

Schlussbericht zu Nr. 8.2 NKBF 98

ZE: DLR e.V.	Förderkennzeichen: 0327779-A
Vorhabensbezeichnung: Entwicklung von serientauglichen, Metallsubstrat getragenen Festelektrolyt- Brennstoffzellen (MS-SOFC) für mobile Leichtbau-Stacks	
Laufzeit des Vorhabens: 01.10.2006 - 30.12.2010	

I. Kurzdarstellung

1. Aufgabenstellung

Ausgehend vom Konzept der metallgestützten Festelektrolyt- Brennstoffzelle (metal supported solid oxide fuel cell, MS-SOFC), welches bis 2006 beim DLR unter Laborbedingungen erfolgreich in einem ersten lauffähigen MS- SOFC-Shortstack (Einebenen- Stack) demonstriert worden war, sollte innerhalb des Projektzeitraums ein MS- SOFC- Mehrebenenstack realisier- und industrialisierbar gemacht werden. Um adäquate Leistungsdichten und die für ein SOFC-Bordaggregat („auxiliary power unit“, APU) relevanten Anforderungen (z.B. Lebensdauer > 7.000 h, Thermo- und Redoxzyklisierbarkeit, Unempfindlichkeit gegenüber Benzin- und Dieselreformaten) zu erreichen, mussten bis zur Serienreife eines MSC-Stacks noch weitere zielorientierte Entwicklungsarbeiten durchgeführt werden.

Unter diesen Randbedingungen ergaben sich für das Projekt folgende übergeordneten Zielsetzungen:

- Leistungsverbesserung der MS- SOFC auf Basis der am DLR etablierten Plasmaspritztechnologie als Herstellungsmethode,
- Etablierung kostengünstiger Serienverfahren für die Herstellung von Einzelzellen,
- Übertragung der optimierten Leistungswerte von Einzelzellen auf den Stackbetrieb,
- Demonstration eines robusten, kompakten und sehr schnell aufheizbaren SOFC- Stacks für mobile Anwendungen.

Konkrete Leistungsziele hierbei waren für Einzelzellen (d. h. plasmagespritzte SOFC auf porösem ITM- Substrat mit einem Durchmesser von 48 mm) Werte deutlich über 500 mW/cm², für Stacks (plasmagespritzte SOFC auf porösem ITM- Substrat in Kassetten integriert und in einzelnen Ebenen verschaltet, Zellfläche pro Ebene 150 x 90 mm², 15-20 Ebenen) Werte über 500 mW/cm² pro Zellebene.

2. Voraussetzungen, unter denen das Vorhaben durchgeführt wurde

Um eine umweltfreundliche Energieerzeugung sicherzustellen, müssen verschiedene Technologien, die die begrenzten Vorräte fossiler Brennstoffe sparsam, d.h. mit höchstmöglichem Wirkungsgrad nutzen, entwickelt werden. Deshalb wurden besonders die Technikooptionen, die zu einer nachhaltigen, nennenswerten Senkung der energiebedingten Umwelt- und Klimabelastungen und damit auch zur Schonung der endlichen Energieressourcen beitragen, gefördert. Dazu zählen regenerative Energien wie Wasser-, Wind- oder Sonnenenergie, aber auch Brennstoffzellen. Sie bieten eine Alternative zu konventionellen Verbrennungsprozessen zur Elektrizitätserzeugung, da sie als Direktwandler von chemischer in elektrische Energie nicht den Wirkungsgradbeschränkungen einer Wärmekraftmaschine (thermischer Kreisprozess) unterliegen und daher theoretische Systemwirkungsgrade von bis zu 70% bei der reinen Stromerzeugung aufweisen bei gleichzeitig sehr geringen Schadstoffemissionen. Damit entspricht die Brennstoffzelle den politischen Zielen, durch Erhöhung ihres Wirkungsgrades und kostengünstiger Fertigung den CO₂-Ausstoß erheblich zu reduzieren und somit eine sichere, wirtschaftlich berechenbare Energieversorgung der Bundesrepublik Deutschland zu gewähren.

In diesem Zusammenhang wurden nicht nur rationellere Energiekonzepte im stationären Kraftwerksbereich verfolgt, sondern auch für mobile Bereiche (siehe das vom BMWi geförderte ZeuS- Projekt). Steigende Kilometerleistungen und die nötige Reduzierung des spezifischen Kraftstoffverbrauchs bei gleichzeitiger Senkung der Emissionen erfordern die Entwicklung zukunftsfähiger Antriebskonzepte bei Kraftfahrzeugen und Flugzeugen. Insbesondere bei PKW der Ober- und Luxusklasse wird durch die zunehmende Anzahl elektrischer Verbraucher, wie beispielsweise X-By-Wire- oder Multimedia-Applikationen, das Verhältnis von elektrischem Energiebedarf zu Antriebsenergiebedarf in Zukunft noch weiter steigen. Eine effizientere Stromerzeugung im Kfz ist also – neben weiterer Verbesserung der Aerodynamik und des Antriebswirkungsgrades sowie konsequentem Leichtbau – ein probates Mittel zur Absenkung des Treibstoffbedarfs im Fahrzeug. Um den steigenden elektrischen Energiebedarf im Fahrzeug zu decken, ist aber nicht nur eine Steigerung der Effizienz der Energiequelle, sondern auch die Steigerung ihrer Leistung notwendig. Konventionelle Lichtmaschinen stoßen bereits heute an ihre Leistungsgrenzen und werden sich daher in der bisherigen Form für zukünftige Anwendungen nicht mehr eignen. Die Umsetzung neuer Konzepte der Stromerzeugung im Pkw ist deshalb dringend erforderlich.

Die planare SOFC-Brennstoffzellentechnologie mit dünnen Elektrolyten und hoher mechanischer Stabilität, wie im hier durchgeführten Projekt verfolgt, war die innovativste Brennstoffzellenkonzeption bezüglich erwarteter hoher flächenspezifischer Leistungsdichten und Wirkungsgrade bei moderaten Betriebstemperaturen. Durch die modulare Leichtbau- (Kassetten-)Bauweise, die von ElringKlinger und BMW im Rahmen des ZeuS-Projekts entwickelt wurde und deren Weiterentwicklung diesem Projekt zugrunde liegt, sind MS-SOFC des DLR Stuttgart aufgrund bereits eingangs genannter spezifischer Vorteile prädestiniert für einen Einsatz im mobilen Bereich. Die Vorteile dieses Konzepts sind weitreichend be-

kannt und werden durch zunehmende weltweite F&E-Aktivitäten (Haldor Topsoe, Ceres Power...) bestätigt. Das Projekt sollte Grundlagen zur Modernisierung der Volkswirtschaft und zur Verbesserung des Technologiestandorts Deutschland legen. Auf Basis des bereits vorhandenen Know-hows und der Patente sollten in dem Projekt gezielt neue Werkstoffsysteme, z.B. mit dem Herstellungsverfahren des thermischen Beschichtens, unter den Randbedingungen eines hohen Automatisierungspotenzials, von Marktfähigkeit und Ressourcenschonung, entwickelt und damit die genannten Projektziele erreicht werden. Darüber hinaus war an die Entwicklungen von „Spin-Offs“ gedacht, die in anderen Technologiefeldern zur Verbesserung der Exportchancen der deutschen Wirtschaft beitragen sollten.

Das Projekt war als Übergangsvorhaben zwischen der institutionellen Forschung und der Markteinführung gedacht. Damit sollte das Know-how der Zentralkomponenten eines Leichtbau- SOFC- Stacks für mobile Anwendungen in deutscher Hand liegen und anschließend national und international zur Markteinführungsphase beitragen.

3. Planung und Ablauf des Vorhabens

Die Entwicklung der MS- SOFC war in 4 Bereiche unterteilt:

- a) Verbesserung der Leistungsdichte der Zellen durch Verbesserung des bestehenden Herstellungsprozesses,
- b) Untersuchung alternativer Zellherstellungstechnologien,
- c) Änderung der verwendeten Werkstoffen der Zellen hin zu neuen Hochleistungswerkstoffen für Elektrolyt und Kathode,
- d) Verbesserung des bestehenden Metallsubstrates.

Dabei verlangte der Einsatz von MS- SOFC als APU die Erfüllung besonderer Randbedingungen: Startzeiten in der Größenordnung von 10 Minuten sowie eine Lebensdauer der Stacks über eine hohe Anzahl an Temperaturzyklen hinweg. Auch durfte die Alterung eines Systems im mobilen Einsatz bei einer erwarteten Lebensdauer von einigen 1.000 Stunden nicht mehr als einige Prozent betragen. Um dies zu gewährleisten, mussten Tests an „repeating units“, Kurzstapeln und Stapeln, durchgeführt werden. Spezielles Interesse galt dabei der Fügung und der Kontaktierung.

Darüber hinaus sollte eine Automatisierung und Qualifizierung der Prozessschritte für die industrielle Fertigung erstellt werden, was jedoch überwiegend von den industriellen Projektpartnern durchzuführen war. Hierzu zählen die Erstellung einer Ökobilanz für die Herstellung und die Rezyklierung der MS-SOFC sowie eine Analyse der erreichbaren Kosten pro kW und der Leistung pro Volumen. Weiterhin sollten diverse Konzepte entwickelt werden für

- die Anlagentechnik hochautomatisierter Systeme
- den sicherheitstechnischen Umgang beim Einsatz von nanostrukturierten und gesundheitsgefährdenden Spritzpulvern,
- die Produktions- und Qualitätsprüfung der MS- SOFC- Herstellung unter Berücksichtigung der Aspekte der Serienfertigung, sowie

- die Entwicklung einer Anlagentechnik für die Stackassemblierung mit MS-SOFC- Zellen.

All dies spiegelte sich in folgenden Arbeitspaketen wider:

AP 110 - Erhöhung der Leistungsdichte

AP 120 - Erprobung unterschiedlicher Zellauftragungstechnologien

AP 130 - Weiterentwicklung der Werkstoffsysteme

AP 140 - Weiterentwicklung Substrat und Folienhalbzeug

AP 210 - Neue Technologien zur Interkonnektorherstellung

AP 220 - Integriertes Design

AP 230 - Dichten, Fügen und Stack-Assemblierungstechnologien

AP 240 - MS- SOFC- spezifische Kontaktierung und Erprobung

AP 250 - Bau von Testkörpern und Demonstratoren

AP 260 - Versuch und Charakterisierung

AP 270 - Erstellung von Lasten-/Pflichtenheften für ein MS- SOFC- Stack-konzept bei verschiedenen Anwendungsfällen

AP 310 - Kosten/Leistungsanalyse von MS- SOFC- Zelle und Stack

AP 320 - Automatisierung der MS- SOFC- Zellherstellung im Plansee/Sulzer Metco Leistungsverbund

AP 330 - Automatisierung der MS- SOFC- Stackassemblierung

(Hierin sind die Arbeitspakete mit DLR- Beteiligung fett gekennzeichnet, wobei dies in den Punkten 270, 310 und 320 in Form einer Zuarbeit für die Industriepartner bestand, die bei Bedarf von diesen abgerufen werden konnte.)

4. Wissenschaftlicher und technischer Ausgangszustand

Brennstoffzellen stellen einen wesentlichen Forschungs- und Entwicklungsschwerpunkt im Bereich der rationellen Energienutzung dar. Sie wurden sowohl für den mobilen Einsatz in Fahrzeugen als auch für die stationäre Stromerzeugung und zur portablen Geräteversorgung entwickelt. Unter den verschiedenen Brennstoffzellen-Typen nahm und nimmt die oxidkeramische Festelektrolyt-Brennstoffzelle eine Sonderstellung ein. Sie weist unter allen Brennstoffzellen das höchste Wirkungsgradpotenzial für die direkte Verstromung von Kohlenwasserstoffen, wie z.B. Erdgas, Benzin- und Kerosinreformat, auf und verspricht dabei einen wichtigen Beitrag für eine umweltfreundlichere und gleichzeitig Ressourcenschonende Energiebereitstellung. Darüber hinaus bietet sich aufgrund der hohen Betriebstemperaturen der SOFC (üblicherweise 800 bis 900 °C) die Möglichkeit zur Kopplung von Prozessen (Kraft- Wärme- Kälte- Kopplung, Nachschaltung von Gas- und Dampfturbinen usw.). Sie ist damit insbesondere für Anwendungen in der stationären Kraftwerks- bzw. Heizungstechnik prädestiniert.

Die zeitliche Entwicklung verschiedener planarer Konzepte für die SOFC ist in **Abbildung 1** schematisch dargestellt. Bei der planen SOFC der 1. Generation war der Elektrolyt, meist bestehend aus Yttriumoxid- stabilisiertem Zirkoniumoxid (YSZ), die tragende Komponente, auf die beidseitig poröse Elektroden aufgebracht wurden. Dabei besteht die Anode aus einem Cermet aus metallischem

und oxidischem Material (häufig Ni und YSZ), die Kathode aus Oxiden mit Perovskitstruktur, wie beispielsweise Lanthan-Strontium-Manganit (LSM) oder Lanthan-Strontium-Cobaltit-Ferrit (LSCF).

Bei SOFC dieser ersten Generation diente ein ca. 150-200 µm dicker Elektrolyt als Tragestruktur. Diese relativ große Dicke war die wesentliche Ursache der elektrischen Verluste in der Zelle. Für einen akzeptabel niedrigen Widerstand und eine brauchbare Leistungsdichte musste die Arbeitstemperatur bei mindestens 900 °C liegen. Die aus Materialgründen erwünschte Erniedrigung der Betriebstemperatur bei möglichst hoher Leistungsdichte war der wesentliche Grund für die Entwicklung von SOFC der 2. Generation, bei denen eine Elektrode oder ein Substrat die Tragefunktion übernahm. Dadurch konnte vor allem die Dicke des Elektrolyts reduziert werden, was in geringeren inneren Verlusten und damit einer möglichen Absenkung der Betriebstemperatur und einer erhöhten thermomechanischen Stabilität der Zelle resultierte.

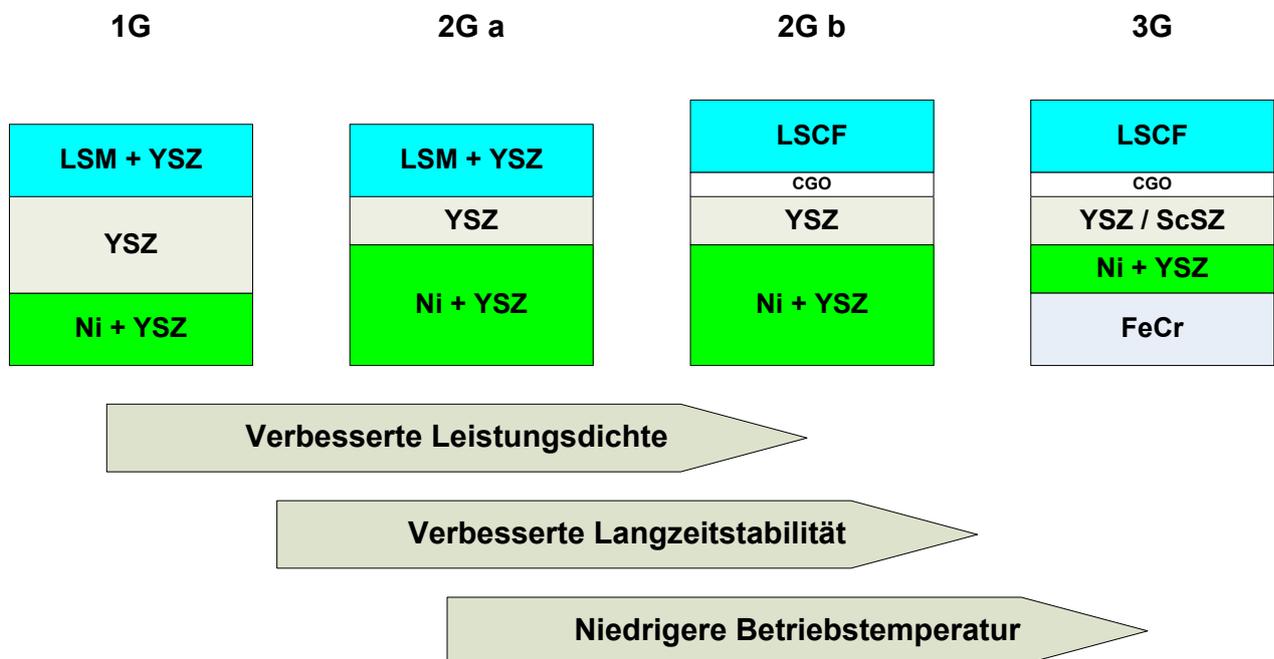


Abbildung 1: SOFC- Entwicklungsschritte von der ersten (1G) bis zur dritten Generation (3G).

Die Entwicklungslinie zu Zellen der 3. Generation basierte auf der Verwendung von porösen metallischen Substraten, wobei hauptsächlich ferritische Legierungen in Form von hochporösen Filzen, Vliesen, Geweben oder Gestricken Einsatz fanden. Durch die hohe Wärmeleitfähigkeit des metallischen Werkstoffs gegenüber keramischen Tragestrukturen ergeben sich hier Vorteile bei der Temperaturwechselbeständigkeit sowie der Homogenität und mechanischen Stabilität insbesondere bei zyklischer Betriebsweise, was bei den angesprochenen mobilen Anwendungen der APU- Systeme eine wichtige Rolle spielt. Außerdem erlaubt dieses Konzept den Einsatz konventioneller Umform- und Füge-techniken (z. B. Schweißen), was zusammen mit den geringeren Materialkosten deutlich niedrigere Herstellungskosten für Zellen und Stacks ergibt. Auf die me-

tallische Tragestruktur werden die Funktionsschichten der Zelle mit sintertechnischen Verfahren oder mit Plasmaspritzverfahren aufgebracht. Wesentliche Entwicklungen zu diesem Konzept unter Einsatz von Sintertechniken fanden bei der Fa. Ceres Power in England [1,2], bei Haldor Topsoe in Dänemark [3], bei H. C. Starck/InDec in Deutschland bzw. Niederlande [4] sowie in den USA statt, z. B. beim Lawrence Berkeley National Lab [5] und dem Los Alamos National Lab [6].

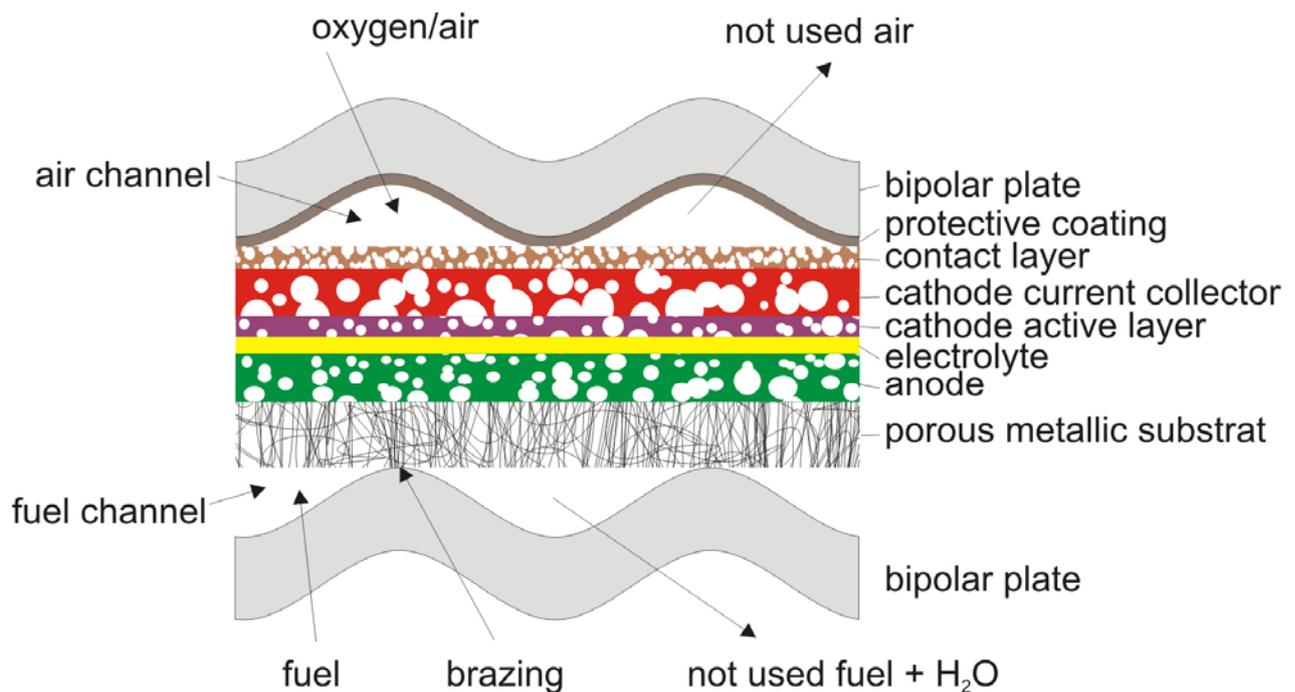
Das Plasmaspritzkonzept zur Zellenherstellung wurde seit vielen Jahren hauptsächlich beim DLR in Stuttgart angewandt. Bei diesem Spritzkonzept werden die Zellen von Beginn an auf metallische Substrate aufgebaut, da diese neben den anderen genannten Vorteilen die für das Plasmaspritzen benötigte mechanische Stabilität am besten gewährleisten.

Im Gegensatz zu einer Polymerelektrolytmembran- Brennstoffzelle (PEMFC) besitzt die SOFC auf Grund ihres hohen elektrischen Wirkungsgrades, ihrer reduzierten Anforderungen an die Reinheit des Brenngases sowie der wesentlich einfacheren, kompakteren, leichteren und preisgünstigeren Systemtechnik deutliche Vorteile für mobile Anwendungen. Darüber hinaus ist dieser elektrochemische Energiewandler im Gegensatz zu einer Batterie in der Kapazität unbeschränkt, solange Energie aus einem Kraftstofftank bezogen werden kann. Die SOFC lässt sich in baugleicher Form prinzipiell sowohl mit Reformat aus Benzin, Diesel und Erdgas, als auch direkt mit Wasserstoff betreiben. Dies ist in den nächsten Jahrzehnten ein beträchtlicher wirtschaftlicher Vorteil.

Für mobile APU- Anwendungen mit erheblichen mechanischen Belastungen erschien eine MS- SOFC prädestiniert. Dies bedeutete allerdings, dass sie direkt mit Konzepten wie den Elektrolytgetragenen (ESC) und den Anodensubstratgetragenen Zellen (ASC) konkurrieren musste. Vorteile insbesondere des von DLR und Plansee verfolgten plasmagespritzten MS- SOFC- Konzepts, verglichen mit den Wettbewerbern, wurden in folgenden Punkten gesehen:

- Eine geringere thermische Belastung der eingesetzten Materialien durch Wegfall von Sinterschritten, die i.d.R. bei weit über 1000 °C durchgeführt werden müssen.
- Dadurch auch eine potenziell hohe Reduktionsmöglichkeit der Herstellungskosten durch Einsatz alternativer Herstellungsmethoden, z. B. durch thermisches Spritzen.
- Eine besonders für mobile Anwendungen unabdingbare höhere mechanische Stabilität (z.B. hohe Vibrationsfestigkeit durch die metallische Zellunterstützung),
- geringere ohmsche Zellverluste gegenüber dem ESC- Konzept durch Realisierung des am DLR angewandten plasmagespritzten Dünnschichtkonzepts,
- eine höhere Thermo- und Redoxzyklenfestigkeit sowie
- technisch bessere und kostengünstigere Möglichkeiten der Stackintegration und Stackabdichtung, da die Randabdichtung (Trennung der beiden Gasräume) zum Interkonnektormaterial durch Laserschweißen ausgeführt werden kann.

Eine MS- SOFC sollte daher durch ihren spezifischen Aufbau das Potenzial haben, die Leistungsdichten von Elektrolytgestützten Zellen (ESC) mehr als zu verdoppeln und damit auch signifikant zu kompakteren Bauweisen und niedrigeren Stackkosten durch weniger „Wiederholelemente“ beizutragen. Außerdem sollte eine MS- SOFC durch ihre Bauweise besser die thermischen Spannungen bei speziell in mobilen Anwendungen häufig auftretenden Ein- und Ausschaltzyklen ausgleichen können und für den Betriebsdauerzielbereich einer APU von einigen tausend Stunden sehr gut geeignet sein [7].



not to scale

Abbildung 2: DLR- Plasmaspritzkonzept für plane SOFC

Plasmaspritzen mit Gleichstromplasmabrennern ist ein technisch weit verbreitetes Verfahren, beispielsweise für die Herstellung von Beschichtungen auf Bauteilen zum Verschleißschutz, zur Wärmedämmung oder zur Erzielung von Oberflächen mit bestimmten katalytischen, elektrochemischen oder bioaktiven Funktionen. Seit 1993 wird dieses Potenzial auch für Forschungs- und Entwicklungsarbeiten zur oxidkeramischen Festelektrolyt-Brennstoffzelle genutzt. Das Deutsche Zentrum für Luft- und Raumfahrt (DLR) konnte zu Beginn des Projekts auf über 25 Jahre Erfahrung im Bereich des Plasmaspritzens für die Oberflächen- und Schichttechnik zurückgreifen. Dadurch war eine kontinuierliche Verfahrensweiterentwicklung, angepasst an die jeweiligen Einsatzzwecke, möglich. Hieraus abgeleitet entwickelte das DLR ein eigenes Konzept, bei dem alle Funktionsschichten des Elektroden- Elektrolyt- Verbunds („membrane- electrode- assembly“, MEA) mit Plasmaspritztechniken auf ein poröses, metallisches Substrat aufgetragen werden. Vorarbeiten hierzu waren bereits bei der Fa. Medicoat in der Schweiz geleistet worden [8]. Auch andere Forschungseinrichtungen unternahmen in der Folgezeit Entwicklungsarbeiten auf der Basis dieses Kon-

zepts, so die Universität Limoges [9] und CEA [10] in Frankreich, oder die Universität in Idaho Falls in den USA [11] und in Sherbrooke in Kanada [12]. Auch das Forschungszentrum Jülich beschäftigte sich im Rahmen von Forschungsprojekten mit dem spritztechnischen Aufbau von SOFC- Zellen [13].

Abbildung 2 zeigt das DLR-Spritzkonzept, bei dem auf einer porösen metallischen Trägerplatte, die gleichzeitig als Brenngasverteilerplatte dient, nacheinander Anode, Elektrolyt und eine kathodische Doppelschicht mit plasmaspritztechnischen Methoden aufzutragen wird [14, 15]. Die poröse Platte selbst wird vorher in die entsprechend geformte und mit Gaszuführungskanälen versehene Bipolarplatte eingesenkt und dort befestigt. Der Übergang von einem keramischen zu einem metallischen Träger vermindert beträchtlich die Gefahr eines Bruches und erlaubt daher eine Vergrößerung der Zellen, was zur Vereinfachung der Stackrealisierung führt. Voraussetzung für den Übergang zu einem derartigen Aufbau mit poröser metallischer Trägerplatte ist allerdings die Verfügbarkeit eines langzeitstabilen, korrosionsbeständigen Materials mit einer dem Zellenaufbau sowie der Bipolarplatte entsprechenden Wärmedehnung.

Im Vorhaben ZeuS („Zellen und Stacks“), das vom BMWi in mehreren Stufen im Zeitraum von 2000 bis 2010 gefördert wurde, nahm das DLR zusammen mit dem FZ Jülich und dem FhG- IKTS Dresden an einem Technologievergleich von Zellen und Stacks unterschiedlicher Herstellung teil. Dabei wurde von der Fa. ElringKlinger unter Verwendung der von DLR und FZJ verfolgten Entwicklungen im Hinblick auf den Wärmehaushalt und die Produktionskosten ein neuartiges Stackkonzept auf der Grundlage dünner geprägter Bleche, die zu einer Kassette verschweißt wurden, entwickelt. Im Stackdesign des DLR- Konzepts war vorgesehen, das metallische Substrat mittels Löt- und Schweißtechniken in die Kassette zu integrieren, um anschließend die Funktionsschichten der MEA-Einheit mit Plasmabeschichtungstechniken auf die vorgefertigte Kassette/Substrateinheit aufzubringen. Trotz vielfältiger Versuche, u. a. mit Kondensatorentladungsschweißen, gelang es jedoch nicht, einen festen Kassetten/Substratverbund herzustellen, der für die nachfolgende einwandfreie Deposition der Plasmaspritzschichten geeignet war. Um dieses Problem zu umgehen, wurde als Alternativlösung der Weg beschritten, die plasmagespritzte Zelle auf dem metallischen Substrat zunächst als separate Einheit herzustellen, die danach ähnlich wie im Kassettenkonzept des FZ Jülich in die Kassette eingelötet und am Rand verschweißt wird. Die beim Entwicklungspartner ElringKlinger durchgeführten Versuche zeigten, dass mit dieser Vorgehensweise eine erfolgreiche Integration der Zelle in die Kassette möglich ist. Des Weiteren wurde beim DLR durch elektrochemische Messungen die Funktionsfähigkeit von Einzelkassetten nachgewiesen.

Das für den Zellaufbau benötigte poröse metallische Substrat spielt sowohl für die zu erreichenden elektrochemischen Leistungswerte, als auch für das Langzeitverhalten der Zelle eine entscheidende Rolle. Bei der Zellenentwicklung erwiesen sich Nickelvliesstrukturen mit einer Porosität von mehr als 80% als ideal geeignet, insbesondere aufgrund ihrer hohen Korrosionsstabilität beim Zellbetrieb. Mit auf diesem Substrattyp plasmaspritzten Zellen mit einer aktiven Fläche von etwa 15 cm² wurden Leistungsdichtewerte erhalten, die denen sinter-

technisch hergestellter Zellen entsprachen. Der thermische Ausdehnungskoeffizient von Nickel mit etwa $16\text{-}17 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ ist allerdings nicht ausreichend an den der keramischen Funktionsschichten ($11\text{-}12 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$) angepasst. Dies machte sich bei der Hochskalierung der Zellen auf Zellflächen von größer 50 cm^2 drastisch durch Rissbildung in den keramischen Schichten bemerkbar, da aufgrund der großen Unterschiede im Ausdehnungsverhalten der Materialien die auftretenden thermischen Spannungen nicht mehr durch die in gewissen Grenzen flexible Struktur des Nickelvliessubstrats ausgeglichen werden konnten.

Daher war es notwendig, eine Substratentwicklung auf Basis ferritischer Stähle mit hohem Cr- und niedrigem Mn- Anteil, die eine wesentlich bessere Anpassung ihres thermischen Ausdehnungsverhaltens an die keramischen Funktionsschichten aufweisen, durchzuführen. Aus den aussichtsreichsten Materialien wurden poröse Substrate mit unterschiedlichen Strukturen hergestellt und als Trägersubstrat für plasmagespritzte SOFC- Zellen eingesetzt. Es handelte sich dabei um Vliesstrukturen aus FeCrAlY, metallische Gestricke aus CroFer22APU und sintermetallurgisch hergestellte poröse Platten [16, 17]. Eine wesentliche Voraussetzung für die Korrosionsstabilität dieser Substratstrukturen ist die Ausbildung einer festhaftenden, leitfähigen Oxidschicht aus Chromoxid bzw. Cr-Mn- Spinell. Zur ausreichenden Bildung ist eine genügend große Menge der oxidbildenden Elemente aus den Strukturkomponenten Draht oder Einzelpartikel notwendig, woraufhin die Substratstrukturen optimiert werden mussten. Als bevorzugte Variante für das DLR- Spritzkonzept hatte sich ein pulvermetallurgisch hergestelltes, porös gesintertes Substrat aus einer ferritischen ODS- Legierung Fe-26Cr-(Mo, Ti, Y_2O_3), sog. ITM Legierung, von Plansee herausgestellt, die es nun hinsichtlich ihres Korrosionsverhaltens, Beschichtbarkeit und Prozessfähigkeit im industriellen Maßstab zu optimieren galt.

Die elektrochemische Charakterisierung plasmagespritzter Rundzellen [18-23] (NiO/YSZ- Anode, YSZ- Elektrolyt, LSM- Kathode) mit einer Fläche von $12,5 \text{ cm}^2$, die mit simuliertem Benzinreformat aus H_2 und N_2 (je $40 \text{ Sml}/(\text{min} \cdot \text{cm}^2)$) und Luft ($160 \text{ Sml}/(\text{min} \cdot \text{cm}^2)$) betrieben wurden, erbrachten bei $800 \text{ }^\circ\text{C}$ und einer Spannung von $0,7 \text{ V}$ eine Leistungsdichte von etwa $300 \text{ mW}/\text{cm}^2$. Mit Kassetten, die $10 \times 10 \text{ cm}^2$ große Substrate aus CroFer22APU enthielten, konnte mit einem Stack aus 4 Zellen bei $800 \text{ }^\circ\text{C}$ und einer Stackspannung von $2,8 \text{ V}$ bei Betrieb mit H_2/N_2 (je $12,5 \text{ Sml}/(\text{min} \cdot \text{cm}^2)$) und Luft ($80 \text{ Sml}/(\text{min} \cdot \text{cm}^2)$) eine Leistung von 78 W erhalten werden, was einer mittleren Leistungsdichte pro Zelle von $175 \text{ mW}/\text{cm}^2$ entsprach. Die maximale Leistung lag bei 110 W bzw. $249 \text{ mW}/\text{cm}^2$. Bei Betrieb mit H_2 und Luft zeigte der gleiche Stack bei $2,8 \text{ V}$ Stackspannung eine Leistung von 92 W bzw. $207 \text{ mW}/\text{cm}^2$ und eine maximale Leistung von 121 W bzw. $272 \text{ mW}/\text{cm}^2$.

5. Literatur zum Entwicklungsstand

- [1] P. Attryde, A. Baker, S. Baron, A. Blake, N. P. Brandon, D. Corcoran, D. Cumming, A. Duckett, K. El-Koury, D. Haigh, M. Harrington, C. Kidd, R. Leah, G. Lewis, C. Matthews, N. Maynard, T. McColm, A. Selcuk, M.

- Schmidt, R. Trezona, L. Verdugo, *Electrochemical Proceedings Volume 2005-07, Vol. 1, S. 113 – 122 (2005)*
- [2] A. Baker, P. Bance, N. P. Brandon, B. Girvan, *Proceedings 2005 Fuel Cell Seminar, Palm Springs, USA, S. 49 – 52 (2005)*
- [3] N. Christiansen, J. B. Hansen, S. Kristensen, H. Holm- Larsen, S. Linderoth, P. V. Hendriksen, P. H. Larsen, M. Mogensen, *Proceedings 2005 Fuel Cell Seminar, Palm Springs, USA, S. 65-68 (2005)*
- [4] B. Rietveld, Private Information
- [5] J. Nicholas, Private Information
- [6] Private communication
- [7] P. Lamp, J. Tachtler, O. Finkenwirth, S. Mukerjee, S. Shaffer, *Fuel Cells, 3(3), 1-7 (2003)*
- [8] H. R. Gruner, H. Tannenberger, *Proceedings 1st European SOFC Forum, Luzern, Schweiz, S. 611 – 616 (1994)*
- [9] K. Wittmann-Ténèze, L. Bianchi, *Proceedings 6th European SOFC Forum, Luzern, Schweiz, S. 247 – 253 (2004)*
- [10] A. Sauvet, A. Henry, C. Barthet, *Electrochemical Proceedings Volume 2005-07, Vol. 1, S. 495 – 502 (2005)*
- [11] W. E. Windes, P. A. Lessing, L. D. Zuck, *Proceedings 2002 Fuel Cells Seminar, Palm Springs, USA, S. 471 – 474 (2002)*
- [12] D. Bouchard, L. Sun, F. Gitzhofer, G. Brissard, *Electrochemical Society Proceedings Volume 2005-07, Vol. 2, S. 1684 – 1694 (2005)*
- [13] R. Vaßen, D. Hathiramani, R. J. Damani, D. Stöver, *Electrochemical Society Proceedings Volume 2005-07, Vol. 2, S. 1016 – 1024 (2005)*
- [14] G. Schiller, R. Henne, M. Lang, R. Ruckdäschel, S. Schaper, *Fuel Cells Bulletin, Nr. 21, S. 7 – 12 (2000)*
- [15] G. Schiller, R. Henne, M. Lang, M. Müller, *Fuel Cells, 4, No. 1-2 (2004)*
- [16] T. Franco, R. Henne, M. Lang, P. Metzger, G. Schiller, P. Szabo, S. Ziehm, *Electrochemical Society Proceedings Volume 2003-07, S. 923 – 932 (2003)*
- [17] T. Franco, Z. Ilhan, M. Lang, G. Schiller, P. Szabo, *Electrochemical Society Proceedings Volume 2005-07, Vol. 1, S. 344 – 352 (2005)*
- [18] M. Lang, T. Franco, M. Johnson, G. Schiller, P. Szabo, *Tagungsband 6th European SOFC Forum, Luzern, Schweiz, S. 877-886 , (2004)*
- [19] M. Lang, A. Dresel, T. Franco, Z. Ilhan, A. Nestle, G. Schiller, P. Szabo, *Tagungsband 29th Int. Conference on Advanced Ceramics and Composites, Cocoa Beach, USA, auf CD-ROM (2005)*
- [20] G. Schiller, T. Franco, M. Lang, P. Metzger, A. Störmer, *Tagungsband Int. Symposium on Solid Oxide Fuel Cells (SOFC-IX), Quebec City, Kanada, 66-75 (2005)*

- [21] G. Schiller, T. Franco, Z. Ilhan, M. Lang, R. Ruckdäschel, P. Szabo, Tagungsband 2005 Fuel Cell Seminar, Palm Springs, USA, auf CD-ROM (2005)
- [22] M. Lang, P. Szabo, Z. Ilhan, S. Cinque, T. Franco, G. Schiller, A. Syed, Tagungsband 1st European Fuel Cell Conference, Rom, Italien, auf CD-ROM (2005)
- [23] M. Lang, C. Auer, A. Eismann, T. Franco, C. Lachenmann, G. Schiller, P. Szabo, Tagungsband 7th European SOFC Forum, Luzern, Schweiz, auf CD-ROM (2006)
- [24] M. Gindrat, M. Höhle, A. Refke, XIII. Workshop Plasmatechnik Ilmenau (2006)

6. Zusammenarbeit mit anderen Stellen

Die Realisierung der Zielvorgaben bedurfte erheblicher Anstrengungen und Fortschritte, insbesondere bei den Techniken zur wirtschaftlichen Herstellung von MS- SOFC, bei der Werkstoffentwicklung für verbesserte Substrat-, Elektroden- und Elektrolytmaterialien sowie bei der Fügung und Kontaktierung in einem angepassten Leichtbau- SOFC- Stackkonzept, welches auf dünnen, geprägten Kassetteneinheiten der Fa. ElringKlinger basierte. Durch die Einbindung von ElringKlinger konnte auf das jeweils neueste Kassettendesign zurückgegriffen und Synergieeffekte genutzt werden. Zudem war durch die Partnerschaft mit ElringKlinger die Entwicklung von aus Systemsicht exakt definierten und markttechnisch geforderten Zielparametern sowie von marktkonformen Kosten sichergestellt.

Durch die weitere Partnerschaft mit den Firmen Plansee und Sulzer Metco konnte die Adaptierung und Industrialisierung einer MS- SOFC- Zelle gewährleistet werden. Die Teilnahme der Plansee GmbH stellte den Zugriff auf neueste pulvermetallurgische Halbzeug- und Fertigteiltechnologien für Interkonnektoren und poröses Trägersubstrat sicher.

Sulzer Metco verfügte über langjährige Erfahrung in der Entwicklung und Optimierung von verschiedenartigen thermischen Spitzprozessen zur Applikation von Funktionsschichten durch gemeinsame Projekte sowohl innerhalb von BMBF- Förderprogrammen für tubulare SOFC (Siemens) als auch direkt mit Industriepartnern im Bereich plane SOFC (BMW, HEXIS, Plansee). Dabei stand im Wesentlichen die Konzeptentwicklung von Produktionsanlagen für die industrielle Umsetzung von Beschichtungslösungen und die Durchführung von Beschichtungsdienstleistungen im Vordergrund. Diese Aufgabe zur Schichtentwicklung und Umsetzung von Beschichtungslösungen für die industrielle Großserienfertigung von SOFC- Komponenten unterlag Sulzer Metco als kompetentem Partner in diesem Konsortium [24]. Insbesondere garantierte das Einbeziehen von Sulzer Metco, dass die neuesten Entwicklungen für die Beschichtung der Komponenten Berücksichtigung fanden.

II. Eingehende Darstellung

1. Erzielte Ergebnisse im Vergleich zu den vorgegebenen Zielen

AP 110 - Erhöhung der Leistungsdichte

Um eine deutliche Leistungssteigerung erreichen zu können, mussten in diesem Arbeitspaket sowohl der Aufbau, wie die Zusammensetzung von Elektroden- und Elektrolytschicht modifiziert und weiterentwickelt werden.

Tabelle 1: Zusammenfassung der Funktionsschichten einer MS- SOFC

Funktionsschicht	Zusammensetzung	Dicke (µm)	Art der Herstellung
Substrat	Fe-26Cr- Mn, Mo, Ti, Y ₂ O ₃	950-1050	PM
DBL	La _{0.6} Sr _{0.2} Ca _{0.2} CrO ₃	30-50	APS
Anode	NiO- YSZ (Volumenverhältnis 1:1)	40-60	APS
Elektrolyt	8mol% YSZ	30-35	VPS
Kathode	La _{0.6} Sr _{0.4} MnO ₃ La _{0.6} Sr _{0.4} Co _{0.2} Fe _{0.8} O ₃	25-30	APS

Tabelle 2: Angewandte Spritzparameter für verschiedene MS- SOFC- Funktionsschichten

		P (kPa)	Anodenart	Z (mm)	h (MJ/kg)
DBL	APS	100	F4V	90	11.2
Anode	APS	100	F4-V21	82	14.5
Elektrolyt	VPS	8	F4-M3	280	15.9
Kathode	APS	100	F4-V21	85	9.8

Als Zellmaterialien standen 1 mm dicke ferritische Stahlsubstrate zur Verfügung, welche vom Projektpartner Plansee (Reutte, Österreich) gestellt wurden. Diese dienten sowohl zur Stützung der Brennstoffzellen- Funktionsschichten als auch anodenseitig als Gasverteiler und Stromsammler. Die Funktionsschichten bestanden neben einer ca. 40 µm dicken Ni/YSZ- Wasserstoffanode, einem ca. 30 µm dicken Elektrolyten und einer ca. 30 µm dicken Sauerstoffkathode aus LSM oder LSCF auch aus einer einige Mikrometer dicken Diffusionssperrschicht (DBL), welche am DLR entwickelt wurde. Diese war aus einem Perovskitmaterial aufgebaut und diente zur Vermeidung der wechselseitigen Diffusion von Chrom, Eisen und Nickel zwischen Substrat und Wasserstoffanode.

Bei der Herstellung der porösen Elektroden kam das atmosphärische Plasmaspritzen (APS), bei der Herstellung der dichten Elektrolyten das Plasmaspritzen unter reduzierter Atmosphäre (VPS) zum Einsatz. Die wichtigsten Daten dazu sind in **Tabelle 1** und

Tabelle 2 eingetragen.

Abbildung 3 zeigt sowohl den schematischen Aufbau als auch die Ansicht der hier verwendeten MS- SOFC, **Abbildung 4** typische REM- Aufnahmen der eingesetzten Pulver und der damit erzeugten Schichten.

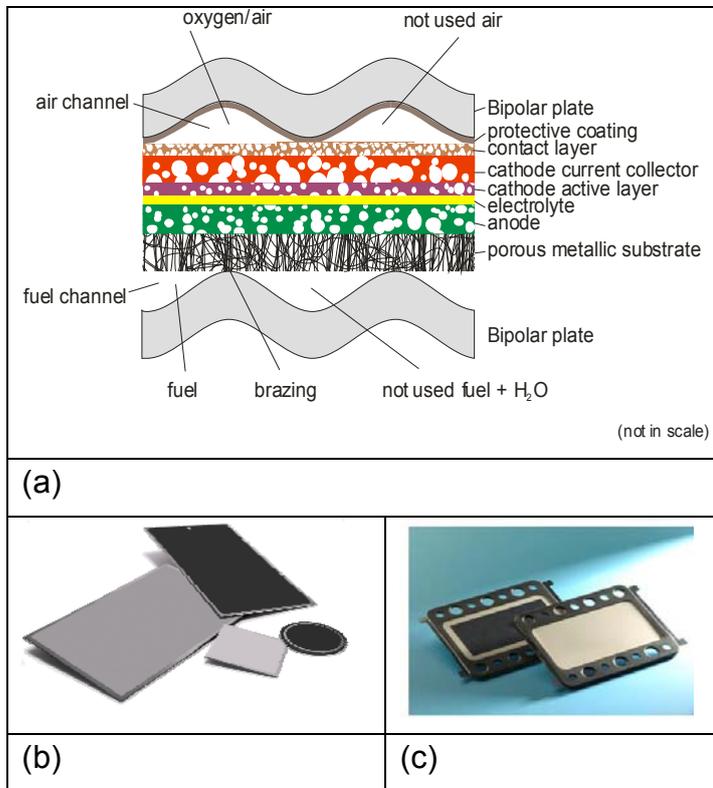


Abbildung 3: Schematische (a) und fotografische (b) Darstellung einer mit Plasma gespritzten MS- SOFC (Rund- und Vollzellen). (c) zeigt letztere integriert in metallische Bipolarplatten.

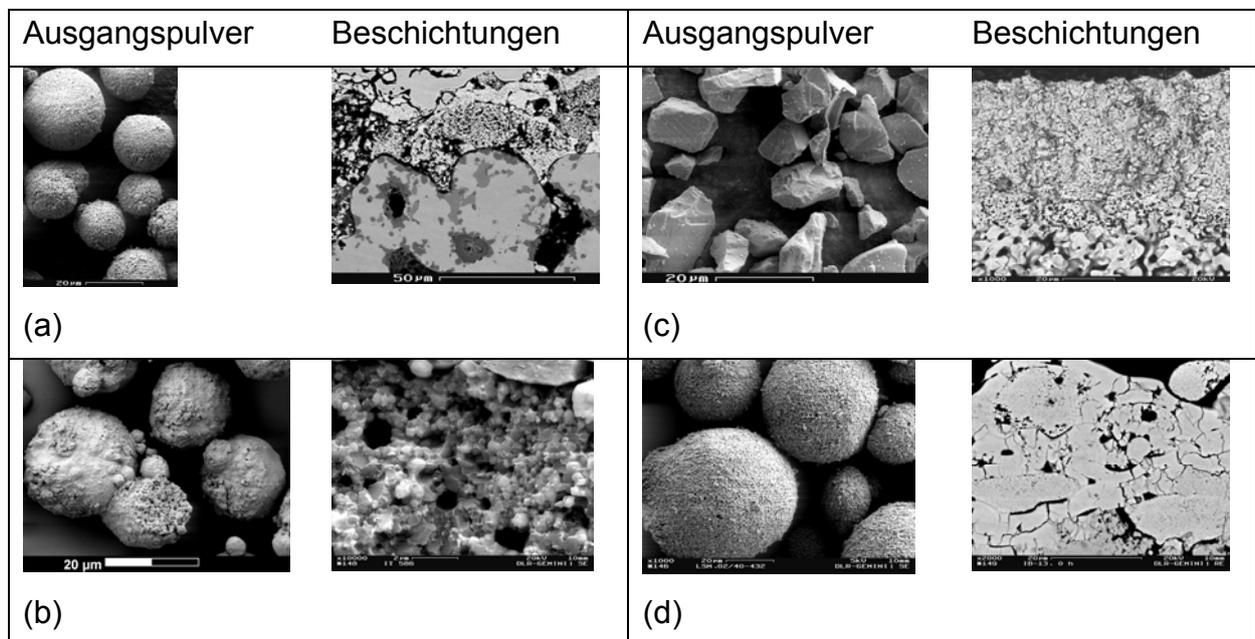


Abbildung 4: Rasterelektronische Aufnahmen des Ausgangspulvers und der Beschichtungen: (a) Diffusionssperrschicht, (b) Anode, (c) Elektrolyt, (d) Kathode

Elektrolytentwicklung

Durch Anwendung einer D- optimierten Versuchsplanung („design of experiments“, DoE) wurde der Einfluss diverser 8YSZ- Ausgangspulver und verschiedener Beschichtungsparameter auf die Beschichtungsrate, die Gasdichte und das elektrochemische Verhalten der VPS- Elektrolyten untersucht. Ein Zusammenhang zwischen Geschwindigkeit und Temperatur der Spritzpartikel im Flug, beide mit einem on- line Plasma- und Partikelmesssystem (Accuraspray) erfasst, und den Plasma- und Schichteigenschaften konnte ermittelt werden. Dabei zeigte sich, dass die Pulverpartikelgeschwindigkeit einen viermal höheren Einfluss auf die offene Porosität der erzeugten Schichten hat als die Oberflächentemperatur der Teilchen. Dies konnte durch Leckratenmessungen untermauert werden, was in **Abbildung 5** dargestellt ist. Daraus leitet sich ab, dass Spritzparameter, welche die Partikelgeschwindigkeit erhöhen und gleichzeitig die Oberflächentemperatur unbeeinflusst lassen, vorzuziehen sind.

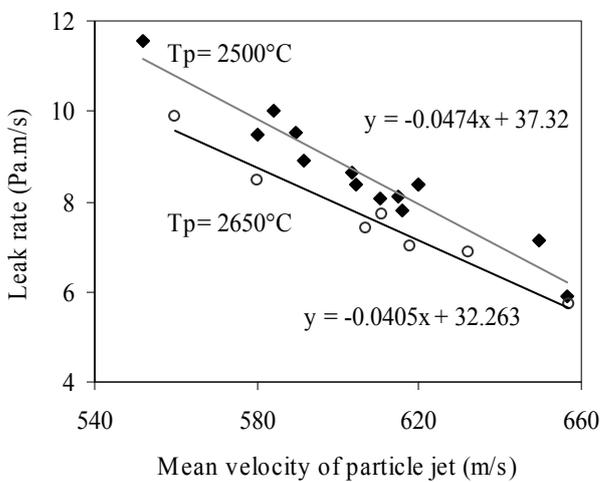


Abbildung 5:

Leckdichtemessungen an 8YSZ- Schichten als Funktion der mittleren Geschwindigkeit und der Temperatur eines Pulverpartikelstrahls.

Tabelle 3: Dicke und Leckrate verschiedener Generationen von plasmagespritzten 8YSZ- Schichten.

	Schichtgenerationen			
	1	2	3	4
Dicke (μm)	65\pm8	50\pm6	40\pm4	35\pm4
Leckrate (Pa·m/s)	15.2\pm2.3	5.9\pm0.9	5.6\pm0.7	1.7\pm0.2

Basierend auf diesen Erkenntnissen konnte die Dicke und die Leckrate von YSZ- Schichten schrittweise von 65 μm auf 35 μm , bzw. von 15.2 Pa·m/s auf 1 Pa·m/s gesenkt werden (**Tabelle 3**). Daraus ergaben sich dann niedrigere Ohmsche Widerstände und höhere offene Zellspannungen (OCV) für die Zellen. Die Ionenleitfähigkeit der plasmagespritzten Schichten war jedoch nach wie vor dreimal niedriger als die von gesinterten (**Tabelle 4**). Als Ursache dafür wurden die Grenzflächen der „Splats“ ausgemacht, welche im Elektrolyten als Ionendifusionswiderstand wirken.

Tabelle 4: Leitfähigkeit plasmagespritzter Funktionsschichten (4- Punkt- DC-Messung)

		Prüfbedingungen	σ (S/cm)
Anode		Ar + 5 vol%H₂	580
Elektrolyt im Spritz-zustand		Luft	0.021
Elektrolyt gesintert (1500 °C/4h)		Luft	0.068
Kathode	LSM	Luft	26.52
	LSCF		59.58

Elektrodenentwicklung

Zur Erhöhung der Leistungsdichte wurde zuerst in Zusammenarbeit mit Sulzer Metco versucht, neue Pulver zu entwickeln. Für die Anode wurde ein unterschiedliches 8YSZ in agglomerierter Form hergestellt. Damit sollte eine Erhöhung der Porosität realisiert werden. Bei der Kathode wurden zusätzlich zu LSM- Materialien zwei verschiedene Stöchiometrien von LSCF ausgewählt: La_{0.78}SCF und La_{0.58}SCF.

Zunächst entstand daraus am DLR eine Anode, welche zwei Schichten umfasste. Die zum Substrat orientierte Schicht mit einer Dicke von ca. 40 µm besteht aus grobkörnigerem YSZ und NiO und erfüllt die Aufgabe eines Stromsammlers. Diese Schicht ist sehr grobporig, um einen guten Gastransport an die darüber liegende Anodenfunktionsschicht zu realisieren. Diese ca. 10 µm dünnen Schichten wiederum bestehen aus nanostrukturiertem NiO und YSZ.

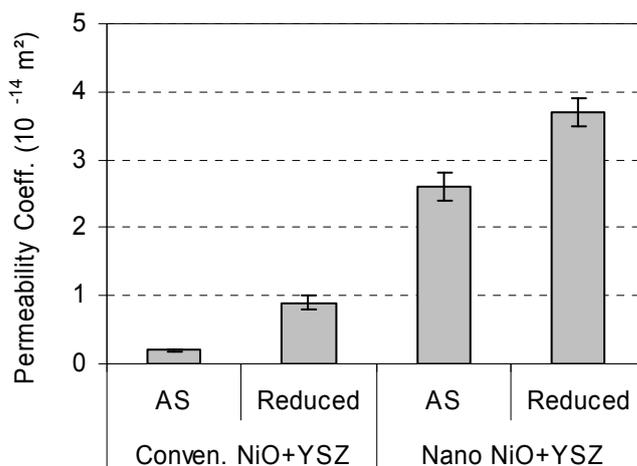


Abbildung 6:

Gasdurchlässigkeit von konventionellen und nanostrukturierten Anoden im Vergleich.

Anoden und Kathoden, bestehend aus einer Nano- Mikro- Mischstruktur, wurden durch Plasmaspritzen hergestellt. In dieser Hybridkombination besitzen die nanostrukturierten Teilchen ein hocheffizientes Oberflächenareal für katalytische Reaktionen. Dadurch treten mehr Dreiphasengrenzen (TPB) auf. Aller-

dings neigen Nanopartikel auch leicht zur Verklumpung, bzw. Sintern bei Betriebstemperatur der Zelle. Dadurch gehen diese Vorteile schnell verloren. Aus diesem Grund wurden der Schicht Mikropartikel beigegeben, um den Sinterungsprozess zu unterbinden. So strukturierte Anoden- und Kathodenschichten besitzen keine ungewünschten zusätzlichen Phasen, ausreichende Gasdurchlässigkeit (**Abbildung 6**) und hohe Temperaturleitfähigkeit (**Tabelle 4**).

Leistungsverhalten der Zellen

Die Langzeitstabilität von plasmagespritzten Zellen konnte systematisch dadurch gesteigert werden, dass für die einzelnen Schichten eine Prozessentwicklung durchgeführt wurde und eine Feinabstimmung für die Übergangszonen stattfand. In **Abbildung 7** ist das elektrochemische Leistungsverhalten der ersten vier Zellgenerationen einander gegenübergestellt. Dabei galten diese Werte für 15 cm² große Rundzellen bei einer Betriebstemperatur von 800 °C.

Zu Beginn konnte der OCV- Wert auf 1.1 V erhöht, die Polarisations- und Ohmschen Widerstände auf ein akzeptables Maß gesenkt werden. Daraus ergab sich zunächst eine Steigerung der Leistungsdichte von 170 mW/cm² auf 410 mW/cm² (gemessen bei 0.7 V).

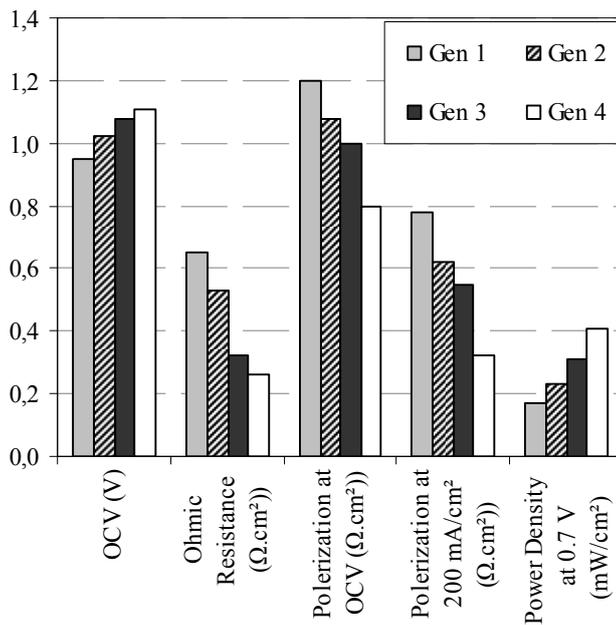


Abbildung 7:

Zusammenfassung der Leistungswerte verschiedener Generationen von plasmagespritzten MS- SOFC (Betriebsbedingungen: 800 °C, simuliertes Reformgas, Luft als Sauerstoffdonator).

Bei den am Deutschen Zentrum für Luft- und Raumfahrttechnik e.V. (DLR) im Rahmen dieses Projekts durchgeführten Arbeiten zur Entwicklung von Leichtmetallgestützten Hochtemperaturbrennstoffzellen für die mobile Bordstromversorgung (APU) wurden weitere Fortschritte im Leistungsverhalten der Zellen auf zwei parallele Arten erreicht:

- Zum einen konnten die Funktionsschichten der MS- SOFC durch Weiterentwicklung des Fertigungsprozesses und der verwandten Materialien deutlich verbessert werden. Elektrochemische Bewertungen dazu fanden an Standard- Rundzellen (∅ 48 mm) statt. Näherungsweise lieferten die besten plasmagespritzten MS- SOFC, deren Elektrolyt unter VPS und deren Kathode

mit dem Triplex-Pro 200 Brenner unter APS- Normalbedingungen hergestellt wurden, zusammen mit verbesserten Pulverausgangsmaterialien Leistungs- dichten von 609 mW/cm^2 unter simulierter Reformatgas-/Luftatmosphäre bei $800 \text{ }^\circ\text{C}$ (**Abbildung 8**).

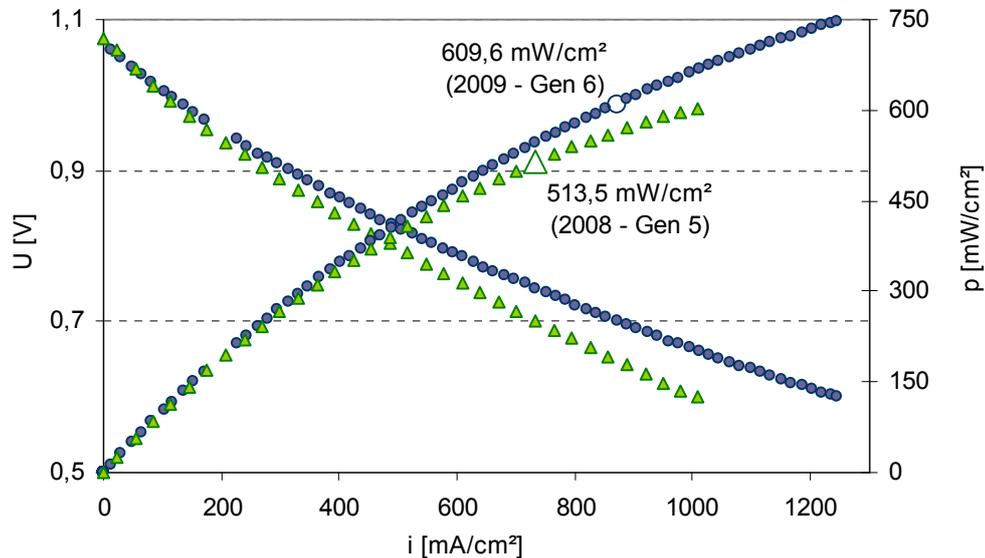


Abbildung 8: U- i- Kennlinie der Generation 5 & 6 von MS- SOFC- Zellen

- Zum Anderen erfolgte ein Übertrag der Spritzparameter auf Zellen mit einer industrierelevanten Größe von ca. 100 cm^2 . Dieser wurde erfolgreich durch Verwendung der LPPS- Technik für den Elektrolyten sowie des Einkathoden- F4- Brenners für Anoden und des TriplexPro- 200 Brenners für die Kathoden umgesetzt. Dabei konnten mechanische Verwerfungen durch Anpassung der Beschichtungsparameter und der thermischen Belastung des Metallsubstrates vermieden werden. Die so erzeugten Zellen und Einebenenstacks wurden erfolgreich erprobt. Bei der Einebenenkonfiguration mit Abdeckplatten für den Gasein- und Gasauslass ergab sich eine Leistungsdichte von 384 mW/cm^2 bei 32% Brenngasausnutzung (**Abbildung 9a**). Die Betriebstemperatur betrug dabei $800 \text{ }^\circ\text{C}$, als Brenngas wurde eine Mischung aus 1 slpm H_2 und 1 slpm N_2 eingesetzt sowie 2 slpm Luft als Sauerstofflieferant. Darüber hinaus wurde festgestellt, dass ein stabiles Leistungsausgangsverhalten bei Brenngasausnutzungen zwischen 10 und 45 mol% erreichbar ist (**Abbildung 9b**).

Zellen der 5. Generation wiesen zwischen den Konfigurationen „Rundzelle“ und „Einebenenstack“¹ einen Leistungsverlust von 25% auf. Wie aus **Tabelle 5** weiter zu erkennen ist, weist der Einebenenstack verglichen zur Rundzelle einen 57% höheren Ohmschen Widerstand auf, in dessen Verringerung ein weiterer Lösungsansatz gesehen wurde, um die Leistungsverluste zu reduzieren.

¹ Beim „Einebenenstack“ handelt es sich im Gegensatz zur „Einzellenkonfiguration“ um einen voll aufgebauten Leichtbaustack mit einer Zelle, während letztere der Anordnung entspricht, wie sie im früheren ZeuSI- Projekt realisiert worden war (eingelötete Zelle zwischen massiven Abdeckplatten).

Im Gegensatz zum Beginn des Projektes lag deshalb der Schwerpunkt der DLR- Arbeiten in der zweiten Projekthälfte nicht mehr in der Erprobung neuer Zellauftragungstechnologien oder der Weiterentwicklung der getesteten Werkstoffsysteme, sondern drehte sich vor allem um den Aufbau und die Erprobung von Ein- und Mehrebenen- Stacksystemen. Dies geschah nicht zuletzt auch aus Ressourcengründen, da zu deren Realisation mehr als 70 Kassetten mit den zuvor als ideal ermittelten Parametern thermisch gespritzt und hergestellt werden mussten.

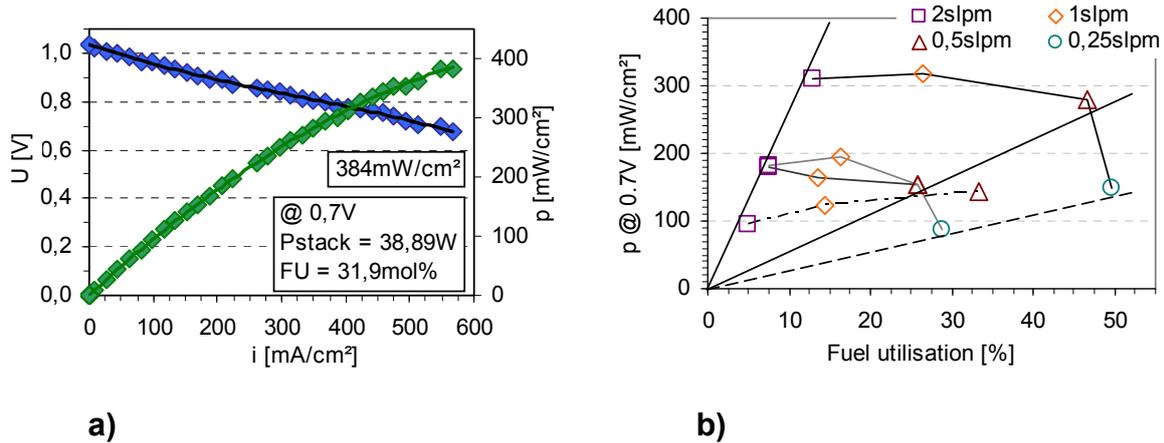


Abbildung 9: a) U- i- Kennlinie einer Vollzelle in Einebenenkonfiguration mit einer effektiven Fläche von 100 cm^2 (Betriebstemperatur $800 \text{ }^\circ\text{C}$, $1 \text{ slpm H}_2 + 1 \text{ slpm N}_2, 2 \text{ slpm air}$).
 b) Betriebsfenster der Brenngasausnutzung von MS- SOFC- Einebenenstacks mit Zellen aus verschiedenen Generationen.

Tabelle 5: Vergleich elektrochemischer Werte von MS- SOFC- Rundzelle und Einebenenstack.

	OCV	Leistungs- dichte	Ohmscher Widerstand	Polarisations- widerstand bei OCV
	[mV]	[mW/cm ²]	[Ωcm^2]	[Ωcm^2]
12.56 cm ² , Zellgeneration 5	1080	513	0.272	0.701
100 cm ² , Zellgeneration 5 (Einzellenstack)	1035	384	0.428	0.653
Unterschied (%)	-4.17	-25.15	57.35	-6.85

AP 120 - Erprobung unterschiedlicher Zellauftragungstechnologien

Vor dem Hintergrund einer späteren industriellen Großserienfertigung von MS-SOFC galt es in diesem Arbeitspaket, neue Auftragstechnologien für deren Herstellung zu entwickeln und zu erproben. Ein Weg dafür war der Einsatz von industrietauglichen Plasmabrennersystemen, die eine längere Standzeit als bisher eingesetzte herkömmliche Brenner haben, dadurch geringere Kosten verursachen und außerdem einen höherqualifizierten und reproduzierbareren Output versprechen.

Elektrolytherstellung mit LPPS

Zur Herstellung von dichten Elektrolytschichten wurde beim Projektpartner Sulzer Metco das Low- Pressure- Plasma- Spraying (LPPS) Verfahren erprobt. Das DLR definierte in Abstimmung mit Sulzer Metco mit Hilfe von DoE eine Versuchsmatrix. Ziel war die Herstellung von Elektrolyten mit vergleichbarer Dicke von ca. 40-50 μm und Leckrate wie bei VPS gefertigten. Zuerst wurde die Auftragsrate der verschiedenen Parametersätze ermittelt. Danach konnten mit den verschiedenen Parametersätzen bei Sulzer Metco Proben vergleichbarer Schichtdicke hergestellt werden. Die Leckagemessung der Elektrolyte wurde schließlich am DLR durchgeführt.

Bei diesen Versuchen zeigte sich, dass es mit dem LPPS- Verfahren möglich war, Elektrolyte herzustellen, die bei gleicher Dicke eine vergleichbare Leckrate wie VPS- Elektrolyte aufweisen (siehe auch AP 260). Darüber hinaus wurden mit den optimierten Parametern dann sowohl Proben für die Schichtcharakterisierung mit einem Durchmesser von 48 mm, als auch full-scale (FS) Zellen mit 84 cm^2 aktiver Zellfläche hergestellt. Diese Zellen erfüllten sehr gut die Planaritätskriterien für den Einbau in die Kassetten.

Elektrodenherstellung mit TriplexPro- 200 Brenner

Im Rahmen dieses Arbeitspaketes wurde zu Beginn des Projekts ein APS-TriplexPro- Brenner am DLR installiert. Ein Teil dieser Installation umfasste die Durchführung einer Arbeitsbereichsanalyse über Pulverbelastungen für die Mitarbeiter (durchgeführt von der Berufsgenossenschaft), sowie die Beauftragung der Fa. „Ing.- Dienstleistungen Michael Köritz“ zur Erstellung einer Gefährdungsbeurteilung und eines Explosionsschutzdokuments.

Tabelle 6: Pulver für die Anodenentwicklung mit TriplexPro

Referenznr.	Zusammensetzung	Morphologie	Pulvergröße
Sulzer Metco Ni-C	50 Ni- 50 C	Ummantelt	-45 μm
Becon, CH	NiO	agglomeriert	-54+15 μm
Sulzer Metco YSZ	ZrO ₂ - 8mol% Y ₂ O ₃	verdüst & gebrochen	-22,5+5,6 μm

Das System wurde auf die Herstellung von MS- SOFC- Funktionsschichten adaptiert (Kathodenschichten). Dazu mussten zuerst die Ergebnisse der Schichtentwicklung, die bis dahin mit einem herkömmlichen Einkathodenbrenner vom Typ F4 erzielt wurden, auf das neue Dreikathodensystem übertragen werden. Vom DLR wurden hierzu das Pulver, die Bauteile in Form von Blechen, porösen Substraten und Leitfähigkeitssubstraten sowie eine Plasmaspritzparametermatrix bereitgestellt. Bei den Kathoden wurden die Substrate mit LSCF- Pulver beschichtet sowie diese dann hinsichtlich Porosität, Leitfähigkeit und Phasenreinheit vermessen und ausgewertet.

Da ein standardmäßiger Einsatz von NiO als Anodenpulver aufgrund seiner Toxizität nicht unproblematisch ist und unter den Gesichtspunkten einer industriellen Serienfertigung zusätzliche Investitionen erforderlich machen würde, wurden bei der Übertragung der Spritzparameter vom Einkathoden- auf das Dreikathodensystem TriplexPro- 200 auch alternative Spritzpulver zum NiO erprobt (siehe auch AP 130).

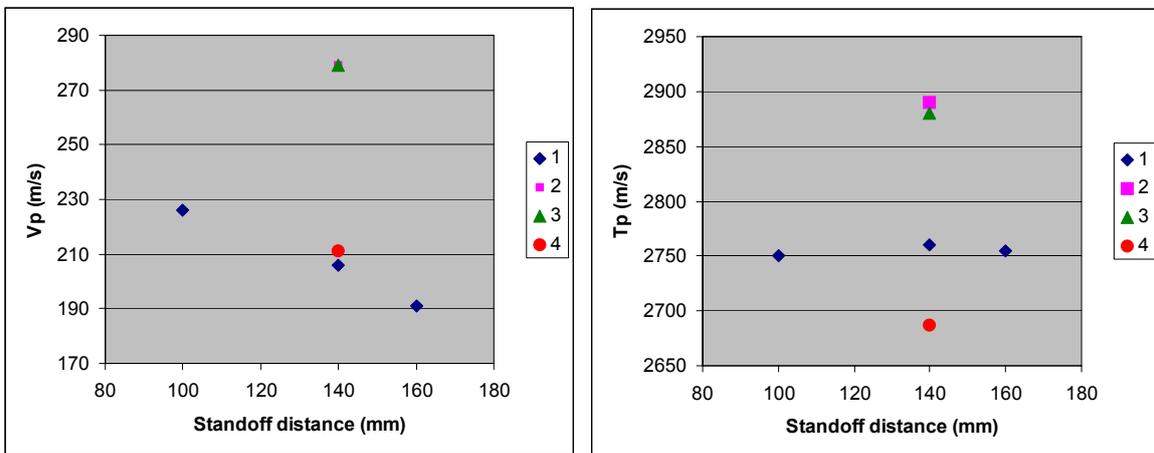


Abbildung 10: Teilchengeschwindigkeit (V_p) und –temperatur (T_p) in Abhängigkeit von vier verschiedenen Plasma- Spritzparametersätzen (links) sowie vom Düsenabstand (rechts).

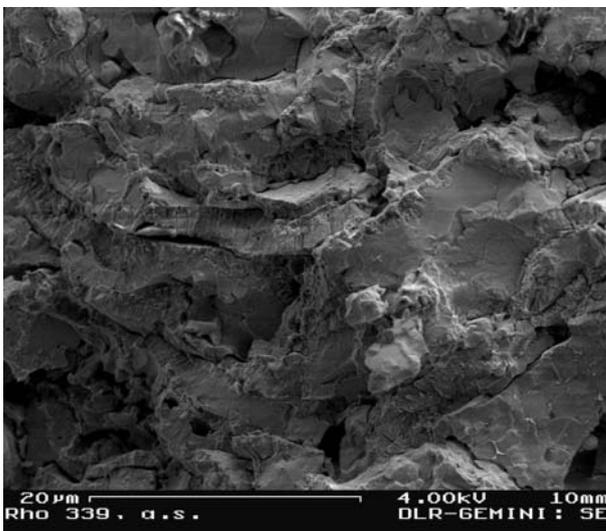


Abbildung 11:

REM- Aufnahme einer zu dichten Anodenschicht mit TriplexPro- Brenner

Dazu kamen neben einer statistischen Versuchsplanung (DoE) auch die in **Tabelle 6** angegebenen Pulver zum Einsatz. In **Abbildung 10** sind die Geschwindigkeit und die Temperatur des Pulverstrahls in Abhängigkeit von verschiedenen Plasma- Spritzparametersätzen und verschiedenen Abständen zur Brennerdüse dargestellt. Die zugehörigen Werte sind in **Tabelle 7** wiedergegeben.

Vergleicht man die Temperaturen von F4- und TriplexPro- Brenner, kann man keine deutlichen Unterschiede erkennen. Jedoch sind die Partikelgeschwindigkeiten beim TriplexPro sehr viel höher (typische Geschwindigkeiten F4- Brenner: 80 m/s). Als Folge ergeben sich damit sehr viel dichtere Schichten (**Abbildung 11**), was für Elektrodenschichten jedoch eher nachteilig ist.

Tabelle 7: Typische Plasma- Spritzparameter mit TriplexPro für NiO- Anoden

Referenznr.	I	Ar	N ₂ /He	Pulverfluss	Trägergas	U	Leistung	P _{eff}
	A	slm	slm	g/min	slm	V	kW	kW
1 (08A0060)	200	55	4 N2	2x20	2,5	97,7	20	12,9
2 (08A0061)	450	44	6 He	2x20	2,9	91,1	41	22,8
3 (08A0062)	500	44	6 He	2x20	2,9	91,1	41	22,8
4 (08A0066)	280	44	6 He	2x20	2,9	79,7	22,8	13,4

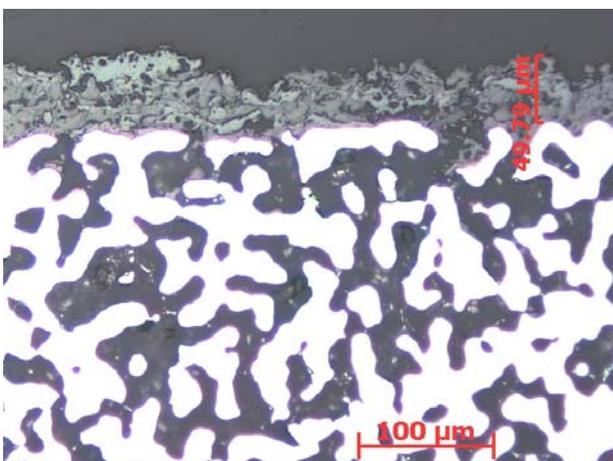


Abbildung 12:

Optischer Querschliff einer mit dem TriplexPro- Brenner auf Gasdurchlässigkeit entwickelten Anode.

Deshalb wurden in einer zweiten Entwicklungsstufe die Parameter hinsichtlich höherer Gasdurchlässigkeit untersucht (**Tabelle 8**). Dabei gelang es durch Abstimmung dieser Parameter mit der Pulverinjektion und der Substrattemperatur, eine poröse Schicht mit einem Permeabilitätskoeffizienten von $2 \times 10^{-14} \text{ m}^2$ zu erreichen (**Abbildung 12**).

Die gewonnenen Ergebnisse wurden auf Kassetten übertragen, um damit später einen Mehrebenenstack herzustellen. Trotz einer guten Gasdurchlässigkeit der mit TriplexPro 200 erzeugten Anoden hätte deren optimale Anpassung auf die Kassetten allerdings noch eine intensivere Schichtentwicklung erfordert, wofür im Projekt jedoch nicht die notwendigen zeitlichen Ressourcen zur Verfügung standen. Deshalb konnte nur ein Teil der Funktionsschichten mit den neuen Zellauftragstechnologien hergestellt werden. Die Anoden mussten weiterhin mit einem herkömmlichen F4- Einkathodenbrenner gefertigt werden. Die Kathoden konnten hingegen mit dem Triplex Pro200 Dreikathodenbrenner hergestellt werden. Die Elektrolytschichten wurden zu Vergleichszwecken sowohl mit LPPS als auch mit VPS erzeugt.

Tabelle 8: Parameterstudie zur Entwicklung von gasdurchlässigeren Anoden mit TriplexPro.

	Strom (A)	Argon (Nlm)	Helium (Nlm)	Abstand (mm)	V (mm/s)	Förderrate (g/min)	Auftragsmasse (g)
1	425	60	30	190	80	30	0,048
2	350	75	20	220	80	30	0,043
3	500	75	60	160	80	30	0,165
4	400	45	0	200	80	30	0,034
5	520	70	50	150	80	30	0,131
6	420	50	15	120	80	30	0,127
7	450	60	20	130	80	30	0,142
8	520	70	60	160	80	40	0,097
9	450	60	20	130	80	30	0,142
10	450	50	0	100	80	30	0,143
11	500	50	0	80	80	30	0,227
12	480	45	0	80	80	30	0,214

Zur statistischen Absicherung und Reduzierung der späteren Ausfallquote in Mehrebenenstacks wurden die gespritzten Kassetten einer Qualitätskontrolle unterworfen. Hierbei wurde die Gewichtszunahme der Kassetten sowohl nach der Anoden-, wie auch nach der Elektrolytbeschichtung bestimmt. Bezogen auf ein mittleres Auftragsgewicht, welches in früheren Rundzellenversuchen ermittelt worden war, wurde als Akzeptanztoleranz ein Bereich von $\pm 10\%$ gewählt.

Nach der Anodenbeschichtung zeigten dabei 16 von 70 Kassetten Ausfälle (**Abbildung 13**). Von den restlichen 54 Kassetten wurde die Elektrolytschicht in 38 Fällen durch LPPS, in 16 Fällen durch VPS aufgebracht. Bei diesen 16 am DLR mit VPS- Elektrolyt versehenen Kassetten konnten von der Auftragsmasse her keine Ausfälle nachgewiesen werden (**Abbildung 14**).

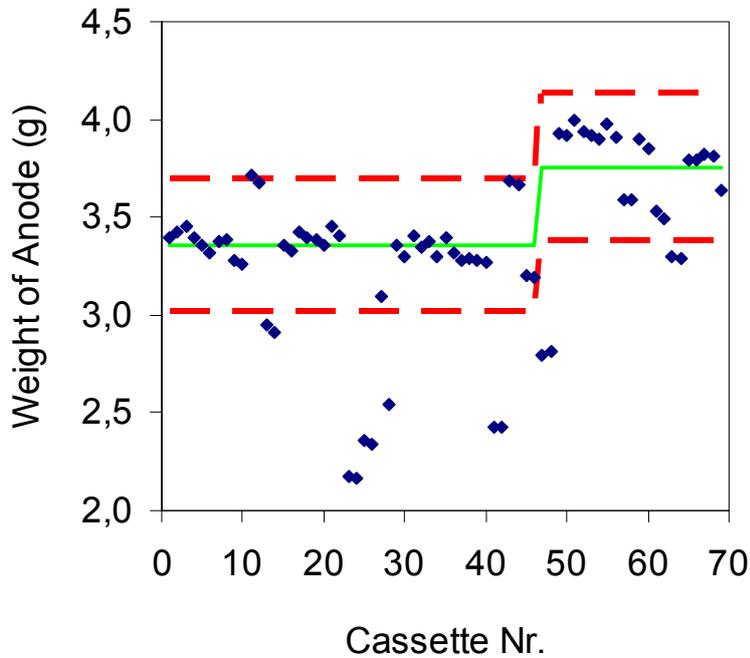


Abbildung 13:

Anodenauftragsgewicht von 70 Kassetten. Nach 50 Kassetten erfolgte eine vorsätzlich herbeigeführte Anhebung des mittleren Auftragsgewichts durch Erhöhung des NiO- Anteils. Damit sollten Plasmaspritzverluste kompensiert und die Leistungsdichte der Kassetten stabilisiert werden.

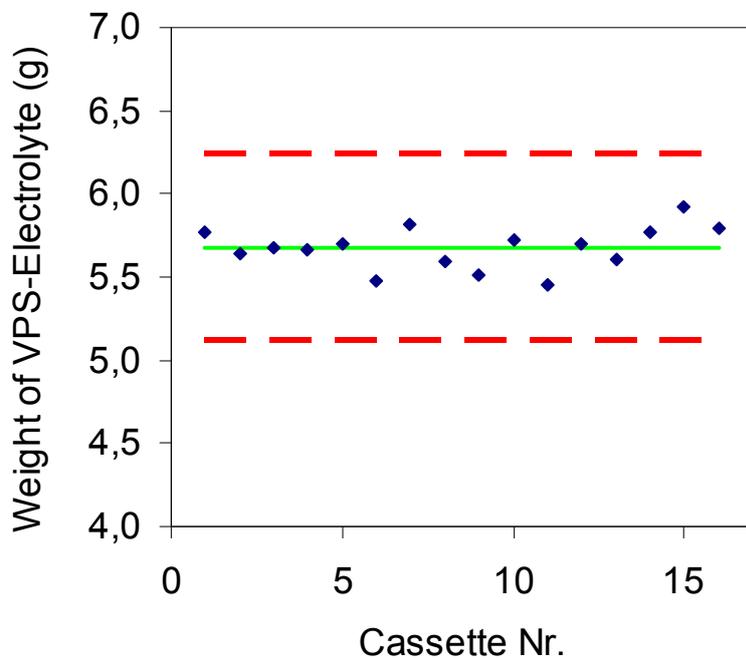


Abbildung 14:

Elektrolytauftragsgewichte von 16 Kassetten. Keine VPS- Kasette liegt außerhalb des Toleranzbereichs von $\pm 10\%$.

AP 130 - Weiterentwicklung der Werkstoffsysteme

Elektrolytmaterialien

Als Alternative zu YSZ wurde Scandium dotiertes Zirkonoxid (ScSZ) als vielversprechendes Elektrolytmaterial zur Leistungssteigerung identifiziert. Vom DLR wurde ein Screening von plasmaspritztauglichen ScSZ-Pulvern durchgeführt. Als mögliche Lieferanten existierten Sulzer Metco, Kerafol, Praxair und Treibacher. Beim Pulver von Praxair zeigte sich, dass die relativ weite Korngrößenverteilung mit einem d_{100} von $62,2 \mu\text{m}$ zu grob für den Plasmaspritzprozess ist. Durch unterschiedliches Sieben konnte eine Charge mit $28 - 45 \mu\text{m}$ und eine Charge im Bereich kleiner als $28 \mu\text{m}$ hergestellt werden. Beide Chargen waren für den Plasmaspritzprozess geeignet. Eine Erprobung und Elektrolytentwicklung mit ScSZ erfolgte im Projekt allerdings nicht, da die zeitlichen und finanziellen Ressourcen vor allem auf die Weiterentwicklung der Elektroden-schichten konzentriert wurden.

Ersetzung von LSM durch LSCF als Kathodenschicht

LaMnO_3 basiertes $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$ (LSM) ist noch immer das am meist verwendete Kathodenmaterial, da es neben einer niedrigen chemischen Reaktivität bei Sinter- und Betriebstemperatur der Zelle einen gut an das YSZ angepassten thermischen Ausdehnungskoeffizienten aufweist. Neue Kathodenmaterialien, welche auf einem LaCoO_3 - Perovskiten beruhen, wurden in Zusammenarbeit mit Sulzer Metco entwickelt. Diese Art Material als SOFC- Kathode geht dabei auf Tedmon et al. 1969 zurück [1] und rückt heutzutage wieder verstärkt in den Fokus [2, 3]. Seit den frühen 1990er Jahren, nach ersten Untersuchungen von Anderson et al [4], wurden eine Vielzahl an mit Sr und Fe dotiertem LaCo_3 (wie $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Fe}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_3$ (LSCF)) als Kathodenmaterialien entwickelt [5, 6] und elektrochemisch mit Zellen, welche vor allem aus Gd_2O_3 dotiertem CeO_2 oder alternativ aus YSZ als Elektrolyten bestanden [7, 8], charakterisiert.

Dabei besitzt das mit Sr und Fe dotierte $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Fe}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_3$ (LSCF) eine höhere elektrokatalytische Aktivität [6, 9] und höhere Sauerstoffpermeabilität [5] im Vergleich zum LSM bei $\leq 800 \text{ }^\circ\text{C}$, weshalb es zu geringeren Polarisationsverlusten an der Sauerstoffelektrode kommt. Nachteilig wirkt sich jedoch aus, dass diese Perovskite leicht mit YSZ- Elektrolyten reagieren und es bei Sinter-temperatur zur Ausbildung von nichtleitendem $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ und SrZrO_3 kommt [2].

Der thermische Ausdehnungskoeffizient der meisten LSCF- Typen liegt deutlich über dem von YSZ [10]. Ein einfaches Ersetzen des LSM durch LSCF ist deshalb nicht ohne weiteres möglich. Normalerweise werden die Kathoden durch Siebdruck aufgebracht [11]. Ersatzweise wurden als Herstellprozesse die Sprühpyrolyse [12], Tauchbeschichten [13], Sol- Gel- Verfahren [14] und Plasmaspritzen mit trockenen Pulvern oder Suspensionen erprobt [15, 16, 17]. Dabei bietet das thermische Spritzen verschiedene Vorteile, wie die Möglichkeit einer einfachen Automatisierbarkeit und kurzer Fabrikationszeiten. Da zudem nach dem Beschichten keine Sinterschritte notwendig sind, können hohe Sinter-temperaturen

und so das Risiko von unerwünschten Reaktionen zwischen den Schichten vermieden werden.

Das Leistungsvermögen von elektrochemischen Geräten mit Plasma gespritzter Sauerstoffelektrode blieb jedoch zunächst unzureichend [18]. Zu Beginn des Projekts konnten am DLR zwar schon Leistungsdichten von mehr als 300 mW/cm², bzw. 500 mW/cm² bei 0.7 V für Zellen mit LSM- oder LSCF- Kathode, welche mit einem herkömmlichen F4- Plasmabrenner gespritzt worden waren, nachgewiesen werden [19, 20]. Dennoch galt es, sowohl die Ausgangsleistungsdichte der Zellen als auch die Produktionsrate und Reproduzierbarkeit des Herstellprozesses weiter zu erhöhen, wozu Kathodenschichten aus Pulvern verschiedener chemischer Zusammensetzung erstellt und eingesetzt wurden.

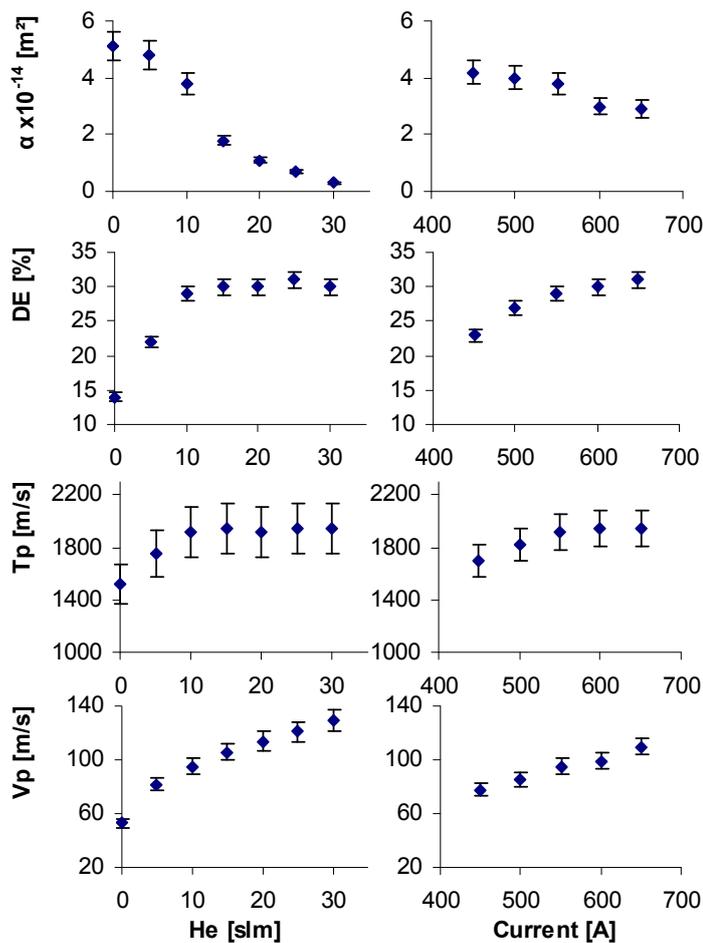


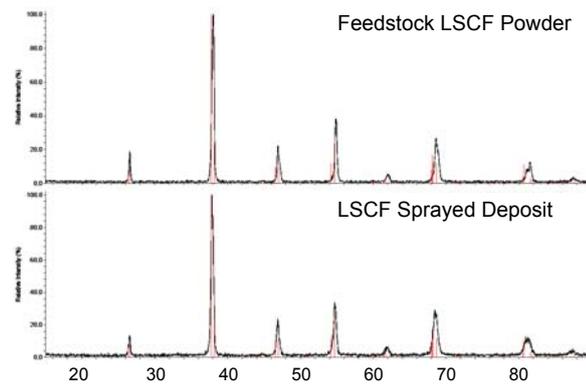
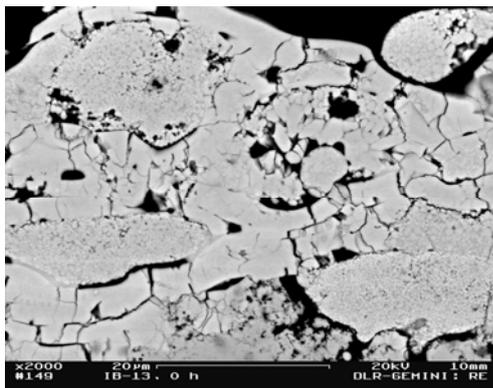
Abbildung 15:

Einfluss des He- Volumenflusses und des Plasma-Bogenstroms auf Partikelgeschwindigkeit (v_p), Partikeltemperatur (T_p), Pulverauftragsrate (DE) und den Permeabilitätskoeffizienten (α) für LSCF- Pulver.

Als Ausgangsmaterial für die Kathoden wurden sprühgetrocknete Agglomerate aus $La_{0.8}Sr_{0.2}MnO_3$ und $La_{0.6}Sr_{0.4}Fe_{0.6}Co_{0.4}O_3$ der Firma H.C. Starck untersucht. Diese Agglomerate, deren Primärkorngröße 1-3 μm betrug, hatten eine Sekundärkornverteilung von $-45+15 \mu m$. Diese Pulver wurden durch Plasmaspritzen trocken auf bereits mit einer 50 μm dicken NiO+YSZ- Schicht und einer 40 μm dicken YSZ- Elektrolytschicht versehene Halbzellen aufgebracht. Parallel dazu wurden jedoch auch neue Pulver vom Projektpartner Sulzer Metco für das DLR entwickelt, bzw. erste Versuche mit dem Dreikathodenbrenner TriplexPro 2000 zur Herstellung dieser Kathodenschichten durchgeführt (siehe AP 120).

Da Perovskite bei hohen Temperaturen und unter reduzierender Atmosphäre sehr schnell zerfallen können, führen eine hohe Plasmaenthalpie oder ein hoher Plasma- Partikel- Wärmeübertrag sehr schnell zu einer unerwünschten Sekundärphasenbildung. Andererseits bedeutet eine zu geringe Wärmeeinbringung in die Pulverpartikel eine nur mäßige Depositionsausbeute für den Herstellungsprozess. Deshalb wurden hier statt massiver Pulverpartikel Pulveragglomerate eingesetzt. Der Entwicklungsprozess zielte auf ein teilweises Schmelzen der Agglomeratoberfläche und einen möglichst ungeschmolzenen inneren Kern ab. Die mit Agglomeraten einhergehende Porosität unterbindet ein vollständiges Aufschmelzen des Partikelkerns. Dadurch kann die angeschmolzene Oberfläche als „Klebeverbindung“ zwischen den auftreffenden Partikeln wirken, während die ungeschmolzenen Partikelteile ihre Porosität und hohe spezifische Oberfläche beibehalten, um damit ausreichend gasdurchlässig und elektrochemisch aktiv zu bleiben.

Zusammenhänge zwischen den Plasma- Spritzparametern, der Partikelgeschwindigkeit, der Partikeltemperatur und der Pulverauffragsrate wurden ermittelt, um eine Optimierung zu erreichen. Innerhalb des untersuchten Prozessfensters zeigte sich, dass neben dem Plasma- Bogenstrom vor allem dem He-Anteil im Plasmagas eine entscheidende Rolle zukommt. Entsprechende Werte für LSCF sind in **Abbildung 15** dargestellt.



(a)

(b)

Abbildung 16: (a) Querschliff einer Plasma gespritzten LSCF- Kathode, (b) XRD- Kurven des LSCF- Grundmaterials und der gespritzten Schicht.

Bei Verwendung eines Lichtbogenstroms von 550 A und einer Plasmagasmischung aus 35 Slm Ar/10 Slm He wurden Kathodenschichten auf vorgefertigte Halbzellen und Aluminiumoxidsubstrate zur Durchführung von Hochtemperatur-Leitfähigkeitsmessungen aufgespritzt. **Abbildung 16** zeigt einen typischen Querschliff einer LSCF- Schicht auf einem YSZ- Elektrolyten. Hierbei können feste Splatzonen umgeben von einer granularen Struktur erkannt werden. Beim Erstgenannten handelt es sich um die geschmolzene Oberfläche, während letzteres das Innere der Agglomerate darstellt.

Wie man aus der Identität der XRD- Kurven des LSCF- Pulvers und der LSCF- Schicht erkennen kann, findet durch den Plasmabeschichtungsprozess keine Zersetzung oder Änderung des Pulvers statt (**Abbildung 16(b)**). In grober Näh-

rung ist $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Fe}_{0.6}\text{Co}_{0.4}\text{O}_3$ in mehr als 98% im Pulver und der Schicht vorhanden, während $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Fe}_{0.7}\text{Co}_{0.3}\text{O}_3$ als untergeordnete Phase auftritt.

Die spezifische Leitfähigkeit von LSCF, welche durch 4- Punkt- Messung bei 800 °C an Luft bestimmt wurde, ist 2,5 mal höher als die von LSM (**Tabelle 9**). Allerdings sind beide Werte deutlich niedriger als die aus der Literatur bekannten Werte des Vollmaterials. Da in der gespritzten Schicht keine Sekundärphasen zu beobachten sind, können die niedrigen Leitfähigkeitswerte somit vermutlich nur auf die hohe Porosität der Schicht zurückgeführt werden.

Tabelle 9: Elektrische Leitfähigkeit von plasmagespritzten LSM- und LSCF- Proben an Luft

Temperatur (°C)	Spezifische Leitfähigkeit ($\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$)	
	LSM	LSCF
800	26.52	59.58
700	25.89	46.97
600	23.80	35.92

Elektrochemisches Verhalten von LSM und LSCF

Identische Halbzellen mit LSM- oder LSCF- Schicht wurden elektrochemischen Untersuchungen unterzogen. Die dabei gemessene offene Zellspannung OCV für beide Schichttypen bei gleichen Bedingungen waren annähernd gleich (**Tabelle 10**). LSCF- Zellen hatten jedoch eine ca. 35% höhere Leistungsdichte als LSM- Zellen, was auf die niedrigere Polarisierung des LSCF zurückgeführt werden kann. Im Fall eines niedrigeren Sauerstoffpartialdruckes stieg der Unterschied in der Leistungsdichte zwischen den beiden Zellen mit unterschiedlicher Kathodenschicht deutlich an. Er erreichte ca. 80%, falls ein Wasserstoff-Stickstoff- Gemisch als Brenngas und Luft als Sauerstoffspender verwendet wurden. Unter den unterschiedlichen Testbedingungen „stromloser Betrieb“, bzw. „Betrieb mit 200 mA/cm²“ besaßen die LSCF- basierten Zellen eine um (39±4)%, bzw. (51±5)% niedrigere Polarisierung als die LSM- basierten Zellen (**Abbildung 17**).

Diese Werte weisen eindeutig auf den positiven Einfluss von LSCF auf die Aktivierungspolarisation hin, der bei elektrischer Belastung durch die höhere ionische und elektronische Leitfähigkeit des LSCF noch weiter verstärkt wird. Allerdings muss auch berücksichtigt werden, dass die hier gemessenen Polarisierungen für die gesamte Zelle gelten und somit nicht den Einfluss und damit den Unterschied widerspiegeln, der nur von der Kathode stammt. Der Beitrag zum Gesamtpolarisationswiderstand allein von den Sauerstoffelektroden wurde deshalb mit einem entsprechenden Ersatzschaltbild separat berechnet, wobei Sauerstoff

und Wasserstoffbedingungen angenommen und das Schaltbild den gemessenen Impedanzspektren angepasst wurde (**Abbildung 18**).

Hierin sind die Elektroden durch die RC- Glieder 1, 2 und 6, 7 dargestellt. Die porösen Komponenten bilden das RC- Glied 3, 8, der Nernstwiderstand das RC- Glied 9, 10. Außerdem gibt das Element 4 den Ohmschen Widerstand sowie das induktive Element 5 parasitäre Streuinduktionen wider, welche von den Anschlussverbindungen der Messeinrichtungen stammen.

Tabelle 10: Elektrochemische Werte von SOFC mit LSM- oder LSCF- Kathode. Der Ohmsche Widerstand der Zellen war in allen Fällen $0.27 \pm 0.02 \Omega \cdot \text{cm}^2$.

Zeit (h)	Gase		OCV (V)			Leistungsdichte bei 0.7 V (mW/cm ²)			Polarisation					
	H ₂ (%)	O ₂ (%)	LSM	LSCF	Diff. (%)	LSM	LSCF	Diff. (%)	bei 200 mA/cm ² (Ohm·cm ²)			stromlos (Ohm·cm ²)		
									LSM	LSCF	Diff. (%)	LSM	LSCF	Diff. (%)
33	100	100	1.093	1.084	0.82	530	715	34.91	0.33	0.17	48.48	0.37	0.21	43.24
55	100	21	1.129	1.117	1.06	322	565	75.47	0.67	0.29	56.72	1.11	0.71	36.04
57	50	100	1.056	1.046	0.95	444	582	31.08	0.35	0.17	51.43	0.43	0.26	39.53
181	50	21	1.098	1.079	1.73	294	530	80.27	0.66	0.33	50.00	1.42	0.92	35.21

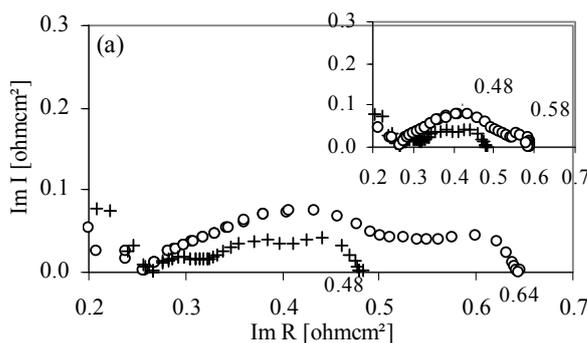


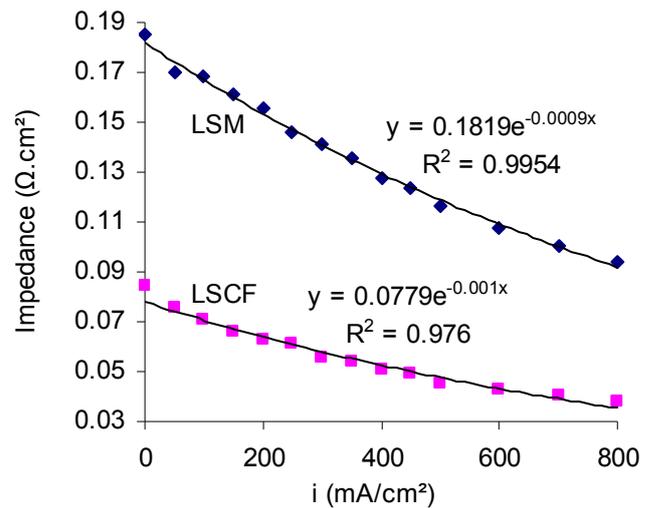
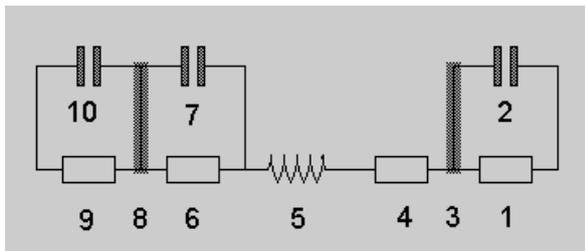
Abbildung 17:

Gemessene Impedanzspektren von Zellen mit LSCF (+)- und LSM (o)-Kathode:

(a) stromlos, (b) 200 mA/cm².

Aus dieser Berechnung ergibt sich, dass LSCF über den ganzen Stromdichtebereich in reiner Sauerstoffumgebung eine um 60% niedrigere Polarisation als LSM besitzt. LSM trägt mit 60.7%, LSCF mit 38.2% zur Gesamtelektrodenpolarisation bei, wenn eine Stromdichte von 200 mA/cm² abgenommen wird (**Tabelle 11**). Es darf erwartet werden, dass für noch niedrigeren Sauerstoffpartialdruck speziell bei LSM dieser Anteil weiter zunimmt.

Während galvanischer Messungen mit 200 A/cm^2 und einem Verhältnis zwischen Wasserstoff/Stickstoff als Brenngas und Luft als Sauerstoffdonator von 1:1 zeigten die LSCF- basierten Zellen nach 1000 h Betriebstemperatur eine Alterungsrate von 2.9%/1000 h. Hierbei wurde kein CGO als Schutzschicht zwischen dem LSCF und dem YSZ- Elektrolyten eingesetzt. Im Gegensatz zu früheren Untersuchungen konnten keine Anhaltspunkte für die Ausbildung von nichtleitenden reaktiven Phasen zwischen diesen beiden Schichten während des Betriebs gefunden werden.



(a)

(b)

Abbildung 18: (a) Ersatzschaltbild einer SOFC einschließlich einer Nernstimpedanz und eines porösen Elektrodenmodells. (b) Impedanzverlauf von LSCF- und LSM- Kathoden berechnet gemäß dem Ersatzschaltbild bei 1 slm Wasserstoff und 2 slm Sauerstoff.

Tabelle 11: Berechnete Impedanzwerte von SOFC mit einer LSM- oder LSCF-Kathode gemäß Ersatzschaltbild aus **Abbildung 18**.

		Elektrodenimpedanz			
		Kathode	Anode	Nernst	Total
LSM	Wert ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	0.156	0.051	0.050	0.257
	Beitrag zur Gesamtpolarisation (%)	60.7	19.8	19.5	
LSCF	Wert ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	0.063	0.052	0.050	0.165
	Beitrag zur Gesamtpolarisation (%)	38.2	31.5	30.3	

Weiterführende Entwicklungen mit LSCF- Schichten

Zur Verbesserung der Eigenschaften von MS- SOFC mit LSCF- Kathode wurden sprühgetrocknete Agglomerate aus $\text{La}_{0.60}\text{Sr}_{0.40}\text{Co}_{0.20}\text{Fe}_{0.80}\text{O}_3$ (La0.60SCF), $\text{La}_{0.58}\text{Sr}_{0.40}\text{Co}_{0.20}\text{Fe}_{0.80}\text{O}_3$ (La0.58SCF) und $\text{La}_{0.78}\text{Sr}_{0.20}\text{Co}_{0.20}\text{Fe}_{0.80}\text{O}_3$ (La0.78SCF) erprobt. Alle drei Stoffe wurden entweder in Zusammenarbeit mit

der Firma Marion Technology (Frankreich) oder mit Sulzer Metco (Schweiz) entwickelt. Die Agglomerate aller drei Pulver besitzen eine Primärkorngröße von 1 bis 3 μm und sind selbst zwischen $-45+15 \mu\text{m}$ groß (**Abbildung 19**). Die Pulver wurden an Luft (APS) mit einem TriplexPro 200 (Sulzer Metco) auf mit Plasma vorbeschichtete Halbzellen gesprüht. Die Halbzellen bestanden dabei aus einem Plasma gespritzten 40 μm dicken Elektrolyten aus 8 mol% YSZ, einer 50 μm dicken Vollelektrode aus NiO+YSZ und einem FeCrMnTi- Substrat (\varnothing 48 mm) von Plansee (Österreich). Weitere Details findet man in [21, 22]. Die Plasmaparameter wurden so variiert, dass man 15 μm dicke, poröse LSCF- Elektroden ohne Sekundärphase erhielt. Lichtbogenstrom, Beschichtungsabstand und Gaszusammensetzung waren dabei die Variablen der Prozessoptimierung.

Die Gasdurchlässigkeit der Kathoden wurde ermittelt durch Messung des Druckes über die Spritzschicht hinweg bei verschiedenen Gasflussraten. Die dafür verwendete Ausrüstung und Technik wird in einer früheren DLR- Veröffentlichung genauer beschrieben [22]. Die mikroskopischen Untersuchungen der Pulver sowie der gebrochenen und polierten Beschichtungsproben wurden an einem Rasterelektronenmikroskop (REM) der Firma Zeiss (LEO 982) durchgeführt. Die Porositätsbestimmung erfolgte mittels Quecksilber- Porosimetrie (Thermoscientific Pascal Porotec), XRD- Untersuchungen fanden an einem STOE- STADI- Diffraktometer in Bragg- Brentano- Anordnung statt. Hierbei betrug die Beschleunigungsspannung 45 kV, die Röntgenstrahlintensität 25 mA. Kobalt wurde als Röhren- Kathodenmaterial eingesetzt. Der Röntgenstrahlgang wurde von Schlitzen und einem Einkristall- Monochromator auf die Co Ka1- Linie ($\lambda = 0.178899$) eingegrenzt (Schrittzeit/Datenpunkt = 3 s, Schrittweite = 0.04° , $2\theta = 15-90^\circ$). Die thermischen Ausdehnungskoeffizienten wurden mit einem Dilatometer der Fa. Netsch (DIL402C) zwischen Raumtemperatur und 1000 $^\circ\text{C}$ bei konstantem Luftstrom bestimmt. Diese Messungen erfolgten an 300 μm dicken LSCF- Schichten, welche durch Plasmaspritzen auf Stahlbleche aufgebracht und danach mittels Schnellheizens mit Hochfrequenz auf 450 $^\circ\text{C}$ sowie anschließend schnellem Abkühlen an Luft von diesen abgelöst wurden.

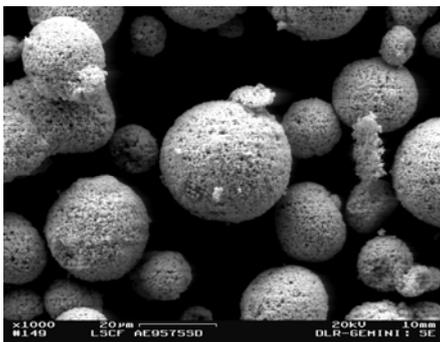


Abbildung 19:

REM- Bild der typischen Struktur des LSCF- Ausgangspulvers

Elektrochemische Untersuchungen der verbesserten LSCF- Kathoden

Die elektrochemischen Untersuchungen an SOFC- Rundzellen (\varnothing 48 mm, effektive Fläche $12,5 \text{ cm}^2$) wurden in einer keramischen Umhausung durchgeführt. Nach der Plasma- spritztechnischen Fertigung der Zellen wurde darauf eine 10 μm dicke LSCF- Paste mittels Siebdruck aufgebracht. Diese wirkt auf beiden Elektrodenseiten als Kontaktschicht für Pt- Grobgestricke, die als Strom-

sammler dienen und an welche zusätzlich je zwei Platindrähte angeschweißt sind. Beide Zusatzdrähte dienten zur Spannungsmessung zwischen den Zellelektroden. Die Zelle wurde zwischen zwei keramische Gasverteilersockel gelegt.

Anodenseitig wurde die Brenngaskammer über zwei Goldringe und über Glaslot gedichtet. Dabei wird die volle Dichtwirkung des Systems erst nach 5 Stunden bei 900 °C erreicht. Das Oxidationsgas wurde auf ähnliche Weise der Kathode zugeführt.

Bei Langzeitversuchen wurden die Zellen mit 200 mA/cm² belastet, wobei anodenseitig 0.5 slpm H₂ + 0.5 slpm N₂ und kathodenseitig 2 slpm Luft zugeführt wurden. Die Zelle wurde bei 750 °C, 800 °C und 850 °C betrieben. Eine Unterbrechung des kontinuierlichen Betriebs erfolgte nur, um das i- V- Verhalten und Impedanzmessungen im Bereich zwischen 10 mHz und 100 kHz aufnehmen zu können. Letzteres geschah mit einem PP240 System der Firma Zahner (Deutschland).

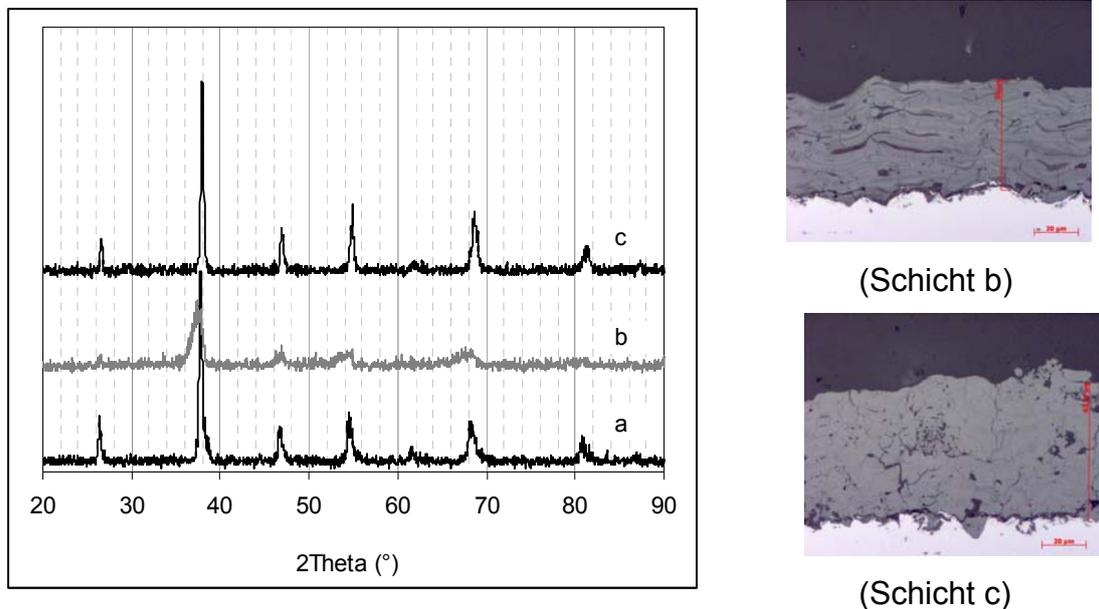


Abbildung 20: a) XRD von La_{0.58}SCF- Pulver, XRD und Gefügebild einer Plasma gespritzten Schicht, b) bei längerer Einwirkdauer, c) bei kürzerer Einwirkdauer im Flug auf die Partikel.

Der Einsatz einer zusätzlichen Referenzelektrode (sog. „Drei- Elektroden- Zelle“) ist im Fall von elektrochemischen Systemen mit Festelektrolyten äußerst schwierig. Deshalb wurden unabhängig voneinander die Anoden- und Kathodenübertragungsfunktionen ohne Referenzelektrode ermittelt, wobei unterschiedliche Mengen an Wasserstoff und Sauerstoff sowohl bei offenem Kreislauf (OCP), als auch bei Belastung in die beiden Elektroden eingespeist wurden. Dadurch konnten die Kathoden- und die Anodenimpedanzen direkt aus zwei voneinander unabhängigen Messungen bestimmt, bzw. entsprechende Ersatzschaltbilder daraus abgeleitet und elektrochemische Impedanzspektroskopie (EIS) bei verschiedenen Stromdichten durchgeführt werden. Darüber hinaus war es durch Variation der Versuchsbedingungen (wie Temperatur, Gaszusammensetzung und Luftfeuchtigkeit) möglich, die gemessene Zellimpedanz bei

elektrischer Belastung in Elektrolytwiderstand, Anoden-, Kathoden- und Massentransport/diffusionsbezogene Impedanz aufzuteilen, ohne eine Referenzelektrode verwenden zu müssen. Nachfolgende Ergebnisse beschreiben den Einfluss der chemischen Zusammensetzung und der Herstellparameter von SOFC- Kathoden auf die Leistungsfähigkeit der Zelle genauer.

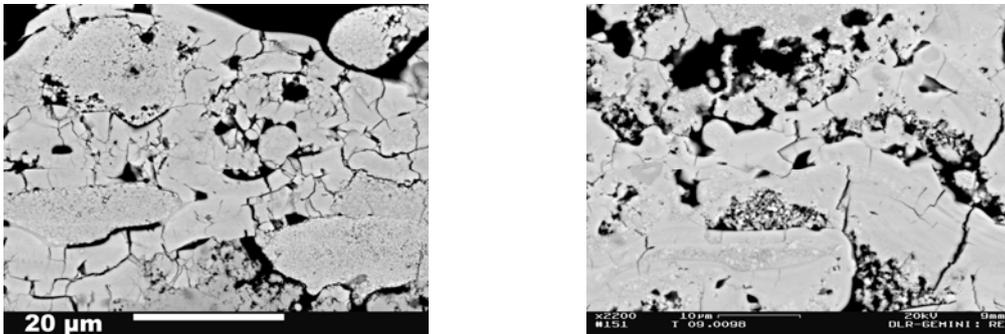
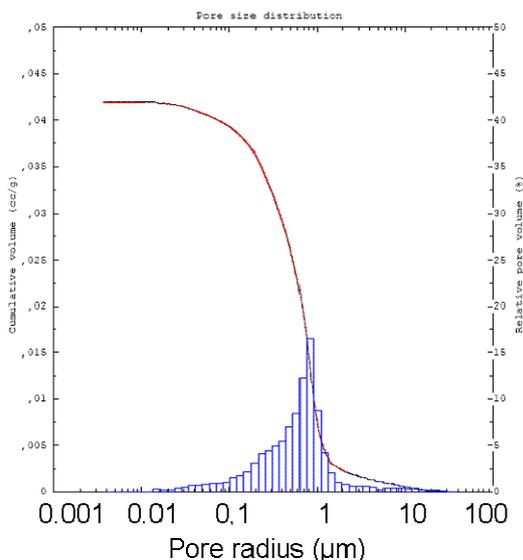
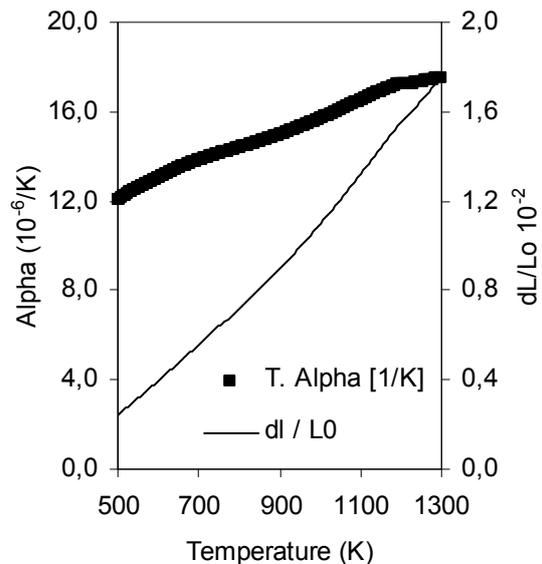


Abbildung 21: Typische REM- Bilder einer plasmagespritzten einphasigen LSCF- Kathode mit höherer Porosität nach Prozessverbesserung.



(a)

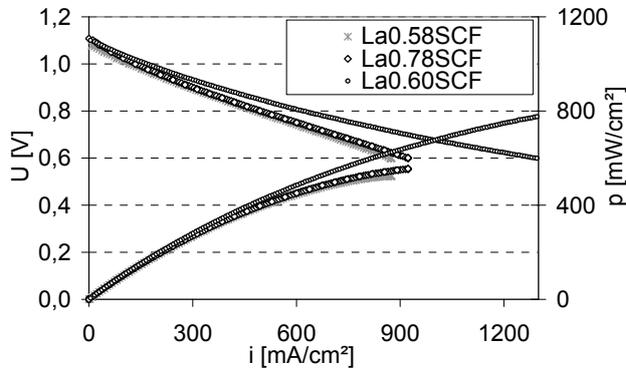


(b)

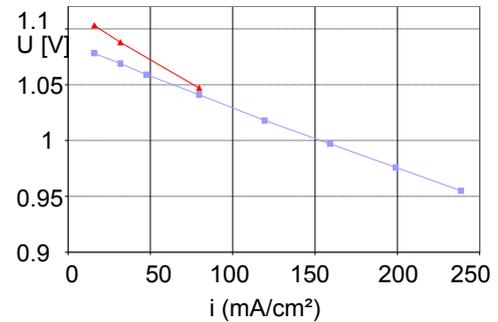
Abbildung 22: La_{0.58}SCF- Schicht: (a) Porositäts-, (b) Dilatometermessungen

Es zeigte sich, dass selbst eine Prozessführung mit niedriger Plasmaenthalpie zu einem Zerfall der Perovskite führt, dann nämlich, wenn im Flug die mittlere Einwirkdauer auf die Partikel länger als 250 bis 400 µs ist. Verglichen zum Pulver erkennt man aus den XRD- Messungen in **Abbildung 20**, dass in Schicht b eine deutlich stärkere Degradation auftritt, was im Querschliff anhand von Splats mit unterschiedlichen Schattierungen erkennbar ist. Dies könnte sehr wahrscheinlich auf die unterschiedliche Stöchiometrie der Partikel beim Auftreffen auf die Oberfläche zurückzuführen sein. Im Gegensatz dazu zeigen offensichtlich weder die XRD- Messkurve noch das Gefügebild von Schicht c solche

Sekundärphasen. Beide La0.58SCF- Schichten wurden mit einer Plasmaenthalpie von 10 MJ/kg erzeugt. Allerdings betrug die Wechselwirkungsdauer der Partikel im Flug bei Schicht b 720 μs , während sie im Gegensatz dazu bei Schicht c nur 300 μs betrug.

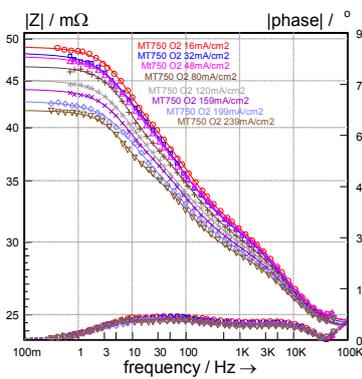


(a)

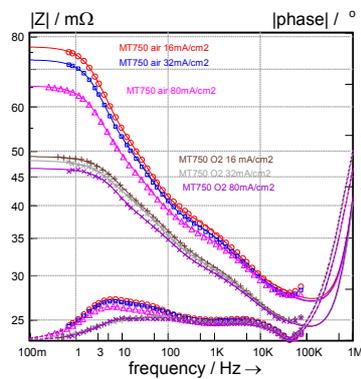


(b)

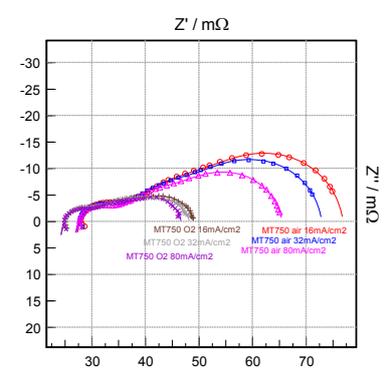
Abbildung 23: a) U- i- Kurven von SOFC mit unterschiedlichen Kathoden bei 800°C (H₂/Luft), b) U- i- Darstellung abgeleitet aus den Gleichstrombedingungen bei Aufnahme des EIS (siehe **Abbildung 24**, SOFC mit La0.60SCF- Kathode bei 750°C mit H₂/Luft (▲) und H₂/ O₂ (■)).



(a)



(b)



(c)

Abbildung 24: a) Bode- Plot der EIS einer SOFC mit La0.60SCF- Kathode bei 750°C (1 slpm H₂, 2 slpm O₂) und verschiedenen Stromdichten entsprechend der Kurve in **Abbildung 23b** (■). b) Bode- Plot und c) Nyquist- Plot derselben Zelle bei 750°C, entweder mit 1 slpm H₂ und 2 slpm O₂, oder mit 1 slpm H₂ und 2 slpm Luft bei 3 verschiedenen Stromdichten.

Die Prozessführung wurde darüber hinaus hinsichtlich der Steigerung der Porosität der Schichten verbessert. Typische REM- Bilder sind in **Abbildung 21** gezeigt. Die so verbesserten Schichten hatten eine Porosität von 19.88%, einen mittleren Porenradius von 0.84 μm und eine Porengrößenverteilung zwischen 60 und 8000 nm (**Abbildung 22a**). Darüber hinaus wiesen La0.58SCF- Ablagerungen bei 800 °C mit $15.6 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ einen thermischen Ausdehnungskoeffizien-

ten (TAK) auf (**Abbildung 22b**), der deutlich über dem des YSZ- Elektrolyten lag (ca. $11 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$).

Eine erste Bestimmung der Leistungsmerkmale der Brennstoffzellen mit gleicher Anode und gleichem Elektrolyten, aber unterschiedlicher Kathode wurde durch Aufnahme von U- i- Kurven bei unterschiedlichen Temperaturen durchgeführt. In **Abbildung 23a** sind die Kurven für SOFC mit drei verschiedenen Kathoden sowie die zugehörigen P- i- Kurven bei $800 \text{ }^\circ\text{C}$ (1 slpm H_2 , 1 slpm Luft) dargestellt. Die SOFC mit einer La0.60SCF- Kathode zeigte dabei die besten Leistungswerte, gefolgt von der Brennstoffzelle mit La0.78SCF und der La0.58SCF- Kathode.

Zusätzlich zu den U- i- Kurven wurden EIS- Messungen bei unterschiedlichen Betriebsbedingungen durchgeführt. Aus den Gleichstrombedingungen in der EIS- Messserie (Zellspannung und Strom) konnten ebenfalls U- i- Abhängigkeiten ermittelt werden. Diese U- i- Darstellungen dienen zur Erhöhung der Genauigkeit bei der Vermessung des Impedanzspektrums und wurden herangezogen, um die verschiedenen Eigenschaften der gemessenen EIS besser miteinander vergleichen und verstehen zu können. Eine solche umgearbeitete Messkurve ist in **Abbildung 23b** dargestellt. Die zugehörigen Impedanzspektren als Bode- oder Nyquistplot zeigt **Abbildung 24**. Impedanzspektren werden überwiegend als Bodeplot dargestellt, wobei der logarithmische Wert der Impedanz und der Phasenverschiebung über dem Logarithmus der Frequenz aufgetragen werden. Aufgrund der Zeitkonstanten des Massentransports findet man die Impedanzanteile der Diffusion normalerweise im Niederfrequenzbereich der Kurve. Deshalb musste das Impedanzspektrum auch umfassend bis hinunter zu 10 mHz (oder tiefer) gemessen werden.

Um verschiedene Diffusionsvorgänge genauer erfassen und voneinander unterscheiden zu können, hilft es aber auch, das gemessene Spektrum in Nyquistform abzubilden (Imaginärteil der Impedanz aufgetragen über dem Realteil). Eine genauere Beschreibung der EIS und von Anwendungen der EIS beim Charakterisieren von Brennstoffzellen wird in [23] gegeben.

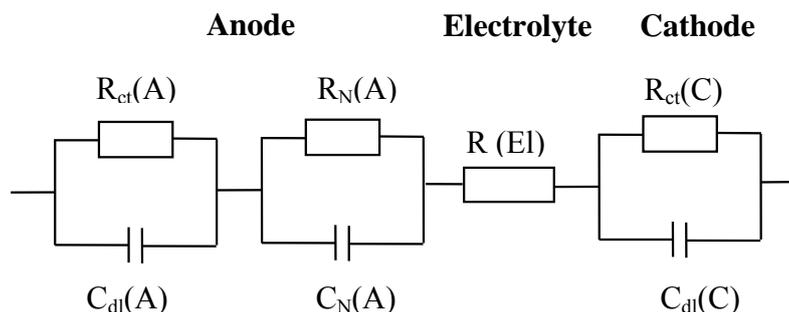


Abbildung 25: Ersatzschaltbild zur Berechnung der gemessenen EIS.

Um die gemessenen Impedanzspektren zu beurteilen, wurde wieder ein entsprechendes Ersatzschaltbild (EC) einer SOFC aufgestellt. In den nachfolgenden Diagrammen sind gemessene Daten als Punkte, berechnete Daten als geschlossene Linien gezeichnet. Außer einem in Serie geschalteten Ohmschen Widerstand, welcher hauptsächlich aus dem Elektrolytwiderstand R_{EI} und einer Induktivität besteht, umfasst das Ersatzschaltbild (**Abbildung 25**) drei Zeitkon-

stanten aus parallelen R/CPE- Gliedern (CPE = konstantes Phasenelement). Die Anode wurde über zwei Zeitkonstanten definiert, wobei eine den Ladungstransport durch die Doppelschicht ($R_{ct(A)}/C_{dl(A)}$) und eine die Diffusion des Wassers entlang des anodenseitigen Gasversorgungschanals beschreibt ($R_{(N)}/C_{(N)}$). Letztere wird durch unvollständiges Ausspülen ähnlich dem in [24] vorgeschlagenen Mechanismus verursacht. Dort wird dies als „Gasumwandlungsimpedanz“ bezeichnet, welche durch einen Wechsel der Gaszusammensetzung über die Länge der Anode oder „eine ungleichmäßige Diffusionsimpedanz“ hervorgerufen wird [25]. Da in den vorliegenden Untersuchungen jedoch der Schwerpunkt auf der Kathode lag, wurde dies hier nicht weiter vertieft.

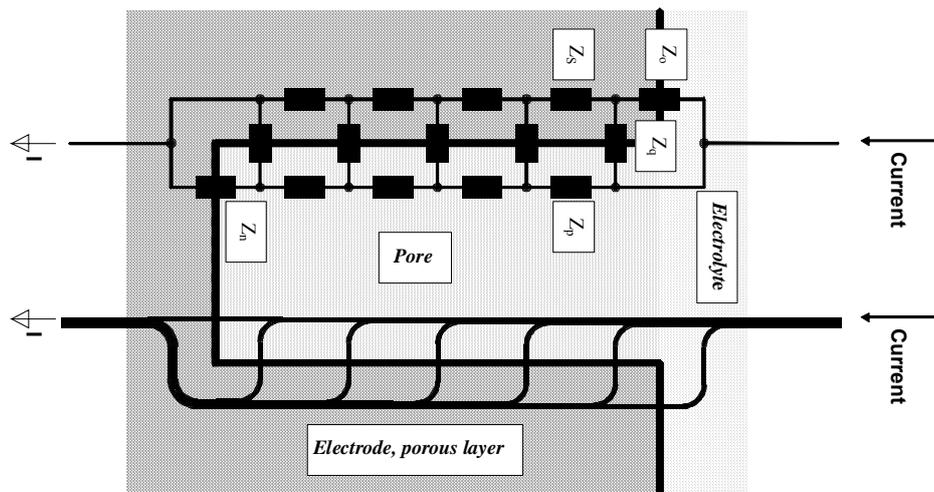


Abbildung 26: Zylindrisches, poröses Elektrodenmodell nach Göhr eines ein-dimensional gleichmäßig verteilten Netzwerkes.

Die Zeitkonstante der Kathode ($(R_{ct(C)}/C_{dl(C)})$) wird über den Ladungstransport durch die Kathodendoppelschicht bestimmt. In einigen Fällen, in denen zusätzlich Ionenleitfähigkeit und Porenstruktur der Elektrode mitberücksichtigt werden müssen, wird ein komplexeres poröses Elektrodenmodell herangezogen. Ein solches Modell wurde von Göhr vorgeschlagen [26]. Dieses ist schematisch in **Abbildung 26** dargestellt. Über eine Anpassung der gemessenen Daten durch die Methode der kleinsten Fehlerquadrate und einem dazugehörigen Modell des Ersatzschaltbildes erhält man einen Satz Impedanzparameter. Zum Vergleich sind in **Tabelle 12** die angepassten Ergebnisse nach Neubewertung der gemessenen Impedanzspektren aus **Abbildung 24** zusammen mit dem Ersatzschaltbild aus **Abbildung 25** und dem porösen Elektrodenmodell nach **Abbildung 26** dargestellt.

Aus **Tabelle 12** kann geschlossen werden, dass ein Wechsel von Sauerstoff zu Luft einen starken Einfluss auf den Ladungstransportwiderstand der Kathode ($R_{Kathode}$) hat, welcher im Allgemeinen durch eine Änderung des Sauerstoffpartialdruckes, des Diffusionswiderstandes ($R_{Diffusion}$) und des Ohmschen Widerstandes hervorgerufen wird. Obwohl die Elektrolytleitfähigkeit nicht besonders empfindlich auf Veränderungen des Sauerstoffpartialdruckes im Bereich 0.2 bis

1.0 reagiert [27], kann dieser trotzdem Auswirkungen auf die Kathode haben, was hier aber nicht genauer untersucht wurde.

Tabelle 12: Berechnete EIS- Ergebnisse bezogen auf eine SOFC bei 750°C mit einer La0.60SCF- Kathode und 3 verschiedenen Stromdichten mit Luft- und Sauerstoffzuführung.

Poröses Elektrodenmodell											
Stromdichte mAcm ⁻²	R _{Anode}		R _{por. Anode}		R _{Elektrolyt}		R _{Kathode}		R _{Diffusion}		
	Luft	O ₂	Luft	O ₂	Luft	O ₂	Luft	O ₂	Luft	O ₂	
16	53	40	300	229	321	289	225	112	276	108	
32	50	39	286	221	321	289	206	113	255	100	
80	45	34	261	202	321	289	170	100	210	104	

Grobes Elektrodenmodell											
	Luft	O ₂		Luft	O ₂	Luft	O ₂	Luft	O ₂		
16	103	69		339	308	256	128	268	110		
32	96	71		339	308	232	130	251	99		
80	86	59		339	308	191	113	208	105		

Tabelle 13: Berechnete EIS- Ergebnisse bezogen auf eine SOFC bei 750 °C, Sauerstoff und verschiedene Kathoden bei 16 und 239 mAcm⁻².

	R _{Anode}	Fehler	R _{Elektrolyt}	Fehler	R _{Kathode}	Fehler	R _{Diffusion}	Fehler	Total
	mΩcm ²	%	mΩcm ²	%	mΩcm ²	%	mΩcm ²	%	mΩcm ²
16 mAcm⁻²									
La0.60SCF	37	1	131	1	68	2	49	3	285
La0.58SCF	50	1	148	2	79	2	56	3	333
La0.78SCF	56	1	129	3	112	1	62	2	359
239 mAcm⁻²									
La0.60SCF	37	1	127	3	58	2	33	3	255
La0.58SCF	47	2	150	3	64	3	32	5	293
La0.78SCF	49	1	121	3	109	1	24	4	303

Der Diffusionswiderstand ist für Luft zweimal höher als für Sauerstoff. Wendet man die Berechnung der EIS- Daten auf eine Zelle mit La0.68SCF- Kathode an und benutzt man das grobe Elektrodenmodell, so spaltet sich der Beitrag diver-

ser Polarisierungseffekte als Funktion der Stromdichte bei 800 °C für H₂/Sauerstoff auf. Dies ist in **Abbildung 27a** dargestellt. Hierbei war der Ohmsche Widerstand des Elektrolyten mit 205 mΩcm² konstant, lieferte aber gleichzeitig den höchsten Beitrag für die Zellverluste, gefolgt von Verlusten durch die Kathode, der Anode und schließlich von Nernstschen Verlusten.

Um das Leistungsverhalten der verschiedenen SOFC- Kathoden bestimmen und miteinander vergleichen zu können, wurde deshalb eine EIS bei Leistungsdichten von 16 und 239 mAcm⁻² bei 850 °C mit 2 slpm Sauerstoff an der Kathode durchgeführt. Da die Ergebnisse der groben Elektrode (**Abbildung 25**) und des porösen Elektrodenmodells (**Abbildung 26**) in erster Näherung gleich waren, wurde das einfachere Erstere dafür verwendet, um daran die EIS- Daten anzupassen. Die Ergebnisse dieser Berechnungen sind in **Tabelle 12** zusammengefasst.

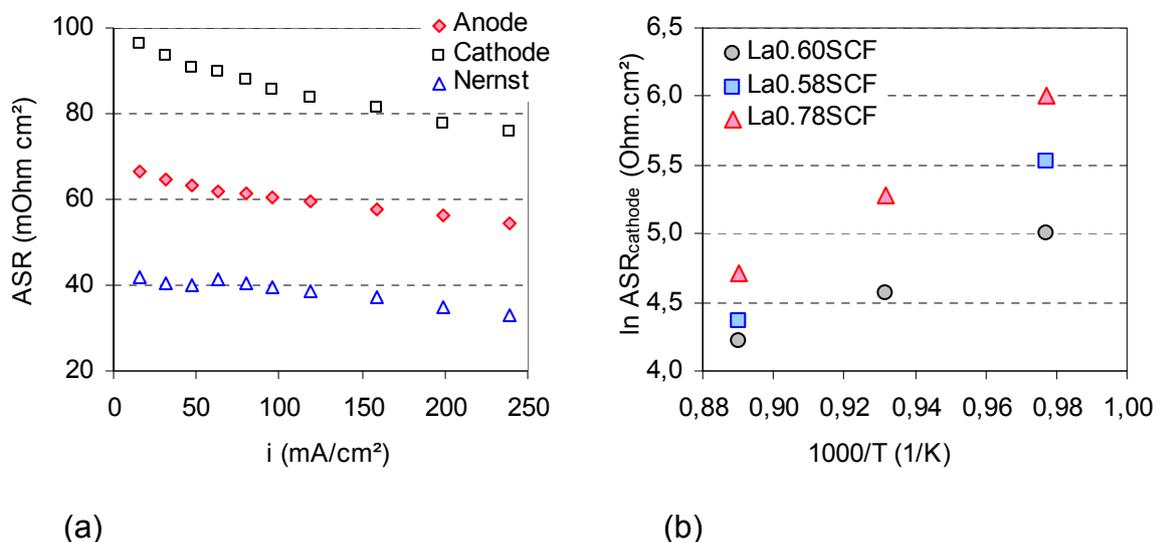


Abbildung 27: Polarisationsanteile als Funktion der Stromdichte einer Zelle mit La0.60SCF- Kathode bei 800 °C mit a) H₂/O₂ und b) einer zeitabhängigen ASR verschiedener Kathoden unter Sauerstoff. Beide Ergebnisse ergaben sich erst nach Berechnung der EIS-Daten der Zellen mit Hilfe des groben Elektrodenmodells.

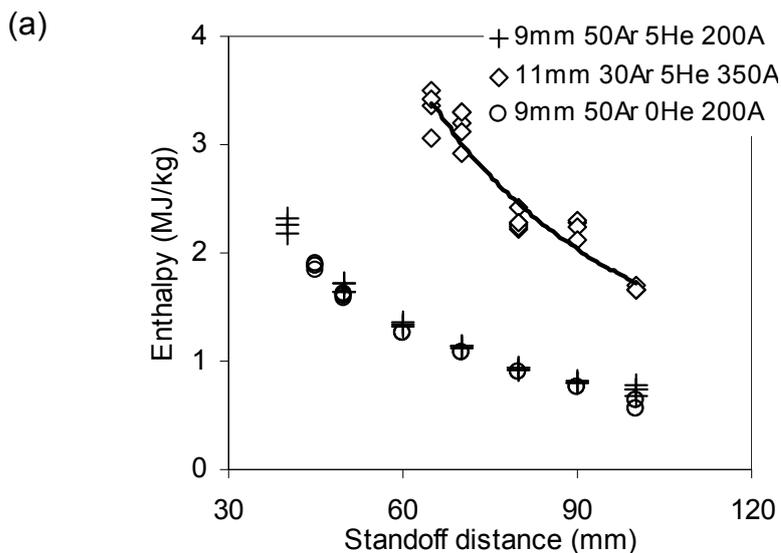
La0.60SCF- Elektroden zeigten dabei die höchste elektrokatalytische Aktivität (geringste Widerstandswerte), gefolgt von La0.58SCF und La0.78SCF. Diese Ergebnisse sind wichtig, da die Leistungskennwerte der U- i- Kurven aus **Abbildung 23** ergaben, dass die La0.58SCF- und La0.78SCF- Kathoden sehr eng beieinander liegen würden. Der Ohmsche Widerstand der SOFC mit La0.58SCF- Kathode weist im Hochfrequenzbereich des Impedanzspektrums einen deutlichen Anstieg auf. Als Ursache dafür kann ein höherer Kontaktwiderstand im Übergangsbereich Elektrode/Elektrolyt oder eine niedrige Leitfähigkeit der Elektrode selbst gewertet werden. Jedoch ist hier die elektrochemische Aktivität der La0.60SCF- und La0.58SCF- Kathode im gleichen Bereich, während die von La0.78SCF niedriger ist. Temperaturabhängige ASR für alle drei Kathoden (**Abbildung 27b**) bestätigen dieses Verhalten und unterstreichen zusätzlich, dass die Unterschiede im Leistungsverhalten von SOFC mit verschiedenen Kathoden mit abnehmender Temperatur zunehmen.

Entwicklung von plasmagespritzten Kathodenschichten mittels Triplex Pro 200

Bei diesen APS- Versuchen wurde ein Zusammenhang zwischen den Herstellparametern, den Plasmajet- Eigenschaften, der Partikelgeschwindigkeit während des Flugs und der Schichtqualität ermittelt. Die Plasmajet- Eigenschaften umfassten dabei Enthalpie, Temperatur, Geschwindigkeit und Zusammensetzung und wurden mit einer Enthalpiesonde der Fa. Tekna Plasma System Inc. (Kanada) gemessen. Die Plasmagaszusammensetzung wurde mit einem Quadrupol- Massenspektrometer der Fa. Balzers (Liechtenstein) erfasst. Dessen Kalibrierung erfolgte mit bekannten Gasmischungen aus Stickstoff, Sauerstoff, Argon, Helium und Wasserstoff. Alle Messungen wurden bei einem isokinetischen Verhältnis von 1.0 ± 0.5 durchgeführt. Die mittlere Temperatur und Geschwindigkeit der Pulverpartikel in der Plasmaflamme wurde mit einem Accuraspray- Messgerät der Firma Tecnar (Kanada) bestimmt.

Tabelle 14: Referenzherstellbedingungen beim Plasmaspritzen von LSCF- Kathoden.

	Anodendurchmesser	Ar- Flussrate	He- Flussrate	Bogenstrom
	[mm]	[slm]	[slm]	[A]
1	11	30	5	350
2	9	50	5	200
3	9	50	0	200



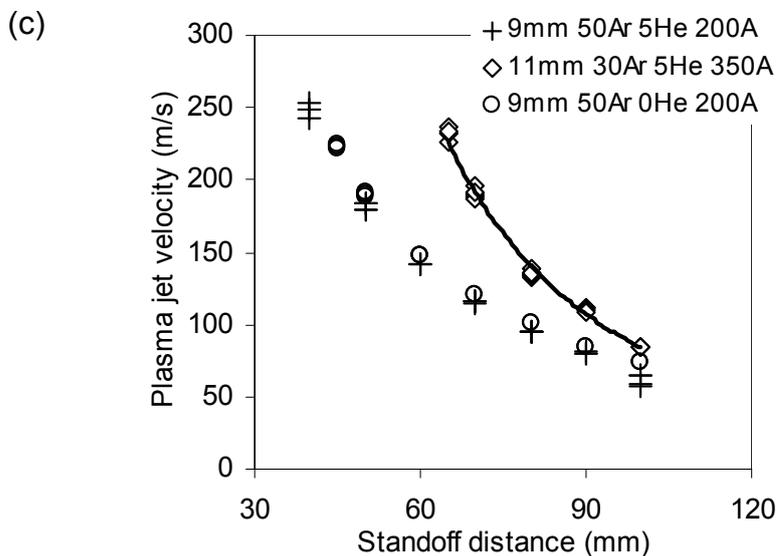
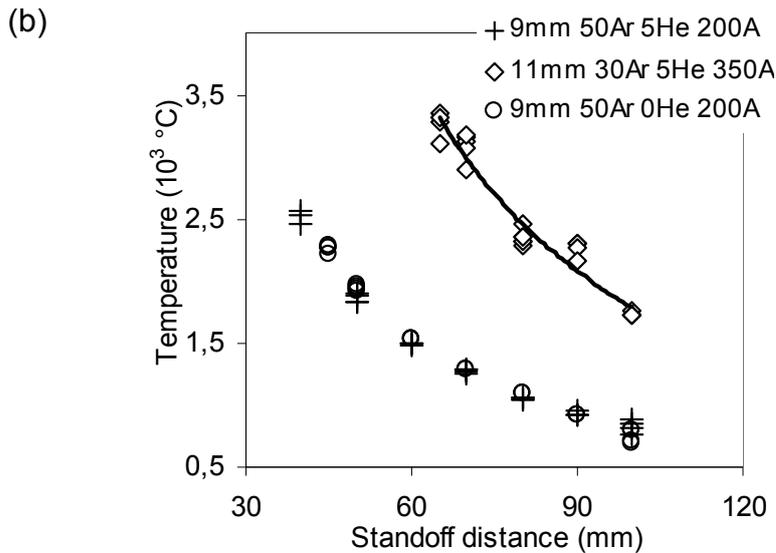


Abbildung 28: Mit dem Enthalpiesondensystem gemessene axiale Profile der spezifischen Enthalpie (a), der Temperatur (b) und der Geschwindigkeit (c) des Plasmajets.

Da sich Perovskite – wie zuvor schon erwähnt - bei höheren Temperaturen und unter reduzierender Atmosphäre zersetzen können, musste die Plasmaenthalpie und Wärmeübertragung auf die Pulverteilchen begrenzt bleiben. Auf der anderen Seite kann unzureichendes Aufschmelzen dieser Partikel zu extrem schlechter Auftragseffizienz und Auftragsrate führen.

Aus den verschiedenen Spritzparametern, welche hier untersucht wurden, sind drei Referenzbedingungen in **Tabelle 14** angegeben. Die daraus resultierenden Eigenschaften des Plasmajets und der Partikel im Flug sind in **Abbildung 28** und **Abbildung 29** dargestellt. Die Enthalpiesondenmessungen (**Abbildung 28**) zeigten, dass der erste Spritzparametersatz aus **Tabelle 14** zu einer höheren axialen Enthalpie, Temperatur und Geschwindigkeit des Plasmajets führte, während die axialen Profile der Plasmaeigenschaften der beiden anderen Parametersätze mehr oder weniger identisch waren. Die Zugabe von 5 slm Helium als Sekundärgas hatte also wenig Einfluss.

Andererseits waren - bedingt durch die höhere Enthalpie und Geschwindigkeit – bei dem mit Parametersatz 1 erzeugten Plasmajet die mit Accuraspray gemessenen Partikeltemperaturen und –geschwindigkeiten während des Fluges höher (**Abbildung 29**). Gegenüber den mit den beiden anderen Parametersätzen beaufschlagten Teilchen konnte eine Zunahme um 22% und 28% (Temperatur), bzw. 35% und 61% (Geschwindigkeit) gemessen werden.

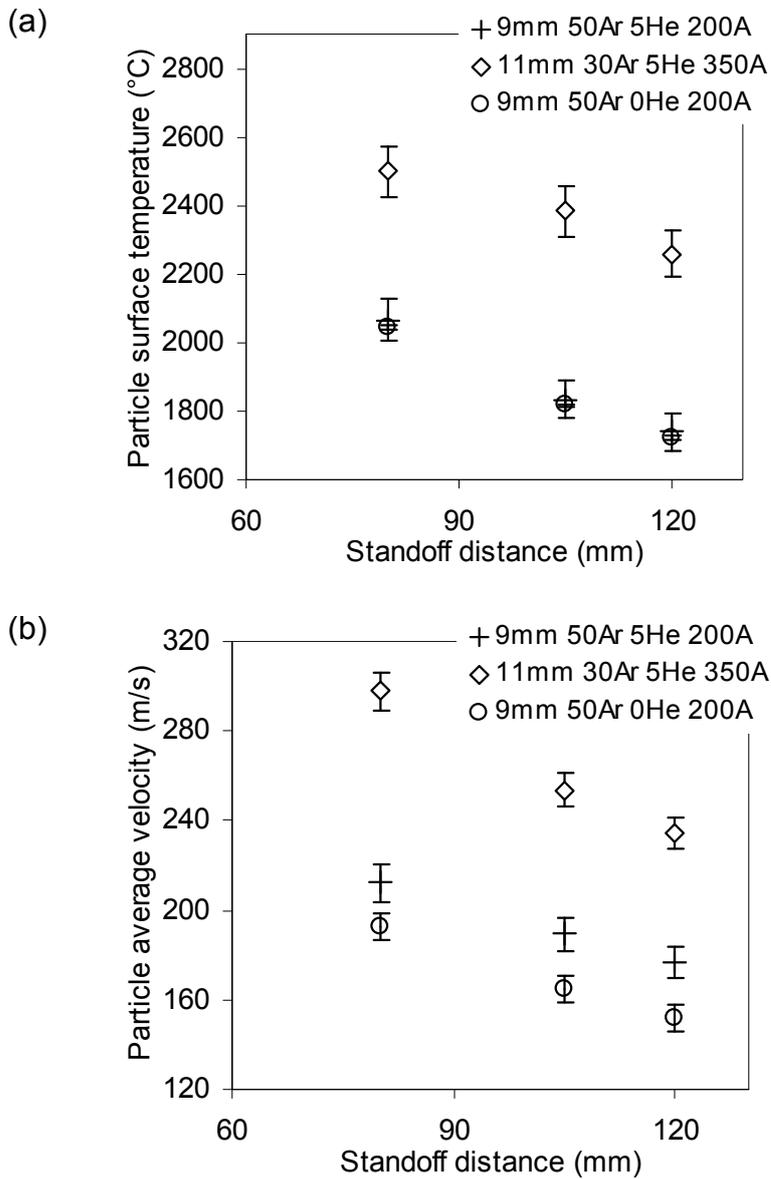


Abbildung 29: Oberflächentemperatur der La_{0.58}SCF- Pulverpartikel während des Fluges (a) und deren mittlere Geschwindigkeit (b). Die axialen Profile wurden mit Accuraspray gemessen.

Trotz eines nicht erkennbaren Unterschieds im axialen Geschwindigkeitsprofil der Plasmajets von Parametersatz 2 und 3 waren die Partikelgeschwindigkeiten des Ersteren um 10 bis 14% niedriger als von Zweitem. Die Temperaturverläufe überlappten hingegen in beiden Fällen. Dies kann durch die höhere Viskosität des Heliums erklärt werden, welche zwar nicht die Geschwindigkeit des Plas-

mas wesentlich beeinflusst, jedoch andererseits den Strömungswiderstandskoeffizienten erhöht, wodurch es zu einer besseren Beschleunigung und höheren Geschwindigkeit der Partikel kommt [B. Dussoubs: "3D modelling of plasma spray processing: Influence of particle injection and spray parameters on the treatment and distribution of particles in the jet", Ph.D. Thesis, University of Limoges, 1998, (in französisch)].

Entwicklung von mit LPPS erzeugten 8YSZ- Elektrolytschichten

(Eine genauere Beschreibung der experimentellen Abläufe bei der Entwicklung der Elektrolytschichten findet man im Bericht von Sulzer Metco.)

Tabelle 15: Leckratenwerte von Zellen mit LPPS- Elektrolyten

Probennr.	Versuchsnr.	Leckrate (Pa•m/s)
ITM 0906-47	09T0271	12,01
ITM 0906-48	09T0269	13,70
ITM 0906-49	09T0245	28,78
ITM 0906-50	09T0249	16,63
ITM 0906-51	09T0251	13,37
ITM 0906-52	09T0253	13,85
ITM 0906-53	09T0255	17,13
ITM 0906-54	09T0257	14,31
ITM 0906-55	09T0259	21,09
ITM 0906-56	09T0261	21,61
ITM 0906-57	09T0264	50,66
ITM 0906-58	09T0266	10,11
ITM 0906-59	09T0267	16,61
ITM 0906-60	09T0244	39,34

Die Leckraten aller bei Sulzer Metco mit LPPS gespritzten Elektrolytschichten sind in **Tabelle 15** angegeben. Im Falle der Proben ITM 0906-49 bis ITM 0909-52 sind zusätzlich die Leckratenwerte, aufgetragen über dem Kesseldruck während des LPPS, dargestellt (**Tabelle 16**).

Aus den 14 Probensätzen wurden 4 Zellen für elektrochemische Untersuchungen ausgewählt. Eine Auflistung der Daten dieser Zellen sind in **Tabelle 17** bis **Tabelle 19** wiedergegeben. **Abbildung 30** zeigt die Strom- Spannungskurven

(i- U- Kennlinien) von 3 Zellen mit unterschiedlichen LPPS- Elektrolyten. Anoden und Kathoden sind in allen Fällen identisch und wurden am DLR gespritzt.

Tabelle 16: Leckraten der Elektrolyten mit vom Kesseldruck abhängigen LPPS- Bedingungen

Kesseldruck [mbar]	Leckrate [Pa•m/s]	normalisierte Leckrate [Pa•m/s]	Probennr.	Versuchsnr.	Elektrochemischer Test
1.5	28,78	32,38	ITM 0906-49	09T0245	keiner (zu hohe Leckrate)
20	16,63	23,28	ITM 0906-50	09T0249	(siehe Abbildung 30ff)
50	13,37	19,39	ITM 0906-51	09T0251	keine EC- Werte verfügbar
80	13,85	21,47	ITM 0906-52	09T0253	(siehe Abbildung 30ff)

Tabelle 17: Daten von 4 ausgesuchten, elektrochemisch vermessenen Zellen

	Kurzbez.	Proben-ID-Nr.	LPPS-Nr.	Bemerkungen
1	LPPS47	ITM 0906-47	09T0271	Neues Pulver
2	LPPS50	ITM 0906-50	09T0249	Herkömmliches Pulver bei 20 mbar
3	LPPS52	ITM 0906-52	09T0253	Herkömmliches Pulver bei 80 mbar
4	LPPS51	ITM 0906-51	09T0251	Herkömmliches Pulver bei 50 mbar. Elektrochemische Daten konnten nicht erfasst werden, da der Elektrolyt an der Anode falsch ausgerichtet war. Eine Kompensation durch Glaslot schlug fehl.

Die höchsten OCV- und Leistungsdichtewerte erreichte die Probe LPPS50, welche bei einem Kesseldruck von 20 mbar hergestellt wurde. Mit einer Brenngas-mischung aus 0.4 slm H₂ und 0.6 slm N₂ sowie 2 slm Luft als Oxidgas konnte bei 800 °C mit 375 mW/cm² der höchste Wert erzielt werden, den eine Zelle mit einem LPPS- Elektrolyten besaß. Davor lag dieser Wert bei ca. 280 mW/cm². Nichtsdestotrotz verbleibt mit dieser Beschichtungstechnologie ein großes Verbesserungspotential. Der flächenspezifische Widerstand (ASR) des LPPS- Elektrolyten aus **Abbildung 31** muss deutlich unter 0.22 Ω•cm² gesenkt werden,

während die OCV- Werte über 1.06 V liegen sollten. Die gemessene Leitfähigkeit des LPPS- Elektrolyten in **Abbildung 32** ist 4,2 mal niedriger als der theoretische Wert von monolithischem YSZ. Es blieb in diesem Projekt offen, weshalb dies so ist.

Tabelle 18: Leckrate und elektrochemische Daten von Zellen mit LPPS- Elektrolyt

	Kurzbez.	Normalisierte Leckrate [Pa•m/s]	OCV [V]	Elektrolyt- ASR [Ohm•cm ²]
1	LPPS47	12,61	0,992	0,31
2	LPPS50	23,28	1,007	0,29
3	LPPS52	19,39	0,995	0,35
4	LPPS51	21,47	-	-

Tabelle 19: Temperaturabhängige elektrochemische Daten von LPPS- Zellen

		LPPS-47 neues Pulver	LPPS-50 20 mbar	LPPS-52 80 mbar
850°C 50% H ₂ Luft	Zelltemperatur [°C]	851	850	855
	OCV [V]	0,922	0,99	0,99
	Ohm. Widerstand [Ω•cm ²]	0,25	0,22	0,26
	Polar. Widerstand [Ω•cm ²]	1,01	0,32	0,38
800°C 40% H ₂ Luft	Zelltemperatur [°C]	810	813	810
	OCV [V]	0,992	1,007	0,995
	Ohm. Widerstand [Ω•cm ²]	0,31	0,29	0,35
	Polar. Widerstand [Ω•cm ²]	0,94	0,45	0,49
750°C 50% H ₂ Luft	Zelltemperatur [°C]		750	755
	OCV [V]		1,011	1,014
	Ohm. Widerstand [Ω•cm ²]		0,43	0,51
	Polar. Widerstand [Ω•cm ²]		0,81	0,88

700°C 50% H ₂ Luft	Zelltemperatur [°C]		702	703
	OCV [V]		1,029	1,026
	Ohm. Widerstand [Ω•cm ²]		0,68	0,82
	Polar. Widerstand [Ω•cm ²]		1,64	1,73

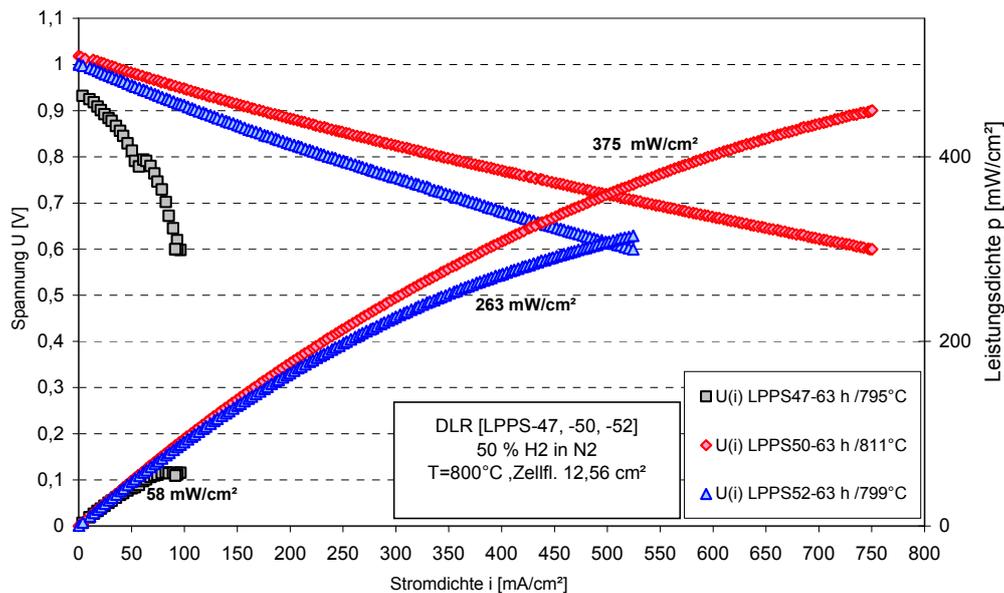


Abbildung 30: Strom- Spannungskurven von drei aus verschiedenen LPPS-Elektrolytarten bestehenden Zellen. Anode und Kathode sind identisch und wurden am DLR hergestellt.

Elektrolytschichten aus neu entwickeltem Pulver von Sulzer Metco (AE9620) gaben trotz einer verbesserten (d.h. geringeren) Leckrate gegenüber anderen Elektrolyten schlechtere OCV- Werte sowie ein Missverhältnis zwischen Leitfähigkeit und spezifischem Flächenwiderstand. Außerdem führte dieses Pulver zu instabilen Betriebsbedingungen der Zelle. Während der Herstellung der Elektrolyte mit diesem Pulver konnte beobachtet werden, dass schädliche Effekte an der Anode aufgetreten sein mussten. Deren Ursache ist zwar noch nicht eindeutig verstanden, jedoch konnte in dieser Zelle ein 100%iger Anstieg des Polarisationswiderstandes gegenüber den anderen beiden Zellen beobachtet werden (**Tabelle 19**).

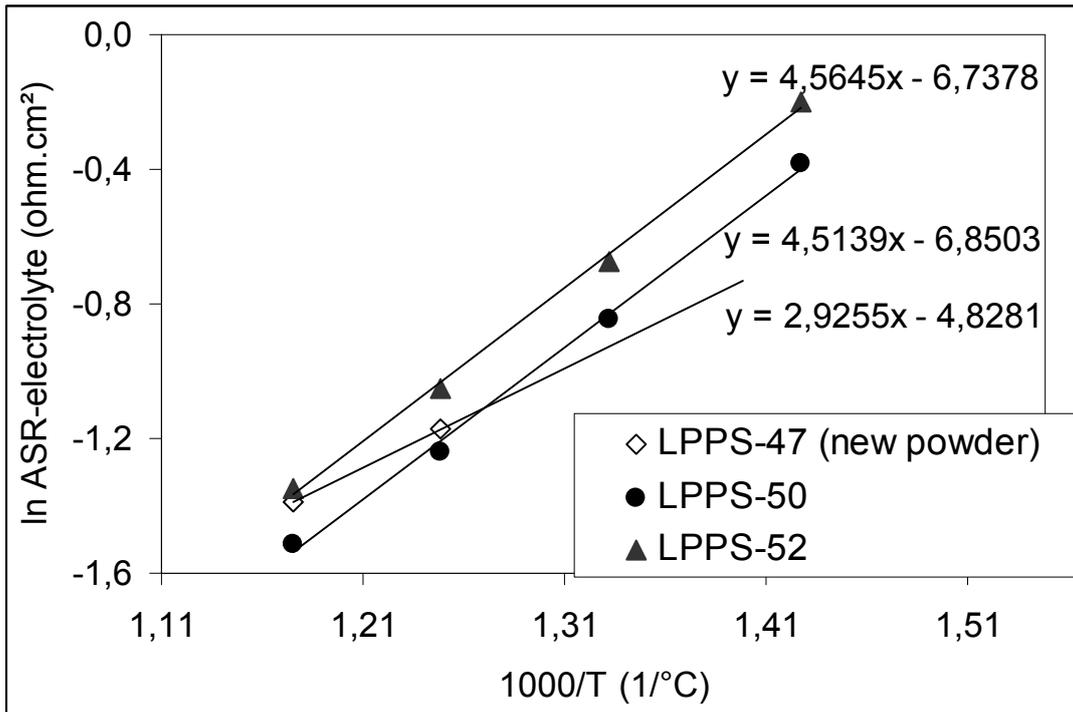


Abbildung 31: Temperaturabhängiger flächenspezifischer Widerstand (ASR) von LPPS- Elektrolyten.

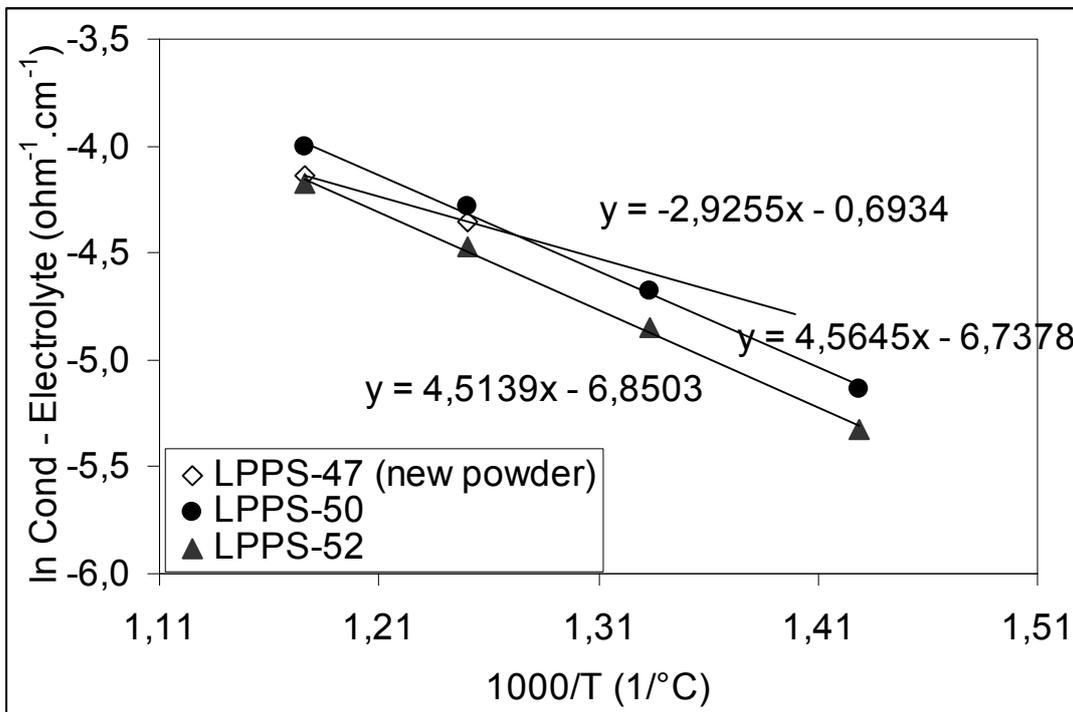


Abbildung 32: Temperaturabhängige Leitfähigkeit des LPPS- Elektrolyten.

CGO- Zwischenschichten zwischen Elektrolyt und Kathode

Zwischen der YSZ- Elektrolytschicht und LSCF- basierten Kathoden war es notwendig, eine Zwischenschicht aus Cer- Gadoliniumoxid ($\text{Ce}_{0,8}\text{Gd}_{0,2}\text{O}_{2-\delta}$ = CGO) aufzubringen, um die Ausbildung von SrZrO_3 zu verhindern. Dieses Oxid kann zum Ausfall der SOFC führen. CGO besitzt dabei zusätzlich den Vorteil, dass es mit Co- haltigen Perovskitmaterialien chemisch gut kompatibel ist und eine höhere ionische Leitfähigkeit gegenüber YSZ aufweist.

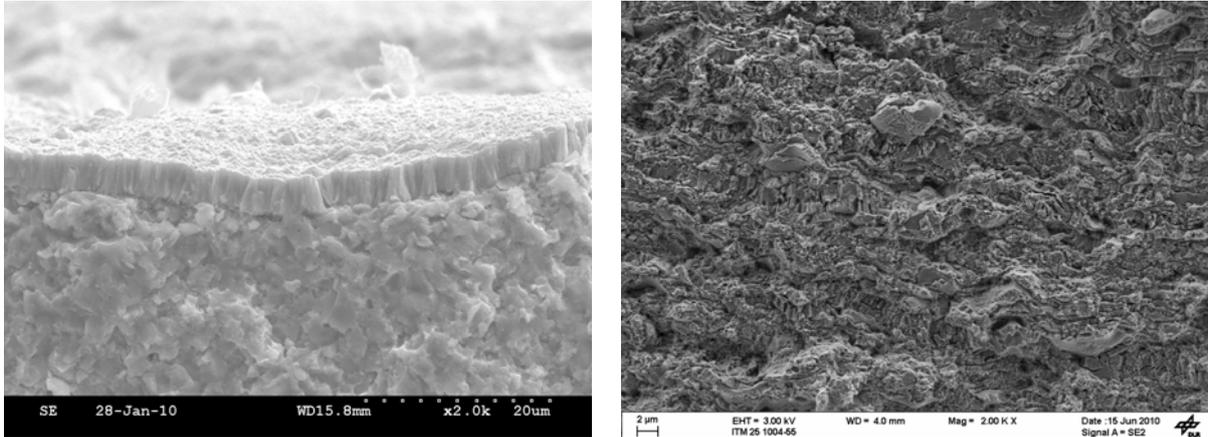


Abbildung 33: EB- PVD erzeugte CGO- Schicht auf YSZ (links), Bruchfläche von plasmagespritztem CGO (rechts).

Im Rahmen dieses Projekts wurde daher die Herstellung von plasmagespritzten CGO- Schichten untersucht und diese mit EB- PVD aufgebrauchten CGO- Schichten verglichen (**Abbildung 33**). Dabei zeigten Zellen mit CGO einen deutlich niedrigeren Polarisationswiderstand als Zellen ohne (**Tabelle 20**). Dies gilt für beide Beschichtungsarten (TriplexPro 200, LPPS).

Tabelle 20: Polarisationswiderstände an CGO- beschichteten und -freien Zellen

	Pol. at OCV Ohm.cm ²	Pol. at 200 mA/cm ² Ohm.cm ²
Zelle ohne CGO	0,57 (±0,03)	0,42 (±0,02)
Zelle mit CGO	0,26 (±0,01)	0,20 (±0,01)

Literatur zur LSCF-Kathode

- 1 C. S. Tedmon Jr., H. S. Spacial, S. P. Mitoff, J. *Electrochem. Soc.*, 116, 1969, p 1170
- 2 M. Godickemeier, K. Sasaki, L.J. Gaukler, I. Reiss, *Solid State Ionics*, 86-88, 1996, p 691
- 3 H. Y. Tu, T. Takeda, N. Imanishi, O. Yamamoto, *Solid State Ionics*, 100, 1997, p 283

- 4 L. W. Tai, M. M. Nasarallah, H. U. Andersen, in SOFC III, (ed.) S. C. Singhal, H. Iwahara, (pub.) *Electrochemical Society*, NJ, 1993. p 241
- 5 Y. Teraoka, H. M: Zhang, S. Furukawa, N. Yamazoe, *Chem. Lett.*, 1985, p 1743
- 6 V. V. Kharton, A. A. Yaremchenko, E. N. Naumovich, *J. Solid State Electrochem.*, 3, 1999, p 303
- 7 A. Mai, V. A. C. Haanappel, S. Uhlenbruck, F. Tietz, D. Stöver, *Solid State Ionics*, 176, 2005, p 1341
- 8 P. Leone, M. Santarelli, P. Asinari, M. Cali, R. Borchiellini, *J. Power Sources*, 177, 2008, p 111
- 9 H. Y. Tu, T. Takeda, N. Imanishi, O. Yamamoto, *Solid State Ionics*, 117, 1999, p 277
- 10 F. Tietz, I.A. Raj, M. Zahid, D. Stöver, *Solid State Ionics*, 177, 2006, p 1753
- 11 F. Tietz, H. P. Buchkremer, D. Stöver, *Solid State Ionics*, 152-153, 2002, p 373
- 12 C. L. Chang, C. S. Hsu, B. H. Hwang, *J. Power Sources*, 2008, in press.
- 13 L. Baqué, A. Serquis, *Applied Surface Science*, 254, 2007, p 213
- 14 A. Subramania, T. Saradha, S. Muzhumathi, *J. Power Sources*, 165, 2007, p 728
- 15 G. Schiller, T. Franco, M. Lang, P. Metzger, A. O. Störmer, in SOFC IX, (ed.) S. C. Singhal, J. Mizusaki, (pub.) *Electrochemical Society*, NJ, 2005. p 66
- 16 B.D. White, O. Kesler. L. Rose, *J. Power Sources*, 178, 2008, p 334
- 17 C. Monterrubio-Badillo, H. Ageorges, T. Chartier, J. F. Coudert, P. Fauchais, *Surf. Coat. Technol.*, 200, 2006, p 3743
- 18 R. Vaßen, D. Hathiramani, J. Mertens, V.A.C. Haanappel, I. C. Vinke, *Surf. Coat. Technol.* 202, 2007, p 499
- 19 A. Ansar, Z. Ilhan, W. Richter, *J. High Temp. Mater. Proces.*, 11, 2007, p 83
- 20 A. Ansar, G. Schiller, O. Patz, J.B. Gregoire, Z. Ilhan, in *8th European SOFC Forum*, (org.) European FUEL CELL FORUM, on CD-ROM, Lucerne (CH), 2008
- 21 A. A. Syed, Z. Ilhan, J. Arnold, G. Schiller, H. Weckmann, *J. Ther. Spray Technol.*, 15 (4), 2006, p 617
- 22 H. Weckmann, S. Syed, Z. Ilhan, J. Arnold, *J. Therm. Spray Technol.*, 15 (4), 2006, p 604
- 23 N. Wagner, "Electrochemical power sources – Fuel cells" in *Impedance Spectroscopy: Theory, Experiment, and Applications*, 2nd Edition, Edited by Evgenij Barsoukov and J. Ross Macdonald, John Wiley & Sons, Inc., ISBN: 0-471-64749-7, pp.497-537, 2005
- 24 J. Geyer, H. Kohlmüller, H. Landes, R. Stübner, *Investigations into the Kinetics of the Ni-YSZ-Cermet-Anode of a Solid Oxide Fuel Cell*, Proc. of the 5th Int. Symp. on SOFC, Proc. Vol. 97-40, pp.585, Electrochem. Soc., 1997
- 25 J. van Herle, A. J. McEvoy, K. R. Thampi, *J. Mat. Science*, 29, 1994, p 3691

- ²⁶ H. Göhr, *Impedance Modelling of Porous Electrodes*, Electrochemical Applications, 1, 2-3 1997, (available from <http://www.zahner.de>)
- ²⁷ J. Fleig, H.-R. Kim, J. Jamnik, J. Maier, *Fuel Cells*, 5, 2008, p. 33.

AP 210 - Neue Technologien zur Interkonnektorherstellung

In den im letzten Projektjahr untersuchten Kassetten und Stacks konnte eine starke Chromvergiftung auf der Kathodenseite beobachtet werden. Deshalb wurde das Aufbringen von LSM- Chromsperrschichten durch Sulzer Metco auf die Kassetten der Zehnebenenstacks empfohlen (siehe AP260).

AP 220 - Integriertes Design

Zur Verbesserung der Stackkonstruktion wurden vom DLR zuerst die Möglichkeiten und Schwächen des bisher verwendeten integrierten Designs zusammengetragen. Dies waren:

- Kurzschlussgefahr durch zu große Zellfläche,
- Kontaktelemente (Netze, Gestricke) auf der Kathodenseite oxidieren zu stark,
- Beschichtung der Schweißnaht Substrat- Oberschale mit Elektrolyt problematisch,
- VPS- Beschichtung von Kassetten mit akzeptabler Ebenheit möglich mit angepasstem Probenhalter,
- Glaslot als Dichtmedium validiert.

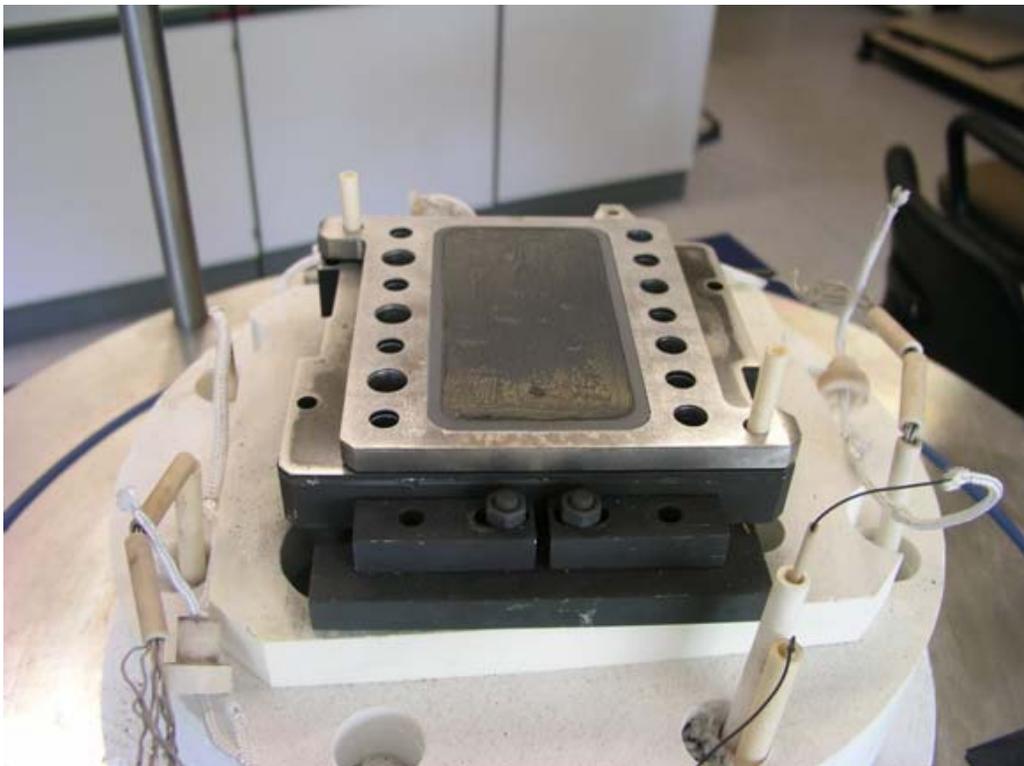


Abbildung 34: Fräsplatten- Einhausung mit Zelle im Prüfstand.

Zur Qualifizierung von „full-scale“ Zellen (Originalgröße APU) und als Zwischenschritt zu einem integrierten Design wurde in Zusammenarbeit mit ElringKlinger ein Fräsplattendesign entwickelt (**Abbildung 34**). In diesem wurde soweit möglich eine Geometrieübereinstimmung hinsichtlich Mehrfachverteiler, Gaskanalstruktur und Zellfläche mit dem geplanten integrierten Design realisiert. Durch die gefräste Ausführung war auch eine mehrfache Verwendbarkeit der Platten sichergestellt. Nach Entfernen der Glaslotreste und der Oxidschicht durch Sandstrahlen konnten die Platten wiederverwendet werden. Insgesamt wurden damit im Projekt drei Aufbauten realisiert.

Wegen Problemen mit den eingelöteten Zellen (Rissen im Elektrolyten und Delamination an der Lötung) wurde beschlossen, für das integrierte Design eine vollintegrierte Lösung zu realisieren. Das Substrat wurde in die Kasette durch Schweißen integriert und war somit ein Bestandteil der Bipolarplatte. Anschließend wurde auf diesen porösen Teil der Bipolarplatte beschichtet.

Die in diesem Projekt neuentwickelten SOFC- Kassetten im sogenannten „MSC1- Design“ wurden von ElringKlinger konstruiert und gefertigt (siehe Abschlussbericht von ElringKlinger).

AP 230 - Dichten, Fügen und Stack- Assemblierungstechnologien

Zum Abdichten der Zellen kam Glaslot zur Anwendung. Dieses existierte sowohl in Pasten- als auch in Folienform. Zu Beginn des Projektes wurde als Dicht- und Isoliermedium zwischen den einzelnen Kassetten ein Glaslot des Forschungszentrums Jülich verwendet. Um jedoch eine Versorgung mit Glaslot in größeren Mengen zu gewährleisten, wurde die Fa. Schottglas kontaktiert und mit ihr über eine Kooperation zur Entwicklung von geeigneten Glasloten zur Abdichtung der Stacks im MSC1- Design verhandelt. Die Wahl fiel dabei deshalb auf diese Firma, da sie durch frühere Entwicklungsarbeiten bereits Erfahrung im Umgang mit Glasloten für die Abdichtung von Hochtemperaturbrennstoffzellen besaß.

Versuche mit einem ersten von der Firma Schottglas gelieferten Glaslot zeigten leider, dass dessen Ausdehnungskoeffizient mit $4,5 \cdot 10^{-6} \text{ m}^{-1}$ im Vergleich zu den ferritischen Stählen (etwa $12 \cdot 10^{-6} \text{ m}^{-1}$) viel zu niedrig war, um damit eine auf Dauer thermozyklenfeste Verbindung zu realisieren. Daraufhin wurde ein zweites Glaslot entwickelt und geliefert. Bei diesem Glaslot (G018-251) kam es jedoch zu Reaktionen sowohl mit dem CroFer als auch dem ITM. Ein drittes Glaslot der Fa. Schott, mit dem Fügeproben hergestellt und ausgelagert wurden, wurde hinsichtlich seiner elektrischen Isolationswirkung im Ofen untersucht. Zusätzlich wurde auch ein Stack damit gefügt. Die Isolations- und Dichtwirkung lag im für Glaslot üblichen Bereich. Die Haftung des Glaslotes nach Ende des Stackbetriebs war jedoch deutlich niedriger und unterschied sich wesentlich von den zuvor verwendeten Glasloten.

Deshalb wurde die Schiene mit Glaslot der Firma Schottglas verlassen und stattdessen ein Glaslot vom Fraunhofer IKTS zur Durchführung von Fügeversuchen und Leitfähigkeitsmessungen verwendet. Vom IKTS existierte eine Glaslotentwicklung G037 speziell für ferritische Stähle. Dieses zeigte sich als

gut geeignet für die Fügung von Stacks. Folgende Untersuchungen wurden damit durchgeführt:

- Bestimmung von Glaspunkt, Erweichungs- und Schmelztemperatur in einem Erhitzungsmikroskop
- Materialverträglichkeit der Glaslote mit CroFer 22 APU und Plansee ITM
- Fügeversuche mit 50*50 mm² Blechen
- Leckratenmessungen an Fügeproben 50*50 mm² mit unterschiedlichen Oberflächenqualitäten: geschliffen, sandgestrahlt und mit Walzhaut
- Leckratenmessungen an Fügeproben 50*50 mm² bei Thermozyklen
- Bestimmung des Widerstandes als Maß für dessen Isolationswirkung
- Rheologische Untersuchungen an Pasten.

Das Glaslot vom IKTS zeigte keine unerwünschten Reaktionen mit den ferritischen Stählen. Selbst ohne Fügegewicht war eine hohe mechanische Kraft notwendig, um die Stackebenen zu trennen. Der Bruch trat dann in der Glaslot-schicht auf, d. h. Reste des Lots hafteten auf beiden metallischen Oberflächen. Deshalb wurde dieses Glaslot als am besten geeignet für Stackfügungen eingeschätzt und bei den weiteren Versuchen verwendet.

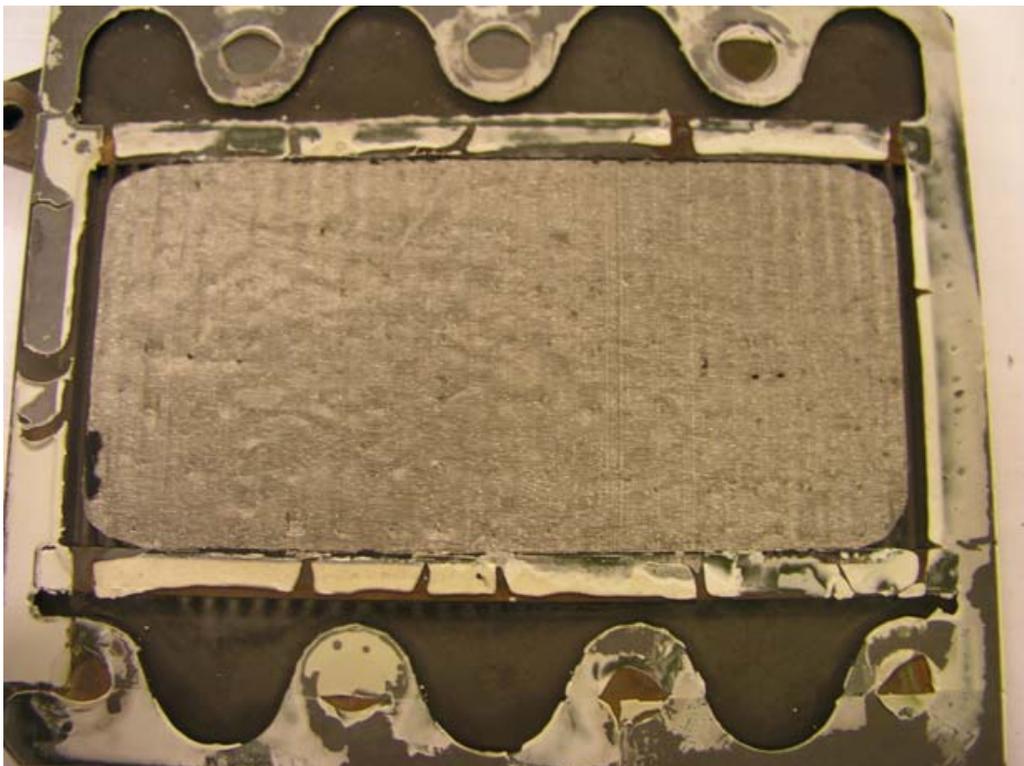


Abbildung 35: Groblecks im Folienglaslot

Für das Fräsplattendesign wurde bei den ersten Versuchen Folienglaslot verwendet. Es zeigte sich jedoch, dass dieser Typ Glaslot relativ empfindlich gegenüber Toleranzen ist und es an Stellen mit größeren Toleranzen und an Nahtstellen von benachbarten Glasfolien zu Einschnürungen und damit Groblecks kommen kann (**Abbildung 35**). Diese Defekte äußerten sich in der offenen Zellspannung der Short Stacks, welche dann jeweils nur ca. 1000 mV betrug.

Deshalb wurde zu Glaslot in Pastenform übergegangen, welches mit einem Dispenser aufgetragen wird (**Abbildung 36**). Um eine minimale Dichtspalthöhe zu garantieren, wurden Aluminiumoxidplatten mit einer Dicke von 100 µm als Distanzhalter im Abstand von ca. 4 cm in das Glaslot eingebracht. Bei diesem Aufbau war die Abdichtung besser und es konnten offene Zellspannungen von 1030 mV oder mehr realisiert werden.



Abbildung 36: Pastenglaslot

AP 240 - MS- SOFC- spezifische Kontaktierung und Erprobung

Zur Untersuchung von Kontaktierungen wurde am DLR ein neuer Prüfstand aufgebaut (**Abbildung 37**). Dabei handelt es sich um einen gasdichten Rohr-Ofen, in den ein keramischer Messkopf eingebaut wurde. Die maximale Probengröße betrug 50 mm * 50 mm. Zusätzlich konnten in diesem Ofen die Gasatmosphären eingestellt werden, welche im Brennstoffzellenbetrieb relevant sind.

Im Bereich der kathodenseitigen Kontaktierung der MS-SOFC im Stack wurden zwei neuartige Methoden untersucht. Beide stellten eine formschlüssige Verbindung dar, um gewisse Toleranzen und Durchbiegungen in den Kassetten auszugleichen. Eine Methode ist die der sogenannten Expansionslote, welche durch einen Zusatz einen metallischen Schaum bilden. Dieser ist auch ausreichend porös, um die Luftversorgung der Kathode sicherzustellen. Diese Lote sind auf Silberbasis aufgebaut. Vom DLR wurden 3 kg Silberlotpulver beschafft, Lote gemischt und Lötversuche damit durchgeführt. Leider zeigte sich, dass die Oberflächenspannung des Silbers relativ hoch war und es zu Materialagglomerationen in Form einer ausgeprägten Tropfenbildung kam. Zwischen diesen Tropfen trat dann Materialverarmung auf. Geplante weitere Untersuchungen zielten deshalb auf eine Reduzierung der Oberflächenspannung der Lote.



Abbildung 37:
Kontaktwiderstandsmesstand

Die Intensivierung der Aktivitäten zur Herstellung der Beschichtungspasten und zu deren homogenerem Schichtauftrag bestand darin, eine Beschichtungsmaschine zu konstruieren und zu bauen (**Abbildung 38**). Mit Hilfe dieser Maschine wurde die Reproduzierbarkeit der Beschichtungen verbessert und auch die Herstellung von größeren Mengen solcher Kontaktelemente einfacher dargestellt. Beschichtungs- und Sinterversuche liefen nach dem in **Abbildung 39** skizzierten Herstellungsverfahren ab.

Als zweite Methode wurde ein mit leitfähig beschichteter Schaumstoff untersucht. Hierzu wurde ein Kunststoffschäum mit leitfähigem Material infiltriert, welches sich auf seiner Oberfläche anlagert. Dieser Schaum war flexibel und konnte so beim Einbau Toleranzen ausgleichen. Während des ersten Aufheißvorgangs wurde dieser Schaum durch den Luftsauerstoff verbrannt. Es blieb somit ein poröses Skelett aus dem leitfähigem Material erhalten. Es wurden verschiedene Schäume gekauft und Infiltrationsversuche damit durchgeführt. Hauptziele waren die Herstellung von Beschichtungspasten und die Verbesserung der Homogenität der Beschichtung.

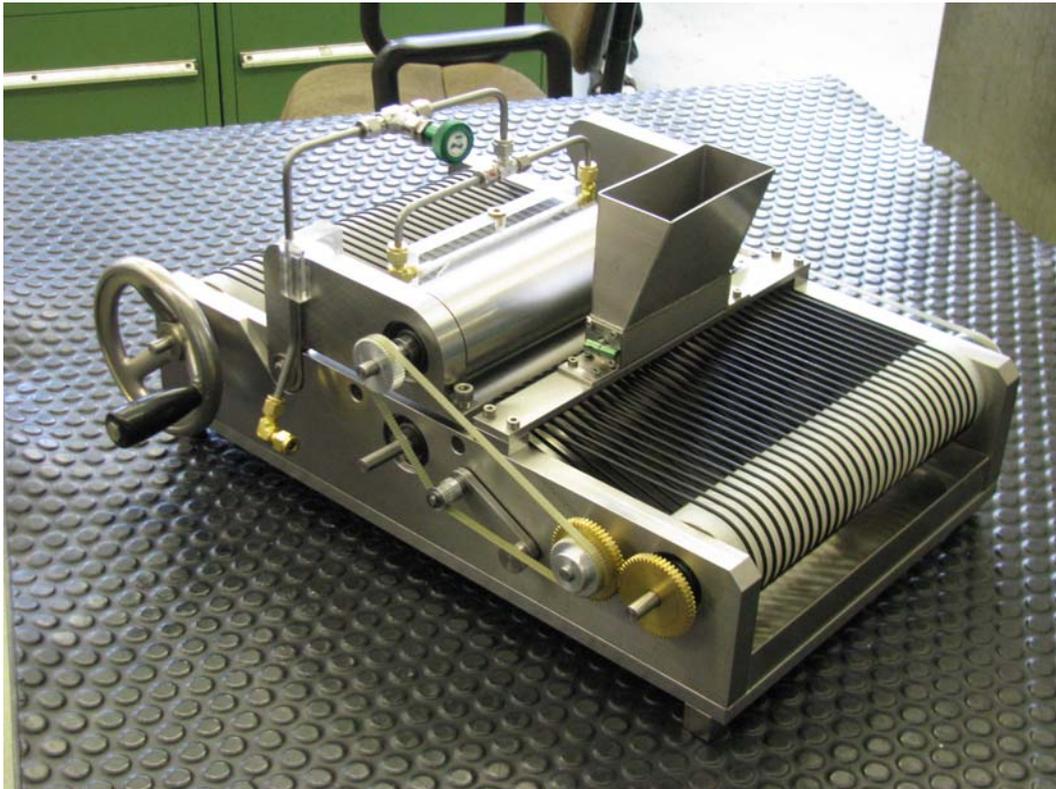


Abbildung 38: Beschichtungsmaschine für Kontaktschäume

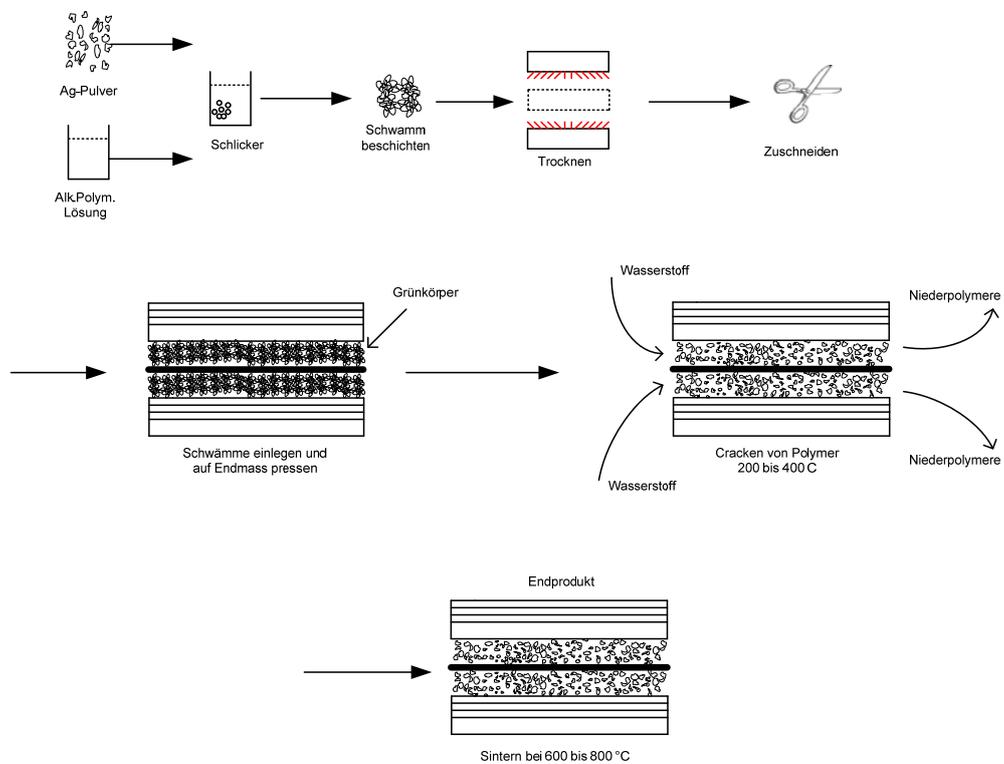


Abbildung 39: Herstellungsrute für Kontaktierungselemente

AP 250 - Bau von Testkörpern und Demonstratoren

Vom DLR wurden „Full-scale“ (FS) Substrate mit Anoden und Kathoden beschichtet, welche von ElringKlinger in Kassetten eingebaut wurden. Elektrolytbeschichtungen erfolgten bei Sulzer Metco. Die Leckmessungen am Elektrolyten fanden am DLR statt. Außerdem wurden weiterhin vom DLR 20 integrierte geschweißte Kassetten mit Diffusionsbarriereschichten und Anoden versehen. Die zugehörigen Elektrolytbeschichtungen wurden von Sulzer Metco erstellt, die Leckmessungen am DLR durchgeführt.

Insgesamt wurden vom DLR im Projekt 400 Rundproben mit Durchmesser 48 mm und 40 FS- Zellen mit 84 cm² Zellfläche sowie 20 integrierte Kassetten mit Elektroden versehen. Diese Proben wurden größtenteils für die Elektrolytentwicklung bei Sulzer Metco sowie die Herstellung von Kassetten verwendet.

AP 260 - Versuch und Charakterisierung

Die Arbeiten für dieses Arbeitspaket umfassten folgende Punkte:

- Für einen zusammen mit Plansee geplanten Prüfstand wurde vom DLR ein Lastenheft erstellt.
- Für die ganzen Versuche wurden Standardbedingungen definiert (**Tabelle 21**), bei denen jeweils U-I-Kennlinien aufgenommen wurden. Die Leistung der Zelle wurde bei einer Betriebsspannung von 0,7 V angegeben.

Tabelle 21: Betriebspunkte der Versuche

Temperatur	Brenngas	Oxidant	Bemerkungen
800 °C	1 slpm H ₂ + 1 slpm N ₂	2 slpm Luft	Standardbedingungen
800 °C	0,5 slpm H ₂ + 0,5 slpm N ₂	2 slpm Luft	
800 °C	2 slpm H ₂ + 2 slpm N ₂	2 slpm Luft	
750 °C	1 slpm H ₂ + 1 slpm N ₂	2 slpm Luft	
850 °C	1 slpm H ₂ + 1 slpm N ₂	2 slpm Luft	

- Kassetten sowohl im Fräsplattendesign wie mit eingelöteter MS- SOFC wurden als Short Stacks in einen Prüfstand eingebaut und vermessen. An jedem Stack wurden Temperatur- und Gasvariationen durchgeführt.
- Des Weiteren wurden Variationen des Brenngasvolumenstroms durchgeführt.
- An versagten Stacks wurden Autopsien vorgenommen.

- Zur Bestimmung von Eigenspannungen in plasmagespritzten Schichten wurde das Institut für keramische Bauteile der Universität Stuttgart (IFKB) beauftragt.
- Für die Schichtentwicklung wurden die in AP 120 angegebenen unterschiedlichen Elektrolytauftragsverfahren untersucht.

Beispielhaft sind nachfolgend einige der in diesem Projekt mit den diversen Charakterisierungsmethoden erhaltenen Ergebnisse wiedergegeben:

2008

Es wurden sowohl Short Stacks im Fräsplattendesign, als auch voll integrierte Kassetten realisiert (**Tabelle 22**). An jedem Stack wurden Temperatur- und Gasvariationen durchgeführt. Als Oxidant kam immer Luft zum Einsatz.

Tabelle 22: Übersicht übergemessene Stacks

Stack	OCV	Leistung bei 700 mV	Laufzeit	Bemerkungen
MSC-01-08	1030 mV	217 mW/cm ²	1635 h	Fräsplattendesign LPPS- Elektrolyt Degradation 6,2%/1000 h
MSC-01-09	1033 mV	384 mW/cm ²	530 h	Fräsplattendesign VPS- Elektrolyt
MSC-01-10	980 mV	120 mW/cm ²	238 h	CP- Kassette LPPS- Elektrolyt
MSC-01-11	986 mV	157 mW/cm ²	484 h	CP- Kassette LPPS- Elektrolyt
MSC-01-12	920 mV	194 mW/cm ²	189 h	Fräsplattendesign VPS- Elektrolyt (20 µm)

Mit dem Stack MSC-01-08 konnte dabei eine Laufzeit von 1635 h erreicht werden. Die Degradation betrug dabei 6,2%/1000 h.

Neben den bekannten LPPS- Elektrolyten wurden auch erstmals Zellen mit optimiertem VPS- Elektrolyten in das Fräsplattendesign integriert. Die Dicke des Elektrolyten wurde hierbei von 50 auf 35 µm reduziert. Eine geringere Elektrolytdicke führte zu geringeren ohmschen Widerständen. Als Folge davon hatte der Stack (MSC-01-09) eine Leistung von 384 mW/cm² bei 700 mV (**Abbildung 40**).

Im Unterschied zum Fräsdesign mit 84 cm² aktiver Zellfläche wies die sogenannte CP- Kassette eine größere Kathodenfläche von 100 cm² bei gleichen Außenabmessungen auf. Dabei handelte es sich um Kassetten aus CroFer22 APU mit einem Substrat aus Plansee ITM. Es war nach den Erfahrungen aus Zeus II das erste Mal, dass eine solche Kassette mit integriertem Substrat erfolgreich betrieben werden konnte. Die Leistung einer solchen Kassette betrug

mit den Gasflüssen 1 slm H₂ + 1 slm N₂ sowie 2 slm Luft nach verbesserter Kontaktierung 158 mW/cm² bei 700 mV. Zusätzlich wurden mit dieser Kassette auch dynamische Messungen in Form von Stromsprüngen auf 5, 10, 15 und 20 Ampere durchgeführt.

Ein Versuch mit einem plasmaspritztechnisch sehr dünnen Elektrolyten von nur etwa 20 µm Dicke zeigte eine schlechte offene Zellspannung von nur 920 mV. Die Leistung betrug 194 mW/cm². Bei dieser Dicke war der plasmagespritzte Elektrolyt offenbar nicht gasdicht genug.

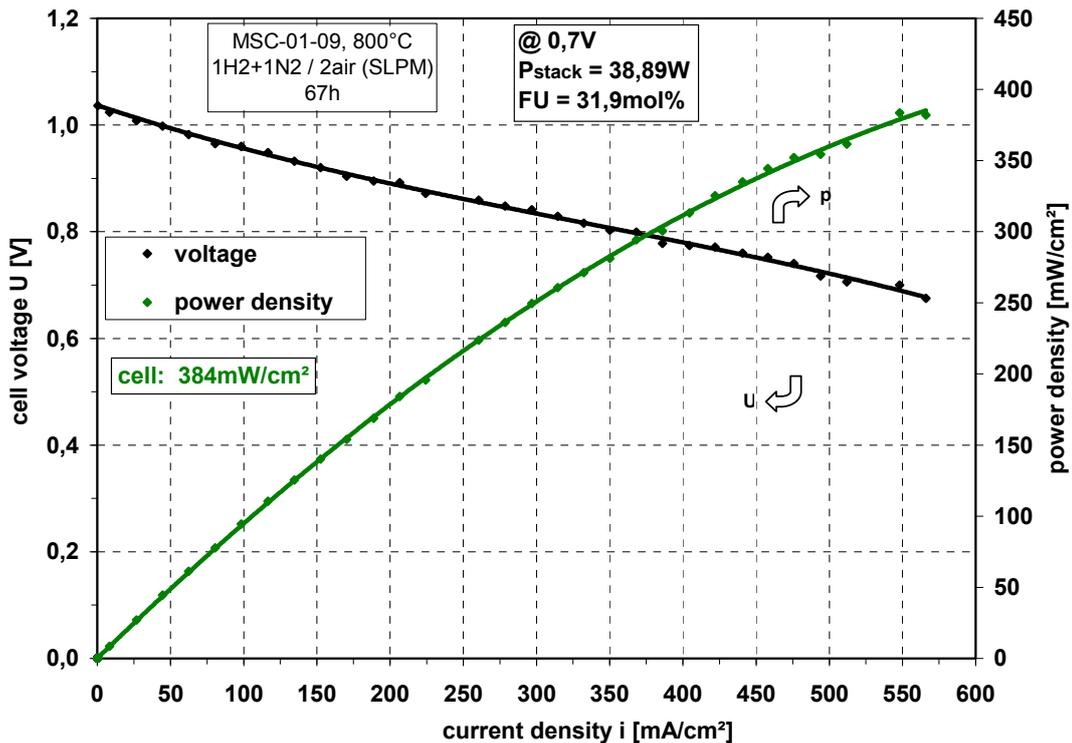


Abbildung 40: U-i-Kennlinie MSC-01-09

2009

Auch in diesem Projektjahr wurden sowohl Short Stacks im Fräsplattendesign („Einzellenkonfiguration“), als auch voll integrierte Kassetten realisiert (**Tabelle 23**). An jedem Stack wurden Temperatur- und Gasvariationen durchgeführt. Als Sauerstofflieferant diente immer Luft.

Aufgrund der beiden Fehlversuche mit den Stacks MSC-01-13 und -14 wurde beschlossen, als Vergleich noch eine Zelle im FS- Design zu vermessen. Diese Zelle wurde mit den Kassetten zusammen beschichtet.

Mit der FS- Zelle im Stack MSC-01-15 konnte eine Leistung von 248 mW/cm² erreicht werden, was darauf schließen ließ, dass das Problem niedriger Leistungsdichten nicht bei der Herstellung der Funktionsschichten zu suchen war. Andererseits deutete dies jedoch bei den CP- Kassetten entweder auf Integrationsprobleme in der Zellen- Substrateinheit oder auf Stackbauprobleme hin (z. B. Undichtigkeit im Glaslot).

Deshalb wurde eine Kassette entlang eines Gaskanals aufgeschnitten und Querschliffe davon hergestellt. Es zeigte sich, dass bei Anbindung des Substrates über eine Lötfolie Schwierigkeiten durch Lotinfiltration auftraten. Das Substrat wurde hierbei im gesamten Bereich des Gaskanals abgedichtet und dadurch die Gasversorgung gehemmt (siehe Markierung in **Abbildung 41**). Damit waren die schlechten und bis dahin unverstandenen Ergebnisse der ersten Kassetten zu erklären: Durch die schlechte Brenngasversorgung konnte die Anode nicht oder nur unzureichend ihre Funktion erfüllen.

Tabelle 23: Übersicht über gemessene Stacks 2009

Stack	OCV	Leistung bei 700 mV	Laufzeit	Bemerkungen
MSC-01-13	960 mV	100 mW/cm ²	50 h	CP- Kassette undicht
MSC-01-14	990 mV	159 mW/cm ²	75 h	CP- Kassette undicht
MSC-01-15	1065 mV	248 mW/cm ²	240 h	FS- Zelle
MSC-01-16	1030 mV	205 mW/cm ²	1000 h	CP- Kassette

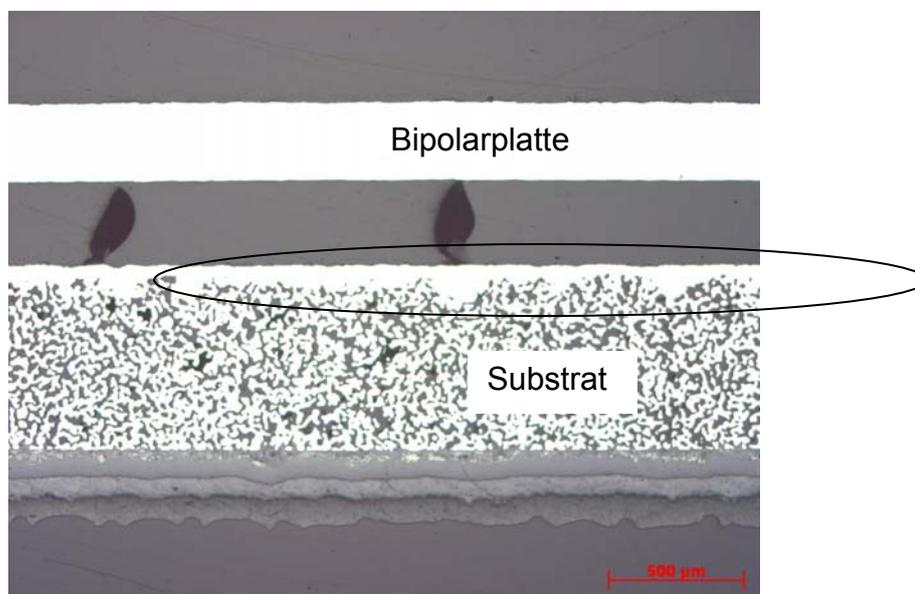


Abbildung 41: Querschliff Kassette im Bereich des Gaskanals mit Lotinfiltration
 Mit einer besseren (d. h. weniger stark lotpenetrierten) CP- Kassette konnte zwar zwischenzeitlich eine Leistung von 205 mW/cm² erzielt werden, was den bis dato besten Leistungswert dieses Zelldesigns darstellte (**Abbildung 42**). Leider war aber auch diese Kassette nicht ganz von der Infiltrationsproblematik

befreit. Für zukünftige Entwicklungen der CP- Kassetten musste deshalb ein alternatives Verbindungskonzept verfolgt werden.

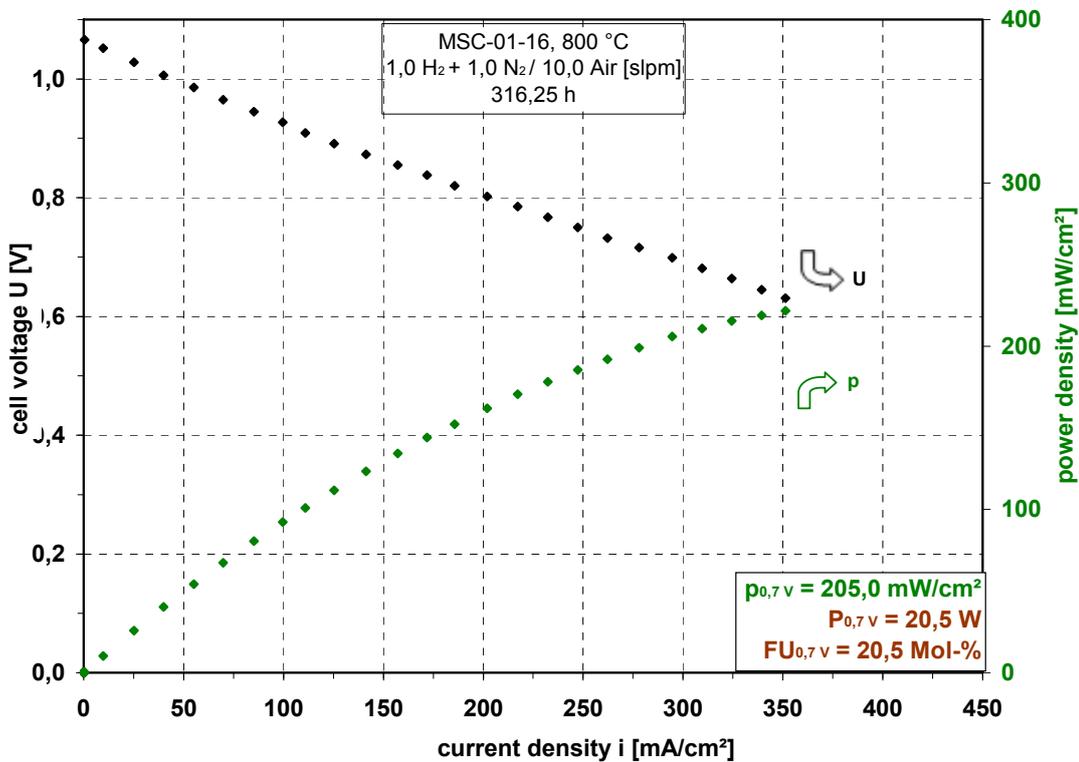


Abbildung 42: Kennlinie MSC-01-16 mit H₂ + N₂.

Zuvor wurde jedoch nach den Einebenenstacks ein Zweiebenenstack im sogenannten CP- Design aufgebaut (**Abbildung 43**). Mit diesem Stack wurden neben Temperatur- und Gasvariationen auch Thermo- und Redoxzyklen durchgeführt (**Tabelle 24**). Als Oxidant wurde auch hier immer Luft verwendet.

Tabelle 24: Übersicht über gemessene Stacks

Stack	OCV	Leistung bei 700 mV	Laufzeit	Bemerkungen
MSC-02-17	1038 mV 1030 mV	180,6 mW/cm ² 165,2 mW/cm ²	1900 h	15 Thermozyklen 20 Redoxzyklen

Der Stack arbeitete mit Leistungswerten im Bereich von 160-180 mW/cm², die im üblichen Rahmen der CP- Kassetten lagen. Diese Kassetten unterlagen allerdings dem zuvor beschriebenen Lotinfiltrationsproblem, wodurch die offene Fläche im Brenngasraum durch überschüssiges Lot praktisch abgedichtet wurde und nur im Randbereich ein guter Gaszugang möglich war. Eine ausreichende Gasversorgung war so bei niedrigen Gasmengen und hohen Leistungen nicht mehr möglich. **Abbildung 44** zeigt das Kennfeld der Zelle 1 des Stacks für die Temperatur- und Brenngasvariation. Bei Standardbedingungen von 800 °C und 1 slpm H₂ + 1 slpm N₂ wurde eine Leistung von 180 mW/cm² erreicht. Durch Variation der Temperatur kam es erwartungsgemäß zu einem Absinken (750

°C) oder Ansteigen (850 °C) der Leistung. Der Einbruch bei hohem Brenngasverbrauch (fuel utilisation, „FU“) und 850 °C wurde durch die erwähnte Gasversorgungshemmung des „abgedichteten“ Substrates verursacht.

Mit Erhöhung der Luftmenge auf 10 slm pro Ebene konnte in den beiden Zellen eine Leistungssteigerung auf 187 mW/cm² und 208 mW/cm² realisiert werden (**Abbildung 45**). Erwartungsgemäß stieg durch diese Maßnahme auch die OCV von ca. 1040 mV pro Ebene auf ca. 1060 mV an.

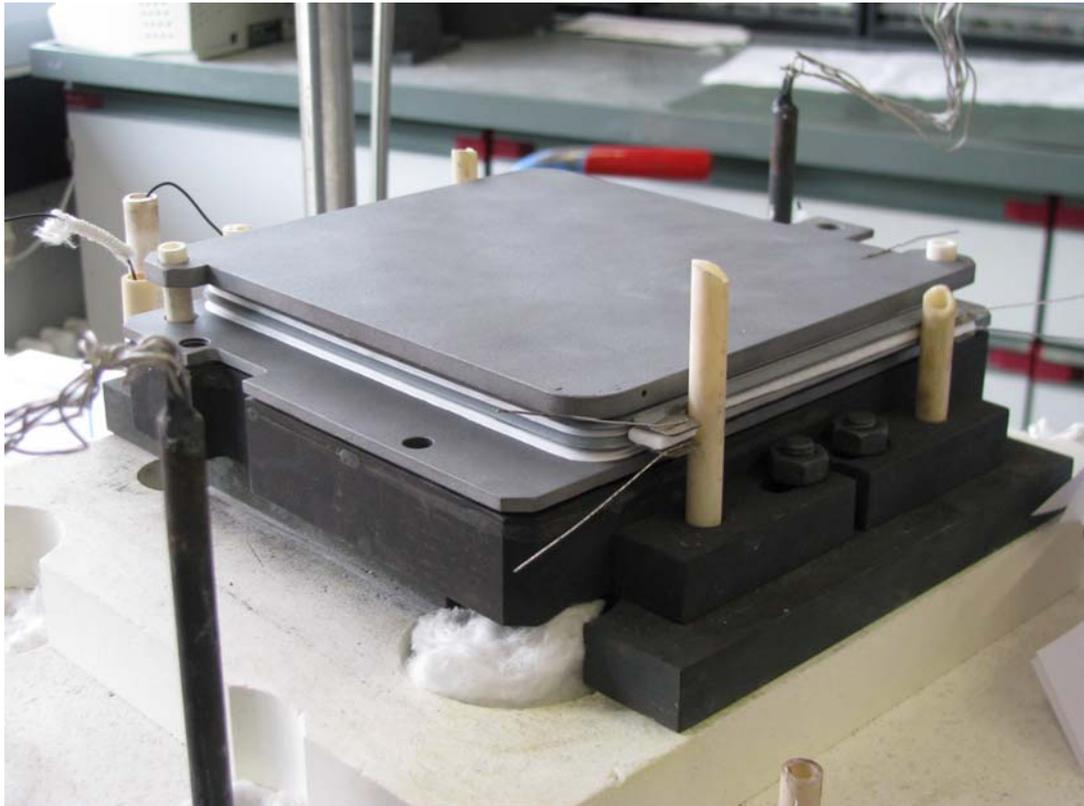


Abbildung 43: Zweiebenenstack MSC-02-17 im Prüfstand.

Mit dem Stack wurden ebenfalls Thermozyklen durchgeführt. Es gab insgesamt 11 Warmzyklen und 4 Kaltzyklen. Bei den Warmzyklen wurde über Nacht auf eine Temperatur von 350 °C abgekühlt, bei den Kaltzyklen auf Raumtemperatur. Die Zyklen hatten unterschiedliche Auswirkungen auf die Degradation des Stacks. Bei den Warmzyklen war diese eher gering, während sich bei den Kaltzyklen eine deutliche Verschlechterung der Leistung von ca. 1-2% pro Zyklus ergab. Insgesamt belief sich die Degradation für die 15 Thermozyklen auf etwa 12,5 % (**Abbildung 46**).

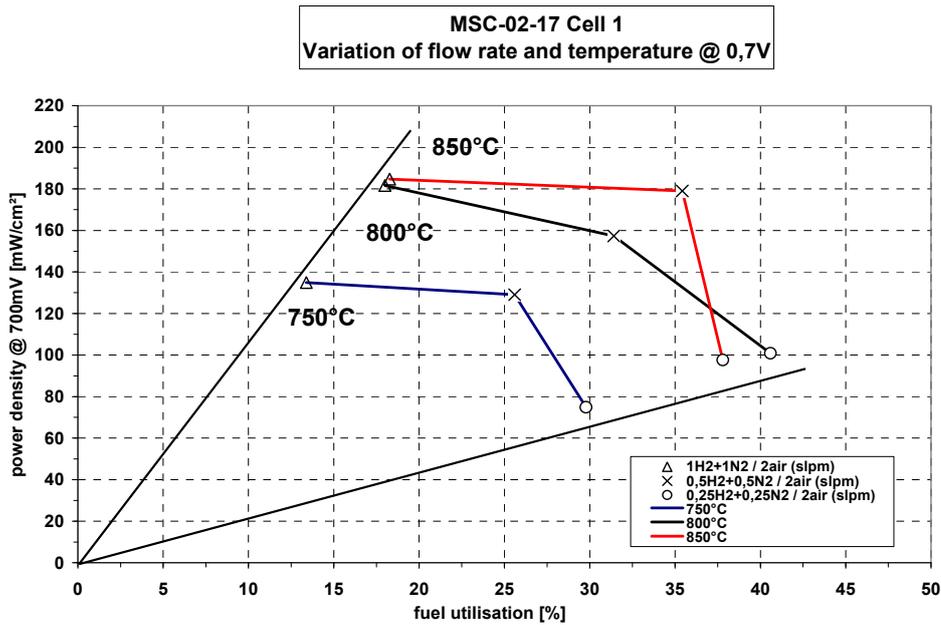


Abbildung 44: Kennfeld Zelle 1, Stack MSC-02-17 mit H₂ + N₂.

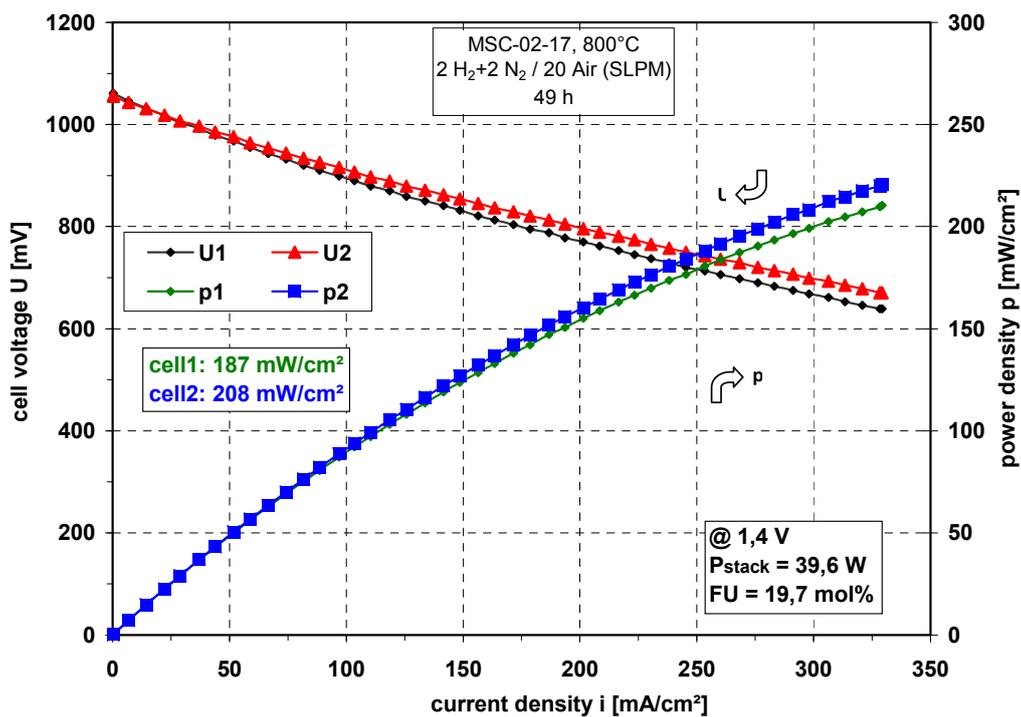


Abbildung 45: Kennlinien MSC-02-17 bei hoher Luftmenge.

Neben den Thermozyklen wurden auch Redoxzyklen mit dem Stack durchgeführt. Hierzu wurde zunächst das Brenngas abgeschaltet und für 5 min mit Stickstoff gespült, um noch vorhandenen Restwasserstoff aus den Leitungen zu entfernen. Dann wurde die Anodenseite für 1 h mit 50 ml/min reinem Sauerstoff gespült. Es kam dadurch zu einer Oxidation des Nickels in der Anodenschicht. Anschließend wurde wiederum mit Stickstoff gespült, bevor der Stack erneut mit

der normalen Brenngasmenge von 1 slpm H₂ + 1 slpm N₂ pro Ebene betrieben wurde. Dies entspricht einer harten Anodenreduktion.

Die Leistungswerte stiegen nach 2 Redoxzyklen leicht an. Dies ist vermutlich darauf zurückzuführen, dass die groben Nickelagglomerate über die Laufzeit hinweg aufbrachen und somit eine vergrößerte Dreiphasengrenze entstand. Mit zunehmender Zahl der Zyklen wurde dieser Effekt jedoch durch die fortschreitende Degradation der Anode, welche sich in Form von Mikrorissen äußerte, aufgehoben. Diese traten durch die häufigen, chaotischen Volumenänderungen der Anode bei den Redoxzyklen auf, welche hohe Eigenspannungen zur Folge hatten. Die Degradation nach 20 Redoxzyklen betrug 9,1% (**Abbildung 46**).

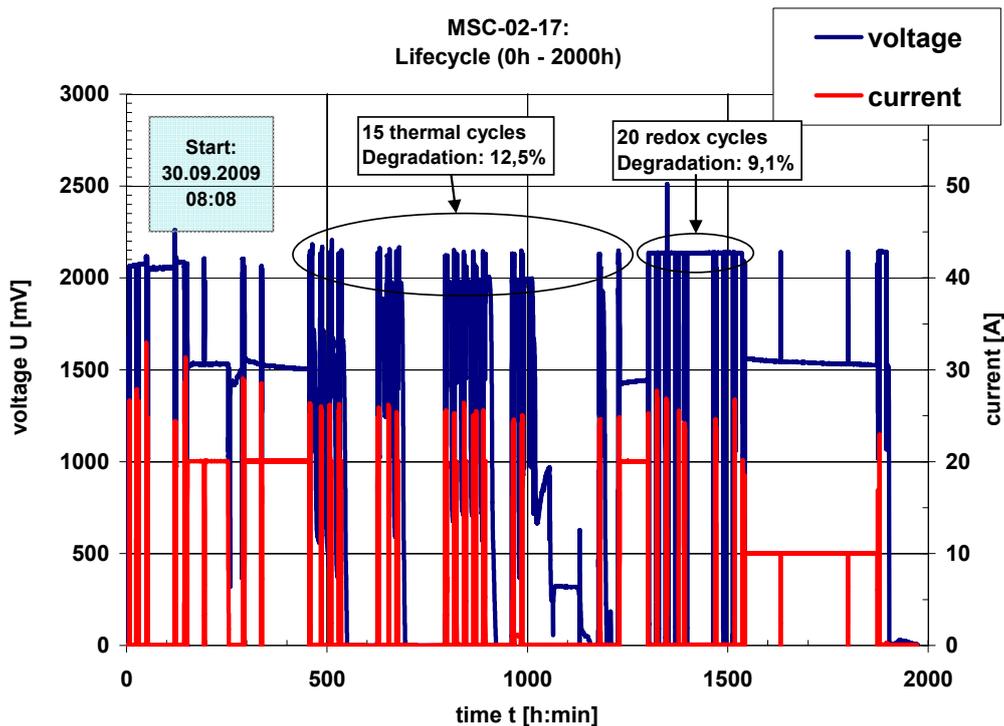


Abbildung 46: Lifecycle MSC-02-17.

2010

Das neu entwickelte MSC1-Design wurde verwendet, um mehrere Stacks aufzubauen (**Tabelle 25**). Nach erfolgreichen Tests mit Einebenenstacks wurden insgesamt 3 Dreiebenensysteme aufgebaut und vermessen.

Die beiden Einebenenstacks mit den verschiedenen Elektrolyten erbrachten den Nachweis, dass das Design funktioniert. Es gab allerdings einen Leistungsunterschied zwischen den Elektrolytarten, der sich erklären lässt durch die unterschiedlichen Leckagen der Elektrolyte und den daraus resultierenden Unterschieden in den OCV- Werten.

Der erste Dreiebenenstack MSC-03-23 zeigte relativ niedrige Leistungen sowie eine starke Leistungsstreuung zwischen den verschiedenen Ebenen. Außerdem

waren die Leistungen der ersten Stacktests mit den MSC1- Kassetten im Vergleich zu den CP- Kassetten zunächst nicht besser.

Tabelle 25: Übersicht gemessene Stacks im MSC1- Design.

Stack	OCV	Leistung bei 700 mV	Laufzeit	Bemerkungen
MSC-01-20	-	-	-	Testaufbau Schottglaslot
MSC-01-21	1043 mV	142 mW/cm ²	150 h	VPS-Elektrolyt
MSC-01-22	1002 mV	126 mW/cm ²	120 h	LPPS-Elektrolyt
MSC-03-23	1037 mV 1032 mV 1023 mV	84 mW/cm ² 97 mW/cm ² 137 mW/cm ²	250 h	VPS-Elektrolyt
MSC-03-24	1064 mV 1054 mV 1062 mV	212 mW/cm ² 132 mW/cm ² 240 mW/cm ²	100 h	VPS-Elektrolyt nachgeschweißt
MSC-03-25	1018 mV 1003 mV 1001 mV	133 mW/cm ² 100 mW/cm ² 130 mW/cm ²	180 h	LPPS-Elektrolyt

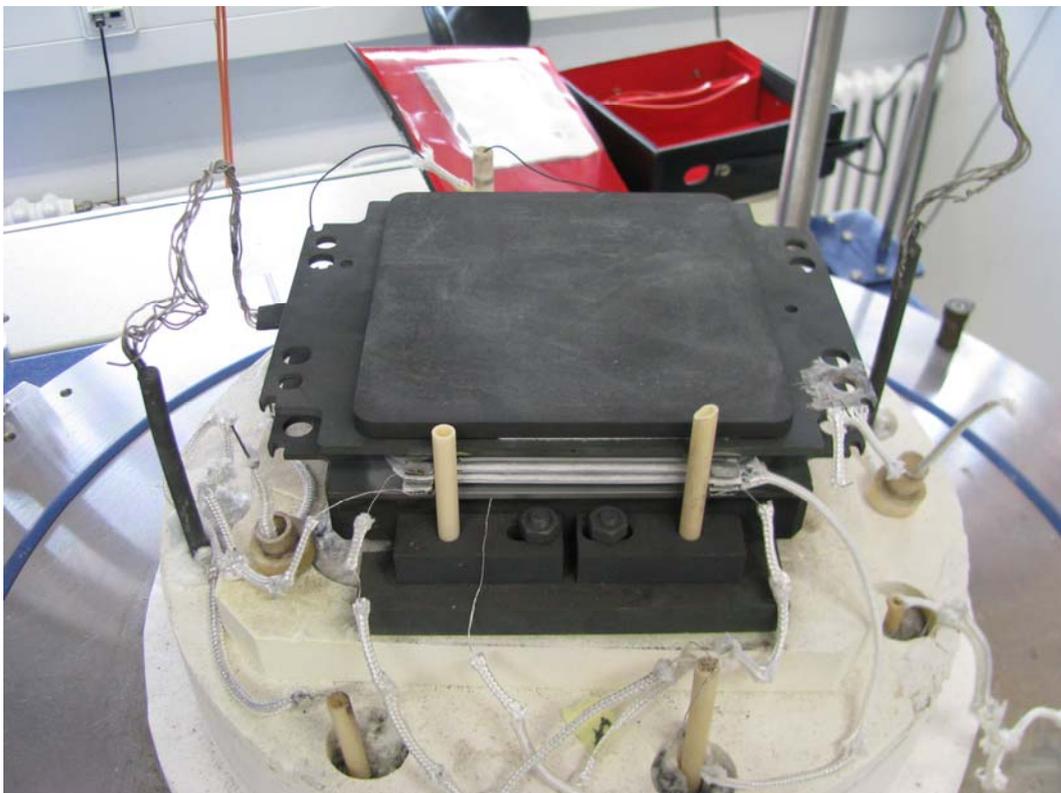


Abbildung 47: 3- Ebenenstack MSC-03-24 im Prüfstand.

Thermographische Untersuchungen an unbeschichteten Kassetten bei Plansee und ElringKlinger ergaben, dass die lasergeschweißten Substrate nicht ausreichend mit der Unterschale verbunden waren, bzw. sich zum Teil wieder ablös-

ten. Daher wurden einige Kassetten mit Hilfe eines verbesserten Schweißprozesses nochmals nachgeschweißt, wobei sowohl die doppelte wie auch die vierfache Anzahl an Schweißpunkten erprobt wurden.

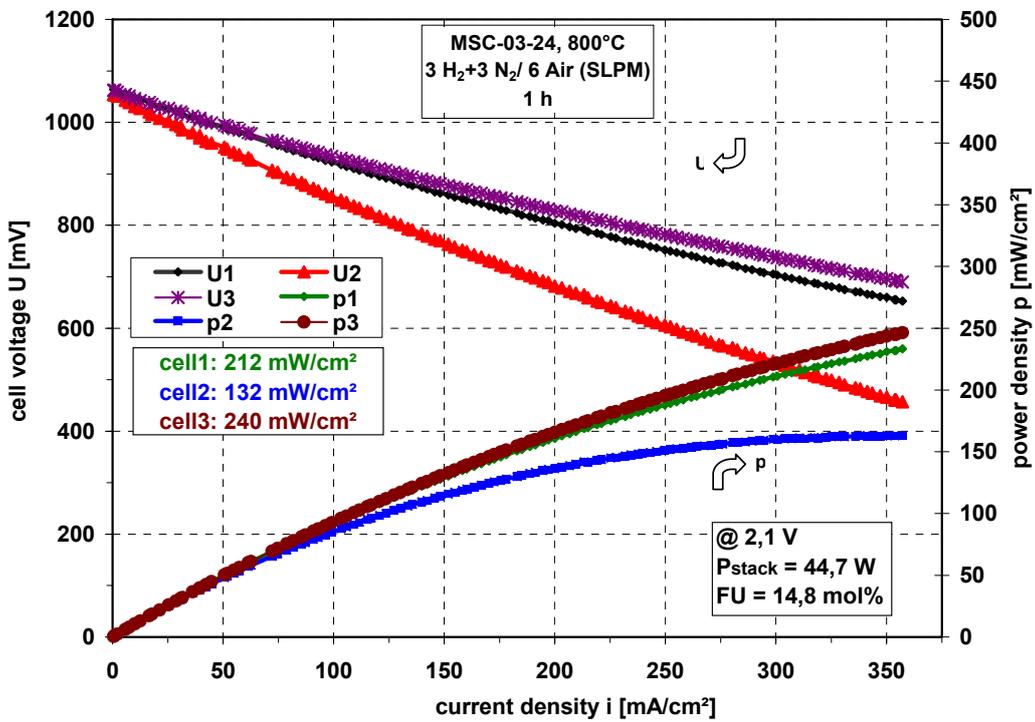


Abbildung 48: Kennlinien MSC-03-24

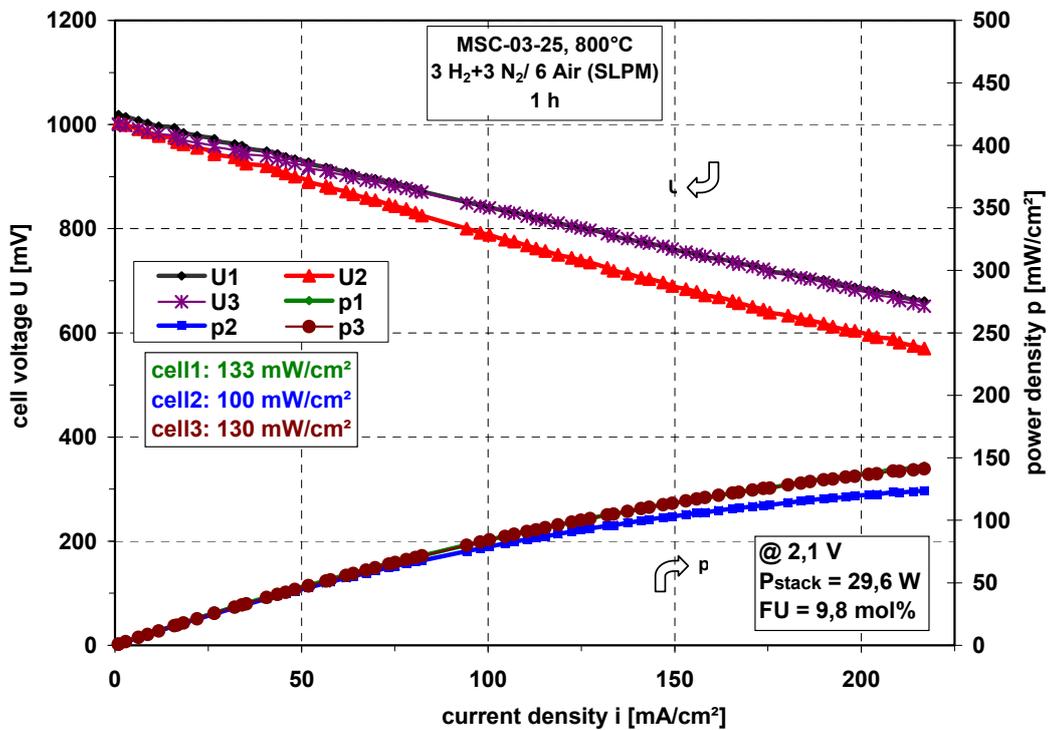


Abbildung 49: Kennlinien MSC-03-25, Zellen mit LPPS- Elektrolyt.

Mit diesen nachgeschweißten Kassetten wurde dann der Dreiebenenstack MSC-03-24 aufgebaut (**Abbildung 47**). Bei diesem konnten in den beiden Randzellen Leistungen von 240 bzw. 212 mW/cm² realisiert werden (**Abbildung 48**).

Dies zeigte, dass die Erhöhung der Schweißpunkte den gewünschten Effekt hatte und damit im Vergleich zu den einfach geschweißten Kassetten eine Verbesserung der Leistungsdichte erzielt werden konnte. Deshalb wurden fortan zur Verbesserung der Kontaktierung zwischen Substrat und Unterschale alle Kassetten, welche für Stacks verwendet wurden, mit der vierfachen Anzahl an Schweißpunkten versehen. Ein weiterer Optimierungsschritt, wie er von Plansee vorgeschlagen und in Vorversuchen erprobt wurde (siehe Parallelbericht der Fa. Plansee), konnte aus Zeitgründen innerhalb des Projektes leider nicht mehr umgesetzt werden.

Mit dem Stack MSC-03-25 wurde ein System aufgebaut, dessen Kassetten alle einen LPPS-Elektrolyten besaßen. Es wurden dort Leistungsdichten von ca. 130 mW/cm² in den Randkassetten und 100 mW/cm² in der mittleren Kassette gemessen (**Abbildung 49**). Da diese Kassetten noch mit der normalen Einfachschweißung des Substrates versehen waren, entsprach diese Kassettenleistung in etwa den Werten, welche nach dem Einebenenversuch zu erwarten waren.

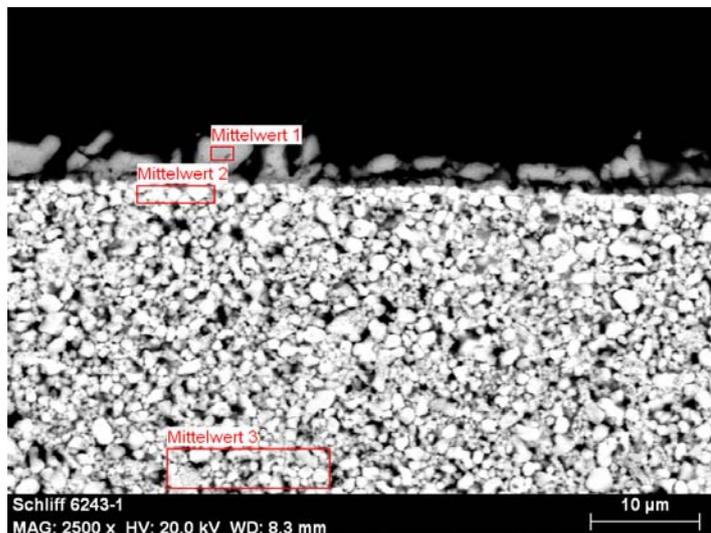


Abbildung 50:
Chromoxidablagerungen
auf der Kathode

Bei der anschließenden Stackautopsie zeigte sich, dass sich innerhalb der relativ kurzen Betriebszeit von 96 h auf der Kathodenkontaktschicht eine Chromoxidschicht gebildet hatte (**Abbildung 50**). Auch im oberen Bereich der Kontaktschicht war Chrom nachzuweisen. Erst ab einer Tiefe von 30 µm war kein Chrom mehr per EDX zu finden. Dies spricht für eine Kathodenvergiftung durch Chromoxid. Daher wurde die Empfehlung ausgesprochen, die neuen Kassetten auf der Unterschale mit einer Chromabdampfsperrschicht aus LSM zu versehen.

Im nächsten Schritt wurde das neu entwickelte MSC1- Design verwendet, um mehrere Stacks aufzubauen. Vortests ergaben allerdings, dass die Ebenheit der

einzelnen Kassetten nach der Plasmabeschichtung nicht ausreichend hoch war, um damit zuverlässig einen Mehrebenenstack zu bauen. Es wurde daher in Absprache mit ElringKlinger ein Wärmebehandlungsprozess (sogenanntes „Planglühen“ oder „Bügeln“) durchgeführt, um die Ebenheit zu verbessern. Außer einer deutlichen Verbesserung der Kassettenebenheit kam es durch das Bügeln nur zu einer geringfügigen Erhöhung der Leckrate um ca. 5-10%. Die Funktionalität von plangeglühten Kassetten wurde mit dem Stack MSC-01-28 erprobt. Nach ersten erfolgreichen Tests an einem Einebenen- Shortstack wurden aus den plangeglühten Kassetten insgesamt zwei 10- Ebenenstacks aufgebaut (**Abbildung 51**) und vermessen, je ein Stack bestehend aus Kassetten mit VPS- Elektrolytbeschichtung und ein Stack mit LPPS- Elektrolytbeschichtung (**Tabelle 26**).

Tabelle 26: Übersicht über gemessene Stacks im MSC1- Design

Stack	OCV	Leistung bei 700 mV	Laufzeit	Bemerkungen
MSC-01-27	1060 mV	261 mW/cm ²	230 h	Hohe Degradation
MSC-01-28	1031 mV	160 mW/cm ²	145 h	Test, plangeglühte Kassette
MSC-10-30	9,94 V	222 mW/cm ² (bei 7,39 V)	190 h	10-Ebenen-Stack, LPPS-Elektrolyt
MSC-10-31	10,11 V	306 mW/cm ²	240 h	10-Ebenen-Stack, VPS Elektrolyt



Abbildung 51:

Eingebauter 10- Ebenenstack MSC-10-30 im Prüfstand

Die beiden 10- Ebenenstacks mit den verschiedenen Elektrolyten erbrachten den eindeutigen Nachweis, dass das Konzept plasmagespritzter Funktionsschichten für MS- SOFC auch für größere Stacks funktioniert. Allerdings gibt es einen Leistungsunterschied zwischen den verschiedenen gespritzten Elektrolytarten, der sich erklären lässt durch die unterschiedliche Leckage der Elektrolyten.

Dies spiegelt sich nicht zuletzt in stark unterschiedlichen OCV- und Leistungswerten wider.

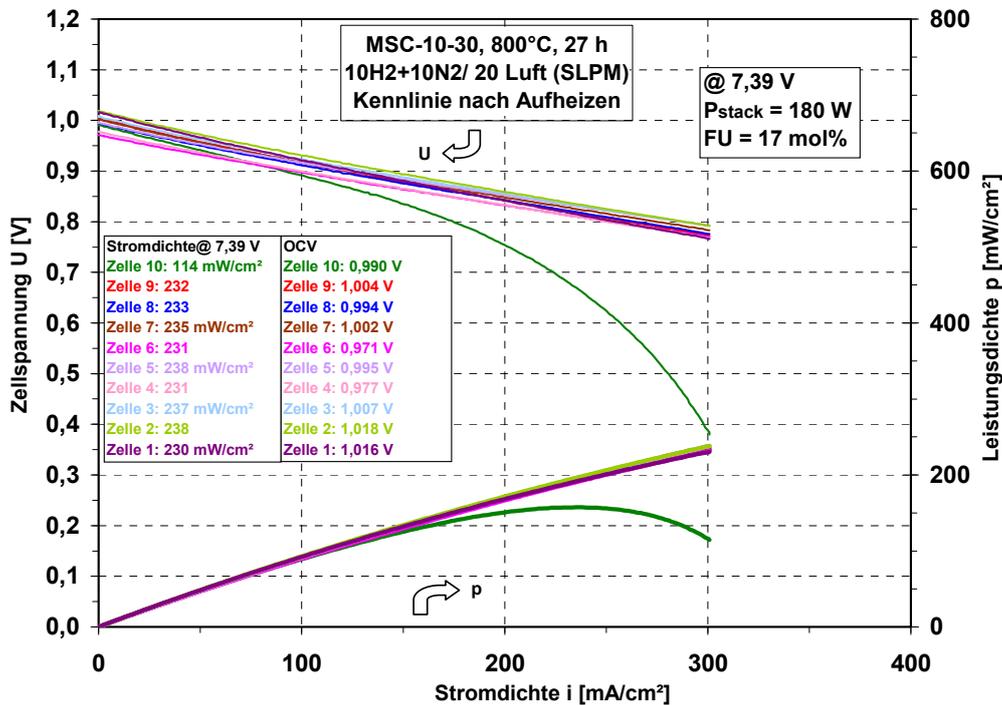


Abbildung 52: Kennlinien der Einzelzellen MSC-10-30

Der erste 10- Ebenenstack MSC-10-30 mit LPPS- Elektrolyten erreichte nach Reduktion eine OCV von 9,94 V. Die OCV- Werte der Einzelebenen bewegten sich dabei im Bereich von 971 mV bis 1019 mV. In den Kennlinien zeigte sich, dass die oberste Ebene einen starken Leistungseinbruch erlitt, so dass diese Kennlinie bei einer Zellspannung von 0,38 V abgebrochen werden musste (**Abbildung 52**). Der Stack hatte zu diesem Zeitpunkt eine Spannung von 7,39 V, die Leistungsdichte belief sich auf 222 mW/cm² (**Abbildung 53**). Die Stackleistung bei 7,39 V betrug 180 W. Dies stellt die höchste Leistungsdichte dar, die in diesem Projekt von Kassetten mit LPPS- Elektrolyten erreicht werden konnte. Da jedoch der Arbeitspunkt von 7,0 V nicht erreichbar war, ist davon auszugehen, dass bei verbesserter Kontaktierung die tatsächliche Leistung noch höher liegen würde. Dies konnte jedoch im Rahmen dieses Projekts aus Zeitgründen leider nicht mehr erforscht werden.

An dem Stack wurden verschiedene Tests erprobt. Unter anderem wurde auch ein Versuch mit Reformat durchgeführt (**Tabelle 27**). Hier stellte sich eine OCV von 9,22 V ein, die Stackleistung betrug 75 W. Insgesamt wurde dieser Stack über einen Zeitraum von 192 h betrieben und wies dabei eine Degradation von 25,2% je 100 h auf.

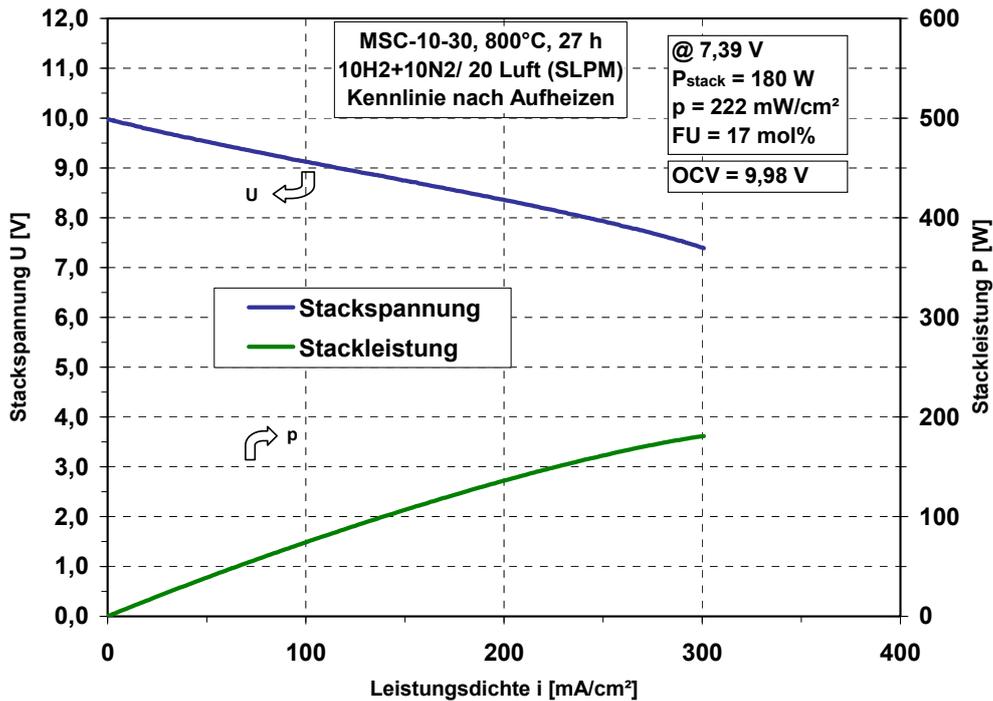


Abbildung 53: Stackkennlinie MSC-10-30

Tabelle 27: Reformatzusammensetzung

Bestandteil	Anteil	Gasmenge
H ₂	12,1 %	2,42 slpm
N ₂	55 %	11 slpm
CO ₂	8,1 %	1,62 slpm
CO	14,8 %	2,96 slpm
H ₂ O	9,4 %	1,88 slpm
Spurengase	0,6 %	-

Der 10- Ebenenstack MSC-10-31 wurde aus Kassetten aufgebaut, die einen VPS- Elektrolyten besaßen. Der VPS- Elektrolyt hatte tendenziell eine geringere Leakage als der LPPS- Elektrolyt. Dies zeigte sich besonders in der mittleren OCV von 10,11 V. Bei den Einzelzellen wurden OCV- Werte im Bereich von 1001 mV bis 1019 mV registriert. Die Leistungsdichte des Stacks betrug 307 mW/cm² bei 700 mV (**Abbildung 54**). Auch dies stellte für Kassettenstacks mit VPS- Elektrolyten die beste erzielbare Leistungsdichte dar.

Hierbei wurde die Leistung des Gesamtstacks vor allem durch die oberste Zelle limitiert, bei der wie zuvor beim LPPS- 10- Ebenenstack erneut ein Problem mit der Kontaktierung auftrat (**Abbildung 55**). Diese Ebene ist deutlich schlechter als die restlichen Ebenen, bei denen nur geringfügige Unterschiede im Verlauf der Kennlinien zu sehen sind. Außer dieser obersten Zelle wiesen alle anderen

Ebenen des Stacks eine Leistung auf, die höher als die Stackleistung von 307 mW/cm² war.

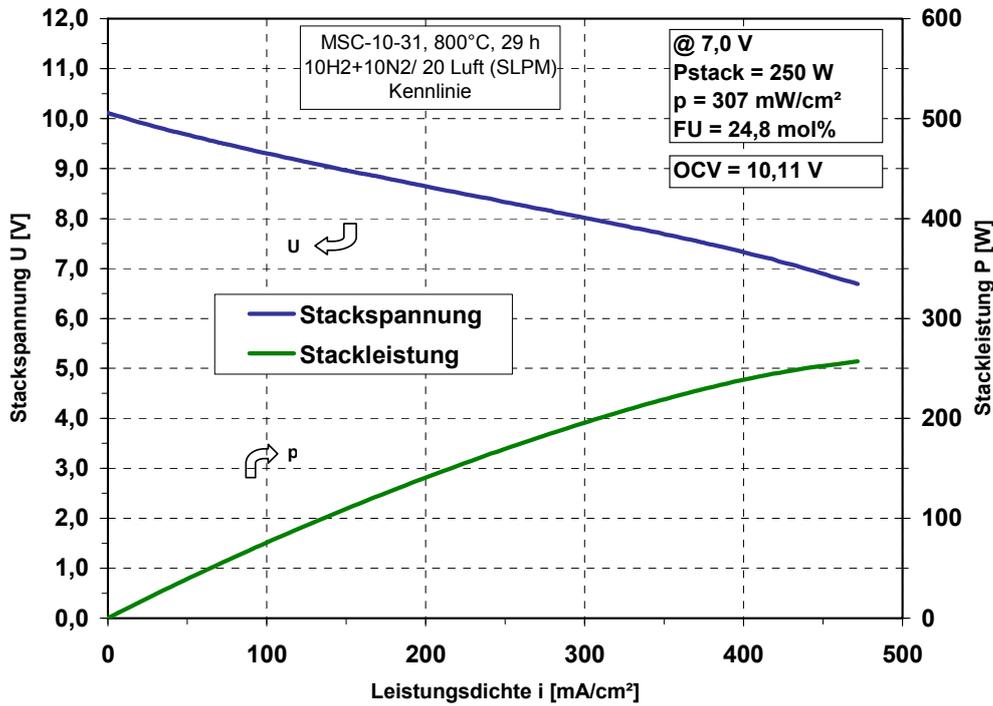


Abbildung 54: Stackkennlinie MSC-10-31

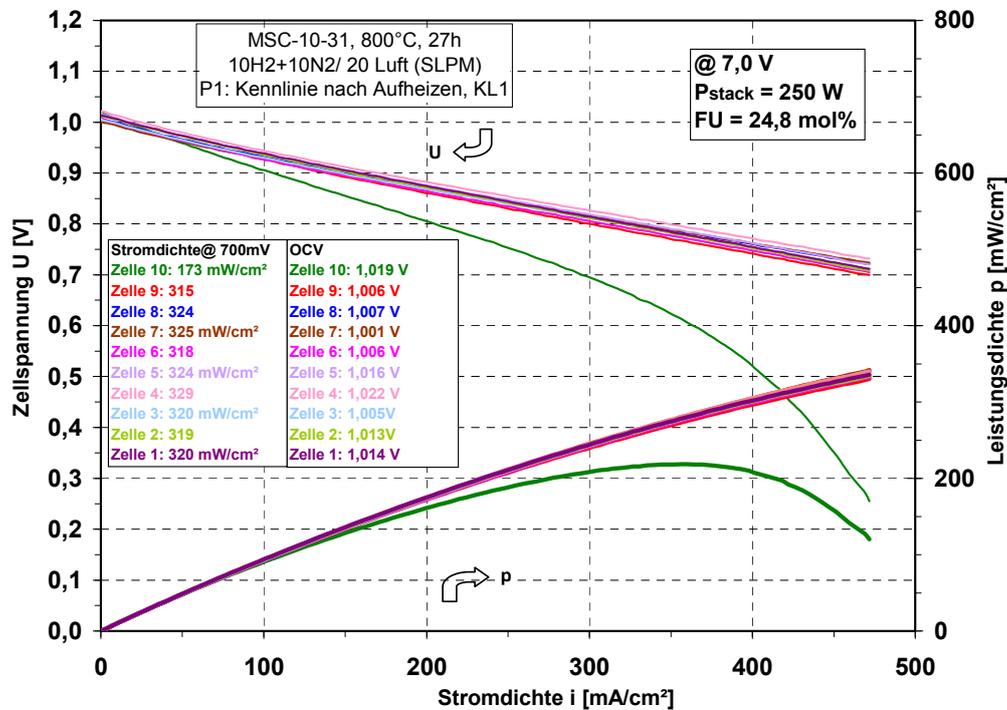


Abbildung 55: Kennlinien der Einzelzellen MSC-10-31

Die beste Zelle erreichte eine Leistungsdichte von 345 mW/cm² bei einer Spannung von 732 mV. Somit wurden mit diesem Ergebnis nahezu die Leistungswerte erreicht, die bislang als bestes Ergebnis mit dem gefrästen FS- Design galten

(Stack MSC-01-09: 352 mW/cm² bei 740 mV, bzw. 384 mW/cm² bei 700 mV, siehe MS-SOFC-Bericht 2. Halbjahr 2008). Dies zeigt nachdrücklich, dass das Problem der reduzierten Leistung in den Kassetten im Vergleich zu den gefrästen Platten ursächlich in der mangelnden Ebenheit der Kassette zu suchen war. Insgesamt wurde der Stack MSC-10-31 für 242 h betrieben und wies dabei eine Degradation von 20,2%/ 100 h auf.

Ein Vergleich mit dem LPPS-Stack konnte nur bei einer Spannung von 7,39 V gemacht werden. Bei diesem Wert hatte der VPS-Stack eine Leistungsdichte von 287 mW/cm², welche ~23 % höher war als der Leistungswert des LPPS-Stacks von 222 mW/cm².

Fazit der Messungen in diesem Projekt:

Die ersten Tests mit den 10- Ebenenstacks zeigten, dass es ohne Probleme möglich ist, solch größeren Einheiten im MS- SOFC- Design mit plasmagespritzten Funktionsschichten aufzubauen. Einzig die oberste Ebene machte im Betrieb in beiden Fällen Probleme. Da dieses Verhalten in beiden Elektrolytvarianten identisch ist, kann davon ausgegangen werden, dass es sich hierbei um ein Problem der Kontaktierung handelt. Es wird vermutet, dass die Ursache in der nicht ausreichend flexiblen Verbindung zwischen der steifen gefrästen CroFer22- Endplatte und der obersten ITM-Kassette zu suchen ist. Abhilfe wäre möglich durch die Verwendung einer Kassettenunterschale mit geschlossenen Gasdurchführungen als oberes Abschlussblech für den Stack. Damit könnten auch dort identische Bedingungen wie bei den anderen Kassetten hergestellt werden. Aus Zeitgründen konnte dies jedoch leider nicht mehr realisiert werden.

Dass die übrige Kontaktierung zwischen den Blechkassetten hingegen kein Problem darstellt, zeigte sich vor allem in der geringen Streuung zwischen den Leistungswerten der einzelnen Ebenen. Gleichzeitig stellt dies ein wichtiges Kriterium dafür dar, wie reproduzierbar sich die einzelnen Kassetten mit diesem Fertigungsprozess herstellen lassen.

2. Wichtigste Positionen des zahlenmäßigen Nachweises

1	2	4
Position Gesamtvorkalkulation	Abgerechnete Kosten insgesamt bis einschl. 2010	Gesamtvorkalkulation
0813 Material	84.553,95	85.745,00
0823 F&E-Fremdleistungen	8.800,00	8.800,00
0837 Personal	604.162,09	587.465,00
0838 Reise	5.459,76	19.800,00
Summe :	702.975,80	701.810,00

	Nachgewiesen
14 Abgerechnete Kosten insgesamt (Summe von Spalte 2)	702.975,80
15 Anteil Eigenmittel lt. Vorkalkulation	0,00
16 Anteil Mittel Dritter und Einnahmen lt. Vorkalkulation ohne Zeile 17	313.000,00
17 Weitere Mittel Dritter und Einnahmen ohne Zeile 16 (vgl. Nr. 2 NKBF98)	0,00
18 Verbleibender Anteil des Bundes (14 ./ 15 ./ 16 ./ 17b)	389.975,80
19 Zahlung auf Anteil des Bundes	366.970,53
20 Kassenbestand am 31.12.2010 (19 ./ 18)	-23.005,27

3. Notwendigkeit und Angemessenheit der geleisteten Arbeit

Im Rahmen des ZeuS II-Projektes wurden Fortschritte bei der plasmagespritzten metallsubstratgetragenen SOFC erzielt. Die Änderung der Fertigungsroute, bei der die Zelle separat hergestellt wird und dann analog zu einer vollkeramischen Zelle in die Kassette gelötet wird, brachte einen Erfolg hinsichtlich der Langzeitstabilität der VPS-Zellen. Dabei wurden die Probleme mit thermischen Verzügen durch das thermische Beschichtungsverfahren des bisherigen integrierten Konzeptes gelöst. Allerdings war die Höhe der erzielten Leistungsdichte der Zellen noch nicht ausreichend. Die Notwendigkeit der geleisteten Arbeit bestand nun darin, diese zu verbessern und die Ergebnisse abzusichern. Insbesondere die Fertigung und die Erprobung von Prototypen mussten noch den Nachweis erbringen, dass die so assemblierten Stacks praxisnahen Bedingungen genügen. Dazu bedurfte es der Lösung noch anstehender Konstruktions- und Fertigungsprobleme sowie der Optimierung der Stackmechanik. Hinzu kam die Lösung der grundlegenden Fragen der Degradation, der hinreichenden Kompaktheit (niedriges Gewicht und Volumen bei hoher Leistung) und der Kostendegression.

Zusammen mit den Projektpartnern war es so das Ziel, ein MS- SOFC- System weiter zu entwickeln. Auf diese Weise sollten ein vermarktungsfähiges Stationärsystem und eine Erhöhung der SOFC- Produktionsmengen (Zellen, Stack- und Systemkomponenten) entstehen.

Zur Durchführung der geplanten Arbeiten und zum Erreichen der gesteckten Ziele brachte das DLR neben den vom Projektträger zur Verfügung gestellten Fördermitteln auch einen Großteil eigener Mittel ein. Dies umfasste neben forschungstechnischem Know-How durch Abstimmung von Wissenschaftlern und technischem Personal mit zum Teil langjährigen Erfahrungen auf dem Gebiet der SOFC- Technik vor allem die Bereitstellung von Geräterequellen in Form eigener großtechnischer Anlagen (Plasmaspritzanlagen, Rasterelektronenmikroskop, elektrochemische Teststände, Hochtemperaturöfen, Analysegeräte). Ebenso wurde auch ein zusätzlicher Sachmittelmehrbedarf (bspw. Pulver, Schäume, Suspensionen oder Dichtmaterialien), wie er bei Projektbeantragung noch nicht zu erkennen war, aus eigenen Mitteln finanziert.

Als ein wichtiger Teil für einen reibungslosen Ablauf des Projekts zeigte sich eine umfassende und transparente Kommunikation zwischen den einzelnen Partnern. Dazu wurde zusätzlich zu den einzelnen Arbeitstreffen, an denen im Allgemeinen die Projektleiter und -sachbearbeiter teilnahmen, Mitte des 1. Projektjahres ein sogenannter Steuerkreis eingerichtet, dem je ein Mitglied der einzelnen Partner mit Entscheidungsbefugnis angehörte. Dieser bestimmte einstimmig die strategischen Abläufe des Projekts und überwachte den Projektfortschritt entsprechend der Projektplanung. Die Einberufung und Leitung dieses Steuerkreises unterstand dem DLR. Dabei fanden innerhalb der Projektlaufzeit insgesamt 10 Steuerkreissitzungen wechselseitig bei den Projektpartnern statt.

4. Voraussichtlicher Nutzen bezüglich des ursprünglichen Verwertungsplans

Verglichen mit dem ursprünglichen Verwertungsplan ergibt sich folgender Nutzung der im Projekt erzielten Ergebnisse:

Wirtschaftliche Erfolgsaussichten für die Ergebnisse dieses Projekts wurden neben bereits bekannten stationären Anwendungen aufgrund der Spezifikation der verwendeten Technologie besonders in der Vermarktung als mobile SOFC-Systeme gesehen. Als mögliche Einsatzgebiete wurden speziell Stromversorgungseinheiten (APU - „Auxiliary Power Unit“) beispielsweise für Pkw, Lkw, Schiffe und Flugzeuge betrachtet. Diese zusätzlichen Versorgungseinheiten bieten die Möglichkeit einer effizienteren Bordstromerzeugung, die neben weiterer Verbesserung der Fahrzeugaerodynamik und des Antriebswirkungsgrades sowie konsequentem Leichtbau in erster Linie ein probates Mittel zur Absenkung des Treibstoffbedarfs darstellt. Damit können sowohl Ressourcen als auch die Umwelt geschont werden.

F&E- Arbeiten auf diesem Gebiet wurden zu Beginn des Projekts von verschiedenen gewerblichen Institutionen (BMW AG, Liebherr- Aerospace, Airbus) in gemeinsamen Projekten mit unterschiedlichsten Forschungszentren (z.B. DLR, FZJ usw.) durchgeführt. Dabei zeigten ursprüngliche professionelle Marktanalysen allein für die deutsche Automobilindustrie Absatzpotenziale von mehr als 100.000 APU pro Jahr für die kommenden zehn Jahre. Für den Weltmarkt wurde für alle in Frage kommenden Anwendungen ein jährliches Potenzial von mehr als 1.000.000 APU mit jeweils 5 kW_{el} allein für Kfz- Anwendungen gesehen, woraus sich eine Produktionsmenge von 5 GW/a ergab. Mit einem angestrebten Stückpreis von 2.000 Euro/APU entsprach dies einem Umsatzpotenzial von 2 Mrd. €/a.

Als wichtige Kriterien für den wirtschaftlichen Erfolg einer Brennstoffzellen- APU auf Basis der SOFC wurden die Herstellkosten, die Betriebskosten (und damit insbesondere die Effizienz), die Betriebseigenschaften (und damit die Bedienungsfreundlichkeit) und das Verhältnis zwischen zusätzlichem Nutzen (Minderung von Verbrauch und Emissionen) und eventueller Nutzungseinschränkung (Startzeit) gesehen. Für das Produktportfolio der drei Industriepartner Plansee, ElingKlinger AG und Sulzer Metco wurden in diesem Fall wirtschaftlich neue, höchst interessante Perspektiven gesehen, die den Industriestandort Deutschland durch Generierung zusätzlicher Arbeitsplätze nachhaltig zu stützen in der Lage sind. Dazu musste jedoch eine der Hauptproblematiken der SOFC für APU- Anwendung, nämlich das Auftreten von thermomechanischen Spannungen infolge schneller Aufheizung und fehlende Langzeitstabilität des metallisch-keramischen Verbundes, einer Lösung zugeführt werden.

An den wirtschaftlichen Perspektiven der SOFC, speziell der MS- SOFC, hat sich wenig geändert. Allerdings konnte im Projektzeitraum eine deutliche Verschiebung des Vermarktungsschwerpunkts der industriellen SOFC weg von Anwendungen für Pkw- APUs hin zu APUs für Lastkraftwagen beobachtet werden. Hintergrund sind die benötigten kurzen Startzeiten von SOFC speziell im Kurzstreckenbetrieb, was mit ausreichender Effizienz bis heute nicht zufriedenstellend gelöst werden konnte, und was unter anderem die Firma BMW dazu

veranlasst hat, ihre Aktivitäten im Bereich SOFC- Entwicklung vorläufig einzufrieren. Im Gegensatz dazu stellen SOFC einen vielversprechenden Nutzen dar, wenn es darum geht, das Problem der hohen Leerlaufkosten von Schwerlastkraftwagen („idling costs“) speziell im nordamerikanischen Markt zu lösen und so die umweltpolitischen Vorgaben der US- Regierung zu erfüllen. Hier sind die Anforderungen an die Startzeiten eher unkritisch, da hier genügend Vorlaufzeit zum Hochfahren einer APU in Lastkraftwagen vorhanden ist. Dennoch bleiben auch hier die Qualitätsanforderungen „thermomechanische und Langzeitstabilität“ an einen SOFC- Stack weiterhin gültig.

Mit der in diesem Projekt erstmals erfolgreich umgesetzten Demonstration von Zehn- Ebenenstacks aus metallsubstratgestützten SOFC mit >250 W Leistung und einer bis dahin noch nicht erreichten Redox- und Thermozyklenfestigkeit konnte nachgewiesen werden, dass dieses Stackkonzept plasmagespritzter Funktionsschichten im MS- SOFC- Design auch praxisnahen Bedingungen genügt. Ein ursprünglich vorgesehener, noch leistungsstärkerer MS- SOFC- Stack mit einer noch höheren Kassettenebenenanzahl (≥ 20) konnte aus Ressourcen- und Zeitgründen im Projektförderzeitraum nicht mehr realisiert werden, sollte aber mit den gewonnenen Erkenntnissen keine Schwierigkeit darstellen. Dies vor allem deshalb, da es mit den hier entwickelten und angewandten Beschichtungs- und Kontaktierungsverfahren möglich ist, eine MS- SOFC- Kassetten- und Stackfertigung reproduzierbar und somit kostengünstig zu realisieren. Dies zeigt vor allem die geringe Streuung zwischen den Leistungswerten der einzelnen Ebenen bei den untersuchten Mehrebenenstacks. Bei richtiger Verwertung der erhaltenen Projektergebnisse besitzt deshalb die zukünftige Vermarktung durch die Industriepartner hinsichtlich der zuvor aufgezählten Anwendungen ein sehr hohes Erfolgspotential.

5. Während der Projektlaufzeit bekannt gewordene Fortschritte auf dem Gebiet des Vorhabens

Während der Projektlaufzeit wurde auf verschiedenen Konferenzen und Tagungen vereinzelt auf laufende Aktivitäten zum Thema MS- SOFC hingewiesen, wobei MS- SOFC meist als die Hochtemperaturbrennstoffzelle mit dem höchsten Entwicklungspotential bezeichnet wird. Die wesentlichsten Fortschritte zu diesem Thema stammen jedoch aus einem weiteren vom BMWi geförderten Verbundvorhaben („NextGen MSC Projekt“, Förderkennzeichen: 0327867), welches von einem der Konsortialpartner dieses Projekts (Plansee) initiiert und vorangetrieben wurde. Anstelle des Plasmabeschichtungsverfahrens werden hier die Funktionsschichten durch Siebdruck und Sintern auf das Metallsubstrat aufgebracht. Aufgrund der damit erzielten geringeren Oberflächenrauigkeiten der Elektroden können somit dünnere (3 – 15 μm) Elektrolytschichten gasdicht erzeugt werden (sogenannte Dünnschicht- MSC).

Erste Zwischenergebnisse von Einzelzellen mit Leistungsdichten $> 900 \text{ mW/cm}^2$ bei ca. 800 °C Betriebstemperatur liegen vor. Als Ziel wird die erfolgreiche Demonstration eines 1 kW Stacks im APU- Prototypensystem angestrebt. Dieses Vorhaben startete etwa zur Hälfte der Laufzeit des hier beschriebenen Projekts,

ist deshalb also noch nicht abgeschlossen. Eine Abstimmung oder ein Austausch zwischen beiden Projekten existiert nicht.

6. Erfolgte Veröffentlichungen von DLR

Zeitschriften:

- Schiller, Günter et al.: **Development of Nanostructured Solid Oxide Fuel Cell Electrodes**, World Journal of Engineering, 7 (4), Seiten 220-229. ISSN 1708-5284.

Tagungsvorträge:

- Arnold, Johannes: **Metallsubstratgestützte SOFC**, BMWi- Statusseminar "HT-PEMFC und SOFC: Stand der Forschung und Handlungsbedarf für die Zukunft", 21./22.01.2009 in Berlin.
- Arnold, Johannes: **Metallsubstratgestützte Zellen für die SOFC**, Plansee SOFC- Workshop „Technologie- Roadmapping D A CH“, 28.05.2009 in Reutte.
- Ansar, Asif et al.: **Improving Stoichiometry and Processing of LSCF Oxygen Electrode for SOFC**, SOFC-XI Seminar ECS 216, 04.-09.10.2009 in Wien.
- Ansar, Asif et al.: **Metal Supported SOFC**, 9th European SOFC Forum, 29. Juni – 02. Juli 2010 in Luzern.
- Costa, Rémi et al.: **Development of suspension spraying, application to LSCF cathodes for SOFCs**, Fuel Cells Science and Technology Conference 2010, 6. - 7. Oktober 2010 in Saragossa (Spanien).

Gemeinsame Tagungsvorträge von DLR und Projektpartnern:

- DLR/Sulzer Metco: **Thermische Beschichtungen für MS- SOFC Bauteile mittels LPPS-TF und Triplex**, Fuel Cell Forum 08 in Luzern im Juli 2008.
- DLR/Sulzer Metco/ElringKlinger/Plansee: **Entwicklungsstatus von MS-SOFC für APUs**, Fuel Cell Forum 08 in Luzern im Juli 2008.
- DLR/Sulzer Metco: **Herstellung von MS- SOFC Komponenten mittels thermischem Spritzen**, f- cell 2008, September 2008 in Stuttgart.
- DLR/Sulzer Metco/ElringKlinger/Plansee: **Progress in the Metal Supported Solid Oxide Fuel Cells and Stacks for APU**, SOFC-XI Seminar ECS 216, 04.-09.10.2009 in Wien.
- DLR/Sulzer Metco/ElringKlinger/Plansee: **Dynamic Electrochemical Behaviour of Metal-Supported Plasma-Sprayed SOFC**, 9th European SOFC Forum, 29. Juni – 02. Juli 2010, Luzern.

- DLR/Sulzer Metco/ElringKlinger/Plansee: **Plasmagespritzte MS-SOFC: Aktueller Stand und Perspektiven**, Plansee SOFC- Workshop „Technologie-Roadmapping D A CH II“, 24.02.2011 in Reutte.

Dieses Verbundvorhaben „Entwicklung von serientauglichen, Metallsubstratgetragenen Festelektrolyt- Brennstoffzellen (SOFC) für mobile Leichtbau-stacks“ wurde unter dem Förderkennzeichen 0327779-A vom Bundesministerium für Wirtschaft und Technologie aufgrund eines Beschlusses des Deutschen Bundestages gefördert. Die Verantwortung für den Inhalt dieser Veröffentlichung liegt beim Autor.

DLR- Institut für Technische Thermodynamik
Stuttgart, im Juni 2011

Dr.-Ing. Johannes Arnold