

**Forschungsprogramm  
Biologie - Energie - Ökologie**

**Schlußbericht  
Fördervorhaben BEO / 0329670**

**Entwicklung  
von  
Hochtemperatur-Brennstoffzellen  
(SOFC)  
der 50 kW Klasse**

Bundesministerium für Forschung und Technologie

Biologie - Energie - Ökologie

Schlußbericht

**Entwicklung  
von  
Hochtemperatur-Brennstoffzellen  
(SOFC)  
der 50 kW Klasse**

*von*

*Dr. H.-J. Beie  
L. Blum  
B. Brückner  
R. Fleck  
H. Greiner  
T. Jansing  
Dr. W. Kleinlein  
Dr. H. Landes  
Dr. M. Poppinger  
Dr. H. Schichl*

*Zusammenstellung: L. Blum*

Siemens Aktiengesellschaft  
Energieerzeugung KWU  
Erlangen

Geschäftssegmentleitung:

Dr. Klaus Hassmann

Projektleitung:

Dr. Wolfgang Drenckhahn

Juni 1999

<u>Inhaltsverzeichnis</u>	<u>Seite</u>
<b>1. ZUSAMMENFASSUNG</b>	<b>4</b>
<b>2. EINLEITUNG</b>	<b>8</b>
<b>3. ZIELSETZUNG UND ARBEITSPROGRAMM</b>	<b>9</b>
<b>4. ARBEITSERGEBNISSE</b>	<b>10</b>
<b>4.1 Anlagen- und Stackkomponenten-Fertigung</b>	<b>10</b>
4.1.1 Keramotechnikum	10
4.1.1.1 Elektrische Leistung der Zelle	10
4.1.1.2 Mechanische Festigkeit der Zellen	12
4.1.1.3 Zusammenfassung	14
4.1.2 Stacktechnikum	15
4.1.2.1 Zielsetzung und Infrastruktur	15
4.1.2.2 Komponentenfertigung	15
4.1.2.3 Stackmontage	18
4.1.2.4 Stacktests	18
4.1.3 Anlagentechnikum	20
4.1.3.1 Auslegung und Aufbau der 50 kW Anlage	20
4.1.3.2 50 kW Test	24
4.1.4 Konstruktion	27
4.1.5 Qualitätssicherung	29
<b>4.2 Technologieentwicklung</b>	<b>31</b>
4.2.1 Langzeit/Prüflabor	31
4.2.1.1 MEA-Fertigungskontrolle	31
4.2.1.2 Short-Stack-Versuche	31
4.2.1.3 Spezielle Untersuchung von Einzelaspekten	31
4.2.1.4 Einrichtungen	33
4.2.2 Systemtechnik	33
4.2.2.1 Erarbeitung des Gesamtanlagenkonzeptes	33
4.2.2.2 Anlagenkomponenten	36
4.2.2.3 Kosten und Wirtschaftlichkeit	37
4.2.3 Modelling	38
4.2.3.1 Strömungsmechanik	38
4.2.3.2 Elektrochemie/Thermodynamik	43
4.2.3.3 Strukturmechanik	45
4.2.3.4 Thermodynamik	53
4.2.4 Elektrochemie und Verfahrenstechnik für die erdgasbetriebene SOFC	53
4.2.5 Fügeschichten	56
4.2.6 Funktionsschichten	64
<b>5. BEWERTUNG DER ERGEBNISSE UND AUSBLICK</b>	<b>67</b>
<b>6. LITERATURHINWEISE / VERÖFFENTLICHUNGEN</b>	<b>68</b>

## 1. Zusammenfassung

Das abgeschlossene Vorhaben mit einer 3jährigen Laufzeit war die Weiterführung eines vom BMFT geförderten dreijährigen Vorläuferprojektes (Phase 2) (*Förderkennzeichen: 0329517A*) zum **Hochtemperatur - Brennstoffzellen (HT-BZ) - Entwicklungsprogramm** bei der Siemens AG. Gegenstand der Förderung war die Technologieentwicklung des Siemens SOFC (**S**olid **O**xide **F**uel **C**ell) Anlagenkonzeptes, welches bis zur 50 kW Leistungsklasse realisiert werden sollte.

Dieses Brennstoffzellenkonzept zeichnet sich durch eine metallische bipolare Platte aus, die verschiedene Aufgaben gleichzeitig erfüllt. Sie wirkt als Trennwand zwischen dem Brenngas (Wasserstoff, Methan) und dem Oxidationsmittel (Luft), als elektrisch leitendes Verbindungsglied der in Serie geschalteten Einzelzellen und als statischer Träger des aus Keramik zusammengesetzten Materialverbundes von positiver Elektrode/Elektrolyt/negativer Elektrode, der Membran-Elektroden-Einheit (MEA).

Der Sprung in die 20 kW Leistungsklasse mit diesem Brennstoffzellenkonzept wurde in dem vorlaufenden Entwicklungsprogramm an einem Stack nachgewiesen, der aus 80 Ebenen mit 16 MEAs pro Ebene aufgebaut war. An dem Stack wurden bei 950°C mit Wasserstoff/Sauerstoff nahezu 11 kW gemessen und bei 850°C mit Wasserstoff/Luft 4,1 kW.

In diesem Nachfolgeprogramm konnten die Leistungsdaten der Zellen derart gesteigert werden, daß unter Beibehaltung der Standardmaterialien die Leistungsdichte nahezu verdoppelt werden konnte. Dies ermöglichte die Reduktion der Betriebstemperatur von 950°C auf 850°C, was eine Reduktion der Systemkosten erleichtert und gleichzeitig die Langzeitstabilität der Stack- und Anlagenkomponenten deutlich verbessert.

In zwei 10.000 h Tests mit Einzelzellen unter betriebsnahen Bedingungen konnten Alterungsraten von weniger als 0,5%/1000h nachgewiesen werden, was deutlich unter dem Zielwert von 1 % liegt. Beim Stackbetrieb konnte die Alterung von ca. 20%/1000h auf 3 bis 7 % reduziert werden, was in Tests von 5000 h und 7100 h gezeigt wurde. Der verbleibende Unterschied zwischen Stack- und Zellalterung ist auf die Ausbildung schlecht leitender Zwischenschichten auf der Anodenseite zwischen Ni - Netz und bipolarer Platte zurückzuführen. In ersten Modellversuchen konnte nachgewiesen werden, daß der Übergangswiderstand durch eine geeignete Beschichtung unterhalb des zulässigen Wertes gehalten werden kann. Darüber hinaus konnte ein Stack erfolgreich mehrmals thermisch zyklert und zusätzlich aus dem Teststand ausgebaut, gelagert und wieder eingebaut werden ohne nennenswerte Verschlechterung des Betriebsverhalten.

Die Elektrodenfläche in einer Ebene konnte durch die Anordnung von neun Zellen der Abmessungen 100x100 mm<sup>2</sup> auf einer bipolaren Platte (Design 100/9) anstelle von 16 Zellen der Abmessungen 50x50 mm<sup>2</sup> (Design 50/16) um den Faktor 2,8 auf 720 cm<sup>2</sup> vergrößert werden.

Die Aufbringtechnik für die Kontaktschicht auf der Kathodenseite mittels Naßpulverspritzen konnte in Zusammenarbeit mit dem Forschungszentrum Jülich auch für dieses Design mit neun großen Zellen pro Ebene realisiert werden. Durch ein abschließendes mechanisches Überarbeiten der Schicht können die Toleranzen

auf einfache und kostengünstige Art eingehalten werden bei gleichzeitig deutlicher Reduktion des Ausschusses.

Durch eine weitere Optimierung der Beheizungstechnik gelang es bei der DLR Stuttgart alle Typen von bipolaren Platten (incl. des Designs 100/9) mittels VPS mit der qualifizierten Schutzschicht aus LSCr zu beschichten, wodurch das Abdampfen von Chromoxid aus der bipolaren Platte erfolgreich verhindert werden konnte.

Zwei Stacks mit je vier Ebenen des Typs 100/9 wurden jeweils für ca. 4000 h betrieben, einer davon im wesentlichen mit Methan als Brenngas. Es traten keine Probleme auf, die speziell auf die Vergrößerung der bipolaren Platten zurückzuführen wären.

Da jedoch der Fertigungsaufwand für die Füge- und Isolierschichten in diesem Entwicklungsstadium sehr zeit- und kostenintensiv war wurde beschlossen einen Zwischenschritt mit vier großen Zellen in einer Ebene (Design 100/4) einzuführen. Mit dieser Ausführung sollten neue Aufbaukonzepte mit geänderter Fügetechnik untersucht werden. Diese Komponenten wurden zwar hergestellt, es konnte aber aufgrund des vorzeitigen Projektendes kein Stacktest mehr durchgeführt werden.

Die spezifischen Randbedingungen des SOFC Betriebes stellen hohe Anforderungen an das eingesetzte Fügmaterial. Zusammen mit den Fraunhofer-Instituten, dem ISC Würzburg und dem IKTS Dresden, wurden verschiedene neue Lotmaterialien entwickelt bzw. verfügbare Lote modifiziert und Siebdruckpasten hergestellt. Diese Entwicklungen führten zum einen zu neuen Glaskeramiken, die als Distanz- und Isolationsschicht einsetzbar wären und zum anderen zu einem modifizierten Glaspulver, das alle Anforderungen an das Lotmaterial erfüllt. Mit diesen Materialien wurden verschiedene Aufbauvarianten mit Short Stacks erfolgreich getestet.

Bei verschiedenen Stacktests wurde ein Problem deutlich, das einen zuverlässigen Stackbetrieb in Frage stellte. Viele Zellen zeigten Risse und damit Undichtigkeiten gleich zu Beginn des Betriebes. Zahlreiche Untersuchungen zeigten, daß zum einen die Festigkeit des Elektrolyten stark von den Herstellbedingungen der Grünfolie abhängt und zum anderen die mechanischen Eigenschaften der Zelle sehr stark durch die Sintertemperatur der Elektroden beeinflusst wird. Durch Verwendung der von ECN im Rahmen des Joule Projektes entwickelten Anode (Absenkung der Sintertemperatur um 100 K) und durch Optimierung der Fertigungsparameter bei der Folien- und Zellenherstellung und durch die Optimierung eines von Dornier entwickelten und von Siemens gekauften und optimierten Prooftests konnte die Festigkeit auf das vierfache gesteigert werden, bei gleichzeitiger deutlicher Reduktion der Streuung der Festigkeitswerte.

Parallel zur Optimierung der Zelleigenschaften unter Verwendung des Standardmaterials 8YSZ wurden Zirkonoxid-Elektrolyte mit Scandiumdotierung untersucht, die eine deutliche Widerstandsabsenkung versprechen. Hierzu wurde die Synthese von Pulvern mit unterschiedlichem Scandiumgehalt erarbeitet und das Widerstands- und Langzeitverhalten dieser Materialien untersucht. Es zeigte sich, daß für langzeitstabile Elektrolyte Scandiumgehalte von 10 bis 12 % erforderlich sind. Unter Verwendung eines 10ScSZ-Elektrolyten zusammen mit einer weiterentwickelten Doppelschichtanode konnte die spezifische Leistung der Zelle auf 0,5 W/cm<sup>2</sup> nahezu verdoppelt werden (850°C, 0,7 V mit H<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O = 1:1 und Luft).

Das Ziel für den Einsatz der SOFC ist die Verwendung von Erdgas als Brennstoff. Zu Beginn dieses Projektes lag jedoch noch keinerlei Erfahrung mit Erdgasbetrieb vor. Ebenso wenig gab es Kenntnisse über das Verhalten der Anoden bei der angestrebten internen Reformierung, die wesentlich ist für den effizienten Betrieb einer SOFC-Anlage. Durch zahlreiche Untersuchungen wurden grundlegende Erkenntnisse zur Reformierungskinetik und zum Verhalten der Anoden im Methanbetrieb gewonnen; z.B. tritt bei einer 100% internen Reformierung ein Verlust von Nickel am Zelleintritt auf, was zu einer erhöhten Zellalterung führt. Durch verschiedene Versuche auch an Modellanoden konnte gezeigt werden, daß dieser Effekt durch einen geringen Vorreformierungsanteil vermieden werden kann. Da Systemrechnungen zeigten, daß bis 15% Vorreformierung die Abwärme des Brenngas-Abgases ausreicht, um den Reformier zu heizen (wodurch der Anlagenwirkungsgrad nur geringfügig verschlechtert wird) wurde ein Vorreformierungsanteil von 10% gewählt, bei dem sich kein Nickelverlust mehr feststellen ließ. Dies kommt auch der Notwendigkeit entgegen die höheren Kohlenwasserstoffe vor dem Eintritt in den Stack zu reformieren, um eine Kohlenstoffabscheidung zu vermeiden. Alle folgenden Versuche bestätigten diesen Ansatz. Tests über mehrere 1000 h zeigten ein mit Wasserstoffbetrieb vergleichbares Alterungsverhalten. Es zeigte sich, daß die katalytische Aktivität der eingesetzten Anoden ausreichend hoch ist für einen vollständigen Methan-Umsatz, daß das Langzeitverhalten aber weiter untersucht und eventuell optimiert werden muß.

Der im vorausgehenden Projekt ausgelegte 20 kW Test Stand wurde fertiggestellt und mit zwei elektrisch und gaseitig parallelgeschalteten Stacks in Betrieb genommen. Während der Messung einer ersten Strom-Spannungskurve verhielten sich die beiden 50-Ebenen Stacks hinsichtlich Temperaturverteilung, Zellspannungsverteilung und erzeugter Leistung absolut vergleichbar. Bei 900°C mittlerer Stacktemperatur wurden mit Wasserstoff und Luft 7,2 kW erzielt.

Diese positiven Ergebnisse bestätigten die Richtigkeit des gewählten Anlagenkonzeptes. Das Verhalten der Anlagenkomponenten (z.B. der Hochtemperatur-Wärmetauscher) sowie der Meßdatenerfassung, Steuerung und Regelung entsprach den Erwartungen. Der Bereich für einen autothermen Betrieb war allerdings nach unten hin begrenzt, da im Teillastbereich unter 10 kW der Wärmeverlust der Anlage zu groß war.

Nach etwa 50 h mußte der Anlagentest beendet werden, da der Innenwiderstand eines Stacks unzulässig stark angestiegen war. Wie eine anschließende Analyse zeigte, waren Gaskanäle durch Glaslot blockiert. Dieses Glaslot zeigte unter Wasserstoff bei Temperaturen über 900 °C eine unzureichende chemische Beständigkeit, was zu einem Aufquellen des Lotes geführt hat. Wie oben beschrieben konnte ein wesentlich verbessertes Glaslot entwickelt werden, das bei zukünftigen Stacks einen zuverlässigen Betrieb gewährleistet.

Um den Teststand unabhängig von der Stacktechnik weiter untersuchen zu können, wurde ein beheizter Stack-Dummy entwickelt und gebaut. Er ist eine Art Plattenwärmetauscher mit integrierten elektrischen Heizern. Zu seiner Herstellung konnten die gleichen Techniken genutzt werden wie zur Herstellung der bipolaren Platten für die Stacks. Dieser Dummy stellt gleichzeitig eine mögliche Alternative zu den gängigen Hochtemperatur-Wärmetauschern dar.

Zur Erweiterung des Teillastbereiches wurde die Isolation der Rohrleitungen und der Hochtemperatur-Komponenten durch ein Material mit vierfach besserer

Isolationswirkung ersetzt. Hierdurch ist ein autothermer Betrieb bis herab zu etwa 6 kW möglich. Mit diesen verbesserten Komponenten wurde die Anlage in den unterschiedlichsten Betriebszuständen über einen Zeitraum von 2000 h bei Temperaturen zwischen 800 und 900°C getestet und die Anlagensteuerung und Regelung weiter optimiert.

Für die Anpassung des vorhandenen Systems an die Anforderungen einer 50 kW Komponenten-Testanlage für Methanbetrieb wurden verschiedene neue Komponenten wie Hochtemperatur-Wärmetauscher (Plattenwärmetauscher anstatt Rohrbündelwärmetauscher, damit deutliche Reduktion des Volumens und der Kosten) und Dampferzeuger aufgebaut und getestet und die verfahrenstechnische Auslegung abgeschlossen.

Insgesamt konnten in dieser dreijährigen Entwicklungsphase wesentliche Fortschritte hin zu einem langzeitstabilen planaren SOFC System mit hoher Leistungsdichte gemacht werden.

Im einzelnen wurden folgendes erreicht:

- Temperaturabsenkung auf 850°C bei gleichzeitiger Verdopplung der Leistungsdichte durch den Einsatz von Scandium-dotiertem Zirkonoxid
- Nachweis der Langzeitstabilität an Zellen in 10.000 h Tests mit Alterungsraten < 0,5 %/1000h
- Deutliche Verbesserung der mechanischen Eigenschaften der Zellen
- Einhaltung der Zielwerte für die Übergangswiderstände auf Anoden- und Kathodenseite durch geeignete Beschichtungen
- Verhinderung der Chromabdampfung durch Beschichtung der bipolaren Platte
- Entwicklung eines Glaslotes, das alle gestellten Anforderungen erfüllt
- Nachweis der Machbarkeit vereinfachter Stackaufbauten mit Short Stacks
- Nachweis der Zykliefähigkeit bereits betriebener Stacks
- Demonstration der Funktionsfähigkeit von Stacks mit deutlich vergrößerter aktiver Oberfläche
- Nachweis der Funktionsfähigkeit des Anlagenkonzeptes mit Stacks und Stack Dummy

Wegen der hohen technologischen Ansprüche, die an jede einzelne Komponente bei der HT-BZ gestellt werden, haben sich auch andere Institutionen an der Förderung bestimmter Schwerpunktthemen beteiligt. Ergebnisse aus parallel laufenden Fördervorhaben im Rahmen des MATECH Programmes und verschiedener Joule-Programme der EG haben zum Erreichen der beschriebenen Ergebnisse mit beigetragen.

Aufgrund des Ausstiegs von Siemens aus der planaren SOFC Technologie konnten die erreichten Verbesserungen und Leistungssteigerungen nicht mehr in größeren Stacks bzw. in einer Anlage verifiziert werden.

## 2. Einleitung

In den Jahren 1989 - 1990 konnte in einer Projektdefinitionsphase (Förderkennzeichen **03/2/8984A**) geklärt werden, daß sowohl aus technischen als auch aus wirtschaftlichen Gründen eine längerfristige Entwicklung der Hochtemperatur-Brennstoffzelle von Interesse wäre. Damals standen die MCFC und die SOFC als mögliche Brennstoffzellentypen zur Diskussion. Sie wurden in einem von der EG geförderten Vorhaben (CEC Contract **EN3E-0176-D**) im Labor entwickelt und anschließend in systemtechnischen Studien miteinander verglichen. Wegen des um 10 Prozentpunkte höheren Wirkungsgradpotentials bei der SOFC wurde beschlossen, die MCFC - Entwicklung bei der Siemens AG nicht weiter zu verfolgen und die SOFC dagegen verstärkt weiter zu entwickeln.

Das Siemens SOFC Konzept besteht aus einem flachen Zelldesign und einer mit Gaskanälen versehenen metallischen bipolaren Platte, die drei wichtige Funktionen gleichzeitig erfüllt

- Trennung von Brenngas und Luft
  - Elektrische Verbindung der in Serie geschalteten Einzelzellen
  - Strukturteil zur Aufnahme und Befestigung der MEA
- (**MEA** = Materialverbund: Membran-Elektrodeneinheit)

Die abgegebene Leistung der SOFC wird von der Anzahl der in Reihe geschalteten Zellen, der Abmessungen der aktiven Einzelzellen und der in einem Stack angeordneten Anzahl von Zellreihen festgelegt.

Nach der Realisierung des SOFC Konzeptes bis zur 1 kW-Leistungsklasse in der 1. Projektphase bis 1993: (**BMFT 0329137 A ; MWMT 332-25-35; CEC JOUE-0048-C und BREU-CT91-0423 (HSMU)**), ist in der 2. Phase bis 1995 der Einstieg in die 20 kW-Leistungsklasse mit 10,7 kW gelungen. In der dritten Phase bis Januar 1999 ist ein erster Anlagentest unter realistischen Betriebsbedingungen durchgeführt worden sowie der Nachweis einer ausreichenden Langzeitstabilität gelungen. Im Rahmen des langfristig geförderten Programms zur Entwicklung von Hochtemperatur- Brennstoffzellen sind somit folgende wichtige Meilensteine erreicht worden:

10 W	Leistungsklasse	1991
100 W	Leistungsklasse	1992
1 kW	Leistungsklasse	1993
20 kW	Leistungsklasse	1995
	1. Anlagentest	1996
	Optimierung des Konzeptes	1998
	Verdopplung Leistungsdichte	1998

Bei diesem Projekt tritt neben dem Bundesministerium für Bildung, Forschung und Technologie (BMBF) auch noch die EG (Joule-Programm) als Förderer auf. Auf der europäisch internationalen Ebene findet eine enge Zusammenarbeit mit den Partnern ECN (NL), EniTecnologie (I), Alstom Research and Technology (UK), BG Technology (UK), Imperial College (UK) und EDF (F) statt.

Auf nationaler Ebene wurde mit folgenden Instituten zusammengearbeitet:

FZ-Jülich:	Kontaktschichten, Materialuntersuchungen
DLR-Stuttgart:	VPS-Beschichtung mit Schutzschicht
IKTS Dresden:	Glaslotentwicklung, Siebdrucktechnik, Materialcharakterisierung
ISC-Würzburg:	Glaslotentwicklung

Bei der Realisierung dieses SOFC Konzeptes lag der Aufgabenschwerpunkt der Siemens AG in der Technologieentwicklung für Stackeinheiten, wobei die Fertigung der keramischen Komponenten und die Vergrößerung der metallischen bipolaren Platte im Vordergrund standen und in der Demonstration der Anlagentechnik.

Der Inhalt dieses Berichtes bezieht sich auf die Phase 3 des Entwicklungsprogramms von Januar 1996 bis Januar 1999 (**BMFT BEO 0329670; MATECH 03N2007A; CEC JOE3-CT-95-0015**).

### 3. Zielsetzung und Arbeitsprogramm

Aufbauend auf den Ergebnissen der 1988 bis 1990 vom BMFT und MWMT geförderten Projektdefinitionsphase und der seit Beginn 1991 vom BMFT, der EU und dem MWMT geförderten Entwicklung von Festelektrolyt-Brennstoffzellen (SOFC) wurde die Entwicklung von SOFC-Stacks nach dem Siemens-Design in der dritten Phase fortgesetzt. Dabei wurde die Materialentwicklung weitergeführt und die Technologieentwicklung im Hinblick auf größere Stackeinheiten und kostengünstige Fertigungsverfahren begonnen. Diese dritte Projektphase zielte darauf ab, im Rahmen des SOFC-Leitprojektes zum Ende des Jahrzehnts eine Demonstrationsanlage im 50 kW Maßstab aufzubauen und zu betreiben.

Die in diesem Fördervorhaben geplanten Arbeiten beinhalten die

- Weiterentwicklung der keramischen Materialien
- Flächenvergrößerung der Einzelzelle
- Übertragung der Laborfertigung von Einzelzellen in den Technikumsmaßstab
- Untersuchung und Beeinflussung der die Lebensdauer begrenzenden Effekte
- Untersuchungen zum Methanbetrieb
- Modelling und Weiterentwicklung des Stack-Designs (Plattengröße, Fügetechnik, Funktionsschichten)
- Anlagenplanung, -bau und -test

und werden ergänzt von folgenden Vorhaben:

- Development of 50 kW Class SOFC Systems and Components (JOULE 01/96-01/99)
- Oxiddispersionsgehärtete Chrombasiswerkstoffe für Anwendungen in der Energietechnik (MATECH, 06/95-07/98)

## 4. Arbeitsergebnisse

### 4.1 Anlagen- und Stackkomponenten-Fertigung

#### 4.1.1 Keramotechnikum

Die elektrochemisch wirksame Zelle (MEA) besteht aus einem Zirkonoxid-Elektrolyten (8YSZ), einer Kathode aus Lanthan-Strontium-Carbonat (LSM) und einem Nickel-Zirkonoxid-Cermet als Anode. Je höher die elektrische Leistung der Zelle ist, um so kostengünstiger kann eine Brennstoffzellen-Anlage aufgebaut werden. Aus diesem Grund war ein wesentliches Projektziel die elektrische Leistung der MEA im Temperaturbereich 800 bis 950°C zu erhöhen. Eine weitere wichtige Aufgabe war, die mechanische Stabilität der Zellen zu verbessern, weil beim Aufbauen von Stacks in einer neuen Geometrie und mit neuen Glaslotrahmen etwa 40% der MEAs (Abmessungen 50 x 50 mm<sup>2</sup>) gebrochen waren.

##### 4.1.1.1 Elektrische Leistung der Zelle

###### Kathode:

Bei Projektbeginn wurden die Zellen mit einer sog. Einschichtkathode aus unterstöchiometrischem LSM ( $\text{La}_{0,75}\text{Sr}_{0,2}\text{MnO}_3$  (uLSM)) hergestellt. Mit dieser Kathode waren Stromdichten von 500 mA/cm<sup>2</sup> bei 950°C zu erzielen, wenn man Luft auf der Sauerstoffseite und eine Mischung aus 50% Wasserstoff und 50% Wasserdampf auf der Brenngasseite verwendet. In **Abb. 4.1.1-1** kann man erkennen, daß in diesem Fall der Beitrag der Kathode zum Zellwiderstand 60% beträgt. Es war daher das erste Ziel die Kathodenpolarisation zu reduzieren. Weil diese wesentlich von Diffusionsprozessen beeinflusst wird, könnte eine Vergrößerung der Zahl der 3-Phasengrenzen dieses Problem lösen. Der experimentelle Weg dazu war, eine Siebdruckpaste aus einer Mischung von 50% uLSM und 50% 8YSZ herzustellen. Hierzu ist ein spezieller Dispergator notwendig, damit man eine feine Verzweigung des Zirkonoxids im uLSM nach dem Brennen erhält, wobei der Ursprung der Verzweigung an der Oberfläche des Elektrolytsubstrats liegt. Weil diese Art Kathode einen hohen Bahnwiderstand aufweist, ist an der Oberfläche eine weitere Schicht notwendig, die als Strom-Sammlerschicht wirkt. Mit einer derartigen Kathode, genannt Doppelschichtkathode, bestehend aus einer Arbeits- und einer Stromleiterschicht, konnte der Polarisationswiderstand (s. **Abb. 4.1.1-2**) um einen Faktor 3 abgesenkt werden. Die **Abb. 4.1.1-3 + 4** zeigen, daß die Stromdichte, die bei 950°C erreicht werden kann, bei den oben genannten Versuchsbedingungen etwa 900 mA/cm<sup>2</sup> beträgt und bei 850°C mit der von alten Zellen, bei 950°C betrieben, vergleichbar ist. Da bei 850°C die Langzeitstabilität aller Stack- und Anlagenkomponenten deutlich verbessert ist konnte ohne Leistungseinbuße die Betriebstemperatur auf 850°C abgesenkt werden. Um ein Beispiel zu geben: mit Skalierungsexperimenten konnte festgestellt werden, daß die Lebensdauer des Glaslots bei einer Temperaturabsenkung von 950 zu 850°C fast um einen Faktor 20 zunimmt.

### Elektrolyt:

Betrachtet man die Widerstandsdaten einer MEA mit Doppelschichtkathode, so sieht man, daß nun der Ohmsche Widerstand des Elektrolyten etwa 50 % zum gesamten Zellwiderstand beisteuert. Aus diesem Grunde konzentrierten sich die weiteren Arbeiten darauf, den Elektrolyt zu verbessern.

Normalerweise wird in der SOFC Y-stabilisiertes Zirkonoxid (YSZ) als Elektrolyt verwendet. Die Dotierungskonzentration beträgt dabei 8 mol%Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (8YSZ), weil die Ionenleitfähigkeit bei dieser Konzentration ein Maximum aufweist. Experimente zeigten aber (siehe **Abb. 4.1.1-5**), daß diese bei einer Temperaturbehandlung des Elektrolyten bei 1000°C deutlich (ungefähr 40%) abnimmt. Im Gegensatz dazu bleibt die Leitfähigkeit von 10YSZ fast konstant.

Nach einer Temperaturlagerung von 500 Stunden ist die ionische Leitfähigkeit von 10YSZ höher als die von 8YSZ.

Die Theorie, daß die Gitterverzerrung von Y-dotiertem Zirkonoxid - der Ionenradius von Y<sup>3+</sup> ist mit 0,92 wesentlich größer als der von Zr<sup>4+</sup> (0,79) - die Ionenleitfähigkeit begrenzt, führte zu Experimenten mit Scandium-, anstelle von Y-Dotierungen, weil die entsprechenden Ionenradien nahezu gleich sind (Sc<sup>3+</sup> = 0,80). Die Pulver für die scandiumdotierten Elektrolyte wurden mittels einer Sol/Gel-Route hergestellt, wobei Scandiumchlorid und Zirkoniumpropylat als Ausgangsmaterialien dienten. Zur Bestimmung der Ionenleitfähigkeit wurden 4-Punkt-Messungen bei 950/850/750°C ausgeführt. Die Ergebnisse sind in **Abb. 4.1.1-6** dargestellt. Der ohmsche Widerstand von ScSZ ist im Zusammensetzungsbereich zwischen 8 und 12 mol% Scandiumoxid am besten und ist etwa halb so hoch wie der von 8YSZ. Alle Proben mit einer Dotierung mit weniger als 10 mol% Scandiumoxid zeigen eine Degradation der Leitfähigkeit bei Temperaturlagerung, Proben mit mehr als 10 mol% Scandiumoxid nicht. Für die Herstellung von MEAs wurde deshalb 10 ScSZ verwendet.

### Anode:

Die eingesetzte Standardanode wurde bei 1300°C eingebrannt, da man nur so eine Anodenpolarisation von weniger als 0,05 Ohm\*cm<sup>2</sup> bei 950°C erhält. Diese hohe Einbrenntemperatur erzeugte aber eine so hohe Spannung in den Elektrolyten, daß die mechanische Festigkeit der MEAs um mehr als einen Faktor 4 erniedrigt wurde. Deshalb wurde ein im Rahmen des Joule-Projektes bei ECN entwickeltes Anodenmaterial getestet. Es unterscheidet sich von unserem Anodenmaterial in einem höheren Ni-Gehalt (70 Gew% NiO anstelle von 60%) und in der Korngrößenverteilung des Zirkonoxids (d<sub>50</sub> = 8 µm anstelle von 0,7 µm). Brennt man die Doppelschichtkathode zusammen mit dieser neuen Anode im Temperaturbereich unterhalb 1300°C ein, erhält man MEAs mit ausgezeichneten elektrischen Werten (0,4 A/cm<sup>2</sup> bei 0,7 V; t = 850°C; 50 % Feuchtigkeit im Brenngas). Obwohl die Polarisation dieser neuen Anode 3 mal so hoch ist, als die der Standardanode und sehr stark von der elektrischen Belastung abhängt, verschlechtert sich die Zelleistung nicht, weil sich die Kathodenpolarisation durch die Absenkung der Sintertemperatur um etwa den gleichen Betrag erniedrigt. Um die Anode weiterhin zu verbessern, wurde eine Doppelschichtanode entwickelt, die aus einer 10 µm dicken Arbeitsschicht und aus einer 40 µm dicken ECN-Anode als Deckschicht besteht. Auf diese Weise konnte der Polarisationswiderstand der Anode halbiert werden und die Zelleistung stieg um weitere 20% auf 700 mA/cm<sup>2</sup> bei 0,7 V und 850°C, was im Vergleich zum Projekt-start eine Leistungssteigerung um einen Faktor 3 bedeutet

(siehe **Abb. 4.1.1-7**). Bei einem Versuch über 1000 Stunden konnte keine Alterung festgestellt werden (siehe **Abb. 4.1.1-8**).

#### 4.1.1.2 Mechanische Festigkeit der Zellen

Die mechanische Festigkeit der Zellen wird im wesentlichen von der Elektrolytfestigkeit und vom Einbrennprozeß der Elektroden beeinflusst.

Für die Bruchfestigkeit wurde als unterer Grenzwert 20 N festgelegt.

Der Produktionsprozeß des Zirkonoxyd-Tapes bestimmt im wesentlichen die mechanische Stabilität der Elektrolyte. Der Standardmahlprozeß in Kugelmöhlen führt zu niedrigeren Festigkeiten als das Mahlen in Attritoren, was zu feineren Körnern mit einem schmalen Band in der Korngrößenverteilung führt. Mit derartigen Pulvern können wesentlich homogenere Schlicker für den Gießprozeß präpariert werden und deswegen enthalten die Rohfolien weniger Defekte. Zusätzlich führt der zweite Sinterschritt, welcher zum Bügeln der Elektrolytfolien notwendig ist, zu einer Festigkeitsminderung. Die  $\sigma_0$ -Werte, gemessen im Doppelringbiegeversuch und statistisch ausgewertet, sowie die entsprechenden Weibull-Koeffizienten ( $m$ ) bestätigen dies (siehe **Tabelle 4.1.1-1**).

<b><u>Kugelmühle</u></b>		
1. Sinterung	$\sigma_0 = 385 < \mathbf{394} < 402$ Mpa	$m = 5,5 < \mathbf{6,0} < 6,7$
2. Sinterung	$\sigma_0 = 328 < \mathbf{335} < 343$ Mpa	$m = 5,0 < \mathbf{5,5} < 6,0$
<b><u>Attritor</u></b>		
1. Sinterung	$\sigma_0 = 422 < \mathbf{431} < 441$ Mpa	$m = 7,0 < \mathbf{8,0} < 9,2$
2. Sinterung	$\sigma_0 = 348 < \mathbf{355} < 363$ Mpa	$m = 5,0 < \mathbf{7,8} < 8,9$

**Tabelle 4.1.1-1 Mechanische Festigkeit der Elektrolyte in Abhängigkeit von den Mahlbedingungen**

Die mechanische Festigkeit der Elektrolyte kann um weitere 10% erhöht werden, wenn man die Aufheizrate von 240 K/h auf 120 K/h erniedrigt und man die Haltezeit von 2 auf 3 h erhöht.

Seit April 1998 wurden alle Elektrolyte in der Pilotfertigung – besonders die mit den Abmessungen 100 x 100 mm<sup>2</sup> - aus Tapes gefertigt, welche aus in Attritoren gemahlten Pulvern hergestellt wurden. Das oben geschilderte Sinterschema kam dabei zur Anwendung. **Abb. 4.1.1-9a** zeigt, daß alle Proben, die im Doppelringbiegeversuch getestet wurden, einer idealen Weibullverteilung folgen. Das trifft auch für unterschiedliche Sinterchargen zu. Durch den 2. Sinterprozeß (siehe **Abb. 4.1.1-9b**) verschlechtert sich nicht die Weibullverteilung, sondern die einzelnen Werte sind zu niedrigeren Bruchfestigkeiten verschoben. Dies ist wahrscheinlich auf das Kornwachstum durch die zusätzlich Wärmebehandlung und auf induzierte

Spannungen durch das Belasten mit Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Platten (unterschiedlicher Wärmeausdehnungskoeffizient) während des Bügelprozesses zurückzuführen.

Die mechanische Festigkeit der MEAs kann nur durch Bruchwerte charakterisiert werden, weil die Elastizitätskoeffizienten, welche für die Berechnung der Spannung notwendig sind, für poröse Beschichtungen nicht bekannt sind. Um ein Gefühl für den Unterschied von Bruch- und Festigkeitswerten zu erhalten, ist in **Tabelle 4.1.1-2** ein Vergleich zwischen diesen Werten für Elektrolyte dargestellt.

					Weibullfaktor
Charge 970512		P <sub>o</sub> σ <sub>0</sub>	P <sub>min</sub> σ <sub>min</sub>	P <sub>max</sub> σ <sub>max</sub>	m
1. Sinterung	Bruchfestigkeit [N]	87	31	109	8,1
	Mech. Festigkeit [Mpa]	423	227	522	
2. Sinterung	Bruchfestigkeit [N]	62	24	86	7,9
	Mech. Festigkeit [Mpa]	355	190	437	

**Tabelle 4.1.1-2 Vergleich zwischen Bruchfestigkeit und mechanische Festigkeit**

Der Parameter, der das mechanische Verhalten der MEAs am meisten beeinflusst, ist das Einbrennen der Elektroden. Bruchmechanische Untersuchungen mit der Doppelring-Biegemethode ergaben, daß das Einbrennen der Elektroden bei 1300°C die mechanische Festigkeit der Elektrolyte (80 N) um einen Faktor 4 reduziert. Es konnte gezeigt werden, daß ein Erniedrigen der Temperatur um 50°C die Stabilität um einen Faktor 2,5 und um 100°C um einen Faktor 3,5 erhöht, was für einen stabilen Stackaufbau ausreichend ist. Um MEAs herzustellen, die bei diesen niedrigen Co-firing-Temperaturen eine hohe elektrische Leistung aufweisen, wurde wie in Abschnitt 4.1.1.1 beschrieben, ein neues Anodenmaterial entwickelt.

Weil alle keramische Materialien, auch die sehr sorgfältig aufbereiteten, Defekte aufweisen, wurde zusätzlich ein Prooftestverfahren für Elektrolyte und Zellen entwickelt und ein entsprechendes Gerät konstruiert.

Wie man aus **Tabelle 4.1.1-3** entnehmen kann, führten die ersten beiden oben beschriebenen Maßnahmen zu Bruchfestigkeiten, die um das 5-fache höher waren als die ursprünglichen mit Minimalwerten oberhalb 20 N (gesetzter Zielwert).

Wenn man zusätzlich teilweise kalziniertes Zirkonoxid einsetzt und schlechte Elektrolyte mittels Proofstest aussortiert, können MEAs hergestellt werden mit Bruchwerten > 45 N.

			Bruchfestigkeit [N]			Weibull
Datum	Charge	Type	P <sub>0</sub>	P <sub>min</sub>	P <sub>max</sub>	m
09.97	97/09/16/03	Standardanode 1300°C Sintertemp.	9,7	4,4	14,3	2,8
01.98	97/12/21	ECN-Anode	55	20	64	4,5
05.98	98/04/08/2	Kathoden mit tw. kalziniertem ZrO <sub>2</sub> ECN-Anode nach Proofstest	58	46	66	10

**Tabelle 4.1.1-3 Verbesserung der mechanischen Festigkeit der MEAs**

Die mechanische Festigkeit von Zellen konnte somit durch folgende Maßnahmen wesentlich verbessert werden:

- Verbesserung des Mahlprozesses bei der Schlickeraufbereitung
- Einführung der ECN-Anode
- Verwendung von teilweise kalziniertem Zirkonoxid (50 gew%) in der Arbeitsschicht der Doppelschichtkathode

#### 4.1.1.3 Zusammenfassung

Zum Projektende konnten MEAs in den Abmessungen 50 x 50 mm<sup>2</sup> und 100 x 100 mm<sup>2</sup> hergestellt werden, die eine Bruchfestigkeit größer als 45 N (proofgetestet) und eine Stromdichte von mehr als 300 mA/cm<sup>2</sup> bei 0,7 V und 850°C hatten. Die Alterungsrate war niedriger als 1% in 1000 h. Verwendete man scandiumdotiertes Zirkonoxid als Elektrolytmaterial, konnte die elektrische Stromdichte auf 500 mA/cm<sup>2</sup> bei 850°C (mit Einschicht-Anode) erhöht werden, was als Projektziel für das Jahr 2001 angesetzt war.

## 4.1.2 Stacktechnikum

### 4.1.2.1 Zielsetzung und Infrastruktur

Zu Projektbeginn wurde ein neues Stacktechnikum mit vier großen und acht kleineren Testständen aufgebaut. In den großen Testständen wurden alle großflächigen Stackversuche ( $\geq 50/16/x$ ) durchgeführt. Die kleineren Teststände waren für Short-Stackversuche vorgesehen.

Die Stackversuche hatten als Zielsetzung:

- Qualifizierung einzelner Komponenten für größere Stacks
- Qualifizierung neuer Anoden und Lote für  $H_2$  und Methanbetrieb
- Langzeitbetrieb von Stacks
- IBS von großen Stacks zum weiteren Einbau in die SOFC Anlage

Die Arbeiten im Stacktechnikum umfaßten neben Aufbau und Durchführung der Versuche auch die Fertigung, Bereitstellung und Qualitätssicherung der für die Versuche benötigten bipolaren Platten, Lötfolien und Spritzschichten.

Als Voraussetzung zur Durchführung von Stackversuchen wurde folgende Infrastruktur geschaffen:

- drei große Teststände für  $H_2$ - Betrieb
- ein großer Teststand für  $H_2$ - und Methanbetrieb
- 8 kleinere Teststände für  $H_2$ - und Methanbetrieb, wobei in jedem Teststand zwei Stacks parallel betrieben werden konnten
- Einrichtungen zur Beherrschung von Betriebsstörungen der Teststände wurden nachgerüstet. Bei entsprechenden Fehlern sollten laufende Versuche automatisch in einen gesicherten Betriebszustand (Ruhespannung mit Notspülung) überführt werden.
- Computer unterstützte Datenerfassung und Auswertung am Teststand.

### 4.1.2.2 Komponentenfertigung

#### **BiP Fertigung**

Im Rahmen dieses Arbeitspunktes wurden die bipolaren Platten (BiPs) für Stackversuche gefertigt. Die Neufertigung von BiPs erfolgte reproduzierbar und qualitätsgesichert nach einer Fachanweisung (FAW 001). Die Abläufe werden im folgenden kurz zusammengefaßt.

Vom Werkstoffhersteller Fa. Plansee werden Bleche aus CrFe5Y in einer pulvermetallischen Herstellungsrouten gefertigt. Die Bleche werden einer Eingangskontrolle unterzogen (Oberflächenrißprüfung, Maßkontrolle, Plattenkennzeichnung). Im Anschluß werden die Platten spannungsarmgeglüht. Um ein Verbiegen der Platten beim Spannungsabbau zu vermeiden, werden die Platten unter Gewichtsbelastung zwischen geschliffenen  $Al_2O_3$ - Platten geglüht. Nach dem Glühen erfolgt ein Lappvorgang, in dem die Oberflächeneigenschaften für das nachfolgende elektrochemische Senken (ECM für electrochemical machining) eingestellt werden. Im ECM Verfahrensschritt werden die Platten strukturiert, d.h. mit

Kanälen für Luft und Brenngas versehen. Das Arbeitsprinzip des ECM-Verfahrens kann wie folgt beschrieben werden: Zwischen einem Formwerkzeug und dem Werkstück wird eine hinreichend hohe Spannung (typischerweise 18 – 20 V) angelegt, die ausreicht, eine gleichmäßig anodische Auflösung des Werkstücks zu bewirken. Hierzu muß kontinuierlich eine geeignete Elektrolytlösung (neutrale, wäßrige Salzlösung) mit hoher Geschwindigkeit im Spalt zwischen Werkstück und Werkzeugkathode geführt werden. Zur Abbildung komplizierter Konturen muß zusätzlich eine kontrollierte Vorschubbewegung des Werkzeugs erfolgen. Mit dem Verfahren werden sowohl die Kanalstrukturen, als auch die Taschen für die Einlegeplättchen eingebracht. Eine im ECM- Verfahren bearbeitete Platte ist in **Abb. 4.1.2-1** wiedergegeben.

Nach dem Strukturieren der bipolaren Platten werden die Durchbrüche und die Außengeometrie mit dem Wasserstrahl geschnitten.

Die Einlegeplättchen für die bipolaren Platten wurden aus gewalzten Blechen bzw. aus einem in Scheiben geschnittenen heißisostatisch gepreßten Block aus CrFe5Y hergestellt. Das Zuschneiden erfolgte in beiden Fällen durch elektrisches Drahtschneiden (Funkenerosion).

Im Zuge des Projekts wurden vier Designvarianten hergestellt. Die verschiedenen Versionen sind in **Tabelle 4.1.2-1** dargestellt.

Design	Plattengröße [mm <sup>2</sup> ]	aktive Fläche	Zellen je Ebene	Zellgröße [cm <sup>2</sup> ]	hergestellte Platten
50/16	260x260	38 %	16	5x5	400
100/1	135x135	44 %	1	10x10	72
100/4	260x260	48 %	4	10x10	120
100/9	360x360	56 %	9	10x10	15

**Tabelle 4.1.2-1 Designvarianten für bipolare Platten**

Zusätzlich zu den bipolaren Platten wurden Stackabschlußplatten (Bodenplatten und Deckplatten) hergestellt.

Die Deckplatten wurden aus 6 mm starken Blechen, die Bodenplatten aus verschieden starken Blechen, mehrteilig mit internen Gasverteilungskanälen hergestellt. In die Bodenplatten wurden Stützen aus Inconel 600 eingelötet. Dazu wurden Metglass- Lötfolien benutzt. Die Lötungen erfolgten im Hochvakuumofen.

Während des Projektzeitraums wurden bipolare Platten inkl. Anschlußplatten für eine kumulierte Stackleistung von 38 kW hergestellt (25 kW im Design 50/16, 1 kW im Design 100/1, 10 kW im Design 100/4 und 2 kW im Design 100/9). **Abb. 4.1.2-2** zeigt verschiedene Designvarianten im Vergleich.

## Funktionsschichten

Für die bipolaren Platten und Deckplatten wurden keramische Schutzschichten entwickelt, die das Abdampfen von flüchtigen Chromspezies im Betrieb auf der Kathodenseite verhindern. Die Schichten wurden im Vakuum-Plasmaspritzverfahren (VPS) bei der DLR in Stuttgart aufgebracht. Als Schichtwerkstoff wurden verschiedene Perowskite untersucht. Als Standard hat sich  $\text{LaSrCrO}_3$  bewährt. Entsprechende Pulver wurden bei Siemens naßchemisch synthetisiert und extern konfektioniert. Das einseitige Beschichten der Metallplatten bereitete zunächst Schwierigkeiten. Es traten Risse auf und die Ebenheitsanforderungen an die Platten (Durchbiegung über die Diagonale  $< 0,1 \text{ mm}$ ) konnten größtenteils nicht eingehalten werden. Als Abhilfemaßnahme wurde eine Vorwärmplatte eingesetzt, mit der die Platten in der VPS-Anlage vor dem Beschichten bis auf  $500^\circ\text{C}$  erwärmt werden konnten. Insbesondere mit den großformatigen Platten 100/9 wurden zahlreiche Versuche gefahren, um die Beschichtungsparameter (Heiztemperatur, Plattenhalterung, Plasmaabstand und Raster, ...) zu optimieren. Damit konnte die Plattenausbringung auf nahe 100% gesteigert werden. Im Projekt wurden ca. 200 Platten verschiedener Abmessungen mit Schutzschicht beschichtet (siehe **Abb.4.1.2.3**).

Im Stack wird ein guter elektrischer Kontakt zwischen Kathode und bipolarer Platte mit einer Kontaktschicht erzielt, die auf die Schutzschicht der bipolaren Platte aufgebracht wird. Die Schicht sollte gleichmäßig ca.  $100 \mu\text{m}$  dick sein, sollte verformbar sein, um Toleranzen auszugleichen und sollte zwischen den Kathoden und Schutzschichten als Haftvermittler wirken. Als Standardschicht wurde im Projekt ein kathodenähnliches Material,  $\text{LaSrMnCoO}_3$  (LSMC), qualifiziert. Die Kontaktschicht wird in einem Naßpulverspritzverfahren (WPS für wet powder spraying) aufgetragen. Nach der Beschichtung wird die Schicht getrocknet und mit einer Schiene über Distanzfolien präzise auf die gewünschte Schichtdicke abgezogen. Die Beschichtungstechnik wurde in Zusammenarbeit mit dem Forschungszentrum in Jülich entwickelt und sowohl in Erlangen als auch in Jülich praktiziert.

Auf der Anodenseite wurden in Stackversuchen bisher Ni-Netze als Kontaktschicht zwischen BiPs und Anoden eingesetzt. Bewährt hat sich der Einsatz von zwei Netzen übereinander. Zunächst werden ca.  $320 \mu\text{m}$  dicke Tragnetze, die parallel zum Drahtverlauf geschnitten sind, auf die Fensterbereiche der bipolaren Platten gelegt. Darauf kommen dünne Kontaktnetze, ca.  $145 \mu\text{m}$  dick, die in  $45^\circ$  zum Drahtverlauf geschnitten sind. Beide Netze werden durch Punktschweißen mit definierten Parametern (Schweißarbeit, Anpreßdruck) an der BiP befestigt. Gegen Projektende konnte gezeigt werden, daß sich eine zusätzliche Ni-Beschichtung der bipolaren Platte positiv auf die Langzeitbeständigkeit der Schweißkontakte Netz/BiP auswirkt.

## Fügeschichten

Überwiegend wurden in den Stackaufbauten Fügeschichten der Art AF45/Spinellrahmen/AF45 eingesetzt. Daneben wurden Modifikationen untersucht. Die Entwicklung neuer Fügmaterialien (auskristallisierende Glas/Keramik-Lote)

wurde in einer parallel laufenden Entwicklung betrieben, siehe Abschnitt 4.2.5. Bei der Standardfügevariante wurden die verhältnismäßig teuren gesinterten Spinellisolier- und Distanzrahmen auch durch  $\text{Al}_2\text{O}_3$ - Rahmen bzw. durch  $\text{ZrO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ - und Spinell- APS- Spritzschichten (als Plattenbeschichtung und in Form von Strukturteilen) ersetzt. AF45- Glasfolien, die bisher in Ätztechnik hergestellt wurden, konnten in allen Abmessungen bis  $360 \times 360 \text{ mm}^2$  in der kostengünstigeren Sandstrahltechnik gefertigt werden.

#### 4.1.2.3 Stackmontage

Der Aufbau von Stacks erfolgte reproduzierbar und qualitätsgesichert nach einer Fachanweisung (FAW 010).

Die Bodenplatte eines Versuchs wird auf einer geläpften SiC- Platte, die mit einer  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Filzplatte abgedeckt ist, positioniert. Innerhalb des Filzes werden die unteren Thermoelemente verlegt. In die Bodenplatte werden die Zentrierstifte eingesetzt und dann ebenenweise die folgenden Bauteile montiert:

- Glasfoliengrundrahmen
- Isolierrahmen außen und innen
- Glasfolienrahmen außen und innen
- MEAs (Anode zum Ni-Netz)
- Bipolare Platte mit Schutz-/Kontaktschicht nach unten

Die letzte Zellebene wird durch Auflegen der Deckplatte abgeschlossen. Auf die Deckplatte wird eine Filzlage gelegt. In der Filzlage werden die oberen Thermoelement verlegt. Auf die Filzlage werden die Gewichtsplatten gelegt. Der Stack wird elektrisch mit der Peripherie verbunden und ist damit betreibbar.

Im Berichtszeitraum wurde die folgende Anzahl an Stackebenen aufgebaut:

Stack Design 50/16	184 Zellebenen	größter Aufbau 2 x 50/16/50 (50 Ebenen)
Stack Design 100/1	72 Zellebenen	Short Stacks 100/1/2 (2 Ebenen)
Stack Design 100/9	8 Zellebenen	zwei Stacks 100/9/4 (4 Ebenen)

Das Design 100/4 konnte im Berichtszeitraum nicht mehr getestet werden.

#### 4.1.2.4 Stacktests

Im Projekt wurden 36 Short Stack- Versuche (Design 100/1/2) durchgeführt. Die Stacks wurden mit verschiedenen Schutz- und Kontaktschichten sowie unterschiedlichen MEA- Chargen aufgebaut. Die Versuche wurden durchgeführt, um Standardkomponenten im Wasserstoff- und Methanbetrieb über längere Versuchszeiten zu testen. Die Methanversuche wurden mit S/C- Verhältnissen von 2-3 und Wasserstoffbeimengungen von 10-20% durchgeführt. Als Versuchsziel waren Alterungsraten von 1 %/1000h (gemessen über 5000h) definiert. In keinem der durchgeführten Versuche wurde diese Rate erreicht. Die besten Ergebnisse liegen bei ca. 3 %/1000h (siehe **Abb. 4.1.2-4**). Als Ursache für die gemessenen, deutlich höheren Alterungsraten konnte der Kontakt Ni- Netz/BiP identifiziert werden.

In speziellen Versuchen zur Messung dieses Kontaktwiderstands konnte gezeigt werden, daß die Alterungsprobleme mit Nickelzwischenschichten (galvanische Beschichtung der BiP) gelöst werden können.

Die meisten Stackversuche im Design 50/16 wurden durchgeführt, um die Probleme hinsichtlich der Glaslotbeständigkeit und der mechanischen Stabilität der MEAs zu lösen. Das Absenken der Betriebstemperaturen von 950°C auf 850°C verbesserte die Qualität der Lotverbindung deutlich. Massives Lotverlaufen in Verbindung mit dem Verstopfen von Kanälen trat nicht mehr auf. Dennoch wurden mit AF45 keine langzeitstabilen Verbindungen erreicht (H<sub>2</sub> Angriff führt zu Porenbildung). Neu entwickelte Kompositlote (AF45+Keramikpulver) waren in Short Stack Versuchen vielversprechend, konnten jedoch in großflächigen Stacks im Rahmen des Projekts nicht mehr getestet werden.

In vielen Stackversuchen traten MEA- Brüche bei der IBS der Stacks bzw. im Stackbetrieb auf. Durch Verbesserung der mechanischen Eigenschaften der MEAs (Erhöhung der mittleren Festigkeit  $\sigma_0$  und des Weibullfaktors  $m$ ) konnte die Bruchhäufigkeit im Stack reduziert werden. Eine Reduktion der Bruchhäufigkeit im Stackversuch trat auch mit der Verwendung großer MEAs (100 x 100 mm<sup>2</sup>) auf.

Im Projekt konnte ein Stack mit 10 Ebenen über 9000h betrieben werden. In diesem Versuch wurden bewährte Bauteile und Techniken (von FZJ gespritzte Kontaktschichten (LSMC<sub>Charge3</sub>), 45° gekreuzte Ni- Netze, eine neue Glasfolien-geometrie mit vergrößerten Fenstern in den Grundfolien, von ECN gefertigte MEAs mit einer Elektrolytdicke von ca. 140 µm) eingesetzt. Der Stack wurde mit AF45/Spinell gefügt. Realisiert werden sollte ein Aufbau mit folgenden elektrischen Eigenschaften bei 850 °C:

- $U = 7,5 \text{ V}$ ,
- $j = 300 \text{ mA/cm}^2$ ,
- Alterung  $< 840 \mu\Omega\text{cm}^2/\text{h}$  (3%) über 1000 h Betriebszeit

Der Stack wurde 7100 h bei 850°C mit 300 mA/cm<sup>2</sup> betrieben. Während des Versuchs wurden vier Thermozyklen (850°C/RT/850°C) durchgeführt, wobei der Stack auch zweimal aus dem Teststand ausgebaut und mehrere Wochen gelagert wurde (um die Bedingungen für den Einbau in eine Anlage zu simulieren). Die gesamte Versuchsdauer inkl. Thermozyklen beträgt 9000 h. Bezogen auf den Anfangswert liegt der Leistungsverlust für die gesamte Betriebszeit (inkl. Thermozyklen, ohne Ruhezeiten bei RT) bei 46% (entspricht 6,5 %/1000h). Nach ca. 2000 h Betrieb nahm die Alterungsrate stetig ab. Die spezifizierten Werte wurden in mehreren Teilzeitperioden erreicht, siehe **Abb. 4.1.2.-5**. Die zu hohe Gesamtalterung war wesentlich durch den Kontakt Ni-Netz/BiP beeinflusst. Der Versuch bestätigte das Konzept, mehrere Module zunächst vorzufertigen und zu aktivieren und diese dann in einer größeren Anlage zu installieren.

Im Design 100/9 wurden zwei Stacks mit jeweils vier Ebenen getestet. Beide Stacks waren aufgrund äußerer Einflüsse nur eingeschränkt funktionsfähig (maximale Stromdichte = 200 mA/cm<sup>2</sup>). Ein Stack konnte ohne Degradation über 3500h mit Methan betrieben werden (siehe **Abb. 4.1.2.6**).

Das neueste Stackdesign 100/4 konnte bis zum Projektende nicht mehr getestet werden.

### 4.1.3 Anlagentechnikum

#### 4.1.3.1 Auslegung und Aufbau der 50 kW Anlage

Die wesentliche Grundlage für die Auslegung der 50 kW Anlage stellen die Ergebnisse des Tests der 20 kW Anlage dar, die in der vorausgehenden Projektphase konstruiert und aufgebaut wurde.

Diese Anlage ist so konzipiert, daß vier Stacks elektrisch und gaseitig parallel betrieben werden können. Diese Stacks sind einschließlich der thermischen Isolation auf einem Gestell der Abmessungen 2,8 x 2,8 x 2 m<sup>3</sup> montiert (siehe **Abb. 4.1.3-1**). Um eine einfache Montage und Wartung zu ermöglichen, ist die Isolation aus fünf Einzelteilen aufgebaut. Diese werden um ein Fundament herum montiert, das aus einem hochtemperaturbeständigen Zement besteht. Durch dieses Fundament hindurch werden die Stacks mit den Gasen versorgt. An seinem Umfang sind Heizelemente mit einer Gesamtleistung von ca. 10 kW installiert, mit deren Hilfe das System innerhalb von etwa 12 h auf Betriebstemperatur aufgeheizt werden kann. Simulationsrechnungen mit dem Programm „STACK“ haben gezeigt, daß es wesentlich effektiver ist und die Stacks durch wesentlich niedrigere thermische Spannungen beansprucht werden, wenn man zum Aufheizen eine Strahlungsheizung verwendet an Stelle einer vorgeheizten Luftströmung. Die bei hohen Temperaturen arbeitenden Wärmetauscher und Rohrleitungen sind unterhalb der Plattform angeordnet. Die bei Umgebungstemperatur arbeitenden Anlagenteile, wie Ventile und Durchflußregler, sind auf einem separaten Tableau montiert.

Ausgehend von dieser Konfiguration wurde eine 50 kW Anlage für den Betrieb mit Erdgas konzipiert. Eine wesentliche Einflußgröße auf die Auslegung ist der Anteil an Vorreformierung, der für einen zuverlässigen Betrieb erforderlich ist. Systemrechnungen mit unterschiedlichen Vorreformierungsraten zeigten, daß der elektrische Anlagenwirkungsgrad oberhalb 40% deutlich abfällt, da der Reformer über die Verbrennung von zusätzlichem Erdgas beheizt werden muß. Unterhalb 15% Vorreformierungsrate reicht die im Anodenabgas enthaltene Abwärme zur Beheizung aus. Hierdurch wird der Anlagenwirkungsgrad nicht beeinflusst und gleichzeitig wird die Anlage durch Wegfall einer zusätzlichen Beheizung vereinfacht. Da Tests gezeigt haben, daß für einen stabilen Zellbetrieb eine Teilvorreformierung von 10% ausreicht, wurde dieser Wert für die Anlagenauslegung zugrunde gelegt. Hierauf aufbauend wurde ein Verfahrens-Fließbild für die 50 kW Anlage erarbeitet (siehe **Abb. 4.1.3-2**).

Mit den Auslegungsdaten aus **Tabelle 4.1.3-1** wurde der Einfluß unterschiedlicher Betriebsparameter auf die Anlagenauslegung untersucht und der zulässige Betriebsbereich und der Anlagenwirkungsgrad für verschiedene Randbedingungen berechnet und die Anlagenkomponenten ausgelegt.

Hauptanliegen dabei war herauszufinden, unter welchen Randbedingungen ein Betrieb sowohl mit Wasserstoff als auch mit Erdgas möglich ist ohne die Anlagenkomponenten zu verändern.

Basis der Auslegung war eine Anlagenschaltung mit Vorreformer und einer maximalen Gleichstromleistung von 50 kW bei Erdgasbetrieb.

Mit den dafür ausgelegten Wärmetauschern kann die Anlage auch mit reinem Wasserstoff betrieben werden. Der vorhandene Luftwärmetauscher begrenzt dann jedoch die Brennstoffzellenstackleistung auf maximal ca. 20 kW. Die Anodengaswärmetauscher werden dann in Teillast betrieben.

Ein autothermer Teillastbetrieb ist wegen der Wärmeverluste der Anlage nur bedingt machbar. Im Wasserstoffbetrieb ist eine Teillast von ca. 30% möglich, während im Erdgasbetrieb bereits bei 90% eine zusätzlich Heizung notwendig ist. Gleichzeitig muß hier der Brennstoffnutzungsgrad bei über 75% liegen. Im Wasserstoffbetrieb ist dagegen ein autothermer Betrieb noch bei einer Brenngasnutzung von 30% möglich. Zur Vergrößerung des Teillastbereiches wurde für die weitere Auslegung die Temperaturdifferenz über den Stack von 200 K auf 150 K reduziert, wodurch der elektrische Anlagenwirkungsgrad nur um ca. 0,5%-Punkte geringfügig verschlechtert wird.

Methan / Wasserstoff	Versorgungsdruck	1.3 bar
	Temperatur	20 °C
Luft	Saugdruck	1.013 bar
	Temperatur	20 °C
Dampfversorgung	S/C - Verhältnis	2 (Vorreformer Eingang)
	Druck	1.27 bar
	Temperatur	350 °C
Wärmetauscher	Anodengas	2 Stück.
	Wärmeverlust	100 W jeder
	Kathodengas	1 Stück
	Wärmeverlust	600 W
	Design	Gegenstrom
	Druckverlust	0.03 bar
Entschwefelung	Druckverlust	0.03 bar
Vorreformer	Reformierungstemperatur	520 °C
	Wärmeverlust	800 W
	Druckverlust	0.03 bar
Kompressor	Druck	1.2 bar
	Wirkungsgrad:	
	polytrop	60 %
	mechanisch	95 %
Brennstoffzelle	Stacktemperatur	850 °C
	Zellspannung	0.75 V
	Brenngasnutzung	80 %
	Gas-Eintrittstemperatur	650 °C
	Druckverlust	0.04 bar
	Wärmeverlust	4 kW (incl. Peripherie)

**Tabelle 4.1.3-1:** Basis Daten für die 50 kW Anlagenauslegung

Basierend auf den Ergebnissen des 20 kW Tests und der anschließenden Dummy-Versuche wurden verschiedene Verbesserungen in das Anlagendesign eingearbeitet. Wesentlich ist die deutliche Verbesserung der thermischen Isolation im Bereich der Rohrleitungen und der Wärmetauscher durch den Einsatz eines neuen Dämm-Materials mit wesentlich höheren Isolationswerten (z.B. Wacker WDS). Zusätzlich wurde ein elektrischer Heizer eingebaut, der die noch verbleibenden Verluste im Bereich zwischen Wärmetauscher und Stack kompensieren kann. Hierdurch ist eine Erweiterung des Teillastbereiches unter Beibehaltung der geforderten Gaseintrittstemperaturen möglich.

Folgende Verbesserungen sollten bei einer Überarbeitung des Anlagendesigns berücksichtigt werden:

- Die Ansteuerung der Pneumatikventile in der Gasversorgung kann vereinfacht werden
- Die Zugänglichkeit der Klemmleisten für die Meßleitungen zwischen Stack und Anlagensteuerung muß verbessert werden
- Die thermische Isolation zwischen Stack und Anlage muß verbessert werden durch Ersatz des Isolierbeton-Sockels durch Platten aus mikroporösem Material (z.B. Wacker WDS)
- Ersatz der fünf Modul-Isolationsteile durch eine Dämmung aus einem Stück unter Verwendung des mikroporösen Dämm-Materials
- Verbesserte Kühlung der Stack-Sockelplatte unterhalb der Stackisolation als Trennstelle zum Verrohrungsbereich
- Optimierung der Rohrübergänge zur Minimierung der Druckverluste

Diese Maßnahmen wurden in das Rohrleitungs- und Instrumentierungs- Fließbild eingearbeitet, das die Basis für den Anlagenbau darstellt (siehe **Abb. 4.1.3-3**).

Zum CH<sub>4</sub>- bzw. Erdgasbetrieb der 50 kW SOFC-Testanlage muß das Brenngas befeuchtet werden. In einem ersten Schritt sollte ein bereits vorhandener Gasvorwärmer zu einem Dampferzeuger ertüchtigt werden. In einer Testreihe wurde dieses System, welches im wesentlichen aus einem umgebauten Gasvorwärmer und einer durchsatzgeregelten Speisewasserpumpe besteht, untersucht. Dieses kostengünstige System (wesentliche Komponenten waren bereits vorhanden) gleicht im Aufbau kommerziellen Dampferzeugern und ermöglicht eine einfache Dampfmengen-regelung über einen großen Lastbereich. Wie in **Abb. 4.1.3-4** zu sehen konnte die Funktionsfähigkeit im angestrebten Leistungsbereich zwischen 5 und 50 kW nachgewiesen werden. Hierbei variierte der Wasserdurchfluß zwischen 10 und 80% der maximal möglichen Menge. Der zugehörige Gasfluß wurde um 20% nach oben und unten verändert, um den Einfluß von Durchflußschwankungen auf den Taupunkt zu untersuchen. Auch das dynamische Verhalten bei Anfahren und Lastwechsel konnte erfolgreich demonstriert werden (keine Probleme mit unverdampftem Wasser). In unteren Grenzbereichen (kleine Durchsätze) zeigte sich eine reduzierte Stabilität im Regelverhalten des Verdampfers. Bei Betrieb mit geringer Dampfleistung ist eine gute Wärmedämmung der Dampfleitung extrem wichtig. Die Bestimmung der Feuchte durch Messung der Mischtemperatur stellte sich als zuverlässige und preisgünstige Alternative zur Bestimmung mit Taupunktspiegel heraus.

Wie bereits beschrieben soll zur Minimierung der Wärmeverluste im Stackbereich der Sockel aus Feuerleichtbeton durch eine verbesserte Isolation ersetzt werden. Hierzu bietet sich vor allem mikroporöses Dämmmaterial, wie z.B. Wacker WDS<sup>®</sup> 1000, aufgrund seiner sehr guten Isolationseigenschaften an. Bei der Verwendung im Sockelbereich von Anlagen ist davon auszugehen, daß das Dämmmaterial Druckspannungen übernehmen muß. In einem Versuch wurde deshalb überprüft, ob die Herstellerangaben zur Druckbelastbarkeit (1 bis 3 N/mm<sup>2</sup>) auf die konkrete Anwendung übertragbar sind.

Im Versuch wurde ein WDS<sup>®</sup> 1000-Block (d = 50 mm) bei 950°C für 100 h einer Druckbelastung von 1 N/mm<sup>2</sup> ausgesetzt. Es zeigte sich dabei, daß eine Pressung

von 1 N/mm<sup>2</sup> bei Temperaturen bis 950°C als Obergrenze betrachtet werden muß. Es ergab sich unter ungünstigen Randbedingungen bei großflächiger Belastung einer Kompaktierung von ca. 8%. Da die Druckbelastung durch Stacks (150 Ebenen mit zusätzlich 100 kg Gewicht zur verbesserten Kontaktierung) maximal 0,05 N/mm<sup>2</sup> beträgt, ist das Material für diesen Zweck ohne Einschränkungen verwendbar.

Zur einfachen Montage und Demontage von SOFC-Stacks in Anlagen bzw. Testaufbauten wird eine lösbare Verbindung zwischen Stack-Bodenplatte und Anlage angestrebt. Hierzu war eine zuverlässige Flachdichtungstechnik zwischen Stack und Anlage zu qualifizieren.

Zur Beurteilung der Dichtanordnung wurde eine Anforderungsliste erstellt. Grundannahme war, daß als maximale Leckrate 0,1% der Gasmenge bei Nenndurchsatz entweichen darf. Es wurden unterschiedliche Materialoberflächen und Flachdichtungen untersucht. Da als Dichtkraft nur das Gewicht des Stacks zur Verfügung steht, ist die Auswahl an möglichen Dichtungen sehr begrenzt.

Nur die Anordnung aus ZrO<sub>2</sub>-beschichteten CrFe5Y-Platten mit Au-Drahtdichtung erfüllte die gestellten Anforderungen. Die Aufbauten waren als Modellversuch mit reduzierten Abmessungen ausgeführt jedoch mit gleicher spezifischer Pressung pro Dichtlänge wie sie bei einem Aufbau 100/1/n (Stacktechnikum) zu erwarten wäre. Eine höhere Pressung, wie bei Leistungsstacks (100/4/n), führt zu eher dichteren Anordnungen.

Für den Aufbau CrFe5Y(ZrO<sub>2</sub>) / Au-Draht / CrFe5Y(ZrO<sub>2</sub>) wurde folgende Ergebnisse erzielt:

- Bei Raumtemperatur (direkt nach Aufbau) war die Anordnung stark undicht.
- Nach Erwärmen auf 850°C wurde eine ausreichende Dichtheit erreicht, welche sich mit laufender Betriebszeit verbesserte.
- Bei Temperaturvariation, auch bei Abkühlen auf Raumtemperatur, zeigte sich keine Veränderung der Dichtheit
- Dichtflächen sind ohne Nacharbeit mehrfach wiederverwendbar.
- Au-Dichtung zeigt keine Verunreinigung und kann rezykliert werden.
- Für die Demontage ist eine Trennhilfe vorzusehen (z.B. Abdrückschrauben).

Folgende Anordnungen erfüllten nicht die Anforderungen:

- Kombination CrFe5Y(ZrO<sub>2</sub>) / Au-Draht / 1.4742(ZrO<sub>2</sub>)
- Glaskeramik beschichtete Dichtoberflächen (IP211, IP 222)
- Alitierte Dichtoberflächen
- Verwendung eines C-Rings oder einer Ni-Wabendichtung (hier wäre weiterer Testaufwand nötig)

Zum reproduzierbaren und sicheren Inbetriebsetzen (IBS) der Testanlage wurde eine IBS-Checkliste erstellt. Diese Checkliste beschreibt die Vorgehensweise für einen SPS-Betrieb der Anlage. Bei vollständig oder teilweise manuellem Betrieb sind zusätzliche Maßnahmen zu ergreifen.

Die Checkliste gliedert sich in die Abschnitte:

- Peripherie vorbereiten
- Anlage vorbereiten
- SPS Anlagenbetrieb
- Anlage stillsetzen

Die Checkliste beschreibt alle vom Bedienpersonal auszuführenden Schritte, d.h. die Schritte, die nicht durch die Anlagensteuerung übernommen werden.

Vorausgesetzt wird, daß das Bedienpersonal in den Anlagenbetrieb eingewiesen ist. Pro IBS der Testanlage muß je ein Exemplar dieser Checkliste durchlaufen und abgezeichnet werden.

Zur Reduktion der Kosten und des Platzbedarfs von SOFC-Anlagen bieten Plattenwärmetauscher (PWT) gegenüber Rohrbündelwärmetauschern (RBWT) deutliche Vorteile. Es wurde ein Plattenwärmetauscher (Herst. Vatherus Oy, Finnland) mit nominell gleichen Wärmeübertragungseigenschaften wie ein vorhandener Rohrbündelwärmetauscher (Herst. Steinmüller) beschafft. Der getestete PWT hat im Vergleich zum RBWT ein deutlich geringeres Bauvolumen (ca.  $1/5 V(\text{RBWT})$ ) und deutlich geringere Kosten ( $< 1/5$  Kosten (RBWT)). Die Verwendung dieser Art von Wärmetauschern ermöglicht damit einen deutlich kompakteren Anlagenaufbau. Die thermohydraulischen Eigenschaften sowie die prinzipielle Eignung des PWTs im Vergleich zum RBWT wurden im 20kW-Teststand mit einem Stack-Dummy in einem 500 h Test ermittelt. Es zeigte sich, daß die Druckverluste innerhalb der Spezifikation liegen und auf der Frischgasseite deutlich niedriger sind als beim RBWT. Allerdings waren die Wärmeübertragungseigenschaften aufgrund einer behebbaren Designschwäche ungenügend (**siehe Abb. 4.1.3-5 und 6**). Der PWT wurde drei Thermozyklen (RT / 850°C) sowie mehreren Lastwechseln (0 ... 150% Nenndurchsatz) ohne Schaden unterzogen. Der PWT wird von Hersteller zu dessen Lasten überarbeitet.

Ein bereits vorhandener Spiralwärmetauscher der Firma Renzmann & Grünwald ist auf seine prinzipielle Eignung für den Einbau in die Testanlage hinsichtlich der bei Betriebstemperatur von 850°C auftretenden Druckverluste und Wärmeübergänge untersucht worden. Es zeigte sich, daß er in der jetzigen Bauweise noch nicht für den Teststand geeignet ist, da die Druckverluste noch drastisch reduziert werden müssen, was laut Aussage des Herstellers aber problemlos möglich ist. Seine sehr guten Wärmeübertragungseigenschaften und auch seine Beständigkeit bei hohen Temperaturen machen ihn für die Verwendung als Brenngas- bzw. Luftwärmetauscher interessant.

#### 4.1.3.2 50 kW Test

Der im vorhergehenden Projekt aufgebaute 20 kW Teststand wurde zu Beginn der aktuellen Berichtsphase in Betrieb genommen indem in einem ersten Schritt Strom und Spannung des Stacks und die Spannungen der Stackgruppen simuliert wurden und damit die Anlagensteuerung und die Meßdatenerfassung überprüft wurden. Der Wärmeverlust im Bereich der Stackisolation wurde über die Messung der Leistungsaufnahme der Stackheizung bestimmt, die zur Aufrechterhaltung einer konstanten Temperatur von 950°C notwendig war. Es zeigte sich, daß der Wärmeverlust durch diese 400 mm starke Keramikfaserisolation 3,8 kW beträgt. Hierzu muß noch der Wärmeverlust im Bereich der Rohrleitungen und Wärmetauscher addiert werden, der ebenfalls in der Größenordnung von 3 kW liegt. Dies begrenzt die minimale Anlagenleistung, bei der noch ohne Zusatzheizung gefahren werden kann, auf ca. 10 kW.

Der Strömungswiderstand der Hochtemperatur-Rohrbündelwärmetauscher wurde bei Umgebungstemperatur gemessen und auf Betriebsbedingungen umgerechnet. Er lag im spezifizierten Bereich.

Der Funktionstest der Gasvorwärmer, die zur Simulation veränderter Lufteintrittsbedingungen vorgesehen waren, ergab, daß sie entsprechend ihrer Leistung von 18 kW bis zu Durchsätzen von je ca. 35 m<sup>3</sup>/h in der Lage sind Luft von 20°C auf 800°C zu erwärmen. Der Druckabfall über die Gasvorwärmer ist relativ groß und beträgt bei einem Durchsatz von 40 m<sup>3</sup>/h (Lufterwärmung von 20°C auf 836°C) 650 mbar.

Die Messung der Temperaturverteilung im Stack während der Aufheizphase und bei Löttemperatur wurde an einem Stack-Dummy durchgeführt. Bei modifiziertem Aufheizprogramm ( $dT/dt = 0,5 \text{ K/min}$  für  $T > 800^\circ\text{C}$ ) wurden bei Temperaturen oberhalb von 800°C Temperaturdifferenzen in einzelnen Ebene von 7 bis 12 K ermittelt. Bei Löttemperatur betrug die Differenz in der Ebene weniger als 10 K und über den ganzen Stack 13 K. Hiermit war der Nachweis erbracht, daß in dieser Anlage auch das Fügen von Stacks möglich ist.

Der Aufbau der Stacks erfolgte entgegen dem ursprünglichen Konzept direkt am Teststand, um in dieser Entwicklungsphase die zusätzliche Belastung durch Temperaturzyklus, Ausbau und Transport zu vermeiden.

Es wurden zwei Stacks montiert, von denen jeder aus 50 Ebenen des Typs 50/16 bestand. Die Stacks sind elektrisch und gasseitig parallel geschaltet. Sie wurden jeweils mit einem Gewicht von ca. 130 kg, bestehend aus einem Inconel-Behälter mit Sandfüllung, belastet, um die beim Fügen erforderliche Verformung der Glasschichten zu gewährleisten.

An den Stacks wurde an jeder fünften Ebene ein Spannungsabgriff über einen Pt-Draht ( $\varnothing = 0,3 \text{ mm}$ ) realisiert zur Messung der Segmentspannungen von jeweils fünf Zellen. **Abb. 4.1.3-7** zeigt die beiden Stacks nach weitgehend abgeschlossenem Aufbau. In der Mitte sind die Lastabgriffe der Anodenseite zu sehen.

Das Aufheizen und Fügen der Stacks erfolgte gemäß der Fachanweisung, allerdings bei etwas geringeren Heizraten, um die Temperaturdifferenzen in den Stacks entsprechend zu begrenzen.

Die gemessenen Temperaturdifferenzen in beiden Stacks entsprachen den Erwartungen aus den Vorversuch mit einem Stack-Dummy. Beide zeigten ein sehr gleichartiges Aufheizverhalten.

Direkt im Anschluß an das Löten erfolgte die Abkühlung auf Reduktionstemperatur (950°C). Die Reduktion erfolgte ebenfalls entsprechend der Fachanweisung. Auch in dieser Phase verhielten sich beide Stacks sehr gleichartig. Die Dauer der Reduktion war mit ca. 10 Stunden deutlich länger als bei früheren Stackversuchen (typisch ca. 3 Stunden). Diese Verlängerung war bedingt durch die Vorgabe einen Reduktionsschritt hinreichend lange zu fahren, bis die Veränderung der Ebenenspannungen vernachlässigbar wurde. Im Vergleich zum 10 kW Stackversuch ST 95/03 kann geschlossen werden, daß diese verhaltene Vorgehensweise in Bezug auf die Reduktion unnötig und im Hinblick auf die Loteigenschaften möglicherweise sogar schädlich war.

Die mittleren Ebenenspannungen, berechnet aus den Segmentspannungen beider Stacks, lagen im Leerlauf bei 1,22 VDC mit einer Schwankungsbreite von  $\pm 20 \text{ mV}$ . Die entspricht den Ergebnissen in Laborversuchen mit ausreichender Dichtigkeit der inneren Fügung.

Unmittelbar im Anschluß an die Reduktion wurden die Stacks auf die angestrebte Betriebstemperatur von 900°C abgekühlt. Insgesamt wurden 3 Kennlinien gemessen. Als Brenngas wurde ausschließlich H<sub>2</sub>, als Oxidationsmittel Luft und O<sub>2</sub> verwendet. Alle Kennlinien wurden bei einer nominellen Stacktemperatur von 900°C gefahren.

Bei allen Kennlinien-Messungen traten in den Stacks vergleichsweise große Temperaturgradienten - bis zu 230 K - auf. Grundsätzlich lagen die Temperaturen in der Bodenplatte deutlich unter der mittleren Stacktemperatur. Darüber hinaus waren die Temperaturdifferenzen in der Bodenplatte relativ groß (bei Kennlinie 1 bis ca. 130 K). Ursache hierfür waren die niedrigen Gaseintrittstemperaturen bedingt durch große Wärmeverluste zwischen Wärmetauscher und Stacks in Verbindung mit niedrigen Gasdurchsätzen.

Während aller Messungen verhielten sich beide Stacks im Hinblick auf Temperaturen, Spannungen, Ströme und Fehlverhalten sehr gleichartig.

Direkt im Anschluß an die Reduktion wurde die erste Kennlinie mit H<sub>2</sub>/Luft gefahren.

**Abb. 4.1.3-8** zeigt die U/i-Kennlinien beider Stacks. Aufgetragen ist die mittlere Ebenenspannung ermittelt aus der Gesamtspannung dividiert durch die Anzahl der Ebenen (50). Die Stromdichten ergaben sich aus den Stackströmen normiert auf die aktive Fläche (256 cm<sup>2</sup>). Bei einer Brenngasnutzung von 30% und einem Luftüberschuß von 2 ergab sich eine elektrische Leistung von 7,2 kW. Während der anschließenden Kennlinienmessung mit Wasserstoff/Sauerstoff stieg der Widerstand eines Ebenensegments in Stack #1 so stark an, daß die Messung beendet werden mußte.

Aus dem ersten Betrieb der Testanlage mit SOFC-Stacks können folgende Erkenntnisse gewonnen werden:

- Das Designprinzip der Testanlage, welches als Basis für eine spätere Prototypanlage dient, wurde erfolgreich bestätigt. Der parallele Betrieb mehrerer SOFC-Stacks ohne Armaturen im heißen Bereich funktioniert. Beide Stacks zeigten gleichartige Temperatur- und Spannungsverteilungen sowie gleichartige Stromdichten.
- Die spezifische Leistung der Stacks war trotz der von 950°C auf 900°C abgesenkten nominellen Betriebstemperatur höher als beim Stackversuch ST95/03 (10 kW). Dies ist auf die Verbesserung der MEA's durch die Verwendung der 2-Schicht Kathoden zurückzuführen. Bei 900°C wurde bei einer mittleren Ebenenspannung von 0,79 V eine Stromdichte von 350 mA/cm<sup>2</sup> erreicht
- Der autotherme Betrieb ist im Prinzip möglich. Bei diesem Test wurde er nicht erreicht, da die Anlage deutlich unter ihrem Auslegungspunkt (20 kW) betrieben wurde und die Abwärmeverluste, insbesondere die der Verrohrung zwischen Wärmetauscher und SOFC-Stacks, bei Leistungen unter 10 kW zu groß waren.
- Die Funktion der Wärmetauscher und der Wärmehaushalt entsprach den Erwartungen. Deutlich wurde, daß der Arbeitsbereich einer Anlage mit geschlossenem Wärmekreislauf deutliche Einschränkungen hat. Bei kleinen Anlagen (einige 10 kW) ist ein kompakter Aufbau mit sehr guter Dämmung unabdingbar zum Erreichen einer autothermen Betriebsweise.

Anschließende Untersuchungen und Tests zur Klärung der Ausfallursache haben gezeigt, daß die unzureichende Beständigkeit des verwendeten Glaslotes in reduzierender Atmosphäre in Verbindung mit partiell hohen Temperaturen innerhalb des Stacks zu einer Verstopfung von Gaskanälen durch verlaufenes Glaslot geführt

hat. Wie unter Punkt 4.2.5 beschrieben konnte dieses Problem in der Zwischenzeit durch die Entwicklung eines geeigneten Glaslotens behoben werden.

Um die Anlagentechnik unabhängig von der Stackentwicklung weiter optimieren zu können, wurde ein beheizter Stack Dummy konzipiert und gefertigt. Dieser besteht aus einem Plattenwärmetauscher mit interner Heizung und ist in der Lage beide Betriebsgase mit einer thermischen Leistung von bis zu 15 kW zu beaufschlagen. Dies entspricht der Abwärme von zwei H<sub>2</sub>-betriebenen Stacks (50/16/100) mit einer elektrischen Leistung von ca. 15 kW ( $U_z = 0,75 \text{ V}$ ,  $i = 400 \text{ mA/cm}^2$ ). Die Ausführung der Wärmetauscherplatten entsprach derjenigen der bipolaren Platten im Stack. Allerdings wurde ein wesentlich kostengünstigerer Werkstoff (1.4572) verwendet, der auch bis 950°C einsetzbar ist. Mit diesem Stack-Dummy absolvierte die Anlage einen Dauerbetrieb über mehr als 2000 h bei Temperaturen zwischen 800 und 900°C einschließlich mehrerer Temperaturzyklen ohne signifikante Störungen. Die Anlagensteuerung (SPS) erfüllt alle Anforderungen und übernimmt neben der vollautomatischen Steuerung auch vollständig die sicherheitstechnische Überwachung. Bei Stacktemperaturen von 820°C bis 950°C kann die Anlage ab einer thermischen Leistung von ca. 6 kW autotherm betrieben werden, was eine deutliche Verbesserung gegenüber dem Ausgangszustand bedeutet. Die Temperaturverteilung in der Anlage ist in **Abb. 4.1.3-9** dargestellt. Die thermischen Gesamtverluste betragen bei einer Stack-Temperatur von 850°C ca. 4,5 kW. Dies wurde möglich durch die Verwendung von mikroporösem Dämmmaterial an Stelle von Keramikfasern. Schwachstellen bei der thermischen Dämmung konnten durch Aufnahmen mit einer Infrarot-Kamera lokalisiert werden. Die gezielte Umsetzung dieser Erkenntnisse bei zukünftigen Anlagen läßt nochmals deutliche Verbesserungen erwarten. Das statische und dynamische Verhalten der Anlage wurde unter verschiedenen Betriebsbedingungen untersucht, um die Einstellungen der Anlagensteuerung weiter zu optimieren. Es zeigte sich, daß die Anlage bei Lastwechseln je nach Lastzustand Zeiten von 1 h bis 10 h benötigt, um ins thermische Gleichgewicht zu kommen (siehe **Abb. 4.1.3-10**). Schnelle Lastwechsel von 7,8 kW auf 15 kW und zurück mit einer Frequenz von 5 min ergeben ein sanftes Schwingen der Temperatur ohne große Ausschläge (siehe **Abb. 4.1.3-11**). Diese für das dynamische Verhalten charakteristische Zeiten sind stark durch die tatsächliche Anlagenausführung (thermische Masse) geprägt und können für zukünftige Anlagen nur zur Orientierung dienen.

#### 4.1.4 Konstruktion

In der vorausgehenden Phase 2 wurde ein Design mit 16 MEAs der Abmessungen 50x50 mm<sup>2</sup> in einer bipolaren Platte (50/16) realisiert. Diese BIP hatte die Kantenlängen 260x260 mm<sup>2</sup> bei einer Dicke von 2,5 mm. Die Elektrodenfläche einer solchen Ebene beträgt 256 cm<sup>2</sup>, was einer Flächennutzung (Verhältnis Elektrodenfläche zu BIP-Fläche) von 38% entspricht.

Um Flächennutzung und Ebenenleistung zu vergrößern, was einer entsprechenden Kostenreduktion entspricht, wurde eine Vergrößerung der einzelnen MEA und der BIP angestrebt. Hierbei mußten die verfügbaren Fertigungsmittel berücksichtigt werden. Unter diesen Randbedingungen wurde ein Design mit neun MEAs der Abmessungen 100x100 mm<sup>2</sup> (100/9) gewählt. Bei Abmessungen der BIP von

362x362 mm<sup>2</sup> ergibt dies eine Flächennutzung von 56% und eine Ebenenleistung von 165 W (bei 0,3 A/cm<sup>2</sup> und 0,75 V). Die bedeutet eine Leistungssteigerung um den Faktor 2,8 verglichen mit dem Design 50/16.

Für diese Anordnung wurden alle für die Fertigung und den Aufbau erforderlichen Konstruktionszeichnungen erstellt. Die verschiedenen Teile und Fertigungsschritte sind im Aufbauplan (**Abb. 4.1.4-1**) zusammengefaßt.

Der Standardaufbau mit Glaslotfolien und Isolierrahmen aus Keramik ist in **Abb. 4.1.4-2** dargestellt.

Für diesen Aufbau wurden keine speziellen Maßnahmen für den Betrieb mit Methan und interner Reformierung eingeführt, da weder aus Modellingrechnungen noch aus Messungen Ergebnisse vorlagen, die dies als notwendig erscheinen ließen.

Obwohl die ersten Ergebnisse aus Stackversuchen mit dem Design 100/9 sehr vielversprechend waren, wurde als Zwischenschritt das Design 100/4 ausgearbeitet, da es sich gezeigt hat, daß der Aufwand für die Fertigung der Füge- und Isolier-Zwischenschichten beim Standardaufbau für das Design 100/9 unverhältnismäßig groß ist. Deshalb sollten Modifikationen im Aufbau zunächst mit dem Design 100/4 getestet werden. Bei gleichen Abmessungen der BIP wie beim Design 50/16 ergibt sich eine Flächennutzung von 48% bei einer Ebenenleistung von 73 W. Für einen 12,5 kW Stack wären 170 Ebenen erforderlich.

Um die Herstellung der Stackkomponenten zu verbilligen und den Stackaufbau zu vereinfachen, wurden verschiedenen Alternativen zum Standardaufbau untersucht und die erforderlichen Fertigungszeichnungen erarbeitet. In **Abb. 4.1.4-3** sind zwei Aufbauvarianten dargestellt, bei denen wesentlich weniger und einfachere Teile erforderlich sind. Beim oberen Design werden beide Seiten der BIP zur elektrischen Isolation und als Abstandshalter (um die Dicke der MEA und der Kontaktschichten auszugleichen) mit Glaskeramik oder APS-Keramik beschichtet. Die Einlegeplättchen zur Abdeckung der Brenngaseinströmkanäle werden in Vertiefungen der Beschichtung der Anodenseite eingelegt. Aus Gründen der elektrischen Isolation sind diese Plättchen aus 3YSZ hergestellt, was gleichzeitig auch zur Kostenreduktion beiträgt. Dieser Aufbau stellt eine deutliche Vereinfachung gegenüber dem Standardaufbau aus **Abb. 4.1.4-2** dar. In ersten Short Stack Versuchen zeigte er auch gute Ergebnisse. Der Zweite Aufbau, der in **Abb. 4.1.4-3** skizziert ist, stellt eine weitere Vereinfachung dar, da hier nur noch die Kathodenseite mit Isolationsmaterial beschichtet ist. Die Einlegeplättchen werden in Vertiefungen der BIP eingelegt, die kostengünstig mittels ECM hergestellt werden können. Zur Montage müssen nur noch die MEAs auf der BIP positioniert werden; alle anderen Schichten befinden sich bereits auf der Metallplatte. Ein erster Short Stack Versuch ergab einen dichten Aufbau, allerdings war der Serienwiderstand aufgrund schlechter Kontaktierung über die Funktionsschichten deutlich zu hoch. Zusammen mit den im Verlaufe des Projektes erarbeiteten Verbesserungen dieser Schichten stellt dieser Aufbau eine sehr vielversprechende Variante dar mit der die Kosten deutlich reduziert und die Zuverlässigkeit erhöht werden kann.

Die Bodenplatten haben als wesentliche Aufgabe die Reaktionsgase von den Versorgungsleitungen auf die Stackversorgungsschächte (internes Manifolding) zu verteilen. Aufgrund der Ergebnisse der Strömungsberechnungen unter Punkt 4.2.3.1.2 wurde eine modifizierte Anströmung konstruiert. Für das Design 50/16

sollte der in diesem Bauteil auftretende Strömungswiderstand meßtechnisch erfaßt und durch ein einfaches Rechenmodell beschrieben werden, um eine Beurteilung der Konstruktion vornehmen zu können.

Es zeigte sich, daß Einzelplattenmessungen relativ ungenaue Ergebnisse liefern, da die Korrekturen (dynamischer Druckverlust, Peripherie) größere Beträge besitzen als die Meßwerte selbst. Größtmögliche Ähnlichkeit zum realen Stackbetrieb erhielt man bei Doppelplattenversuchen mit zusätzlich zwischengeschalteten Platten, die die Kanäle im Stack-Manifolding repräsentieren.

Der Druckverlust der Bodenplatte (Design 50/16/100) liegt bei einem Luftdurchsatz von 30 m<sup>3</sup>/h (Erdgasbetrieb, P<sub>el</sub> = 11 kW, λ<sub>Luft</sub> = 2) und Raumtemperatur bei ca. 12 mbar. Bei Betriebstemperatur von 700-800°C ist mit einem entsprechend höheren Druckverlust zu rechnen.

Auf Grundlage der Meßergebnisse konnte ein Berechnungsmodell für den Strömungswiderstand entwickelt und als sehr gute Näherung der realen Verhältnisse bestätigt werden. Das Berechnungsmodell kann zur theoretischen Analyse und Optimierung von Bodenplatten ähnlichen Designs verwendet werden. Eine Übertragung des Modells auf das 100/4 Design ermöglichte eine strömungstechnische Optimierung des Bodenplattendesigns.

Unter Berücksichtigung der konstruktiven Möglichkeiten und einer Kosten-Nutzen-Relation ist eine Verteiler-/Sammlerhöhe von 20 mm und ein Innendurchmesser des Gaseintritts von 35 mm empfehlenswert. Die Druckverluste sinken durch diese Maßnahmen um ca. 58% auf etwa 5,2 mbar (bei  $\dot{V} = 30,5 \text{ m}^3/\text{h}$ ).

#### 4.1.5 Qualitätssicherung

Die Entwicklung und Fertigung von SOFC Komponenten unterliegt einem Qualitätsmanagementsystem gemäß DIN EN ISO 9001. Es wurden ein QM Handbuch erstellt und für die wesentlichen Entwicklungsschritte Fachanweisungen angefertigt. Die Fachanweisungen und Werkstoffblätter sind in **Tabelle 4.1.5-1** zusammengestellt.

Das QM-System für die Entwicklungs- und Fertigungstechnik ist mit der Einführung von QM-Gesprächen (vergleichbar mit internen Qualitätsaudits) weiter ausgebaut worden. Mit diesem Instrument zur Einhaltung und Umsetzung der DIN ISO 9001 konnten Schnittstellenprobleme identifiziert und beseitigt werden, was im Bereich der Designlenkung zu einer Effizienzsteigerung der Arbeitsabläufe führte.

Um das Qualitätsmanagement praxisnah mit motivierender Wirkung auszuüben, sind Kennzahlen für die wichtigsten Entwicklungslinien ermittelt worden. Ihre Auftragung seit 1990 in Form von Ursache / Wirkungsdiagrammen stellt eine Visualisierung des langfristigen Entwicklungsfortschritts dar und gibt Auskunft über den momentanen Stand im Vergleich zum gesetzten Ziel. Es ist damit gelungen, ein anschauliches Maß für die Erfolgsbewertung eines F+E Projektes zu schaffen. Neue technologische Erfolge in der Entwicklung bedeuten eine Verbesserung der Kennzahlen, die daher auch eine Herausforderung für das Entwicklungsteam darstellen.

<b>Anweisungs Nr.</b>	<b>Titel Arbeits- / Fachanweisung</b>
FAW 000	Verteiler für Fachanweisungen / Spezifikationen und Werkstoffblätter
FAW 001	Mechanische Bearbeitung von CrFe5Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 1
FAW 002	Metalllöten von CrFe5Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 1
FAW 003	Verpackungsordnung von Elektrolyten und MEAs
FAW 004	Herstellung von MEAs für SOFCs
FAW 005	Herstellung von Elektrolyten für SOFCs
FAW 006	Zuschneiden von Nickelnetzen
FAW 007	Verpackungsordnung von Bipolaren Platten
FAW 008	Recycling bipolarer Platten
FAW 009	Herstellung von kathodenseitigen Kontaktschichten für SOFCs
FAW 010	Stackmontage bei SOFCs
FAW 011	Löten und Dichtheitsprüfung bei SOFCs
FAW 012	Inbetriebsetzung von Stacks
FAW 014	Vorbereitung von BIPs zur Montage bei SOFCs
FAW015	Störfallbeherrschung an SOFC Testständen
FAW 016	VPS Beschichtung mit Schutzschicht
FAW 017	Prüfmittel und Prüfmittelüberwachung
FAW019	Regelung über die einheitliche Angabe der Alterung
FAW020	FRN3 Ablageordnung auf Laufwerk L
FAW022	Allgemeine Organisation im Prüflabor
FAW023	Short Stack-Versuchsablauf im Prüflabor
FAW024	Überprüfung von Mass-Flow Controllern für den Einsatz als Prüfmittel
FAW025	Pulverqualifizierung zur Beschichtung bipolarer Platten
SPE 005	Spezifikation (Lastenheft) 20 kW Teststand (Teil 1 u. Teil 2)
SPE 006	Auslegung / (Pflichtenheft) 20 kW Teststand
WB 001A	CrFe5Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 1 Werkstoff
WB 010	LaCoO <sub>3</sub> Pulver
WB 011	Grünfolien für Elektrolyte

**Tabelle 4.1.5-1 Liste der Fachanweisungen und Werkstoffblätter**

## 4.2 Technologieentwicklung

### 4.2.1 Langzeit/Prüflabor

#### 4.2.1.1 MEA-Fertigungskontrolle

Die Fertigung von MEAs wurde mittels relativ einfacher Zellmessungen in keramischen Gehäusen an Stichproben aus mindestens 4 MEAs pro Charge hinsichtlich der erwarteten Kenndaten überprüft. Abweichungen von den geforderten Solldaten konnten so in der Regel rechtzeitig erkannt und durch entsprechende Gegenmaßnahmen in der Fertigung beseitigt werden.

Folgende Kennwerte wurden getestet:

T °C	Kathodengas	Anodengas	$I_{(bei\ 700\ mV)}$ A/cm <sup>2</sup>	$U_{(bei\ 500\ mA/cm^2)}$ V	$U_{(bei\ 1000\ mA/cm^2)}$ V
950	Luft (1 l/min)	H <sub>2</sub> (0.5 l/min)	≥ 1.2	≥ 0.9	≥ 0.8
850		50% H <sub>2</sub> + 50% H <sub>2</sub> O (0.5 l/min)	≥ 0.8	≥ 0.75	≥ 0.65

Ein war allerdings generell schwierig, ausreichend repräsentative Prüfergebnisse in relativ kurzen Meßzeiten (max. 2 Wochen pro Charge) zu erzielen. Die Routineprüfungen mußten sich daher weitgehend auf die Ermittlung der anfänglichen Leistungsdaten der MEAs beschränken. Tests zum Langzeitverhalten waren im Rahmen der Fertigungskontrolle nicht möglich.

#### 4.2.1.2 Short-Stack-Versuche

Im Rahmen der Short-Stack-Versuche wurden verschiedene Detailaspekte wie Funktionsschichten, Lote, und unterschiedliche Aufbauvarianten untersucht. Am erfolgreichsten hinsichtlich Leistung und Stabilität waren Designvarianten mit Loten bestehend aus AF45 und Keramikpulver. Generell war bei allen Short-Stacks der ohmsche Anteil am Zellwiderstand deutlich höher als aufgrund von Einzelzellmessungen zu erwarten war. Ursache hierfür war die Korrosion des anodenseitigen Kontakts Ni-Netz/CrFe5Y (siehe auch 4.2.1.3) bzw. die teilweise zu hohe Viskosität des Glaslots. Durch Verwendung einer Cr-Karbid-Schicht als Korrosionsschutz auf der anodenseitigen BiP konnte die Degradation der Stacks im Vergleich zu vorherigen Ergebnissen deutlich verringert werden (ca. 1%/1000h, siehe **Abb. 4.2.1-1**).

#### 4.2.1.3 Spezielle Untersuchung von Einzelaspekten

##### **Cr-Abdampfung aus der BiP und Degradation der Kathode**

Es wurden mehrere Modellversuche mit und ohne kathodenseitige Cr-Quellen an Einzelzellen durchgeführt. Mit Hilfe impedanzspektroskopischer Messungen konnte nachgewiesen werden, daß der negative Einfluß gasförmiger Chromspezies auf die

Kathodeneigenschaften im wesentlichen durch eine Blockade der elektrochemischen Austauschfunktion der LSM-Schicht zurückzuführen ist. Die ionische und elektronische Leitfähigkeit der Kathode bleibt weitgehend unbeeinflusst. Diese Ergebnisse erklären auch, warum Mehrschichtkathoden bestehend aus einer LSM/YSZ-Schicht als "Arbeitsschicht" und einer LSM-Schicht als „Stromsammler“ weit weniger empfindlich gegen Cr-Abscheidungen sind als konventionelle LSM-Einschichtkathoden. Bei Kombination dieser Kathoden mit einer Cr-rückhaltenden Beschichtung der BiPs und einer abgesenkten Betriebstemperatur wird eine ausreichende Langzeitstabilität der Zellen erreicht.

### Optimierung des Sinterbedingungen

Aufgrund von Festigkeitsproblemen bei der Fertigung von Standard-MEAs mußte die Sinter Temperatur um bis zu 100°C abgesenkt und deswegen kurzfristig ein neuer Anodentyp (ECN-Anode) eingesetzt werden. Zur Optimierung der Fertigungsparameter im Hinblick auf die elektrochemischen und mechanischen Eigenschaften wurden unterschiedlich gesinterte MEAs untersucht. Die besten Eigenschaften wurden bei niedrigen Sinter Temperaturen und kurzen Sinterzeiten erzielt (siehe **Abb. 4.2.1-2**). Hauptursache ist der starke Einfluß der Sinterbedingungen auf den Polarisationswiderstand der Kathode.

### 10.000 h-Test

Im August 1997 wurde ein Langzeittest mit 2 MEAs mit ECN-Anoden gestartet. Die Zellen wurden bei 850°C mit 50% H<sub>2</sub> / 50% H<sub>2</sub>O bei einer konstanten Stromdichte von 0.3 A/cm<sup>2</sup> betrieben (siehe **Abb. 4.2.1-3** und **Abb. 4.2.1-4**). Die Zellspannungen erreichten nach einem Startwert von ca. 0.75 V nach etwa 1500 h ein Maximum und fielen während der folgenden 8500 h leicht ab. Nach 2500 h und 7000 h mußten die Zellen wegen Wartungs- bzw. Reparaturarbeiten an der Gasversorgung kurzzeitig auf Leerlauf geschaltet werden. Zusammengefaßt wurden nach 10.000 h Betriebsdauer folgende Kennwerte gefunden:

#### Zelle 1:

Betriebsdauer	Zellspannungsdegradation
0 - 2500 h	+ 2.8 µV/h (Verbesserung)
2500 - 7000 h	- 1.8 µV/h
7000 - 10000 h	- 4.0 µV/h
gesamt	- 1.5 µV/h ≙ <b>0.2 %/1000h</b>

#### Zelle 2:

Betriebsdauer	Zellspannungsdegradation
0 - 2500 h	+ 5.2 µV/h (Verbesserung)
2500 - 7000 h	- 2.8 µV/h
7000 - 10000 h	- 6.7 µV/h
gesamt	- 2.7 µV/h ≙ <b>0.4 %/1000h</b>

Nach Analyse der Impedanzmessungen und der nach dem Versuch durchgeführten Bahnwiderstandsmessungen und EDX-Untersuchungen wurden folgende Ergebnisse gefunden:

- Die Degradation ist im wesentlichen auf Beiträge von Kathode und Anode, weniger auf Kontaktdegradationen zurückzuführen
- Die Kathodenpolarisation verhielt sich reversibel (Aktivierung unter Last und Deaktivierung im Leerlauf).

- Es gab deutliche Hinweise darauf, daß ein Großteil der Degradation zwischen 7000 h und 10000 h durch eine Kontamination der Grenzfläche Kathode/Elektrolyt mit Platin aus dem Kontaktnetz verursacht worden war (ein Effekt, der im Stack-Betrieb nicht auftreten kann).

### **10ScSZ-Elektrolyte**

Einige MEAs mit Elektrolyten aus 10ScSZ wurden getestet. Verglichen mit 8YSZ-Elektrolyten wurden bei 850°C ca. 30 – 40 % höhere Stromdichten gemessen (siehe **Abb. 4.1.1-7**).

#### 4.2.1.4 Einrichtungen

Alle Prüfstände bis auf einen Meßplatz für die Fertigungskontrolle wurden mit O<sub>2</sub> / H<sub>2</sub>-gespeisten Systemen zur Erzeugung von Wasserdampf im Brenngas (bis ca. 90% H<sub>2</sub>O) betrieben. Sieben Meßstände im Prüflabor wurden mit H<sub>2</sub> als Brenngas betrieben. Zwei weitere Prüfstände wurden auch für den Betrieb mit CH<sub>4</sub> ausgelegt (einer davon für MEAs mit den Abmessungen 100 x 100 mm<sup>2</sup>). Diese Prüfstände wurden 1998 fertiggestellt. Zwei von ZT / München übernommene Meßstände wurden außerdem noch für den Langzeitbetrieb ertüchtigt und speziell für Kontaktwiderstandsmessungen ausgelegt.

### **4.2.2 Systemtechnik**

Innerhalb dieses Unterpunktes werden alle im Berichtszeitraum bearbeiteten Themen beschrieben, die sich auf die Auslegung eines kommerziellen zukünftigen Produktes beziehen. Dies beinhaltet zum einen die systemtechnische Auslegung und Optimierung und zum anderen die beispielhafte, konstruktive Auslegung einer betriebsfertigen Anlage zur Erzeugung von Strom und Wärme.

Zur Ermittlung der Anlagekosten wurde eine detaillierte Kostenuntersuchung durchgeführt und mit konventionellen Stromerzeugungssystemen verglichen.

In einer Wirtschaftlichkeitsrechnung wurde ein Vergleich der Stromerzeugungskosten durchgeführt und vor allem auch der Einfluß der für Brennstoffzellen typischen Degradation untersucht.

#### 4.2.2.1 Erarbeitung des Gesamtanlagenkonzeptes

Bestimmend für die gesamten Überlegungen zur Auslegung eines Gesamtsystems war die Maßgabe ein System zu entwickeln, das sowohl heutige als auch zukünftige Anforderungen an ein modernes Stromerzeugungssystem erfüllt. Dies sind vor allem Umweltfreundlichkeit, hoher Wirkungsgrad, Betriebssicherheit und Wartungsfreundlichkeit. Da der Einsatz von Brennstoffzellen im allgemeinen im unteren Leistungsbereich gesehen wird, soll zur optimalen Brennstoffausnutzung eine gleichzeitige Erzeugung von Strom und Wärme möglich sein.

Basis für die wärmetechnischen Auslegungsrechnungen waren zum einen die im Labor erzielten Versuche bzw. daraus abgeleitete Annahmen und zum anderen

Randbedingungen, die von Außen vorgegeben sind. Als wesentliche abgeleitete Annahme, die für die Auslegung der Brennstoffzelle bestimmend ist, kann die Kennlinie betrachtet werden. **Abb. 4.2.2-1** zeigt die für alle durchgeführten Auslegungsrechnungen benutzte Strom-Spannungs-Kurve und die dazugehörige spezifische Leistung.

Die Brennstoffzelle kann grundsätzlich in irgendeinem Punkt auf der Kennlinie betrieben werden. Da der elektrische Nettowirkungsgrad fast direkt proportional der Spannung ist kann also bei niedrigen Stromdichten ein höherer Wirkungsgrad erreicht werden und bei hohen Stromdichten eine höhere Leistung bei niedrigerem Wirkungsgrad. Wegen der dabei geringer werdenden Stromdichte ist allerdings mit höheren Stackkosten zu rechnen. Daraus folgt, daß der optimale Betriebspunkt für jede Kennlinie erst durch eine Wirtschaftlichkeitsoptimierung ermittelt werden kann. Das Ergebnis einer solchen Optimierung zeigte, daß der optimale Betriebspunkt für obige Kennlinie im Bereich einer Stromdichte von 300 mA/cm<sup>2</sup> liegt. Dies entspricht einer Zellspannung von ca. 0,75 Volt. Grundlage der Systemrechnungen ist ein Verfahrensbild entsprechend **Abb. 4.2.2-2**.

Diese Anlagenschaltung ist das Ergebnis diverser Optimierungsrechnungen und stellt ein Konzept für alle Kleinanlagen bis zu einer elektrischen Systemleistung von 500 bis 1000 kW dar. Ein Auskopplung von Nutzwärme ist dabei jeweils vorgesehen. Bei größeren Anlagenleistungen ist ein modularisierter Aufbau oder aber Druckbetrieb notwendig. Weitere Annahmen und Randbedingungen dieses Konzeptes sind in **Tabelle 4.2.2-1** aufgeführt.

	Dimension	Wert	Bemerkungen
<b>Brennstoff</b>	-	Methan	
<b>Kathodenluft</b>	-	Normluft, trocken	
Ansaugtemperatur	°C	20	
<b>Brennstoffzelle</b>			
Zellspannung	V	0,75	Basisfall
Brennstoffausnutzung	%	80	
Druck in BZ	bar	1,45	
Druckverlust Anode	mbar	40	
Druckverlust Kathode	mbar	40	
Betriebstemperatur	°C	850	
ΔT über BZ	K	200	
η Wechselrichter	%	96	
S/C	-	2	
<b>Nahwärme</b>			
Rücklauftemperatur	°C	60	
Vorlauftemperatur	°C	90	

**Tabelle 4.2.2-1 Randbedingungen und Annahmen**

Das Erdgas wird dabei aus dem öffentlichen Niederdruck-Erdgasnetz mittels Dampfstrahlverdichter auf den erforderlichen Systemdruck von ca. 1,5 bar angehoben. Zwischen Erdgasanschlußflansch und Strahlverdichter ist eine Entschwefelungseinheit geschaltet. Zur Entschwefelung des Erdgases eignen sich insbesondere bei kleinen Anlagenleistungen Aktivekohlefilter die nach Beladung

ausgetauscht werden. Der in **Abb. 4.2.2-2** eingezeichnete Wärmetauscher ist nicht unbedingt erforderlich, da hier nur eine sehr geringe Wärmemenge übertragen wird und könnte deshalb aus Kostengründen entfallen. In dem Dampfstrahlverdichter kann gleichzeitig auch das S/C-Verhältnis eingestellt werden, das bei allen Systemrechnungen mit 2 angenommen wurde. Das Erdgas/Dampfgemisch wird bei einer Temperatur von ca. 350°C in einen Wärmetauscher geleitet der mit Anodenabgas beheizt wird. Wird das Gemisch auf eine Temperatur von 520°C aufgeheizt so wird in dem nachgeschalteten Vorreformer ca. 10% des Methans in Wasserstoff umgesetzt. Dies erscheint aus heutiger Sicht ausreichend, um die am Brennstoffzelleneintritt erwartete Temperaturabsenkung durch die weitere endotherme Reformierungsreaktionen in Grenzen zu halten. Wegen des im Gas enthaltene Wasserstoffs ist nämlich auch am Eintritt schon mit einer exothermen Brennstoffzellenreaktion zu rechnen. Durch einen weiteren anodenabgasbeheizten Wärmetauscher vor der Brennstoffzelle wird zudem die Eintrittstemperatur auf 650°C angehoben, so daß in der Brennstoffzelle ein max.  $\Delta T$  von 200 K herrscht. Durch die hervorragende Wärmeleitfähigkeit der metallischen bipolaren Platten ist eine gute Wärmeverteilung über den gesamten Stack zu erwarten.

Die Kathodenluft wird mit der gleichen Eintrittstemperatur über einen mit der Kathodenabluft beheizten Vorwärmer in den Stack eingeleitet. Die Druckerhöhung erfolgt über ein entsprechendes Gebläse.

Die an Sauerstoff abgereicherte Luft und das Anodenabgas, das durch die nicht umgesetzten Wasserstoff- und Kohlenmonoxidanteile noch brennbar ist, wird in einem Brenner zusammengeführt und verbrannt. Die freiwerdende Wärme kann in einem nachgeschalteten Dampferzeuger zur Erzeugung des Reformerdampfes genutzt werden. Die nicht benötigte Wärme im Dampferzeugerrauchgas wird in einem weiteren Wärmetauscher bis auf ca. 100°C abgekühlt und dabei Heizwasser bis auf eine Vorlauftemperatur von 90°C aufgewärmt. Als weiterer Heizwärmetauscher wird der Kondensator vor dem Brenner genutzt. In diesem wird das Anodenabgas möglichst weit abgekühlt um einen großen Teil des darin enthaltenen Produktwassers zu entfernen und somit den Heizwert zu verbessern. Nach Entgasung und Reinigung in einem Ionentauscher kann das Kondensat wieder dem Dampferzeuger zugeführt werden.

Der Dampferzeuger kann während des An- und Abfahrens, also wenn kein Anodenabgas zur Verfügung steht, auch mit Erdgas betrieben werden.

Unter Annahme der o.g. Randbedingungen und der vorgestellten Systemschaltung ergeben sich in der Simulation folgende Daten für die Anlage:

	Dim	Daten	Bemerkungen
Bruttoleistung (AC)	kW	100	
Nettoleistung (AC)	kW	93,3	
Elektrischer Nettowirkungsgrad	%	51,8	bez. auf Hu von Methan
Gesamtwirkungsgrad	%	90,3	$\eta$ elektr. + $\eta$ therm

**Tabelle 4.2.2-2: Ergebnisse der Anlagensimulation (Basisvariante)**

Obige Ergebnisse beziehen sich auf den Einsatz von reinem Methan. Bei der Verwendung eines typischen Erdgases der Zusammensetzung „Verbundgas H“ (85 Vol.-% CH<sub>4</sub>, 5,5 Vol.-% N<sub>2</sub>, 7 Vol.-% HHC, u.a.) muß mit einem Absinken des elektr. Wirkungsgrades um 0,2%-Punkte gerechnet werden.

Durch den hohen Wirkungsgrad ist mit einer spez. CO<sub>2</sub>-Emission von nur ca. 380 mg/kWh erzeugtem Strom zu rechnen. Da Schwefel schon vor dem Prozeß entfernt wird ist das Abgas im Prinzip schwefelfrei. Es bleiben also nur noch äußerst geringe Mengen an Schadstoffen wie CO und NO<sub>x</sub> die bei der Verbrennung des Restgases entstehen können.

#### 4.2.2.2 Anlagenkomponenten

Die oben beschriebenen Anlagenkomponenten können alle als Standardkomponenten oder durch einfache Anpassung von diversen Herstellern bezogen werden und müssen deshalb hier nicht detailliert beschrieben werden. Lediglich der Vorreformer und der SOFC-Modul sind völlig neue Komponenten.

Der Vorreformer dürfte jedoch keinerlei Probleme bereiten, da er aus einem einfachen Behälter mit Katalysatorschüttung besteht. Er ist während des Betriebs unbeheizt und für eine max. Temperatur von 550 °C auszulegen. Durch die Reformierungsreaktion (ca. 10 % des Methans bzw. alle höheren Kohlenwasserstoffe werden umgesetzt) kommt es zu einer Temperaturabsenkung des Gases, so daß die Temperatur am Gasaustritt bei ca. 390°C liegt. Über eine elektrische Wandheizung kann die Komponente beim Anfahren auf Betriebstemperatur gebracht werden.

Der Behälter zur Aufnahme der Brennstoffzellenstacks wurde so konzipiert, daß er als Baustein für beliebige Leistungsgrößen dienen kann. Die gesamte in dem Modul erzeugte Bruttoleistung beträgt 105 kW<sub>DC</sub> und wird in vier in Reihe geschalteten Stacks erzeugt. Bei der Konstruktion wurde besonderer Wert auf kostengünstige Lösungen und Montagefreundlichkeit gelegt. Der Behälter und alle Einbauten wurden hinsichtlich ihrer Festigkeiten berechnet, teilweise mittels FEM kontrolliert und in der Formgebung optimiert. Die Wärme- und Temperaturverteilung innerhalb des Moduls wurde mit Hilfe eines Rechenmodells simuliert und die Wärmeverluste ermittelt. Bei einer angenommenen Stromdichte von 500 mA/cm<sup>2</sup> hat ein Modul inklusive einer 2-schichtigen Isolierung einen Außendurchmesser von nur 1,2 m und eine Länge von 2,7 m bei einem Gesamtgewicht von 2200 kg. Die Konstruktion erlaubt einen schnellen Austausch der Stacks am Ende der Lebensdauer und die Wiederverwendung der meisten Einbauten. Die Wärmeverluste betragen etwas weniger als 3 kW.

Einen Längs- und Querschnitt des Moduls zeigt **Abb.4.2.2-3**.

Den Zusammenbau der einzelnen Komponenten zu einem kompakten Blockheizkraftwerk zeigen 3D-CAD Konstruktionen beispielhaft in **Abb.4.2.2-4** und **Abb.4.2.2-5**.

Die Abmessungen entsprechen denen eines 20“ Standard Containers. Das Gewicht wurde mit ca. 12 t ermittelt und liegt somit weit unter dem max. Zuladungsgewicht eines Standardcontainers. Sowohl Gewicht als auch Außenabmessungen sind damit für Transporte und Aufstellung kein Problem.

Die genormten Anschlüsse für Nahwärme (Vor- und Rücklauf), Erdgas und Strom sind seitlich angeordnet und können bei Bedarf auch an Kundenwünsche angepaßt werden.

Durch weitere Optimierung kann davon ausgegangen werden, daß die Länge der Anlage von jetzt 6 auf ca. 5 m verkürzt werden kann. Der spezifische Flächenbedarf liegt damit mit 144 – 120 m<sup>2</sup>/MW in der Größenordnung eines konventionellen

BHKW mit Gasmotor. Durch weitere Modularisierung von verschiedenen Leistungsgrößen kann eine optimale Anpassung an den jeweiligen Kundenbedarf erzielt werden.

#### 4.2.2.3 Kosten und Wirtschaftlichkeit

In dem untersuchten Leistungsbereich von 100 kW sind die Gasmotoren die unmittelbar konkurrierende Technik und werden deshalb für einen Kostenvergleich herangezogen.

Die Kostenermittlung für den Gasmotor erfolgte durch Auswertung von Herstellerangaben und sonstigen Angaben aus der Literatur. Für die SOFC wurde eine detaillierte Kostenanalyse durchgeführt, die auf einer Massenfertigung von 5000 Stück/Jahr (entsprechend 500 MW/a) für baugleiche Anlagen beruht. Auf die Stackmodule allein entfallen demnach ca. 25 % (673 DM/kW) der Gesamtkosten. Die restlichen Kosten entfallen auf die peripheren Anlagenteile. Unter Berücksichtigung vergleichbarer Lieferanteile ergeben sich dann folgende spezifische Kosten (**Tabelle 4.2.2-3**).

		<b>Gasmotor</b>	<b>SOFC</b>
elektrischer Wirkungsgrad	%	31-32	50-52
spezifische Kosten	DM/kW	2000 -2400	2400 - 3000

**Tabelle 4.2.2-3: Kostenvergleich Gasmotor – SOFC**

Bei größeren Anlagenleistungen ergibt sich eine entsprechende Kostendegression. Allerdings gilt dies nur für den nicht modularen Anlagenteil. Bei einer Anlagenleistung von 1 MW kann nach den Untersuchungen mit Gesamtanlagekosten von ca. 1600 DM/kW gerechnet werden, wobei hierbei der Stackanteil dann bei ca. 40% läge.

Vergleicht man die beiden Systeme unter wirtschaftlichen Gesichtspunkten, d. h. deren Stromgestehungskosten (ohne Bewertung der ausgekoppelten Wärme), dann sieht das Ergebnis durchaus positiv für die SOFC-Anlage aus.

		Gasmotor	SOFC	
Inbetriebnahmejahr		2000		
Zinssatz	%/a	8		
Abschreibungsdauer	a	15		
Steuersatz auf Erträge	%/a	35		
Brennstoffkosten	DM/GJ	5 - 7		
Brennstoffkostenteuerung	%/a	4,5		
Betriebsdauer	h/a	7000		
Bauzeit	Monate	3		
Personalkosten	DM/a	10.000		
Wartung u. Instandhaltung	DM/kW	80	180	SOFC inkl. 100 DM/kW a Stackersatz
Betriebsmittelkosten	Pf/kWh	0,1	0,3	SOFC inkl. Katalysatorersatz

**Tabelle 4.2.2-4: Randdaten für Wirtschaftlichkeitsvergleich**

Unter Berücksichtigung der in **Tabelle 4.2.2-4** definierten Randbedingungen ergeben sich je nach Annahmen Grenzkosten, also Investitionskosten bei gleichen Stromerzeugungskosten, für die SOFC-Anlage zwischen 2700 und 3300 DM/kW (siehe **Abb.4.2.2-6**).

Diese Abb. zeigt auch den sehr starken Einfluß der Brennstoffkosten die hier mit 6 DM/GJ entspr. 2,1 Pf/kWh eher niedrig angenommen wurden. Besonders bei kleinen Abnahmemengen und bis zum Jahr der Markteinführung der Brennstoffzellen ist mit einer deutlichen Verteuerung der Erdgaskosten zu rechnen.

Entsprechend der durchgeführten Kostenanalyse (**Tabelle 4.2.2-3**) liegen die ermittelten Anlagelkosten für die SOFC-Anlage im Bereich der notwendigen Grenzwerte.

Solange die bei Brennstoffzellen bekannte Degradation, das heißt der Spannungsabfall über der Betriebsdauer, unter 0,5 %/1000h bleibt ist eine Belastung des Strompreises um lediglich ca. 5% zu erwarten.

## 4.2.3 Modelling

### 4.2.3.1 Strömungsmechanik

#### 4.2.3.1.1 5 kW Stack: Kreuzgleichstrom auf der Brennstoffseite

In Modellierungsberechnungen wurden die Strömungsverhältnisse in einem 5 kW Stack auf der Brennstoffseite untersucht. Als Brennstoff wird reiner Wasserstoff verwendet. Es wird dabei angenommen, daß der Brennstoff durch den ganzen Stack ohne Änderungen in der Zusammensetzung strömt. Der absolute Wert des dem Stack zugeführten Volumenstromes und der Wert des Druckverlustbeiwertes im lateralen Ersatzkanal wird für verschiedene Berechnungen variiert, um den Einfluß der Brennstoffausnutzung auf das Strömungsverhalten im Stack festzustellen. Die Berechnungen werden für reibungsfreie (theoretisch ungünstigster Fall) und reibungsbehaftete (realer Fall) Strömung durchgeführt. Brenngas und Luft werden im Kreuzgleichstrom geführt, d.h. alle MEAs werden von Wasserstoff in Reihe durchströmt. Die H<sub>2</sub> Zuströmung liegt an der gleichen Ecke wie die Luftzuströmung.

Gegenstand der Untersuchung ist:

- Einfluß der Stack-Geometrie für verschiedene Betriebsparameter auf die Strömungsverhältnisse im 5 kW Stack
- relative Abweichung des Volumenstromes in den einzelnen Ebenen vom Mittelwert (Soll: < ± 5 % Punkte)
- Druckverluste über den Stack

##### 4.2.3.1.1.1 Geometrie des 5 kW Stacks

Der 5 kW Stack besteht aus 100 Ebenen jeweils mit 4 in Serie geschalteten MEA Reihen. Diese sind jeweils durch einen Sammler- bzw. Verteilerschacht verbunden (weiter nur "Verbindungsschacht"). Eine MEA-Reihe besteht aus vier in Serie geschalteten PENs mit jeweils 15 lateralen Kanälen und 14 Kanalstegen. **Abb. 4.2.3.1-1** zeigt die Geometrie einer Ebene des Stacks. Die Strömung des

Brennstoffes durch den Stack ist kreuzgleichstromförmig. Der Brennstoff wird durch ein Rohr mit 17,2 mm Durchmesser zugeführt. Die Ein- bzw. Ausströmstelle - "Grundplatte 1 gefräst", "Grundplatte 2 geschnitten" und "Grundplatte 3 gefräst" (weiter nur Grundplatte) - wird in **Abb. 4.2.3.1-2** dargestellt. Die Geometrie wurde entsprechend **Abb. 4.2.3.1-3** vereinfacht.

Es wurden insgesamt 5 Berechnungen für die unveränderte Stack-Geometrie durchgeführt. Für alle fünf durchgeführten Berechnungen wurden nur die Betriebsparameter variiert.

#### 4.2.3.1.1 Ergebnisse

##### **Reibungsbehaftete Strömung im Stack**

Es handelt sich um die Strömung, bei der die durch das strömende Medium entstehende Reibung in den lateralen Kanälen durch Druckverlustbeiwerte in der Programmeingabe berücksichtigt wird.

- Die Volumenstromverteilung über die einzelnen lateralen Ersatzkanäle ist relativ gleichmäßig. Die erlaubte Höchstabweichung von der homogenen Verteilung von  $\pm 5\%$  wurde bei keiner der Berechnungen überschritten. Die maximale Ungleichmäßigkeit beträgt (auch unter den sehr ungünstigen Betriebsbedingungen)  $+1,2/-0,8\%$  vom Mittelwert (**Abb. 4.2.3.1-4**).
- Das Verhältnis zwischen dem Druckverlust in den lateralen Ersatzkanälen und in den vertikalen Schächten ist für das Strömungsverhalten im Stack entscheidend. Die Strömungsverteilung ist um so homogener, je größer der Anteil des Druckverlustes in den lateralen Kanälen gegenüber dem gesamten Druckverlust über den Stack ist. Da der Druckverlust in den Kanälen, je nach Betriebsparameter, mindestens 92% des Gesamtdruckverlustes über den 5 kW Stack beiträgt, bildet sich in allen Schächten und Kanälen des Stacks eine praktisch wirbelfreie, homogene Strömung. Dies bestätigen alle Abbildungen der Geschwindigkeitsvektoren für die erwähnten durchgeführten Berechnungen.
- Aus diesen Ergebnissen geht hervor, daß für den gesamten Druckverlust im 5 kW Stack die Geometrie und die Fertigungsstreuung der lateralen Kanäle entscheidend ist.

##### **Reibungsfreie Strömung im Stack**

Diese zwei durchgeführten Berechnungen stellen die theoretische Grenze dar, in wie weit ungünstige Phänomene bei der Durchströmung des Stacks auftreten können.

- Der maximale Wert der Ungleichverteilung, der in keinem Falle überschritten werden kann, bewegt sich zwischen 60 und 180% (je nach Durchsatz) der relativen Volumenstromverteilung.
- Im Verteilerschacht ist ein Eintrittsstrahl zu erkennen, der die Wirbelbildung verursacht. Die Länge des Strahls, die mit der abnehmenden Brennstoffausnutzung zunimmt, ist für die Größe der Wirbel entscheidend.
- Da sich das Verhältnis der Druckverluste in den lateralen Kanälen zum gesamten Druckverlust gravierend geändert hat (anstatt 92% jetzt ca. 24%), sind für das

Strömungsverhalten im Stack die Geometrie der Schächte und die Betriebsparameter wichtig.

- Unter den realen Betriebsbedingungen (und der tatsächlichen Kanalgeometrie) können keine solchen ungünstigen Verhältnisse vorkommen.

Die durchgeführten Berechnungen haben gezeigt, daß für den Kreuzgleichstrom im 5 kW Stack (Brennstoffseite) die Fertigungsstreuung der lateralen Ersatzkanäle entscheidend ist.

Dies gilt sowohl für die Homogenität der Strömung als auch für den absoluten Wert des Druckverlustes über den Stack.

#### 4.2.3.1.2 5 kW Stack; Luftverteilung auf vier parallele Schächte

Für die Luftseite des 5 kW Stacks wurden zwei Berechnungen, - die erste Berechnung für einen stöchiometrischen Luftmassenstrom - die zweite Berechnung für einen 5-fachen Luftüberschuß durchgeführt. Gegenstand dieser Untersuchung war die Verteilung des Luftmassenstromes von der zentralen Zuleitung auf die vier Abzweige.

##### 4.2.3.1.2.1 Geometrie der Luftseite des 5 kW-Stacks

Der Luftmassenstrom wird durch einen zentralen Zuleitungskanal den 100 parallelen MEA Ebenen zugeführt. Dieser Luftstrom wird in einem Verteiler, der in der Grundplatte integriert ist, auf vier Abzweige aufgeteilt. An diesen Abzweigen - den Schächten - sind jeweils 15 laterale Kanäle der 100 Ebenen angeschlossen. In den **Abb. 4.2.3.1-2** und **Abb. 4.2.3.1-5** sind die geometrischen Anordnungen der Einspeisungen in den Verteiler 1. und 2. Ordnung dargestellt.

Die lateralen Kanäle der Luftseite sind nicht zu erkennen, da sie unter den in **Abb. 4.2.3.1-2** eingezeichneten lateralen Kanälen der Wasserstoffseite liegen. Die Abmessungen der lateralen Kanäle auf der Luftseite entsprechen denen auf der Wasserstoffseite.

##### 4.2.3.1.2.2 Modellierung; Randbedingungen und Vereinfachungen

Die Notwendigkeit der Vereinfachung bei der Diskretisierung der Geometrie des Stacks für die Strömungsmodellierungsberechnungen wurde bereits in den vorherigen Kapiteln erklärt. Außer der Randbedingung, daß an der Einströmung eine konstante Strömungsgeschwindigkeit vorgegeben wird und daß die Länge des Einströmrohres ausreichend zur Ausbildung des laminaren Profils sein muß, werden folgende Vereinfachungen getroffen:

- Die 4 x 15 lateralen Kanäle jeder MEA-Ebene werden nicht einzeln geometrisch abgebildet. Es werden jeweils 15 Kanäle jeder Ebene zu einem Ersatzkanal zusammengefaßt. Der Querschnitt jedes Ersatzkanales ist so gewählt, daß die mittlere Geschwindigkeit in diesem Ersatzkanal der rechnerischen, mittleren Geschwindigkeit im tatsächlichen Kanal entspricht.

- Die entstehenden 4 x 100 Ersatzkanäle werden zu vier Kanäle zusammengefaßt, wobei die Querschnittsfläche dieser vier Simulationskanäle der Summe der Flächen der 400 vorherigen Ersatzkanäle entspricht.
- Die Länge dieser vier Simulationskanäle wird auf 50% der ursprünglichen lateralen Kanallänge reduziert
- Der in den lateralen Kanälen entstehende Druckverlust wird mit Hilfe des Modells "RELAKAN" durch zusätzliche Druckverlustbeiwerte berücksichtigt.
- Die vier Kanäle werden in die mittlere Höhe des tatsächlichen Stacks, also MEA-Ebene Nr. 50/51 angeordnet.

Durch diese geometrischen Vereinfachungen entsteht ein Rechengitter, das aus 30727 Gitterpunkten besteht.

#### 4.2.3.1.2.3 Ergebnisse

Die durchgeführten numerischen Berechnungen ergeben die Verteilung des gesamten Luftmassenstromes auf die vier einzelnen Verteiler 2. Ordnung (siehe **Abb. 4.2.3.1-5**). Für beide Berechnungen liegen die relativen Abweichungen zwischen den numerisch berechneten Teilvolumenströme und dem arithmetisch gemittelten Teilvolumenstrom im Bereich von  $\pm 2,5\%$ .

Die Strömungsbildung in den einzelnen Verteilern 2. Ordnung ist annähernd symmetrisch zur Ein- bzw. Ausströmung. Die Verteiler zwei und drei werden stärker beaufschlagt als die äußeren Verteiler 1 und 4. Dies gilt für beide Berechnungen, allerdings liegen die Abweichungen der Teilvolumenströme bei der zweiten Berechnung etwas höher als bei der ersten Berechnung. Der geringe Unterschied der Ersatzkanäle  $2/3$  und  $1/4$  ist in einer nicht exakt achsensymmetrischen Diskretisierung des runden Einströmquerschnittes durch ein orthogonales Rechengitter begründet.

Die beiden inneren Verteiler 2. Ordnung Nummer 2 und 3 zeigen grundsätzlich eine andere Strömungsführung als die äußeren Verteiler 1 und 4. Der Einfluß der zentralen Zuführungsleitung auf die Verteiler 2 und 3 ist deutlich an dem teilweisen "*Durchschießen*" der Strömung zu erkennen. Wie in **Abb. 4.2.3.1-6** zu sehen ist, herrscht im Hauptzuleitungsrohr eine höhere Strömungsgeschwindigkeit vor als in den Verteilern. Aus diesem Grunde bildet sich in den Verteilern 2 und 3 ein Rezirkulationsgebiet aus. Auch in den Verteilern 1 und 4 ist ein Wirbelgebiet zu erkennen, das aber durch geringe Rezirkulationsgeschwindigkeit gekennzeichnet ist.

Da die lateralen Abströmungen in die einzelnen Kanalebenen in diesen zwei durchgeführten Berechnungen nicht berücksichtigt wurden, kann allerdings keine endgültige Aussage über die Strömung in den Verteiler 2. Ordnung gemacht werden. Der Effekt des "*Durchschießens*" könnte aber auch bei der Berücksichtigung der MEA-Ebenen auftreten. Hierzu sind weitere Untersuchungen notwendig.

#### 4.2.3.1.3 Schlußbemerkung zur Strömungsmodellierung

Mit Hilfe des Modells RELAKAN und vor allem des Programmsystems LONE-3D wurden für verschiedene Betriebsmedien unter unterschiedlichen Betriebsbedingungen die Strömungsverhältnisse in den einzelnen lateralen Kanälen, in einer Ebene und im kompletten 1 kW- bzw. 5 kW Stack untersucht. Die Modellierungsberechnungen wurden für kreuzgleich- und kreuzförmige Strömung durchgeführt. Aufgrund der teilweise negativen Ergebnisse bei der Untersuchung des 1 kW Stacks wurde die Geometrie einer Ebene und der zentralen Zu- und Ableitung in den nachfolgenden Berechnungen geändert.

In allen betrachteten Gebieten des 5 kW Stacks (unter den realen Betriebsbedingungen) wurde eine sehr gleichmäßige Volumenstromverteilung in die einzelnen Ebenen, MEA-Reihen und schließlich auch lateralen Kanäle mit einer Abweichung vom Mittelwert von maximal  $\pm 5\%$  festgestellt.

Entscheidend für den Druckverlust über den SOFC-Stack ist der in den lateralen Kanälen in der BIP-Ebene entstehende Druckverlust. Dieser Verlust ist mit ca. 95% am gesamten Druckverlust beteiligt. Die Höhe des Druckverlustes in den lateralen Kanälen ist vor allem von der Querschnittsfläche der Kanäle abhängig. Der größte Einfluß auf den Wert des Druckverlustes im Kanal hat die Querschnittsfläche der verengten Stellen in den Kanälen, die durch eingelötete Plättchen zwischen den einzelnen MEAs der bipolaren Platte entstehen. Der Anteil der Querschnittsverengungen am Druckverlust über die laterale Kanallänge beträgt etwa 70%.

Die Geschwindigkeitsvektoren bei der Untersuchung der kreuzgleichförmigen Strömung des Brennstoffs im 5 kW Stack (in einer Ebene und über den ganzen Stack) haben eine praktisch wirbelfreie homogene Strömung ohne gravierende Ungleichmäßigkeiten gezeigt. Eine geringe Wirbelbildung in den Verteilerschächten wurde für die kreuzförmige Luftströmung im Stack festgestellt. Diese Wirbel haben jedoch fast keinen Einfluß auf die Volumenstromverteilung in die einzelnen Ebenen des SOFC-Stacks. Durch das Verschieben der zentralen Zu- und Ableitung mehr in die Mitte der Grundplatte, siehe **Abb. 4.2.3.1-7**, kann diese Unhomogenität der Luftströmung vermieden werden. Die ersten Ergebnisse der Berechnungen des 5 kW Stacks mit dieser modifizierten Geometrie zeigen eine bessere Durchströmung der Luft ohne erkennbare Wirbel in den Schächten.

Der Vergleich der Modellierung und der durchgeführten Messungen am Stack weist eine gute Übereinstimmung für die Brennstoffseite auf. Für die Kathodenseite des Stack sind größere Unterschiede vorhanden, die durch den Druckverlust in der Kanälen der Bodenplatte erklärt werden können, die in den Modellrechnungen nicht berücksichtigt wurden.

## 4.2.3.2 Elektrochemie/Thermodynamik

### 4.2.3.2.1 Validierung des Codes STACK

Nach der Erstellung des Stack-Modelling Programms STACK stand im vorliegenden Berichtszeitraum zunächst die Validierung des Codes an, die durch Vergleich zwischen Messung und Rechnung erfolgen sollte. Der dazu vorgesehene Stackversuch ST95/03 wurde mit einer großen Anzahl an Meßstellen ausgestattet, von denen vor allem die Temperaturen im Bereich der Bodenplatte, in halber Stackhöhe und an der Deckplatte des Stacks ausgewertet wurden.

Die Modellierung kam ohne Anpassung einiger Daten aus mehreren Gründen nicht aus: zunächst ist die Festlegung der Randbedingungen für den Betrieb im Stackofen nur näherungsweise möglich. Weiterhin waren die Polarisationsverluste in den Elektroden zum Zeitpunkt der Berechnung nur unzureichend bekannt, und schließlich trat während des Stackbetriebs eine Schädigung in Ebene 79 auf, die den Bereich der obersten 10 Ebenen nachhaltig gestört hatte. Für die Rechnung wurden deshalb die Polarisationsverluste mit den Kontaktwiderständen zusammengefaßt und so gewählt, daß die gemessenen Ebenenspannungen zufriedenstellend reproduziert wurden. Außerdem wurde die Temperatur, nach der im Modell die Heizleistung geregelt wird, angepaßt. Um diesen Einfluß zu klären, waren eine Reihe von Parameterrechnungen erforderlich.

Für den Bereich der Bodenplatte und auf halber Stackhöhe wurde eine gute Übereinstimmung zwischen gerechneten und gemessenen Temperaturen festgestellt, die abgesehen von einigen speziellen Meßstellen im Mittel bei  $\pm 4$  K liegt. An der Deckplatte sind die Abweichungen wegen des Problems mit Ebene 79 größer.

Die Modellierung zeigt, daß die vertikale Wärmeleitung im Stack durch die Lötzwischenschichten herabgesetzt ist. Dieser Parameter sollte gemessen werden und mußte für die Rechnung angepaßt werden, eine Abschätzung aus den Materialdaten für den Stackaufbau ist damit in Übereinstimmung. Weiterhin ist die erhöhte Wärmeableitung unterhalb des Stacks, verursacht durch Spalte zwischen Hebebühne und Boden des Ofens zu erkennen.

Die Strom-Spannungs-Kennlinie, bzw. die Polarisationsverluste und Kontaktwiderstände, sind wesentliche Parameter, die nur durch Messung bestimmbar sind. Ihre Temperaturabhängigkeit ist jedoch bei dem im Versuch vorliegenden Temperaturhub im Stack von nur 70 K nicht kritisch. Für die Stackanalyse bei großen Gasnutzungen ist jedoch die Kenntnis der Partialdruckabhängigkeit der Kennlinien nötig.

Die Rechnungen zeigen die Bedeutung der Randbedingungen für die Berechnung der absoluten Temperaturniveaus. Insbesondere der Strahlungsaustausch zwischen den Stackoberflächen und den umgebenden Flächen beeinflusst die Temperaturen deutlich und müßte für genauere Rechnungen mit modelliert werden.

Zusammenfassend kann festgestellt werden, daß bei Vorliegen der nötigen Parameter ein SOFC-Stack im H<sub>2</sub>-Betrieb wirklichkeitnah beschrieben wird.

Die Erweiterung auf Methanbetrieb wurde ebenfalls fertiggestellt, wobei bislang die Kinetik nach Prof. Achenbach (Shift-Reaktion im Gleichgewicht) berücksichtigt wurde. Eine Validierung konnte mangels eines geeigneten Stackversuch nicht durchgeführt werden, jedoch zeigen Versuche an Zellen, daß die Annahme, Shift-Reaktion im Gleichgewicht, nicht zu halten ist.

#### 4.2.3.2.2 Brenngasführung für 20kW-Anlage bei strahlungsbeheizten Stacks

Aus früheren Berechnungen und in Übereinstimmung mit externen Untersuchungen (z.B. Prof. Achenbach) ergibt sich als günstigste Anordnung die Parallelführung von Brenngas und Sauerstoff/Luft, auch als Gleichstrom-Anordnung bezeichnet. Demgegenüber weist die in der Praxis bevorzugte Kreuzstrom-Anordnung ungünstigere Stromdichteverteilungen auf. Die Versorgung der 4x4 MEA's in einer Ebene erfolgt zeilenweise mit Luft und spaltenweise mit Brenngas. Während für die Luftversorgung aus Gründen des zur Wärmeabfuhr erforderlichen hohen Durchsatzes von vorneherein nur eine Parallelanordnung in Frage kommt, können die Spalten der Brenngasführung vollständig oder auch nur teilweise hintereinandergeschaltet werden, so daß vollständige oder partielle Kreuzgleich- oder Kreuzgegenstromanordnungen möglich sind.

Trotz des insbesondere bei Wasserstoffbetrieb erforderlichen hohen Luftüberschusses – neben den ohm'schen Verlusten muß auch die beträchtliche Reaktionswärme abgeführt werden, hier ist der Methan-Betrieb mit interner Reformierung im Vorteil – ergibt sich noch ein Unterschied zwischen Ausgangs- und Eintrittstemperatur auf der Luftseite von rund 200K. Die Temperaturabhängigkeit des Zellwiderstands bedingt dann eine ungleichmäßige Stromdichteverteilung, die bei parallel geführtem Brenngas noch dadurch verstärkt wird, daß sich in den verschiedenen parallelen Gaswegen infolge des Druckverlustes unterschiedliche Massenströme einstellen. Für die ungünstigste Kreuzstromanordnung ergibt sich das Verhältnis von maximaler zu minimaler mittlerer MEA-Stromdichte zu 47, für den Kreuzgleichstrom zu 2. Die Brenngasführungen mit 2 parallelen Gaswegen und die Kreuzgegenstromanordnung liegen dazwischen.

Die Stromdichteverteilung kann bei Kreuzstrom durch unterschiedliche Kanalquerschnitte im Brenngasweg wesentlich verbessert werden. Bezüglich des Druckverlustes auf der Brenngasseite ist die Kreuzstromanordnung die günstigste und die Kreuzgleichstrom-anordnung am ungünstigsten. Bei letzterer kann der Druckverlust durch konstruktive Maßnahmen um ca. 50% gesenkt werden, ist dann aber immer noch rund achtmal so groß wie bei Kreuzstromanordnung.

#### 4.2.3.2.3 Brenngasführung ohne Strahlungsheizung

Die Ergebnisse aus 4.2.3.2.2 sind nicht übertragbar auf einen Stack, der sich selbst auf Betriebstemperatur hält und dabei einen Teil seiner Verlustwärme über die Oberfläche abgibt. Ein solcher Stack kann mit kleinerem Luftüberschuß und höheren Gaseintrittstemperaturen betrieben werden. Die Temperaturdifferenz im Stack hängt nun wesentlich ab von der Größe des Stacks und dem Verhältnis von

Oberflächenverlusten zu der Wärme, die über die Gase abgeführt wird. Sie wird jedoch stets niedriger sein als bei strahlungsbeheiztem Stack, bei dem die Oberflächenverluste klein oder sogar negativ sind, so daß die Gase eine größere Wärmemenge ausbringen müssen. Dies wurde in weiteren Untersuchungen für die 20 kW-Anlage quantifiziert. Beim Auslegungspunkt  $270\text{mA/cm}^2$ ,  $0,75\text{ V}$  Ebenenspannung im Wasserstoffbetrieb mit 80% Brenngasnutzung ergibt sich nur eine Temperaturdifferenz von 60 K, die um über einem Faktor 3 kleiner als beim strahlungsbeheizten Stack ist. Dies führt dazu, daß die Stromdichteverteilung bei Kreuzstrom vergleichbar mit der bei Kreuzgleichstrom ist, so daß für die 20kW-Anlage auf die mit 16-fach höherem Druckverlust verbundene Kreuzgleichstromanordnung verzichtet werden konnte.

#### 4.2.3.2.4 Simulation des Betriebs mit Wärmetauschern

Für den Auslegungspunkt der 20 kW-Anlage wurde mit STACK die Abhängigkeit des Betriebszustands von der Gasnutzung, der Luftzahl (bezogen auf die eingesetzte Brenngasmenge) und der Gaseintrittstemperatur analysiert. Es zeigte sich, daß die Aufheizung der kalten Gase vor dem Stackeintritt mit den heißen Abgasen über die vorgesehenen Wärmetauscher mit einem  $\Delta T$  von 200 K ausreichend ist, um den Stack im stationären Betrieb zwischen  $800$  und  $950^\circ\text{C}$  zu halten. Die Luftzahlen, bezogen auf die eingesetzte Brenngasmenge, liegen zwischen 3,6 bei 80% und 0,65 bei 30% Brenngasnutzung und müssen überproportional mit der Gasnutzung zurückgenommen werden. Um den Stack zwischen  $800$  und  $950^\circ\text{C}$  zu halten, darf die Luftzahl für die jeweilige Brenngasnutzung nur um  $\pm 15\%$  variieren. Bei Brenngasnutzungen unter 50% kommt es in den Luftkanälen, die am Brenngaseingang liegen, wegen der kleinen Luftzahlen zu einer starken Abreicherung des Sauerstoffs.

Für größere Anlagen, die durch ein günstigeres Verhältnis von Volumen zu Oberfläche ausgezeichnet sind, werden tolerantere Betriebseigenschaften erwartet.

#### 4.2.3.3 Strukturmechanik

##### 4.2.3.3.1 Mechanisches Verhalten des Fügmaterials

###### 4.2.3.3.1.1 Betriebszustand

Die Fügung der MEA's auf die bipolare Platte wird durch zwei Extremfälle, feste Fügung bzw. schwimmende Lagerung eingegrenzt. Unter fester Fügung wird ein elastischer Verbund verstanden, der bei Fügetemperatur weitgehend spannungsfrei ist und infolge der unterschiedlichen thermischen Ausdehnungskoeffizienten (TAK) bei Absenkung der Temperatur auf Betriebswerte im Elektrolyten moderate Druckspannungen hervorruft: der TAK des Materials der bipolaren Platte ist etwas größer als der des Elektrolyten, so daß bei Temperaturabsenkung der Elektrolyt unter Druck gerät.

Schwimmende Lagerung wird dagegen durch ein viskoses Verhalten des Fügmaterials, gekennzeichnet durch einen kleinen Viskositätswert  $\eta$ , erzielt. In diesem Falle sind die Spannungen im Elektrolyten nicht durch die Einspannung

dominiert, sondern bewegen sich auf dem durch die lokale Temperaturverteilung bestimmten relativ niedrigen Niveau, bei dem allerdings aus Gleichgewichtsgründen auch Zugspannungen auftreten. Da der Elektrolyt aus 8YSZ empfindlich für langsame Rißausbreitung ist, welche aber nur unter Zugspannungen auftreten kann - eine untere Grenze dafür ist nicht bekannt - ist dieser Lagerungsfall eher ungünstig.

Während die bislang betrachtete innere Fügung bei fester Einspannung und angepaßtem TAK nur durch geringe Schubspannungen belastet wird – der Einfluß langsamer Rißausbreitung im Bereich der Grenzflächen ist allerdings noch unklar - ergeben sich aus den in 4.2.3.2 ermittelten Temperaturverteilungen im Stack Zugspannungen senkrecht auf die Außenfügung, die nach ersten Abschätzungen nicht abgetragen werden können. Daraus wurde die Forderung abgeleitet, daß bei Betriebstemperatur eine gewisse Restviskosität vorhanden sein muß, die durch viskoses Fließen den Spannungsaufbau bei Temperaturwechsel und im stationären Betrieb begrenzt. Für die aktuelle Stackgröße wurde eine Zeitkonstante von 10min für die viskose Spannungsrelaxation als hinreichend angenommen.

Eine untere Grenze für die Viskosität im Betrieb resultiert aus dem infolge des Druckverlustes in den Gaskanälen vorhandenen Überdrucks zur Umgebung. Dieser drückt das viskose Fügmaterial durch den Fügespalt nach außen, so daß es nach einer gewissen Zeit zu einer Leckage kommen kann. Die für den Langzeitbetrieb abgeschätzte zulässige Mindestviskosität konnte in direkten Messungen bestätigt werden. Insgesamt soll die Viskosität  $\eta$  bei Betriebstemperatur zwischen  $5 \cdot 10^8 < \eta < 10^{14} \text{ Pa}\cdot\text{s}$  liegen. Das neuentwickelte Glaskeramiklot auf Basis des Arsenfreien AF45 der Fa. DESAG mit einer Zugabe von Keramikpulver, in Siebdrucktechnik aufgebracht, erfüllt diese Forderung weitgehend: durch Auskristallisation nach der Fügephase stellen sich die gewünschten Viskositäten ein.

#### 4.2.3.3.1.2 Absetzverhalten eines homogenen Glaslots während des Fügens

Während an Short-Stacks das neuentwickelte Glaskeramiklot erfolgreich erprobt werden konnte, standen für Stacks vom Typ 50/16 bis zum Abschluß des Vorhaben nur Fügerrahmen aus dem DESAG-Glas AF45 zu Verfügung. Entsprechend der letztgültigen Aufbauzeichnung, bei der Glasrahmen der Dicke 200  $\mu\text{m}$  (außen/oben), 100  $\mu\text{m}$  (innen/oben) und 145  $\mu\text{m}$  (unten) vorgesehen waren, sollte ein viskoses Absetzen um 16% innen und 30% außen während des Fügens stattfinden. Der Unterschied ist, neben der unterschiedlichen Dicke, durch die Fügespalte oberhalb und unterhalb der MEAs, und letztendlich durch die unvermeidlichen Fertigungstoleranzen bedingt.

Wegen der starken Temperaturabhängigkeit der Viskosität des Glaslots AF45 wäre ein isothermer Fügevorgang vorzuziehen, allerdings muß die Verweildauer bei hohen Temperaturen wegen der Oxidschichtbildung zwischen Nickel-Netz und bipolarer Platte, die den elektrischen Übergangswiderstand hinsichtlich Langzeitstabilität negativ beeinflusst, begrenzt bleiben. Als weitere Randbedingung war eine Haltezeit von 20 min bei 970°C zu berücksichtigen, die erfahrungsgemäß eine gute Haftung und Dichtigkeit der Fügung gewährleistet.

Für den Temperatur-Zeit-Verlauf ergeben sich demnach 5 Schritte: Am Ende einer ersten Rampe beginnt sich die Außenfügung abzusetzen. Dies setzt sich während

einer Haltezeit soweit fort, bis der obere Fügespalt geschlossen und die Innenfügung belastet wird. Mit der nun folgenden Rampe geringerer Steilheit wird die Haltezeit bei 970°C erreicht, im 5. Schritt wird mit einer betragsmäßig gleichen Rampe die Reduktionstemperatur von 950°C angesteuert.

### Temperaturverteilung während der Heizrampe

Mit dem Aufheizen des Stacks ist eine Temperaturverteilung verbunden, die durch den geschichteten Aufbau und die guten Wärmeleiteigenschaften der vergleichsweise dicken bipolaren Platte bestimmt wird. Nimmt man weiter an, daß die Oberflächentemperaturen des Stacks einigermaßen homogen verteilt sind, so ergibt sich eine nur von den Koordinaten in der Ebene abhängige Temperaturverteilung mit einem Extremum in der Mitte der 260 mm Kantenlänge aufweisenden Platte. Diese Temperaturverteilung wurde nach der FE-Methode berechnet und am Ende der quasistationären Bereiche eine Absenkung der Mitten-temperatur gegenüber dem Randwert um 12 K bei 1,5 K/min und um 4 K bei 0,5 K/min erhalten.

Die Steigung der Rampe zur ersten Haltezeit ist durch die Trägheit des Fügeofens auf 1,5 K/min begrenzt, der Temperaturhub von 4 K bei der zweiten Rampe wurde als akzeptabel für die Absenkung der Innenfügung erachtet: bei 875°C bedeutet diese Absenkung eine Viskositätszunahme um 17%.

### Viskoses Absetzen der Außenfügung

Die Dauer der ersten Haltezeit und das zugehörige Temperaturniveau ist durch das viskose Verhalten der Außenfügung bestimmt. Unter der aufgebrachten Gewichtslast verformt sich der zwischen bipolarer Platte und keramischen Isolierahmen liegende Glasrahmen entsprechend seiner geometrischen Abmessungen und dem temperaturabhängigen Wert der Viskosität. Da große Teile der Außenfügung eine bandförmige Struktur aufweisen, wurde als erste Näherung das Verhalten eines langen schmalen Streifens untersucht, der die halbe Breite  $b_0$  und die Höhe  $h_0$  aufweist und unter der uniaxialen anfänglichen Druckspannung  $\sigma_0$  verformt wird. Der zeitliche Verlauf der Höhe  $h(t)$  ist dann durch

$$\frac{h(t)}{h_0} = \left\{ 1 + \frac{5}{4} \cdot \sigma_0 \cdot \left( \frac{h_0}{b_0} \right)^2 \cdot \int_0^t \frac{dt'}{\eta[T(t')]} \right\}^{-1/5} \quad \text{Gl. 4.2.3.3-1}$$

bestimmt. Bei einer Zerlegung des Außenrahmens in parallelgeschaltete Streifen, die also gleichen  $h(t)$ -Verlauf aufweisen, zeigt sich, daß die Ecken verformungsbestimmend sind, die allerdings die geringste Ähnlichkeit zu Streifen aufweisen. Klärung sollte ein Experiment bringen.

In einer neuentwickelten Apparatur zur Untersuchung des Absetzverhaltens von Short-Stacks können nur Strukturen bis 8 cm Kantenlänge analysiert werden. Deshalb wurden aus dem Außenrahmen die 4 Ecken mit Schenkellängen von knapp 4 cm herausgeschnitten und bei drei Temperaturwerten stationär verformt. Das Ergebnis ist in **Abb. 4.2.3.3-1** dargestellt zusammen mit einer Fit-Kurve, die aus dem Ringmodell abgeleitet wurde: Dazu wird die zu untersuchende Struktur in einen Kreisring gleicher Fläche und gleicher Berandungslänge umgerechnet, die halbe Ringbreite entspricht dann wieder dem Wert  $b_0$  aus der Streifenformel **Gl. 4.2.3.3-1**.

Der Exponent  $1/n$  wird durch Variation und Aufsuchen der kleinsten quadratischen Abweichung bestimmt und liegt mit  $n=4,5$  genau zwischen dem Wert des Streifenmodells und dem entsprechenden für eine volle Kreisscheibe,  $n=4$ ; der Vorfaktor ergibt sich zu 4,242. Das Streifenmodell zeigt ein langsames Absetzverhalten, das daraus resultiert, daß hierbei Verbreiterung nur in einer Koordinatenrichtung, beim Ringmodell jedoch in der Ebene möglich ist.

Unter der Annahme, daß die für die Eckbereiche bestimmten Konstanten auch für die Beschreibung der gesamten Außenfügung eine gute Näherung darstellen, kann deren Verformung nach Bestimmung der äquivalenten Ringbreite berechnet werden. In **Abb. 4.2.3.3-2** ist das Absetzverhalten der oberen und unteren Außenfügung unter der üblichen Gewichtslast von 100kg für den schon optimierten Temperatur-Zeitverlauf dargestellt. Etwa in der Mitte des Plateaus bei 875°C sind obere und untere Fügung um 40 µm verformt, dh. ab diesem Zeitpunkt wird auch die Innenfügung belastet. Der nachfolgende, gestrichelt eingezeichnete Verlauf ist also nicht zutreffend, da er weiterhin die volle Belastung widerspiegelt.

### Viskoses Absetzen der oberen Innen- und Außenfügung

Das Absetzverhalten der Innen- und Außenfügungen oben und unten weist ein kompliziertes Wechselspiel auf: während vor dem Schließen der Fügung obere und untere Außenfügung in Serie geschaltet sind, die Druckspannungen auf die Glasrahmen nur durch deren Fläche und das lastende Gewicht bestimmt sind, tritt nach Schließen der Spalte eine Umverteilung der Belastung auf, die Außenfügung wird entlastet auf Kosten der Innenfügung, wobei dann auch die beiden Innenfügungen in Serie geschaltet sind.

Betrachtet man in erster Näherung die obere von der unteren Fügung entkoppelt, dh. die jeweils andere Fügeebene als starr, so bestimmt die gemeinsame Absenkgeschwindigkeit der Innen- und Außenfügung den Ablauf des Geschehens. Definiert man einen Verformungswiderstand  $W$  gemäß

$$\frac{dh}{dt} = -\frac{1}{W} \cdot P \quad , \quad \text{Gl. 4.2.5.3-2}$$

wobei  $P$  die die Spannung  $\sigma_0$  bestimmende Kraft bedeutet, so teilt sich die Belastung entsprechend dem Verformungswiderstand auf, wobei der Bereich mit höherem Verformungswiderstand geschwindigkeitsbestimmend ist: es liegt eine Parallelschaltung von Innen- und Außenfügung vor. Für diesen vereinfachten Fall kann eine genäherte Berechnung abgeleitet werden, wobei wieder äquivalente Ringbreiten bestimmt werden, jedoch die noch ungeklärten Effekte der Teilüberdeckung vernachlässigt werden (Teilüberdeckung bedeutet, daß die Verformung nicht wie zwischen zwei ausgedehnten parallelen Platten erfolgt, sondern das Lot am Rand der kleineren Platte „relaxieren“ kann und damit einen geringeren Verformungswiderstand aufweist). **Abb. 4.2.3.3-3** zeigt das Ergebnis, wenn nach einer Absenkung der Außenfügung um  $\Delta h_a = 40 \mu\text{m}$  die Innenfügung belastet wird: die Steigung in  $h_a(t)$ -Verlauf wird deutlich geringer und stimmt mit der der Innenfügung  $h_i(t)$  überein. Der strichlierte weitere Verlauf von  $h_a$  entspräche dem Verhalten ohne Innenfügung.

### Viskoses Absetzen der unteren Innen- und Außenfügung

In Analogie zum vorherigen Kapitel kann der Verformungsverlauf für die untere Fügeebene bei starrer oberer Fügeebene abgeschätzt werden, es ergibt sich **Abb. 4.2.3.3-4**. Hier ist die Geschwindigkeitsänderung bei der Außenfügung nach Überbrückung des gewählten Fügespalts geringer, da bei nur geringen Unterschieden in den effektiven Breiten im Vergleich zur oberen Fügezone die Dicke der Innenfügung gleich der der Außenfügung ist, wodurch sich ein relativ kleiner Verformungswiderstand für die Innenfügung ergibt.

### Gesamtabsetzverhalten

In Realität liegen, nach Schließen des oberen Fügespalts, auch die Innenfügungen in Serie. Das Absetzverhalten wird dann durch die Forderung bestimmt, daß die Summe der Absenk-geschwindigkeiten außen gleich deren Summe innen und die übertragenen Kräfte oben und unten jeweils gleich sein müssen ist. Wegen der geringeren Anfangsdicke ist der Verformungswiderstand der oberen Innenfügung größer als der der unteren Innenfügung. Da bei Serienschaltung der geringere Verformungswiderstand zeitbestimmend ist, bedeutet dies eine teilweise Entlastung der oberen Innenfügung. Gleichzeitig wird die obere Außenfügung stärker belastet als im entkoppelten Fall und senkt sich somit rascher ab. Die Auswirkung auf die untere Außenfügung ist ohne weitere Rechnung nicht eindeutig angebar: einerseits bedingt die Serienschaltung mit der oberen Außenfügung eine höhere Belastung, andererseits tritt durch die höhere Belastung der unteren Innenfügung eine Entlastung ein. Insgesamt ist eher eine Beschleunigung des Absetzverhaltens zu erwarten, dh. schon vor dem Erreichen des 970°C Plateaus sollte das viskose Absetzen beendet sein.

Eine geplante Stackfügung, an der diese Überlegungen überprüft werden könnten, wurde nicht mehr realisiert.

#### 4.2.3.3.2 Plattierungsspannungen in Yttrium und Scandium-dotierten Elektrolyten

Im gefügten Stack liegt nach Unterschreiten des Erweichungspunkts der Glaskeramik ein ebener elastisch festgefügt Verbund vor. Die Spannungen in einem solchen Schichtverbund infolge der noch vorhandenen Fehlanpassungen der thermischen Ausdehnungskoeffizienten der einzelnen Werkstoffe können nach Munz und Fett [1] bestimmt werden. Da im Vergleich zu Elektrolyt und bipolarer Platte die Elastizitätsmoduln der Elektroden wegen ihrer hohen Porosität klein sind, für die Glaskeramik wird ebenfalls ein Wert erwartet, der bei einem Drittel desjenigen für den Elektrolyten liegt und auch die Schichtdicken klein sind, kann der Einfluß dieser Schichten auf die Spannungen im Elektrolyten vernachlässigt werden. Man erhält dann die sogenannte Plattierungsformel:

$$\sigma_{ELK} = -\frac{E_{ELK}}{1-\nu_{ELK}}(T - T_{ref})(\alpha_{BIP} - \alpha_{ELK}) \quad \text{Gl. 4.2.3.3-3}$$

$T_{ref}$ , die Temperatur, bei der der Verbund spannungsfrei ist, dürfte zwischen 600 und 800°C entsprechend dem Erweichungspunkt der Glaskeramik liegen.

Da die gemessenen Ausdehnungskoeffizienten für bipolare Platte und Elektrolyte temperaturabhängig sind, müssen diese Verläufe auf die Referenztemperatur umgerechnet werden. Im **Abb. 4.2.3.3-5** sind die entsprechenden Kurven bis zur jeweiligen Referanztemperatur 600, 700, 800 und 900°C für die Werkstoffe CrFe5Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>1 (bipolare Platte), 8YSZ-massiv, 8YSZ-Folie und 10ScSZ-Folie eingetragen. Die Messungen an den 150 µm dicken Folien wurden freundlicherweise vom IWE1 des Forschungszentrums Jülich durchgeführt. Der geringe Unterschied zwischen den in der Zusammensetzung identischen 8YSZ-Proben könnte herstellungsbedingt sein, was aber eher unwahrscheinlich ist, oder durch einen geringen konstanten Meßfehler bei den beiden verwendeten Apparaturen bedingt sein, wofür der fast parallele Verlauf beider Kurven sprechen würde.

Die sich gemäß **Gl. 4.2.3.3-3** ergebenden Spannungen sind in **Abb. 4.2.3.3-6** für 8YSZ-massiv, in **Abb. 4.2.3.3-7** für 8YSZ-Folie und in **Abb. 4.2.3.3-8** für 10ScSZ eingetragen. Man kann erkennen, daß mit zunehmender Referenztemperatur die Extremwerte der Druckspannungen in 8YSZ stärker anwachsen als im neuentwickelten 10ScSZ. Bei einer Korrektur der Meßwerte in der Weise, daß für 8YSZ die Folienwert mit dem Massivwert bei 400°C durch Parallelverschiebung zur Deckung kommt, werden noch kleinere Beträge für 10ScSZ erhalten.

Der neuentwickelte Elektrolyt hat also nicht nur bei Betriebstemperatur einen geringeren elektrischen Widerstand und besseres Alterungsverhalten als herkömmliches 8YSZ-Material, bei praktisch gleicher Festigkeit ist auch die Anpassung des Ausdehnungskoeffizienten an den der bipolaren Platte besser.

#### 4.2.3.3.3 Nichtlineares Verformungsverhalten von Elektrolytfolien im Doppelring-Biegeversuch

Da die elektrochemische Optimierung der Elektroden mit zu einer Verschlechterung der mechanischen Festigkeit der MEA's beigetragen hat, die zu Brüchen im Stackversuchen führte, wurde ein Festigkeitsmeßplatz eingerichtet, an dem mittels einer neubeschafften Prüfmaschine die Festigkeit von MEA's und Elektrolyten quantifiziert werden konnte. Entsprechend früherer Überlegungen wurde der Doppelring-Biegeversuch zur Prüfung gewählt, bei dem sich die höchstbelasteten Bereiche fern der Probenkanten befinden und damit ein Kanteneinfluß, wie er beispielsweise im einachsigen Biegeversuch auftritt, nicht vorhanden ist. Für die Festigkeitsuntersuchungen wurde eine Belastungsgeometrie gewählt, die die Verwendung von Elektrolytfolien und MEA's „as fired“ erlaubt, also mit Kantenlänge 50 mm. Dies bedeutet allerdings, daß die Probendurchbiegungen beim Bruch die Probendicke deutlich übersteigen und somit ein geometrisch bedingtes nichtlineares Kraft-Durchbiegungshalten zu beobachten ist, dem ein ebenso nichtlinearer Verlauf der maximalen Spannungen mit der Belastung entspricht. Während für MEA's wegen ihres mehrschichtigen Aufbaus nur die Bestimmung der Bruchlast als sinnvoll erachtet wurde – die Probenabmessungen sollen ja möglichst konstant sein – sollte für Elektrolytfolien die Bruchspannung bestimmt werden, um eine Korrelation zwischen der aus Festigkeit und Bruchzähigkeit abgeleiteten Defektgröße und Gefügeinhomogenitäten herzustellen und damit eine gezieltere Festigkeitssteigerung ermöglichen zu können.

Das nichtlineare Verhalten wurde rechnerisch nach der Methode der finiten Elemente (FEM) mit Hilfe des Codes ANSYS® bestimmt. Als Strukturelement wurde

ein Schalenelement (SHELL63) gewählt, die elastischen Konstanten waren  $E = 202 \text{ GPa}$  und  $\nu = 0,316$ .

#### 4.2.3.3.1 Durchbiegung kleiner quadratischer Proben und E-Modulbestimmung

Die o.g. elastischen Konstanten wurden extern mit einem dynamischen Verfahren bestimmt. Es erhob sich die Frage, ob nicht mit der vorhandenen Prüfmaschine zumindest eine Bestimmung des E-Moduls möglich wäre. Für derartige Versuche wurde eine zweite Prüfvorrichtung für quadratische Proben mit 22mm Kantenlänge eingesetzt, deren Radien-verhältnis  $\frac{r_2}{r_1} = 5,25$  betrug, bei einem Stützringradius

$$r_2 = 20\text{mm}.$$

Bei Timoshenko [2] findet man für Kreisplatten unter zentraler Belastung einen Zusammenhang zwischen der Last  $P$  und der Durchbiegung  $w_0$  gemäß

$$\frac{w_0}{t} + A \cdot \left( \frac{w_0}{t} \right)^3 = B \cdot \frac{P \cdot r_2^2}{E \cdot t^4} \quad \text{Gl. 4.2.3.3 - 4}$$

worin  $t$  die Probendicke,  $E$  den E-Modul und  $A$  und  $B$  numerische Konstante bedeuten. Man kann erwarten, daß für die Durchbiegung  $w_1$  der Doppelring-Biegeprobe an der Stelle  $r = r_1$ , also am Lasteinleitungskreis, ein ähnlicher Zusammenhang gültig ist, so daß bei Kenntnis der entsprechenden Konstanten durch Anpassung einer kubischen Parabel gemäß **Gl. 4.2.3.3 - 4** an den gemessenen Kraft-Durchbiebungsverlauf eine Bestimmung von  $E$  möglich ist. Die FEM-Rechnungen für den Bereich  $0 < P < 20\text{N}$  (entsprechend  $0 < P^* < 17$ ) lassen sich sehr gut durch

$$P^* = m_1 \cdot w^* + m_3 \cdot (w^*)^3 \quad \text{Gl. 4.2.3.3 - 5}$$

darstellen mit  $m_1 = 2,309$  und  $m_3 = 1,069$  und einem Korrelationskoeffizient  $r^2 = 0,9997$ , wobei  $P^* = \frac{P \cdot r_2^2}{E \cdot t^4}$  die dimensionslose Last und  $w^* = \frac{w_1}{t}$  die normierte

Durchbiegung bedeuten.

Diese dimensionslosen Form der **Gl. 4.2.3.3-5** eignet sich auch zur Interpolation bei abweichenden Werten von  $t$  und  $E$ : FEM-Rechnungen mit 10% Änderung in  $E$  oder  $t$  ergeben weniger als 0,5% Abweichung von **Gl. 4.2.3.3-5**.

Die experimentelle Genauigkeit der auf **Gl. 4.2.3.3-5** aufbauenden E-Modulbestimmung war durch die Wegmeßgenauigkeit der Prüfmaschine ( $\pm 10\%$ ) dominiert, insgesamt mußte mit einem Fehler von  $\pm 15\%$  gerechnet werden. Die Meßwerte lagen bei  $194 \pm 5 \text{ GPa}$  und sind im Rahmen der Meßgenauigkeit in Übereinstimmung mit dem dynamischen Wert.

#### 4.2.3.3.2 Spannungsberechnung

Die Belastungsapparatur für die Festigkeitsuntersuchungen ist durch die Radien  $r_1 = 9,5$  und  $r_2 = 19$  mm gekennzeichnet. Dies ergibt ist ein größeres effektives Volumen im Sinne der Weibull-Statistik [1]. Allerdings wird bis zum Bruch der Probe eine wesentlich höhere normierte Kraft  $P^*$  erreicht, dh. die Verformung ist durch eine extreme Abweichung vom linearen Anfangsverhalten gekennzeichnet: gute Proben brechen bei  $P^* = 420$  ! Dies bedeutet erhöhte Anforderungen an die Vernetzung des FE-Modells. Zudem zeigte sich in orientierenden Rechnungen nicht nur die bekannte Konzentration der maximalen Zugspannungen auf den Bereich unter dem Lastring ( $r_1$ ), sondern auch eine Umlagerung der Spannungen auf der „Druckseite“ in der Weise, daß auch im Bereich des Stützrings ( $r_2$ ) Zugspannungen auftreten, die fast 75% des Maximalwerts der Zugseite erreichen können: die sich mit zunehmender Belastung vergrößernde Membranspannung überkompensiert den Biegeanteil. Dies erfordert bei der Modellgenerierung auch in diesem Bereich ein verfeinertes Netz, das zudem die Symmetrien korrekt wiedergeben muß.

Die Güte der Vernetzung wurde in linearer Rechnung durch die Bestimmung des „elastischen Energiefehlers“ (SEPC) von nur 1,7% nachgewiesen.

Schon im linearen Fall deutet sich der Einfluß der quadratischen Berandung der Probe an: die maximale Hauptspannung längs des Lastrings weist ein flaches Maximum unter  $45^\circ$  auf, das den Wert bei  $0^\circ$  allerdings nur um 0,5% übersteigt.

Im Vergleich mit der analytischen Lösung [3] liegen die FE-Ergebnisse bei  $0^\circ$  für  $\sigma_{rad}$  um 2,25% und für  $\sigma_{tan}$  um 1,48% höher, was sich aber im Rahmen des Diskretisierungsfehlers von 1,7% bewegt, so daß hier keine signifikante Abweichung vorliegt.

Die nichtlineare Rechnung wurde schrittweise bis zu einer maximalen Belastung von  $P = 160$  N ( $P^* = 495$ ) durchgeführt. Für  $P = 144$  N ergibt sich beispielsweise die in **Abb. 4.2.3.3–9** dargestellte Verteilung der Hauptspannung  $S_1$  auf der Zugseite (TOP). Längs des Lastrings treten die größten Werte auf mit dem Maximum bei  $45^\circ$ , das den Wert bei  $0^\circ$  um 1,3% übersteigt. Gleichzeitig fällt die andere Hauptspannung bei  $45^\circ$  um 6,2% ab.

Auf der Druckseite (BOTTOM) ergibt sich die in **Abb. 4.2.3.3–10** dargestellte Verteilung der Hauptspannung  $S_1$  mit der schon erwähnten Zugspannungskonzentration im Bereich des Stützrings, die immerhin 74% des Maximums der Zugseite erreicht.

Diese Ergebnisse sind im Einklang mit Beobachtungen an den gebrochenen Folien: so liegt der Ausgangspunkt des Bruchs generell in der Nähe des Schnittpunkts der  $45/135^\circ$ Diagonalen mit dem Lastring, der Anfangsriß ist tangential zum Lastring gerichtet, dh. die radialgerichtete Hauptspannung ist bruchauslösend. In sehr seltenen Fällen lag der Bruchsprung auch im Bereich des Stützrings, wobei es zu relativ hohen Bruchlasten kam: hier muß eine ungleichförmige Defektverteilung vorgelegen haben dergestalt, daß die  $K_I$ -Belastung für die Defekte im Lastringbereich etwas geringer als für den bruchauslösenden Defekt im Stützringbereich war.

Für die Festigkeitsbestimmung wurde die größte radiale Hauptspannung bei  $0^\circ$  und  $r = 9,5$  mm herangezogen, den Zusammenhang mit der belastenden Kraft  $P$  zeigt in normierter Darstellung **Abb. 4.2.3.3–11**, die angegebenen Koeffizienten gehören zu dem Ausgleichspolynom

$$\sigma^* = b + \sum_{i=1}^{10} m_i \cdot (P^*)^i \quad \text{Gl. 4.2.3.3 - 6}$$

#### 4.2.3.3.3 Auswertung der Bruchversuche

Für  $n$  gültige Bruchversuche, bei denen der Bruchursprung im Bereich des Lastring lag, wurden die Festigkeiten gemäß **Gl. 4.2.3.3–6** bestimmt, nach ansteigender Größe sortiert, dem  $i$ -ten Wert die Bruchwahrscheinlichkeit  $F = \frac{i-0,5}{n}$  zugeordnet und in ein Weibull-Diagramm eingetragen, siehe **Abb. 4.2.3.3–12**. In den meisten Fällen konnte eine zweiparametrische Beschreibung gemäß

$$F = 1 - \exp \left[ - \left( \frac{\sigma}{\sigma_0} \right)^m \right]$$

angegeben werden, in der der Weibull-Exponent  $m$  ein Maß für die Streuung und  $\sigma_0$  die zu einer Bruchwahrscheinlichkeit von 63% gehörige Spannung bedeuten.

#### 4.2.3.4 Thermodynamik

Das Glas AF45 (Fa. DESAG), das zur Stack-Fügung eingesetzt wird, neigt vor allem an Grenzflächen zur Kristallisation mit der erwünschten Nebenwirkung der Erhöhung der Viskosität, siehe 4.2.3.3.1. In diesen Bereichen ist das Material fast vollständig umkristallisiert, es läßt sich jedoch weder Bor noch Arsen, beides Bestandteile von AF45, nachweisen. Neben den kristallinen Bereichen liegen auch solche mit ausgeprägter Porenbildung vor. Beide Beobachtungen lassen vermuten, daß es zu Abdampfungen gekommen ist. Es wurden deshalb thermodynamische Berechnungen durchgeführt für die Reaktion der Bestandteile von AF45 mit  $H_2$ ,  $H_2/H_2O$ ,  $O_2$  und mit Luft.

Demnach findet eine Abspaltung von  $B_2O_3$  bei der Umwandlung von  $2Al_2O_3 \cdot B_2O_3$  nach  $9Al_2O_3 \cdot B_2O_3$  an Luft und an  $H_2$  zwischen 950 und 1000°C statt, unter  $H_2/H_2O$  wandelt sich  $9Al_2O_3 \cdot B_2O_3$  unter  $B_2O_3$ -Verdampfung in Mullit um. Weiterhin wurden hohe Partialdrücke ( $>10^{-7}$  bar) unter  $H_2$  für die Verbindungen  $B_2(OH)_2$ ,  $BH_2(OH)$ ,  $As_2$ ,  $AsH_3$  und  $BH_3$  sowie unter  $H_2/H_2O$  für  $B(OH)_3$ ,  $BO(OH)$  und  $BH(OH)_2$  gefunden.

Als Konsequenz wurde ein As-freies Lot entwickelt und die Verweildauer bei hohen Temperaturen eingeschränkt.

#### **4.2.4 Elektrochemie und Verfahrenstechnik für die erdgasbetriebene SOFC**

Ziel dieser Arbeit war es experimentelle Daten zur Kinetik der Methanreformierung zu gewinnen, um damit die Auslegung und Betriebsweise von intern reformierenden SOFC-Stacks sinnvoll zu gestalten im Hinblick auf hohe Betriebssicherheit, Lebensdauer und guten Wirkungsgrad.

Dazu wurde ein Versuchsstand aufgebaut zur Messung des Gasumsatzes von  $CH_4$ ,  $CO$ ,  $CO_2$ ,  $H_2$ ,  $H_2O$ -Gemischen über Katalysatorproben bei 800 bis 1000°C.

Als Katalysatoren dienten SOFC-Cermet-Anoden, und metallisches Ni.

Untersucht wurde dabei

- der Einfluß des Katalysatormaterials auf die Einstellung des Shift-Gleichgewichtes,
- die Abhängigkeit des Methanumsatzes von den Molenbrüchen der Reaktionsgase, der Verweilzeit über dem Katalysator und der Temperatur,
- das Alterungsverhalten des Katalysators und schließlich
- der Methanumsatz in belasteten SOFC-Einzelzellen.

## Zellmessungen

Um die Zelleistung im Methanbetrieb beurteilen zu können, wurden die Kennlinien beim Betrieb einer Einzelzelle mit Gemischen von Methan/Wasserdampf ( $x_{\text{CH}_4} = 0,33$ ) und Wasserstoff/Wasserdampf verglichen (**Abb. 4.2.4-1**). Das Wasserstoff/Wasserdampf-Gemisch wurde so gewählt ( $x_{\text{H}_2} = 0,8$ ), daß die berechnete Leerlaufspannung mit der des benutzten Methan/Wasserdampf-Gemisches übereinstimmt. Trotzdem stellte sich an der methanbetriebenen Zelle eine etwas niedrigere Spannung ein. Diese ist ein Mischpotential aufgrund der sich ändernden Gaszusammensetzung ( $\text{CH}_4/\text{H}_2\text{O}$  am Gaseingang,  $\text{H}_2/\text{CO}/\text{CO}_2/\text{H}_2\text{O}$  am Gasausgang) auf der Anodenseite verbunden mit einem Stromfluß längs der bipolaren Platte zwischen Brenngas-Einlaß- und Auslaßseite. Je länger die überströmte Katalysatorlänge ist, desto eher stimmt die Gaszusammensetzung im Mittel mit der Gleichgewichtszusammensetzung überein und desto genauer stimmen die gemessene und die thermodynamische Leerlaufspannung überein. Bei einer festen Katalysatorlänge ist die Übereinstimmung um so besser, je höher die Reaktionsgeschwindigkeit der Reformierung oder je niedriger des Gasfluß ist.

Außerdem wurde für die Messung in **Abb. 4.2.4-1** die Temperaturabsenkung bedingt durch die Reformierung durch eine Erhöhung der Ofentemperatur ausgeglichen. Mit Thermoelementen im Gehäuse am Gasein- und Gasausgang wird beim Umschalten von Wasserstoff auf Methan eine Temperaturabsenkung von etwa  $40^\circ\text{C}$  gemessen. Entsprechend erhöht man im Methanbetrieb die Ofentemperatur. Unter den beschriebenen Voraussetzungen stimmen die Kennliniensteigungen einer methanbetriebenen und einer wasserstoffbetriebenen Einzelzelle sehr gut überein. Dies bedeutet, daß die lokalen Polarisationswiderstände an der Anode durch die Anwesenheit der Gase  $\text{CH}_4$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$  nicht beeinflusst werden.

## Gasanalyse

Um die Umsatzanteile der Reformierung und der Shiftreaktion bestimmen zu können, wurde die Gaszusammensetzung am Gasausgang einer Einzelzelle analysiert. Die Ergebnisse sind in **Tabelle 4.2.4-1** dargestellt.

	Thermodynamisches Gleichgewicht bei 850°C	Thermodynamisches Gleichgewicht bei 790°C	Mittelwerte aus drei Messungen	Fehler
$X_{\text{CH}_4}$	0,000	0,002	0,004	0,001
$X_{\text{H}_2\text{O}}$	0,167	0,163	0,162	0,001
$X_{\text{CO}}$	0,160	0,154	0,154	0,001
$X_{\text{CO}_2}$	0,038	0,044	0,044	0,001
$X_{\text{H}_2}$	0,634	0,637	0,637	0,001

**Tabelle 4.2.4-1: Gaszusammensetzung am Gasausgang einer Einzelzelle (50x50 mm<sup>2</sup>),  $T_{\text{Ofen}} = 850^\circ\text{C}$**

Die Meßwerte sind Mittelwerte aus drei Messungen an drei aufeinanderfolgenden Tagen. Alle Meßwerte waren jeweils eine Stunde konstant. Die angegebenen Fehler spiegeln die Unterschiede in den Ergebnissen dieser drei Messungen wieder. Die im Ofen eingestellte Temperatur betrug 850°C. Man erkennt, daß die Meßwerte recht gut mit den thermodynamisch erwarteten Werten übereinstimmen.

Zur Untersuchung der Kinetik der Shiftreaktion wurden Versuche mit CO, H<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O Gasmischen, die einem simulierten vollständig reformierten Methan-Wasserdampfgemisch (S/C = 2) entsprechen, (d.h. mit  $x_{\text{CO}} = 0,2$ ;  $x_{\text{H}_2} = 0,6$ ;  $x_{\text{H}_2\text{O}} = 0,2$ ) durchgeführt.

Bei SOFC-typischen Verweilzeiten ergab sich unabhängig von der Anwesenheit eines Katalysators nur ein geringer Shift-Umsatz (~ 10% des Umsatzes, der dem Gleichgewicht entsprechen würde). Erst wenn Methan zugegen ist läuft auch die Shift über dem Anodenkatalysator ab.

Insgesamt ergab sich aufgrund der durchgeführten Untersuchungen folgender Befund:

- selbst für die Einstellung des Shiftgleichgewichtes ist ein Katalysator erforderlich,
- die Methankonversion unter SOFC-typischen Betriebsbedingungen läuft so rasch ab, daß bei ausreichender Wärmezufuhr bereits nach einem Bruchteil der Verweilzeit das Gas vollständig reformiert vorliegt,
- nach einem Wechsel der Betriebsbedingungen kann es 100 h dauern, bis sich, bei gegenüber oben deutlich abgesenkten Verweilzeiten, wieder eine stationäre Gaszusammensetzung hinter dem Katalysator eingestellt hat (dies behindert die Bestimmung der Abhängigkeit der Reformierungskinetik von den eingestellten Betriebsbedingungen erheblich),
- der Anoden-Katalysator verliert am Gaseintritt Nickel, sofern nicht, z.B. durch eine teilweise Vorreformierung, für einen Mindest-Wasserstoffgehalt des frischen Methan-Dampf-Gemisches gesorgt wird.

Es wurde klar, daß das Problem der Methanreformierung so komplex ist, daß die erzielten Ergebnisse nicht ausreichen, um alle Bedingungen für einen technisch und wirtschaftlich sinnvollen Stack-Betrieb mit Methan festzulegen.

## 4.2.5 Fügeschichten

### 4.2.5.1 Anforderungen an das Glaslot

Die verschiedenen Gasräume der Hochtemperaturbrennstoffzelle müssen sowohl gegeneinander als auch zum Stackäußeren abgedichtet werden. Dafür sind die aufeinanderfolgenden metallischen Ebenen im äußeren Fügebereich und die Elektrolyte im aktiven inneren Bereich gegeneinander bzw. gegen die CrFe5Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Interkonnektorplatte stoffschlüssig und gasdicht zu fügen.

Die Einsatzbedingungen der Hochtemperaturbrennstoffzelle verlangen ein breites und streng einzuhaltendes Anforderungsprofil für das einzusetzende Glaslot. Im folgenden sind die wichtigsten Eckdaten für das einzusetzende Glaslot(system) aufgeführt.

Die Viskosität beim Fügen von etwa  $\eta_{(1000^{\circ}\text{C})} \approx 1 \times 10^5 \text{ Pa}\cdot\text{s}$  ist für ein Absetzen von konstruktiv bedingten 33% Absetzweg notwendig. Der Viskositätsbereich von  $\eta = 5 \times 10^8 \text{ Pa}\cdot\text{s} - 1 \times 10^{14} \text{ Pa}\cdot\text{s}$  während des Betriebs leitet sich direkt aus den betriebsbedingten Temperaturunterschieden in einem Leistungsstack und den daraus resultierenden Wärmespannungen ab, die in unkritischen Zeiträumen abgebaut werden müssen. Die Belotungszonen in den Stacks sind relativ schmal, Auslaufzonen sind praktisch nicht vorhanden, ein Benetzungswinkel von  $\theta > 90^{\circ}$  gewährleistet, daß das Glaslot sowohl während des Lötprozesses, aber auch während des Betriebs am Ort der Belotung verbleibt.

Über den gesamten Betriebszeitraum von etwa 40.000h und für einen elektrischen Leistungsverlust von  $< 1\%$  ist eine Dichtigkeit von  $< 1 \times 10^7 \text{ mbar}\cdot\text{l/s}$  pro cm Fügenaht zu gewährleisten. Das Glaslot ist hierbei blasenfrei zu halten.

Der thermische Ausdehnungskoeffizient sollte nicht zu weit von den zu fügenden Materialien abweichen.

Der elektrische Widerstand im Betrieb in den Fügezonen mit  $R \# \geq 2 \text{ k}\Omega\cdot\text{cm}^2$  sichert einen elektrischen Leistungsverlust  $< 0,1\%$ ; darüber darf ein Mindestwiderstand für die elektrisch bedingte Glasersetzung nicht unterschritten werden.

Die Betriebsgase sind auf der Kathodenseite Luft und auf der Brenngasseite Wasserstoff, Erdgas oder kohlestämmige Gase jeweils mit H<sub>2</sub>O befeuchtet. Die Beständigkeit des einzusetzenden Glaslotes muß hier insbesondere gegen die Brenngase über 40.000h gegeben sein.

Eine Schlüsselanforderung ist die Kristallisationsgeschwindigkeit während des Lötprozesses. Die merkliche Kristallisation darf nicht vor 10 h nach Lötbeginn einsetzen und muß vor 3 Tagen Betriebsdauer ab Lötbeginn abgeschlossen sein. Setzt die Kristallisation zu schnell ein, kann der Stack nicht komplett absetzen und die Kontaktierung im aktiven Zellbereich ist nicht gesichert. Setzt die Kristallisation zu spät oder unvollständig ein, wird das Glaslot durch das Betriebsgas der Anodenseite geschädigt und kann die Gasräume nicht dicht voneinander abschließen.

#### 4.2.5.2 Eingesetzte und weiterentwickelte Glaslote

Das erste in Leistungsstacks eingesetzte Glaslot war das kommerziell erhältliche Glas AF45 von der Fa. DESAG in Grünenplan, eine Schott-Tochter. Das Glas konnte in Form von dünnen Folien mit Dicken von 100 – 200 µm bezogen werden, die für das Design notwendige Strukturierung der Folie erfolgte mittels Wasserstrahl-schneiden. Die Folien ließen sich als Fensterfolien auf die Fügezone auflegen, aufgrund ihrer sehr geringen Dicke waren sie aber nicht gut handhabbar.

Erste Stack-Tests mit AF45-Glaslotfolien zeigten, daß das Glas insbesondere im Brenngasbereich massiv geschädigt war. Die Lotnähte waren undicht und von Blasen durchsetzt. Daher mußte das Glas AF45 qualifiziert werden. Hierbei zeigte sich, daß es in einigen Schlüsselanforderungen nicht den Vorgaben entsprach und für einen langfristigen Einsatz nicht geeignet war und ersetzt werden mußte. Insbesondere die Viskosität im Betrieb bei  $T = 850-975^{\circ}\text{C}$  mit  $\eta_{850^{\circ}\text{C}} \approx 1,2 \times 10^7 \text{ Pa}\cdot\text{s}$  und  $\eta_{950^{\circ}\text{C}} \approx 3 \times 10^5 \text{ Pa}\cdot\text{s}$  unterschreitet deutlich die Zielwerte. Auch dadurch verbleibt das Lot nicht am Ort der Belotung, die Vorgaben zur Kristallisation sind ebenfalls nicht erfüllt, um nur einige Ausschlußkriterien zu nennen.

Die Notwendigkeit bestand also, parallel eine eigene Glaslotentwicklung einzuleiten, die die sehr spezifischen Anforderungen an das Lot berücksichtigt.

#### 4.2.5.3 Kristallisierende Glaslote mit thermisch angepaßtem Längen- ausdehnungskoeffizienten

Die in den Anforderungen bereits dargestellte Schädigung des Glases durch die verschiedenen Brenngase führte zur Entwicklung von hochgradig kristallisierenden Glasloten, die gleichzeitig eine gute Anpassung des thermischen Längen-  
ausdehnungskoeffizienten als Zielvorgabe hatte, da die deutlich höhere Viskosität kristallisierter Gläser vorhandene Spannungen im Verbund während des Betriebes und beim Abkühlen schlechter abbauen kann als niedrigviskosere Gläser.

In Zusammenarbeit mit dem Fraunhoferinstitut für Silikatforschung in Würzburg, Fhg ISC, wurden hochgradig kristallisierende Glaskeramiklote auf Basis von  $\text{SiO}_2\text{-MgO-B}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$  entwickelt. In einigen Fällen konnten exzellent im Ausdehnungs-  
koeffizienten angepaßte Glaskeramiklote entwickelt werden, die aber in einigen anderen Anforderungen nicht den Vorgaben aus der Spezifikation entsprachen.

Diese sehr schnell kristallisierenden Lote verblieben durchweg am Ort der Belotung und überstanden auch mehrmalige Temperaturzyklen  $\text{Rt-}950^{\circ}\text{C-RT}$  am großen Design mit 260 mm x 260 mm Kantenlänge ohne Schädigung.

Die geforderte elektrische Isolierung konnte auch ohne zusätzliche Zwischen-  
schichten realisiert werden und ein nennenswerter Gasangriff wurde nicht festgestellt.

Die Lote kristallisierten allerdings so schnell, daß die geforderten Viskositäten nach kürzester Zeit überschritten waren, das Absetzen wurde schon während des Lötvorgangs so massiv behindert, daß eine ausreichende Kontaktierung nicht erzielt wurde. Die geforderte Viskosität beim Fügen von  $\eta_{1000^{\circ}\text{C}} \approx 1 \times 10^5 \text{ Pa}\cdot\text{s}$  für 5-10 h wurde mit diesen Lotsystemen schon beim Aufheizen mit  $\eta_{820-975^{\circ}\text{C}} \approx 5-10 \times 10^5 \text{ Pa}\cdot\text{s}$  (kurzzeitig 20-30min) und dann beim Reduzieren mit  $\eta_{850/950^{\circ}\text{C}} \approx 1 \times 10^{11} - 1 \times 10^{13} \text{ Pa}\cdot\text{s}$  deutlich überschritten. Die geforderte Viskosität im Betrieb bei  $T = 850-975^{\circ}\text{C}$  mit  $\eta = 5 \times 10^8 \text{ Pa}\cdot\text{s} - 1 \times 10^{14} \text{ Pa}\cdot\text{s}$  wurde ebenfalls in der unteren Grenze überschritten.

Eine ausreichende Kontaktierung konnte mit diesen Lotsystemen in keinem Fall realisiert werden, langsamer kristallisierende Varianten konnten nicht entwickelt werden.

Die Zielrichtung was jetzt die Entwicklung eines Glaslotsystems mit definierter Einstellung der Kristallisationsgeschwindigkeit als Schlüsselgröße für die Einsatzfähigkeit.

#### 4.2.5.4 Kristallisierendes Glaslotsystem mit definiert einstellbarer Kristallisationsgeschwindigkeit

Die bisher getesteten Glaslotsysteme erfüllen in unterschiedlichen Punkten der Spezifikation die Anforderungen nicht. Das schlecht kristallisierende Lot ist nicht gasbeständig und verbleibt nicht am Ort der Belotung, das schnell kristallisierende Glaskeramiklot erlaubt kein ausreichendes Absetzen des Stacks.

Eine gezielte zeitlich gesteuerte Kristallisation innerhalb des Glaslotes mußte also realisiert werden, um alle Anforderungen erfüllen zu können.

Als Basisglas wurde das bereits bekannte AF45 ausgewählt. Als Zusatzstoff zur Einstellung der Kristallisationsgeschwindigkeit und des Kristallisationsgrades wurde Keramikpulver genommen.

Das AF45 wurde als Pulver mit Keramikpulver (zu Siebdruckpaste verarbeitet und mittels Siebdrucktechnik aufgetragen).

Eine Darstellung der Ergebnisse mit diesem Glaskeramiklotsystem hinsichtlich der Spezifikationsvorgaben liefert **Tab. 4.2.5-1**.

Die Technologiefähigkeit ist in **Tab. 4.2.5-2** erläutert.

#### 4.2.5.5 Qualifizierung

Die hohen Anforderungen an das Lot in der SOFC bedingten eine ausführliche Charakterisierung der Gläser und Glaskeramiken und eine genau einzuhaltende Qualität des Materials bezüglich der Vorgaben.

Die technischen Anforderungen an das Lot im Einsatz in der SOFC sind in **Tabelle 4.2.5-1** aufgeführt. Im wesentlichen sind dies

1. Korrosionsbeständigkeit gegenüber den Betriebsgasen
2. Hohe und beständige elektrische Isolation, um die Elektroden der galvanischen Zellen nicht elektrisch kurzzuschließen
3. Chemische Verträglichkeit mit den Kontaktpartnern
4. Dichtigkeit der Fügenähte zur Trennung der Gasräume
5. Definierte rheologische Eigenschaften, d.h. ein einstellbares Viskositäts-Temperatur-Zeit-Profil  $\eta(T, t)$ , angepaßt an die Füge- und Betriebsbedingungen.
6. Anpassung der Benetzung des Lotes und des thermische Ausdehnungskoeffizienten an die Fügepartner, um thermomechanische Spannungen zu vermeiden.
7. Mechanische Haftung der gefügten Komponenten und Intaktheit der Fügeverbunde, über die Betriebsdauer und auch nach mehrfachem Temperaturwechsel (Betriebstemperatur  $\rightarrow$  RT  $\rightarrow$  Betriebstemperatur).

Eigenschaft	Vorgabe Spezifikation und Konstruktion	Lot: AF45 + Keramikpulver
Viskosität Fügen:	$\eta(1000^{\circ}\text{C}) \approx 1\text{E}5\text{Pa}\cdot\text{s}$	$\eta(1000-1025^{\circ}\text{C}) \approx 0,4-1\text{E}5\text{Pa}\cdot\text{s}$
Viskosität Betrieb: T=850-975°C	$\eta = 5\text{E}8\text{Pa}\cdot\text{s} - 1\text{E}14\text{Pa}\cdot\text{s}$	$\eta(850\text{C}) \approx 5\text{E}8\text{Pa}\cdot\text{s}$ ( $\eta(950^{\circ}\text{C}) \approx 5\text{E}7\text{Pa}\cdot\text{s}$ ).
Verformbarkeit beim Fügen	33%	bis zu 80% einschließlich Sinterschwindung 40-50% ohne Sinterschwindung
Benetzung der Oberflächen	$\theta > 90^{\circ}$	erfüllt, Lot verbleibt am Ort der Belotung
Dichtigkeit	$< 1\text{E}-7$ mbar l/s pro cm Fügenaht	im Betrieb erfüllt (keine Reaktion auf Gaswechsel)
elektrischer Widerstand im Betrieb	$R\# \geq 2\text{k}\Omega \cdot \text{cm}^2$	$R\#(850^{\circ}\text{C}) \geq 1\text{M}\Omega \cdot \text{cm}^2$
chemische Verträglichkeit	gegen $\text{H}_2$ , $\text{H}_2 + \text{H}_2\text{O}$ , $\text{H}_2/\text{H}_2\text{O}/\text{CH}_4/\text{CO}$ sowie $\text{O}_2$ und $\text{N}_2$ beständig	erfüllt
Kristallisation	$10\text{h} < t_k < 3\text{d}$	Kristallisationsgeschwindigkeit und -grad einstellbar über Keramikpulver - Gehalt

**Tab. 4.2.5-1: Darstellung der Spezifikationserfüllung von AF45 + Keramikpulver**

Zur Charakterisierung der entwickelten Lotmaterialien mit definierter Zusammensetzung und Herstellung wurde neben einer Analyse der Bestandteile, die Kristallisation, die Viskosität und der thermische Längenausdehnungskoeffizient bestimmt.

Die Qualifizierung des Glas(keramik)-Lotes für den Einsatz in der SOFC bedeutete umfangreiche Tests bei betriebsnahen Bedingungen (T = 850-950°C, Luft und H<sub>2</sub>-Atmosphäre, Spannungslast von ca. 1 V über die Fügenaht und Differenzdrücke  $\Delta p$  von bis zu 100mbar über die Fügenaht) und Stack-typische Geometrien und Schichtfolgen. Zur Bestimmung und Auslegung von Viskositäts-Temperatur-Zeit-Profilen  $\eta(T, t)$  und definierten Absetzverhalten der SOFC-Einheiten in der Fügephase inklusive Reduktion der Anode – zur Abdichtung der Stacks und elektrischen Kontaktierung der Stromsammler (CrFe5-Interkonnektor) mit den Elektroden und dem Elektrolyten – und im Betrieb, war der umfangreiche Einsatz eines hochgenauen (im  $\mu\text{m}$ -Bereich), eigens für die SOFC-Anforderungen entwickelten Thermomechanischen Analysators (TMA) notwendig.

Um Voraussagen zur Langzeitbeständigkeit der Fügeverbunde zu machen sind zum einen die Testzeiten auf mindestens 500-2000h auszulegen (geplante Betriebsdauer der SOFC ca. 40000h) und zum anderen Analysen über das Alterungsverhalten der Verbunde erforderlich.

Die endgültige Qualifizierung des ausgelegten und vorgetesteten Verbundtyps erfolgt in kleinen SOFC-Einheiten, sogenannten Short Stacks, und danach in Leistungs-Stacks.

#### 4.2.5.6 Gasauslagerungsversuche

Im Zeitraum vom Juni 1996 bis Juli 1998 wurden Gasbeständigkeitsuntersuchungen an Gläsern und Glaskeramiken durchgeführt.

Als Brenngase wurden wasserstoffhaltige trockene und angefeuchtete Gase eingesetzt. Die Auslagerungstemperaturen betragen 850°C und 950°C und die Auslagerungszeiten maximal 500h.

Aufbauend auf ersten Gasbeständigkeitsuntersuchungen an dem noch 1996 standardmäßig eingesetzten Lot AF45, inklusive einer durchgeführten und ausgewerteten Literaturrecherche, gelang es Faktoren für die Abhängigkeit der Gasbeständigkeit von Gläsern im Brenngas z.B.: Temperatur, Gaszusammensetzung, Lotzusammensetzung und Lotviskosität sowie Kristallisationsgrad zu erarbeiten und z.T. quantitativ zu bestimmen.

Basierend auf diesen Ergebnissen wurde das nicht brenngasbeständige Glas AF45 modifiziert. Durch Keramikpulver -Zugabe konnte die Brenngasbeständigkeit des neuen Lotsystems deutlich erhöht werden. Zuletzt waren die Verbunde, ausgelagert in angefeuchteter H<sub>2</sub>-Brenngasatmosphäre über 500 h bei 950°C, praktisch schadungsfrei – AF45 zeigt unter vergleichbaren Bedingungen schon nach 50 h eine deutliche für SOFC-Anwendung unzulässige Schädigung. Bei 950°C ist mit diesem neuen Lotsystem auch ein SOFC-Betrieb über 40000 h (Zielwert) denkbar und bei 850°C Betriebstemperatur, bei der die Gasschädigung erfahrungsgemäß um einen Faktor 30-100 herabgesetzt ist, vollkommen unkritisch.

Durch die Verwendung der Siebdrucktechnik und Zugabe von Keramikpulver konnten in das Lot Keimbildner eingebaut, die Glasviskosität erhöht und die Volumenkristallisation im Lot induziert werden. Die für die SOFC notwendige Gasbeständigkeit wurde mit diesem neuen Lotsystem erreicht.

Der zu niedrige thermische Ausdehnungskoeffizient von AF45 (zwischen RT und 800C  $\cong 4,5 \times 10^{-6}/K$ ) wurde durch die Keramikpulver -Zugabe deutlich erhöht (Faktor 2) und dem der anderen SOFC-Komponenten angenähert.

Eigenschaft	Vorgabe Spezifikation und Konstruktion	Lot: AF45 + Keramikpulver
Absetzverhalten während des Lötens, Reduzierens und Aktivierens	Absetzen um: 50% innerhalb von 10-50h bei 950°C; Ausgleich Nickelnetzreduktion und Kontaktschichtsinterung	erfüllt mit $\eta(1000^{\circ}\text{C}) \approx 1\text{E}5\text{Pa}\cdot\text{s}$
Viskosität im Betrieb	1. Druckausblasbeständigkeit, untere Grenze 2. Abbau von Wärmespannungen, obere Grenze 3. Ausgleich von Dickenänderungen im Betrieb (bei 850°C)	1. = $5\text{E}8\text{Pa}\cdot\text{s} - 1\text{E}14\text{Pa}\cdot\text{s}$ erfüllt 2. = $5\text{E}8\text{Pa}\cdot\text{s} - 1\text{E}14\text{Pa}\cdot\text{s}$ erfüllt 3. erfüllt
Verformbarkeit beim Fügen	33%	erfüllt bei geeignetem Fügeprogramm
Benetzung der Oberflächen	$\theta > 90^{\circ}$	erfüllt, Lot verbleibt am Ort der Belotung
Dichtigkeit	$< 1\text{E}-7$ mbar l/s pro cm Fügenaht	erfüllt (keine Reaktion auf Gaswechsel)
elektrischer Widerstand im Betrieb	$R\# \geq 2\text{k}\Omega \cdot \text{cm}^2$	erfüllt
chemische Verträglichkeit	gegen $\text{H}_2$ , $\text{H}_2 + \text{H}_2\text{O}$ , $\text{H}_2/\text{H}_2\text{O}/\text{CH}_4/\text{CO}$ sowie $\text{O}_2$ und $\text{N}_2$ beständig	erfüllt
Kristallisation	$10\text{h} < t_k < 3\text{d}$	erfüllt

**Tab. 4.2.5-2: Darstellung der Technologiefähigkeit von AF45 + Keramikpulver**

#### 4.2.5.7 Elektrische Auslagerungsversuche

Die entwickelten und jeweils aktuellen Lötverbunde wurden einer elektrischen Charakterisierung unter folgenden Testbedingungen unterzogen:

- Auslagerungstemperatur  $T = 850^{\circ}\text{C}$  und  $950^{\circ}\text{C}$
- konstante Gleichspannungslast  $U_{\text{DC}} = 1 \text{ V}$
- Auslagerungsatmosphäre Luft

Als Zielwert für die elektrische Isolation des Fügeverbundes wurde ein Flächenwiderstand von  $R\# \geq 2\text{k}\Omega \cdot \text{cm}^2$  festgelegt. Dies entspricht bezogen auf die Fügegeometrie der SOFC-Stacks einem Wirkungsgradverlust der SOFC, verursacht durch Leckströme über die Dichtungen, von  $\Delta\eta \leq 0,1\%$ . Die Erfahrung hat aber gezeigt, daß Flächenwiderstände von  $R\# \geq 100\text{k}\Omega \cdot \text{cm}^2$  anzustreben sind. Besteht der Verbund z.B. aus einem gut (ionisch) leitenden Glaslot mit hoher chemischer Reaktivität im Lot/Verbundpartnerübergang, kann die elektrochemische Korrosion

speziell im Übergangsbereich zur Zerstörung des Lötverbundes über längere Versuchszeiten führen.

### **Ergebnisse der R#(t, T)-Messungen**

Ausgehend von dem vor 1996 eingesetzten Verbund CrFe5/AF45/Spinell/AF45/CrFe5, der aber nicht gas- und differenzdruckbeständig war, wurden verschiedene Glaskeramiken getestet, die zwar in der Regel gute Isolationseigenschaften aufwiesen dafür aber nicht niedrigviskos genug waren, um erfolgreich zu löten.

Letztendlich konnte mit dem Lotsystem AF45 + Keramikpulver, wassergemahlen, ein Lot gefunden werden (s.u.) das gas- und differenzdruckbeständig und niedrigviskos genug ist, um erfolgreich zu löten (abzusetzen). Die Isolationseigenschaft dieses Lotes (Lotdicke ca. 100 bis 200µm) im Verbund CrFe5/Lot/CrFe5 ist für mittlere Zeitabschnitte von einigen 1000h zufriedenstellend ( $R\# \geq 100\text{k}\Omega\cdot\text{cm}^2$ ) und mit einer zusätzlichen Isolationskeramik aus GEC - Glaskeramiken oder ISC - SMCB.X-Glaskeramiken hervorragend ( $R\# \geq 1\text{M}\Omega\cdot\text{cm}^2$ ). Die mittels Lichtmikroskop, Raster-elektronenmikroskop und EDX untersuchten Querschliffe der elektrisch getesteten Verbunde zeigten nur geringe oder keine Veränderungen im Lot und im Interface Lot/Verbundpartner (Verbundpartner: CrFe5, Isolierglaskeramik, Isolierkeramik (APS- $\text{Al}_2\text{O}_3$ , gesinterte Spinellrähmchen)); auch nicht nach langer Auslagerung (> 1000 h) bei hoher Temperatur (950°C). Diese Ergebnisse lassen eine Extrapolation der gefundenen guten Isolationseigenschaften und geringen Verbundkorrosion über wesentlich längere Zeiträume, insbesondere bei niedrigerer Betriebstemperatur (850°C), zu.

#### 4.2.5.8 Absetzversuche und Viskositätsmessung

Im Zeitraum vom August 1997 bis Juli 1998 wurden 53 Absetzversuche zur Charakterisierung und Qualifizierung von Lotmaterialien durchgeführt.

Zur Durchführung der Absetzversuche wurde der Aufbau eines neu konzipierten und selbst entwickelten TMA (Thermo-mechanischen Analysators) für die variierenden Meßaufgaben und Probengeometrien notwendig. Die Meßatmosphäre war Luft.

Mit der Apparatur konnten in schneller Folge verschiedene Glas(keramik)lote vermessen und charakterisiert werden. Aufgrund der dabei erhaltenen umfangreichen und präzisen Informationen war eine zeitsparende Lotauswahl für die SOFC möglich. Durch die TMA-Messungen konnte das Kristallisationsverhalten eines Lots und ihr Einfluß auf die Viskosität bestimmt werden. Bei einigen Fügmaterialien wurde eine störende Gasblasenbildung im Lot, aufgrund von chemischen Reaktionen des Lots z.B. mit dem Interkonnektor, beobachtet. Durch die Auswertung der Absetzmessungen war es möglich, geeignete Maßnahmen zu ergreifen (Einsatz von Schutzschichten oder geringfügige Änderung der Lotzusammensetzung) um diesen Effekt nachprüfbar zu verhindern.

Mit der Qualifizierung des TMA auch für Viskositätsmessungen war es darüber hinaus möglich, für das neu entwickelte Lotsystem AF45 + Keramikpulver die Feinabstimmung bezüglich der endgültigen Zusammensetzung und des notwendigen Lötprogramm vorzunehmen und es für die Anwendung in der SOFC zu qualifizieren.

Dieses neue Lotsystem erfüllt alle SOFC-spezifischen Anforderungen für das planare Siemens-Konzept, insbesondere ein zeitlich und quantitativ steuerbares Kristallisations- und Viskositätsverhalten sowie eine hohe Brenngasbeständigkeit. Mit dem neuen Loten konnten gasdichte, gasbeständige und gut elektrisch kontaktierende SOFC-Stacks hergestellt werden.

Neben der Fügematerialauswahl konnte die Apparatur auch zur Auslegung von Lot-angepaßten Füge- und Nachlötprogrammen eingesetzt werden.

Ein Ausbau der Apparatur zur Messung der Viskositätseigenschaften von Fügematerialien unter Brenngasatmosphäre wäre problemlos möglich gewesen, konnte aber in der verbliebenen Zeit nicht mehr erfolgen.

#### 4.2.5.9 Druckausblasversuche

Es wurden Druckausblasversuche mit SOFC-typischer Lötspaltgeometrie und verschiedenen Viskositäten durchgeführt.

Die Lotspalthöhe betrug ca. 100µm und die Lotspaltbreite 4mm. Der Differenzdruck über den Lötspalt betrug  $\Delta p = 100$  und 200mbar. Die Meßatmosphäre war Luft. Die Viskosität des eingesetzten nicht kristallisierenden Lotes (AF45) betrug  $\eta=3E5Pa*s$  (bei  $T=950^{\circ}C$ ) und  $\eta=1,2E7 Pa*s$  (bei  $T=850^{\circ}C$ ).

#### **Versuche mit einer Lotviskosität von $\eta=3x10^5Pa*s$ (AF45 bei $950^{\circ}C$ )**

Bei einer Lotspalthöhe von 100 µm und  $\Delta p = 200$  mbar wurde die Lötnaht nach ca. 10 h undicht. Die aufgeklappte Fügeprobe zeigte, daß das niedrigviskose Glas durch den Lötspalt nach außen gedrückt wird (Fließweg  $\Delta s$  ca. 4-5 mm). Berechnungen zum viskosen Fließen des Lotes im Spalt bei anliegendem Differenzdruck bestätigten das experimentelle Ergebnis.

#### **Versuche mit einer Lotviskosität von $\eta=1,2x10^7Pa*s$ (AF45 bei $850^{\circ}C$ )**

Bei einer Lotspalthöhe von 100 µm und  $\Delta p = 200$  mbar wurde die Lötnaht auch nach 500h nicht undicht. Aus der aufgeklappten Fügeprobe ist nicht erkennbar, daß das Glas durch den Lötspalt bewegt wurde ( $\Delta s_{max} < 0,1-0,2$  mm). Ein viskoses Fließen ist hier nicht oder zumindest nicht in dem Ausmaß erkennbar wie Berechnungen auch bei der bei  $850^{\circ}C$  erhöhten Viskosität des AF45-Glases erwarten ließen ( $\Delta s \sim 1/\eta$ ). Vermutlich wird das Fließen des Lotes durch Oberflächenspannungseffekte oder oberflächeninduzierte Kristallisation des Lotes verhindert.

#### 4.2.5.10 Zusammenfassung

Die schnell kristallisierenden hochviskosen gut elektrisch isolierenden Lote der SMCB.-Familie – Lotentwicklung FhG ISC Würzburg mit Siemens – zeigten eine durchweg gute Gasbeständigkeit. Sie sind aufgrund ihrer rheologischen Eigenschaften für die SOFC als Lot allein aber nicht einsetzbar. Als Distanzschicht sind die SMCB Glaskeramiken jedoch wegen ihrer sehr guten TEC-Anpassung und guten Haftung am Interkonnektor und Elektrolyten für die SOFC weiter interessant. In Kombination der SMCB-Lote mit dem Lotsystem AF45 mit Keramikpulver -Zusatz ergeben sich weitere Anwendungs- und Entwicklungsmöglichkeiten.

Das zusammen mit dem FhG IKTS Dresden entwickelte Lotsystem AF45 mit Keramikpulver -Zusatz ist neben der Gasbeständigkeit auch durch elektrische Isolationsmessungen und Absetz- und Viskositätsmessungen für die SOFC qualifiziert. Abschließende 1000 h-Short-Stack Versuche bestätigten die Resultate der vorausgegangenen Materialcharakterisierung eindrucksvoll.

Mit dem Glas(keramik)-Lotsystem AF45+ Keramikpulver ist ein Glaslot entwickelt worden, welches ein breites Spektrum an Einsatzmöglichkeiten bietet. Es kann sowohl für sehr langsame Absetzprozesse (auch unter Brenngasatmosphäre) als auch für schnell abzudichtende, hochgradig kristallisierende Fügenähte im Hochtemperatur-einsatz verwendet werden. Das Spektrum der Hochtemperaturfügetechnik wurde hier erheblich erweitert.

#### **4.2.6 Funktionsschichten**

Die Entwicklung von kathodenseitigen Funktionsschichten beruhte auf der Tatsache, daß zwischen der metallischen bipolaren Platte und der keramischen Zelle aufgrund von Fertigungsunebenheiten und schlechtleitenden Korrosionsschichten kein ausreichend guter elektrischer Kontakt herzustellen war. Desweiteren wurde festgestellt, daß der chromhaltige Interkonnektorwerkstoff unter den Betriebsbedingungen einer SOFC auf der Kathodenseite Chrom in Form von  $\text{CrO}_3$  bzw.  $\text{CrO}_2(\text{OH})_2$  freisetzt. Diese Chromspezies reagieren ihrerseits entweder mit dem Kathodenmaterial zu nichtleitenden Chrom/Manganspinellen oder werden an der Phasengrenze Kathode/Elektrolyt zu  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  reduziert. Als Folge davon kommt es zu einer erheblichen Degradation der Zelleistung. Es sind demnach zwei Entwicklungsrichtungen zu unterscheiden. Zum einen ist durch geeignete Maßnahmen das Verdampfen von Chromverbindungen auf der Luftseite der SOFC zu reduzieren, zum anderen muß ein langzeitstabiler, flächiger elektrischer Kontakt zwischen den einzelnen Komponenten hergestellt werden.

Brenngasseitig werden zur elektrischen Kontaktierung Nickelnetzpakete eingesetzt. Die Netze werden mittels Punktschweißen auf den Bipolarplatten befestigt. Detaillierte Untersuchungen haben gezeigt, daß eine Unterkorrosion der Schweißpunkte erheblich zur Stackalterung beiträgt. Es wurden Maßnahmen zur Vermeidung dieser Korrosion, z.B. durch eine Schutzschicht, mittels Kontaktwiderstandsmessungen untersucht

##### 4.2.6.1 Kathodenseite

Die Entwicklung einer Schutzschicht zur Vermeidung des Abdampfens chromhaltiger Verbindungen aus der bipolaren Platte auf der Luftseite während des Stackbetriebs kann als abgeschlossen betrachtet werden.

Mit dem keramischen Werkstoff  $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{CrO}_3$  (LSCr) wurde ein Material gefunden, das alle Anforderungen bezüglich thermischer Ausdehnung, elektronischer Leitfähigkeit, Chromverdampfungspotential und chemischer Kompatibilität erfüllt. Es läßt sich kostengünstig in großem Maßstab herstellen. Als geeignetes Verfahren zum

Auftrag der Schutzschichten hat sich das bei der DLR Stuttgart entwickelte Vakuumplasmaspritzverfahren erwiesen. Hiermit können dichte, rißfreie und gut haftende Schichten erzeugt werden, insbesondere in Verbindung mit der ECM-bearbeiteten Oberfläche, bei der scharfe Kanten vermieden werden. In Verbindung mit unterschiedlichen Kontaktschichtmaterialien konnten die Kontakte erstmals ohne Widerstandsanstieg mehrmals thermisch zyklert werden. Die Beschichtungsparameter wurden bezüglich Schichtqualität und Depositionsausbeute optimiert und der Spritzprozeß hinsichtlich der Beschichtung strukturierter Platten verbessert. Erste Gespräche mit potentiellen Industriepartnern zur Übernahme des Know-hows von der DLR haben stattgefunden. Alternative Beschichtungsverfahren (HVOF, APS, CVD, PVD) wurden ebenfalls betrachtet, müßten aber noch qualifiziert werden. Eine Abschätzung basierend auf der experimentellen Bestimmung des Chromdiffusionskoeffizienten in den VPS-gespritzten LSCr-Schichten läßt eine ausreichende Schutzwirkung für eine Betriebsdauer von 40.000h erwarten.

Als Kontaktschichtmaterial in Verbindung mit einer LSCr-Schutzschicht hat sich das nach dem mixed-oxide-Verfahren hergestellte  $\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{Mn}_{0,9}\text{Co}_{0,1}\text{O}_3$  (LSMC) als am geeignetsten erwiesen. Die Cobaltdotierung des LSM führt zu einer besseren Versinterung der beteiligten keramischen Komponenten untereinander, so daß, auch aufgrund des angepaßten thermischen Ausdehnungskoeffizienten, ein langzeitstabiler, thermisch zyklrierbarer Kathodenkontakt entsteht. Der Spannungsabfall für die Kontaktfolge CrFe5/LSCr/LSMC/Kathode beläuft sich nach 40.000 Stunden (extrapoliert aus Messungen bis 2800 h) auf 9 – 18 mV und liegt damit für diese Betriebsdauer im tolerierbaren Bereich (siehe **Abb. 4.2.6-1**).

Das WPS-Verfahren zum Aufbringen der Kontaktschicht wurde in Zusammenarbeit mit dem FZJ qualifiziert und ist jederzeit großtechnisch umsetzbar. Das Siebdrucken auf die Stegstruktur der BiP hat sich als nicht machbar erwiesen, da die Anforderungen an die Fertigungstoleranzen aller Komponenten unzulässig groß sind. Eine Alternative wäre noch das Siebdrucken direkt auf die Kathode. Dieses Verfahren konnte aber nicht mehr ausreichend untersucht werden.

Die geforderte Dickengenauigkeit der mit WPS gespritzten Kontaktschicht kann durch „Abziehen“ der trockenen Schicht mit einem Haarlineal auf das geforderte Maß erreicht werden. Daß diese Technik einsetzbar ist, wurde in zahlreichen Stacktests unterschiedlicher Größe erfolgreich nachgewiesen.

Es wurde festgestellt, daß unter den jetzigen Löt- und Anfahrbedingungen des Stacks die Verformung der Kontaktschicht um die geforderten 30% nicht möglich ist. Die ergriffenen Maßnahmen zur Verbesserung der Verformungseigenschaften, z.B. durch Zumischen von Ruß, waren nur bedingt erfolgreich. Hier ist noch eine weitere Verbesserung wünschenswert.

#### 4.2.6.2 Anodenseite

Kontaktwiderstandsmessungen an dem System bipolare Platte/Nickelnetz unter reduzierenden Bedingungen haben gezeigt, daß, bedingt durch Unterkorrosion der Schweißpunkte und der damit verbundenen Bildung von schlecht leitenden Ni/Cr-Oxiden, eine starke Alterung der Kontakte vor allem bei Temperaturen oberhalb 850°C auftritt. Bei 850°C scheint ein Betrieb über mehrere 1000 Stunden möglich zu sein, jedoch ist die Lebensdauer stark beeinflußt durch die Anzahl und Qualität der Schweißpunkte.

Um die Bildung von schlechtleitenden Oxiden zwischen der BiP und den anodenseitig eingesetzten Ni-Netzen zu unterdrücken oder wenigstens stark zu vermindern, wurden verschiedene Korrosionsschutzschichten auf der BiP untersucht. Im Falle der dotierten Lanthanchromite wurde keine Verbesserung im Alterungsverhalten beobachtet. Mit Chromkarbid- ( $\text{Cr}_7\text{C}_3$ ) und Chromnitrid- ( $\text{Cr}_2\text{N}$ ) Schichten konnte die Degradation der Kontakte zum Teil deutlich verlangsamt werden, allerdings ist die Langzeitstabilität dieser Schichten aus thermodynamischen Gründen fraglich.

Der Durchbruch wurde mit einer Nickelbeschichtung erreicht. Nach 1000 h bei  $950^\circ\text{C}$  liegt der Kontaktwiderstand immer noch weit unter der Spezifikation von  $10 \text{ m}\Omega\text{cm}^2$  (siehe **Abb. 4.2.6-2**). Für einen Betrieb bei  $850^\circ\text{C}$  wurde eine Zeit von ca. 45.000 h errechnet bis dieser Grenzwert erreicht ist.

Wird die partielle Oxidation der Nickelschicht und des Netzes vermieden, z.B. indem man unter Formiergas aufheizt, können noch günstigere Prognosen erstellt werden. In einem ersten Versuch wurde ein extrem niedriger Kontaktwiderstand bei  $950^\circ\text{C}$  von  $0.13 \text{ m}\Omega\text{cm}^2$  gemessen, der sich in den 200 Versuchsstunden noch verbessert hat.

## 5. Bewertung der Ergebnisse und Ausblick

Im Rahmen dieses Entwicklungsprogrammes konnten basierend auf dem planaren Design SOFC Stacks mit hoher Leistungsdichte bis zu einer Leistung von 10 kW hergestellt werden. Es wurde gezeigt, daß diese Stacks thermisch zyklert und aus dem Teststand ausgebaut werden können, um nach dem Abnahmetest in eine Anlage eingebaut zu werden.

An Einzelkomponenten und an kleinen Stacks konnte der Nachweis erbracht werden, daß eine ausreichende Lebensdauer erzielt werden kann und die beim Stackbetrieb noch aufgetretenen Probleme, wie Kontaktalterung, mechanische Stabilität der MEA und Beständigkeit des Glaslotes, gelöst werden können.

Die Verbesserung der Zelleigenschaften bei niedrigerer Betriebstemperatur (< 900°C), vor allem durch die Einführung von Scandium-dotiertem Zirkonoxid als Elektrolyt, stellt einen wichtigen Beitrag zur Verbesserung der Langzeitbeständigkeit aller Komponenten und zur Vereinfachung und Verbilligung der Anlagenkomponenten dar.

Der Betrieb mit zwei parallel geschalteten Stacks (wenn auch nur kurzzeitig) und der Dummy-Betrieb über 2000 h bestätigte das Konzept der Anlagen- und Verfahrenstechnik, das gleichzeitig weiter verfeinert werden konnte.

Durch die vorzeitige Beendigung der Aktivitäten auf dem Gebiet der planaren SOFC konnte das ursprüngliche Ziel der Demonstration einer 50 kW Anlage nicht mehr realisiert werden.

Die erzielten Ergebnisse stellen jedoch eine sehr gute Basis für andere Entwicklungsteams dar, wie z.B. das FZJ oder die DLR, die die Entwicklung der planaren SOFC Technologie weiter vorantreiben.

Nach der Übernahme der Westinghouse Röhrentechnologie konzentriert sich die Siemens AG auf diese weiterentwickelte Technik unter Nutzung des bei der Entwicklung der planaren SOFC gewonnenen Know-hows. Die Ergebnisse der planaren Entwicklung stehen den interessierten Einrichtungen und Firmen zur Verfügung.

Für die weitere Zukunft besitzt die planare Technik durchaus das Potential als SOFC der zweiten Generation den Markt der dezentralen Energieversorgung erobern zu können.

## 6. Literaturhinweise / Veröffentlichungen

- [1] D. Munz, T. Fett: „Mechanisches Verhalten keramischer Werkstoffe. Versagensverlauf, Werkstoffauswahl, Dimensionierung“, Berlin, Springer Verlag 1989
- [2] S.P.Timoshenko, S. Woinowski-Krieger: “Theory of plates and shells“, McGraw Hill, New York 1970, 3<sup>rd</sup> Ed.
- [3] R.W. Schmitt,K. Blank, G. Schönborn :“Experimentelle Spannungsanalyse zum Doppelringverfahren“, Sprechsaal, Vol.116, No.5,1983, p.397-405

- Solid Oxide Fuel Cells and CHP - An Environmental Solution in the Making, W. Drenckhahn, Power Engineering Journal, Feb. 1996
- Die Oxidkeramische Brennstoffzelle (SOFC) - Eine Option für die Energieversorgung von morgen, W. Drenckhahn, Vortrag 12.03.96, Köln
- Status of SOFC Development at Siemens, L. Blum, W. Drenckhahn, H. Greiner, Proceedings of Fuel Cell Seminar, Orlando/USA, 1996
- Fuel Cell Power Plants for Decentralized Cogeneration Plants Drenckhahn, A. Lezuo, POWER-GEN Europe, Budapest, 1996
- Entwicklungsstand und Anwendung der oxidkeramischen Brennstoffzelle SOFC Drenckhahn, Euroforum Konferenz „Brennstoffzellen“, 24./25.11.1997, Hamburg
- Alterung von Komponenten der SOFC, Drenckhahn, H. Schickl, R. Männer, M. Schnöller, Haering, A. Roosen, Funktionskeramik, Tagung der DKG, Dresden, 05/1997
- SOFC Development at Siemens, H. J. Beie, L. Blum, W. Drenckhahn, H. Greiner, B. Rudolf, H. Schickl, Proceedings of 5<sup>th</sup> International Symposium on SOFC, Aachen/Germany, 1997
- Stand der Entwicklung und Anwendungsbereich der SOFC-Brennstoffzellen für höhere Leistungsbereiche, W. Drenckhahn, ETG-Tagung, 05.05.98
- Development of Planar SOFC at Siemens - Status and Prospects, H. J. Beie, L. Blum, W. Drenckhahn, H. Greiner, H. Schickl, Proceedings of the 3<sup>rd</sup> European SOFC Forum, Nantes, France, 1998
- SOFC in Dispersed Power Generation W. Drenckhahn, Electroceramics 98, ECAPDIV-ISAFXI, Montreux 08/98 erschienen in: Journal of the European Ceramic Society 19, (1999) 861-863
- Entwicklung, Demonstration und Anwendung von oxidkeramischen Brennstoffzellen SOFC, Drenckhahn, R. Rippel, EUROFORUM-Fachtagung Brennstoffzellen Brennstoffzellen auf dem Vormarsch, 26. und 27. Oktober 1998, Stuttgart

# Abbildungen

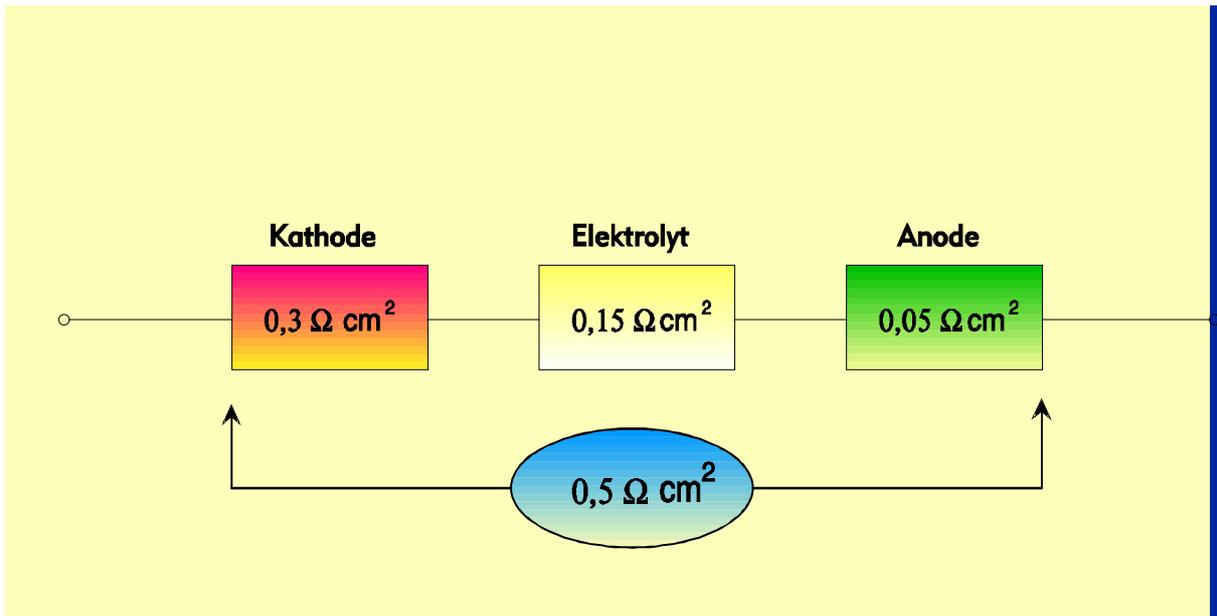


Abb. 4.1.1-1 MEA mit Einschicht-Kathode: Polarisationswiderstand bei 950°C

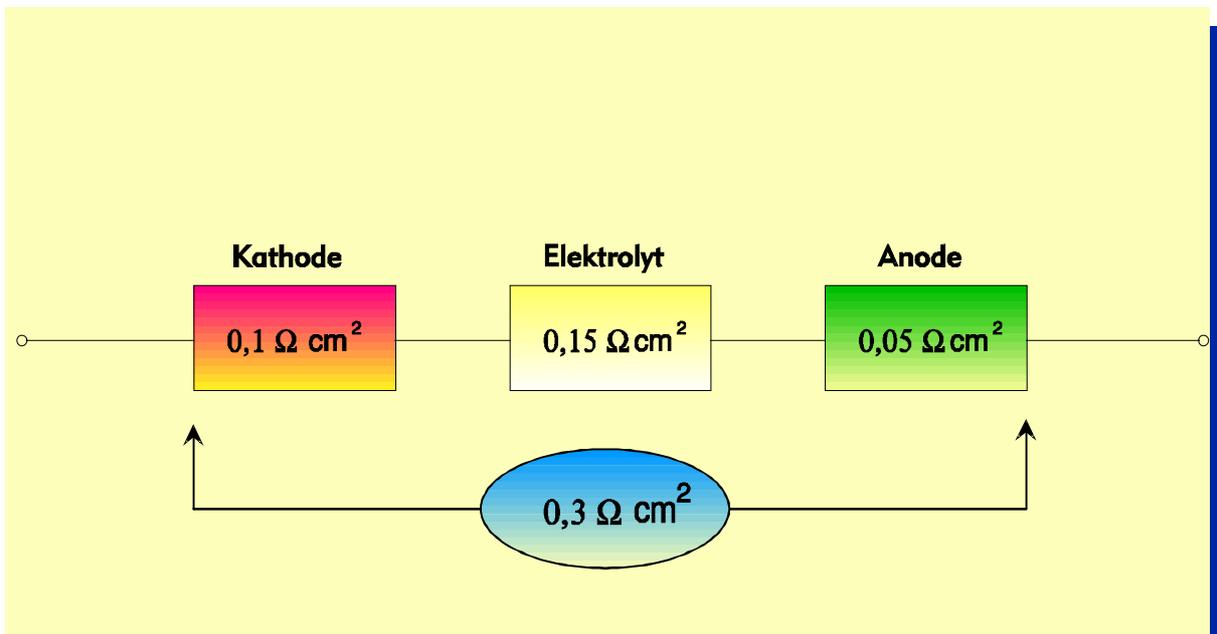


Abb. 4.1.1-2 MEA mit Doppelschicht-Kathode: Polarisationswiderstand bei 950°C

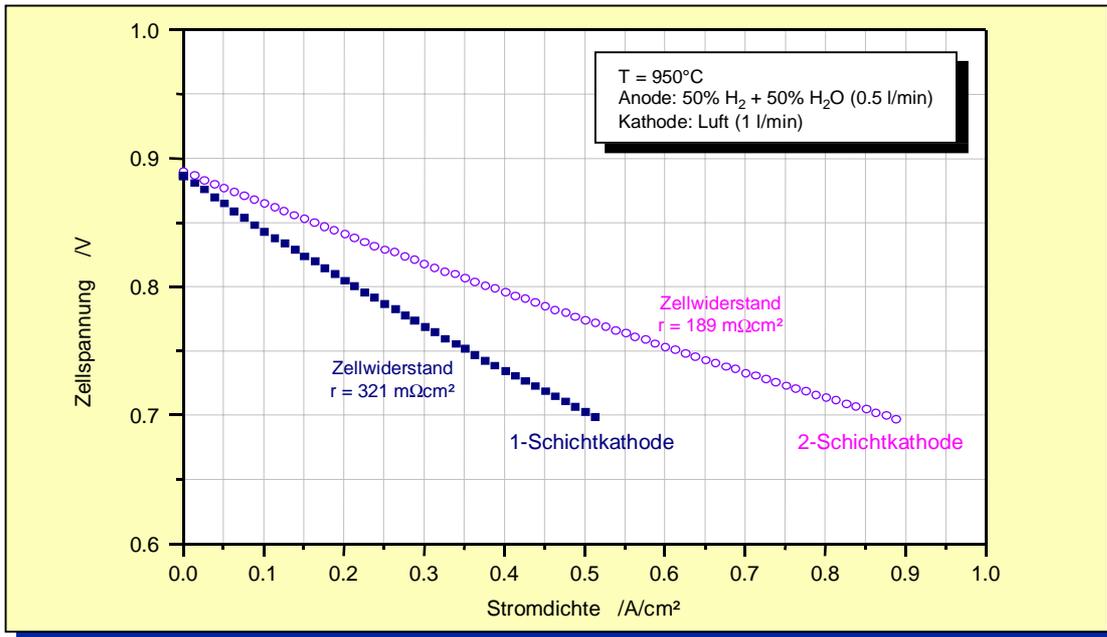


Abb. 4.1.1-3 U/i-Kurve bei 950°C: Vergleich Einschicht- und Doppelschicht-Kathode

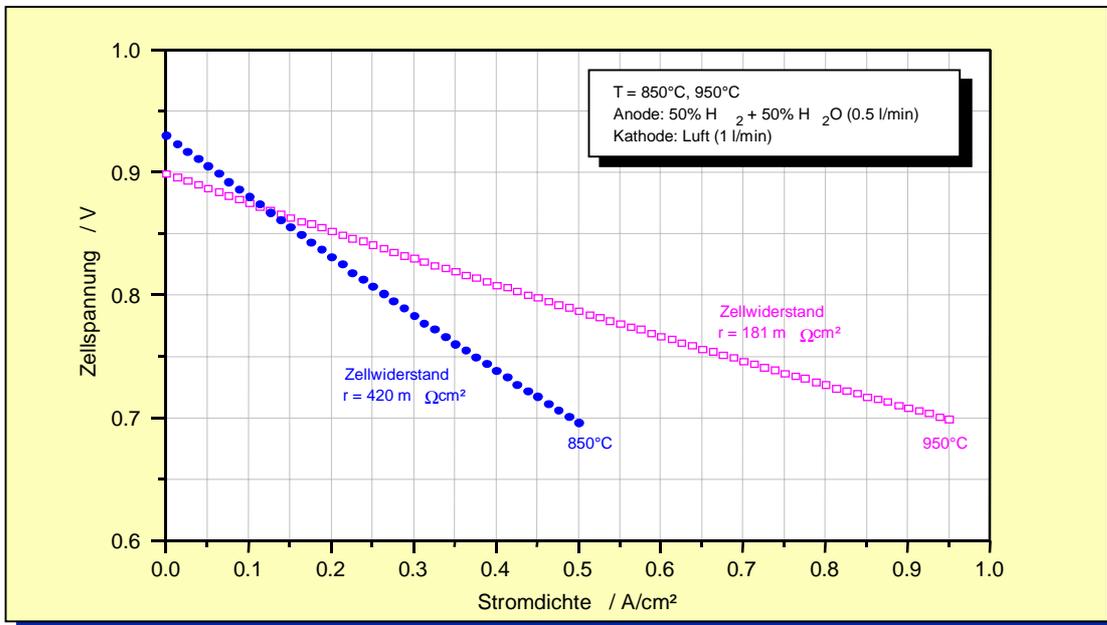


Abb. 4.1.1-4 U/i-Kurve bei 850 und 950°C: Doppelschicht-Kathode

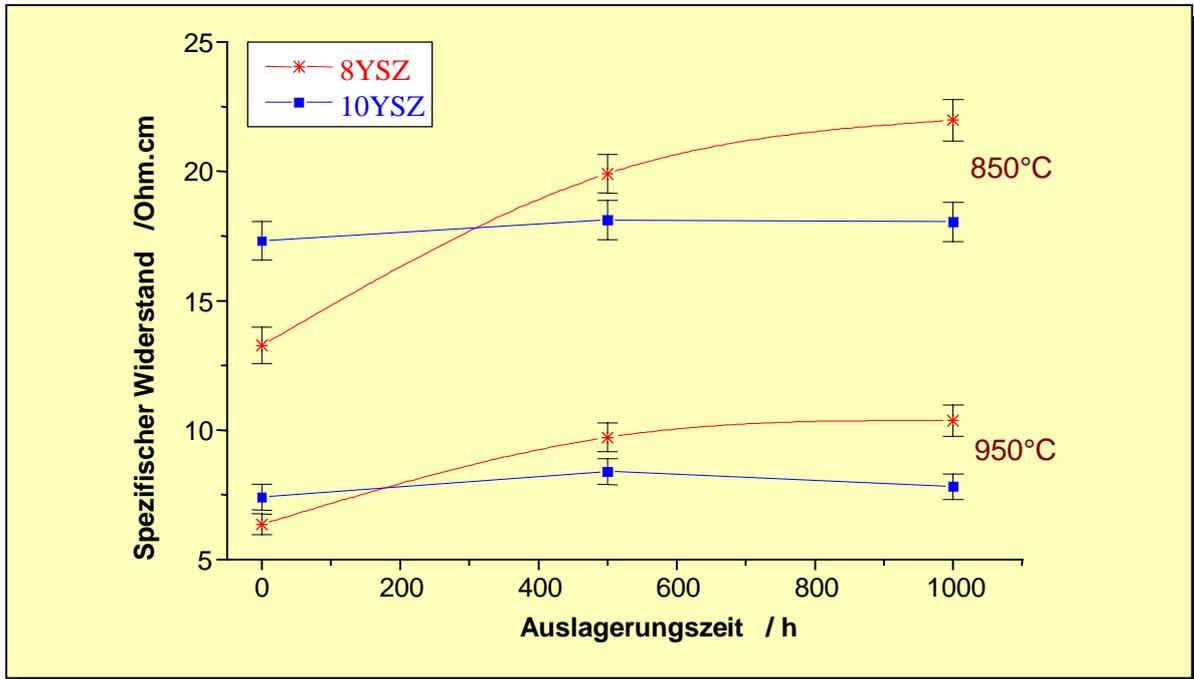


Abb. 4.1.1-5 Widerstands-Isothermen von 8 und 10YSZ als Funktion der Auslagerungstemperatur in Luft bei 1000°C

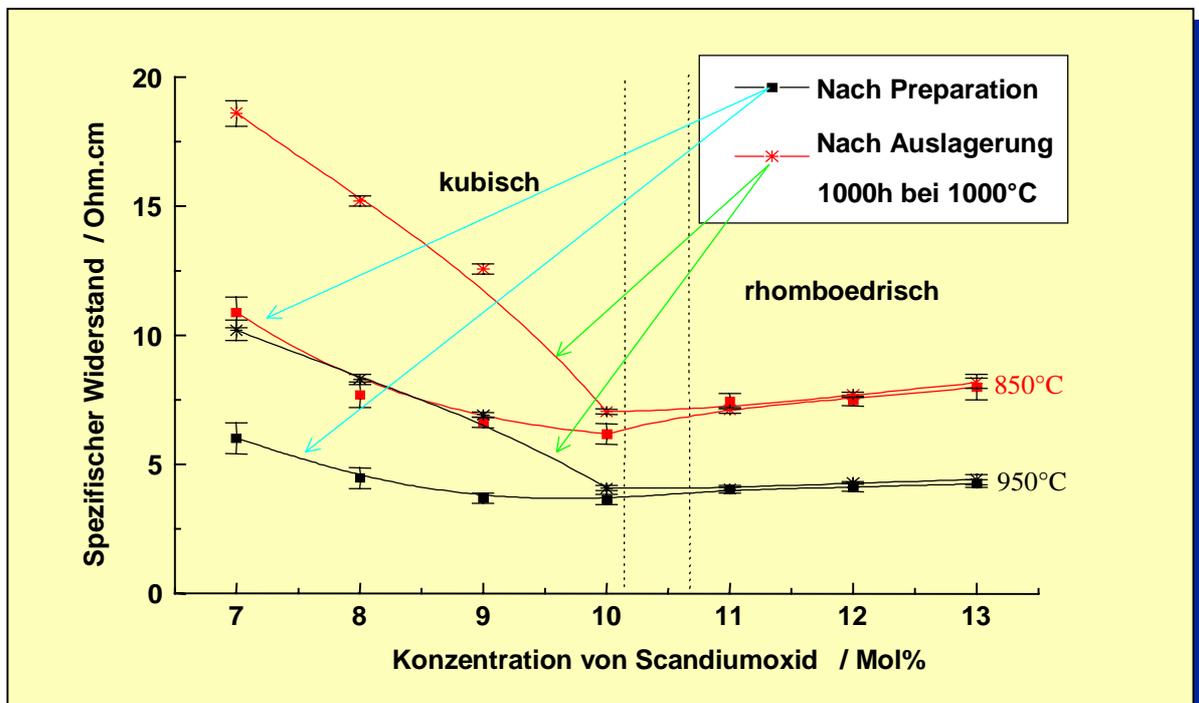
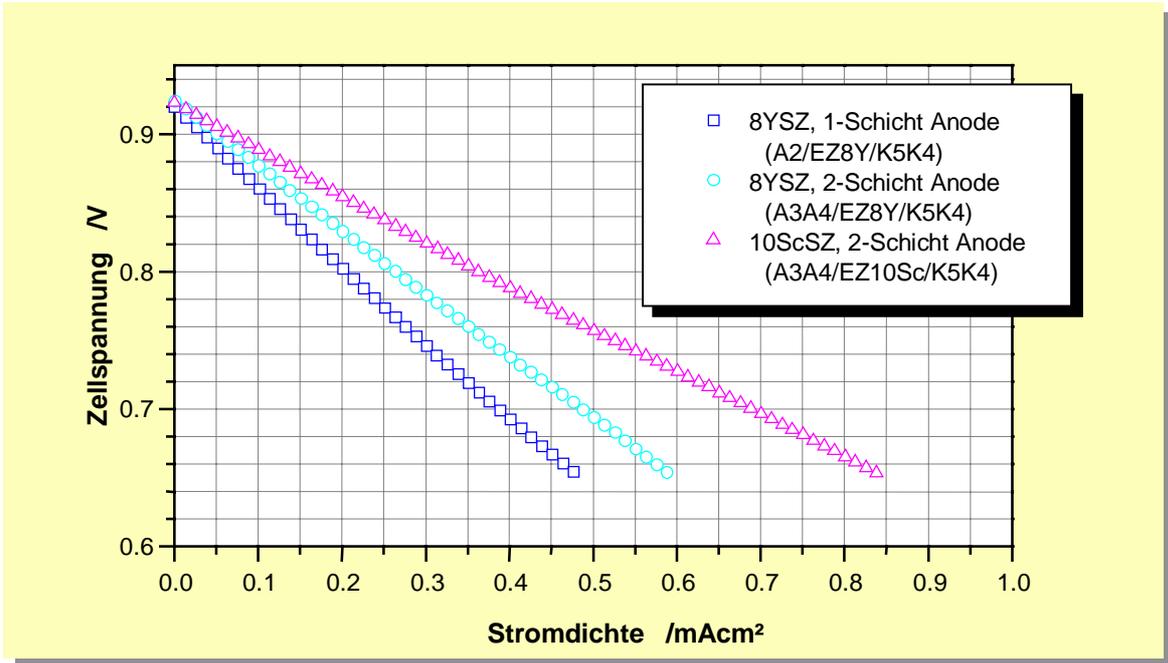
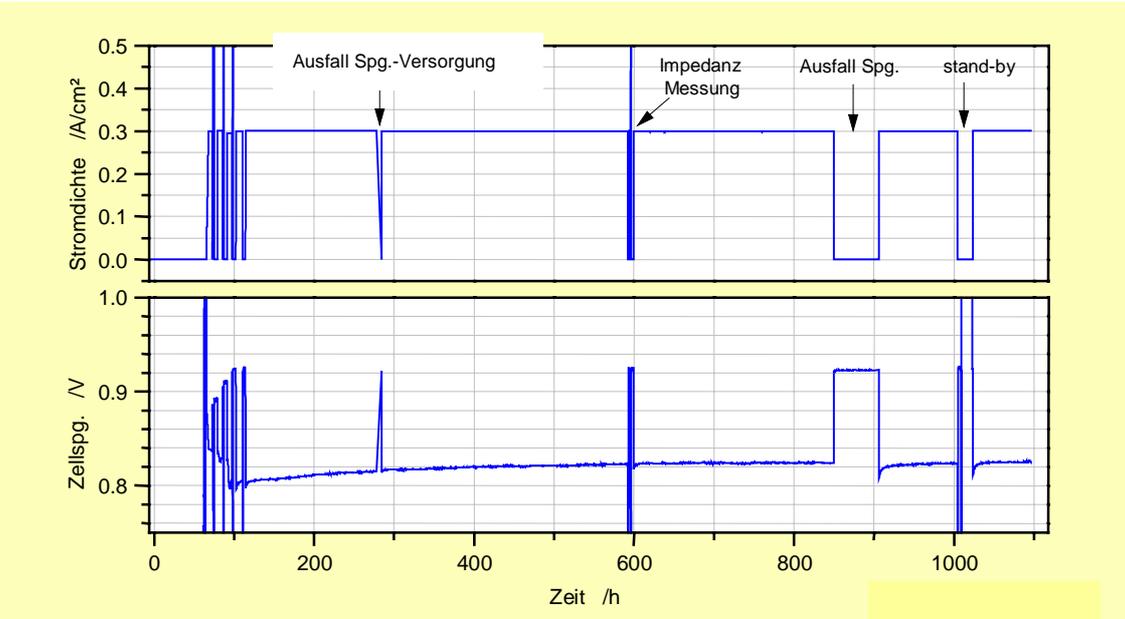


Abb. 4.1.1-6 Widerstands-Isothermen von ScSZ als Funktion des Scandiumgehaltes

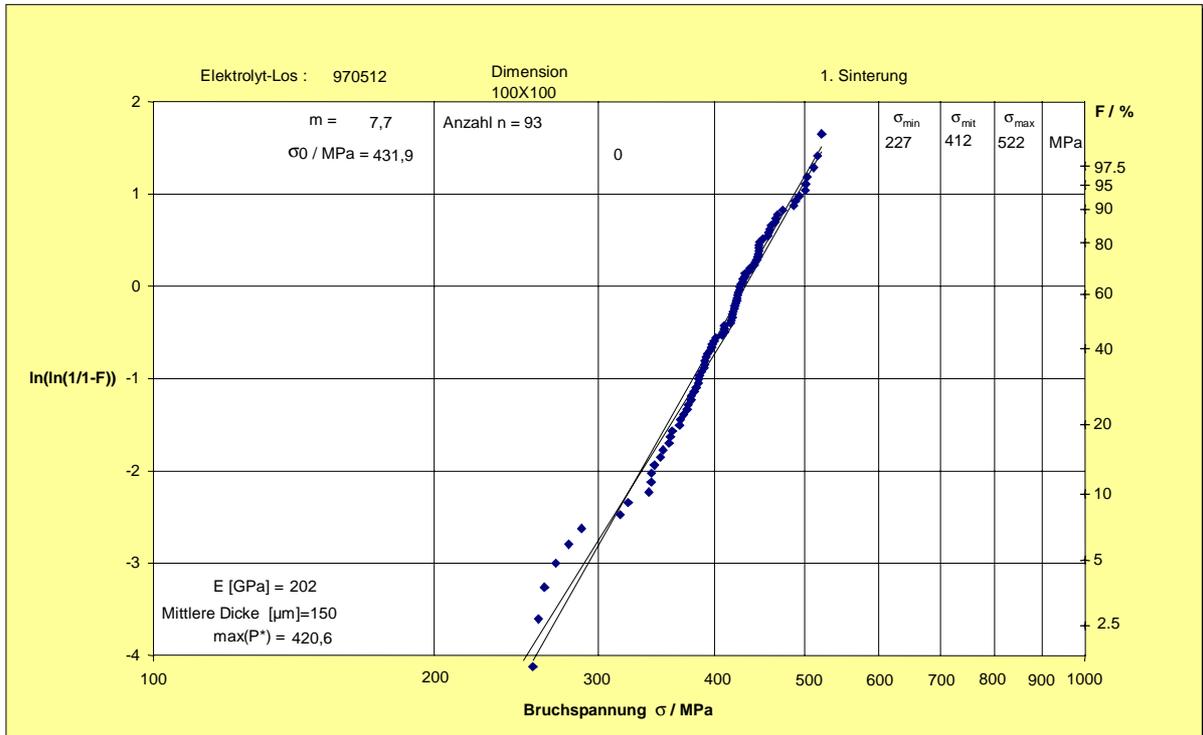


**Abb. 4.1.1-7 Vergleich verschiedener MEA-Typen: Zelltests bei 850°C mit Luft und H<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O (1:1)**



**Abb. 4.1.1-8 Dauertest bei 850°C mit Luft und H<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O (1:1) mit einer Zelle mit 10ScSZ Elektrolyt**

### a.) nach der ersten Sinterung



### b.) nach der zweiten Sinterung

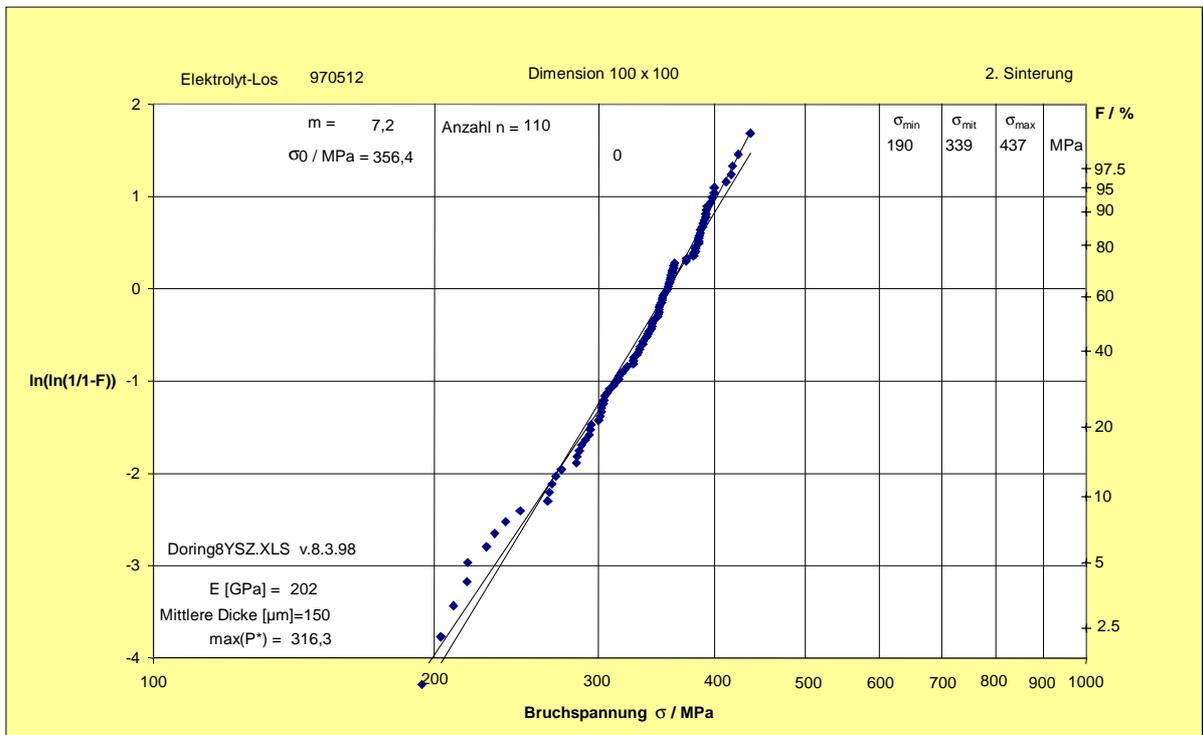
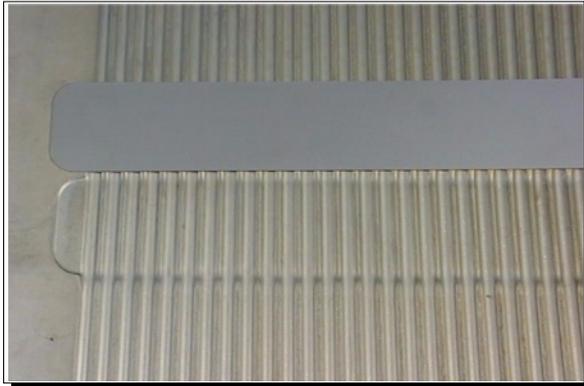
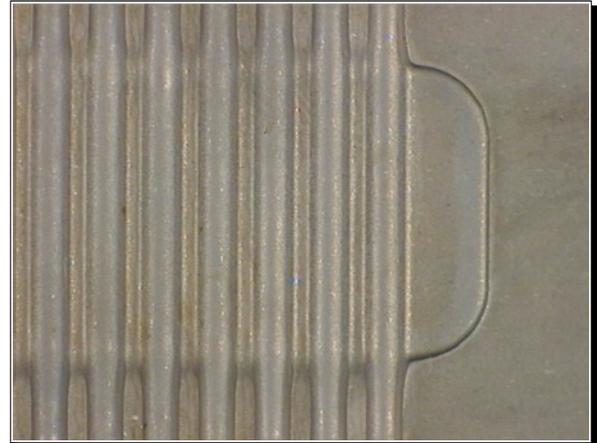


Abb. 4.1.1-9 Mechanische Festigkeit der Elektrolyte

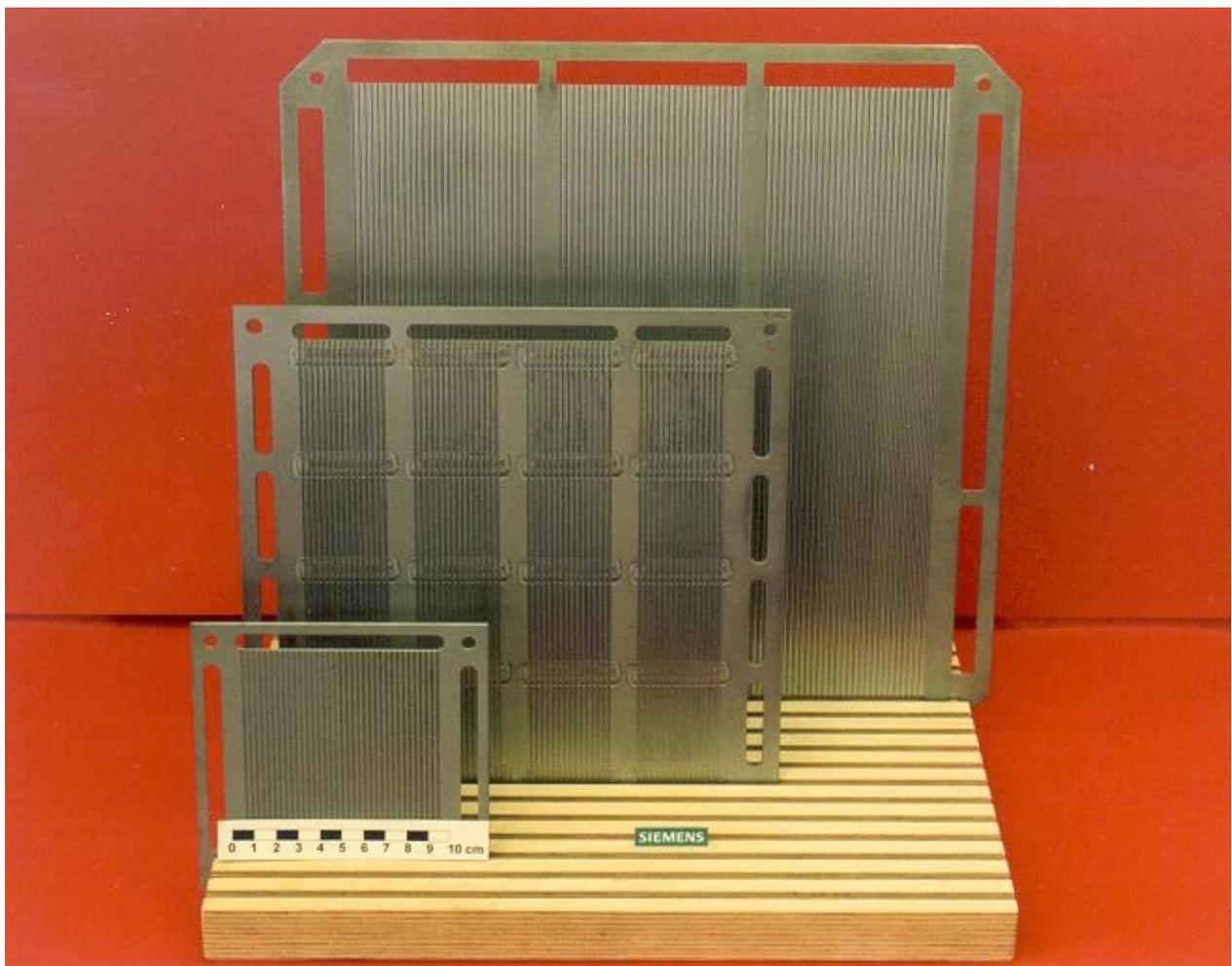


***lattenfertigung Design 100/4:***  
*CM-Senken von Kanal und Taschen*



***Plattenfertigung Design 100/4:***  
*ECM-Senken von Kanal und Taschen*

**Abb. 4.1.2-1 ECM Bearbeitung von bipolaren Platten**



**Abb. 4.1.2-2 Verschiedene Designvarianten von bipolaren Platten im Vergleich**

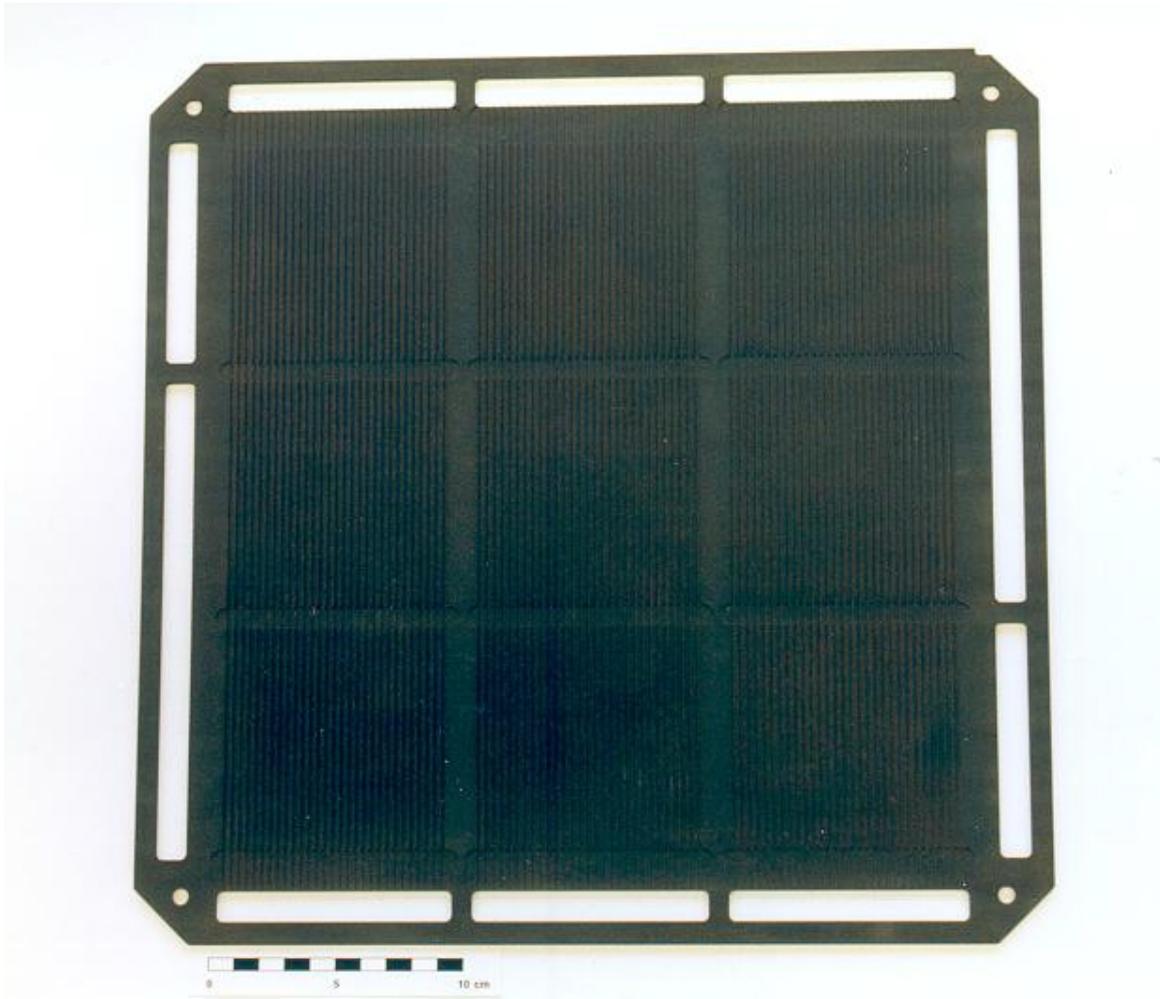


Abb. 4.1.2-3 beschichtete bipolare Platte vom Design 100/9

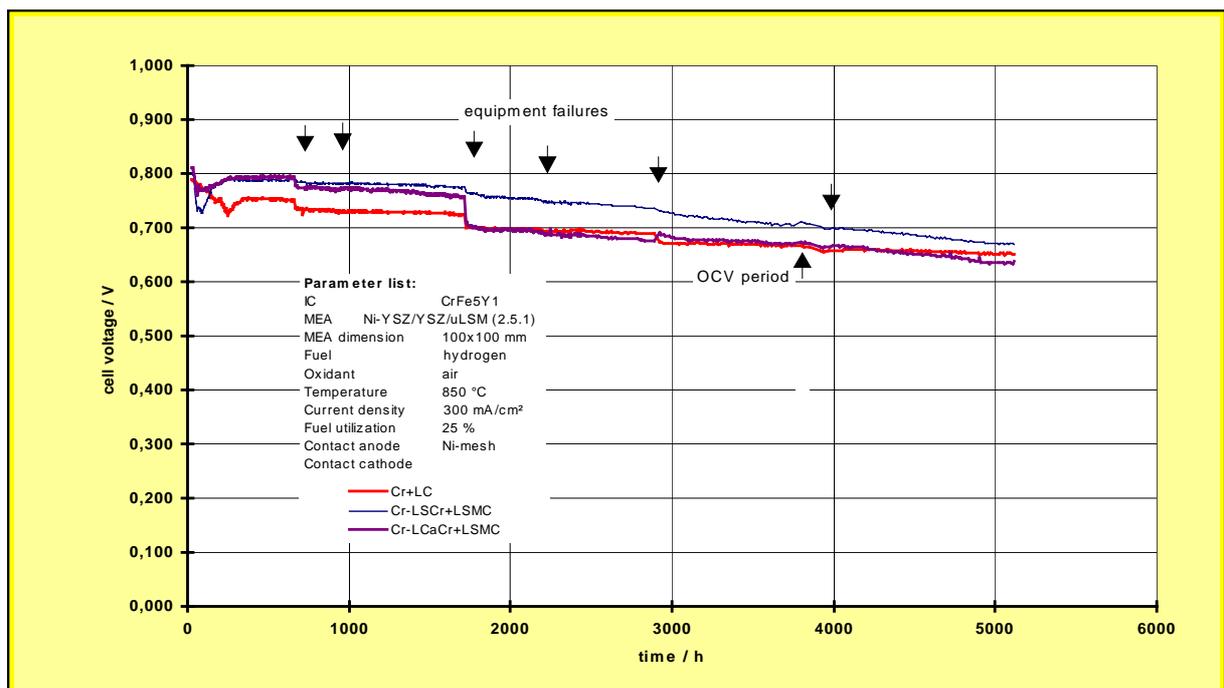


Abb. 4.1.2-4 5000 h Versuch mit dem Design 100/1

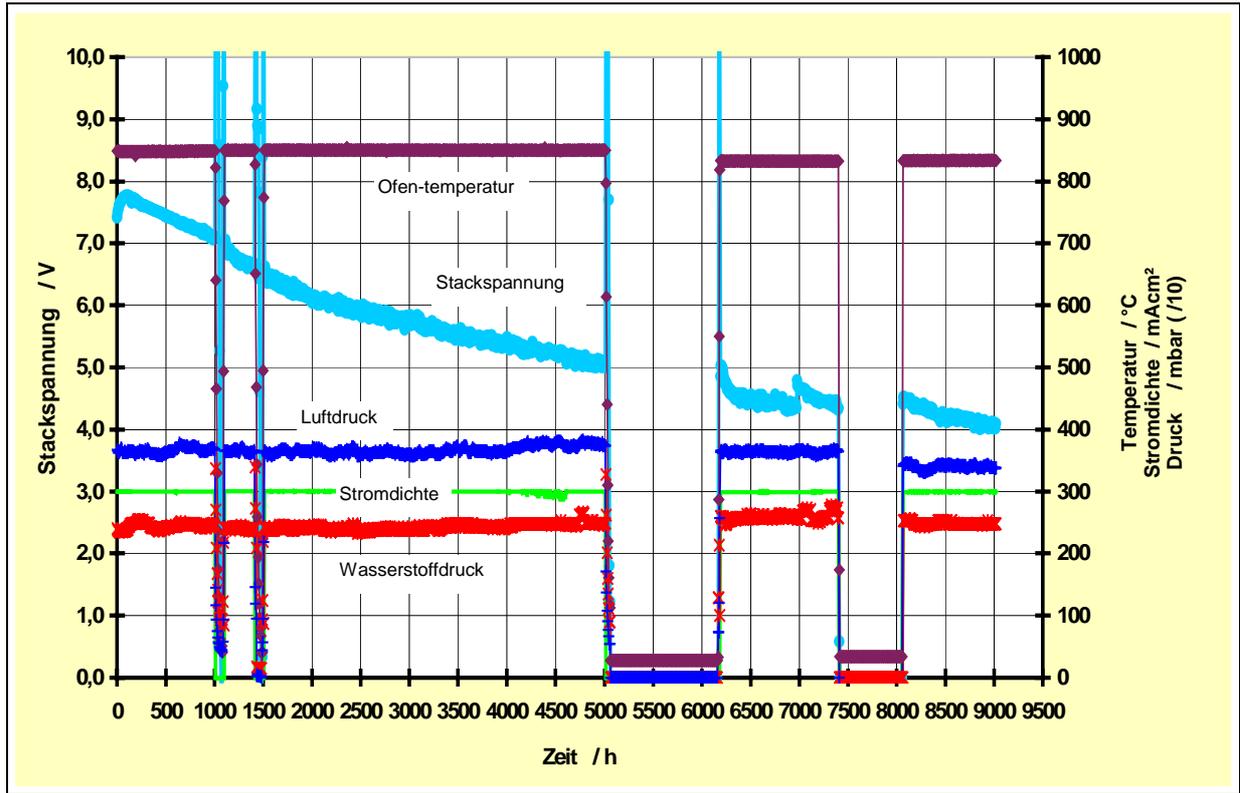


Abb. 4.1.2-5 9000 h Versuch mit dem Design 50/16/10

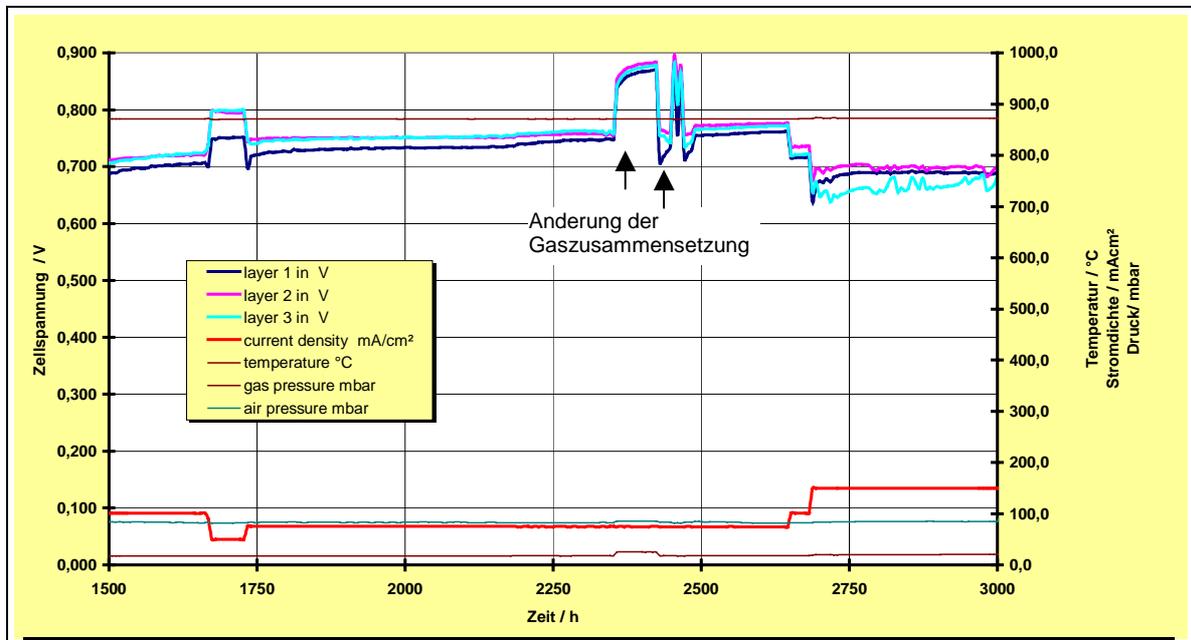
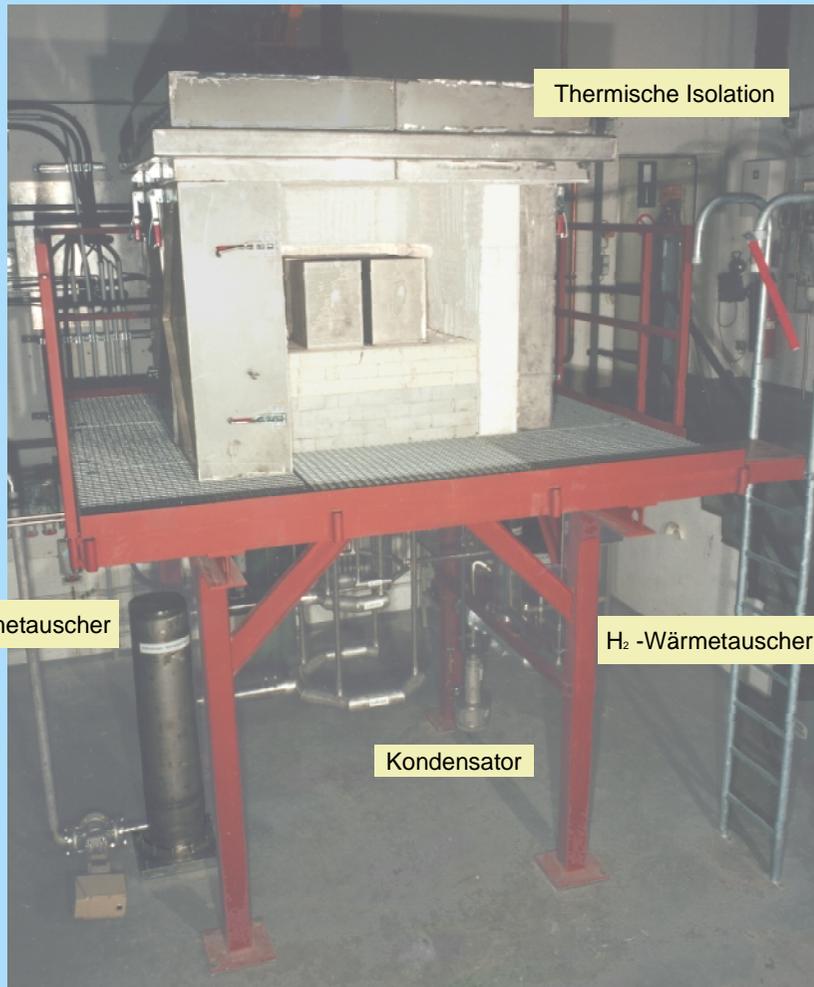


Abb. 4.1.2-6 3000 h Versuch mit dem Design 100/9/4 mit Methan

## 20 kW Test Anlage



Luft-Wärmetauscher

Thermische Isolation

H<sub>2</sub>-Wärmetauscher

Kondensator

Abb. 4.1.3-1

### Wesentliche Merkmale

- H<sub>2</sub>-Durchsatz bis 30 Nm<sup>3</sup>/h
- Luft-Durchsatz bis 170 Nm<sup>3</sup>/h
- Wasserstoff-Tank: 2500 Nm<sup>3</sup>
- Elektronische Last (wassergekühlt): 60 kW
- Anlagensteuerung mit SPS (SIMATIC S5)
- Brenngas- und Luftvorwärmung über rekuperativ-Wärmetauscher
- Startheizung elektrisch



# Verfahrensfließbild der SOFC Testanlage: $P_e = 50 \text{ kW}$

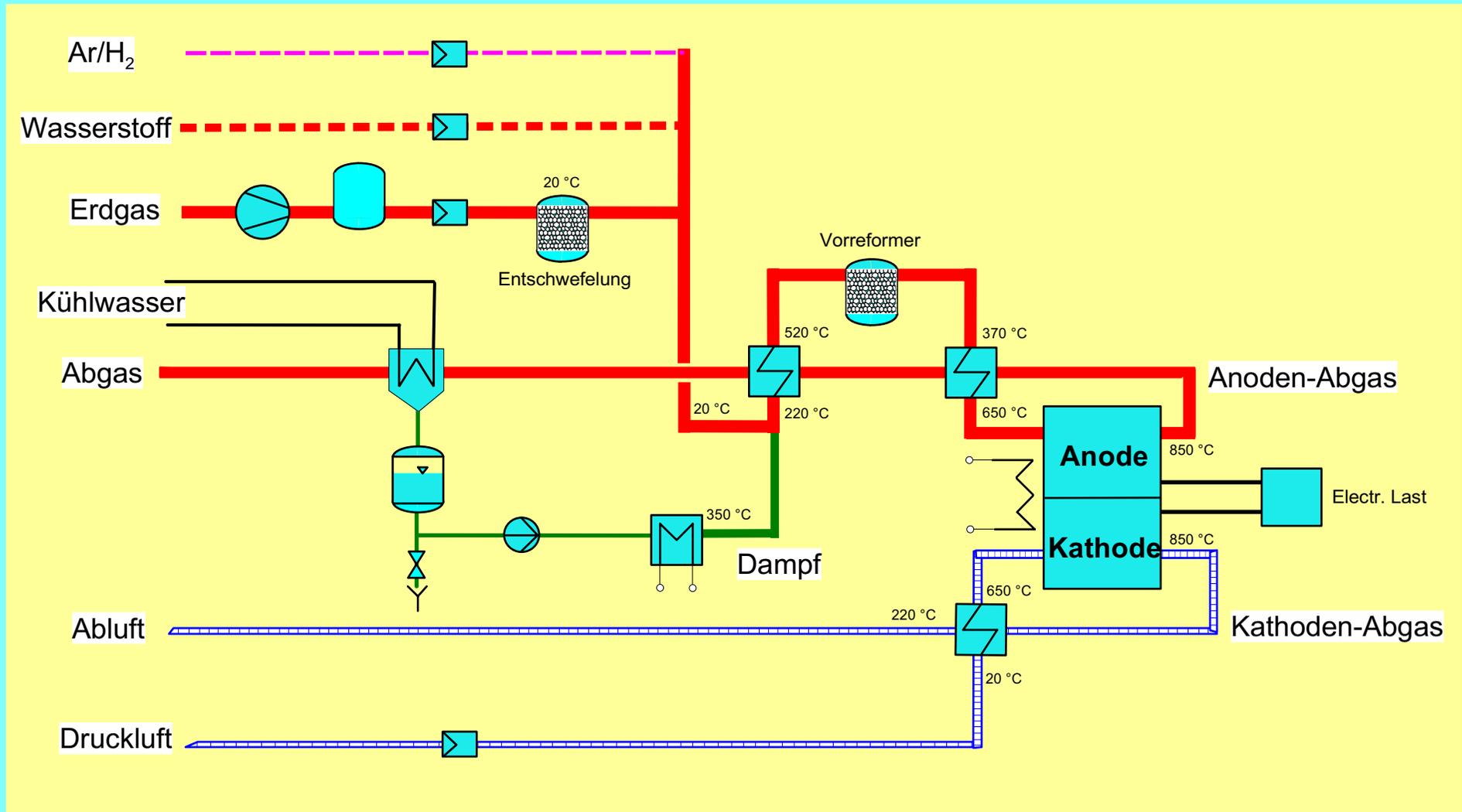


Abb. 4.1.3-2



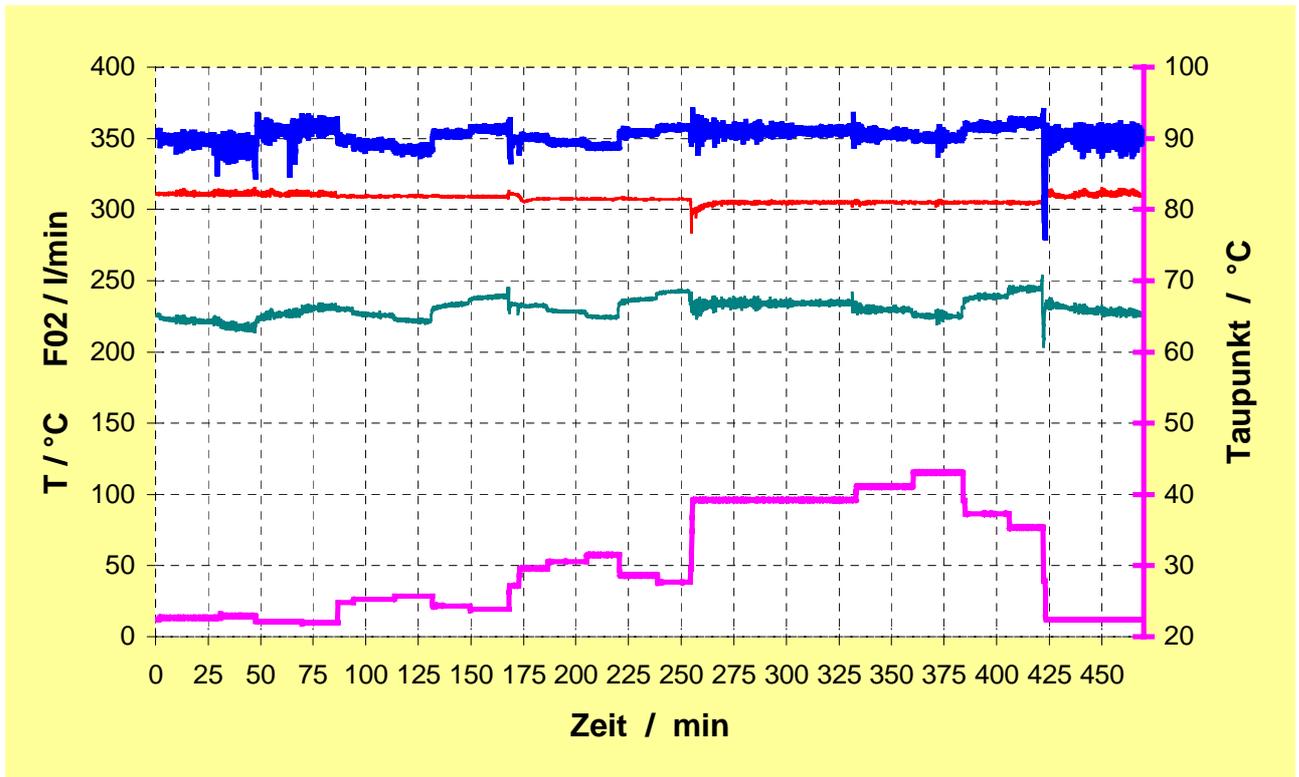


Abb. 4.1.3-4 Test eines Dampferzeugers, geeignet für 5 bis 50 kW

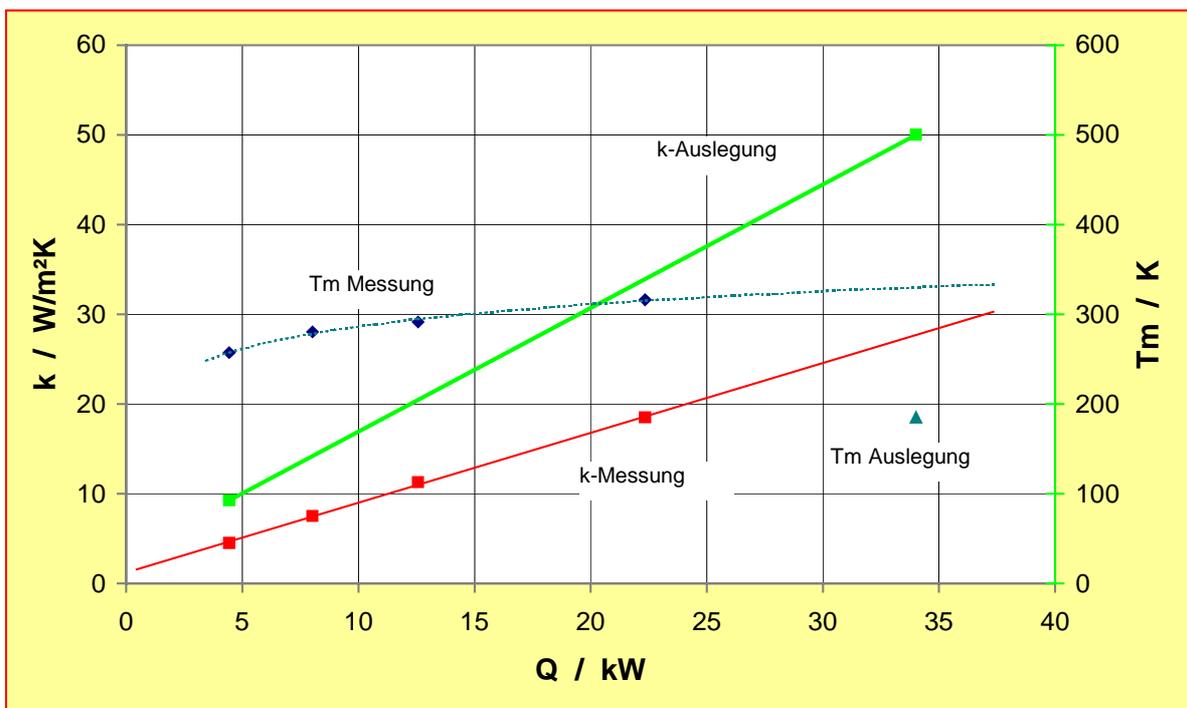


Abb. 4.1.3-5 Plattenwärmetauscher: Wärmeübertragungsverhalten

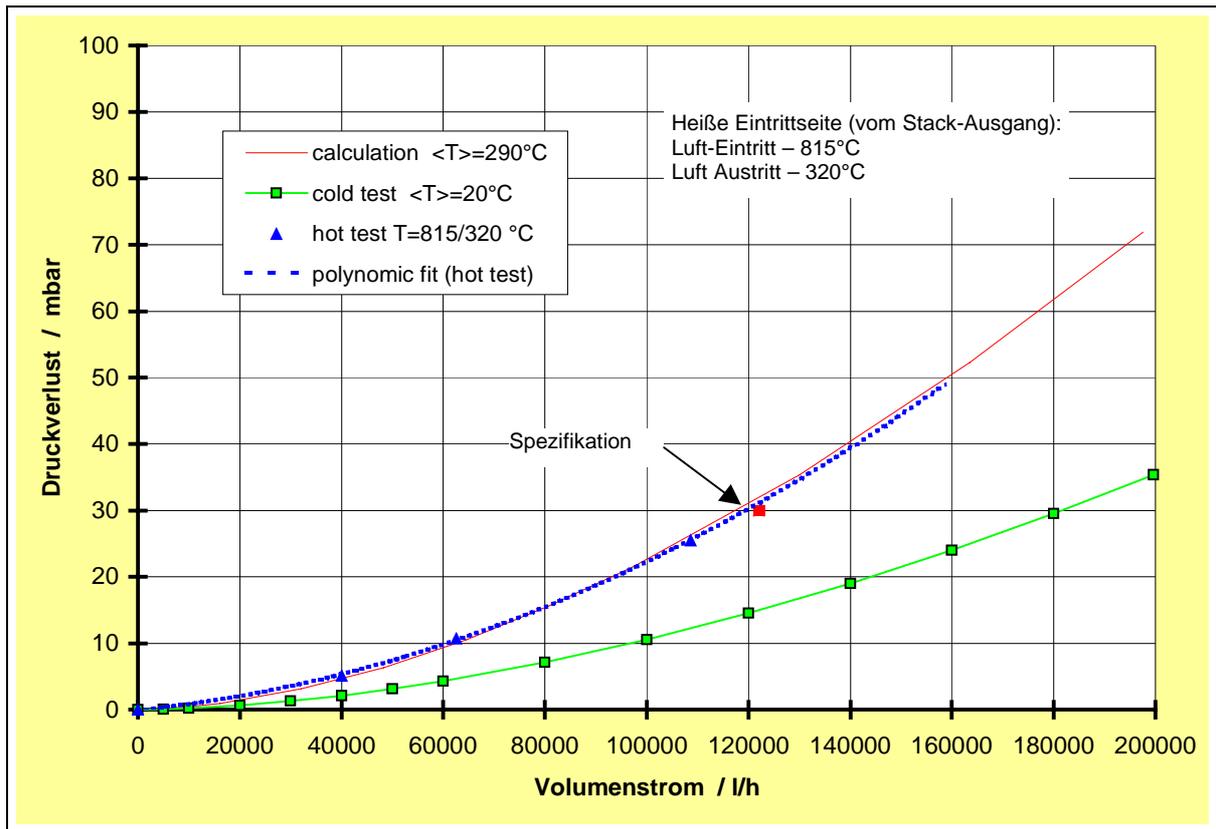


Abb. 4.1.3-6 Plattenwärmetauscher: Druckverlust Luft-Abgasseite

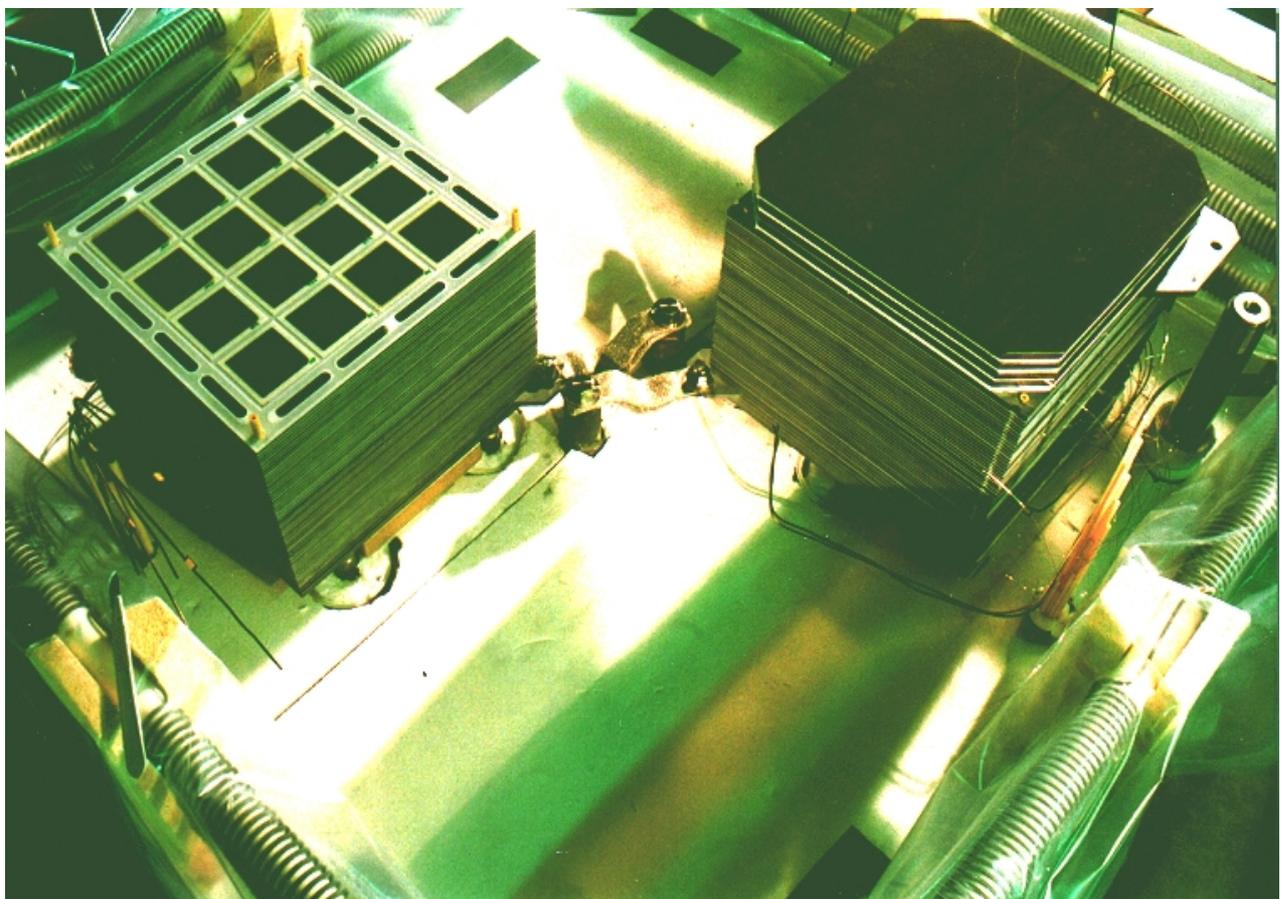


Abb. 4.1.3-7 20 kW Test – Aufbau der beiden 50-Ebenen Stacks

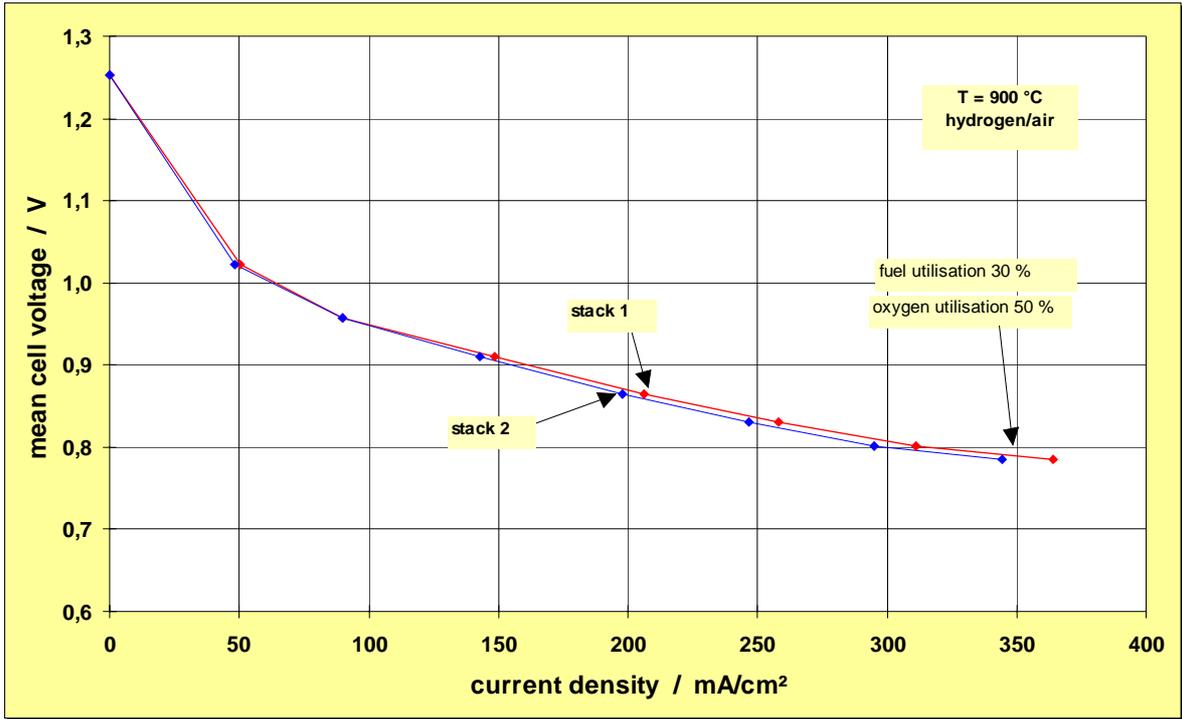


Abb. 4.1.3-8 20 kW Test: Kennlinien der beiden Stacks

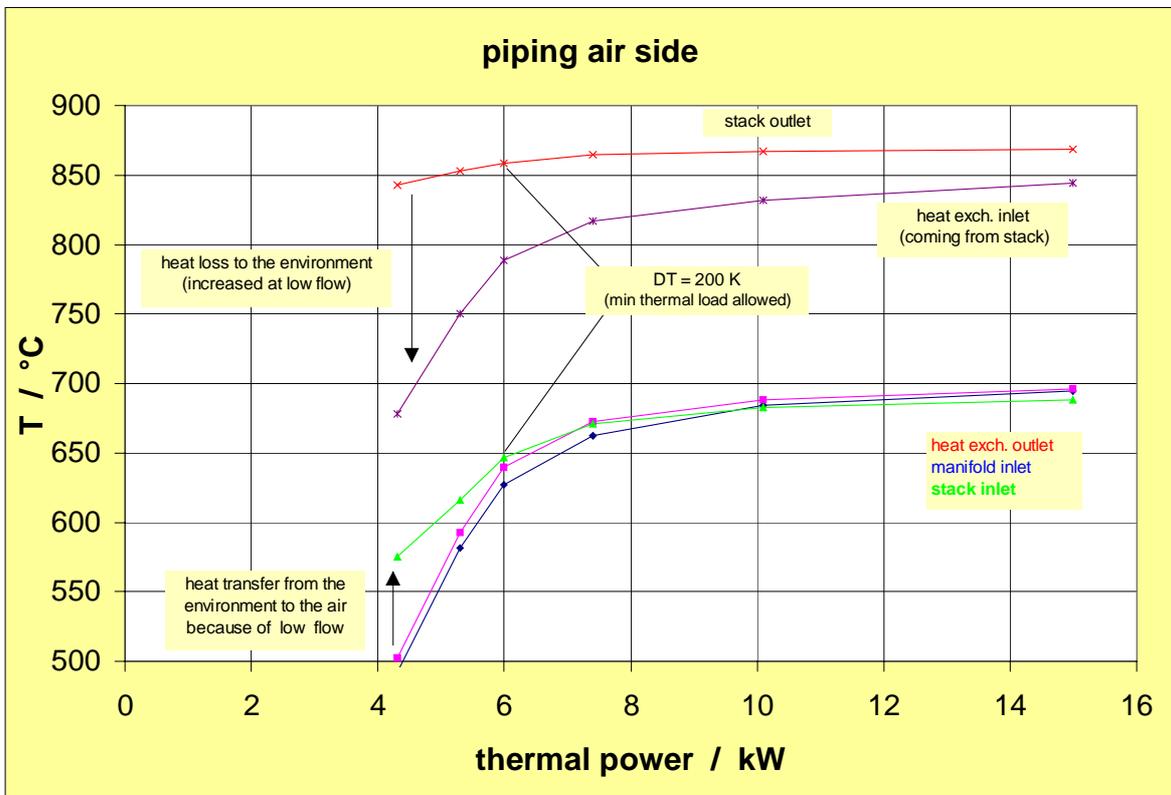


Abb. 4.1.3-9 Dummy Test: Temperaturverteilung in der Anlage zwischen Stack und Luft-Wärmetauscher

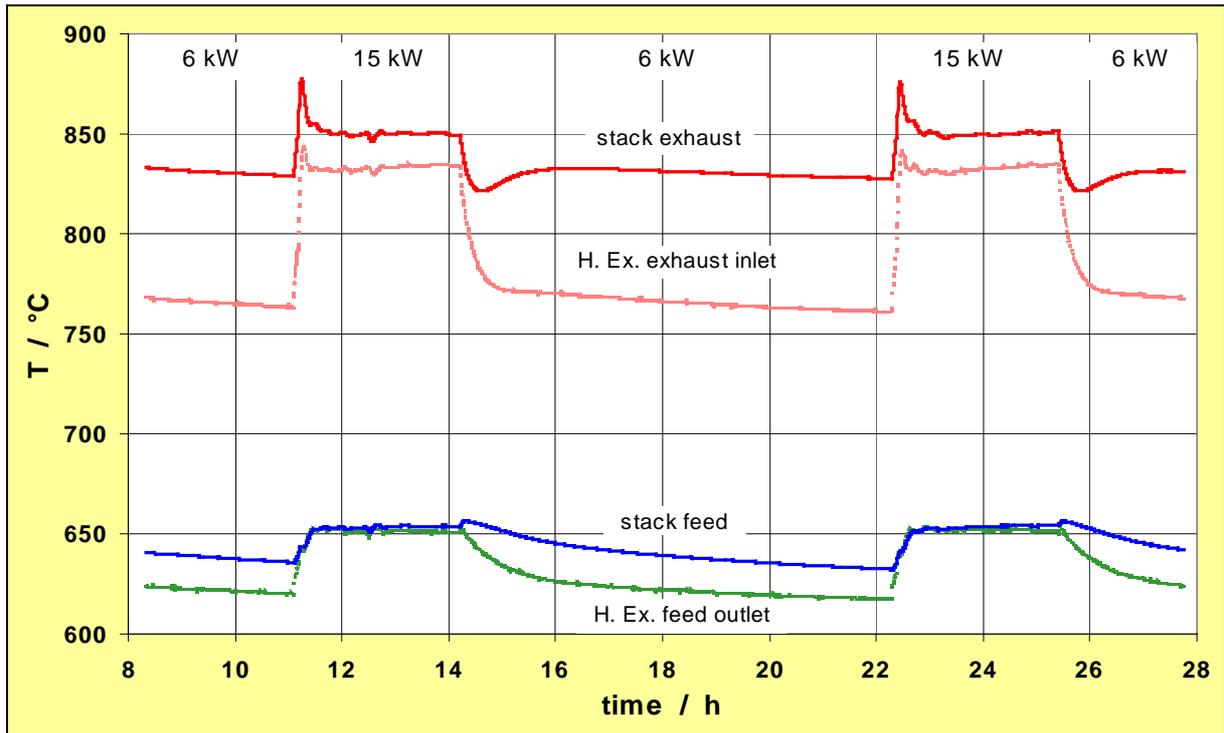


Abb. 4.1.3-10 Dummy Test: Lastwechsel zwischen 6 und 15 kW bei der nominellen Stacktemperatur von 850°C

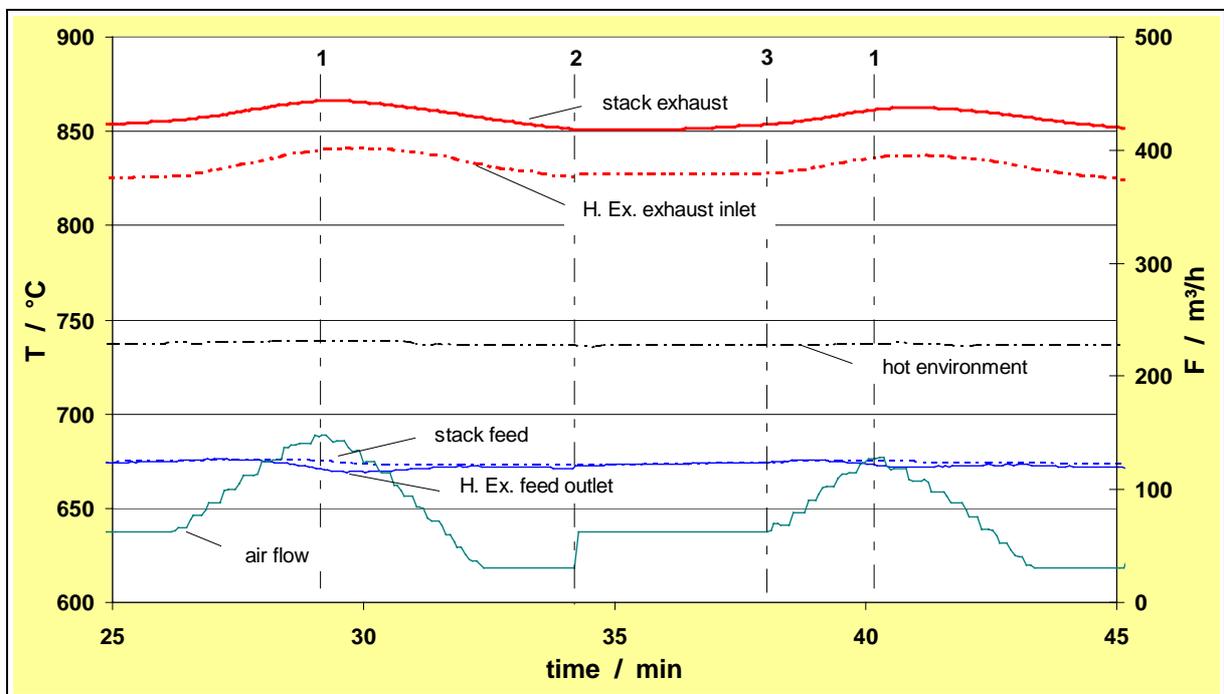


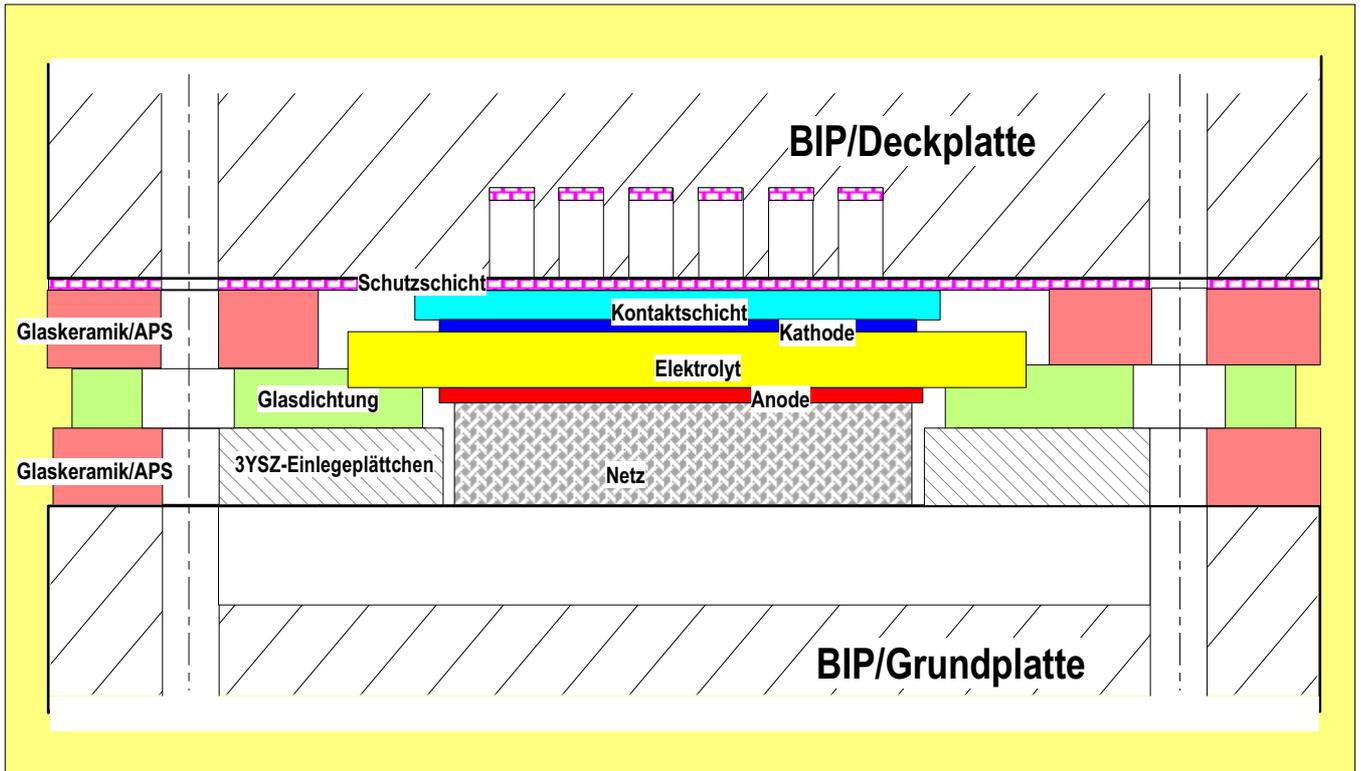
Abb. 4.1.3-11 Dummy Test: Lastsprünge zwischen 7,8 und 15 kW bei der nominellen Stacktemperatur von 850°C im 5 Minuten Abstand







## Keramikbeschichtungen auf beiden Seiten der BIP (durch gesinterte Glaskeramikfolien oder APS - Keramik)



## Keramische Beschichtungen auf der Kathodenseite der BIP (durch gesinterte Glaskeramikfolien oder APS - Keramik)

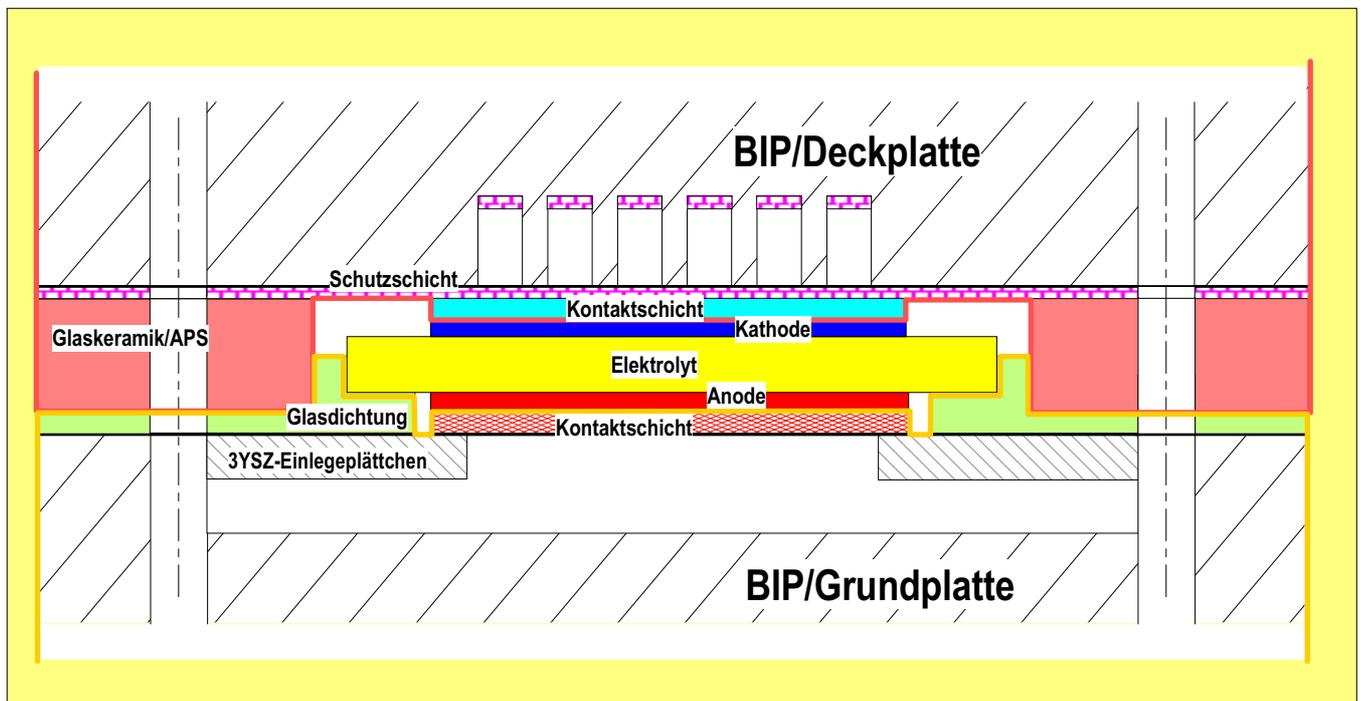
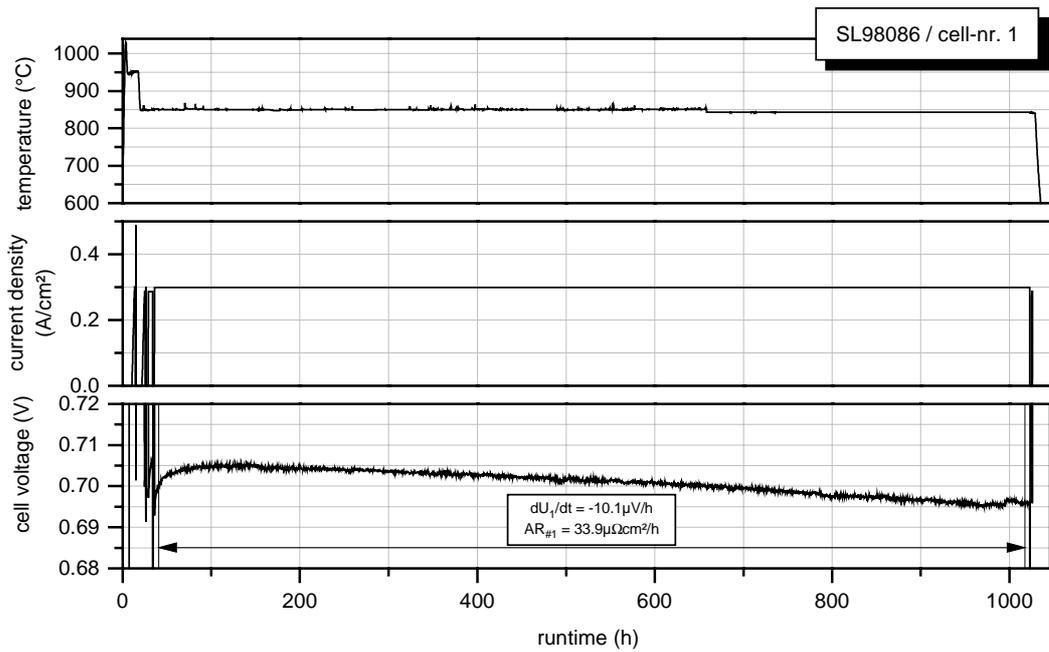
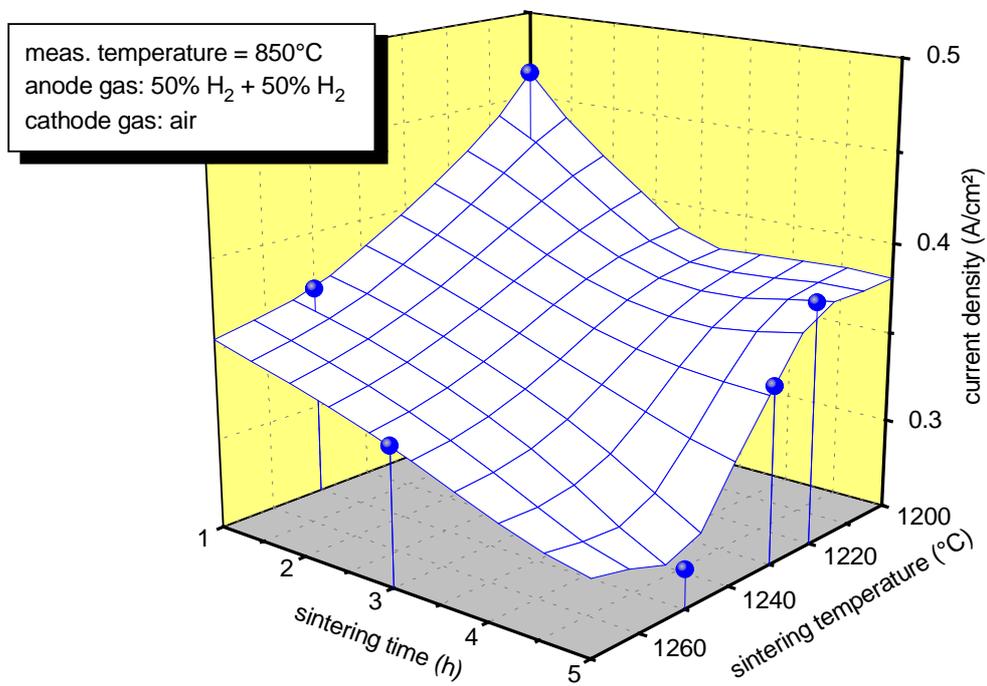


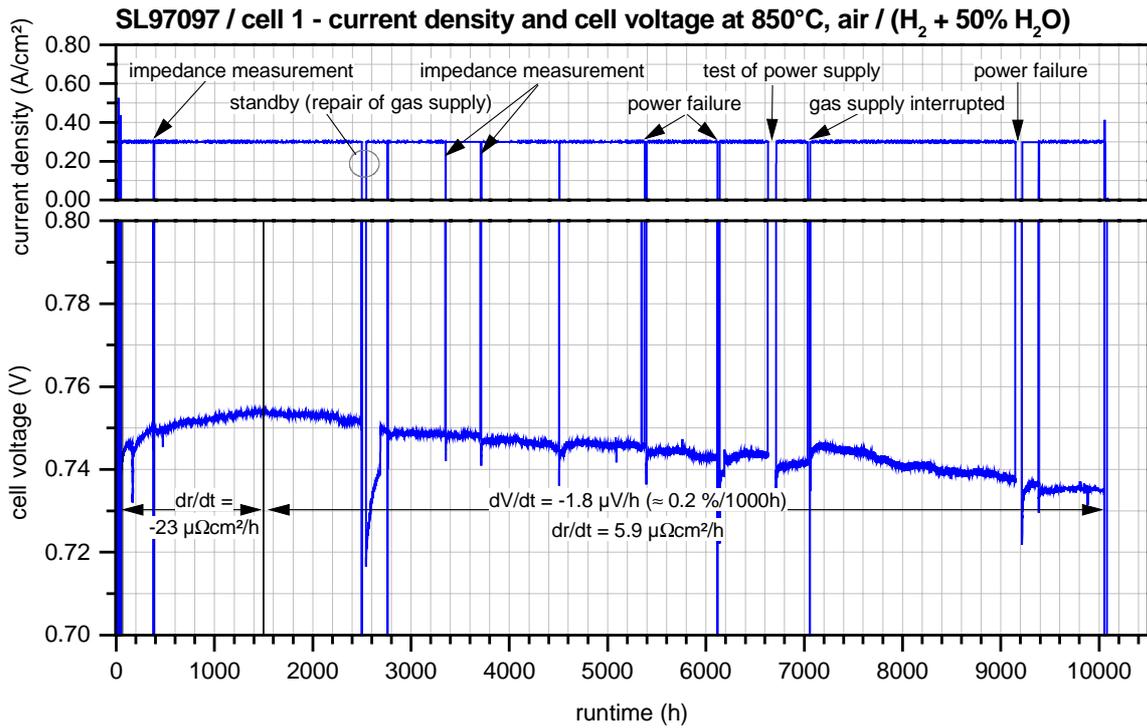
Abb. 4.1.4-3 Aufbauskizzen mit vereinfachtem Stackdesign



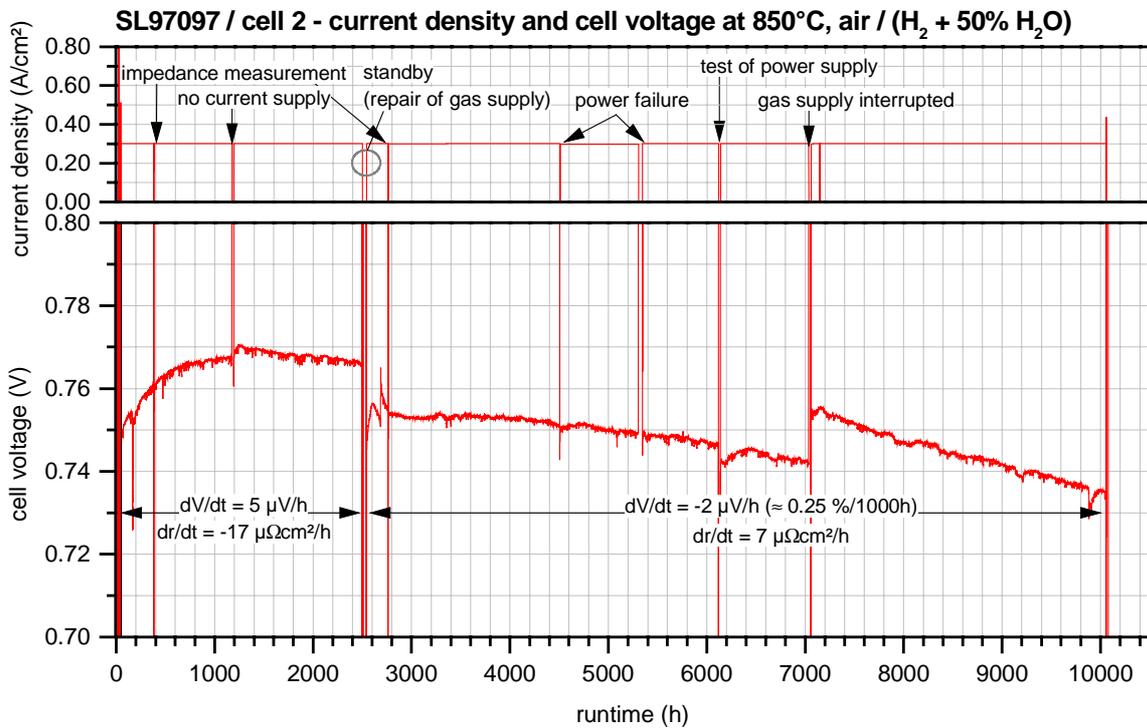
**Abb. 4.2.1-1 Short-Stack-Versuch mit Glaslot AF45+ Keramikpulver und Cr-Karbid-Schutzschicht**



**Abb. 4.2.1-2 Einfluß der Sinterbedingungen auf die Stromdichte bei MEAs mit ECN-Anoden**



**Abb. 4.2.1-3 Langzeittest von MEAs mit ECN-Anode – Zelle 1**



**Abb. 4.2.1-4 Langzeittest von MEAs mit ECN-Anode – Zelle 2**

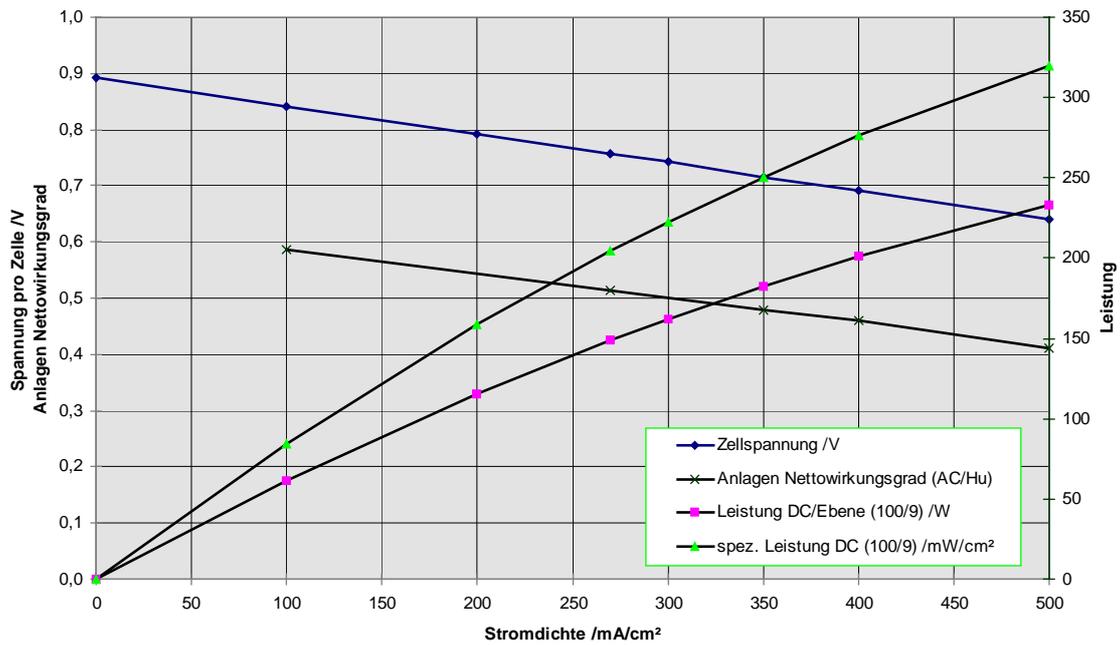


Bild 4.2.2-1: I-V-Kennlinie, und spez. Leistung über der Stromdichte

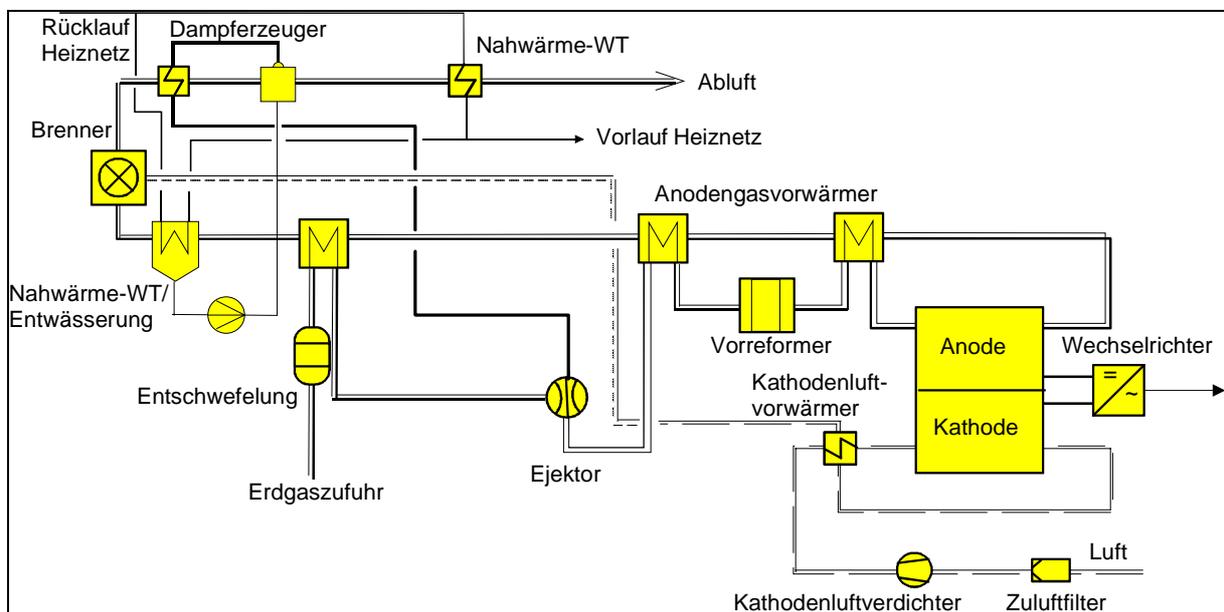
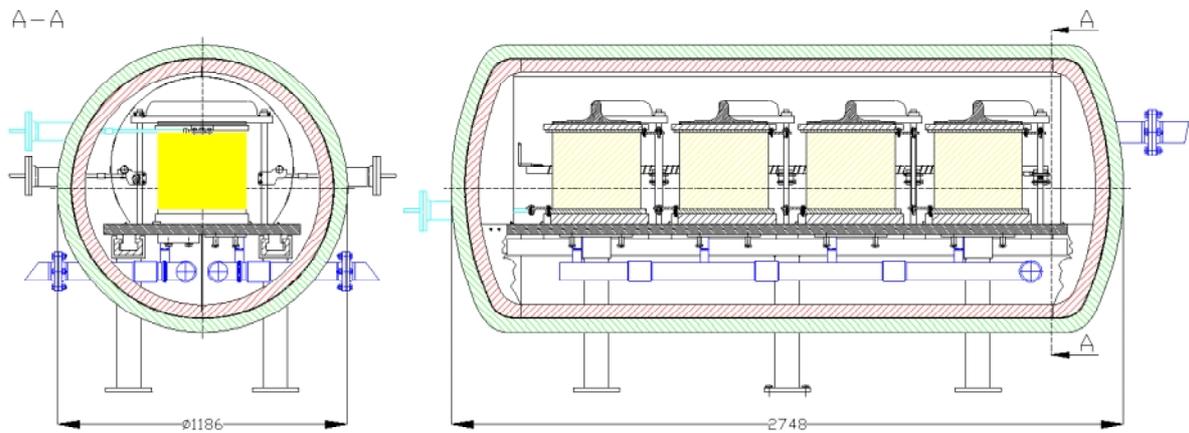
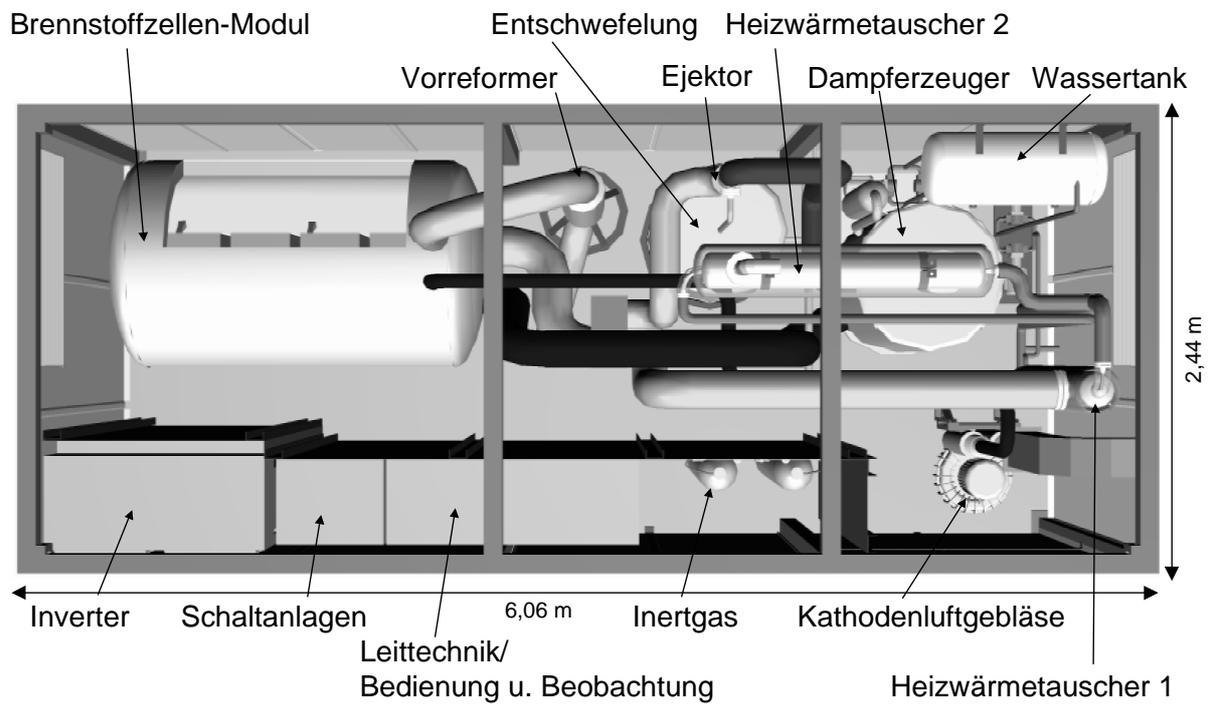


Bild 4.2.2-2 Verfahrensfliessbild



**Bild 4.2.2-3 : Quer- und Längsschnitt eines 100-kW-SOFC Moduls**



**Bild 4.2.2-4: 3D-Konstruktion der Gesamtanlage (Draufsicht)**

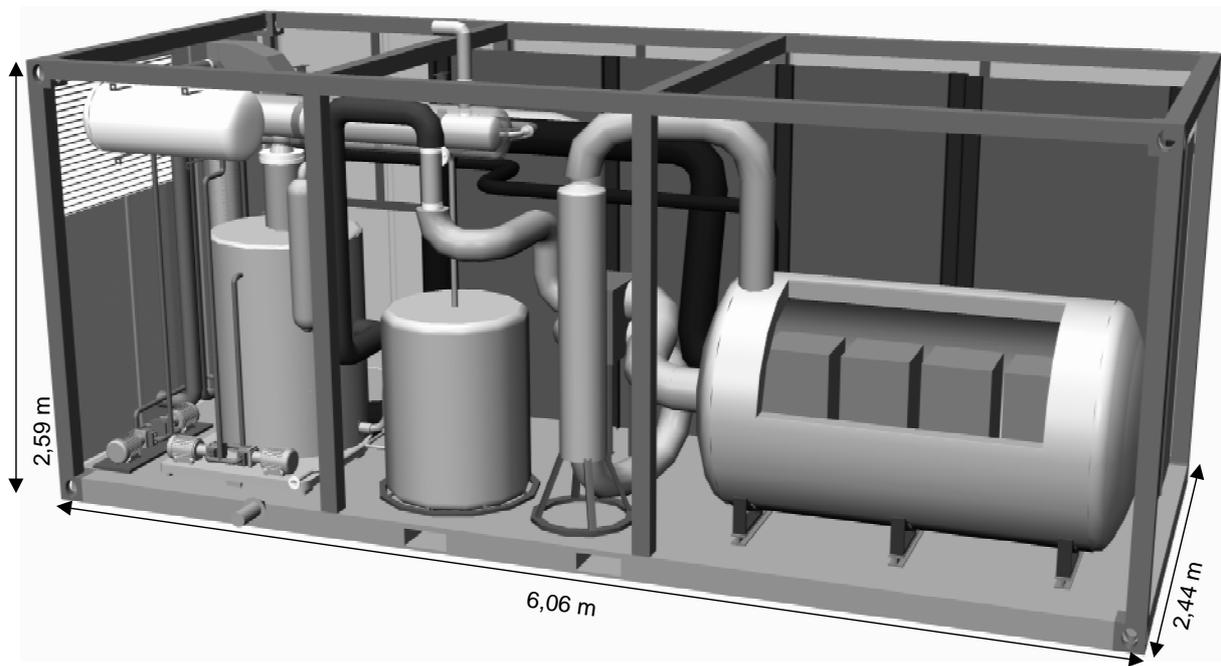


Bild 4.2.2-5: 3D-Konstruktion der Gesamtanlage (Seitenansicht geöffnet)

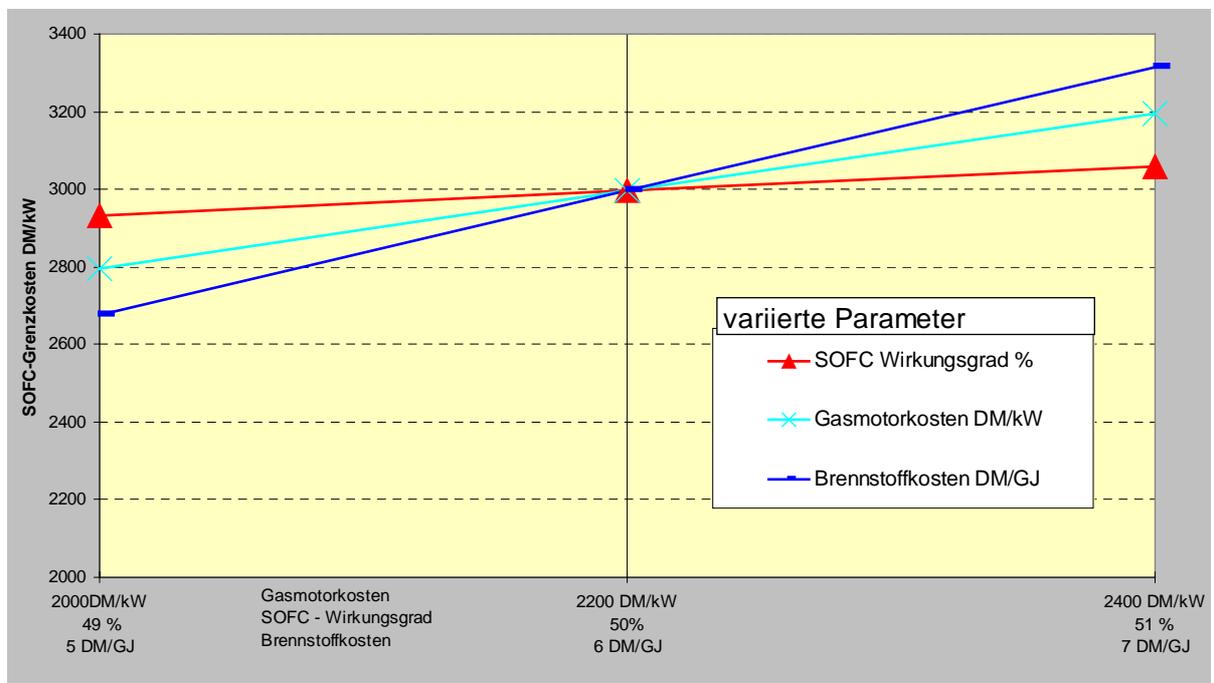
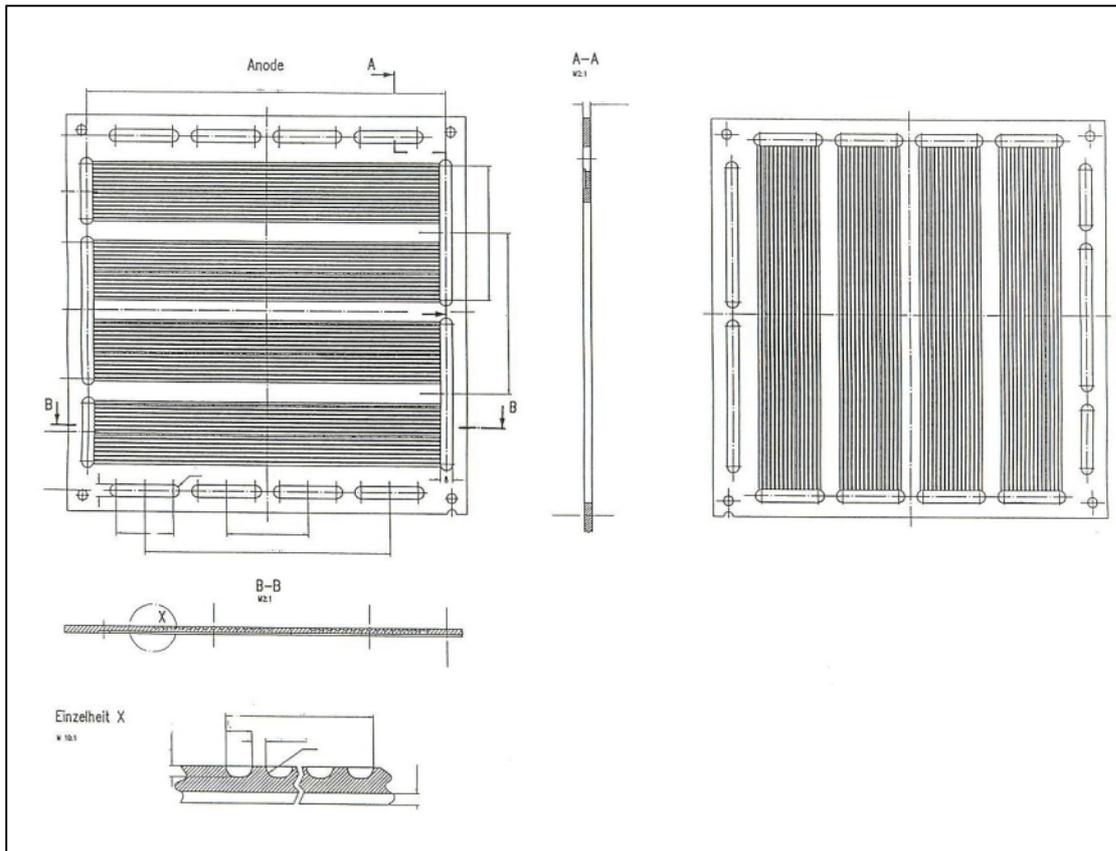
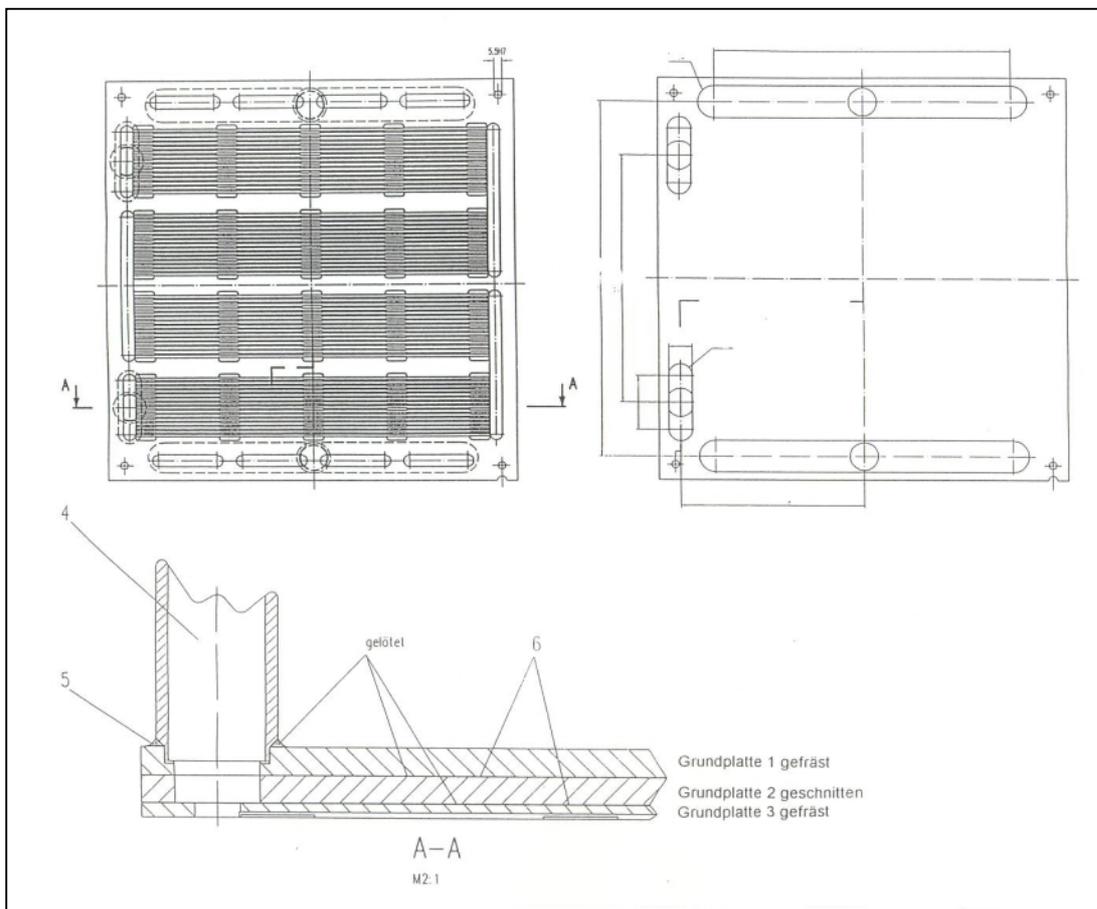


Bild 4.2.2-6 : SOFC Grenzkosten gegenüber Gasmotor



**Abb. 4.2.3.1-1 BIP mit Kreuzgleichstrom-Kanalstruktur**



**Abb. 4.2.3.1-2 Aufbau Grundplatte**



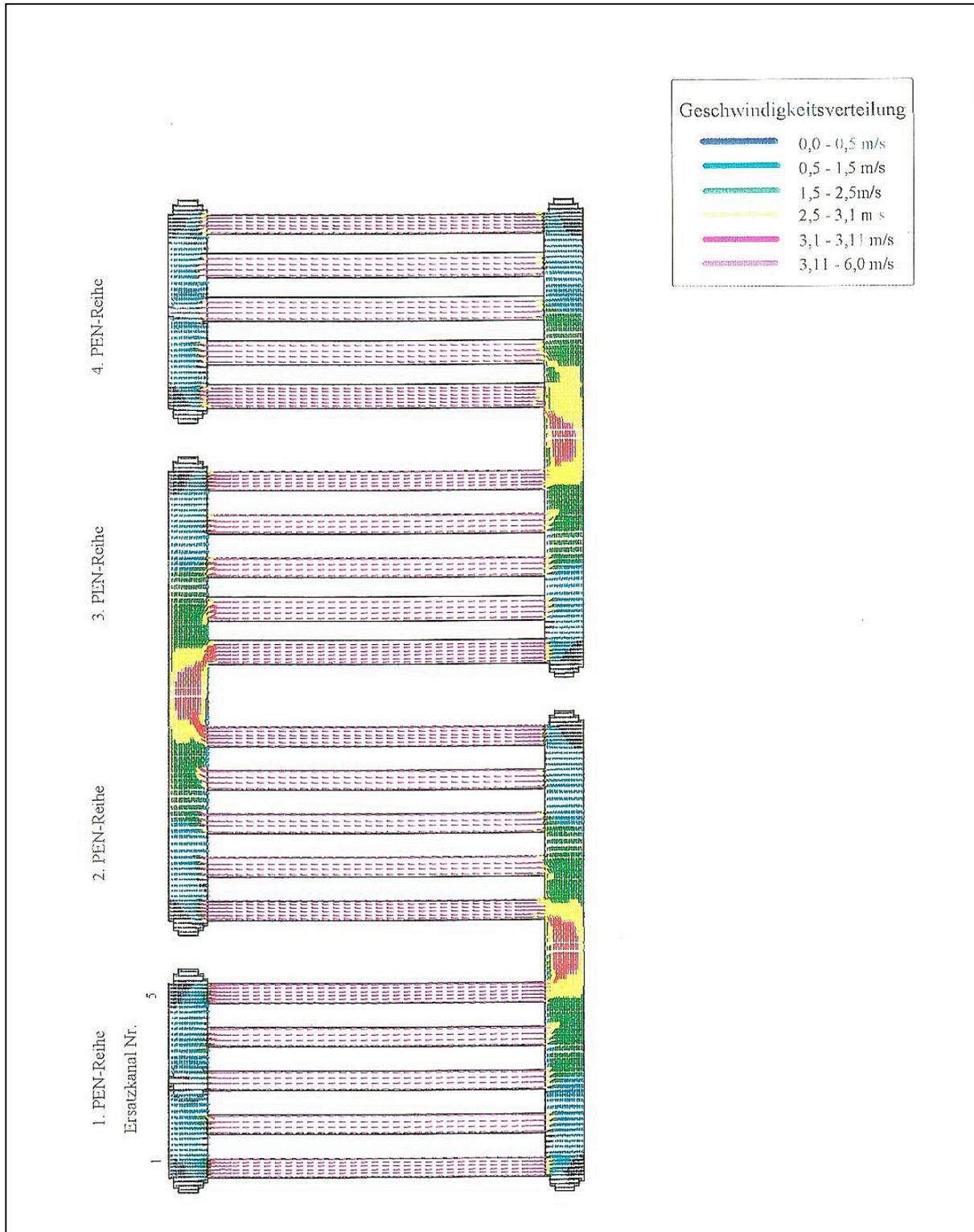


Abb. 4.2.3.1-4 Geschwindigkeitsverteilung in einer Ebene mit H<sub>2</sub> im Kreuzgleichstrom

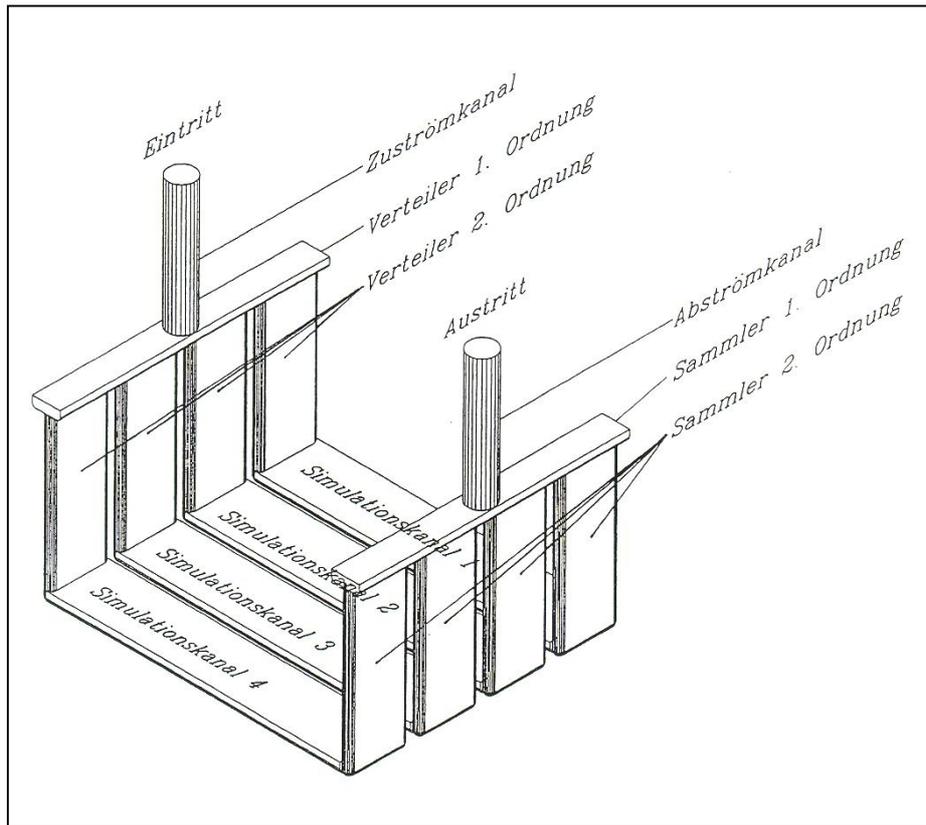


Abb. 4.2.3.1-5 Diskretisierte Geometrie des 5 kW Stacks

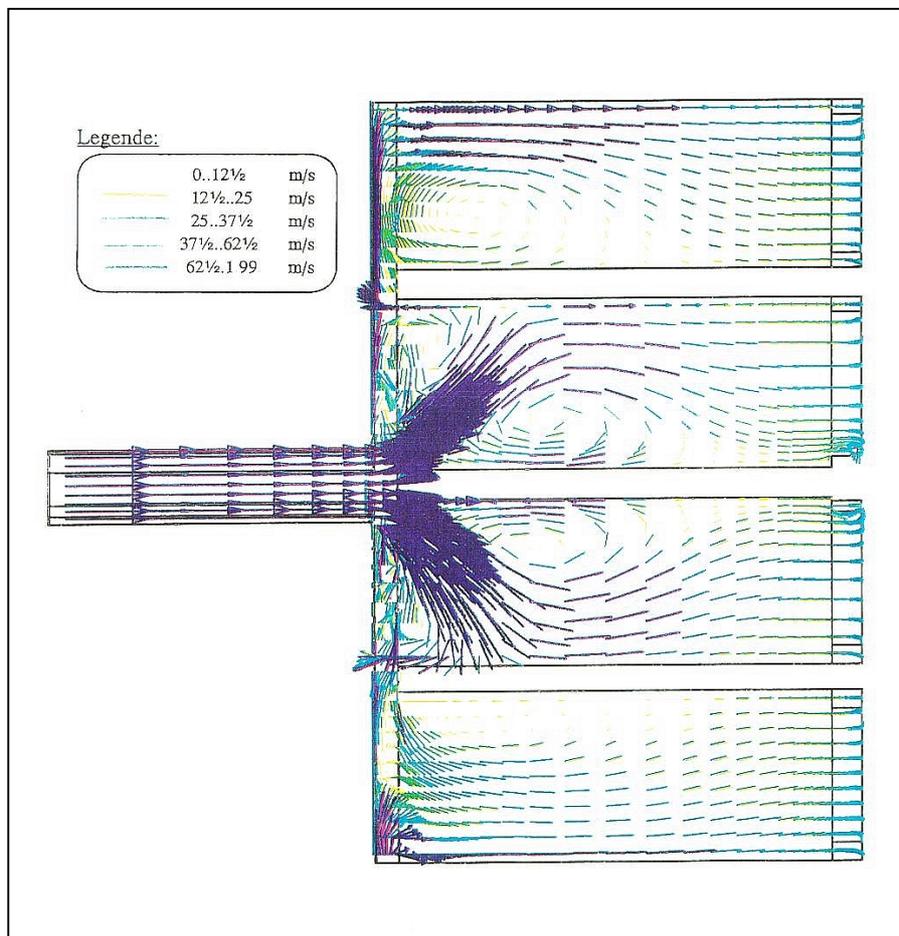


Abb. 4.2.3.1-6 Geschwindigkeitsvektoren im Verteiler 2. Ordnung

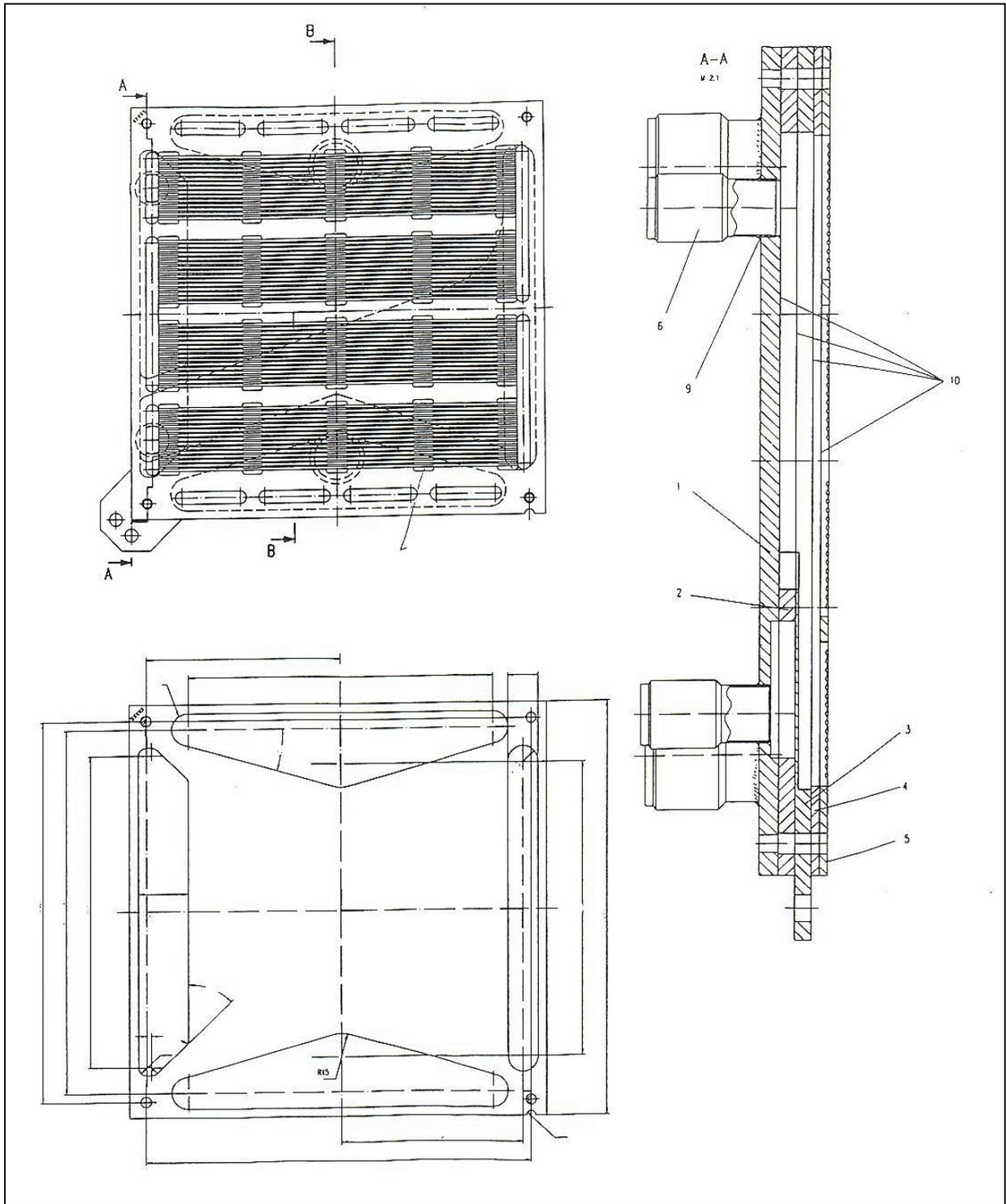
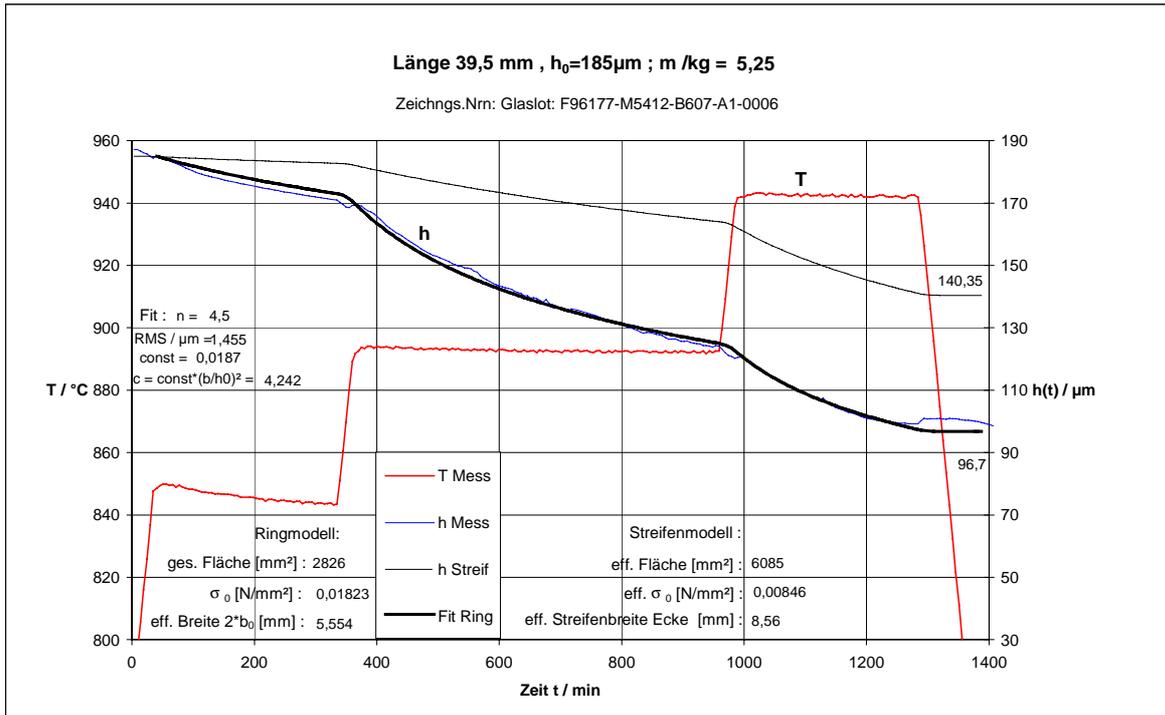
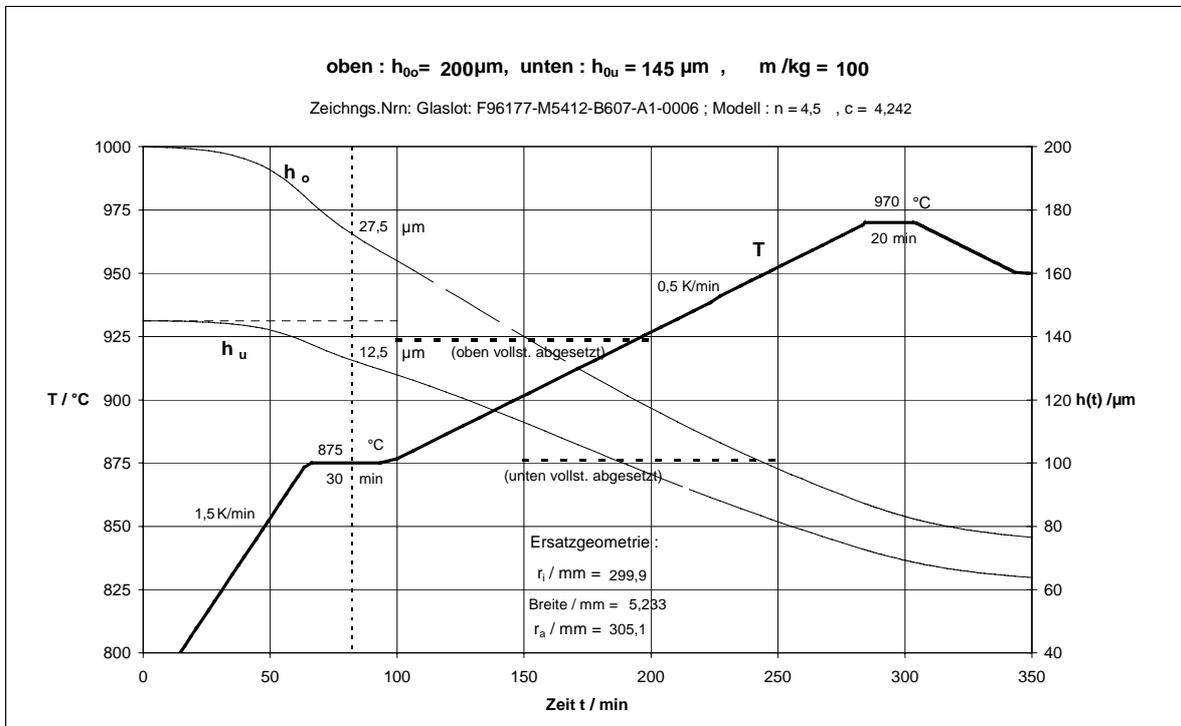


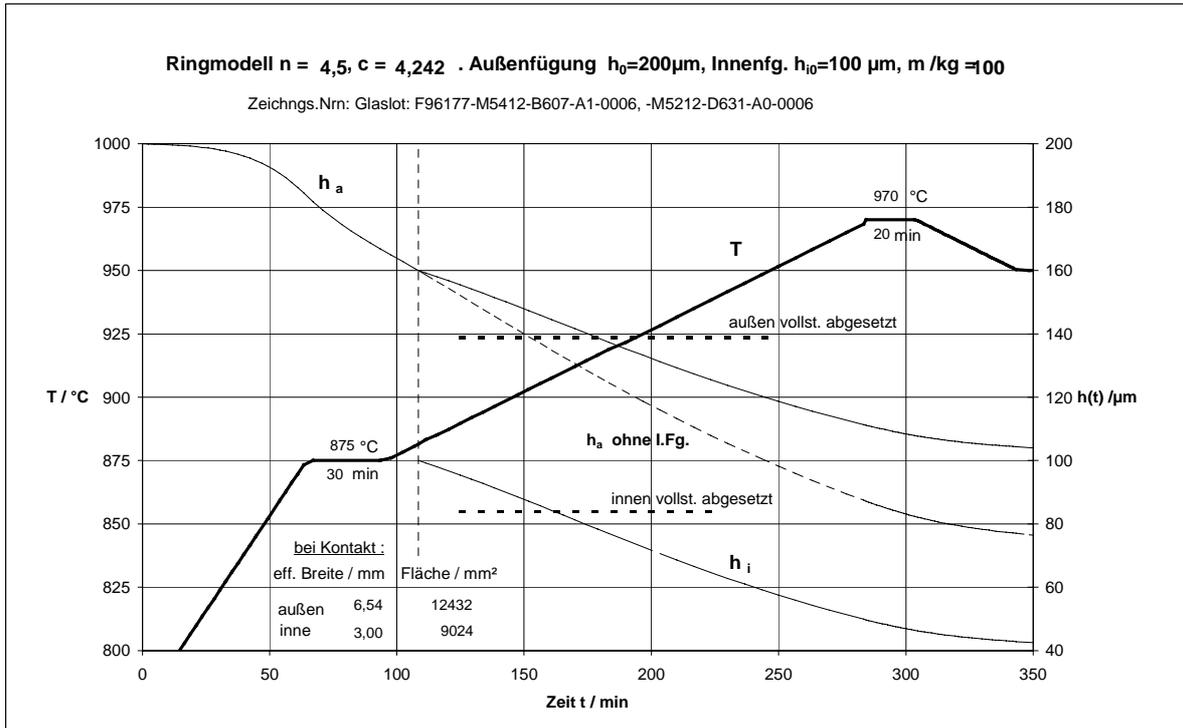
Abb. 4.2.3.1-7 Geometrie der Grundplatte des Stacks mit versetzten zentralen Zu- und Ableitungen



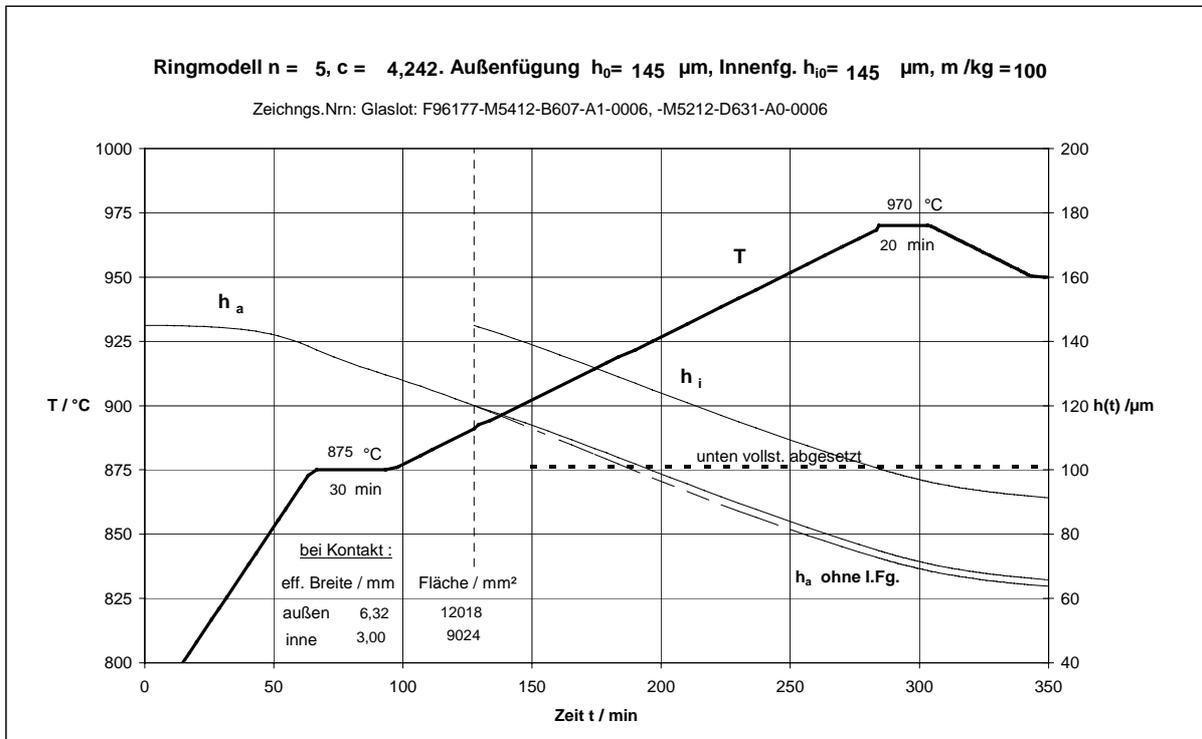
**Abb. 4.2.3.3-1: AV98053: Absetzverhalten AF45 , 4 Ecken der Außenfügung**



**Abb. 4.2.3.3-2: Stack 50/16/10: Absetzverhalten AF45 der oberen und unteren Außenfügung**



**Abb. 4.2.3.3-3: Stack 50/16/10: Absetzverhalten AF45 oben, bei starrer Kontakt- und unterer Fügeschicht**



**Abb. 4.2.3.3-4: Stack 50/16/10: Absetzverhalten AF45 unten, bei starrer Kontakt- und oberer Fügeschicht,**

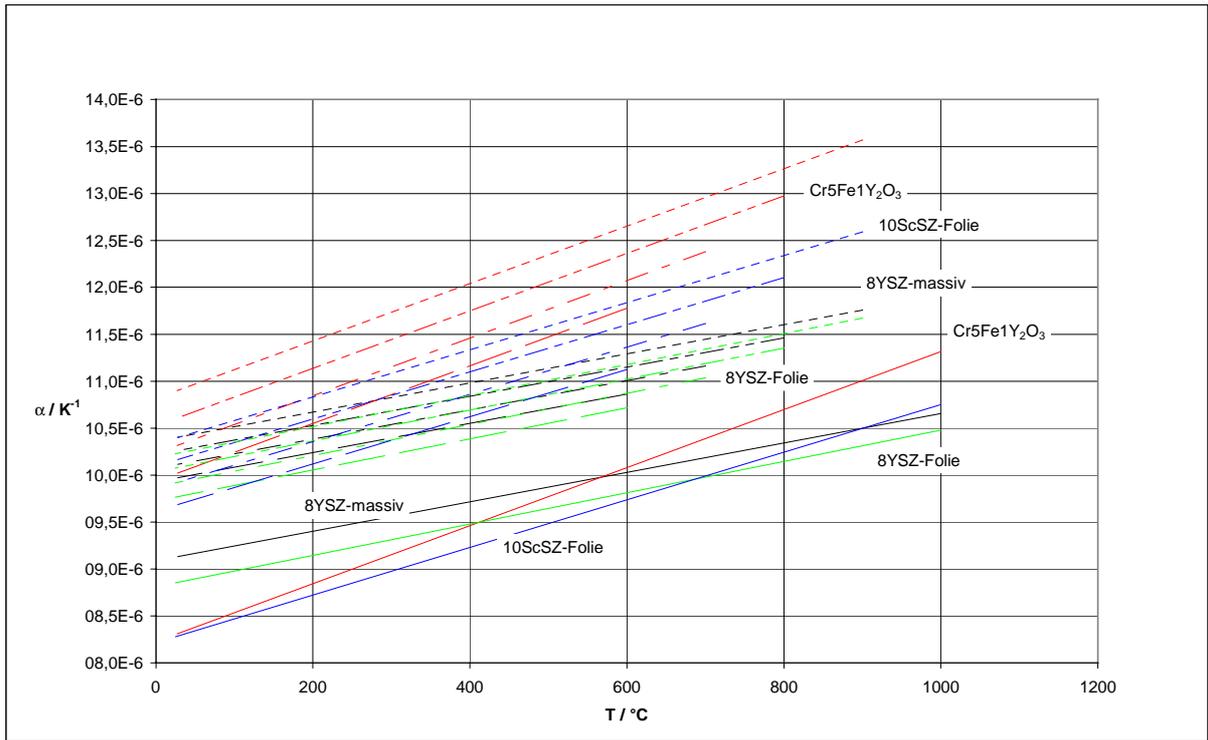


Abb. 4.2.3.3-5: Linearer thermischer Ausdehnungskoeffizient für Cr5Fe1Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und Elektrolyte für Bezugstemperaturen RT, 600, 700, 800 und 900°C

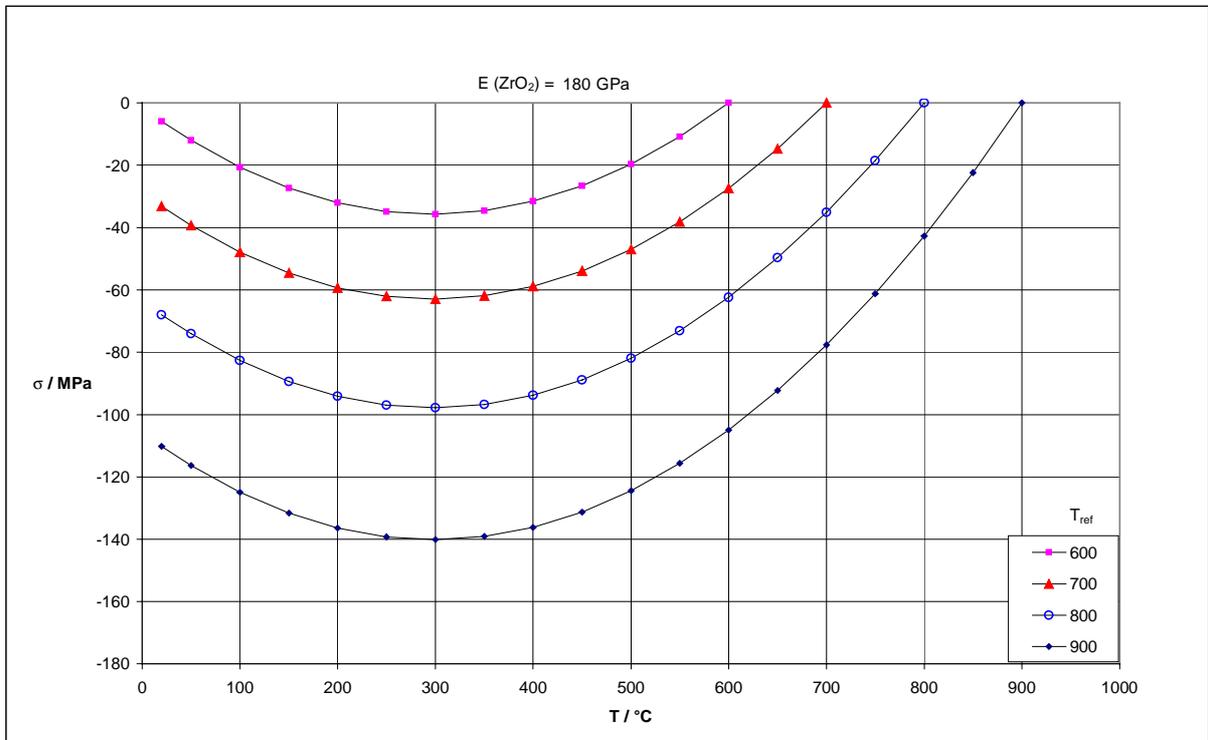
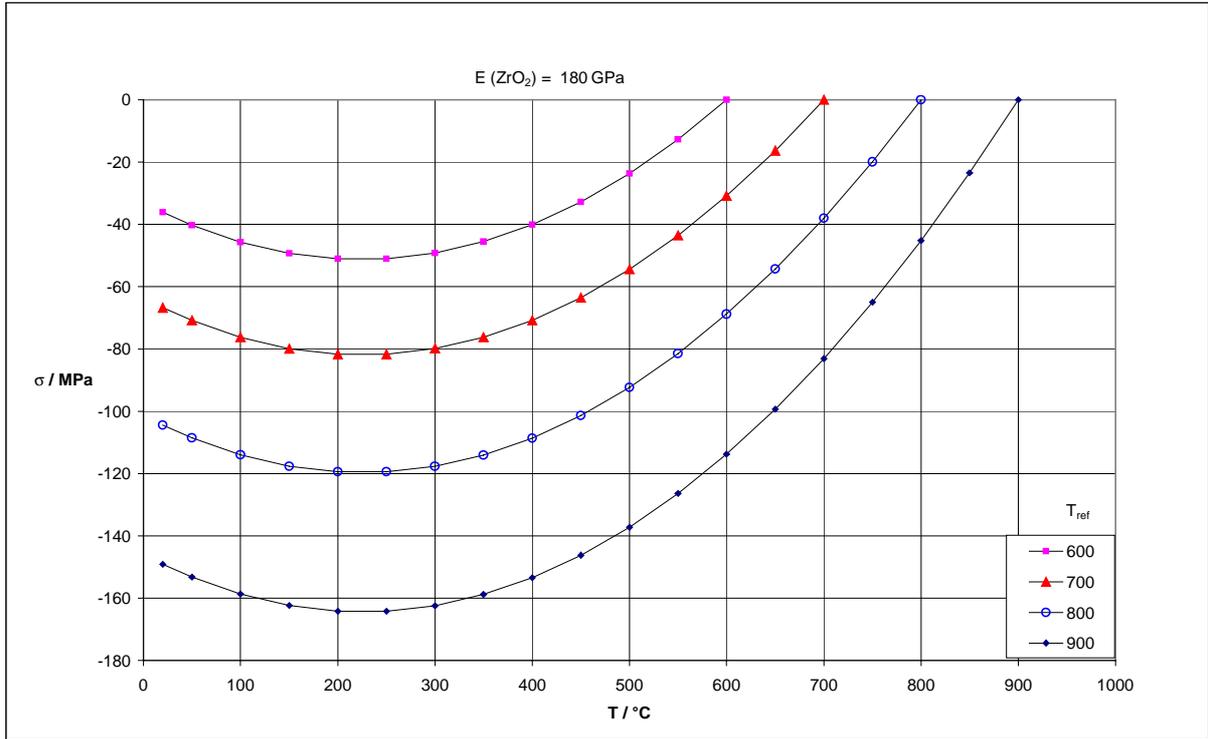
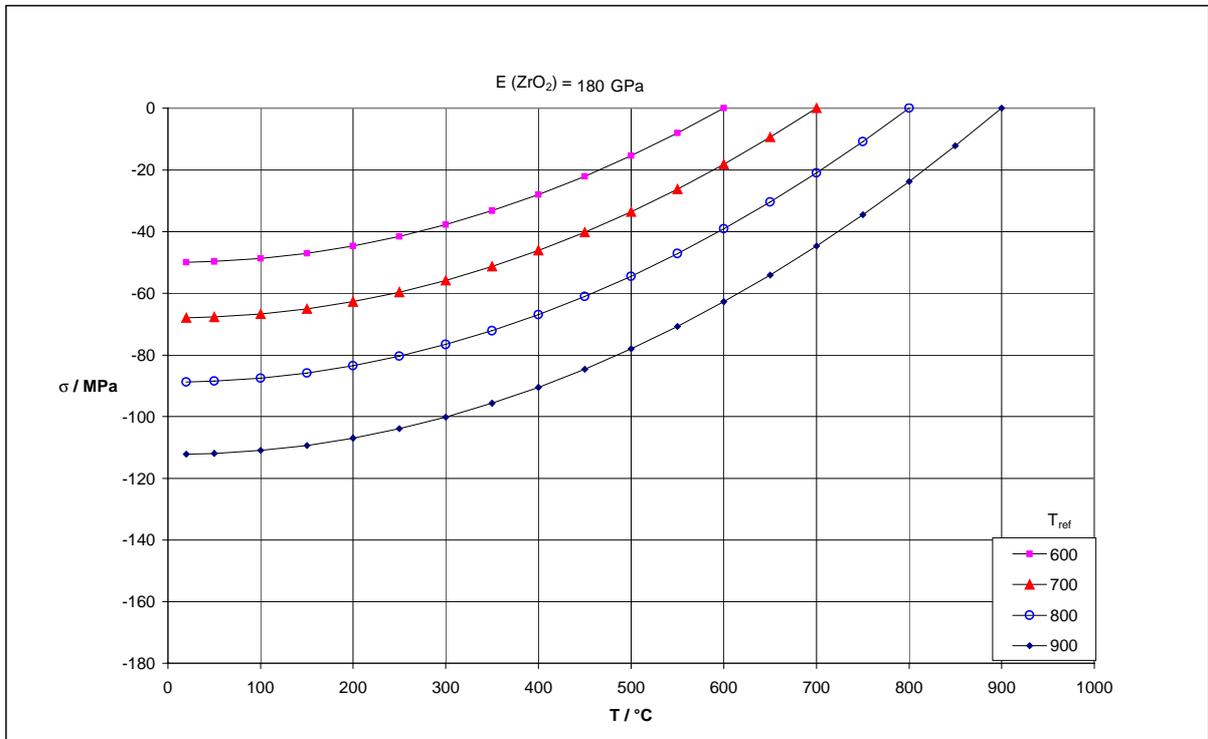


Abb. 4.2.3.3-6: Plattierungsspannungen in 8YSZ-massiv auf Cr5Fe1Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> bei Abkühlung von  $T_{ref}$



**Abb. 4.2.3.3-7: Plattierungsspannungen in 8YSZ-Folie auf  $\text{Cr}_5\text{Fe}_1\text{Y}_2\text{O}_3$  bei Abkühlung von  $T_{\text{ref}}$**



**Abb. 4.2.3.3-8: Plattierungsspannungen in 10ScSZ-Folie auf  $\text{Cr}_5\text{Fe}_1\text{Y}_2\text{O}_3$  bei Abkühlung von  $T_{\text{ref}}$**

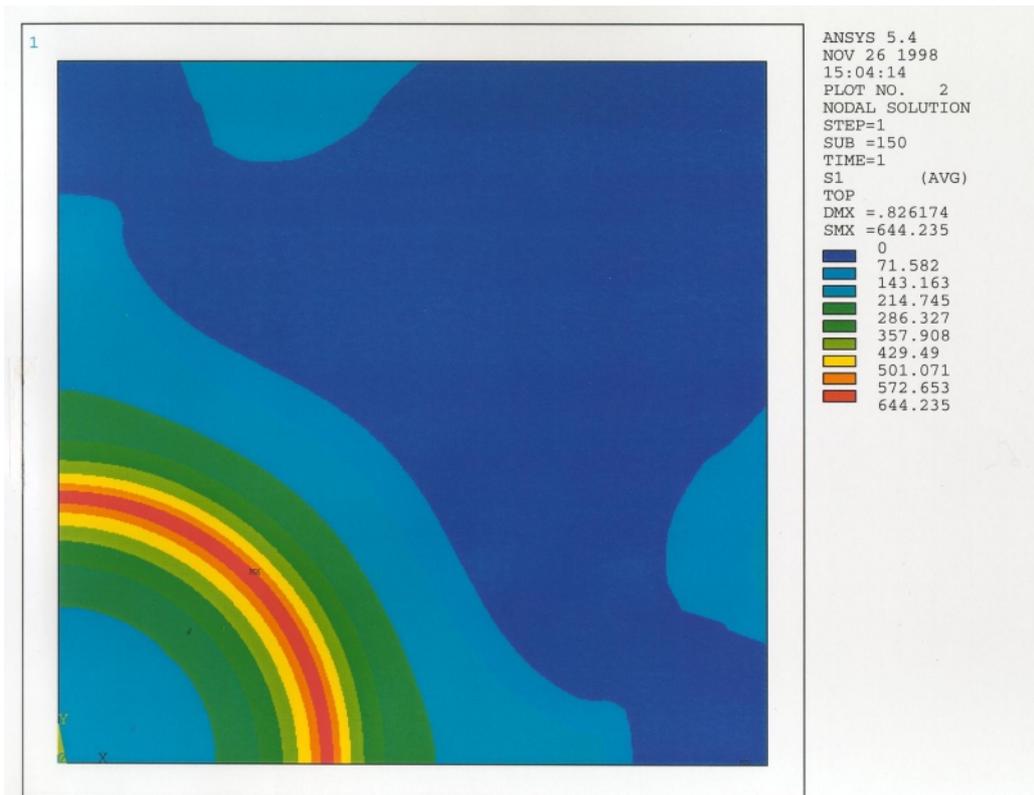


Abb. 4.2.3.3-9: Verteilung der Hauptspannung S1 auf der Zugseite (TOP) bei einer Belastung von P = 144 N

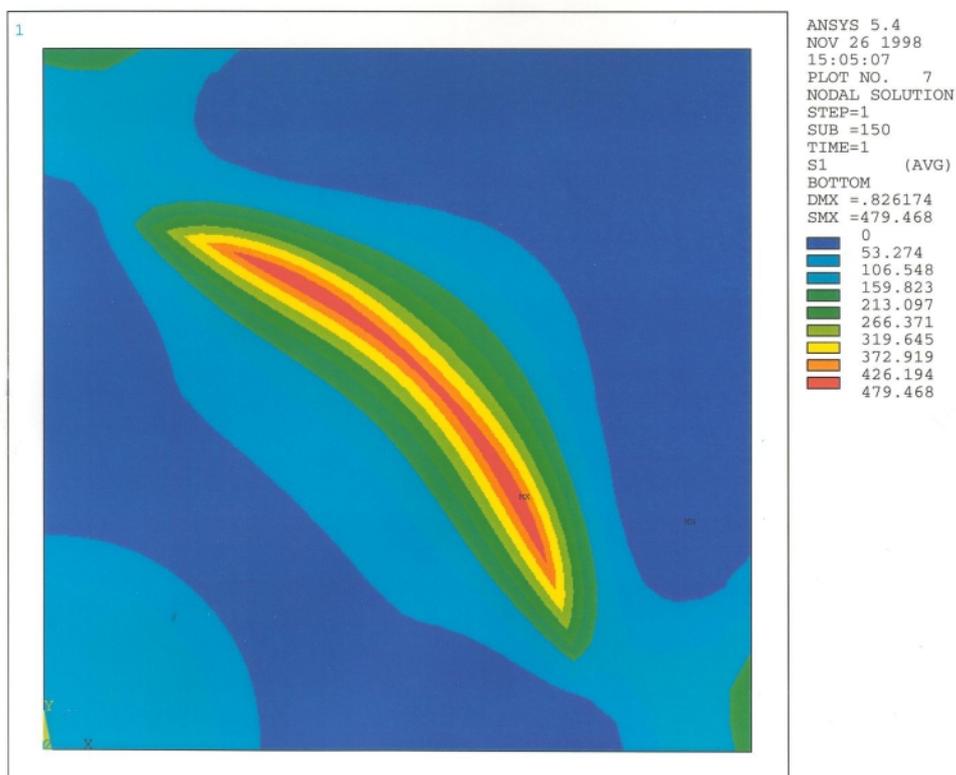
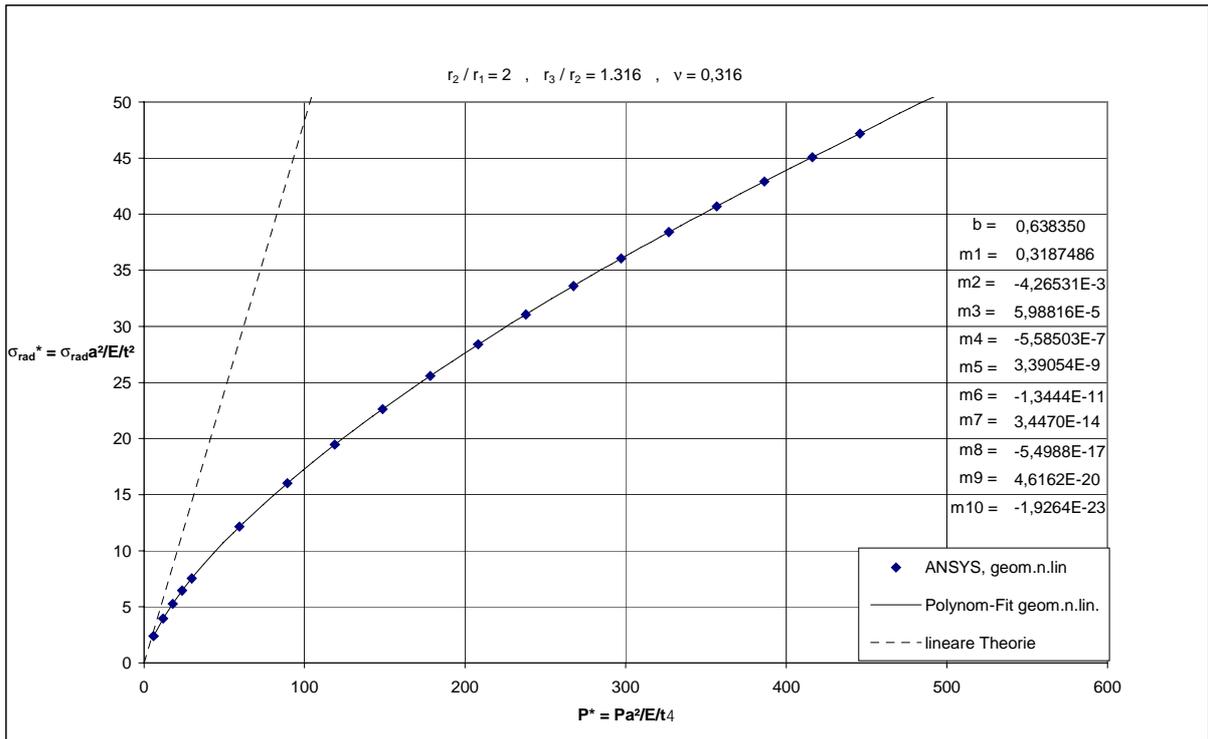
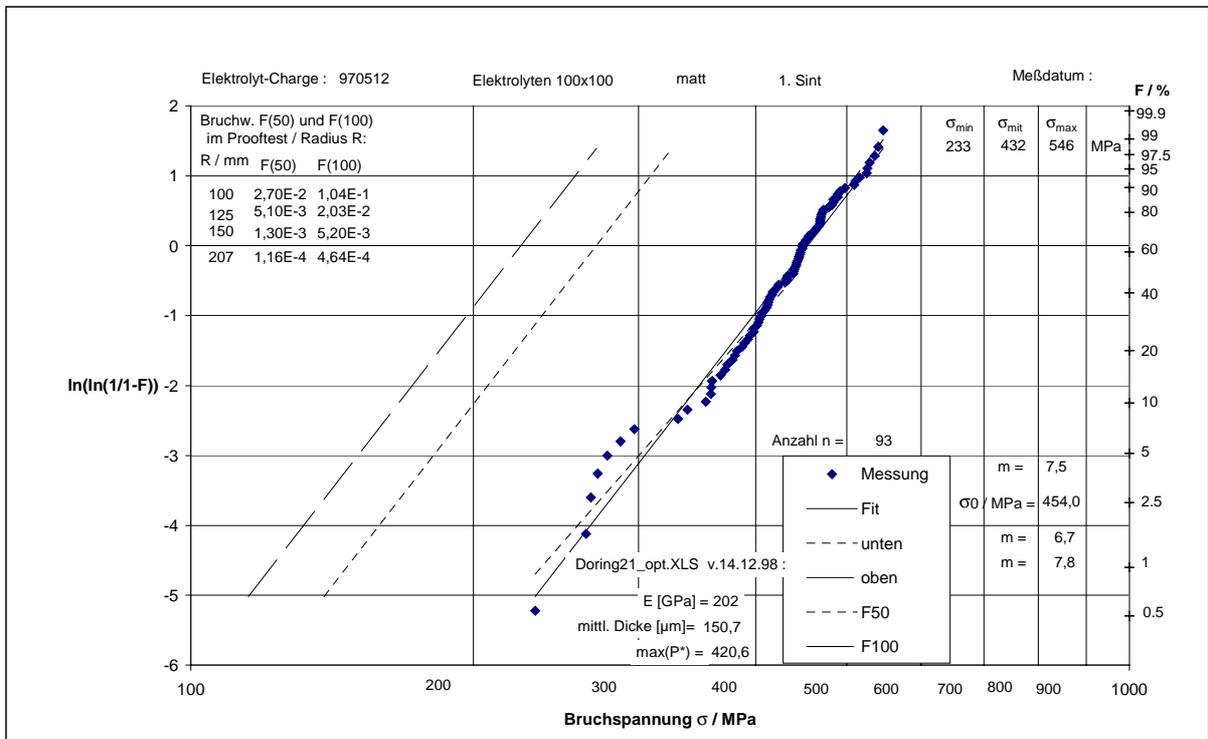


Abb. 4.2.3.3-10: Verteilung der Hauptspannung S1 auf der Druckseite (BOTTOM) bei einer Belastung von P = 144 N



**Abb. 4.2.3.3-11: normierte Radialspannungskalibrierung für Doppelring-Biegeversuch an quadratischen Folien**



**Abb. 4.2.3.3-12: Festigkeit im Doppelring-Biegeversuch mit  $r_1 = 9.5$ ,  $r_2 = 19$  mm**

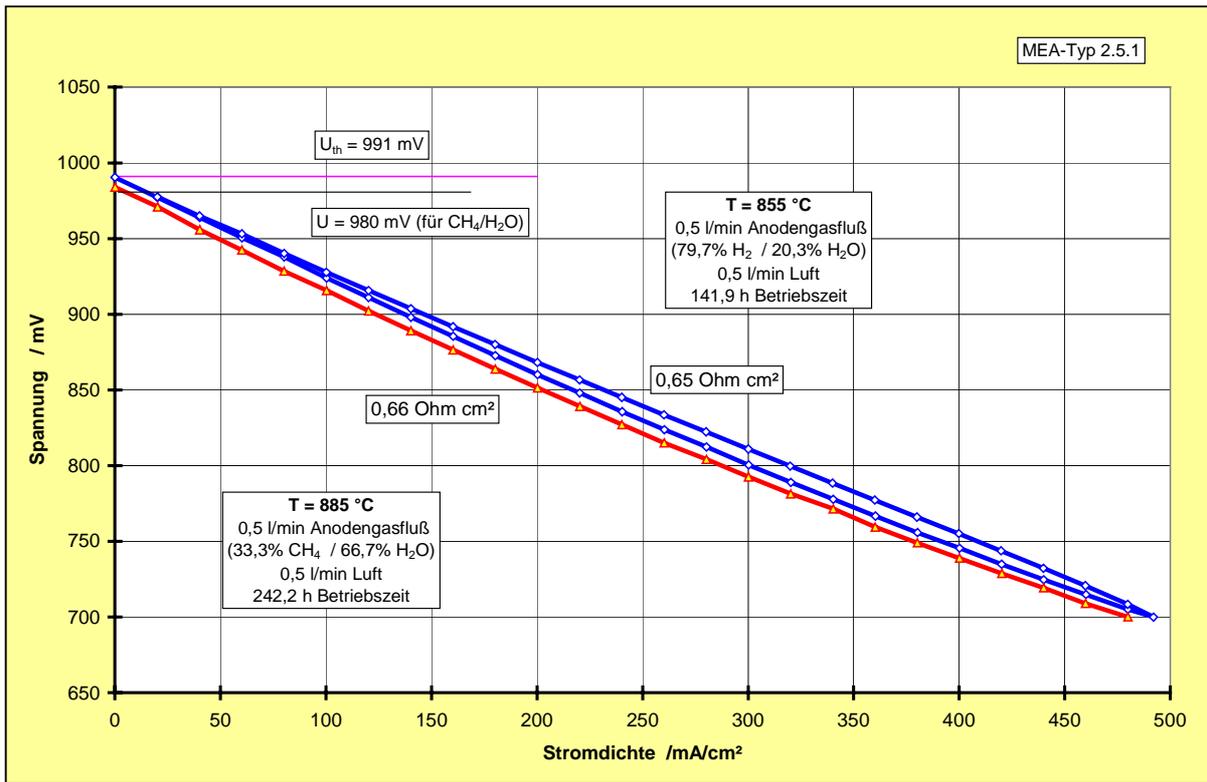


Abb. 4.2.4-1 Kennlinie einer Einzelzelle mit Methan bei 850°C

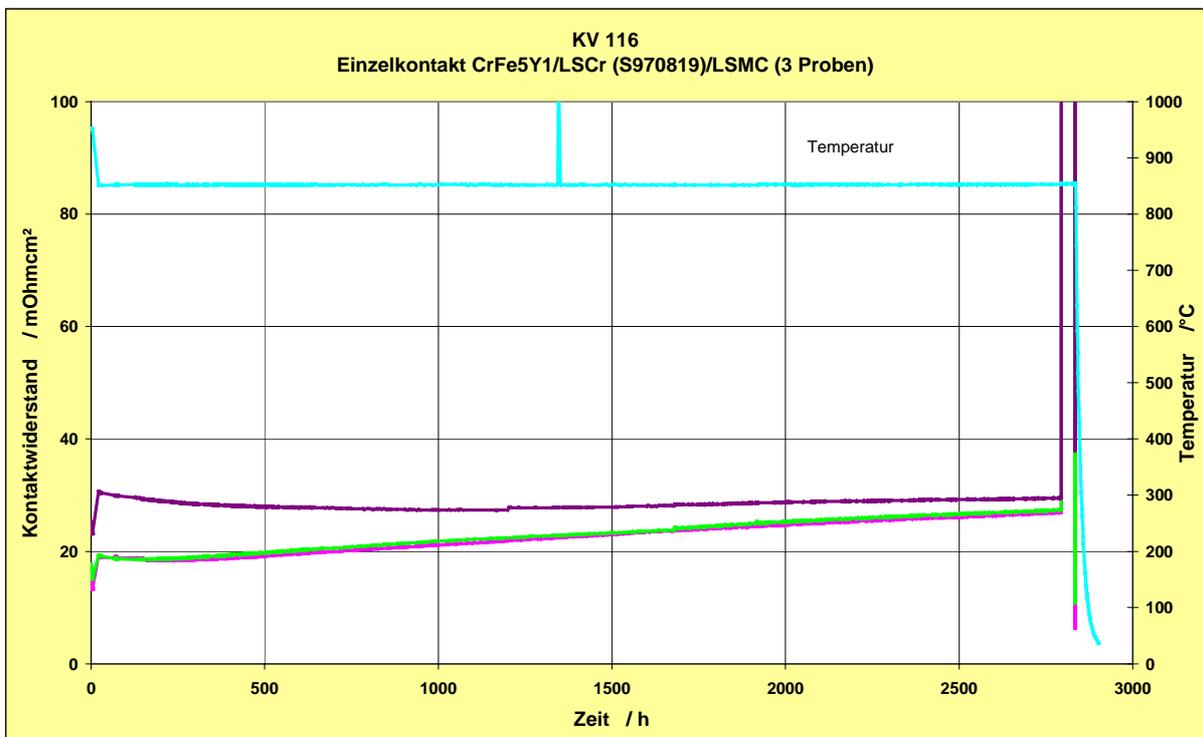


Abb. 4.2.6-1 Verlauf des Kontaktwiderstandes zwischen BIP und Kathode

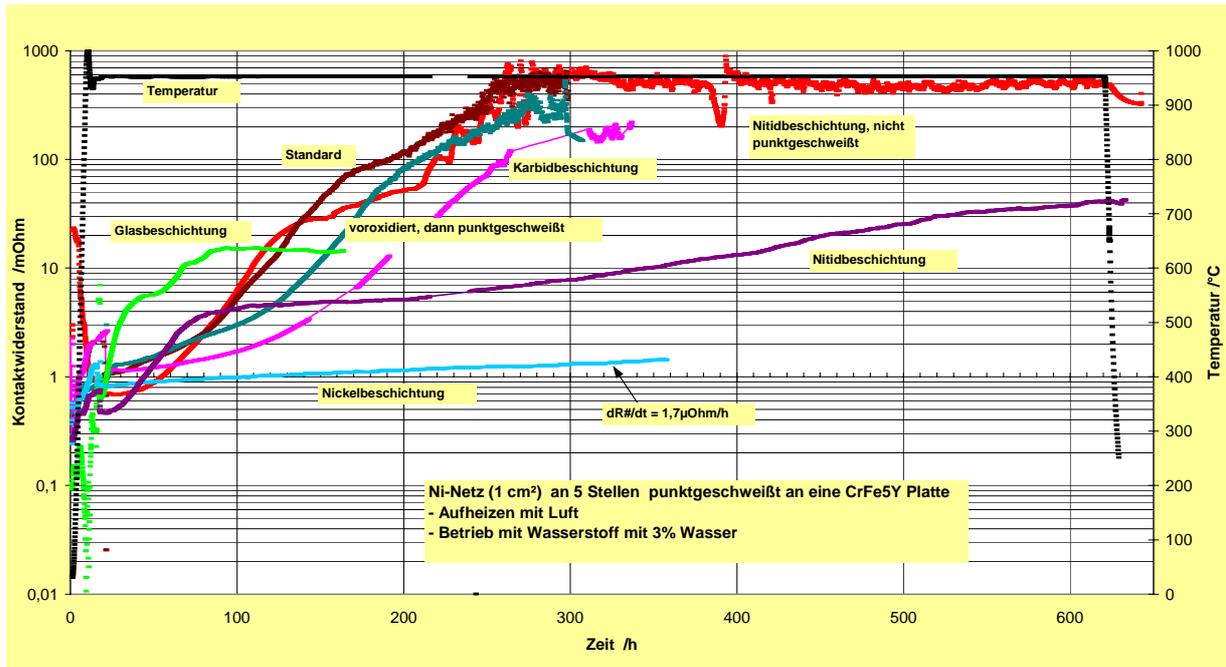


Abb. 4.2.6-2 Verlauf des Kontaktwiderstandes zwischen BIP und Anode bei 950°C mit unterschiedlichen Beschichtungen auf der BIP