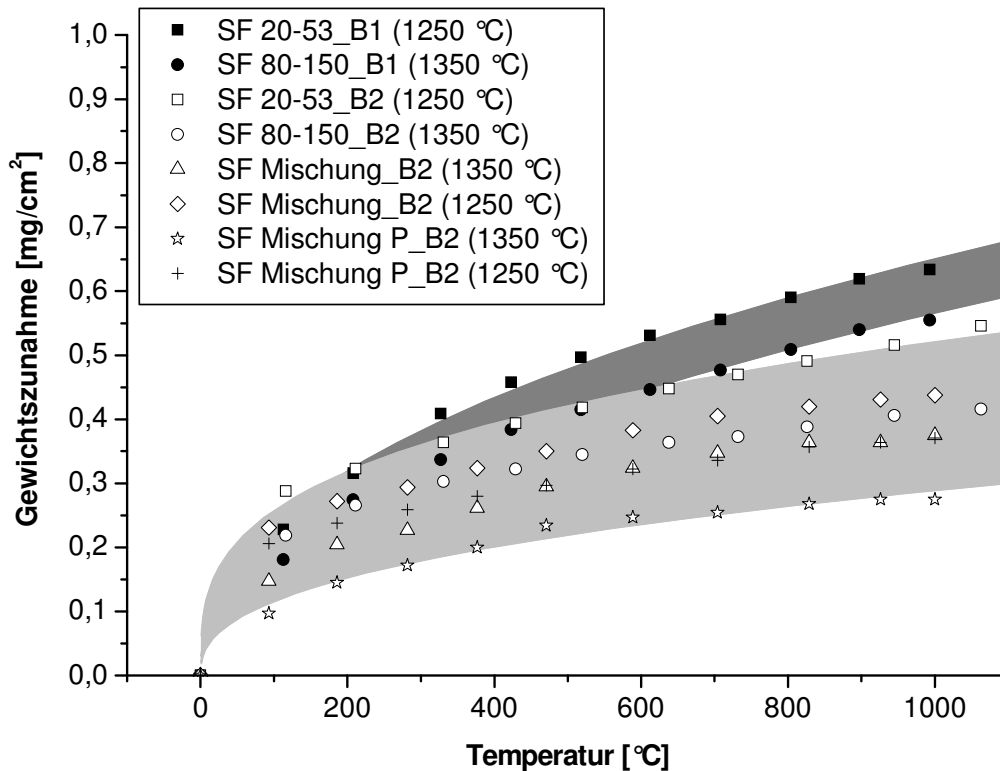


Abb. 1200-22: Oxidationskurven aller untersuchten CroFer22APU-Substrate nach einer Korrektur auf den Beitrag der Elemente Mn, Ti, Al und Si. Die durch gefüllte Symbole gekennzeichneten Substrate wurden aus Pulvern der ersten Verdüsungskampagne (F 20-53_B1 und F 80-150_B1) hergestellt. Die offenen Symbole stehen für Substrate aus neuen Pulverchargen (F 20-53_B2 und F 80-150_B2). Die Schwankungsbreite der Oxidationskurven beider Pulververdüngen wird durch die grauen Fächer wiedergegeben.

Lebensdauerberechnungen erfolgten auf der Grundlage unkorrigierter Oxidationskurven (Abb. 1200-23a) und unter Berücksichtigung des Beitrags der Elemente Mn, Ti, Al und Si (Abb. 1200-23b). Unabhängig von der Verbesserung, die sich aus der Korrektur ergibt, muss davon ausgegangen werden, dass die meisten Substrate bei 800 °C Einsatztemperatur die geforderte Mindestzeit für eine APU-Anwendung von 5000 h nicht erreichen. Der Grund dafür ist in der hohen spezifischen Oberfläche zu sehen. Dies stimmt mit Erkenntnissen von Baccalaro et al. und Antepara et al. überein, die ebenfalls das Oxidationsverhalten poröser PM-Bauteile untersucht haben [7]. Durch die Verwendung grober Ausgangspulver oder geeigneter Pulvermischungen scheint die geforderte Betriebszeit jedoch erreichbar. Auch eine Absenkung der Betriebstemperatur würde sich sehr positiv auf die korrosionsbedingte Lebensdauer auswirken.

Den hier beschriebenen Lebensdauerberechnungen liegen nur isotherme Oxidationsversuche zu Grunde. Weitere Untersuchungen unter zyklischen Einsatzbedingungen sind anzuraten. Außerdem wurden keinerlei Wechselwirkungen mit dem Anodenmaterial berücksichtigt. Auf diese Fragestellung wird an anderer Stelle eingegangen.

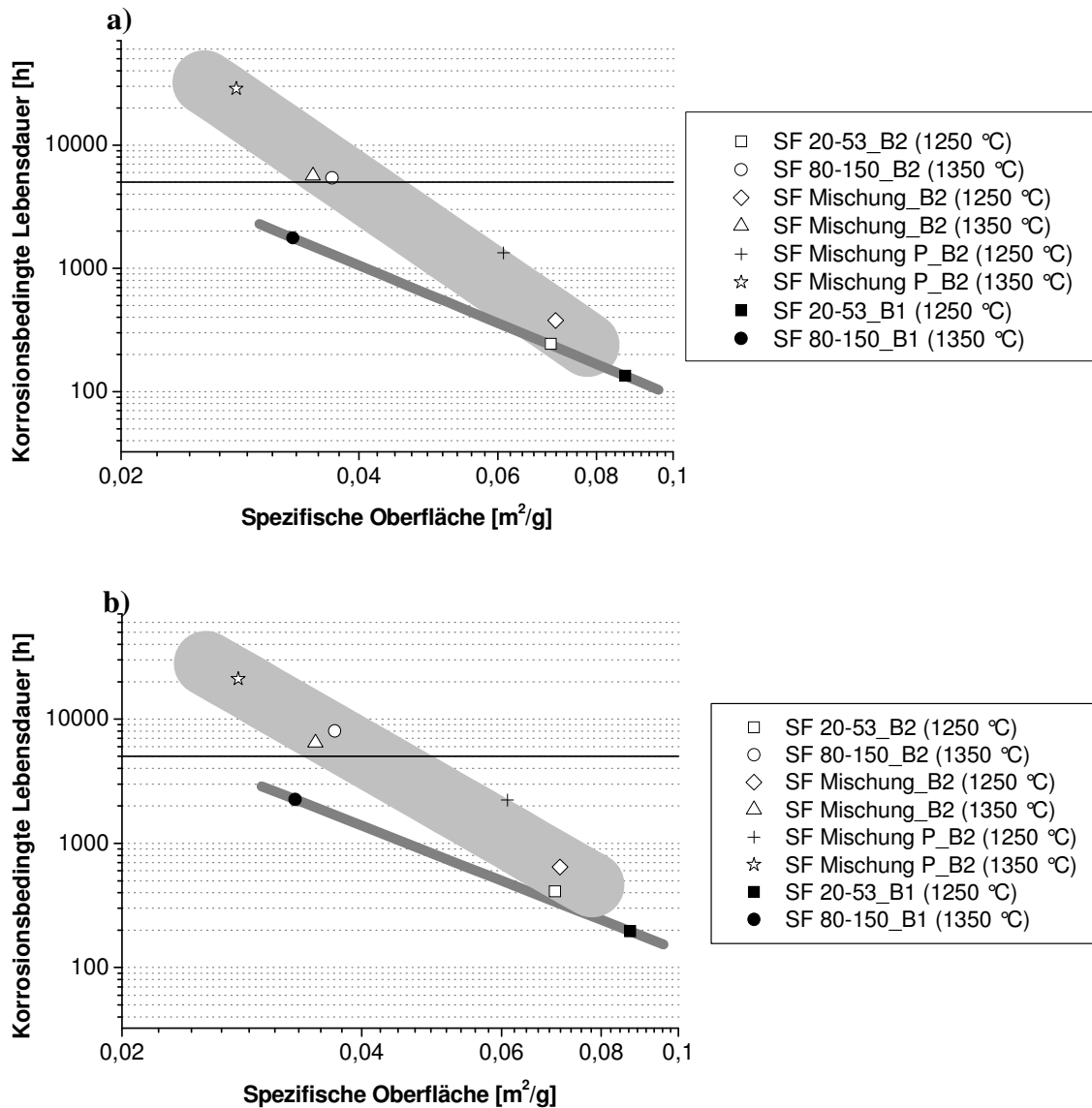


Abb. 1200-23: a) Lebensdauerberechnungen unter der vereinfachten Annahme, dass die gesamte Gewichtszunahme während der Korrosionsversuche der Oxidation des Cr zu Cr₂O₃ zuzuschreiben ist. b) Lebensdauerberechnungen unter Berücksichtigung einer Oxidation der sauerstoffaffinen Elemente Mn, Ti, Al und Si. Die gefüllten Symbole repräsentieren Substrate, die aus der ersten Pulvercharge (F 20-53_B1 und F 80-150_B1) hergestellt wurden. Ihr Schwankungsbereich in der Lebensdauer ist dunkelgrau hinterlegt. Die offenen Symbole stehen für Substrate, die aus der neuen Pulvercharge (F 20-53_B2 und F 80-150_B2) hergestellt worden sind. Ihr Schwankungsbereich in der Lebensdauer ist hellgrau hinterlegt. Die geforderte Mindestbetriebsdauer für eine SOFC-APU von 5000 h ist zur besseren Orientierung ebenfalls dargestellt.

Zusammenfassung

Im Rahmen der Arbeiten konnte gezeigt werden, dass die Herstellung pulvermetallurgischer Substrate aus CroFer22APU mit einer Dicke von weniger als 1 mm über das Foliengießverfahren möglich ist. Es ist gelungen, Rohstoffpulver bis zu einer maximalen Partikelgröße von 150 μm zu verarbeiten. Dazu wurde ein wasserbasiertes Schlickersystem eingesetzt. Mit zunehmender Korngröße verschärfte sich allerdings die Problematik der Schlickerstabilisierung, so dass mit einem Röhreinsatz im Vorratsbehälter der Foliengießanlage gearbeitet werden musste, um eine Sedimentation des Pulvers im Bearbeitungszeitraum zu verhindern. Für eine weitere Erhöhung der Korngröße über 150 μm hinaus, könnte Warmkalandern einer thermisch formbaren Masse zwischen beheizten Walzen eine geeignete Alternative zum Foliengießen sein [1].

Für die Entbinderung und Sinterung der metallischen Substrate hat sich eine Schutzgasatmosphäre (Ar oder H_2) bewährt. Eine Sinterung im Vakuum ist ungeeignet, da ein Abdampfen des Mn aus der Legierung festgestellt wurde. Die chemische Analyse der Substrate machte außerdem deutlich, dass eine weitere Optimierung des Entbinderungsprozesses sinnvoll wäre. Es wurde eine Aufnahme von C in den Stahl beobachtet, der in Form von Cr-Carbiden, meist im Bereich der Sinterhülse, gebunden wurde. Die optimale Sintertemperatur wurde für die SF 20-53 Substrate auf 1250 $^\circ\text{C}$ und für die SF 80-150 Substrate auf 1350 $^\circ\text{C}$ bestimmt. Eine geeignete Sintertemperatur für die Mischung beider Partikelfractionen im Verhältnis 40 % F 20-53 zu 60 % F 80-150 liegt bei etwa 1300 $^\circ\text{C}$. Im Hinblick auf eine gemeinsame Sinterung des Substrats mit einer Anodenbeschichtung, sollten die Substrate zunächst nur vorge-sintert werden, damit beim nachfolgenden Sintern der Anode eine Schrumpfung des Substrats möglich ist. Für die SF 20-53 Substrate wurde dafür eine Temperatur von 1000 $^\circ\text{C}$ und für die SF 80-150 Substrate eine Temperatur von 1100 $^\circ\text{C}$ festgelegt.

Die Messung der elektronischen Leitfähigkeit und Permeabilität der Metallsubstrate ergab Werte, die deutlich über denen eines Ni/YSZ-Anodencermets liegen. Eine Untersuchung der strukturellen Eigenschaften der Substrate zeigt Widersprüche auf, die es zukünftig zu lösen gilt (Abb. 1200-24). Im Hinblick auf eine gute Korrosionsstabilität sollten grobe Substratstrukturen mit einer kleinen spezifischen Oberfläche verwendet werden. Damit ist jedoch abzusehen, dass die Beschichtung mit Anodenmaterial erschwert wird, weil es zu einer Infiltration in das Substrat kommen kann. Zudem weisen grobe Substratstrukturen nur eine geringe Sinterschwindung auf, was eine Abstimmung auf die Schwindung der Anode erschweren kann.

Die durchgeführten Korrosionsuntersuchungen haben gezeigt, dass nur grobe Substratstrukturen (Sinterung von SF 80-150_B2, SF Mischung_B2 und SF Mischung P_B2 bei 1350 $^\circ\text{C}$) bei 800 $^\circ\text{C}$ Betriebstemperatur eine Chance bieten, die geforderte Betriebszeit von 5000 h zu überdauern. Die gesammelten Erkenntnisse ermöglichen eine grobe Abschätzung der korrosionsbedingten Lebensdauer, wenn die spezifische Oberfläche eines Substrats bekannt ist. Als Richtwert sollte sie kleiner als 0,04 m^2/g sein, um eine Lebensdauer von 5000 h bei 800 $^\circ\text{C}$ erwarten zu können. Feinere Substrate mit einer höheren spezifischen Oberfläche wären einsetzbar, wenn die Betriebstemperatur abgesenkt würde.

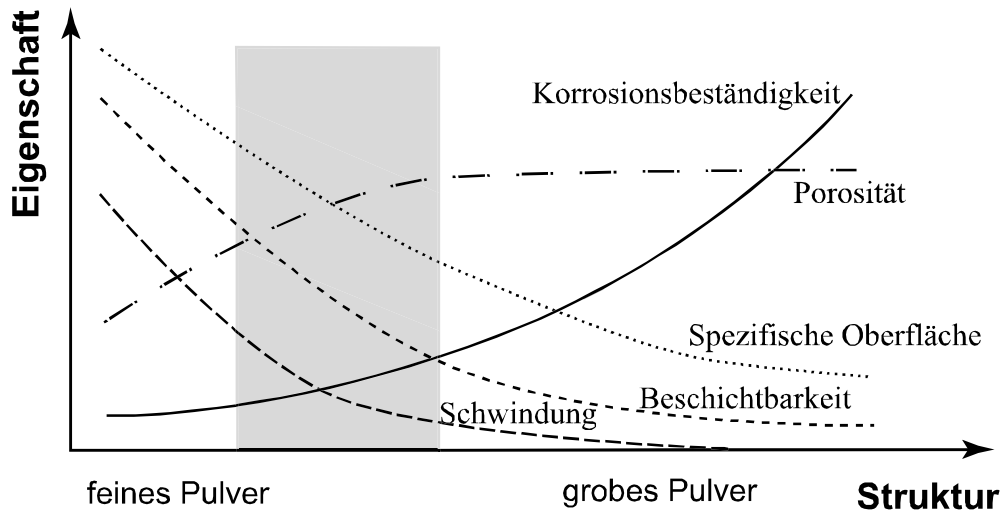


Abb. 1200-24: Qualitative Darstellung der Zusammenhänge zwischen der Substratstruktur und den wichtigsten Eigenschaften, die sich daraus ergeben. Als Ziel (hier grau hinterlegt) muss eine Struktur mit möglichst guter Korrosionsbeständigkeit anvisiert werden, die gleichzeitig noch eine Beschichtbarkeit mit Anodenmaterial gewährleistet und eine ausreichende Schwindung für die gemeinsame Sinterung mit der Anode bietet.

Literatur

- [1] A. Roosen: Foliengießen – Verfahren zur Herstellung planarer und dreidimensionaler keramischer Strukturen, in `Das Keramiker Jahrbuch 1998`, Hrsg.: H. Reh, Bauverlag, Wiesbaden, Berlin, Germany, 1997, 42-53
- [2] Homepage Veeco Inc.: http://www.veeco.com/learning/learning_vaporelements.asp, 24.05.06
- [3] W. J. Quadackers, J. Pirón-Abellán, V. Shemet: Metallic Materials in Solid Oxide Fuel Cells, *Materials Research*, 7, Nr. 1, (2004), 203-208
- [4] CroFer22APU Material Data Sheet No. 8005, ThyssenKrupp VDM, June 2004 Edition
- [5] D. Stöver, H. P. Buchkremer, J. P. P. Hujsmans: MEA/Cell Preparation Methods: Europe/USA, in *Handbook of Fuel Cells – Fundamentals, Technology and Applications*, Hrsg.: W. Vielstich, H. A. Gasteiger, A. Lamm, Vol. 4, (2003), Chapter 72, 1015-1031
- [6] P. Huczkowski, N. Christiansen, V. Shemet, J. Piron-Abellan, L. Singheiser, W.J. Quadackers: Oxidation Induced Lifetime Limits of Chromia Forming Ferritic Interconnector Steels, *J. Fuel Cell Science and Technology*, 1 No. 1 (2004), 30-34
- [7] I. Antepará, I. Villarreal, L. M. Rodríguez-Martínez, N. Lecanda, U. Castro, A. Laresgoiti: Evaluation of Ferritic Steels for the Use as Interconnects and Porous Metal Supports in IT-SOFC's, *J. Power Sources*, 151, (2005), 103-107
- [8] P. Huczkowski, N. Christiansen, V. Shemet, J. Piron-Abellan, L. Singheiser, W.J. Quadackers: Oxidation Limited Life Times of Chromia Forming Ferritic Steels, *Materials and Corrosion*, 55 No. 11 (2004), 825-830
- [9] P. Kofstad: *High-Temperature Oxidation of Metals*, John Wiley & Sons, Inc., (1966)
- [10] W.J. Quadackers: Groth Mechanisms of Oxide Scales on ODS Alloys in the Temperature Range 1000-1100 °C, *Werkstoffe und Korrosion*, 41 (1990), 659-668

- [11] S. Das: Physical Aspects of Process Control in Selective Laser Sintering of Metals, *Advanced Engineering Materials*, 5, Nr. 10, (2003), 701-711
- [12] H. E. Evans, A. T. Donaldson: Silicon and Chromium Depletion During the Long-Term Oxidation of Thin-Sectioned Austenitic Steel, *Oxidation of Metals*, 50, Nr. 5/6, (1998), 457-475

Verhalten von Crofer22APU Drähten in simuliertem Anodengas und in Luft

In dem von BMW favorisierten Konzept der Metallsubstrate für VPS-SOFC-Schichten wurden die oben beschriebenen Pulverdeckschichten mit Drahtgestriken versintert. Diese dienen zur mechanischen Verstärkung und zur elektrischen Verschaltung des Metallsubstrates dem Bipolarblech. Innerhalb ZeuS II wurden insbesondere die Korrosionseigenschaften der Drahtstrukturen untersucht. Mit der Versinterung von Pulverdeckschichten mit Drahtgestriken befasste sich die Firma Rhodius.

Oxidationsverhalten der Crofer22APU Drähte bei 800°C in simuliertem Anodengas

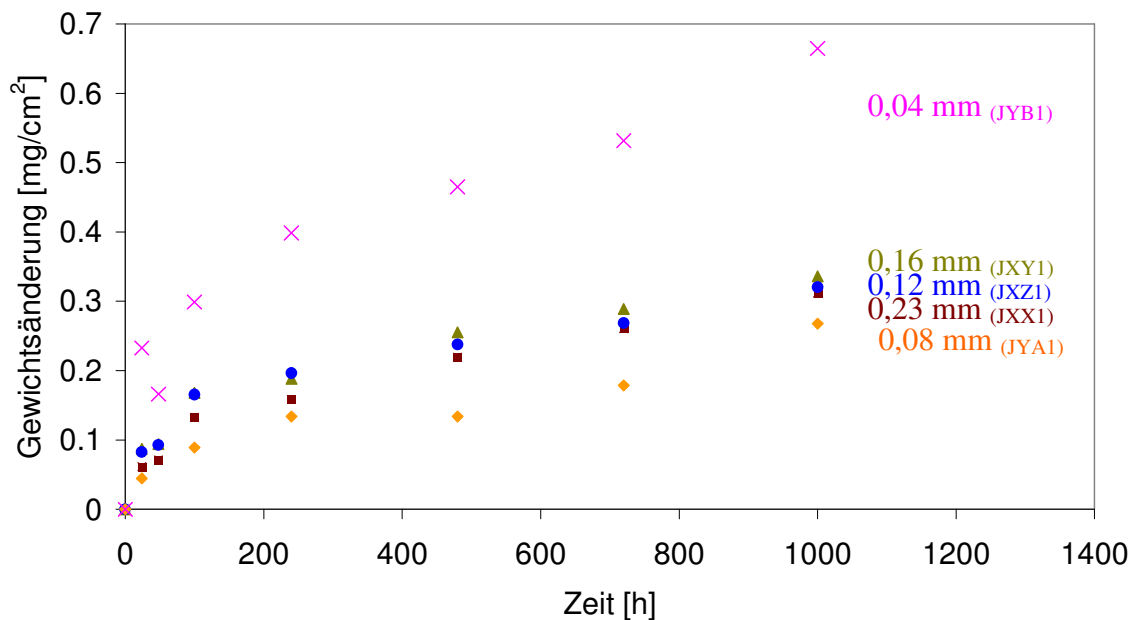


Abb. 1200-25: Gewichtsänderungskurven von Crofer22APU Drähten verschiedener Dicke während der Auslagerung bei 800°C in simuliertem Anodengas

Abb. 1200-25 zeigt die Gewichtsänderungskurven von fünf Crofer22APU Drähten verschiedenen Durchmessers bei Oxidation in simuliertem Anodengas (4 % Wasserstoff, 2 % Wasser, Rest Argon) bei 800°C. Die vier dickeren Drähte zeigen eine sehr ähnliche Gewichtszunahme als Funktion der Zeit. Die Gewichtszunahme des 0,04 mm dünnen Drahts liegt hingegen um den Faktor 2 über denen der anderen. Die Querschliffe der Proben nach der Auslagerung zeigt . Die Oxidschichten aller Drähte bestehen aus einer inneren Chromoxidschicht, die durch einen Porensaum von einer äußeren Chrom-Mangan-Spinellschicht getrennt ist. Unterhalb der Oxidschicht befindet sich in der Legierung ein Bereich mit innerer Oxidation aus Siliziumoxid direkt an der Grenzfläche Oxidschicht/Metall und darunter ein Bereich aus Aluminiumoxid.

Die Dicken der Oxidschichten der fünf Drähte sind ähnlich, nur die Oxidschicht des 0,04 mm dünnen Drahts ist um ca. 50 Prozent dicker. Das abweichende Verhalten der Oxidationskine-

Die Oxidation des 0,04 mm dünnen Drahts liegt möglicherweise am begrenzten Mangan-Reservoir für den Einbau in die Oxidschicht und einer damit beschleunigten Oxidationsgeschwindigkeit.

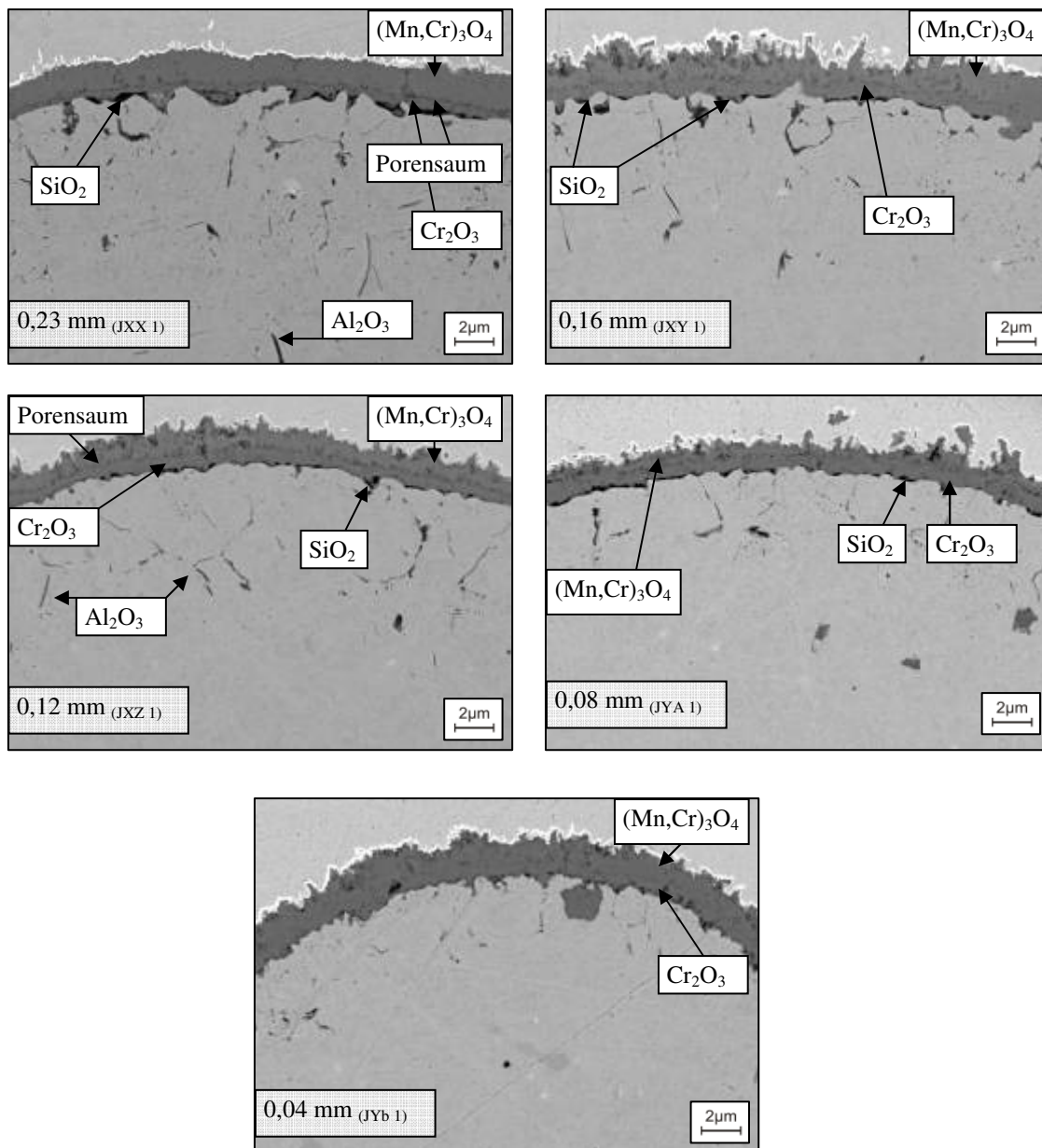


Abb. 1200-26: REM-Aufnahmen (BEI) der Querschnitte verschieden dicker Crofer22APU Drähte nach 1000 Stunden Oxidation bei 800°C in simuliertem Anodengas

Abb. 1200-27 zeigt die Gewichtsänderung von fünf Crofer22APU Drähten verschiedenen Durchmessers bei Oxidation in simuliertem Anodengas (4 % Wasserstoff, 2 % Wasser, 94% Argon) bei 900°C. Die vier dickeren Drähte zeigen anfangs, analog zu den Versuchen bei 800°C, eine sehr ähnliche Gewichtszunahme als Funktion der Zeit. Nach ca. 600 Stunden beginnen die 0,08 und 0,12 mm dünnen Drähte mechanisch beim Abkühlen zu zerfallen. Der 0,04 mm dünne Draht zeigte dieses Verhalten schon nach wenigen Stunden Glühung.

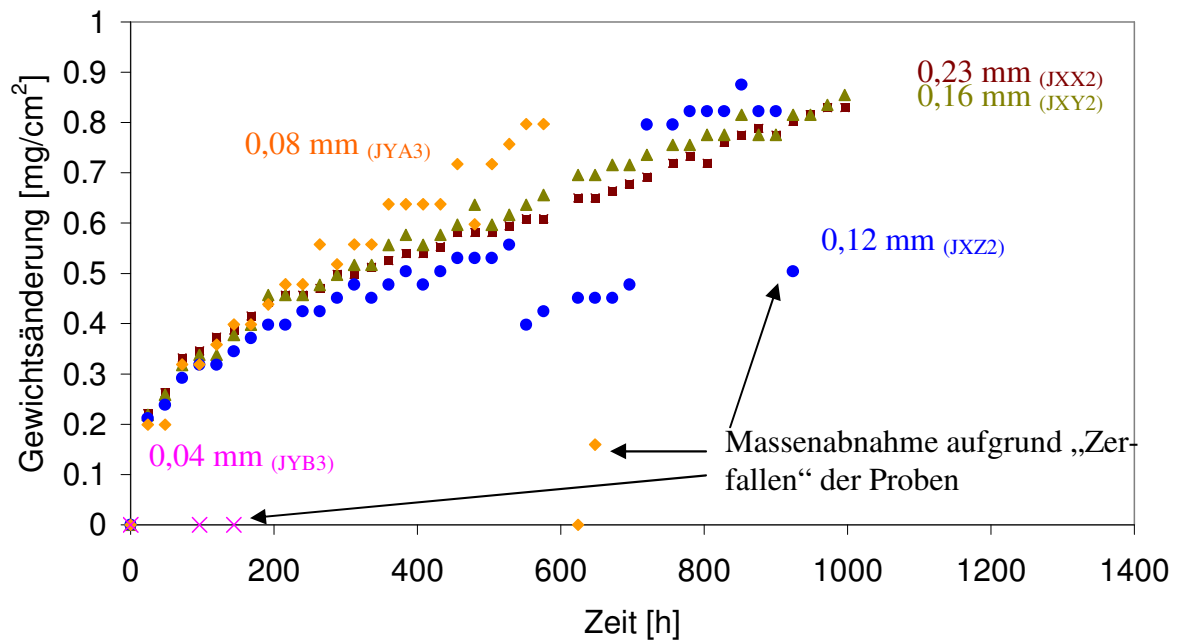
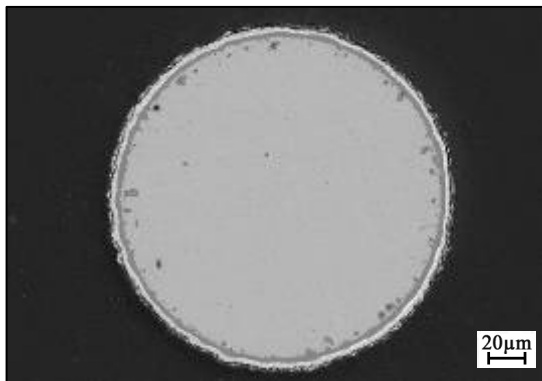
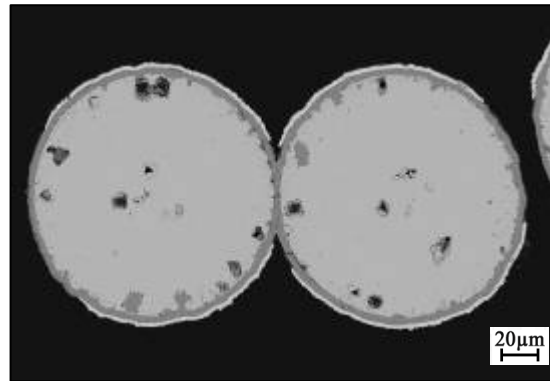


Abb. 1200-27: Gewichtsänderungskurven von Crofer22APU Drähten verschiedener Dicke während der Auslagerung bei 900°C in simuliertem Anodengas

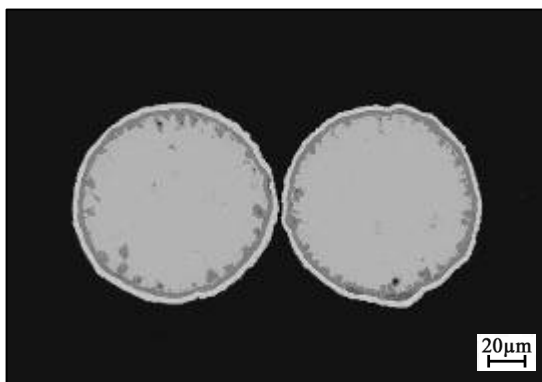
Die Querschliffe der Proben nach der Auslagerung zeigt Abb. 1200-28. Es hat keine beschleunigte Korrosion durch Breakaway stattgefunden, auch bei den dünnsten Proben nicht. Dagegen sind große Bereiche innerer Oxidation von Chrom sichtbar. Dieser neue Effekt ist ansatzweise auch bei den Drähten nach Auslagerung bei 800°C erkennbar, bei den Oxidationsversuchen mit Blechen allerdings nicht.



a) 0,23 mm Durchmesser,
1000 h Oxidation



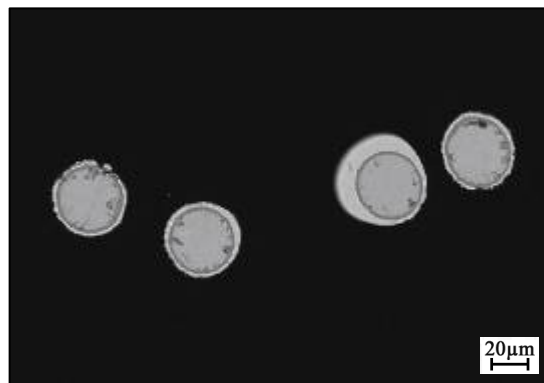
b) 0,16 mm Durchmesser,
1000 h Oxidation



c) 0,12 mm Durchmesser,
920 h Oxidation



d) 0,08 mm Durchmesser,
650 h Oxidation



e) 0,04 mm Durchmesser,
144 h Oxidation

Abb. 1200-28: REM-Aufnahmen (BEI) der Querschnitte von Crofer22APU Drähten verschiedener Durchmesser nach Oxidation angegebener Dauer bei 900°C in simuliertem Anodengas

Die Detailaufnahmen der Oxidschichten (Abb. 1200-28) zeigen außerdem, dass die deutliche Trennung zwischen Chromoxid und Chrom-Mangan-Spinell durch einen Porensaum fast nicht mehr erkennbar ist. Im Vergleich zu den bei 800°C oxidierten Proben (siehe Abb. 1200-30) scheint es, als ob nur das Chromoxid gewachsen ist, während die Dicke des Chrom-Mangan-Spinells nahezu konstant blieb.

Während bei Blechen das Dickenverhältnis Chromoxid zu Chrom-Mangan-Spinell bei beiden Versuchstemperaturen nahezu konstant und ähnlich ist, vergrößert sich dieses bei Drähten mit zunehmender Oxidationsdauer. Der Unterschied im Verhalten der Drähte zu den Blechen liegt möglicherweise in dem deutlich geringeren Mn-Reservoir der Drähte aufgrund deren größeren Oberfläche-zu-Volumen-Verhältnis.

Vergleich des Oxidationsverhaltens von Crofer22APU Drähten in simuliertem Anodengas und in Luft

Um das unterschiedliche Oxidationsverhalten von Blechen und Drähten aus dem gleichen Werkstoff zu erklären, wird analog zur Lebensdauermodellierung für Blechwerkstoffe die Chromverarmung für Drähte berechnet und mit gemessenen Werten verglichen (siehe Abb. 1200-29). Die Abweichung der berechneten von den gemessenen Chromgehalten hat die selben Ursachen, wie sie für Blechwerkstoffe beschrieben wurden. Die Abweichung zwischen den berechneten und den gemessenen Chromgehalten nimmt mit dem Drahtdurchmesser ab, da sie von der inneren Oxidation abhängt. Dünne Proben enthalten weniger Aluminium und Silizium und können deswegen auch nur weniger innere Oxidation zeigen.

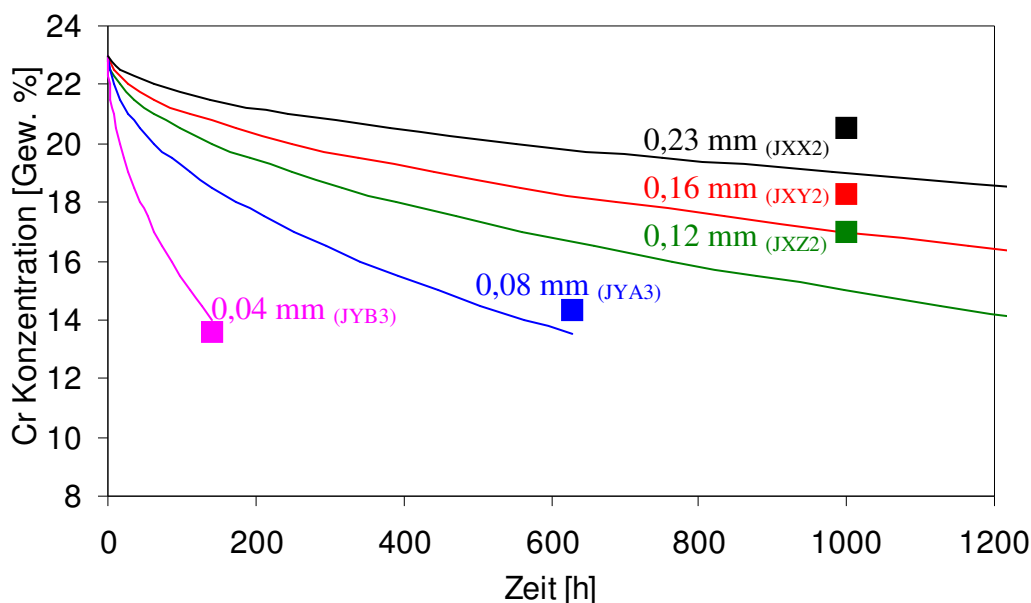


Abb. 1200-29: Chromkonzentration verschieden dicker Crofer22APU Drähte während der Oxidation bei 900°C in simuliertem Anodengas; Vergleich zwischen berechneten (Kurve) und mittels EDX gemessenen Werten (Punkte)

Die dünnen Drähte weisen nach wenigen Stunden Auslagerung bei 900°C Chromgehalte von deutlich unter 16 % auf, ohne klassisches Breakaway-Versagen zu zeigen. Die Drähte verhalten sich damit deutlich anders als Bleche, die sowohl bei Oxidation in simuliertem Anodengas, als auch in Luft, Versagen durch Eisenoxidbildung zeigen.

Ursache hierfür kann unter anderem der Einfluss der Atmosphäre sein, da der Zersetzungsdampf des Eisenoxids (10^{-15} bar) sehr nahe dem Sauerstoffpartialdruck des simulierten Anodengases (10^{-16} bar) bei 900°C liegt [1]. Um diese Möglichkeit zu untersuchen, wurden acht Modelllegierungen mit Chromgehalten zwischen 9 und 16 Gew.-% Chrom 200 Stunden bei 800°C in simuliertem Anodengas oxidiert. Das Oxidationsverhalten zeigt Abb. 1200-30, ausgewählte REM-Bilder der dazugehörigen Oxidschichten Abb. 1200-31.

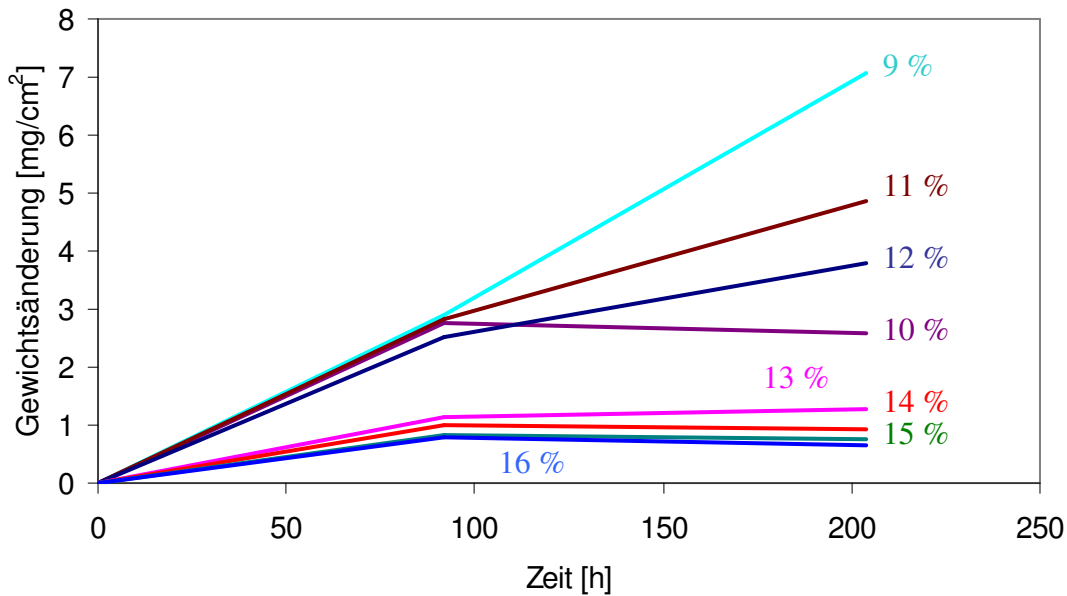


Abb. 1200-30: Gewichtsänderungskurven von Blechen aus Modelllegierungen mit verschiedenen Anfangschromgehalten in Gew.-% bei 800°C in simuliertem Anodengas

Alle Proben mit Chromgehalten unter einer Anfangskonzentration von 13 Gew.-% Chrom zeigen einen starken Anstieg der Gewichtszunahme pro Flächeneinheit. Die REM-Aufnahmen liefern in Übereinstimmung mit thermodynamischen Berechnungen den Beweis, dass bei den Proben mit Chromgehalten unter 13 Gew.-% Eisenoxidbildung stattgefunden hat. Zusätzlich hat sich auch bei den Proben mit einem Ausgangschromgehalt unter 16 Gew.-% Chrom-Eisen-Mischoxid gebildet. Ausschließlich auf der Probe mit 16 Gew.-% Chrom ist eine schützende Chromoxidschicht vorhanden. In den ersten drei Schlibfbildern der Abb. 1200-31 findet man Chromoxidausscheidungen in der Legierung. Diese Bereiche innerer Oxidation wachsen mit sinkendem Chromgehalt weiter nach innen. Darüber befindet sich ein Mischoxid aus Eisen- und Chromoxid, wahrscheinlich ein Spinell. Magnetit (Fe_3O_4) bildet die oberste Schicht. Zwischen dem Eisenoxid und dem Mischoxid befindet sich ein Spalt, der im Schliff als schwarzer Bereich erkennbar ist. In den beiden vorletzten Schlibfen (13 und 14 Gew.-%) sind ebenfalls drei Schichten erkennbar. Über der Chromoxidschicht befindet sich eine Eisen-Chrom-Mischoxidschicht (helle Schicht). Darüber bildet sich bei längerer Oxidation (oder weniger Chromgehalt) metallisches Eisen. Die Eisen-Chrom-Mischoxidschicht wird mit abnehmendem Chromgehalt dicker. Unter 12 Gew.-% Anfangschromgehalt findet man „Chromoxidinseln“ (innere Oxidation) in der Legierung, die darauf hinweisen, dass nicht mehr genug Chrom vorhanden ist, um eine durchgehende Chromoxidschicht auszubilden.

Der für eine Cr_2O_3 -Deckschichtbildung bei 800°C in simuliertem Anodengas erforderliche Chromgehalt liegt also zwischen 13 und 16 % und ist zeitabhängig. Unter diesen Bedingungen ist die Bildung sowohl von metallischem Eisen, als auch von Eisenoxid möglich. Das simulierte Anodengas liegt in seiner Zusammensetzung nahe dem Zersetzungsdruck von Eisenoxid. Unter diesen Bedingungen können schon kleine Schwankungen in der Gaszusammensetzung, besonders Schwankungen der Feuchte, zu einer Verschiebung der stabilen Phasen von Magnetit zu Eisen führen.

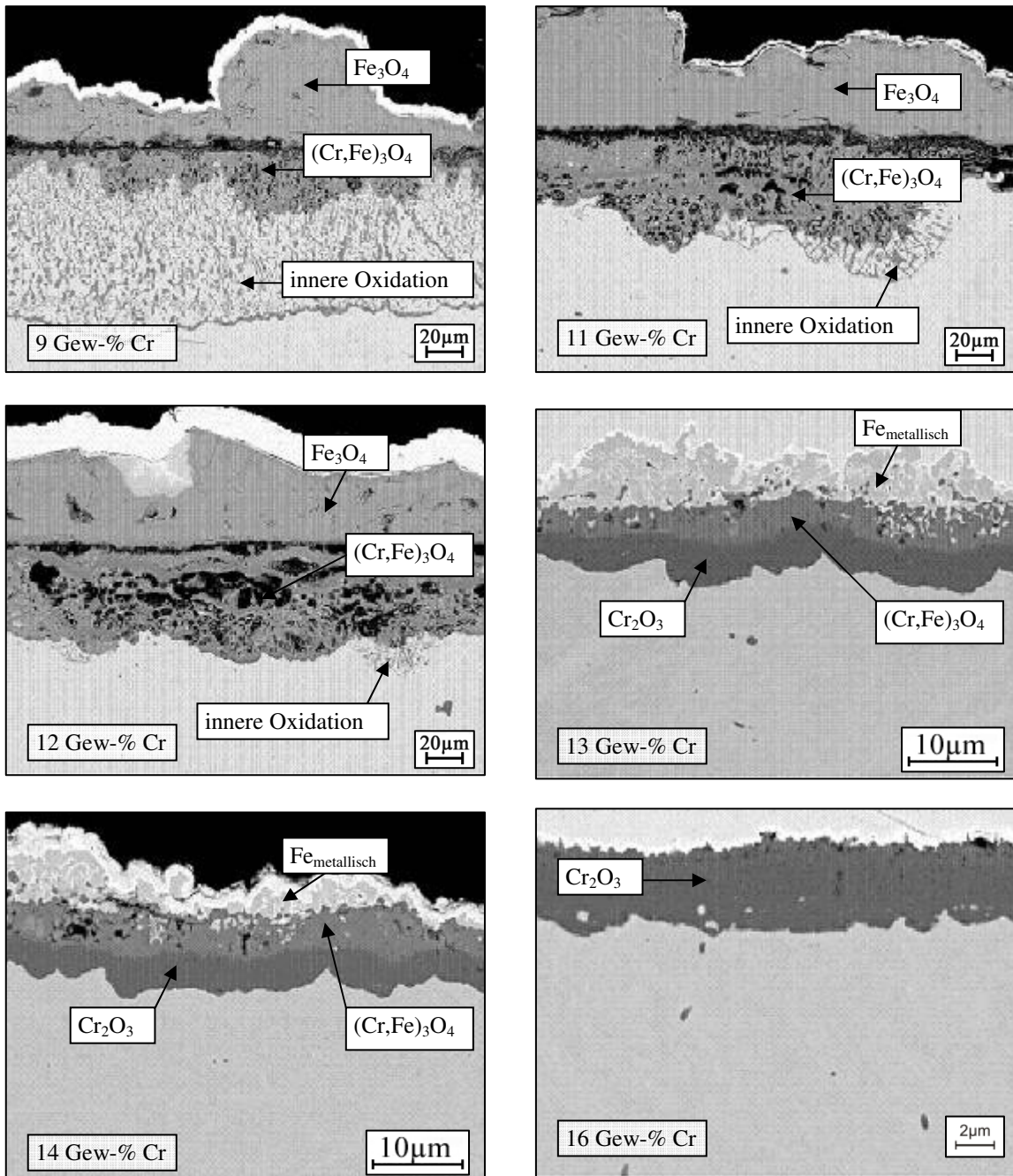


Abb. 1200-31: REM-Aufnahmen (BEI) der Querschnitte verschiedener Modelllegierungen mit den angegebenen Anfangschromgehalten nach 200 Stunden Oxidation bei 800°C in simuliertem Anodengas.

Um die Verarmung der deckschichtbildenden Elemente Chrom und Mangan zu modellieren, ist die Manganverarmung in die Modellierung zu integrieren. Unter der Annahme, dass das gesamte Mn-Reservoir verbraucht ist, lässt sich die maximale Spinelldicke h_{Spinell} in µm bei gegebener Probendicke mit folgenden Schritten errechnen:

Der Spinellgehalt der Probe bezogen auf ihre Oberfläche ergibt sich zu:

$$\frac{m_{\text{Spinell}}}{A} = \rho_{\text{Spinell}} \cdot \frac{h_{\text{Spinell}}}{2}$$

Gleichung 0.1

$$\frac{m_{\text{Spinell}}}{A} : \text{Masse des Spinells pro Fläche in } \text{mg/cm}^2$$

$$\rho_{\text{Spinell}} : \text{Dichte des Spinells} = 6000 \text{ mg/cm}^3$$

$$h_{\text{Spinell}} : \text{Spinelldicke in cm}$$

Mit dem Verhältnis der Massen von Mangan und Cr_2MnO_4 -Spinell $m_{\text{Mn}} / m_{\text{Spinell}} = 0,246$ ergibt sich:

$$\frac{m_{\text{Mn im Spinell}}}{A} = 0,246 \cdot \frac{h_{\text{Spinell}}}{2} \cdot \rho_{\text{Spinell}} \quad \text{Gleichung 0.2}$$

$$\frac{m_{\text{Mn im Spinell}}}{A} : \text{Masse von Mangan im Spinell pro Fläche während der Oxidation in } \text{mg/cm}^2$$

Wird die Spinelldichte $\rho_{\text{Spinell}} = 6000 \text{ mg/cm}^3$ eingesetzt, kann der Mangangehalt berechnet werden, der für eine Spinelldicke h_{Spinell} von $1 \mu\text{m}$ nötig ist:

$$\begin{aligned} \frac{m_{\text{Mn im Spinell}}}{A} &= 0,246 \cdot \frac{1 \cdot 10^{-4} \text{ cm}}{2} \cdot 6000 \frac{\text{mg}}{\text{cm}^3} \\ &= 0,0738 \frac{\text{mg}}{\text{cm}^2} \quad \text{pro } 1 \mu\text{m Spinell} \end{aligned}$$

Der Mangangehalt der Probe bezogen auf ihre Oberfläche ergibt sich zu:

$$\frac{m_{\text{Mn}}(\text{Probe})}{A} = \frac{C_{\text{Mn}}}{100} \cdot \rho_{\text{Legierung}} \cdot \frac{V}{A} \quad \text{Gleichung 0.3}$$

$$m_{\text{Mn}} : \text{Masse von Mangan in der Probe in mg}$$

$$C_{\text{Mn}} : \text{Mangankonzentration in Gew.-%, bei Crofer22APU=0,4 Gew.-%}$$

$$\rho_{\text{Legierung}} : \text{Dichte der Legierung Crofer22APU} = 7540 \text{ mg/cm}^3$$

$$\frac{V}{A} : \text{Volumen-zu-Oberflächen-Verhältnis der Probe in cm}$$

Es ergibt sich die Spinelldicke als Verhältnis zwischen Mangan in der Legierung und Mangan im Spinell:

$$h_{\text{Spinell}} = \frac{m_{\text{Mn in Legierung}}}{m_{\text{Mn im Spinell}} / 1 \mu\text{m}} \quad \text{Gleichung 0.4}$$

Durch Einsetzen:

$$h_{\text{Spinell}} = \frac{\frac{0,4}{100} \cdot 7540 \frac{\text{mg}}{\text{cm}^3}}{0,0738 \frac{\text{mg}}{\text{cm}^2} / 1 \mu\text{m}} \cdot \frac{V}{A} = \quad \text{Gleichung 0.5}$$

$$h_{\text{Spinell}} = 408,7 \frac{1 \mu\text{m}}{\text{cm}} \cdot \frac{V}{A} \quad \text{Gleichung 0.6}$$

Für Bleche mit einem Oberfläche-zu-Volumen-Verhältnis von $A/V = 2/d$ erhält man näherungsweise eine maximale Spinelldicke von:

$$h_{\text{Spinell}} = 204,3 \frac{1 \mu\text{m}}{\text{cm}} \cdot d \quad \text{Gleichung 0.7}$$

Für Drähte mit einem Oberfläche-zu-Volumen-Verhältnis von $A/V = 2(r+l)/(r \cdot l)$ unter der Annahme, dass $r \ll l$, erhält man näherungsweise eine maximale Spinelldicke von:

$$h_{\text{Spinell}} = 204,3 \frac{1 \mu\text{m}}{\text{cm}} \cdot \frac{D}{2} \quad \text{Gleichung 0.8}$$

Abb. 1200-32 zeigt die berechnete maximale Spinelldicke in Abhängigkeit von der Dicke der Bleche bzw. dem Durchmesser der Drähte und zum Vergleich Werte, die aus REM-Aufnahmen nach Oxidation bei 800°C ermittelt wurden. Die Oxidschichten auf den Drähten haben nach ca. 1000 Stunden Oxidation bei 800°C bereits ihre maximal mögliche Spinelldicke erreicht. Auf den REM-Aufnahmen der Drähte (siehe Abb. 1200-31) nach Auslagerung bei 900°C ist der

Spinell kaum noch erkennbar. Die Spinellthicken der Bleche unterscheiden sich nach Auslagerung bei 800°C kaum von den Spinellthicken der jeweils gleich dicken Bleche nach Auslagerung bei 900°C. Die Oxidschicht des 0,1 mm dicken Blechs hat laut Berechnung nach 1000 Stunden Oxidation bei 800°C ihre maximale Spinellthicke erreicht. Der Spinell auf dem 0,1 mm Blech nach 4600 h bei 900°C in simuliertem Anodengas ist unwesentlich dicker als der Spinell auf dem 0,1 mm Blech nach 1000 h bei 800°C in simuliertem Anodengas. Die Dicke der Chromoxidschicht hat sich nach 4600 Stunden bei 900°C gegenüber ihrer Dicke auf dem 0,1 mm Blech nach 1000 h bei 800°C nahezu verfünffacht. Das Mn-Reservoir der 0,1 mm Probe ist also nach 1000 Stunden bei 800°C verarmt. Auch durch längere Oxidation bei höheren Temperaturen wird sich daher kein weiteres Wachstum des Spinells zeigen.

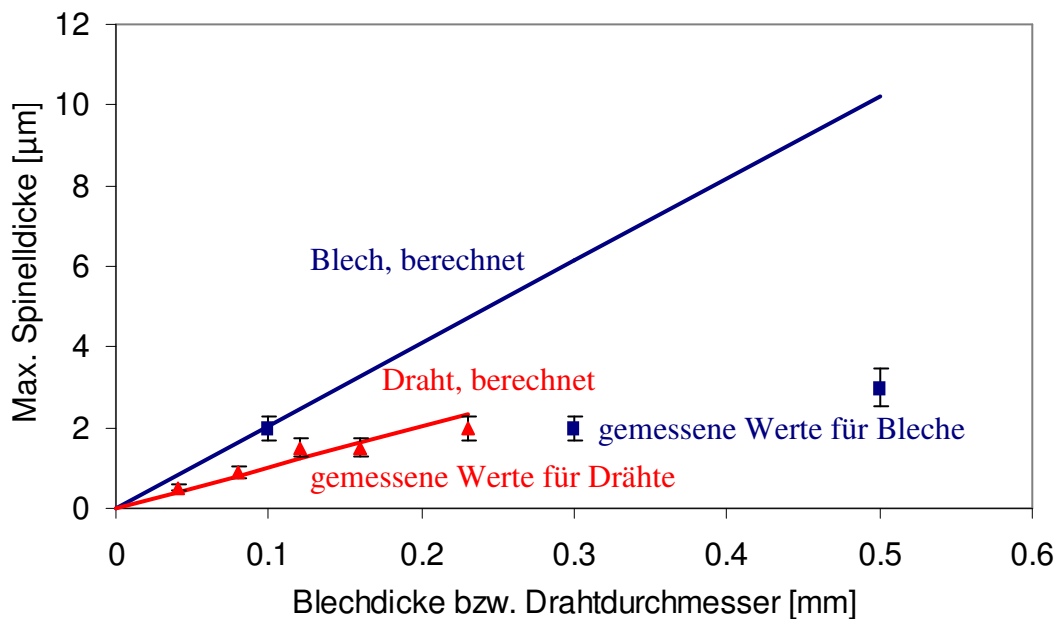


Abb. 1200-32: Vergleich zwischen der berechneten und der aus REM-Aufnahmen ermittelte maximalen Spinelldicke in Abhängigkeit von der Probendicke nach 1000h Oxidation bei 800°C in simuliertem Anodengas

Die im Verhältnis zum Chromoxid beobachtete Abnahme der Chrom-Mangan-Spinelldicke bei 900°C hängt wahrscheinlich mit einem Manganverlust durch die bei 900°C flüchtigen Spezies $Mn_{(g)}$ und $MnH_{(g)}$ zusammen. Dies wird durch thermodynamische Berechnungen flüchtiger Manganspezies für die betreffende Gaszusammensetzung bestätigt [1].

Die dünnen Drähte wiesen nach Oxidation bei 900°C in simuliertem Anodengas Chromgehalte von deutlich unter 16 % auf, ohne Eisenoxid zu bilden. Nun stellt sich die Frage, ob dies auch an Luft möglich ist. Um zu klären, ob Crofer22APU Drähte bei Oxidation an Luft beim Unterschreiten eines kritischen Chromgehalts „klassischen“ breakaway zeigen, wurden Drähte mit den Durchmessern 0,16 und 0,23 mm bei 900°C in Luft oxidiert. Ein Blech der Dicke 0,1 mm hat ein ähnliches Oberfläche-zu-Volumen-Verhältnis wie die beiden Drähte und zeigte bei [2] in Luft nach 250 Stunden Auslagerung bei 900°C breakaway (siehe Abb. 1200-33).

Die Gewichtsänderung der Drähte mit den Durchmessern 0,16 und 0,23 mm während Oxidation bei 900°C in Luft zeigt Abb. 1200-34.

Der dünnere Draht weist eine schnellere Gewichtszunahme als der dickere auf und zerfällt nach ca. 900 Stunden. Zum Vergleich sind die Gewichtsänderungskurven der 0,16 und 0,23 mm Drähte während Oxidation bei 900°C in simuliertem Anodengas angegeben. Ihre Oxidationsraten sind nur halb so groß wie bei Oxidation an Luft und ein Versagen durch Zerfallen der Drähte tritt nicht auf.

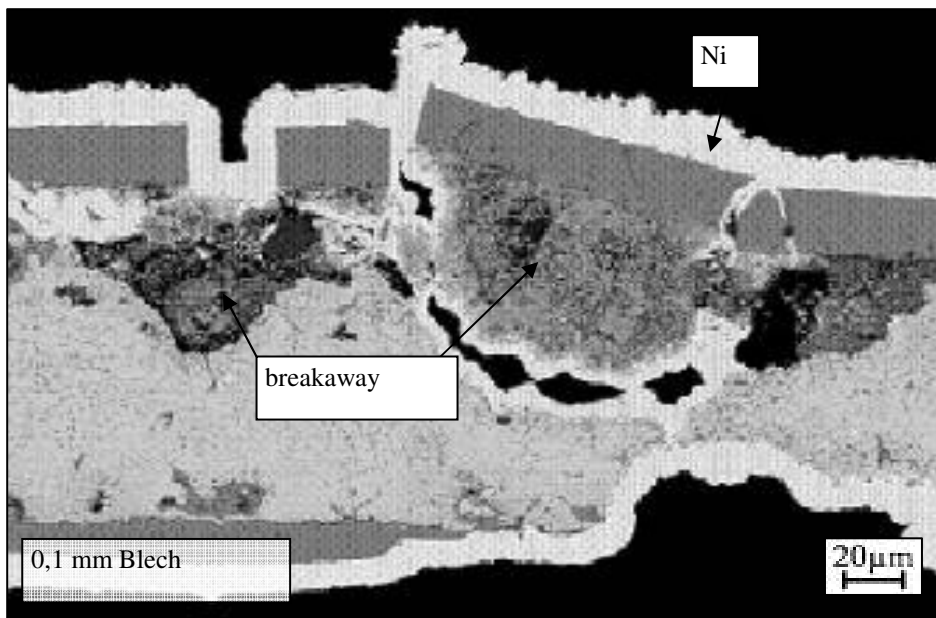


Abb. 1200-33: REM-Aufnahmen (BEI) eines 0,1 mm Crofer22APU Blechs nach 250 Stunden Oxidation bei 900°C in Luft

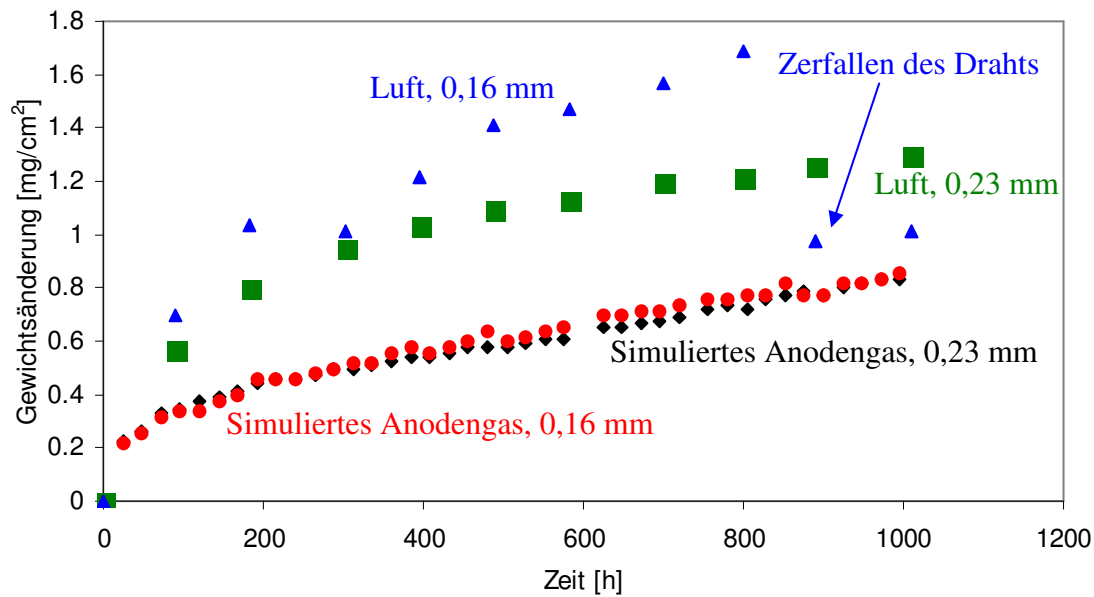


Abb. 1200-34: Gewichtsänderungskurven von Crofer22APU Drähten angegebener Durchmesser während der Auslagerung bei 900°C in Luft und in simuliertem Anodengas

Lebensdauervorhersage für Crofer22APU Drähte in simuliertem Anodengas in Abhängigkeit vom Drahtdurchmesser

Analog zu der Lebensdauerberechnung der Bleche ist in Abb. 1200-35 ein berechnetes Diagramm zur Lebensdauervorhersage von Drähten in Abhängigkeit vom Drahtdurchmesser für Crofer22APU in simuliertem Anodengas für 800 und 900°C dargestellt. Aufgrund unterschiedlicher Versagensmechanismen (siehe vorhergehender Abschnitt) wird im Gegensatz zu den Blechen bei Drähten von einem kritischen Chromgehalt von 13 Gew.-% bei den Berechnungen ausgegangen. Die Oxidationskonstanten $k(800^{\circ}\text{C}) = 0,007 \text{ mg/cm}^2\text{h}^{-1}$ und $k(900^{\circ}\text{C}) = 0,031 \text{ mg/cm}^2\text{h}^{-1}$ wurden aus den Gewichtsänderungskurven der 0,08 mm Drähte nach Oxidation bei 800°C und 900°C errechnet. Das gleiche gilt für die Oxidationsexponenten $n(900^{\circ}\text{C}) = n(800^{\circ}\text{C}) = 0,5$.

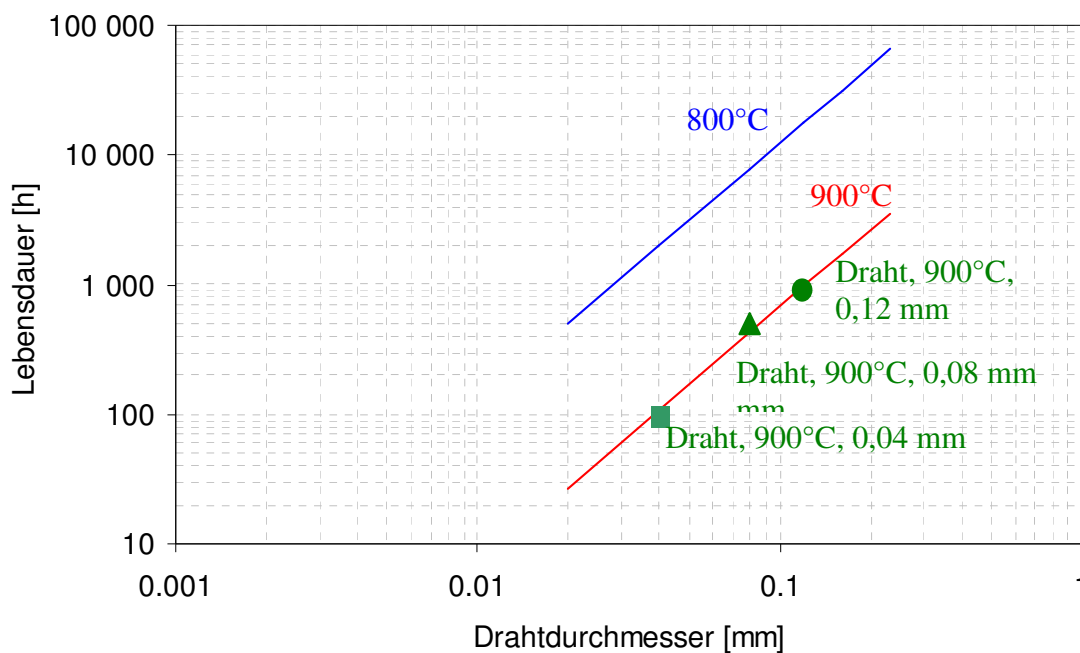


Abb. 1200-35: Diagramm zur Lebensdauerberechnung von Crofer22APU Drähten in Ar-4%H₂-2%H₂O in Abhängigkeit vom Drahtdurchmesser (mit $c_B = 13\% \text{ Cr}$, $n(900^\circ\text{C}) = n(800^\circ\text{C}) = 0,37$, $k(800^\circ\text{C}) = 0,007 \text{ mg/cm}^2\text{h}^{-1}$ und $k(900^\circ\text{C}) = 0,031 \text{ mg/cm}^2\text{h}^{-1}$, die durchgezogene Linie steht für die berechneten Werte, die Symbole für Messpunkte)

Der 0,08 mm dünne Draht nach Oxidation bei 900°C wurde ausgewählt, da er die dünnste Probe mit einer für die Berechnung ausreichend langer Gewichtsänderungskurve vor dem Versagen darstellt. Der 0,08 mm Draht bei 800°C führt zum selben Wert für n . Die Werte für k und n unterscheiden sich bei den anderen Drähten nicht wesentlich, da sich in simuliertem Anodengas keine ausgeprägte Dickenabhängigkeit des Oxidationsverhaltens zeigt. Aufgrund der inneren Oxidation muss man mit einem Fehler von ca. 5 Prozent rechnen.

Zusammenfassung

Unter Betriebsbedingungen, also bei 800°C und 900°C in simuliertem Anodengas und in Luft bildet sich auf dem Werkstoff Crofer22APU eine zweiphasige Oxidschicht aus Chromoxid (Cr₂O₃) und Chrom-Mangan-Spinell (Cr₂MnO₄). Die beiden Oxidphasen bilden sich aus dem Sauerstoff der Atmosphäre und aus Chrom und Mangan aus der Probe. Dadurch nimmt der Chrom- und Mangangehalt in der Legierung mit der Zeit ab. Fällt das Chromreservoir der Probe unter einen kritischen Wert, versagt sie. Dieser kritische Chromgehalt und die Versagensart sind geometrieabhängig. Für Bleche liegt der kritische Chromgehalt in simuliertem Anodengas und in Luft bei etwa 16 Gew.-%. Unterhalb dieser 16 Gew.-% versagen Bleche vorzugsweise an den Blechkanten durch Eisenoxidbildung. Für Drähte liegt der kritische Chromgehalt in simuliertem Anodengas und in Luft bei etwa 13 Gew.-%. Drähte versagen nicht durch Eisenoxidbildung, da ein Abplatzen des Oxids durch Wachstumsspannungen und thermische Dehnungen nicht möglich ist. Statt dessen verspröden sie durch Austenitisierung.

Die oxidationsbedingte Lebensdauer hängt vom Oberfläche-zu-Volumen-Verhältnis der Probe ab. Je dünner die Probe, desto geringer ist das Reservoir an deckschichtbildenden Elementen bezogen auf die Oberfläche und desto kürzer wird die Zeit bis zum Unterschreiten des jeweiligen kritischen Chromgehalts. Mit diesen Ergebnissen wurde ein Lebensdauermodell

für verschiedene Crofer22APU Probengeometrien in simuliertem Anodengas hergeleitet. Für ein Blech der Dicke 0,1 mm wird bei Oxidation in simuliertem Anodengas bei 900°C eine Lebensdauer von 4600 Stunden prognostiziert. Für einen Draht mit 0,04 mm Durchmesser ergibt sich aus der Lebensdauerberechnung bei Oxidation bei 800°C in simuliertem Anodengas eine Lebensdauer von 2000 Stunden.

Literatur

- [1] Software "FactSage", GTT-Technologies, Aachen, FRG, 2005
- [2] P. Huczowski, Effect of geometry and composition of Cr steels on oxide scale properties relevant for interconnector applications in Solid Oxide Fuel Cells (SOFCs), Dissertation an der RWTH Aachen, 2005

AP 2000 Weiterentwicklung metallischer Bipolar-Kassetten

Leitung: ElringKlinger

Aufgabe:

Zu Beginn des Projektes ZeuS II standen sowohl für die gesinterten als auch für die plasmagespritzten Zellen zwei unterschiedliche Bipolarkassetten-Designs aus CroFer-Bleichen von ThyssenKrupp zur Verfügung. Das „G“ bzw. „G'“ genannte Design für gesinterte Zellen wurde gemeinsam von FZJ und ElringKlinger entwickelt, die als B-Design bezeichnete Kasette wurde von BMW, DLR und ElringKlinger für plasmagespritzte Zellen auf metallischen Substraten ausgelegt.

Bei beiden Designs waren bereits zu Projektbeginn eine Reihe von Schwachstellen bekannt, die eine Weiterentwicklung nahe legten. Darüber hinaus sollte im Projekt eine weitgehende Übereinstimmung der zellspezifischen Designs angestrebt werden, um eine Vergleichbarkeit der Versuchsergebnisse zu erzielen und auch für eine gewisse Kompatibilität einzelner Komponenten und der Stacks in den Prüfständen zu sorgen.

Beim B-Design kam noch hinzu, dass an die dort eingesetzte Gasverteilerstruktur zumindest in Teilen geistiges Eigentum dritter war und in einem öffentlichen Förderprojekt daher nicht verwertet werden durfte.

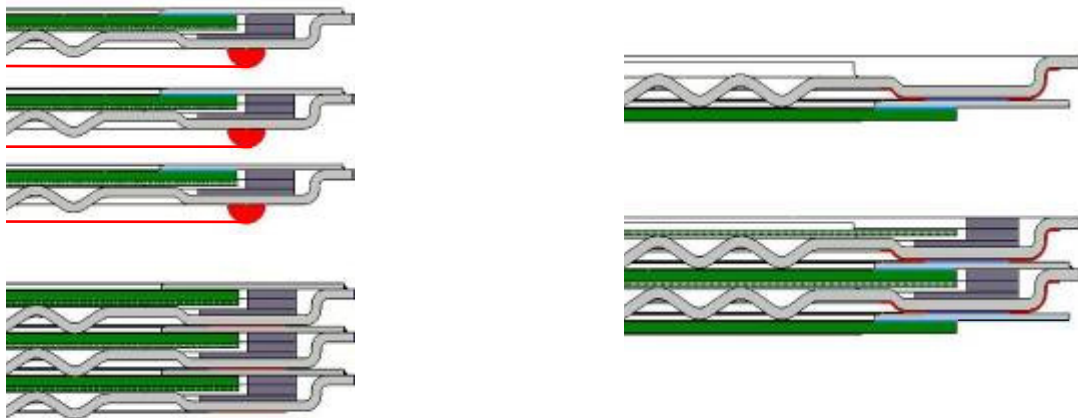
Im Zuge des Projektes wurden daher gemeinsam mit allen Projektpartnern und unter konstruktiver Führung von ElringKlinger das so genannte „C“-Design entworfen und von ElringKlinger gefertigt. Das C-Design unterteilte sich noch in die Varianten CS für gesinterte und CP für plasmagespritzte Zellen. Erste Hardware lag Ende 2004 vor und konnte erprobt werden.

An den C-Design-Bauteilen und Stacks sollten folgende zuvor aufgetretene Probleme und Fragestellungen geklärt werden:

- Oberflächenfehler und Rißbildung in den Bleichen
- Unzureichende Planarität und ungleichmäßiges Lochbild infolge der Umformprozesse mit daraus resultierenden Undichtigkeiten
- Unzulässige Höhentoleranzen
- Unzureichende Dichtigkeit der Schweißnähte
- Materialgefüge-Änderungen (Erhöhung des thermischen Ausdehnungskoeffizienten und der Korrosionsanfälligkeit) und Verzug (Verschlechterung der Passgenauigkeit) durch die Schweiß- und Lötprozesse
- Thermomechanische Spannungsspitzen an den Eckpunkten der CEA
- Optimierung der Wandstärken für Langzeit-Oxidationsbeständigkeit
- Ableitung einer industrialisierungsfähigen Prozesskette

Als Konsequenz aus den Projektergebnissen wurde im 3. Projektjahr für die gesinterten Zellen eine optimierte Variante „CS2“ ebenfalls wieder mit den beteiligten Partnern entworfen und ausgearbeitet. Das CS II –Design ist eine Weiterentwicklung des CS- Kassetten-Designs. Es soll eine Verbesserung bezüglich der Zuverlässigkeit beim Löten und der Bruchgefahr der Zellen beim Schweißen erbringen. Für das Löten wurde vor allem die Lötfläche verbreitert, um einen Lotaustritt zu vermeiden. Zur Reduzierung der Bruchgefahr beim Schweißen wurde am äußeren Rand vom ursprünglichen Schiebesitz auf eine Kehlnaht übergegangen, um Biege- oder Zugspannungen im Zellenrand beim Abkühlen der Schweißnaht zu vermeiden.

Im Weiteren wird durch die Verwendung einer keramischen Beschichtung im Fugebereich zwischen Interkonnektor- und Rahmenblech die Möglichkeit geschaffen, dass die Stackfü- gung auch ohne Glaslot erfolgen kann. Dazu werden zwei RAB- Lote mit unterschiedlichen Löttemperaturen verwendet. Z.B. ein Lot mit 980 °C -Arbeitstemperatur für die Fügung der Zelle mit dem Fensterblech und ein Lot mit 1000 °C- Arbeitstemperatur für die Verbindung von Interkonnektor- und Rahmenblech zu einem „Sandwich“. Hierdurch kann der Brennstoff- zellenstapel sequenziell bei RT aufgebaut werden, sodass nach jedem Anschweißen eines weiteren Sandwiches der Stapel auf Dichtigkeit überprüft werden kann. Abbildung 2000-1 verdeutlicht diesen Sachverhalt durch die Gegenüberstellung der beiden Bauarten Kassetten- und Sandwichdesign.



a) Kassettenstack durch Stapelung von Kassetten mittels Glaslot bei 850 °C

b) sequentieller Stackbau bei RT mit Sandwiches durch Laserschweißen

Abb. 2000-1: Vergleich von Stackbau mit CS II-Kassetten und CS II- Sandwichelementen

Bis dato wurden 58 CS II - Kassetten gefertigt, bei denen Zellen der Firmen HCStark und Ceramtec verarbeitet wurden. Zunächst standen nur gekrümmte Zellen (Dicke von 0,3 bis 0,5 mm) mit einer Durchbiegung von 1,5 bis zu 2,5 mm zur Verfügung. Die Arbeiten zeigten wiederum, dass Zellen mit starker Krümmung von über 0,5 mm nicht zuverlässig verarbeitet werden können. Die meisten stark gekrümmten Zellen brechen bereits beim Einlöten in das Rahmenblech oder später beim Schweißen der Kassetten. Eine fertige CS II -Kassette mit Glaslotauftrag ist in Abb. 2000-2 dargestellt.

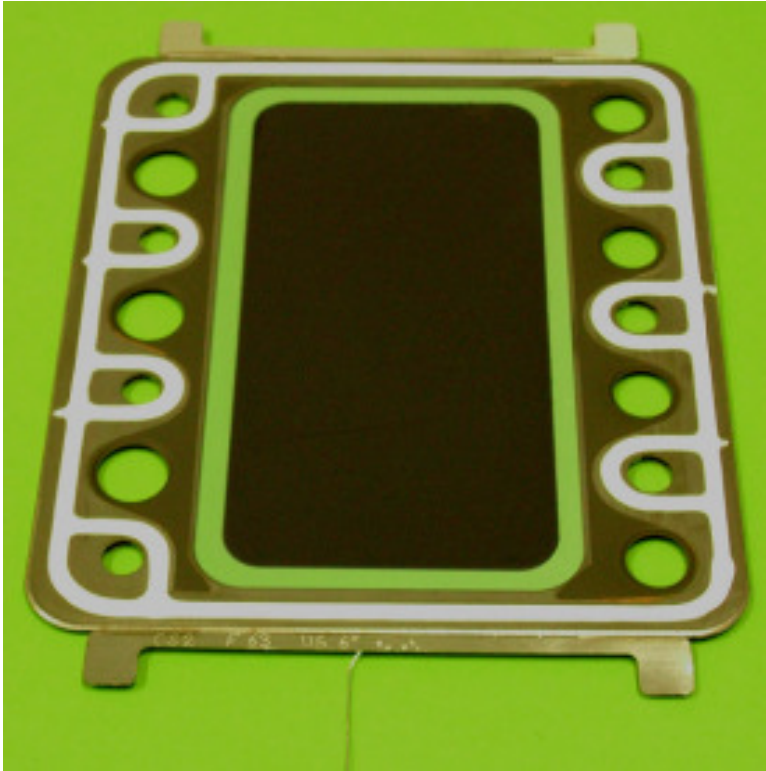


Abb. 2000-2: CS II- Kassette

Ein erster Stack mit CS II-Kassetten und Zellen von Ceramtec wurde gebaut und zum Test ausgeliefert, siehe Abb. 2000-3. Ein zweiter CS II- Stack mit HCStark-Zellen wird z. Z. gefertigt.

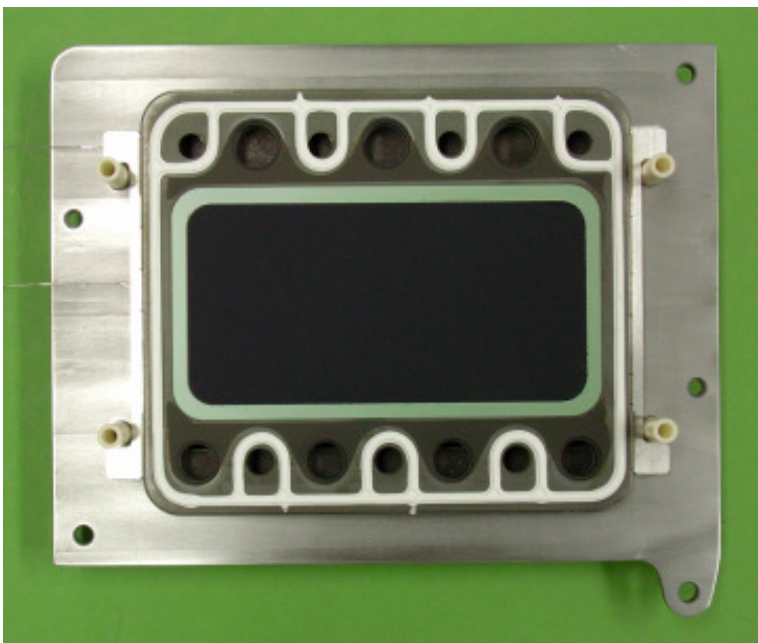


Abb. 2000-3: Zweizelliger CS II-Kassettenstack mit Zellen von Ceramtec (ohne Deckblech)

AP 2010 Auslegung

Durchführung AP 2010-2013: BMW

AP 2011 Strömungstechnische Auslegung

Für die strömungstechnische Auslegung des CS-Bipolarkassettdesigns wurden folgende, zu dem Zeitpunkt im Systemversuch ermittelte Gaszusammensetzungen aus dem POx-Reformer im Aufheizfall während der Startphase des Systems festgelegt:

$$\text{H}_2 = 20 \text{ Vol-\%} \qquad \text{CO} = 23 \text{ Vol-\%} \qquad \text{N}_2 = 57 \text{ Vol-\%}$$

$$\text{POX-Volumenstrom} = 0.0375 \text{ slpm/cm}^2 \quad \Rightarrow \quad 3.9 \text{ slpm/Zelle}$$

$$\text{Luft-Volumenstrom} = 0.11 \text{ slpm/cm}^2 \quad \Rightarrow \quad 11.5 \text{ slpm/Zelle}$$

Dabei wurden, um den Berechnungsumfang in vertretbarem Umfang zu begrenzen, nur die drei Haupt-Reformatspezies Wasserstoff, Kohlenmonoxid und Stickstoff mit in die Berechnung mit einbezogen und Spurengase vernachlässigt.

Weitere Modellannahmen für die Simulationsrechnungen von Gasströmungsvorgängen in der Cs- und CP-Kassette waren:

- ideales Gasgemisch
- k-Epsilon-Standard-Turbulenzmodell
- entkoppelte Gleichungslöser
- laminare Strömung (durch vorherige Abschätzung der Reynolds-Zahl)
- $T = 600^\circ\text{C}$ und 850°C
- CP-Wellenkanal mit geprägtem CroFer-Drahtgestrick (EK CAD-Zeichnung 503 549)
- CS-Wellenkanal mit Nickelnetz (EK CAD-Zeichnung 503 550)

Abb. 2011-1 und 2011-2 zeigen die Strömungsverteilung quer zur Strömungsrichtung auf der Luftseite der CS-Kassette. Es ist zu erkennen, dass die Volumenströme lediglich um +/- 8 % um den Mittelwert schwanken, wenn randseitige Störungen durch Verschließen von Bypassströmungen eliminiert werden. Optimierungspotential hat noch die Luft-Ausgangsseitige Kröpfung, durch deren Staudruckeinfluss bei zukünftigen Designs eine weitere Homogenisierung der Strömung erreicht werden kann.

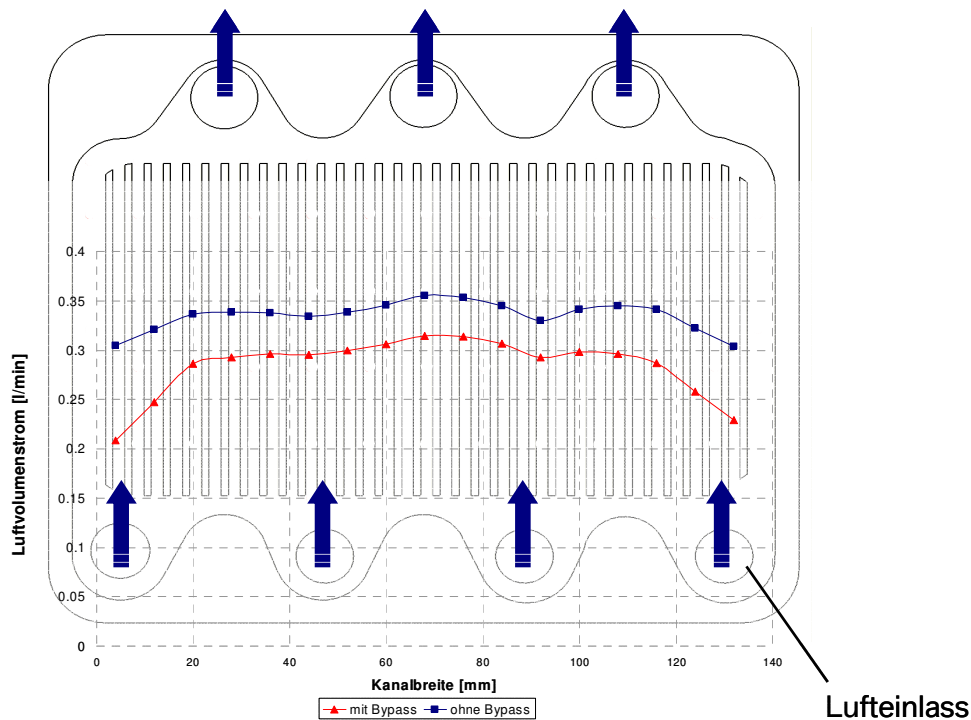


Abb. 2011-1: Luft-Volumenstromverteilung quer zur Strömungsrichtung

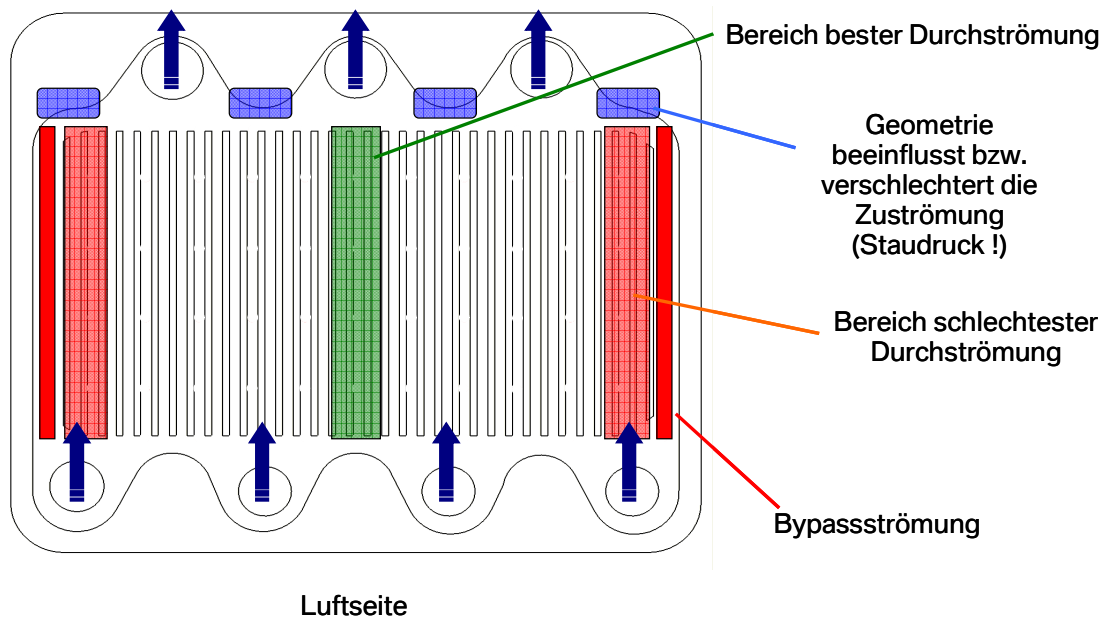


Abb. 2011-2: Geometrieinfluss auf die Luft-Volumenstromverteilung

Des Weiteren wurde untersucht, ob es für zukünftige Designs erstrebenswert ist, von dem 14-Loch-Design (jeweils 4 Eingangs- und drei Ausgangslöcher auf der Luft- und Brenngasseite) auf ein vereinfachtes 10-loch-design zu wechseln.

Für die Berechnung der Strömung wurde dazu das Porous-Media-Modell herangezogen, bei dem die Wellenstruktur der Kassetten-Unterschale sowie die Struktur der anodenseitigen Ni-

Netze bzw CroFer-Metallsubstrate als homogene Körper mit einem über die Querschnittsfläche gemittelten Strömungskoeffizienten angenommen wurden (siehe Abb. 2011-3).

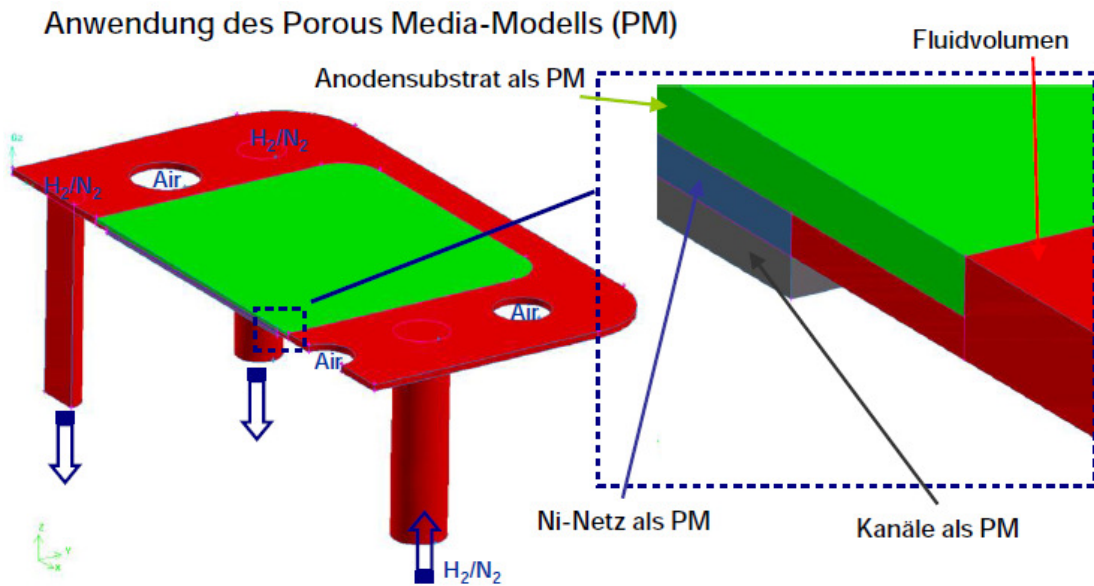


Abb. 2011-3: Modell zur Berechnung der brenngasseitigen Strömungsverteilung mittels Porous-Media-Ansatz.

Die Ergebnisse der Simulationsrechnungen sind in den Abbildungen 2011-4 und 2011-5 für die CS-Kassette und in Abbildungen 2011-6 und 2011-7 für die CP-Kassette dargestellt.

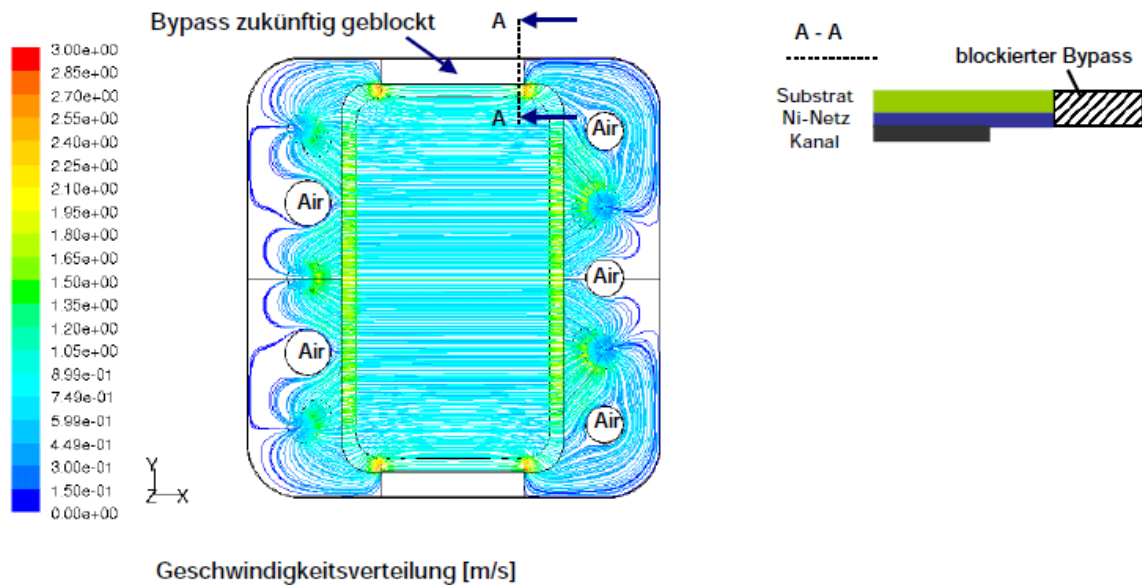
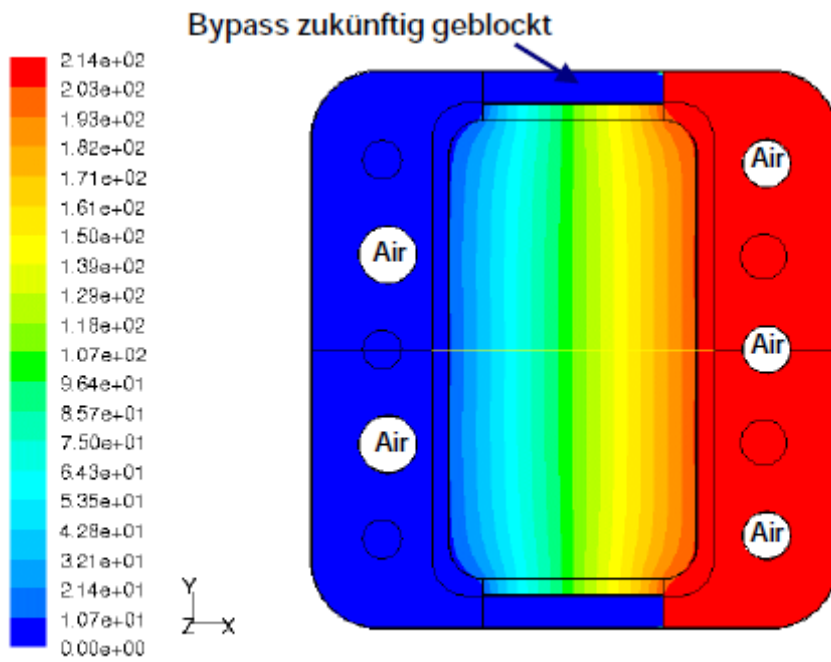
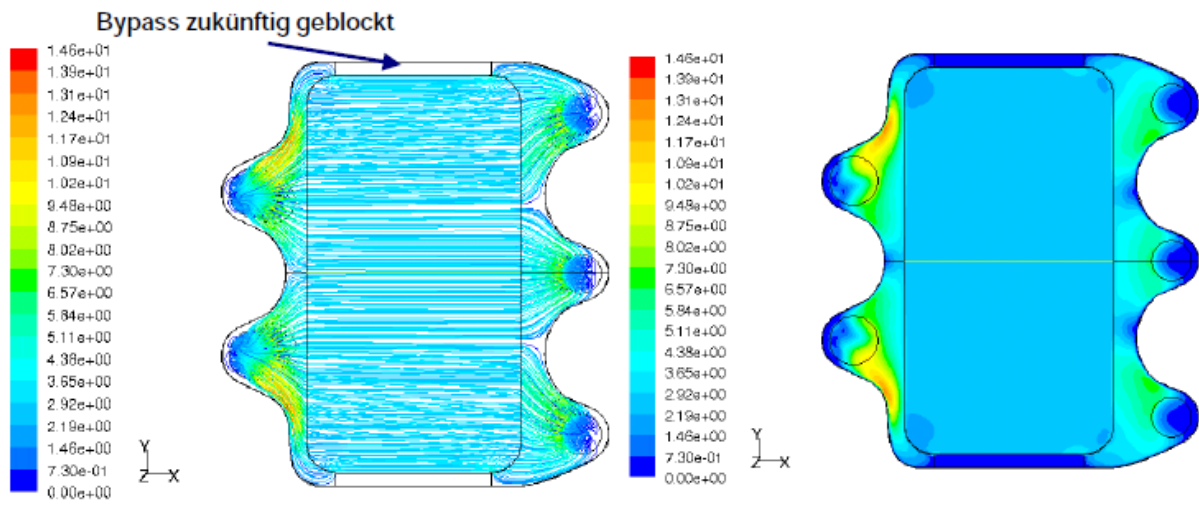


Abb. 2011-4: Brenngasseitige Strömungsgeschwindigkeitsverteilung in einer CS-Kassette.



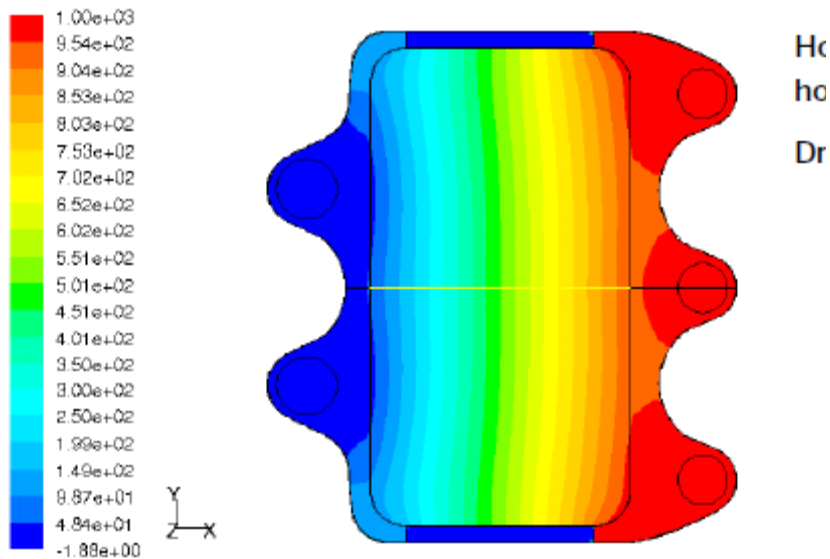
Verteilung des statischen Druckes [Pa]

Abb. 2011-5: Homogene Druckverteilung auf Brenngasseite einer CS-Kassette mit einem Gesamt-Druckverlust von 2.14mbar weist auf homogene Strömungsverteilung hin.



Geschwindigkeitsverteilung [m/s]

Abb. 2011-6: Brenngasseitige Strömungsgeschwindigkeitsverteilung in einer CP-Kassette.CFD Berechnung zeigt eine homogene Strömungsverteilung in den Kanälen und im Gestrick.



Verteilung des statischen Druckes [Pa]

Abb. 2011-7: Homogene Druckverteilung auf Brenngasseite einer CP-Kassette mit einem Gesamt-Druckverlust von 2.14mbar weist auf homogene Strömungsverteilung hin.

Fazit der Simulationsberechnungen:

- Durch die Halbierung der gegenwärtigen Wellenbreite wird der Strömungswiderstand erhöht, der zu einer homogenen Strömungsverteilung in den Kanälen führt. Gleichzeitig führt dies aber auch zu einer Erhöhung des Druckverlustes.
- Beide Varianten zeigen eine homogene Strömungsverteilung. Die Verschiebung der Gaslöcher bei der Variante 2 mit 5 statt 7 manifold-Löchern hat keinen erkennbaren Einfluss auf die Gleichverteilung in der Ebene. Gleiches gilt für die Reduzierung der Löcher.
- Da die Strömungsquerschnitte der Löcher bei beiden Varianten sich kaum unterscheiden, ist der Unterschied in den Druckverlusten auch gering. Die größte Abweichung tritt hierbei auf der Anodenseite auf (ca. 10 % höherer Druckverlust bei der Variante 1). Diese Abweichung sollte jedoch geringer werden, wenn auch bei der Variante 2 der Raum unterhalb des Substrats bis zum oberen bzw. unteren Rand mit dem Ni-Netz ausgefüllt wird. Die Untersuchung sollte zeigen, dass ohne Ni-Netz das Gas am Rand mit einer lokal hohen Strömungsgeschwindigkeit unterhalb des Substrates durchströmt.
- Jedoch können anhand dieser CFD Simulationen keine Aussage über die Gleichverteilung im Stack gemacht werden. Dies erfordert eine separate Untersuchung.

Besonderen Einfluss auf die brenngasseitigen Druckverluste und die Strömungsverteilung je Ebene und im Stack haben die Brenngas-Verteilerringe im manifold. Sie bestehen aus gestanzten und dreilagig gefalteten Blechen, wie sie in Abb. 2011-8 zu sehen sind.

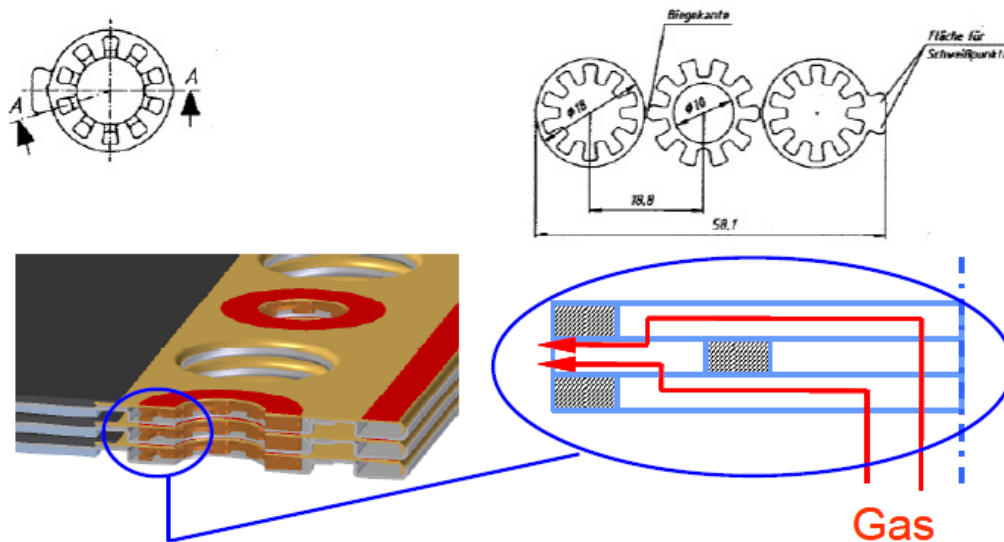


Abb. 2011-8: Brenngas-Verteilerringe, dargestellt gefaltet und abgewickelt sowie im Querschnitt und ihre Positionierung im Stack.

Die Simulation der Innenströmung in der CP-Kassette *ohne Drahtgestrick* zeigt eine starke Ausbildung von Geschwindigkeitsprofilen im Gaskanal und damit zu einer Ungleichverteilung der Geschwindigkeit. Die Abbildung stellt einen Schnitt durch die Höhenkoordinate (z -Ebene) der Kassette bzw. des Gasverteillerrings dar. Ursache für die Ungleichverteilung der Geschwindigkeit ist, dass der Gaskanal einen zu vernachlässigenden Druckverlust aufweist, so dass das Gas ungehindert bzw. nahezu widerstandslos durch den Gaskanal strömen kann. Die maximalen Geschwindigkeiten ergeben sich wie erwartet in der mittleren Ebene des Gasverteillerrings, wo das Gas den Ring verlässt und in das Manifold strömt.

Auffällig in der Abbildung 2012-9 ist die Ausbildung einer Tangentialströmung beim Auftreffen des Gases auf die Wand des Luftringes. Dadurch bildet sich auf der linken Seite des Luft-ringes zwischen dem Manifold und Gaskanal ein Totvolumen. In diesem Gebiet, in dem das Gas praktisch ruht, wird der konvektive Wärmetransport gering sein.

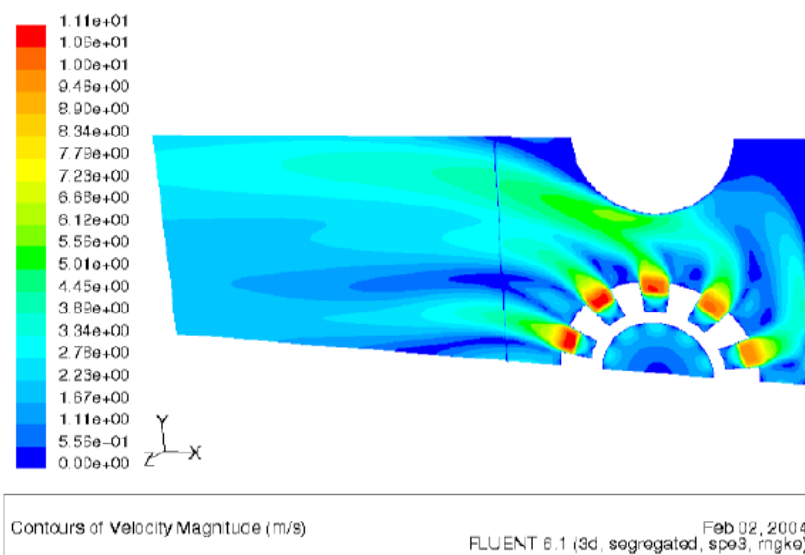


Abb. 2011-9: Geschwindigkeitsverteilung der Innenströmung im Manifold und im Gaskanal *ohne Drahtgestrick*.

Abbildung 2011-10 zeigt einen Schnitt durch die x -Ebene und damit einen Schnitt durch die drei Ebenen des Gasverteillerrings. Das Ergebnis bestätigt die theoretischen Überlegungen und verdeutlicht die „Totgasgebiete“ in den Ecken des Ringes, in denen die Gasteilchen durch die Querschnittsverengung abgebremst und sogar in ihrer Bewegungsrichtung umorientiert werden.

In den jeweiligen Querschnittsverengungen fungiert dieser Bereich als Düse und beschleunigt das Gas. In diesem Bereich ist der statische Druck geringer als der dynamische Druck, der proportional zum Quadrat der Geschwindigkeit ist.

In den Bereichen, in denen das Gas vollständig abgebremst und zur Ruhe gebracht wird, herrscht der größte (statische) Druck der Strömung (dargestellt in dunkelblau).

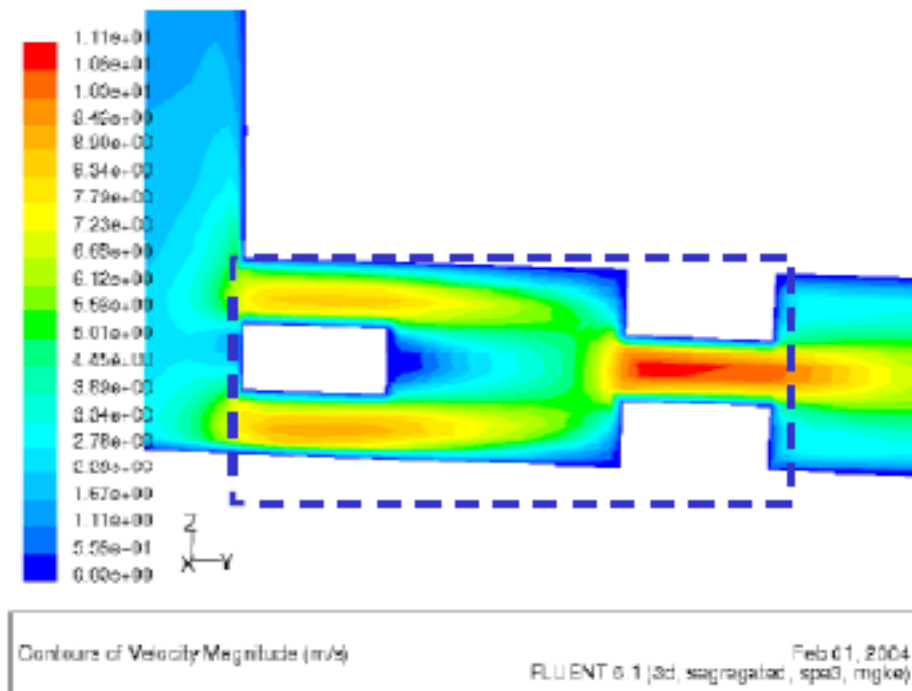


Abb. 2011-10: Geschwindigkeitsverteilung in den drei Ebenen des Gasverteillerrings (umrandet dargestellt).

Randströmung:

Die Strömungsverhältnisse für die *Randströmung ohne Drahtgestrick* gibt die folgende Abbildung wieder. Deutlich zu erkennen ist der seitliche Bypass der Strömung, der durch konstruktionstechnische Kassettengestaltung verhindert werden muss, wie z.B. durch eine umlaufende Sicke. Diese Sicke existiert in der Realität, ist jedoch für die erste Abschätzung der Randströmung vernachlässigt worden.

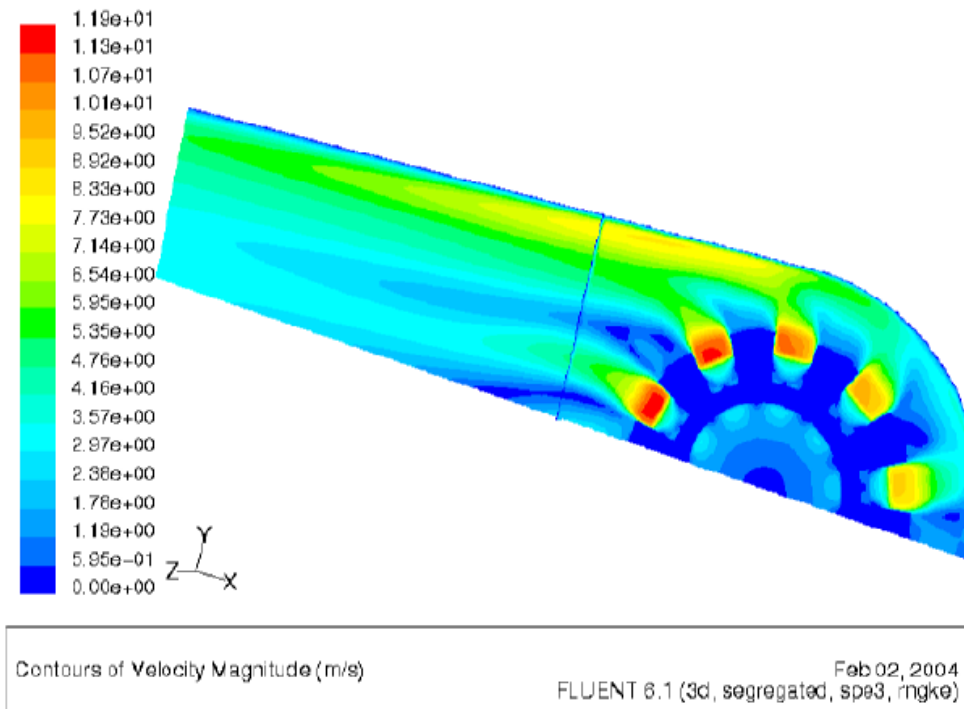


Abb. 2011-11: Geschwindigkeitsverteilung der Randströmung ohne Drahtgestrick.

AP 2012 Reaktionskinetische Auslegung

Hinsichtlich der reaktionskinetischen Auslegung wurde u.a. für die plasmagespritzten Zellen ein umfangreiches Versuchsprogramm zur Bestimmung der optimalen Fertigungsparameter für Anoden- und Elektrolytschichten abgearbeitet.

Atmosphärisch Plasmagespritze Anodenschichten.

Im Folgenden sind der Einfluss von Anodenpulverzusammensetzung, Korngröße, Plasmastrom, Distanz zwischen Plasmabrenner und Substrat sowie Plasmagas-Volumenstrom auf die Permeabilität der Anodenschicht. Eine hohe Gaspermeabilität ist wichtig für geringe Gas-transportwiderstände und somit hohe elektrische Leistungsdichten der Zelle.

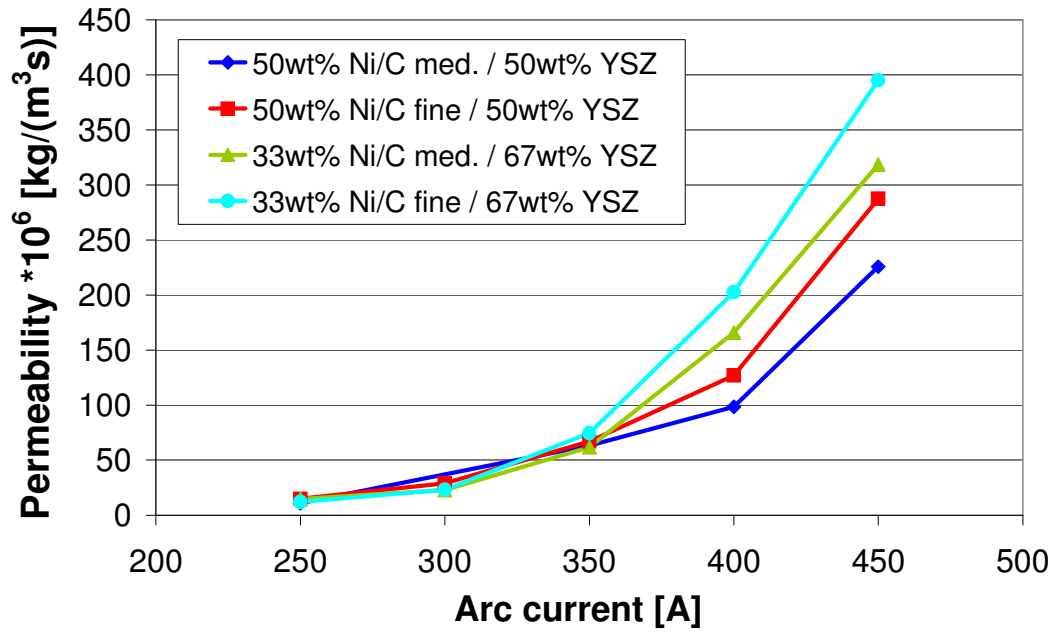


Abb. 2012-1: Plamastrom vs. Permeabilität.

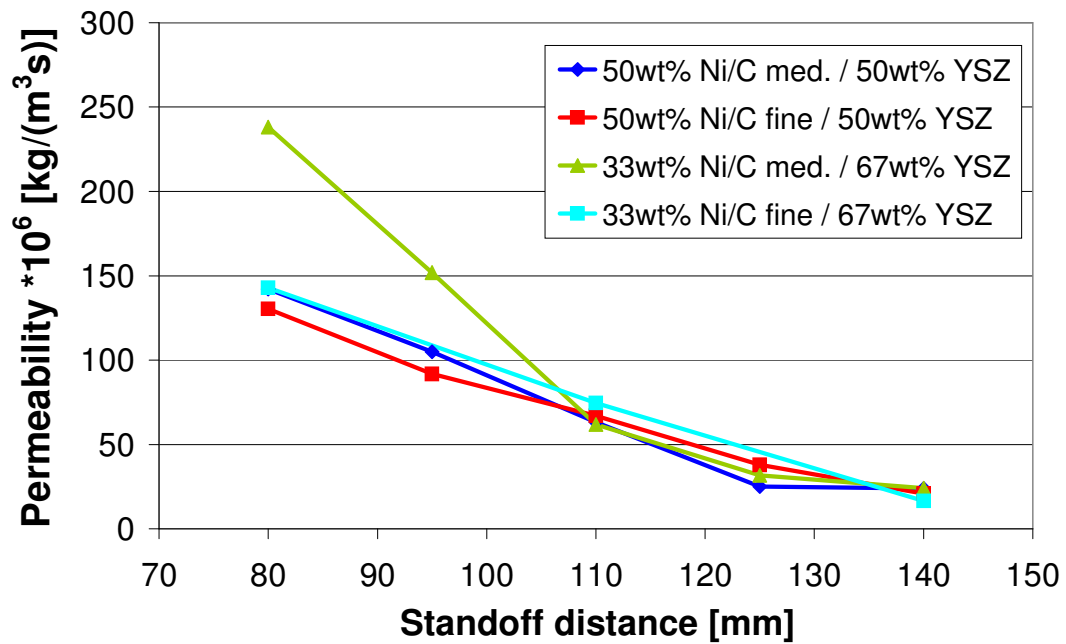


Abb. 2012-2: Distanz Plasmabrenner-Substrat vs. Permeabilität.

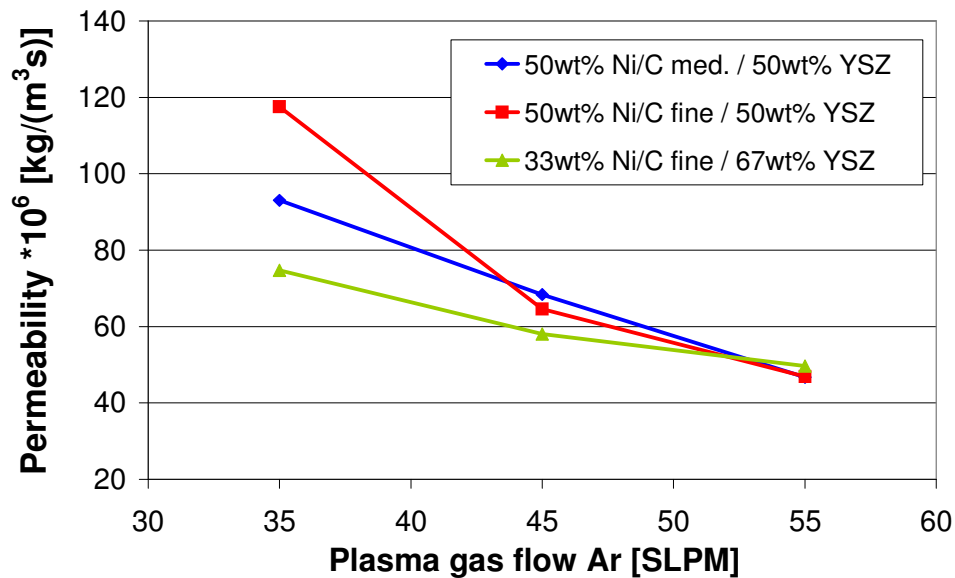


Abb. 2012-3: Plamagasstrom vs Permeabilität.

Der Einfluss der Anoden-Zusammensetzungen und des Plasmastromes auf die elektrische Leitfähigkeit der Schicht ist in Abbildung 2012-4 über den gesamten Einsatztemperaturbereich aufgetragen.

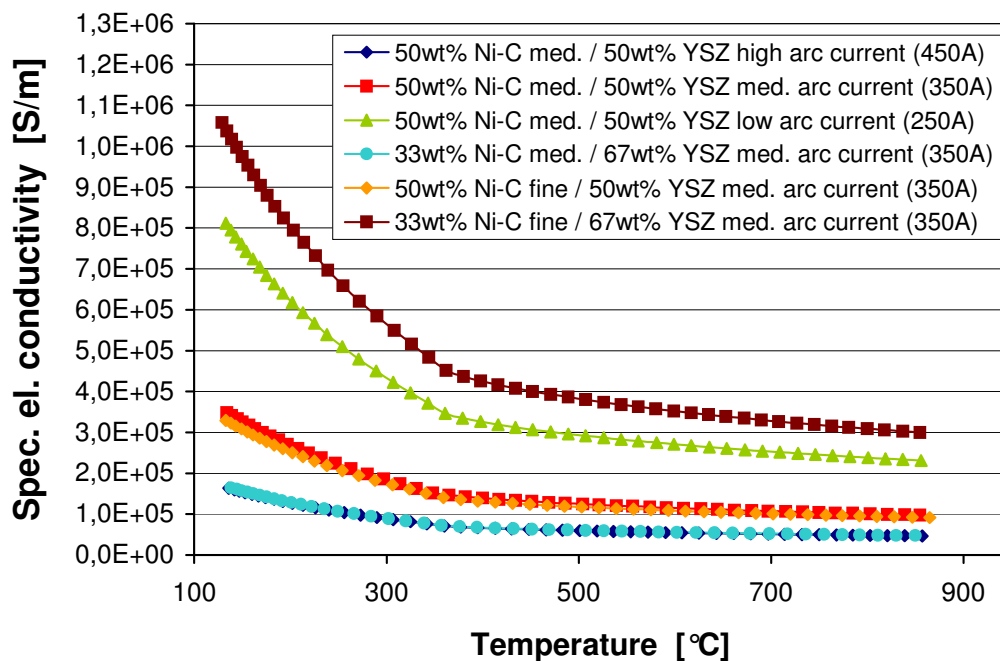


Abb. 2012-4: Temperatur vs elektrische Leitfähigkeit.

Ein ebenfalls wichtiges Kriterium zur Beurteilung der Auftragsparameter ist die Abscheideeffizienz. Sie ist in Abbildung 2012-5 in Abhängigkeit vom Plasmastrom und in Abb. 2012-6 in Abhängigkeit vom Abstand zwischen Plasmabrenner und Probe aufgetragen.

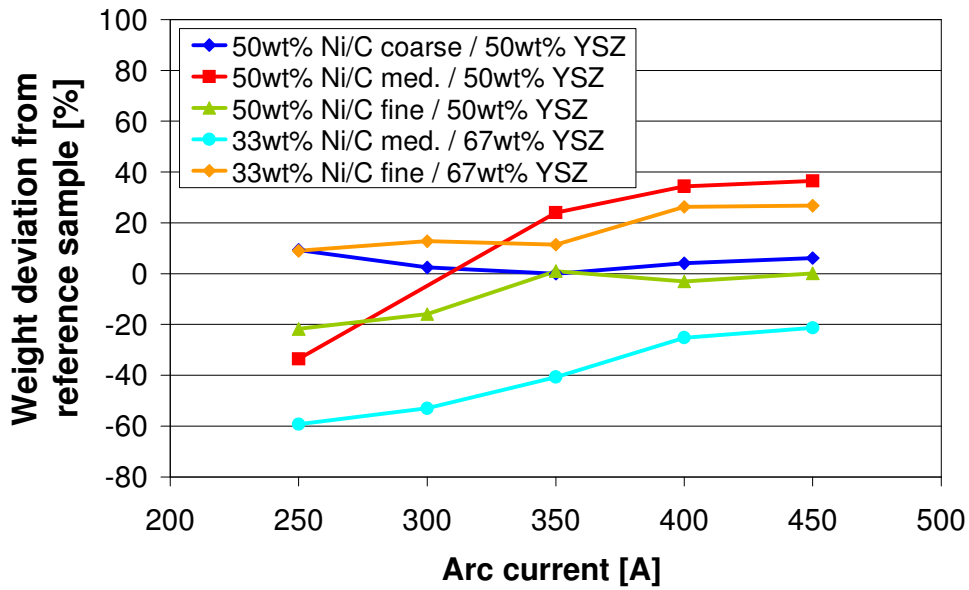


Abb. 2012-5: Auftragseffizienz vs Plasmastrom.

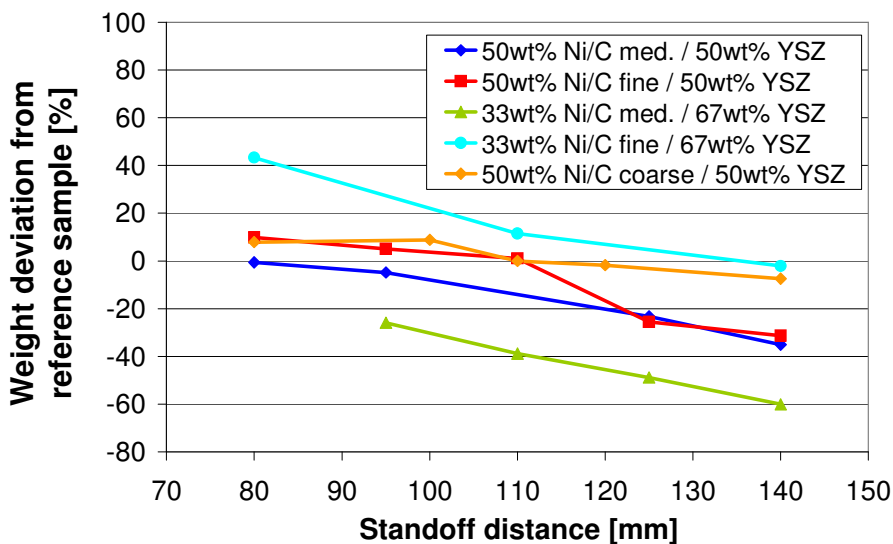


Abb. 2012-6: Auftragseffizienz vs Distanz Plasmabrenner-Substrat.

Die Ergebnisse lassen sich wie folgt zusammenfassen:

- permeability of Ni/YSZ layers varies in a wide range
- sufficient electrical conductivity at operating temperatures
- surface roughness depends on base powder grain size
- fine powder is giving a more homogeneous material distribution
- NiO and a high graphite content detectable in the sprayed layers
- most promising results with fine Ni-graphite / YSZ powder
- and a high arc current.

Elektrolyt

Die Zielgrößen der Brennstoffzelle „Offene Zellspannung“ und „Leistungsdichte“ hängen in komplexer Weise von den Merkmalen der Elektrolytschicht wie Permeabilität, Dicke und Widerstand ab und beeinflussen sich teilweise gegenseitig. Diese gegenseitigen Bedingungen sind in Abbildung 2012-7 visualisiert.

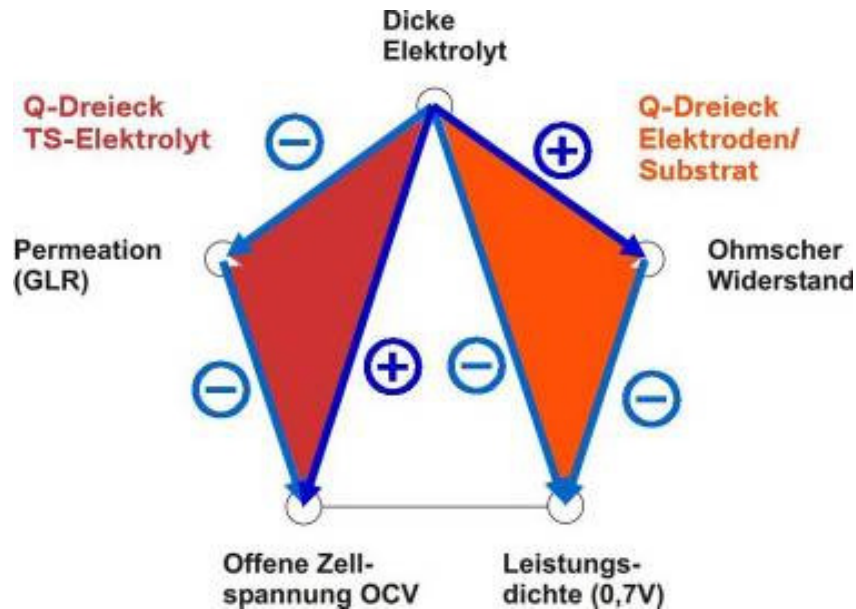
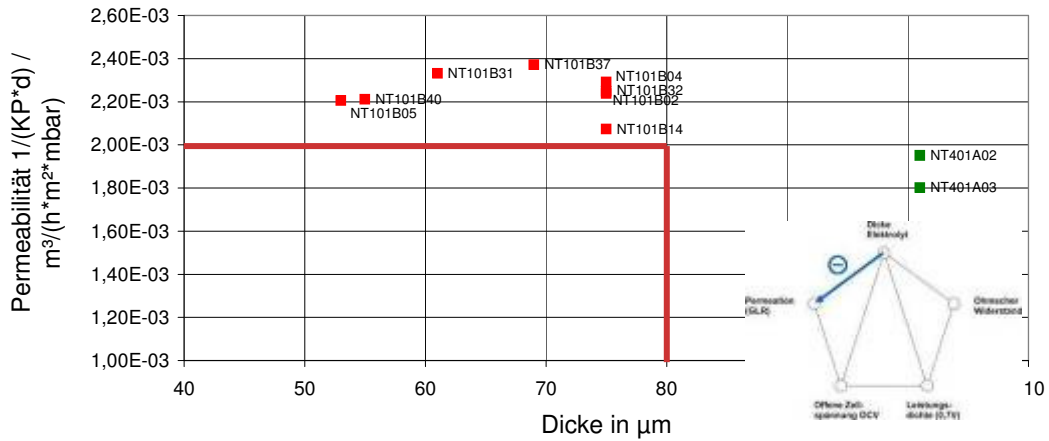


Abb. 2012-7: Abhängigkeitspentagon Elektrolytschicht

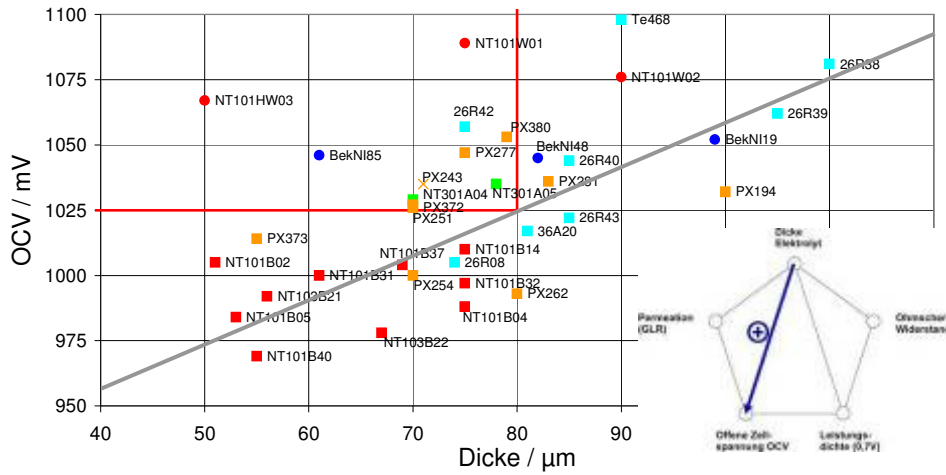
In den folgenden sechs Abbildungen sind für eine Vielzahl thermisch gespritzter Zellen mit unterschiedlichen Fertigungsparametern die gegenseitigen Abhängigkeiten aufgezeigt. Aus ihnen lassen sich folgende Anforderungskriterien an die Elektrolytschichten ableiten:

Dicke Elektrolyt: d_E	< 80 μm
Permeation: $1/(kP \cdot d)$	< $2,0 \cdot 10^{-3} \text{ m}/(\text{h} \cdot \text{mbar})$
Offene Zellspannung: OCV	> 1025 mV
Ohmscher Widerstand: R_{Ohm}	< 400 $\text{m}\Omega\text{cm}^2$
Leistungsdichte (0,7 V)	> 200 mW/cm^2

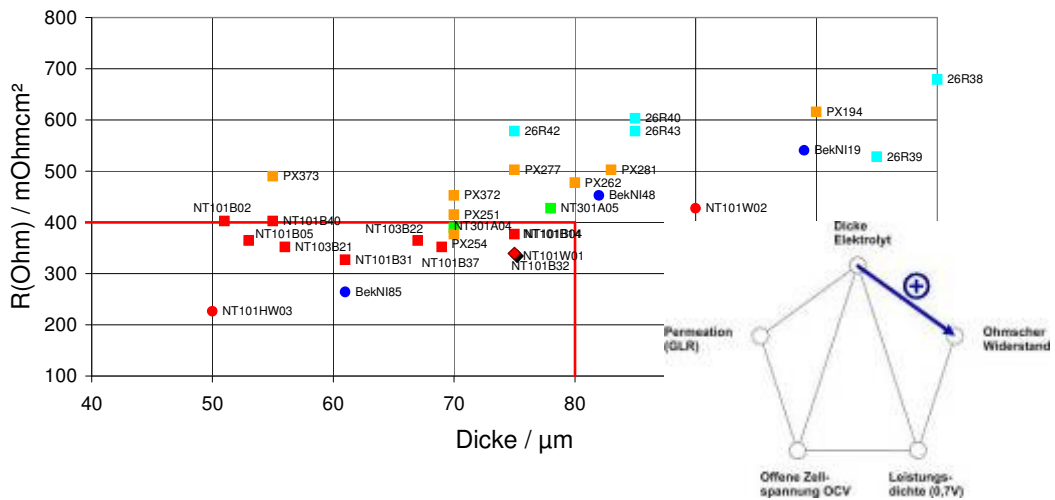
Korrelation Permeabilität und Dicke Elektrolyt



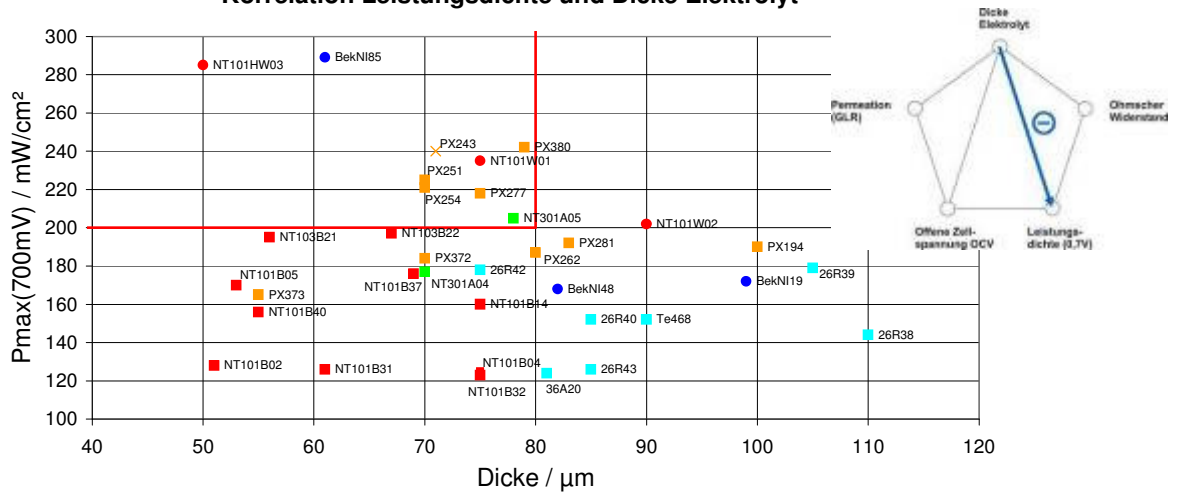
Korrelation OCV und Dicke Elektrolyt



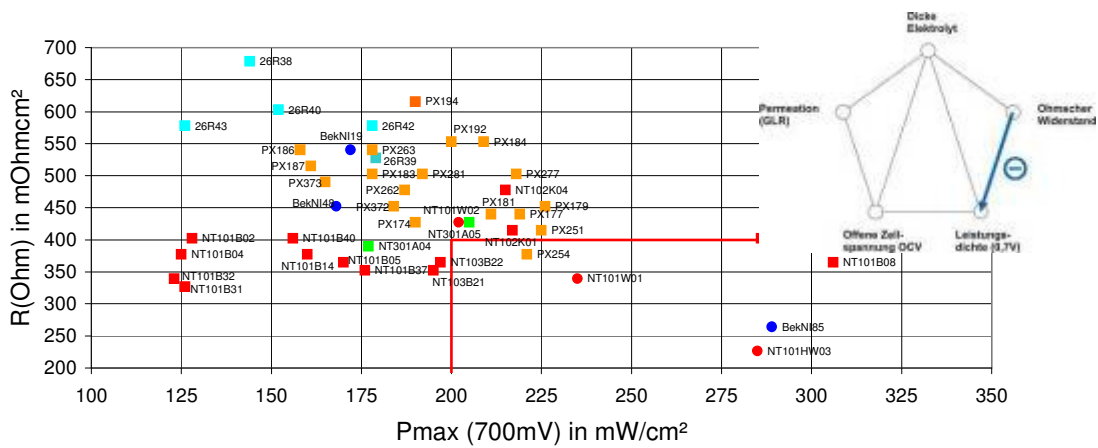
Korrelation R(Ohm) und Dicke Elektrolyt



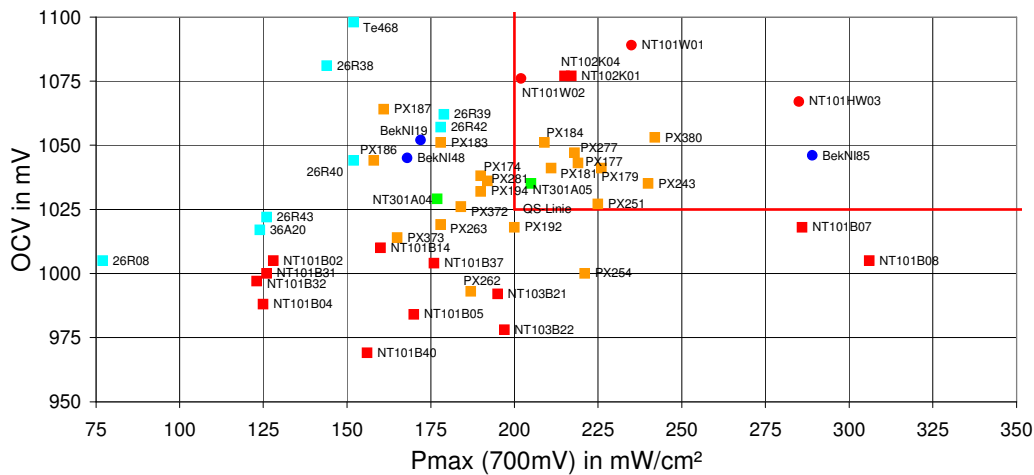
Korrelation Leistungsdichte und Dicke Elektrolyt



Korrelation R(Ohm) und Leistungsdichte



Korrelation OCV und Leistungsdichte



AP 2013 Thermomechanische Auslegung

FEM- Berechnungen für das CS- Design

Für thermomechanische Berechnungen zur Brennstoffzelle soll aus vorhandenen Konstruktionszeichnungen für das aktuelle CS2-Design ein Berechnungsmodell für das Finite-Elemente-Programm ANSYS erstellt werden. (TN ZAT 2007-07-06, J. Wolters)

Zunächst wurde versucht, die vorhandenen Catia-Modelle über eine spezielle Schnittstelle direkt in ANSYS einzulesen. Diese übliche Methode scheiterte jedoch an nicht korrekt definierten Volumen in dem Catia-Datensatz. Einige Bauteile (z. B. die Unterschale) konnten auf diesem Wege überhaupt nicht eingeladen werden, andere Bauteile konnten nur mit Fehlern behaftet eingelesen werden.

Aufgrund der Probleme wurde im nächsten Schritt eine Bereinigung des Modells mit dem ANSYS Design Modeler versucht. Die Bauteile, die über die vorhandene Catia-Schnittstelle nicht direkt eingeladen werden konnten, wurden in Catia als IGES-File exportiert und dann in dem ANSYS Design Modeler importiert. Einige Probleme im Bereich der Konstruktion konnten anschließend bereinigt werden, jedoch konnte auch mit dem überarbeiteten Modell keine komplette Vernetzung der Geometrie erzielt werden. Für die Teilbereiche des Modells, die zumindest mit Tetraedern vernetzt werden konnten, ergab sich aufgrund von kleinen Strukturen in der Geometrie eine so große Elementanzahl, dass eine Berechnung des Gesamtmodells letztendlich nur mit einem extrem großen Rechenaufwand durchführbar gewesen wäre. Daher wurde beschlossen, das vorhandene Catia-Modell zu verwerfen und die Geometrie in ANSYS komplett neu aufzubereiten.

Berechnungsmodelle in ANSYS

Anhand der durch das Catia-Modell vorgegebenen Abmessungen wurden die Volumen in ANSYS komplett neu generiert. Dabei wurden bei der Modellerstellung bereits Schnitte erzeugt, die eine spätere Vernetzung mit Hexaederelementen ermöglichen. Hierdurch kann mehr Einfluss auf die Vernetzungsgüte und die Elementanzahl genommen werden. Abb. 2013-1 zeigt z.B. die Volumen der Unterschale im Bereich der Strömungskanäle mit einer entsprechenden Hexaedervernetzung.

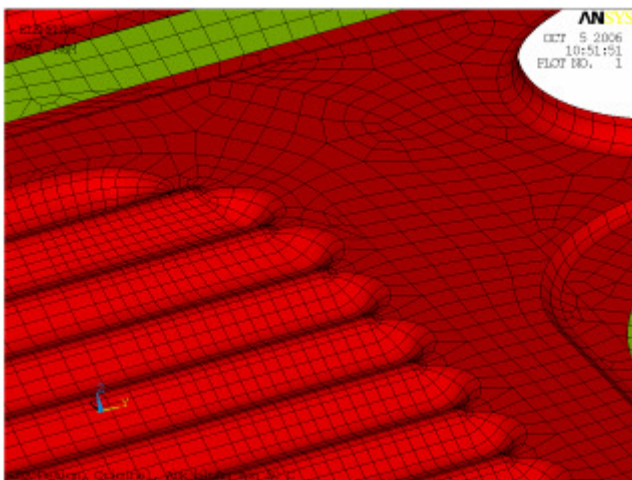


Abb. 2013-1: Volumen und Vernetzung der Unterschale im Bereich der Strömungskanäle

An der Oberseite der Oberschale und der Unterseite der Unterschale wurde die Glaslotschicht berücksichtigt. Beide Schichten weisen eine identische Vernetzung auf und haben zusammen die Dicke der tatsächlichen Glaslotschicht. Durch eine Kopplung der Verschiebungsfreiheitsgerade von Knoten an der Oberseite der oberen Glaslotschicht und den entsprechenden Knoten der Unterseite der unteren Glaslotschicht (periodische Randbedingung) kann vereinfacht ein ganzer Stack-Aufbau simuliert werden (vgl. Abb. 2013-2), ohne dass alle Zellen eines Stacks explizit modelliert werden müssen.

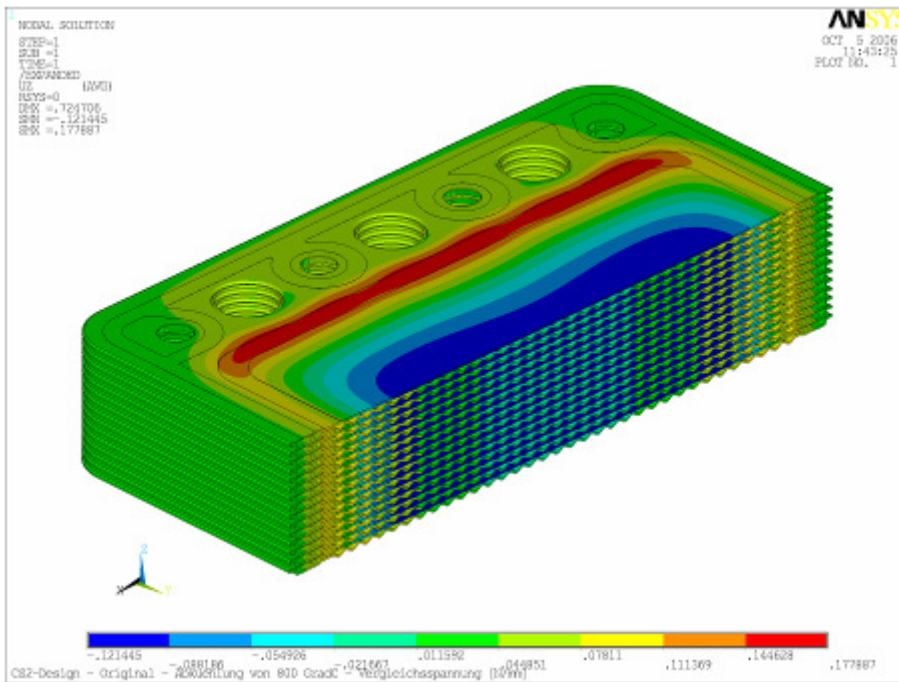


Abb. 2013-2: Modellierung eines ganzen Stacks durch Kopplung der Glaslotschichten

AP 2152 Entwicklung von VPS-Schutzschichten für BiPo-Kassetten

Durchführung: DLR

VPS-Beschichtung der Kassetten mit ausgewählten Materialien

Charakterisierung der plasmagespritzten Schutzschichten und Untersuchung des elektrochemischen Verhaltens

AP 3200 VPS-CEA

Durchführung AP 3211-33: DLR mit BMW

AP 3210 VPS-Anode

AP 3212 Entwicklung von verbesserten Anodenschichten

Zur Verbesserung der Anodenschichten wurde eine systematische Entwicklung begonnen, wobei als Kriterien die Porosität, die Permeabilität, die mikrostrukturelle Verteilung der Schichtkomponenten, die elektrische Leitfähigkeit und die Oberflächenrauigkeit zu Grunde lagen. Es wurden zwei unterschiedliche Arten von Anodenschichten weiter optimiert; zum Einen das Schichtsystem mit Nickel gecoatetem Graphit und YSZ (Ni-C+YSZ), zum Anderen Schichten aus NiO und YSZ (NiO+YSZ). Im Zeitraum dieses Berichts lag der Schwerpunkt der Entwicklung auf den NiO+YSZ-Anoden, worüber im Folgenden zusammenfassend berichtet wird. Die für diese Untersuchung verwendeten Spritzpulver sind in Tabelle 3212-1 aufgeführt.

Tabelle 3212-1: Spritzpulver für die Anodenschicht-Entwicklung

Pulver	Zusammensetzung	Morphologie	Partikelgröße
Sulzer Metco 60226	75wt%Ni+25wt%C	Gecoatet	-63 μm
Becon 03-2003-08	NiO	Agglomeriert	-50+15 μm

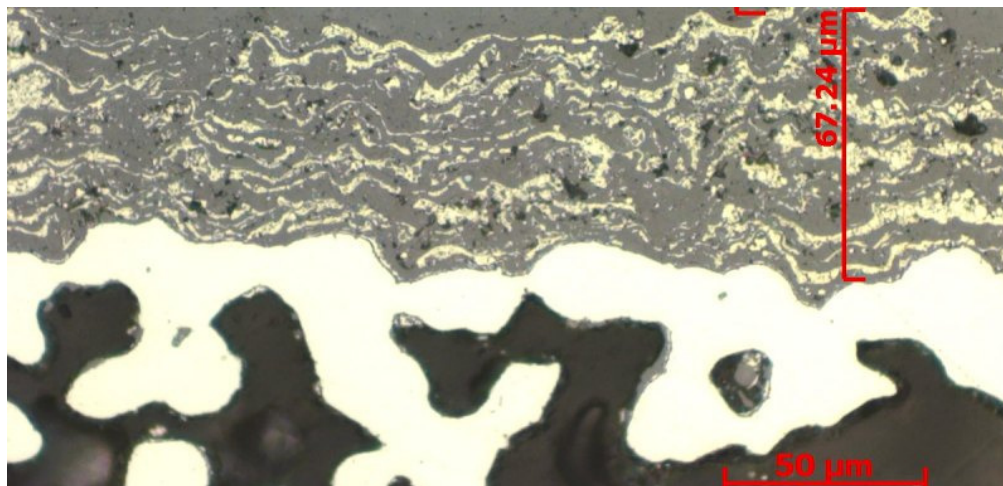
NiO+YSZ Anode

Die Standardparameter für die Herstellung der Anodenschichten sind als Ausgangspunkt in Tabelle 3212-2 zusammen mit den modifizierten VPS-Parametern sowie den APS-Parametern, die für die Untersuchung des Partikelverhaltens beim Spritzen und der resultierenden Schichtqualität verwendet wurden, zusammengestellt. Bei Verwendung der VPS-Standardparameter zeigen die Schliffbilder der Schichten, dass das meiste NiO bereits im Plasmastrahl zu Ni reduziert wurde (Abb. 3212-1a). Obwohl anhand der lichtmikroskopischen und REM-Aufnahmen nur eine geringe globulare Porosität der Schichten festgestellt werden konnte (Bilder 3212-1a und 3212-1b), scheinen die agglomerierten NiO-Partikel ihre Pulvereigenschaften auch nach der Reduktion im Plasma beizubehalten (Abb. 3212-1c), wobei durch die Struktur der Agglomerate eine feine Porosität in der Schicht resultiert.

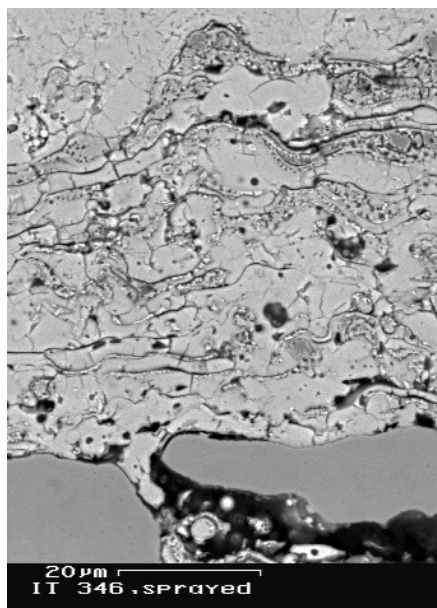
Tabelle 3212-2: Plasmaspritzparameter für die Beschichtung der NiO+YSZ –Anodenschichten.

	I (A)	Ar (slpm)	He (slpm)	H ₂ (slpm)	P _{elect} (kW)	p (mbar)	Z (mm)	Düse
VPS-std	550	38	10	4	34	200	260	M 3 7 mm
VPS-mod.	650	36	0	3	33	200	220	M 2.5 6 mm
APS	650	35	20	4	40	100	ambient	F4V

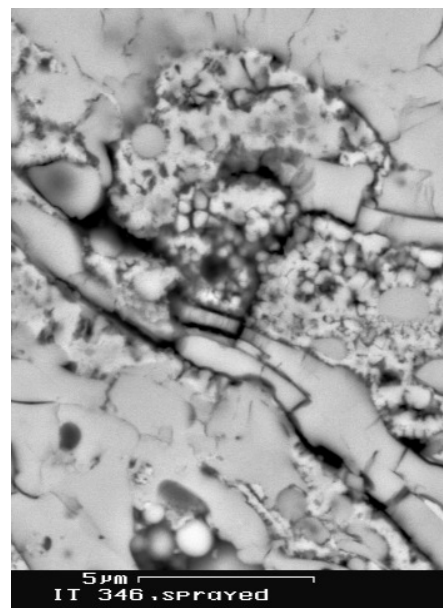
Bei allen Einstellungen wurde auf kalte oder vorgeheizte Substrate gespritzt und dabei die Pulverinjektion für das NiO-Pulver variiert. Die VPS-Parameter wurden modifiziert, um die Schichtporosität durch Einbringen vermehrter globularer Poren, aber unter Erhalt eines möglichst hohen Anteils an NiO in der Spritzschicht zu erhöhen. Die Depositionsausbeute von NiO und YSZ wurde dabei ebenfalls berücksichtigt für die Auswahl der neuen Parameter, die ebenfalls in Tabelle 7 enthalten sind. Mit diesen modifizierten Parametern konnte eine leicht erhöhte Porosität und ein ausreichend hoher erhaltener Anteil an NiO beobachtet werden (Abb. 3212-2). Der erhöhte NiO-Anteil trat besonders dann auf, wenn NiO extern etwa 10 mm außerhalb der Düse ins Plasma injiziert wurde.



(a)



(b)



(c)

Abb. 3212-1: Lichtmikroskopische (a) und REM-Aufnahmen (b und c) von Anodenschichten, die mit Standardparametern hergestellt wurden.

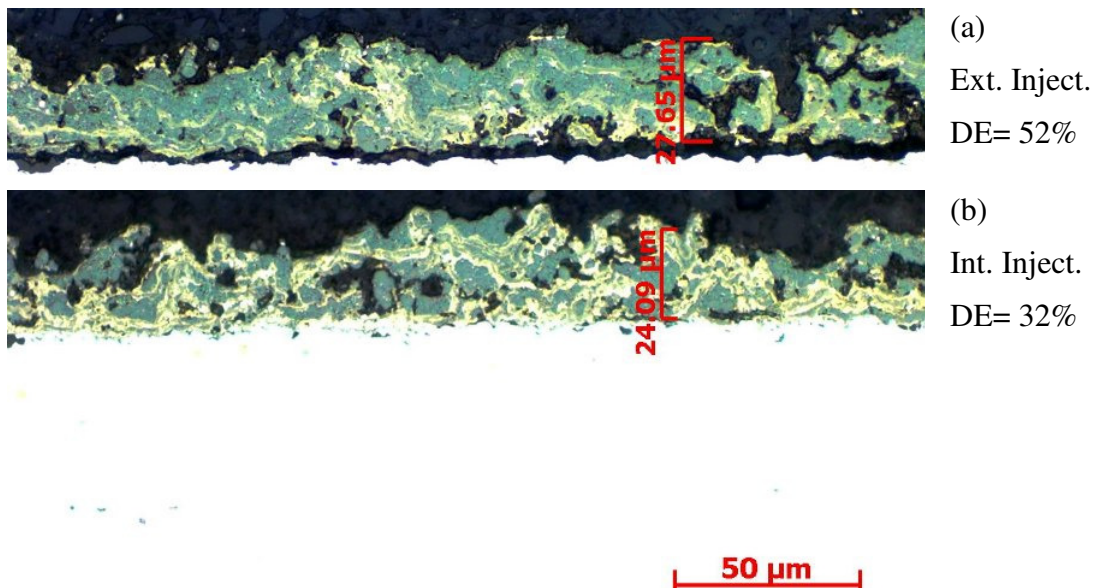
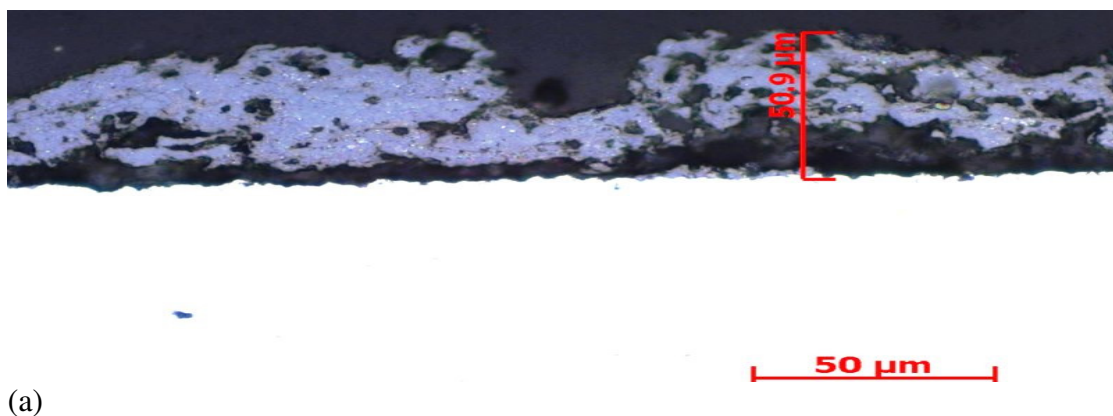


Abb. 3212-2: Lichtmikroskopische Aufnahme von NiO-Schichten, die mit modifizierten VPS-Parametern und Injektion des NiO extern 10 mm außerhalb der Düse (a) bzw. intern 3 mm oberhalb des Düsenaustritts (b) hergestellt wurden.

Eine weitere Verbesserung konnte durch das Spritzen von NiO unter APS-Bedingungen mit den Parametern, die in Tabelle 3212-2 aufgeführt sind, erzielt werden. Die Verwendung dieser Parameter führte zu sehr hohen Plasmaenthalpien, die Depositionsausbeute für NiO und YSZ ist mit diesen Parametern außerordentlich hoch. Die Partikeltemperatur von NiO kann durch den Ort der Pulverinjektion beeinflusst werden. Weiterhin kann eine hohe Plasmaenthalpie die Untersuchung der NiO-Reduktion im Plasma erleichtern.

Die Mikrostruktur einer solchen Schicht ist in Abb. 3212-3 wiedergegeben. Die Schichten zeigen nicht nur eine signifikant höhere Porosität, sondern auch, dass das meiste NiO nach dem Spritzprozess erhalten wurde, selbst bei Bedingungen, bei denen die Pulverinjektion einen Abstand von 0 mm vom Düsenaustrittsort hatte. Wie erwartet, führte die hohe Plasmaenthalpie zu sehr gut aufgeschmolzenen Spritzpartikeln in der Schicht. Es kann davon ausgegangen werden, dass die partielle Reduktion von NiO zu Ni im Plasmastrahl hauptsächlich auf der Oberfläche der agglomerierten Partikel stattfindet, die in der Abb. als segregierte Grenzschichten der Splats erscheinen (helle Bereiche in Abb. 3212-3c). Die Erhaltung der NiO-Phase wurde durch die Röntgendiffraktometrie bestätigt (Abb. 3212-4). Ein nachteiliger Effekt allerdings stellt die höhere Oberflächenrauigkeit dar. Zur Lösung dieses Problems ist die Entwicklung einer Doppelschicht-Anode begonnen worden.



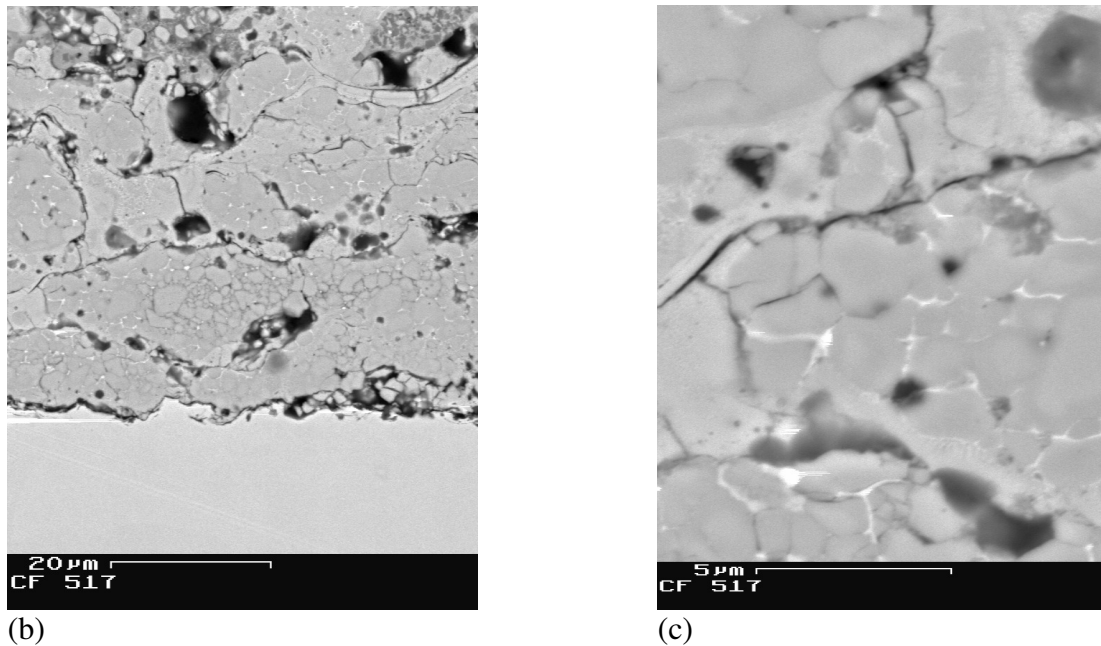


Abb. 3212-3: Lichtmikroskopische (a) und REM-Aufnahmen (b und c) von NiO-Schichten, die mit APS-Parametern hergestellt wurden.

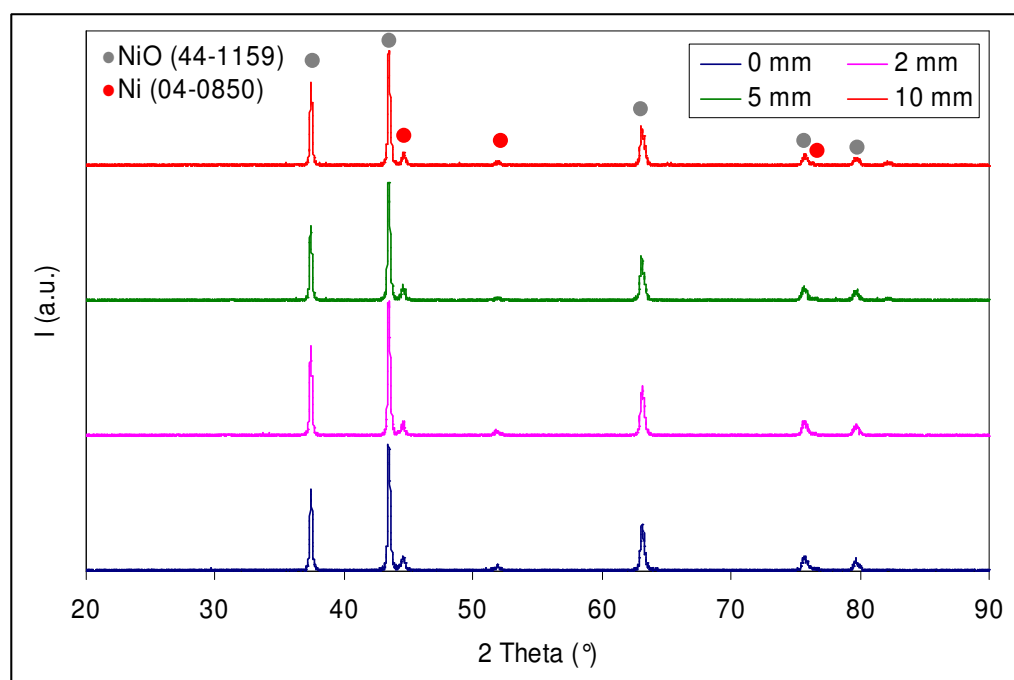


Abb. 3212-4: XRD-Diagramme von NiO-Schichten, die mit APS-Parametern und externer Pulverinjektion mit unterschiedlichen Abständen von der Düsenaustrittsöffnung hergestellt wurden.

Außer den Plasmabrenner-Parametern und den Spritzstrahlbedingungen wurde weiterhin hauptsächlich der Einfluss der Substrattemperatur auf die Permeabilität der Schichten untersucht. Die Ergebnisse dieser Untersuchungen sind in Tabelle 3212-3 zusammengefasst. Um eine höhere Permeabilität von Anodenschichten zu erreichen, ist das Spritzen unter APS-Bedingungen auf kalte Substrate vorteilhaft, wie an Hand der Mikrostruktur dieser Schichten gezeigt werden konnte. Die Oberflächentemperatur der Substrate während des Spritzens steigt

jedoch stetig, wie in Abb. 3212-5 zu sehen ist. Daher wird ein Kühlsystem konstruiert, mit dem die Substrattemperatur auf einem Minimum gehalten und die Permeabilität der Anodenschicht weiter erhöht werden soll.

Tabelle 3212-3: Permeabilitätskoeffizienten von NiO+YSZ-Schichten, die unter APS- und VPS-Bedingungen auf kalten oder vorgeheizten Substraten hergestellt worden sind.

Anode Type	Spray Method	Substrate Condition			
		Cold Substrate		Preheated Substrate	
		As Sprayed	Reduced	As Sprayed	Reduced
NiO+YSZ	APS	$6,9 \times 10^{-15}$	$3,2 \times 10^{-14}$	Not Possible	$1,8 \times 10^{-14}$
NiO+YSZ	VPS	Not Possible	$1,7 \times 10^{-15}$	Not Possible	Not Possible

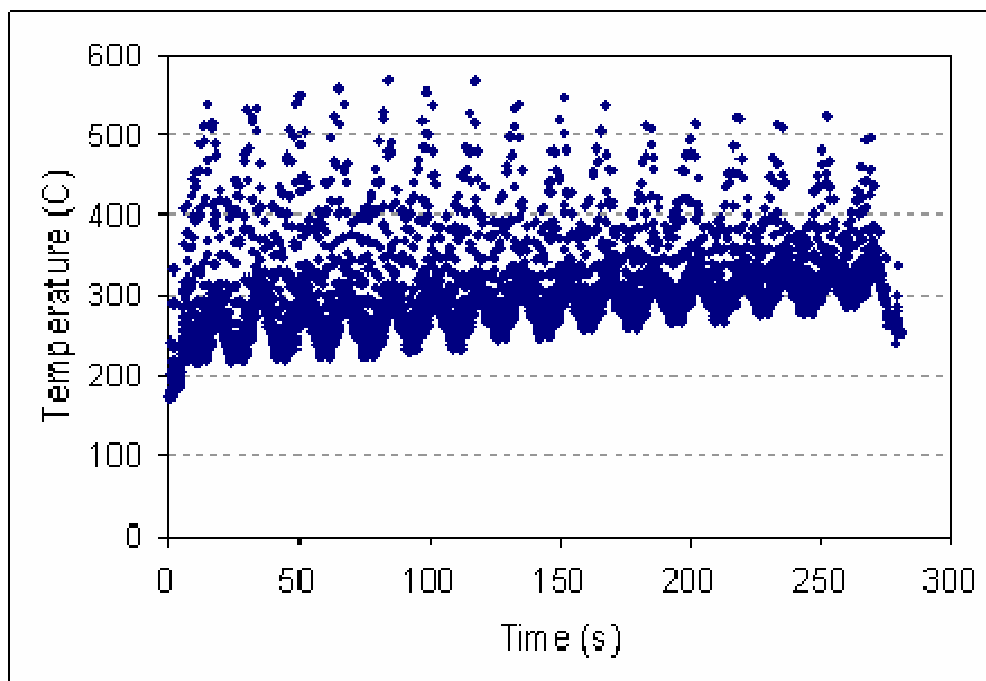


Abb. 3212-5: Verlauf der Oberflächentemperatur des Substrats während der Herstellung von Anodenschichten.

Ni-C+YSZ Anode

Die bei der Herstellung von Anodenschichten auf der Basis von Ni-C hauptsächlich untersuchten Spritzbedingungen sind in Tabelle 3212-4 zusammengestellt. Die Umgebungsbedingungen des Plasmastrahls wurden verändert, sodass sowohl APS- wie VPS-Bedingungen eingestellt werden konnten. Entsprechend wurde dann der Spritzabstand für beide Spritzbedingungen verändert.

Tabelle 3212-4: Plasmaspritzparameter für die Herstellung von Ni-C+YSZ-Anodenschichten.

	I (A)	Ar (slpm)	He (slpm)	H2 (slpm)	P _{elect} (kW)	p (mbar)	Z (mm)	Nozzle
APS	600	40	0	5	35	Ambient	100	M 2.5, 6 mm
VPS	600	40	0	5	35	100	260	M 2.5, 6 mm

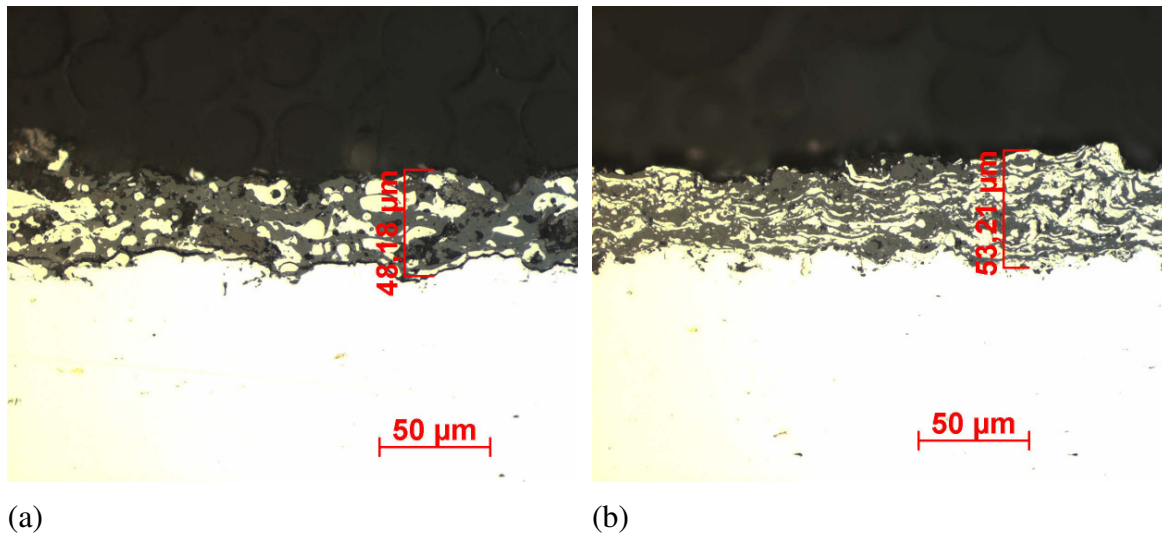


Abb. 3212-6: Lichtmikroskopische Aufnahmen von Ni-C+YSZ-Schichten; die unter APS- (a) und VPS-Bedingungen (b) hergestellt wurden.

Die lichtmikroskopischen Abbildungen 3212-6a und b von Ni-C+YSZ-Schichten, die unter APS- und VPS-Bedingungen hergestellt wurden, zeigen mehrere unterschiedliche Sachverhalte. Mit APS-Schichten wurden wesentlich höhere Porositäten erzielt, was sich auch in höheren Permeabilitätswerten, die in Tabelle 3212-5 aufgeführt sind, ausdrückt. Andererseits zeigten die VPS-Schichten eine homogenere und feinere Verteilung von Ni und YSZ. Unabhängig von den Spritzbedingungen wurde ein Ni-Anteil von mehr als 40 vol.% gemessen. Die Pulverfördereraten für Ni-C und YSZ wurden daher von einem Verhältnis von 3:5 auf 3:7 modifiziert, wodurch Anodenschichten mit einem Ni-Anteil von 29-31 vol.% erhalten werden konnten. Darüber hinaus wurden niedrigere Oberflächenrauigkeitswerte für VPS-Schichten erhalten, wie in Abb. 3212-7a zu sehen ist. Dagegen wurden höhere Depositionsausbeuten beim Spritzen unter APS-Bedingungen festgestellt (Abb. 3212-7b).

Tabelle 3212-5: Permeabilitätskoeffizienten von Ni-C+YSZ-Schichten, die unter APS- und VPS-Bedingungen hergestellt wurden.

	Permeabilitätskoeffizienten [m^2]
APS	2.2×10^{-14}
VPS	7.3×10^{-15}

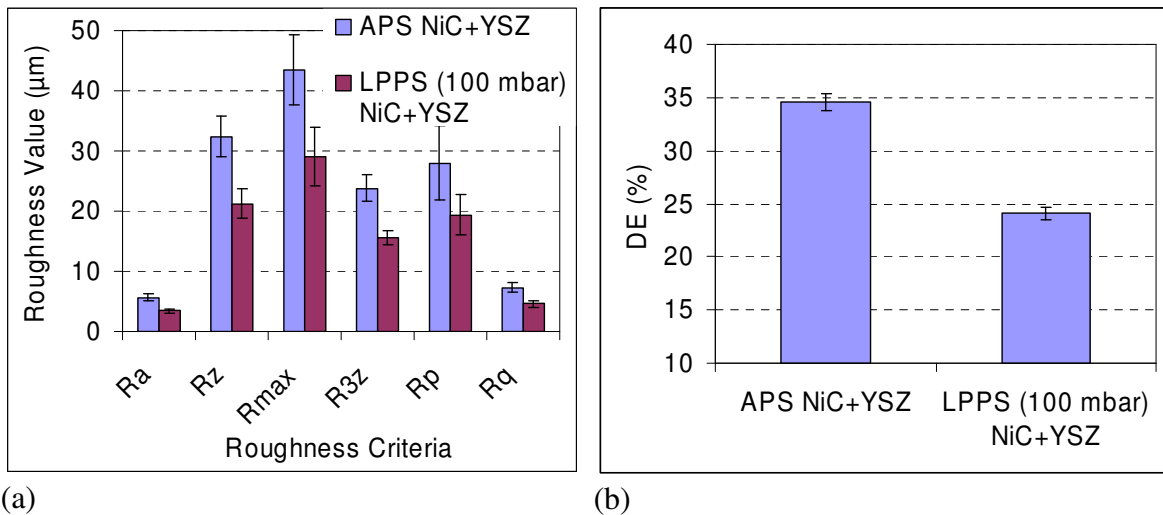


Abb. 3212-7: Vergleich der Oberflächenrauigkeitswerte (a) und der Depositionsausbeute (b) von Ni-C + YSZ-Anodenschichten, die unter APS- und VPS-Bedingungen hergestellt wurden.

Mit der Kombination der beiden Prozesse, d.h. einer APS-Schicht direkt auf dem Substrat und einer VPS-Schicht daran anschließend könnten die beiden vorteilhaften Schichteigenschaften gleichzeitig genutzt werden. Es könnte damit eine hohe Porosität und Permeabilität erreicht werden bei gleichzeitiger Beibehaltung einer geringen Oberflächenrauigkeit und einer feineren Phasenverteilung in der Nähe zur Elektrolytschicht mit erhöhtem Anteil an Dreiphasengrenzen. In dieser Richtung werden weitere Untersuchungen zur Entwicklung solcher Anodenschichten erfolgen.

Im letzten Bericht wurden Ergebnisse von mit APS erzeugten NiO+YSZ-Schichten sowie von Schichten aus Ni-C+YSZ vorgestellt und diese mit VPS hergestellten NiO+YSZ-Schichten bezüglich Permeabilität, Depositionsausbeute, Phasenanalyse und Mikrostruktur verglichen. Weiterführende Untersuchungen wurden zwischenzeitlich für APS-gespritzte NiO+YSZ-Anoden mit unterschiedlichem NiO-Gehalt durchgeführt, wobei die in Tabelle 3212-6 aufgelisteten Pulverrohmaterialien und Spritzparameter eingesetzt wurden.

Tabelle 3212-6: Pulverrohmaterial und Plasmaparameter für die ursprünglichen Anodenexperimente

Versuchsnummer		Zusammensetzung		Morphologie		Partikelgröße	
Becon, CH		NiO		Agglomert		-54+15 μm	
HC Starck 032830		ZrO ₂ -9,5 mol% Y ₂ O ₃		gemahlen & gebrochen		-22,5+5,6 μm	
Ar	H ₂	He	I	P	Enthalpie	Z	Düse
(slm)	(slm)	(slm)	(A)	(kW)	(MJ/kg)	(mm)	
35	3	15	600	36	16,5	100	F4V

Abb. 3212-8 zeigt verschiedene Kenndaten von NiO+YSZ-Anoden, die mit APS erzeugt wurden und einen unterschiedlichen Nickelgehalt nach Reduzierung aufweisen. Die Eigenschaften von VPS- erzeugten Anoden dienen dabei als Referenz. Der Nickelgehalt wurde berechnet aus gemessenen NiO-Werten in der Schicht. YSZ und NiO wurden jeweils separat mit unterschiedlichen Förderraten gespritzt. Die gemessene Depositionsausbeute beider Pulver erlaubte die genaue Kontrolle des NiO-Gehalts in der zusammengesetzten Schicht. Die Volumenverhältnisse der original gespritzten Schicht wurden ebenso durch eine quantitative Elementanalyse (EDX) wie eine quantitative XRD-Analyse überprüft. Beide Techniken bestätigten eine Abweichung von 3%.

Durch Variation der Pulverförderrate und der Anzahl an aufgetragenen Spritzschichten konnte für verschiedene Zusammensetzungen der Anodenschicht ein konstantes Massen- zu Oberflächenverhältnis erzielt werden (Abb. 3212-8a). Aufgrund der groben Kornstruktur des NiO-Rohmaterials vergrößerte sich die Oberflächenrauigkeit der abgeschiedenen Schicht mit wachsendem NiO-Anteil (Abb. 3212-8b). Wie zu erwarten war, konnten eine bessere Permeabilität und elektrische Leitfähigkeit des Auftrags durch ein höheres NiO- (nach Reduktion Ni-) Volumenverhältnis erreicht werden (Abb. 3212-8c und 3212-8d).

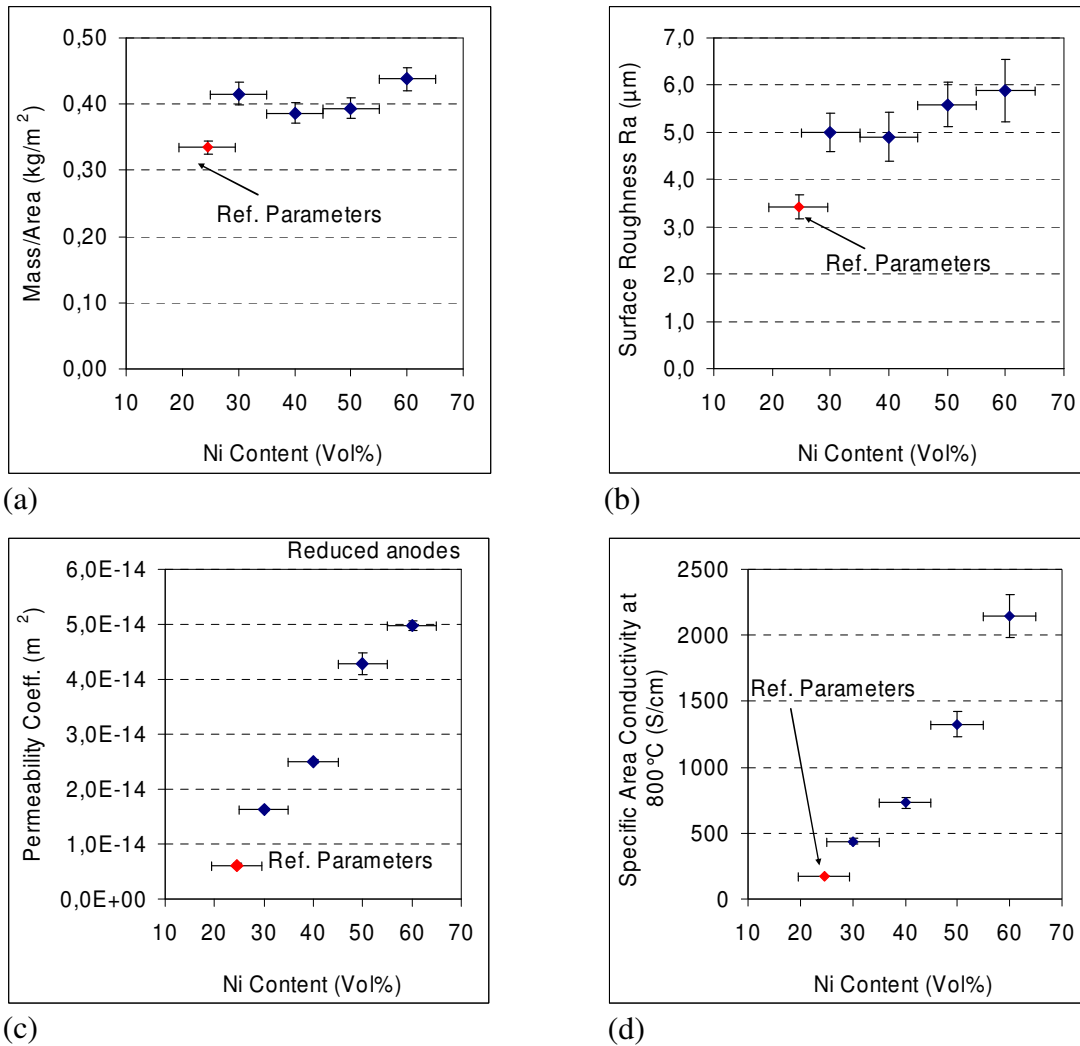


Abb. 3212-8: Kenndaten von VPS (Referenz) und APS NiO+YSZ Anoden mit verschiedenem Ni-Gehalt nach Reduzierung: (a) Masse/Fläche, (b) Oberflächenrauigkeit, (c) Permeabilitätskoeffizient nach Reduzierung der Beschichtung und (d) elektrische Leitfähigkeit unter Ar + 5% H₂ Atmosphäre bei 800 °C.

Jedoch folgte die Leitfähigkeit nicht dem S-förmigen Verlauf, welcher durch die Durchflusstheorie zu erwarten war. Die Durchflussschwelle für YSZ+Ni-Cermet wird in der Literatur mit 30 Vol.% Nickel angegeben. Oberhalb dieses Wertes wird ein dramatischer Anstieg der Cermet-Leitfähigkeit angedeutet. Die Leitfähigkeit von plasmagespritzten Cermetanoden, die weniger als 30 Vol.% Ni besitzen, müssen noch einer Messung unterzogen werden, um eine Abweichung von der Durchflusstheorie und dem zugehörigen Schwellwert zu bestätigen. Ferner konnte durch Vergleich von VPS und APS auf NiC-Basis hergestellten Anoden herge-

leitet werden, dass die elektrische Leitfähigkeit hauptsächlich eine Funktion des Ni-Gehalts in Cermetanoden ist und weniger durch die Prozessparameter beeinflusst wird.

Nach ihrer Reduzierung besitzen APS-erzeugte Anoden eine höhere Permeabilität als VPS-erzeugte, was auf die stärker ausgebildeten körnigen Poren im APS-Auftrag zurückgeführt werden kann (Abb. 3212-9). Jedoch war der Umfang der Porosität ebenso wie die Permeabilität nicht zufrieden stellend ausgebildet. Um dem entgegen zu wirken, wurde die Einführung einer feinstrukturierten Anodenschicht in Elektrolytnähe in Erwägung gezogen, welche eine submikroskopisch offene Porosität besitzt, mit der die Dreiphasengrenzen vermehrt und der Polarisationswiderstand verringert werden können.

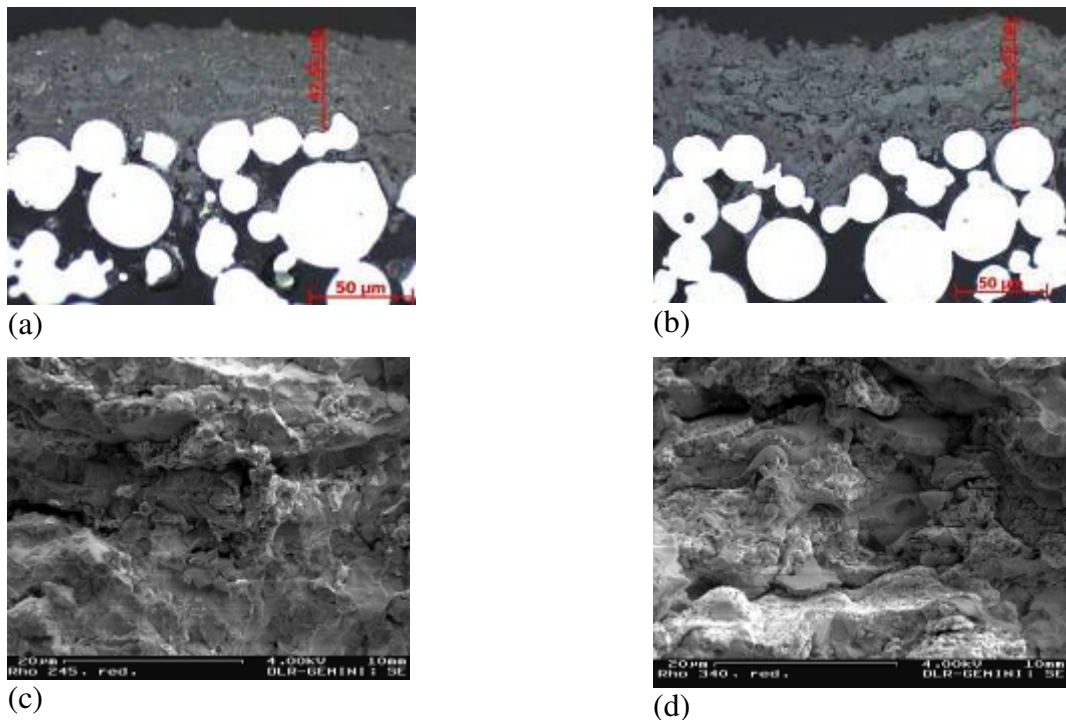


Abb. 3212-9: Gefügebilder eines polierten Querschliffs einer NiO+YSZ-Anode, welche für Referenzparameter mit VPS (a) und für ausgewählte Parameter mit APS (b) hergestellt wurden. REM-Bilder derselben gebrochenen Proben: VPS- (c) and APS- Anode (d).

Zu diesem Zweck wurden Anoden mit Doppelschicht entwickelt. Diese bestanden aus den in Tabelle 3212-7 angegebenen Pulvern. Intensive Arbeiten wurden durchgeführt, um die Spritzparameter und die Abflachung der Partikel, die Schichtform und die Schichteigenschaften zueinander in Beziehung zu setzen. Nur als Beispiel sollen in den Abbildungen 3212-10 und 3212-11 die linearen und Regressionsexperimente dargestellt sein, welche notwendig waren, um die Beziehungen zwischen Spritzparametern und Schichtqualität für die untere und obere Anodenschicht zu bekommen. Auf eine detaillierte Beschreibung soll verzichtet werden.

Tabelle 3212-7: Pulverrohmaterial für Anoden mit Doppelschicht.

	Versuch	Zusammensetzung	Pulverform	Teilchengröße
Untere Schicht	Becon, CH	NiO	Agglomeriert	-54+15 µm
	HC Starck 3389366	8 mol% YSZ	Agglomeriert	agg. D ₉₀ < 50 µm Teilchen < 1 µm
Obere Schicht	Inframet nano	NiO+YSZ	Agglomeriert	-45+15 µm Teilchen < 100 nm

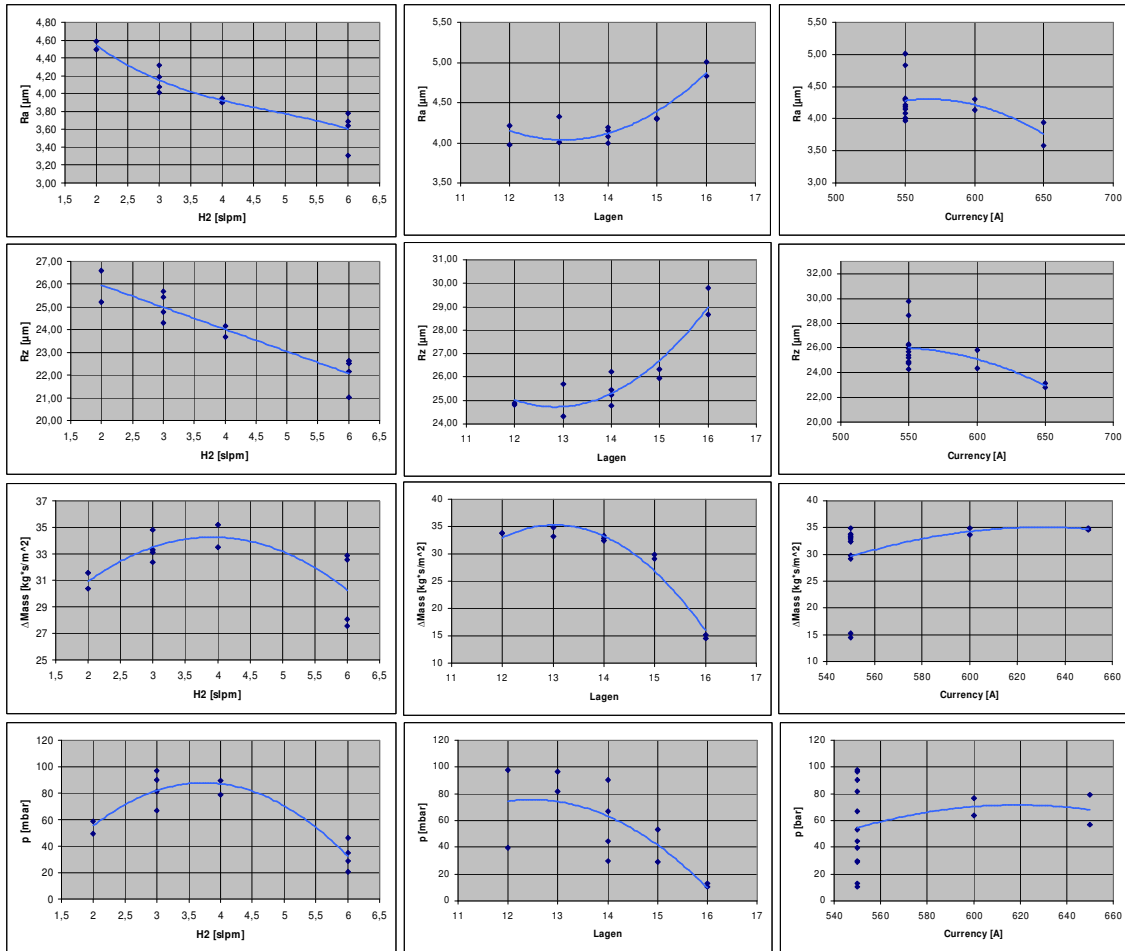


Abb. 3212-10: Prozess-Auftrags-Verhältnis für die untere der Anodendoppelschichten

Die Daten wurden verknüpft mit der Schichtmikrostruktur, um ein umfassenderes Verständnis und eine bessere Spritzkontrolle dieser Art von Schichten zu bekommen. Die hier gezeigten Kurven beziehen sich auf Ergebnisse der unteren Schicht, welche im Originalspritzzustand aus agglomeriertem 8 mol% YSZ-Pulver der Firma H.C. Starck und NiO der Firma Becon im Verhältnis 50:50 besteht.

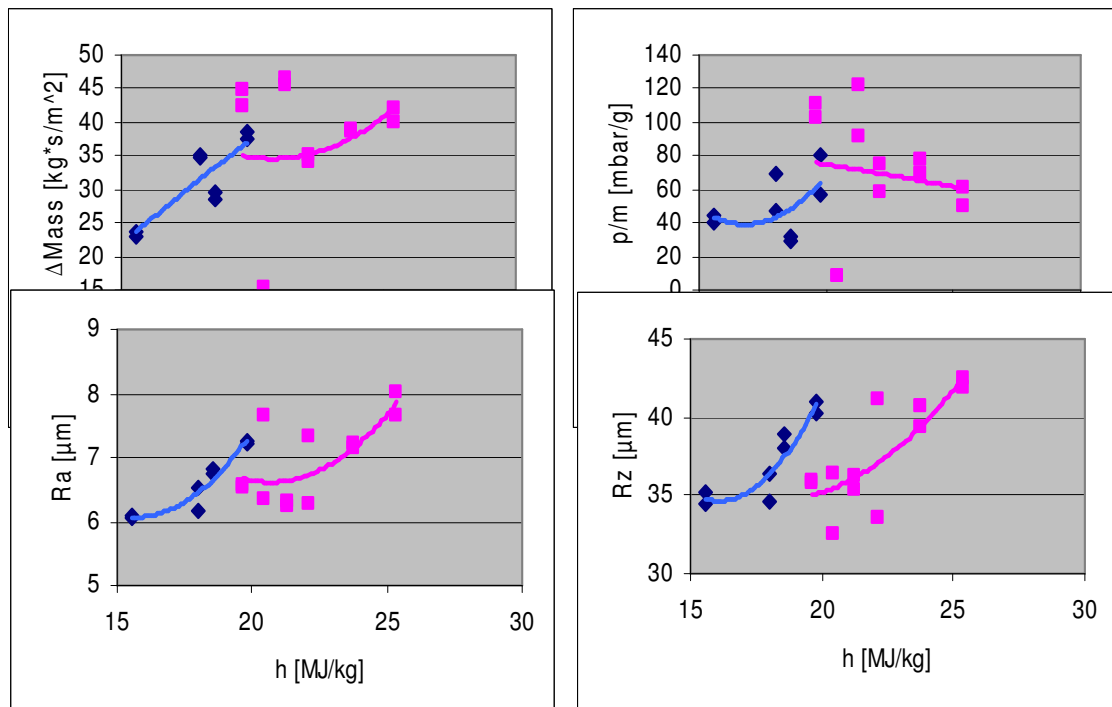


Abb 3212-11: Prozess-Auftrags-Verhältnis für die obere der Anodendoppelschichten

Das Ziel war darauf ausgerichtet, Splats von agglomerierten Pulverpartikeln zu bekommen, die nur teilweise an ihrer Oberfläche aufgeschmolzen sind, wobei die innere submikroskopische Porosität während des Plasmaspritzens erhalten bleibt. Auch wurden die Parameter für jede Schicht getrennt voneinander entwickelt, um eine untere Schicht mit Mikro- und Submikroporosität zu bekommen bzw. eine obere Schicht, die ein deutliches Anzeichen für feinere submikroskopische Poren erkennen lässt. Eine weitere Überlegung war, in die untere Schicht größere Nickelpartikel einzubetten, um eine kleinere spezifische Fläche zu haben, welche Redoxreaktionen behindert, während in Elektrolytnähe durch Verwendung nanostrukturierter Pulver eine sehr viel höhere spezifische Oberfläche erzielt wird, die die Wahrscheinlichkeit der Ausbildung von Dreiphasengrenzen deutlich erhöht.

Diese Ziele konnten erfolgreich umgesetzt werden, wie die Gefügebilder in Abb. 3212-12 zeigen. Schichten, die auf diese Art hergestellt wurden, besitzen eine extrem hohe Permeabilität (Tabelle 3212-8) und eine ausreichende elektrische Leitfähigkeit (Abb. 3212-13). Entsprechende elektrochemische Untersuchungen sind für Ende Dezember geplant, um die katalytischen Aktivitäten dieser Schichten zu bestätigen.

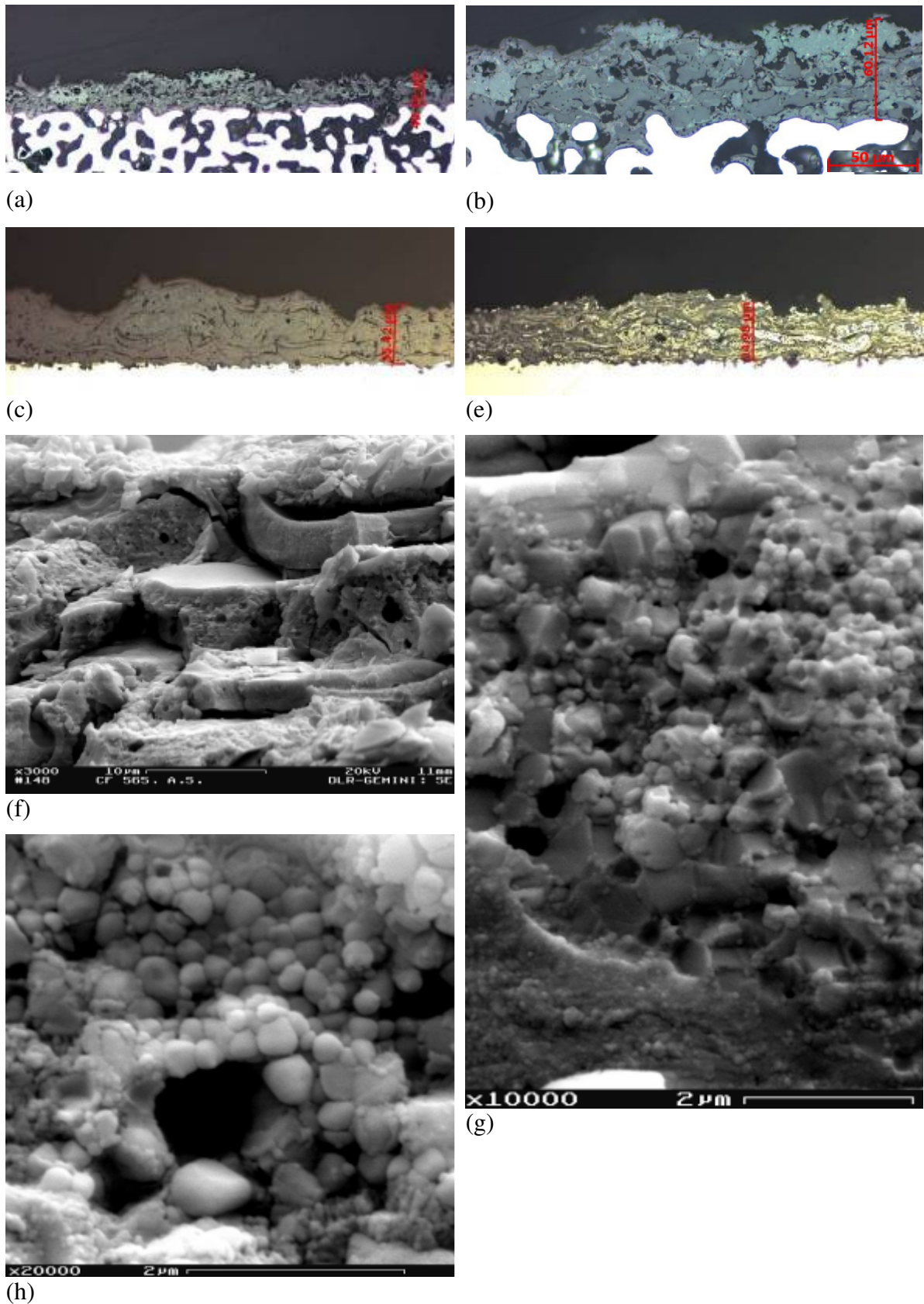


Abb. 3212-12: Schliffbilder der unteren NiO+YSZ-Anodenschicht (a und b), der oberen nanostrukturierten Anodenschicht vor (c) und nach Reduktion (d). REM- Bilder des Querschnitts der gebrochenen oberen Schicht (f) sowie das Innere eines zugehörigen Pulverpartikels vor Reduktion mit erkennbarer Feinporigkeit (g) und nach Reduktion mit deutlicher Kornvergrößerung (h).

Tabelle 3212-8: Permeabilität einer Anode mit Doppelschicht verglichen mit früheren mit APS und VPS hergestellten NiO und Ni-C basierten Beschichtungen.

	VPS Referenz	APS konventionell	Ni-C	Untere Schicht	Obere Schicht	Doppel Schicht
Druck (mbar)	>220	130	40	20	35	28

Das von BMW gestellte Messgerät wurde verwendet, um Drücke bei einer Durchflussmenge von 5 l/h Luft abschätzen zu können. Die angegebenen Werte beziehen sich alle auf den originalen Spritzzustand. Im Falle von NiO fielen die Druckwerte nach Reduktion deutlich ab.

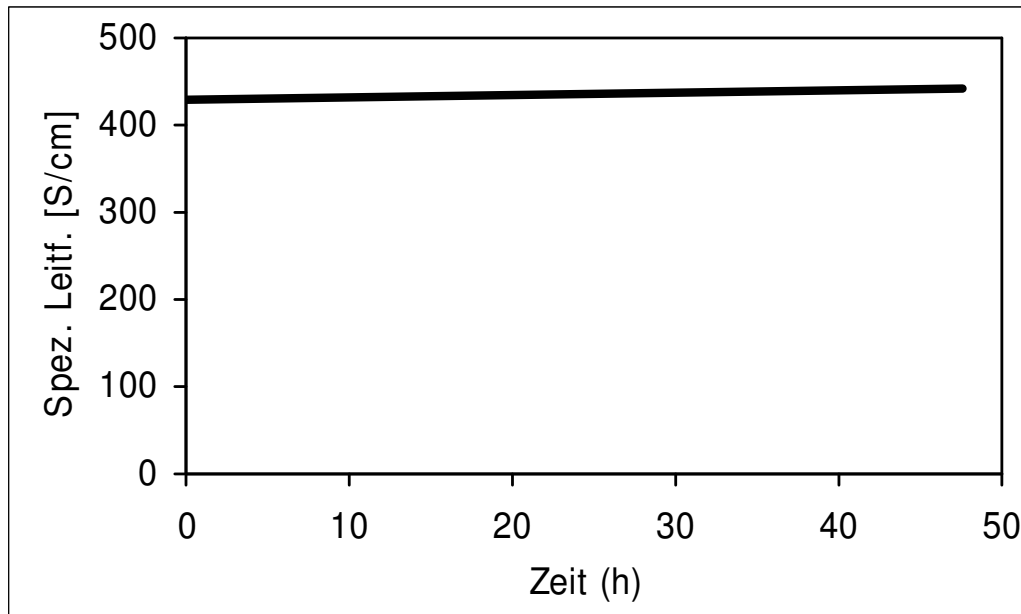


Abb 3212-13: Elektrische Leitfähigkeit einer Anode mit Doppelschicht aus NiO+YSZ unter Ar + 5% H₂ Atmosphäre bei 800 °C.

AP 3214 Verbesserung der Anodenstabilität bei häufiger und schneller thermischer Zyklierung sowie der Redoxstabilität bei wiederholter Anodenoxidation

Die Entwicklungsergebnisse zu hinsichtlich thermischer Zyklierung und Redox-Stabilität verbesserter verbesserten Anoden sind unter AP 8212 beschrieben.

AP 3215 Untersuchung der Ni-Diffusion und Ni-Agglomeration bei Dauerbetrieb und thermischer Zyklierung

Die Entwicklungsergebnisse zur Ni-Diffusionsproblematik werden im AP 1200 abgehandelt.

AP 3221 Entwicklung von Elektrolytschichten mit verbesserter Gasdichtigkeit

Im Zeitraum des zweiten Halbjahres 2004 wurden verschiedene YSZ-Pulver, die in Tabelle 3221-1 zusammengestellt sind, in "Screening Tests" an der DC3-Anlage untersucht. Auf der Grundlage der gemessenen Leckraten der Schichten bei Raumtemperatur und der Depositionsausbeute als Kriterien wurden zwei Pulver, nämlich das Pulver mit der Bezeichnung F6239 von Sulzer-Metco und das Pulver mit der Bezeichnung 032830 von H.C. Starck in die nähere Auswahl genommen. Der vorhergegangene Zwischenbericht behandelte die Prozessoptimierung für das Pulver von Sulzer-Metco, wohingegen die Prozessoptimierung des Pulvers von H.C. Starck Gegenstand dieses Kapitels ist.

Tabelle 3221-1: Ausgewählte Pulver für die Elektrolytschicht-Entwicklung

Pulver	Zusammensetzung	Morphologie	Partikelgröße
HC Starck 032830	9,5 mol% Y ₂ O ₃ .Zr ₂ O ₃	gebrochen	-22,5+5,6 µm
(1.4) HC Starck 50942	3 mol% Y ₂ O ₃ .Zr ₂ O ₃	agglomeriert und gesintert	-45+10 µm
Sulzer Metco F6239	8 mol% Y ₂ O ₃ .Zr ₂ O ₃	gebrochend	-20+5 µm
(2.4) Praxair	10 Mol% Sc ₂ O ₃ . ZrO ₂	Agglomeriert und gesintert	-60+22 µm [-45+15 µm]*
(1.3) Inframat	10 Mol% Y ₂ O ₃ . ZrO ₂	Agglomeriertes Na- nopulver	d ₅₀ = 20 µm

* In der Tabelle über die Spritzpulver, die von BMW aufgestellt worden war, betrug die Partikel größenverteilung des Sc₂O₃-dotierten ZrO₂-Pulvers von Praxair -45+15 µm, wohingegen die wirkliche Verteilung bei -60+22 µm lag.

Es wurde eine statistische Versuchsplanung (DoE = Design of Experiments) durchgeführt, um die Korrelation der in Tabelle 3221-2 zusammengestellten Plasmaspritzparameter mit der Depositionsausbeute (DE = Deposition Efficiency) und der Leckrate bei Raumtemperatur zu bestimmen.

Tabelle 3221-2: Plasmaspritzparameter für die Elektrolytschicht-Entwicklung

Ausgewählte Variablen				
Ar	H ₂	He	I	Z
slm	slm	slm	A	mm
30-56	2-10	0-38	500-700	250-350
Abhängige Variablen				
Spannung				52-69 V
Elektrische Leistung r				27-44 kW
Pulverfördergasrate				0,5-1,4 slm
Konstante Parameter				
Anodendüse				Mach 3- 6mm

Die Prozessoptimierung zielte hauptsächlich auf niedrigere Leckraten und in zweiter Linie auf hohe Depositionsausbeuten. Zu einem nachfolgenden Zeitpunkt wurden auch weitere Experimente durchgeführt, bei denen der Einfluss von Parametern, wie Stromstärke am VPS-Brenner, Kammerdruck des VPS-Kessels und Flussrate des Spritzpulvers auf die Qualität der Beschichtung untersucht wurde.

Einfluss der Plasmagase auf die Beschichtungsqualität

Die Abbildungen 3221-1a und b fassen die Ergebnisse für die Depositionsausbeute DE und die Leckrate der resultierenden Schichten bei verschiedenen Parametereinstellungen für das Elektrolytpulver von H.C. Starck zusammen. Verglichen mit dem Elektrolytpulver von Sulzer-Metco (F6239) wiesen die Schichten mit dem Pulver von H.C. Starck eine um etwa 10-19% niedrigere Beschichtungsausbeute auf. Der Vergleich der Leckraten der Schichten, die mit den beiden unterschiedlichen Pulvern hergestellt worden waren, zeigte hingegen vergleichbare Werte. Aus den Ergebnissen der statistischen Versuchsplanung (DoE) wurden Regressionsgleichungen bestimmt, mit denen die voneinander abhängigen und die unabhängigen Einflüsse der angewandten variablen Parameter auf die Depositionsausbeute und die Leckrate untersucht werden konnten.

Abb. 3221-2 zeigt die Korrelation zwischen den Gasflüssen von drei Plasmagasen (Ar, He und H₂) und der Depositionsausbeute der gespritzten Pulver zusammen mit der Auswirkung, die eine Variable auf eine Änderung der Depositionsausbeute hat. Die Ergebnisse zeigen, dass bei einer Erhöhung der Depositionsausbeute mit zunehmender Volumenflussrate der unterschiedlichen Plasmagase Wasserstoff im Vergleich zu Argon einen doppelt so hohen und im Vergleich zu Helium einen um den Faktor 1,6 höheren Effekt aufweist. Ähnliche Korrelationen und Einflussfaktoren der drei Gase in Bezug auf die Leckrate der Schichten ergeben sich aus Abb. 3221-3. Eine Erhöhung der Gasflüsse von Ar und He resultierte in einer linearen bzw. parabolischen Abnahme der Leckraten, wohingegen sich diese mit erhöhter H₂-Zugabe leicht erhöhten. Die Leckdichte hängt daher hauptsächlich von der Ar-Flussrate und in etwas geringerem Ausmaß vom He-Gasfluss ab, während für H₂ nur ein sehr geringer Einfluss festgestellt wurde.

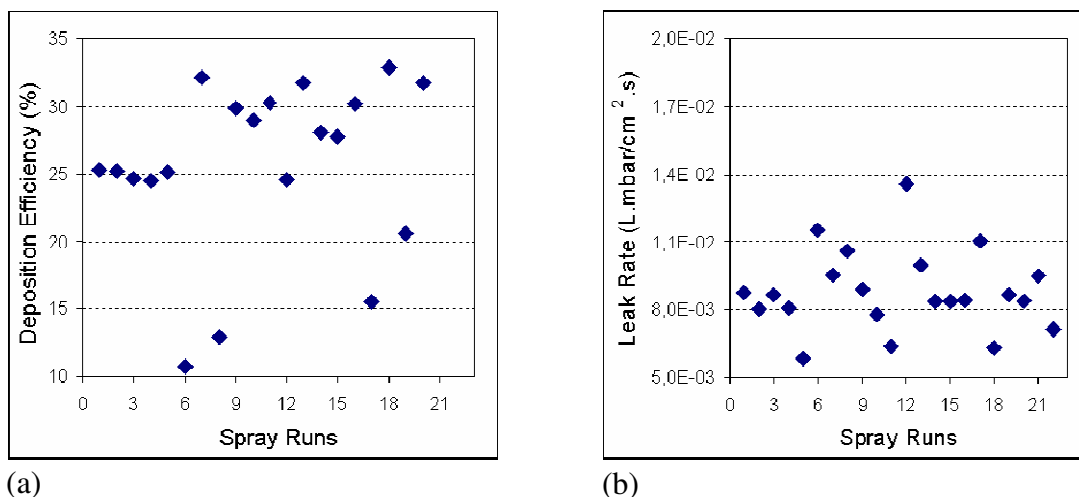
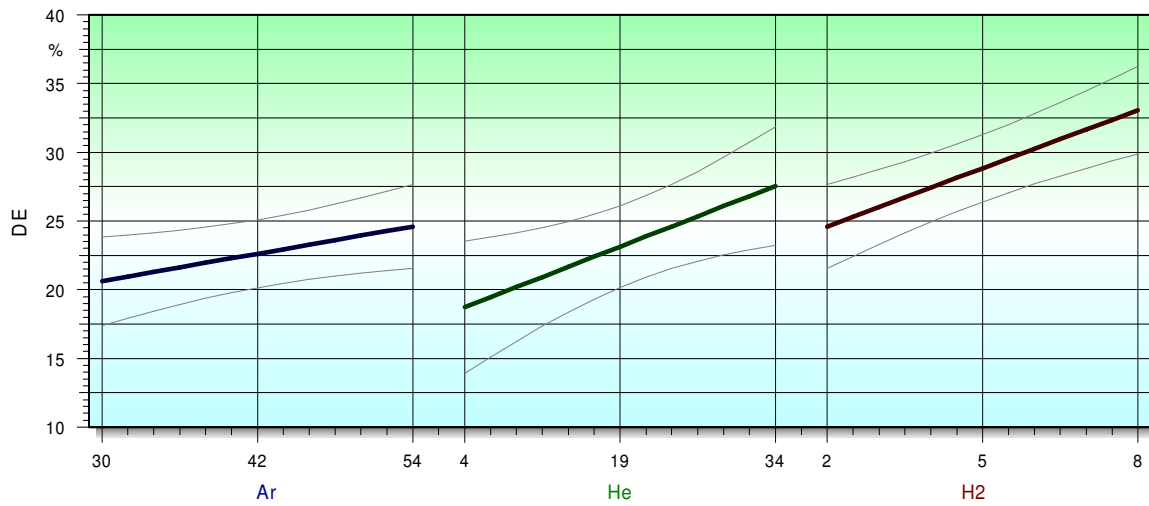
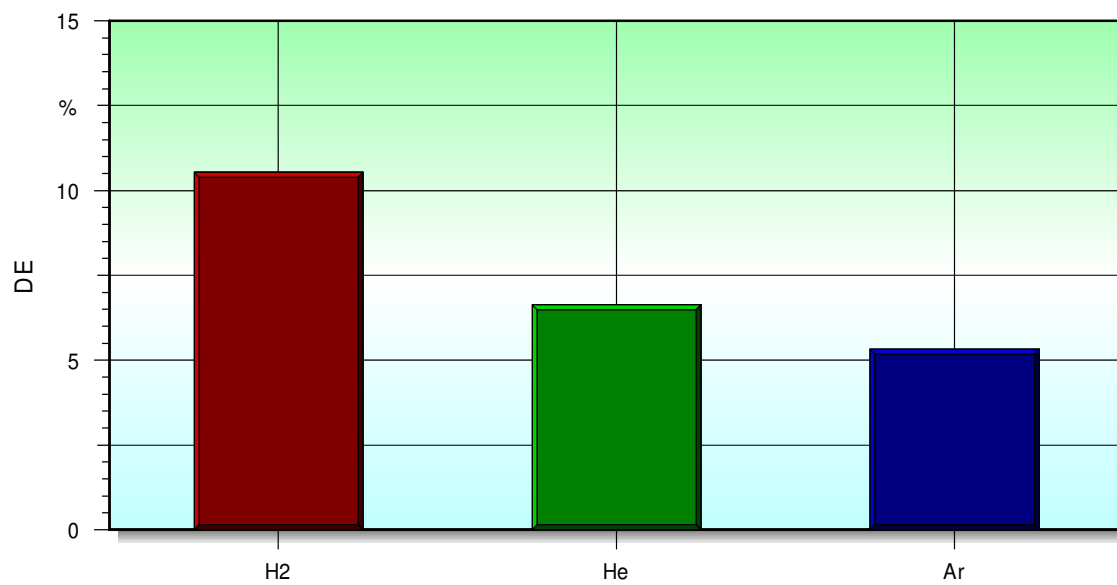


Abb. 3221-1: Einige repräsentative Ergebnisse von Schichten aus dem YSZ-Pulver von H.C. Starck auf Plansee-Substraten für verschiedene Einstellungen der Plasmaspritzparameter in Bezug auf Messungen der Depositionsausbeute (a) und der Leckrate (b). Die Leckratenwerte wurden bei 100 mbar Druckdifferenz zum Atmosphärendruck bestimmt und auf einen Auftrag von 0,4 g bezogen.



(a)



(b)

Abb. 3221-2: Korrelation zwischen Volumenflussraten der verwendeten Plasmagase und Depositionsausbeuten für Schichten mit YSZ-Pulver von H.C. Starck auf Plansee-Substraten (a) sowie Einflussfaktoren der Gase (absoluter Effekt) auf die Depositionsausbeute (b).

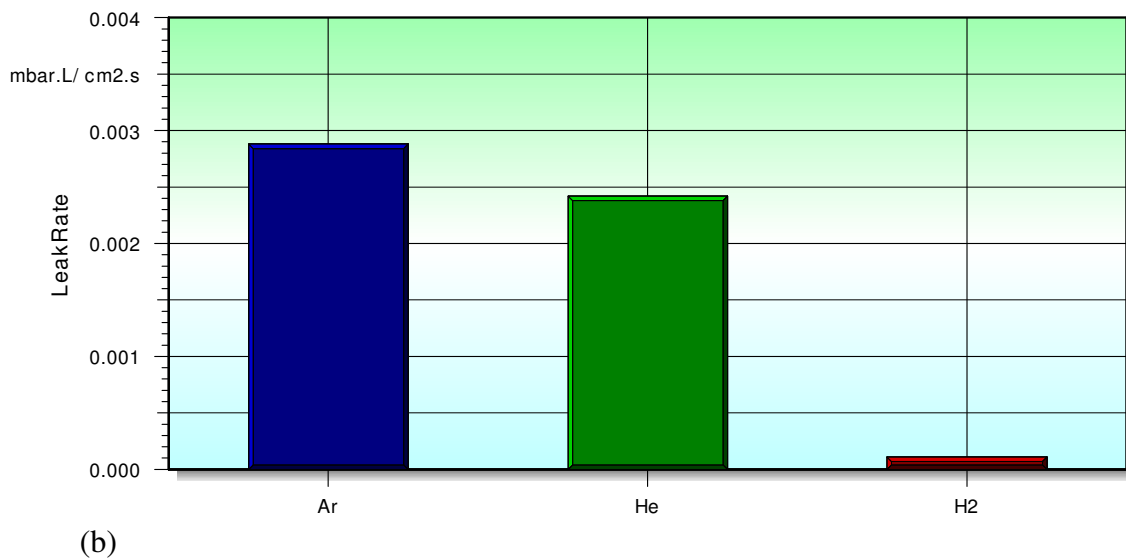
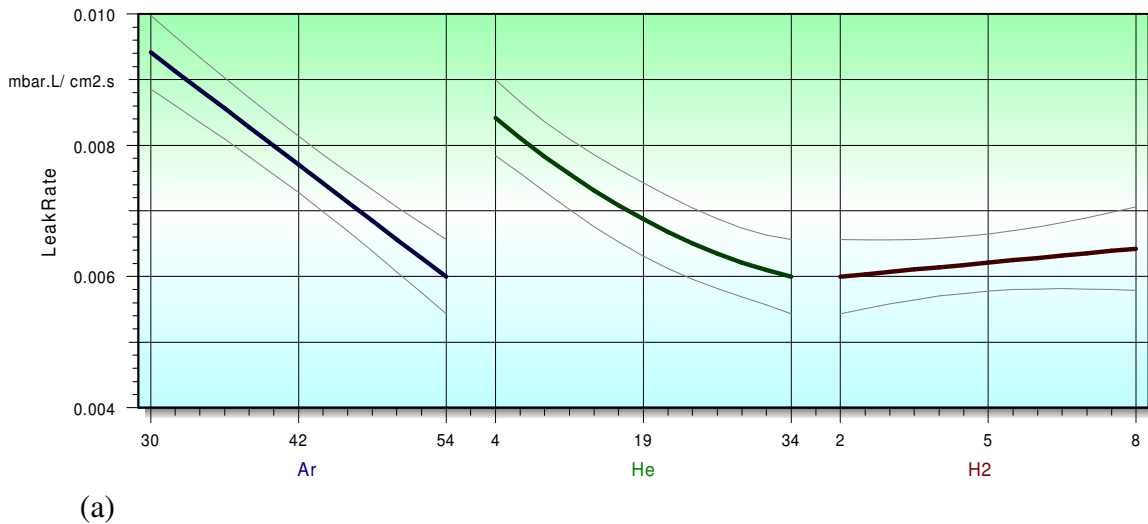


Abb. 3221-3: Korrelation zwischen Volumenflussraten der verwendeten Plasmagase und Leckraten für Schichten mit YSZ-Pulver von H.C. Starck auf Plansee-Substraten sowie Einflussfaktoren der Gase (absoluter Effekt) auf die Leckrate (b).

Eine erhöhte Temperatur der Spritzpulverpartikel kann mit höheren H₂-Flussraten bis zu einem asymptotischen Grenzwert erreicht werden, wohingegen die Partikelgeschwindigkeit sich mit variierendem H₂-Gehalt nicht signifikant ändert. Andererseits können höhere Partikelgeschwindigkeiten prinzipiell mit erhöhten Ar-Flussraten erreicht werden (bei konstanter Einstellung der übrigen Parameter), da Ar eine niedrige Enthalpie und niedrige thermische Leitfähigkeit und damit praktisch keinen Einfluss auf die mittlere Partikeltemperatur hat. Helium, das im Vergleich zu H₂ und Ar als Extreme eine mittlere Enthalpie aufweist, ist ein hochviskoses Gas. Die Ergebnisse der Depositionsausbeute und der Leckdichtemessungen ergaben, dass erhöhte Partikeltemperaturen der bestimmende Faktor für eine verbesserte Depositionsausbeute ist, während höhere Partikelgeschwindigkeiten nur eine untergeordnete Rolle spielen. Andererseits kann die Leckrate durch höhere Partikelgeschwindigkeiten auf Grund höherer Gasflussraten und/oder höherer Plasmaviskosität reduziert werden, sie kann aber nur in geringem Maß durch Temperaturänderung der Partikel beeinflusst werden. Es muss jedoch hervorgehoben werden, dass diese Erklärung nur für Spritzbedingungen gültig ist, bei denen die Partikel beim Auftreffen auf dem Substrat in geschmolzenem Zustand sind. Auf Grund dieser Ergebnisse wurden als optimierte Parameter bezüglich Depositionsausbeute

und Leckrate Gasflussraten für Ar, He und H₂ von 54, 34 und 8 Standardlitern/Minute (SLpM) bestimmt. Eine solche Plasmagaszusammensetzung hat jedoch eine sehr hohe elektrische Leistung von 46 kW zur Folge, was zu einem erhöhten Verschleiß des Plasmabrenners führen kann. Als Kompromiss wird daher eine Gasflussrate von 54, 24 und 2 SLpM für Ar, He und H₂ empfohlen.

Einfluss von Stromstärke, Spritzabstand, Kammerdruck und Pulverförderrate auf die Beschichtungsqualität

Experimente mit statistischer Versuchsplanung wurden weiterhin durchgeführt, um den Einfluss anderer Plasmaspritzparameter auf die Depositionsausbeute und die Leckrate von Elektrolytschichten, die mit dem Spritzpulver von H.C. Starck hergestellt wurden, zu untersuchen. Die Plasmagaszusammensetzung und die Anodendüse wurden konstant gehalten, wie aus Tabelle 3221-3 zu ersehen ist.

Abb. 27 stellt die Abhängigkeit der Depositionsausbeute des Pulvers und der Leckrate der Schichten vom Spritzabstand und der eingestellten Stromstärke bei der Plasmaentladung dar. Mit veränderlichem Spritzabstand Z konnte keine signifikante Änderung der Depositionsausbeute und der Leckrate festgestellt werden. Höhere Stromstärkewerte führten jedoch zu erhöhter Depositionsausbeute im Bereich von 11-19% und zu niedrigeren Leckraten zwischen 15 und 19%. In Abb. 28 werden die Ergebnisse bezüglich Depositionsausbeute und Leckrate der Schichten in Abhängigkeit der Pulverförderrate und des Kammerdrucks zusammengefasst. Obwohl kein substanzieller Unterschied bei den Leckraten für die beiden Kammerdrücke beobachtet werden kann, wurde bei einem Druck von 80 mbar eine höhere Depositionsausbeute von etwa 16% bei einer Pulverförderrate von 10 g/min gemessen. Eine niedrigere Pulverförderrate wirkt sich vorteilhaft auf die Werte für Depositionsausbeute und Leckrate aus. Der Einfluss ist stark ausgeprägt im Falle der Depositionsausbeute, wohingegen nur eine leichte Verbesserung bei der Leckrate für niedrigere Pulverförderraten bestimmt werden konnte. Obwohl eine höhere Pulverförderrate niedrigere Depositionsausbeuten ergibt, erniedrigt sich die Anzahl der Durchgänge und damit der Spritzzeit, um eine 50 µm dicke Elektrolytschicht zu erhalten. Aus Kostengesichtspunkten muss daher ein Kompromiss geschlossen werden, um die geeignetste Pulverförderrate festzulegen.

In Tabelle 3221-4 sind die optimierten Plasmaspritzparameter für das YSZ-Pulver von H.C. Starck zusammengestellt, die sich aus den diskutierten Versuchsreihen ergeben.

Tabelle 3221-3: Konstant gehaltene Plasmaspritzparameter während der Versuche mit statistischer Versuchsplanung

Ar (slpm)–(g/min)	He (slpm)–(g/min)	H ₂ (slpm)–(g/min)	Nozzle
54 – 96,4	24 – 4,3	2 – 0,2	M 3/ 6 mm

Tabelle 3221-4: Optimierte Parameter für das YSZ-Pulver (9,5 YSZ)

I (A)	Ar (slpm) (g/min)	He (slpm) (g/min)	H ₂ (slpm) (g/min)	P _{elect} (kW)	Enthalpy (MJ/kg)	p (mbar)	Z (mm)	Powder (g/min)	Nozzle
650	54 96,4	24 4,3	2 0,2	43	15.4	80	260	10	M 3 6 mm

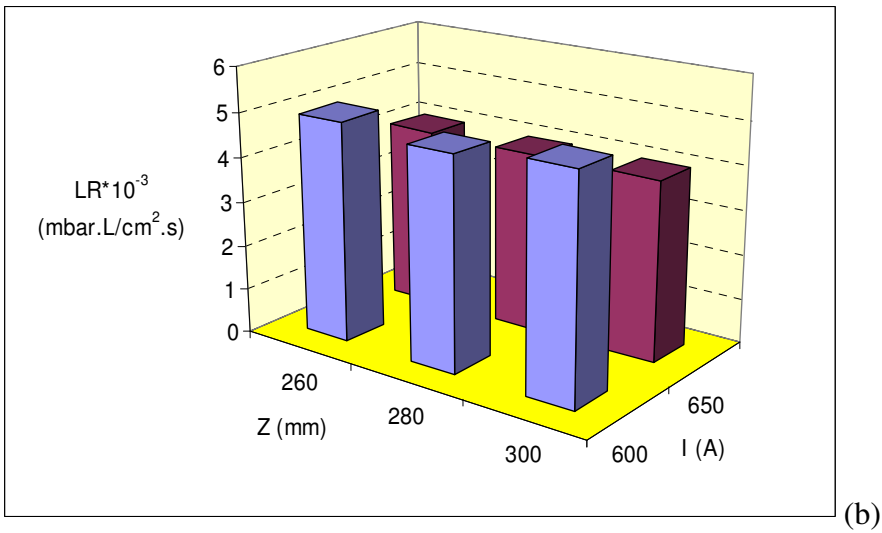
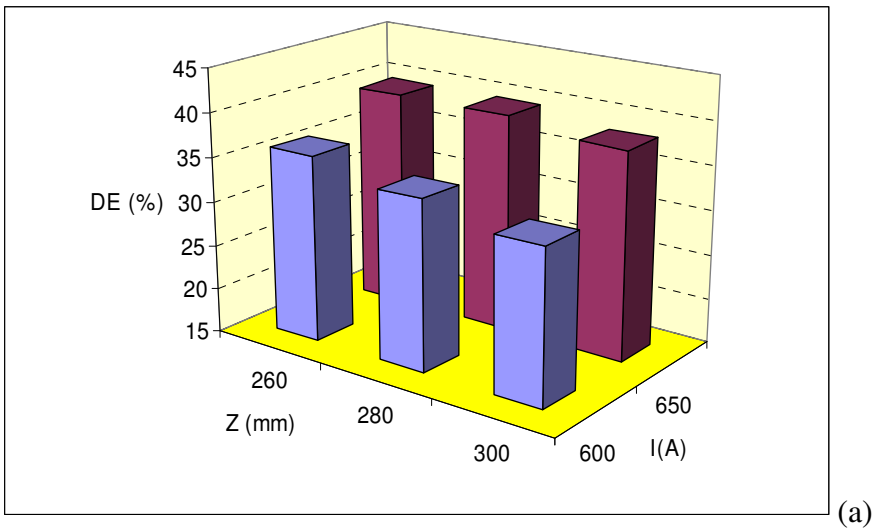
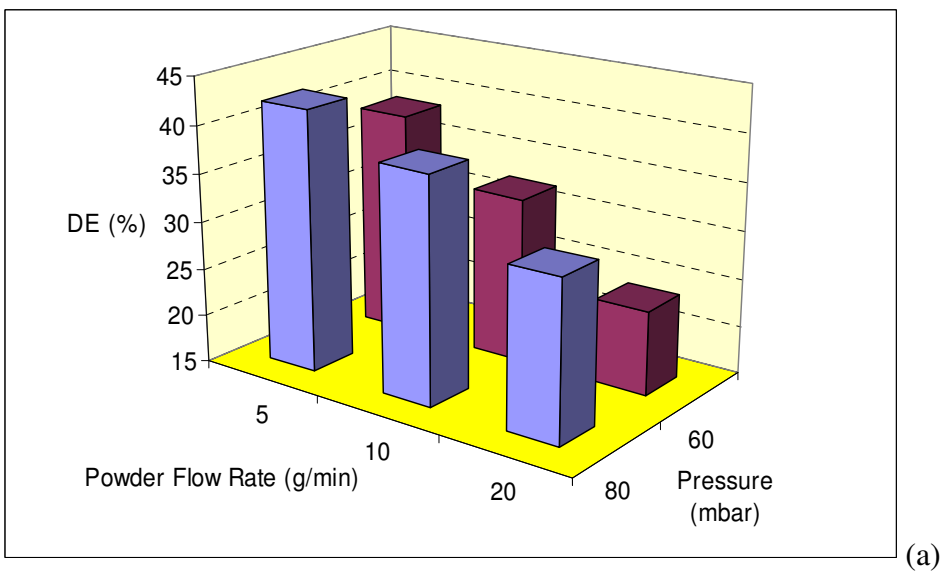


Abb. 3221-4: Einfluss des Spritzabstands (Z) und der Stromstärke (I) auf die Depositionsausbeute (a) und die Leckdichte der resultierenden Schichten (b), die mit YSZ-Pulver von H.C. Starck auf Plansee-Substraten abgeschieden wurden.



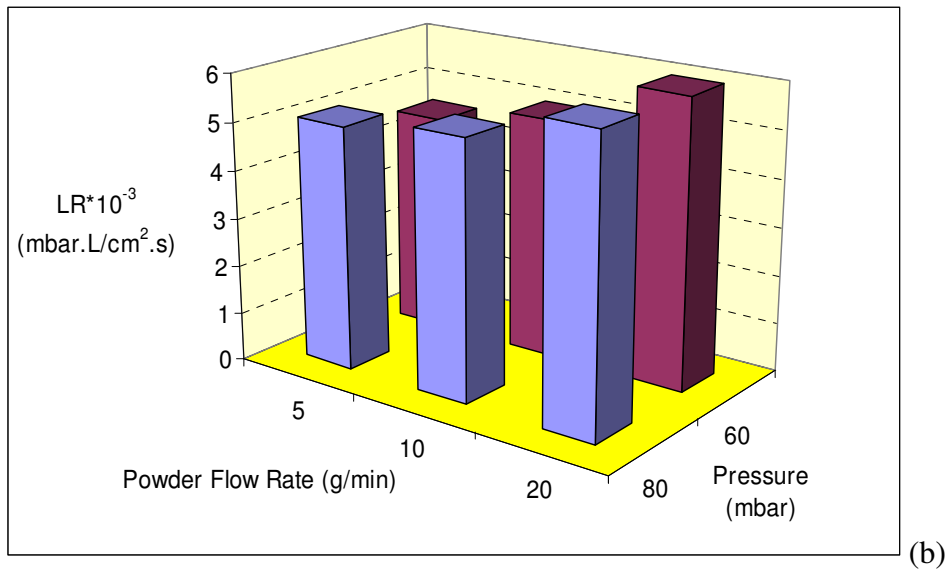


Abb. 3221-5: Einfluss der Pulverförderrate und des Kammerdrucks auf die Depositionsausbeute (a) und die Leckdichte der resultierenden Schichten (b), die mit YSZ-Pulver von H.C. Starck auf Plansee-Substraten abgeschieden wurden.

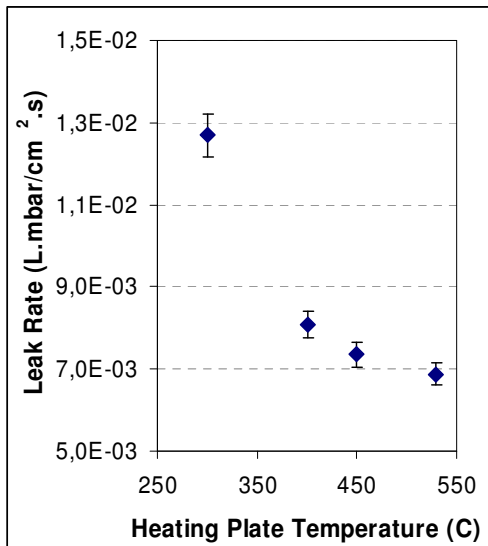
Einfluss der Substrattemperatur auf die Beschichtungsqualität

Neben Parametern für den Plasmabrenner wurden Parameter, wie die Pulverinjektion und der Kammerdruck sowie die Oberflächentemperatur des Substrats und die Temperatur der zuvor aufgetragenen Schichtlage, untersucht, da sie zu den kritischsten Parametern gehören, die die Leckratenwerte von gespritzten Schichten bestimmen. Außerdem beeinflusst die Substrattemperatur die Depositionsausbeute von Spritzpulvern.

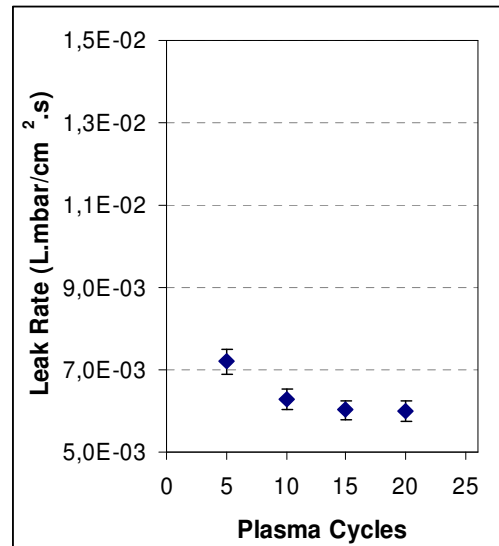
Der Einfluss der Substrattemperatur wurde durch Variation der Temperatur der Heizplatte als auch durch die Anzahl der Durchgänge des Plasmastrahls beim Vorheizen bestimmt. Die Parameter für das Vorheizen mit dem Plasmastrahl und die Spritzpulverparameter sind in Tabelle 3221-5 zusammengefasst. Die erhaltenen Ergebnisse werden in Abb. 3221-6 dargestellt.

Tabelle 3221-5: Plasmaspritzparameter für die Substratvorheizung und die Beschichtung mit dem 9,5 YSZ-Pulver von H.C. Starck.

	I (A)	Ar (slpm)	He (slpm)	H₂ (slpm)	P_{elect} (kW)	p (mbar)	Z (mm)	Powder (g/min)	Nozzle
Preheating	600	40	10	8	36	80	250	0	M 3 6 mm
Spraying	650	42	19	5	36	80	260	10	M 3 6 mm



(a)



(b) Heizplattentemperatur= 500°C

Abb 3221-6: Leckraten der YSZ-Schichten in Abhängigkeit der Heizplattentemperatur (a) und der Anzahl der Durchgänge beim Vorheizen mit dem Plasmastrahl (b).

Verschiedene Phänomene können zusammenwirken, um die Leckratenwerte mit steigender Substrattemperatur zu erniedrigen. Zunächst bewirkt eine erhöhte Substrattemperatur einen Übergang der Splatmorphologie von haufenförmigen („splashed“) zu abgeplatteten scheibenförmigen („disk-shaped“) Splats, wodurch die Porosität der Schicht erniedrigt wird. Zweitens kann oberhalb der Übergangstemperatur die Rissdichte der Splats, die sich durch Relaxation von Spannungen beim Abschrecken ergibt, mit steigender Substrattemperatur oder steigender Temperatur der bereits abgeschiedenen Schichtlage vermindert werden. Drittens hängen aufgebaute Spannungen in der Schicht stark von der Substrattemperatur ab, wobei für die meisten Materialien mit einem kleineren thermischen Ausdehnungskoeffizienten als dem des Substrats ein Übergang von Zugspannung auf Druckspannung auftritt, wenn das Substrat auf Temperaturen im Bereich von 250-350°C aufgeheizt wird. Dabei erhöhen sich normalerweise die Druckspannungen linear mit steigender Substrattemperatur. Höhere Druckspannungen wirken sich in einer Reduzierung der Bereiche verstärkter Rissbildung und einer Rissausheilung aus. Diese drei Mechanismen können sich vorteilhaft in verminderten Schichtdefekten zwischen den Lamellen, in einer verminderten kugelförmigen Porosität und in geringer Rissbildung auswirken, was folglich zu besseren Leckratenwerten führt.

Höhere Substrattemperaturen können aber auch zu thermischem Verzug der Substrate beim Beschichten führen, was insbesondere bei der Beschichtung der Kassetten für die Stackassemblierung unerwünscht ist. Es sind daher weitere Untersuchungen notwendig, um einen Kompromiss zu finden, der eine Erhöhung der Substrattemperatur erlaubt, ohne dass sich die Kassetten wölben oder verziehen. Die Abhängigkeit der Schichtqualität von der Oberflächentemperatur des Substrats wirft ein weiteres Problem auf. Normalerweise werden mehrere Proben auf einen wärmeleitfähigen Substrathalter montiert, um eine bessere Vorheizung der Substrate von der Rückseite zu erreichen. Dies impliziert, dass während der Beschichtung einer Probe oder eines Beschichtungsbereichs die Wärmeübertragung vom Plasma auf den Substrathalter die mittlere Temperatur des Substrathalters sich parabolisch erhöht. Das beim Beschichten folgende Substrat bzw. der folgende Beschichtungsbereich hat dadurch eine höhere Anfangstemperatur als das vorhergehende bzw. der zuvor beschichtete Bereich. Dies kann eine verminderte Reproduzierbarkeit der Schichtqualität zur Folge haben. Um dies zu verbessern, wird als Lösung die Entwicklung einer segmentierten Heizplatte vorgeschlagen, die den

Wärmeübergang von einer Beschichtungszone zur nächsten verhindert. Eine solche segmentierte Heizplatte wurde konstruiert und in die Anlage DC3 eingebaut; eine Beschreibung und Diskussion dazu wird in einem der folgenden Kapitel dieses Berichts gegeben. Eine bessere Lösung für dieses Problem wäre eine Vorheizung von der Vorderseite der Substrate, die auf einem thermisch isolierenden Substrathalter montiert sind. Die Installation eines solchen Systems erfordert aber einen hohen Aufwand an mechanischen und elektrischen Arbeiten, die mittlerweile beim DLR begonnen worden sind.

Aktueller Stand der Elektrolytschicht-Entwicklung

In Abb. 3221-7 wird die Leckrate der Elektrolytschichten, die mit dem YSZ-Spritzpulver von Sulzer-Metco und dem von H.C. Strack auf NiO+YSZ-Anoden hergestellt worden sind, bei Anwendung der jeweils optimierten Parameter mit denen von Schichten mit Standardparametern verglichen. Beide Spritzpulver, die mit optimierten Parametern gespritzt wurden, zeigen praktisch identische Leckratenwerte. Die Verbesserung im Vergleich zu den Leckratenwerten, die mit Schichten bei Anwendung von Standardparametern erzielt wurden, beträgt 126%. Es ist dabei zu bemerken, dass die Leckrate von Elektrolytschichten auf reduzierten Anodenschichten um etwa 18% höher ist als die von Elektrolytschichten, die direkt auf Plansee-Substraten aufgetragen worden waren. Die dargestellten Standardparameter stammen dabei von der Beschichtung mit YSZ-Pulver von Medicoat.

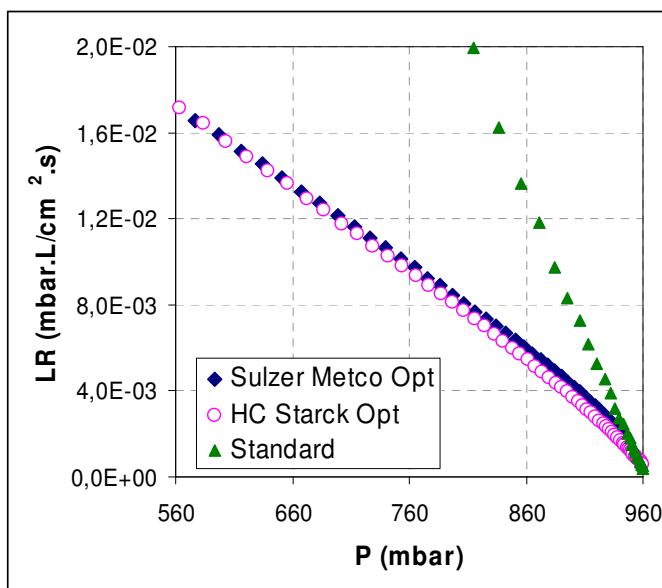


Abb. 3221-7: Vergleich der Leckraten von YSZ-Elektrolytschichten auf NiO+YSZ-Anoden und Plansee-Substraten nach Reduktion der Anode. Die Standardparameter beziehen sich auf H.C. Starck-Pulver für die Beschichtung auf NiO+YSZ-Anoden. Die Leckratenwerte wurden auf einen Auftrag von 0,40 g Elektrolytschicht normiert.

Abb. 3221-8 zeigt Schliffbilder, die mit Lichtmikroskopie und Rasterelektronenmikroskopie (REM) von Schichten aus Spritzpulver von Sulzer-Metco und von H.C. Starck mit Standardparametern und optimierten Parametern aufgenommen wurden. Bei den Schichten mit optimierten Parametern sind bessere Kontakte zwischen den Lamellen zu sehen. Jedoch tritt bei diesen Schichten auch eine ausgeprägte Rissdichte innerhalb der Lamellen auf. Um weitere Fortschritte hinsichtlich verbesserter Leckdichte bei Elektrolyt- und Isolierschichten zu erzielen, sind grundlegende Untersuchungen zu einem verbesserten Verständnis notwendig, wie Mikrorisse vermieden oder wieder geschlossen werden können.

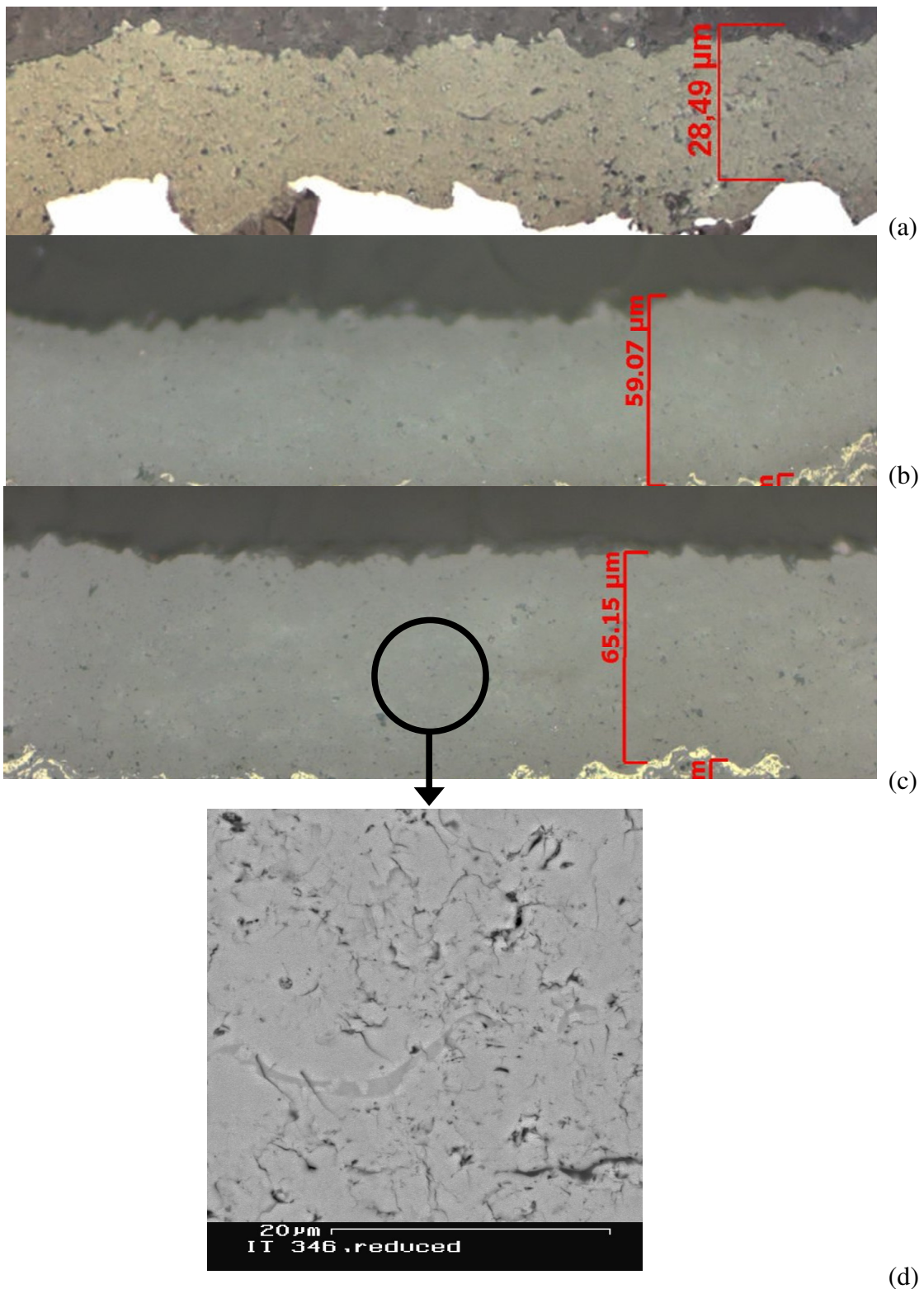


Abb. 3221-8: Lichtmikroskopieaufnahmen einer Schicht aus YSZ-Pulver von H.C. Starck mit Standardparametern (a) einer Schicht aus Pulver von Sulzer-Metco mit optimierten Parametern (b), einer Schicht aus Pulver von H.C. Starck und optimierten Parametern (c) und REM-Aufnahme bei stärkerer Vergrößerung einer Schicht aus Pulver von H.C. Starck mit optimierten Parametern (d).

Bislang wurde die Leckrate der Zellen bei Raumtemperatur mit Luft als Medium bestimmt. Um ein besseres Verständnis bezüglich des Zusammenhanges zwischen OCV und Leckrate zu erhalten, wurde eine Hochtemperaturleckmessung aufgebaut. Hierzu wurde der bestehende

Leckmessstand erweitert mit einem Ofen. Als Messapparatur wird eine modifizierte Wickelkallenbach-Zelle verwendet. Die Substrate werden in einen Rahmen eingeschweißt. Dadurch sind die Randbedingungen vergleichbar mit den Kassetten. Anschließend wird darauf eine Halbzelle mit Anode und Elektrolyt per VPS aufgetragen. Als Substrate werden Rhodius-Gestricke und Plansee-Substrate verwendet.

Beim Beschichten zeigte sich, dass die Rhodius-Gestricke durch den Wärmeeintrag stark durchgebogen wurden. Darüber hinaus bildeten sich auch Risse in der Elektrolytschicht. Daher wurden nur Zellen mit Plansee-Substrat verwendet. Die Beschichtung von eingeschweißten Planseesubstraten war ebenfalls nur nach vorheriger Behandlung möglich. Dabei wurden die Proben außerhalb der Substratfläche sandgestrahlt und im Ofen bei 900°C spannungsarm geglüht, s. Abb. 3221-9. Das Sandstrahlen der glatten Rahmenoberfläche und die Schweißnaht ist notwendig, um die Haftung der Schichten zu gewährleisten.

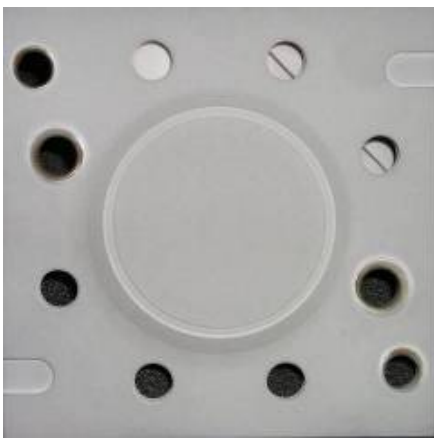


Abb. 3221-9: Beschichteter Rahmen mit eingeschweißtem Substrat

Die Unterschiede zum bisherigen Verfahren sind folgende:

- Dichtung nun nicht mehr auf Substratfläche, sondern auf Metallrahmen
- Möglichkeit zur in-situ Reduktion der Anode
- Untersuchungen zum Einfluss von Zyklen möglich

Im Messstand wurden Halbzellen mit Medicoat 8YSZ und H.C. Starck 3YSZ-Elektrolytpulver gemessen. Die Zellen wurden hochgeheizt bis zur Temperatur, bei denen die Wills-Ringe ihre Dichtheit erreichen, etwa 830°C. Danach wurden die Anoden mit Formiergas (Ar + 5% H₂) reduziert. Dann wurden die Zellen noch für 24 h weiterbetrieben. Beim 3YSZ wurde auch ein Langzeittest über 240 h durchgeführt. Durch die Veränderung des Messaufbaus wurden auch Änderungen der Raumtemperaturleckrate festgestellt. Dies ist auf die Veränderung der Art und Weise der Abdichtung zurückzuführen. Beim alten Design wurde auf der relativ unebenen Zellfläche abgedichtet. Beim neuen Design ist die Dichtung nun auf der ebenen Rahmenfläche. Dadurch ist eine Verbesserung der Seitenabdichtung festzustellen. An der Probe IT326 wird dies beispielhaft in Tabelle 3221-6 dargestellt.

Tabelle 3221-6: Übersicht Leckraten bei verschiedenen Dichtungskonzepten

Probe	Leckrate altes Setup Raumtemperatur	Leckrate neues Setup Raumtemperatur	Leckrate Wills-Ring Raumtemperatur
IT326	$1,4 \times 10^{-2}$	$7,7 \times 10^{-3}$	$1,58 \times 10^{-2}$

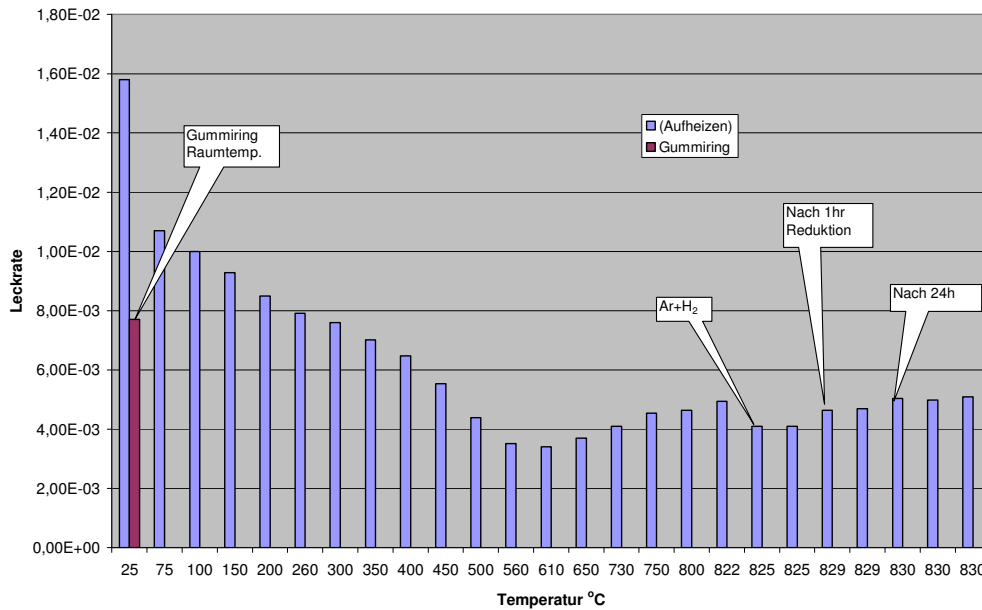


Abb. 3221-10: Leckratenverlauf der Probe IT326 (8YSZ)

In Abb. 3221-10 ist zu sehen, dass beim Aufheizvorgang der Wills-Ring mit steigender Temperatur immer dichter wird. Er erreicht bei der Temperatur von ca. 610 °C seine maximale Dichtigkeit. Diese ist auch besser als die konventionelle Leckdichtigkeit mit Gummi-O-Ringen (rote Säule). Bei 800 °C wird für 1 h Formiergas eingeleitet, um die Anode zu reduzieren. Dies führt zu einem leichten Anstieg der Leckrate. Nach weiteren 24 h hat sich die Leckrate weiter erhöht, bleibt dann aber relativ stabil.

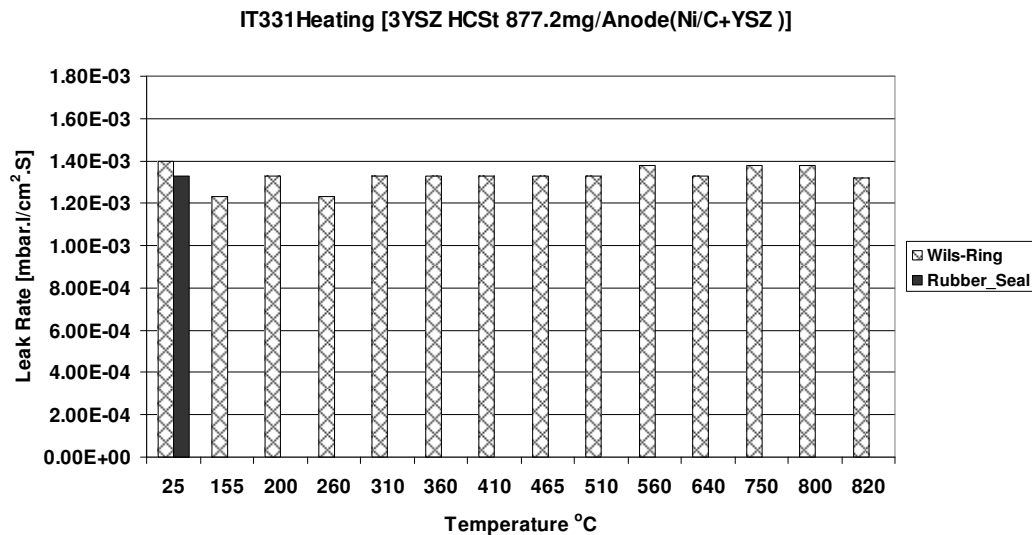


Abb. 3221-11: Leckratenverlauf der Probe IT331 (3YSZ)

In Abb. 3221-11 ist der Leckratenverlauf der Probe IT331 zu sehen. Diese Zelle besitzt einen Elektrolyten aus 3YSZ. Im Vergleich zum 8YSZ ist dieser Elektrolyt dichter und zeigt auch nicht das typische Verhalten der Wills-Ringe mit ansteigender Temperatur. Mit dieser Probe wurde eine Langzeitmessung über 240 h durchgeführt. Dabei wurde jeden Tag die Leckrate bestimmt. Diese ist langsam angestiegen von $1,33 \times 10^{-3}$ mbar*l/s*cm² auf einen Wert von

$1,58 \times 10^{-3}$ mbar*l/s*cm². Das bessere Verhalten des 3YSZ erklärt sich aus der höheren mechanischen Stabilität gegenüber dem 8YSZ.

Aus den bisher gemessenen Zellen können folgende Schlüsse gezogen werden:

- Zellen, die den Aufheizvorgang überleben, überleben auch die Anodenreduktion
- Wenn die Zellen undicht sind, dann zeigt sich dies bereits beim Aufheizvorgang. Die bereits vorhandenen Lecks (Risse) wachsen durch die Thermospannungen
- Nach der Anodenreduktion bleibt die Leckrate stabil
- 3YSZ-Elektrolyte sind gasdichter

Optimierung der Spritzparameter für das gemahlene und gebrochene Pulver 9,5 mol% YSZ (-22,5+5,6 µm) der Firma H.C. Starck.

Diese zeigten, dass mit steigender Durchflussmenge bei jedem der verwendeten Plasmagase die Leckrate im Elektrolyten abnimmt und die Pulverdepositionsrate zunimmt. Jedoch wird der hauptsächliche Einfluss auf die Leckrate durch Ar ausgeübt, dicht gefolgt von He (8,5% weniger als bei Ar), während H₂ nur einen unbedeutenden Beitrag liefert (96% weniger als Ar). Andererseits übt H₂ einen doppelt so hohen Einfluss wie Ar und einen 1,6-fach höheren wie He auf die Depositionsausbeute von 9,5 mol% YSZ aus. Da die Partikelgeschwindigkeit vor allem von Ar durch seinen höheren Impulsübertrag auf die Teilchen und Helium mit seinem höheren Widerstandsbeiwert bestimmt wird, wurde davon ausgegangen, dass die Gasleckrate mit Hilfe des Plasmagases verringert werden könnte, da dann höhere Partikelgeschwindigkeiten bei ausreichender Pulveraufschmelzung möglich wären. Eine höhere thermische Leitfähigkeit und Enthalpie des Plasmas, was vor allem mit mehr Wasserstoff, aber auch durch Heliumzugabe erreicht wird, kann ebenso zu höheren mittleren Partikeltemperaturen führen wie zu mehr Pulverteilchen, die die Schmelztemperatur erreichen. Beides würde zu einer höheren Depositionsausbeute beitragen. Es wurde vorgeschlagen, diese Hypothesen durch einen Vergleich der Spritzparameter mit der Partikeltemperatur und –geschwindigkeit, welche mit dem Messsensor Accuraspray g3 ermittelt werden sollten, zu überprüfen.

Tabelle 3221-7: Polynomgleichungen nach einer Regressionsanalyse der Ergebnisse für H.C. Starck Pulver 9.5 mol% YSZ (-22+5 µm).

Gleichungen	R ²	
Leckrate (Pa·m/s) $y_1=15.74-0.12x_1-0.14x_2-0.03x_3+1.48x10^{-3}x_2^2$	0.94	Gl. 1
Depositionsausbeute (%) $y_2=-0.53+0.19x_1+0.53x_2+3.07x_3-0.07x_2 x_3$	0.85	Gl. 2
Mittlere Temperatur des Teilchenstrahls (°C) $y_3=2142.13+6.11x_1+22.04x_2+10.82x_3-0.40x_1x_2$	0.56	Gl. 3
Mittlere Geschwindigkeit des Teilchenstrahls (m/s) $y_4=508.19+2.32x_1+4.47x_2-4.69x_3-0.07x_1x_2$	0.79	Gl. 4

Es zeigte sich, dass die Werte für die Teilchengeschwindigkeit und –temperatur während der DOE-Versuche den erwarteten Verläufen folgten, wie dies in den Polynomgleichungen (Tabelle 3221-7) und ihrer experimentellen Bestätigung (Tabelle 3221-8) zu sehen ist.

Tabelle 3221-8: Spritzversuche, um die Gültigkeit der Polynomgleichungen aus Tabelle 3221-7 überprüfen zu können

Versuchsnummer	18	19
Gemessene Leckrate (Pa·m/s)	9.89±0.74	6.59±0.56
Leckrate nach Gl. 1 (Pa·m/s)	10.34	6.72
relativer Fehler (%)	-4.5	-2.0
Gemessene Deposition (%)	31.27±1.55	25.51±2.27
Deposition nach Gl. 2 (%)	30.32	28.02
relativer Fehler (%)	3.0	-9.9
Gemessene Temperatur (°C)	2518±92	2500±88
Temperatur nach Gl. 3 (°C)	2505	2495
relativer Fehler (%)	0.5	0.2
Gemessene Geschwindigkeit (m/s)	572±8	635±7
Geschwindigkeit nach Gl. 4 (m/s)	567	637
relativer Fehler (%)	0.9	-0.3

Jedoch nahm die Partikelgeschwindigkeit mit zunehmendem Wasserstoffanteil im Plasma ab. Dies könnte damit erklärt werden, dass die Ausdehnung des Plasmas unter moderaten Vakuumbedingungen bei mehr Wasserstoff zu einer weniger wirksameren Plasma-Teilchen-Energieübertragung führt. Verstärktes Verdampfen von Pulverteilchen kann auftreten, wenn das Verhältnis von Plasma- zu Partikelleitfähigkeit mehr als 0.03 beträgt. Die dabei entstehende Dampf Wolke begrenzt den Wärme- und Impulstransport vom Plasma zum Partikel. Diese Bedingungen scheinen während des Spritzens von schlecht leitendem YSZ dann zu herrschen, wenn das Plasma einen hohen molaren Anteil an Wasserstoff besitzt. Mit Hilfe der Regressionsanalyse wurde daran anschließend eine Reihe weiterer Experimente konzipiert, um die Leckrate als Funktion der Partikeltemperatur und –geschwindigkeit bestimmen zu können. Diese Ergebnisse sind in Abb. 3221-12 dargestellt.

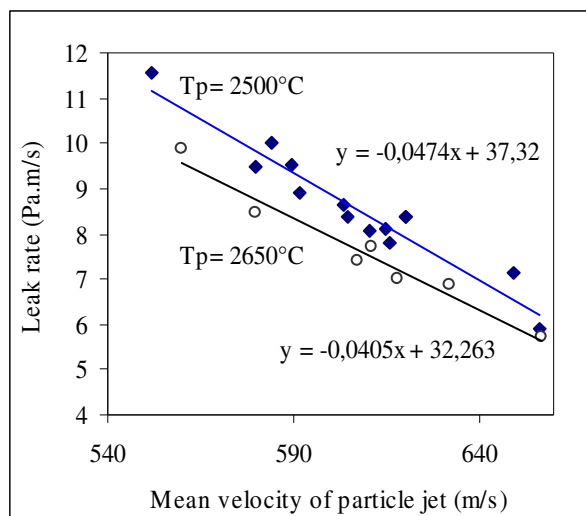


Bild 3221-12: Leckrate einer 9.5 mol% YSZ- Schicht als Funktion der mittleren Geschwindigkeit und Temperatur des Partikelstrahls, gemessen mit Accuraspray g3.

Wie von den zuvor berechneten Polynomgleichungen vorausgesagt, bestätigten die experimentellen Resultate, dass die Leckrate umgekehrt proportional zu Partikelgeschwindigkeit und –temperatur ist. Hierbei dominiert jedoch der Einfluss der Partikelgeschwindigkeit. Die Ausgangswerte (oder so genannten Referenzparameter) und die - nach Regressionsanalyse und experimenteller Bestätigung - gewählten Spritzparameter sind in Tabelle 3221-8 angegeben.

Tabelle 3221-8: Temperatur und Geschwindigkeit zusammen mit den Schichteigenschaften für die Referenz- und weiterentwickelten Spritzparameter.

	Ausgewählt		Referenz	
	9.5% YSZ	8% YSZ	9.5% YSZ	8% YSZ
Ar (slm)	54		40	
He (slm)	24		0	
H₂ (slm)	2		4	
I (A)	650		600	
H (MJ/kg)	13.1		11.6	
P (kPa)	8		8	
Rohmaterial	9.5% YSZ	8% YSZ	9.5% YSZ	8% YSZ
Depositionsausbeute (%)	28.3	32.8	20.7	24.7
Leckrate (Pa·m/s)	4.92	4.98	11.81	12.01
Geschwindigkeit v_p (m/s)	686	-	590	-
Temperatur T_p (°C)	2517	-	2454	-

Standardabweichung: ± 0.68 LR, ± 2.1 DE, ± 11 v_p and ± 80 T_p

Die REM- Bilder aus Abb. 3221-13 stellen eine Verbesserung hinsichtlich geringerer Porosität und Schichtdefekte dar, was bei den gewählten Parametern auf die höhere Partikelgeschwindigkeit zurückgeführt werden kann, und ergeben dadurch niedrigere Gasleckraten. Schichten aus 9,5 mol% YSZ besitzen im Gegensatz zu solchen aus 8 mol% YSZ eine 12% höhere Ionenleitfähigkeit bei 800 °C. In Abb. 3221-14 repräsentieren „Medicoat new“, „Medicoat AIO325“, „Medicoat AIO514“ und „Medicoat AIO515“ die Ionenleitfähigkeit von 8 mol% YSZ bei verschiedenen Spritzbedingungen, während „HC Starck new“ einer Schicht aus 9,5 mol% YSZ mit ausgewählten Parametern entspricht. Ungeachtet einer Verbesserung um 7 bis 8%, die mit dem neuen Spritzparametersatz erzielt wurde, kann unter Berücksichtigung von Probenschwankungen und im Rahmen der Messgenauigkeit auf einen deutlichen Einfluss der Plasmaparameter auf die Ionenleitfähigkeit nicht zurück geschlossen werden.

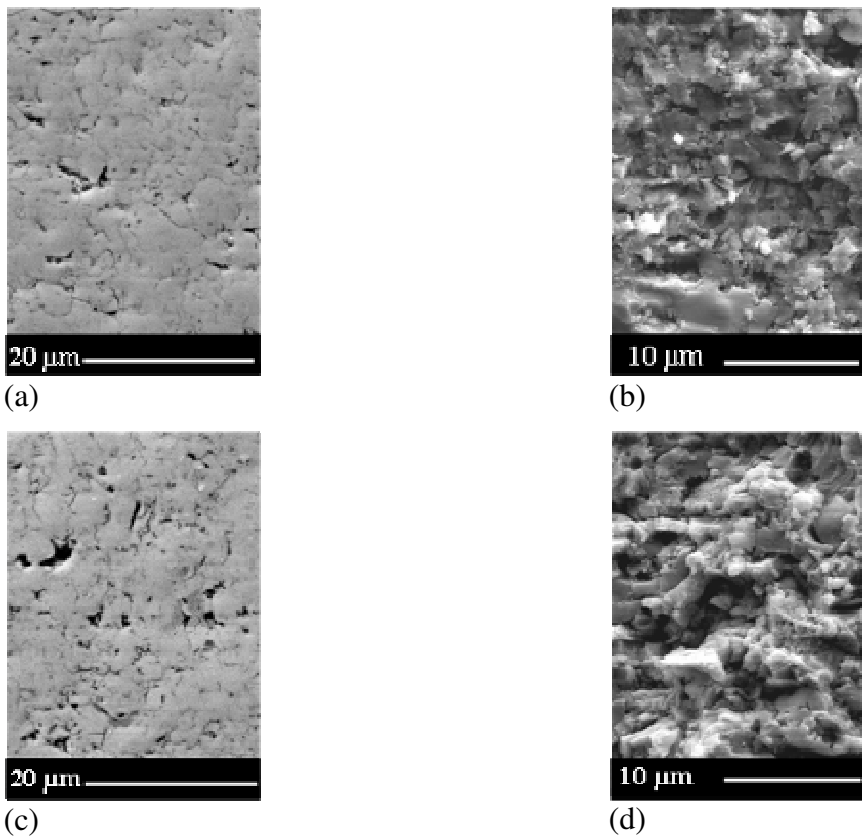


Abb. 3221-13: REM- Bilder von Schichten aus 9,5 mol% YSZ: geschliffener (a) und gebrochener (b) Querschnitt eines optimierten Auftrags, geschliffener (c) und gebrochener (d) Querschnitt einer Referenzbeschichtung.

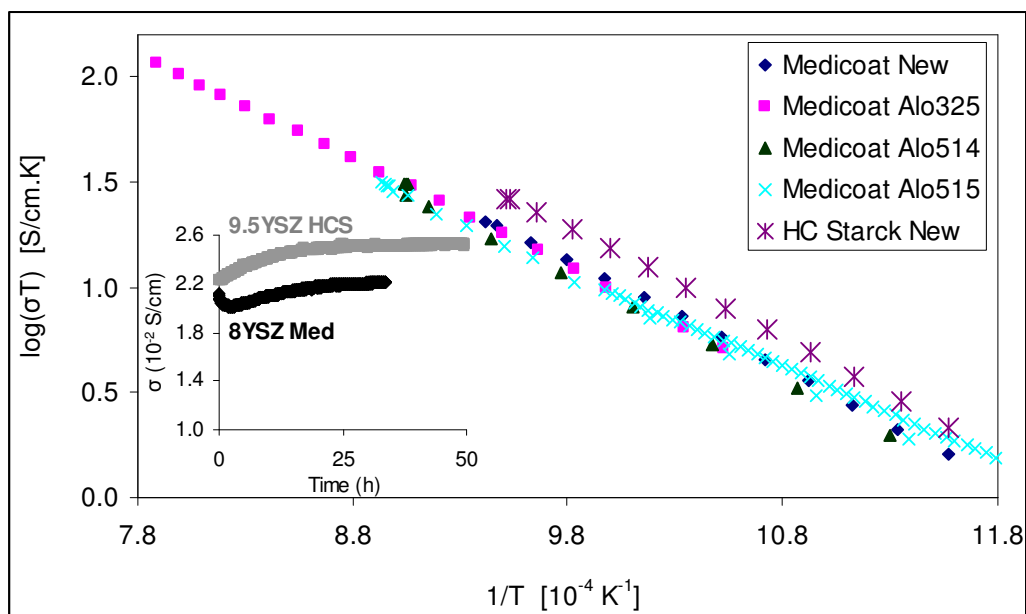


Abb. 3221-14: Arrhenius- und zeitabhängige Kurve der Ionenleitfähigkeit von 8 und 9,5 mol% YSZ- Elektrolytschichten mit Referenz- und neuen Plasmaspritzparametern (New).

An die Herstellung von Halbzellen (48 mm Durchmesser, effektive Fläche von 12,5 cm²) durch Plasmaspritzen schließt sich der Siebdruck von 15 μm dicker LSM- Paste an. Um vergleichbare Ergebnisse zu bekommen, wurden Zellen mit gleichem Substrat, gleicher Anode

und Kathode, aber unterschiedlichem Elektrolyten, unter sonst gleichen Betriebsbedingungen für etwa 500 Stunden bei einer Last von 200 mA/cm^2 und einer Temperatur von $800 \text{ }^\circ\text{C}$ anodenseitig mit einem Gasfluss von $0,5 \text{ SLPM H}_2 + 0,5 \text{ SLPM N}_2$ sowie kathodenseitig mit 2 SLPM Luft betrieben. Der kontinuierliche Betrieb wurde fünfmal unterbrochen, um Messungen des U-i-Verhaltens und der Impedanzspektroskopie durchführen zu können. Während den elektrochemischen Messungen blieb der OCV-Wert über die gesamte Betriebsdauer der beiden Zelltypen konstant. Die Zelle mit verbessertem Elektrolyten besaß dabei einen um 50 mV höheren OCV-Wert als die Zelle mit Referenzelektrolyt (Abb. 3221-15).

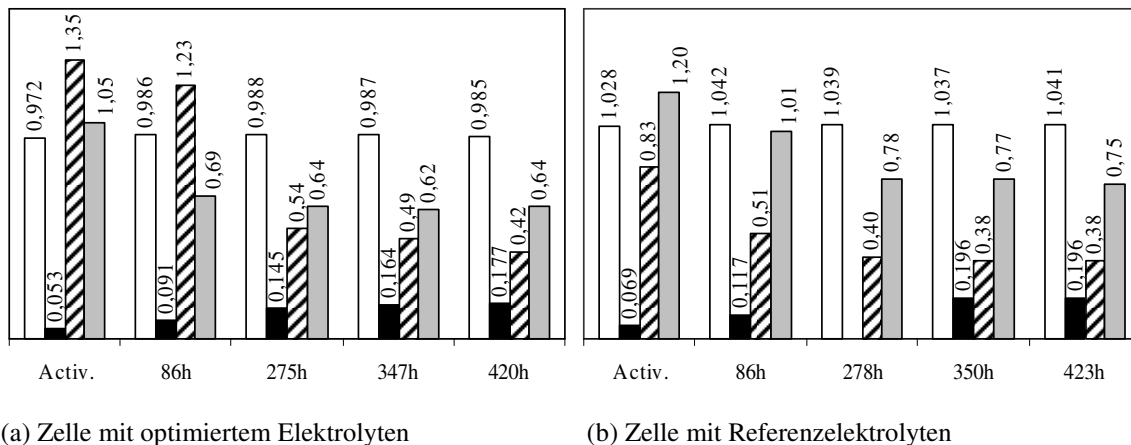


Abb. 3221-15: Elektrochemische Testresultate für unterschiedlich lange Betriebszeiten (a and b): □ OCV (V), ■ Leistungsdichte bei $0,7 \text{ V}$ (W/cm^2), ▨ Ohmscher Widerstand bei 200 mA/cm^2 ($\Omega\text{-cm}^2$), ▩ Polarisationswiderstand bei 200 mA/cm^2 ($\Omega\text{-cm}^2$), ($\text{OT}=800 \text{ }^\circ\text{C}$; eff. Fläche = $12,57\text{cm}^2$; $0,5\text{-}0,5 \text{ slm H}_2\text{-N}_2$, 2 slm Luft).

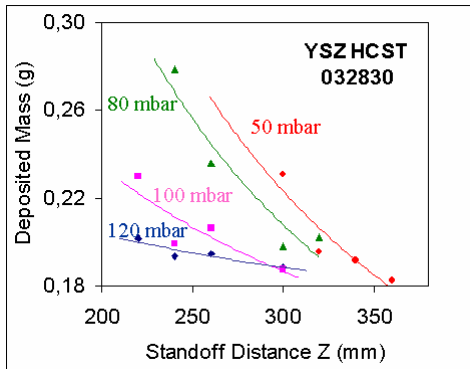
Der gemessene OCV-Wert kann dabei entweder der Gasdichtigkeit der Elektrolytschicht oder der Dichtung der Anodenseite zugeordnet werden. Betrachtet man, dass die Abdichtung in beiden Zellen gleich ausgeführt wurde, kann festgehalten werden, dass der verbesserte Elektrolyt bei Betriebstemperatur eine höhere Gasdichtigkeit besitzt, ein Ergebnis, welches aufgrund der Leckratemessungen bei Raumtemperatur zu erwarten war. Die gemessene Leistungsdichte bei einer Spannung von $0,7 \text{ V}$ vergrößerte sich innerhalb der ersten 300 Betriebsstunden in beiden Zellen. Die Zelle mit verbessertem Elektrolyten besaß nach 423 Stunden eine Leistungsdichte von ca. 200 mW/cm^2 , was etwa 12% höher war als die der Zelle mit Referenzelektrolyten. Dies konnte auf den höheren OCV-Wert und den geringfügig niedrigeren ohmschen Widerstand der ersteren zurückgeführt werden. Um noch höhere Leistungsdichten zu bekommen, ist eine stärkere Konzentration auf die Elektroden- als auf die Elektrolytentwicklung zu legen.

Überblick über Resultate mit verschiedenen YSZ-H.C. Starck-Pulvern

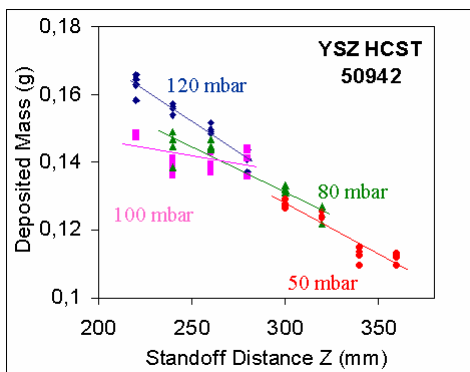
$9,5 \text{ mol\%}$ YSZ-Pulver HCST 032830 wird augenblicklich für die Elektrolytherstellung und HCST 3389366 für die untere Schicht in Anoden mit Doppelschicht verwendet. Viele Ergebnisse mit HCST 032830 wurden in den ZeusII- Zwischenberichten vom Dezember 2004, Juli 2005 und dem hier vorliegenden dargestellt. Um vollständige Details zu erlangen, sollten diese herangezogen werden. Einige Ergebnisse, die sich auf verschiedene H.C. Starck-Pulver beziehen, sind im Nachfolgenden dargestellt, wobei zum besseren Verständnis in den Abbildungen ausführlichere Bildüberschriften gewählt sind. Nur ein paar wenige Versuche wurden mit 12 mol\% YSZ-Pulver von H.C. Starck durchgeführt (bimodale Kornverteilung: $-75+20$

μm , $-125+45 \mu\text{m}$). Eine schlechte Depositionsausbeute ($< 18\%$), verbunden mit einer hohen Oberflächenrauigkeit ($R_a > 6.5 \mu\text{m}$) machten es für weitere Elektrolyt- oder Anodenschichtentwicklungen ungeeignet.

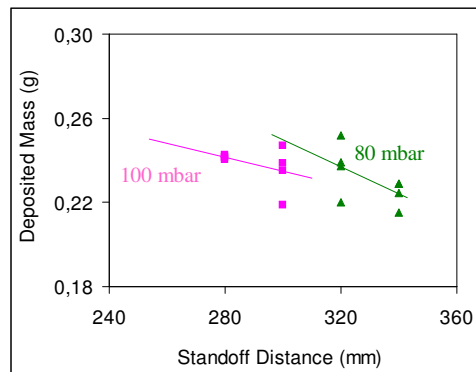
Im Gegensatz zu den herkömmlich mit VPS gespritzten Pulvern wies 3mol% YSZ gebrochen und gemahlenes Pulver niedrigere Leckratenwerte in der Größenordnung $4 \cdot 10^{-3} \text{ mbar} \cdot \text{l}/(\text{cm}^2 \cdot \text{s})$ auf. Allerdings zeigten die elektrochemischen Untersuchungen keine signifikanten Verbesserungen hinsichtlich der OCV- Werte.



(a)



(b)



(c)

Abb. 3221-16: Auftragsmasse für 9,5 mol% YSZ HCST 032830 gebrochen und gemahlenes Pulver (a) und 3 mol% YSZ HCST 50942 agglomeriertes und gesintertes Pulver (b). Auftragsmasse für 3 mol% YSZ HCST 50942 agglomeriertes und gesintertes Pulver bei modifizierten Parametern (c).

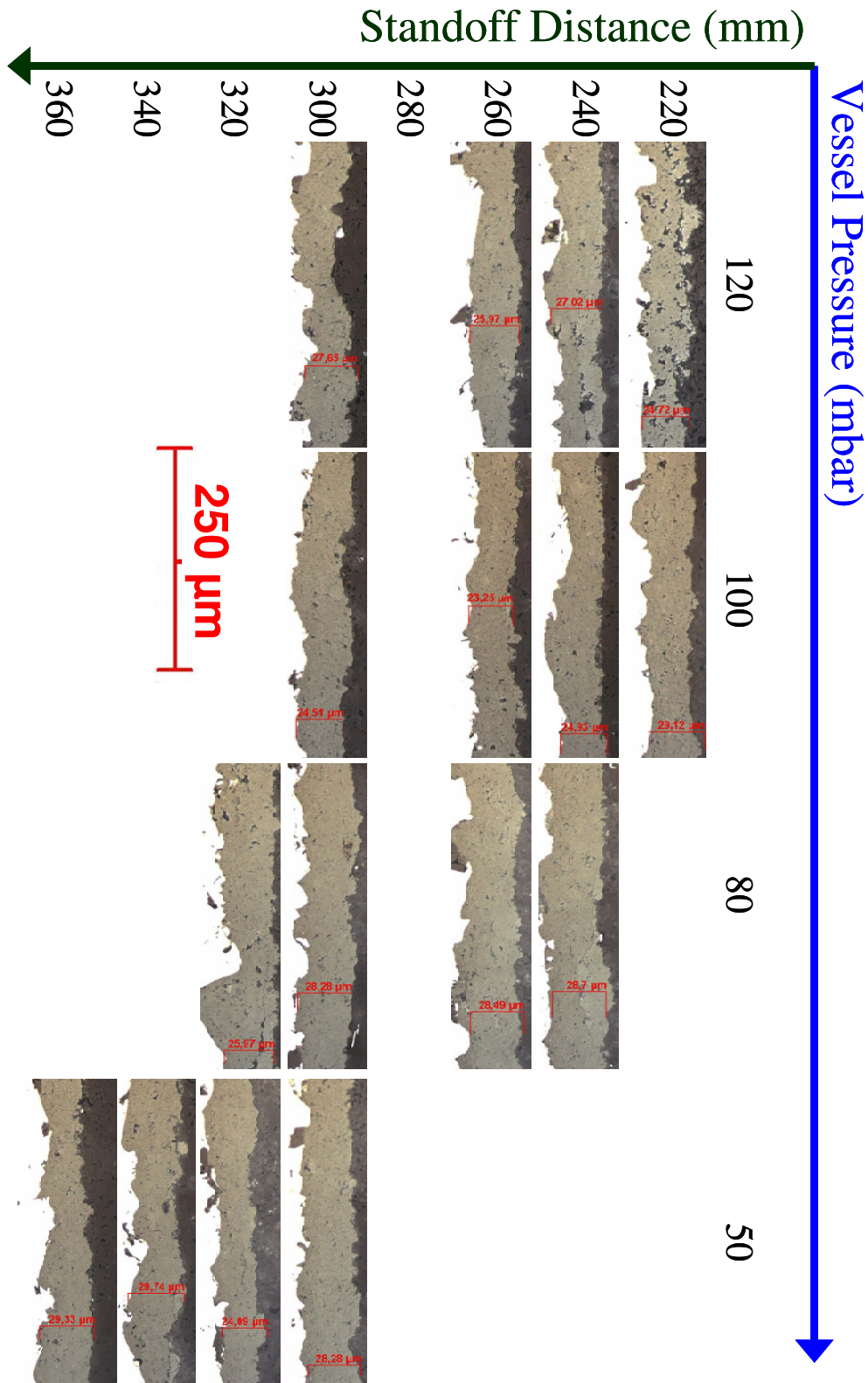


Abb. 3221-17: Gefügebilder von 9,5 mol% YSZ HCST 032830 gebrochenem und gemahlenem Pulver bei Variation des Kesseldruckes und des Brennerabstandes.

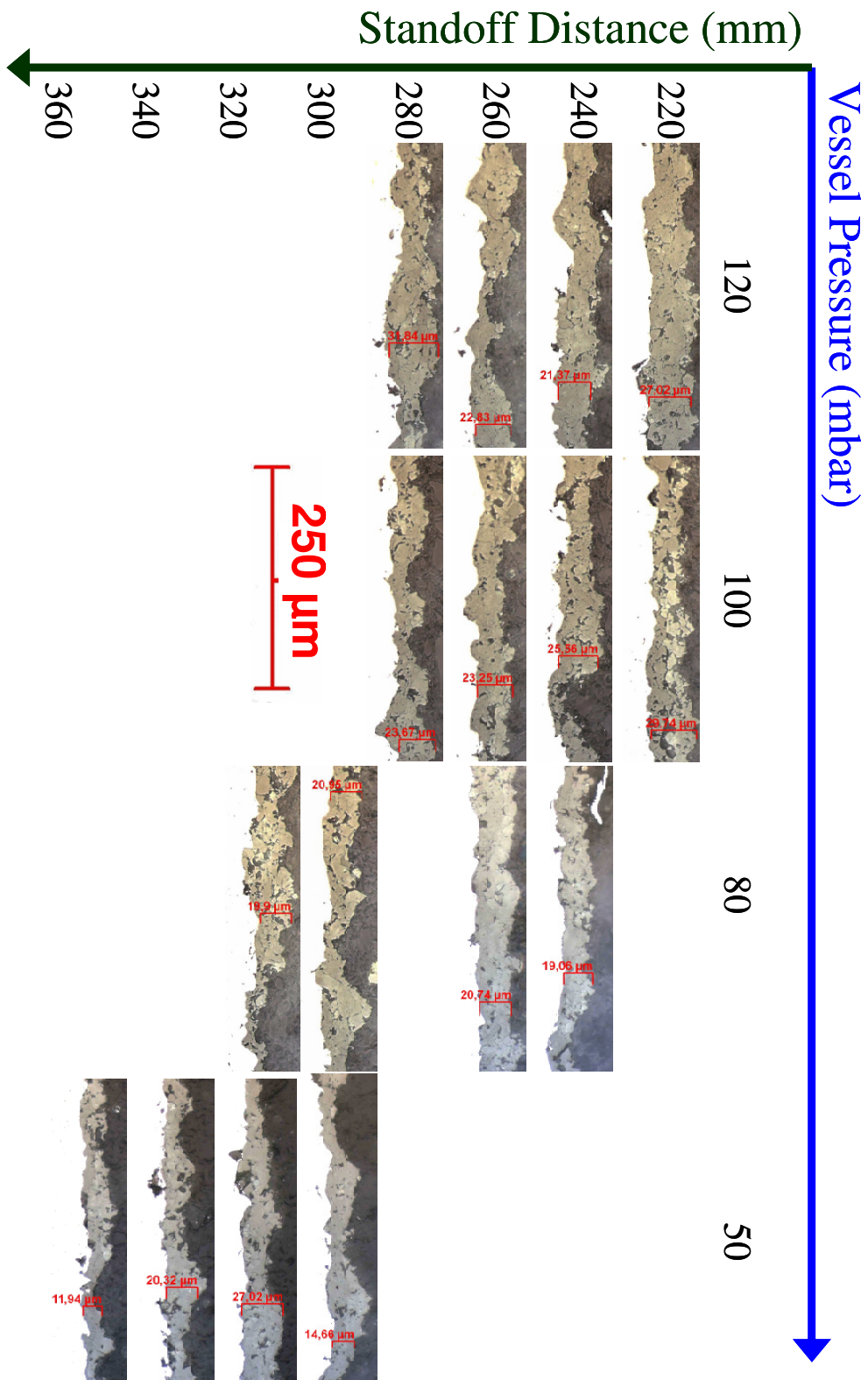


Abb. 3221-18: Gefügebilder von 3 mol% YSZ HCST 50942 agglomeriertem und gesintertem Pulver bei Variation des Kesseldruckes und des Brennerabstandes.

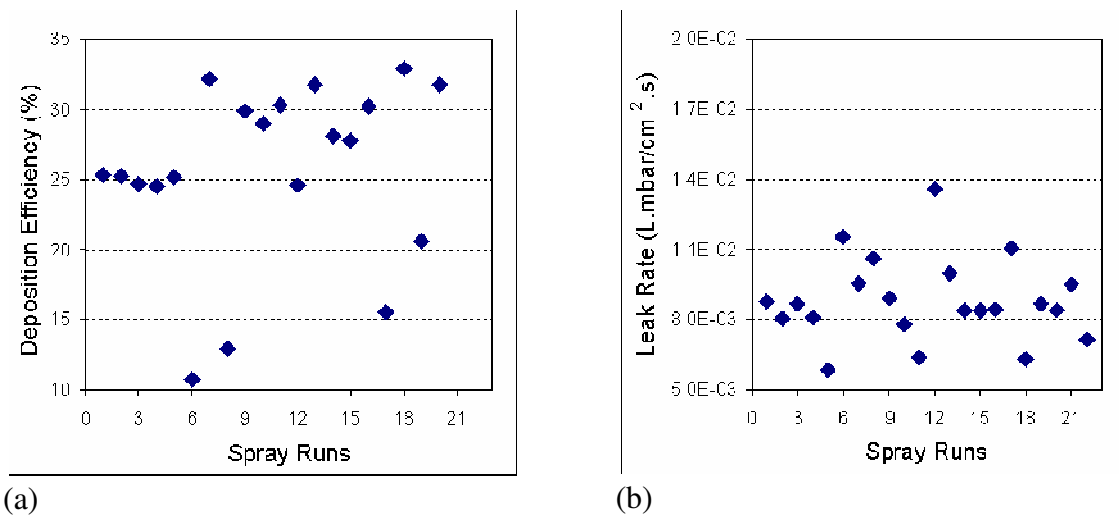


Abb. 3221-19: Repräsentative Ergebnisse der Depositionsausbeute (a) und der Leckrate (b) von 9,5 mol% YSZ HCST 032830 auf Plansee-Substraten für verschiedene Plasma-Parametersätze.

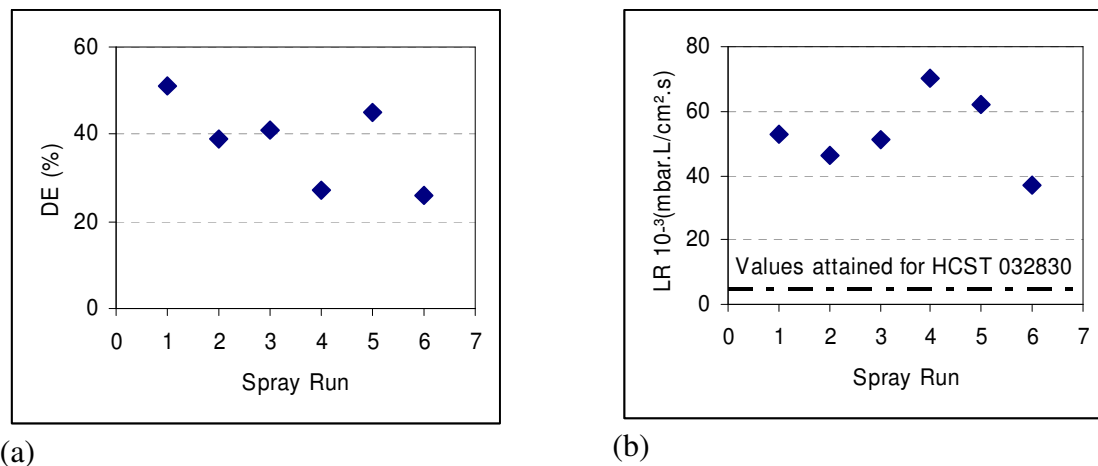


Abb. 3221-20: Repräsentative Ergebnisse der Depositionsausbeute (a) und der Leckrate (b) von 8 mol% YSZ HCST 3389366 auf Plansee-Substraten für verschiedene Plasma-Parametersätze. Verschiedene andere Parameter wurden ebenfalls untersucht, ergaben jedoch unmessbar hohe Leckratenwerte.

Schichtentwicklung für CGO-Elektrolytpulver von H.C.Starck

Als aussichtsreiches Elektrolytmaterial gilt laut Literatur das Gadolinium-dotierte Ceroxid (CGO). Von H. C. Starck wurde ein agglomeriertes Pulver geliefert. Die Pulveruntersuchung wurde bereits im ZeuS II Halbjahresbericht 01/2005 dokumentiert. Dieses Pulver wurde in einem Screening an der Anlage DC 1 untersucht. Dabei wurde das Pulver mit verschiedenen Parametersätzen sowohl auf Blechen als auch auf Substraten beschichtet, s. Tabelle 3221-9.

Tabelle 3221-9: Parametervariation CGO-Pulver

Variation	Plasmagase	Leistung	Druck	Bemerkungen
1	45 slpm Ar 8 slpm H ₂	35 kW	Atm.	APS-Anodenparameter
2	40 slpm Ar 4 slpm H ₂	34 kW	80 mbar	Alte Elektrolytstandardparameter
3	40 slpm Ar 10 slpm H ₂ 10 slpm He	41 kW	80 mbar	Hohe Leistung
4	54 slpm Ar 2 slpm H ₂ 24 slpm He	36 kW	80 mbar	Substitution H ₂ durch He
5	40 slpm Ar 10 slpm H ₂ 10 slpm He	45 kW	80 mbar	Maximale Leistung für Brenner
6	40 slpm Ar 10 slpm H ₂ 10 slpm He	45 kW	100 mbar	Druckvariation
7	40 slpm Ar 10 slpm H ₂ 10 slpm He	45 kW	80 mbar	Halbe Vorschubgeschwindigkeit

Die Ergebnisse der Spritzkampagnen zeigen bei den APS-Parametern eine geringe Auftragsrate von ca. 135 mg nach 12 Lagen. Die beiden Parametersätze mit Wasserstoff zeigen bessere Auftragsraten mit 300 mg für Variation 2 und ca. 480 mg für Variation 3 nach 20 Lagen. Die Substitution des Wasserstoffes durch Helium bei Variation 4 ergibt einen Auftrag von 230 mg nach 20 Lagen. Die Steigerung der Leistung auf die maximal mögliche Leistung 45 kW bei Variation 5 erbringt eine Steigerung des Auftrages auf 500 mg. Dies ist nicht signifikant mehr als bei Variation 3. Daher wurden bei Variation 7 die Vorschubgeschwindigkeit halbiert. Als Ergebnis wurden ca. 750 mg Auftrag erzielt. Der theoretische Wert wäre laut dem Ergebnis von Variation 5 eine Masse von 1 g gewesen. Man kommt hier also in den Sättigungsbereich der Beschichtung. Bei vorherigen Versuchen hatte sich gezeigt, dass bei agglomerierten Pulvern eine geringe Druckerhöhung einen positiven Einfluss auf die Auftragsrate hat. Dies wurde in Variation 6 realisiert. Hier stellt sich ebenfalls eine Auftragsrate von 480 mg ein. Die Querschliffe der Schichten zeigen, dass die Schichten im Vergleich zum YSZ sehr dünn sind. Darüber hinaus enthalten sie noch relativ viele Poren, s. Abb. 3221-21. Daher sind auch keine Leckraten messbar.

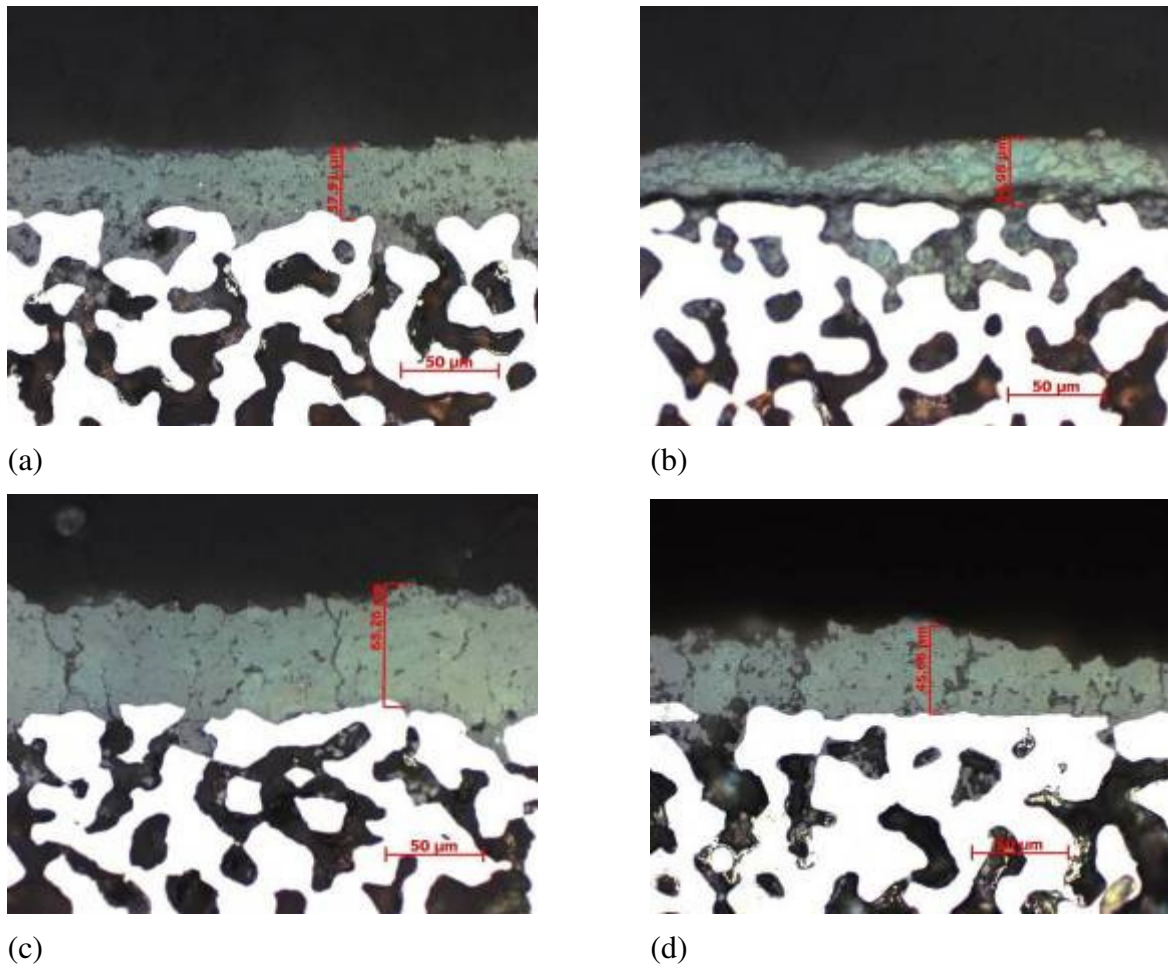


Abb. 3221-21: Querschliff Schichtvariationen 3 (a), 4 (b), 5 (c) und 6 (d)

Die Auftragsrate des Pulvers ist stark vom Wasserstoff und damit der Plasmatemperatur abhängig. Die hohe Temperatur kann jedoch einen negativen Einfluss auf die Phasenreinheit des CGO haben. Durch einen hohen Wasserstoffanteil im Plasmagas kann es zur Reduktion kommen. Nach dem Pulverscreening des CGO zeigte sich, dass dieses Pulver für die Herstellung dichter Schichten ungeeignet ist. Generell ist auch die Ausbeute dieses Pulvers relativ gering. Für die Herstellung von Anoden ist es aufgrund der Schichtporosität geeignet, jedoch besteht auch hier ein Problem mit der Pulverausbeute. Die Erfahrung auch mit den YSZ-Pulvern von H.C. Starck zeigt, dass agglomerierte Pulver zur Herstellung dichter Schichten nicht gut geeignet sind. Die besten Ergebnisse wurden erzielt mit gebrochenen Pulvern mit einer Korngrößenverteilung von 5-20 µm. Eine Weiterentwicklung des agglomerierten CGO-Pulvers in diese Richtung wäre vorteilhaft.

AP 3234 Aufgesinterte Kathode (Siebdruck, WPS, Folie)

Durchführung: FZJ mit BMW und ElringKlinger

Ziel dieser F+E-Arbeiten ist die Bereitstellung einer Hochleistungs-Sinterkathode für die Plasmaspritzzelle mit metallischem Substrat. Hauptproblem ist dabei die Anpassung des Sinterverhaltens des Kathodenpulvers auf Temperaturen, die für die metallischen Strukturen tolerierbar sind. Sinteradditive und Feinstpulver sind wesentliche Ansatzpunkte, um diesen Arbeitspunkt erfolgreich zu bearbeiten. Vom Processing kommen zur Kathodenschicht-/trägererzeugung Siebdruck, Wet Powder Spraying und Foliengießen zur Anwendung.

AP 3240 Weiterentwicklung der VPS-Fertigungstechnik

Durchführung: DLR mit ElingKlinger

Aufbau, Geometrie und Gewicht der Schichten

Für die planaren, mit plasmaspritztechnischen Verfahren herzustellenden Zellen für die SOFC-APU wird derzeit folgender Aufbau angestrebt (vereinfachte Darstellung):

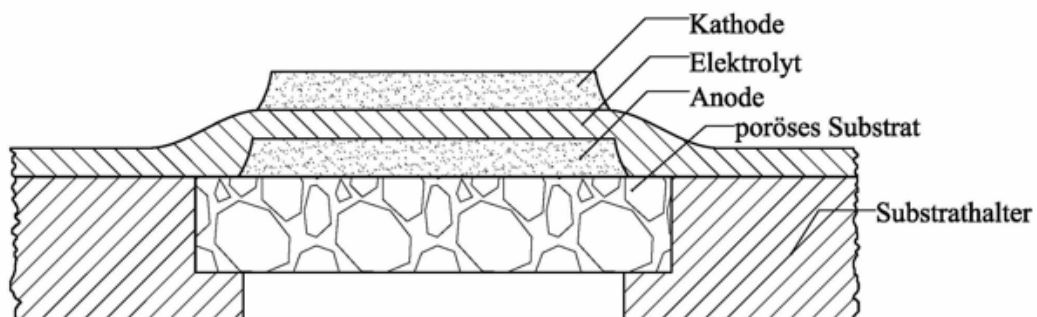


Abb 3240-01: Schichtaufbau der plasmagespritzten ebenen SOFCs

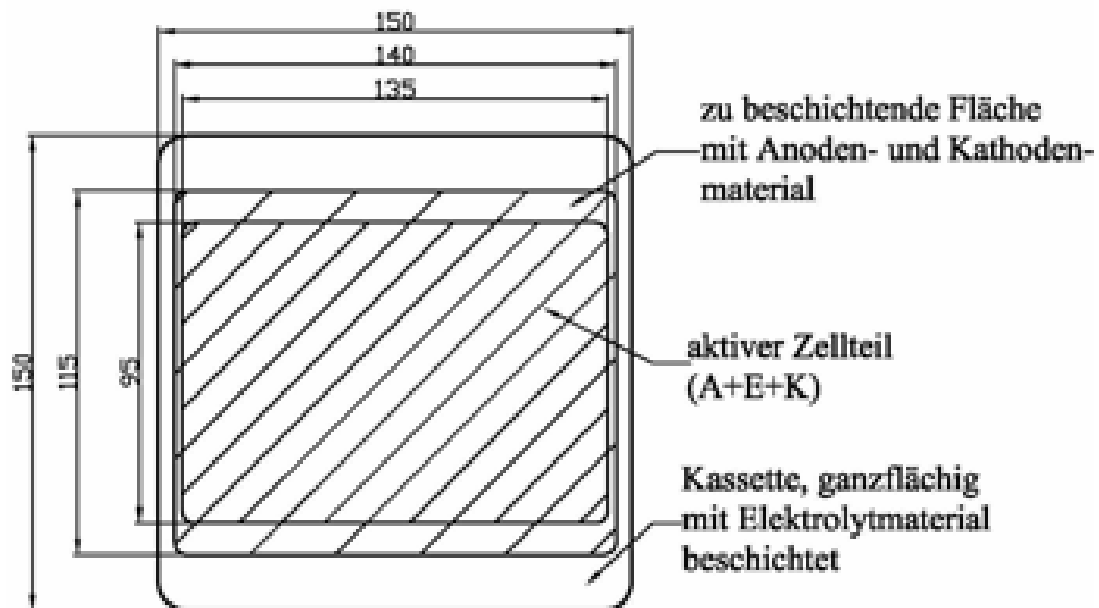


Abb 3240-02: Maße der planaren SOFC-Kassette und der Beschichtungsflächen einer Zelle

Beim derzeitigen Design handelt es sich um eine Kassettenbauweise mit ca. 225 cm² Oberfläche pro Zelle, davon beträgt die aktive Zellfläche ca. 128 cm² (57 %)

Tab 3240-01: Schichtdaten

Komponente	Material	Dicke [μm]	Dichte [%]
Anode	Ni-(Y/Sc)SZ	40	85
Elektrolyt	(Y/Sc)SZ	30	100
Kathode	LSM	40	85

In einem fortgeschrittenen Aufbau wird die Anode wohl porositäts- und materialgradiert sein und der Übergang vom Elektrolyten zur Kathodenseite aus einer dünnen, porositätsgradierten Zwischenschicht aus einer gradierten Mischung aus Y- oder Sc-Oxid-stabilisiertem Zirkonoxid und dem Kathodenmaterial LSM oder LSF (Lanthan-Strontium-Manganit bzw. – Ferrit) bestehen.

Die folgenden Ausführungen gehen jedoch von den gegenwärtig vorwiegend verwendeten Materialien Ni-YSZ, YSZ und LSM aus, wobei für die spezifischen Dichten folgende Werte angesetzt werden:

Ni	8,9 g/cm ³
YSZ:	5,9 g/cm ³
LSM	6,58 g/cm ³

Die Anode besteht aus einem Cermet mit ca. 30 % Ni und 70 % YSZ, was bei einer 100 % dichten Schicht eine Dichte von 6,8 g/cm³ ergeben würde. Bei der Berechnung der Ni-YSZ Schichtmasse ist jedoch zu berücksichtigen, dass die resultierende Cermetschicht eine offene Porosität von etwa 15 % aufweisen sollte, was zu einer effektiven Cermetdichte von ca. 5,8 g/cm³ führt. Bei der ebenfalls zu 15 % porösen LSM-Kathode beträgt der effektive Wert etwa 5,6 g/cm³, während für den Elektrolyten von 100 % Dichte, d. h. 5,9 g/cm³ auszugehen ist.

Bei den in der Tabelle angegebenen Schichtdicken ergeben sich folgende Volumina pro m²:

Anode	40 cm ³ ,
Elektrolyt	30 cm ³ ,
Kathode	40 cm ³ .

Berücksichtigt man die porositätsberücksichtigenden spezifischen Dichten von 5,8, 5,9 und 5,6 g/cm³, so ergeben sich für die Schichtgewichte pro m²:

Anode	232 g,
Elektrolyt	177 g,
Kathode	224 g.

Ausbeuten, Durchsätze und spezifische Beschichtungszeiten

Nach neueren Untersuchungen mit dem DLR-Plasmabrenner F4/M3 kann man bei den derzeit verwendeten Schichtausgangspulvern und Betriebsparametern von folgenden Depositionsausbeuten bei der Schichtherstellung ausgehen:

- relativ niedrig schmelzende Metallpulver, wie z. B. Ni 60 – 65 %,
- ZrO₂ wie auch YSZ ~ 30 % und
- LSM ~ 25 %.

Bei der Herstellung des Ni-ZrO₂-Anodencermets werden die Ausgangspulver NiO und ZrO₂ separat an verschiedenen Orten der Anodendüse entsprechend der unterschiedlichen Aufschmelzbedingungen injiziert, wobei die Förderraten entsprechend der unterschiedlichen Depositionsausbeuten eingestellt werden. Damit bekommt man eine Gesamtdositionsausbeute von ca. 40 %. Zur Herstellung der einzelnen Zellschichten werden damit folgende Ausgangspulvermengen pro m² benötigt:

Anoden 580 g,
Elektrolyt 590 g,
Kathode 896 g.

Als realisierbare Pulverförderraten mit den angegebenen Depositionsausbeuten können für die einzelnen Schichten bzw. Pulver folgende Werte angegeben werden, wenn jeweils 1 Pulverinjektorrohr verwendet wird:

Ni-ZrO₂ 30 g/min; ZrO₂ 25 g/min; LSM 20 g/min.

Damit werden bei einer derartigen Fertigung für die Herstellung der einzelnen Schichten mit dem F4/M3-Brenner folgende Zeiten pro m² benötigt:

Anode ~ 20 min,
Elektrolyt ~ 24 min,
Kathode ~ 43 min.

Eine gewisse Erhöhung der Produktionsrate bzw. Reduzierung der erforderlichen spezifischen Beschichtungszeit kann durch Doppelinjektion, d. h. Pulverzufuhr durch zwei jeweils gegenüberstehende Pulverinjektionsröhrchen, erzielt werden. Dabei muss jedes Injektionsrohr mit einem eigenen Pulverförderer verbunden sein, um eine stabile Pulverzufuhr zu gewährleisten. Die dabei zulässige Steigerung der Pulverförder- und damit erzielbare Erhöhung der Produktionsrate ist jedoch begrenzt, d. h. zwei Injektionen bedeuten nicht unbedingt doppelte Produktionsrate. Der sog. „Loading-Effekt“ begrenzt die sinnvolle Steigerung wegen der Kühlung des Plasmas durch das Mehr an aufzuschmelzendem Material und auch wegen der Erhöhung des kühlenden und Turbulenzen bewirkenden Pulverförderergases. Dadurch verschlechtern sich die Aufschmelzbedingungen und nur ein geringerer Pulverprozentatz wird ausreichend aufgeschmolzen und beschleunigt, um mit hoher Qualität zur Schichtbildung beizutragen. Einer Erhöhung der elektrischen Brennerleistung als Gegenmittel sind vor allem bei thermisch zersetzlichen Spritzpulvern und empfindlichen Substraten auch Grenzen gesetzt. Auf diese Weise erzielbare Steigerungen dürften bei realistischer Einschätzung bei folgenden Grenzen liegen:

Ni-ZrO₂ 40 g/min; ZrO₂ 35 g/min und LSM 30 g/min

Somit betragen die Produktionszeiten pro m²:

Anode	~ 15 min,
Elektrolyt	~ 17 min,
Kathode	~ 30 min.

Damit scheint hauptsächlich die Kathodenherstellung der Produktionszeit bestimmende Vorgang zu sein, dies vor allem wegen der relativ niedrigen Depositionsausbeute bei dem LSM. Hier vor allem müsste durch Weiterentwicklung von Brennerdüsen mit anderem Plasmastrahlquerschnitt und der Spritzparameter und vor allem durch die Verfügbarmachung geeigneter Ausgangspulver eine beträchtliche Verbesserung erzielbar sein. Diese Pulverweiterentwicklung müsste auf die Einengung der Pulverfraktion, d. h. Reduzierung des Anteils größerer Partikel, und auf die Herstellung von im Plasma leichter zerfallender Agglomerate aus feinen Pulverpartikeln ausgerichtet sein. Auch ist zu untersuchen, ob die Erhöhung der Ausbeute und der Förderrate durch gesteigerte Plasmaleistung ohne erhöhtem Oxidanfall möglich wird, indem die Pulverförderung durch Sauerstoffgas erfolgt, was in der Vergangenheit in anderer Anwendungsausrichtung erfolgreich war. Eine weiter unten diskutierte Möglichkeit der Produktivitätsverbesserung könnte die Verwendung neuer, vermutlich leistungsfähigerer Plasmaquellen sein. Hier stehen die dringend erforderlichen Untersuchungen zur Überprüfung des Potenzials noch aus.

Zellenherstellung mit DLR-DC III-Anlage

Die kürzlich beim DLR fertig gestellte DC III-Anlage (Bild 6) für das Plasmabeschichten vorwiegend ebener Substrate hat einen Innendurchmesser des Vakuumschmelzofens von ca. 2,4 m. Bei entsprechender Ausrüstung mit Endschaltern dürfte eine Fläche von ca. 1500 x 1500 mm, d. h. 2,25 m² vom Plasmabrenner überstrichen werden können. Die derzeitige Version der ebenen SOFC-APU-Zellen hat ein Außenmaß von 150 x 150 mm, wobei der aktive Teil die Maße 135 x 95 mm aufweist (siehe Bild 9). Beschichtbare Flächen und Flächen der Einzelzellen legen es nahe, jeweils 10 Zellen in 10 Reihen anzuordnen, wobei mit Ausnahme des Elektrolyts bei Anode und Kathode wegen der notwendigen homogenen Beschichtung auch die Ränder der Zellenlängsseiten in Stufen von etwa 115 mm zu beschichten sind.

Hinsichtlich des Elektrolytmaterials hat es sich als positiv erwiesen, wenn es die ganze Zelle, d. h. auch die inaktive Fläche als Schicht bedeckt, da es in diesem Außenbereich die elektrische Isolierung unterstützt. Bei den im Bild 9 angegebenen Zellenmaßen kann man von einer aktiven Zellenfläche von etwa 120 cm² ausgehen. Bei einer elektrischen Leistungsdichte von ca. 0,4 W/cm² ergibt sich dann eine Leistung pro Zelleneinheit von etwa 48 W. Unter Berücksichtigung innerer Verluste dürfte sich dann eine effektive elektrische Leistung pro Platte von ca. 40 W ergeben. D. h. mit 25 Platten (Zellen) müsste ein Stack von 1kW herstellbar sein.

Wie erwähnt, kann man auf der beschichtbaren Fläche von 1500 x 1500 mm in der DC III 10 Zellenreihen à 10 Zellen unterbringen, also 100 Zellen (Bild 10). Pro Besatz ergibt sich damit eine SOFC-Zellenmenge, die einer Ausgangsleistung von 4 kW_e entspricht. Während mit dem Elektrolytmaterial die gesamte Fläche von 2,25 m² zu beschichten ist, reduziert sich dieser Flächenwert bei Anode und Kathode wegen der nur streifenweise notwendigen Materialauftragung auf 10 x 115 x 1500 mm², d. h. auf 1,725 m².

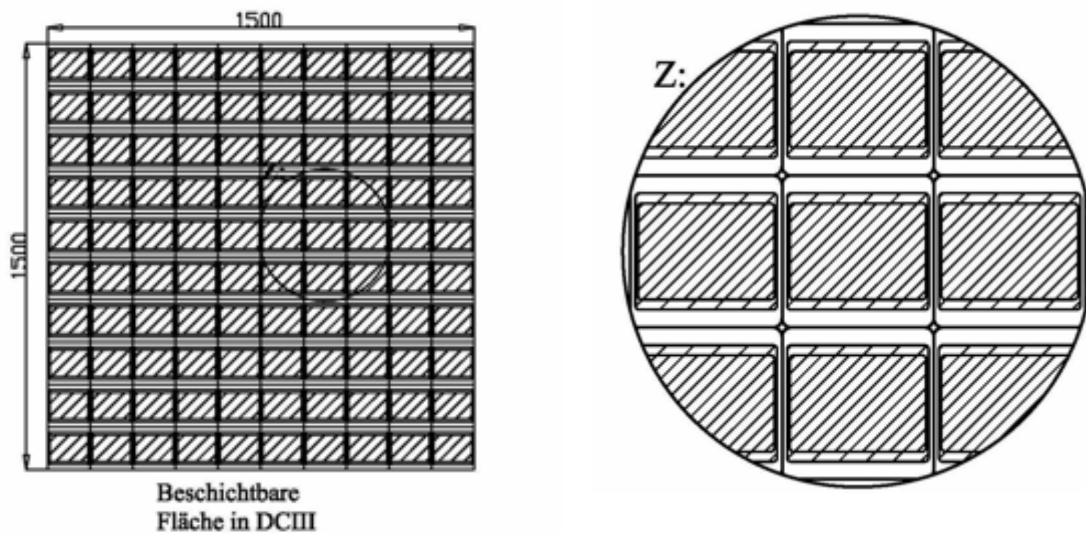


Abb 3240-03: Beschichtbare Fläche in DC III und Anordnung der Zelle

Beschichtungszeiten und Produktionsraten bei Einfachinjektion und Einzelschichtfertigung

Im vorangegangenen Abschnitt wurden bei Einfachinjektion die pro m² erforderlichen Beschichtungszeiten für die Anode mit 20 min, den Elektrolyten mit 24 min und für die Kathode mit 43 min angegeben. Dies bedeutet für die verfügbare Fläche im DC III-Kessel folgende Zeiten für die reine Beschichtung:

Anode	(1,725 m ²)	~ 35 min,
Elektrolyt	(2,25 m ²)	~ 54 min und
Kathode	(1,725 m ²)	~ 74 min.

Dies ergibt in der Summe 163 min. Werden diese Schichten einzeln gefertigt, so sind pro Beschichtungsart sicher noch etwa 20 min für Einbau und Aufheizen des Substratträgers und das zwischenzeitliche Evakuieren, sowie etwa 15 min für das Abkühlen anzusetzen, d. h. zu den ca. 163 min reiner Beschichtungszeit kommen noch $3 \times 35 = 105$ min, sodass für die Herstellung eines 4 kW-Äquivalents ca. 270 min, d. h. 4,5 h benötigt werden. Die Produktionsrate beträgt somit bei DC III etwas weniger als 1 kW/h.

Beschichtungszeiten und Produktionsraten bei Einfachinjektion und Folgebeseichnung

Gelingt es, durch Erarbeitung einer entsprechenden Maskentechnik die Herstellung aller drei Schichten in einen fortlaufenden Prozess zu ermöglichen, so reduziert sich die Gesamtzeit auf $163 + 35$ min, d. h. auf ca. 200 min. □ 3 h und 20 min.

Die Produktionsrate erhöht sich dann auf ~ 1.2 kW/h. Somit wären in ca. 4 Stunden die für ein 5 kW-APU erforderlichen Zellen herstellbar.

Beschichtungszeiten und Produktionsraten bei Doppelinjektion und Einzelschichtfertigung

Bei Doppel-Pulverinjektion kann die Produktionsrate gesteigert werden, so dass bei „konservativer“ Betrachtung folgende reduzierte Beschichtungszeiten pro m² bzw. pro 100 Zellen angenommen werden können:

Anode	15 min/m ² ;	1,725 m ² ~ 26 min,
Elektrolyt	17 min/m ² ;	2,25 m ² ~ 38 min
Kathode	30 min/m ² ;	1,725 m ² ~ <u>52 min</u>
In der Summe ergibt sich damit		116 min

Bei Einzelbeschichtungen, d. h. Unterbrechung zwischen jeder Beschichtungsart mit Abkühlen, Ausbau, Maskierung, Evakuieren, Aufheizen, kommen dann wie oben etwa 105 min dazu, sodass sich für ein 4 kW-Zellenäquivalent ca. 220 min ergeben, was einer Produktionsrate von ca. 1,1 kW/h entspricht.

Beschichtungszeiten und Produktionsraten bei Doppelinjektion und Folgebeseichung

Gelingt es auch hier, die Beschichtung aller drei Zellschichten in einem Durchgang herzustellen, so verkürzt sich diese Zeit auf ca. 150 min, resultierend in einer spezifischen Produktionsrate von 1,6 kW/h. In etwas mehr als 3 h ließe sich somit die Zellenzahl für 5 kW fertigen.

Produktionsraten unter Einsatz zweier Plasmabrenner

Eine weitere Möglichkeit zur Erhöhung der Produktionsrate mit der DC III-Anlage kann man vom Einbau und gleichzeitigem Betrieb von 2 Plasmabrennern erwarten. Dies erfordert jedoch entsprechende Investitionen und apparative Ergänzungen. Auch wurde ein derartiger Parallelbetrieb für einen solchen Einsatz noch nicht erprobt. Sicher wird dabei durch die thermische Belastbarkeit von Anlage und Substraten eine Grenze gesetzt, die vielleicht bei einer Produktionsrate von etwa 2,5 kW/h liegen dürfte. Bei jeweils Doppelinjektion könnten dann in 2 Stunden die Zellen einer 5 kW-APU gefertigt werden.

Fazit für DC III

Nach derzeitigem Kenntnisstand dürfte mit DC III eine Folgebeseichung mit Pulverdoppelinjektion und Verwendung eines Plasmabrenners der DLR-Modifikation F4/M3 die schnellste Realisierungschance haben, allerdings ließe sich dann der Overspray (der nicht als Schicht abgeschiedene Pulveranteil) nicht in günstiger Weise einem Rezyklierungsprozess unterworfen werden. Rezyklieren stellt jedoch einen wirtschaftlich interessanten Aspekt dar, wie später noch gezeigt wird.

Zellenherstellung in einer Mehrkammeranlage unter Verwendung adaptierter DLR-F4/M3-Plasmabrenner

Allgemeine Aspekte

Die Produktionsanalyse zum Einsatz der DC III-Anlage machte offensichtlich, dass die Zeiten für Beschicken, Evakuieren, Aufheizen, Abkühlen und Entnahme einen beträchtlichen Teil der Produktionszeit einer Charge ausmachen, dies insbesondere, wenn die drei Zellschichten nicht in einem kontinuierlichen Prozess aufgebracht werden können. Diese nicht für die eigentliche Beschichtung anfallenden Zeiten sind Zeiten, bei denen die kapitalintensiven Anlagenkomponenten funktionsmäßig tot und damit auch in wirtschaftlicher Hinsicht unproduktiv sind. Aus diesen Gründen muss dieser „Rüstzeitanteil“ soweit wie möglich reduziert werden. Dafür gibt es folgende prinzipielle Möglichkeiten:

- Die Verwendung einer großen Vakuumkammer, in der in Batch-Anordnung etliche mit vielen Zellensubstraten bestückte und beheizbare Trägerplatten angeordnet sind. Dafür werden Vorrichtungen benötigt, die die Trägerplatten in die Beschichtungsposition bzw. bei mehreren Plasmabrennern in der Kammer in die Beschichtungspositionen zu bringen und von dort wieder zu entfernen haben. Damit lässt sich der Rüstzeitanteil beträchtlich reduzieren, insbesondere, wenn die jeweils nachfolgend zu bearbeitende bestückte Trägerplatte in Warteposition bereits vorgeheizt werden kann.
- Zur weiteren Produktivitätserhöhung ließe sich eine solche Anordnung auch durch Schleusenkammern erweitern, mit denen bestückte Trägerplattenbatches in die Bearbeitungskammern eingeschleust werden können. Allerdings sind mit der Verwendung einer solchen großen Kammer einige Nachteile verbunden.
 - Es handelt sich um eine große Anlage und insbesondere der Transport zwischen den Kammern erfordert große Durchgänge mit entsprechend teuren Flanschen und Torventilen;
 - Eine Entnahme von Einzelzellen während des Beschichtungsdurchgangs zur Kontrolle der Qualität und erforderlichenfalls zur Korrektur der Arbeitsparameter ist kaum möglich;
 - Wie noch zu klären ist, kann das Rezyklieren von Overspray (nicht als Schicht aufgetragenes Material, meist staubförmig in der Kammer oder in den Filtern zu finden) und von „Plasmagas“ einen in wirtschaftlicher Hinsicht interessanten Aspekt darstellen. In einer großen Kammer, in der nacheinander in einer Positionen oder an unterschiedlichen Positionen die verschiedenen Zellschichten aufgetragen werden, lässt sich Overspray kaum sortenrein und damit günstig sammeln. Eine räumliche Trennung mit ausreichender Separationsmöglichkeit erfordert jedoch wiederum große und teure Schleusen.
- Die eben beschriebenen Einschränkungen, die ein Batchbetrieb mit einer oder mehreren großen Kammern bedeuten, lassen eine Anordnung interessant erscheinen, bei der die Zellen bzw. Zellensubstrate einzeln und kontinuierlich in die verschiedenen Beschichtungspositionen gebracht werden. Eine solche Anordnung mit vorzugsweise 3 Kammern, die relativ klein sein könnten, bietet folgende vorteilhafte Eigenschaften:
 - Die Schleusen zwischen den einzelnen Kammern können relativ klein und kostengünstig gestaltet werden. Gleiches gilt für die Beschickungs- und Entnahmeschleuse, wobei durchaus auch die Zuführung und Entnahme in Batches erfolgen könnte.

- Es können jeweils mit Schleusen versehene Zwischenkammern zwischen den einzelnen Beschichtungskesseln angeordnet werden, die eine leichte Probenentnahme zur Qualitätskontrolle und Parameterjustierung erlauben.
- Durch die Trennung der Beschichtungskammern durch Schleusen lässt sich eine bessere sortenmäßige Rückgewinnung des Oversprays und der Plasmagase ermöglichen.
- Der wichtigste Vorteil jedoch ist die Ermöglichung einer konstanten und kontinuierlichen Ausnutzung der Einrichtungskomponenten, die den höchsten Anteil an den Investitionskosten haben. Hier handelt es sich sicher um die eigentlichen Plasmabeschichtungskomponenten. Wie bereits weiter oben dargelegt wurde, liegen für die einzelnen Zellschichten unterschiedliche Beschichtungsraten und spezifische Beschichtungszeiten vor. Durch Anordnung einer entsprechenden Anzahl von Plasmabrennern in den einzelnen Beschichtungsstationen lässt sich dieses Problem lösen und ein kontinuierlicher Zellendurchlauf ermöglichen.

Leistungsdaten bei kontinuierlicher Zellenherstellung in Dreikammeranlage

Entsprechend der hier wiedergegebenen Skizze

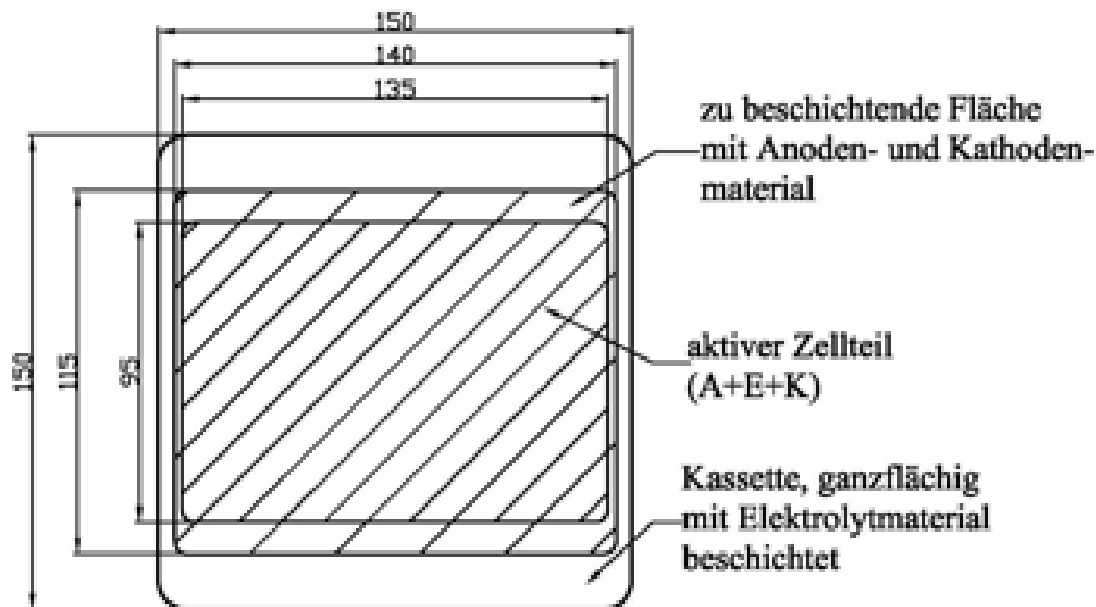


Abb 3240-04: Abmessung CP-Kassette

hat eine Zellenkassette die Ausmaße 150 x 150 mm, während die elektrochemisch aktive Fläche nur 135 x 95 mm aufweist. Aus Gründen der besseren elektrischen Isolation zwischen den Zellen im passiven Bereich ist es angebracht, auch den Kassettenrand mit Elektrolytmaterial (YSZ) zu überziehen, dagegen kann man sich bei der Herstellung der Elektroden weitgehend auf den aktiven Zellenbereich beschränken. Damit ergeben sich unter Berücksichtigung der Erfordernis, dass die Beschichtung etwas über diese Flächen hinaus durchgeführt werden muss, um im aktiven Zellenbereich homogene Schichtdicken zu erzielen, etwa folgende Beschichtungsflächen je Zelle:

Anode: $145 \times 115 \text{ mm}^2 = 16.675 \text{ mm}^2 = 166,75 \cdot 10^{-4} \text{ m}^2$,

Elektrolyt: $160 \times 160 \text{ mm}^2 = 256 \cdot 10^{-4} \text{ m}^2$,
 Kathode: $140 \times 110 \text{ mm}^2 = 154 \cdot 10^{-4} \text{ m}^2$.

Bei Verwendung des DLR-F4/M3-Plasmabrenners mit Pulverdoppelinjektion wurden bereits weiter oben die spezifischen Produktionszeiten dargelegt:

Anode: $15 \text{ min/m}^2 = 900 \text{ sec/m}^2$,
 Elektrolyt: $17 \text{ min/m}^2 = 1020 \text{ sec/m}^2$,
 Kathode: $30 \text{ min/m}^2 = 1800 \text{ sec/m}^2$.

Setzt man die spezifischen Beschichtungszeiten mit den jeweiligen Flächenanteilen einer Zelle in Beziehung, so sind pro Zelle etwa folgende Zeiten erforderlich:

Anode: 15 sec ,
 Elektrolyt(material): $25,5 \text{ sec}$,
 Kathode: $27,7 \text{ sec}$.

Dies legt für einen kontinuierlichen Durchlauf durch die 3 Beschichtungskammern nahe, für das Elektrolyt- und das Kathodenmaterial jeweils zwei F4/M3-Plasmabrenner einzusetzen, sodass sich pro Zelle für jede Schicht etwa 15 sec ergeben.

Bei 150 mm Zellenlänge und 15 sec Beschichtungszeit ergibt sich ein Vorschub von 10 mm/sec (Bild 11).

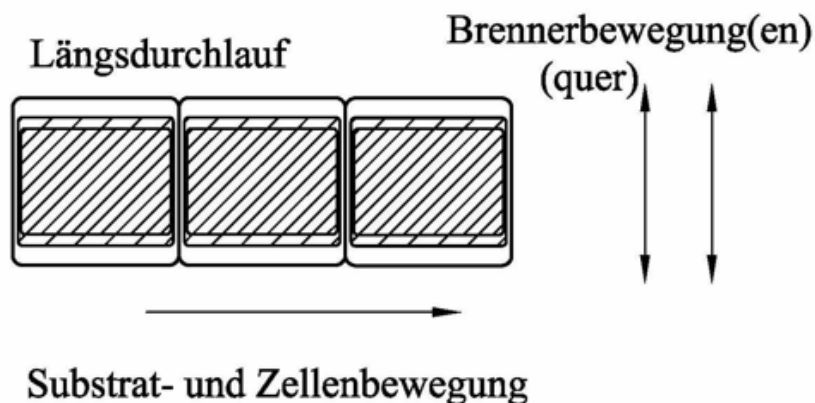


Abb 3240-05: Bewegungsablauf bei kontinuierlicher Zellenbeschichtung

15 sec pro Zelle bedeutet eine Produktionsrate durch die 5 eingesetzten Plasmabrenner von 240 Platten (Zellen)/h.

Bei 40 W/Zelle kann daher das Leistungsäquivalent von 9,6 kW/h gefertigt werden, d. h. etwa 2 APU-Stacks der geforderten Leistung pro Stunde.

Prinzip einer Mehrkammeranlage zur kontinuierlichen Zellenherstellung

Das Prinzip einer entsprechenden Anordnung mit jeweils 2 Plasmabrennern in der Elektrolyt- und Kathodenaufbringungskammern ist in Bild 12 dargestellt. Jede Beschichtungskammer besitzt ein eigenes Zyklonabscheider-Filtersystem, um den pulverförmigen Overspray möglichst sortenrein rückzugewinnen. Die Möglichkeit der Plasmagasrückgewinnung kann ebenfalls vorgesehen werden. Zwischen den Beschichtungskammern befinden sich jeweils Schleusen für eine Probenentnahme zwecks Qualitätskontrolle und eventuell erforderlicher Parameternachjustierung. Nach Möglichkeit sollten die Beschichtungen bei höheren Temperaturen mit vorgegebenen Werten durchgeführt werden. Zu diesem Zweck befinden sich in jeder Beschichtungskammer Heizpositionen zur Einstellung dieser Temperaturwerte.

Nach dem dargestellten Prinzip würde der kontinuierliche Beschichtungsprozess wie folgt ablaufen:

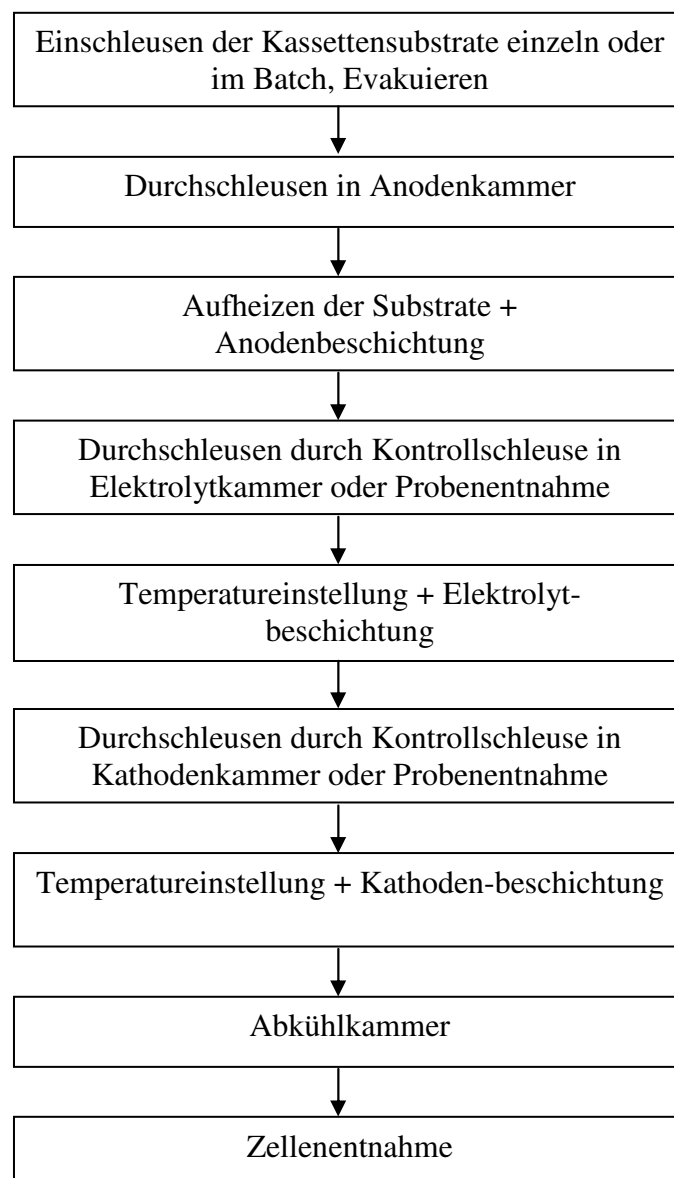
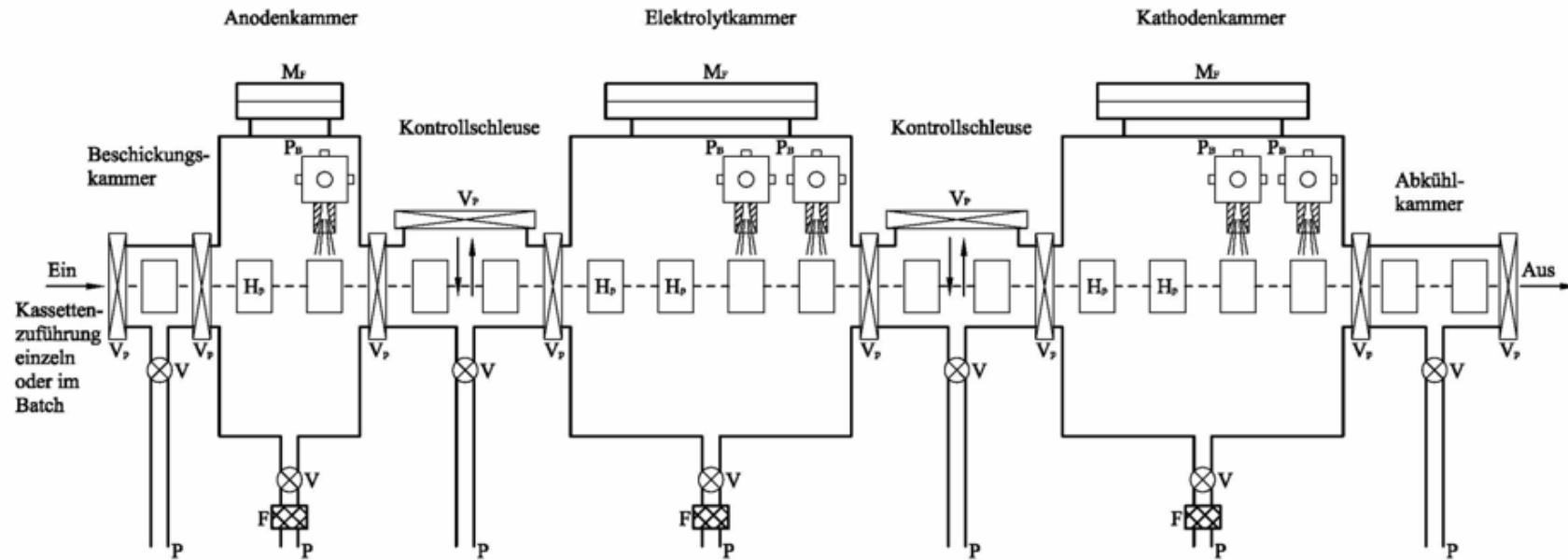


Bild 13 : Ablaufschema bei kontinuierlicher Zellenherstellung mit adaptierten DLR-F4/M3-Brennern in Mehrkammeranlage

Abb 3240-06: **Prinzip einer Mehrkammeranlage zur kontinuierlichen plasmaspritztechnischen Herstellung von SOFC-APU-Zellen mit F4/M3-Plasmaprennern**



- | | | |
|-------------------------------------|---|-----------------------|
| V_p = Plattenventil | P = Pumpstutzen und Druckkontrolle | H_s = Heizposition |
| V = Absperrventil | F = Zyklonabscheider und Filter für Overspray-Rückgewinnung | P_s = Plasmaprenner |
| M_f = Montage- und Zugangsflansch | | |

Abschätzungen zur Kostenstruktur

Die bisherigen Betrachtungen führten zu dem Schluss, dass eine großtechnische plasmaspritz-technische Herstellung der planaren SOFCs günstigerweise in einem quasi kontinuierlichen Prozess in einer Mehrkammeranlage durchzuführen ist. Die folgenden Ausführungen nehmen die beiden Prinzipien in Bild 12 und Bild 16 als Basis mit den 5 F4/M3-Plasmbrennern und einer Taktzeit von 15 sec, und der potenziell günstigeren Kombination mit zwei Triplex II-Plasmaquellen und 5 F4/M3-Brennern, letzere für die Elektrolyt-herstellung, und einer Taktzeit von 5 sec. Unter Taktzeit wird die spezifische Herstellungszeit pro Zelle verstanden, wobei für jede Zelle eine Leistung von 40 Watt angenommen wird. 25 Zellen ergeben daher 1 kW, 125 Zellen den angestrebten 5 kW-Stack für eine APU.

Im Vorangehenden wurden für die drei Zellschichten folgende Materialeinsätze ermittelt:

Anode	~ 230 g/m ²
Elektrolyt	~ 180 g/m ² und
Kathode	~ 225 g/m ² .

Pro Zelle fallen für die Schichten folgende Flächen und damit Massen pro Zelle an:

Anode	$166,75 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^2 \rightarrow 3,87 \text{ g,}$
Elektrolyt	$266 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^2 4,53 \text{ g und}$
Kathode	$154 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^2 3,45 \text{ g.}$

Für die reine F4/M3-Brennerversion wird von folgenden Depositionsausbeuten ausgegangen:

Anodenmaterial	40 %,
Elektrolytmaterial	30 %,
Kathodenmaterial	25 %.

Damit ergeben sich folgende Pulvermengen pro Zelle:

Anodenschicht	9,675 g,
Elektrolytschicht	15,1 g und
Kathodenschicht	13,8 g.

Pro 1 kW-, bzw. 5 kW-Zellenäquivalent bedeutet dies:

Anoden	242 g bzw. 1209 g,
Elektrolyt	377,5 g bzw. 1887,5 g und
Kathoden	345 g bzw. 1725 g.

Hinsichtlich der Materialkosten wird angenommen, dass bei einem Massenbedarf die spezifischen Materialkosten auf folgende Werte abgesenkt werden können:

Anodenmaterial	150 €/kg,
Elektrolytmaterial	100 €/kg und
Kathodenmaterial	200 €/kg.

Damit ergeben sich pro kW bzw 5 kW folgende Kosten für das Spritzpulver:

Anoden	36,30 € bzw. 181,50 €,
Elektrolyte	37,75 € bzw. 188,75 €, und
Kathoden	69,00 € bzw. 345,00 €.

Dies ergibt pro kW Brennstoffzellenleistung Spritzpulverkosten von etwa 143 €, für einen 5 kW-Stack von etwa 715 €.

Die fortgeschrittene Brennerkombination mit je einem Triplexbrenner für Anoden und Kathoden und 5 F4/M3-Brenner für die Elektrolyte weist im Schnitt höhere Ausbeuten auf:

Anodenmaterial	50 %,
Elektrolytmaterial	30 %,
Kathodenmaterial	50 %.

Damit ergeben sich Materialverbräuche pro Zelle:

Anodenschicht	7,75 g
Elektrolytschicht	15,1 g und
Kathodenschicht	6,9 g.

Pro 1 kW-, bzw. 5 kW-Zellenäquivalent bedeutet dies:

Anoden	193,5 g bzw. 967,5 g,
Elektrolyte	377,5 g bzw. 1887,5 g,
Kathoden	172,5 g bzw. 862,5 g.

Mit obigen Annahmen zu den Kosten der Pulvermaterialien ergeben sich folgende Materialkostenanteile pro 1 bzw. 5 kW:

Anoden	29,03 € bzw. 145,15 €,
Elektrolyte	37,75 € bzw. 188,75 €,
Kathoden	34,50 € bzw. 175,50 €.

Dies ergibt pro kW Brennstoffzellenleistung Spritzpulverkosten von etwa 100 €, für einen 5 kW-Stack von ca. 500 €.

Abschätzung der Stromkosten für die Zellenherstellung

Bei der Zellenherstellung mit F4/M3-Plasmabrennern wird im Mittel mit etwa 30 kW elektrischer Leistung gearbeitet, während beim Triplex II von etwa 50 kW ausgegangen werden kann. Folgende elektrische Leistungswerte wurden daher angenommen. Für die reine konventionelle F4/M3-Anlage (I)

$$5 \times 30 \text{ kW} = 150 \text{ kW und}$$

zusätzlich ca. 150 kW für Pumpenbetrieb, Substratheizung, Manipulatoren etc., also zusammen etwa 300 kW.

Für die Triplex-F4/M3 Anlage (II) insgesamt etwa 400 kW.

Die angenommenen Taktzeiten (spezifische Herstellungszeit pro Zelle) sind bei der konventionellen Anlage 15 sec, bei der Triplex-F4/M3-Anlage 5 sec.

Für Anlagentyp I ergibt sich pro Zelle $15 \text{ sec} \times 300 \text{ kW} = 450 \text{ kW s} = 1,25 \text{ kWh}$,

für Anlagentyp II: $5 \text{ sec} \times 400 \text{ kW} = 2000 \text{ kW s} = 0,56 \text{ kWh}$

Bei einem angenommenen kWh-Preis von 8 c ergeben sich pro Zelle Stromkosten von 10 bzw. 4,5 c und damit pro kW-Zellenäquivalent 2,5 € bzw. 1,1 €. Zur Zerstörung eines 5 kW-Stacks fallen also für den Beschichtungsvorgang 12,50 € bzw. 5,63 € an. Dies bedeutet bei einer Jahresproduktion von 100 000 Stacks spezifische Stromkosten von 1,25 Mio. € bzw. 563 k€.

Abschätzung der Gasverbräuche

Argon ist das hauptsächlich beim Plasmabeschichten verwendete Gas, wobei der mittlere Verbrauchswert bei etwa 40 SLpM (Standard-Liter pro Minute) liegt.

Bei Anlage I mit 5 F4/M3-Brennern heißt dies 200 SLpM, bei Anlage II 280 SLpM.

Für Anlage I bedeutet dies bei einer Taktzeit von 15 sec = 4 Zellen/min. 50 l Argon pro Fertigung einer Zelle (1250 l/kW; 6250 l/5kW-Stack). Für die Argonkosten kann bei großen Gebinden, in denen Argon flüssig vorliegt, von 3 €/Nm³ ausgegangen werden. Dies bedeutet ein Kostenanteil von € 0,15 pro Zelle, bzw. € 3,75/kW oder € 18,75/5 kW-Stack.

Für die Herstellung von 100 000 Stacks/a, entsprechend $1,25 \cdot 10^4 \text{ Nm}^3 \text{ Argon/Jahr}$.

Für den Anlagentyp II mit 2 Triplex II- und 5 F4/M3-Brennern und der Taktzeit 5 sec ergeben sich unter der Annahme, dass Triplex II ebenfalls im Mittel 40 SLpM verbraucht, Argondurchsätze von 600 l/kW oder 3000 l/5 kW-APU. Der Jahresverbrauch für 100 000 APUs beläuft sich daher auf ca. $30 \cdot 10^4$ m³ Argon. Bei diesem Anlagentyp beträgt der Argonkostenanteil € 1,80/kW bzw € 9/5 kW-APU.

Abschätzung der Elektrodenverbrauchskosten

Bei der Abschätzung der Zellenherstellungskosten darf der Verschleiß der Brennelektroden nicht unberücksichtigt bleiben. Bei dem nahezu als kontinuierlich zu bezeichnenden Betrieb kann man von einer Elektrodenstandzeit von etwa 100 h ausgehen. Die Kosten pro Elektrodenpaar belaufen sich bei Fertigung größerer Stückzahlen auf ca. 160 €, sodass pro Stunde ca. 1,60 € anfallen.

Die F4/M3-Anlage mit 5 Brennern hat damit einen Elektrodenverschleißanteil von 8 €/h. Bei einer Taktzeit von 15 sec sind dies 3 c pro Zelle = 0,75 €/kW und ca. € 3,75 pro 5 kW-Stack.

Bei der Triplex – F4/M3-Anlage mit insgesamt 7 Brennern, aber einer verminderten Taktzeit von 5 sec halbiert sich etwa dieser Kostenanteil auf 40 c/kW oder 2 € pro 5 kW-Stack.

Abschätzung der Lohnkosten

Mit der Annahme, dass jeweils zwei Personen eine Anlagenstraße betreiben, die je einen Stundensatz von ca. € 40,- haben, ergeben sich Lohnkosten von ca. 80,- €/h. Bei einer Taktzeit von 15 sec ergibt dies € 8,-/kW oder € 40,-/Stack. Mit einer Taktzeit von 5 sec liegen diese Werte bei € 2,67/kW bzw. € 13,33/Stack.

Abschätzung der Abschreibungskosten

Für die Kosten einer Anlage werden € 10 Mio. angenommen, die über 10 Jahre und 230 Tage à 18 h abzuschreiben sind. Dies ergibt einen Abschreibungsanteil von ca. 240 €/h. Für die konservative Anlage mit einer Taktzeit von 15 sec bedeutet dies einen Abschreibungsanteil von € 1,- pro Zelle und damit 25 €/kW bzw. 125 €/5kW-Stack. Für den Anlagentyp II mit 2 Triplex II-Brennern und 5 F4/M3-Brennern reduzieren sich diese Werte wegen der niedrigeren Taktzeit von 5 sec auf ein Drittel, d. h. 0,33 €/Zelle, 8,33 €/kW und ca. 42 €/5 kW-Stack.

Gesamtkostenabschätzung

Die Zusammenfassung der in 5.4.6 dargelegten Kostenabschätzungen führt zu folgender Tabelle mit den unterschiedlichen Werten für die reine F4/M3-Anlage mit 5 derartigen Plasmbrennern und der gemischten Anlage mit 2 Triplex II und 5 F4/M3-Brennern.

F4/M3-Anlage	€/kW	€/5 kW-Stack
Pulvermaterialien	143,00	715,00
Gase	3,75	18,75
Strom	2,50	12,50
Elektroden	0,75	3,75
Summe Verbräuche	150,00 €	750,00
Lohnkosten	8,00	40,00
Abschreibungen	25,00	125,00
Gesamt	183,00 €	915,00 €

Triplex II-F4/M3-Anlage	€/kW	€/5 kW-Stack
Pulvermaterialien	100,00	500,00
Gase	1,80	9,00
Strom	1,10	5,50
Elektroden	0,40	2,00
Summe Verbräuche	103,30 €	516,50 €
Lohnkosten	2,70	13,50
Abschreibungen	8,30	41,50
Gesamt	114,30 €	571,50 €

Beide Listen zeigen deutlich den überwiegenden Anteil der Pulverkosten an den Gesamtkosten des plasmaspritztechnischen Anteils an der Zellenfertigung. Daher könnte der Aspekt Recycling des Oversprays – siehe 5.4.8 – von großer Wichtigkeit für die Kostensenkung werden.

AP 3242 Erarbeitung von Maßnahmen zur Pulver- und Gasrecycling

Spritzpulver-Overspray

Bei der Gesamtkostenabschätzung in 5.4.7 wird deutlich, dass die Kosten für die Spritzpulver den größten Anteil ausmachen, dass also eine möglichst hohe Depositionsausbeute angestrebt werden muss, bzw. Möglichkeiten zu Wiedergewinnung des nicht zur Schicht beigetragenen Materials untersucht oder entwickelt werden sollten. 715 € bzw. 500 € pro 5 kW-Stack je nach Art der Produktionsstraße bedeuten bei 100 000 Stück pro Jahr immerhin Pulverkosten von insgesamt 71,5 Mio. € bzw. 50 Mio. €. Bei der Ermittlung dieser Kosten wurden folgende Werte zugrunde gelegt:

Anodenmaterial: 150 €/kg,
 Elektrolytmaterial: 100 €/kg und
 Kathodenmaterial: 200 €/kg.

Wie weiter oben dargelegt, ergeben sich für die verschiedenen Materialien und den unterschiedlichen Plasmaquellen unterschiedliche Ausbeuten bzw. Oversprayanteile. Diese sollen zur Ermittlung des Wertes des Oversprays in der folgenden Tabelle Verwendung finden.

F4/M3-Produktionsstraße

	Overspray [%]	Overspray [kg] pro 5 kW-Stack	Kosten/kg [€]	Overspray-Kosten pro 5 kW-Stack [€]	Overspray-Kosten [Mio. €] bei 100.000 Stacks
Anode	60	0,725	150	108,81	10,881
Elektrolyt	70	1,321	100	132,10	13,213
Kathode	75	1,294	200	258,75	25,875
Summe					ca. 50 Mio. €

Triplex II - F4/M3-Produktionsstraße

	Overspray [%]	Overspray [kg] pro 5 kW-Stack	Kosten/kg [€]	Overspray-Kosten pro 5 kW-Stack [€]	Overspray-Kosten [Mio. €] bei 100.000 Stacks
Anode	50	0,484	156	73,56	7,256
Elektrolyt	70	1,321	100	132,13	13,213
Kathode	50	0,431	200	86,25	8,625
Summe					ca. 29 Mio. €

Ein weiteres gewichtiges Argument spricht für die ernsthafte Beschäftigung mit der Möglichkeit des Overspray-Rezyklierens, nämlich die Problematik der Entsorgung. Zumindest die Ni-haltigen Anodencermetpulver müssen als Sondermüll sehr teuer entsorgt werden.

„Plasma-Gase“

Für den Betrieb der Plasmabrenner, das Beschleunigen und Aufheizen der Pulverpartikel des aufzutragenden Materials stellt Argon den Hauptanteil des beim Plasmaspritzen eingesetzten „Plasma-Gases“ dar. Als Edelgas wird es durch den Prozess nicht verändert, allenfalls kann es durch Staub belastet sein oder Anteile von beim Prozess beigegebenen Zusatzgasen wie Wasserstoff oder Helium sowie solche von Abgasungen von Spritzpulvern, Substrat- und Anlagenteilen enthalten. Die Staubbelastungen lassen sich relativ leicht durch Filter usw. entfernen. Wenn es nun auch gelingt, die aus Abgasungen stammenden Anteile wie beispielsweise Sauerstoff oder Stickstoff zu entfernen, die die Lebensdauer der Brenner Elektroden beeinträchtigen können, so dürften dem Rezyklieren der „Plasma-Gase“ höchstens noch wirtschaftliche Überlegungen entgegenstehen. Um welche Gasmengen und deren Gegenwert es sich handelt, soll hier aufgezeigt werden.

Der mittlere Wert des Argon-Gasdurchsatzes eines Plasmabrenners liegt bei etwa 40 SLpM (Standard-Liter pro Minute). Beim Anlagentyp I mit 5 Brennern sind dies 200 SLpM. Bei einer Taktzeit von 15 sec werden pro Zelle 50 SLpM Argon benötigt. Bei einer Jahresproduktion von 100 000 Stacks bedeutet dies $1,25 \cdot 10^4$ Nm³. Bei 3 € /Nm³ Argon stellt dies einen Gegenwert von ca. 1,875 Mio. € dar. Beim Anlagentyp II mit der höheren Produktionseffizienz beläuft sich dieser Wert auf etwa 900 000 € pro Jahr.

In beiden Fällen dürften vertiefte Überlegungen angebracht sein, wie und zu welchen Kosten die Reinigung und die Wiederverdichtung des in den Beschichtungskesseln aufgefangenen „Plasma-Gases“ für eine erneute Zuführung zu den Plasmabrennern vorgenommen werden kann. Allerdings ist die wesentliche Bedingung für eine Realisierung dieser Wiederaufbereitung, dass die Reinigung weit genug möglich ist, um die Lebensdauer der Brenner Elektroden nicht zu beeinträchtigen.

AP 3243 Ausarbeitung einer Online-CES-Strategie für den VPS-Prozess

Eingangskontrolle der Spritzpulver

Zusammen mit den Plasmastrahleigenschaften bestimmen die Eigenschaften der Spritzpulver die resultierenden Schichteigenschaften sowie die Depositionseffizienz. Dichte, Größe und Oberflächengestalt der Pulverpartikel beeinflussen die Förderbarkeit, die Injektion, die Flugbahnen sowie die Geschwindigkeit im Plasma und damit zusammen mit den thermischen Eigenschaften des Pulvers den Aufschmelzgrad und in Folge die Struktur der entstehenden Schicht und den Anteil an reflektierten oder nur schlecht in die Schicht eingebundenen Partikeln. Zu den wesentlichen Spritzpulvereigenschaften gehören daher die Materialzusammensetzung (Komponenten, Phasen, Phasenverteilung, Kristallstruktur, Kristallitgrößen etc.), die Morphologie der Pulverpartikel (blockig, splatförmig, kugelig usw.) entsprechend der jeweiligen Herstellungsweise beispielsweise durch Sintern und Brechen, Sprühen, Sphäroidisieren, Gasverdüsen oder Agglomerieren, sowie die Pulverfraktionsbreite, d.h. der Größenbereich, in dem die Pulverpartikel vorliegen.

Selbst wenn für zwei Pulverlots gleiche Werte für Zusammensetzung und Fraktion angegeben werden, so können sich trotzdem gravierende Unterschiede bei Aufschmelzverhalten, Produktqualität und Ausbeute ergeben. Beispielsweise können innerhalb der angegebenen Fraktionsgrenzen die Schwerpunkte der Größenhäufigkeit der Pulverpartikel bei unterschiedlichen Werten liegen und da Wärme- und Impulsübertragung zwischen Plasma und Partikel von der zweiten Potenz, die Masse und damit Beschleunigung und Wärmekapazität von der dritten Potenz des Partikeldurchmessers abhängen, ist die Partikelgrößenverteilung von wesentlichem Einfluss. Gleichermäßen wirkt sich die äußere Gestalt der Partikel wesentlich auf die Pulverinjektion in den Plasmastrahl, die Mitführung, Aufschmelzung und Deposition aus. Stark unterschiedliches Verhalten liegt daher zwischen einem splatförmigen Pulver mit großer spezifischer Oberfläche und blockigem oder sphäroidisiertem Pulver mit niedrigem Oberflächen-Volumenverhältnis vor.

Eine besondere Bedeutung haben für die hier diskutierte Anwendung agglomerierte Pulver aus feinen Einzelpartikeln, denn sie erlauben eine Beschichtung bei relativ niedriger Brennerleistung und damit thermischer Belastung der empfindlichen, feinen metallischen Substrate. Dabei sollen die Agglomerate durch thermo-mechanischen Schock bei Wechselwirkung mit dem heißen, schnellen Plasma in ihre feinen Komponenten zerfallen, die leicht aufgeschmolzen werden können und die in ihrer Feinheit anders nicht in das Plasma zu fördern sind. Die Festigkeit der Agglomerate und damit die Sinterbedingungen bei ihrer Herstellung sowie die Größe der Konstituenten sind daher von wesentlichem Einfluss. Ebenfalls kann die Gasadsorption in den Pulvern und insbesondere bei Agglomeraten von Bedeutung für die Produktqualität sein.

Die eben beschriebenen Einflussnahmen zeigen, dass die Pulverqualitäten bei den Eingangskontrollen in sehr weitem Maß analysiert werden müssen, um jeweils optimale Verarbeitungsparameter einstellen zu können. Oder, anders ausgedrückt, hat man für eine Pulverlot optimale Bedingungen erarbeitet, so müssen weitere Pulverlots weitestgehend in ihren Pulvereigenschaften mit den des ersten übereinstimmen, um die als optimal erkannten Verarbeitungsparameter erfolgreich anwenden zu können.

Überwachung des Beschichtungsvorgangs

Zu dieser Thematik gehört die Überwachung der Betriebsparameter, der Brennerbewegung, des Plasmaquellen- und resultierenden Plasmastrahlzustands, die Beobachtung und Justierung der Pulverinjektion in den Plasmastrahl sowie die Kontrolle der Bahnen, der Geschwindigkeiten und die Aufschmelzung der Partikel in Wechselwirkung mit dem schnellen und heißen Plasma.

Anlagensteuerung

Jahrelange Entwicklungen haben einen hohen Standard bei der automatisierten Kontrolle und Steuerung von Plasmaspritzeinrichtungen auch solcher für Vakuumbedingungen erbracht. Dies betrifft den Druck in der Spritzkammer, die Führung des Plasmaspritzbrenners, beispielsweise mit staubgeschützten, vakuumtauglichen Robotern, die Kontrolle der Medien- und Kühlwasserversorgung der Plasmaquellen und auch dieser der Spritzpulverzuführung durch mit digitalen Waagen versehene Pulverförderer. Die Plasmabrenner sind stromgeführt, d. h. seine elektrische Leistung wird durch Vorgabe der Stromstärke eingestellt, denn je nach den Parametern „Plasmagas“ (Art, Fluss, Zusammensetzung, Druck) stellt sich für jede Brennergeometrie ein entsprechender mittlerer Spannungswert ein, der allerdings vom Brennerzustand (Verschleiß) beeinflusst wird. Für die Beurteilung des Zustandes des Brenners und seiner Leistungsfähigkeit sollte daher vor jeder Spritzkampagne und nach Möglichkeit auch während der Kampagne Eichparameter eingestellt werden (siehe 6.2.2) Verschleiß führt zu einer Spannungsminderung, wobei für jede Anwendung die zulässige Absenkung zu ermitteln ist, bei der der Brenner überholt werden sollte oder die Elektroden auszuwechseln sind. Es wäre natürlich von Vorteil, wenn eine permanente Kontrolle des Brennerzustands erfolgen könnte, um so den eventuell produzierten Ausschuss in engen Grenzen zu halten. Im folgenden Abschnitt wird über einen experimentellen Ansatz berichtet, von dem eine solche Kontrolle und Anzeige einer Fehlfunktion erwartet wird. Dabei wird auch der Sinn der obigen Bemerkung „mittlerer Spannungswert“ deutlich.

Überwachung des Plasmaquellenzustands

Der Betrieb eines Gleichstromplasmabrenners, auch der eines F4/M3-Brenners, wie er bisher zur Herstellung von ebenen SOFC-Zellen eingesetzt wird, ist gekennzeichnet durch die Umfangs- und Längsbewegung des anodischen Ansatzes des Hochstrombogens. Insbesondere letztere führt zu ausgeprägten Spannungs- und Leistungsschwankungen des Brenners. Leistungsschwankungen bedeuten auch Schwankungen der Plasmaeigenschaften hinsichtlich Temperatur, Enthalpie, Profil und Geschwindigkeit. Heiße oder weniger heiße Zonen folgen im Plasmastrahl und je nach dem, in welche Zone des Pulver injiziert wird, ergibt sich eine gute und weniger gute Aufschmelzung des Spritzgutes mit entsprechenden Folgen für Schichtqualität und Ausbeute. Wie bereits im Kapitel "Alternative Plasmaquellen" beschrieben wurde, erwartet man vom Einsatz des Triplex II-Brenners eine höhere Betriebsstabilität mit geringeren Leistungs- und Plasmaqualitätsschwankungen und damit auch eine höhere Schichtqualität bei gesteigerter Ausbeute. Aber auch beim Triplex II wird es typische Frequenzspektren der Hochstromentladungen geben, wie sie bei F4/M3 in ausgeprägter Form im Bereich von etwa 4 kHz bis 30 kHz vorliegen. Für jede Elektrodenkonfiguration und jeden

Betriebsparametersatz treten ganz typische Spektren auf, die sich mit dem Betriebszustand der Brennelektroden verändern. Teilweise werden Orte und Intensität der Frequenzmaxima mit der Erosion der Elektrodenoberflächen verändert bzw. verschoben. Teilweise treten neue Frequenzpeaks auf. Bild 17 zeigt einem Fall, bei dem sich die Intensitäten durch Verschleiß der Anoden erhöhen.

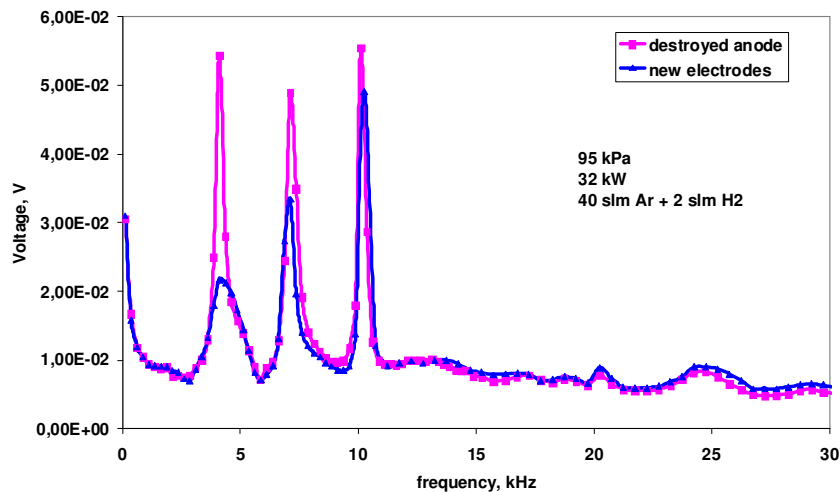


Abb 3243-01: Einfluss des Anodenverschleißes auf das Instabilitätsspektrum der Hochstromentladung in einem F4/M3-Plasmabrenner

Diese sind der Studie von T. Kavka, W. Mayr und R. H. Henne mit dem Titel "Analytical Results Studying DC Plasma Torches and Jets for Thermal Plasma Spraying", 2003, entnommen, wobei zur Ermittlung der Spektren das sogenannte PISA-Verfahren von Prof. Mayr angewendet wurde. PISA ist das Akronym von Plasma Instabilitäts-Analysen, wobei eine Fourier-Analyse der auftretenden Plasmainstabilitäten vorgenommen und die frequenzabhängigen Häufigkeiten als Intensitäten über dem Frequenzband aufgetragen wird. Ziel ist es, dieses Intensitätsspektrum dem jeweiligen Betriebszustand der Plasmaquelle zuzuordnen und umgekehrt aus einem veränderten Spektrum den Zeitpunkt automatisch herauszulesen, an dem ein Elektroden- bzw. Brennerwechsel wegen Leistungsbeeinträchtigung und verminderter Spritzqualität angezeigt ist.

Selbstverständlich sollte vor Beginn und nach Ende einer Spritzkampagne und erforderlichenfalls in Unterbrechungen zur Kontrolle des Elektroden- und Brennerzustands Eichparameter eingestellt werden, um aus den Abweichungen des sich einstellenden Brennerspannungswertes vom Anfangswert Entscheidungen über notwendige Maßnahmen zu treffen. Die Eichparameter für einen F4-Brenner sind 50 SLpM Argon und 5 SLpM Wasserstoff als Plasmagas, was bei 500 A Brennerstrom den Spannungswert von 50 V im Neuzustand des Brenners ergibt. Der tolerierbare Wert der Abweichung für die SOFC-Anwendung ist noch zu erarbeiten.

Analyse und Kontrolle der Plasma- und Spritzstrahlqualität sowie der Plasma-Spritzgutwechselwirkung

Dieser Themenkomplex kann in zwei Bereiche unterteilt werden, in

- a) die Analyse von Plasma- und Partikelstrahl mit der Wechselwirkung beider, die zur Optimierung von Parametern und auch von Brennern bzw. Brennerkomponenten dient und
- b) die Kontrolle von Plasma- und Partikelstrahl, die im Beschichtungsbetrieb kontinuierlich die Vorgänge überprüft und erforderlichenfalls in Rückkopplung Parameter nachstellt oder den Abbruch der Produktion veranlasst.

Diese Art von Untersuchungen, die für die Aufklärung der Vorgänge sowie der Optimierung von Parametereinstellungen und der Plasmabrennergeometrie dienen sollen, finden zunächst im Laborbereich statt, da bei Produktionsanlagen zumeist der messtechnische Zugang schwierig oder unmöglich ist.

Ziel der Optimierung von Brenner-Düsengeometrie ist, für eine gute Partikelaufschmelzung einen möglichst homogen Plasmastrahl mit ausgedehntem heißem Kern und moderaten radialen Gradienten von Geschwindigkeit und Temperatur zu erzeugen, bei den die Wechselwirkungen mit dem umgebenden Kaltgas vermindert ist. Diese Wechselwirkung führt nämlich zur Wirbelausbildung und zur Einbeziehung von Kaltgasinseln in dem Plasmastrahl mit dessen Abkühlung, Abbremsung und Auflösung als Folge. Ausgedehnte Untersuchungen und praktische Einsätze haben gezeigt, dass die vom DLR entwickelten Anodendüsen mit Lavalkonturen in diesen Hinsichten zu wesentlichen Verbesserungen im Vergleich zu Standardanoden führen: Bei Vakuum- und Überschallbedingungen kann sich bei richtiger Parameter- und Druckeinstellung in der Kammer ein langer, homogener und sehr schneller Strahl ergeben. Dies führt zu ebenfalls hohen Spritzgutgeschwindigkeiten mit dichten Schichten, wie sie für SOFC-Elektrolyte erforderlich sind.

Bei Atmosphärenumgebung und Unterschallstrahlgeschwindigkeiten ergibt sich auf Grund der glockenförmig expandierenden Düseninnenkontur bis zu einem gewissen Grad eine Aufweitung des heißen Strahlkerns, was eine Verzögerung der Strahlauflösung durch Kaltgas-einwirbelung und damit verbesserte Aufschmelzbedingungen sowie höhere Depositionsausbeuten bewirkt.

Zur Untersuchung dieser Vorgänge und zur Verbesserung dieser Konturen besitzt das DLR in Stuttgart eine Diagnoseanlage, bestückt mit Enthalpiesonde, integriertem Massenspektrometer und eine Laser-bestückte Kurzzeitschlierenoptik-Einrichtung. Damit lassen sich einerseits Geschwindigkeits- und Temperaturprofile im Strahl und durch lokale Ermittlung des N₂-Gehalts die Kaltgas-einwirbelung bestimmen und andererseits die Wechselwirkung des Strahl mit seiner Umgebung sichtbar machen. Da im wassergekühlten Brennerbetriebskessel der Druck und auch die Atmosphärenzusammensetzung in weitem Bereich variiert werden kann, lassen sich technische Einsatzbedingungen - Vakuum, Luft- und Inertgasatmosphäre – simulieren. Für die Ermittlung der Bahnen, der Geschwindigkeiten und Verteilung der Pulverpartikel im Plasmastrahl kann eine LDA (Laser-Doppler-Anemometrie)-Einrichtung herangezogen werden, mit Hilfe derer die Pulverinjektionsparameter (Injektorinnendurchmesser, Art und Winkel der Injektion, Pulverträgergasart- und menge) optimiert werden können. Auch lässt sich die Auswirkung von Größe, Dichte und Morphologie der Pulverpartikel untersuchen, um so auch beim Pulver Optimierungen vornehmen zu können.

Eine wissenschaftliche Weiterentwicklung zur Ermittlung von Geschwindigkeiten, Beschleunigung und Trajekturen stellt die PIV (Particle Image Velocimetry)-Diagnose dar, mit der die Geschwindigkeitskomponenten der Partikel in zwei Dimensionen ermittelt werden können. Klare Vorteile hat diese Methode, wenn Turbulenzen des Strahls wirksam sind. Eine ergänzende, bisher nur im Labor anwendbare Methode stellt das PSI (Particle Shape Imaging) dar, mit dem neben Größe, Form, Position und Geschwindigkeit der Partikel auch deren äußere Form ermittelt werden kann. Damit wird angestrebt, auch den Aufschmelzgrad zu bestimmen, unter der Annahme, dass ein aufschmelzender Partikel eine eher runde Form annimmt.

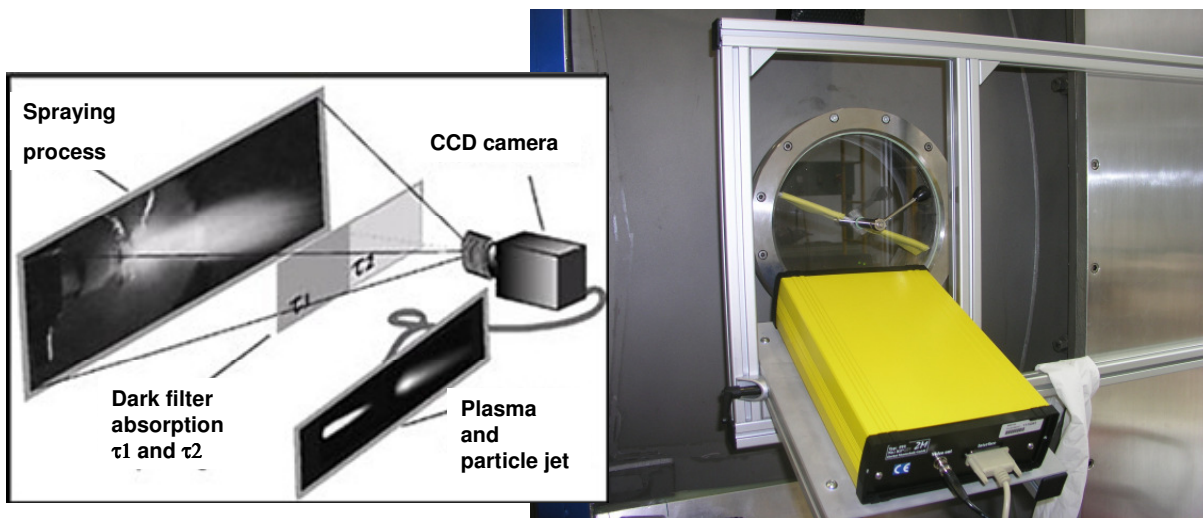


Abb 3243-02: Partikel- und Plasma-Messsystem „PFI“ an der VPS-Beschichtungsanlage

Ein bereits für technische Anwendungen geeignetes Messsystem stellt das mit DPV 2000 bezeichnete Gerät dar. Es erlaubt die Ermittlung der mittleren Werte von Temperatur, Geschwindigkeit, Durchmesser und räumlicher Verteilung der Partikel im Strahl. Durch Aufnahme der Isokonturen von Partikeldichte und Temperaturen in verschiedenen Strahlebenen lassen sich sehr gute Hinweise für eine verbesserte Einstellung der Pulverinjektionsbedingungen zur Optimierung der Plasmastrahl-Spritzgutwechselwirkung erzielen.

Als letzte Entscheidungsmaßnahme zur Beurteilung der Qualität der Parametereinstellung muss eine Probebeschichtung durchgeführt werden, bei der in unterschiedlichen Abständen vom Plasmabrenner Substrate eine definiert kurze Zeit stationär in den Spritzstrahl positioniert werden und der entstandene „Spritzkegel“ hinsichtlich Profil, Partikel- und Porenverteilung sowie Gewicht erfasst wird. Damit lässt sich der optimale Spritzabstand und die eventuelle Abweichung des Ortes maximalen Auftrags von der Plasmastrahlachse ermitteln, um erforderlichenfalls die Pulverinjektionsgegebenheiten zu korrigieren.

Überwachung und Steuerung des Beschichtungsvorgangs

In den vergangenen Jahren wurden einige der Plasma- und Spritzgutüberwachungsverfahren zu einer Reife gebracht, die auch einen technischen Einsatz erlaubt. Teilweise ermöglichen sie bereits eine Nachregelung der Betriebsparameter. Im Folgenden sollen ein paar wenige dieser Verfahren kurz beschrieben werden. Dabei ist aber darauf hinzuweisen, dass nähere Untersu-

chungen und sicher auch weitere Verbesserungen notwendig sind, um die Einsatzfähigkeit bei der betrachteten SOFC-Fertigung sicher beurteilen zu können.

Analyse und Kontrolle des thermischen Zustandes von Substraten bzw. entstehenden Schichten

Die Temperatur der zu beschichtenden Oberfläche beeinflusst in hohem Maße die Qualität der entstehenden Schicht wie auch die Depositionsausbeute. Erhöhte Substrattemperatur bedeutet eine längere Fließzeit des auftreffenden Materialtropfens wegen geringerer Kühlung und damit eine dichtere Schicht bei geringerem Eintrag thermomechanischer Spannungen. Auch wird weniger Spritzgut reflektiert. Die Ermittlung und on-line-Kontrolle dieser Temperatur bzw. der Temperaturverteilung ist daher von hoher Relevanz, insbesondere, wenn Substrat oder/und die entstehende Schicht eine hohe thermische Sensibilität aufweisen.

Diese on-line-Ermittlung von Temperaturen bzw. Temperaturfeldern mit beim Plasmaspritzen beim „Überfahren“ des Objektes auftretenden Gradienten und Transienten kann nicht mit Hilfe von Thermoelementen erfolgen, sie muss berührungslos durch optische Methoden durchführbar sein. Dabei besteht aber das Problem, dass ein Wellenlängenbereich gefunden werden muss, in dem weder die direkte oder reflektierte Strahlung des Plasmas, noch die Strahlung des heißen, fliegenden Spritzgutes stören. Auch sollte der für die optische Messung verwendete Wellenlängenbereich nicht durch die das Objekt umgebene Atmosphäre absorbiert werden.

Neben der Frage, wie diese optischen Komponenten stabil und geschützt in der „feindlichen“ Plasmaspritzumgebung zu installieren sind, ergibt sich das Problem der Eichung des Messsystems, insbesondere, wenn die optischen Eigenschaften der Substrat- bzw. der Schichtoberfläche beispielsweise durch Oxidation oder Strukturveränderung während des Beschichtungsvorgangs nicht konstant bleiben. Hier besteht sicher noch ein großer Klärungs- und Entwicklungsbedarf.

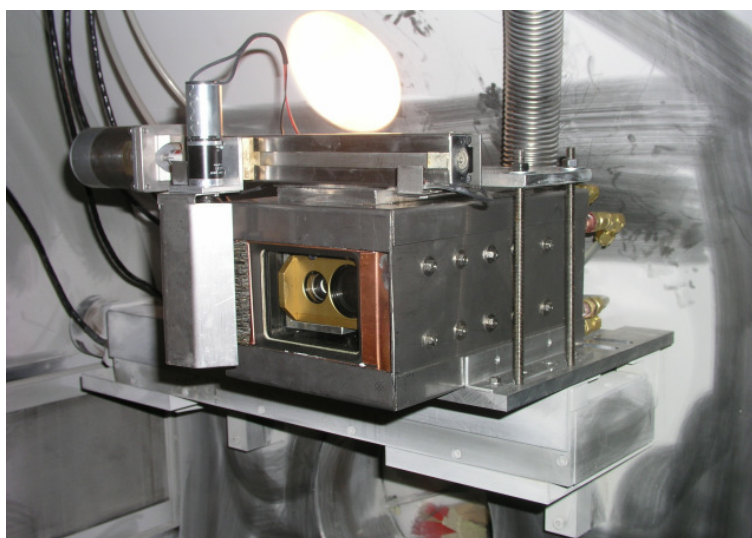


Abb 3243-01: Partikel- und Plasma-Messsystem „Accuraspray g3“, in der VPS-Beschichtungsanlage fahrbar montiert.

AP 4300 Test von Brenngaskanal- und Kathodenraum-Abdichtungen, der Kontaktierung Kathode-Kassette und der Fügetechnik

Durchführung: DLR (in Zusammenarbeit mit ElringKlinger)

Aufgabe: Untersuchung, Test und Bewertung von

1. Brenngaskanal- und Kathodenraum-Abdichtung
2. Kontaktierung Kathode-Kassette
3. Fügung von Shortstacks und Stacks mit keramischen Loten und Glasloten

AP 4320 Kontaktierung

Untersuchung von anoden- und kathodenseitigen Kontaktierungselementen aus Crofer22APU

Für die elektrische Kontaktierung der einzelnen Zellebenen im Stack sollen im Rahmen des ZeuS II-Projekts sowohl anoden- als auch kathodenseitig poröse, metallische Strukturen auf Basis von Crofer22APU-Faservliesen (GKN, Radevormwald) und -Gestricken (Rhodius, Weißenburg) zum Einsatz kommen. Die Anforderungen, die dabei an diese Kontaktierungselemente gestellt werden sind immens. Auf Grund ihrer porösen Struktur sind diese gerade in der sauerstoffhaltigen Luftatmosphäre der Kathode starken Korrosionsprozessen unterworfen. Damit einhergehend stellen sich Alterungserscheinungen ein, die die ohmschen Zellverluste signifikant beeinflussen können. Hierzu zählen insbesondere:

- Zeitabhängiges Oxidschichtwachstum, Bildung elektrisch isolierender Oxidphasen Durchbruchoxidation, komplette Zerstörung der Struktur durch interne Oxidation
- Unkontrolliertes Absetzverhalten -> Verdichtung der Struktur -> Abnahme der Duktilität
- Oxidation bzw. Fremdphasenbildung, z.B. an der Schnittstelle Kontaktmaterial/Interkonnektor

Um diese Effekte zu separieren und ausreichend Kenntnisse über das Verhalten der duktilen Kontaktierungselemente während des Stack-Betriebs zu erhalten, wurden am DLR in situ-Korrosionsstudien mit Hilfe der 4-Punkt-Kontaktwiderstandsmessung durchgeführt. Die Nachuntersuchungen der gemessenen Proben wurden mit den üblichen werkstoffanalytischen Methoden, wie z.B. der Metallographie, der Energiedispersiven Röntgenmikroanalyse (EDX) sowie der Röntgenbeugungsanalyse (XRD), durchgeführt. Im vorliegenden Berichtszeitraum wurden dabei in erster Linie Crofer22APU-Faservliese des Projektpartners GKN betrachtet. Gestrickstrukturen des Partners Rhodius liegen dem DLR noch nicht vor.

AP 4320_1 Kontaktwiderstände in Abhängigkeit des Verpressungsgrades

Experimentelles

Das Absetzverhalten der porösen Kontaktelemente im Stackbetrieb kann zusammen mit der Fremdphasenbildung (Oxidation, Zwischenphasen usw.) entscheidenden Einfluss auf den flächenspezifischen Widerstand (ASR) haben. Um diesen Zusammenhang herauszustellen wurden Faservliese des ZeuS-Partners GKN mit zwei unterschiedlichen Spezifikationen untersucht (Tabelle 4320-1).

Tabelle 4320-1: Spezifikationen der untersuchten GKN-Faservliese

Crofer22APU-Faservlies	Spezifikation 1	Spezifikation 2
Flächengewicht / [g/cm^2]	15-16	16-18
Faserstärke / [μm]	150-200	150-200
Faserlänge / [mm]	3-4	3-4
Vliesdicke / [μm] (Standard)	250	250
Vliesdicke nach Verpressung / [μm] Verpressungsgrad / [%]	Standard, 150, 80 0, 40, 70	Standard, 150, 80 0, 40, 70

Die beiden Vliesvarianten unterscheiden sich dabei lediglich in ihrem Flächengewicht. Für die in situ-Kontaktwiderstandsmessungen unter Luft-Atmosphäre wurden bei beiden Varianten 1 cm^2 große Proben verwendet, bei denen unterschiedliche Verpressungsgrade gemäß Tabelle 1 eingestellt wurden, um so das Absetzungsverhalten während einer Flächenbelastung im Stackbetrieb zu simulieren. Im Kontaktwiderstandsmessstand (Abb. 4320-1) des DLR können bis zu vier Proben gleichzeitig sowohl hinsichtlich ihrer flächenspezifischen Kontaktwiderstände als auch ihres Korrosionsverhaltens in SOFC-relevanten Atmosphären charakterisiert werden.

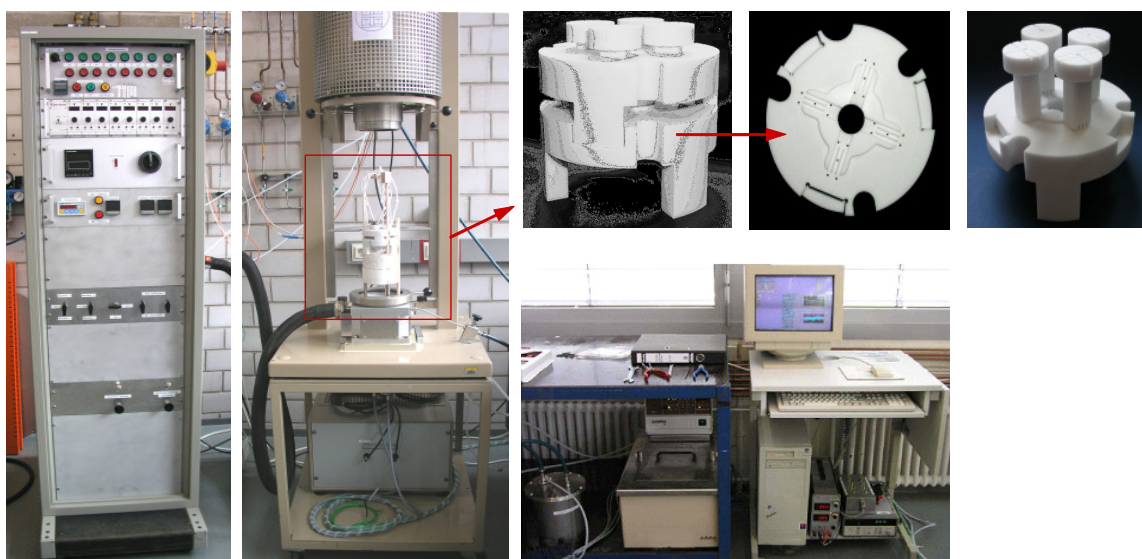


Abb. 4320-1: Kontaktwiderstandsmessstand (DLR4) zur in-situ Bestimmung von flächenspezifischen Kontaktwiderständen und Korrosionsstudien an SOFC-Komponenten.

Um insbesondere oxidative Einflüsse in Abhängigkeit der Zeit untersuchen zu können, wurden die Proben zuvor in Aceton im Ultraschallbad gereinigt und bei 850°C in Ar-5\%H_2 -Atmosphäre für 50 h voroxidiert. Die Aufheizphase bei der Messung selbst betrug ca. 3 h. Nach weiteren 12 h wurde eine ausreichende Stabilität (stationärer Zustand) der gemessenen Widerstände erzielt. Die reine Messzeit betrug ca. 150 h (Start: bei +15 h) bei 800°C in Luftatmosphäre (synthetische Luft, dynamisch, 0,2 SlpM). Die Gewichtsbelastung der Einzelproben betrug $200 \text{ mg}/\text{cm}^2$.

Ergebnisse

Abb. 4320-2 zeigt die Abhängigkeit des flächenspezifischen Widerstands (ASR) vom Verpressungsgrad und der Messdauer (Abb. 4320-2, links) sowie die Abhängigkeit des ASR vom Verpressungsgrad und der Temperatur (Abb. 4320-2, rechts). Dargestellt sind hier exemplarisch Messungen mit Vliesen der Spezifikation 2, da sich im messtechnischen Vergleich kein signifikanter Unterschied im ASR zwischen den beiden Vliesvarianten zeigte. Auffallend ist dagegen jedoch eine starke Abhängigkeit des ASR vom Verpressungsgrad, insbesondere zu Beginn der Messung (Abb. 4320-2, links).

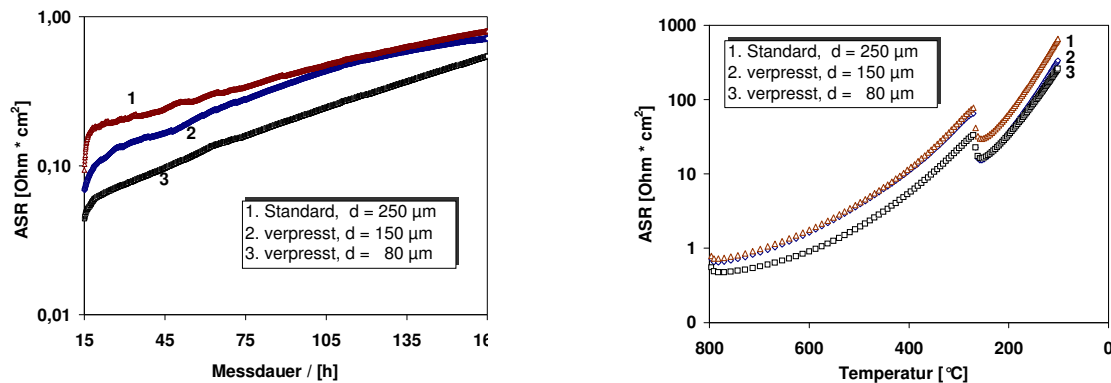


Abb. 4320-2: Flächenspezifische Widerstände (ASR) des GKN-Faservlieses in Abhängigkeit des Verpressungsgrades (1-3) und der Messdauer (Diagramm, links) sowie des Verpressungsgrades (1-3) und der Temperatur (Diagramm, rechts)

Während das unverpresste Standardvlies mit einer Dicke d von $250\ \mu\text{m}$ bei einer Messzeit von $30\ \text{h}$ einen ASR von ca. $0,2\ \text{Ohm}\cdot\text{cm}^2$ aufweist, zeigen die verpressten Kontaktierungselemente einen ASR von $0,12\ \text{Ohm}\cdot\text{cm}^2$ (Vlies 2, $d = 150\ \mu\text{m}$) und einen ASR von $0,08\ \text{Ohm}\cdot\text{cm}^2$ (Vlies 3, $d = 80\ \mu\text{m}$). Die Abnahme des ASR mit Zunahme des Verpressungsgrads ist signifikant. Mit zunehmender Messdauer scheint sich diese anfänglich starke Abhängigkeit jedoch auszugleichen. Sämtliche ASR-Werte nehmen während der 150-stündigen Messdauer stark zu. Am Ende der Messperiode weisen die unterschiedlich verpressten Proben folgende ASR-Werte auf: Vlies 1: $\text{ASR} = 0,8\ \text{Ohm}\cdot\text{cm}^2$, Vlies 2: $\text{ASR} = 0,7\ \text{Ohm}\cdot\text{cm}^2$ und Vlies 3: $\text{ASR} = 0,5\ \text{Ohm}\cdot\text{cm}^2$.

Die anfänglich starke Abhängigkeit des ASR vom Verpressungsgrad lässt sich dadurch begründen, dass mit zunehmender Verpressung des Vlieses und durch die hohen Temperaturen verstärkt interne (Sinter-)Kontaktstellen ausgebildet werden, die eine höhere Stromdichte ermöglichen und somit eine Abnahme des ASR bewirken. Durch zunehmende Oxidation während der 150-stündigen Messdauer können solche Kontaktstellen durch Oxidphasen jedoch wieder zerstört werden. Als Folge nimmt der ASR verstärkt zu und der Leitfähigkeitsmechanismus des Kontaktmaterials hängt zunehmend von den elektrischen Leitungseigenschaften des gebildeten Oxids ab. Ein Indiz hierfür lässt sich darin erkennen, dass nach der 150-stündigen Messung die ASR-Kurven konvergierend dem ASR-Wert von $1\ \text{Ohm}\cdot\text{cm}^2$ zustreben (vgl. Abb. 4320-2, links). Die ansteigende Kurvencharakteristik ergibt sich dabei aus der Charakteristik des Oxidwachstums (hier: parabolisches Wachstum nach Wagner). Mit zunehmender Oxidschichtdicke nimmt der ASR ebenfalls zu.

Ein weiteres Indiz für den signifikanten Einfluss der gebildeten Oxidphase auf den ASR lässt sich in Abb. 4320-2, rechts, erkennen. Die Kurven wurden als Abkühlcharakteristik direkt im Anschluss der 150 h Messungen aufgezeichnet und zeigen die prinzipielle Abhängigkeit des ASR vom Verpressungsgrad und der Temperatur. Der ASR nimmt bei Abkühlung auf Raumtemperatur von ca. 0,5-0,8 Ohm·cm² um etwa drei Zehnerpotenzen auf nahezu 700-800 Ohm·cm² zu. Dieses Verhalten ist charakteristisch für einen Leitfähigkeitsmechanismus einer halbleiterähnlichen Oxidphase, wie beispielsweise Cr₂O₃ bzw. (Cr, Mn)₃O₄ (beides p-Leiter). Die Ladungsträger und somit auch die Leitfähigkeit werden hier über den Prozess der thermischen Aktivierung bestimmt. Im Gegensatz dazu, würde sich eine rein metallische Leitung, z.B. die eines Kontaktvlieses ohne nennenswerte Oxidation der Kontaktstellen, in ihrer Kurvencharakteristik gegenläufig verhalten, d.h. der ASR würde mit sinkender Temperatur abnehmen.

In Abb. 4320-2, rechts, fällt weiterhin auf, dass bei einer Temperatur von ca. 260°C bei allen drei Kurven ein starker Knick bzw. eine Versetzung des weiteren Kurvenverlaufs zu beobachten ist. Eine genaue Deutung der Ursache dieses Verhaltens kann derzeit noch nicht gegeben werden. Auszuschließen sind jedoch temperatur bedingte Phasenänderungen, die z.B. magnetischer Art (Curie-Punkt der ferromagnetischen Fe-Basis-Legierung) oder struktureller Art (Gefügeumwandlung der Oxidphase) sein können, da die Kurven hierfür einen zu gleichmäßigen Verlauf aufzeigen. Da die Temperatur, bei der dieses Phänomen auftritt nicht im SOFC-relevanten Temperaturbereich liegt, wird der Klärung dieses Sachverhalts keine weitere Bedeutung beigemessen.

AP 4320_2 Nachuntersuchung und Oxidationsverhalten in Luft bei 800°C

Abb. 4320-3 zeigt exemplarisch einen metallographischen Querschliff eines GKN-Faservlieses (Spezifikation 2, Verpressungsgrad 3) nach 150-stündiger Kontaktwiderstandsmessung. Wie oben bereits diskutiert, hat sich um die Fasern und zwischen einzelnen Kontaktstellen eine poröse und heterogene Oxidphase gebildet. Das Gefüge selbst ist durch den hohen Verpressungsgrad stark verdichtet. Teilweise sind Poren bereits zuoxidiert.

Um die Oxidphasen zu analysieren, wurden EDX-Linescans an 2000-fach vergrößerten Ausschnitten durchgeführt. Dabei konnten partiell sowohl (Cr, Mn)₃O₄-Spinellphasen als auch verstärkt reine Cr₂O₃-Phasen identifiziert werden. Abb. 4320-4 zeigt exemplarisch einen EDX-Linescan an einem Gefügeausschnitt einer sehr porösen Oxidstruktur auf den Crofer-Fasern.

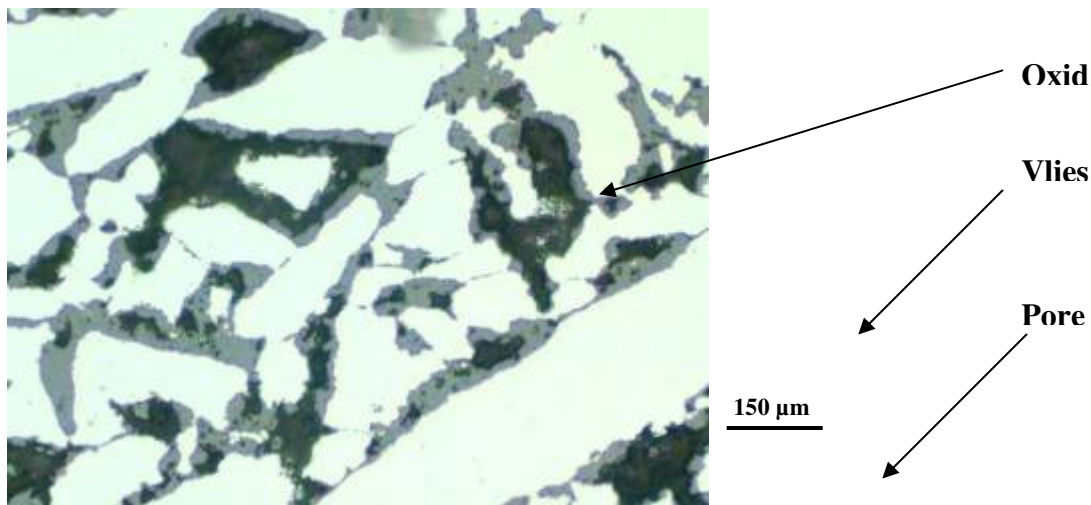


Abb. 4320-3: Metallographischer Querschliff (500-fach vergrößert) eines GKN-Faservlieses nach 150-stündiger Kontaktwiderstandsmessung bei 800°C unter dynamischer Luftatmosphäre

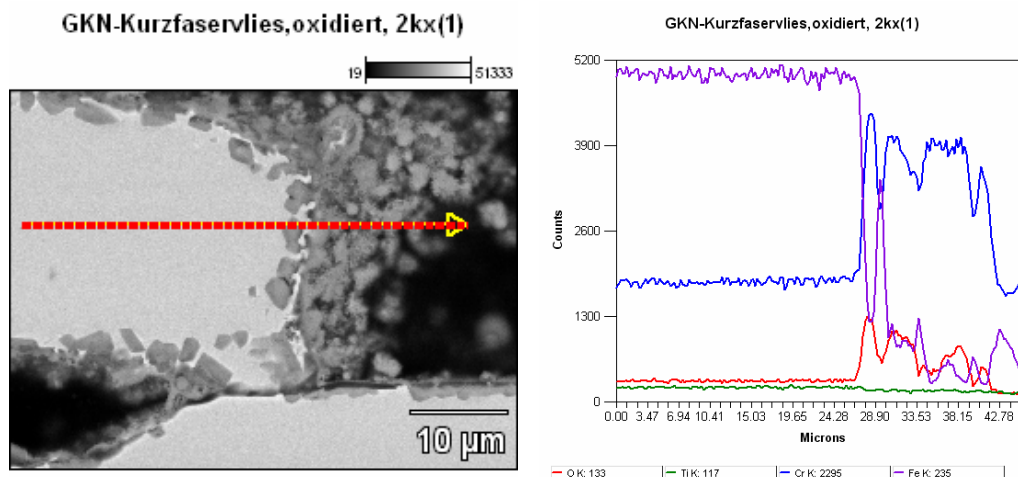


Abb. 4320-4: EDX-Linescan eines GKN-Faservlieses nach 150-stündiger Kontaktwiderstandsmessung bei 800°C unter dynamischer Luftatmosphäre

Der Element-Scan führt von der Crofer-Faser in Pfeilrichtung nach außen über die poröse Oxidphase. Bei $x = 28,5 \mu\text{m}$ zeigt sich die Phasengrenze zwischen Metall und Oxid (Abb. 4320-4, rechts), bei der die Fe-Intensität stark abfällt und die Cr- als auch die O-Intensitäten ansteigen. Die poröse Oxidstruktur besteht an dieser Stelle überwiegend aus Cr_2O_3 . Mn konnte hier nicht detektiert werden. Auffallend ist die sehr poröse Struktur des Oxids mit einer Schichtdicke von ca. $15 \mu\text{m}$, die auf eine bereits stattfindende Ablösung der Schicht zurückzuführen ist.

AP 4320 3 Zusammenfassung und Deutung der gewonnenen Erkenntnisse hinsichtlich eines Einsatzes der GKN-Kontaktvliese im Zellen- und Stackbetrieb

Leider konnten im vorliegenden Berichtszeitraum noch keine elektrochemischen Ergebnisse von mit GKN-Faservliesen kontaktierten ASC-Rundzellen gewonnen werden. Trotzdem kann an Hand der vorliegenden Erkenntnisse eine realistische Einschätzung für die Tauglichkeit der getesteten Vliese hinsichtlich ihres Einsatzes im Zellen- und Stackbetrieb dargelegt werden.

Die vorliegenden Untersuchungen haben gezeigt, dass eine Abhängigkeit des Verpressungsgrads und des ASR zwar existiert, aber nur anfänglich beobachtet werden kann. Nach 150-stündigem Betrieb wurde diese Abhängigkeit allerdings wesentlich geringer, sodass angenommen werden kann, dass nach längerer Messzeit auf Grund der zunehmenden Oxidphasenbildung kein Zusammenhang mehr zu beobachten ist. Der Widerstand aller drei Verpressungsgrade strebt nach dem 150-stündigen Messzyklus gegen $1 \text{ Ohm} \cdot \text{cm}^2$. Vergleicht man diesen Wert mit dem ASR des Elektrolyten bei Einzelzellmessungen ohne Kontaktelement, so ist dieser doppelt so hoch. Dies bedeutet für den Zellen- und Stackbetrieb, dass die hier untersuchten Vliesstrukturen beim Einsatz als Kathodenkontaktelemente theoretisch bereits nach ca. 200-stündiger Betriebszeit eine Verdreifachung der ohmschen Zellverluste verursachen können. Allerdings gilt hierbei zu beachten, dass ein Kontaktelement für den Einsatz im Stack an die Unterschale punktverschweißt wird und die Kathode der darunter liegenden Ebene i.d.R. durch eine Kathodenpaste zusätzlich kontaktiert wird, d.h. Kontaktwiderstände an den Schnittstellen Interkonnektor/Kontaktvlies und Kontaktvlies/Interkonnektor sind weitgehend vernachlässigbar. Genauere Untersuchungen, die diesen Sachverhalt klären sollen, sind geplant und werden in Kürze an kleinen ASC-Rundzellen durchgeführt.

Des Weiteren konnte gezeigt werden, dass die Crofer-Faservlies-Kontaktmaterialien trotz ihrer Faserstärke von 150-200 μm während der 150-stündigen Messung bei 800°C an Luft relativ stark oxidieren. Die Bildung einer homogenen $\text{Cr}_2\text{O}_3/(\text{Cr, Mn})_3\text{O}_4$ -Duplexschicht, wie sie bei Crofer-Interkonnektoren üblich und wünschenswert ist, konnte nicht beobachtet werden. Unter den hier dargestellten thermodynamischen Bedingungen bildet sich beim Vliesmaterial überwiegend Cr_2O_3 , das sehr porös, schlecht haftend und somit nicht schützend ist (geringe Passivierung). Für einen Zellen- und Stackbetrieb kann die „Nicht-Ausbildung“ einer dichten und schützenden $\text{Cr}_2\text{O}_3/(\text{Cr, Mn})_3\text{O}_4$ -Duplexschicht eine starke Abdampfung von Cr(VI)-Spezies und somit eine schnelle Kathodendegradation (Vergiftung) zur Folge haben. Auf Grund der porösen Vliesstruktur und der damit verbundenen hohen Oberfläche ist sogar anzunehmen, dass die Kathodenvergiftung, vergleichsweise zum dichten Interkonnektor, rascher erfolgt. Genauere Untersuchungen hierzu müssen allerdings noch durchgeführt werden.

Charakterisierung von Isolations- und Dichtungsmaterialien - Thermoschockprüfstand: Konzept, Umsetzung und technische Daten

Zur Belastung von Zellen und Komponenten unter schnellen thermischen Lastzyklen wurde am DLR Stuttgart ein Infrarot-Schnellheizofen mit folgenden Spezifika in Betrieb genommen:

- Individuelles Temperatur-Zeit-Profil und automatische Heizzyklen programmierbar
- Zusätzliche permanente Temperaturerfassung der Gasatmosphäre und kritischer Stellen über maximal acht Thermoelemente
- Variation der Gasatmosphäre möglich

- Rechnergestützte Steuerung und Messdatenerfassung über die USB-Schnittstelle mit graphischer Auswertung und Datenprotokollierung

Aufbau und Betrieb der Anlage sind in Abbildung 4320-5 dargestellt.

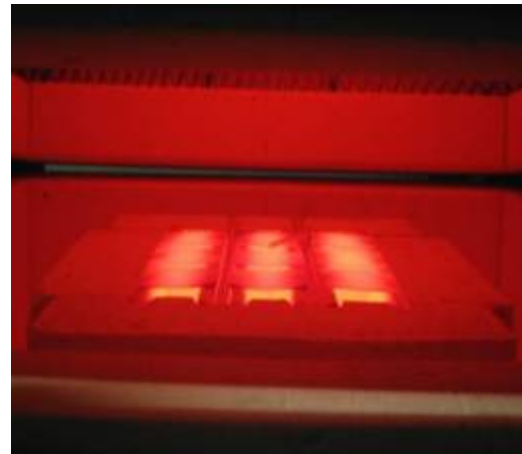
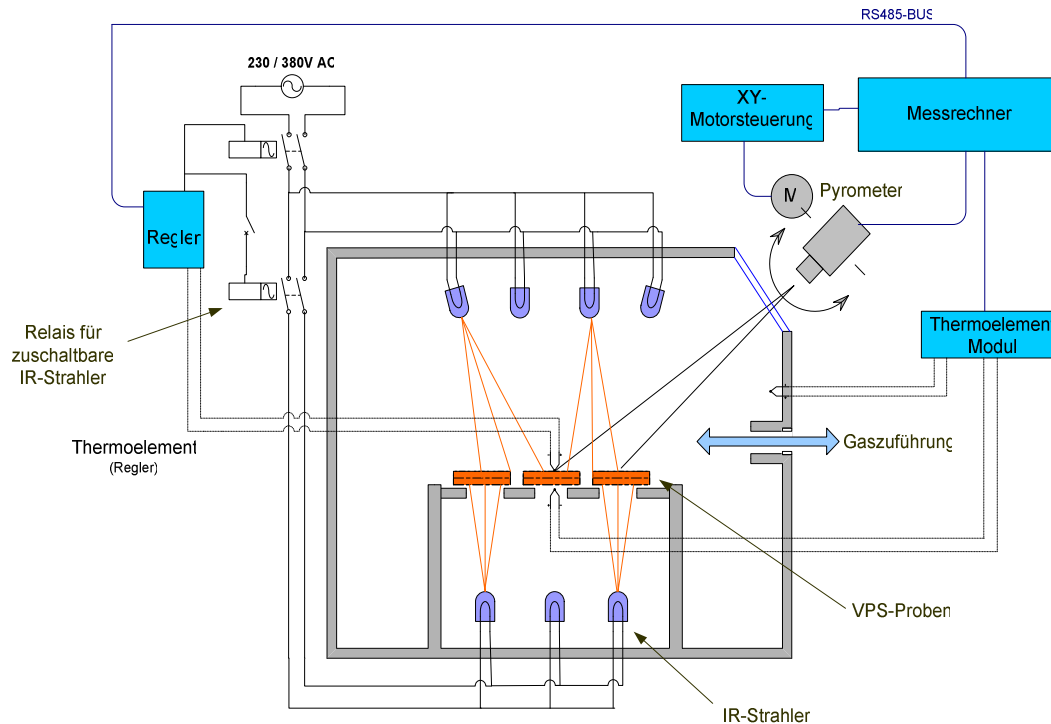


Abb. 4320-05: Schema und Betrieb des DLR Schnellheizofens.

Verbesserung des elektrischen Kontaktwiderstands im Stack

Der Kontaktwiderstand zwischen Kathode und Unterschale der darüber liegenden Zelle ist abhängig von:

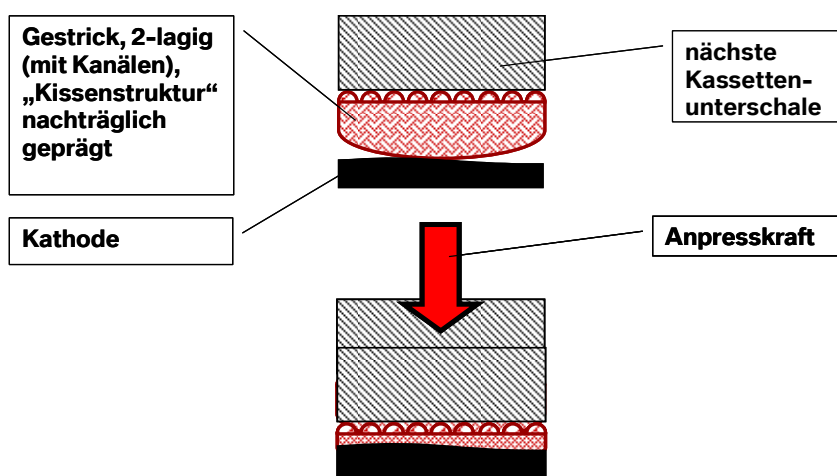
- der Fläche, über die tatsächlich Stromfluss stattfindet (tatsächliche Kontaktfläche),
- der Anpresskraft,
- der elektrischen Leitfähigkeit der verwendeten Werkstoffkombination und
- der thermochemischen Beständigkeit der Werkstoffe.

Der Kontaktwiderstand kann also durch

- Vergrößerung der tatsächlichen Kontaktfläche,
- Erhöhung der Anpresskraft und
- geeigneter Materialauswahl

positiv beeinflusst werden.

Zur Bestimmung der kathodenseitigen elektrischen Kontaktwiderstände wurden eine Reihe von temperaturabhängigen Messungen mit folgendem Messaufbau an 1cm² großen Proben durchgeführt. Dabei wurde speziell die Eignung von CroFer-Gestricken der Fa. RHODIUS in Kombination mit keramischen Kontaktpasten untersucht (Compound-Kontaktierung). Dabei soll die Gestrückstruktur großflächige Unebenheiten der Bipolarkassetten ausgleichen und die pastöse Komponente sich an die Rauigkeit der Kathodenoberfläche (Abb. 4320-07) anpassen und gleichzeitig die CroFer-Drähte des Gestricks umschließen (Abb. 4320-08).



Die Höhenunterschiede in der Oberflächenkontur werden durch die Kissenstruktur der „Compound-Kontaktierung“ aufgenommen

Abb. 4320-06: Schema der Kathodenkontaktierung mittels Materialverbund.

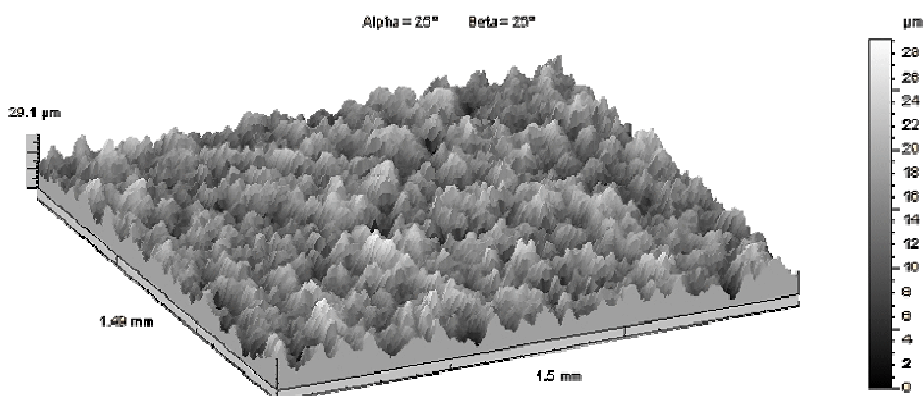
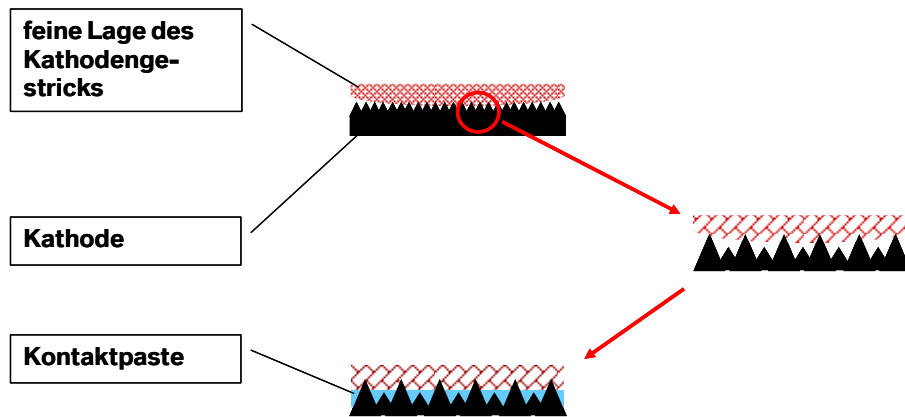


Abb. 4320-07: Oberflächenrauigkeit einer plasmagespritzten Kathode



Die Rauigkeit der Kathodenoberfläche wird durch eine keramische Kontaktpaste ausgeglichen

⇒ Erhöhung der aktiven Kontaktfläche

Abb. 4320-08: Funktionsprinzip der Compound-Kontaktierung

Die Abhängigkeit der flächenspezifischen Kontaktwiderstände verschiedener Compound-Strukturen von Temperatur, Messdauer und Anpressgewicht sind in den folgenden Abbildungen drei dargestellt.

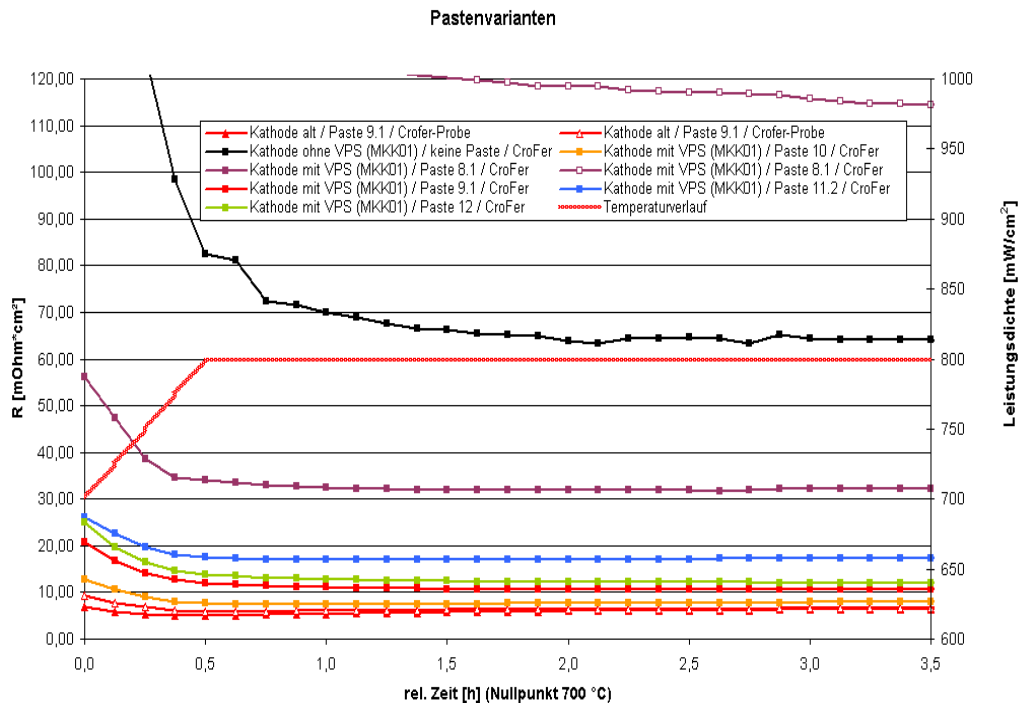


Abb. 4320-09: Spezifischer Widerstand vs Messzeit, T>700°C

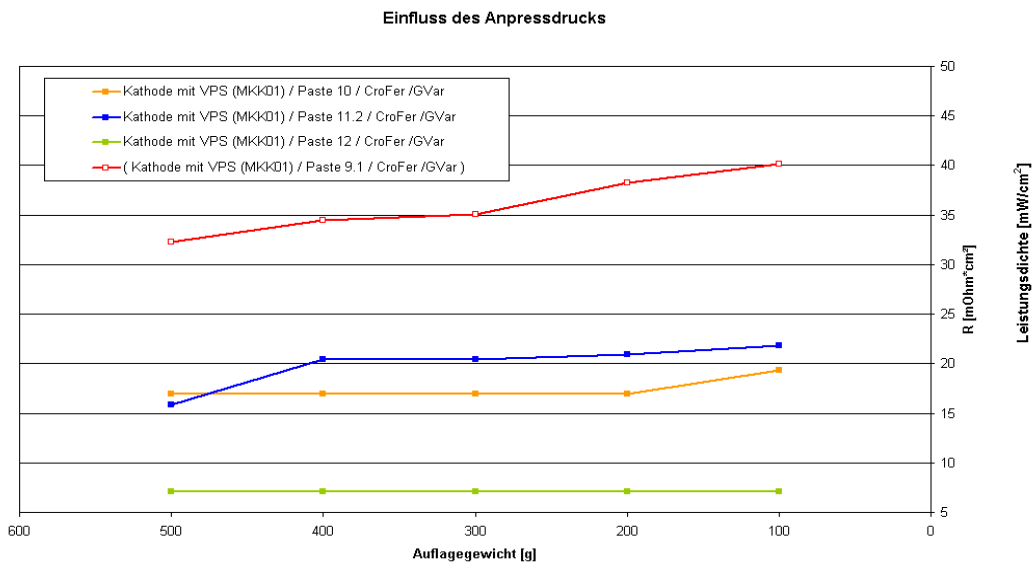


Abb. 4320-10: Spezifischer Widerstand vs Anpressgewicht

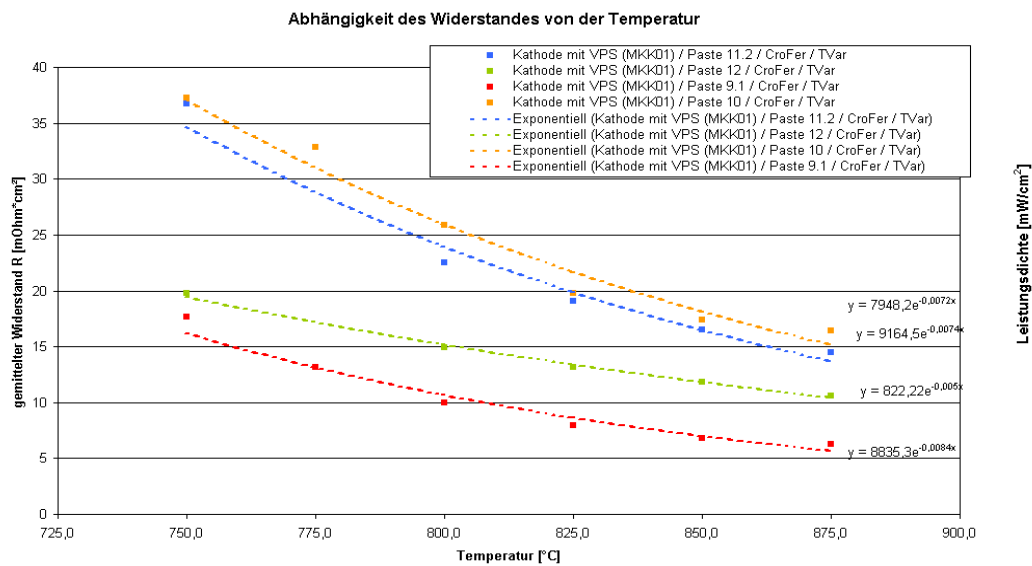


Abb. 4320-11: Spezifischer Widerstand vs Temperatur

Abbildung 4320-12 zeigt die Halbierung des flächenspezifischen Kontaktwiderstands bei 800°C durch Einsatz eines Kontaktierungsgestrics. In Abbildung 4320-13 sind die Unterschiede der Kontaktwiderstände verschiedener Pastenmodifikationen aufgeführt. Wie man sieht, ist durch den Einsatz und die richtige Auswahl des Pastenmaterial in Kombination mit Kontaktgestriken ein Absenken des Kontaktwiderstands um den Faktor 10 möglich.

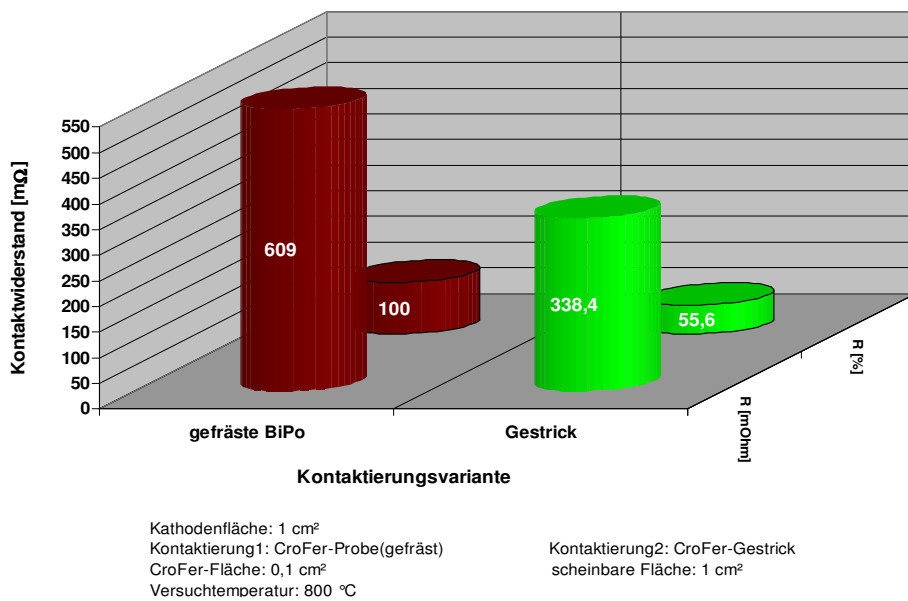


Abb. 4320-12: Spezifischer Widerstand der Kathoden-Kontaktierung mit und ohne CroFer-Gestrick

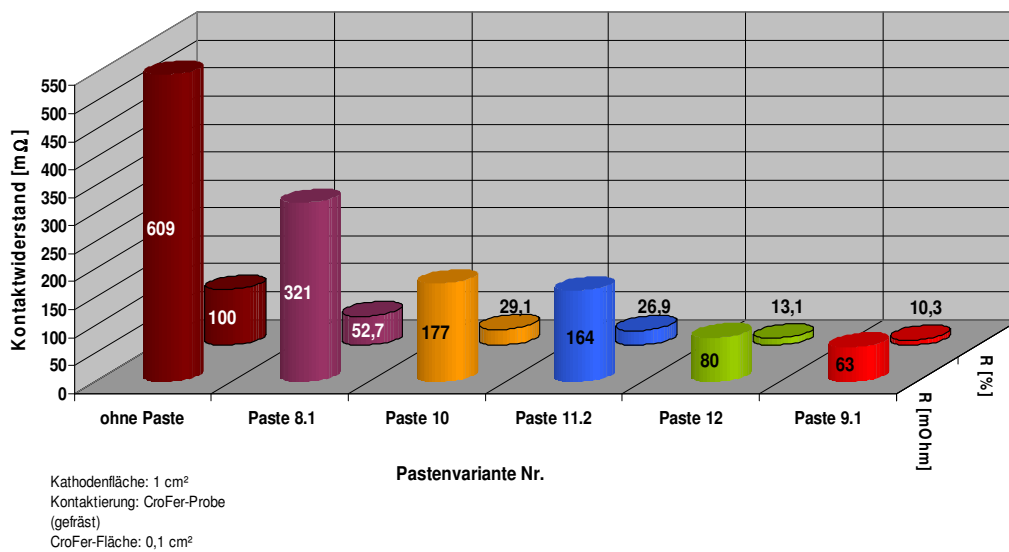


Abb. 4320-13: Spezifischer Widerstand verschiedener Kontaktpastenvarianten

Die Verformbarkeit des Kontaktgestricks ist allerdings nur in begrenztem Umfang (ca. 0,2mm) in der Lage Unebenheiten (z.B. durch thermischen Verzug) der Bipolarkassetten auszugleichen. Messungen der Oberflächentopografie von CP-Kassetten nach der Herstellung (Abb. 4320-14) und nach dem betrieb (Abb. 4320-15) ergaben jedoch, dass die Oberflächenverformungen wesentlich größer sind (min. 0,56 mm) und nicht mehr vollflächig durch eine Compound-Kontaktierung ausgeglichen werden können. Aus diesem Grund wurde von BMW eine Software entwickelt, die Oberflächentopografien der CP-Bauteile derart auswertet, dass die in einem Stack zu verbauenden Kassetten in für die Kontaktierung optimaler Reihenfolge gestapelt werden.

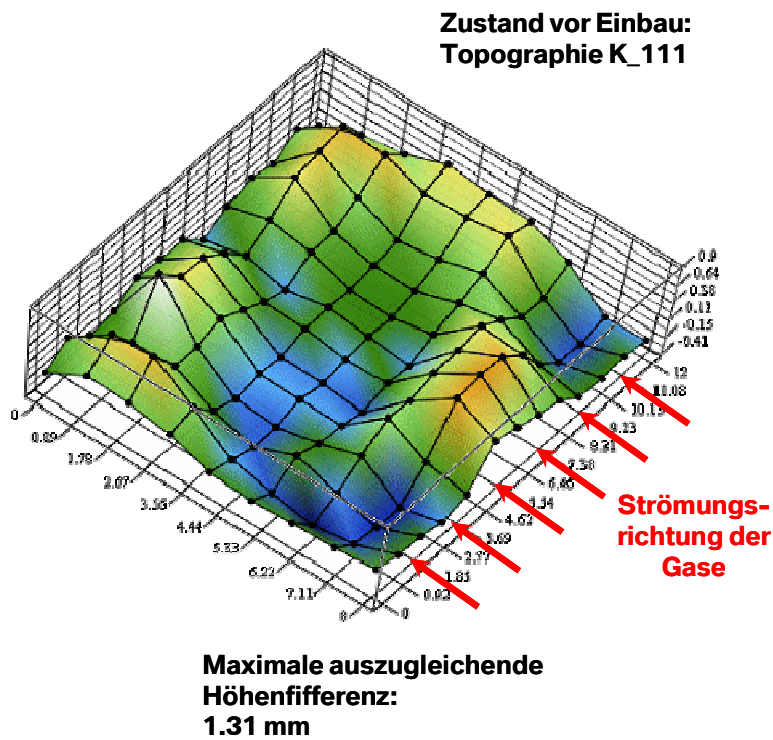


Abb. 4320-14: Oberflächentopografie einer CP-Kassette nach Herstellung

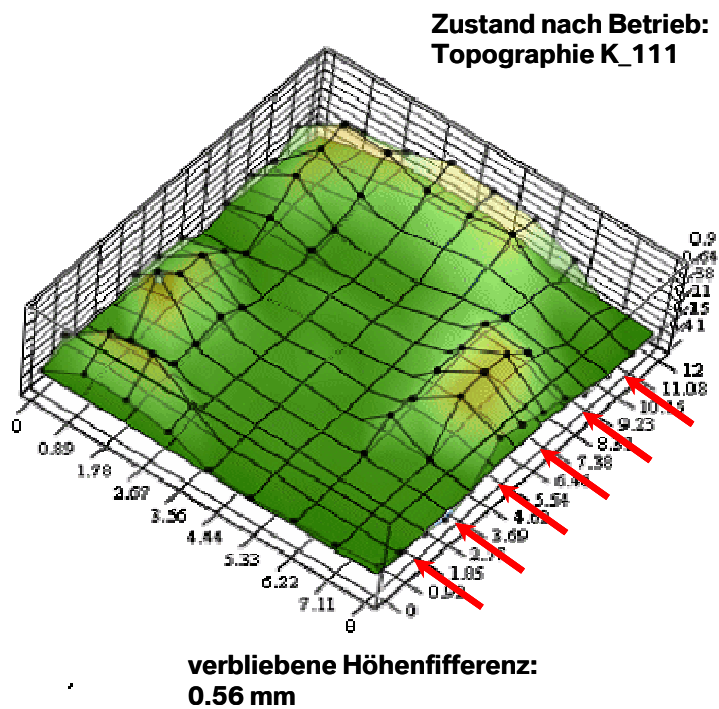


Abb. 4320-15: Oberflächentopografie einer CP-Kassette nach Betrieb

Für die anodenseitige elektrische Kontaktierung der Zelle sind vor allem zwei Einflussgrößen ausschlaggebend: Die Wellenstruktur des Unterschalenblechs und die Anbindung des Nickel-Kontaktnetzes an der Unterschale, z.B. mittels Laser- oder Kondensator-Entladungsschweißen.

Für die Auslegung der Wellenstruktur der Unterschale wurden folgende Annahmen zu Grunde gelegt:

- Annahmen für die Berechnung
- Temperatur = 800°C
- Kontakt-/Stegbreite ≈ 0.4 mm (Autopsie)
- Dicke der Anode = 1000 μm
- Dicke des Elektrolyten = 10 μm
- Dicke der Kathode = 50 μm
- Leitfähigkeit der Anode = 335 S/cm
- Leitfähigkeit d. Elektrolyten = 0.023 S/cm
- Leitfähigkeit der Kathode = 60 S/cm
- Leitfähigkeit CroFer-Blech = 8700 S/cm
- ASR $\approx 0.37 \Omega\text{cm}^2$
- Zielbereich \Rightarrow ASR $\leq 0.5 \Omega\text{cm}^2$

Wie man Abbildung 4320-16 entnehmen kann, erfüllen die CS-Kassetten (die diesbezüglich kritischer ausgelegt sind als die CP-Kassetten) die gestellten Anforderungen.

ASR als Funktion des Kontaktabstands

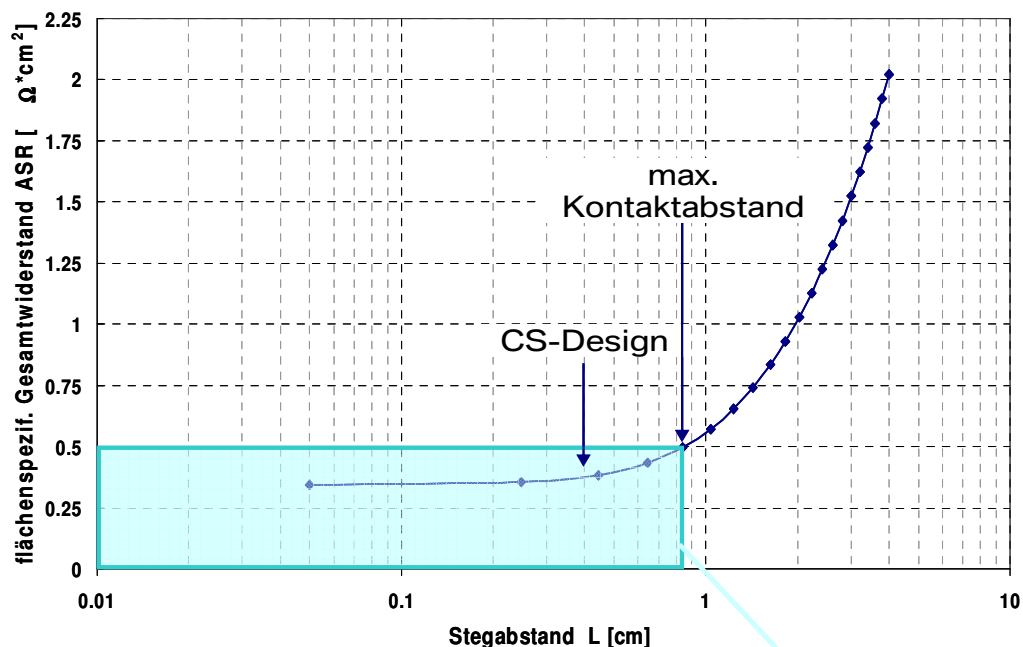


Abb. 4320-16: Flächenspezifischer anodenseitiger Kontaktwiderstand vs Stegabstand der Unterschalenwelle

Kondensatorentladungsschweißen von Ni-Netzen auf Interkonnektoren aus Crofer22APU im CS-Design

Kondensatorentladungsschweißen eines SOFC-Kontaktiererelements

Nach aktuellem Entwicklungsstand wird die anodenseitige Kontaktierung von Hochtemperaturbrennstoffzellen (SOFC's) zum Interkonnektor meist durch Ni-Netze realisiert. Aus Montagegründen aber auch im Hinblick auf eine gute elektrische Kontaktierung, werden diese Ni-Netze durch Schweißen mit dem Interkonnektor verbunden. Am FZJ geschieht diese Fixierung mittels Punktschweißen. Die Anzahl der Schweißpunkte wurde stets so gewählt, dass eine sichere Montage gewährleistet ist. Werden feine Ni-Netze verwendet, ist eine kleinere Anzahl ausreichend, da diese beim Fügen flexibler sind. Bei den aktuell verfolgten Stackdesigns werden daher folgende Kontaktierungen (Tabelle 4320-2) vorgenommen:

Tabelle 4320-2 Verwendete Kontaktiervarianten beim Stackbau

	Drahtstärke	Maschenweite	Hersteller	Informationen
F-Design	0,6 mm	2 mm	TEDRA Dahmen GmbH, Wassenberg	Ca. 105 Schweißpunkte pro 10x10er Zelle
CS-Design	0,125 mm	0,4 mm	Kufferath, Düren	11 oder 42 Schweißpunkte für CS-Zelle

Ziel dieser Untersuchung war es, eine vollflächige Schweißung für diesen Verbund zu qualifizieren. Dies könnte zum einen manuelle Arbeitsschritte einsparen, zum anderen kann eine gute mechanische und elektrische Anbindung erwartet werden. Die Versuche zur flächigen Schweißung erfolgten am 24.05.05 mittels Kondensatorentladungsschweißen (KE-Schweißen) bei der Fa. Conntronic, Welden. Die Versuche wurden über die BMW AG (Helmut Korthals) eingespeist.

Durchführung der Schweißversuche

SOFC-Komponenten

Für die ersten Versuche wurden Interkonnektoren aus dem aktuellen CS-Design ausgewählt. Es kamen sowohl Interkonnektoren mit Wellenprägung als auch glatte Wannensbleche zum Einsatz.

Als Anodenkontaktelemente wurden zwei Ni-Netz Varianten untersucht, die je nach Konstruktion beim Stackbau zum Einsatz kommen (Tabelle 4320-2). Nachfolgend werden diese Varianten vereinfacht als feines bzw. grobes Ni-Netz bezeichnet. Neben den Versuchen, diese Netze auf die Interkonnektoren zu schweißen, wurde auch getestet, inwieweit sich grobe und feine Netze verschweißen lassen. Dies ist interessant, um flexible Höhenanpassungen der Kontaktierung vornehmen zu können.

S

Schweißapparat

Die Schweißapparat besteht aus zwei Cu-Elektroden, die mit variablem Druck auf das Bauteil gepresst werden können. Für die Tests wurden planare Elektroden eingesetzt. Die untere Platte, die sich unter dem Interkonnektor befand, entsprach mit $75 \times 139 \text{ mm}^2$ der Wellenprofilfläche. Die obere Elektrode maß nur $30 \times 75 \text{ mm}^2$, da die Schweißenergie der Laboranlage für größere Flächen nicht ausreichend ist. Daraus ergibt sich für das CS-Kassettendesign die Notwendigkeit, die Fixierung der Ni-Netze in mehreren Schweißhüben durchzuführen. Mit großtechnischen Anlagen sollte eine Schweißbarkeit des CS-Kassettendesigns in einem Hub möglich sein.

Im Falle einer Umsetzung dieses Verfahrens im Stackbau, empfiehlt die Fa. Conntronic die Fertigung einer Cu-Elektrode, die das Wellenprofil als Negativ abbildet. Dies soll einen gleichmäßigen Stromfluss über den Interkonnektor ermöglichen und die Prozesssicherheit gewährleisten. Generell sollte die Kontaktfläche Elektrode-Bauteil verglichen mit den Schweißpunkten möglichst groß und die Strompfade durch die Bauteile möglichst kurz sein.

Parameter

Mit allen Bauteilpaarungen wurden mehrere Parametervariationen getestet. Dabei wurden Leistung und Anpresskraft der Elektroden variiert. In Tabelle 4320-3 sind alle Schweißproben mit bereits optimierten Parametern (Vorversuche mit G-Design-Kassetten, KE-Schweißkampagne vom 28.04.2005) tabellarisch aufgeführt.

Tabelle 4320-3 Übersicht der Schweißversuche mit optimierten Parametern. P_s : Schweißdruck; F_s : Schweißkraft; U_{lad} : Ladespannung; W_s : Schweißenergie; N: Anzahl der Schweißhübe

Probe	Interkonnektor	Ni-Netz	Schweißparameter
CS-W-71 CS-W-72	Unterschale mit Welle	2 feine Ni-Netze	$P_s = 4,0 \text{ bar}$ $F_s = 10,2 \text{ kN}$ $U_{\text{lad}} = 2400 \text{ V}$ $W_s = 6912 \text{ J}$ $N = 5$
CS-W-73 CS-W-74	Unterschale mit Welle	Ein feines Ni-Netz	$P_s = 4,0 \text{ bar}$ $F_s = 10,2 \text{ kN}$ $U_{\text{lad}} = 2400 \text{ V}$ $W_s = 6912 \text{ J}$ $N = 5$
CS-W-211 CS-W-212 CS-W-213 CS-W-214	Unterschale, eben	Ein grobes Ni-Netz	$P_s = 6,0 \text{ bar}$ $F_s = 15,3 \text{ kN}$ $U_{\text{lad}} = 2400 \text{ V}$ $W_s = 6912 \text{ J}$ $N = 5$
Feines- grob- Ni- Netz		Ein grobes und ein feines Ni-Netz	$P_s = 4,0 \text{ bar}$ $F_s = 10,2 \text{ kN}$ $U_{\text{lad}} = 2000 \text{ V}$ $W_s = 4800 \text{ J}$ $N = 1$

Ergebnisse der Schweißversuche

Makroskopische Beobachtungen

Bereits nach dem Schweißvorgang können einige wichtige Beobachtungen gemacht werden. So kam es beim Verschweißen von Unterschalen ohne Wellenstruktur mit den groben Netzen (CS-W-211 bis 214) zu einem Verzug der Bauteile über die Diagonale (Abb. 4320-17). Dazu ist zu sagen, dass die Unterschalen im Ausgangszustand eben waren, die Ni-Netze jedoch gekrümmt vorlagen. Versuche, die Krümmung der Ni-Netze durch Biegen zu beseitigen und anschließend an die Unterschale zu schweißen, brachten keine Verringerung des Verzugs. Letztlich ist noch nicht eindeutig geklärt, ob Spannungen in einer der Komponenten diesen Verzug hervorrufen.



Abb. 4320-17: Vergleich einer ebenen Unterschale ohne Wellenstruktur (CS-W-249) mit einer Unterschale, die mit einem groben Ni-Netz verschweißt wurde (CS-W-213). Nach dem KE-Schweißen ist das Bauteil über die Diagonale verzogen.

Auch bei den Unterschalen mit Wellenstruktur, die mit den feinen Ni-Netzen verschweißt worden sind (CS-W-71 bis 74), ist eine Krümmung zu beobachten (Abb. 4320-18). Allerdings waren diese Unterschalen im Ausgangszustand bereits gekrümmt.



Abb. 4320-18: Unterschale mit Wellenstruktur, die mit einem feinen Ni-Netz verschweißt wurde (CS-W-73). Das Bauteil ist über die Diagonale verzogen.

Kontaktierung

Für eine gute elektrische Kontaktierung und ausreichende mechanische Belastbarkeit ist es wünschenswert, dass möglichst viele Knotenpunkte des Ni-Netzes am Interkonnektor angebunden sind. Bei den groben Ni-Netzen auf den glatten Unterschalen ist offenbar jeder Knotenpunkt mit dem Interkonnektor verschweißt. Dies zeigt sich bereits daran, dass auf der Rückseite der Unterschale jeder Kontaktpunkt abgebildet ist.



Abb. 4320-19 Rückseite der Unterschale CS-W-213. Die Abdrücke des angeschweißten Ni-Netzes sind deutlich sichtbar. Jede Masche hat angebunden.

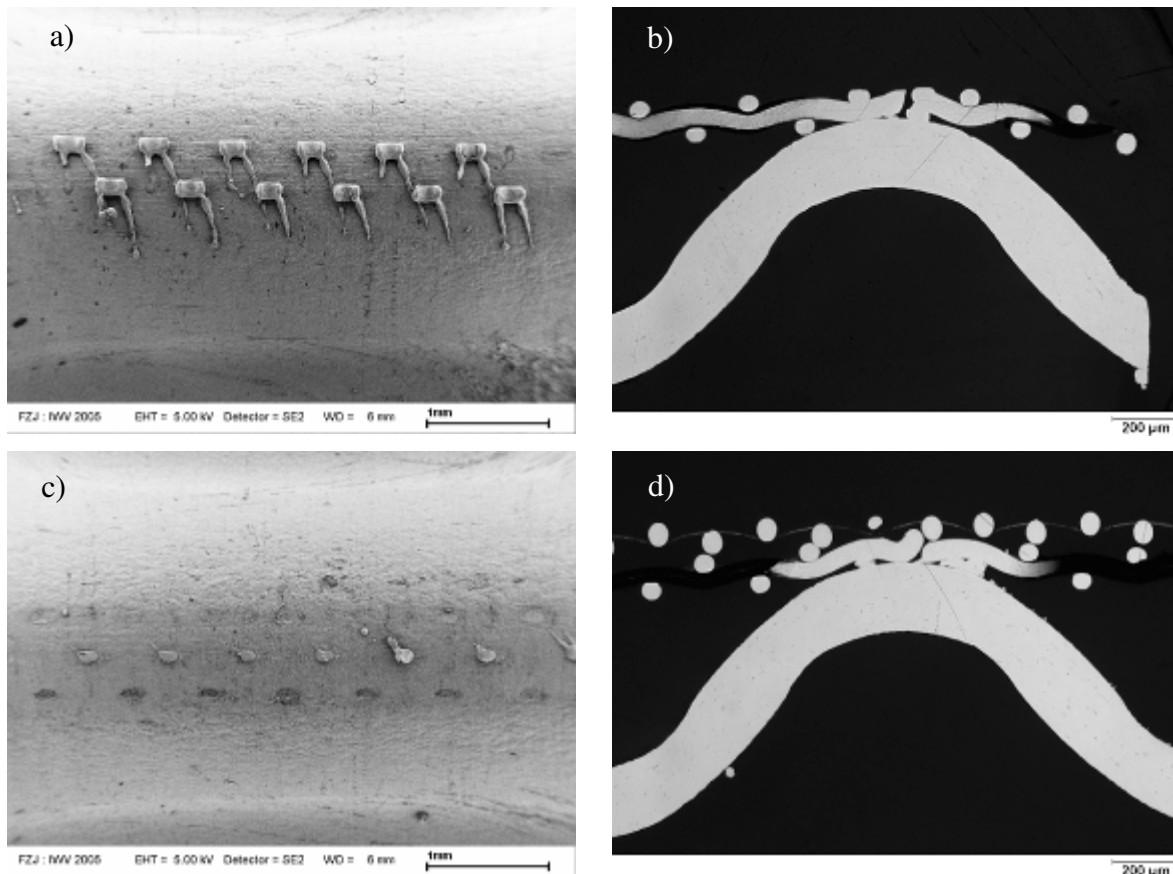


Abb. 4320-20 Kontaktpunkte feiner Ni-Netze auf der Welle von CS-Design Unterschalen nach Abrissversuchen und im Querschliff. a) CS-W-73, Ni-Netz einlagig nach Abrissversuch, b) CS-W-73, Ni-Netz einlagig im Querschliff, c) CS-W-72, Ni-Netz zweilagig nach Abrissversuch, d) CS-W-72, Ni-Netz zweilagig im Querschliff.

Die Schweißpunkte feiner Ni-Netze auf Interkonnektoren mit Wellenstruktur wurden nach Abrissversuchen und im Querschliff dokumentiert (Abb. 4320-20). Auch bei diesen Proben scheint nahezu jede Masche des Ni-Netzes mit dem Interkonnektor verbunden gewesen zu sein. Diese Verbindung ist stellenweise so fest, dass das Ni-Netz in sich gerissen ist, nicht die Kontaktstelle zum Crofer22APU (Abb. 4320-20a).

Neben der sehr festen und regelmäßigen Anbindung ist aber auch wichtig, dass die Ni-Netze nicht aufschmelzen. Dies ist umso kritischer je feiner die Netze sind. Feine Netze haben eine große Kontaktfläche zum Interkonnektor, was eine hohe Schweißenergie erfordert. Ihre Drahtstärke ist hingegen gering und so kann es zu einem Schmelzen der Drähte kommen. Bei der Anbindung der feinen Netze auf die Wellenstruktur kann dies bereichsweise beobachtet werden (Abb. 4320-21).

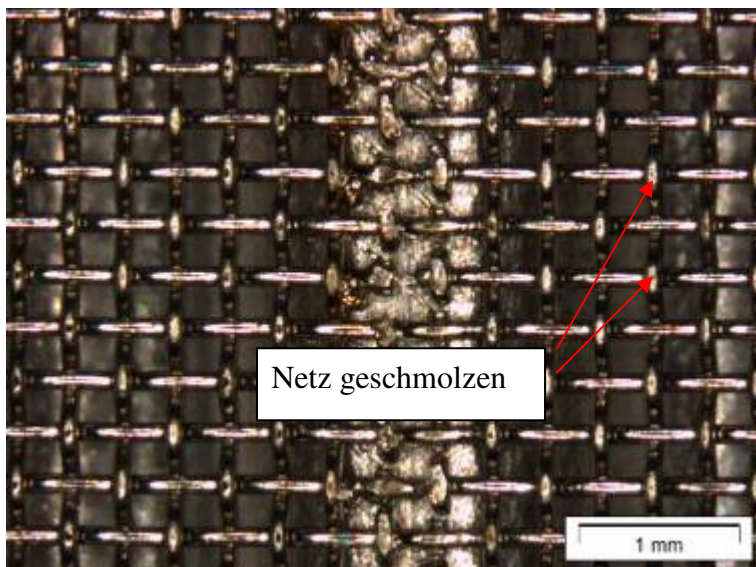


Abb. 4320-21 Partiiell aufgeschmolzenes, feines Ni-Netze auf einer Unterschale mit Wellenstruktur (CS-W-73).

Fazit

Insgesamt können die Versuche zum KE-Schweißen positiv bewertet werden. Beide Typen von Ni-Netzen ließen sich mit dem Verfahren auf Interkonnektoren schweißen. Die genannten Parameter scheinen auch weitestgehend geeignet.

Für die feinen Ni-Netze kann die Schweißenergie unter Umständen noch etwas reduziert werden, da die Anbindung sehr gut war, jedoch stellenweise bereits einige Drähte durchgebrannt waren. Im übrigen hat sich in weiteren Schweißkampagnen gezeigt, dass eine Verwendung noch feinerer Ni-Netze (Drahtdurchmesser 0,056 mm, Maschenweite 80 µm) schwierig ist. Aufgrund der zahlreichen Kontaktpunkte bzw. der großen Kontaktfläche, musste eine hohe Schweißenergie aufgewandt werden. Noch bevor eine Anbindung der Knotenpunkte erreicht werden konnte, kam es zu einem flächigen Aufschmelzen der Ni-Netze.

Als problematisch ist der Verzug nach dem Schweißen anzusehen. Lässt er sich nicht vermeiden, kann die Stackassemblierung sehr schwierig werden. Die genaue Ursache des Verzugs ist noch unklar. Zum einen könnten Spannungen in den Interkonnektoren oder Ni-Netzen für den Verzug verantwortlich sein. Zum anderen könnte der Verzug theoretisch aus den unterschied-

lichen thermischen Ausdehnungskoeffizienten (TEC) von Ni und Crofer22APU resultieren. Allerdings besteht ein Vorteil des KE-Schweißens gerade darin, Komponenten unterschiedlicher thermischer Ausdehnungskoeffizienten verzugfrei zu verbinden, da es nur zu einer geringen Erwärmung des Bauteils kommt. Eine weitere Ursache könnte die hohe Kraft sein, die auf die Netze ausgeübt wird. Falls die Netze unter dieser Last gedehnt werden, können sie sich beim Entlasten wieder in den Ausgangszustand zurückziehen. In diesem Zusammenhang müsste auch die Webrichtung der Netze berücksichtigt werden.

Optimierungsvorschläge

In weiteren Versuchen sollte das Augenmerk auf den Verzug der Bauteile gelegt werden. Es ist zu klären, was die Ursache für diesen Verzug ist und ob sie behoben werden kann:

- Restspannungen in den Ni-Netzen oder Interkonnektoren
- Unterschiede im thermischen Ausdehnungskoeffizienten
- Dehnung und Relaxation der Netze durch Aufbringen der Kraft

Vorversuche mit spannungsarmen Komponenten (Crofer22APU-Bleche + Ni-Netze) unter Variation der Schweißkraft sind anzuraten.

Eine gleichmäßigere Anbindung und eine Minimierung partieller Aufschmelzungen könnte eventuell durch die Verwendung einer Elektrode erreicht werden, welche die Wellenstruktur der Unterschale als Negativ abbildet. Damit wird ein gleichmäßigerer Stromfluss ermöglicht. Für eine ausreichende Prozesssicherheit wird diese Maßnahme von der Fa. Contronnic dringend empfohlen.

Ist die genaue Positionierung der Ni-Netze auf dem Interkonnektor wichtig, ist vor dem KE-Schweißen eine Fixierung mit wenigen von Hand gesetzten Schweißpunkten anzuraten.

AP 4340 Isolierendes Löten

Die üblicherweise eingesetzten Glaslote neigen unter den starken thermomechanischen Belastungen im APU-Betrieb zur Rissbildung. Deshalb wurde im Rahmen von ZeuS II eine Kombination aus Keramikbeschichtung und Metalllot als Dichtungskonzept untersucht. Dazu wurden die Crofer22APU-Bleche zunächst mit Vakuumplasmasprühen mit einer elektrischen isolierenden Keramikschrift versehen und diese dann mit unbeschichteten Crofer22APU-Blechen mittels Silber- oder Nickelloten verlötet.

Elektrisch Isolierendes Löten von VPS-Beschichtungen 3YSZ auf Crofer22APU

Lötung mit Silber- und Nickellot

Die beschichteten Bleche wurden einerseits mit Silber- (IBS03A) und andererseits mit dem Nickelbasislot (IBN03) unter Verwendung der drei verschiedenen Lotmetallisierungen IBC01, IBC02 und IBC03 und mit dem Nickelreaktivlot (IBN03A) verlötet.

Zusätzlich wurde versucht das System mit Nickellot in einem 2-stufigen Lötprozess zu fügen. Prinzip dieses Vorgehens war es, zunächst das beschichtete Blech mit einer Metallisierung zu versehen und in einem ersten Ofenlauf fest auf die Oberfläche der Beschichtung zu bringen. Anschließend wurden in einem zweiten Ofenlauf das Lotblech mit dem Nickellot und die metallisierten Blech mit IBC01, IBC02 oder IBC03 gefügt.

Röntgenuntersuchung

Die Röntgenkonturen der Silberlötungen sind in Abb. 4340-1 dargestellt. Alle Proben sind verbunden, die Konturen teilweise mit Poren durchzogen. Nähere Informationen über die Dichtigkeit der Proben soll die Leckdichtemessung liefern. Die Experimente wurden mit 1,6 kg Lötgewicht durchgeführt.

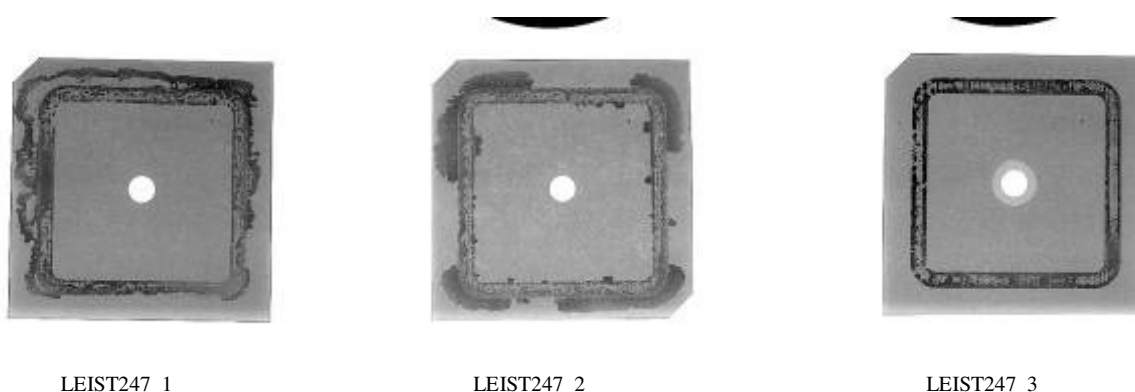


Abb. 4340-1: Röntgenbilder der Lotkontur nach dem Fügen der Variante Cf/3YSZ//IBS03A/Cf, Lötlast 1,6 kg.

Probleme traten bei der Verlötung der Proben mit dem Nickellot IBN03 und den Metallisierungen IBC01, IBC02 und IBC03 auf. Zwar weisen diese Versuche, im Gegensatz zu den Silberloten gefügten Proben, keinerlei Poren auf, doch konnte keine Verbindung zwischen

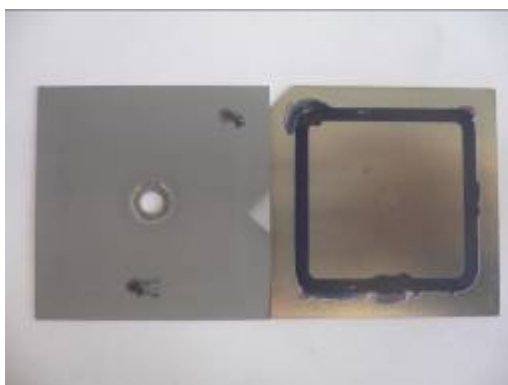
den 3YSZ-Blechen und den Gegenblechen hergestellt werden (Abb. 4340-2). Die Versuche wurden mit 0,8 kg Lötgewicht durchgeführt. Weiterführende Versuche wurden mit FeCrA-1Y/3YSZ beschichteten Proben unternommen.



Abb. 4340-2: Röntgenbilder der Lotkontur nach dem Fügen der Varianten Cf/3YSZ/Metallisierung//IBN03/Cf. Verwendete Metallisierungen: IBC01, IBC02 und IBC03, Lötlast 0,8 kg.

Der gleiche Effekt konnte auch bei Lötversuchen mit dem Nickelreaktivlot (IBN03A, Fügedruck: 1,6 kg) festgestellt werden. In Abb. 4340-3 ist diese Variante nach dem Lötprozess dargestellt. An der Keramik ist an zwei Stellen eine schwarze Färbung auf der Oberfläche erkennbar. Diese Färbung ist aber nur an Stellen erkennbar, an denen das Lot durch einen Fehler im Siebdruckauftrag dicker vorhanden ist, als auf dem Rest des Bleches. Auf dem Lotblech kommt zu einer blauen Färbung des Lotes. Vermutlich handelt sich hier um eine Variante von Titanoxid, welches sich auf der Oberfläche bildet. Hierzu besteht die Möglichkeit nähere Untersuchungen mit XRD am Forschungszentrum Jülich durchzuführen.

Folglich ist wohl ein sehr hoher Fügedruck verbunden mit einer dicken Lotschicht (>150 µm) notwendig um eine Anbindung an die sehr raue Struktur der Oberfläche der VPS-Schichten zu erzielen.



INJ37_17, IBN03A

Abb. 4340-3: Bild der Lötvariante Cf/3YSZ//IBN03A/Cf nach dem Fügeprozess, Lötlast 1,6 kg.

Um die Effekte der Anbindung zwischen Metallisierung und Keramik näher zu untersuchen, wurden 3YSZ-Blech zunächst nur mit den Metallisierungen IBC01, IBC02 und IBC03 versehen. Anschließend wurden diese Proben in einer Hochvakuumlötung mitgeföhren. Ergebnis war, dass keine der Metallisierungen eine Anbindung an die 3YSZ-Schicht zeigt. Schon durch leichtes Rütteln der Proben nach dem Ofenprozess kann die Metallisierung bei allen Proben flächig entfernt werden. Für eine anschließende Anbindung an das Lotblech mit dem Nickellot ist dies eine sehr schlechte Voraussetzung.



Abb. 4340-4: Bilder der Metallisierung auf 3YSZ-Blech nach dem Ofenlauf.
Verwendete Metallisierungen: IBC01, IBC02 und IBC03.

Widerstands- und Leckdichteprüfung

Sowohl Widerstands-, als auch Leckdichteprüfung wurde nur bei den Silberlotproben durchgeführt, da mit den Nickelloten keine Anbindung erzielt werden konnte. Die Ergebnisse der Widerstandsmessungen liegen in einem breiten Bereich von $k\Omega$ bis $M\Omega$. Hierbei zeigt aber nur eine der Proben einen Widerstand im $M\Omega$ -Bereich. Trotzdem liegen alle Messungen über dem von BMW für eine elektrisch isolierende Fügung bei RT vorausgesetzten Minimalwert einigen $z\text{ig } M\Omega$ (Tab. 4340-1).

Tab. 4340-1: Widerstandswerte [Ω] bei RT der Lötvarianten Cf/3YSZ//IBS03A/Cf, Lötlast 1,6 kg.

Probenr.	Lotsystem		Widerstand in [Ω]		
			U = 0,4 V	U = 0,8 V	U = 1,2 V
LEIST247_1	-	IBS03A	266.666.667	235.294.118	218.181.818
LEIST247_2	-	IBS03A	1.793.722	1.212.121	960.000
LEIST247_3	-	IBS03A	171.674	139.130	116.505

Die Röntgenbilder zeigen zwar schon, dass die Proben sehr stark mit Poren überzogen sind, dennoch wurde eine Leckdichteprüfung durchgeführt, um Aufschluss über das Leckverhalten der Proben zu erlangen (Tab. 43002). Wie erwartet ist mit LEIST247_1 nur eine der Proben komplett dicht bei 25 und 200 mbar. Dies beweist wiederum das mangelhafte Lötverhalten des Silberlotes IBS03A bei einem Lötdruck von $>0,4$ kg.

Tab. 4340-2: Leckdichtewerte [ml/min] bei RT der Lötvarianten Cf/3YSZ//IBS03A/Cf, Lötlast 1,6 kg.

Probennr.	Lotsystem		Ergebnis	Leckrate [ml/min]					
				p = 25 mbar			p= 200 mbar		
LEIST247_1	-	IBS03A	dicht	-0,1	0	0	0,1	0	0,2
LEIST247_2	-	IBS03A	undicht	0,6	0,7	0,7	6,8	6,8	6,5
LEIST247_3	-	IBS03A	undicht	8,1	8,0	8,1	74,9	74,9	75

Gefüge- und Materialanalyse

Die Untersuchung des Gefüges wurde bei den Silberproben mit dem Lichtmikroskop durchgeführt. In Abb. 4340-5 ist eine Lichtmikroskopaufnahme einer entsprechenden Probe abgebildet. Die Dicke der VPS-Schicht beträgt zwischen 35 und 40 µm, die Reaktionsschichten an Keramik und Crofer sind sehr gleichmäßig.

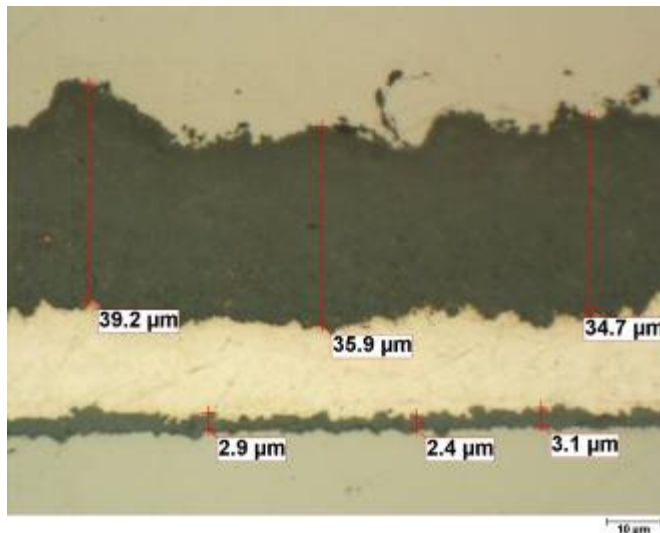


Abb. 4340-5: Lichtmikroskopaufnahme der Lötvariante Cf/3YSZ//IBS03A/Cf, LEIST247_3, Lötlast 1,6 kg.

Die Nickellötproben wurden sowohl unter dem Licht- als auch unter Rasterelektronenmikroskop (REM) untersucht. Hierzu wurden jeweils die 3YSZ-Bleche der fehlgeschlagenen Fügungen, wie auch die metallisierten Keramiken des 2-stufigen Lötprozesses geprüft. Ergebnis war, dass auf den beschichteten Blechen keine Spuren von den aktiven Elementen Ti und Zr gefunden werden konnten.

FeCrAlY und 3 YSZ auf Crofer22APU

Lötung mit Silber- und Nickellot

Die gelieferten Doppelschichtbleche des DLR, Stuttgart waren sehr stark gekrümmt, daher wurden die Bleche vor dem Fügen plangeglüht. Keine der Proben zeigte oberflächige Gefüge-

oder Strukturänderung, auch dem äußeren Anschein nach, veränderten sich die Proben nicht. Ergebnis waren ebene Proben, jetzt ohne Krümmung.

Die Doppelschichtsysteme FeCrAlY/3YSZ wurden mit Silberlot (IBS03A) und dem Nickelreaktivlot (IBN03D) verlötet. Da vorangegangene Versuche, eine Anbindung an eine VPS-Schicht zu erlangen, mit Nickelloten fehlschlagen, kam jetzt ein Nickellot mit noch höherem Ti-Anteil (10%) zum Einsatz, außerdem wurden die Proben mit höheren Fügedrücken verlötet.

Röntgenuntersuchung

Die Röntgenaufnahmen (Abb. 4340-6) weisen eine sehr schlechte Anbindung des Silberlotes an die Keramik auf. Nur vereinzelt kommt eine gleichmäßige Lotkontur zustande, in großen Bereichen ist auch nur punktförmig Lotwerkstoff erkennbar. Vergleicht man diese Proben mit den reinen 3YSZ-Lötungen mit Silberlot, ist zu vermuten, dass es hier zu einem Abdampfen von Lotbestandteilen kommt und nur noch vereinzelt genügend Lotwerkstoff vorhanden ist. Eine andere Vermutung ist, dass das Lot die Keramik unzureichend benetzt oder kein Kontakt mit der Keramik hat. Das Lot hat dadurch keine Möglichkeit an die beschichtete Probe anzubinden. Dies könnte durch Stellen in der Keramik verursacht werden, welche während dem Planglühen nicht komplett flach gedrückt wurden. Betrachtet man die Röntgenbilder, wäre auch eine Ansammlung des Silberlotes in dicken schwarzen Tropfen auf der Lotkontur denkbar. Trotzdem waren alle Proben verlötet und brachen nicht auseinander.

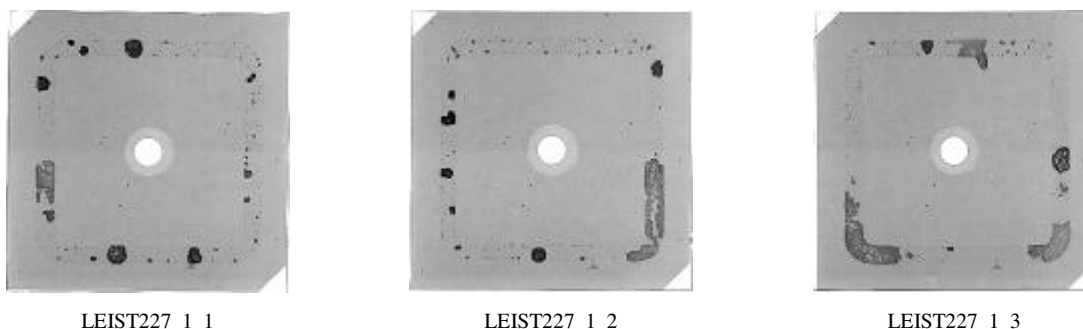
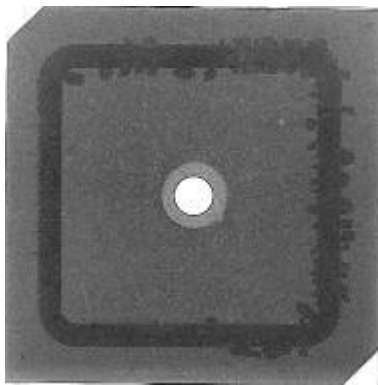
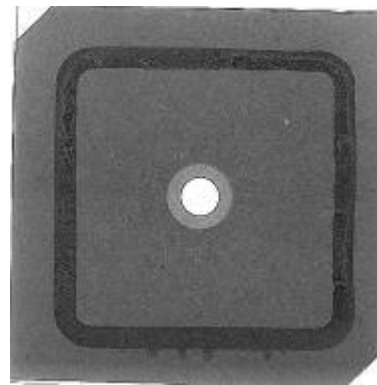


Abb. 4340-6: Röntgenbilder der Lotkontur nach dem Fügen der Variante Cf/FeCrAlY/3YSZ//IBS03A/Cf
Lötlast: 1,2 kg.

Dagegen weisen die Röntgenbilder der Lötungen mit IBN03D wiederum eine sehr gleichmäßige Lotkontur auf. Im Folgenden ist nur jeweils exemplarisch eine Probe der Fügungen mit 1,6 und 6,0 kg herausgegriffen. Die Lotkontur der Röntgenuntersuchung der Bleche mit höherem Lötlotgewicht weisen ein vermehrtes Fließen in kleinen Tropfen neben der eigentlichen Lotkontur auf. Hierbei kam es zum ersten Mal zu einer Anbindung von einer VPS-3YSZ Beschichtung an ein Lotblech unter Verwendung des Nickellotes IBN03D. Insgesamt zeigt eine, der insgesamt drei Proben, eine nach außen hin vollständige Fügung. Die Proben, mit 1,6 kg gefügt, zeigten nahezu die gleiche Lotkontur wie der Grünfilm des Lotauftrags und waren alle nicht verbunden. Hiermit konnte die Vermutung bestätigt werden, dass es einen höheren Fügedruck braucht, um VPS-Beschichtungen mit Nickelloten fügen zu können.



LEIST254_6_1, IBN03D; 6,0 kg



LEIST254_6_4, IBN03D; 1,6 kg

Abb. 4340-6: Röntgenbilder der Lotkontur nach dem Fügen der Variante Cf/FeCrAlY/3YSZ//IBN03D/Cf mit 1,6 und 6,0 kg FÜgelast.

Widerstands- und Leckdichteprüfung

In Tab. 4340-3 sind die Widerstandswerte der gefügten Proben eingetragen.

Tab. 4340-3: Widerstandswerte [Ω] bei RT der Lötvarianten Cf/FeCrAlY/3YSZ//Lotsystem//Cf. Verwendete Lotsysteme: IBS03A und IBN03D

Probennr.	Lotsystem		kg	Widerstand in [Ω]		
				U = 0,4 V	U = 0,8 V	U = 1,2 V
LEIST227_1_1	-	IBS03A	1,2	8.213.552	1.843.318	1.325.967
LEIST227_1_2	-	IBS03A	1,2	2.631.579	606.061	427.046
LEIST227_1_3	-	IBS03A	1,2	424.628	305.344	224.299
LEIST254_6_1	-	IBS03D	6,0	<40	<40	<40

Die Widerstandswerte der Silberlötungen liegen im k Ω - und M Ω -Bereich. D.h. die Doppelschichten verfügen auch bei verlöteten Proben noch über eine sehr gute Isolationswirkung. Die Probe LEIST254_6_1 verlötet mit Nickelreaktivlot wies einen Kurzschluss schon bei einer Prüfspannung von 0,4 V auf. Dieser Effekt kann nicht erklärt werden und konnte auch durch nachfolgend durchgeführte Gefügeuntersuchungen nicht gelöst werden. Vermutet wird, dass auf der sehr rauhen Oberfläche der VPS-Keramik es zu einzelnen Fehlstellen innerhalb der Beschichtung kommt. Durch die hervorragenden Fließeigenschaften des Nickellotes läuft dieses in die Hohlräume der Fehlstellen und es kommt somit zu einem Stromfluss. Silberlote können durch ihre begrenzten Fließeigenschaften nicht in diese Hohlräume fließen, somit kommt es auch zu keinem Kurzschluss. Eine weitere Vermutung ist, dass es während des Lötprozesses infolge des hohen FÜgedrucks von 6,0 kg zu einem direkten Kontakt zwischen zwei blanken Stellen von Crofer kommt. Dies könnte durch eine ca. 1 mm breite Auspaarung um die Mittelbohrung der beschichteten Bleche herum verursacht werden, das wiederum führt zu einem direkten Kontakt zwischen den zwei blanken Croferblechen.

Die Leckdichtewerte sind in Tab. 4340-4 zusammengefasst.

Tab. 4340-4: Leckdichtewerte [ml/min] der Lötvarianten Cf/FeCrAlY/3YSZ//Lotsystem//Cf.
Verwendete Lotsysteme: IBS03A und IBN03D.

Probennr. LEIST	Lotsystem		kg	Ergebnis	Leckrate [ml/min]					
					p = 25 mbar			p= 200 mbar		
227_1_1	-	IBS03A	1,6	undicht	-	-	-	-	-	-
227_1_2	-	IBS03A	1,6	undicht	-	-	-	-	-	-
227_1_3	-	IBS03A	1,6	undicht	-	-	-	-	-	-
254_6_1	-	IBS03D	6,0	dicht	0,1	0,1	0,1	2,7	2,5	2,6

Die Durchführung der Leckdichtemessung der Proben LEIST227_1_1 bis LEIST227_1_3 bestätigt die Vermutung der Röntgenuntersuchung, alle Proben liegen über der maximalen Messgrenze des Geräts und sind daher undicht. Dagegen wurden für die Probe LEIST254_6_1 gute Werte erzielt, die Probe ist erst bei einem Druck von 200 mbar undicht.

Gefüge- und Materialanalyse

Die Gefügeuntersuchung der Probe LEIST227_1_3 (IBS03A) wurde mit Hilfe des Lichtmikroskops und REMs durchgeführt (Abb. 4340-7).

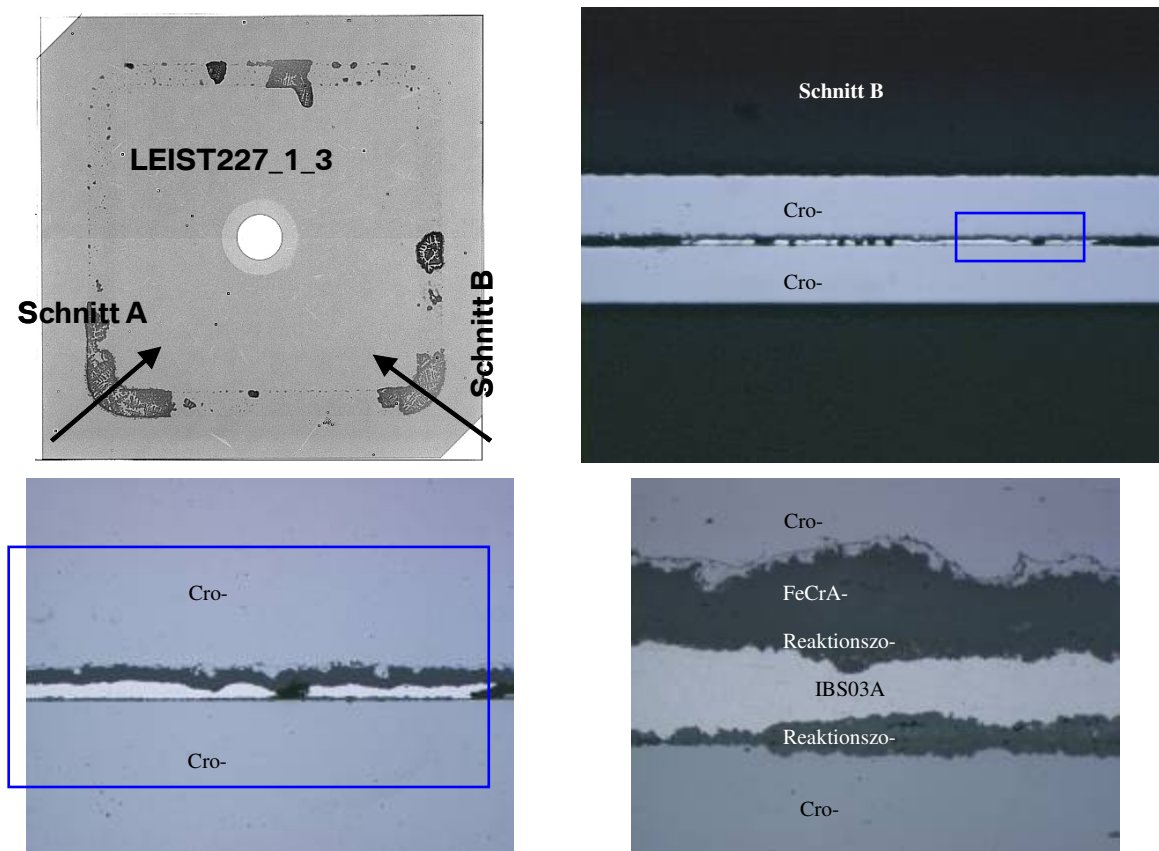


Abb. 4340-7: Links oben: Probenschnitte durch die Probe LEIST227_1_3 der Lötvariante Cf/FeCrAlY/3YSZ//IBS03A/Cf; Rechts oben: Übersichtsaufnahme Lichtmikroskop Schnittstelle B; Links und rechts unten: Detailaufnahmen der Fügung.

Die Gefügeuntersuchung zeigt, dass sich durch die Lötung eine dicke Reaktionsschicht am Crofer22APU und eine sehr dünne Reaktionsschicht an der 3YSZ-Schicht bildet. Genauere Aussagen über die Zusammensetzung können anhand der Mappingaufnahme (Abb. 4340-8) gemacht werden.

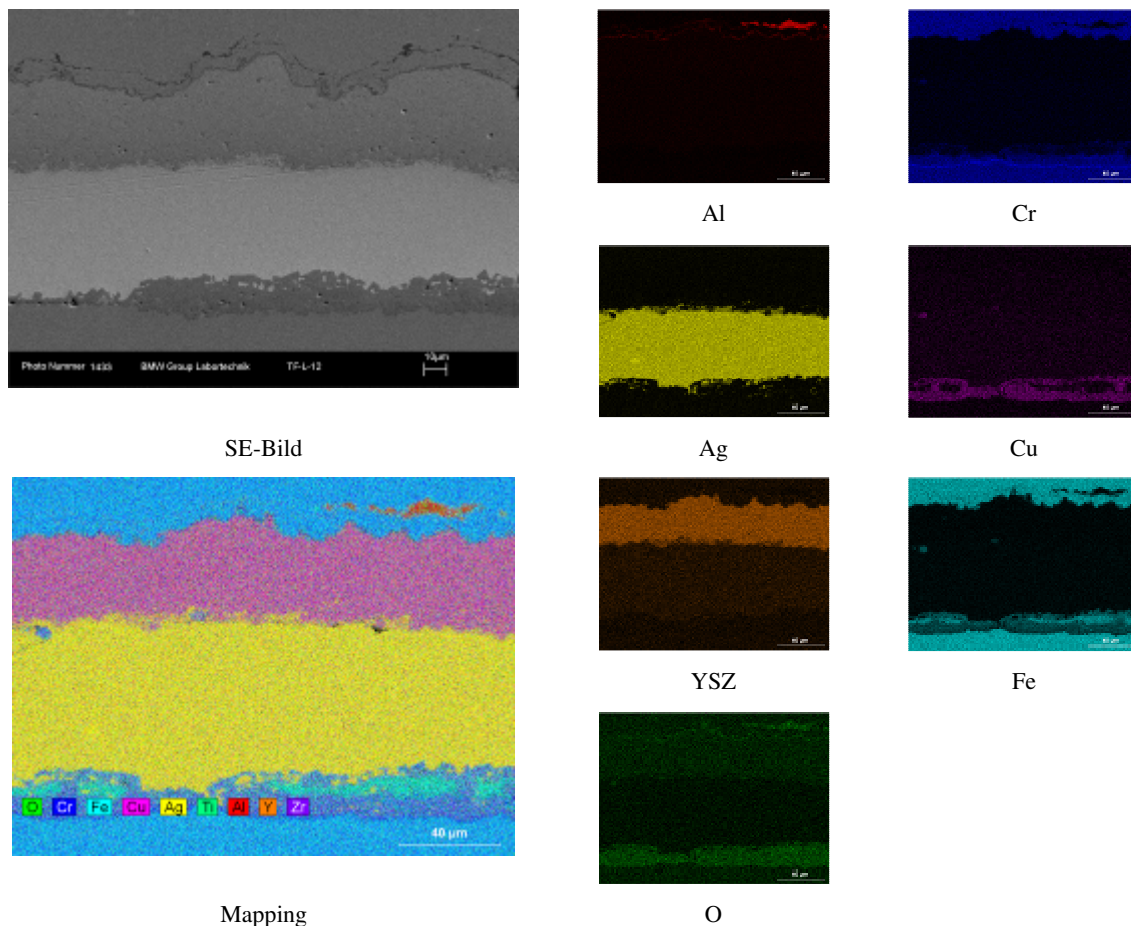


Abb. 4340-8: Mappinganalyse von Cf/FeCrAlY/3YSZ/IBS03A/Cf (LEIST227_1_3, Schnitt B).

Die Mappinganalyse lässt deutlich eine Kupferoxid- (CuO_x) und eine Eisenoxidschicht am Crofer22APU erkennen. Direkt an der 3YSZ-Schicht ist keine Ansammlung eines reaktiven Elements sichtbar, dies liegt wohl daran, dass das Legierungselement Ti unter der Nachweisgrenze liegt und deshalb nicht detektierbar ist [13, 17, 23, 24].

LEIST254_6_1 (IBN03D) konnte keiner Gefügeuntersuchung unterzogen werden, da die Probe während der Präparation auseinander brach.

Erprobung von VPS-Doppelschichten

Eine weitere Untersuchung an gespritzten 3YSZ-Schichten folgte anschließend anhand von den gelieferten Doppelschichten FeCrAlY/3YSZ wiederum durch das DLR. Zur Herstellung dieser Schichten wurde der gleiche Beschichtungsprozess gefahren, wie schon zuvor bei den FeCrAlY/3YSZ-Proben beschrieben. Der einzige Unterschied lag darin, dass die Proben doppelt beschichtet wurden und der Übergang zwischen FeCrAlY und 3YSZ gradiert war.

Die Lötung erfolgte mit Silberlot IBS03A und einem Lötgewicht von 0,4 kg. In Abb. 4340-9 sind die Röntgenbilder dargestellt. Die Ergebnisse der Lötung sind sehr schlecht, es zeigt sich keine durchgehende Lotkontur. Fraglich ist, ob ein Teil der Lötbestandteile abgedampft ist oder sich das Lot zu Tropfen auf der Keramik zusammenzieht. Obwohl die Lötung mit einem Lötgewicht von nur 0,4 kg durchgeführt wurde, zeigt das Lot ein mangelhaftes Fließverhalten auf der VPS-Beschichtung (Abb. 4340-9).

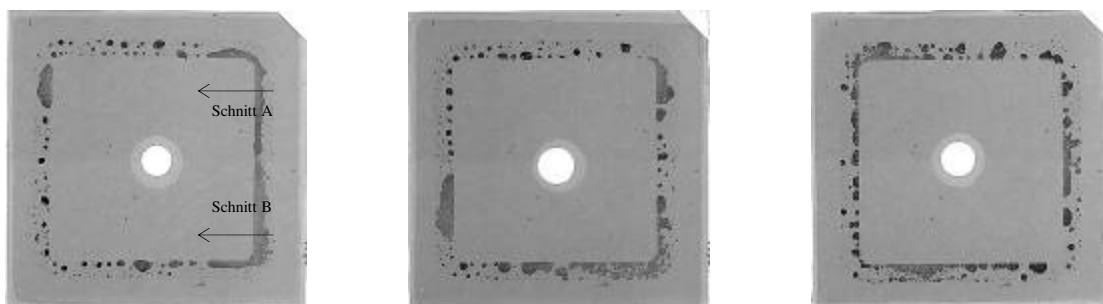


Abb. 4340-9: Röntgenbilder der Lotkonturen nach dem Fügen der Variante Gen 3.3 K3S Layer Cf/FeCrAlY/3YSZ//IBS03A/Cf. VPS-Beschichtung mit doppelt gradiertem Übergang. LEIST234_3_1 bis _3_2, Lötlast 0,4 kg.

Die Widerstandswerte der Proben sind in Tab. 4340-5 eingetragen, Leckdichtemessungen wurden nicht gemacht, da die Röntgenbilder schon gezeigt haben, dass alle Proben undicht sind. Die Widerstandswerte fallen im Vergleich zu den anderen FeCrAlY/3YSZ-Beschichtungen wesentlich geringer aus. So wurden in der Variante LEIST227 noch Messwerte im k Ω - und M Ω - Bereich erreicht.

Tab. 4340-5: Widerstandswerte [Ω] bei RT der Lötvariante Gen 3.2 K3S Layer mit Cf/FeCrAlY/3YSZ//IBS03A/Cf, Lötlast 0,4 kg.

Probennr.	Lotsystem		kg	Widerstand in [Ω]		
				U = 0,4 V	U = 0,8 V	U = 1,2 V
LEIST234_3_1	-	IBS03A	0,4	2.667	2.500	2.667
LEIST234_3_2	-	IBS03A	0,4	4.000	2.667	2.000
LEIST234_3_3	-	IBS03A	0,4	2.222	2.424	2.609

Eine Gefügeanalyse wurde mit Hilfe des Lichtmikroskops durchgeführt. Da die Proben an keiner Stelle eine durchgängige Lötkontur aufwiesen, war es sehr schwierig eine geeignete Stelle für eine Analyse zu finden. Die Probe LEIST234_3_1 erschien hier aber immer noch am sinnvollsten für eine Schlifffanalyse. Die Schnitte sind im Röntgenbild eingezeichnet. In Abb. 4340-10 links ist das VPS-Doppelschichtsystem aus FeCrAlY/3YSZ dargestellt. Hier ist zu erkennen, dass die Beschichtung zweilagig und gradiert aufgetragen wurde. In der rechten Abb. 4340-10 ist die Fügung einer zerbrochenen Probe zu sehen. Die zweilagige Doppelschicht bricht hierbei zwischen der ersten Schicht 3YSZ und der zweiten FeCrAlY-Schicht. Die Anbindung an die VPS-Schicht durch das Silberlot dagegen ist sichtbar besser als vermutet. Die Fügung war sehr homogen und gleichmäßig. Zusammenfassend gesagt, trägt eine zweilagige, gradierte Doppelschicht aus FeCrAlY/3YSZ verlötet mit IBS03A nicht zur Ver-

besserung der Widerstandswerte bei. Zusätzlich kommt es leicht zu einem Bruch der Proben, wodurch auch die Scherzugfestigkeiten dieser Proben wohl sehr gering sind. Folglich macht ein Schichtauftrag in dieser Form nur Sinn, wenn auch die Eigenschaften der verlöteten Beschichtungen verbessert werden können. Dies war bei den verwendeten Proben nicht der Fall.

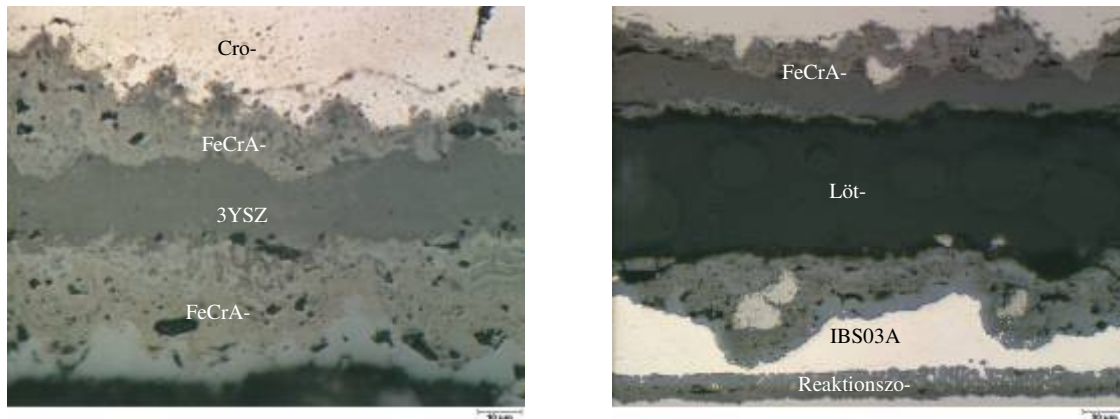


Abb. 4340-10: Links: Probenschnitte durch die Probe LEIST234_3_1, Schnitt A der Lötvariante Cf/FeCrAlY/3YSZ//IBS03A/Cf; Abbildung des gradierten Übergangs zwischen FeCrAlY/3YSZ; Rechts: Probenschnitte B der Probe LEIST234_3_1, keine Anbindung.

Isolierendes Löten an Kassettenbauteilen

Die aus den Kleinproben gewonnenen Erkenntnisse wurden auf Kassettenbauteile übertragen. Dabei kam insbesondere das AgCuO-Lot zum Einsatz, das den Vorteil der Luftlötbarkeit aufweist. Abb. 4340-11 zeigt die Herausforderungen dieser Fügetechnologie, bei der noch erheblicher Optimierungsbedarf besteht. Bei den Kassettenteilen handelt es sich um eine keramikbeschichteten CS-Unterschale, verlötet mit einer CS-Oberschale die anschließend geröntgt wurden.

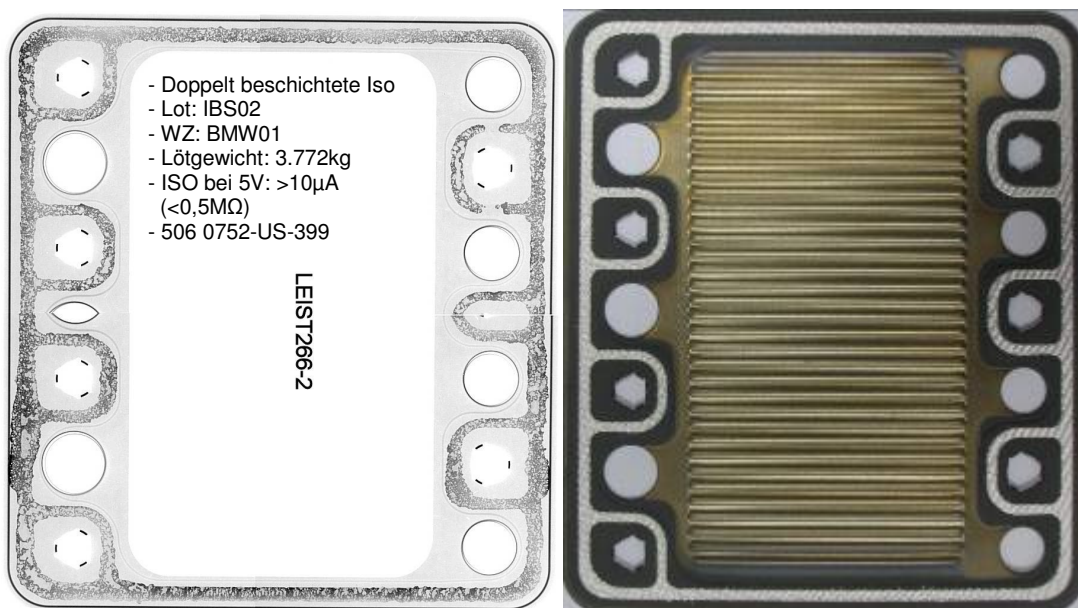


Abb. 4340-11: Links: Röntgendurchstrahlung einer CS-Unterschale mit VPS-Keramikbeschichtung, verlötet mit Silber-Lot an Luft. Rechts Lotauftrag.

Auffallend sind

- Poren und Unterbrechungen der Lotschicht
- Mangelnde Konturtreue der Lotschicht einschließlich Lotaustritte
- Unterschiedliche Lotdicken (sichtbar durch differierende Grauwerte)

Zur Optimierung des Beschichtungs- als auch Fügeprozesse war ein erheblicher Aufwand notwendig. Einerseits kommt es beim thermischen Beschichtungsprozess zu Verformungen der Kassettenteile. Dadurch resultieren ungleiche Spaltbreiten über die Kassettenfläche. Andererseits zeigte das RAB-Lot ein schwer beherrschbares Zusammenspiel zwischen Lot-Zusammensetzung, Lötlast, Benetzungsverhalten, Lötbedingungen, das sich in mangelnder Konturtreue und verstärkter Porosität äußerte. Insgesamt besteht noch ein erheblicher Entwicklungsaufwand, um die Parameter für ein stabiles Prozessfenster zum Löten Keramikbeschichteter Crofer22APU-Bleche zu ermitteln.

AP 4400 Elektroden-Kontaktierung Kasette

Durchführung: ElringKlinger (unter Mitwirkung FZJ)

Der Beitrag von BMW wurde bereits unter dem AP 4320 abgehandelt, da eine stringente Trennung von Komponente und Kasette nicht sinnvoll oder möglich war.

AP 4413 Material Kathoden-Gestrick

Aufgrund der Ähnlichkeit der Aufgabenstellung wird dieser Arbeitspunkt unter AP1200 „Entwicklung VPS-Substrate“ abgehandelt.

AP 5100 Auslegung Stack

Für die Auslegung Stacks waren vor allem Randbedingungen entscheidend, die durch mögliche Einbausituationen im Zielfahrzeug (packaging) und durch das Zusammenspiel mit den anderen (in Projekt ZeuSII nicht bearbeiteten) Systemkomponenten definiert wurden. Das Lastenheft des Stacks wurde entsprechend während des Projektverlaufs, ausgehend von den zu Projektbeginn festgelegten Zielen (vergl. Abb. AP0100-05), iterativ weiterentwickelt. Dabei standen im Projektverlauf immer mehr Daten aus den System-Komponenten-Versuchen (insbesondere Kraftstoffreformer und Wärmeübertrager) zur Verfügung, so dass zum Projektende für die abschließenden Stacktests im so genannten Labormuster 3 (LM3) ein äußerst umfangreiches Stack-Lastenheft feststand, das in nachfolgender Tabelle zusammengefasst ist.

Tabelle 5100-1: Lastenheft für den SOFC-Leichtbaustack ZeuS II

Bezeichnung	Ziel	Einheit	Bemerkung LM 3
	Labormuster 3		
Stackspannung, Mindestanforderung	12	V	entspricht Summe Einzelzellspannungen
Minimale Zellspannung	0,6	V	Der angeforderte Strom wird durch bei Erreichen der minimalen Zellspannung einer Zelle limitiert. Steuerungssseitig werden die Einzelzellspannungen nicht erfasst. Minimale Zellspannung soll durch Prüfstandssoftware überwacht werden, aber keine automatische Abschaltung durch Regelung. Stack soll aber so betrieben werden, dass minimale Zellspannung nicht unterschritten wird. Kleinere Zellspannung dürfen nur nach Rücksprache mit A&K Stack betrieben werden.
Stackleistung, Mindestanforderung	500	W	Maximale Leistung bei Nennbetrieb Stack*. Zellspannung und Temperatur dürfen beliebig, jedoch unter Einhaltung der minimalen Zellspannung und maximalen Temperatur eingestellt werden.
Maximale Bauteiltemperatur, Mindestanforderung	900	°C	Materialien, Bauteile und Konstruktion des Stacks werden auf eine maximale Bauteiltemperatur von 900 °C ausgelegt. Die Regelung/ Steuerung/ Überwachung des System muss sicherstellen, dass diese Temperatur zu keiner Zeit und an keinem Ort im Stack überschritten wird (auch nicht unter Vollast). Die Zuordnung tatsächlicher Messgrößen und deren funktionaler Zusammenhang erfolgt durch A&K Stack und wird durch A&K System in einen Regelalgorithmus umgesetzt.
Nennbetriebstemperatur***, exakt	750	°C	Dieser Wert wird als Regelgröße für die Stacktemperaturregelung herangezogen und muss als Messgröße an die Steuerung weitergeleitet werden. Die Zuordnung der tatsächlichen Messgröße und deren funktionaler Zusammenhang erfolgt durch A&K Stack und wird durch A&K System in umgesetzt.
Minimale Betriebstemperatur***, Mindestanforderung	650		Betriebstemperatur Stack*** Dieser Wert wird als Regelgröße für die Stacktemperaturregelung herangezogen. Die Zuordnung der tatsächlichen Messgröße und deren funktionaler Zusammenhang erfolgt durch A&K Stack und wird durch A&K System in umgesetzt.
Maximale Betriebstemperatur, Mindestanforderung	850	°C	Betriebstemperatur Stack*** Dieser Wert wird als Regelgröße für die Stacktemperaturregelung herangezogen. Achtung: Maximale Bauteiltemperatur darf nicht überschritten werden. Die Zuordnung der tatsächlichen Messgröße und deren funktionaler Zusammenhang erfolgt durch A&K Stack und wird durch A&K System in umgesetzt.
Max. Temperaturdifferenz Stack, Mindestanforderung	200	K	Dieser Wert wird als Regelgröße für die Stacktemperaturregelung herangezogen. Als Messgröße wird die Differenz von Kathodenein- und -austrittstemperatur herangezogen.
Aufheiztransient Anodengas, Mindestanforderung	200	K/min	Maximal auftretender Temperaturtransient des eintretenden Anodengases (gemessen am Gasverteilereintritt) bei Systemstart.
Aufheiztransient Kathodengas, Mindestanforderung	200	K/min	Maximal auftretender Temperaturtransient des eintretenden Kathodengases (gemessen am Gasverteilereintritt) bei Systemstart.
Abkühltransient Anodengas, Mindestanforderung	-20	K/min	Temperaturtransient des eintretenden Anodengases gemessen am Gasverteilereintritt. PL: Wert muss noch überprüft werden.
Abkühltransient Kathodengas, Mindestanforderung	-20	K/min	Temperaturtransient des eintretenden Kathodengases gemessen am Gasverteilereintritt. PL: Wert muss noch überprüft werden.
Aufheizgeschwindigkeit Stack, Mindestanforderung (= MUST)	20	K/min	Temperaturtransient der Betriebstemperatur Stack**** Dieser Wert ist ein Arbeitswert und wird nicht durch die Regelung/ Steuerung des Systems überwacht.
Aufheizgeschwindigkeit Stack, Ziel der weiterführenden LM 3-Entwicklung (= NICE TO HAVE)	65	K/min	Temperaturtransient der Betriebstemperatur Stack**** Dieser Wert ist ein Arbeitswert und wird nicht durch die Regelung/ Steuerung des Systems überwacht. Erforderlich zum Erreichen der Startzeit < 10 min (Stack), < 20 min (System)
Abkühltemperatur Stack nach 3 h, Mindestanforderung	600	°C	Betriebstemperatur Stack*** Notwendige Abstimmung Abkühlverhalten Reformer - Stack. Dieser Wert wird steuerungstechnisch nicht erfasst.
Abkühltemperatur Stack nach 12 h, Mindestanforderung	300	°C	Betriebstemperatur Stack*** Notwendige Abstimmung Abkühlverhalten Reformer - Stack. Dieser Wert wird steuerungstechnisch nicht erfasst.
Beständigkeit Luft bei 20 °C, Mindestanforderung	5000	h	Abgeschaltetes System muss über Lebensdauer von 10 Jahren unter feuchter Luftatmosphäre stabil bleiben.

Bezeichnung	Ziel	Einheit	Bemerkung LM 3
	Labormuster 3		
Redoxbeständigkeit bei 600 °C, Mindestanforderung	50	Zyklen	Das System wird im heißen Zustand des Stacks mit dem Reformersarter hochgefahren. Vergleiche: 10 min BMW-Zyklus in ENSA entspricht 21 sl Sauerstoff
Redoxbeständigkeit bei 300 °C	200	Zyklen	Das System wird im warmen Zustand des Stacks mit dem Reformersarter hochgefahren.
Lebensdauer bei Idealreformat, Mindestanforderung	500	h	
Lebensdauer bei Chrombeaufschlagung, Mindestanforderung	500	h	Basis: Ergebnis Untersuchungen, Fa. Behr, Dr. Angermann: Werkstoff: 1.4835 und Berücksichtigung des WÜT- Temperaturprofils Cr-Verbindungen in Gasphase: CrO ₃ , C ₂ O ₂ (OH) ₂ , CrO ₂ (OH) Cr-Verbindungen nach Kondensation: Cr ₂ O ₃
Lebensdauer bei Realreformat, Mindestanforderung	250	h	Realreformat nach ENSA-Messungen: CO = 22 %, H ₂ = 20 %, CO ₂ = 3%, H ₂ O = 2,5 %, CH ₄ = 0,5 %, C ₂ H ₂ = 0,5 %, Toluol = 300 ppm, 1-Methylnaphthalin = 100 ppm, N ₂ = 51,5 %
Lebensdauer bei Schwefelbeaufschlagung, Mindestanforderung	250	h	Arbeitswert: Schwefelgehalt im Kraftstoff = 10 ppm ~ Schwefelgehalt im Reformat = 1 ppm (in Form von 1-Benzothophen)
Thermozyklierung, Mindestanforderung	250	Zyklen	
Kaltstart (20 bis 750 °C), Mindestanforderung	100	Zyklen	
Warmstart (300 bis 750 °C), Mindestanforderung	150	Zyklen	
Wirkungsgrad @ 0,7V	nicht spezifiziert	%	
Brenngasnutzung	nicht spezifiziert	%	
Brenngasnutzung @ Nennbedingungen, Mindestanforderung	20		
Dynamischer Lastwechsel, Mindestanforderung	60	A/min	
Leistungsdichte 0,7V @ 750 °C	nicht spezifiziert	mW/cm ²	
Leistungsdichte 0,6V @ 750 °C	nicht spezifiziert	mW/cm ²	
grav. Leistungsdichte	nicht spezifiziert	kg/kW	
vol. Leistungsdichte	nicht spezifiziert	l/kW	
Bauraum (o. Verspannung)	nicht spezifiziert	l	
Gewicht (o. Verspannung)	nicht spezifiziert	kg	
Bauraum gesamt, Maximalwert	19,2	l	H x L x B = 180 x 159 x 210 mm ³ (ohne Iso) H x L x B = 235 x 263 x 310 mm ³ (mit Iso)
Masse gesamt, Maximalwert	10,2	kg	Stack = 27 x 180 g = 4680 g Stromabnehmer = 500 g Gasverteiler = 2800 g Summe netto = 7160 g + Isolierung = 1500 g + Verspannung = 1500 g Summe brutto = 10160 g
Maximale Übertemperatur der Oberfläche der Isolierung Mindestanforderung	50	K	Isolierung ist komplett durch Edelstahlmantel einzufassen.
Dichtigkeit Anode - Umgebung, Mindestanforderung	100	sccm/min	Nachweis im kalten und heißen Zustand erforderlich.
Dichtigkeit Kathode - Umgebung, Mindestanforderung	100	sccm/min	Nachweis im kalten und heißen Zustand erforderlich.
Dichtigkeit Anode - Kathode, Mindestanforderung	100	sccm/min	Nachweis im kalten und heißen Zustand erforderlich.
Maximaler Überdruck Anode, Mindestanforderung	100	mbar	Ergebnis aus: 060313 Druckverlust System.xls
Maximaler Überdruck Kathode, Mindestanforderung	130	mbar	Ergebnis aus: 060313 Druckverlust System.xls
Maximale Druckdifferenz Anode-Kathode, Mindestanforderung	30		Druckdifferenz der Mittelwerte von Anodenein- und ausgangsdruck und Kathodenein- und ausgangsdruck gemessen am Gasverteiler Ergebnis aus: 060313 Druckverlust System.xls
Druckabfall Refostarter Kathode Maximalwert	nicht spezifiziert		kein Kathodendurchfluss
Druckabfall Refostarter Anode Maximalwert	25		Differenzdruck gemessen am Ein- und Ausgang Gasverteiler Ergebnis aus: 060313 Druckverlust System.xls
Druckabfall Start Kathode Maximalwert	25	mbar	Differenzdruck gemessen am Ein- und Ausgang Gasverteiler Ergebnis aus: 060313 Druckverlust System.xls aktueller Wert: 7 mbar
Druckabfall Start Anode Maximalwert	25	mbar	Differenzdruck gemessen am Ein- und Ausgang Gasverteiler Ergebnis aus: 060313 Druckverlust System.xls aktueller Wert: 6 mbar

Bezeichnung	Ziel	Einheit	Bemerkung LM 3
	Labormuster 3		
Druckabfall Betrieb Kathode Maximalwert	30	mbar	Differenzdruck gemessen am Ein- und Ausgang Gasverteiler Ergebnis aus: 060313 Druckverlust System.xls aktueller Wert: 60 mbar
Druckabfall Betrieb Anode Maximalwert	15	mbar	Differenzdruck gemessen am Ein- und Ausgang Gasverteiler Ergebnis aus: 060313 Druckverlust System.xls aktueller Wert: 24 mbar
Startzeit (bis 30% Nennlast) Mindestanforderung (= MUST)	30	min	Die sich im Betrieb unter realen Bedingungen ergebende Startzeit kann hiervon abweichen.
Startzeit (bis 30% Nennlast) Ziel der weiterführenden LM 3-Entwicklung (= NICE TO HAVE)	10		Die sich im Betrieb unter realen Bedingungen ergebende Startzeit kann hiervon abweichen.
Zellanzahl Mindestanforderung	20	Zellen	Die Anzahl der Zellen des Dummy-Stacks sollte dem Stack entsprechen.
Durchflussbeiwert kv Anode, Mindestanforderung	nicht spezifiziert		
Durchflussbeiwert kv Kathode, Mindestanforderung	nicht spezifiziert		
Abweichung Durchflussbeiwert kv Anode Stack- Dummy Stack, Mindestanforderung	nicht spezifiziert	%	Die Systemregelung wird zur sicheren Betriebsführung des Stacks auf dem Dummy Stack abgestimmt. Die Durchflussbeiwerte von Stack und Dummy Stack sind aufeinander abzustimmen, z.B. durch gleiche Zellenanzahl.
Abweichung Durchflussbeiwert kv Kathode Stack- Dummy Stack, Mindestanforderung	nicht spezifiziert	%	
techn. Aufgabenstellung (Überbegriff)	[technisch messbare Zielvorgabe]	[Zielvorgabe]	[%]
Nennbetrieb Stack*:	Ideal-Reformat: H2= 20 %, CO= 22%, H2O = 3 %, CO2 = 3 %, N2 = 52 % Volumenströme Anode = 60 slm, Kathode = 310 slm (Lambda system = 4) Betriebstemp. Stack = 750 °C, Zellspannung >= 0,7 V		
Startbedingungen Stack**:	Ideal-Reformat: H2= 20 %, CO= 22%, H2O = 3 %, CO2 = 3 %, N2 = 52 % Volumenströme Anode = 120 slm, Kathode = 310 slm (Lambda system = 2) Aufheizgeschwindigkeit Anoden-/ Kathodengas gemäß Spec		
Betriebstemperatur Stack***:	entspricht mittlerer Zelltemperatur wird aus vorhandenen Messgrößen berechnet. Die Zuordnung tatsächlicher Messgrößen und deren funktionaler Zusammenhang erfolgt durch A&K Stack und wird durch A&K System in einen Regelalgorithmus umgesetzt.		
Refostarter****:	Leistung = 3 kW Lambda = 3 Abgasvolumenstrom = 140 slm		

AP 5120 Thermomechanische Beanspruchung für Sinter-Zellen

Durchführung: FZJ mit BMW

Aufgabe:

Auch das thermoelastische Verhalten von SOFC-Stacks mit planarem Aufbau wird im wesentlichen von ähnlichen Faktoren bestimmt wie die einzelne Zelle. Neben aufgeprägter Temperaturdifferenz und Fehlanpassung im Ausdehnungsverhalten spielen auch hier die elastischen Moduli und die Dicken der einzelnen Materialien eine wichtige Rolle. Bei Abkühlung von der Betriebstemperatur entstehen Eigenspannungen durch die thermische Fehlanpassung welche zum Versagen insbesondere der Dichtungen führen können. Zusätzliche Spannungen können durch Zustandsänderung der Zellen (Reduktion, Re-Oxidation bzw. Re-Reduktion) hervorgerufen werden.

Das Arbeitspaket umfasst die Ermittlung der Kenngrößen für eine thermomechanische Modellierung des Stacks für den oxidierten, reduzierten, re-oxidierten und re-reduzierten Zustand, insbesondere für metallische Teile und Glaskeramik:

- Differenz der Ausdehnungskoeffizienten
- E - Moduli, bei Raumtemperatur und Betriebstemperatur
- Bruchfestigkeit und -zähigkeit bei Raumtemperatur und Betriebstemperatur
- Untersuchung der Verformung bei Raumtemperatur und Betriebstemperatur.
- Scher – und Haftfestigkeit bei Raumtemperatur und Betriebstemperatur
- Untersuchung der mechanischen Eigenschaften von Grenzflächen bei Raumtemperatur und Betriebstemperatur

Das thermoelastische Verhalten wird mechanisch modelliert im Hinblick auf:

- Eigenspannungen
- Effekt von Reduktions-, Re-Oxidations- und Re-Reduktionsverhalten
- Versagenskriterien

AP 5130 Simulationsrechnungen zu Konzentrations-, Stromdichte- und Temperaturverteilungen

Durchführung: FZJ

Aufgabe:

Die für die BiP-Kassetten bestimmten und berechneten Strömungsverteilungen (AP 2130) werden implementiert in existierende Modelle für SOFC Zellenstapel. Mit diesen Modellen werden Simulationsrechnungen durchgeführt für unterschiedliche Betriebszustände. Anhand einer Sensitivitätsanalyse und Beurteilung der Konzentrations-, Stromdichte- und Temperaturverteilungen können Auslegungsdaten für das Stackdesign festgelegt werden. Die berechneten Temperaturverteilungen dienen zugleich für die Berechnungen der thermomechanischen Spannungen (AP 5141).

AP 5140 Design und Konstruktion

Durchführung: FZJ mit BMW

Aufgabe:

- Entwicklung von kleinen Stacks mit zuverlässiger Zyklierfähigkeit
- Vereinfachte Bauart durch Gleichstromführung von Brenngas und Luft; der Interkonnektor kann dann aus einem Element bestehen. Verwendung des Prinzips der metallischen Dichtung mit elastischem Verhalten (AP4111). Dies soll die Nachteile des Glaslotes wie die Verhärtung durch Kristallisation (Verminderung der Kontaktierung bei Langzeitbetrieb) und die evtl. Probleme einer beschränkten Langzeitstabilität vermeiden
- Design eines eigenverspannten Stacks Einsatz von Zugankern, Verspannung des Stacks via Blechhaube zur Grundplatte.

- Eventueller Einsatz von - angepassten Zugankern. Analyse des Ausdehnungsverhaltens von Stacks
- Stromableiterentwicklung (Kupferleiter in Hülle, Nickelaluminid)
- Analyse alternativer Strömungskonzepte
- Strömungsuntersuchung bezüglich des Nachteils von Kreuzstromführung in Abhängigkeit von der Zellengröße

Ergänzend zu den von Elringklinger getriebenen konstruktiven Weiterentwicklungen an den Bipolarkassetten wurden von BMW vor allem konstruktive Arbeiten zur Verspannung des Gesamtstacks und zur Gasver- und -entsorgung betrieben.

Ausgangspunkt im ZeuSII-Projekt waren dabei Prüfstandsgasverteiler und Spannsysteme im B-Design. Diese wurden bis zur Bereitstellung von Bauteilen im C-Design intensiv erprobt und die gewonnenen Erfahrungen ins CP bzw CS-2-Design übertragen.

Bewährte hat sich dabei

- Die Gasführung im Gleichstrom (Abb. 5140-01), die im Bedarfsfall ohne größeren Aufwand in eine Gegenstromführung umbauen ließ.
- Die Aufbringung der Anpresskraft durch einen außerhalb des heißen Bereichs gelegenen Hebelmechanismus (Abb. 5140-03). Er wird auch heute im BMW Stackprüfstand eingesetzt, weil mit ihm mit wenig Aufwand der Einfluss der Flächenpressung auf die Gasdichtigkeit und die Kontaktwiderstände im Stack untersucht werden können.

Als Weiterentwicklungspotenzial fiel vor allem auf

- Das hohe Gewicht des Gasverteilers, das eine schnelle Thermozyklierung unmöglich macht.
- Die fest mit dem Gasverteiler verbundenen Rohrleitungen, die den Aufbau des Stackes sehr unhandlich macht und ggf sehr große Fügeöffnungen erfordert.
- Die mangelnde Eignung der Verspannvorrichtung für den Einsatz des Stackes in einem realen System.
- Der hohe Strömungs-Druckabfall durch mehrere Gas-Umlenkungen, der in der Systemauslegung zu einer höheren Lüfterleistung und damit zu höherem parasitärem Verbrauch der APU führen würde.

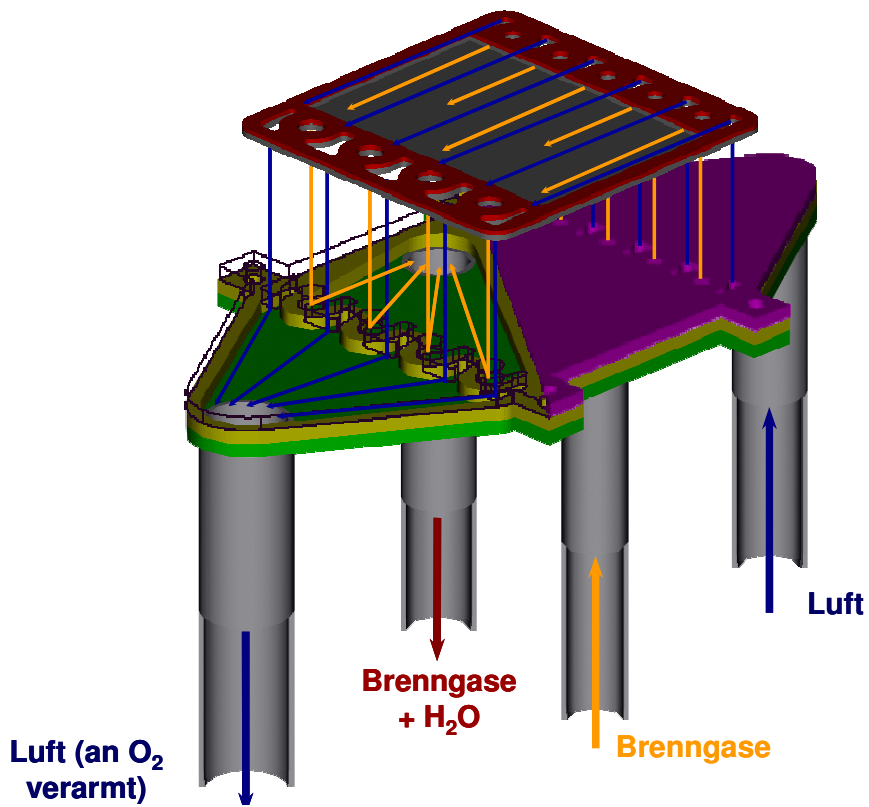


Abb. 5140-1: Gasströmungsführung im B-Design-Gasverteiler.

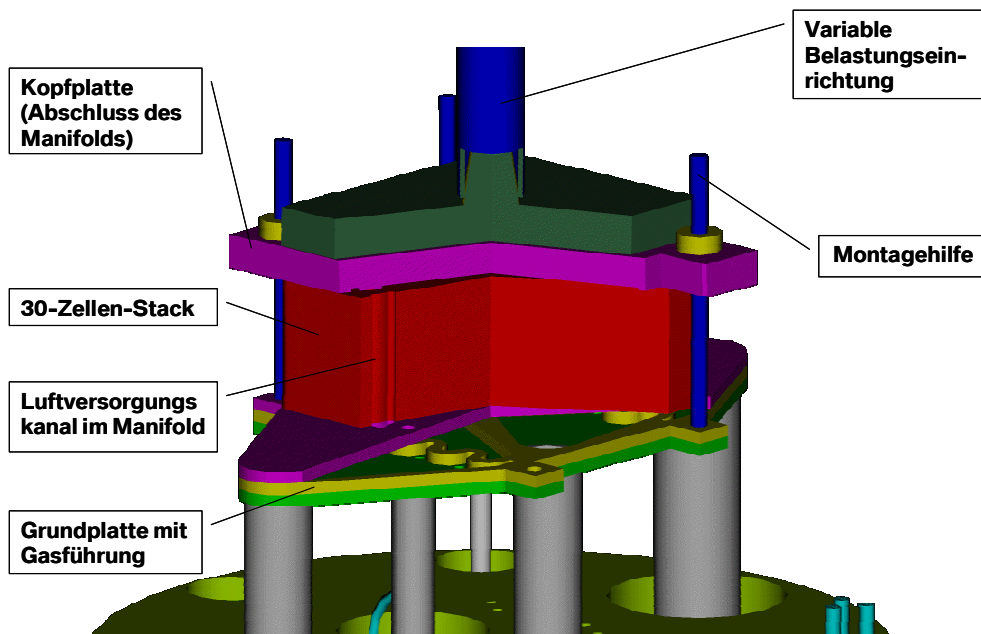


Abb. 5140-2: B-Design-Stack auf Gasverteiler mit Montagehilfen im Prüfstand.

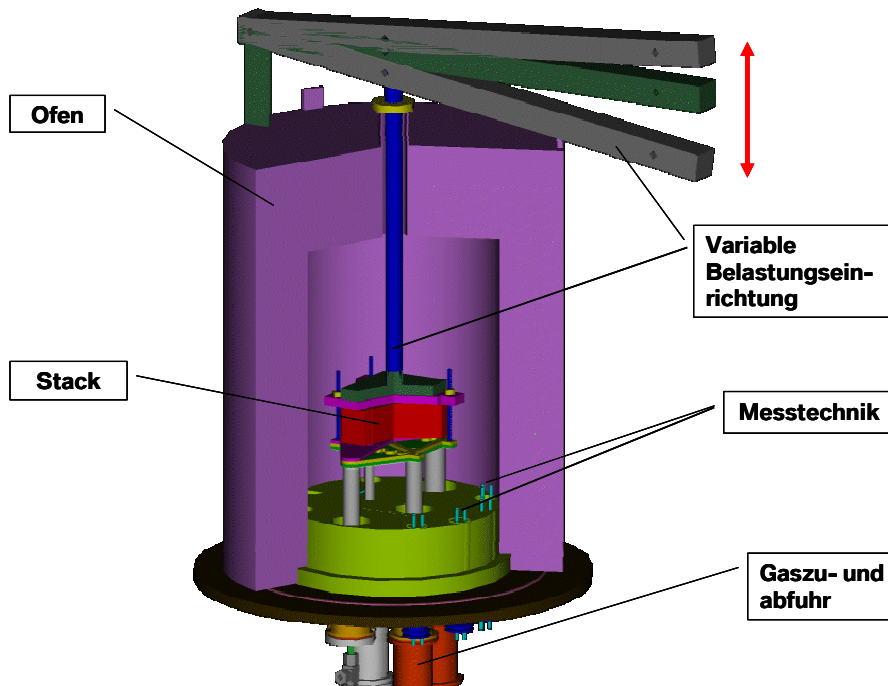


Abb. 5140-3: B-Design-Stack im Prüfstand mit Heizhaube und Belastungsvorrichtung.

Insbesondere zur Gewichtsreduzierung wurden von BMW umfangreiche Untersuchungen durchgeführt, die in die C-Design-Gasmodule eingeflossen sind. Dabei ging es u.a. um den Einsatz von gegossenen statt gefrästen Gasverteilern, die sowohl hinsichtlich des Strömungswiderstand als auch im gewicht deutliche Einsparungen brachten (Abb. 5140-4). Entgegen erster Erwartungen erwies sich der Werkstoff CroFer22APU dabei auch als Gußwerkstoff geeignet.

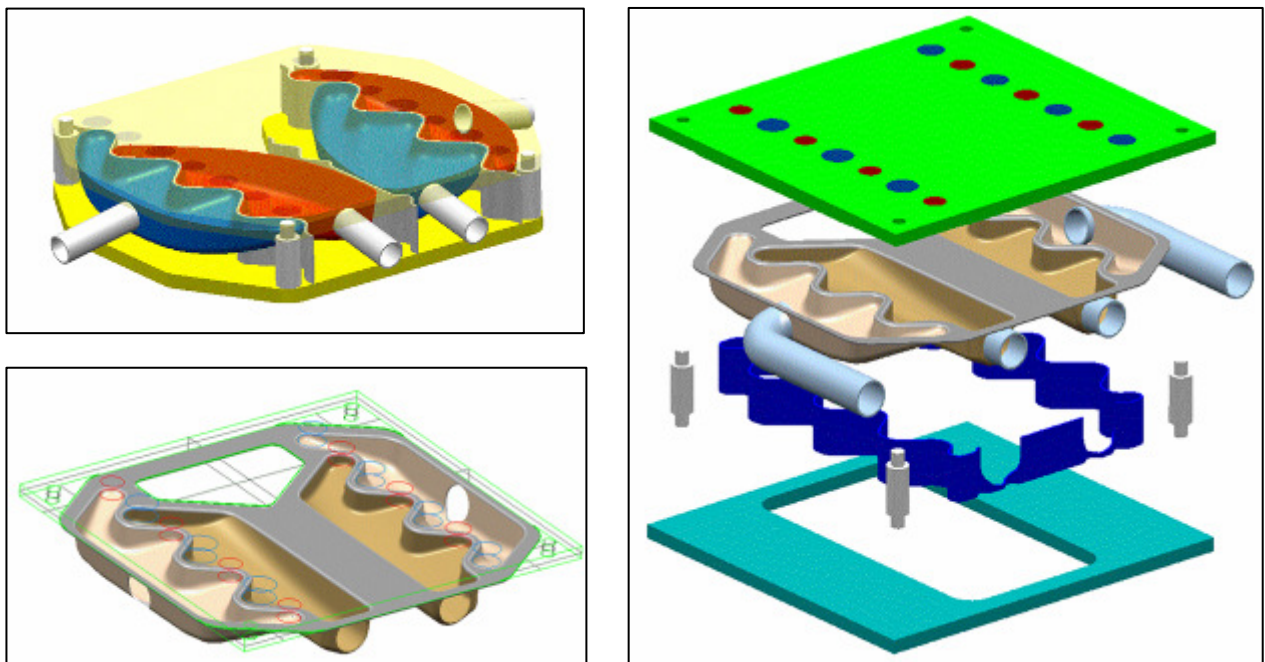


Abb. 5140-4: Darstellung eines Guss-Gasmoduls aus CroFer22APU

Weiterhin wurden die Gasverteiler mittels eines Pulvermetallurgischen Verfahrens der Firma Plansee, Österreich hergestellt (Abb. 5140-4). Auch diese Fertigungsvariante stellte sich als geeignet heraus. Eine Festlegung auf eine der drei genannten Fertigungsvarianten (CroFer gefräst, CroFer gegossen oder Plansee gesintert) konnte im Projekt nicht getroffen werden, da jede Variante hinsichtlich Kosten, Gewicht und Thermomechanischen Eigenschaften ihre speziellen Vor- und Nachteile bietet.

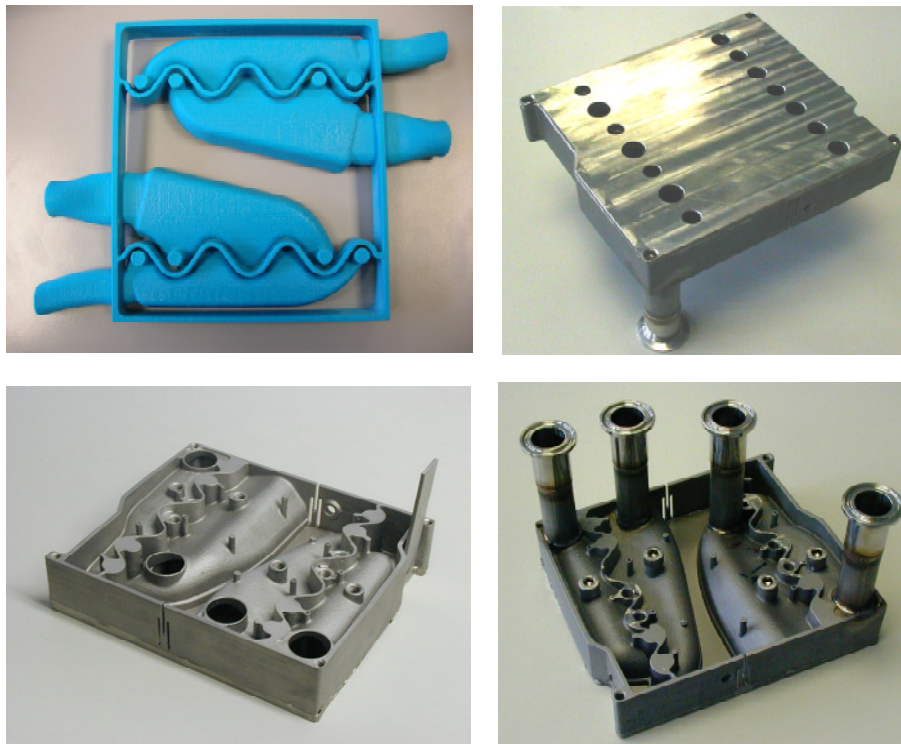


Abb. 5140-4: Darstellung eines Gasmoduls aus Sintermaterial der Fa. PLANSEE als hochtemperaturfähiger Ersatz für CroFer22APU

Das in Abbildung 5140-5 dargestellte Gasmodul ist bereits hinsichtlich Gewicht und Strömungsdruckverlust gegenüber dem B-Design verbessert. Weitere Verbesserungen wurden im Zuge der Einführung des CS-2-Designs realisiert. So wurde dafür das Fügekonzept des FZJ übernommen und der Stack erst im Prüfstand mittels kompressibler Silberringe auf den Gasverteiler gefügt.

Die Funktion dieser Verbindung konnte für verschiedene Stack-Konzepte nachgewiesen werden. Da dadurch eine Trennung von Gasmodul und Stack erreicht, was wiederum eine Anpassung des ortsfesten Gasmoduls auf die jeweils spezifischen Gegebenheiten der Teststände beim DLR, FZJ und BMW möglich macht. Durch eine gemeinsame Schnittstellenvereinbarung können nun Stacks von FZJ, DLR und ElringKlinger auf jedem der im projekt zur Verfügung stehenden Teststände erprobt werden.

Des weiteren wird heute im Systemtest nicht mehr über ein Hebelgestänge Gewichtslast zum Verspannen auf den Stack aufgebracht, sondern die Kraftübertragung erfolgt mittels Schrauben und Federn außerhalb der Stack-Isolation durch die Isolationskeramik hindurch. Das gewählte Isolationsmaterial wurde dabei gezielt nach seiner mechanischen Beständigkeit ausgewählt.



Abb. 5140-5: CS-Gasmodul

Um trotz der hohen thermischen Masse des Gasmoduls im Stackprüfstand die minimal zulässigen Aufheizzeit für BZ-Stacks zu ermitteln, wurde ein spezielles, elektrisch beheiztes Gasmodul entwickelt (Abb. 5140-6). Drei am Stack angebrachte Heizplatten mit einer elektrischen Anschlussleistung von 17kW sind in der Lage eine Aufheizzeit eines 30-Zellen-Stacks innerhalb von 7 min von RT auf 800°C (650°C in 2,5 min) zu realisieren.

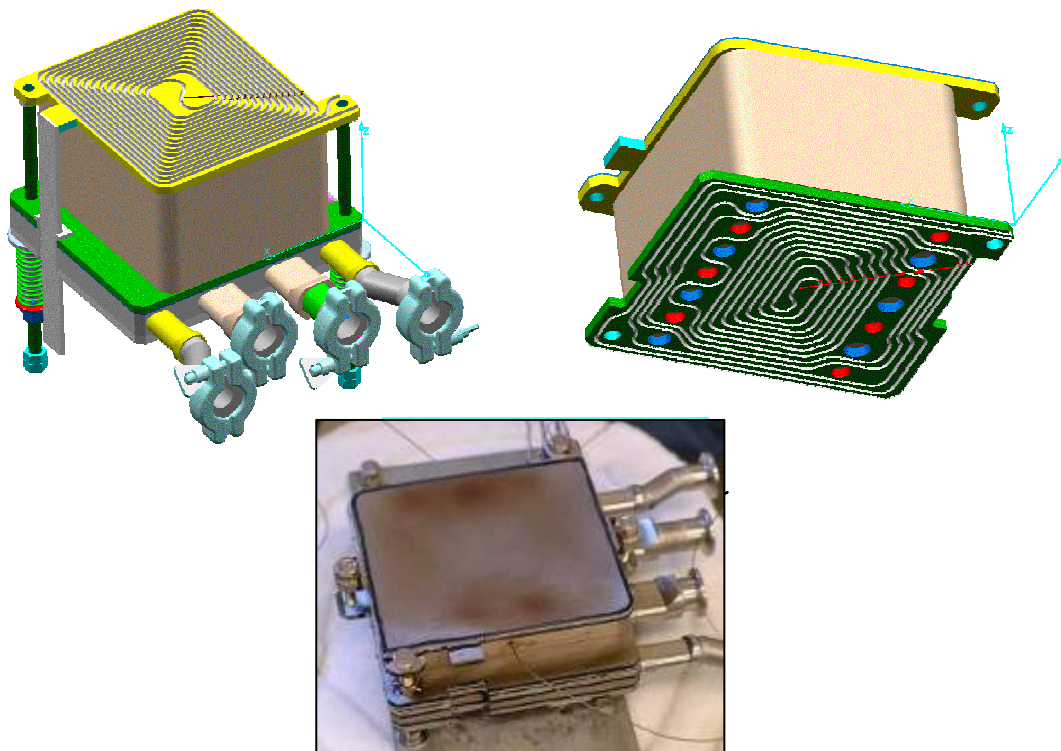


Abb. 5140-6: Schnellheiz-Gasmodul

AP 5200 Auslegung

Durchführung und Koordination: BMW

Aufgabe:

- Simulation Anoden- und Kathodenströmung
- Simulation Stofftransport
- Simulation Reaktionskinetik
- Simulation der Restgasabströmungen

Für die thermische und Reaktionskinetische Auslegung des Stacks in der APU wurden umfangreiche 1-dimensionale Berechnungen durchgeführt, die zum einen Daten für die thermo-mechanische Belastung des Stacks im Betrieb liefern, zum anderen aber auch Anregungen für die Betriebsstrategie des Systems liefern, wie denn ein möglichst „Stack-schonende“ Betriebsweise zu realisieren ist.

Im Folgenden sind ausgewählte Temperaturprofile eines 30-Ebenen-C-Design-Stacks im Gegenstrom-Betrieb dargestellt.

Die Gesamtbetrachtung aller Einflussfaktoren in Abbildung 5200-4 ergeben Temperaturgradienten im Stack von 80°C und innerhalb einer Ebene von 30°C in stationärem Betrieb. Dies ist aber stark Abhängig vom jeweiligen Betriebspunkt.

Für spätere Designs wurde darüber hinaus untersucht, wie sich eine deutliche Absenkung der Masse des Stacks mit dem Ziel der Verkürzung der Aufheizzeit im dynamischen Betrieb auf die Temperaturverteilung im stationären Betrieb dieses „Ultra-Leichtbaustacks“ auswirken wird. Abbildung 5200-5 ist zu entnehmen, dass in diesem Fall die Temperatur-Inhomogenitäten deutlich verstärkt werden und weiterführende Maßnahmen für einen gesicherten betrieb des Stacks notwendig wären.

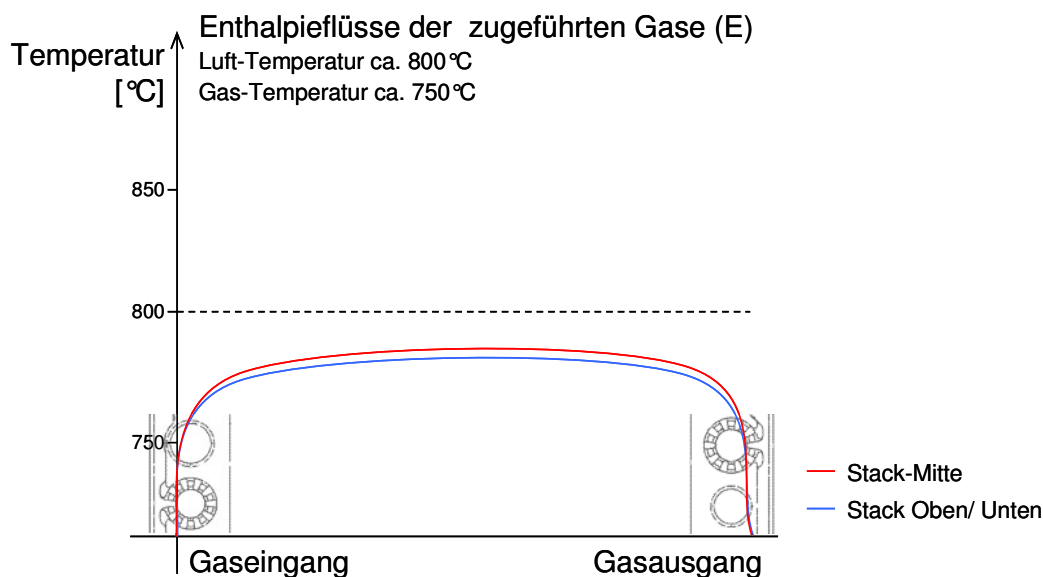


Abb. 5200-1: Temperaturverteilung im Stack entlang der Strömungsrichtung; stationärer Zustand ohne elektrische Last

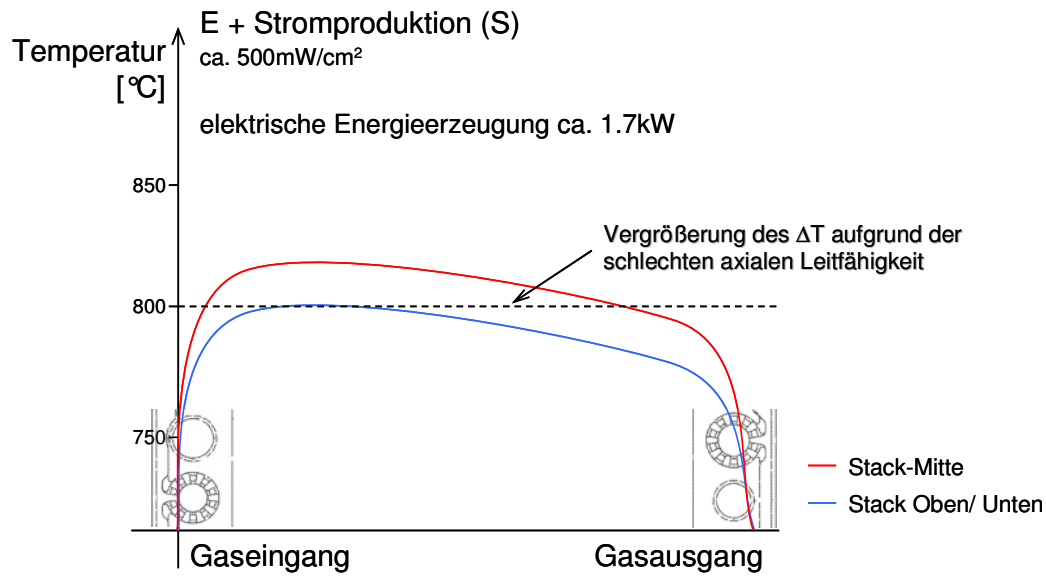


Abb. 5200-2: Temperaturverteilung im Stack entlang der Strömungsrichtung; stationärer Zustand mit ca. 1.7 kW elektrische Last

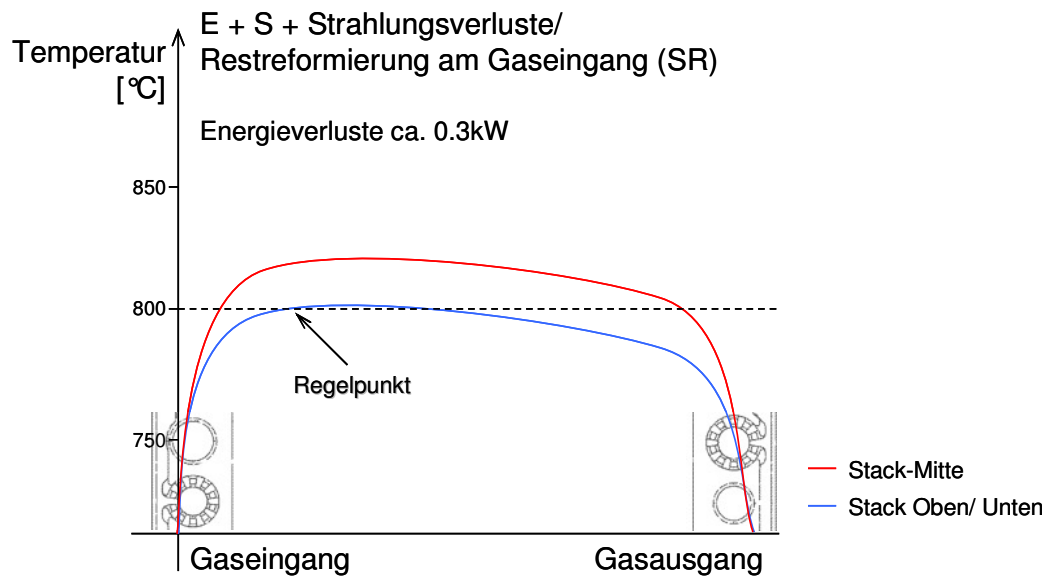


Abb. 5200-3: Temperaturverteilung im Stack entlang der Strömungsrichtung; stationärer Zustand mit elektrischer Last und unter Berücksichtigung einer Restreformierung bei bestimmten Reformat-Zusammensetzungen.

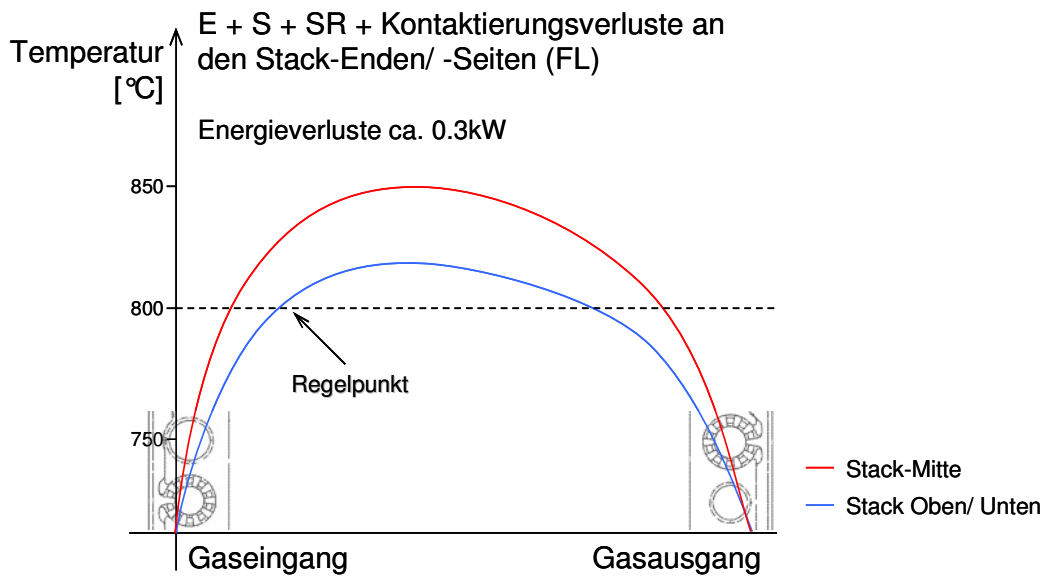


Abb. 5200-4: Temperaturverteilung im Stack entlang der Strömungsrichtung; stationärer Zustand mit elektrischer Last und Restreformierung sowie Berücksichtigung von Verlusten an den „kalten“ Manifoldbereichen.

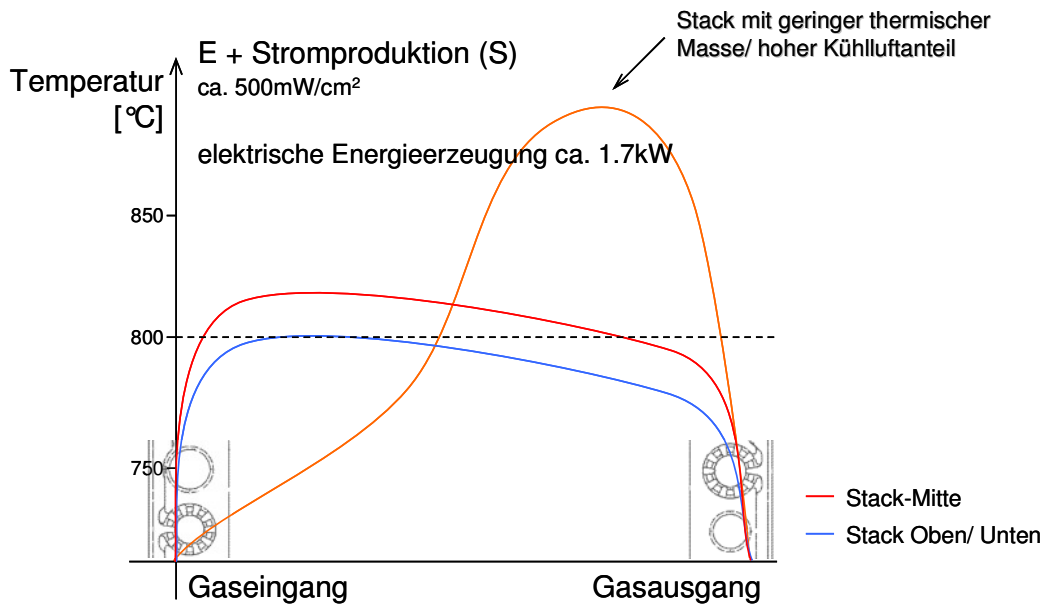


Abb. 5200-5: Temperaturverteilung im Stack entlang der Strömungsrichtung; Auswirkung eines drastischen Reduzierung der Masse des Stacks.

AP 5210 Zellenversorgung über der Fläche

Durchführung: BMW

Am DLR-Stuttgart wurde ein messaufbau zur Messung von Temperatur und Leistungsverteilung über die Zellfläche eines 1-Zellen-Stacks mittels eines 4x4-Segmente-Messkopfes realisiert.

Darin wurden elektrochemischen Charakteristika dreier verschiedener Zellen mit unterschiedlichen Messbedingungen orts aufgelöst aufgenommen:

1) Anodengetragene Zelle INDEC ASC1 (LSM Kathode):

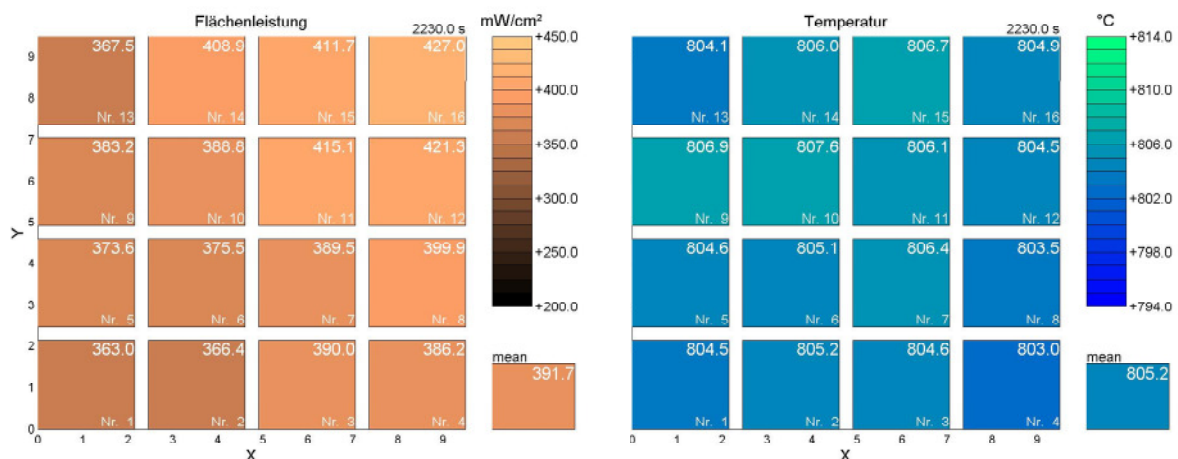
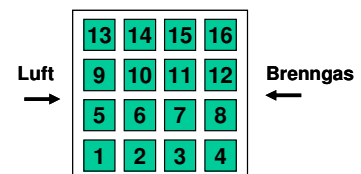
- Lufteintritt 700 °C
- Betrachtung bei Referenzgasmenge (ZeuSII)
- Geringe Brenngasausnutzung (< 40 %)

2) Anodengetragene Zelle INDEC ASC2 (LSCF Kathode)

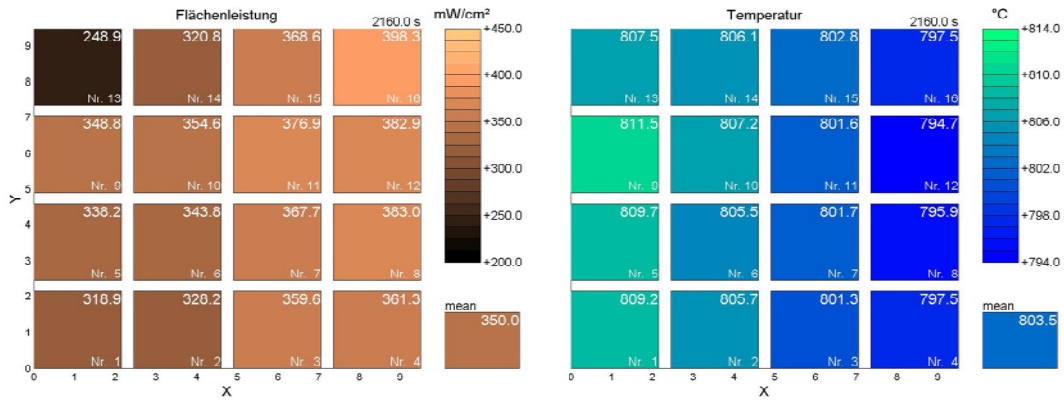
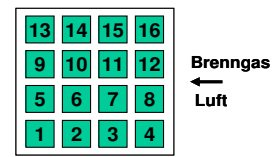
- Lufteintritt 780 °C
- konstantes Lambda
- Halbe und Viertelreferenzgasmenge, mit/ ohne erhöhte Luftmenge
- Hohe Brenngasausnutzungen (bis 80 %)
- Erzwungene Kühlung der Zelle durch Verwendung eines sehr hohen Luftüberschuss

3) Elektrolytgetragene Zelle INDEC ESC2

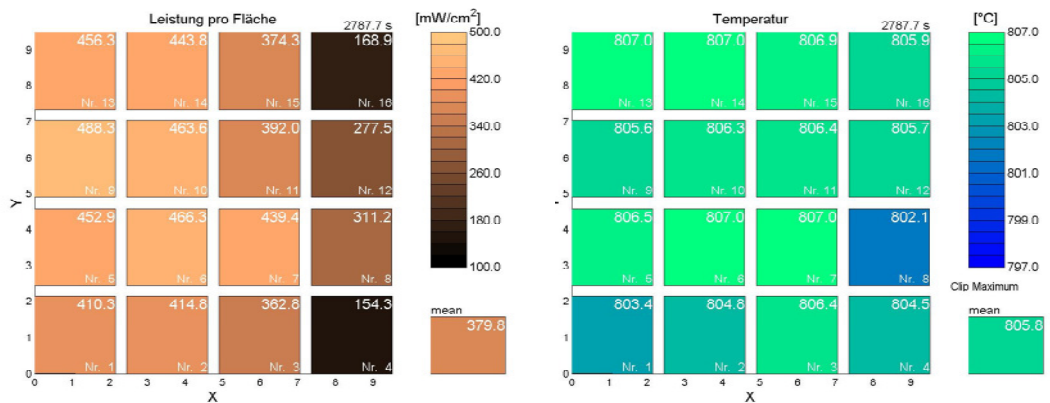
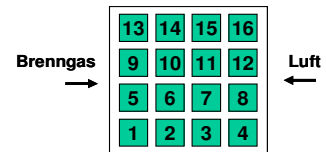
- Lufteintritt 780 °C
 - Halbe und Viertelreferenzgasmenge
 - Brenngasausnutzung akzeptabel (bis 60 %)
- P und T-Verteilung bei Standardgasströmen:
12,5/12,5//80 smlpm/cm² H₂/N₂//Luft, 800 °C, 0,6 V,
73,96 cm², **Gegenstrom**, $f_u = 36,1 \%$



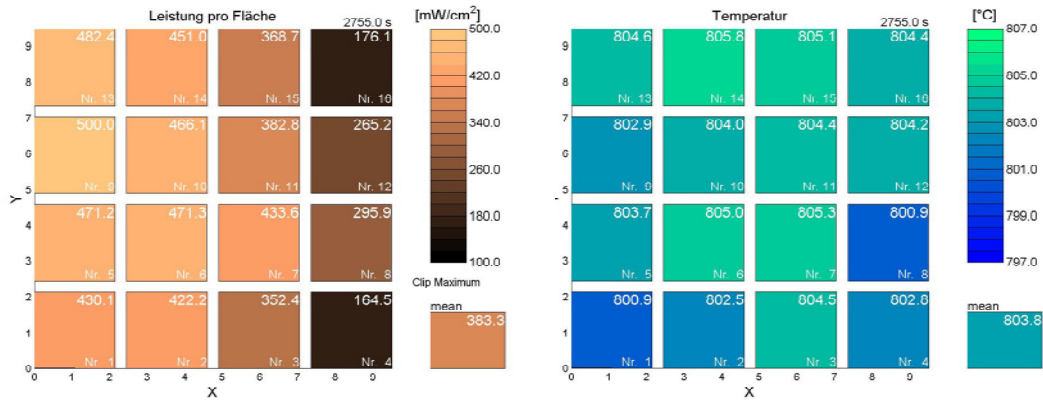
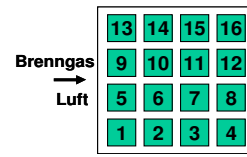
- P und T-Verteilung bei Standardgasströmen :
 12,5/12,5//80 smlpm/cm² H₂/N₂//Luft, 800 °C, 0,6 V,
 73,96 cm², **Gleichstrom**, $f_u= 32,5\%$



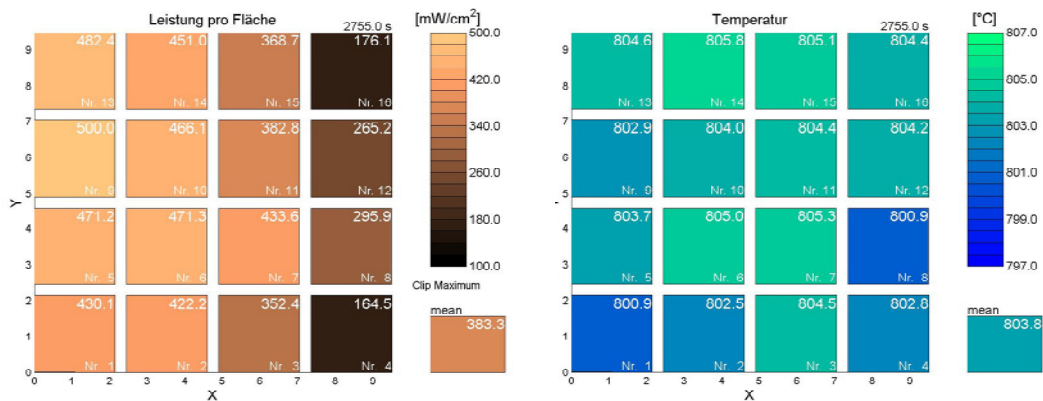
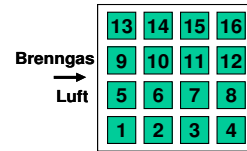
- P und T-Verteilung bei halben Gasströmen:
 6,25/6,25//40 smlpm/cm² H₂/N₂//Luft, 800 °C, 0,65 V,
 73,96 cm², **Gegenstrom**, $f_u= 63,9\%$



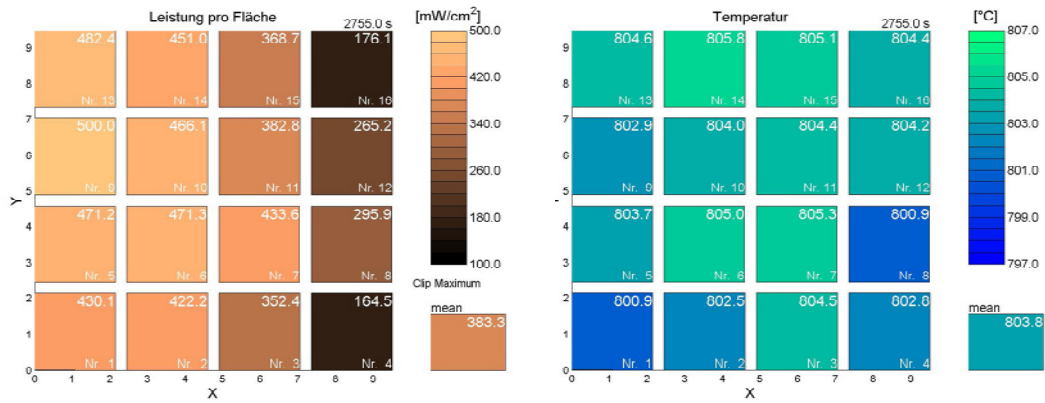
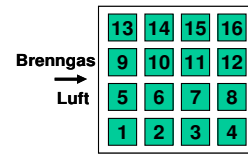
- P und T-Verteilung bei halben Gasströmen:
 6,25/6,25//40 smlpm/cm² H₂/N₂//Luft, 800 °C, 0,65 V,
 73,96 cm², Gleichstrom , f_u= 64,4 %



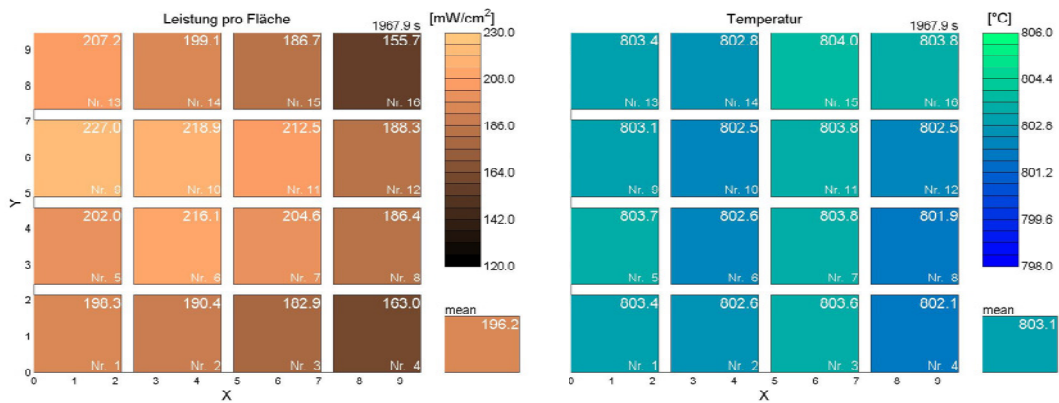
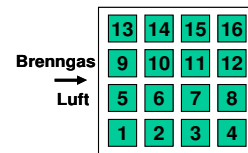
- P und T-Verteilung bei halben Gasströmen:
 6,25/6,25//40 smlpm/cm² H₂/N₂//Luft, 800 °C, 0,65 V,
 73,96 cm², Gleichstrom , f_u= 64,4 %



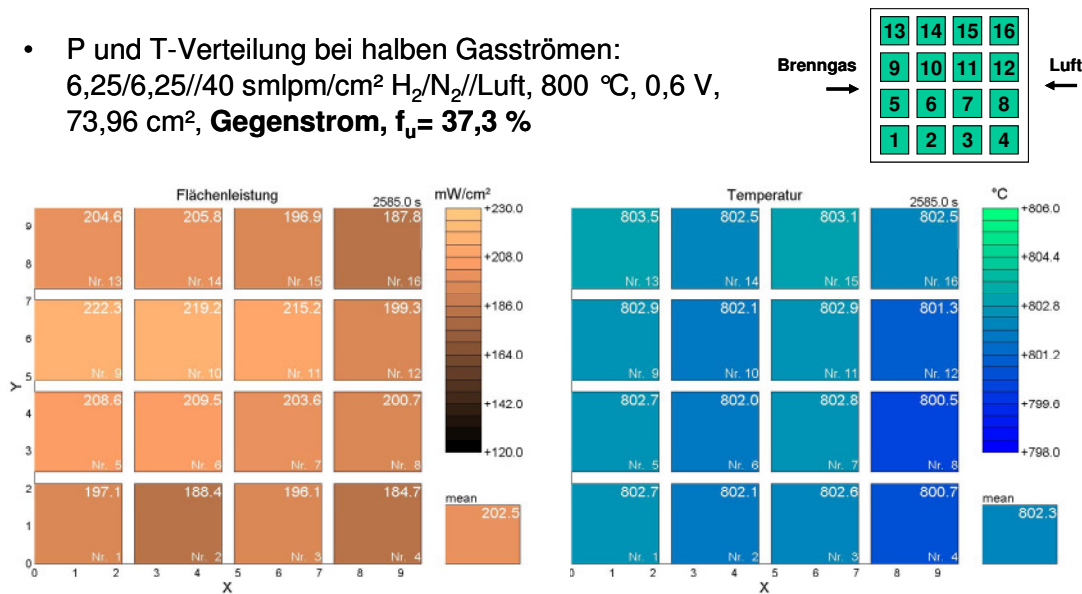
- P und T-Verteilung bei halben Gasströmen:
 6,25/6,25//40 smlpm/cm² H₂/N₂//Luft, 800 °C, 0,65 V,
 73,96 cm², **Gleichstrom**, f_u= 64,4 %



- P und T-Verteilung bei halben Gasströmen:
 6,25/6,25//40 smlpm/cm² H₂/N₂//Luft, 800 °C, 0,6 V,
 73,96 cm², **Gleichstrom**, f_u= 36,5 %



- P und T-Verteilung bei halben Gasströmen:
6,25/6,25//40 smlpm/cm² H₂/N₂//Luft, 800 °C, 0,6 V,
73,96 cm², **Gegenstrom**, $f_u = 37,3 \%$



Die Ergebnisse der orts aufgelösten Messungen lassen sich wie folgt zusammenfassen:

- Temperaturunterschiede in den Zellen bei Gleich- als auch bei Gegenstrom sind nur marginal und teilweise auf unterschiedliche Ruhetemperaturen vor der Kennlinie zurückzuführen.
- Gleich- und Gegenstrom sind als äquivalent einzustufen
- Brenngasvolumenstrom kann aufgrund der gewünschten Brenngasausnutzung nicht im gleichen Umfang wie der Luftvolumenstrom erhöht werden. Die Temperaturgradienten werden deshalb nur vom Lufteintritt bestimmt und sind nicht charakteristisch für das Design.
- Aufgrund der deutlich unterschiedlichen Volumenströme auf Kathoden- und Anodenseite haben geringe Undichtigkeiten im Aufbau starke Auswirkungen (OCV im Gegenstrom ist um 24 mV geringer als beim Gleichstrom). Die Zelle ist bei Referenzgasmenge als sehr dicht einzustufen.
- Die anodentragenen Zellen erreichen insgesamt höhere Leistungswerte und Brenngasausnutzungen als die elektrolytgetragene Zelle
- Für alle Zelltypen sind Viertelreferenzgasmenge zur Erreichung von hohen Brenngasausnutzungsgraden (80 %) anzustreben
- Leistungsdichte der ASC2 Zelle erreicht 250 mW/cm² bei 0,65 V und 82 % Brenngasausnutzung
- Deutliche Spannungs- und Stromdichtegradienten
- Gradienten sind bei anodentragenen Zellen potentiell höher, da das Verhältnis aus Polarisationswiderstand zu ohmschen Widerstand größer ist.

AP 6200 Herstellung 400 ‚repeating units‘ für VPS-CEA’s

Durchführung AP 6210-6213: DLR

Aufgabe:

- Erarbeitung einer reproduzierbaren Auftragstechnik für Glaslot.
- Entwicklung und durchführung einer Prozedur zum Stackfügen.
- Aufbau von Shortstacks und Stacks für elektrochemische Tests.
- Bewertung verschiedener Fügevarianten (Anoden- und Kathodenkontaktierung)

Eingangskontrolle CS-Kassetten

Im Rahmen der Qualitätssicherung wurden die in Einzelteilen gelieferten CS-Stacks einer Eingangskontrolle unterzogen. Die CS-Kassetten weisen häufig eine leicht verdrehte Kathode auf, s. Abb. 6200-1. Da die Zelle durch den innen liegenden Rahmen quasi fixiert ist, wurde die Kathode vermutlich schief bedruckt.



Abb. 6200-1: CS-Kassette mit verdrehter Kathode

Es existieren bei den angeschweißten Fahnen zwei verschiedene Materialstärken. Die meisten Kassetten kommen mit den 0,5 mm starken Fahnen, einige sind auch mit 0,3 mm dicken Fahnen versehen. Im Betrieb verbiegen sich die dünnen sehr viel stärker.

Aufbau von Stacks im CS-Design

Im Rahmen von ZeuSII wurden 2 Stacks im CS-Design aufgebaut. Der 20-Zeller wurde im Teststand DLR 7 auf einem Atena-Gasmodul aufgebaut. Der Stack wurde mit einem ofenin-

ternen Fügegewicht von 40 kg versehen und nach den Vorgaben für das Glaslot 76 aus Jülich gefügt. Der 5-Zeller wurde im Teststand DLR 7 auf einem Atena-Gasmodul aufgebaut. Der Stack wurde mit einem ofeninternen Fügegewicht von 40 kg versehen und nach den Vorgaben für das Glaslot 76 aus Jülich gefügt.

Tabelle 6200-1: ZeuS II-Stacks im CS-Design

Stack	Ebenen	Bemerkungen
20CS-BMW04	20	Viele Zellen ohne vernünftige OCV, vermutlich gerissen oder undicht laut Autopsie vermutlich H ₂ -Unterversorgung totale Reoxidation der Anoden
5CS-BMW02	5	Alle Zellen gut falsche Kontaktpaste verwendet Brücken wurden gelegt Stack wieder in Betrieb gegangen Messungen erfolgreich durchgeführt Stack ausgebaut und an Liebherr geliefert

Aufbau von SOFC-Kassetten-Shortstacks

Bild 6200-2 zeigt die einzelnen Shortstack-Komponenten.

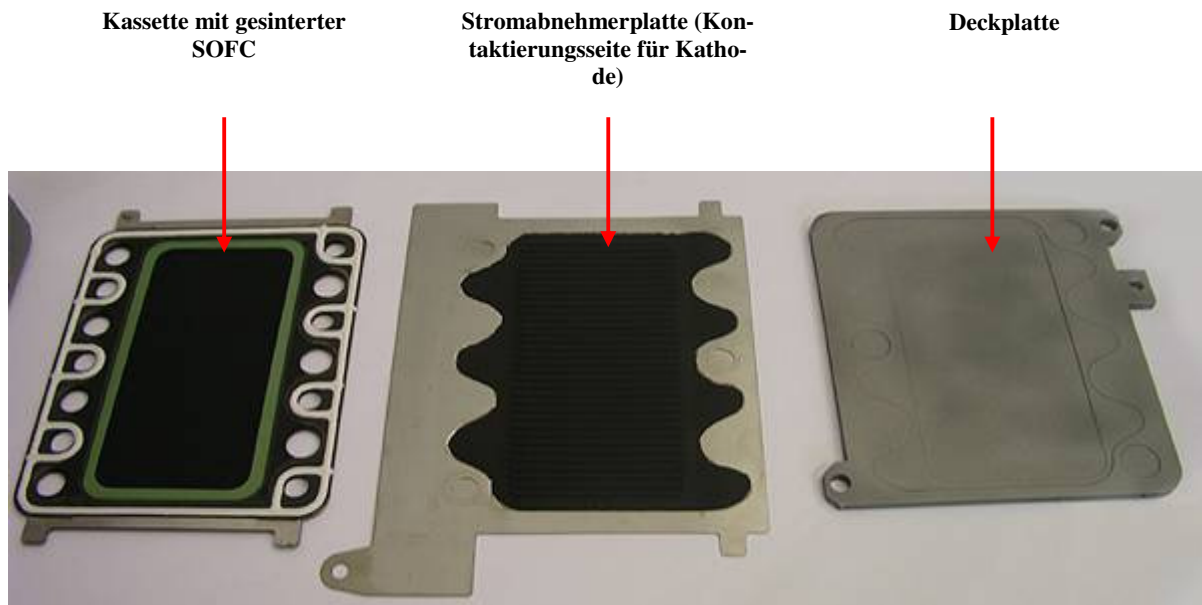


Abb. 6200-2: Zellkomponenten eines SOFC-Einzellers im CS-Design

AP 6210 Glaslotauftrag

Im Rahmen des ZeuS II-Projektes wurden SOFC-Shortstacks sowohl am DLR assembliert und gefügt als auch bereits am FZ Jülich gefügte Shortstacks an das DLR geliefert und dort elektrochemisch getestet. Im Folgenden wird die Vorgehensweise zur Abdichtung der am DLR gefügten Shortstacks beschrieben. Zur Abdichtung der Brennstoffzellen wird ein vom Forschungszentrum Jülich speziell hergestelltes viskoses Glaslot (FZJ Glaslot 76) verwendet. Es wird mit Hilfe eines Dispenserautomaten (Janome JR2300, GLT) am DLR zunächst auf die Unterseite der Dichtflächen der Kassette (siehe Abb. 6210-1) Glaslot aufgetragen, um die Abdichtung des Brenngasraumes zum Gasmodul zu gewährleisten. Dadurch wird der Brenngasraum gasdicht zur Umgebung und zum Oxidgasraum abgedichtet.

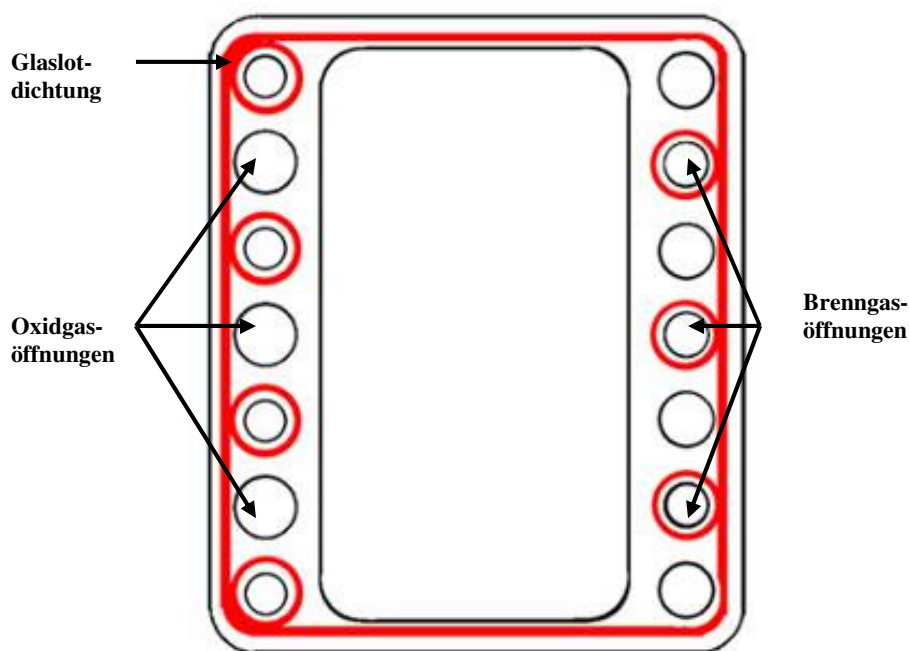


Abb. 6210-1: Glaslotbahn für die anodenseitige Kassettenabdichtung

In Abb. 6120-2 ist eine Kassette mit gesinterter SOFC gezeigt und der Gasfluss durch die beiden getrennten Gasräume und die entsprechenden Glaslotdichtungen dargestellt. Damit auch der Oxidgasraum gegenüber der Umgebung und dem Brenngasraum abgedichtet ist, wird entweder die Dichtfläche auf der Kathodenseite der Kassette oder die Kopf- oder Endplatte, die den Abschluss eines jeden Einzellers oder Shortstacks bildet, mit Glaslot versehen. Nach der Trocknung des Glaslots in einem Trockenofen bei 60 °C für 16 h werden an die Deckplatte Platindrähte zum Spannungs- bzw. Stromabgriff angeschweißt.

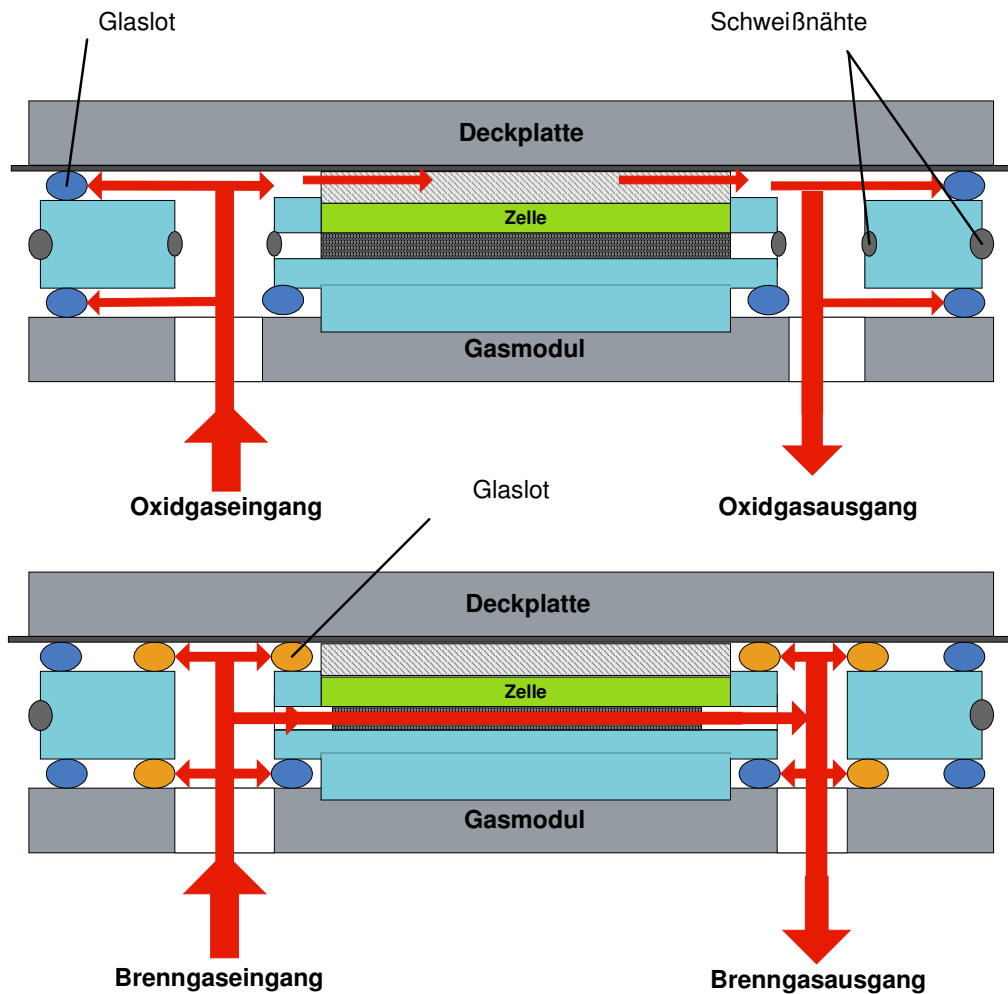


Abb. 6120-2: Schematische Darstellung der Glaslotabdichtungen und der Gasflüsse durch den Oxidgasraum (oben) und Brennraum (unten) eines Einzelllers mit gesinterter SOFC

AP 6211 Kontaktierungspaste

Zum Aufbringen der Kontaktpaste wurde eine Siebdruckmaschine gekauft. Zusätzlich wurden Siebe in der Geometrie für kleine Rundzellen mit Elektrodendurchmesser von 40 mm und für die CP-Kathode beschafft, s. Abb.6211-1.

Um das Risiko von Kurzschlüssen bei der Stackfüzung zu minimieren, wurde beschlossen, bei der CP-Kassette die aktive Kathodenfläche zu verkleinern. Dabei wurde die Fläche umlaufend 5 mm reduziert.

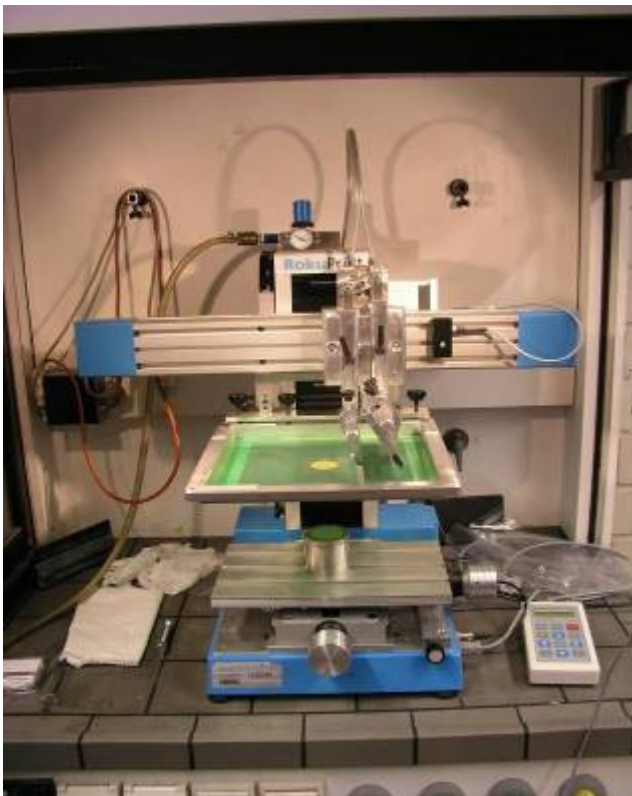


Abb. 6211-1: Siebdruckmaschine mit Sieb

AP 6212 Erarbeitung der Kassettenhandhabung und -montage

Für die Herstellung der Kassetten existiert momentan folgender Ablauf:

Substrate

1.1 Aufgabe: Bereitstellung von Substraten

Verantwortlich: DLR Stuttgart, Herr Franco

Lieferanten: Zeus- intern: GKN, Rhodius, Zeus- extern: Plansee

Aktion: Substrate werden vom DLR an ElringKlinger zur Kassettenfertigung weitergegeben.

1.2 Aufgabe: Spannungsarmglühen (Planglühen) von Substraten

Verantwortlich: DLR Stuttgart, Herr Franco

Ausführende: Fa. BodyCote, Esslingen

Aktion: Planglühen von gekrümmten Substraten.

1.3 Aufgabe: Substratzuschnitt und -verpressung

Verantwortlich: ElringKlinger, Herr Dr. Maier

Lieferant: DLR Stuttgart

Aktion: Verpressung und Laserzuschneiden der Substrate

Bemerkungen: Aktuelle Kassetten zeigen im Stack ungünstige Krafteinwirkungen entlang der Substratschweißnaht.

Grobgewebe

2.1 Aufgabe: Bereitstellung von Grobgewebe für die Kathodenkontaktierung

Verantwortlich: DLR Stuttgart, Herr Franco

Lieferant: Fa. Haver & Boecker

Ausführende: Fa. ElringKlinger

Aktion: Bestellung (falls nötig) durch das DLR. Lieferung von Grobgewebe vom DLR an ElringKlinger (Lieferumfang ergibt sich aus Aufgabe 3.1). Kalibrierung der Gewebedicke und Feinschnitt bei ElringKlinger gemäß Maßvorgaben durch das DLR.

Lötfolie

3.1 Aufgabe: Bereitstellung von Lötfolie zur Substrat- Unterschalen- Verbindung

Verantwortlich: ElringKlinger, Herr Dr. Maier

Ausführende: Fa. ElringKlinger

Aktion: Beschaffung von Lötfolie zum Einlegen zwischen Substrat und Unterschale.

Kassettenfertigung

4.1 Aufgabe: Schriftliche Veranlassung Kassettenherstellung

Verantwortlich: DLR Stuttgart, Herr Dr. Arnold

Ausführende: Fa. ElringKlinger, Herr Zimmer

Aktion: Elektronische Bestellung von Kassetten durch das DLR bei ElringKlinger

4.2 Aufgabe: Fertigung von Ober-, Zwischen- und Unterschale

Verantwortlich: ElringKlinger, Herr Dr. Maier

Ausführende: Fa. ElringKlinger

Aktion: Pressen der entsprechenden Bauteile für das CP- Design.

4.3 Aufgabe: Verbinden Oberschale/Substrat/Unterschale

Verantwortlich: ElringKlinger, Herr Dr. Maier

Ausführende: Fa. Adam

Aktion: Laserverschweißen von Oberschale und Substrat am Rand sowie von Oberschale und Unterschale.

4.4a Aufgabe: Verbinden Substrat/Unterschale/Grobgewebe

Verantwortlich: DLR Stuttgart, Dr. Arnold

Ausführende: Fa. Conntronic (86465 Welden)

Fa. ElringKlinger

Aktion: Zuerst KE- Schweißen von Grobgewebe/Unterschale bei Fa. Conntronic. Anschließend Verlöten von Substrat/Unterschale mit Hilfe der eingelegten Lötfolie bei ElringKlinger.

4.4b Aufgabe: KE- Schweißen Substrat/Unterschale/Grobgewebe mit anschließendem Planglühen

Verantwortlich: DLR Stuttgart, Herr Dr. Arnold

Ausführende (I): Fa. Conntronic, 86465 Welden

Aktion (I): KE- Schweißen Substrat/Unterschale und Grobgewebe/Unterschale in einem Schritt.

Ausführende (II): ElringKlinger

Aktion (II): Planglühen der Kassette gemäß Parameter der Fa. BMW

4.5 Aufgabe: Topographiemessung Kassetten vor Beschichtung

Verantwortlich: DLR Stuttgart, Herr Dr. Arnold

Ausführende: Noch offen. Eine Liste in Frage kommender Firmen liegt Herrn Szabo vor.

Aktion: Falls notwendig: Bestimmung der Krümmung von Kassettenober- und -unterseite vor der VPS- Beschichtung.

Bemerkungen: Die Messdaten müssen so aufgearbeitet vorliegen, dass sie in ein Softwareprogramm von BMW zur Auswertung der Krümmung eingelesen werden können. Zunächst innerhalb einer Charge 20 Proben untersuchen. Liefern diese reproduzierbar gute Werte (d.h. $\ll 100 \mu\text{m}$), werden die Kassetten zukünftig nur noch stichprobenartig (bspw. jede fünfzigste) bei ElringKlinger vor Auslieferung an das DLR untersucht.

Plasmaspritzen

5.1 Aufgabe: Vorbereitung der VPS-Kassettenbeschichtung

Verantwortlich: DLR Stuttgart, Herr Dr. Arnold

Ausführende: DLR Stuttgart, ITT

Aktion: Einseitiges Sandstrahlen des Randes der Kassettenoberschale (bei späterem Aufbringen einer Isolationsschicht beidseitig) und trockenes Reinigen mit Druckluft.

Kassetten überprüfen (Gewicht, Unebenheit (mit Haarlineal), Oberflächen-defekte (optisch)) und diese Resultate dokumentieren.

Einbau der Kassetten auf VPS- Substrathalter und Integration in VPS- Kessel

5.2 Aufgabe: VPS von Diffusionssperrschichten (optional)

Verantwortlich: DLR Stuttgart, Herr Dr. Arnold

Ausführende: DLR Stuttgart, ITT

Aktion: Plasmabeschichten der Kassettensubstrate mit einer Diffusionssperrschicht. Ausbauen, abblasen und vermessen (wiegen, ausmessen der Oberfläche mit Haarlineal, dokumentieren). Erneuter Einbau der Kassetten auf VPS- Substrathalter und Integration in VPS- Kessel.

5.3 Aufgabe: Anodenbeschichtung

Verantwortlich: DLR Stuttgart, Herr Dr. Arnold

Ausführende: DLR Stuttgart, ITT

Aktion: Plasmabeschichten der Kassetten mit Anodenpulver. Ausbauen, abblasen und vermessen (wiegen, ausmessen der Oberfläche mit Haarlineal, dokumentieren). Erneuter Einbau der Kassetten auf VPS- Substrathalter und Integration in VPS- Kessel.

5.4 Aufgabe: Elektrolytbeschichtung

Verantwortlich: DLR Stuttgart, Herr Dr. Arnold

Ausführende: DLR Stuttgart, ITT

Aktion: VPS- Beschichten der Kassetten mit Elektrolytpulver. Ausbauen, abblasen und vermessen (wiegen, ausmessen der Oberfläche mit Haarlineal, dokumentieren).

5.5 Aufgabe: Leckdichtemessung

Verantwortlich: DLR Stuttgart, Herr Dr. Arnold

Ausführende: DLR Stuttgart, ITT

Aktion: Kassetten in Leckdichtemesstand einbauen. Wert dokumentieren. Danach erneuter Einbau der Kassetten auf Substrathalter und Integration in VPS- Kessel.

5.6 Aufgabe: Kathodenbeschichtung (optional)

Verantwortlich: DLR Stuttgart, Herr Dr. Arnold

Ausführende: DLR Stuttgart, ITT

Aktion: VPS- Beschichten der Kassetten mit Elektrolytpulver. Ausbauen, abblasen und vermessen (wiegen, ausmessen der Oberfläche mit Haarlineal, dokumentieren).

5.7 Aufgabe: Isolationsbeschichtung (optional)

Verantwortlich: DLR Stuttgart, Herr Dr. Arnold

Ausführende: DLR Stuttgart, ITT

Aktion: VPS- Beschichten der Kassettenrückseite mit Isolationspulver. Ausbauen, abblasen und vermessen (wiegen, ausmessen der Oberfläche mit Haarlineal, dokumentieren).

5.8 Aufgabe: Topographiemessung Kassetten nach Beschichtung

Verantwortlich: DLR Stuttgart, Herr Dr. Arnold

Ausführende: (siehe Aufgabe 4.5)

Aktion: (siehe Aufgabe 4.5)

Bemerkungen: (siehe Aufgabe 4.5)

Nächster Schritt: (siehe Aufgabe 4.5)

5.9 Aufgabe: Verwaltung der beschichteten Kassetten

Verantwortlich: DLR Stuttgart, Herr Dr. Arnold

Ausführende: DLR Stuttgart, ITT

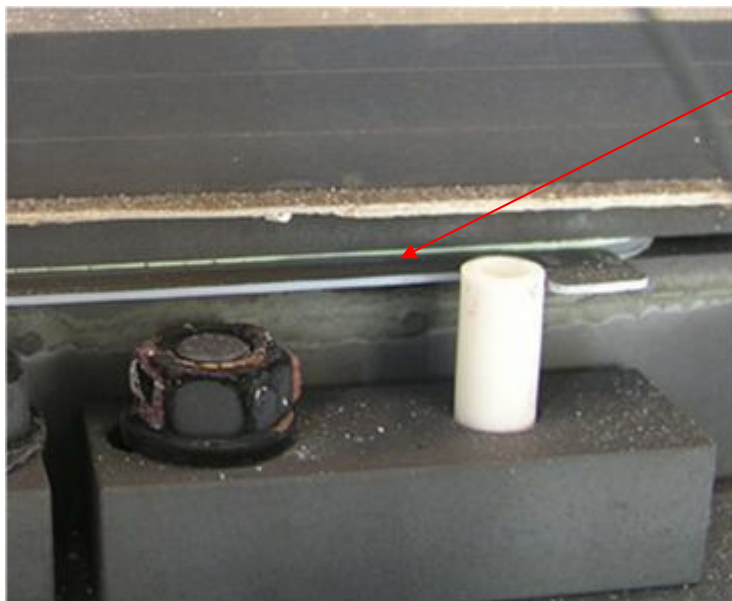
Aktion: Einlagerung der Kassetten bis Anforderung durch den Stackbau und/oder die Gruppe „Elektrochemie“ (DLR, Stuttgart) erfolgt.

AP 6213 Stackfüzung und Aufbau von Stacks

Zur elektrischen und elektrochemischen Charakterisierung wurden verschiedene Stacks im CP-Design aufgebaut und untersucht, s. Tabelle 6213-1.

Tabelle 6213-1: ZeuS II-Stacks im CP-Design

Bezeichnung	Ebenen	Bemerkung
ZCP02-01	2	Kurzschluss, schlechte Abdichtung
ZCPDummy-01	2	-
ZCP01-01	1	schlechte OCV
ZCP01-02	1	Kurzschluss



Glaslotnaht vor Ausbau

Abb. 6213-1: Seitenansicht des Stackaufbaus von ZCP01-01

Beim Short-Stack ZCP01-01 wurden zum ersten Mal spezielle Parameter für den Fügezyklus des FZJ Glaslotes 76 verwendet, um eine optimale Abdichtung der Gasräume zueinander und zur Umgebung zu gewährleisten.

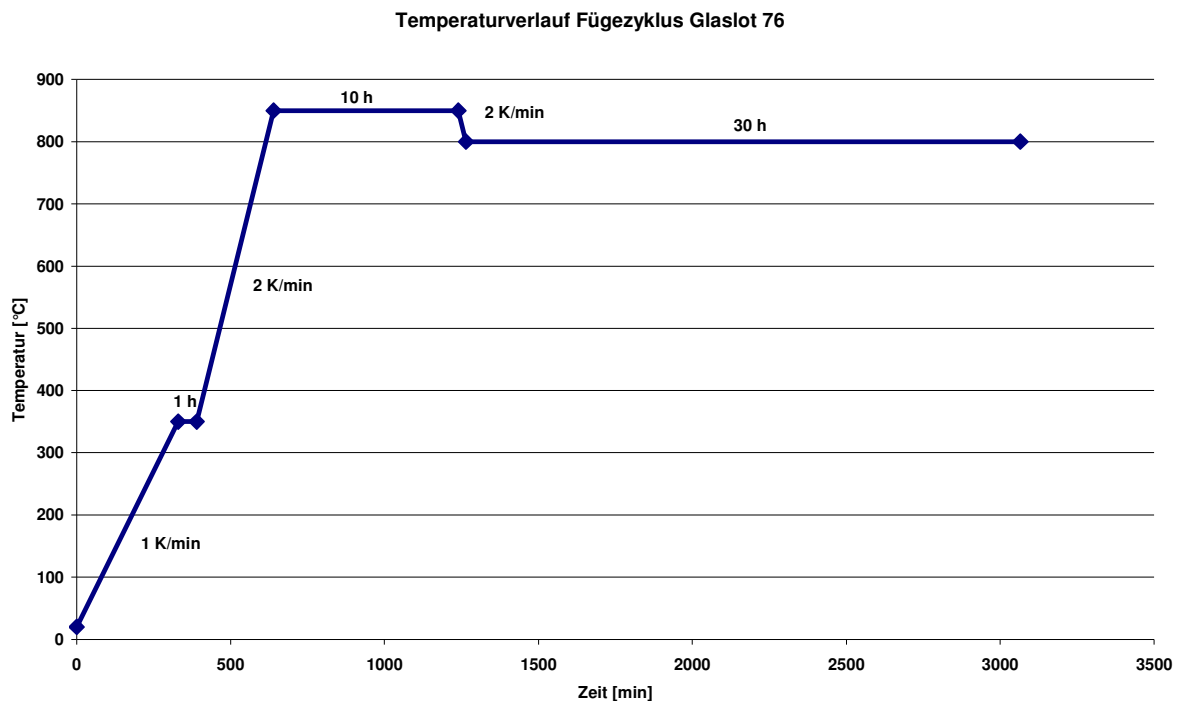


Abb. 6213-2: Fügezyklus Glaslot 76

Nachuntersuchungen des Stacks zeigten eine optimale Naht des Glaslotes (Abb. 6213-1) und somit eine gute Abdichtung. Dies zeigt sich besonders in Abb. 6213-3.

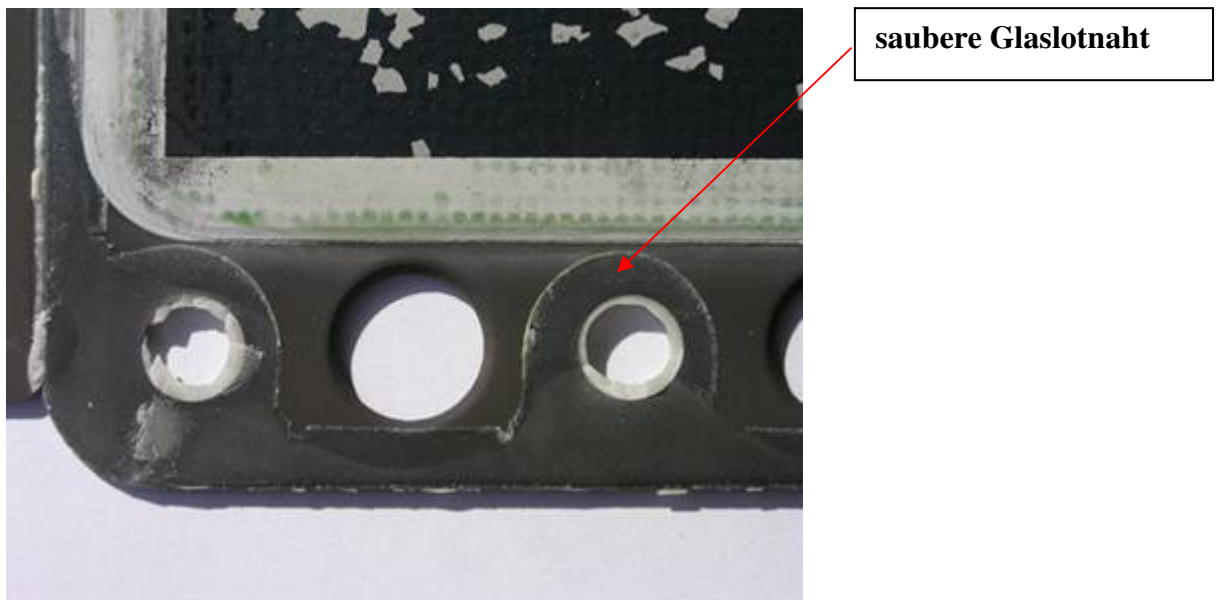


Abb 6213-3: ZCP01-01 nach dem Ausbau

Ein Vergleich zwischen der Leckrate des Stacks ZCP02-01 mit zwei Ebenen und von ZCP01-01 zeigt eine Verringerung der Leckrate durch die bessere Abdichtung des Glaslotes, das mit den neuen Glaslotparametern gefügt wurde, s. Abb. 6213-4.

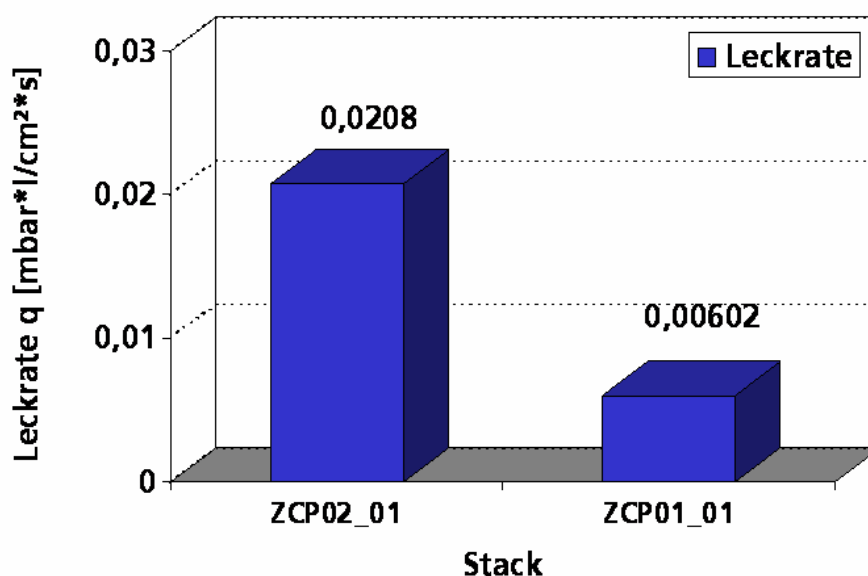


Abb. 6213-4: Vergleich der Leckraten von ZCP02-01 und ZCP01-01

Leider hatten alle Stacks einen Kurzschluss durch die sehr engen Toleranzen im Bereich der Substratschweißnaht, s. Abb. 6213-5. In den rot markierten Bereichen kommt es zum Aufsitzen auf dem Substrat und damit einem elektrischen Kurzschluss.

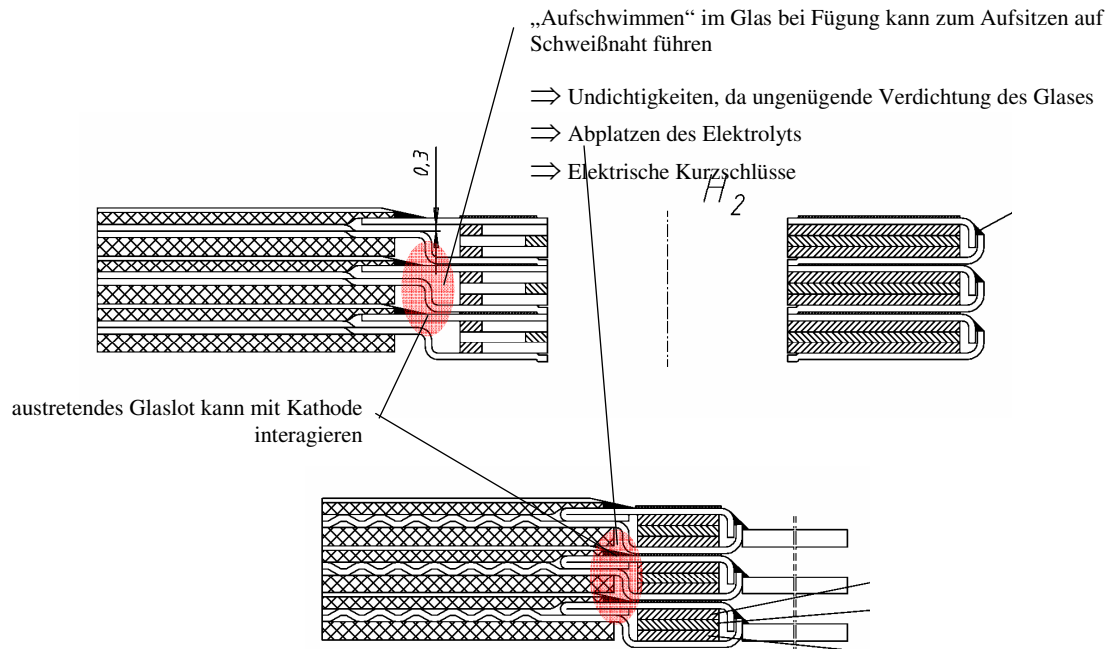


Abb. 6213-5: Problembereiche der Kassette

Da beim ersten Stack darüber hinaus auch die Haftung des Glaslotes nicht überragend war, wurde nochmals ein Dummystack aufgebaut, um das Glaslot zu überprüfen. Der Stack ZCP01-02 wurde mit denselben Parametern für das FZJ Glaslot 76 gefügt wie der Stack ZCP01-01, wodurch die Abdichtung optimal war. Des Weiteren wurde zur Verringerung der Möglichkeit eines Kurzschlusses die aktive Kathodenfläche so verkleinert, dass ein 5 mm breiter Rand auf dem Elektrolyt entstand, s. Abb. 6213-6. Allerdings wies der Stack einen Kurzschluss auf, wodurch keine elektrischen und elektrochemischen Messungen durchgeführt werden konnten.

Der Kurzschluss innerhalb von ZCP01-02 entstand dadurch, dass die Innenkante der Kopfplatte auf den Elektrolyt drückte, und durch diesen mechanischen Druck der Elektrolyt abgelöst wurde (Abb. 6213-6 und 6213-7). Somit kam es zu einer direkten Verbindung zwischen dem Kathodenpotential der Kopfplatte und der Anode des Stacks.

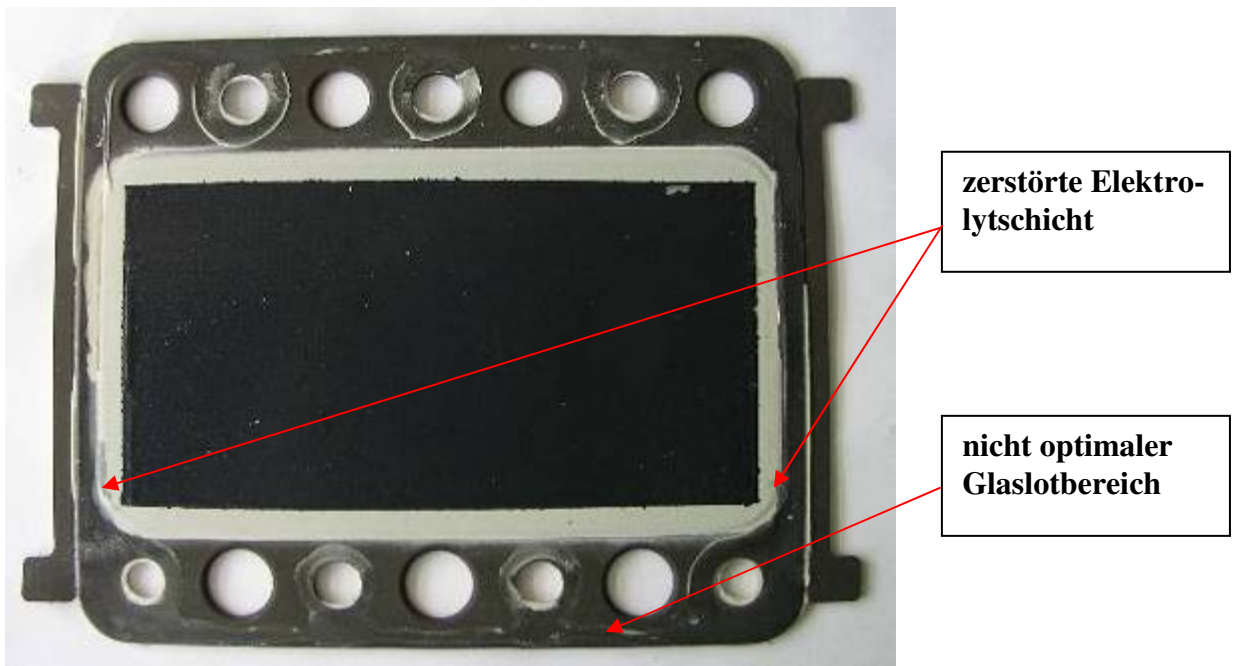


Abb. 6213-6: Gesamtansicht von ZCP01-02

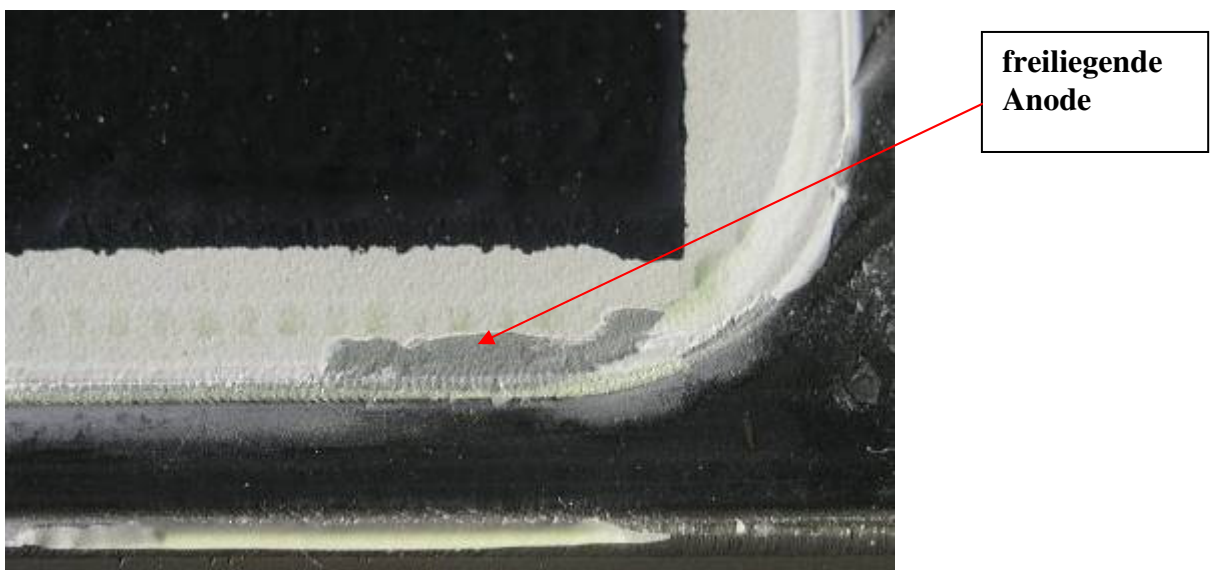


Abb. 6213-7: Freiliegende Anode

Da die Kopfplatte nicht optimal auf der Kassette lag, kam es zu einer ungleichmäßigen Gewichtsverteilung. Dadurch war die Druckverteilung für das Glaslot nicht homogen. In diesem Bereich ist die Glaslotnaht relativ schmal und ungleichmäßig, was sich in Abb. 6213-6 erkennen lässt. In der aktuellen Form ist die CP-Kassette nicht zu verwenden. Die Wahrscheinlichkeit von Kurzschlüssen ist zu groß. Zur Lösung des Problems kann auf die Oberseite der Kassette ein Distanzrahmen in der Geometrie der Glaslotdichtung aus CroFer geschweißt oder gelötet werden, der soweit aufbaut, dass das Substrat nicht mehr den höchsten Punkt auf der

Kassettenoberfläche darstellt. Für die kathodenseitige Kontaktierung käme ein entsprechend dickeres Kontaktnetz zum Einsatz.

Einbau der CS-Shortstacks mit gesinterten Zellen in die Teststände

Bevor mit dem Einbau der SOFC-Kassette in den Teststand begonnen werden kann, muss das verwendete Gasmodul (Firma Atena) und die Deckplatte sorgfältig sandgestrahlt und die Dichtflächen mit Aceton gesäubert werden. Verunreinigungen können unter Umständen zu Undichtigkeiten in der Glaslotdichtung führen und damit zu einer schlechteren Leistung des Einzellens oder des Shortstacks. Da alle weiteren Komponenten auf dem Gasmodul aufgebaut werden, muss dieses auf einer Grundplatte aus ferritischem Stahl (CroFer22 APU) mittig in den Keramiksockel eingepasst und mit speziellen Halterungen fixiert werden. Um die Temperatur der Gase in dem Modul zu erfassen, werden Thermoelemente in die mit Kompensatoren versehenen Gasanschlüsse eingeführt. Anschließend werden die Gasanschlüsse nach dem Belegplan mit den entsprechenden Rohren am Teststand über Schneidringe verschraubt und die Stromabnehmer der Anode punktuell an das Gasmodul angeschweißt.

Mit einer Wasserwaage wird die Ebenheit des Aufbaus überprüft und gegebenenfalls müssen etwa 1 mm dicke CroFer-Plättchen unterlegt werden, da sonst die zur mechanischen Belastung verwendeten Fügegewichte zellschädigende Kräfte hervorrufen können. Die Kassette wird anodenseitig deckungsgleich mit den Gasöffnungen auf dem Gasmodul ausgerichtet und mit einer keramischen Halterung spannungsfrei an der Grundplatte fixiert (siehe Abb. 6213-8).

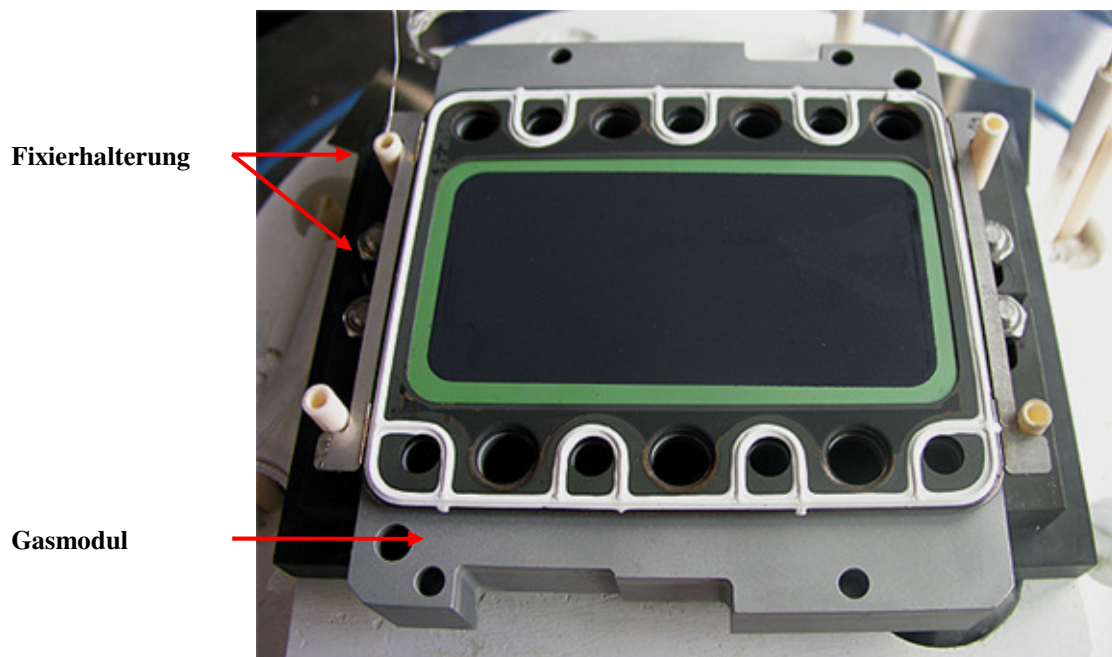


Abb. 6213-8: Ansicht einer auf dem Gasmodul ausgerichteten SOFC-Kassette mit gesintertener Zelle

Zur Verbesserung des elektrischen Kontakts zwischen Kassette und Gasmodul wird eine zähflüssige Silberpaste verwendet. Bevor die Stromabnehmerplatte mittig auf die Kassette gelegt

wird, muss der Spannungsabgriff der Anode an eine der beiden Fahnen der Kassette punktuell angeschweißt werden. Da die Stromabnehmerplatte den elektrischen Kontakt zwischen dem Teststand und der Kathode der Kassette herstellt und nur einen geringen räumlich Abstand zu den metallischen Fahnen mit Anodenpotenzial besitzt, werden passende Keramikfilzstücke zur elektrischen Isolierung verwendet.

Neben der Kontaktierung erfüllt die Stromabnehmerplatte durch ihr Wellenprofil die Aufgabe der gleichmäßigen Verteilung des Oxidgases über die gesamte Kathodenfläche. Die zur kathodenseitigen Kontaktierung verwendete Deckplatte wird wie das Gasmodul mit Silberpaste versehen und auf die Stromabnehmerplatte gelegt. Beide Platten besitzen ein entsprechendes Profil, das ein gegenseitiges Verrutschen verhindert.

Nachdem alle Strom- und Spannungsabgriffe entsprechend verschweißt sind, werden alle Platindrähte mit Keramik unterlegt und wenn nötig mit Glimmermaterial isoliert. Grund dafür ist das Erweichen des Platins bei hohen Temperaturen, wodurch die Drähte absinken können und durch direkten Kontakt einen Kurzschluss verursachen können. Anschließend wird der Shortstack im Ofen mit Metallgewichten belastet, sodass auf der Kassette eine Masse von 40 kg liegt, woraus sich bei einer Zellfläche von 84 cm² eine Belastung von 476 g/cm² ergibt. Das Gewicht ändert sich beim Einbau eines Shortstacks nicht. Nach der Beendigung des Einbaus ist der Messaufbau mittels Multimeter auf Kurzschlüsse zu prüfen. Anode und Kathode dürfen keinen elektrischen Kontakt haben. In Abbildung 6213-9 ist eine Gesamtansicht eines Einzellers ohne Gewicht vor dem Aufheizen dargestellt.

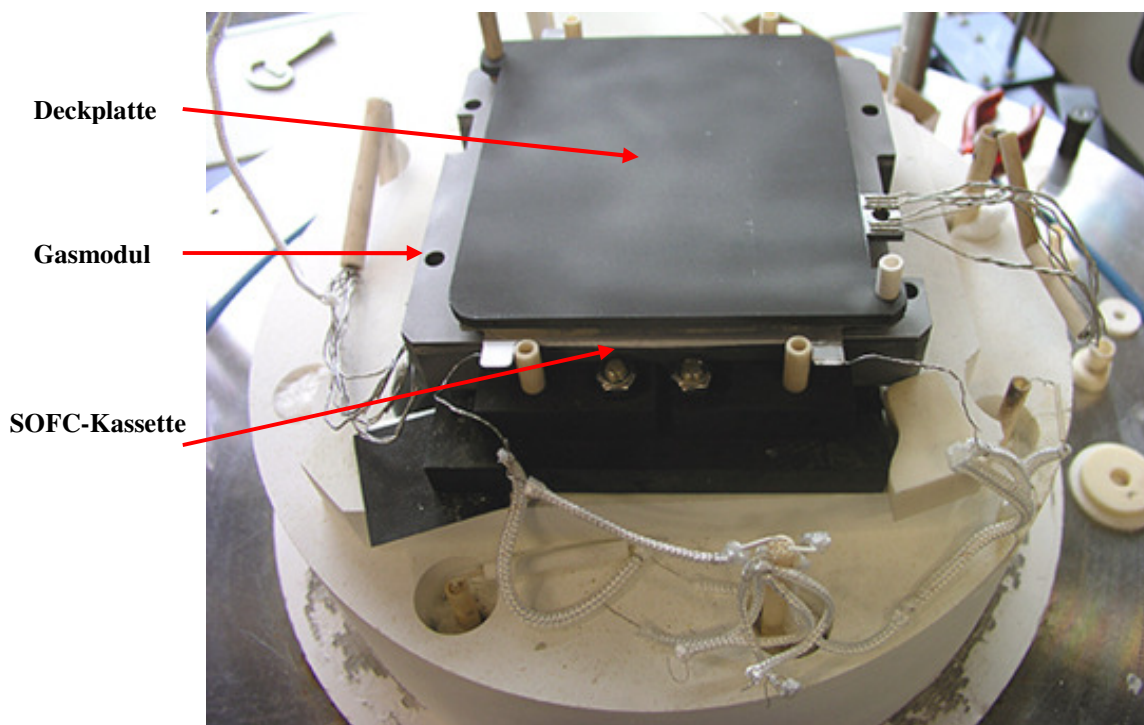


Abb. 6213-9: Gesamtansicht eines Einzellers ohne Gewicht vor dem Aufheizen

AP 8100 Test und Analyse

AP 8110 Online-Meßtechnik Dichtigkeit

Aufgabe:

On-line-Dichtheitsprüfung bei simulierten Betriebsbedingungen (Ar/H₂-Gemisch, Betriebstemperatur 800°C).

Ermittlung von integralen Leckageraten durch Massenspektrometrie mit Hilfe von Helium als Tracergas. Dazu werden die Stacks in einen bei ZAT vorhandenen Prüfofen mit einem Innendurchmesser von ca. 200 mm gebracht, der während der Heizphase evakuiert wird. Zur Bestimmung der integralen Leckagerate werden die Stacks über nach außen (d.h. aus dem Ofen) führende dünne Prüfgasleitungen mit Helium geflutet.

Voraussetzungen: Die Stacks müssen zum Ofenraum hin „gasdicht“ verschlossen sein und über Prüfgasanschlüsse verfügen. Außerdem ist der max. zulässige Differenzdruck (= Prüfdruck) anzugeben.

Die Ergebnisse der Dichtheitsprüfung sind mit den Ergebnissen der elektrochemischen Leistungsmessung (Elektrochemie-Prüfstand mit festgelegter Gasströmung) zu vergleichen.

Zur Untersuchung des Einflusses der Dichtigkeitsproblematik auf die Alterung von Stacks steht ein Prüfstand zur Verfügung, der unter betriebsnahen Bedingungen die Ermittlung von Leckageströmen zwischen den relevanten Gasräumen erlaubt. Mit Luftsauerstoff auf der Kathodenseite und einem variablen Argon/Wasserstoffgemisch auf der Anodenseite wird unter Kontrolle der Ofenatmosphäre bei Stack-Betriebstemperatur von 700 - 800°C die Änderung der Gaszusammensetzung durch differentielle Massenspektrometrie online analysiert; dazu wird Helium als Tracergas eingesetzt. Prinzipiell kann die Auswahl der Prüf- und Brenngase variiert werden. Eine übergreifende Stackprüfung ist durch Kombination von Dichtigkeitstest und elektrochemischer Leistungsmessung geplant. Diese Stack-Analyse ist entweder durch Korrelation der Dichtigkeits- und Elektrochemieuntersuchungen oder Einbau von Stacks in den beiden entsprechenden Prüfständen möglich.

AP 8121 In-Situ Meßtechnik Verformung, Stacks

Eine hochauflösende Messtechnik erlaubt in situ Beobachtung der Krümmungsänderung und damit verbundener Dehnungen von Modelstacks unter Betriebsbedingungen und während der Aufheiz- als auch Abkühlungsphase, sowie der Reduktion, Re-Oxidation und Re-Reduktion.

Zusätzliche Bildanalyse erlaubt eine Aufschlüsselung der planaren Dehnungen. Diese Methoden sind daher geeignet zur direkten Darstellung auftretender Spannungen und daher eines Vergleichs mit dem Resultat von Simulationsrechnungen als auch zur Detektierung plötzlich auftretender Veränderungen.

Hier: Erweiterung der Anwendung auf Zellen (AP 8120) in Bezug auf den Stack im Betrieb.

AP 8133 Tests an Shortstacks BiPo-Kassetten

Aufgabe:

Überprüfung der Entwicklung Stackaufbau aus AP 6140

CS02-08, -09, -10, -11, CS04-01:

Standard FZJ-Sinterzellen in der Größe 14,7x8,3 cm² mit einer effektiven Elektrodefläche von 84 cm² wurden mit Metalllot in der Oberschale eingefügt. Die Zellen hatten eine Kathode aus LSM.

Die Abdichtung der Kassetten untereinander erfolgt wie gehabt durch Glaslot.

Die beiden Short-Stacks CS02-08 und -09 wurden getestet als Qualitätssicherung für die Kassettenherstellung und Stackassemblierung.

Die beiden Short-Stacks CS02-11 und -12 wurden nach dem Fügen und Reduzieren an das IWV-1 weitergeleitet für Schnellheizversuche.

Im Short-Stack CS04-01 wurde in drei von vier Kassetten das Ni-Netz an einer größeren Zahl von Punkte als bisher üblich an der Unterschale angepunktet.

CS02-12:

Sinterzellen der Fa. HC Starck in der Größe 14,7x8,3 cm² mit einer effektiven Elektrodefläche von 84 cm² wurden mit Metalllot in der Oberschale eingefügt. Die Zellen hatten eine Kathode aus LSM.

Die Abdichtung der Kassetten untereinander erfolgt wie gehabt durch Glaslot.

CS02-13:

Sinterzellen der Fa. Ceramtec in der Größe 14,7x8,3 cm² mit einer effektiven Elektrodefläche von 84 cm² wurden mit Metalllot in der Oberschale eingefügt. Die Zellen hatten eine Kathode aus LSM.

Die Abdichtung der Kassetten untereinander erfolgt wie gehabt durch Glaslot.

Die Abbildung 8133-1 zeigt die Kennlinien der beiden Ebenen im Short-Stack CS02-09 betrieben mit Wasserstoff und Luft bei 800 °C. Die Leistung der beiden Ebenen ist fast identisch. Die bisher in den Kassetten-Stacks erreichten Leistungsdichten (0,6-0,7 A/cm² bei 0,7 V / Ebene unter H₂+10%H₂O bei 800 °C) konnten auch mit diesem Short-Stack reproduziert werden.

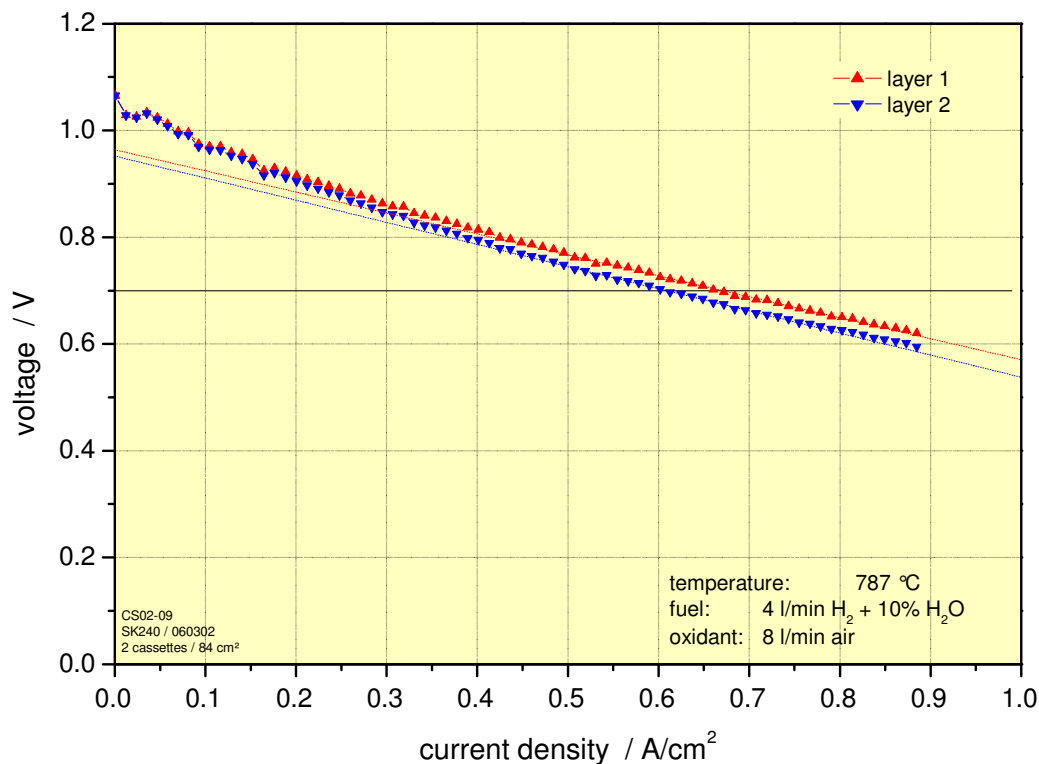


Abb. 8133-1: Stromdichte/Spannungskennlinien des Short-Stacks CS02-09 betrieben mit Wasserstoff + 10 Vol.-% Wasserdampf und Luft bei 800 °C.

Der Short-Stack CS02-09 wurde anschließend bis zu 1550 Stunden unter Konstantstrombelastung (0.3 A/cm²) betrieben. Die beiden Ebenen zeigten eine unerwartet niedrige und deswegen auch hoffnungsvolle Alterungsrate um ca. 2,2 %/kh über die letzten 1100 Stunden des Betriebes. Bisher wurden an Kassetten-Stack die unter gleichen Bedingungen betrieben wurden Alterungsraten zwischen 4 und 6 %/kh beobachtet.

Die Abbildung 8133-2 zeigt die Kennlinien der vier Kassetten im Short-Stack CS04-01 betrieben mit Wasserstoff und Luft bei 800 °C. Zum Vergleich sind auch die Kennlinien der beiden Ebenen im Short-Stack CS02-09 aus Abbildung 8133-1 in der Grafik aufgenommen worden. Obwohl die beiden Kassetten 1 und 4 eine zu niedrige Leistung zeigen, kann aus dem Vergleich der Leistungswerte der beiden Kassetten 2 und 4 mit denen aus dem Short-Stack CS02-09 die Schlussfolgerung gezogen werden, dass die Erhöhung der Schweizpunkte kein Einfluss auf die Leistung ergibt.

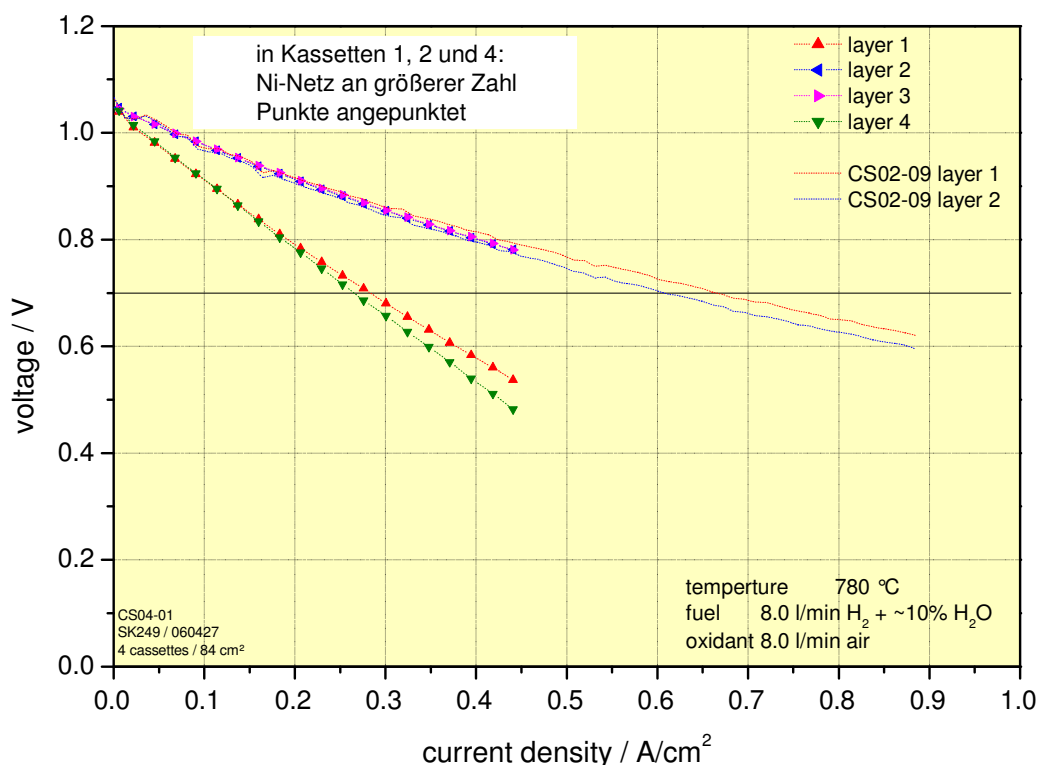


Abb. 8133-2: Stromdichte/Spannungskennlinien des Short-Stacks CS04-01 betrieben mit Wasserstoff + 10 Vol.-% Wasserdampf und Luft bei 800 °C.

Die Abbildung 8133-3 zeigt die Kennlinien der zwei Ebenen in den Short-Stack CS02-12 mit Zellen der Fa. HC Starck. Die Abbildung 8133-4 zeigt die Kennlinien der zwei Ebenen in den Short-Stack CS02-13 mit Zellen der Fa. Ceramtec. Beide Short-Stacks wurden betrieben mit Wasserstoff/Argon (1/1) und Luft bei 800 °C. Diese erste Ergebnisse zeigen, dass das Einbinden der Zellen der Partner HC Starck und Ceramtec, die wesentlich dünner sind als die Standard FZJ Zellen (0,5 bis 0,7 mm im Vergleich zu 1,0 mm), in das CS-Kassettdesign noch zu größere Probleme führt. In beiden Short-Stacks sind die Leistungswerte durch schlechte Kontaktierung der Zellen deutlich niedriger als erwartet auf Grund der vergleichbaren Werte aus Einzelzellmessungen. In den Short-Stack CS02-13 ist ebenfalls ein Leck aufgetreten, weshalb diesen Short-Stack auch mit stark reduzierter Luftmenge betrieben werden musste.

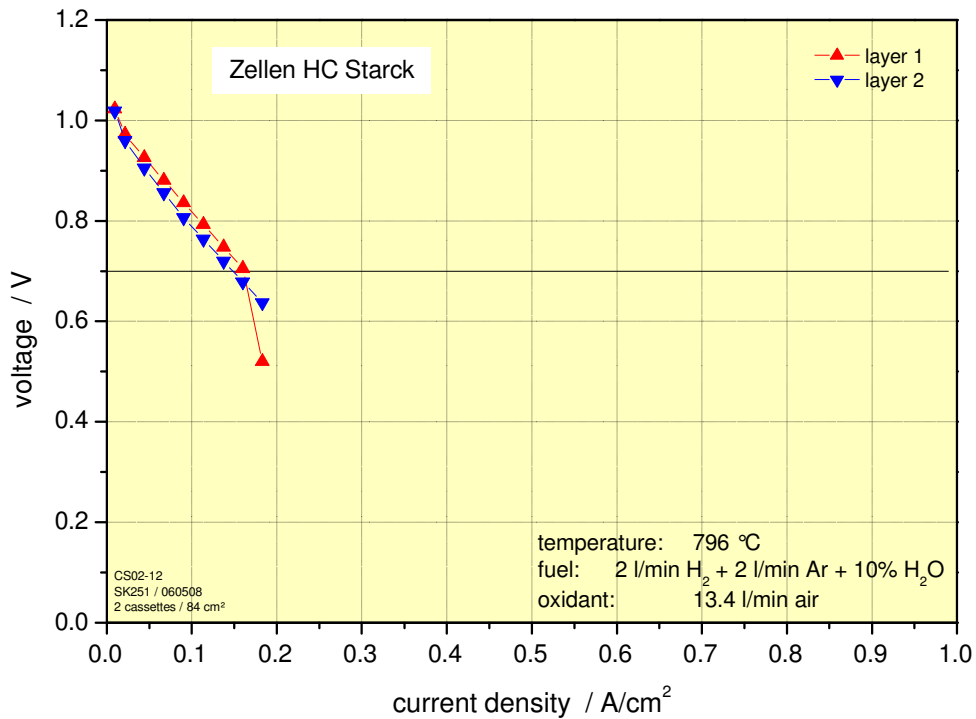


Abb. 8133-3: Stromdichte/Spannungskennlinien des Short-Stacks CS02-12 mit HCStarck-Zellen, Wasserstoff/Argon (1/1) + 10 bzw. 3 Vol.-% Wasserdampf und Luft bei 800 °C betrieben.

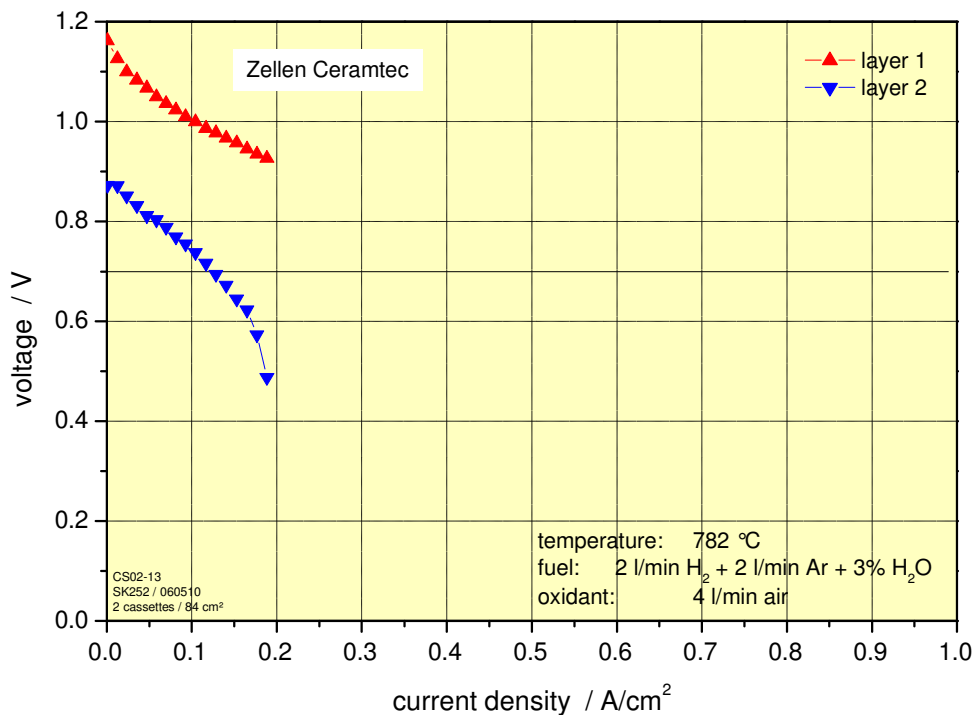


Abb. 8133-4: Stromdichte/Spannungskennlinien des Short-Stacks CS02-13 mit Ceramtec-Zellen, Wasserstoff/Argon (1/1) + 10 bzw. 3 Vol.-% Wasserdampf und Luft bei 800 °C betrieben.

AP 8134 Tests an Stacks BiPo-Kassetten

Aufgabe:

Tests an Stacks (10 bis 15 Ebenen mit Zellen in noch zu spezifizierender Größe in BiP-Kassetten; ca. 5 Tests) zur Überprüfung der Entwicklung Stackaufbau aus AP 6140

CS10-02:

Standard FZJ-Sinterzellen in der Größe 14,7x8,3 cm² mit einer effektiven Elektrodefläche von 84 cm² wurden mit Metalllot in der Oberschale eingefügt.

Die Abdichtung der Kassetten untereinander erfolgt wie gehabt durch Glaslot.

An dem Stack wurden weiteren Versuche zum schnelleren Aufheizen der Kassettenstacks durchgeführt (siehe Halbjahresbericht 2/2005).

CS05-06-A, -07-B, -08, -09-C, -10:

Standard FZJ-Sinterzellen in der Größe 14,7x8,3 cm² mit einer effektiven Elektrodefläche von 84 cm² wurden mit Metalllot in der Oberschale eingefügt.

Die Abdichtung der Kassetten untereinander erfolgt wie gehabt durch Glaslot.

Die drei Stacks CS05-06-A, -07-B und -09-C, wurden nach den erfolgreichen Abnahmetests an dem Partner DLR weitergeleitet.

Der Stack CS05-08 wurde nach dem erfolgreichen Abnahmetest an den Partner Liebherr weitergeleitet.

Der Stack CS05-10 wurde nach dem erfolgreichen Abnahmetest im FZJ gelagert für spätere Versuche im Zyklierbetrieb (siehe AP9132).

Der Stack CS10-02 musste einige Monate bei Raumtemperatur im Prüfstand gelagert werden, weil Reparaturarbeiten an den Luftvorwärmer durchgeführt werden mussten (siehe Halbjahresbericht 2/2005). Über die ganze Zeit war der Stack mechanisch verspannt. Nach Abschluss der Reparaturarbeiten und der verlangte CE-Zertifizierung wurden am Stack zuerst eine Stromdichte/ Spannungsmessung und anschließend weitere Versuche zum schnelleren Aufheizen der Kassettenstacks durchgeführt.

Am Anfang jeder Zyklus war der Luftvorwärmer auf Raumtemperatur und die beiden Heizplatten, die oberhalb und unterhalb vom Stack montiert waren, wurden auf 300 °C geregelt. Die Temperaturen im Stack, gemessen an den oberen und unteren Stromabnehmerplatten, waren dann zwischen 260 und 275 °C. Der Stack wurde auf der Kathodenseite mit 100 l/min Luft und auf der Anodenseite mit 10 l/min Argon + 0,4 l/min Wasserstoff (Schutzgas: 4% H₂ in Ar) gespült. Bei jedem Anfahren wurde der Lufterhitzer innerhalb 20 Minuten auf 750 °C gebracht. Gleichzeitig wurden die beiden Heizplatten mit 25 K/min ebenfalls auf 750 °C hochgefahren. Beim Überschreiten der Temperatur von 600 °C überall im Stack wurde das Brenngas (H₂/Ar-Gemisch (1:1) befeuchtet mit 3% H₂O) auf den Stack gegeben. Nach weiteren 5 Minuten wurde dann der Stack auf potentiostatischem Betrieb bei 7.0 V geschaltet. Für 15 Minuten wurde der Stack betrieben. Nach dem Abschalten des Stroms wurde das Brenngas wieder auf Schutzgas umgestellt. Der Luftvorwärmer wurde abgeschaltet und die beiden Heizplatten wurden mit 15 K/min auf 300 °C abgekühlt.

Die Abb. 8134-1 zeigt den Verlauf wichtiger Parameter während beispielhaft dem siebten Zyklus. Aus der Grafik wird deutlich, dass nach ca. 30 Minuten überall im Stack die Temperaturen oberhalb von 600 °C waren und auf das Brenngasgemisch Wasserstoff/Argon (1:1) umgeschaltet werden dürfte. Bei diesen Versuchen wurde eine Stabilisationsphase von 5 Minuten eingehalten; die Strombelastung wurde erst nach 35 Minuten gestartet. Während die 15 Minuten Strombelastung blieben die Temperaturen im Stack noch immer ansteigen. Dementsprechend stiegen der Strom und damit die Leistung noch immer an. Die Spannungen der einzelnen Ebenen lagen am Anfang der Strombelastung weit auseinander. Die Differenzen konnten durchaus 200 mV betragen. Die Unterschiede widerspiegelten die Temperaturverteilung im Stack. Mit der Zeit glichen die Spannungen sich an, außer die der Ebene 10, die vom Anfang an schon schlechtere Werte gezeigt hatte (siehe Halbjahresbericht 2/2005). Nach 15 Minuten Strombelastung war allerdings noch keine stabile Situation eingetreten. Zyklen in dem die Strombelastung für längere Zeiten aufrecht gehalten worden war, hatten ausgewiesen, dass der Stack hierfür minimal 60 Minuten braucht.

Das Abkühlen vom Stack und den Heizplatten bis auf 300 °C dauerte fast 3,5 Stunden.

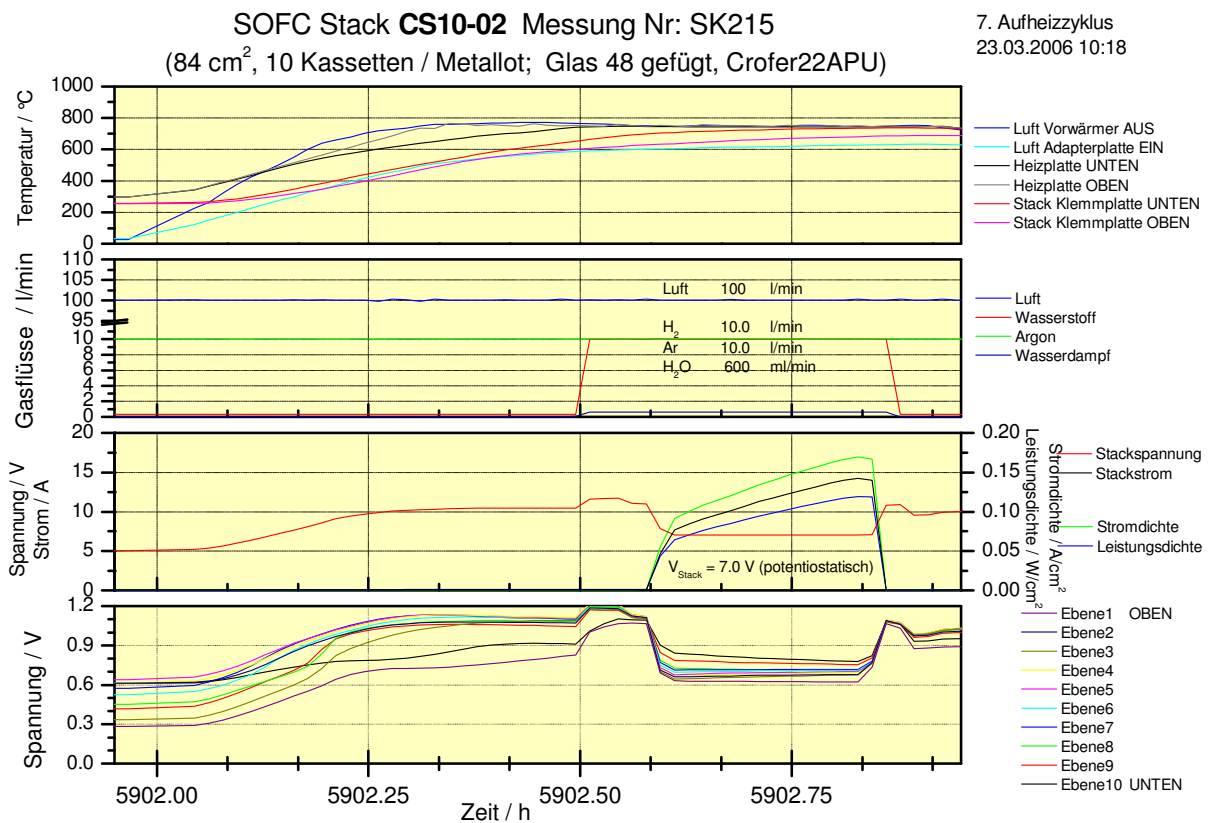


Abb. 813411: Zeitverlauf wichtiger Temperaturen und Gasflüsse, der Stackstrom und -Spannung und der Spannungen der Ebenen im Stack CS10-02 während dem siebten Aufheizzyklus.

Ähnlich wie der in Abb. 8134-1 gezeigte siebte Zyklus wurden 36 Zyklen durchgeführt. Mit den 5 Zyklen aus dem Jahr 2005 kam die Zwischensumme damit auf 41 Zyklen. Schon während Zyklus 41 versagte die untere Heizplatte. Zum Austausch musste der Stack komplett ausgebaut werden. Nach erneutem Einbau konnten weitere 15 Zyklen durchgeführt werden.

Während Zyklus 56 versagte allerdings wieder der Luftvorwärmer. Der Luftvorwärmer wurde zur Reparatur ausgebaut. Es wurden allerdings weitere Zyklen durchgeführt wobei über ein by-pass mit auf 20 l/min reduziertem Durchfluss 'kalte' Luft in den Stack eingespeist wurde. An der Zuleitung wurde eine Begleitheizung installiert.

Die Abb. 8134-2 zeigt die Stacktemperaturen (obere und untere Stromabnehmerplatte) und die Stackleistung für jeden Zyklus nach 15 Minuten Strombelastung. Ebenfalls wird für jeden Zyklus die offene Stackspannung gemessen 2 Minuten nach abschalten des Stroms gezeigt. Ab Zyklus 16 bis zu Zyklus 41 tritt wahrscheinlich eine Abweichung auf in die vom Thermo-element in die untere Stromabnehmerplatte gemessene Temperatur. Um die Tendenzen in den Verläufen zu verdeutlichen sind hier korrigierte Werte mit aufgenommen.

Während den Zyklen 7 bis 41 ist der Temperaturunterschied im Stack zwischen obere und untere Stromabnehmerplatte sehr groß. Differenzen bis zu 50 K treten auf. Die mittlere Temperatur liegt um 705 °C. Ab Zyklus 32 deutet sich schon die immer schlechter werdende Heizleistung in die untere Heizplatte an. In die untere Stromabnehmerplatte werden die Temperaturen um 730 °C nicht mehr erreicht. Nach Austausch der Heizplatte ergibt sich ein anderes Bild (Zyklen 42 bis 55): durch die erhöhte Heizleistung in die neu eingesetzte Heizplatte wird der Stack schneller aber wichtiger noch auch gleichmäßiger wärmer. Die Unterschiede zwischen oben und unten sind deutlich geringer: um 20 K. Die mittlere Temperatur im Stack ist auch deutlich angestiegen auf ca. 730 °C. Während der bisher letzten acht Zyklen (mit „kalter“ Luft zeigt sich ein anderes Phänomen: die stark reduzierte Durchflussrate bewirkt weniger Kühlung im Stack, wodurch die Temperaturen noch weiter ansteigen.

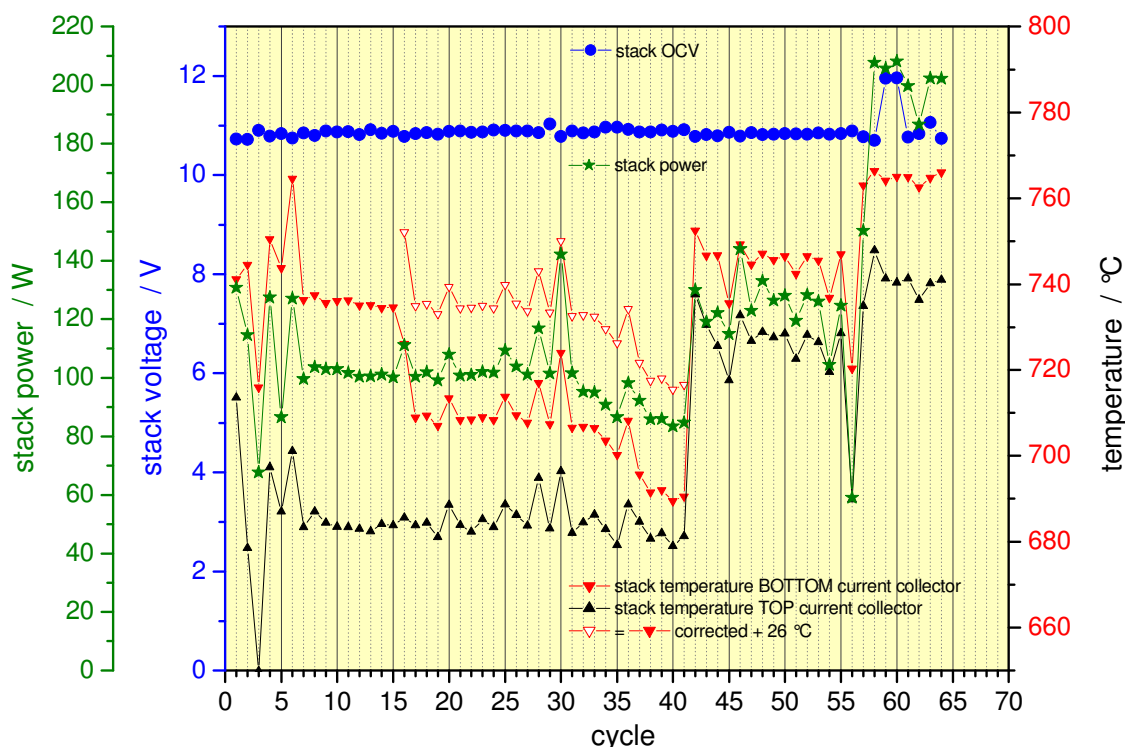


Abb. 8134-2: Stacktemperaturen und Stackleistung nach 15 Minuten Strombelastung während jedem Zyklus am Stack CS10-02 und offene Stackspannung jeweils 2 Minuten nach abschalten des Stroms.

Ein Vergleich der Stackleistung mit den Stacktemperaturen zeigt, dass die Leistungswerte fast genau die Verläufe der Stacktemperaturen folgen: in den Zyklen 7 bis 31 (mittlere Stacktemperatur 705 °C) liegt die Leistung bei ca. 100 W, in den Zyklen 42 bis 55 (mittlere Stacktemperatur 730 °C) bei ca. 120 W und in den Zyklen 57 bis 64 sogar bei 200 W. Die Verläufe zeigen auch, dass die Zyklen bisher kein nachweisbar negativen Einfluss auf die Stackleistung ausgeübt haben: die Leistung ist nicht deutlich verschlechtert, weder noch zusammengebrochen. Die konstante Werte der offene Stackspannung (Ausnahme: Zyklus 59 und 60 wurden mit trockenem Brenngas gefahren) zeigen ebenfalls, dass die bisher 64 Zyklen keine nachweisbare Undichtigkeiten im Stack verursacht haben.

An fünf CS05 Kassettenstacks wurden Abnahmetests durchgeführt. Dieses beinhaltet die Aufnahme von ein oder zwei Stromdichte/Spannungskennlinien nach dem die Stacks gefügt und reduziert worden sind. Die Kennlinien werden mit Wasserstoff und Wasserstoff/Argon (1/1) als Brenngas und mit Luft bei 800 °C aufgenommen.

Die Ergebnisse der Abnahmetests sind dargestellt in den Abb.8134-3 bis 8134-7.

Mit Ausnahme von der Ebene 5 in Stack CS05-06-A, verursacht durch ein kleinen Kurzschluss, zeigen alle andere Ebenen in allen fünf Stacks gute und vergleichbare Leistungswerte. Bei Betrieb mit Wasserstoff erreichen die Ebenen im Durchschnitt um ca. 0.8 A/cm² bei 0.7 V. Dieser Wert liegt ein wenig höher als vorhin in den CS02 Kassettenstacks bestimmt worden ist. Zum einen ist das zurückzuführen auf den niedrigeren Wassergehalt (3%) im Brenngas. Zum zweiten wird während der Aufnahme der Kennlinien an diesen CS05 Kassettenstacks einen deutlichen Temperaturanstieg im Stack beobachtet der durchaus über 15 K groß sein kann. In den Abb. 8134-6 und 8143-7 sind die Stacktemperaturen beispielhaft mit aufgenommen worden.

Drei von den fünf Stacks (CS05-06-A, -07-B und -09-C) wurden an dem Partner DLR weitergeleitet. Der Stack CS05-08 wurde an dem Partner Liebherr weitergeleitet. Der Stack CS05-10 wird anschließend im FZJ für Tests von Lastzyklen (siehe AP 9132) eingesetzt.

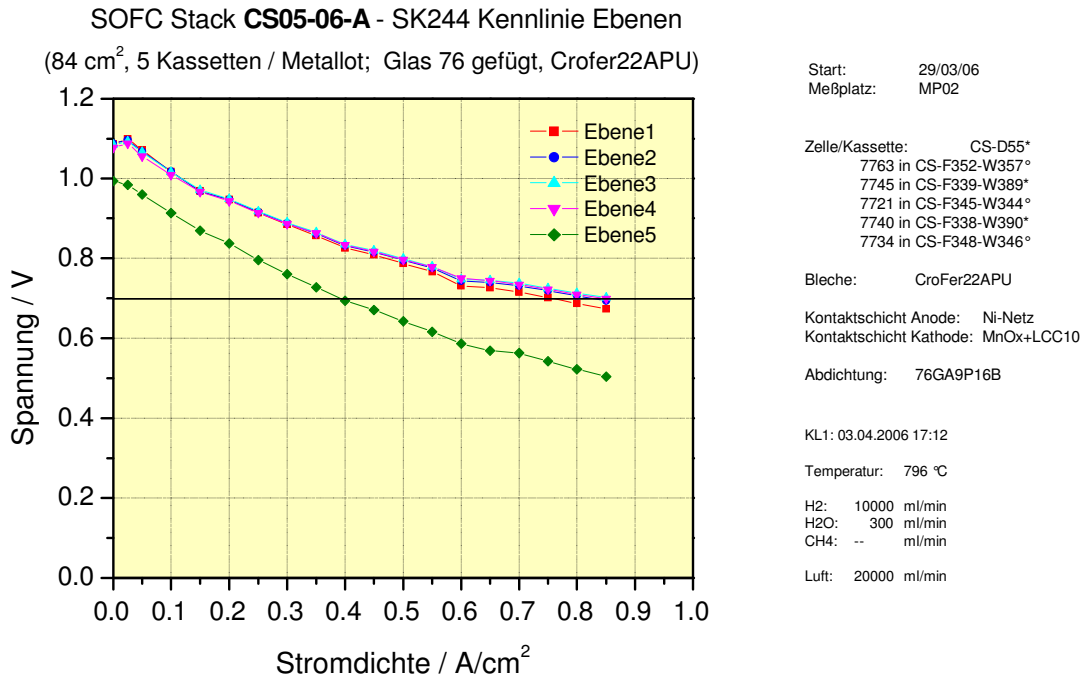


Abb. 8134-3: Stromdichte/Spannungskennlinien des Stacks CS05-06-A betrieben mit Wasserstoff + 3 Vol.-% Wasserdampf und Luft bei 800 °C.

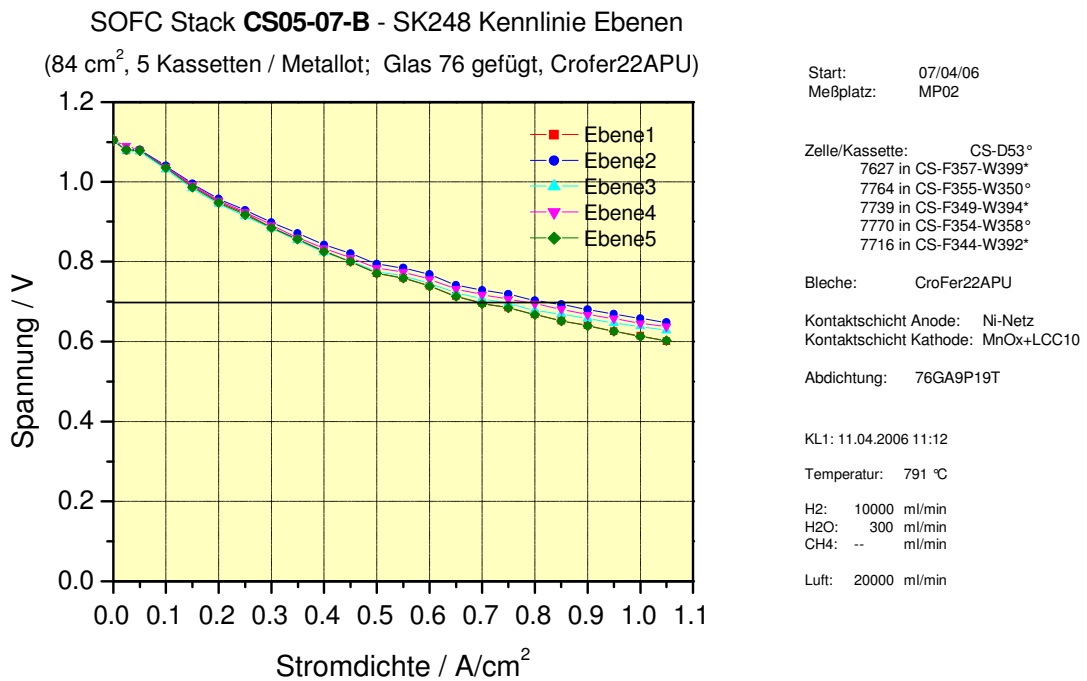


Abb. 8134-4: Stromdichte/Spannungskennlinien des Stacks CS05-07-B betrieben mit Wasserstoff + 3 Vol.-% Wasserdampf und Luft bei 800 °C.

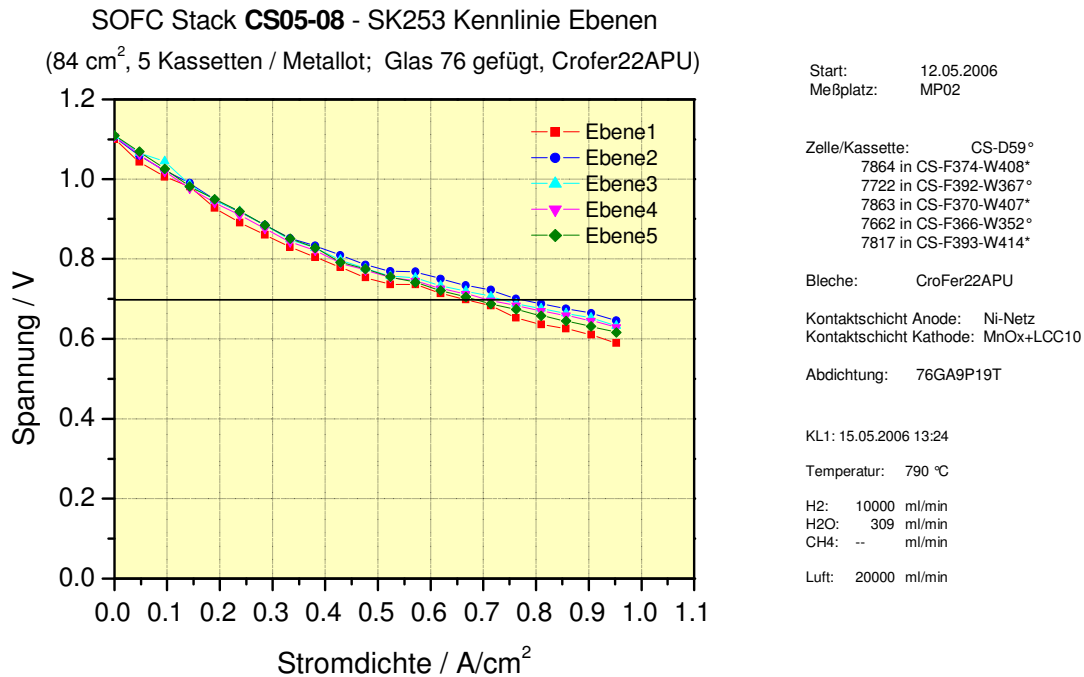


Abb. 8134-5: Stromdichte/Spannungskennlinien des Stacks CS05-08 betrieben mit Wasserstoff + 3 Vol.-% Wasserdampf und Luft bei 800 °C.

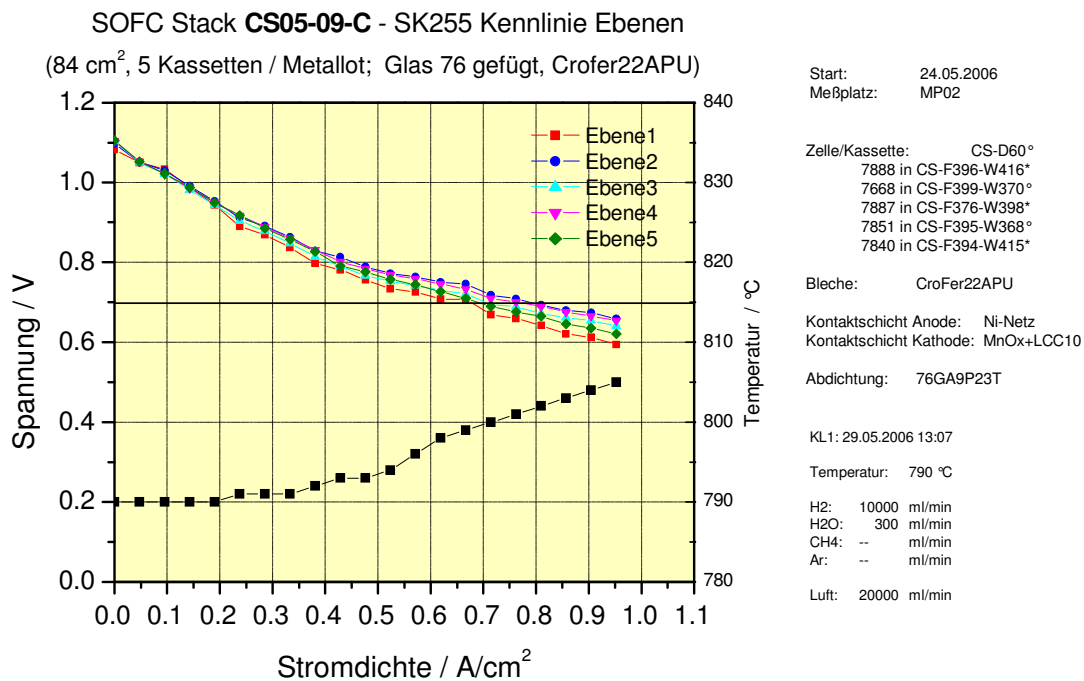


Abb. 8134-6: Stromdichte/Spannungskennlinien des Stacks CS05-09-C betrieben mit Wasserstoff + 3 Vol.-% Wasserdampf und Luft bei 800 °C.

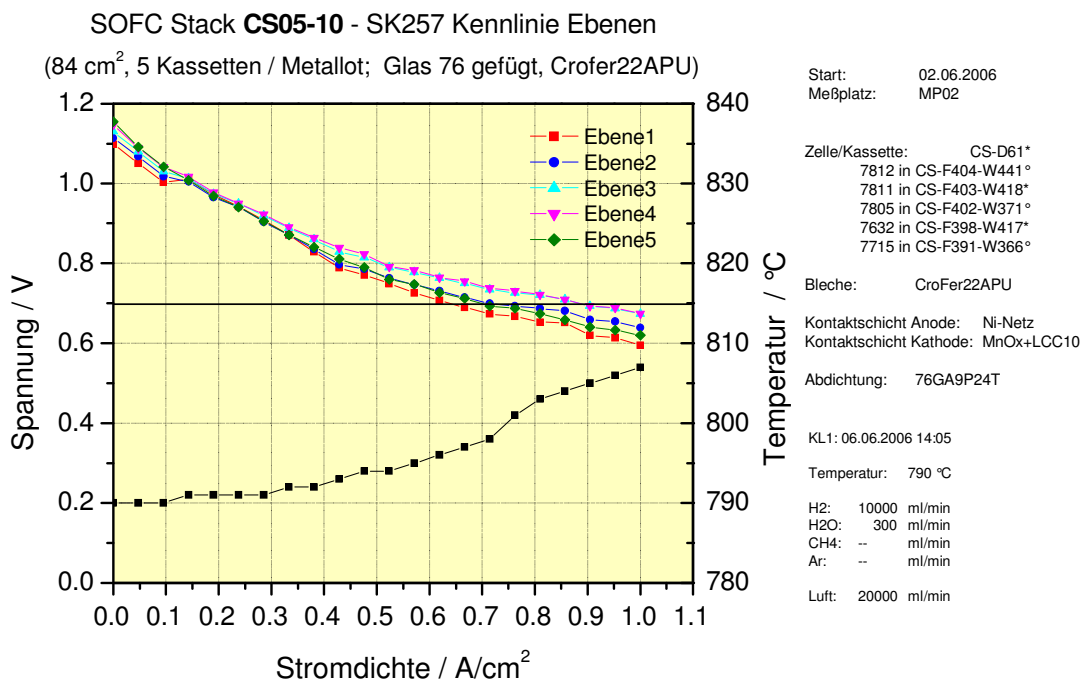


Abb. 8134-7: Stromdichte/Spannungskennlinien des Stacks CS05-10 betrieben mit Wasserstoff + 3 Vol.-% Wasserdampf und Luft bei 800 °C.

AP 8140 Zerstörungsfreie Meß- und Testmethoden

AP 8141 Dichtheitsmessungen (innen / außen)

nach dem Fügen, vor Inbetriebnahme, nach Betrieb und Kurzzeitzyklerversuch.

An den Stacks werden Dichtheitsprüfungen unter Anwendung der Helium-Lecksuchmethode durchgeführt, wobei mehrere Verfahren möglich sind: Die Prüfteile werden entweder im Vakuumverfahren innen evakuiert und von außen mit Helium besprüht (Verfahren A1 bis A3 nach DIN EN 1779) oder im Überdruckverfahren von innen mit Prüfgas befüllt und in einer Vakuumkammer geprüft (Verfahren B3) bzw. von außen mit einer He-Schnüffelsonde abgeschnuffelt (Verfahren B4).

Die Prüfungen werden bei Raumtemperatur durchgeführt. Die gerätetechnische Ausstattung ist bei ZAT vorhanden, ggf. sind noch Prüfvorrichtungen zur Aufnahme der Prüfstücke anzufertigen.

Voraussetzungen: Die Stacks müssen eine prüfgerechte Konstruktion aufweisen, d.h. die Prüfräume müssen gegeneinander 'gasdicht' verschließbar sein. Ggf. müssen Prüfgasanschlüsse vorhanden sein. Außerdem ist der max. zulässige Differenzdruck (= Prüfdruck) anzugeben.

AP 8200 Test und Analyse von VPS-Zellen und -Stacks

Durchführung AP 8210-8240: DLR mit BMW

Aufgabe:

Zur Gewährleistung der im APU-Betrieb geforderten Betriebs- und Langzeiteigenschaften von SOFC-Stacks, wie kurze Aufheizzeiten in der Größenordnung von 10 Minuten von Umgebungs- auf Betriebstemperatur von 800°C, thermische Zyklierung mit deutlich über 100 schnellen Temperaturzyklen und niedriger Degradationsrate von weniger als 2%/1000 h, müssen umfangreiche elektrochemische Charakterisierungen und Tests an Einzelzellen, Shortstacks und Stacks durchgeführt werden. Es sind hierzu definierte Testbedingungen und Testzyklen zu erarbeiten und anzuwenden. Spezielles Interesse gilt der Untersuchung des Einflusses der Benzinreformat-Zusammensetzung mit evtl. enthaltenen höheren Kohlenwasserstoffen und Begleitstoffen wie Schwefelverbindungen auf das Betriebsverhalten der Zellen. Hierzu sind Tests zur Empfindlichkeit der Zellen notwendig, die die Festlegung von Toleranzgrenzen für solche Stoffe erlauben.

AP 8210 Untersuchung des elektrochemischen und thermomechanischen Verhaltens von Einzelzellen bei Dauerbetrieb und thermischer Zyklierung

AP 8211 Messung der elektrischen Leitfähigkeit aller Kassettenkomponenten inkl. Substrat und CEA im Leitfähigkeitsmessstand (4-Punkt-Messung)

Die Ergebnisse dieses AP sind aufgrund der sachlichen Verknüpfung zu den Komponentenentwicklungen in den AP3200 dargestellt.

Vergleich von Rundzellen mit und ohne Redox- und Thermozyklierung

Redoxstabilität

Abb. 8212-1 zeigt das elektrochemische Verhalten einer SOFC auf Rhodius-Substrat während 10 Redoxzyklen. Die Zelle war bereits ca. 60 Stunden im Einsatz, um ein stabiles elektrochemisches Verhalten zu gewährleisten. Der letzte Zyklus wurde nach etwa 300 Stunden Betrieb durchgeführt. Zwischen den Zyklen arbeitete die Zelle bei 200 mA/cm² und 800°C mit 0,5 N₂+0,5 H₂/2Luft (SLPM).

Die Leistungsdichte bei 200 mA/cm² blieb während den 10 Redoxzyklen gleich bei 149 mW/cm². Dies zeigt, dass kein Degradationsprozess während des Redoxzyklus stattfand. Darüber hinaus ist nach jedem Redoxzyklus die Zellspannung ein klein wenig höher als zuvor, was durch eine Art Erholungseffekt erklärt werden kann. Allerdings kann man einen Abfall der OCV von 1049 mV auf 1037 mV feststellen, was einen relativen Abfall von -1,1% ergibt, entsprechend -0,11% pro Zyklus oder -0,63% pro 100 Betriebsstunden. Das kann der Abnahme der Gasdichte des YSZ-Elektrolyts während eines Redoxzyklus zugeordnet werden.

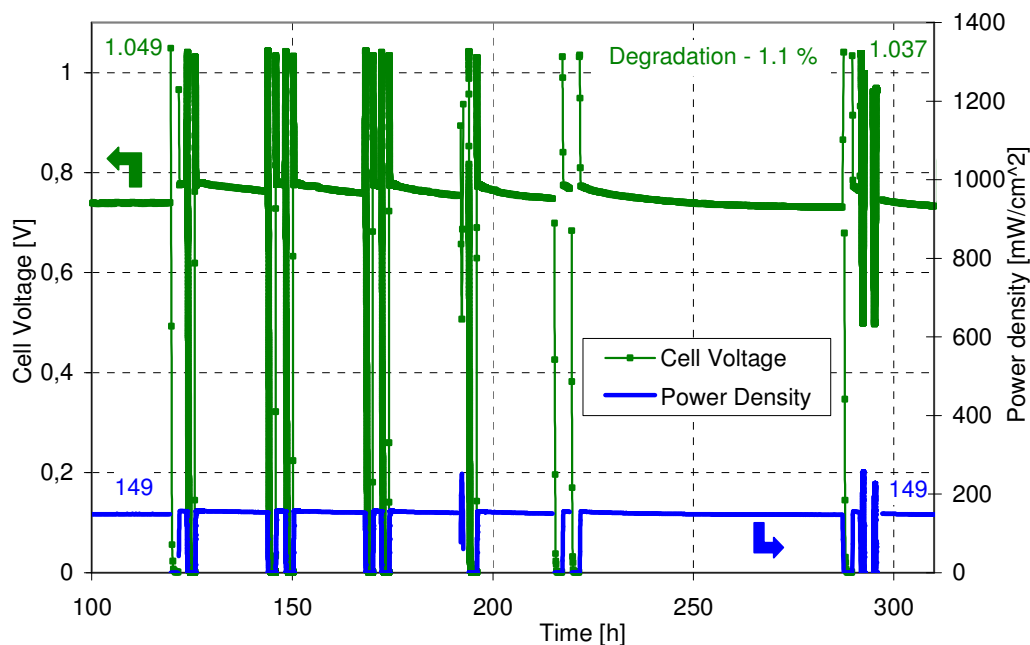


Abb.8212-1: Elektrochemische Verhalten einer SOFC auf Rhodius-Substrat während 10 Redoxzyklen (800 °C, 0,5 SLPM H₂+0,5 SLPM N₂ / 2,0 SLPM Luft)

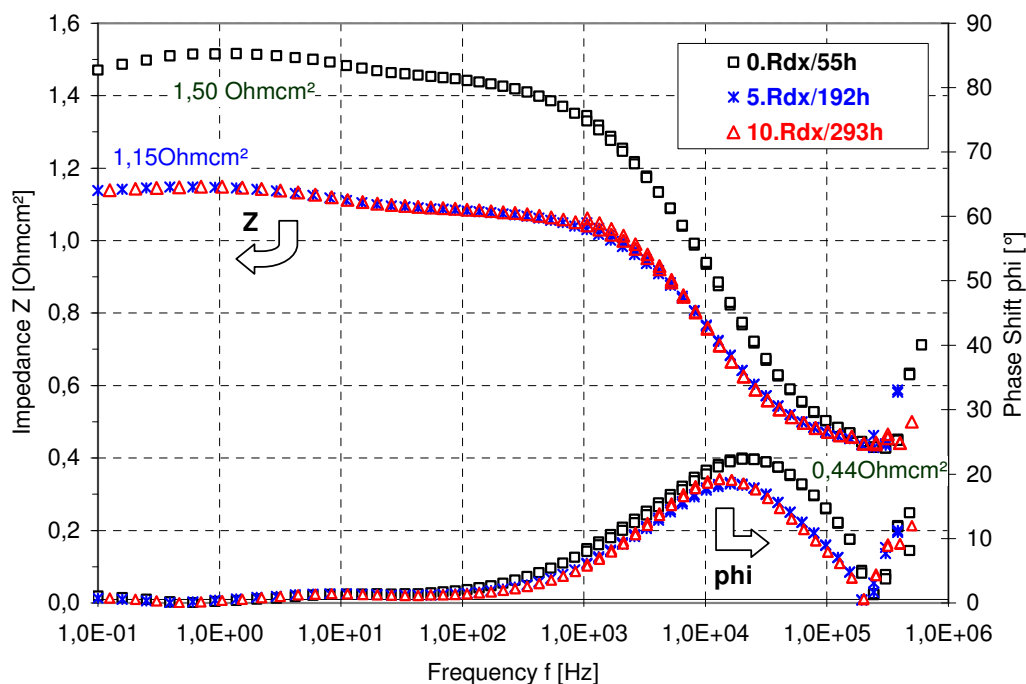


Abb.8212-2: Impedanzspektren einer SOFC auf Rhodius-Substrat während 10 Redoxzyklen (bei 200 mA/cm², 800 °C, 0,5 SLPM H₂+0,5 SLPM N₂ / 2,0 SLPM Luft)

Abbildung 8212-2 zeigt die Impedanzspektren (Bode-Diagramm) einer Zelle, gemessen bei 200 mA/cm^2 und $800 \text{ }^\circ\text{C}$ während 10 Redoxzyklen. Man kann erkennen, dass der ohmsche Widerstand im Hochfrequenzbereich nicht vom Redoxzyklus beeinflusst wird, sondern bei $0,44 \text{ } \Omega\text{cm}^2$ gleich bleibt. Die gesamt Impedanz im Niederfrequenzbereich dagegen fällt während der ersten fünf Redoxzyklen von $1,5 \text{ } \Omega\text{cm}^2$ auf $1,15 \text{ } \Omega\text{cm}^2$ ab und bleibt danach konstant. Daher wird der Polarisationswiderstand von $1,06 \text{ } \Omega\text{cm}^2$ auf $0,71 \text{ } \Omega\text{cm}^2$ herabgesetzt. Diese Reduzierung um -33% ($-3,3\%/Zyklus$ oder $-18,3\%/100\text{h}$) kann durch eine denkbare Verbesserung der Kathode oder der Anode erklärt werden.

Thermozyklisierung

Abb. 8212-3 zeigt das elektrochemische Verhalten einer Zelle auf einem Rhodius-Gestrick während 10 Thermozyklen. Die Thermozyklen wurden während einer Betriebszeit von 300 bis 700 h durchgeführt. Zwischen den Zyklen wurde die Zelle galvanostatisch bei 200 mA/cm^2 und $800 \text{ }^\circ\text{C}$ mit $0,5 \text{ SLPM H}_2 + 0,5 \text{ SLPM N}_2$ und $2,0 \text{ SLPM Luft}$ betrieben. Während der Zyklierung beobachtet man eine Abnahme der Leistungsdichte bei 200 mA/cm^2 von 148 mW/cm^2 auf 142 mW/cm^2 . Dies ergibt eine prozentuale Abnahme von -4% . Zusätzlich wurde eine Abnahme der OCV von 1037 mV auf 1024 mV beobachtet. Dies ergibt eine relative Abnahme von $-1,25 \%$ bzw. $0,12 \%$ pro Zyklus oder $-0,31 \%$ pro 100 h . Diese Abnahme kann durch thermomechanische Spannungen in der plasmagespritzten Elektrolytschicht erklärt werden, die eine mögliche Mikrorissbildung zur Folge haben können.

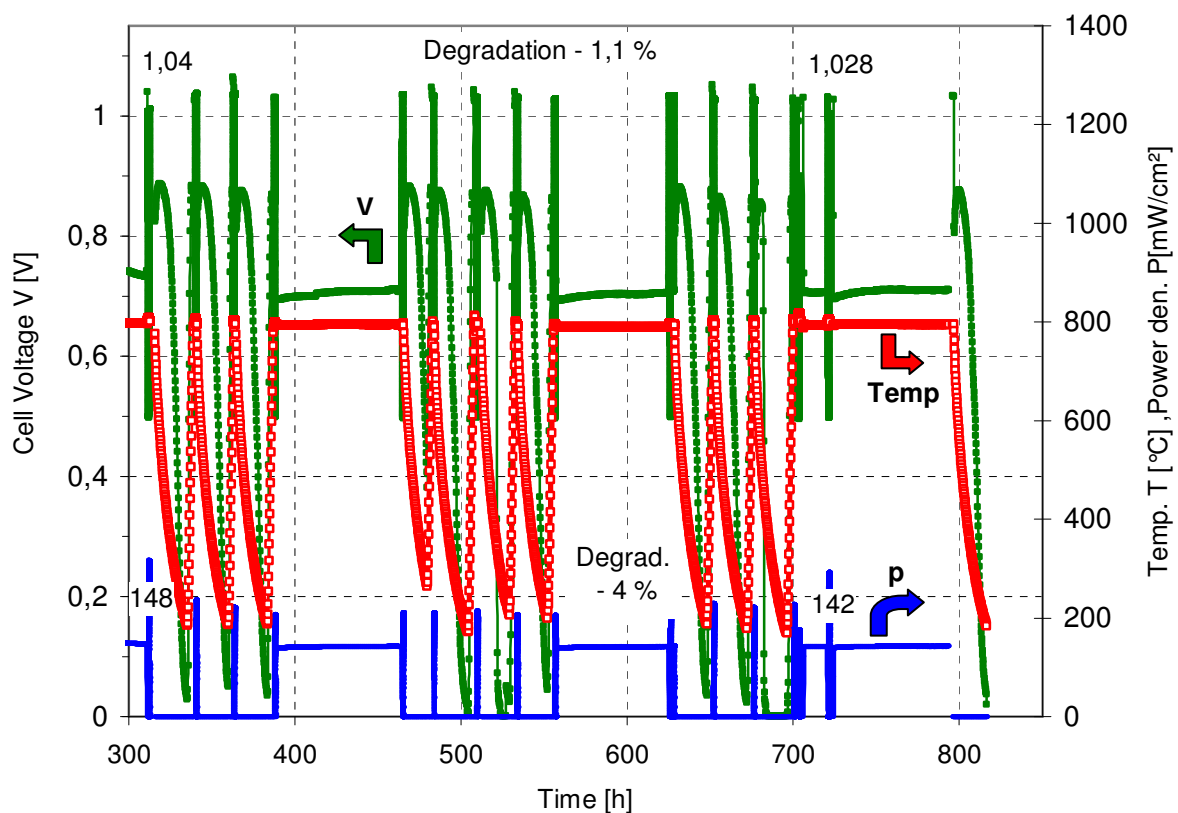


Abb. 8212-3: Elektrochemisches Verhalten einer SOFC auf Rhodius-Substrat während 10 Thermozyklen (200 mA/cm^2 , $800 \text{ }^\circ\text{C}$, $0,5 \text{ SLPM H}_2 + 0,5 \text{ SLPM N}_2 / 2,0 \text{ SLPM Luft}$)

Langzeitstabilität ohne Zyklierung

Um zwischen den dynamischen und den stationären Effekten unterscheiden zu können, wurden einige zyklirierte Zellen mit nicht zyklirten verglichen. Abb. 8212-4 zeigt eine Langzeitmessung einer plasmagespritzten Zelle auf einem Rhodius-Gestrick während 1000 h. Die Zelle wurde unter galvanostatischer Dauerbelastung mit 200 mA/cm^2 und ohne Zyklirung betrieben. Die restlichen Betriebsbedingungen waren exakt mit den Bedingungen der zyklirten Zellen identisch. Während der ersten 100 Betriebsstunden verringert sich die OCV schwach von 1049 mV auf 1038 mV, um dann wieder auf 1047 mV bei 250 h anzusteigen. Während der ersten 250 h zeigt die Zelle ein stabiles elektrochemisches Verhalten mit einer Zunahme der Leistungsdichte bei 200 mA/cm^2 von 147 mW/cm^2 auf 152 mW/cm^2 . Während der folgenden 800 h nimmt die Leistungsdichte bei 200 mA/cm^2 sehr schwach auf 149 mW/cm^2 ab. Während dieser Phase wurde eine kontinuierliche Zunahme der OCV von 1047 mV auf 1059 mV beobachtet. Diese Zunahme kann auf mögliche Sintereffekte in der plasmagespritzten Elektrolytschicht zurückgeführt werden.

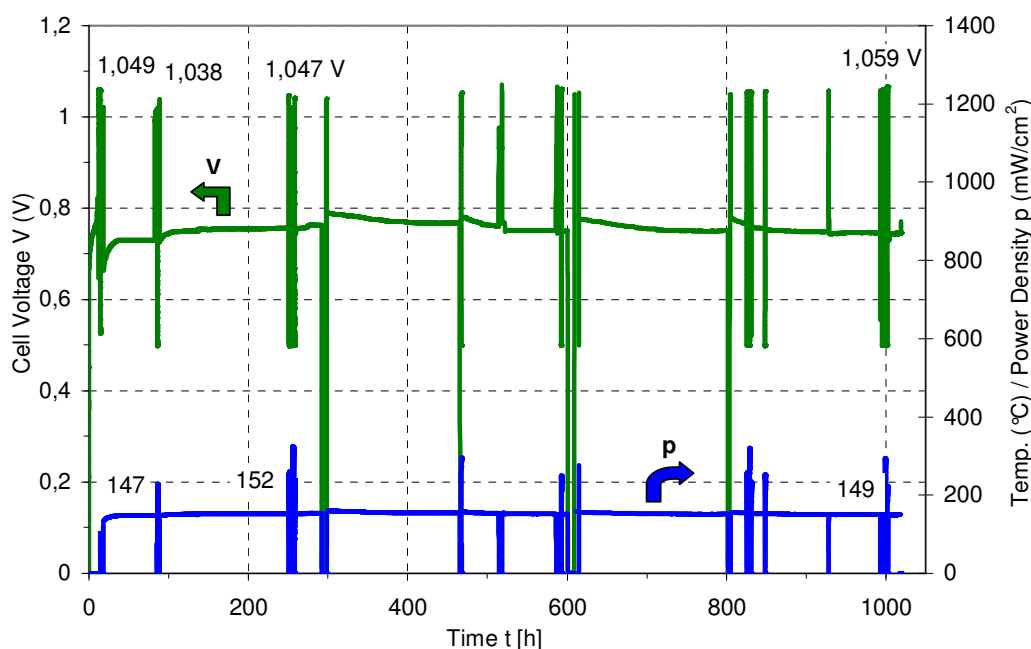


Abb. 8212-4: Langzeitverhalten (1000 h) einer plasmagespritzten Zelle auf Rhodius-Substrat bei 200 mA/cm^2 ohne Zyklirung ($800 \text{ }^\circ\text{C}$, $0,5 \text{ SLPM H}_2 + 0,5 \text{ SLPM N}_2 / 2,0 \text{ SLPM Luft}$)

Vergleich von zyklirten und nicht zyklirten Zellen

Abb. 8212-5 zeigt den Vergleich der dynamisch und der stationär betriebenen Zellen in Abhängigkeit der Zeit. Zwei Zellen wurden galvanostatisch mit 200 mA/cm^2 ohne Zyklirung betrieben, die anderen zwei Zellen wurden zuerst redox- und anschließend thermisch zykliriert. Alle Zellen waren bei einer Temperatur von $800 \text{ }^\circ\text{C}$ mit $0,5 \text{ SLPM H}_2 + 0,5 \text{ SLPM N}_2$ und $2,0 \text{ SLPM Luft}$ in Betrieb.

In den ersten 100 Betriebsstunden zeigten alle Zellen einen leichten Abfall ihrer offenen Zellspannung (OCV), der im Bereich von $-0,5\%$ relativ zum Eingangswert von etwa 1050 mV

lag. Während der folgenden 900 Betriebsstunden konnte für die beiden Zellen ohne Zyklisierung ein kontinuierlicher Anstieg der OCVs auf ungefähr 1060 mV festgestellt werden. Das führte zu einem relativen Anstieg von +2 % in 900 h oder +0,22 %/100 h. Dieser Effekt kann durch den Anstieg der Gasdichtigkeit der plasmagespritzten YSZ-Elektrolytschicht während Sinterprozessen bei 800 °C erklärt werden. Im Gegensatz hierzu fallen die OCVs der dynamisch betriebenen Zellen mit der Zeit ab. Während der 600 h unter Redox- und thermischer Zyklisierung fallen die OCVs auf etwa 1020 mV ab, woraus sich relative Werte von -2,5 % oder -0,4%/100 h ergeben. Die Steigung der Kurven während redox- und thermischer Zyklisierung ist fast die gleiche. Der Abfall der OCVs hängt stark mit einem Abfall der Gasdichte der Elektrolytschicht zusammen.

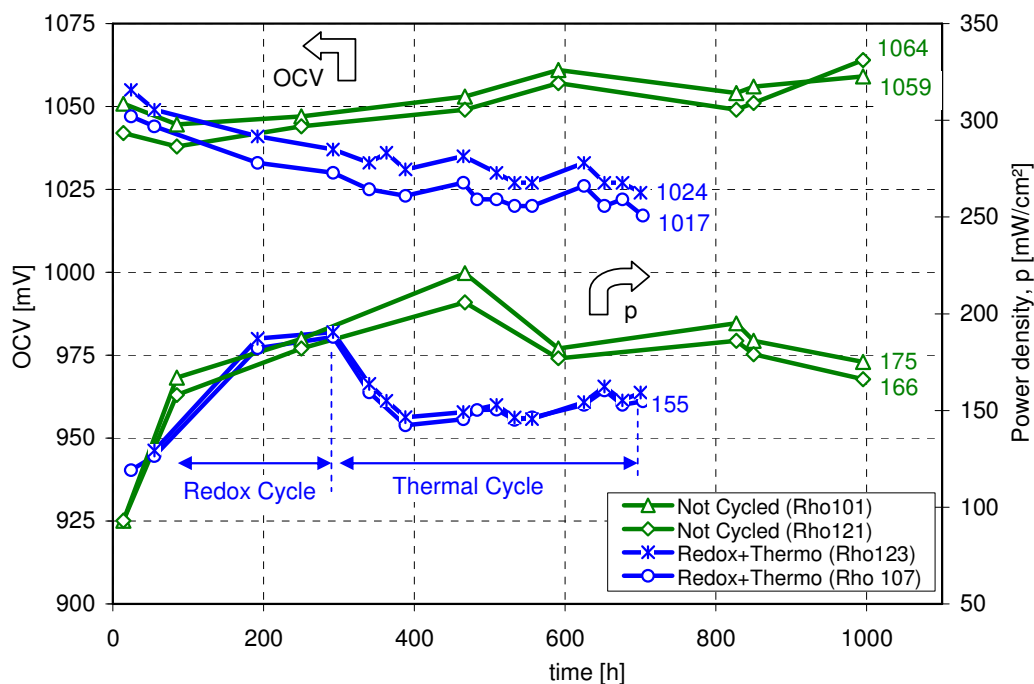


Abb. 8212-5: OCV und Leistungsdichte (@ 700 mV) von plasmagespritzten SOFCs, die thermo/redox-zykliert und nicht-zykliert wurden, in Abhängigkeit der Zeit (800 °C, 0,5 SLPM $H_2+0,5$ SLPM N_2 / 2,0 SLPM Luft)

Die Leistungsdichten aller vier Zellen steigen bei einer Zellspannung von 0,7 V während der ersten 100 Betriebsstunden an. Die nicht-zyklierten Zellen zeigen einen starken Anstieg der Leistungsdichte während der ersten 100 h von etwa 90 mW/cm² auf 160 mW/cm² (+80%). Anschließend steigt die Leistungsdichte bei 470 h auf 220 mW/cm² an (+37 %, +10 %/100 h) und fällt dann bei 1000 h leicht auf 175 mW/cm² ab (-20 %, -3,7 %/100 h). Die Verbesserung kann durch den Anstieg der OCV erklärt werden, jedoch hauptsächlich durch die Reduzierung des Polarisationswiderstandes (Abb.45). Die Leistungsdichte der dynamisch zyklisierten Zellen steigt ebenfalls während der ersten 300 h von 120 mW/cm² auf 190 mW/cm² an. Dies führt während des Redoxzyklus zu einer relativen Verbesserung von +46 % (+4,6 %/Zyklus oder +19,2 %/100 h). Infolgedessen beeinflusst der Redoxzyklus die Funktion der Zelle nicht bedeutend. Während der folgenden thermischen Zyklisierung sinkt die Leistungsdichte bei 0,7 V von 190 mW/cm² auf 155 mW/cm². Dies führt zu einer allgemeinen Degradation von -18 %, entsprechend -1,8 % pro Zyklus oder -6,0 %/100 h. Die stärkste Abnahme wurde jedoch nach

den ersten drei thermischen Zyklen vermerkt. Danach bleibt die Leistungsdichte konstant. Der Abfall der Leistungsdichte während der ersten drei thermischen Zyklen basiert hauptsächlich auf der Reduzierung der OCV und einem kleinen Abfall des Polarisationswiderstandes (Abb. 8212-6).

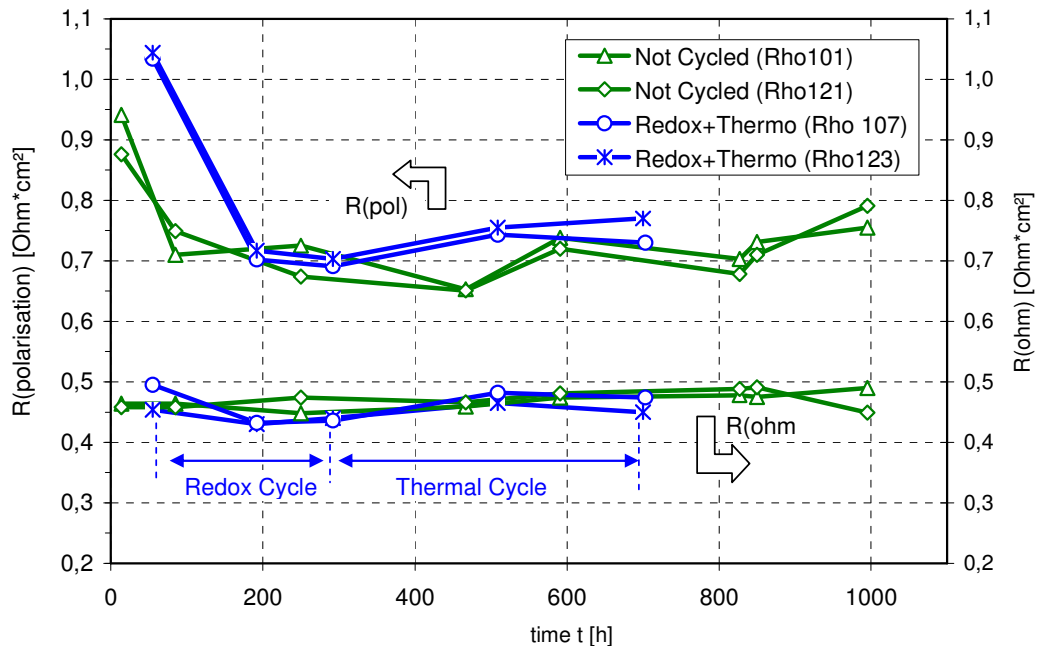


Abb. 8212-6: Ohmscher- und Polarisationswiderstand (@ 200 mA/cm²) von plasmagespritzten SOFCs, die thermo/redox-zykliert und nicht-zykliert wurden, in Abhängigkeit der Zeit (800 °C, 0,5 SLPM H₂+0,5 SLPM N₂ / 2,0 SLPM Luft)

Die ohmschen Widerstände der zyklierten und nicht zyklierten Zellen haben die gleichen Werte von ungefähr $0,45\Omega\text{cm}^2$ und sind während 1000 h relativ stabil. Es können keine Unterschiede zwischen zyklierten und nicht-zyklierten Zellen festgestellt werden. Eine leichte Zunahme von $+0,2\%/100\text{ h}$ kann vermerkt werden, aber diese beeinflusst die Leistung der Zelle nicht bedeutsam. Dieses Ergebnis zeigt, dass während der Zyklisierung kein Degradationsprozess (eine schwerwiegende Oxidation des metallischen Substrats oder die Delamination von Zellschichten) eintritt, welcher die Leitfähigkeit herabsetzen kann. Im Gegensatz dazu sinkt die gesamte Polarisationsimpedanz, die die Kathoden- und Anodenpolarisation beinhaltet, von allen vier Zellen stark während der ersten 200 h. Die Steigung der Kurven für die zyklierten und nicht-zyklierten Zellen ist fast die gleiche. Die relative Verbesserung befindet sich im Bereich von 20 % bei 100 h. Diese Reduzierung des Polarisationswiderstandes kann durch Überprüfung der Kathode durch Aktivierungseffekte erklärt werden. Diese Aktivierung wird nicht durch die Redoxzyklisierung beeinflusst und ist der Grund für den oben genannten Anstieg der Leistungsdichte. Während der folgenden 300 h bleiben die Polarisationswiderstände der nicht-zyklierten Zellen mehr oder weniger konstant. Auf der anderen Seite steigen die Polarisationswiderstände der thermisch zyklierten Zellen mit der Zeit mit einem relativen Wert von $+3,5\%/100\text{ h}$. Folglich wird der beobachtete Leistungsichteabfall während der thermischen Zyklisierung hauptsächlich durch den Abfall der OCV und den Anstieg des Polari-

sationswiderstandes dominiert. Nach 500 Betriebsstunden, beginnt der Polarisationswiderstand der nicht-zyklierten Zellen ebenfalls mit einem Wert von +3 %/100 h schwach zu steigen. Dies kann durch mögliche Sintereffekte in der Anode erklärt werden.

Gefüge der Zellen

Abb. 8212-7 zeigt das Gefüge (REM, gebrochener Querschnitt) einer plasmagespritzten Zelle, die von einem Rhodius-Substrat getragen wird, nach 1000 dynamischen Betriebsstunden.

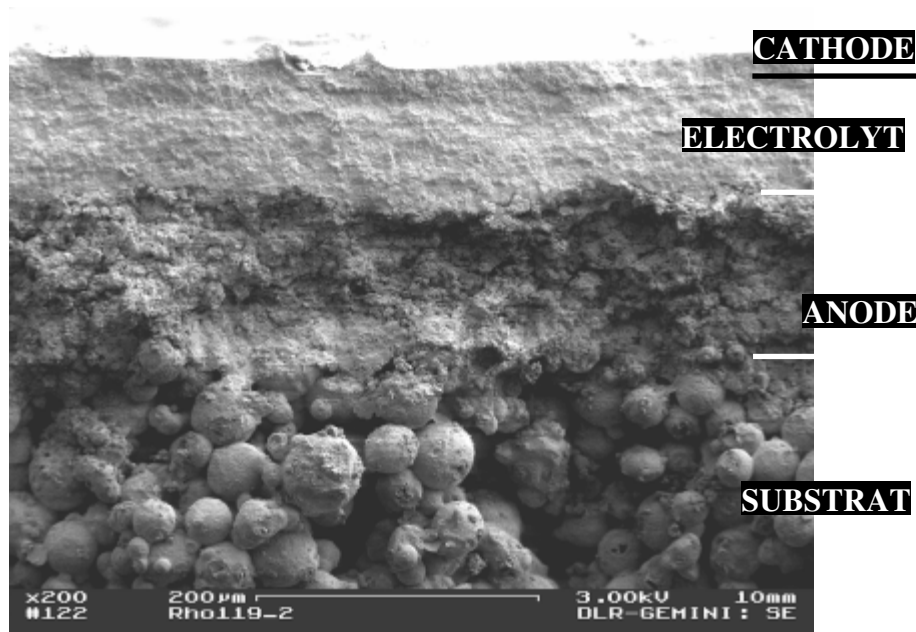


Abb. 8212-7: Mikrostruktur von einer auf Rhodius-Substrat plasmagespritzten SOFC nach 1000 Betriebsstunden mit jeweils 10 Thermo- und Redoxzyklen (REM, 200x)

Auf der unteren Seite des Bildes kann man die poröse Deckschicht des metallischen Substrates erkennen, welches aus CrFe-Pulver besteht. Die poröse Anode auf dem Substrat wurde mit ca. 50 Vol.% NiO und 50 Vol.% YSZ hergestellt und hat eine Dicke von etwa 90 µm. Nach der Reduktion des NiO enthält die Anode annähernd 25 Vol.% Poren, 25 Vol.% Ni und 50 Vol.% YSZ. Der Elektrolyt besteht aus 8YSZ und hat eine Dicke von ungefähr 60 µm mit einer geschlossenen Porosität, die weniger als 2 Vol.% beträgt (quantitative Bildanalyse). Die Leckraten der Elektrolytschichten, gleich nach dem Plasmaspritzen, bei 100 mbar Druckdifferenz liegen in der Größenordnung von $5 \cdot 10^{-3}$ mbar·l/cm²·s. Nach dem dynamischen Betrieb zeigten sich bei einigen der von ferritischem Stahl getragenen Zellen Mikrorisse in der Elektrolytschicht. Der exakte Entstehungsmechanismus dieser Mikrorisse ist im Moment noch nicht bekannt. Es ist jedoch sehr wahrscheinlich, dass mechanische Spannungen in der Elektrolytschicht aufgrund von Oxidationsprozessen in der Anode oder dem metallischen Substrat hervorgerufen werden. Außerdem können durch die unterschiedlichen thermischen Ausdehnungskoeffizienten zwischen dem porösen Metallsubstrat und der Elektrolytschicht während der Thermozyklierung hohe thermo-mechanische Spannungen erzeugt werden. Die 40 µm dicke Kathode (LSM) weist eine sehr feine Porosität von ungefähr 30 Vol.% auf.

EDX-Messungen haben ergeben, dass die Pulverpartikel des Substrates hauptsächlich von einer elektrisch leitenden Cr-Mn-Spinell-Schicht bedeckt sind. Außerdem wurde eine Diffusi-

on von Eisen aus dem Substrat in die Anode beobachtet. Wahrscheinlich beeinflusst diese sowohl die thermischen Ausdehnungskoeffizienten als auch die elektrochemische Aktivität der Anode. Aus diesem Grund ist es nötig, eine Schutzschicht zwischen Anode und Substrat als Diffusionsbarriere zu spritzen.

Zusammenfassung Zyklisierung Rundzellen

Alle untersuchten Zellen konnten 10 Redox- und 10 Thermozyklen ohne gravierende Schädigung überstehen. Das elektrochemische Verhalten der Zellen während der Zyklisierung wird stark von der OCV bestimmt, die während der Zyklisierung abnimmt. Im Gegensatz dazu nimmt die OCV der nicht-zyklierten Zellen während des Langzeitbetriebs bei 800 °C aufgrund von Sintereffekten im Elektrolyten zu. Dies zeigt, dass thermomechanische Spannungen in der Elektrolytschicht den Haupteinfluss für das elektrochemische Verhalten der Zellen während der Redox- und Thermozyklisierung spielen. Die Verbesserung der elektrochemischen Aktivität der Elektroden (Kathode) während der ersten 200 Betriebsstunden und der ohmsche Widerstand der Zellen werden nicht sonderlich von der Zyklisierung beeinflusst. Das Gefüge der Zellen nach der Zyklisierung zeigt die Bildung einer Cr-Mn-Spinell Schicht auf der Oberfläche des porösen metallischen Substrats. Zusätzlich wurde eine Diffusion von Fe und Ni in die Substrat/Anoden-Grenzfläche beobachtet.

AP 8213 Entwicklung und Aufbau einer In situ-Messtechnik zur Ermittlung lokaler Stromdichte- und Temperaturverteilungen

Ergebnisse in AP 5130 dargestellt.

AP 8214 Betriebstests von Einzelzellen mit Gasmischungen zur Simulation der Benzinreformat-Zusammensetzung

Aufgabe:

Untersuchung des elektrochemischen Verhaltens von Einzelzellen im Dauerbetrieb mittels U-i-Kennlinien und Impedanzspektroskopie in Kooperation mit Fa. Liebherr.

Strom-Spannungskennlinien

Zur elektrischen Charakterisierung der SOFC werden U-i-Kennlinien aufgenommen, deren Form, Höhe und Steigung Aufschluss über die Zelleistung und deren Verlauf geben. Hierbei wird der Strom mit einer Stromanstiegsrate von $\Delta I/t = 100\text{mA}/4\text{s}$ so lange erhöht, bis die Zellspannung auf einen Wert von 600 mV abgesunken ist. Nach Durchlaufen dieser Belastungskurve (Belastungskennlinie) wird die Zelle mit gleich bleibender Stromabfallrate wiederum bis zum Erreichen der OCV entlastet (Entlastungskennlinie).

Um die gemessenen Spannungen mit der anderer Zellen unterschiedlicher Zellfläche vergleichen zu können, werden die gemessenen Stromwerte auf die aktive Zellfläche ($A=84\text{ cm}^2$) bezogen. Als Referenzwert hat man sich hierbei auf die Stromdichte i bei einer Zellspannung von 700 mV geeinigt. Neben der Auftragung der Zellspannung über die Stromdichte hat sich auch die Auftragung der flächenbezogenen elektrischen Leistung der Zelle (Leistungsdichte p [mW/cm^2]) über die Stromdichte als sinnvoll erwiesen. Die Kombination dieser beiden Dar-

stellungsformen in einem Diagramm erlaubt Aussagen über die elektrochemischen Leistungsdichten der Brennstoffzelle bei unterschiedlichen Spannungswerten. Zusätzlich wird aus den Strom-Spannungskennlinien der flächenspezifische Widerstand (ASR: Area Specific Resistance) der Zellen bei 0,7 V ermittelt (Gl.1). Als Intervallgrenze für die Spannung wurden etwa 100 mV gewählt.

$$ASR = \frac{\Delta U}{\Delta i}. \quad \text{Gl. (1)}$$

Aus den ASR-Werten und den ohmschen Widerständen R_{Ohm} aus der Impedanzspektroskopie kann die Summe der Polarisationswiderstände R_{pol} bei einer Zellspannung von 0,7 V berechnet werden (Gl.2). Damit kann eine quantitative Aussage über die Güte der Elektrolytschicht sowie der beiden Elektroden getroffen werden:

$$R_{\text{pol}} = ASR - R_{\Omega}. \quad \text{Gl. (2)}$$

Elektrochemische Impedanzspektroskopie

Um die elektrochemischen Vorgänge in den Zellen besser zu verstehen, wurden impedanzspektroskopische Messungen an den SOFC-Kassetten-Shortstacks durchgeführt. Die elektrochemische Impedanzspektroskopie (EIS) ist ein Verfahren zur Messung des Wechselstromwiderstands (Impedanz) eines Systems in Abhängigkeit von der Frequenz der Wechselspannung. Es eignet sich besonders bei elektrochemischen Systemen wie die Brennstoffzelle, deren Eigenschaften durch die Verknüpfung verschiedener eigenständiger Teilprozesse bestimmt werden. Eine besondere Herausforderung bei den Shortstacks war die Minimierung der hochfrequenten Störeinflüsse bei der relativ großen Zellfläche.

Das Messprinzip basiert auf der Vierpunkt-Messung, mit der sehr kleine Widerstände erfasst werden können. In Abb. 8214-1 ist das Prinzip der elektrochemischen Impedanzspektroskopie (EIS) schematisch dargestellt.

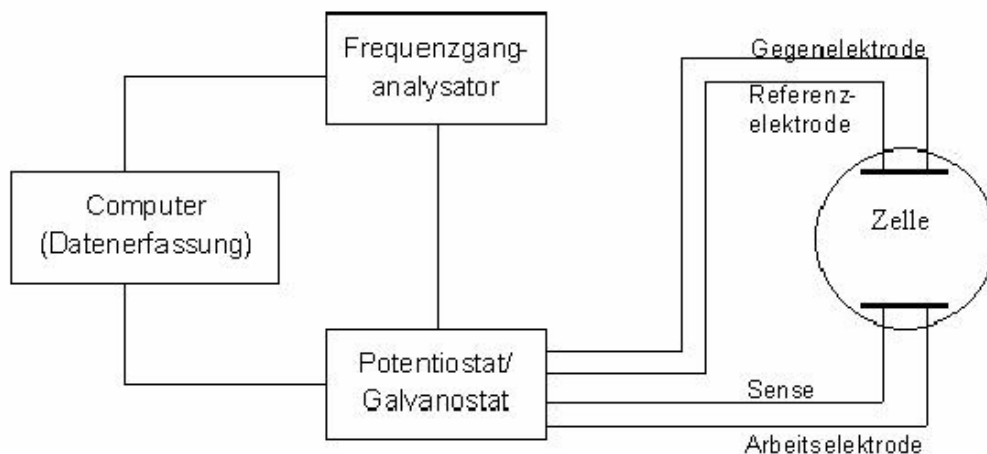


Abb. 8214-1: Prinzipskizze der elektrochemischen Impedanzspektroskopie (EIS)

Zwischen der Arbeits- und Gegenelektrode kann die Zelle mit Strom belastet werden. Der Spannungsabfall über der Probe wird über die zwei unabhängigen Spannungsabgriffe gemessen. Die Strombelastung erfolgt mit Hilfe des Galvanostaten bzw. des Potenziostaten. Nach-

dem sich die gewünschte Zellspannung bzw. der gewünschte Zellstrom eingestellt hat, kann die Messung durchgeführt werden. Dabei wird die Gleichspannung durch eine vom Generator erzeugte Wechselspannung $U(f)$ mit definierter Amplitude (10 mV) und variabler Frequenz überlagert. Der nun generierte Wechselstrom $I(f)$ fließt durch die Messzelle. Der Analysator bestimmt mit diesem Wechselstrom $I(f)$, der Wechselspannung $U(f)$ und der auftretenden Phasenverschiebung $\varphi(f)$ die komplexe Impedanz $Z(f)$ des Systems.

Zur Messung der Impedanz wird dem System eine sinusförmige Wechselspannung kleiner Amplitude mit variabler Frequenz überlagert und die dadurch erfolgende Wechselstromantwort aufgezeichnet. Dabei kommt es bei elektrochemischen Prozessen zu einer Phasenverschiebung zwischen Strom- und Spannungssignal. Der Grund dafür ist, dass Reaktionsabläufe durch ihre Kinetik verzögert auf Potenzialänderungen reagieren. Ist das elektrochemische System der Brennstoffzelle hinreichend genau bekannt, so kann anhand einer entsprechenden Kombination von idealisierten Impedanzelementen (ohmscher Widerstand, Spule und Kondensator) auf ein elektrisches Ersatzschaltbild geschlossen werden, dessen numerische Lösung möglichst dasselbe frequenzabhängige Impedanzverhalten wie das reale System aufweist. Ist dies der Fall, können den Impedanzelementen real ablaufende Prozesse zugeordnet werden. In Abb. 8214-2 ist ein Schaltbild dargestellt, wie es am DLR zur Charakterisierung der SOFC eingesetzt wird.

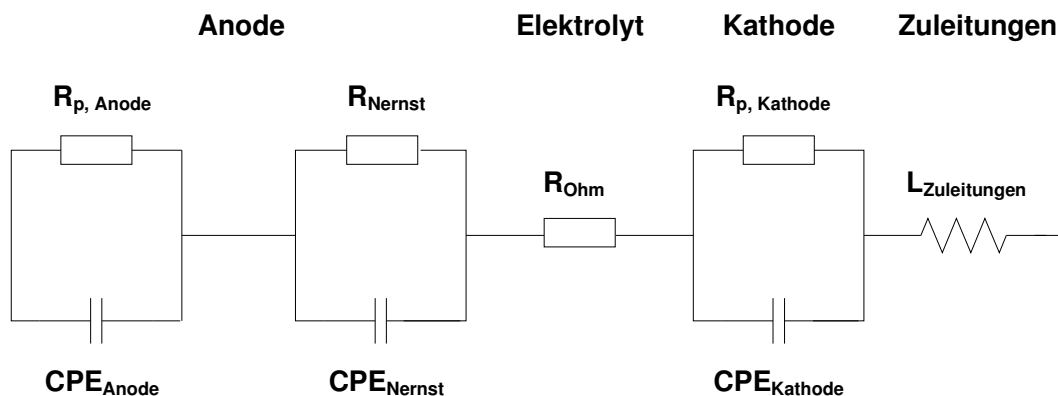


Abb. 8214-2: Elektrisches Ersatzschaltbild einer SOFC

In diesem Ersatzschaltbild werden Kathode und Anode durch eine Parallelschaltung eines ohmschen Widerstandes und einer Kapazität, so genannte RC-Glieder, symbolisiert. Dabei stellt der Widerstand die Polarisationsverluste der jeweiligen Schicht dar und durch die Kapazität werden die in der Schicht gespeicherten und abgegebenen Ladungen beschrieben. Da bei dem Umladevorgang irreversible Prozesse zu Verlusten führen, handelt es sich nicht um reine Kapazitäten, sondern um so genannte Verlustkapazitäten, die auch als „Constant Phase Elemente“ (CPE) bezeichnet werden. Sie weisen ein ähnliches Verhalten wie reine Kapazitäten auf, allerdings kann ihr Phasenwinkel zwischen 0 und -90° variieren. Die Anode wird im Ersatzschaltbild zusätzlich durch ein zweites RC-Glied, das Nernst-Element, beschrieben, das die Vorgänge im niederfrequenten Bereich beschreibt. Es handelt sich dabei vermutlich um Diffusionsvorgänge von H_2O auf der Anodenseite. Der gesamte ohmsche Widerstand, der hauptsächlich aus dem ohmschen Elektrolytwiderstand besteht, wird in Reihe zu den RC-Gliedern geschaltet. Die Messleitungen werden im Ersatzschaltbild durch eine in Serie geschaltete Induktivität erfasst.

Die Visualisierung der in dieser Form aufgezeichneten Messwerte erfolgt direkt an der Impedanzanlage in zwei unterschiedlichen Darstellungsformen. Das „Bode“-Diagramm und das „Nyquist“-Diagramm haben sich hierfür als sinnvoll erwiesen. Im Bode-Diagramm wird der Logarithmus der Impedanz $\log |Z|$ und der Betrag des Phasenwinkels $|\varphi|$ über der Frequenz f aufgetragen. Die frequenzabhängigen Prozesse sind in erster Linie als Erhöhungen in der $\varphi(f)$ -Kurve zu sehen, jedoch auch im Verlauf von $Z(f)$ zu beobachten. Allgemein sind langsamere Diffusionsprozesse im niederfrequenten und schnellere Elektrodenprozesse im mittleren und höherfrequenten Bereich zu sehen. Die ausführliche Interpretation der Impedanzspektren ist im Ergebnisteil aufgeführt.

Die Messung und Auswertung der elektrochemischen Eigenschaften der zu charakterisierenden Festelektrolyt-Brennstoffzellen erfolgt am Deutschen Zentrum für Luft- und Raumfahrt durch die Verwendung einer Impedanzanlage des Typs IM6 und dem Softwarepaket „THALES“ der Firma Zahner Messtechnik. Eine Arbeitsamplitude von 10 mV führt zu einem stabilen Verhalten des Systems, welches sich dabei nach wie vor im Gleichgewichtszustand befindet. Sämtliche Messungen erfolgten galvanostatisch bei offener Zellspannung. Bis zur Stabilisierung der Messbedingungen wird jeweils einige Minuten gewartet. Dies ermöglicht der Brennstoffzelle im belasteten Zustand einen Gleichgewichtszustand einzunehmen, bei dem Zellstrom und Zellspannung keinen merklichen Schwankungen unterliegen.

Um eine Verfälschung der Messdaten bei hohen Frequenzen (MHz-Bereich) zu vermeiden, sind sämtliche Messleitungen der Impedanzanlage verdrillt ausgeführt. Somit werden Selbstinduktivitäten, Streukapazitäten der Leitung und auch Phasenverschiebungen, die als Folge elektromagnetischer Störfelder entstehen, weitgehend abgeschirmt oder kompensiert. Die Aufnahme der Impedanzspektren erfolgt bei gesinterten Zellen im Allgemeinen über einen Frequenzbereich von 10 mHz bis 10 kHz. Dabei startet das Spektrum bei einer Frequenz von 1 kHz und läuft anschließend zum oberen Endwert, um daraufhin bei immer geringer werdender Frequenz den unteren Endwert des Frequenzbereichs zu erreichen.

Langzeitmessungen

Die Langzeitmessungen wurden galvanostatisch, d.h. mit konstanter Strombelastung, bei 200 mA/cm² bzw. 300 mA/cm² durchgeführt. Die Gase und die Temperatur (800°C) wurden konstant gehalten. In regelmäßigen Intervallen von ca. 100 h wurden Strom-Spannungskennlinien aufgenommen.

Ergebnisse des Einzellen-Shortstacks ZCS01-02

Abb. 8214-3 zeigt die Strom-Spannungskennlinien des zweiten Einzellen-Shortstacks ZCS01-02 bei 800°C. Nach Aufnahme der Aktivierungskennlinie ($t=41h$) wurde die Zelle etwa 63 Stunden bei einer Stromdichte von 300 mA/cm² und Referenz-Betriebsbedingungen dauerhaft belastet. Nach 105 Stunden Betriebszeit wurde wiederum eine U-i-Kennlinie aufgenommen und diese mit der Aktivierungskennlinie verglichen (Abb. 8214-3).

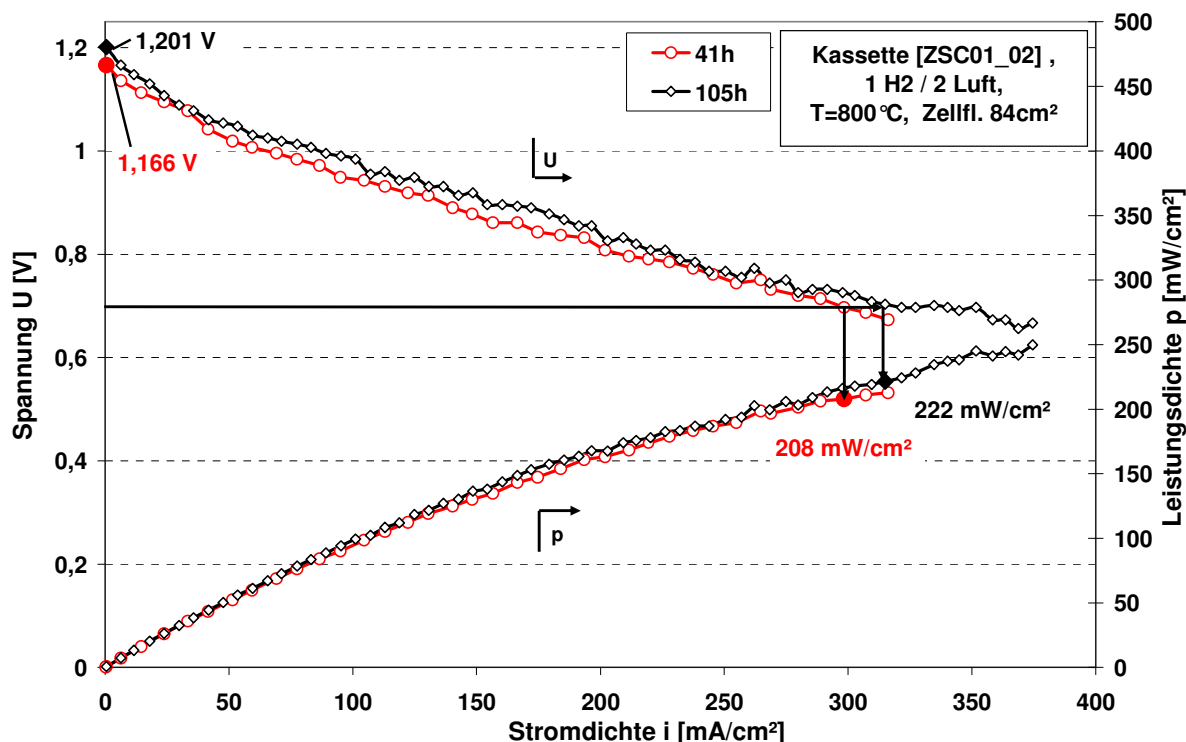


Abb. 8214-3: Vergleich der Aktivierungskennlinie ($t=41$ h) und der Kennlinie ($t=105$ h) bei 1 slpm H₂ / 2 slpm Luft und 800 °C

Die offene Zellspannung der SOFC-Kassette ZCS01-02 liegt bei etwa 1,2 V, was auf eine sehr gute Abdichtung der Zellen in den Kassetten zurückzuführen ist. Während der Aktivierung der Zelle von ca. 60 h steigt die OCV von 1,166 V um 3 % auf 1,201 V. Die Leistungsdichte bei 0,7 V ist von 208 mW/cm² auf 222 mW/cm² gestiegen, welches eine Zunahme von ca. 7 % bedeutet. Beim Vergleich der Belastungs- und Entlastungskennlinie ist eine deutliche Hysterese erkennbar, die durch einen thermischen Speichereffekt, welcher auf die Aktivierungsprozesse der Elektroden zurückzuführen ist, begründet wird. Eine weitere Ursache hierfür ist auch der Temperaturanstieg bei Belastung der Zelle, welcher sich positiv auf deren Leistung auswirkt. Die Leistungswerte des Shortstacks liegen jedoch weit niedriger als die in der Literatur angegebenen Werte für gesinterte Zellen. Um die Ursachen dafür näher zu untersuchen, wurden impedanzspektroskopische Messungen am Shortstack durchgeführt.

In Abb. 8214-4 ist das dazugehörige Impedanzspektrum des Einzelllers ZCS01-02 zum Zeitpunkt $t=105$ h bei OCV dargestellt.

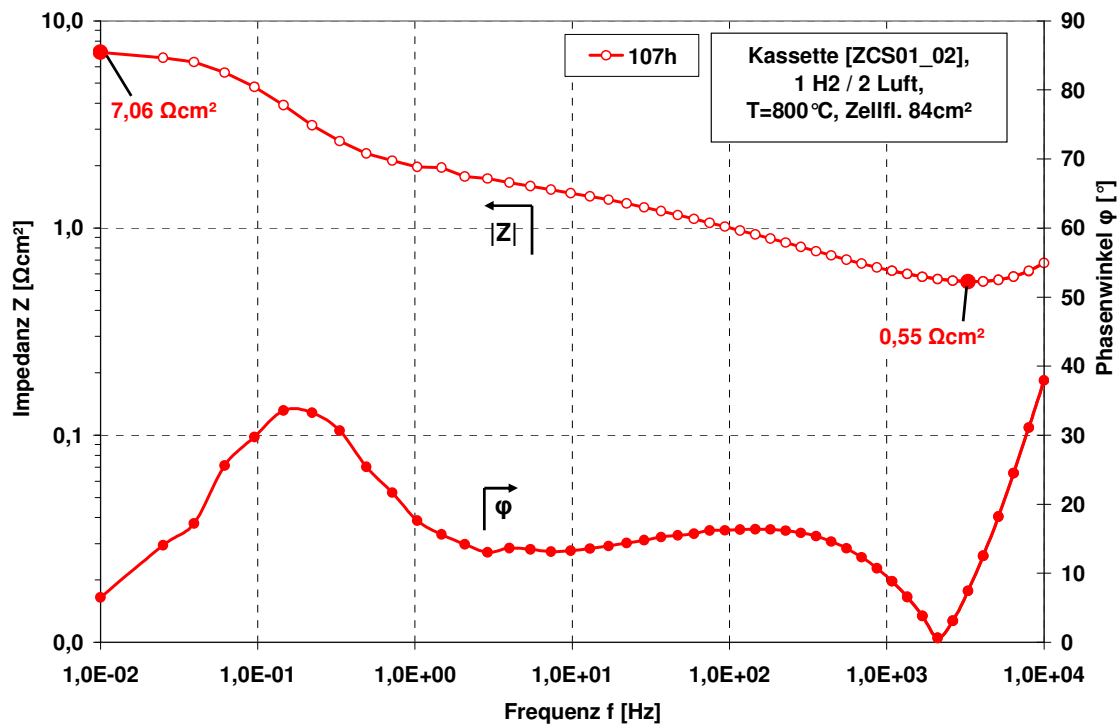


Abb. 8214-4: Impedanzspektrum von ZCS01-02 zum Zeitpunkt $t=105$ h bei 1 slpm H_2 und 2 slpm Luft bei $T=800$ °C

Da der reine ohmsche Widerstand des Systems R_{Ω} frequenzunabhängig ist und daher keine Phasenverschiebung besitzt, kann er in der Impedanzkurve an der Stelle abgelesen werden, an der die Phasenkurve im hochfrequenten Bereich einen Nulldurchgang aufweist. In diesem Fall heben sich induktive und kapazitive Anteile auf. Der ohmsche Widerstand des Shortstacks R_{Ω} beträgt ca. $0,55 \text{ Ohm}\cdot\text{cm}^2$. Dieser Wert liegt erheblich über dem theoretischen Wert, der sich aus der ionischen Leitfähigkeit des Elektrolyten berechnet. Folglich sind noch andere ohmsche Anteile, wie z.B. hohe Kontaktwiderstände, vorhanden.

Die Gesamtimpedanz R_{ges} kann bei sehr niedrigen Frequenzen als Maximum am linken Rand des Diagramms abgelesen werden, da sich das System hier nahezu im Gleichstromzustand befindet. Der Gesamtwiderstand R_{ges} beträgt etwa $7,06 \text{ cm}^2$, wobei ein starker Anstieg unterhalb von etwa 1 Hz beobachtet wird. Dieser Anstieg ist auf einen Diffusionsprozess (Nernst-Diffusion) an der Anodenseite zurückzuführen und minimiert sich bei der Befeuchtung des Brenngases. Die Differenz zwischen R_{ges} und R_{Ω} ist die Gesamtheit aller restlichen Impedanzen, die sich z. B. aufgrund von Elektrodenreaktions- und Diffusionsvorgängen ergeben und hier als Polarisationswiderstand R_{Pol} bezeichnet werden. Dieser beträgt bei OCV $6,51 \text{ Ohm}\cdot\text{cm}^2$ und macht somit etwa 92% des Gesamtwiderstandes aus. Die Phasenverschiebung des Spektrums zeigt 2 ausgeprägte Maxima bei hohen und niedrigen Frequenzen sowie ein verdecktes Maximum im mittelfrequenten Bereich. Die eindeutige Zuordnung der Maxima zu den Prozessen in der Zelle kann durch eine Brenngasvariation näher untersucht werden.

Brenngasvariation

Abb. 8214-5 zeigt die Strom-Spannungskennlinien des Shortstacks bei 800°C mit 1 slpm H₂ als Referenzbrenngas und einer Brenngasmischung von 0,5 slpm H₂ und 0,5 slpm N₂. Letzteres ist stellvertretend für Brenngasreformat, die ebenfalls etwa 50% Inertgas enthalten.

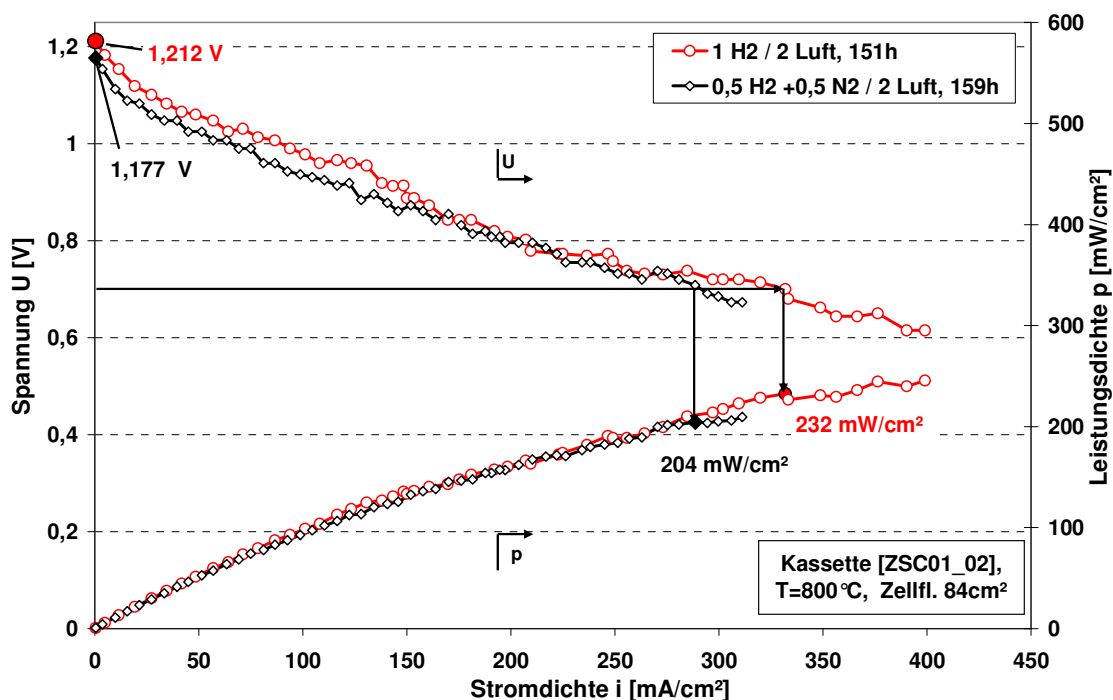


Abb. 8214-5: U-i- und p-i-Kennlinien von ZCS01-02 bei verschiedenen Brenngasen

Aus Abb. 8214-5 ist zu entnehmen, dass die Kennlinie der H₂/N₂-Brenngaszusammensetzung im gesamten Stromdichtebereich unter der Kennlinie der H₂- Brenngaszusammensetzung liegt. Durch die Reduzierung des Wasserstoffes nimmt die offene Zellspannung gemäß der Nernstschen Gleichung von 1,212 V (1 slpm H₂) auf 1,177 V (0,5 slpm H₂ + 0,5 slpm N₂) ab. Das ist eine Erniedrigung von etwa 2,9%. Die Leistungsdichte bei 0,7 V nimmt von 232 mW/cm² auf 204 mW/cm² ab, was einem Abfall von 12 % entspricht. Allerdings liegt die Brenngasausnutzung mit geringerer Brenngasmenge (H₂+N₂) weit höher als im reinen Wasserstoffbetrieb. In Tabelle 6 sind die entsprechenden Werte dargestellt.

Tabelle 8214-1: Übersicht über die Brenngasausnutzung bei verschiedenen Gaszusammensetzungen

Gaszusammensetzung und Volumenströme [slpm]	Leistungsdichte [mW/cm ²] bei 700 mV	Stromdichte [mA/cm ²] bei 700 mV	Brenngasausnutzung [%] bei 700 mV
1 H ₂ / 2 Luft	232	332	19,42
0,5 H ₂ + 0,5 N ₂ / 2 Luft	204	298	33,76

Die Brenngasausnutzung hat sich bei Halbierung des Wasserstoffanteils von etwa 20% auf etwa 34% erhöht. Dies lässt auch auf hohe Brenngasausnutzungen bei realem Reformatbetrieb schließen. Die zu der Brenngasvariation aufgenommenen Impedanzspektren sind im Bode-Diagramm in Abb. 8214-6 dargestellt.

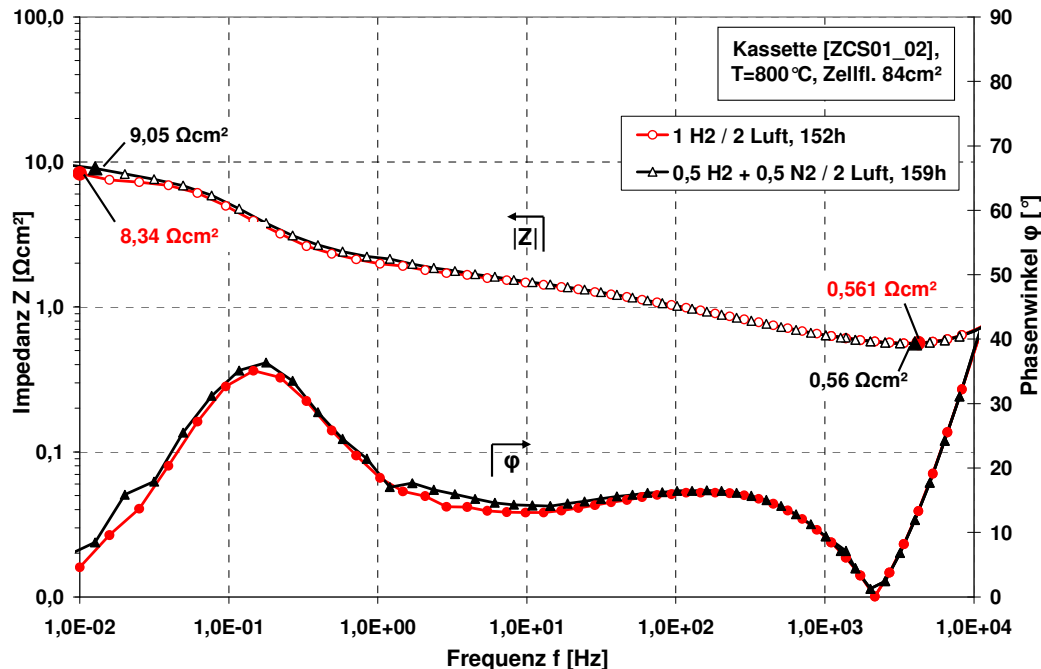


Abb. 8214-6: Impedanzspektrum von ZCS01-02 (Bode-Diagramm) bei verschiedenen Brenngasen

Der ohmsche Widerstand R_{Ω} ändert sich gemäß der Theorie bei beiden Gaszusammensetzungen kaum. Er beträgt bei beiden Gasen etwa $0,56 \text{ Ohm}\cdot\text{cm}^2$. Daraus lässt sich schließen, dass er unabhängig von der Brenngaszusammensetzung ist. Dagegen erhöht sich der Gesamtwiderstand R_{ges} von $8,34 \text{ Ohm}\cdot\text{cm}^2$ bei 1 slpm H_2 auf $9,05 \text{ Ohm}\cdot\text{cm}^2$ bei 0,5 slpm H_2 und 0,5 slpm N_2 , also um $\sim 8,8 \%$. Die Erhöhung des Gesamtwiderstands lässt sich durch die Erhöhung der Polarisationswiderstände an der Anode aufgrund der geringeren H_2 -Konzentration erklären.

Im Phasenverlauf beider Spektren sind deutlich 2 Maxima zu erkennen. Das Maximum im Bereich von 100 Hz bis 1 kHz ist bei beiden Spektren identisch. Der Phasenverlauf im Bereich des linken Maximums im niederfrequenten Bereich ist ebenfalls praktisch identisch. Aus früheren Messungen ist bekannt, dass die Phasenverschiebung im hochfrequenten Bereich die Reaktion an der Anode, die im mittleren Frequenzbereich die an der Kathode und im niederfrequenten Bereich eine Diffusinspolarisation auf der Anodenseite (Nernst-Diffusion) beschreibt. Auch im Verlauf der Impedanz lassen sich bei den entsprechenden Frequenzen 2 Steigungen erkennen. Allerdings überlappen sich die Impedanz der Anode und der Kathode stark, sodass eine klare Trennung nicht möglich ist.

Zur Veranschaulichung werden die Spektren in Abb. 8214-7 zusätzlich im sog. „Nyquist“-Diagramm dargestellt. Dabei wird der Imaginärteil $\text{Im}|Z|$ der Impedanz über dem Realteil $\text{Re}|Z|$ aufgetragen. Bei idealen Versuchsbedingungen (Minimierung der Streuinduktivitäten) kann aus dieser Darstellung der ohmsche Widerstand R_{Ω} und der Gesamtwiderstand R_{ges} des Systems sehr einfach abgelesen werden. Der linke Schnittpunkt der Kurve mit der $\text{Re}(Z)$ -

Achse gibt den Wert für den ohmschen Widerstand R_{Ω} an, und der rechte Schnittpunkt der Kurve mit der Abszisse gibt den Gesamtwiderstand R_{ges} an. Die Summe der Polarisationswiderstände ist die Differenz von R_{ges} und R_{Ω} und sehr einfach aus dem Diagramm zu entnehmen. Im Nyquist-Diagramm werden die angeregten Prozesse idealerweise als separate nach unten geöffnete Halbkreise dargestellt, wobei der Bogen am rechten Rand der Kurve (niedrige Frequenzen) einen Diffusionsprozess darstellt und die Bögen im linken Bereich der Kurve (höhere Frequenzen) die Elektrodenprozesse repräsentieren.

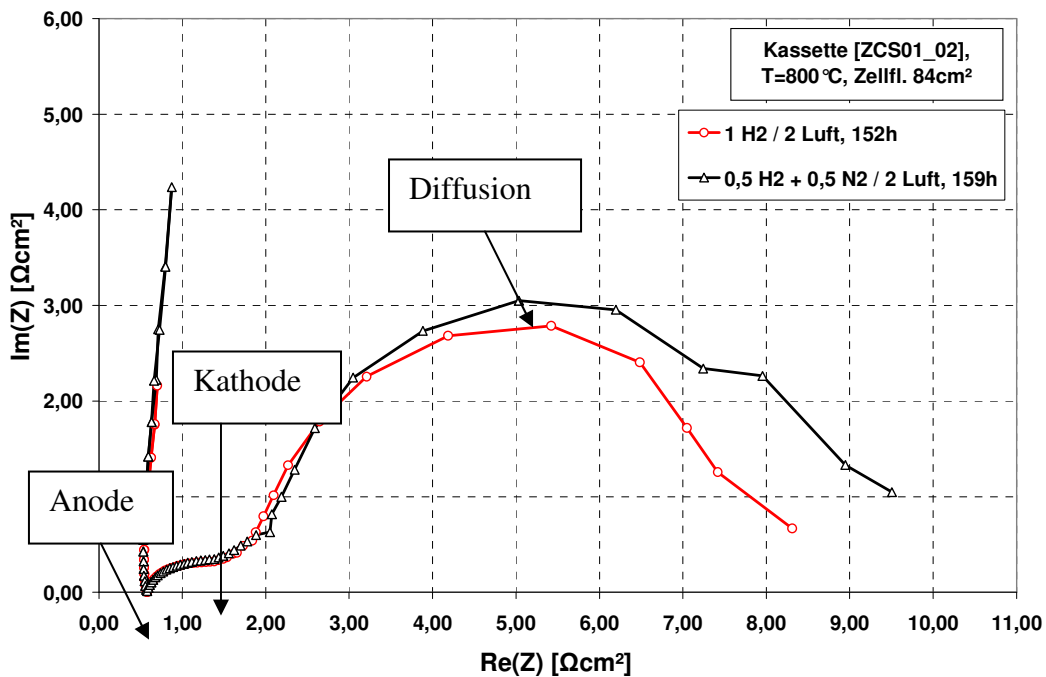


Abb. 8214-7: Impedanzspektrum (Nyquist-Diagramm) von ZCS01-02 bei verschiedenen Brenngasen

Die Zunahme des Gesamtwiderstandes und auch die 3 erwähnten Prozesse sind besonders gut in Abb. 8214-7 zu erkennen, da sie als nach unten geöffnete Kreisbögen dargestellt werden. Der ohmsche Widerstand entspricht im Nyquist-Diagramm dem linken Schnittpunkt mit der Real-Achse. Bei beiden Kennlinien ist er identisch. Auch die Prozesse an der Anode und Kathode, die als kleiner Bogen links im niederohmigen Bereich über der $Re(Z)$ -Achse zu erkennen ist, ändern sich bei der Brenngasvariation kaum. Dagegen wird der Bogen nach rechts hin größer und damit auch der Gesamtwiderstand. Wie im Bode-Diagramm ist die Überlappung der Impedanz der Kathode und der Anode sehr stark, sodass die Kreisbögen der einzelnen Impedanzen nur schwer zu trennen sind. Aus früheren Messungen ist bekannt, dass die Anodenreaktion im hochfrequenten Bereich, die Kathodenreaktion im mittelfrequenten Bereich und die Nernst-Diffusion im niederfrequenten Bereich auftritt.

Temperaturvariation

Zur Untersuchung, inwieweit die Leistung der Brennstoffzelle abhängig von der Temperatur ist, wurden Messungen bei 750 °C, 800 °C und 850 °C durchgeführt. Als Brenngas wurde 0,5 slpm H_2 und 0,5 slpm N_2 verwendet, da diese Zusammensetzung stellvertretend für Reformate ist. Als Oxidgas wurde 2,0 slpm Luft verwendet. Die entsprechenden U-i-Kennlinien sind in Abb. 8214-8 dargestellt.

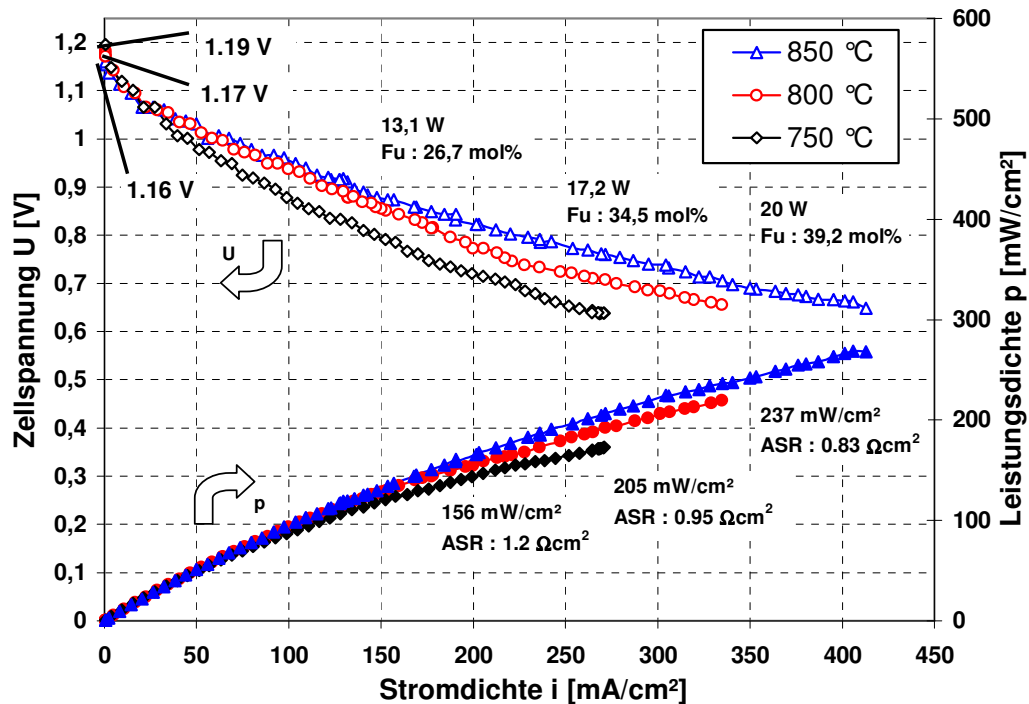


Abb. 8214-8: U-i- und p-i-Kennlinie von ZCS01-02 bei verschiedenen Temperaturen mit 0,5 H₂ + 0,5 N₂ / 2 Luft (SLPM)

Die OCV der Zelle ZCS01-02 nimmt bei Erhöhung der Temperatur von 1,19 V (750 °C) auf 1,16 V (850 °C) ab. Dies entspricht einer Abnahme von 2,4 %. Sie lässt sich direkt aus der Nernstschen Gleichung ableiten. Der Shortstack erreicht eine elektrische Leistung zwischen 13,1 W bei 750°C und 20 W bei 850°C. Dementsprechend nimmt die Leistungsdichte bei 700 mV von 156 mW/cm² bei 750 °C auf 235 mW/cm² bei 850 °C zu, was einen Anstieg von 33,6 % bedeutet. Die niedrigen Leistungsdichten lassen sich durch die hohen flächenspezifischen Widerstände (ASR) aus den Strom-Spannungskennlinien erklären. Die Werte bei 0,7 V sind 0,83 Ohm·cm² (850°C), 0,95 Ohm·cm² (800°C) und 1,2 Ohm·cm² (750°C).

In Tabelle 8214-2 sind noch einmal die OCV, die Leistungsdichte und zusätzlich die Brenngasausnutzung bei den verschiedenen Temperaturen aufgelistet.

Die Brenngasausnutzung (siehe Tabelle 8214-2) steigt mit der Temperaturerhöhung von ca. 27 % bei 750 °C auf 39 % bei 850 °C an.

Tabelle 8214-2: Übersicht über OCV, Leistungsdichte und Brenngasausnutzung bei Temperaturvariationen bei 0,5 slpm H₂ und 0,5 slpm N₂ und 2 slpm Luft

Temperatur [°C]	OCV [V]	Leistungsdichte [mW/cm ²] bei 700 mV	Stromdichte [mA/cm ²] bei 700 mV	Brenngasausnutzung [%]
750	1,189	156	223	26,7
800	1,171	205	295	34,5
850	1,16	235	333	39,2

Zur weiteren Erklärung des elektrochemischen Verhaltens des Short Stacks bei unterschiedlichen Temperaturen wurden impedanzspektroskopische Messungen durchgeführt. Im Bode-Diagramm in Abb. 8214-9 erkennt man die Abnahme des ohmschen Widerstandes R_{Ω} der Zelle bei hohen Frequenzen mit steigender Temperatur. Ausgehend von $0,71 \text{ Ohm}\cdot\text{cm}^2$ bei $800 \text{ }^{\circ}\text{C}$ verringert sich der Widerstand auf $0,48 \text{ Ohm}\cdot\text{cm}^2$ bei $850 \text{ }^{\circ}\text{C}$, was eine Verringerung von $32,4 \%$ ist. Diese Erhöhung beruht unter anderem auf der Erhöhung der ionischen Leitfähigkeit des Elektrolyten mit steigender Temperatur. Da der ohmsche Widerstand des Elektrolyten der Kehrwert des ionischen Leitwertes ist, nimmt dieser somit ab. Ähnlich verringert sich der Gesamtwiderstand der Zelle im niederfrequenten Bereich von $10,7 \text{ Ohm}\cdot\text{cm}^2$ bei $750 \text{ }^{\circ}\text{C}$ auf $6,96 \text{ Ohm}\cdot\text{cm}^2$ bei $850 \text{ }^{\circ}\text{C}$, was einer Verringerung von etwa 35% entspricht. Im Phasenverlauf des Bode-Diagramms erkennt man deutlich eine Abnahme der Phasenverschiebung im hochfrequenten und mittelfrequenten Bereich bei Temperaturerhöhung. Gemäß der Theorie werden die Polarisationswiderstände an den Elektroden geringer. Sie verringern sich von $9,99 \text{ Ohm}\cdot\text{cm}^2$ auf $6,48 \text{ Ohm}\cdot\text{cm}^2$, was einer Abnahme von $35,1 \%$ entspricht.

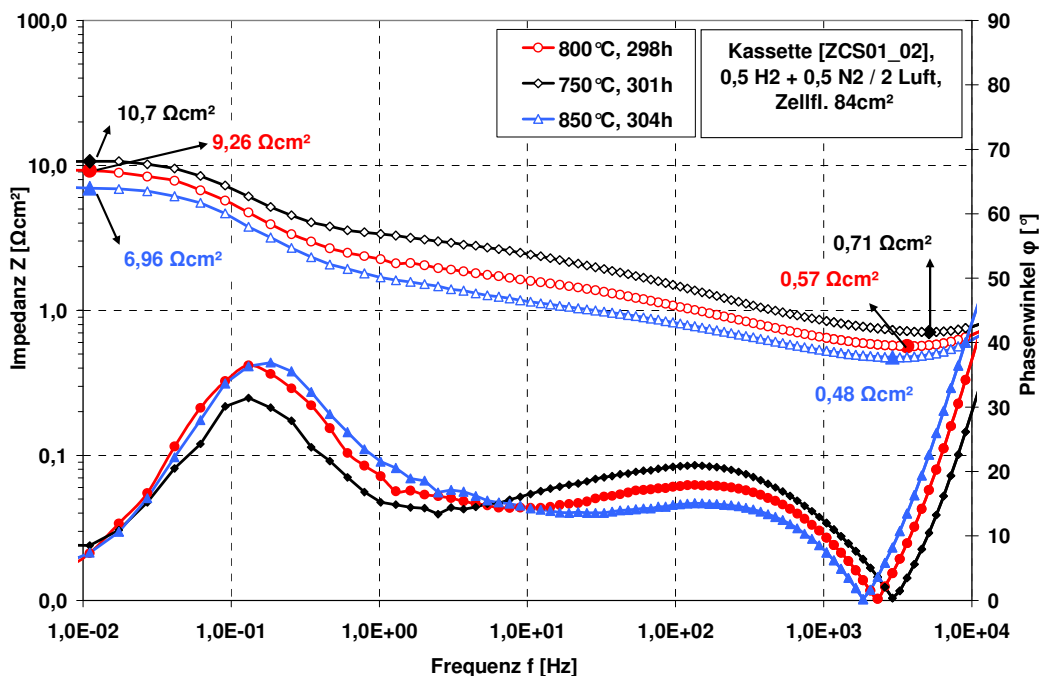


Abb. 8214-9: Impedanzspektrum (Bode-Diagramm) des Shortstacks ZCS01-02 bei verschiedenen Temperaturen und $0,5 \text{ slpm H}_2$ und $0,5 \text{ slpm N}_2 / 2 \text{ slpm Luft}$

Im Nyquist-Diagramm in Abb. 8214-10 sind die temperaturabhängigen Prozesse und die Änderung der Widerstände nochmals dargestellt.

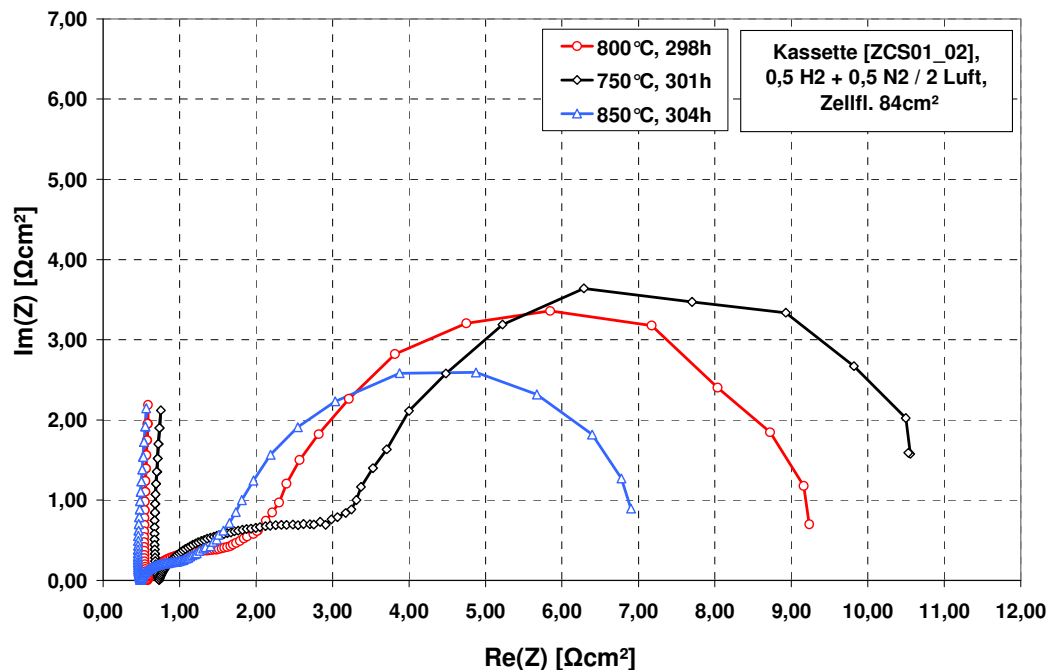


Abb. 8214-10: Impedanzspektrum (Nyquist-Diagramm) des Shortstacks ZCS01-02 bei verschiedenen Temperaturen und 0,5 slpm H₂ und 0,5 slpm N₂ / 2 slpm Luft

Die Kurven verschieben sich mit steigender Temperatur nach links, weil der ohmsche Widerstand sinkt. Die Strecken zwischen den Schnittpunkten mit der $\text{Re}(Z)$ -Achse werden kleiner, was auf die Abnahme der Polarisationswiderstände zurückzuführen ist. Zusätzlich erkennt man eine starke Abnahme der Nernst-Impedanz mit steigender Temperatur.

Die Gesamtimpedanzen der Impedanzspektren sind wesentlich höher als die aus den Kennlinien ermittelten ASR-Werte, weil die Polarisationswiderstände der Elektroden bei Strombelastung stark abnehmen. Deshalb werden die Polarisationswiderstände bei 700 mV durch Differenzbildung der ASR-Werte aus den Kennlinien und der ohmschen Widerstände der Impedanzspektren (vgl. Gl. 2) ermittelt. In Abb. 8214-11 sind nochmals zusammenfassend die OCV, die Leistungsdichte, der ohmsche Widerstand und der Polarisationswiderstand als Funktion der Temperatur dargestellt.

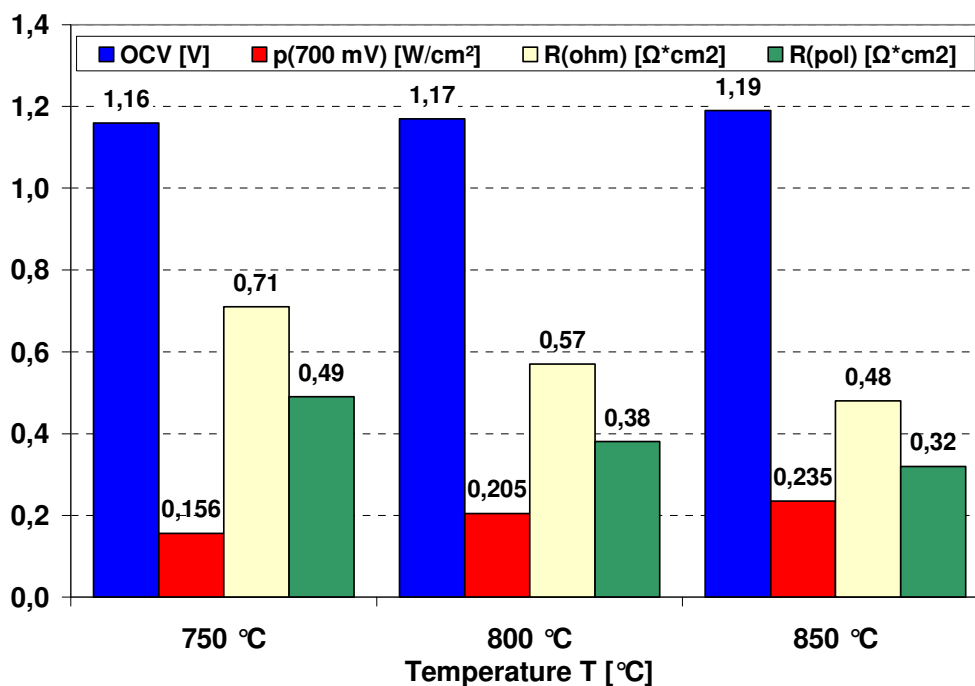


Abb. 8214-11: Elektrochemische Kenndaten des Shortstacks ZSC01-02 bei verschiedenen Temperaturen und 0,5 slpm H₂ und 0,5 slpm N₂ / 2 slpm Luft

Die Werte für die Polarisationswiderstände bei einer Spannung von 0,7 V betragen 0,35 Ohm·cm² bei 850°C, 0,38 Ohm·cm² bei 800°C und 0,48 Ohm·cm² bei 750°C. Gemäß der Theorie sind die Werte erheblich niedriger als die stromlos gemessenen Werte und nehmen ebenfalls mit zunehmender Temperatur ab. Die Werte sind erheblich niedriger als der ohmsche Widerstand des dünnen YSZ-Elektrolyten, was an dem oben schon erwähnten hohen Kontaktwiderstand liegt. Trotzdem können die Werte für die Polarisationswiderstände als Vergleichswerte für andere Stacks herangezogen werden.

Variation des Brenngasflusses

Zusätzlich wurde die Brenngasausnutzung bei 800 °C durch Verringerung des Brenngasstromes (50%H₂+50%N₂) von 1 slpm auf 0,25 slpm untersucht. Dies entspricht flächenspezifischen Strömen für H₂ von 6 ml/(min·cm²) bis 1,5 ml/(min·cm²). In Abb. 8214-12 sind die entsprechenden U-i-Kennlinien dargestellt. In den Kennlinien erkennt man eine Abnahme der Leistung von 133 W auf 109 W bei Reduzierung des Brenngasstromes um 75 %. Im Gegensatz dazu nimmt jedoch die Brenngasausnutzung von 23 % auf 73 % zu. Daraus erkennt man, dass der eingestellte Brenngasstrom eine sehr wichtige Größe für die Auslegung des APU-Systems ist.

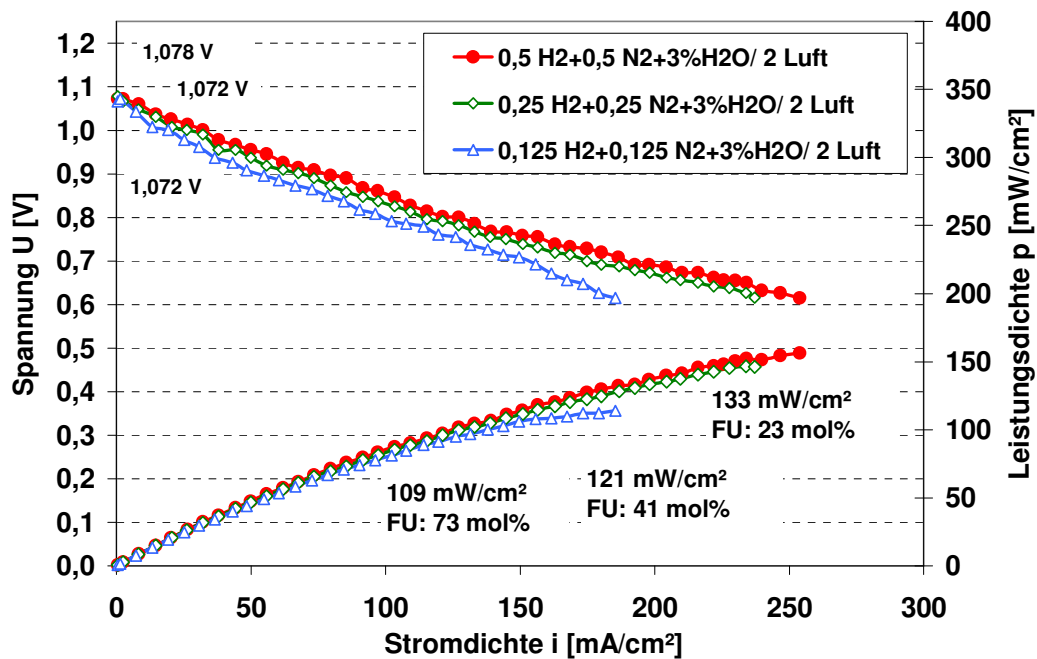


Abb. 8214-12: Kennlinien des Shortstacks ZCS01-02 bei 800 °C und verschiedenen Brenngasflüssen ($0.5 \text{ H}_2 + 0.5 \text{ N}_2$) bei 2 Luft (slpm)

Nachuntersuchung des Einzellen-Shortstacks ZCS01-02

Abb. 8214-13 zeigt den Shortstack im auseinander gebauten Zustand. Dabei wurde eine schlechte Kontaktierung der Kathode beobachtet. Dies ist auch die Ursache für die niedrige Leistung und den hohen ohmschen Widerstand des Shortstacks. Dabei waren etwa nur 50% der Kathodenfläche kontaktiert. Als Ursachen dafür kommen eine nicht exakt ebene Kassette oder ein unzureichendes Absetzen der Glaslotfüging in Betracht.

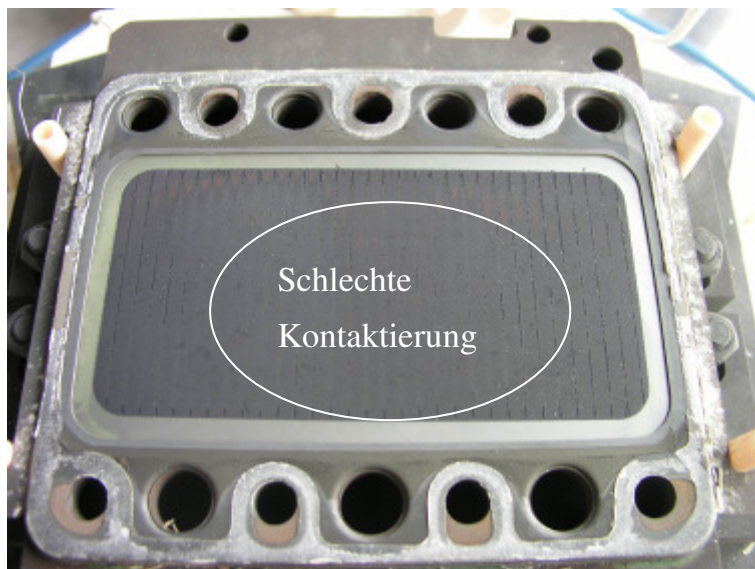


Abb. 8214-13: Shortstack ZCS01-02 im auseinander gebauten Zustand

Zusätzlich wurde in der Elektrolytschicht (Abb. 8214-14) ein feines Netz aus Mikrorissen beobachtet, das sicherlich durch den Redoxzyklus hervorgerufen wurde. Dabei kommt es durch die ungleichmäßige Oxidation der Anode zu einer starken Ausdehnung, die die Rissbildung in der Elektrolytschicht verursacht.

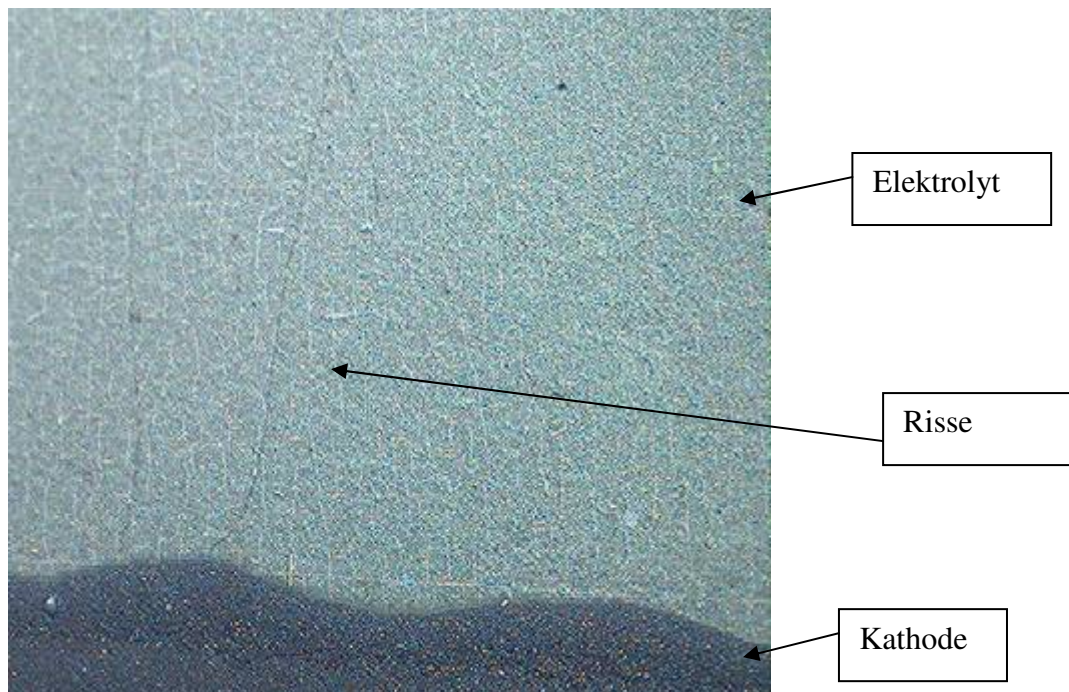


Abb. 8214-14: Aufsicht auf Elektrolytschicht des Shortstacks ZCS01-02 nach Betrieb

Ergebnisse des Einzellen-Shortstacks ZCS01-03 (H.C.Starck-Zelle)

Abb. 8214-15 zeigt die Strom-Spannungskennlinien des Shortstacks ZCS01-03 mit der H.C.Starck Zelle bei 800°C mit 2 slpm H₂ (befeuchtet) als Referenzbrenngas und einer Brenngasmischung von 1 slpm H₂ und 1 slpm N₂ (befeuchtet und unbefeuchtet). Letzteres ist stellvertretend für Brenngasreformate, die ebenfalls etwa 50% Inertgas enthalten.

Aus Abb. 7 ist zu entnehmen, dass die Kennlinie der H₂/N₂-Brenngaszusammensetzung im gesamten Stromdichtebereich unter der Kennlinie der H₂- Brenngaszusammensetzung liegt. Durch die Reduzierung des Wasserstoffes nimmt die offene Zellspannung gemäß der Nernstschen Gleichung von 1,154 V (2 slpm H₂) auf 1,101 V (1 slpm H₂ + 1 slpm N₂) ab. Bei Befeuchtung des Brenngases nimmt die OCV auf 1066 mV ab. Allerdings liegt die Brenngasausnutzung mit geringerer Brenngasmenge (H₂+N₂) weit höher als im reinen Wasserstoffbetrieb.

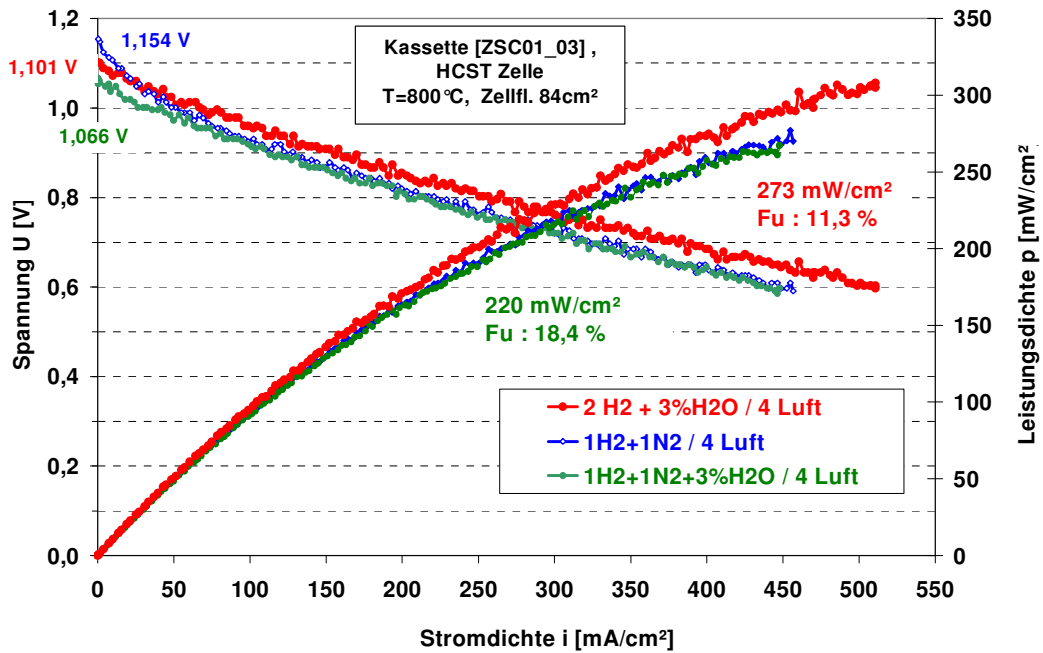


Abb. 8214-15: U-i- und p-i-Kennlinien des Shortstacks ZCS01-03 bei 800°C und verschiedenen Brenngasen

In Abb. 8214-16 sind die entsprechenden Impedanzspektren bei OCV dargestellt.

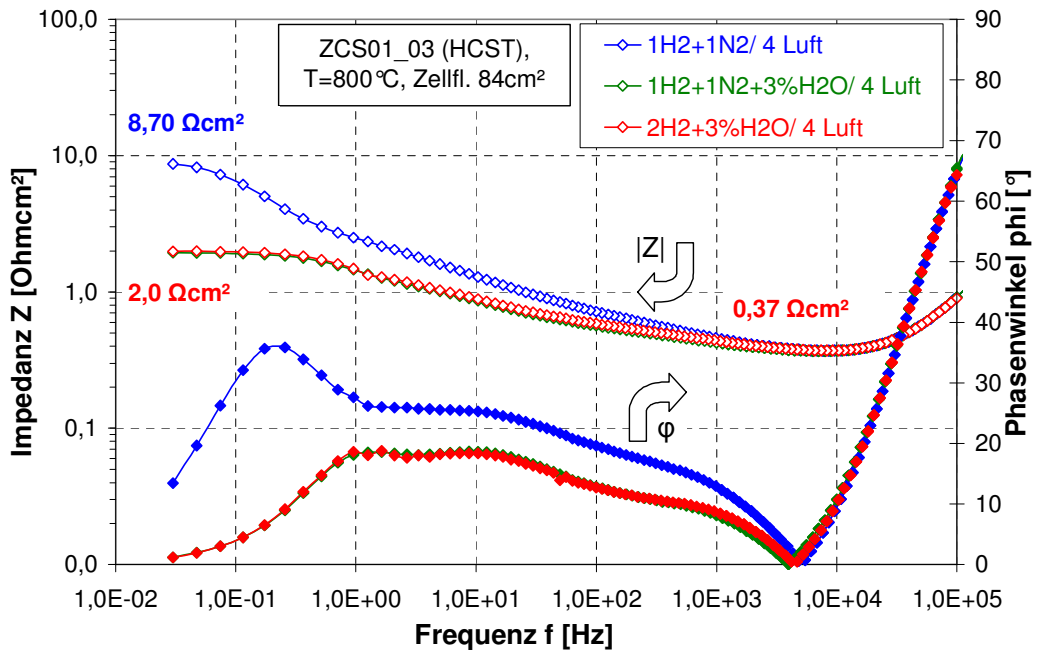


Abb. 8214-16: Impedanzspektren des Shortstacks ZCS01-03 (Bode-Diagramm) bei 800°C und OCV und verschiedenen Brenngasen

Der ohmsche Widerstand R_{Ω} ändert sich gemäß der Theorie bei beiden Gaszusammensetzungen kaum. Er beträgt bei allen drei Gasen etwa $0,37 \text{ Ohm}\cdot\text{cm}^2$. Daraus lässt sich schließen, dass er unabhängig von der Brenngaszusammensetzung ist. Dagegen erniedrigt sich der Gesamtwiderstand R_{ges} von $8,7 \text{ Ohm}\cdot\text{cm}^2$ bei trockenem Brenngas auf $2,0 \text{ Ohm}\cdot\text{cm}^2$ bei befeuchtem Brenngas. Dies hängt mit der Erniedrigung der Diffusionspolarisation (Nernst-Impedanz) zusammen.

Im Phasenverlauf beider Spektren sind deutlich 3 Maxima zu erkennen. Das Maximum im Bereich von 100 Hz bis 1 kHz ist bei beiden Spektren identisch. Der Phasenverlauf im Bereich des linken Maximums im niederfrequenten Bereich ist ebenfalls praktisch identisch. Aus früheren Messungen ist bekannt, dass die Phasenverschiebung im hochfrequenten Bereich die Reaktion an der Anode, die im mittleren Frequenzbereich die an der Kathode und im niederfrequenten Bereich eine Diffusionspolarisation auf der Anodenseite (Nernst-Diffusion) beschreibt. Auch im Verlauf der Impedanz lassen sich bei den entsprechenden Frequenzen 2 Steigungen erkennen. Allerdings überlappen sich die Impedanz der Anode und der Kathode stark, sodass eine klare Trennung nicht möglich ist.

AP 8220 Untersuchung des elektrochemischen und thermomechanischen Verhaltens von Shortstacks

Aufgabe:

Untersuchung des elektrochemischen Verhaltens von Shortstacks und Stacks auf Basis von Sinterzellen im Dauerbetrieb mit verschiedenen Brenngasen und während definierter Reoxidationszyklen.

Übersicht der am DLR Stuttgart getesteten SOFC-Kassetten-Shortstacks

Abb. 8220-1 zeigt einen Überblick über die am DLR getesteten SOFC-Shortstacks im Berichtszeitraum Januar – Juni 2006. Insgesamt wurden zwei 1-Zellen- und drei 5-Zellen-Shortstacks im sog. CS-Design elektrochemisch charakterisiert.

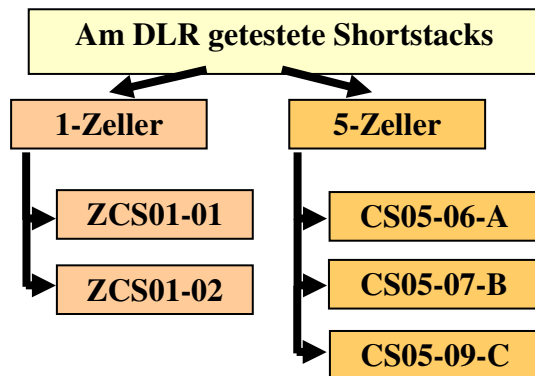


Abb. 8220-1: Überblick der am DLR getesteten SOFC-Shortstacks mit gesinterten Zellen

Stackbau

Es wurden verschiedene Stacks vom Forschungszentrum Jülich beim DLR in die Teststände eingebaut. Um die Flexibilität beim Ein- und Ausbau zu erhöhen, wurden die fertig gefügten Stacks wieder mit den Silberdichtungen eingesetzt. Dadurch entfällt der aufwändige Ein- und Ausbau des Gasmoduls nach jedem Test.

Vom FZJ wurden 2 Kassetten mit H.C. Starck-Zellen geliefert. Da eine Kassette einen starken Lotaustritt aufwies, wurde aus Sicherheitsgründen nur eine Zelle zur elektrochemischen Charakterisierung herangezogen. Darüber hinaus wurden vom FZJ noch 2 fertig gefügte 5-Zeller-Stacks geliefert. Von ElingKlinger wurden 9 CS2-Kassetten mit H.C.Starck-Kassetten geliefert. Davon wurden für den Stackbau 5 Kassetten ausgewählt, welche die niedrigsten gemessenen Leckraten aufweisen. Die anderen Kassetten haben eine zu hohe Leckage bzw. einen Lotaustritt. In diesem Fall besteht die Möglichkeit eines Kurzschlusses. Das Forschungszentrum Jülich hat 2 CS2-Endkassetten geliefert, welche mit Cr-Abdampfsperre versehen sind.

Für die neuen CS2-Kassetten mit den H.C Starck-Zellen, welche von ElingKlinger geliefert wurden, wurde das Roboterprogramm für den Dispenser so modifiziert, dass die neue CS2-Geometrie auch abgefahren werden kann, s. Abb. 1. Es wurden je Kassette ca. 4,7 g Glaslot in zwei Schichten auf die Oberseite aufgetragen. Einzelkassetten bzw. die untere Stackkassette erhalten zusätzlich auf der Unterseite einen Glaslotauftrag als Dichtung zur Adapterplatte.

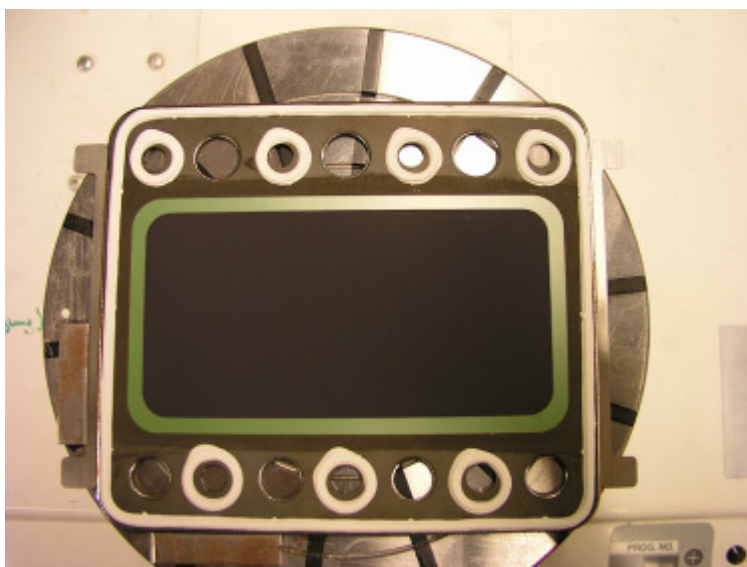


Abb. 8220-2: CS2-Kassette mit Glaslot



Abb. 8220-3: CS2-Kassetten im Vergleich mit CS-Kassette (Mitte, vorn)

Da sich bei der neuen CS2-Kassette auch die Höhe der Welle an der Unterseite um 0,2 mm verringert hat, wurden die Taschen der unteren Adapterplatten für diese Höhe angepasst.

Übersicht der getesteten SOFC-Kassetten-Shortstacks

Tabelle 8220-1 zeigt einen Überblick über die am DLR getesteten SOFC-Shortstacks. Im Berichtszeitraum Juli – Dez. 2006 wurden hauptsächlich zwei 1-Zellenhortstacks (ZCS01-03 und ZCS 01-04) sowie zwei 5-Zellen-Shortstacks (CS05-09-C und CS05-12-D) im sog. CS-Design elektrochemisch charakterisiert. Die Charakterisierung der blau unterlegten Stacks ist abgeschlossen, laufende Messungen sind orange und solche in Vorbereitung grün unterlegt.

Tabelle 8220-1: Überblick der am DLR getesteten SOFC-Shortstacks mit gesinterten Zellen

Bezeichnung	Eingangskennlinie	Gasvariation	Temperaturvariation	Stromsprünge	Langzeitmessung	Brenngasausnutzung	Redoxstabilität	Reformatbetrieb	Impedanzspektroskopie	Bemerkungen
ZCS01-01									X	Kurzschluss (Lotaustritt ?)
ZCS01-02	X	X	X	100	2200 h	X	X		X	Schlechte Kontaktierung der Kathode
CS05-06-A	X	X			110 h					Zelle 5 undicht, starker Anstieg von T(Brenngas)
CS05-07-B	X	X			570 h			X		Starke Rußbildung in Zuführung Brenngas
ZCS01-03	X	X		120	1180 h	X	X		X	Zelle von H.C.Starck
CS05-09-C	X		X	105	1005 h	X	X	X		Separate CO-Aufheizung
CS05-12-D	X	X	X	X	2000 h	X		X		Separate CO-Aufheizung
ZCS01-04	X	X	X	X	2000 h	X	X		X	Zelle von H.C.Starck

Die Bilder 8220-3 und 8220-4 zeigen exemplarisch den Aufbau eines Shortstacks im Teststand.

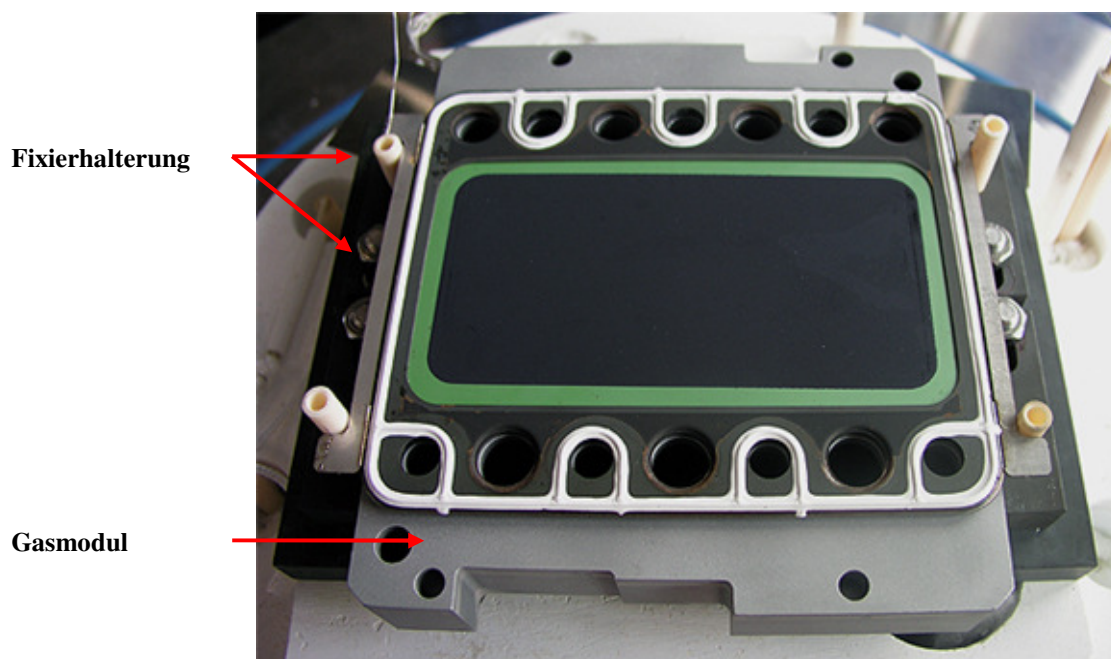


Abb. 8220-3: Ansicht einer auf dem Gasmodul ausgerichteten SOFC-Kassette mit gesintertter Zelle

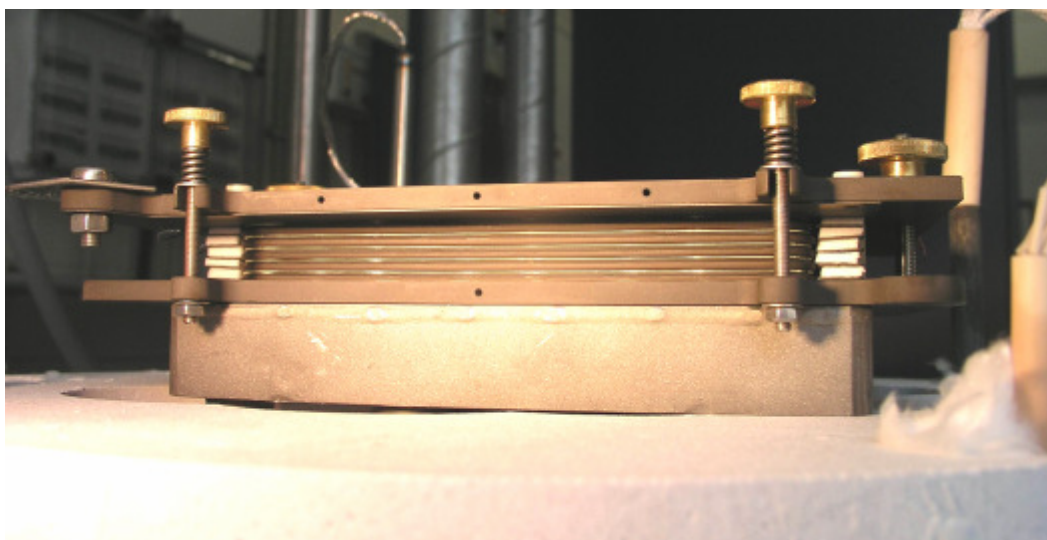


Abb. 8220-4: Gesamtansicht eines SOFC-Fünfcellers ohne Gewicht vor dem Aufheizen

Einfahren der Shortstacks

Zum Aushärten der Glaslotpaste (FZJ 76) werden die Shortstacks nach einem vorgeschriebenen Temperaturprogramm bei 850°C gefügt. Nach dem Fügen erfolgt bei 800 °C die Reduktionsphase, während der die Anode ausgebildet wird. Das NiO wird durch die Erhöhung des Wasserstoffanteils im Brenngas zu Ni reduziert, wodurch es in der Anode zu einer Volumenabnahme kommt und was zur Erhöhung der Anodenporosität führt. Bei Bedarf wird die Ofentemperatur nachgeregelt, bis die durchschnittliche Betriebstemperatur an dem Stack 800 °C beträgt. In dieser Phase wird die Zelle noch nicht mit Strom belastet. Nach der Reduktion der Anode beginnt die Phase der Zellaktivierung. Dabei wird die Zelle durch einen schrittweise ansteigenden Strom $I/t = 100 \text{ mA}/4 \text{ s}$ belastet, bis die Spannung auf ca. 600 mV, etwa die Hälfte der OCV, abgesunken ist. Nach einer kurzen Haltezeit erfolgt mit den gleichen Lastparametern die Entlastung der Zelle. Nach diesem sog. „Einfahren“ der Zelle ist die Inbetriebnahme abgeschlossen und es kann mit den eigentlichen Messungen (Strom-Spannungskennlinien, Impedanzmessungen und Langzeitmessungen) begonnen werden, die im Folgenden beschrieben werden.

Versuchsdurchführung

Nach dem Fügen und der Reduktion wurden die SOFC-Shortstacks bei Referenz-Betriebsbedingungen (Tabelle 8220-2), d.h mit H₂ und Luft als Betriebsgase, aktiviert. Dabei wurden sie das erste Mal mit Strom belastet und eine U-i-Kennlinie aufgenommen. Diese Referenzmessung ist notwendig, um die Shortstacks mit früheren Ergebnissen bzw. mit Ergebnissen anderer Forschungseinrichtungen und der Literatur vergleichen zu können.

Tabelle 8220-2: Referenz-Betriebsbedingungen für gesinterte SOFC

Elektrode	Anode (Brenngas)	Kathode (Oxidgas)
Gesamtvolumenstrom	1 slpm	2 slpm
Gaszusammensetzung	H ₂	Luft (Druckluft)
Temperatur	800 °C	

Anschließend wurden die Zellen zum Einfahren der Kathode mit einer Dauerlast von 200 mA/cm² belastet und danach die angegebenen Brenngas- und Temperaturvariationen durchgeführt. Die für die elektrochemische Charakterisierung der Zellen standardmäßig durchgeführten Messungen (U(i)-Kennlinie und Impedanzspektrum bei OCV) wurden für jede Parametervariation aufgenommen.

Bei der Untersuchung der Shortstacks wurde zusätzlich eine Variation der Brenngaszusammensetzung durchgeführt, um eine schrittweise Annäherung an die Reformatzusammensetzung zu erzielen. Dabei wurde im ersten Schritt eine Mischung aus 50% H₂ und 50% N₂ eingestellt. Bei diesem sog. simulierten Reformat werden die inerten Anteile des Reformats durch N₂ ersetzt. Im zweiten Schritt wurde die Durchflussmenge reduziert, um die Brenngasausnutzung zu untersuchen. In Tabelle 8220-3 sind die durchgeführten Brenngasvariationen aufgelistet.

Tabelle 8220-3: Gasvariationen zur Charakterisierung der Shortstacks bei T=800 °C

Betriebsparameter	Gasvariation	
	1	2
Temperatur [°C]	800	800
Brenngas	H ₂	H ₂ / N ₂
Oxidgas	Luft	Luft
Volumenströme Brenngas pro Zelle [SLPM]	1 H ₂ bis 2 H ₂	0,25 H ₂ + 0,25 N ₂ bis 1,0 H ₂ + 1,0 N ₂
Volumenströme Oxidgas pro Zelle [SLPM]	2 -4 Luft	2-4 Luft

Für die Umstellung der Gase muss die Zelle unbelastet sein. Die Gasumstellung wurde schrittweise durchgeführt, um das elektrochemische Gleichgewicht zu gewährleisten. Nach der Gasumstellung dauert es einige Zeit, bis sich die OCV der Zelle stabilisiert hat. Ist dieser Zustand eingetreten, kann die U-i-Kennlinie und die Impedanzmessung gestartet werden.

Zusätzlich wurde bei den Referenzgasen von 1 slpm H₂ als Brenngas und 2 slpm Luft Oxidgas die Temperatur zwischen 750 °C und 850 °C variiert (Tabelle 8220-4). Dabei wurde bei jeder Variation eine U-i-Kennlinie und eine Impedanzmessung aufgenommen.

Tabelle 8220-4: Temperaturvariation von 800 °C auf 750 °C bzw. 850°C bei Referenzbetriebsgasen

Betriebsparameter	Untersuchung Temperaturvariation		
	1	2	3
Temperatur [°C]	800	750	850
Brenngas	H ₂	H ₂	H ₂
Oxidgas	Luft	Luft	Luft
Volumenströme pro Zelle [SLPM]	1 H ₂ / 2 Luft	1 H ₂ / 2 Luft	1 H ₂ / 2 Luft

Ergebnisse des 5-Zellen-Shortstacks CS05-09-C

Abb. 8220-5 zeigt die U-i-Kennlinie des 5-Zellen-Shortstacks bei 800 °C und 10 SLPM H₂ + 3 % H₂O und 20 SLPM Luft.

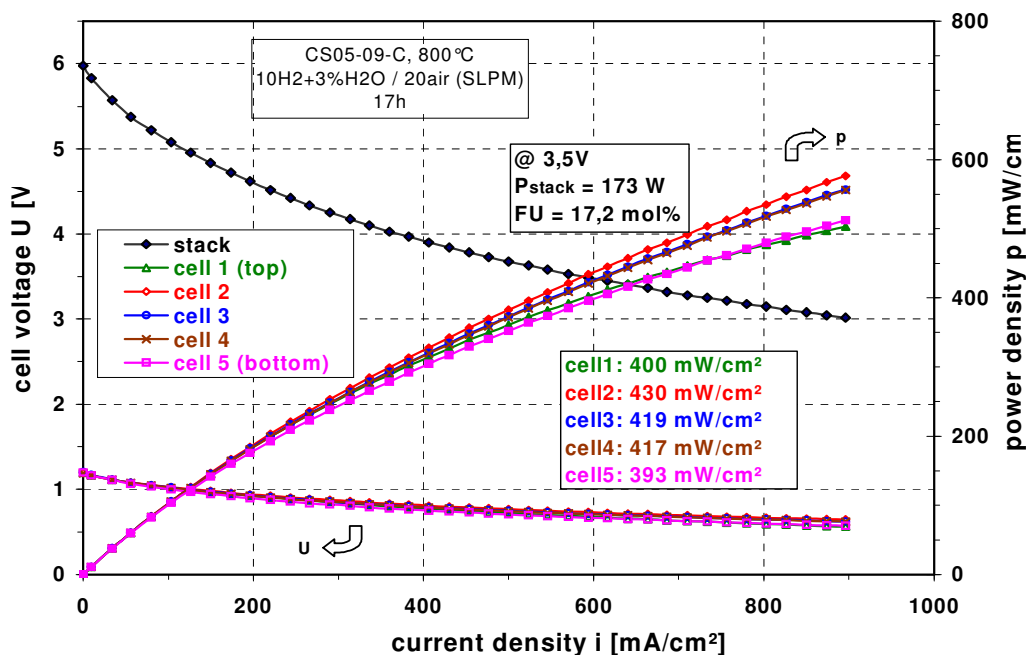


Abb. 8220-5: U-i-Kennlinie (DLR) für den Stack CS05-09-C bei ca. 800 °C im Betrieb mit 10 slpm H₂ + 3% H₂O und 20 slpm Luft, gemessen nach 16 h

Der 5-Zeller erreicht eine OCV von 6 V, was auf eine sehr gute Abdichtung der Zellen in den Kassetten zurückzuführen ist. Die Gesamtleistung bei 3,5 V beträgt 173 W bei 17,2 mol% Brenngasausnutzung. Die einzelnen Leistungsdichten der Zellen bei 0,7 V liegen zwischen

393-439 mW/cm^2 , was eine sehr homogene Leistungsverteilung bedeutet. Allerdings zeigt auch dieser Shortstack, ähnlich wie frühere Stacks, die Tendenz, dass die oberste und die unterste Kassette leicht niedrigere Leistungen aufweisen. Die kann mit einer inhomogenen Temperaturverteilung erklärt werden.

Abb. 8220-6 zeigt die U-i-Kennlinie des 5-Zellen-Shortstacks bei $800\text{ }^\circ\text{C}$ mit simuliertem Reformat 5 SLPM H_2 + 5 N_2 SLPM + 3 % H_2O und 20 SLPM Luft.

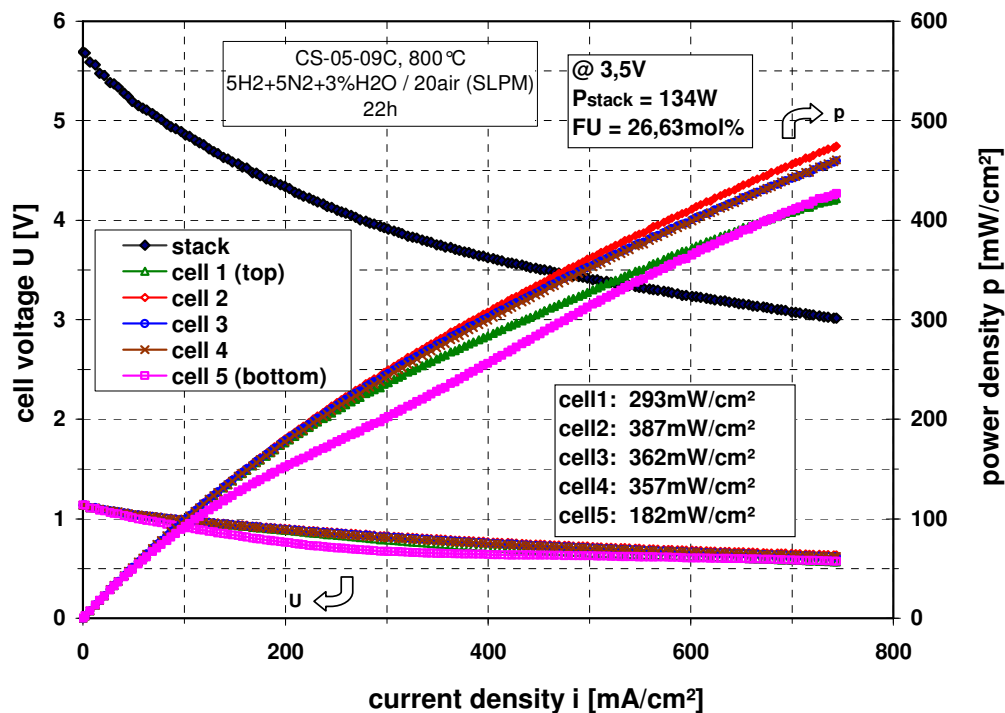


Abb. 8220-6: U-i-Kennlinie für den Stack CS05-09-C bei ca. $800\text{ }^\circ\text{C}$ im Betrieb mit simuliertem Reformat 5 SLPM H_2 + 5 N_2 SLPM + 3 % H_2O und 20 SLPM Luft

Betrieb mit Reformat

In Abb. 8220-7 ist zusätzlich die Strom-Spannungskennlinie für den Betrieb des 5-Zellers mit Benzinreformat dargestellt. Dieses Reformat basiert auf einen POX-Reformer mit einmaliger Abgasrückführung und hat die Zusammensetzung 20% H_2 + 22% CO + 52% N_2 + 3% CO_2 + 3% H_2O . Die U-i-Kennlinie wurde nach 333 Betriebsstunden bei $800\text{ }^\circ\text{C}$ mit 10,5 slpm Reformat (inkl. 3 % H_2O) und 20 slpm Luft aufgenommen.

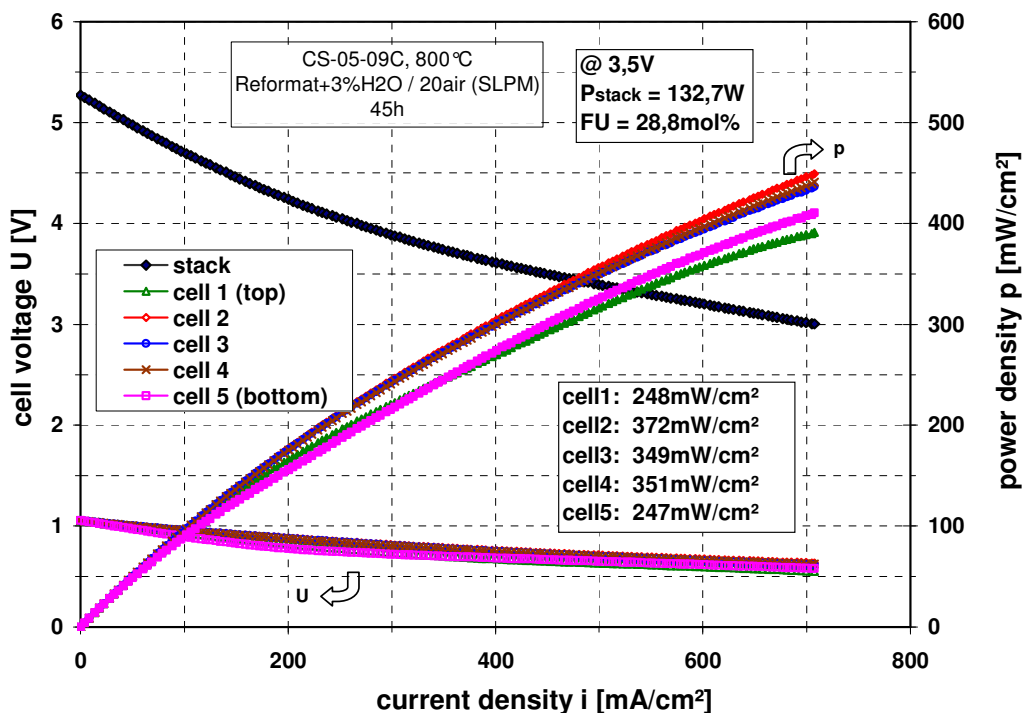


Abb. 8220-7 : U-i-Kennlinie für den Stack CS05-09-C bei ca. 800 °C im Betrieb mit Reformat und 20 SLPM Luft

Aufheiz- und Fügephase

Um eine Beschädigung des nur bis 250 °C beständigen Mess-Equipments (Lemostecker, Strom- und Spannungskabel) im unteren Teil des Teststandes zu vermeiden, muss vor Beginn des Aufheizens des Haubenofens die Wasserkühlung der Bodenplatte angeschaltet werden. Zum Aushärten der Glaslotpaste (FZJ 76) wird nun das vom Hersteller (Forschungszentrum Jülich) vorgeschriebene Fügeprogramm mit Hilfe einer am Ofen programmierten Temperaturrampe durchgeführt (siehe Abb. 8220-8).

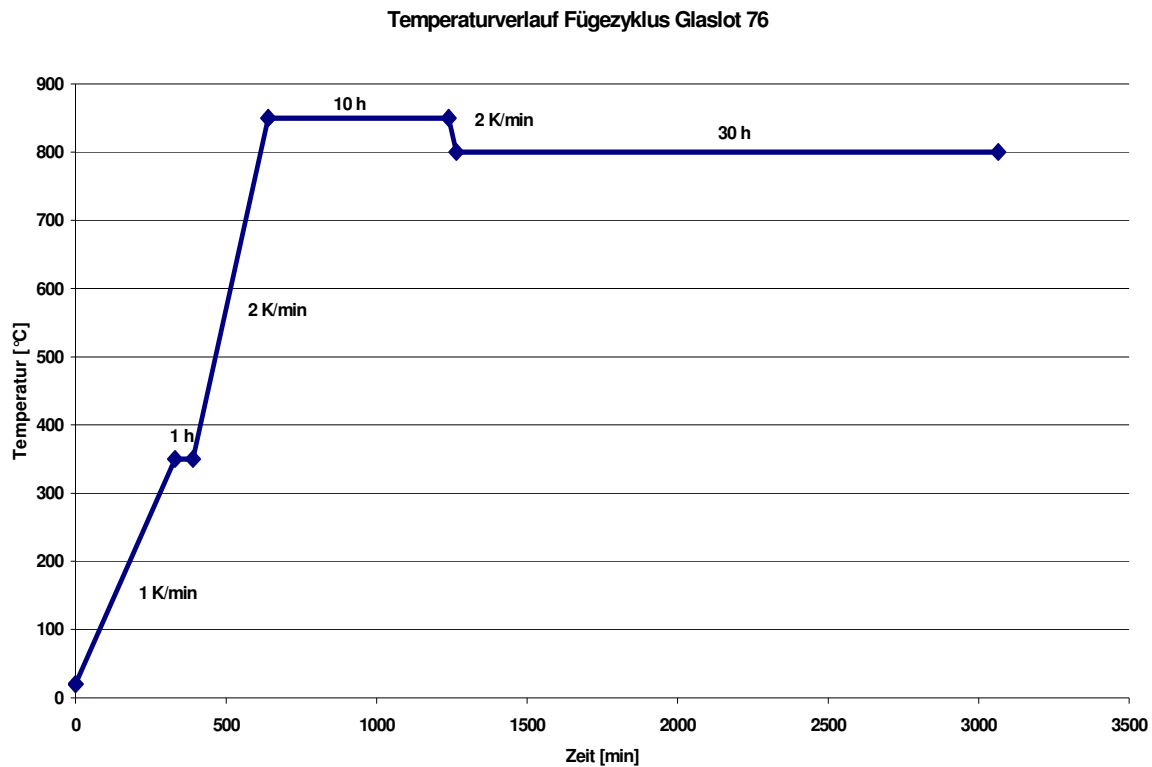


Abb. 8220-8: Temperaturrampe zum Fügen des Glaslots FZJ 76

Bei der Erwärmung des Glaslots sollte eine maximale Aufheizrate von ca. 2 K/min eingehalten werden, um eine Anpassung des Glaslots an die verschiedenen Ausdehnungskoeffizienten zwischen dem Glaslot und der Kassette zu ermöglichen, was wiederum durch das viskose Fließen und durch eine ausreichend hohe mechanische Belastung in Form von Fügengewichten erfolgt. Die Aufheizrate für die erste Rampe bis 350 °C beträgt 1 K/min, um den Binder im Glaslot auszubrennen. Die Ofentemperatur muss für ca. 1 Stunden gehalten werden. Anschließend wird bis zur Fügetemperatur (850 °C) mit 2 K/min weiter aufgeheizt, wobei das Glaslot auskristallisiert. Die Fügetemperatur wird 10 Stunden gehalten, ehe der Ofen bis zu einer Temperatur abgekühlt wird, bei der die Zellen bei späterem Betrieb eine Betriebstemperatur von 800 °C erreichen. Diese Temperatur wird mindestens 30 Stunden gehalten, bevor zur Reduktion der Zelle übergegangen werden kann. Während der Aufheiz- und Fügephase wird die Anode mit 0,25 slpm N₂ und die Kathode mit 0,25 slpm Luft gespült.

Reduktion der Shortstacks

Nach dem Fügen erfolgt bei 800 °C die Reduktionsphase, während der die Anode ausgebildet wird. Das NiO wird durch die Erhöhung des Wasserstoffanteils im Brenngas zu Ni reduziert, wodurch es in der Anode zu einer Volumenabnahme kommt und was zur Erhöhung der Anodenporosität führt. Tabelle 5 zeigt die Vorgaben des Forschungszentrums Jülich zur Reduktionsphase von gesinterten SOFC mit einer Zellfläche von 84 cm². Diese Gasrampe wurde aus Sicherheitsgründen auch bei den schon am FZ Jülich gefügten Stacks, bei denen die Anoden schon reduziert waren, durchgeführt.

Tabelle 5: Gasänderung zur Reduktion einer gesinterten SOFC

Schritte	Haltezeit [min]	Gase [ml/min]		
		H ₂	N ₂	Luft
1.	50	33	250	250
2.	40	66	250	283
3.	30	133	250	383
4.	20	267	250	517
5.	10	533	250	850
6.	10	1000	250	2000
7.	5	1000	200	2000
8.	5	1000	150	2000
9.	5	1000	100	2000
10.	5	1000	50	2000
11.	5	1000	0	2000

Aus der obigen Tabelle ist zu entnehmen, dass die Reduktion einer gesinterten SOFC mehrere Stunden dauern kann. Der Grund dafür liegt in der geringen Toleranz der gesinterten Funktionsschichten gegenüber mechanischen und thermischen Veränderungen. Nur durch langsames Erhöhen und lange Stabilisierungsphasen während der einzelnen Belastungsschritte wird die Zelle nicht beschädigt. Bei Bedarf wird die Ofentemperatur nachgeregelt, bis die durchschnittliche Betriebstemperatur an dem Stack 800 °C beträgt. In dieser Phase wird die Zelle noch nicht mit Strom belastet.

Ergebnisse zum 5-Zeller-Stack 05CS_BMW02

Stackaufbau

Für den Aufbau des Stacks (05CS_BMW02 / DLR07) wurden folgende Einzelteile verwendet:

- Stromabnehmer oben: für Atena-Gasmodul, angepasst für CS-Design
- Endkassette:CS-D41°
- CS-F114-W98* (oben)
- CS-F164-W127°
- CS-F142-W165*
- CS-F128-W114°
- CS-F186-W188* (unten)
- Gasmodul: Atena-C-Design-Gasmodul, angepasst an CS-Design

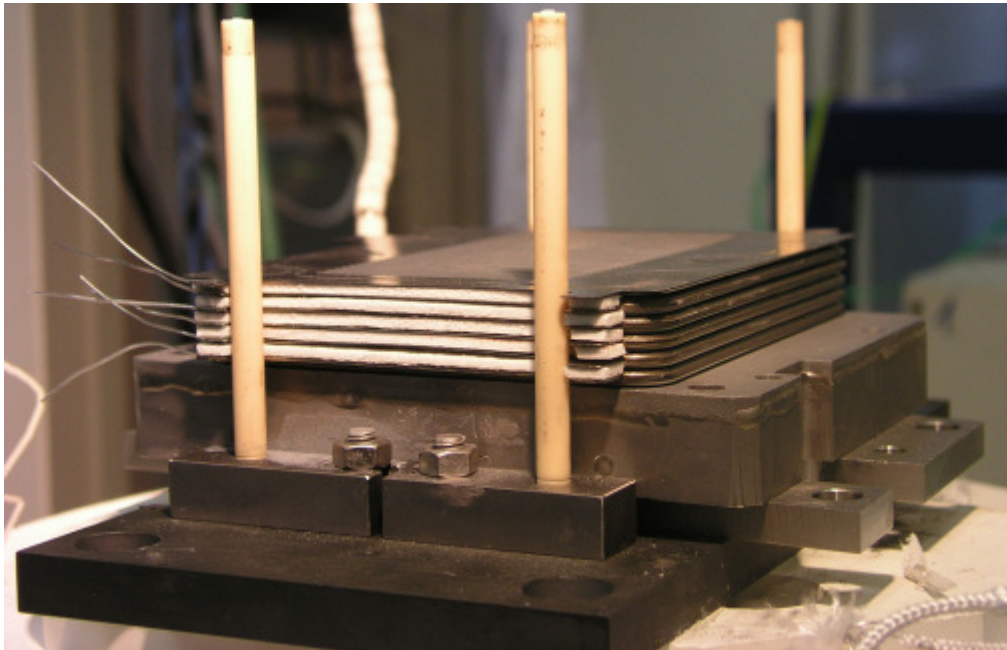


Abb. 8220-9: Aufbau des Stacks 05CS_BMW02 (ohne Kopfplatte und Fügegewicht) im Teststand DLR7

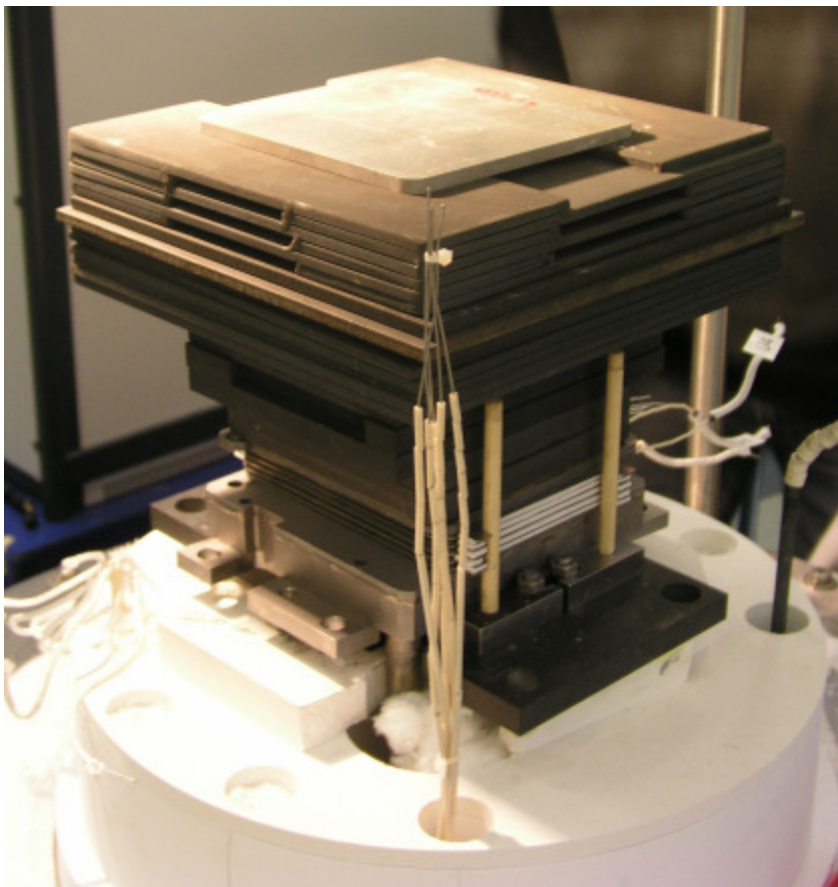


Abb. 8220-10: Aufbau des Stacks 05CS_BMW02 (mit Kopfplatte und Fügegewicht) im Teststand DLR7

Aufheizen und Fügen

Der Stack wurde nach den Richtlinien für das Glaslot 76 gefügt. Auf die Kassetten wurden 40 kg Fügegewicht in Form von Stahlplatten aufgebracht.

Der Stack 05CS-BMW02 wurde vom Ofen auf Temperatur gebracht. Während des Aufheizens wurde der Anodenraum mit N₂ (3750 ml/min) und der Kathodenraum mit Luft (3750 ml/min) gespült. Die Aufheizrate für eine erste Strecke bis 350 °C betrug 1 K/min, um den Binder im Glaslot auszubrennen. Diese Temperatur wurde 1 Stunde gehalten. Anschließend wurde bis zur Fügetemperatur (850 °C) mit 2 K/min weiter aufgeheizt. Die Fügetemperatur (850 °C) wurde 10 Stunden gehalten. Anschließend wurde mit 2 K/min auf 800 °C abgekühlt. Diese Temperatur wurde etwa 30 Stunden gehalten, bevor zur Reduktion der Zellen übergegangen wurde.

Reduktion

Die Reduktion des Stacks bei 800 °C erfolgte ebenfalls nach Vorgaben des FZJ. Tabelle 8220-6 zeigt die entsprechenden Vorgaben. Anstatt Ar wurde N₂ verwendet, was jedoch auf das Verhalten des Stacks keinen Einfluss hat.

Tabelle 8220-6: Reduktionsprogramm

Reduktion:		Temperatur:			800 °C
Gase:		H₂ [ml/min]	H₂O [ml/min]	Ar [ml/min]	Luft [ml/min]
Schritte und Haltezeiten		0	0	3750	3750
1.	50 min	500	0	3750	4250
2.	30 – 50 min	1000	0	3750	4750
3.	20 – 40 min	2000	0	3750	5750
4.	10 – 20 min	4000	0	3750	7750
5.	5 – 10 min	8000	0	3750	12750
6.	5 – 10 min	16000	0	3750	19750
7.	5 – 10 min	22000	0	3750	40000
8.	5 – 10 min	22000	0	0	52290
9.	5 min	22000	680	0	52290

Aktivierung

Abb. 8220-11 zeigt die Aktivierungskennlinie des 5-Zellers bei 800 °C mit 5 SLPM H₂ + 5 SLPM N₂ / 30 SLPM Luft als Betriebs-gase. Der Stack lieferte bei einer Stromdichte von 120 mA/cm² eine elektrische Spannung von 4,5 V und eine elektrische Leistung von 46,91W. Die Spannung des Stacks ohne Strombelastung lag bei 5,7 V. Die Zellen lieferten eine elektrische Spannung zwischen 0,9 V und 0,8 V, die OCV der Zellen lag zwischen 1,195 V an Zelle 4 und 1,097 V an Zelle 5.

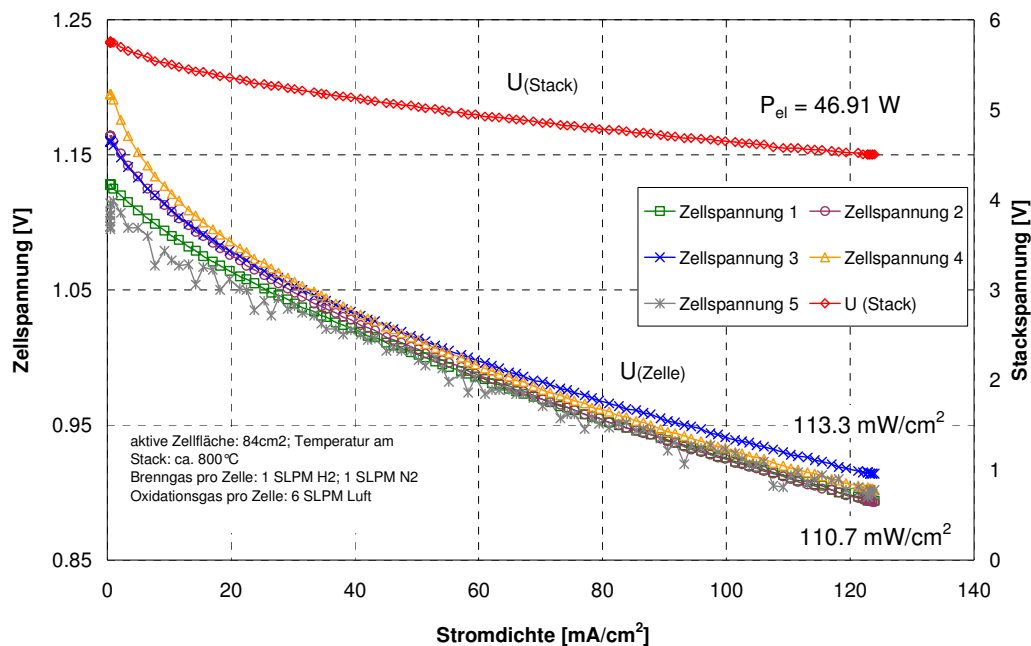


Abb. 8220-11: Aktivierungskennlinie des Stacks 05CS_BMW02 bei 800°C

Kennlinien bei Brenngasvariation

Ein Vergleich zwischen den Kennlinien unterschiedlicher Brenngasmengen bei gleich bleibender Luftmenge ist in Abb. 8220-12 zu sehen. Dabei wurde 50 Vol.% H₂ + 50 Vol.% N₂ als Brenngas verwendet. Die Brenngasflüsse wurden von jeweils 2,5 SLPM bis 7,5 SLPM variiert. Die Luftmenge blieb konstant bei 30 SLPM am gesamten Stack, also 6 SLPM pro Zelle.

Der Stack erreicht beim Betrieb mit jeweils 2,5 SLPM H₂+N₂ und einer Betriebstemperatur von 800 °C bei einer Strombelastung von 417 mA/cm² eine elektrische Leistung von 114,72 W, dies entspricht einer gemittelten Leistungsdichte über die 5 Zellen von 273 mW/cm². Die offene Zellspannung des Stacks hat sich auf 5,54 V verringert, die OCV je Zelle lag zwischen 896 mV an Zelle 5 und 1201mV an Zelle 4.

Bei der Messung mit jeweils 5 SLPM H₂+N₂ bei einer Strombelastung von 404 mA/cm² zeigte der Stack eine elektrische Leistung von 110,50 W, dies entspricht einer gemittelten Leistungsdichte über die 5 Zellen von 263 mW/cm². Die offene Zellspannung des Stacks betrug 5,7 V, die OCV der Zellen lagen bei 1190 mV mit Ausnahme der Zelle 5 mit 925 mV und der Zelle 4 mit 1290 mV.

Beim Betrieb mit jeweils 7,5 SLPM von H₂+N₂ erreichte der Stack mit einer Strombelastung von 383 mA/cm² eine elektrische Leistung von 104,76 W, dies entspricht einer gemittelten Leistungsdichte über die 5 Zellen von 249 mW/cm². Die offene Zellspannung des Stacks betrug vor der Messung 5,72 V mit einer OCV von 1200 mV pro Zelle, ausgenommen die Zelle 1 mit einer OCV von 1170 mV und die Zelle 5 mit einer OCV von 900 mV. Die niedrige OCV der Zelle 5 könnte an einer schlechten Gasversorgung dieser Zelle liegen.

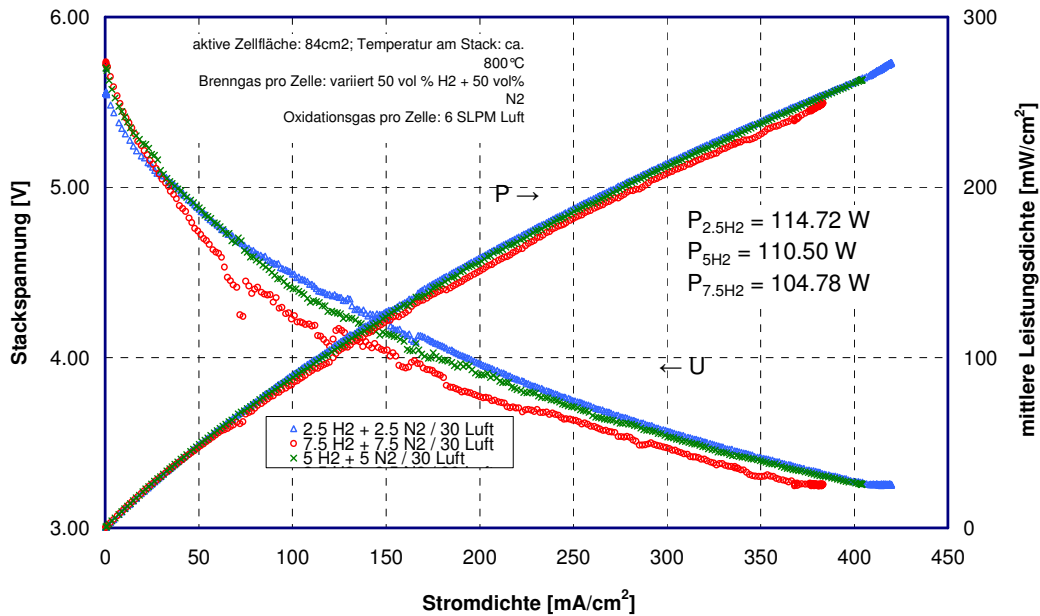


Abb. 8220-12: Kennlinien des Stacks 05CS_BMW02 bei 30 SLPM Luft und H₂ 50 Vol.% + N₂ 50 Vol.% mit jeweils 2,5/ 5/ 7,5 SLPM

Temperaturvariation

In Abb. 8220-13 ist ein Vergleich der Kennlinien bei unterschiedlicher Ofentemperatur und einem Gasfluss von jeweils 5 SLPM H₂+N₂/ 30 SLPM Luft auf dem gesamten Stack, beziehungsweise 1 SLPM H₂ + 1 SLPM N₂ / 6 SLPM Luft pro Zelle, dargestellt.

Bei einer Belastung mit 206 mA/cm² bei einer Temperatur von 700 °C zeigte der Stack eine elektrische Leistung von 56,33 W, dies entspricht einer gemittelten Leistungsdichte über die 5 Zellen von 134 mW/cm². Die offene Zellspannung des Stacks lag vor der Messung bei 5,7 V und die OCV der einzelnen Zellen lag bei fast allen Zellen bei 1200 mV. Eine Ausnahme bildeten nur die Zellen 1 mit 1170 mV und die Zelle 5 mit 930 mV.

Bei einer Ofentemperatur von 750 °C und einer Strombelastung von 319 mA/cm² brachte der Stack eine elektrische Leistung von 87,25 W, dies entspricht einer gemittelten Leistungsdichte über die 5 Zellen von 207 mW/cm². Die offene Zellspannung des Stacks lag vor der Messung bei 5,73 V, die OCV der einzelnen Zellen lag bei zwischen 1241 mV an Zelle 4 und 925 mV an Zelle 5.

Der Stack brachte bei einer elektrischen Belastung von 761 mA/cm² bei 850 °C eine Leistung von 208,19 W, dies entspricht einer gemittelten Leistungsdichte über die 5 Zellen von 495 mW/cm². Der Stack hatte eine offene Zellspannung von 5,6 V vor der Messung. Die einzelnen Zellen hatten OCVs von 1140 mV an Zelle 1, die Zellen 2 und 3 hatten eine OCV von 1170 mV, die Zelle 4 hatte eine OCV von 1210 mV und die Zelle 5 hatte mit 1000 mV wieder die schlechteste OCV.

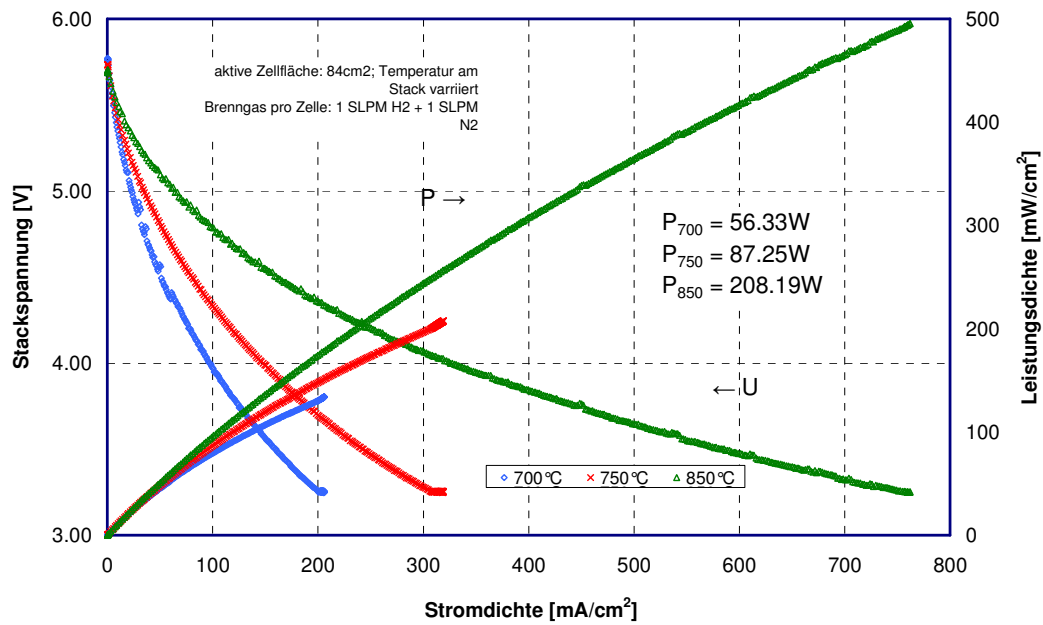


Abb. 8220-13: Kennlinien des Stacks 05CS_BMW02 mit 1 SLPM H₂+1SLPM N₂/ 6 SLPM Luft pro Zelle und Ofentemperaturen von 700 °C, 750 °C und 800 °C

AP 10000 Qualitätsmanagement

Leitung: BMW

AP 10100 Qualitätssicherungsvorgaben aus dem Automobilbau (Verfahrensanweisungen)

Leitung: BMW

Zur reproduzierbaren Herstellung und Erfassung von VPS-Beschichtungen wurde ein Pflichtenheft erstellt, welches die reproduzierbare Probenpräparation und -bewertung, Pulveraufbereitung, Anlagenwartung, Beschichtungsdurchführung und Versuchsdokumentation sowie den Transport der Proben regelt. Die Anwendung und Dokumentation der erarbeiteten QS-Maßnahmen des Pflichtenheftes wurden zunächst auf alle gespritzten Proben (100% Test) angewandt. Nachfolgend sind die wichtigsten Auszüge aus dem Pflichtenheft, welches einem der neuesten Ergebnisse angepassten dynamischen Ergänzungs- und Erweiterungsprozess unterliegt, in der Version 1.5 wiedergegeben:

Probenpräparation

- a) Sandstrahlmaschine
 - Strahlmittel Strahlkorund A5, 0,06 – 0,12 mm
 - Düse: Borkarbid, 11 mm Durchmesser
 - Druck: 2,5 bar
 - Strahlmittel nach 50 Unterschalen wechseln

- b) Feuchtreinigen und Aktivieren der Unterschalen durch Sandstrahlen
 - Teile in technischem Isopropanol entfetten
 - Beidseitig Sandstrahlen; visuelle Kontrolle der Oberfläche durch Vergleich mit dem Referenzfoto
 - Mit Druckluft abblasen
 - 5 Min. in Ultraschallbad reinigen (Isopropanol)
 - Lufttrocknen
 - Wiegen

Pulverbereitstellung

- a) Definition Pulvermaterial
- b) Eingangskontrolle jeder Pulvercharge auf
 - Korngrößenverteilung (REM)

Phasenreinheit (XRD)

Fließfähigkeit (optisch)

- c) Pulverpräparation festlegen
bei 75 °C im Trockenschrank

VPS-Anlagenwartung

- a) Pulverförderer
1 x monatlich alle O-Ringe auswechseln
Alle 10 Betriebsstunden neue Pulverschläuche verwenden
Nach 4 Spritzdurchgängen Pulverförderer reinigen
- b) Brenner
Nach Arbeiten am Brenner (Reinigen, Wechseln von Brennerbauteilen u. ä.) immer neue O-Ringe verwenden
Nach etwa 10 Betriebsstunden neue Kathode einsetzen
An jedem Versuchstag einen Brennertest durchführen
- c) Vakuumpumpe
Nach 50 Brennerbetriebsstunden Ölwechsel an der Pumpe vornehmen
- d) Vakuunkessel
Seitenscheiben bei täglichem Spritzbetrieb 1 x pro Woche ausbauen, Dichtungen mit Isopropanol reinigen
Kessel nach spätestens 30 Spritzdurchgängen komplett reinigen
- e) Filter
Filter regelmäßig auf Dichtigkeit überprüfen
Nach ca. 1000 Betriebsstunden den Partikelfilterturm leeren
- f) Heizung
ein Mal monatlich die Temperatur der Heizung kontrollieren

Beschichtung

- a) Probeneinbau
- b) Evakuierung und Vorheizung
- c) Beurteilung der Plasmaflamme
- d) Beschichtungsprozess

Probenbewertung

- a) Bestimmung des Auftragsgewichts

b) Schichtdicke und Schichtdickenverteilung

Mit einem magneto-induktiv messenden Dual-Scope der Fa. Fischer wird an den 4 Ecken der beschichteten Seite jeder Unterschale die Schichtdicke gemessen und der minimale und maximale Wert dokumentiert (100 % Test). Zur Eichung des Dual-Scope sollte dieses von Zeit zu Zeit mit den Messwerten abgeglichen werden, die sich aus einer Schichtdickenmessung nach Einbettung und mikroskopischer Auswertung am Lichtmikroskop ergeben.

c) Verzug und Ebenheit

Bestimmung der Ebenheit der Unterschalen über eine Schnellprüfung mit dem Haarlineal. Nach der Beschichtung wird das Haarlineal an den Längsseiten der Unterschale direkt an der Welle aufgelegt (linke und rechte Seite). Nachdem man die Teile auf Augenhöhe gebracht und vor einer Lichtquelle platziert hat, schätzt man den Spalt, der auf der linken bzw. rechten Seite sichtbar wird. Ist kein Spalt sichtbar, sind die Teile vollkommen plan und somit in Ordnung. Ist ein Spalt erkennbar, dieser aber < 2 mm, sind die Teile in Ordnung (i. O.). Die Gesamtbiegung der Teile darf ausschließlich konkav sein. Eine konvexe Krümmung oder ein Wechsel konkav/konvex definiert die Unterschale als Ausschussteil (n. i. O.).

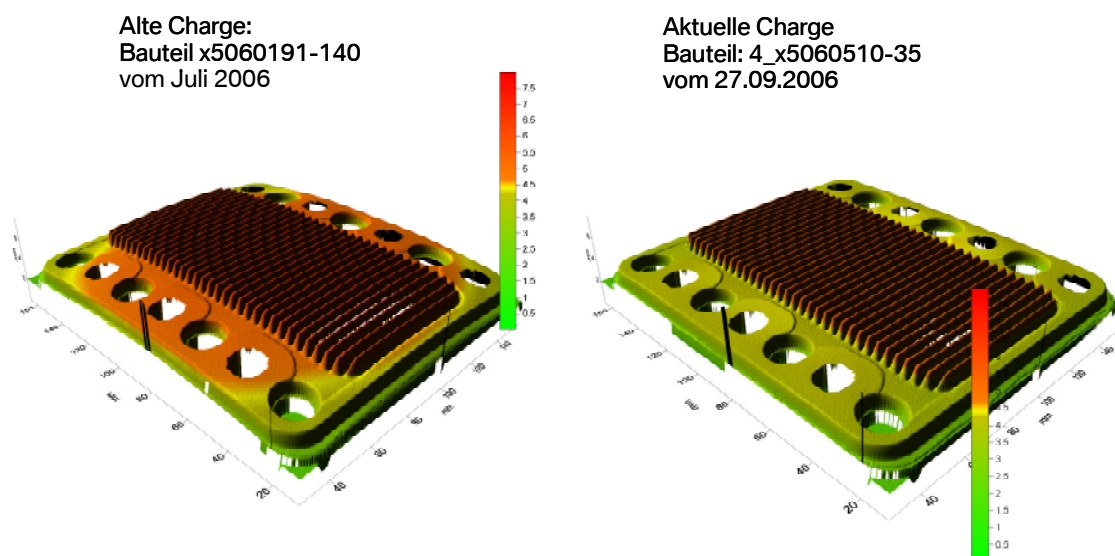


Abb. 10000-01: Bauteilverzug durch thermischen Beschichtungsprozess.

d) Optische Schichtqualität

Alle beschichteten Unterschalen müssen einer optischen Qualitätskontrolle im Lichtmikroskop (max. Vergrößerung $\times 40$) unterzogen werden (100 % Test). Beschädigungen (wie Kratzer, Dellen, etc.) sind im Datenblatt zu vermerken. Risse müssen separat notiert werden, da sie für die Funktionalität der Isolation ein Ausschlusskriterium darstellen können. Bis auf Weiteres sollen die Proben beidseitig fotografiert und die Anlassfarben dokumentiert werden. Die Bilder erhalten als Dateiname die Substratnummer plus U (Unterschale) bzw. O (Oberchale) und werden archiviert. Die Bilder werden nicht als Ausdruck mitgeschickt, allerdings auf dem Lieferschein vermerkt.

e) Haftfestigkeit

Die Haftfestigkeit von K3S auf den Unterschalen ist von untergeordneter Bedeutung. Dennoch sind stichprobenartige Untersuchungen gemäß dem „Tesa-Klebebandverfahren“ durchzuführen. Dazu soll zunächst das Klebeband 810 der Fa. 3M an den Referenzproben verwendet werden.

f) Maskenzustand

Als Standzeitkriterium der Beschichtungsmaske gilt die beschichtete Spur an der Schmalseite der Unterschale. Sobald diese 0,7 – 1,2 mm kleiner ist als die Spurbreite, die mit einer unbeschichteten Maske erzeugt wird (8,8 mm), muss ein Maskentausch durchgeführt werden.

Dokumentation und Transport

- a) Alle Referenzproben werden dokumentiert und beim DLR eingelagert. Wenn nötig sind analytische Untersuchungen (Schliffe, Röntgendiffraktometrie, REM) daran zu veranlassen.
- b) Es werden für jede beschichtete Unterschale drei Arten von Dokumentationen benötigt:
 - Spritzprotokoll
 - Datenblatt
 - Kontrollblatt (dient zur Kontrolle, ob alle im Pflichtenheft aufgeführten Schritten regulär ausgeführt wurden)
- c) Die auf der Unterseite der Unterschale eingravierte Nummer wird zusammen mit der VPS-Beschichtungsnummer in das Spritzprotokoll und ein entsprechendes Datenblatt übertragen. Inhalte des Datenblattes sind die gemäß 5a) – e) ermittelten Werte.
- d) Beschichtete Teile zusammen mit den ausgefüllten Datenblättern in vorbereitete Kunststofftüten packen und bis zur Auslieferung liegend lagern. Sollte sich ergeben, dass Kunststofffolien einen stark negativen Einfluss auf die Funktion der K3S haben, ist ein anderes Transportverfahren zu erarbeiten.
- e) Bei Pakettransport die Unterschalen senkrecht verpacken und gegen Verkippung sichern.

Als weiterführende Untersuchungen sind die Ermittlung und Erprobung neuer Schichtmaterialien und –kombinationen unter dem Gesichtspunkt einer Industrialisierung des VPS-Herstellungsprozesses geplant, was einleitend über die Durchführung einer Produktionsstudie erfolgen soll.

2.2 Positionen des zahlenmäßigen Nachweises

Mit Antragstellung des Projektes wurden für den Anteil der BMW AG in ZeuS II Selbstkosten des Vorhabens in Höhe von 4.145.979 Euro geplant. Diese Summe wurde mit dem Zuwendungsbescheid vom 10.12.2003 vom Zuwendungsgeber bestätigt.

Die Nachkalkulation der im Projekt angefallenen Kosten ergab tatsächliche Selbstkosten von 4.162.990 Euro, was einer geringfügigen Überschreitung von 0,4 % entspricht.

Der ursprünglich geplante Kostenrahmen für das Projekt wurde damit weitgehend eingehalten.

Die nachfolgende Tabelle 2.2-1 zeigt eine Soll-Ist-Gegenüberstellung der einzelnen im Projekt angefallenen Kostenarten:

Tabelle 2.2-1: Übersicht „Soll-Ist“ der bei BMW entstandenen Projektkosten, aufgeteilt nach einzelnen Kostenarten

Kostenart	Soll	Ist	Abweichung	
	[Euro]	[Euro]	[Euro]	[%]
0813 Material	90.000	72.497	-17.503	-19,5 %
0823 FE-Fremdleistung	2.024.911	2.040.153	+15.242	+0,8 %
0837 Personalkosten	1.728.000	1.802.879	+74.879	+4,3 %
0850 sonst. unzm. Vorhabenk.	53.475	61.082	+7.607	+14,2 %
0860 Verwaltungskosten	248.979	186.379	-62.600	-25,1 %
0881 ges. Vorhabenkosten	4.145.365	4.162.990	+17.625	+0,4 %

Insbesondere die Überschreitungen bei den Personalausgaben, die sich bis Projektende auf ca. 75 T€ summierten, konnten durch Einsparungen beim Material und die verminderten pauschalen Verrechnungssätze für Verwaltungskosten teilweise kompensiert werden.

Vom Zuwendungsgeber wurden der BMW AG über die Projektlaufzeit von 3 Jahren insgesamt 2.028.327 Euro an Fördermitteln bewilligt. Die gegenüber der Planung um rund 17,6 T€ höheren Gesamtkosten wurden durch eine entsprechende Erhöhung der Eigenmittel von BMW ausgeglichen.

0813 Materialkosten

Für den Projektantrag wurde eine Summe von 90.000 Euro Materialkosten eingeplant. Tatsächlich wurden lediglich 72.497 Euro verbraucht (minus 15.503 Euro, -19,5%). Die wesentlichen Kostenblöcke unter dieser Position waren:

- Bau- und Installationsmaterial für die Errichtung des Stackmontageplatzes,
- div. Isolationsmaterialien (Keramikplatten, -schnüre etc.),
- Lotpasten, Lotpulver, Lötfolien,
- Siebdruckrahmen und Siebe für den Lotauftrag per Siebdruck,
- Düsen und Dispensoren für den Lotauftrag per Dispensor,
- div. Dreh- und Frästeile für Löt- und Schweißvorrichtungen,
- Bleche und Lochbleche aus CroFer und Aluchrom,
- Netze und Gestricke aus CroFer-Draht,
- Netze und Gestricke aus Nickeldraht,
- Anodensubstrate von Fa. Plansee für den Vergleich mit solchen aus Eigenfertigung,
- div. Metall- und Keramikpulver, soweit nicht über Partner abgedeckt.

0823 F+E-Fremdleistung

Mit dem Antrag auf Projektförderung wurde für F+E-Fremdleistungen eine Summe von 2.204.911 Euro geplant. Insgesamt sind im Projekt hier Kosten in Höhe von 2.040.153 Euro angefallen, ein Plus von 15.242 Euro (+0,8%).

Die beiden großen Kostenblöcke unter dieser Position waren die beiden Forschungsaufträge an die Forschungspartner FZJ (Entwicklung von SOFC-Leichtbau-Stacks für die APU-Anwendung, 1.204.825 Euro) und DLR (Entwicklung Leichtbau SOFC mit VPS-Beschichtung, 817.825 Euro).

Insgesamt 17.503 Euro, die bei Antragstellung noch nicht eingeplant waren, wurden für die programmiertechnische Unterstützung bei der Anpassung einer Software für die Stacksimulation (Fa. Dipl.-Ing. H. Schweizer, 10.550 Euro) sowie für die Ausplanung und Montage der Ablufführung am Stackmontageplatz (Fa. Kraftanlagen München, 6.953 Euro) verwendet.

0837 Personalkosten

Die ursprünglich geplanten Personalkosten in Höhe von 1.728.000 Euro wurden im Projektverlauf um 74.879 Euro überschritten. Es ergaben sich insgesamt 1.802.879 Euro (+4,3%).

Anstatt der geplanten 19.200 Stunden wurden von der BMW Projektmannschaft in ZeuS II insgesamt 19.552 Stunden abgerechnet. Dies begründet sich durch die erforderliche personelle Mehrarbeit im Rahmen der Übernahme zusätzlicher Schnittstellentätigkeiten und die vermehrte Einsatz von BMW Personal zur Problemlösung in wichtigen technologischen Frage-

stellungen insbesondere ab ca. Mitte 2004 bis einschließlich erstes Quartal 2006 (vgl. hierzu auch unter Kapitel 2.3 Notwendigkeit und Angemessenheit der geleisteten Arbeit).

Das von der BMW AG im Rahmen von ZeuS II eingesetzte Personal erbrachte Leistungen zu folgenden Themenbereichen:

- Gesamtprojektleitung,
- Gesamtkoordination der BMW Arbeitspakete im Projekt,
- Administrative und organisatorische Koordination,
- Koordination der Fertigungsplanung für SOFC-Komponenten und Stacks,
- Gesamtverantwortung für Stackbau und Aufbau der Prüfstände,
- Entwicklung der Fügetechnik für Kassette und Stackbau,
- Gesamtverantwortung für die Erprobung (Prüfständskoordination),
- Koordination Prüftätigkeiten zu Elektrochemie und Short-Stacks,
- Materialentwicklung für Zellen sowie Schutz- und Kontaktschichten.

0860 Verwaltungskosten

Die Kosten unter dieser Position konnten infolge einer Absenkung der pauschalen Verrechnungssätze (Ergebnis einer Preisprüfung durch die Regierung von Oberbayern) um ca. 25% (minus 62.600 Euro) gesenkt werden. Anstatt der ursprünglich geplanten 248.979 Euro wurden in ZeuS II nur 186.379 Euro abgerechnet.

2.3 Notwendigkeit und Angemessenheit der geleisteten Arbeit

BMW hat sich mit seinen ZeuS II – Eigenleistungen intensiv auf die Zusammenführung und Integration der von den Partnern / Auftragnehmern entwickelten und zur Verfügung gestellten Bauteile zum Leichtbau-Stack konzentriert. Durch die Übernahme der Schnittstellen- und Feuerwehrfunktionen mussten gegenüber der ursprünglichen Projektplanung sehr oft zusätzliche Koordinations-, Absicherungs- und Ausführungsaufgaben übernommen werden. Die zusätzlich geleisteten Arbeitsstunden und hierbei verbrauchten Sachmittel wurden bei der Abrechnung der Fördergelder selbstverständlich nicht in Ansatz gebracht.

Die Notwendigkeiten und Angemessenheit der geleisteten Arbeiten ergaben sich im Einzelnen wie folgt:

AP 0100

Bündelung aller Einzelaktivitäten zur Erlangung der Zusammenbaukompetenz und der Funktion des SOFC-Leichtbau-Stacks.

AP 1200

Das metallische Substrat wurde in seiner Grundform im Vorlauf zu ZeuS II zusammen mit dem DLR und RHODIUS konzipiert und während ZeuS II auf die Belange der Leichtbau-SOFC grundlagen- und prozessorientiert entwickelt.

BMW hat hierzu auf der personellen Seite zur Substrat-Deckschicht einen erheblichen personellen Beitrag geleistet, die erste beschicht- und betreibbare Variante in den eigenen Laboren zum Laufen gebracht, die ersten Chargen dem DLR zur Beschichtung zur Verfügung gestellt und das gewonnene Know-how an RHODIUS und GKN übertragen. Es gelang, in enger Kooperation mit RHODIUS, GKN und dem DLR aus fertigungstechnischer Sicht brauchbare Substrate darzustellen, die auf der Anodenseite u. a. via Kondensatorentladungsschweißen mit der Kassettenunterschale kontaktiert wurden.

Leider konnten die grundlegenden Probleme der Deckschichtkorrosion infolge der feinen Teilchen unter baumaschinen- und automobiltechnischen Betriebsbedingungen mit verantwortbarem Aufwand innerhalb ZeuS II nicht in den Griff bekommen werden.

Bis zum Abbruch des Teilprojektes am 30.06.2005 wurden in die BMW Beiträge zum metallischen Substrat insgesamt weit mehr als 3 Mannjahre investiert, wovon in ZeuS II nur ein Teil zum Ansatz gebracht wurde. Die Korrosionsprobleme des feinporösen metallischen Substrats mit an die Anode angepasstem Ausdehnungskoeffizient wurden in der Ausplanungsphase stark unterschätzt.

AP 2000

Die Kassette wurde im Vorfeld von ZeuS II zunächst in einem Design für VPS-Zellen umgesetzt und im Rahmen von ZeuS II in die 3. Generation (C-Design) transferiert, welches durch ein identisches Lochbild sowohl für Sinterzellen als auch VPS-Zellen nutzbar ist.

Die Wandstärken der Kassetten wurden im Interesse einer geringen Wärmekapazität und der daraus resultierenden Aufheizzeit bis auf 0,3 mm reduziert.

Das Themenfeld Auslegung wurde zusammen mit dem FZJ-IEF3 bearbeitet. Zur optimalen Vernetzung der Abläufe wurde ein BMW Doktorand ans Institut abgestellt, um einerseits die Wissenschaft mit der Denkweise der Anwender vertraut zu machen und andererseits die Aura der Wissenschaft als fruchtbares Element zur Lösung der äußerst komplexen Aufgaben zu den strömungstechnischen, reaktionskinetischen und thermomechanischen Grundsatzfragen nutzen zu können. Während ZeuS II wurden mehr als 6 Mannjahre in die Fragestellungen der Auslegung investiert.

AP 3200

Die Herstellung der VPS-Zelle wäre eine BMW Kerneigenleistung geworden, wenn dieser Zellentyp im anvisierten Zeitfenster hätte industrialisiert werden können. Da bei BMW intern keine VPS-Anlagen vorhanden sind, wurden während der ersten 18 Projektmonate durchgehend 6 BMW Mitarbeiter an das DLR-Institut für Technische Thermodynamik nach Stuttgart abgeordnet. Dies zeigt die Ernsthaftigkeit, mit der das Handwerk des Vakuum-Plasma-Sprühens erlernt werden sollte. Diese Mitarbeiter haben zeitparallel im DLR mit den produzierten VPS-Zellen Stackbauverfahren entwickelt und für die Charakterisierung der Stacks in enger Vernetzung mit den DLR-Mitarbeitern Erprobungsarbeiten samt zugehörigen Auswertungen ausgeführt.

Warum haben BMW Mitarbeiter an der Weiterentwicklung des VPS-Verfahrens auf die Anwendung zur Herstellung von Leichtbauzellen und –stacks mitgearbeitet? Es gab und gibt in der Keramikindustrie keine Unternehmen, die die Herstellung serienmäßiger VPS-Zellen im Programm haben. Im Erfolgsfalle wäre daher der Aufbau einer detaillierten Kalkulations- und Spezifikationsfähigkeit sowie die Beherrschung der Prozesstechnologie BMW intern zur Absicherung industrieller Entscheidungsfähigkeit unabdingbar gewesen. BMW Personal durfte und konnte im Rahmen der engen Kooperation mit dem DLR die dortigen VPS-Anlagen und Charakterisierungs- und Analyseeinrichtungen selbst bedienen bzw. betreiben.

Damit verbunden war eine optimale Schulung und Sensibilisierung auf die Eigenheit einer bis dato in der Automobilindustrie kaum angewandten Beschichtungstechnologie für keramische Funktionsschichten auf metallischen Substraten.

Die VPS-Fertigungstechnik wurde weiterentwickelt mit u. a. Online-Überwachung der Strahlform und Partikelverteilung im Strahl.

BMW Personal erarbeitete sich ebenfalls in enger Kooperation mit dem DLR die Siebdrucktechnologie für die Kathode auf plasmagesprühten Elektrolyten sowie die zugehörige Sinter-technologie unter besonderer Beachtung der Bedürfnisse des CroFer in Bezug auf Atmosphäre und Temperaturbelastung.

AP 4300

Die Abdichtungstechnologie Brenngas/Luft bzw. Anode/Kathode stellt bei der Umsetzung der Leichtbau-SOFC die größte Herausforderung dar. Mit ElringKlinger konnte hierzu einer der namhaftesten Dichtungshersteller der Welt als Projektpartner gewonnen werden. Bis zum Abbruch der Aktivitäten zum VPS-Stack wurde von BMW zusammen mit ElringKlinger und dem DLR ein intensives Entwicklungsprogramm für einen neuen Dichtungswerkstoff auf Wasserglasbasis unter dem Label „Keramischer Kleber“ durchgezogen. Leider haben die Alkalianteile des Dichtungswerkstoffes durch Vergiftung der elektrochemischen Aktivität der Kathode einen Betrieb der von BMW mit dem DLR gebauten VPS-Stacks über 400 h hinaus vereitelt. Die Scherstabilität des gefundenen Werkstoffs war zumindest während dieser Betriebszeit ausreichend, eklatante Versagen traten am Schluss nicht mehr auf. Der Zeitaufwand seitens BMW betrug ca. 18 Mannmonate.

AP 4400

Die Aktivitäten zur Entwicklung der Elektrodenkontaktierung wurden seitens BMW mit mehr als 12 Mannmonaten unterstützt. Dazu gehörten die Entwicklung von Fügeprozessen der Kontaktgestricke/-netze ebenso wie solche für Pasten – jeweils auf Anoden- und Kathodenseite.

AP 5100 – AP 5400

Die Auslegung der Kassetten und Stacks hinsichtlich Konstruktion, Strömungsprozessen, Reaktandenverteilungen, Stofftransport, Reaktionskinetik und Restgasströmungen wurde von BMW Personal aktiv begleitet. Es wurde für den Leichtbaustack ein Gedankengebäude von Grund auf neu errichtet und via Simulationsrechnung seitens des FZJ visualisiert sowie mit Versuchen validiert. Der am FZJ-IEF3 stationierte BMW Doktorand hat mit großem Engagement die beiden Häuser „on the job“ vernetzt. Kennzeichnend war, dass am Anfang sehr viele Annahmen getroffen werden mussten, die erst nach und nach verifiziert werden konnten. Insgesamt wurden in diesen Aufgabenkomplex (inkl. AP 2000) während ZeuS II mehr als 6 Mannjahre investiert, um eine einigermaßen belastbare Vorstellungswelt zur Ableitung des weiteren Vorgehens zu generieren.

AP 6200 – AP 9400

BMW und DLR-Personal hat in enger Kooperation für die VPS-Kassetten ein Stackbauverfahren entwickelt, welches den besonderen Eigenschaften des keramischen Klebers von ElringKlinger und den verwendeten Kontaktierungsmaterialien Rechnung trug. Hierzu wurde eine Reihe von Stacks aufgebaut, manche davon hatten immerhin 20 Ebenen. Die gewonnenen Ergebnisse sind in den technischen Berichten von DLR und BMW dokumentiert. Der Personalaufwand betrug bis 06/2005 insgesamt ca. 5 Mannjahre.

AP 10000

Es wurden in enger Zusammenarbeit mit den Partnern erhebliche Aufwände für die Qualitätssicherung betrieben. Hierzu gehören neben System-FMEAs u. a. die Erstellung detaillierter Handlungsanweisungen und Verfahrensbeschreibungen für die Herstellung und Montage der Stackkomponenten.

Ohne diese Aufwände wäre die Vorführbarkeit eines Leichtbaustacks im Zusammenspiel mit einem APU-System in 12/2006 nicht möglich gewesen.

In Abstimmung mit dem PTJ wurde die Weiterentwicklung der VPS-Zelle wegen der bis dahin nicht gelungenen Absicherung der Substratkorrosion, Elektrolytdichtheit und Verwölbung der Kassette seitens BMW für eine Umsetzung im Zeitraum 2012 – 2015 aufgegeben. Die an das DLR beauftragten Arbeitspakete zur VPS-Zelle wurden am 30.06.2005 qualifiziert abgeschlossen und die Mittel aufwandsneutral umgewidmet auf die Entwicklung von VPS-Isolationsschichten für eine Metalllot/ Keramik-Dichtung, des Stackbauverfahrens, Tests mit Analyse von Zellen und Stacks, auch im Hinblick auf Alterungsbeständigkeit und Zyklisierbarkeit und der Ableitung eines QS-Systems.

Das bisher im DLR-Institut für Technische Thermodynamik in Stuttgart stationierte BMW Personal wurde nach und nach umgewidmet.

Im Fokus standen ab dem 01.07.2005 Arbeiten zur Umsetzung eines Sinterzellenstacks inkl. der begleitenden Maßnahmen. Zu erwähnen sind insbesondere umfangreiche Arbeiten hinsichtlich Lieferantenqualifizierung von ElringKlinger zur Lieferung von Kassetten mit integrierter Isolier-, Chromverdampfungsschutz- und Kathodenkontaktierungsschicht. Hierbei wurden auch die von BMW am DLR beauftragten Arbeiten zur Absicherung der keramischen Isolierschicht mit Manpower und Verfahren intensiv unterstützt.

Inhaltliche Neuorientierung ab 07/2005

Ab dem 01.07.2005 wurde das Projekt in einigen Bereichen straffer organisiert und die Aufgabenverteilung auf die Partner effizienter gestaltet. Neben der kostenneutralen Änderung der Arbeitsinhalte des BMW Unterauftrages an das DLR e.V. von der reinen VPS-Zellentwicklung hin zur Erprobung von Zellen, Kassetten und SOFC-Stacks hinsichtlich Elektrochemie, Alterungsbeständigkeit und Lebensdauer sowie isolierender Spinellkeramik im Bereich der metallischen Dichtspur mussten zur Absicherung des übergreifenden Projekterfolges zusätzlich auch BMW Eigenleistungspakete weiterentwickelt werden.

Die Anpassungen änderten den finanziellen Rahmen und den Finanzverteilungsschlüssel von ZeuS II nicht, sie waren kostenneutral.

Ab 07/2005 zeigte sich sehr drastisch, dass das isolierende Abdichten der einzelnen Stackebenen gegeneinander das Hauptrisiko zur Umsetzung einer thermozyklisierbaren Leichtbau-SOFC darstellt. Die zwischen zwei Bipolarkassetten applizierte isolierende Dichtung wurde im Projektantrag zu ZeuS II als Hoheits- und Verantwortungsgebiet unseres Entwicklungspartners und designierten Zulieferers ElringKlinger definiert. Es zeigte sich aber zur Projekthälfte, dass dieses Aufgabenfeld für ElringKlinger allein viel zu umfangreich und zu schwierig war. BMW musste im Sinne einer Lieferantenqualifikation der ElringKlinger AG für die elektrische Isolierschicht der Bipolarkassetten von Monat zu Monat immer mehr in

deren Aufgabenfeldern unterstützend eingreifen, um in der Laufzeit von ZeuS II überhaupt noch einen Stackfunktionsnachweis erbringen zu können.

Im Einzelnen ergab sich folgendes:

Die Bearbeitung von AP1200 (metallisches Substrat) wurde von BMW wegen der in 06/ 2005 aus technischen Gründen getroffenen Entscheidung zur Konzentration auf die Sinterzelle ebenso wie AP3200, AP8200 und AP10300 komplett aufgegeben. Die Korrosionsprobleme und Undichtigkeiten im Metall/Keramik-Verbund der VPS-Zelle waren auch mittelfristig nicht lösbar. Die zur Entwicklung der VPS-Zelle getätigten Beauftragungen an das DLR wurden kostenneutral umgewidmet auf die Entwicklung von sprühkeramischen Kurzschlusschutzschichten zwischen den Stackebenen und auf die Erprobung und Analyse von Sinterzellenstacks mit Ableitung von Handlungsempfehlungen für Zelle und APU-Betriebsweise bei Betrieb mit Reformat unter Thermo- und Lastzyklen. Die von Anfang an auf Sinterzellenstacks zugeschnittenen ZeuS II - Beauftragungen an das FZJ konnten unverändert weiterlaufen.

BMW konzentrierte seine Ressourcen in Abstimmung mit allen Projektpartnern ab 07/ 2005 auf die Ingangbringung einer reproduzierbaren keramischen Isolierschicht und auf die Material- und Verfahrensentwicklung zur Darstellung eines geeigneten Metalllotes als Dichtungswerkstoff. Im Fokus standen dabei die isolierende Abdichtung für die Stackgeneration CS2, des Weiteren die Ingangbringung einer geeigneten und industrialisierbaren Laserschweißtechnologie im BMW Werk Dingolfing, der Aufbau einer Qualitätsabsicherungsmethodik sowie einer Fehlermöglichkeits- und -einflussanalyse samt einer praktikablen Prozessanalytik. Der ursprünglich im Fokus der zweiten Halbzeit von ZeuS II gestandene BMW interne Stackbau musste aus diesen Sachzwängen heraus leider komplett zurückgestellt werden. Zum Jahresende 2006 stellten sich die Früchte der zugunsten ElringKlingers geleisteten Kärnerarbeit ein, sodass die Demonstration der Machbarkeit einer Leichtbau-SOFC unter automobiltechnischen Gesichtspunkten gelang. Es standen zwei 20-Zeller für den Funktionsnachweis eines SOFC-Leichtbaustacks als Energiewandler einer APU bereit. Unsere F&E-Partner DLR und FZJ erklärten sich bereit, für H. C. Starck die aufgrund des Mangels an verfügbaren BMW Stacks Ende 2006 noch nicht erbrachten Leistungen in 2007 kostenneutral nachzuholen.

Der PTJ erhielt eine Zusammenstellung der Änderungsdokumente, deren Inhalt ZeuS II zu einem erfolgreichen und sinnvollen Abschluss gebracht hat. Hierzu gehörten die im Sommer 2005 abgeschlossene Vereinbarung zur Umwidmung der Beauftragung an das DLR, der ZeuS II - Steuerkreisbeschluss vom 14.12.2005 zur Neuausrichtung der Inhalte von ZeuS II in 2006 und das Protokoll zum letzten ZeuS II - Steuerkreis vom 12.12.2006. Im Fokus der erfahrungsbasierten Umwidmungen der Ressourcen war zu jedem Zeitpunkt die Erhöhung der Schlagkraft zur Absicherung der Ziele von ZeuS II und der damit verbundenen Maximierung der Chancen auf Lieferpartnerschaften innerhalb des Konsortiums.

Im Rahmen der Taskforce zum Isolierenden Abdichten wurden seitens BMW folgende Arbeiten geleistet:

Zur keramischen Isolierschicht mussten die VPS-Beschichtungsparameter, Aufheiz-/ Abkühlrampen, Gewichtsbelastungen und Nachoxidationsgrade nach DoE-Regeln aufwändig variiert werden. Es wurde ein QS-System aufgebaut mit Topographiemessungen, Pulvercharakterisierungen, Online-Strahlanalyse und Dokumentation.

Zum Isolierenden Lötten wurden die Werkzeuge optimiert, die Parameter zur Gewichtsbelastung, Oberflächenqualität, Lotzusammensetzung, Ofenatmosphäre, Auftragstechnik, Ofenprofile, Planglühprozessen und Benetzungsgrad sowie Oberflächenreaktion variiert.

Die Erprobung der Proben sowie der Stacks mit Thermozyklierung erfolgte BMW intern und teilweise durch BMW Personal am FZJ und beim DLR.

Die BMW Mannschaft hat in der Zeit von 07/2005 – 12/2006 zur Ingangbringung der Prozesskette und Erprobung der Zellen, Shortstacks und Stacks mehr als 13 Mannjahre investiert.

BMW erbrachte zu ZeuS II summa summarum weit mehr als das Doppelte an Eigenleistung wie zur Förderung tatsächlich abgerechnet wurde.

Daraus kann auf die Ernsthaftigkeit des Interesses an der Umsetzung eines SOFC-Leichtbaustacks zur Optimierung der automobilen Energieversorgung geschlossen werden.

2.4 Nutzen und Verwertbarkeit des Ergebnisses im Sinne des fortgeschriebenen Verwertungsplans [FJW]

Die in ZeuS II erarbeiteten Ergebnisse und insbesondere die daraus resultierenden Erkenntnisse sind sehr wertvoll. Weiterführende Entscheidungen können jetzt erfahrungsbasiert getroffen werden. Insbesondere die Lösungspfade, die zu keinem umsetzbaren Ergebnis geführt haben, können nun mit gutem Gewissen in abgesicherter Form ausgeschlossen werden, wodurch es zu einer Fokussierung der Entwicklungsleistung kommen wird.

Der Nutzen von ZeuS II besteht darin, dass ein SOFC-Leichtbaustack aus eigener Kraft in funktionierender Form dargestellt werden konnte und andererseits eine fundierte kritische Einstellung zur tatsächlichen Umsetzbarkeit der SOFC-Technologie als Energiewandler einer Leichtbau-APU gewachsen ist. Die Illusionen und Anfangserfolge sind entzaubert. Der weitere Entwicklungsweg wird vom ZeuS II – Konsortium in keinsten Weise mehr als Sprint, sondern als Marathon angesehen. Die Darstellung eines dauerhaltbaren Metall/Keramik-Verbundes unter den Gesichtspunkten einer Großserienfertigung birgt noch sehr große Herausforderungen hinsichtlich Auslegung, Herstell- und Betriebsverfahren.

Die gewonnenen Ergebnisse fließen bei BMW uneingeschränkt in die Nachfolgeprojekte zur Leichtbau-SOFC ein und werden dort verwertet.

Besonders hervorzuheben sind:

- die Nutzung des ferritischen Bipolarplattenstahls CroFer22APU in geprägter und laserschweißter Form,
- die Dünnschichtbauweise der Bipolarplatten in Kassettenform,
- die Dünnschichtbauweise der Zelle,
- die Fügetechnologie dieser Zellen in die Kasette,
- die Kontaktierungstechnologie von Anode und Kathode.

Große Probleme bereitet nach wie vor die isolierende Abdichtung der Kassetten gegeneinander zur Vermeidung von direktem Kontakt der Reaktanden untereinander und von Kurzschlüssen. Die Ausschussrate der Kombination „Keramische Isolierschicht / Metalllot“ nach wie vor viel zu hoch.

Der zu Beginn des ZeuS II – Projektes beschriebene Verwertungsplan hat von seiner Aktualität nichts eingebüßt. Nach wie gilt die Devise „Einführung von Innovationen über die Konsumentenseite in der Luxusklasse“, danach wird durch den schrittweisen Transfer der neuen Technologien in die Ober-, Mittel- und schlussendlich Kleinwagenklasse der Massenmarkt erschlossen. Der technische Nutzen wird gerne mit einem Mehrnutzen für den Kunden verbunden, wodurch dieser das Erleben der neuen Technologie direkter genießen kann. So kann mit Komforteinrichtungen wie Standheizung/-klimatisierung mit der SOFC-APU ein direkt erlebbarer Gebrauchsnutzen erschlossen werden.

Im Massenmarkt kann via höherer Effizienz einer SOFC-APU bei der Bordnetzversorgung im Vergleich zur konventionellen Bordenergie-technik ein ansehnlicher Beitrag zur Verringerung des nationalen Energieverbrauchs dargestellt werden. Durch die Erschließung motordrehzahlunabhängiger Betriebsweisen der Nebenaggregate bei entsprechender Elektrifizierung können außerdem bemerkenswerte Sekundärenergiespareffekte erschlossen werden.

Auch das Umsatzpotential von ca. 2 Mrd. €/a sowie die zugehörigen Potentiale resultierender Rückflüsse in die Staatskasse konnten im Sinne einer Due Diligence ihre Realitätsnähe bewahren. Das Interesse an einer Kerneigenleistung zum Stackbau und zur Systemmontage besteht bei BMW uneingeschränkt weiter, solange der Geschäftsplan ein ganzheitlich betrachtet positives Ergebnis ausweist.

Wenn sich die in Kap. 2.3 beschriebenen Probleme der Stackdichtungen noch lösen lassen, steht demnach einer nachhaltigen Verwertung und Umsetzung der Projektergebnisse mit den daran gekoppelten Steuererträgen nichts im Wege.

2.5 Während der Durchführung des Vorhabens bekannt gewordener Fortschritt auf dem Gebiet des Vorhabens bei anderen Stellen

Design Konzepte

Abbildung 2.5-1 zeigt einen Überblick über die derzeit gängigen Design-Konzepte bei den in der SOFC-Entwicklung tätigen Institutionen und Unternehmen weltweit.

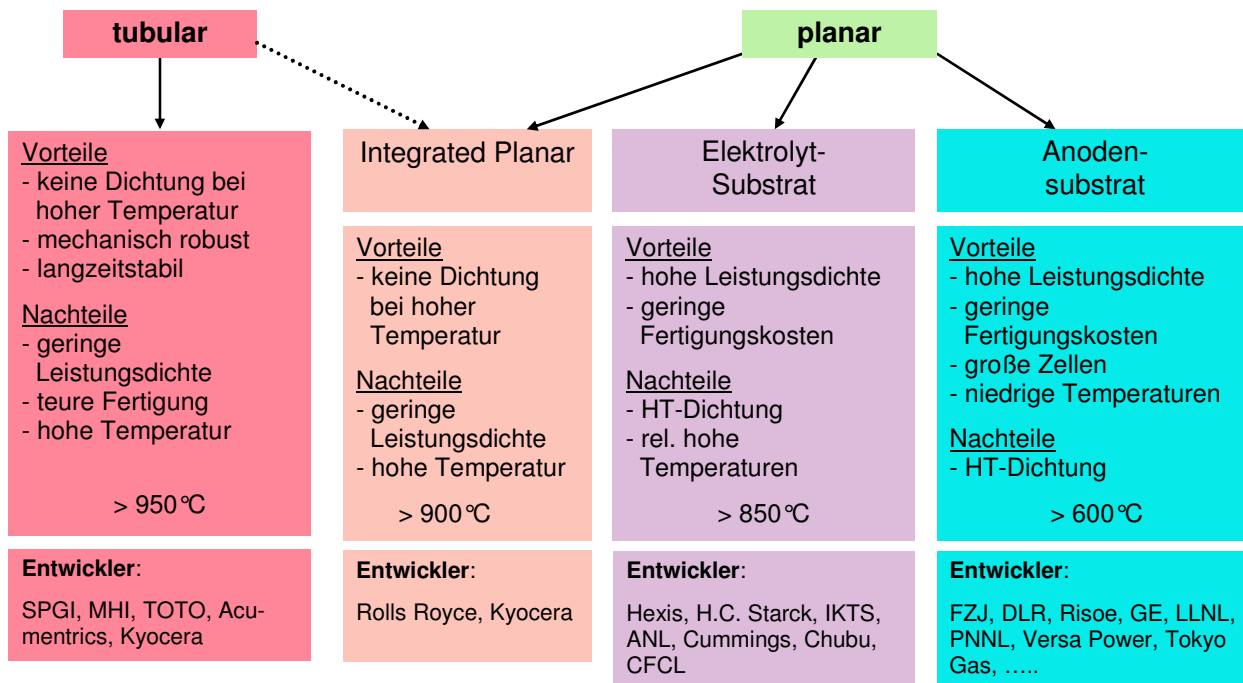


Abb. 2.5-1: Übersicht über die gängigen SOFC-Design-Konzepte (Quelle: FZJ)

Wichtige Entwickler

Die nachfolgenden drei Übersichtstabellen zeigen eine Zusammenstellung der wichtigsten Institutionen und Unternehmen in Europa, Nordamerika und Asien/Australien, die an der Entwicklung der SOFC- Brennstoffzelle arbeiten. Die Zusammenstellung basiert auf einer Recherche des FZJ aus dem Jahre 2006.

Generell ist festzuhalten, dass die Entwicklung marktfähiger SOFC-Systeme sowohl für die stationäre wie für die mobile Anwendung mit erheblichen personellen und finanziellen Mitteln und zum Teil mit hohen Zuwendungen aus öffentlichen Kassen voran getrieben wird.

Erfolge sind zu verzeichnen, jedoch steht der endgültige Nachweis der Großserientauglichkeit bei allen am Thema arbeitenden Konsortien noch immer aus.

Die auftretenden Probleme sind im Wesentlichen bei allen Entwicklern ähnlich. Sie ergeben sich überwiegend verbunden aus der noch mangelnden thermomechanischen Festigkeit des Stackverbundes in allen denkbaren Betriebszuständen.

Europa

Tabelle 2.5-1: Wichtige Entwickler in Europa

Land	Institution/Firma	Konzept
Dänemark	Haldor Topsoe gemeinsam mit Risoe	Planar, metallischer IC, Anodensubstrat
Finnland	VTT	(Brenngasaufbereitung, Modelling, Tests)
	Wärtsilä	(System)
Frankreich	EDF/GDF	(Brenngasaufbereitung, Tests)
	CEA; Fuel Cell Network	(Werkstoffe, Tests)
Deutschland	BMW	Planar, metallischer IC, Anodensubstrat
	DLR-Stuttgart	Planar, metallischer IC, metallisches Substrat
	FZJ	Planar, metallischer IC, Anodensubstrat
	H.C. Starck/Indec (NL)	planar, Anoden- (Elektrolyt-) Substrat
	IKTS-Dresden	Planar, metallischer IC, Elektrolytsubstrat
	Siemens	tubular, "flat tube"
	Webasto/Staxera	Planar, metallischer IC, Elektrolytsubstrat
Großbritannien	Ceres Power	Planar, metallischer IC, metallisches Substrat
	Rolls Royce	planar, poröses keramisches Substrat
Niederlande	ECN	Planar, metallischer IC, Anodensubstrat
Schweiz	Hexis	Planar, metallischer IC, Elektrolytsubstrat
Europa		Gesamtzahl Beschäftigte (ca.) 600 – 700 (~ 350 in D)

Nordamerika

Tabelle 2.5-2: Wichtige Entwickler in Nordamerika

Land	Institution/Firma	Konzept
USA	Acumentrics	tubular (Anodensubstrat)
	ANL (Argonne National Lab.)	planar, metallischer IC, Elektrolyt-substrat
	Cummings/SOFCo	planar, keramscher IC, Elektrolyt-substrat
	Delphi Automotive Systems (Zusammenarbeit mit PNNL)	planar, metallischer IC, Anodensubstrat
	GE (ehemals Honeywell, ehemals Allied Signal)	planar, metallischer IC, Anodensubstrat
	LLNL (Lawrence Livermore National Lab.)	planar, metallischer IC, Anodensubstrat
	NETL (National Energy Technology Lab.)	
	PNNL (Pacific Northwest National Lab.)	planar, metallischer IC, Anodensubstrat
	SPGI (Siemens Power Generation)	tubular (Kathodensubstrat), "flat tube"
	TMI (Techn. Managem. Ing.)	planar
ZTek	planar, metallischer IC, Elektrolyt-substrat	
Kanada	Versa Power (ehemals Global Thermoelectric)	planar, metallischer IC, Anodensubstrat
	FCT (Fuel Cell Technology) (zusammen mit SWPC)	Ende 2006 in Konkurs gegangen
Nordamerika		Gesamtzahl Beschäftigte (ca.) 500 - 600

Asien, Australien

Tabelle 2.5-3: Wichtige Entwickler in Asien und Australien

Land	Institution/Firma	Konzept
Japan	Kyocera mit Tokyo Gas und Osaka Gas	tubular (anodengestützte "flat tube") planar, auf porösem keramischem Substrat
	Mitsubishi Heavy Industries (MHI) mit Chubu EPCo (CEPCo)	planar, keramischer IC, Elektrolyt-substrat
	Mitsubishi Heavy Industries (MHI) mit EPDC	tubular (poröses keramisches Stützrohr)
	Mitsubishi Materials (MMC) mit Kyushu EPCo (KEPCo)	planar, metallischer IC, Elektrolyt-substrat
	Nihon Gaishi (NGK)	planar, Anodensubstrat
	Nippon Shukubai	planar, Elektrolytsubstrat
	Toho Gas	planar, metallischer IC, Elektrolyt-substrat
	TOTO mit Kyushu EPCo (KEPCo)	tubular (Kathodensubstrat)
	Tokyo Gas	planar, metallischer IC, Anodensubstrat
Korea	KIER (Korean Institute of Energy research)	tubular (anodengestützte "flat tube")
Australien	CFCL	planar, keramischer IC, Elektrolyt-substrat
Asien, Australien		Gesamtzahl Beschäftigte (ca.) 400 - 500

2.6 Erfolgte oder geplante Veröffentlichungen des Ergebnisses

Konferenzbeiträge und Veröffentlichungen:

- [1] Brandner, M.; Bram, M.; Sebold, D.; Uhlenbruck, S.; Ertl, S.T.; Höfler, T.; Wetzel, F.-J.; Buchkremer, H.P.; Stöver, D.: Inhibition of Diffusion between Metallic Substrates and Ni-YSZ-Anodes during Sintering, in Solid Oxide Fuel Cells IX (SOFC-IX), Hrsg.: S.C. Singhal und J. Mizusaki, Electrochemical Society, Pennington, NJ, (2005), 1016-1024
- [2] Brandner M., Bram M., Sebold D., Uhlenbruck S., Ertl S.T., Höfler, T., Wetzel F. J., Buchkremer H. P., Stöver D.: Inhibition of Diffusion between Metallic Substrates and Ni-YSZ-Anodes during Sintering Solid Oxide Fuel Cells-IX (SOFC-IX): proceedings / ed: S. C.Singhal, J. Mizusaki. - Pennington, NJ, 2005. - (Proceedings of the Electrochemical Society; PV 2005-07). - 1-56677-465-9. - S. 1235 – 1243
- [3] Finkenwirth, O.; Hoferer, S.: Thermographical Heat Load In-Situ-Measurement and FEM-Simulation of Solid Oxide Fuel Cell (SOFC) Components during Fabrication via Vacuum Plasma Spraying (VPS). Proceedings of the International Thermal Spray Conference (2002). eds. C.C. Berndt; K.A. Khor; E.F. Lugscheider, ASM International, Materials Park, Ohio 2002, ISBN 3-87155-783-8.
- [4] Gubner, A.; Nguyen-Xuan, T.; Bram, M.; Remmel, J.; Haart, L.G.J.de: Lightweight Cassette Type SOFC Stacks for Automotive Applications. Proceedings of the 7th European Solid Oxide Fuel Cell Forum / ed.: U. Bossel. - Oberrohrdorf/Switzerland, 2006. - CD-ROM, o.Z.
- [5] J. Pirón-Abellán, P Huczkowski, S Ertl, V Shemet, W.J. Quadackers, L. Singheiser - "Growth rates of oxide scales on ferritic SOFC interconnect materials in simulated cathode and anode gas", 2004 Fuel Cell Seminar, Proceedings CD, 1-5 November, 2004, San Antonio, Texas, USA
- [6] P. Huczkowski, S. Ertl, J. Piron-Abellan, N. Christiansen, T.Höfler, V. Shemet, L. Singheiser, W.J. Quadackers - "Effect of Component Thickness on Lifetime and Oxidation Rate of Chromia Forming Ferritic Steels in Low and High pO₂ Environments", Materials at High Temperatures 2005, 22 (3/4), 253
- [7] P. Huczkowski, S. Ertl, N. Christiansen, T.Höfler, F.-J. Wetzel, E. Wessel, V. Shemet, L. Singheiser, W.J. Quadackers - "Effect of Component Thickness on the Oxidation Rate of Chromia Forming Ferritic Steels in Different SOFC Relevant Environments", 2005 Fuel Cell Seminar Abstracts book, November 14-18, 2005, Palm Spring, California, USA, page 57
- [8] Brandner, M.; Bram, M.; Froitzheim, J.; Niewolak, L.; Buchkremer, H.P.; Stöver, D.: Electrically Conductive Diffusion barrier layers for Metal Supported SOFC's, Solid State Ionics Konferenz, 1.-6.July, 2007, Shanghai, China, Proceedings

- [9] Stanislawski M., Froitzheim J., Niewolak L., Quadackers W.J, Hilpert K., Markus T., Singheiser L. Journal of Power Sources, Volume 164, Issue 2, 10 February 2007, Pages 578-589
- [10] Lamp, P.; Tachtler J.; Finkenwirth O.; Mukerjee S.; Shaffer S.: Development of an Auxiliary Power Unit with Solid Oxide Fuel Cells for Automotive Applications, Fuel Cells 3(3) (2003) 146-152.
- [11] Schiller, G.; Franco, T.; Lang, M.; Metzger, P.; Störmer, A.: Recent Results on the SOFC APU Development at DLR. In: Electrochemical Society Proceedings Volume 2005-07, S. 66 - 75, International Symposium on Solid Oxide Fuel Cells (SOFC-IX), Quebec City, Kanada, 15.-20. Mai 2005
- [12] Störmer, A. O.; Maier S.: Characterization of the cathode-electrolyte interface of VPS SOFC. Proceedings of the 6 th European Solid Oxide Fuel Cell Forum / ed.: U. Bossel. - Oberrohrdorf/Switzerland, 2004. S. 867-876.
- [13] Störmer, A. O.; Amereller S.: Electrochemical Characterization of the Vacuum Plasma Sprayed SOFC in Different Anode Gases. Proceedings of the 6 th European Solid Oxide Fuel Cell Forum / ed.: U. Bossel. - Oberrohrdorf/Switzerland, 2004. S. 920-929.
- [14] Metzger, P.; Schiller G.; Störmer A. O.: SOFC Characteristics along the Flow Path. Proceedings of the 6 th European Solid Oxide Fuel Cell Forum / ed.: U. Bossel. - Oberrohrdorf/Switzerland, 2004. S. 989-999.
- [15] Störmer, A.O.; Rupp J.L.M. and L.J. Gauckler: Spray pyrolysis of Electrolyte Interlayers for Vacuum Plasma Sprayed SOFC, Solid State Ionics, (2006) 177 (19-25), 2075.
- [16] Xiaofeng Yan and Nicola Bundschuh: Investigation and Modeling of the Flow Field in SOFC, 8th International Symposium of SOFC, Paris, 2003, Proceedings - Electrochemical Society (Proc., Electrochem. Soc.) ISSN 0161-6374; 19, vol. 7, pp. 1425-1435, [Note(s) : XX, 1520 p.,] (5 ref.) ISBN 1-56677-377-6.

Doktorarbeiten

- [17] Olav Finkenwirth: Einfluss des Fertigungsprozesses auf die mechanischen und elektrochemischen Eigenschaften plasmagespritzter Festelektrolyt-Brennstoffzellen (SOFC). Stuttgart 2005.
- [18] Marco Brandner: Herstellung von Metall/Keramik-Verbundstrukturen für Hochtemperaturbrennstoffzellen in mobilen Anwendungen. Bochum 2006.
- [19] Sophie Therese Ertl: Untersuchungen zur oxidationsbedingten Lebensdauer von Chromstählen für die Anwendung in der Hochtemperaturbrennstoffzelle (SOFC). Aachen 2006.

Anlagen

Anlage 1: Erfolgskontrollbericht

Anlage 2: Berichtsblatt / Document Controll Sheet

Anlage 3: Verwendungsnachweis