

## Projekt

# Zellen und Stacks II

## Zeus II

Projektförderer: BMWi

Projektpartner: BMW, CeramTec, ElringKlinger, GKN, H.C.Starck, Liebherr, Rhodius,  
Thyssen Krupp VDM, DLR, FZJ

Projektleiter: Dr. Franz-Josef Wetzels, BMW AG

**Bericht: Schlussbericht**

Bearbeiter: Dr. Uwe Maier, Thomas Kiefer, Andreas Zimmer, Axel Langjahr,  
Dieter Coconcelli

ElringKlinger AG  
Max-Eyth-Straße 2  
72581 Dettingen an der Erms

Datum: 02.05.2007

Verteiler: Timo Bednarek, Dieter Coconcelli, Marco Hoffmann, Thomas Kiefer, Axel  
Langjahr, Dr. Uwe Maier, Karl Schmauder, Andreas Zimmer

## Inhaltsverzeichnis

1	Zielsetzung des Vorhabens .....	1
2	Planungsablauf (Soll/Ist).....	1
2.1	Zellherstellung .....	1
2.2	Weiterentwicklung der Bipolarplatte .....	2
2.3	Weiterentwicklung Dichtungen, Kontaktierung und Fügetechnik .....	4
2.3.1	Dichtungen .....	4
2.3.2	Kontaktierung.....	4
2.3.3	Fügetechnik der Kassetten .....	5
2.4	Stackdesign - thermomechanischer und strömungstechnischer Auslegung .....	6
2.5	Entwicklung Stackaufbau-Verfahren, Herstellung von Testobjekten.....	6
2.6	Dauerhaltbarkeit.....	7
2.7	Sonstiges .....	7
3	Detaillierte Darstellung .....	8
3.1	Zellherstellung .....	8
3.2	Weiterentwicklung Dichtungen, Kontaktierungen und Fügetechnik.....	9
3.2.1	Dichtungen .....	9
3.2.2	Kontaktierung.....	10
3.2.3	Fügetechnik der Kassetten .....	11
3.3	Weiterentwicklung der Bipolarplatte / Stackdesign.....	12
3.3.1	CP-Design .....	13
3.3.2	CS-Design .....	15
3.3.3	CSZ-Design.....	16
3.4	Entwicklung Stackaufbau-Verfahren, Herstellung von Testobjekten.....	18
4	Stellungnahme .....	21
4.1	Kostenverteilung .....	21
4.2	Verwendung/Nutzen der Ergebnisse.....	21
4.3	Fortschritte auf dem Gebiet an anderen Stellen .....	21
4.4	Veröffentlichungen .....	22
5	Anhang .....	23

# 1 Zielsetzung des Vorhabens

Das übergeordnete Ziel dieses Projektes ist der Nachweis der Machbarkeit eines einsatzfähigen Systems für die Bordstromversorgung von Kraftfahrzeugen mit einer Festoxidbrennstoffzelle (SOFC = Solid Oxide Fuel Cell) in planarer Technik in der Größenordnung von 5 kW. Dabei liegt der Fokus auf einer Erhöhung der Lebensdauer bei gleichzeitiger Senkung der Kosten. Die Entwicklungsschwerpunkte basieren auf der Weiterentwicklung bestehender SOFC-Technologien bezüglich der Startzeit, der gravimetrischen / volumetrischen Leistungsdichten und der Redoxstabilität. Daneben ist die Entwicklung und Erprobung massenfertigungs-geeigneter Plasma-Sprühverfahren und Sinterkeramik-Verfahren ein weiteres Ziel dieses Projekts vor dem Hintergrund der Entwicklung und Erprobung von thermisch zyklierbaren SOFC-Stacks bzw. Komponenten. Um die Dauerhaltbarkeit von 5000-10000 Stunden abzusichern, ist über die gesamte Laufzeit eine Alterung von maximal 15 % der anfänglichen Gesamtleistung zulässig.

ElringKlinger spezifische Ziele sind die Weiterentwicklung der zur Herstellung von Bipolarkassetten erforderlichen Werkzeugtechnologien zur Großserientauglichkeit und die Erarbeitung von Kenntnissen im Stackbau im Hinblick auf die Massenproduktion. Dies betrifft den Einsatz, Herstellung und Verarbeitung von Werkstoffen sowie die Entwicklung von Dichtungs- und Kontaktierungsmethodiken.

## 2 Planungsablauf (Soll/Ist)

### 2.1 Zellherstellung

Neben der Herstellung von SOFC's auf keramischen Substraten ist ein Zellaufbau auf ein metallisches Trägersubstrat vor allem aus wirtschaftlicher Sicht eine interessante Alternative. Dabei muss das metallische Substrat zunächst am Rand eingepasst (verpresst) werden, damit in einem zweiten Schritt das Substrat in die Kassetten-Oberschale eingefügt bzw. geschweißt werden kann. Danach wird die Unter- mit der Oberschale respektive dem Substrat kontaktiert. Im Anschluss daran wird der eigentliche Zellaufbau durch Plasmaspritzen (z. B. VPS-Beschichten) aufgetragen.

Die notwendigen Arbeitsschritte sind:

- a. Einpassen des Substrats in Bipolar-Kassette
- b. Fügen bzw. Einschweißen des Substrats in die Kassetten-Oberschale
- c. Kontaktierung des Substrats mit der Unterschale

Das poröse metallische Substrat wurde am Rand verpresst, damit durch einen anschließenden Laserschweißprozess das Substrat mit der Kassettenoberschale verbunden werden konnte. Die Kontaktierung durch Löten und Kondensatorentladungsschweißen wurde erprobt. Mit dem speziell für das metallische Substrat entwickelte CP-Design konnten Short-Stacks aufgebaut werden. Jedoch konnten bei Stacktests nur geringe Leistungswerte erzielt werden. Aus diesem Grund wurden gegen Mitte des Projekts diese Arbeitspakete in Absprache mit dem Fördergeldgeber neu definiert. Die Entwicklung metallischer Substrate wurde nicht mehr weiterverfolgt. Statt der Integration von metallischen Substraten in das Stackdesign wurde der Schwerpunkt auf die Entwicklung und Integration von plasmagespritzten Isolationsschichten gesetzt (Zusammenarbeit zwischen DLR und ElringKlinger).

## **2.2 Weiterentwicklung der Bipolarplatte**

Bei der Verwendung einer Leichtbau-Konstruktion mit Bipolarplatten sind grundlegende Probleme wie Oberflächenfehler und Rissbildung in den Blechen, unzureichende Planarität und ungleichmäßiges Lochbild infolge der Umformprozesse mit daraus resultierenden Undichtigkeiten, unzulässige Höhentoleranzen, unzureichende Dichtigkeit der Schweißnähte und Materialgefügeveränderung (Erhöhung des thermischen Ausdehnungskoeffizienten, Korrosionsanfälligkeit) und Verzug (Verschlechterung der Passgenauigkeit) durch die Schweiß- und Lötprozesse, thermomechanische Spannungsspitzen an den Eckpunkten der Zelle zu optimieren. Neben der Lösung dieser Probleme ist eine Optimierung der Wandstärken im Hinblick auf die Langzeit-Oxidationsbeständigkeit und die Ableitung einer industrialisierungsfähigen Prozesskette für einen industriellen Einsatz notwendig.

Bei der Auslegung eines Designs sollen neben den genannten Problemen und Optimierungen auch strömungstechnische, reaktionskinetische und thermomechanische Argumente beachtet werden. Dabei sollen Grundlagenarbeiten wie die Integration metallischer Dichtungen in die SOFC-Kassette und die mögliche Verwendung von Schutz- / Kontaktschichten berücksichtigt werden.

Nach Gestaltung und Einbindung der Bipolarplatten in das Kassettendesign sollen entsprechende Kassetten hergestellt werden. Dabei sollen die Prozessschritte Prägen und Stanzen der Ober- und Unterschale, Herstellung und Integration des Abstandhalters (Faltring), das Schweißen der Ober- und Unterschale, das Einschweißen des Substrats in die Oberschale sowie das Fügen auf die Unterschale entwickelt bzw. optimiert werden. Beim Fügen auf die Unterschale soll die Möglichkeit laserunterstütztes Löten / Schweißen und das Spannungsarmglühen der Kassette bewertet werden.

Die notwendigen Arbeitsschritte sind:

- a. Auslegung des Designs im Hinblick auf eine strömungstechnische, reaktionskinetische und thermomechanische Verbesserungen
- b. Dabei sollen Grundlagenarbeiten berücksichtigt werden
  - i. Integration metallischer Dichtungen in die SOFC-Kassette
  - ii. Entwicklung von Schutz-/Kontaktschichten
- c. Kassettenherstellung
  - i. Prägen & Stanzen der Ober- und Unterschale
  - ii. Abstandshalter (Faltring)
  - iii. Schweißnaht Ober- und Unterschale
  - iv. Einschweißung Substrat in Oberschale
  - v. Fügen auf Unterschale
    1. laserunterstütztes Löten / Schweißen
    2. Kassette spannungsarm glühen

Im Rahmen dieses Projekts wurde sowohl die Anwendung eines keramischen (Sinterzelle) als auch eines metallischen Substrats (plasmagespritzte Zellen) verfolgt. Je nach Substrat sind unterschiedliche Designs notwendig. Aus diesem Grund wurden das CP- und das CS-Design (CP – C-Design für Plasmagespritzte Zelle, CS – C-Design für Sinterzelle) ausgelegt, konstruiert und gefertigt. Bei beiden Designs ist die Integration von metallischen Dichtungen auf Basis von Silberloten (z. B. Ag4Cu) und Chromsperrschichten möglich.

Sämtliche Prozessschritte zur Kassettenherstellung wurden im Hinblick auf eine Serientauglichkeit entwickelt. Der Einsatz eines Abstandhalters (Faltring) ist bei Dichtungen wie Glaslot oder keramischen Kleber notwendig, bei denen eine ständige Krafteinwirkung auf die Dichtungsfläche notwendig ist. Gegenwärtig wird ein isolierendes Fügen bestehend aus einer isolierenden keramischen Schicht und einem Metalllot favorisiert. Bei dieser Methode ist keine permanente Krafteinwirkung notwendig. Daher kann auf den Einsatz des Abstandhalters (Faltrings) verzichtet werden. Neben dem Abstandhalter (Faltring) ist auch der Prozessschritt des Spannungsarmglühens der Kassette nicht notwendig.

## **2.3 Weiterentwicklung Dichtungen, Kontaktierung und Fügechnik**

### **2.3.1 Dichtungen**

Die Themenschwerpunkte in diesem Bereich sind die Optimierung der Haftung der Bipolarplattendichtung unter zyklischer Belastung bei gleichzeitiger Maximierung des elektrischen Widerstandes der Dichtung.

Die notwendigen Arbeitsschritte sind:

- a. Brenngaskanal-Abdichtung
- b. Kathodenraum-Abdichtung
- c. Entwicklung / Bewertung von Dichtungswerkstoffen
- d. Test der Brenngaskanal- und Kathodenraumabdichtung (mit DLR)

Unterschiedliche Dichtungsmaterialien / -systeme wurden zur Brenngaskanal und Kathodenraumabdichtung untersucht. Neben Sickendichtungen, Glimmerdichtungen, Dichtungen durch keramische Kleber oder siebdruckfähige Glaslote wurde im Rahmen einer Doktorarbeit („Entwicklung eines Dichtungskonzepts mit elastischer Komponente für die oxidkeramische Brennstoffzelle (SOFC)“, Florian Wiener) in Zusammenarbeit mit dem Forschungszentrum Jülich der Einsatz eines kompressiblen Dichtungssystems auf Basis von Glimmer betrachtet.

Die Bewertung der Dichtungswerkstoffe favorisiert die Kombination aus metallischem Lot in Verbindung mit einer keramischen Isolationsschicht.

Dichtigkeitstest an der Brenngaskanal- und Kathodenraumabdichtung wurden in den Herstellungsprozess integriert und standardmäßig durchgeführt.

### **2.3.2 Kontaktierung**

Bei der Weiterentwicklung der Kontaktierung steht die Minimierung des elektrischen Widerstandes zwischen Zelle und Interkonnektor (kathodenseitig) und eine Optimierung der Haftung zwischen Kathode und Bipolarplatte im Vordergrund. Daneben kann durch die Integration einer Schutzschicht die Chromabdampfung des Interkonnektorstahls verhindert werden, welche ein möglicher Alterungsmechanismus darstellt.

Die notwendigen Arbeitsschritte sind:

- a. Kontaktschicht
  - i. Ziel: Ausgleich von Fertigungstoleranzen, Vergrößerung der Kontaktfläche
  - ii. Herstellung von Suspension und / oder Paste
  - iii. Integration in Herstellungsprozess
  - iv. Kompatibilität zu umliegenden Komponenten (Schutzschicht / Kathode)  
(Auslagerung, Langzeit-Übergangswiderstände, Analytik  
(Schichtmorphologie, Zusammensetzung))
- b. Schutzschichten nur FZJ (jetzt: mit FZJ)
  - i. Ziel: Dämmung von Chromdämpfen

Die Beschichtung des Interkonnektorstahls kann neben dem Ausgleich von Fertigungstoleranzen und einer Vergrößerung der Kontaktfläche (Kontaktschicht) auch als Chromsperrschicht (Schutzschicht) dienen. Somit können beide Funktionen u. U. durch eine Schicht (Schutz/Kontaktschicht) realisiert werden. Eine andere Möglichkeit sieht das Aufbringen zweier getrennter Schichten (Schutz- und Kontaktschicht) vor. Dabei wird die Funktionsweise der einzelnen Schichten durch deren Wechselwirkung untereinander beeinflusst. In beiden Fällen ist eine getrennte Betrachtung der Entwicklung einer Schutz- bzw. Kontaktschicht nicht zielführend. Aus diesem Grund wurde in einer Kooperation mit dem Forschungszentrum Jülich im Rahmen einer Dissertation neue Kontakt- bzw. Schutzschichten entwickelt („Entwicklung neuer Schutz- und Kontaktschichten für die Hochtemperatur-Brennstoffzelle (SOFC)“, Thomas Kiefer). Dabei wurden Suspensionen und Pasten hergestellt. Darüber hinaus wurden unterschiedliche Herstellungsverfahren vor dem Hintergrund der Integration in den gesamten Herstellprozess betrachtet. Die Kompatibilität zu umliegenden Komponenten wurde anhand eines metall-keramischen Verbundes (Interkonnektor | Schutz-/Kontaktschicht | Kathode) in Auslagerungsversuchen über mehrere hundert Stunden bewertet.

### **2.3.3 Fügetechnik der Kassetten**

Ausgewählte Dichtungs- bzw. Schutz-/Kontaktschichtsysteme sollen in das Gesamtsystem „Stack“ integriert werden. Dabei ist der Fokus auf der Erarbeitung von Formulierungen für Dichtungs- und Kontaktierpaste, die Evaluierung industrieller Auftragstechniken und die Reduzierung der Herstell- und Verarbeitungskosten von Dichtungen und Kontaktpaste.

Neue Schutz-/Kontaktschichten wurden während des Projekts entwickelt. Deshalb standen sie zu Anfang des Projekts nicht zur Verfügung. Sie wurden von der EMPA (Schweiz) bezogen. Die

Kontaktierpaste wurde über einen Dispenser auf den Interkonnektor aufgetragen. Als Dichtungspaste wurde Silberlot der Fa. Innobrazo GmbH (Esslingen) verwendet. Diese wurde über das Siebdruckverfahren aufgetragen. Dieses Verfahren bewährt sich auch im Hinblick auf einen Serieneinsatz.

## ***2.4 Stackdesign - thermomechanischer und strömungstechnischer Auslegung***

Durch den mobilen Betrieb werden die bisherigen Randbedingungen (z. B. Bauraum, Aufheizzeiten) verändert. Daher bedarf es einer Weiterentwicklung des Kassettendesigns. Diese berücksichtigt eine Optimierung der anoden- und kathodenseitigen Strömungsführung. Darüber hinaus soll eine thermomechanische Stabilität des Stacks erhöht werden.

Die notwendigen Arbeitsschritte sind:

- a. Konstruktion
- b. Arbeiten zur Modellierung von Strömungen und Temperaturverteilungen (Durchführung DLR in Zusammenarbeit mit BMW und EK)

Bei dem Stackdesign ist die Gestaltung der Bipolarplatte bzw. der Kassetten-Kassettenkonstruktion maßgeblich. Stackdesigns wurden für die Plasmagespritzte- und die Sinterzelle entworfen. Die Arbeiten zur Modellierung von Strömungen und Temperaturverteilungen wurden von BMW durchgeführt.

## ***2.5 Entwicklung Stackaufbau-Verfahren, Herstellung von Testobjekten***

Weiterentwickelte Zellen, Bipolarplatten, Dichtungen und Kontaktierungen werden beim Stackdesign berücksichtigt. Die systematische Erarbeitung eines industrialisierungsfähigen Verfahrens zur Stackmontage und -fü gung ist Bestandteil dieses Arbeitsabschnittes.

Die notwendigen Arbeitsschritte sind:

- a. Herstellung von Dichtungspasten
- b. Herstellung von Kontaktierungspaste
- c. Kassetten Handhabung

Ein Stackaufbau-Verfahren wurde unter Berücksichtigung der Integration von Dichtungs- und Kontaktierungspasten entwickelt. Die Eignung dieses Verfahrens wurde anhand zahlreicher Testobjekte demonstriert.



## **2.6 Dauerhaltbarkeit**

Die Alterung der Stacks ist mit dem Einsatz neuer Werkstoffe deutlich verbessert. Ein eingehendes Verständnis der Alterungsursachen fehlt allerdings noch immer. Hierzu sollen die Versuche mit gezielter Beeinflussung der Elektrochemie ausgeweitet werden.

Die notwendigen Arbeitsschritte sind:

### **a. Test von Dichtungen und Kontaktierung unter Betriebsbedingungen**

Ein Teststand zum Test von Dichtungen unter Betriebsbedingungen wurde im Rahmen der oben genannten Doktorarbeit („Entwicklung eines Dichtungskonzepts mit elastischer Komponente für die oxidkeramische Brennstoffzelle (SOFC)“, Florian Wiener) entwickelt und befindet sich am Forschungszentrum Jülich. Untersuchungen zeigten, dass die Kontaktierung im Stack von zahlreichen Einflüssen bestimmt wird (Materialverarmung, Wachsen der Oxidschicht etc.). Eine aussagefähige Bewertung der jeweiligen Bewertung kann daher nur im tatsächlichen Stackbetrieb gemacht werden.

## **2.7 Sonstiges**

Im Rahmen des ZeuS II-Projekts lag der Schwerpunkt von ElringKlinger auf der Auslegung und Konstruktion von Bipolarplatten, deren Integration in die Kassette, der Fügetechnik der Kassetten und der Entwicklung eines Verfahrens zum Stackaufbau. Dabei wurde auf Ergebnisse aus dem vorangegangenen Projekt ZeuS I, auf das Jülicher Kassettendesign (G-Design) sowie auf interne Stackdesigns (A- und B-Design) angeknüpft. Darüber hinaus hat ElringKlinger langjährige Erfahrung auf dem Gebiet der Herstellung von Metallzylinderkopfdichtungen. Bei diesen Dichtungen sind umfassende Kenntnisse in der Umform- und Prägevorgänge sowie in der Werkzeugtechnologie erforderlich. Das Know-How, welches hierbei gewonnen wird, konnte vorteilhaft auf die Anfertigung von dünnwandigen Bipolarkassetten nach entsprechenden Modifikationen übertragen werden.

Darüber hinaus wurde auf Schutzrechte aus Tabelle 3 zurückgegriffen und die Fachliteratur aus Tabelle 4 verwendet.

Zusammenarbeit gab es neben den Kooperationspartnern mit der Fa. Adam GmbH (Todtnau), Fa. Conntronic Prozess- und Automatisierungstechnik GmbH (Welden) und der Fa. Innobrazo GmbH (Esslingen).

## 3 Detaillierte Darstellung

### 3.1 Zellherstellung

Die Verwendung von metallischen Substraten bietet im Hinblick auf den Verwertungsplan einige Vorteile. Statt teurem Nickeloxid können kostengünstigere ferritische Stähle als Substrat verwendet werden. Darüber hinaus benötigt der Stackaufbau auf Basis eines metallischen Substrats keine zusätzliche Isolierschicht, wie es bei der Sinterzelle auf keramischer Basis prozessbedingt notwendig ist. Dadurch können zusätzliche Kosten eingespart werden. Neben der Senkung der Kosten kann bei Verwendung eines metallischen Substrats die Redoxstabilität verbessert werden. Das metallische Substrat wird pulvermetallurgisch (z. B. durch Foliengießen) hergestellt. Die geforderte Gasdurchlässigkeit wird durch gezieltes Einstellen der Porosität erreicht. Um das poröse Substrat durch Laserschweißen in die Kassetten-Oberschale einpassen zu können, muss zuvor die Porosität im Bereich der Schweißnaht verringert werden. Daher wurde das Substrat am Rand verpresst, bevor das Substrat in die Oberschale eingeschweißt wurde.

Im Anschluss daran wurde das eingeschweißte metallische Substrat mit der Unterschale kontaktiert. Dies wurde durch Löten und Kondensatorentladungsschweißen erprobt. Bei den Lötversuchen stellte sich heraus, dass das Lot in die offene Porosität des Substrats eindringt und dabei die notwendige Gasdurchlässigkeit verringert. Aus diesem Grund wurde die Kontaktierung stoffschlüssig durch Kondensatorentladungsschweißen realisiert.

Die Machbarkeit eines Stackkonzepts auf Basis eines metallischen Substrats in Verbindung mit einer plasmagespritzten Zelle wurde innerhalb des Projektes nachgewiesen und in Short-Stacks demonstriert. Insgesamt wurden von Anfang 2004 bis Mitte 2005 ca. 900 Kassetten und 2500 einzelne Kassettenkomponenten hergestellt. Jedoch waren die Leistungswerte erheblich geringer als bei dem Konzept mit Sinterzelle basierend auf einem keramischen Substrat. Ein Grund dafür waren Undichtigkeiten im plasmagespritzten Elektrolyten. Da diese kurzfristig nicht verbessert werden konnten, wurde in der Mitte des Projekts (01.07.2005) das Arbeitspaket „Metallisches Substrat“ neu definiert (schriftlich dokumentiert). Die Entwicklung des metallischen Substrats bzw. der VPS-gespritzten Zelle wurde nicht weiterverfolgt. Statt der Integration von metallischen Substraten in das Stackdesign wurde der Schwerpunkt auf die Entwicklung und Integration plasmagespritzter Isolationsschichten gesetzt. Diese Entwicklung wurde von ElringKlinger zusammen mit dem DLR durchgeführt. Zu einer Änderung des Arbeitspaketes führte nicht nur geringe Stackleistung im Fall von VPS-Zellen, sondern auch die Erkenntnis über die Wichtigkeit von einem geeigneten Dichtungs- bzw. Fügekonzept.

## 3.2 Weiterentwicklung Dichtungen, Kontaktierungen und Fügetechnik

### 3.2.1 Dichtungen

Die Motivation war ein Dichtungskonzept bei dem thermisch induzierte Spannungen durch elastische Rückfederung abgebaut werden. Daraus resultieren Vorteile wie ein ausreichender Ausgleich von Fertigungstoleranzen, eine Verbesserung der Elektrodenkontaktierung und das Zulassen von Relativbewegungen, was besonders im Hinblick auf eine Thermozyklisierung vorteilhaft sein kann. Bei den Arbeiten bezüglich der Weiterentwicklung von Dichtungen wurden Untersuchungen des Leckageverhaltens von unterschiedlichen SOFC-Dichtungen in Modellgeometrie und von SOFC-Stacks durchgeführt.

**Tabelle 1: Bewertung der ausgewählter Dichtungen**

	<b>Glaslot</b>	<b>Metalllot</b>	<b>Keramischer Kleber</b>	<b>Glimmerpapier</b>	<b>Kompressible Verbunddichtung</b>
<b>Fügetemperatur</b>	850-950 °C	950-1050 °C	850-1050 °C	RT	RT
<b>Einbauhöhe, [mm]</b>	0,2	0,05	0,05	0,3-0,8	1,25
<b>Leckrate@800°C, 20kPa, [Pal/scm]</b>	$< 2 \cdot 10^{-4}$	$< 2 \cdot 10^{-4}$	$< 2 \cdot 10^{-4}$	$< 5 \cdot 10^{-2}$	$< 5 \cdot 10^{-3}$
<b>Elektrische Isolierung</b>	Ja	Nein (Isolationsschicht notwendig)	Moderat	Ja	Nein (Isolationsschicht notwendig)
<b>Mechanisches Verhalten im Stack</b>	starr/spröde	elastisch/duktile	starr/spröde	Elastisch/duktile	elastisch/duktile
<b>Chemische Wechselwirkung</b>	Moderat	Moderat	Katastrophal	Katastrophal	Moderat

Die Wechselwirkung des Dichtungsmediums Glimmerpapier bzw. keramischen Kleber mit der Bipolarplatte (Crofer22APU) verursachte einen starken Anstieg der Oxidationsrate des Stahls. Dies äußerte sich in einem katastrophalen Versagen des Verbunds. Durch die Entwicklung einer kompressiblen Verbunddichtung gelang es, den Nachteil der starken Wechselwirkung zu verhindern, aber dennoch den Vorteil der elastischen Eigenschaften des Glimmers beizubehalten. Bei Verwendung dieser kompressiblen Verbunddichtung ist der Einsatz einer isolierenden Schicht notwendig. Dies ist ebenfalls bei der Applikation von Metalllot notwendig. Jedoch zeigt Metalllot bezüglich der Abdichtung, des einfacheren Herstellungsprozesses und der Dichtwirkung Vorteile gegenüber der kompressiblen Verbunddichtung. Aus diesem Grund wurde im weiteren Vorgehen die Metalllotdichtung in Verbindung mit einer Isolationsschicht favorisiert.

### 3.2.2 Kontaktierung

Bei der Weiterentwicklung der Kontaktierung liegt der Fokus auf einer Minimierung des elektrischen Widerstandes zwischen Zelle und Interkonnektor (kathodenseitig) und einer Optimierung der Haftung zwischen diesen Komponenten. Daneben kann durch die Integration einer Schutzschicht die Chromabdampfung verhindert werden, welche ein möglicher Alterungsmechanismus darstellt. Prinzipiell kann eine Schutzschicht auch die Funktion der Kontaktschicht übernehmen. Eine andere Möglichkeit sieht das Aufbringen zweier getrennter Schichten (Schutz- und Kontaktschicht) vor. Dabei wird die Funktionsweise der einzelnen Schichten durch deren Wechselwirkung untereinander beeinflusst. In beiden Fällen ist eine getrennte Betrachtung der Entwicklung einer Kontakt- bzw. Schutzschicht nicht zielführend.

Vor dem Hintergrund eines ausreichenden Chromrückhalts ist besonders im Langzeitbetrieb eine hohe chemische Stabilität der Schutz-/Kontaktschicht erforderlich. Daneben muss die Schicht bzw. das Schichtsystem kompatibel zu angrenzenden Zellkomponenten sein. Dies betrifft neben der chemischen Beständigkeit auch einen angepassten thermischen Ausdehnungskoeffizienten. Um die Ohmschen Verluste gering zu halten, ist eine hohe elektrische Leitfähigkeit sicherzustellen. Aufgrund der vielfältigen Aufgaben ist es offensichtlich, dass eine geeignete Funktionsschicht ein Kompromiss darstellt. Als Schutz- bzw. Kontaktschichtwerkstoff haben sich Oxidkeramiken in der Spinell- bzw. Perowskit-Struktur als geeignet erwiesen.

Um eine Vorauswahl potentieller Werkstoffkandidaten zu bekommen, wurden zunächst ausgewählte Zusammensetzungen bezüglich des thermischen Ausdehnungskoeffizienten und der elektrischen Leitfähigkeit charakterisiert. Im Rahmen des Projektes wurde das Oxidsystem Mangan-Kupfer-Eisen zugrunde gelegt. Die Charakterisierung der Werkstoffeigenschaften ergab, dass die meisten Zusammensetzungen im ternären Mn-Cu-Fe-Oxidsystem im Bezug auf andere Zellkomponenten einen angepassten thermischen Ausdehnungskoeffizienten haben. Dieser liegt zwischen  $10$  und  $13 \cdot 10^{-6} \text{K}^{-1}$  (z. B. Interkonnektorstahl, z. B.  $\alpha_{30-800}$  (Crofer22APU) =  $11,9 \cdot 10^{-6} \text{K}^{-1}$  [55]). Während im Bereich um „ $\text{Cu}_{1,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$ “ die stärkste Ausdehnung auftreten ( $\alpha_{30-800}$  ( $\text{Cu}_{1,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$ ) =  $22,3 \cdot 10^{-6} \text{K}^{-1}$ ). In diesem Bereich liegen unvorteilhaft auch mit  $40\text{-}50 \text{ S/cm}$  ( $800 \text{ }^\circ\text{C}$  an Luft) die höchsten elektrischen Leitfähigkeiten innerhalb des ternären Systems Mn-Cu-Fe. Die Werte sinken kontinuierlich durch die Zugabe von Eisen in der Form von  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . Reines  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  zeigt mit  $0,01 \text{ S/cm}$  ( $800 \text{ }^\circ\text{C}$  an Luft) die niedrigste Leitfähigkeit. Im Hinblick auf einen Kompromiss zwischen elektrischer Leitfähigkeit und thermischen Ausdehnungskoeffizienten bietet sich der Bereich „ $\text{CuMn}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_4$ “ für  $x = 0,1\text{-}0,3$  an. Jedoch kristallisiert keine Zusammensetzung im ternären System in einer einphasigen Spinell- oder Perowskit-Struktur, welche aufgrund ihrer

chemischen Stabilität und dem Chromrückhalt bevorzugt werden. Dennoch wurde Crofer22APU mit der nominelle Zusammensetzung mit diesen Zusammensetzungen beschichtet und über mehrere hundert Stunden ausgelagert. Neben den Langzeitversuchen wurden auch unterschiedliche Wärmebehandlungen zwischen 850 und 1050 °C bei Haltezeiten zwischen 1 und 10 h untersucht. Eine geforderte Verdichtung trat ab 950 °C ein. Sowohl in den Langzeitversuchen als auch nach den Wärmebehandlungen wurden an dem beschichteten Substrat EDX-Analysen durchgeführt. Dabei konnte eine Veränderung der chemischen Zusammensetzung der aufgetragenen Schicht festgestellt werden. Nach den Auslagerungen bzw. Wärmebehandlungen stellte sich unabhängig von der Temperatur oder der Haltezeit die nominelle Zusammensetzung „ $\text{Cr}_{0,6}\text{Mn}_{1,5}\text{Fe}_{0,1}\text{Cu}_{0,8}\text{O}_4$ “ ein. Die Abweichung der angegebenen Zusammensetzung liegt im Bereich  $\pm 0,1$  mol. Es ist offensichtlich, dass größere Mengen an Chrom vom Interkonnektorstahl in die aufgetragene Schicht diffundiert sind. Dies kann auf eine geringe chemische Stabilität der aufgetragenen Substanz zurückgeführt werden, welche nach der Beschichtung nicht in einer einphasigen Spinell- oder Perowskit-Struktur vorlag.

### 3.2.3 Fügetechnik der Kassetten

Eine unzureichende Erfüllung der Anforderungen an eine Schutz-/Kontaktschichteigenschaften wird von einer höheren Alterungsrate bzw. einer geringeren Stackleistung begleitet. Jedoch kann eine nicht ausreichend elektrisch isolierende und gasdichte Fügung von Kassetten ein katastrophales Versagen des Stacks bedeuten. Aus diesem Grund wurde der Schwerpunkt dieses Arbeitspakets auf die Entwicklung und Integration von elektrisch isolierendem und gasdichtem Fügen gesetzt. Während beim Fügen der Brennstoffzelle in die Oberschale der Elektrolyt der Zelle als Isolationsschicht dient, muss beim Fügen der einzelnen Kassetten untereinander bzw. beim Fügen der Unterschale mit dem Zusatzblech z. B. beim CSZ-Design (siehe Abschnitt 3.4) eine ausreichend hohe elektrische Isolation gewährleistet sein. Im Laufe des Projektes zeigte sich die Kombination einer keramischen Isolationsschicht in Verbindung mit einem metallischen Lot im Hinblick auf die geforderten Verbundeigenschaften (hoher elektrischer Widerstand, niedrige Leckage, Thermozyklrierbarkeit etc.) und einer möglichen Industrialisierung bei der Verlötung zwischen Zusatzblech und Oberschale als vorteilhaft heraus. Die keramische Isolationsschicht (Al-Mg-Spinell, Schichtdicke ca. 40  $\mu\text{m}$ ) wurde über Plasmaspritzen (VPS-Verfahren) aufgetragen. Um ein Eindringen des Ag-CuO-Lots in die Al-Mg-Spinell-Schicht zu verhindern, wurde zwischen das Metalllot und die keramische Isolationsschicht eine zusätzliche Cermet-Schicht (Al-Mg-Spinell + Ti, Schichtdicke ca. 20  $\mu\text{m}$ ) mittels VPS-Verfahren aufgebracht. Die Beschichtung der keramischen

Isolations- und der Cermet-Schicht wurde vom DLR durchgeführt (Änderung des Arbeitspaketes „Metallisches Substrat“, 01.07.2005).

Bei der Wahl der Lotmischung besteht ein Zielkonflikt zwischen Isolationswirkung und Dichtigkeit des Verbunds. Daher wurden verschiedene Mischungen der Lotbestandteile Ag, Cu, Ti untersucht und an die keramische Schicht angepasst.

Untersuchungen zeigen, dass eine optimale Dichtigkeit der Fügung bei einem Benetzungswinkel zwischen 25-35° erreicht wird. Ein Kompromiss zwischen hohem elektrischem Widerstand und einer dichten Fügung ist die Zusammensetzung Ag-4CuO. Diese Zusammensetzung wurde für das weitere Vorgehen verwendet.

Eine Optimierung des Lötprozesses sah eine Variation der Anpresskraft und der Fügetemperatur vor. Dabei beträgt die optimale Flächenlast ca. 6 N/cm<sup>2</sup> (22,5 kg auf eine Fügefläche von ca. 3800 mm<sup>2</sup>). Bei dem Temperaturprofil wurde das Ausbrennen des Lösungsmittels und des Binders berücksichtigt. Eine Verweilzeit der Temperatur knapp unterhalb des Schmelzpunktes des Lotes berücksichtigt die Trägheit des Ofens bzw. der darin befindlichen Massen und sichert eine homogenere Temperaturverteilung innerhalb des Lotes.

### **3.3 Weiterentwicklung der Bipolarplatte / Stackdesign**

Da die Weiterentwicklung der Bipolarplatte unmittelbar in das Stackdesign eingeht, wird im folgenden Abschnitt die Bipolarplatte und die jeweiligen Stackdesigns zusammen betrachtet. Die unterschiedlichen Bipolarplatten sind im Anhang zu finden. Abbildung 1 zeigt einen Überblick über die wesentlichen Entwicklungsstufen. Daneben gab es einige Modifikationen wie z. B. das CPL-Design. Das CSZ-Design resultierte aus den Erkenntnissen im ZeuS II-Projekt. Dieses Konzept entstand außerhalb des Projektes. Jedoch wurde das CSZ-Design für das weitere Vorgehen von den Projektpartnern bevorzugt. Aufgrund der Aufbauabfolge ist beim CSZ-Stackdesign im Gegensatz zu den anderen Konzepten (CP, CS) kein Distanzhalter bzw. -rahmen notwendig. Dieser Abstandshalter ist bei Konstruktionen bzw. Dichtungssystemen (z. B. Glimmerdichtungen) notwendig, die eine hohe mechanische Last auf der Druckfläche benötigen. Der Distanzrahmen verhindert ein Verformen (Kriechen) der Welle bei hohen Temperaturen und sichert eine ausreichende Gasöffnung in den jeweiligen Ebenen.

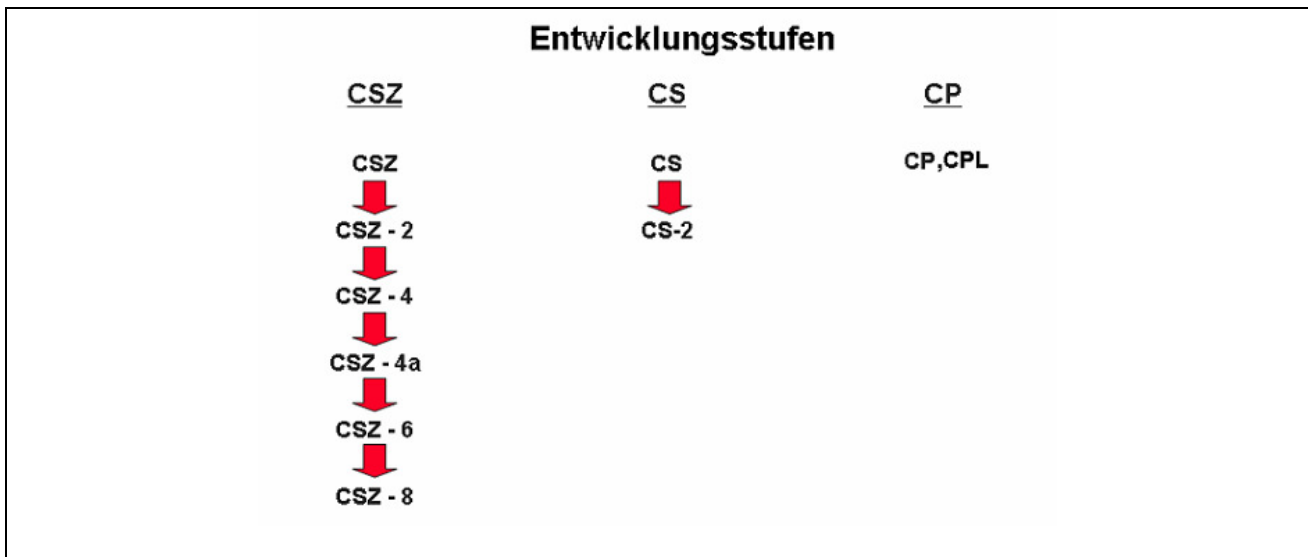


Abbildung 1: Entwicklungsstufen der Stackdesigns innerhalb des Projektzeitraums

### 3.3.1 CP-Design

Abbildung 2 zeigt einen schematischen Aufbau des CP-Konzepts. Ein wesentlicher konstruktiver Unterschied dieses Designs ist das poröse metallische Substrat. Die poröse Mikrostruktur ist gasdurchlässig und sichert eine ausreichende Gasversorgung der darüberliegenden Brennstoffzelle. Das poröse Substrat wird am Rand verpresst. Dies ist notwendig, damit das Substrat in einem weiteren Schritt in die Oberschale eingeschweißt werden kann. Anschließend werden die Distanzrahmen (dreiteilig) zusammenschweißt. Durch die Dreiteiligkeit kann eine Gasführung/-verteilung im Bereich der Luft- und Brenngaseinlässe sichergestellt werden. Die Distanzrahmen werden in die Unterschale eingelegt. Während die Unter- und Oberschale in der Außenkontur und im Bereich der Gaskanäle durch Laserschweißen verbunden werden kann, kann die Kontaktierung zwischen Welle (Unterschale) und metallischem Substrat (Oberschale) durch Löten und Kondensatorentladungsschweißen erfolgen. Versuche zeigten, dass bei der Verwendung von Lot eine Infiltration der porösen Mikrostruktur des Substrats auftritt. Dies hatte eine schlechtere Gasdurchlässigkeit zur Folge. Erfolgversprechender erwies sich die Kontaktierung mittels Kondensatorentladungsschweißen, was im Folgenden priorisiert wurde. Nachdem dem Verbinden der Unter- mit der Oberschale, wird auf das metallische Substrat eine Anode, ein Elektrolyt und eine Kathode durch einen VPS-Prozess aufgetragen, wobei der elektronisch isolierende Elektrolyt im Gegensatz zu den Elektroden auf die vollständige Fläche (Substrat und Oberschale) aufgespritzt wird. Dadurch entfällt das Beschichten einer zusätzlichen Isolationsschicht. Die beschichtete Kassette kann mit weiteren Kassetten zu einem Stack gefügt werden (z. B. Glaslot, Metalllot). Zur Verbesserung der elektrischen Kontaktierung kann ein Gestrick (z. B. Crofer22APU) verwendet werden.



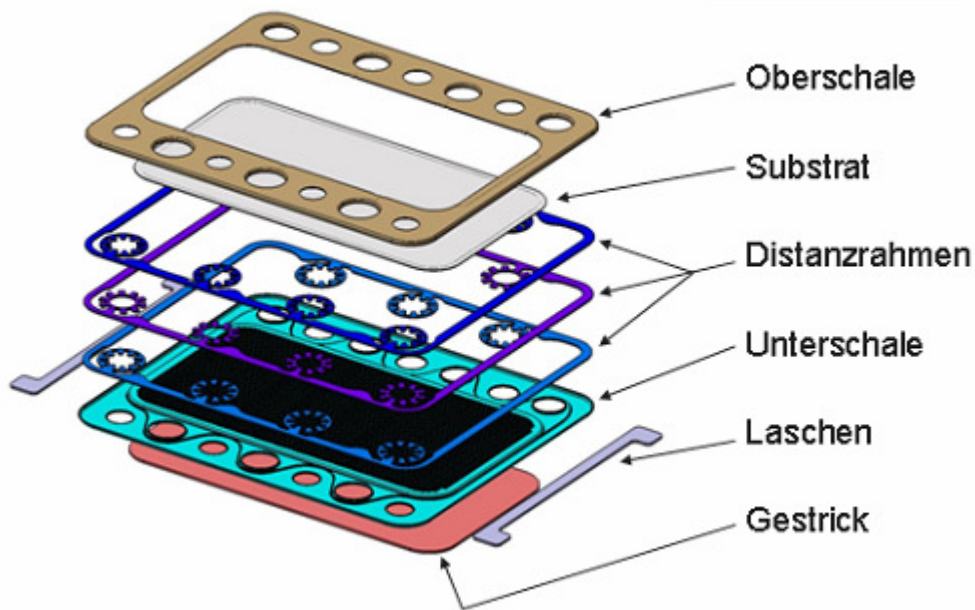


Abbildung 2: Schematischer Aufbau des CP-Designs

Abbildung 3 zeigt die notwendigen Arbeitsschritte zur Herstellung der CP- Kasette. Ein Nachteil dieses Konzepts ist die Qualitätssicherung des Stacks. Unerwünschte Kurzschlüsse und Leckagen zwischen den Ebenen können nur nach dem Fügen des kompletten Stacks nachgewiesen werden. Jedoch können in diesem Zustand keine Verbesserungen mehr vorgenommen werden.

Oberschale	Substrat	Distanzrahmen	Unterschale	Laschen
<ul style="list-style-type: none"> <li>Laserschneiden</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>Verdichten Rand</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>Laserschneiden Einzelteile</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>Laserschneiden</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>Laserschneiden</li> </ul>
<ul style="list-style-type: none"> <li>Abwicklung</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>Stanzen Außenkontur</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>Laser- Punktschweißen</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>Ziehen Schiebeseite / Kröpfen Lotfläche</li> </ul>	
<ul style="list-style-type: none"> <li>Hochstellen</li> <li>Umlegen Stege</li> <li>Pressen</li> </ul>			<ul style="list-style-type: none"> <li>Ziehen Welle</li> </ul>	
				

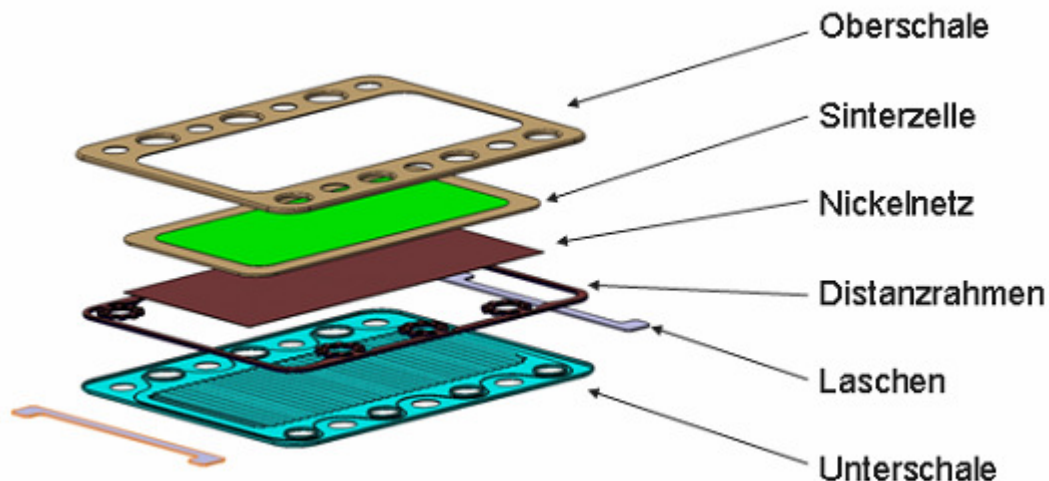
Abbildung 3: Herstellungsschritte der Blechkomponenten im CP-Design



Mit dem CP-Design wurden Short-Stacks aufgebaut und am DLR betrieben. Jedoch konnten bei Stacktests nur geringe Leistungswerte erzielt werden. Aus diesem Grund wurde die Entwicklung metallischer Substrate und folglich dem CP-Design nicht mehr weiterverfolgt.

### 3.3.2 CS-Design

Abbildung 4 zeigt den schematischen Aufbau des CS-Designs. Bei diesem Konzept wird die Sinterzelle (keramisches Substrat) in die Oberschale eingelötet. Dabei kann Metall- oder Glaslot verwendet werden. Die elektrische Isolation wird durch den Elektrolyten gewährleistet. Anschließend wird die Ober- und Unterschale durch Laserschweißen verbunden. In diesem Verbund befindet sich neben dem Distanzhalter anodenseitig ein Nickelnetz. Dadurch wird der Kontaktwiderstand gesenkt und die Stackleistung erhöht. Mehrere Kassetten können durch Glaslot zu einem Stack gefügt werden. Dabei ist sichert das Glaslot neben der Dichtigkeit auch die notwendige elektrische Isolation, die zwischen den Ebenen gewährleistet sein muss. Abbildung 5 zeigt die notwendigen Arbeitsschritte zur Herstellung der CS- Kasette. Wie auch schon beim vorangegangenen CP-Design ist bei diesem Konzept die Qualitätssicherung des Stacks ein wesentlicher Nachteil, da unerwünschte Kurzschlüsse und Leckagen zwischen den Ebenen nur nach dem Fügen des kompletten Stacks nachgewiesen werden. Jedoch können in diesem Zustand keine Verbesserungen mehr vorgenommen werden.



**Abbildung 4: Schematischer Aufbau des CS-Designs (mehrlagiger Distanzrahmen ist in dieser schematischen Darstellung als ein Distanzrahmen zusammengefasst)**

Oberschale	Distanzrahmen	Unterschale	Laschen	Nickelnetz
<ul style="list-style-type: none"> <li>Laserschneiden</li> <li>Ziehen Schiebesitze</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>Laserschneiden Einzelteile</li> <li>Laser-Punktschweißen</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>Laserschneiden</li> <li>Ziehen Schiebesitze / Kröpfen Lotfläche</li> <li>Vorziehen Welle</li> <li>Fertigziehen Welle</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>Laserschneiden</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>Zuschneiden</li> </ul>
				

Abbildung 5: Herstellungsschritte der Blechkomponenten im CS-Design

Eine Modifikation des CS- ist das CS2-Design. Durch diese Veränderung wird die Schweißarbeit vereinfacht und die Dichtfläche vergrößert. Darüber hinaus wird durch das Absenken der Oberschalendicke (0,3 statt 0,5 mm) ein Gewichtsersparnis und damit verbunden eine Reduzierung der thermischen Masse erzielt. Durch diese Modifikation ist sowohl das Assemblieren als Kasette als auch als „Sandwich“ (Sandwichaufbau) möglich.

### 3.3.3 CSZ-Design

Abbildung 6 zeigt den schematischen Aufbau des CSZ-Designs. Bei diesem Konzept wird wie auch beim CS-Design die Sinterzelle (keramisches Substrat) in die Oberschale eingelötet. Da dieses Konzept unter dem Gesichtspunkt der Qualitätssicherung (Möglichkeit der Leckage- und Kurzschlussprüfung nach jeder Ebene) und der Herstellung entscheidende Vorteile gegenüber den CP- und CS-Designs hat, wurde dieses Konzept im Laufe des Projektes ständig weiterentwickelt. Die Herstellungsschritte für dieses Design wurden im Hinblick auf eine mögliche Serientauglichkeit entwickelt und werden im folgenden Abschnitt (siehe Abschnitt 3.4) ausführlich dargestellt.

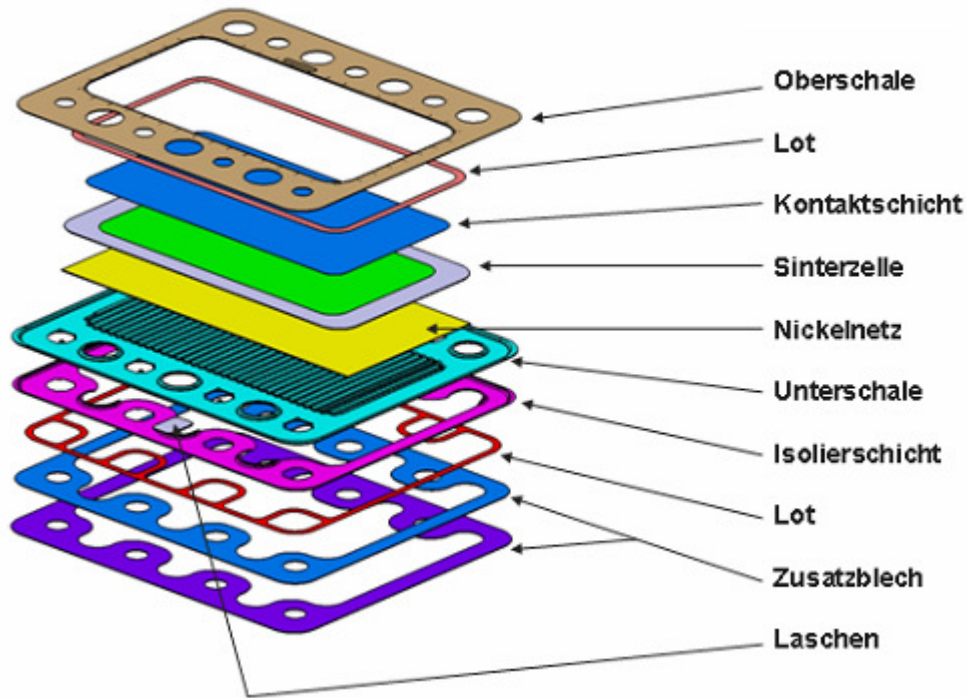


Abbildung 6: Schematischer Aufbau des CSZ-Designs

Wie Abbildung 1 zeigt, wurde dieses Design bezüglich der Serientauglichkeit kontinuierlich weiterentwickelt.

Tabelle 2 gibt einen Überblick die Anzahl der hergestellten Teile in den verschiedenen Stackdesigns. Ab 2006 konnten intern selbständig Stacks aufgebaut werden.

Tabelle 2: Überblick über die Herstellung, ab 2006 konnte der Stackaufbau ElringKlinger intern durchgeführt werden

	CP/CPL		CS/CS2		CSZ	
	Teile	Teile für komplette Kassetten	Teile	Teile für komplette Kassetten	Teile	Repeating Units
<b>2004</b>	1440	180	20	42	641	-
<b>2005</b>	1093	717	141	731	2577	50
<b>2006</b>	-	-	1618	-	3252	126

### 3.4 Entwicklung Stackaufbau-Verfahren, Herstellung von Testobjekten

Beim CP- und CS-Design werden Kassetten (Einheiten), bestehend auf Unterschale, Brennstoffzelle und Oberschale, durch Lotverbindungen zu Stacks gefügt. Bei diesen Konzepten können die einzelnen Kassetten auf Dichtigkeit und elektrischer Isolation geprüft werden. Wenn jedoch Fehler beim Fügen auftreten (Leckage, Kurzschluss), ist damit ein Versagen des gesamten Stacks verbunden. Ein wesentlicher Vorteil beim CSZ-Design ist das Prüfen von Dichtigkeit und elektrischer Isolation nach jeder Ebene. Diese Prüfverfahren sind in die Prozesskette integriert. Wenn beim Assemblieren Fehler auftreten, können Gegenmaßnahmen ergriffen werden (z. B. Entfernen der fehlerhaften Ebene). Durch dieses Verfahren können Stacks mit reproduzierbaren Leistungen hergestellt werden. Aufgrund der Reproduzierbarkeit und der Möglichkeit der Integration von Qualitätssicherungen wurde das CSZ-Design für den weiteren Verlauf des Projektes favorisiert. An diesem Konzept wurde ein Stackaufbau-Verfahren entwickelt, das für eine mögliche Großserie geeignet ist.

Abbildung 7 gibt einen Überblick über die Komponenten des CSZ-Designs. Abbildung 8-18 beschreiben schematisch die einzelnen Prozessschritte.

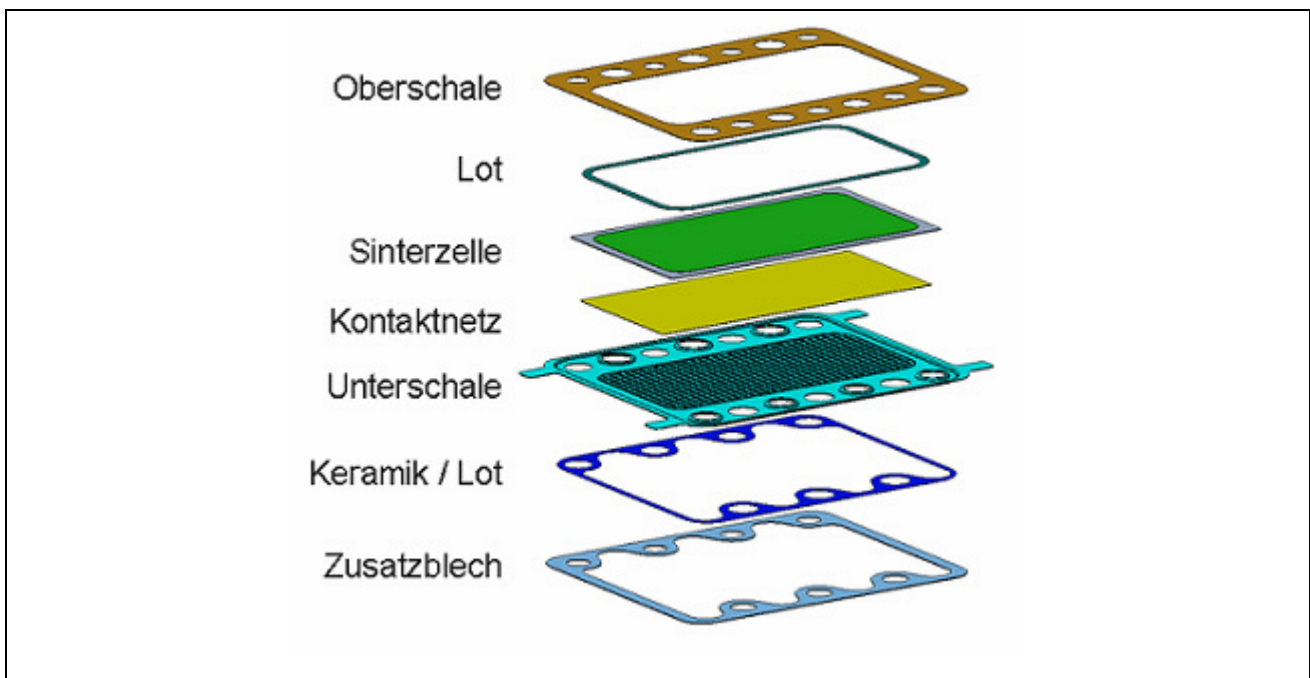
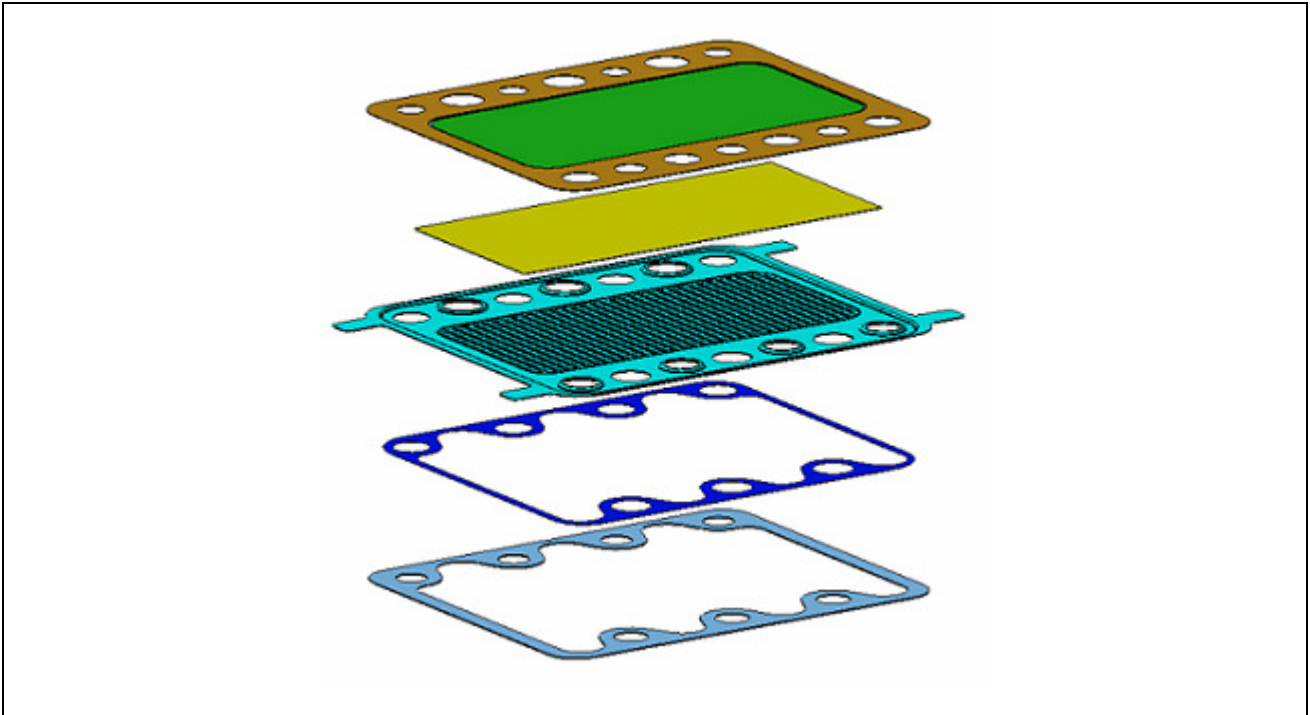


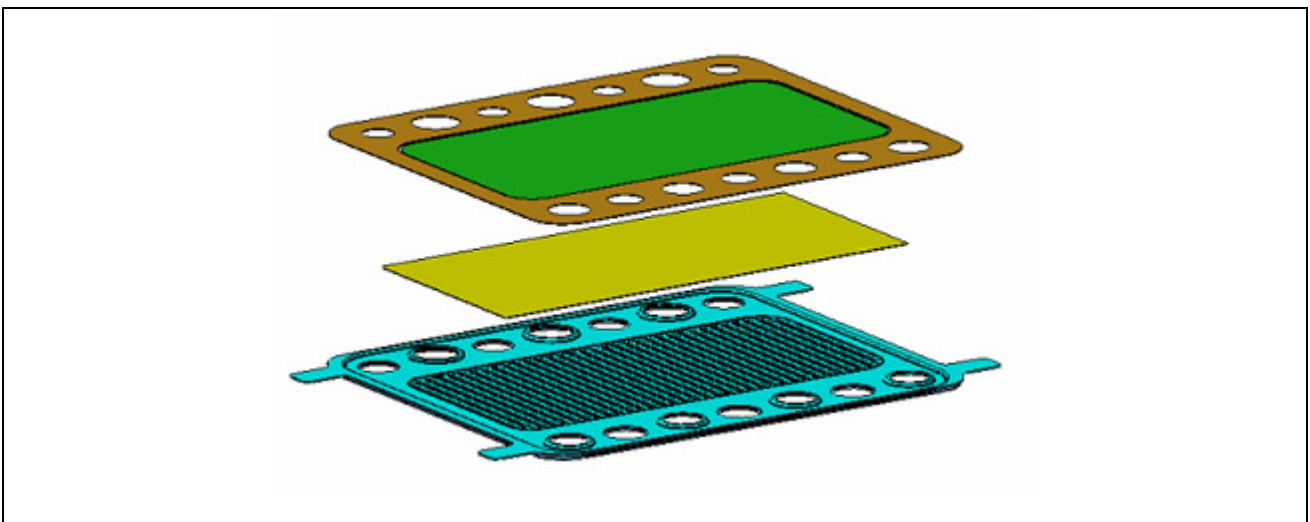
Abbildung 7: Überblick über die Komponenten des CSZ-Designs

Im ersten Prozessschritt wird die Sinterzelle in die Oberschale eingelötet (siehe Abbildung 8). Dabei wird ein Silber/Kupferoxidlot verwendet.



**Abbildung 8: Erster Prozessschritt: Einlöten der Brennstoffzelle in die Oberschale (Lot: Metall/Kupferoxid)**

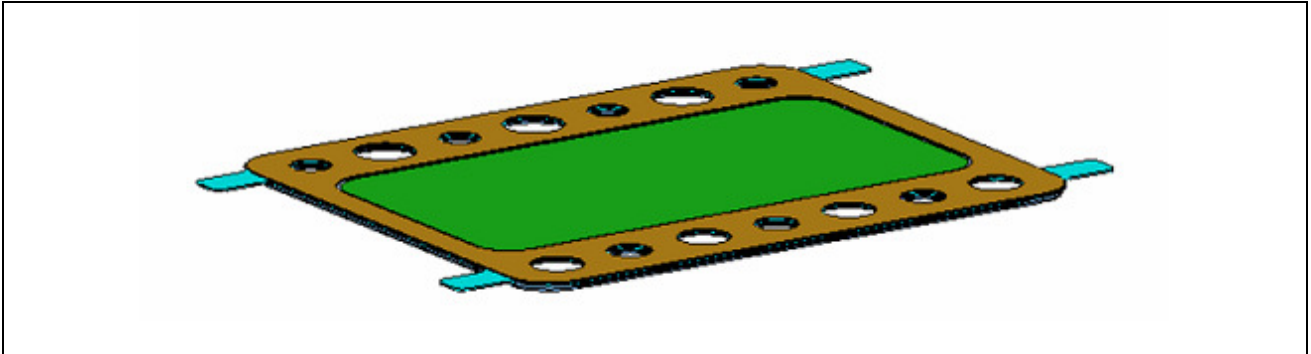
Im gleichen Lötvorgang kann auch die Unterschale mit dem Zusatzblech verbunden werden (siehe Abbildung 9). Vor dem Lötprozess wird durch das VPS-Verfahren eine elektrisch isolierende Al-Mg-Spinell-Schicht auf die Fügefläche aufgetragen.



**Abbildung 9: Zweiter Prozessschritt: Isolierendes Verfügen der Unterschale mit dem Zusatzblech (Isolationsschicht: Al-Mg-Spinell, Lot: Silber/Kupferoxid)**

Die Unter- und Oberschale werden durch Laserschweißen miteinander gasdicht verbunden (siehe Abbildung 10). Um den elektrischen Kontakt zwischen Anode und Interkonnektor zu sichern, wird ein Nickelnetz eingelegt bzw. an die Unterschale durch Laser-Punktschweißen fixiert. An die

Rückseite der Oberschale kann die kathodenseitige Schutz-/Kontaktschicht durch nasschemische Routinen aufgetragen werden.



**Abbildung 10: Dritter Prozessschritt: Verschweißen der Ober- und Unterschale; um den elektrischen Kontakt zwischen Anode und Interkonnektor zu sichern, wird ein Nickelnetz eingelegt bzw. an die Unterschale angeschweißt**

Auf den Aufbau in Abbildung 10 kann sandwichartig der gesamte Stack assembliert werden. Nach jedem Anbringen einer Zelleinheit wird der Stack auf Dichtigkeit und elektrischer Isolation überprüft.



## 4 Stellungnahme

### 4.1 Kostenverteilung

1.1 Position	Gesamtvorkalkulation (€)	Gesamtnachkalkulation (€)*
0813 Material	24.000,00	98.279,56
0823 FE-Fremdleistungen	1.200.000,00	1.200.000,00
0837 Personalkosten	704.000,00	905.955,00
0838 Reisekosten	22.650,00	13.106,00
0847 Abschreibungen auf vorhaben-spezifische Anlagen	0,00	0,00
0848 Abschreibungen auf sonstige genutzte Anlagen des FE-Bereichs	0,00	0,00
0850 sonstige unmittelbare Vorhabenkosten	300.300,00	370.826,52
<b>0855 Summe unmittelbare Vorhabenkosten (Pos. 0813 – 0850)</b>	<b>2.250.950,00</b>	<b>2.588.167,08</b>
0856 Kosten innerbetrieblicher Leistungen	0,00	0,00
0860 Verwaltungskosten (6,13 %)	137.984,00	158.654,64
<b>0881 gesamte Selbstkosten des Vorhabens (Summe Pos. 0855 – 0860)</b>	<b>2.388.934,00</b>	<b>2.746.821,72</b>

### 4.2 Verwendung/Nutzen der Ergebnisse

Im Rahmen des ZeuS II-Projekts wurden wichtige Erfahrungen bezüglich des Stackdesign und dessen großserientaugliche Herstellung und dem Einführen von Qualitätsstandards gemacht. Am Ende des Projekts steht ein Konzept mit dem reproduzierbar Stacks aufgebaut werden können. Durch diese gewonnene Erkenntnis wurde bezüglich der Stack-Fertigung ein Stand der Technik definiert auf den in weiteren Projekten aufgebaut werden kann.

### 4.3 Fortschritte auf dem Gebiet an anderen Stellen

Nennenswerte Fortschritte auf dem Gebiet des Stackaufbaus bzw. Stackaufbau-Verfahrens sind während dem Projekt nicht öffentlich bekannt geworden. Im Bereich Dichtungen und

Schutz-/Kontaktschichtentwicklung gab es während dem Projektverlaufs zahlreiche Veröffentlichungen und Aktivitäten. Hierbei wird besonders auf Arbeiten des Pacific National Northwest Laboratory (PNNL) verwiesen.

#### **4.4 Veröffentlichungen**

Veröffentlichungen sind in den oben genannten Arbeitspaketen nicht angeplant bzw. wurden nicht gemacht.



## 5 Anhang

**Tabelle 3: Schutzrechte von ElringKlinger**

Patentnummer	Titel
P 100 44 703	„Brennstoffzelleneinheit, Brennstoffzellenblockverbund und Verfahren zum Herstellen eines Brennstoffzellenblockverbunds“
P 101 25 776	„Dichtung“
P 101 35 334	„Brennstoffzelleneinheit und Brennstoffzellenblockverbund“
P 101 40 620	„Verfahren zum Herstellen eines Substrats für eine Elektrode einer Brennstoffzelleneinheit und nach dem Verfahren hergestelltes Substrat“
P 102 10 293	„Brennstoffzellenblockverbund und Verfahren zum Herstellen eines Brennstoffzellenblockverbunds“
P 102 10 697	„Verfahren zum Herstellen einer Deckschicht auf einem Substrat für eine Kathoden-Elektrolyt-Anoden-Einheit sowie eine Einheit aus Substrat und Deckschicht“
P 103 17 388	„Brennstoffzelle und/oder Elektrolyseur sowie Verfahren zu deren/dessen Herstellung“
P 103 30 478	„Brennstoffzelleneinheit und Verfahren zum Herstellen einer Brennstoffzelleneinheit“
P 103 02 122	„Dichtungsaufbau für eine Brennstoffzelle bzw. einen Elektrolyseur sowie Verfahren zu dessen Herstellung und Brennstoffzelle bzw. Elektrolyseur aufweisend den Dichtungsaufbau“
P 103 58 458	„Bauelement einer Brennstoffzelleneinheit“
P 103 58 457	„Distanzhalterelement für einen Brennstoffzellenstapel und Brennstoffzelleneinheit mit einem solchen Distanzhalterelement“
P 102 06 863	„Hochtemperaturfestes Klebemittel“

**Tabelle 4: Teil der verwendeten Literatur**

[1]	Vielstich, W., <i>Handbook of Fuel Cells</i> , ed. W. Vielstich, A. Lamm, H.A. Gasteiger. Vol. 1, Fundamentals and Survey of Systems. 2003.
[2]	Ledjeff, K., <i>Brennstoffzellen-Entwicklung, Technologie, Anwendung</i> . 1995.
[3]	Krumdick S., S. Page., Simon Round, <i>Solid Oxide Fuel Cell Architecture And System Design for Secure Power on An Unstable Grid</i> . Journal of Power Sources, 2004. <b>125</b> : p. 189-198.
[4]	Nguyen, Q.M., T. Takahashi und N.Q. Minh, <i>Science And Technology of Ceramic Fuel Cells</i> . 1995, Amsterdam.
[5]	Lang, M., et al. <i>Characterisation of Plasma Sprayed Thin Film SOFC for Reduced Operating Temperatures</i> . in <i>4th European Solid Oxide Fuel Cell Forum</i> . 2000. Luzern.
[6]	Yokokawa, H., et al., <i>Thermodynamic Analysis of Reaction Profiles Between LaMO<sub>3</sub> (M=Ni, Co, Mn) And ZrO<sub>2</sub></i> . Journal of Electrochemical Society, 1991. <b>138</b> (9): p. 2719-2727.
[7]	Taniguchi, S., et al., <i>Degradation Phenomena in The Cathode of A Solid Oxide Fuel Cell With An Alloy Separator</i> . Journal of Power Sources, 1995. <b>55</b> : p. 73-79.
[8]	Hilpert, K., W.J. Quadackers, and L. Singheiser, <i>Interconnects</i> , in <i>Handbook of Fuel Cells - Fundamentals, Technology And Applications</i> , ed. W. Vielstich, A. Lamm, H.A. Gasteiger. 2003, John Wiley & Sons, Ltd.: Chichester. p. 1037-1054.
[9]	Kofstad, P., <i>High Temperature Corrosion</i> . 1988, London und New York: Elsevier Applied Science.
[10]	Kofstad, P. <i>On High Temperature Corrosion in SOFCs</i> . in <i>17th Riso International Symposium on Materials Science: High Temperature Electrochemistry Ceramics And Metals</i> . 1996. Riso National Laboratory,

	Roskilde, Denmark.
[11]	Anderson, H.U. und F. Tietz, <i>Interconnects</i> , in <i>High Temperature Solid Oxide Fuel Cell - Fundamentals, Design And Application</i> , S.C. Singhal and K. Kendall, Editors. 2003. p. 173-195.
[12]	Pirón-Abellán, J., et al., <i>Ferritic Steel Interconnect for Reduced Temperature SOFC</i> . Electrochemical Society Proceedings, 2001. <b>16</b> : p. 811-819.
[13]	Quadackers, W.J., et al. <i>Suitability of Ferritic Steels for Application As Construction Materials for SOFC Interconnects</i> . in <i>4th European SOFC Forum</i> . 2000. Oberrohrdorf, Schweiz.
[14]	Das, D., et al. <i>Chromium Evaporation from SOFC Interconnector Alloys And Degradation Process By Chromium Transport</i> . in <i>First European Solid Oxid Fuel Cell Forum</i> . 1994. Oberrohrdorf, Schweiz.
[15]	Huczkowski, P., et al., <i>Oxidation Induced Lifetime Limits of Chromia Forming Ferritic Interconnector Steels</i> . Materials And Corrosion, 2004. <b>55</b> (11): p. 30-34.
[16]	Gindorf, C., et al., <i>Chromium Vaporization from Metallic Interconnect And Retention by Perovskite Layers</i> . Electrochemical Society Proceedings, 1999. <b>99-19</b> : p. 774-782.
[17]	Jiang, S.P., et al., <i>Deposition of Chromium Species at Sr-Doped LaMnO<sub>3</sub> Electrodes in Solid Oxide Fuel Cells</i> . Journal of The Electrochemical Society, 2000. <b>147</b> (11): p. 4013-4022.
[18]	Jiang, S.P., et al., <i>An Electrochemical Method to Assess The Chromium Volatility of Chromia-Forming Metallic Interconnect for SOFC</i> . Journal of The Electrochemical Society, 2006. <b>153</b> (11): p. A2120-A2125.
[19]	Schmidt, H., B. Brückner und K. Fischer, <i>Interfacial Functional Layers Between The Metallic Bipolar Plate And The Ceramic Electrodes in The High Temperature Solid Oxide Fuel Cell</i> . Electrochemical Society Proceedings, 1995. <b>PV95-1</b> : p. 869-878.
[20]	Hou, P.Y., K. Huang und W.T. Bakker, <i>Promises And Problems With Metallic Interconnects for Reduced Temperature Solid Oxide Fuel Cells</i> . Electrochemical Society Proceedings, 1999. <b>19</b> : p. 737-748.
[21]	Holm, R., <i>Electric Contacts</i> . 1981, New York: Springer Verlag.
[22]	Koch, S. und P.V. Hendriksen, <i>Contact Resistance at Ceramic Interfaces And Its Dependence on Mechanical Load</i> . Solid State Ionics, 2004. <b>168</b> : p. 1-11.
[23]	Vinaricky, E., <i>Elektrische Kontakte, Werkstoffe und Anwendungen</i> . 2002, Berlin und Heidelberg: Springer Verlag.
[24]	Bargel, H.-J. und G. Schulz, <i>Werkstoffkunde</i> . 2000, Heidelberg: Springer Verlag.
[25]	Changjing, F., et al., <i>Effects of Protective Coating Prepared by Atmospheric Plasma Spraying on Planar SOFC Interconnect</i> . Rare Metal Materials And Engineering, 2006. <b>35</b> (7): p. 1117-1120.
[26]	Li, C.-X., et al., <i>Characterization of The Microstructure And Electrical Conductivity of Plasma-Sprayed La<sub>0.5</sub>Sr<sub>0.5</sub>CoO<sub>3</sub> Coating</i> . Materials Transactions, 2006. <b>47</b> (7): p. 1654-1657.
[27]	Quadackers, W.J., et al., <i>Compatibility of Perovskite Contact Layers Between Cathode And Metallic Interconnector Plates of SOFCs</i> . Solid State Ionics, 1996. <b>91</b> : p. 55-67.
[28]	Takenoiri, S., N. Kadokawa und K. Koseki, <i>Development of Metallic Substrate Supported Planar Solid Oxide Fuel Cells Fabricated by Atmospheric Plasma Spraying</i> . Journal of Thermal Spraying Technology, 2000. <b>9</b> (3): p. 360-363.
[29]	Franco, T., et al. <i>Diffusion And Protecting Barrier Layers in A Substrate-Supported SOFC Concept</i> . in <i>7th European Solid Oxide Fuel Cell Forum</i> . 2006. Luzern.
[30]	Gindorf, C., L. Singheiser und K. Hilpert, <i>Chromium Vaporisation from Fe,Cr Base Alloys Used As Interconnect in Fuel Cells</i> . Steel Research, 2001. <b>72</b> (11+12): p. 528-533.
[31]	Gindorf, C., L. Singheiser und K. Hilpert. <i>Chromium Vaporization from Metallic Interconnect And Retention By Perovskite Layers</i> . in <i>Solid Oxide Fuel Cell (SOFC VI)</i> . 1999: Electrochemical Society Proceedings.
[32]	Schiller, G., R. Henne und R. Ruckdäschel, <i>Vacuum Plasma Sprayed Protective Layers for Solid Oxide Fuel Cell Application</i> . Journal of Advanced Materials, 1999. <b>32</b> (1): p. 3-8.
[33]	Urbanek, J., et al., <i>Reduction of The Chromium Vaporization from The Metallic Interconnect By Perovskite Coatings</i> . 2nd European Solid Oxide Fuel Cell Forum, 1996: p. 503-512

[34]	Yang, Z., et al., <i>Evaluation of Perovskite Overlay Coatings on Ferritic Stainless Steels for SOFC Interconnect Applications</i> . Journal of The Electrochemical Society, 2006. <b>153</b> (10): p. A1852-A1858.
[35]	Burriel, M., et al., <i>Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> Protective Coatings Prepared By Pulsed Injection Metal Organic Chemical Vapour Deposition</i> . Thin Solid Films, 2005. <b>473</b> : p. 98-103.
[36]	Collins, C., et al., <i>Chromium Volatility of Coated And Uncoated Steel Interconnects for SOFCs</i> . Surface & Coatings Technology, 2006. <b>201</b> : p. 4467-4470.
[37]	Gorokhovskiy, V.I., et al., <i>Deposition And Evaluation of Protective PVD Coatings on Ferritic Stainless Steel SOFC Interconnects</i> . Journal of Electrochemical Society, 2006. <b>153</b> (10): p. A1886-A1893.
[38]	Bertoldi, M., et al. <i>Coatings for Ferritic Steels: How to Prevent Cr-Evaporation And Maintain A Low Contact Resistance</i> . in <i>7th European Fuel Cell Forum</i> . 2006. Luzern.
[39]	Zahid, M., et al. <i>Reactive Coatings Against Chromium Evaporation in Solid Oxide Fuel Cells</i> . in <i>6th European Fuel Cell Forum</i> . 2004. Luzern.
[40]	Chen, Y., et al., <i>Protective Coating on Stainless Steel Interconnect for SOFC: Oxidation Kinetics And Electrical Properties</i> . Solid State Ionics, 2005. <b>176</b> : p. 425-433.
[41]	Yang, Z., et al., <i>Electrical Contacts Between Cathodes And Metallic Interconnects in Solid Oxide Fuel Cells</i> . Journal of Power Sources, 2006. <b>155</b> : p. 246-252.
[42]	Yang, Z., G. Xia und J.W. Stevenson, <i>Mn<sub>1,5</sub>Co<sub>1,5</sub>O<sub>4</sub> Spinel Protection Layers on Ferritic Stainless Steels for SOFC Interconnect Applications</i> . Electrochemical and Solid-State Letters, 2005. <b>8</b> (3): p. A168-A170.
[44]	Basu, R.N., N. Knott und A. Petric, <i>Development of A CuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> Interconnect Coating</i> . Electrochemical Society Proceedings, 2005. <b>07</b> : p. 1859-1865.
[45]	Chen, L., et al., <i>Clad Metals, Roll Bonding And Their Applications for SOFC Interconnects</i> . Journal of Power Sources, 2005. <b>152</b> : p. 40-45.
[46]	Pechini, M.P., <i>Method of Preparing Lead And Alkaline Earth Titanates And Niobates And Coating Method Using The Same To Form A Capacitor</i> . 1967, United States Patent Office: U.S.A.
[47]	Vardelle, A., et al., <i>Measurements of The Plasma And Condensed Particles Parameters in A DC Plasma Jet</i> . IEEE Transactions on Plasma Science, 1980. <b>PS-8</b> : p. 417-424.
[48]	Zierhut, J., <i>Entwicklung von Diagnostikverfahren zur Optimierung von Plasmaspritzsystemen</i> , in <i>Universität der Bundeswehr München</i> . 2000.
[49]	Barbazat, G., J. Zierhut und K.D. Landes. <i>Triplex - A High Performance Plasma Torch</i> . in <i>Proceedings of The United Thermal Spray Conference</i> . 1999. Düsseldorf.
[50]	Stanislawski, M., <i>Verdampfung von Werkstoffen beim Betrieb von Hochtemperaturbrennstoffzellen (SOFC)</i> , in <i>Forschungszentrum Jülich</i> . 2006.
[51]	Hofmeister, H.K., R.v. Haeseler und O. Glemser, <i>Zum Einfluss der Strömungsgeschwindigkeit auf die Ermittlung von Gleichgewichtsdampfdrücken mit der Mitführungsmethode</i> . Zeitschrift für Elektrochemie, 1960. <b>64</b> (4): p. 513-517.
[52]	Driessens, F.C.M. und G.D. Rieck, <i>Phase Equilibria in The System Cu-Mn-O</i> . Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie, 1967. <b>351</b> : p. 48-62.
[53]	Muan, A. und S. Somiya, <i>The System Iron Oxide - Manganese Oxide in Air</i> . American Journal of Science, 1962. <b>260</b> : p. 230-240.
[54]	Zinovik, M.A., <i>The Phase Equilibrium Diagram of The CuO-Cu<sub>2</sub>O-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> System</i> . Russian Journal of Inorganic Chemistry, 1988. <b>33</b> (10): p. 1543-1545.
[55]	ThyssenKrupp, <i>Werkstoffdatenblatt Nr. 4146</i> . 2006.
[56]	Pashkova, E.V., E.B. Novosadova und V.P. Chalyi, <i>The Phase Diagram of The System of Manganese, Iron, And Cobalt Oxides</i> . Ukrainskii Khimicheskii Zhurnal, 1987. <b>53</b> (1): p. 26-29.
[57]	Aukrust, E. und A. Muan, <i>Phase Relations in The System Cobalt Oxide - Manganese Oxide in Air</i> . Journal of The American Ceramic Society, 1963. Discussions And Notes: p. 511.

[58]	Golikov, Y.V., et al., <i>Phase Diagrams of The Co-Mn-O System in Air</i> . Journal of Physics And Chemistry of Solids, 1985. <b>46</b> (5): p. 539-544.
[59]	Aukrust, E. und A. Muan, <i>Thermodynamic Properties of Solid Solutions With Spinel-Type Structure. I, The System <math>Co_3O_4</math>-<math>Mn_3O_4</math></i> . Transaction of The Metallurgical Society of AIME, 1964. <b>230</b> : p. 378-382.
[60]	Masse, D.P. und A. Muan, <i>Phase Equilibria at Liquidus Temperatures in The System Cobalt Oxide - Iron Oxide - Silica in Air</i> . Journal of The American Ceramic Society, 1965. <b>48</b> (9): p. 466-469.
[61]	Fayek, M.K., F.M.S. Ahmed und S.S. Ata-Allah, <i>Crystal, Magnetic And Electric Behaviour of <math>CoMnxFe_{2-x}</math> Cubic Ferrites</i> . Journal of Material Science, 1992. <b>27</b> : p. 4813-4817.
[62]	Hagen, A. und J. Östby. <i>Oxidation States of Mn, Cr And Co in Mixed Spinel Studied By XANES</i> . in <i>7th European Solid Oxide Fuel Cell Forum</i> . 2006. Luzern.
[63]	Guillaume, C.E., <i>Comptes Rendus Hebdomadaires Des Seances de L'Academie Des Sciences</i> , 1897. <b>125</b> : p. 235-240.
[64]	Weiss, R.H., <i>The Origin of The "Invar" Effect</i> . Proceedings of The Physical Society of London, 1963. <b>82</b> (526): p. 281-288.
[65]	Zahid, M., et al. <i>Electrical Conductivity of Perovskites in The Quasi-Ternary System <math>La_{0.8}Sr_{0.2}MnO_3</math> - <math>La_{0.8}Sr_{0.2}CoO_3</math> - <math>La_{0.8}Sr_{0.2}FeO_3</math> for Application As Cathode-Interconnect Contact Layer in SOFC</i> . in <i>SOFC-IX</i> . 2005. Quebec City, Canada.
[66]	Martin, M., <i>Electrotransport And Demixing in Oxides</i> . Solid State Ionics, 2000. <b>136-137</b> : p. 331-337.
[67]	Stanislawski, M., et al., <i>Reduction of Chromium Vaporization from SOFC Interconnectors By Highly Effective Coatings</i> . Journal of Power Sources, 2007. <b>164</b> : p. 578-589.
[68]	Hauler, F., <i>Plasmagespritzte Schutzschichten zur Verhinderung der Chromabdampfung bei metallischen Interkonnektoren der Hochtemperaturbrennstoffzelle (SOFC)</i> , in <i>Insitut für Keramik im Maschinenbau (IKM)</i> . 2007, Universität Karlsruhe. p. 86.
[69]	Fang, K.T. und Y. Wang, <i>Number-Theoretic Methods in Statistics</i> . 1994, London: Chapman and Hall.
[70]	Grundy, A.N., B. Hallstedt und L.J. Gauckler, <i>Assessment of The Mn-O System</i> . Journal of Phase Equilibria, 2003. <b>24</b> (1): p. 21-39.
[71]	Jacobsson, E., <i>Solid State EMF Studies of The System <math>FeO</math>-<math>Fe_3O_4</math> And <math>Fe_3O_4</math>-<math>Fe_2O_3</math> in The Temperature Range 1000-1600 K</i> . Scandinavia Journal of Metallurgy, 1985. <b>14</b> : p. 252-256.
[72]	Samsonov, G.V., <i>The Oxide Handbook</i> . 1973, New York: Plenum Data Corporation.
[73]	Qu, W., et al., <i>Electrical And Microstructural Characterization of Spinel Phases As Potential Coatings for SOFC Metallic Interconnects</i> . Journal of Power Sources, 2006. <b>153</b> : p. 114-124.

Für das Berichtsblatt brauche ich noch eine kurze Zusammenfassung (Abstract) – idealerweise nach folgender Gliederung:

- Stand der Technik
- Begründung der Zielsetzung
- Methode
- Schlussfolgerungen / Anwendungsmöglichkeiten

(Zu jedem Stichwort einen Abschnitt von ca. 4 Zeilen)