

Schlussbericht

Projekttitlel:

— **Entwicklung von serientauglichen, Metallsubstrat-getragenen Festelektrolyt-Brennstoffzellen (MS-SOFC) für mobile Leichtbaustacks**

Kurztitel: MS-SOFC

Förderkennzeichen: 0327779C

Verbundpartner: Deutsches Zentrum für Luft- und Raumfahrt (DLR)
Plansee Composite Materials GmbH
ElringKlinger AG
— Sulzer Metco Coatings GmbH

Vorgelegt von der

— **Plansee Composite Materials GmbH**

Siebenbürgerstraße 23
86983 Lechbruck, Deutschland

— ***Gefördert vom Bundesministerium für Wirtschaft und Technologie auf Grund eines Beschlusses des Deutschen Bundestages***

Die Verantwortung für den Inhalt dieser Veröffentlichung liegt beim Autor

(Teil-)Projektübersicht Plansee Composite Materials GmbH:

Antragsart:	Förderung auf Kostenbasis
Projekttitlel:	Entwicklung von serientauglichen, metallsubstrat-getragenen Festelektrolyt-Brennstoffzellen (MS-SOFC) für mobile Leichtbaustacks
Kurztitel:	MS-SOFC
Projektlaufzeit:	1. Oktober 2007 bis 30. September 2010 (kostenneutrale Projektverlängerung bis 31.12.2010)
Förderkennzeichen:	0327779C
Selbstkosten:	1.281.084,00 €
Zuwendung:	640.542,00 € (Zuwendungsbescheid vom 27.09.2010)
Projektträger:	Bundesministerium für Wirtschaft und Technologie (BMWi) Projektträger Jülich (PT-J) Ansprechpartner: Herr Dr. Peter Malinowski
Projektleitung Plansee:	Herr Dr. Thomas Franco Plansee Composite Materials GmbH Siebenbürgerstraße 23 D-86983 Lechbruck am See
Projektteam Plansee:	Dr.-Ing. Andreas Venskutonis (Programmleitung) Dr.-Ing. Thomas Franco Dr.-Ing. Marco Brandner Dr.-Ing. Georg Kunschert Dr. mont. Bernhard Tabernig Dipl.-Ing. Matthias Rüttinger Ing. Markus Kögl Gebhard Zobl Roland Jörg

Inhaltsverzeichnis

I.	Kurzdarstellung des Vorhabens.....	4
	1. Aufgabenstellung.....	4
	2. Voraussetzungen, Planung und Ablauf des Vorhabens.....	5
II.	Eingehende Darstellung.....	9
	3. Wissenschaftlich-technische Ergebnisse.....	9
	4. Verwendung der Fördermittel.....	35
	5. Wichtige begleitende Entwicklungen bei Plansee.....	36
	6. Globale Entwicklungstendenzen im Bereich SOFC-APU.....	37
	7. Wirtschaftliche Erfolgsaussichten.....	37
	8. Erfolgte Veröffentlichungen der Ergebnisse des Projekts.....	39

I. Kurzdarstellung des Vorhabens

1. Aufgabenstellung

Ausgangsbasis des Projekts waren die Ergebnisse aus den beiden BMWi-geförderten Vorgänger-Projekten ZeuS II und III (FKZ: 0326879 und 0327777) sowie bilaterale Forschungs- und Entwicklungsergebnisse des DLR und der Plansee GmbH. Darauf aufbauend, war das übergeordnete Projektziel: „die Entwicklung von serientauglichen, metallsubstrat-getragenen Festelektrolyt-Brennstoffzellen (MS-SOFC) für mobile Stacks einer Leichtbau-SOFC“. Das hierfür erforderliche Stackkonzept sollte unter Berücksichtigung der elektrochemischen und thermomechanischen Werkstoffaspekte aus den Projekten ZeuS II und III heraus weiterentwickelt und zusammen mit den neu gewonnenen Erkenntnissen in ein erstes industrieorientiertes Produktions- und Montagekonzept für die einzelnen Komponenten umgesetzt werden. Das Hauptaugenmerk sollte dabei neben dem reinen Nachweis der reproduzierbaren Darstellbarkeit und der Sicherung der Technologiegrundlagen auf folgende Aufgabenstellungen gelegt werden, die für eine marktfähige Anwendung essenziell sind:

- Leistungserhöhung der MSC-Zellen
durch gezielte Weiterentwicklung der SOFC-Komponenten mit Hilfe des thermischen Spritzens und alternativer Beschichtungsverfahren sollte eine Sicherung der leistungsmäßigen Konkurrenzfähigkeit des MSC-Konzepts im Vergleich zu planaren sintertechnisch hergestellten ESC- und ASC-Konzepten erzielt werden.
- Langzeitstabilität der MSC-Zellen
Verstehen und insbesondere gezieltes Beeinflussen der Alterungsprozesse, z.B. durch Integration von keramischen Schutzschichtsystemen zur Vermeidung schädlicher Diffusionsprozesse. Hier stand im Vordergrund, dass die Leistungsverluste über die Gesamtlebensdauer kommerziell tolerierbar werden.
- Übertragung in den Stackbau
Übertragung der beiden ersten Maßnahmen in den Stackbau. Angepasste, konzeptspezifische Kontaktierungs- und Fügeverfahren waren hierfür erforderlich und mussten erarbeitet werden. Des Weiteren sollten Analysen und gezielte Optimierungen der Langzeitstabilität von Kontaktstellen im Stack durchgeführt werden.
- Optimierte Betriebsbedingungen
Verbesserte Redox- und thermische Zyklisierbarkeit der Zellen und Stacks inkl. verkürzter Aufheizzeiten; Beherrschen der elektrochemischen sowie der thermomechanischen Prozesse und damit Nachweis der Betriebsfähigkeit unter realen anwendungsbezogenen Betriebsbedingungen.
- Identifikation von Kostensenkungspotenzialen
Kostensenkung durch optimierte Verfahrenstechnik in der Herstellung (Metallsubstrate, Folien, Drucktechnik, Prägetechnik, Beschichtungstechniken, Montagetechniken, Verformungstechnik usw.) und Ausschöpfung der Spielräume bei der Materialreinheit.
- Recycling, Materialqualität und -verbrauch
Recycling der Materialien, Wartung, Materialqualität und Ressourcenverbrauch. Beachtung der sozioökonomischen Randbedingungen hinsichtlich volkswirtschaftlich schlüssiger Konzepte.

Dabei war es auf dem bereits erreichten Erkenntnisniveau nicht mehr hinreichend, die grundsätzlichen Probleme der Materialien allein auf wissenschaftlicher Ebene zu bearbeiten, sondern es mussten speziell auch Fragen der Herstellung (mit Blick auf eine industrielle Massenfertigung) und der Praktikabilität im täglichen Einsatz der Produkte berücksichtigt und gelöst werden. Dazu war das gebündelte Know-how aus dem jeweiligen Bereich der potenziellen Hersteller Plansee, Sulzer Metco und ElringKlinger von großer Bedeutung, da diese Projektpartner ein sehr hohes Kenntnisniveau bezüglich einer kostenbewussten Massenfertigung besaßen. Das Vorhaben zielte somit im Wesentlichen auf die Darstellung aller für die angestrebten SOFC-Produkte (Metallsubstrat, Funktions- und Schutzschichtsysteme, Dichtungsmaterialien etc.) notwendigen Herstellungsschritte, auf Grundlage fundierter wissenschaftlicher Hintergründe.

2. Voraussetzungen, Planung und Ablauf des Vorhabens

2.1 Allgemein anerkannter Stand der Technik vor Projektbeginn

Bild 2-1 zeigt den allgemeinen Entwicklungsverlauf beim planaren SOFC-Konzept, welches ursprünglich in der Form der Generation 1 (G1: „Electrolyte Supported Cell“) von den Firmen Siemens und Dornier verfolgt wurde. Diese 1. Generation sah zunächst einen ebenen Dreischichtverbund, bestehend aus poröser YSZ/Ni-Anode, dichtem YSZ-Elektrolyten und poröser LSM-Kathode, vor. Der ca. 150-200 µm dicke Elektrolyt bildete dabei die mechanisch tragende Komponente. Durch Entwicklungsbestrebungen in Richtung einer Minimierung der ohmschen Zellverluste durch die Abbildung dünnerer Elektrolyt- und Elektrodeneinheiten, verbunden mit einer Erhöhung der Langzeitstabilität und Absenkung der Betriebstemperatur von 900°C auf 650°C-800°C, haben sich über einige Generationenwechsel hinweg die planaren Dünnschichtkonzepte (G3 und G4) abgezeichnet. Dabei wurden die Elektrolyt- und Elektrodendicken auf ein Minimum reduziert. Die mechanisch tragende Struktur wird bei diesen sogenannten Dünnschichtkonzepten durch ein YSZ/Ni-Anoden(G3)- bzw. FeCr-Metallsubstrat (G4) gebildet (G3: „Anode Supported Cell“, ASC, G4: „Metal Supported Cell“, MSC). Die Materialzusammensetzung beider Konzepte kann dabei in einem weiten Bereich variieren.

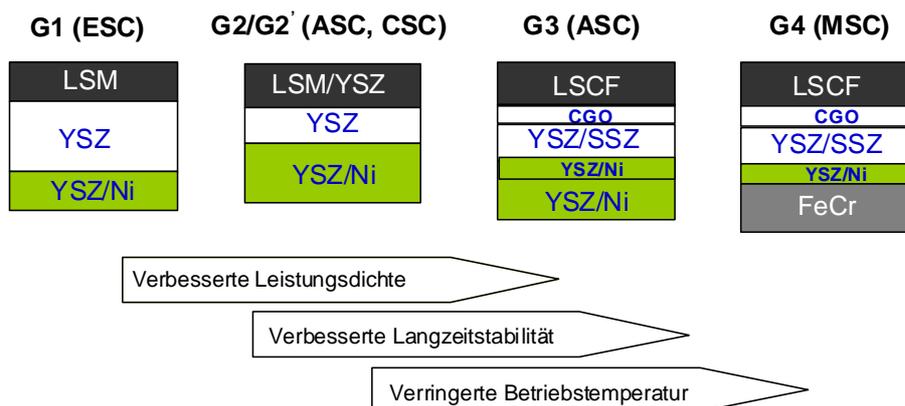


Bild 2-1: Allgemeiner Generationenverlauf bei der planaren SOFC (Quelle: Topsoe Fuel Cells)
 (Ni: Nickel, YSZ: 8 mol% $Y_2O_3-ZrO_2$, SSZ: 10 mol% $Sc_2O_3-ZrO_2$, LSM: $La_{1-x}Sr_xMnO_{3-\delta}$, CGO: $Ce_{0,8}Gd_{0,2}O_{2-\delta}$, LSCF: $La_{1-x}Sr_xCo_{1-y}Fe_yO_{3-\delta}$, FeCr: FeCr-Basislegierung)

Die ASC nahm und nimmt noch in Punkto Leistung und Langzeitstabilität eine dominierende Stellung ein. Allerdings gehen Experten davon aus, dass diese in einigen Bereichen in absehbarer Zeit von der MSC-Technologie abgelöst wird. Dies gilt insbesondere im Falle mobiler Anwendungen.

gen, die durch hohe Anforderungen an die SOFC, wie z.B. hohe mechanische Belastungen sowie Thermo- und Reoxidations-Zyklen, durch Start-up und Shut-down Zyklen im Fahrzeugbetrieb, gekennzeichnet sind. Durch die hohe Wärmeleitfähigkeit eines metallischen Werkstoffs gegenüber keramischen Tragstrukturen sind deutliche Vorteile bei der Temperaturwechselbeständigkeit sowie der Homogenität und mechanischen Stabilität bei zyklischer Betriebsweise zu erwarten. Weitere Vorteile des MSC-Konzepts liegen bei der Möglichkeit des Einsatzes konventioneller Umform- und Fügeverfahren (z. B. Schweißen, Löten,...), was zusammen mit geringen Materialkosten deutlich niedrigere Herstellungskosten für Zellen und Stacks verspricht. Wenn es nun noch gelingt die Leistungsdichte und Langzeitstabilität der MSC in Richtung die der ASC anzuheben, steht einem Technologiewechsel nichts mehr entgegen. Daher waren dies wesentliche Aspekte, die im Rahmen des Projekts fokussiert wurden.

Die zu Beginn des Projekts am weitesten fortgeschrittene Entwicklungslinie bei der MSC basierte auf der Verwendung von porösen Trägersubstraten auf Basis von ferritischen FeCr-Substratwerkstoffen, auf welcher die SOFC mit Hilfe des Plasmaspritzverfahrens des DLR Stuttgarts aufgebracht wurde. Der Stackbau basierte dabei auf geprägten metallischen Blechkassetten (aus Crofer22APU), der als sogenannter integrierter Stack in Leichtbauweise gemäß Spezifikationen von ElringKlinger und BMW im Rahmen der ZeuS I und II Vorgängerprojekte etabliert wurde (vgl. Bild 2-2).

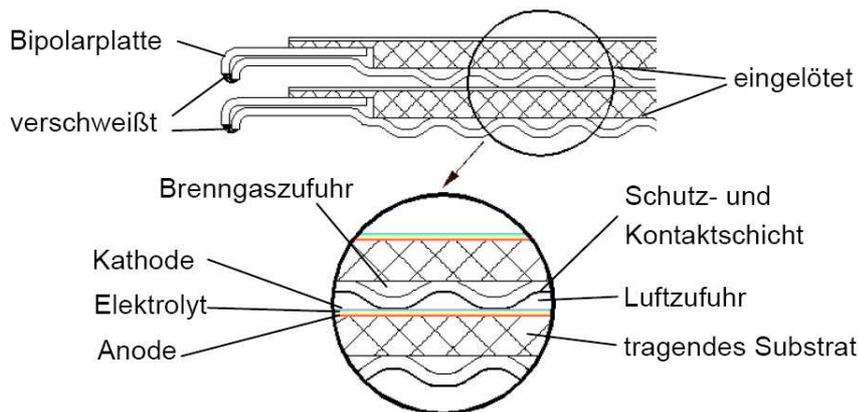


Bild 2-2: Stacking des MSC-APU-Konzepts in Leichtbauweise (Quelle: BMW/DLR)

2.2 Technischer Stand bei Plansee vor Projektbeginn

Werkstoffe und Komponenten für die SOFC-Brennstoffzelle werden als eine attraktive Wachstumsoption für Plansee gesehen. U.a. basierend auf den Kernkompetenzen im Bereich Pulvermetallurgie arbeitet und forscht Plansee seit mehr als 16 Jahren auf der Entwicklung von Werkstoffen und zugehörigen Fertigungstechnologien für planare SOFC-Interkonnectoren. Bereits zu Projektbeginn konnte Plansee in zahlreichen Forschungsaktivitäten sowohl die Tauglichkeit als auch die – gegenüber konkurrierenden, schmelzmetallurgisch hergestellten Legierungen – signifikanten Vorteile ihrer pulvermetallurgischen ITM-Legierung (Fe-26Cr (Mo, Ti, Y₂O₃)) als dichtes Interkonnectormaterial unter Beweis stellen (z.B. innerhalb des EU-Projekts „RealSOFC“, FKZ: 502.612). Darüber hinaus konnte in bilateralen Aktivitäten mit dem DLR Stuttgart auch ein poröses Trägermaterial für die plasmagespritzte MSC entwickelt werden. Insbesondere beim porösen metallischen Trägersubstrat, hebt sich die neuartige ITM-Legierung von konkurrierenden, schmelzmetallurgisch hergestellten porösen Strukturen, wie z.B. Filze, Vliese, Gewebe und Gestricke, hinsichtlich Langzeitbeständigkeit und Kriechbeständigkeit deutlich ab, sodass es bis heute zu den geeignetsten Substratmaterialien für eine Metallsubstrat-getragene SOFC zählt.

Zu Beginn des Projekts stand somit der Werkstoff sowohl für das Interkonnektorblech als auch für das poröse Metallsubstrat fest. Entwicklungsschwerpunkte innerhalb des Projekts mussten nun die Halbzeugherstellung für Feinbleche (0,3 mm) und Substrate, der Nachweis der Umformbarkeit zu Kassettenbauteilen, Zellintegration und Stackfähigkeit sein, um so insgesamt die fertigungstechnische Einsetzbarkeit der Legierung für einen MSC-Leichtbaustack unter Beweis zu stellen.

2.3 Zusammenarbeit mit anderen Stellen

Im Rahmen des Projekts fand folgende Zusammenarbeit mit einer anderen Stelle statt, die in Form eines Unterauftrags vergeben wurde:

- Entwicklung- und Herstellung von nasschemisch hergestellten und gesinterten „Hochleistungs-Anoden“ in Zusammenarbeit mit dem Forschungszentrum Jülich (Projekttitle: Metallgestützte SOFC mit gradierten Anodenstrukturen, „MegrA-SOFC“)

Im Rahmen einer Fördermittelumwidmung (Änderungsbescheid vom 04.12.2008, GZ. IIIA1 40003 0327779C) hat Plansee in Kooperation mit dem Forschungszentrum Jülich (FZJ), hier als Unterauftragnehmer, alternative Anodenherstellungsverfahren evaluiert. Die Ausgangslage war in diesem Zusammenhang die beim Plasmaspritzen freiwerdenden gesundheitsschädlichen Ni- und NiO-Feinstäube und deren Vermeidung durch rechtzeitige Evaluierung von „unbedenklicheren“ Methoden, wie z.B. nasschemische Beschichtungstechnologien mit anschließender Sinterung der Schicht. Der Schwerpunkt der hierfür durchgeführten Arbeiten lag auf dem Nachweis der generellen Machbarkeit und Demonstration der Funktionstauglichkeit einer solch alternativen, sintertechnisch hergestellten Anodenstruktur auf porösem ITM-Substrat.

Das Forschungszentrum Jülich besitzt im Bereich der nasschemischen Sintererroutentechnologie zur Herstellung von SOFC-Zellen eine herausragende Expertise, weshalb als Basis der Evaluierungsarbeiten auf deren grundlegendem Know-how aufgebaut wurde.

2.4 Verwendete Literatur des Standes der Technik zu Projektbeginn

- [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] A. Refke, G. Barbezat, D. Hawley and R. Schmid; Low Pressure Plasma Spraying (LPPS) as a Tool for the Deposition of Functional SOFC Components, ITSC 2004, Osaka (Japan), auf CD-ROM
- [25] W. Glatz, G. Kunschert, M. Janousek and A. Venskutonis, SOFC-IX, Vol. 2, S.C. Singhal, J. Mizusake (eds.), ECS Proceedings Volume 2005-07, 1773-1780 (2005)
- [26] G. Kunschert and A. Venskutonis Tagungsband 7th European SOFC Forum, Luzern, Schweiz, auf CD-ROM (2006)

II. Eingehende Darstellung des Vorhabens

3. Wissenschaftlich-technische Ergebnisse

Nachfolgend werden die wesentlichen wissenschaftlich-technischen Ergebnisse eingehend dargestellt und diskutiert, die von Plansee innerhalb des Projekts erarbeitet wurden. Die Ergebnisse sind entsprechend den Arbeitspaketen in der Vorhabensbeschreibung des Projektantrags gegliedert.

3.1 Arbeitspaket AP 110 Erhöhung der Leistungsdichte

Im Rahmen dieses Arbeitspakets bestand das übergeordnete Projektziel darin, die Leistungsdichte der anvisierten MSC-Zelltechnologie durch gezielte Optimierung der einzelnen Zellkomponenten, wie z.B. der Anode, des Elektrolyten, der Kathode und der Diffusionsbarriereschicht (DBL), zu erhöhen. Das Arbeitsziel für Plansee bestand dabei konkret in der Optimierung und Herstellung einer leistungsfähigen Diffusionsbarriereschicht.

Die konventionelle plasmagespritzte Diffusionsbarriereschicht auf Basis von dotiertem LaCrO_3 , die an der Schnittstelle „Metallsubstrat/Ni-8YSZ-Anode“ die diffusionsinduzierte Alterung der Zelle hemmt, bot nach aktuellem Stand der Technik zu Beginn des Projekts zwar einen ausreichenden langzeitigen Schutz (> 2.500 h) vor Interdiffusion von Fe, Cr und Ni, benötigte hierfür aber eine Schichtstärke von etwa $20\text{-}30\ \mu\text{m}$. Dies hatte neben einem erhöhten Material- und Zeitaufwand bei der Zellherstellung leider auch vergleichsweise erhöhte ohmsche Zellwiderstände zur Folge, was die flächenspezifische Leistungsausbeute limitierte. Als Alternative bot sich daher die Verwendung einer nur $2\text{-}3\ \mu\text{m}$ dicken DBL an, die mittels moderner Dünnschicht-Verfahren (z.B. Physical-Vapour-Deposition, PVD) an. Im Rahmen der durchgeführten Arbeiten musste vor der eigentlichen Verfahrensentwicklung zur Herstellung einer solchen PVD-DBL zunächst ein grundlegender Funktionsnachweis unter realistischen Zellbetriebsbedingungen erbracht werden.

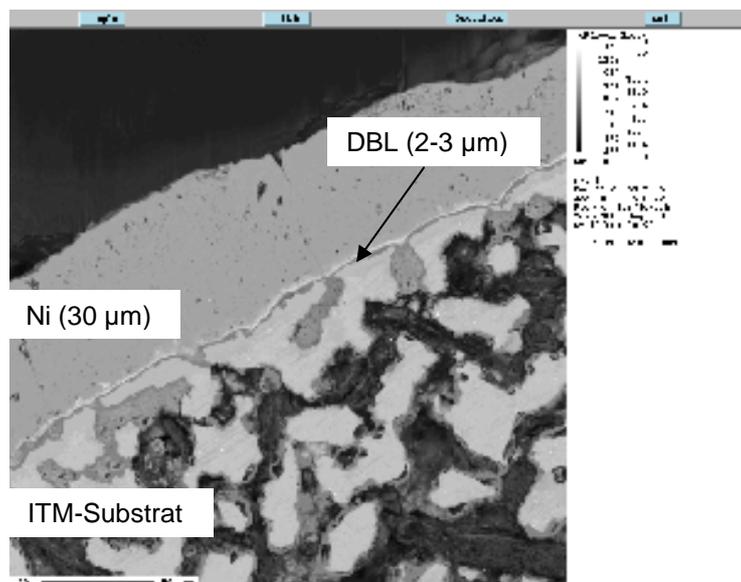


Bild 3-1: Poröses ITM-Substrat mit applizierter PVD-DBL ($\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{MnO}_3$, LSM) und plasmagespritzter Ni-Schicht nach 1000-stündiger Auslagerung bei 850°C in H_2

Für den Funktionsnachweis unter realistischen SOFC-Betriebsbedingungen wurden erste PVD-Schichten auf Basis von LSM ($\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{MnO}_3$) auf porösen ITM-Substraten abgeschieden und anschließend mit einer plasmagespritzten Ni-Schicht versehen (Bild 3-1). Die ca. $30\ \mu\text{m}$ dicke Ni-

Schicht sollte dabei die Ni-Phase in der SOFC-Anode simulieren, die durch die 3 µm dicke DBL-Schicht vom Substrat getrennt wird. Die Verbundstruktur wurde anschließend bei 850°C in H₂-Atmosphäre für 1000 Stunden ausgelagert. Die daran anschließende Probencharakterisierung mittels der „Energiedispersiven Röntgenmikroanalyse (EDX)“ konzentrierte sich im Wesentlichen auf die Untersuchung der Interdiffusion von Fe, Cr und Ni an der Schnittstelle Ni-Schicht/DBL und DBL/ITM-Substrat (Bild 3-2). Die Stofftransporthemmung dieser Elemente war dabei das entscheidende Kriterium für die Funktionalität dieser neuen Diffusionsbarriereschicht.

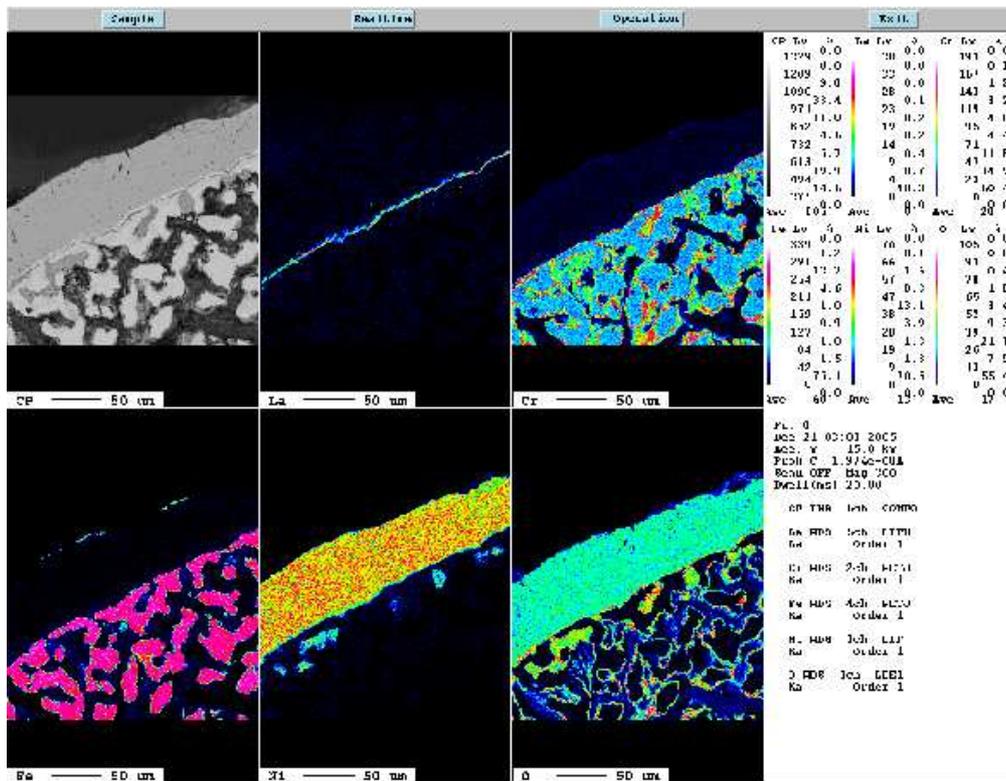


Bild 3-2: EDX-Mapping eines ITM-Substrats mit PVD-applizierter DBL aus La_{0,8}Sr_{0,2}MnO₃ (LSM) und plasmagespritzter Ni-Schicht nach 1000-stündiger Auslagerung bei 850°C in H₂

Im Ergebnis zeigt sich, dass Fe, Cr und Ni nach der 1000-stündigen Exposition in der simulierten Anodengasatmosphäre sehr gut zurückgehalten wurde (vgl. Bild 3-2). Im Gegensatz dazu zeigt eine dementsprechend analog getestete Probe, die ohne DBL ausgeführt wurde, eine deutliche Interdiffusion der Elemente und der damit einhergehenden Materialschädigungsmechanismen (vgl. Bild 3-3).

Diese ersten Ergebnisse zeigen eindrucksvoll das hohe Potenzial dieser neuartigen PVD-DBL. Im Rahmen erster elektrochemischer Zelltests an kleinen Rundzellen (D 48 mm) am DLR Stuttgart konnte die Tauglichkeit der hier dargestellten LSM-DBL im Rahmen eines 2400-stündigen Elektrolysebetriebs (HT-Elektrolyse) ebenfalls bereits unter realen SOFC-relevanten Bedingungen demonstriert werden (Bild 3-4).

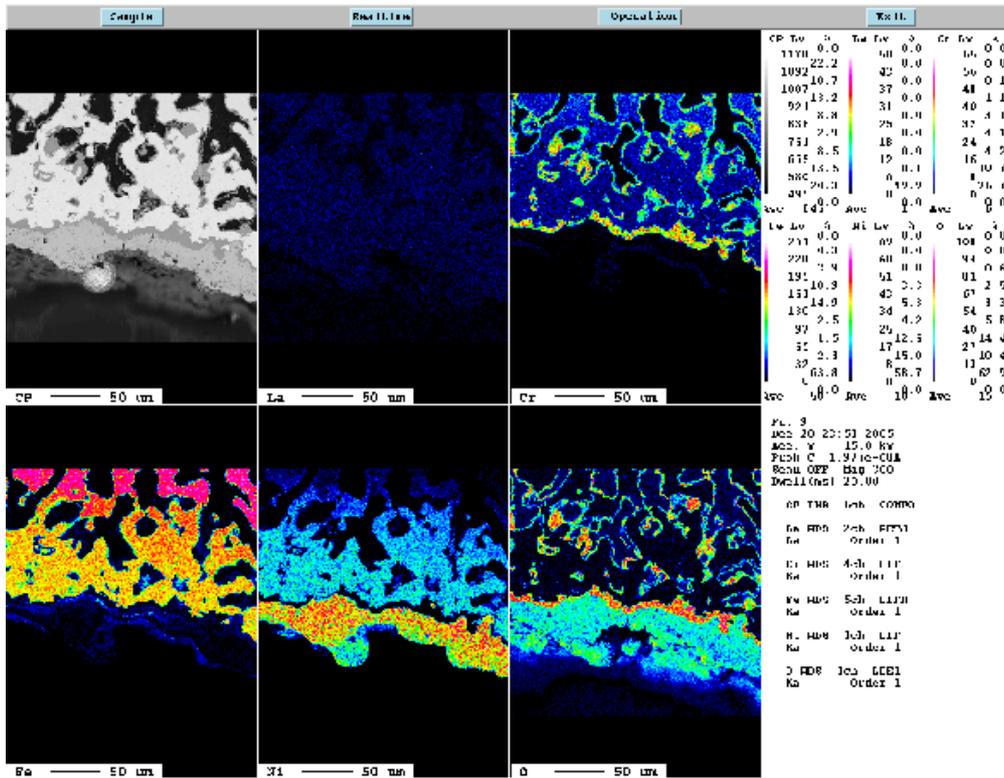


Bild 3-3: EDX-Mapping eines ITM-Substrats ohne PVD-DBL mit plasmagespritzter Ni-Schicht nach 1000-stündiger Auslagerung bei 850°C in H₂

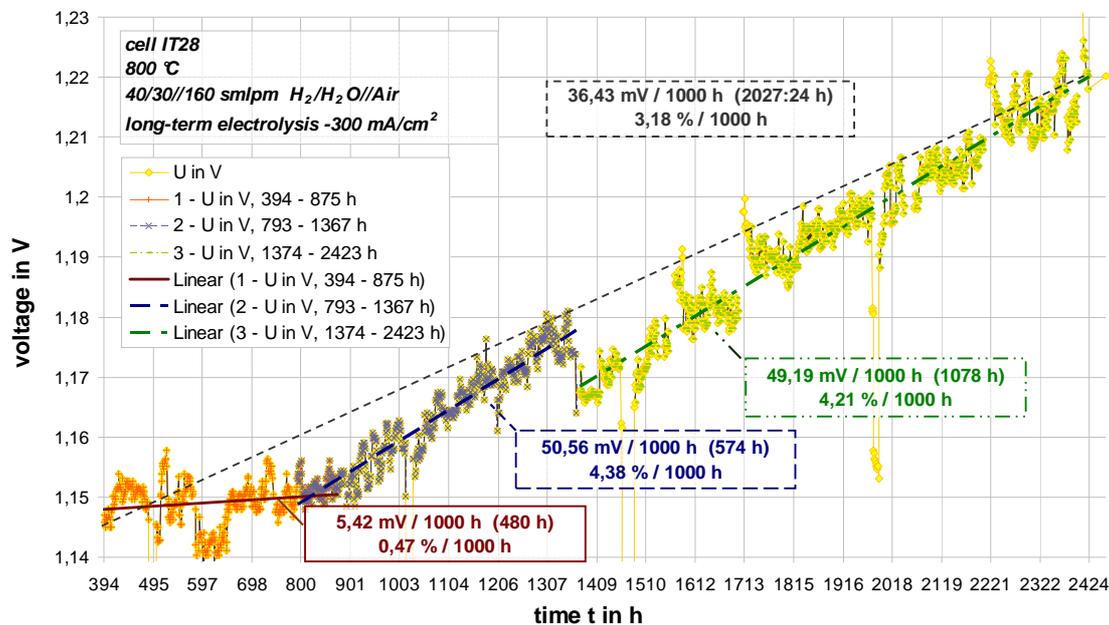


Bild 3-4: Spannungsbezogene Degradation einer MSC-Zelle mit ITM-Substrat und integrierter LSM-PVD-Diffusionsbarriereschicht im Langzeit-Elektrolysemodus (Quelle: DLR Stuttgart)

Die spannungsbezogene Zelldegradation der MSC wurde hier projektbedingt überwiegend im Elektrolysemodus bestimmt und betrug im gesamten Zeitraum lediglich 3,18%/1000 h. Bei den Nachuntersuchungen stellte sich zudem heraus, dass sowohl die ITM-Substratstruktur als auch die DBL selbst sehr gut erhalten waren und nur sehr geringe Interdiffusion stattfand. In Anbe-

tracht der relativ extremen Bedingungen bei der HT-Elektrolyse kann auf Grund dieser sehr positiven Ergebnisse von einer weit höheren Langzeitbeständigkeit und geringeren Degradation im reinen Brennstoffzellenbetrieb ausgegangen werden. Ein Nachweis über die generelle Funktionstauglichkeit der neu entwickelten Diffusionsbarriere unter realen SOFC-Betriebsbedingungen konnte hiermit erfolgreich erbracht werden.

In weiterführenden Entwicklungsarbeiten, konnten die entwickelten Parameter der neuen DBL-Schicht auf einen technisch-relevanten Zellmaßstab übertragen werden (Hochskalierung der Zellfläche auf $154 \times 90 \text{ mm}^2$). Zu diesem Zweck wurde eine Magnetron-Sputteranlage benutzt, in der größere Flächen und auch mehrere Proben gleichzeitig beschichtet werden konnten. Hierfür wurde ein sogenanntes Kacheltarget im technisch-relevanten Maßstab in der Größe $325 \text{ mm} \times 100 \text{ mm}$ entwickelt. Es besteht aus 14 Einzeltargets aus $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$ (LSM), die an eine Cu-Rückplatte (Kathode) verlötet (gebondet) wurden (Bild 3-5).

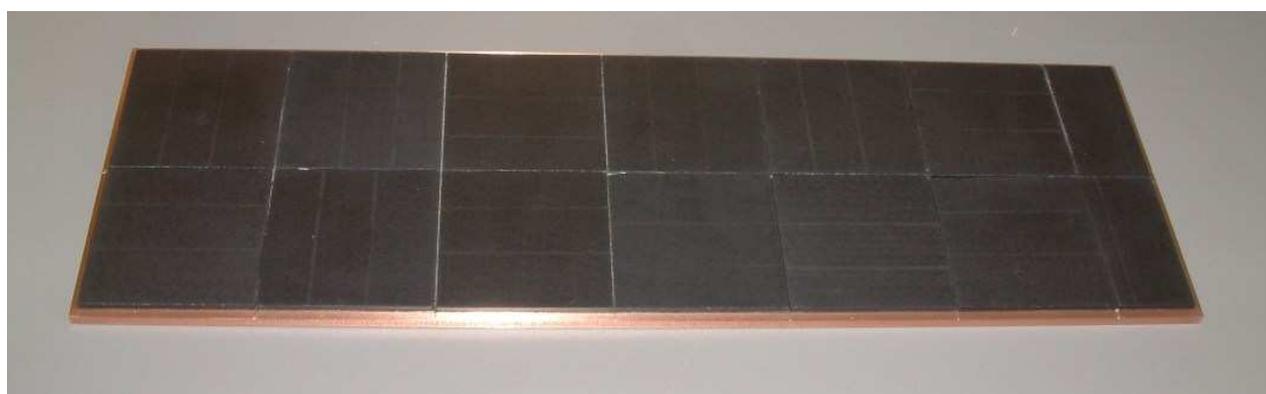


Bild 3-5: LSM-Kacheltarget für DBL-Beschichtungen im industriellen Maßstab

Als ein wichtiges Kriterium für die Funktionalität dieses Kacheltargets galt es, die Spalte zwischen den Kacheln möglichst gering zu halten. So konnten Verunreinigungen, die durch im Spalt diffundierenden Lots zurückzuführen sind, praktisch ausgeschlossen werden. Zudem war es von Bedeutung einen guten stofflichen Kontakt zur Rückplatte sicherzustellen, sodass sogenannte „Hot-Spots“ auf dem Target weitgehend verhindert und hohe Abtragungsraten gewährleistet werden konnten.

Für die industrielle Darstellung (hohe Ausbringung, geringe Beschichtungskosten pro Stück) wurde zudem ein sogenanntes „Beschichtungskarussell“ konstruiert, das die Herstellung von LSM-Diffusionsbarriereschichten auf porösen metallischen Trägersubstraten unter industriellen, fertigungstechnisch-relevanten Bedingungen erlaubt. Es konnten nun erstmalig 24 Proben in einem 18-stündigen Beschichtungszyklus hergestellt werden (Bild 3-6). Eine Steigerung der Produktionsrate ist durch weitere Prozessoptimierungen jederzeit möglich.

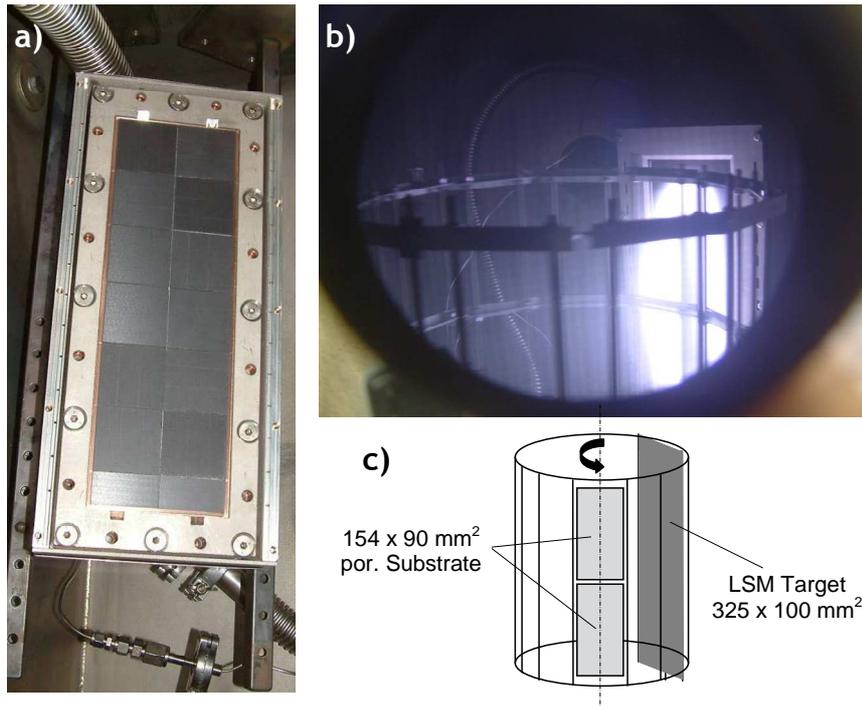


Bild 3-6: a) Kacheltarget auf speziell gefertigtem Magnetron; b) Probenkarussell während des Magnetron-Sputter-Prozesses (heller Bereich: Plasma über dem Magnetron-Target; c) Schematische Anordnung des Probenhalters, der Proben- und des Magnetrons in der PVD-Anlage

An Hand detaillierter Untersuchungen der Schichtqualität konnte nachgewiesen werden, dass die Targetzusammensetzung reproduzierbar auf die abgeschiedenen PVD-Schichten übertragen werden können (vgl. Bild 3-7). Es konnte so die optimale Schichtfunktionalität erzielt werden. Bild 3-8 zeigt, dass je nach Beschichtungsposition, noch signifikante Schwankungen in der erzielten Schichtdicke auftreten können. So werden aufgrund des sogenannten „Race-Tracks“ (Materialabtrag durch Verdampfung) am Target, die am Karussell unten bzw. oben befindlichen Proben weniger stark beschichtet. Durch prozesstechnische Optimierungen konnte dieses Problem jedoch gelöst werden.

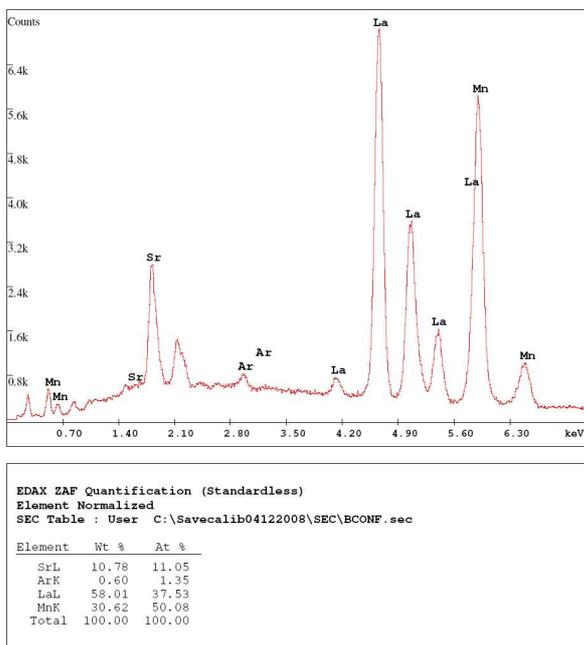


Bild 3-7: EDX-Analyse der LSM-Schicht nach Applizierung auf ein ITM-Substrat

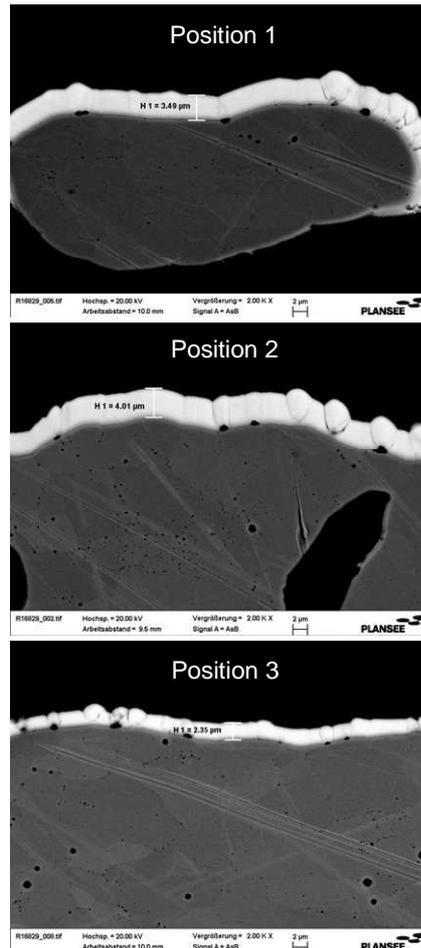
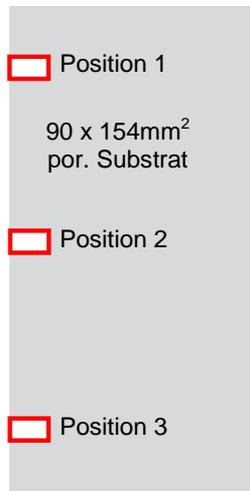


Bild 3-8: REM-Querschliffe an einem ITM-Substrat im relevanten Beschichtungsmaßstab $90 \times 154 \text{ mm}^2$, die Querschliffe über die gesamte Bauteillänge zeigen noch Schwankungen der Schichtdicken über der Bauteillänge auf

Insgesamt lässt sich anmerken, dass die im Rahmen des Projekts entwickelten Diffusionsbarriereschichten sowie das zugehörige Herstellungsverfahren, das Magnetron-Sputtern, ein hohes Potenzial besitzen den vielfältigen Anforderungen, die an eine leistungsfähige plasmagespritzte MSC gestellt sind, gerecht zu werden. Bis Ende des Projekts konnten die DBL-Schichten erfolgreich entwickelt und auf die MSC1-Kassettentechnologie übertragen werden.

3.2 Arbeitspaket AP 130 Weiterentwicklung der Werkstoffsysteme

Im Rahmen einer Fördermittelumwidmung (Plansee-Antrag vom 19.11.2008, Änderungsbescheid vom 04.12.2008, GZ. IIIA1 40003 0327779C) hat Plansee in Kooperation mit dem Forschungszentrum Jülich (FZJ), hier als Unterauftragnehmer, alternative Anodenherstellungsverfahren evaluiert. Die Ausgangslage war in diesem Zusammenhang die beim Plasmaspritzen freiwerdenden gesundheitsschädlichen Ni- und NiO-Feinstäube und deren Vermeidung durch rechtzeitige Evaluierung von „unbedenklicheren“ Methoden, wie z.B. nasschemische Beschichtungstechnologien mit anschließender Sinterung der Schicht. Der Schwerpunkt der hierfür durchgeführten Arbeiten lag auf dem Nachweis der generellen Machbarkeit und Demonstration der Funktionstauglichkeit einer alternativen, sintertechnisch hergestellten Anodenstruktur auf porösem ITM-Substrat.

Das Forschungszentrum Jülich besitzt im Bereich der nasschemischen Sinteroutentechnologie zur Herstellung von SOFC-Zellen eine herausragende Expertise, weshalb als Basis der Evaluierungsarbeiten auf deren grundlegendem Know-how aufgebaut wurde.

Ausgehend von den Anforderungen, die an eine nasschemisch hergestellte Anodenfunktionsschicht gestellt werden sowie deren Einflüsse auf die Herstellungsparameter (Tab. 3-1), wurden in ersten Schritten verschiedene stabile Pasten mit abnehmender Korngröße hergestellt, die dann mittels Siebdruck aufgebracht und anschließend separat bzw. kogesintert wurden. Die Pasten bestanden hierbei sowohl aus reinem Ni- als auch aus einer Mischung aus Ni/8YSZ-Pulver. Bei mit reinem Ni-Pulver hergestellten Schichten ergeben sich Vorteile wie eine abgesenkte Sintertertemperatur und eine bessere elektronische Leitfähigkeit. Schichten die mit Ni/8YSZ-Pasten hergestellt wurden, besitzen dagegen eine bessere Anpassung des thermischen Ausdehnungskoeffizienten an das Substrat und den Elektrolyten.

a. Materialauswahl

Die Anodenpulverauswahl erfolgte nach verschiedenen Kriterien. Einerseits mussten die Pulver von der Korngrößenverteilung auf die darunter liegende Schicht abgestimmt sein. Ist die Korngröße zu gering, so besteht die Gefahr der Infiltration in den Grundkörper, dem Substrat. Ist die Korngröße zu groß, nimmt die Rauigkeit der Schichten nicht signifikant ab. Da ein poröses ITM-Substrat mit einer Korngrößenverteilung $< 100 \mu\text{m}$ bedruckt werden sollte, fiel die Wahl für die erste Zwischenschicht auf ein grobes Nickelpulver T123 der Firma Inco. Der weitere zweischichtige Aufbau sah dann eine mit abnehmender Körnung entsprechend feinere Siebfraktion vor, um so eine Gradierung mit entsprechend mikrostrukturierter Oberflächenmorphologie herzustellen. Diese war erforderlich, um den späteren homogenen und vor allem gasdichten Aufbau eines Elektrolyten zu gewährleisten.

Das zweite Auswahlkriterium war die Haftbarkeit, die nach der Sinterung auf dem Grundkörper bzw. der Zwischenschichten gegeben sein musste. Eine gute Schichthaftung setzt eine entsprechend hohe Sinteraktivität des Pulvers voraus. Aus Gründen der Durchbiegung und der Temperaturstabilität des porösen ITM-Substrats sollte jedoch nicht höher als $1200 \text{ }^\circ\text{C}$ gesintert werden, was jedoch schon einige 8YSZ-Pulver ausschließt. Auf Basis der Erfahrungen des FZJ wurden für die ersten beiden Anodenschichten Pulver des Lieferanten Unitec ausgewählt. Für die dritte Schicht kam ein Pulvergemisch aus 8YSZ/Ni der Fa. Tosoh zur Anwendung. Bild 3-9 zeigt den prinzipiellen Schichtaufbau der 3-schichtigen Anode mit Zusammensetzung und Korngröße der Siebfraktion.

Tabelle 3-1: Anforderungen und Abhängigkeiten der Herstellungsparameter nasschemischer, siebgedruckter Anodenfunktionsschichten

Parameter	Material (Ni/NiO)	Korngröße	ZrO ₂ : Ni	Viskosität	Pastenrezeptur	Schichtdicke	Sinterprogramm
Anforderung							
(1) stabile Pasten/Suspensionen	X	X		X	X		
(2) Haftung auf Untergrund	X	X	X		X	X	X
(3) Rauheit / Defektfreiheit		X		X	X	X	
(4) Ausdehnungskoeffizient		X	X				
(5) elektronische Leitfähigkeit	X		X		X		X
(6) Durchbiegung	X	X	X		X	X	X
(7) katalytische Funktion	X	X	X		X	X	X
(8) Brenngasdiffusion	X	X	X		X	X	X

X: starke Abhängigkeit, X: mittlere Abhängigkeit, X: schwache Abhängigkeit

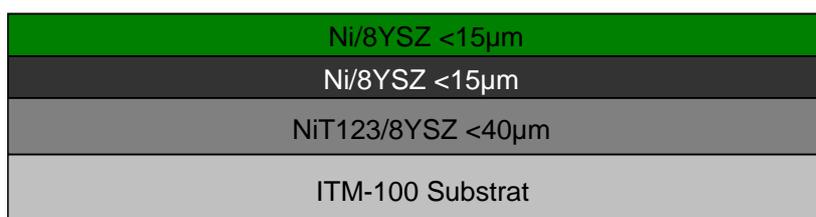


Bild 3-9: Schichtaufbau der 3-lagigen siebgedruckten Anode

b. Sinterung und Oberflächenmorphologie

Die Beschichtung erfolgte auf ITM-Substraten der Größe 75 x 75 mm². Die freie Siebfläche betrug 70 x 70 mm². Damit konnte eine gleichmäßige Schichtdicke auf einen Bereich von 50 x 50 mm² erzielt werden. Die Sinterung des Substrat-Schicht-Verbundes wurde in Ar-4% H₂ bei 1200°C mit einer Haltezeit von 3 h durchgeführt. Bild 3-10 zeigt die Oberflächenmorphologien der so erhaltenen Einzelschichten nach den jeweiligen Sinterschritten.

Wie sich zeigt, konnte durch die geeignete Pastenwahl eine deutlich abnehmende Rauigkeit der Schichten erzielt werden. Die dritte Schicht (r. u.) zeigt die anvisierte Oberflächenmorphologie, die zum Aufbau eines gasdichten und dünnen Elektrolyten erforderlich ist.

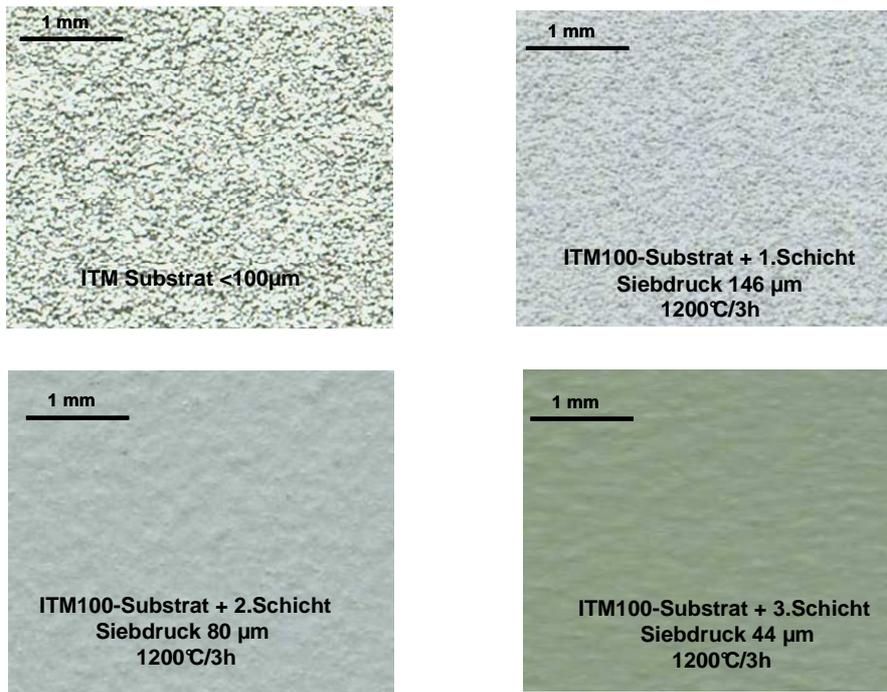


Bild 3-10: Oberflächenmorphologien der Einzelschichten nach Siebdruck und Sinterung

c. Schicht-Topographie und Durchbiegung

Neben der Oberflächenmorphologie bieten auch die Topographie der Schichtoberfläche und die Durchbiegung des gesamten Substrat-Schicht-Verbundes weitere geeignete Beurteilungskriterien für die erhaltene Schichtqualität. Bild 3-11 zeigt exemplarisch die gemessene Topographie der dritten Schicht nach Sinterung.

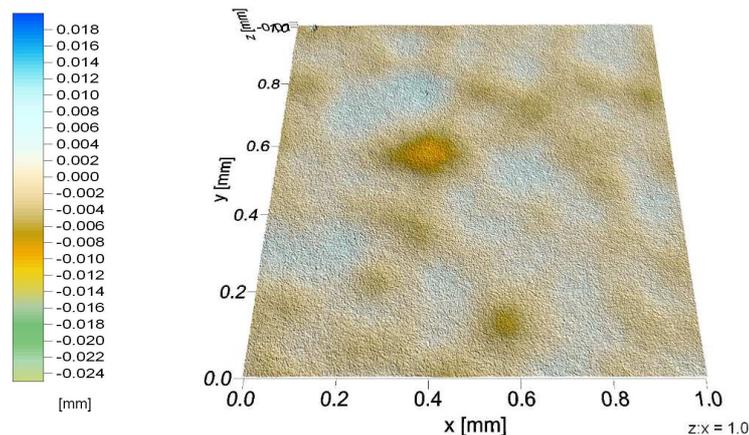


Bild 3-11: Topographie der Oberfläche der dritten Schicht nach Sinterung

Hier zeigt sich sehr schön die Topologie der Schichtoberfläche als „Berge und Täler“ (graphisch, farbig dargestellt). Wie zu erkennen ist, liegen die strukturellen Unebenheiten zwischen $-8 \mu\text{m}$ in den Tälern und $+12 \mu\text{m}$ auf den Bergen. Diese relativ leichten Unebenheiten liegen im Bereich des Tolerierbaren und sollten für den weiteren Zellaufbau prinzipiell kein Problem darstellen.

Im Gegensatz dazu, zeigt sich die Durchbiegung des gesamten Substrat-Schicht-Verbundes relativ stark ausgeprägt (vgl. Bild 3-12). Die Proben sind konkav zum Substrat hin gekrümmt.

Von der Probenmitte bis zum Probenrand ergibt sich eine Unebenheit von bis zu 0,5 mm. Die Verkrümmung der Probe ist zudem relativ unsymmetrisch.

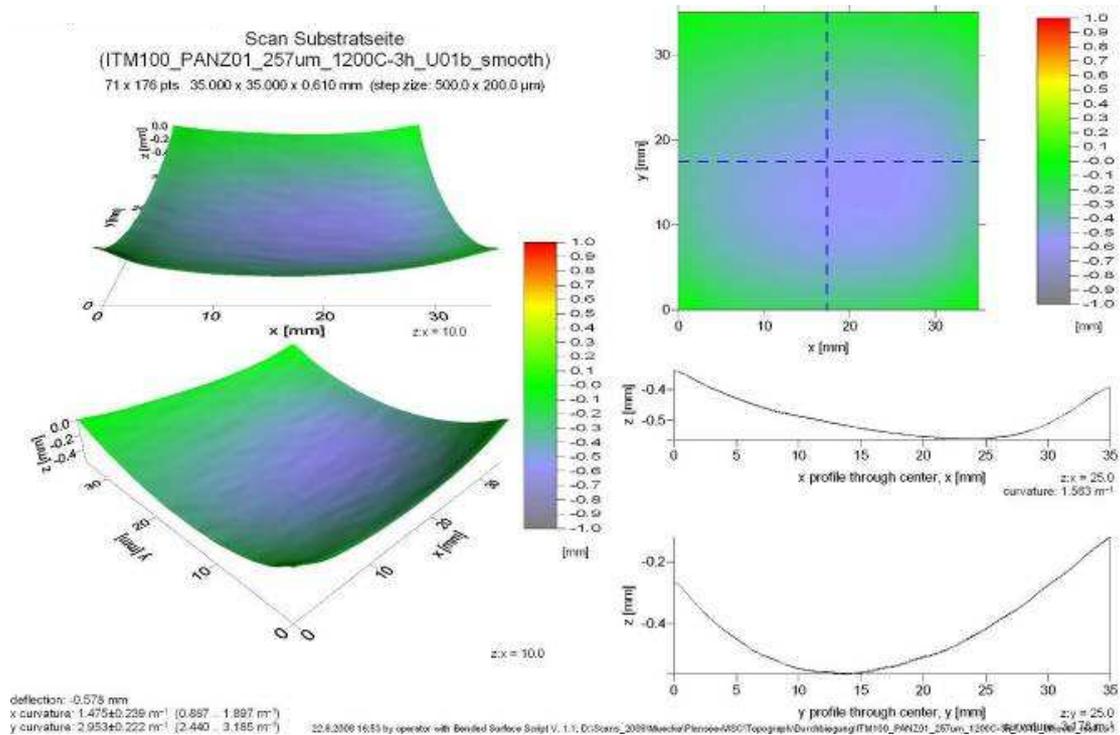


Bild 3-12: Durchbiegung des Substrat-Schicht-Verbundes nach Sinterung (stark übertriebene Darstellung)

d. Fazit und weiterführende Arbeiten

Im Rahmen der Fördermittelumwidmung ist es gelungen den generellen Nachweis für die Machbarkeit einer alternativen, auf Sinter-technologie beruhenden MSC-Anode zu erbringen. Die nasschemisch, mittels Siebdruckverfahren erzeugte 3-lagige Anode besitzt einen ebenmäßigen und homogenen Schichtaufbau mit einer Gesamtdicke von ca. 70 µm (Bild 3-13). Die dritte Anodenlage (Anodenfunktions- und Elektrolyt-tragende Schicht) zeigt zwar eine feinporöse Oberflächenstruktur mit geeigneter Topographie, der Schichtverbund selbst besitzt jedoch insgesamt noch eine relativ starke Verkrümmung. In weiterführenden Arbeiten müssen die Sinterparameter entsprechend den erforderlichen Ebenheitsansprüchen angepasst werden.

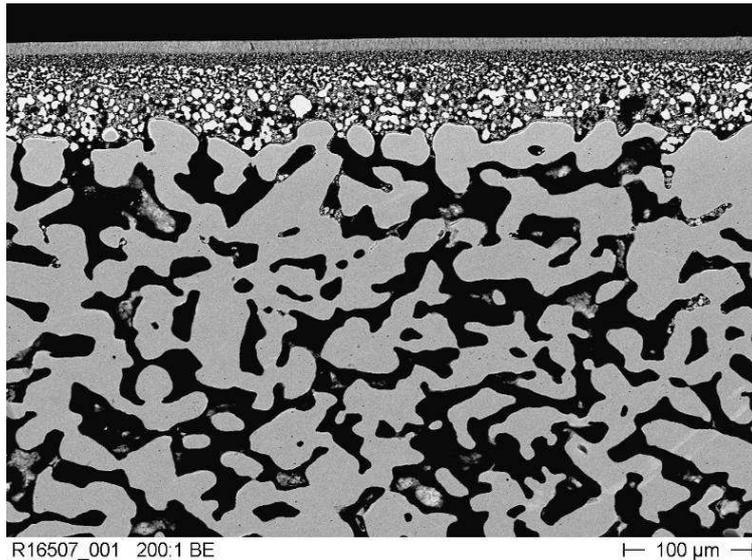


Bild 3-13: Metallographischer Querschliff einer 3-lagig gesinterten Anodenstruktur auf porösem ITM-Substrat

3.3 Arbeitspaket AP 140 Weiterentwicklung Substrat- und Folienhalbzeug

Im Rahmen des Projekts lag einer der (Haupt-)Arbeitsschwerpunkte bei Plansee auf der Weiterentwicklung des porösen ITM-Substrats und des ITM-Blechmaterials mit der Stärke 0,3 mm. Dabei wurden allerdings keine Änderungen an der Zusammensetzung der ITM-Legierung (P/M Fe26Cr (Mo, Ti, Y₂O₃)) vorgenommen, die Entwicklungsarbeiten lagen im Bereich der Prozesstechnik und der Bewertung daraus resultierender Eigenschaften. Eine wichtige Eigenschaft der porösen metallischen Substrate für eine MSC ist deren Oberflächenqualität, da sie maßgeblich die Qualität der Beschichtungen bestimmt. Unter diesem Gesichtspunkt wurden Substrate aus unterschiedlichen Pulverfraktionen (<36 µm, <63 µm, <100 µm) hergestellt und deren Rauheit bestimmt. Wie in 3-14 zu erkennen ist, steigt die Rauheit erwartungsgemäß mit der verwendeten Korngröße an.

Abhängigkeit der Rauigkeit von der Partikelfraktion

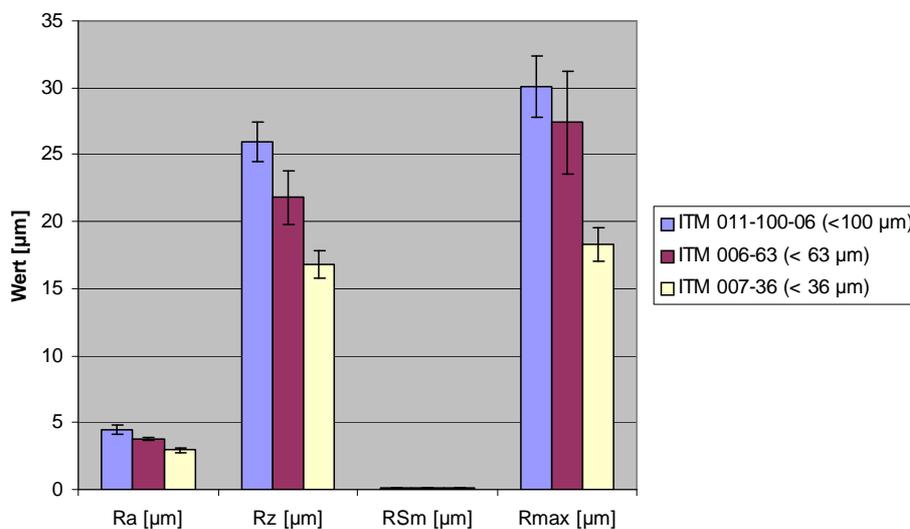


Bild 3-14: Rauheitswerte poröser ITM-Substrate

Auf Basis der langjährigen Erfahrung des DLR Stuttgart konnte jedoch festgehalten werden, dass auch die vermeintlich „schlechteste“ Oberfläche mit einem R_{\max} -Wert von ca. 30 μm noch ausreichende Beschichtungsqualitäten zulässt. Da die Verwendung einer gröberen Pulverfraktion zudem Vorteile hinsichtlich der Korrosionsstabilität und der Rohstoffkosten bringt, wurde für den weiteren Projektverlauf die Fraktion $< 100 \mu\text{m}$ ausgewählt.

In der Entwicklung von ITM-Feinblechen der Stärke 0,3 mm konnten im Projekt entscheidende Fortschritte erzielt werden. Es ist seit langem bekannt, dass die pulvermetallurgisch hergestellte ITM-Legierung bedingt durch den sog. ODS-Effekt deutlich bessere Festigkeitswerte und Kriechbeständigkeiten erreicht als schmelzmetallurgisch hergestellte vergleichbare Legierungen, wie z.B. der bekannte Crofer22APU, ThyssenKrupp. Der allgemeine Trend in der SOFC Interkonnektoren hin zu tief ausgeformten, hochpräzisen Geometrien erforderte jedoch eine Verbesserung der Umformbarkeit der ITM Legierung. Im Projekt ist es durch eine gezielte F&E Phase gelungen, diese Umformbarkeit deutlich zu verbessern und dies sogar unter gleichzeitiger Steigerung der Warmzugfestigkeit im Vergleich zur Ausgangssituation vor dem Projekt (Bild 3-15).

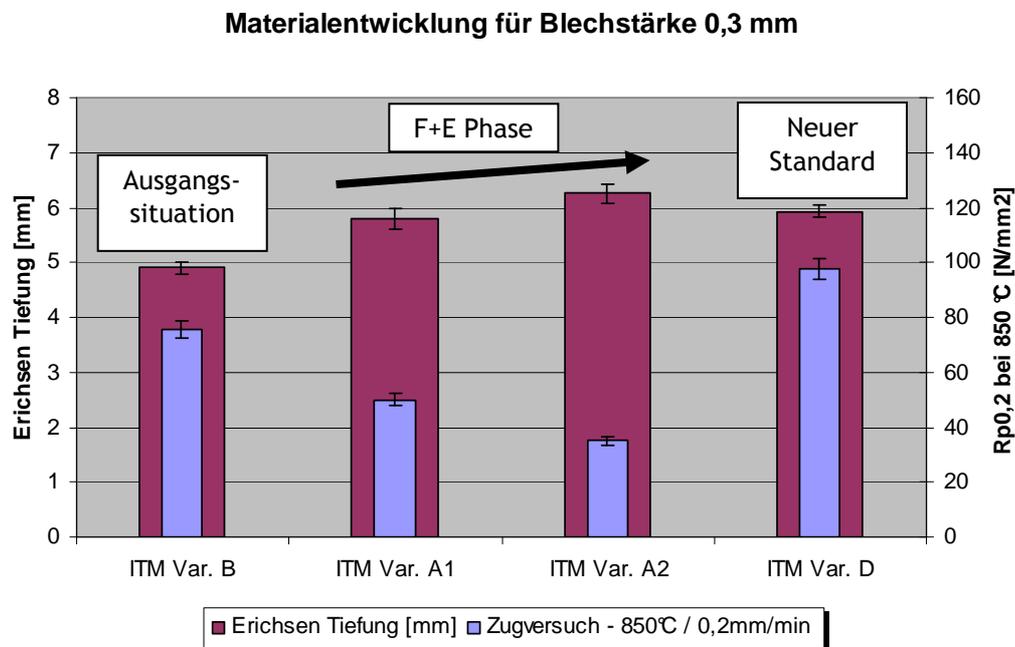


Bild 3-15: Entwicklung von ITM-Blech der Stärke 0,3 mm – Mechanische Kenndaten

3.4 Arbeitspaket AP 210 Neue Technologien zur Interkonnektorherstellung

Die Arbeitsgruppe Stackdesign war Rahmen des MS-SOFC-Projekts mit der Entwicklung eines ersten MSC spezifischen Designs beschäftigt. Mit dem Input aller Partner wurde durch Eling-Klinger ein erster Entwurf für das sogenannte MSC-1 Design erstellt. Plansee hatte dabei das CAD Modell mit der internen Abteilung Werkzeugbau analysiert und verschiedene kritische Geometrielemente identifiziert. Sie sind an Hand von Ausschnitten einer vorläufigen Zeichnung in Bild 3-16 dargestellt.

Die kritischen Geometrielemente des MSC-1 Designs wurden dabei durch Versuchswerkzeuge abgebildet, um die Grenzen der Machbarkeit auszuloten. Auf diese Weise sollten unnötige Kosten für Überarbeitungsschritte am komplexen Umformwerkzeug vermieden werden.

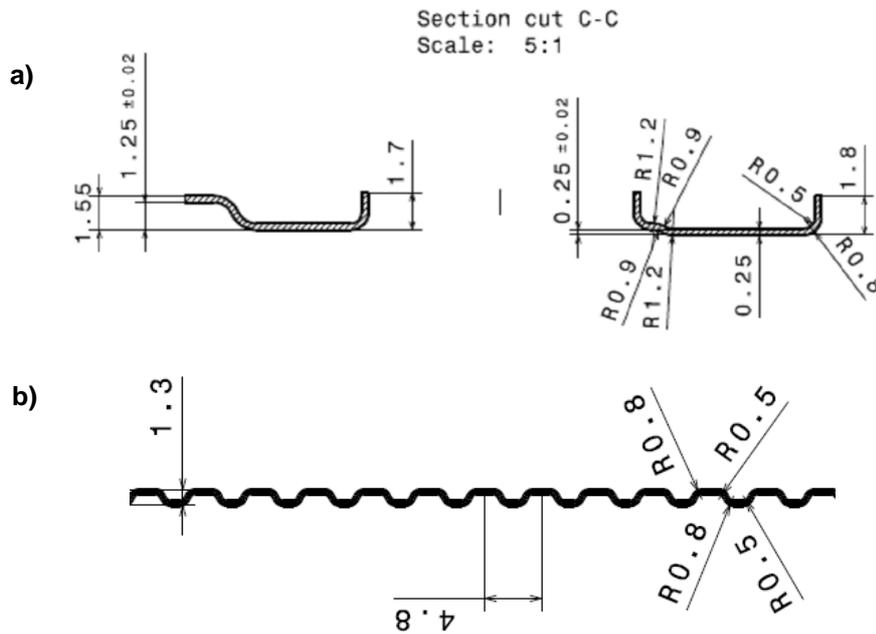


Bild 3-16: a.) Höhe des Schiebesitzes der Kassette (Unter- und Oberschale); b.) Biegeradien im Bereich des Flowfields der Unterschale

In einer Serie von vier Versuchswerkzeugen wurde ermittelt, wie hoch der Kragen für den Schiebesitz der Kassette gezogen werden kann. Dazu wurden in ein Versuchswerkzeug unterschiedliche Vorschnitte von ITM-Feinblech der Stärke 0,3 mm eingelegt (Bild 3-17). Je nach Größe des Bohrungsdurchmessers wurde dadurch eine unterschiedliche Höhe des Schiebesitzes erreicht.

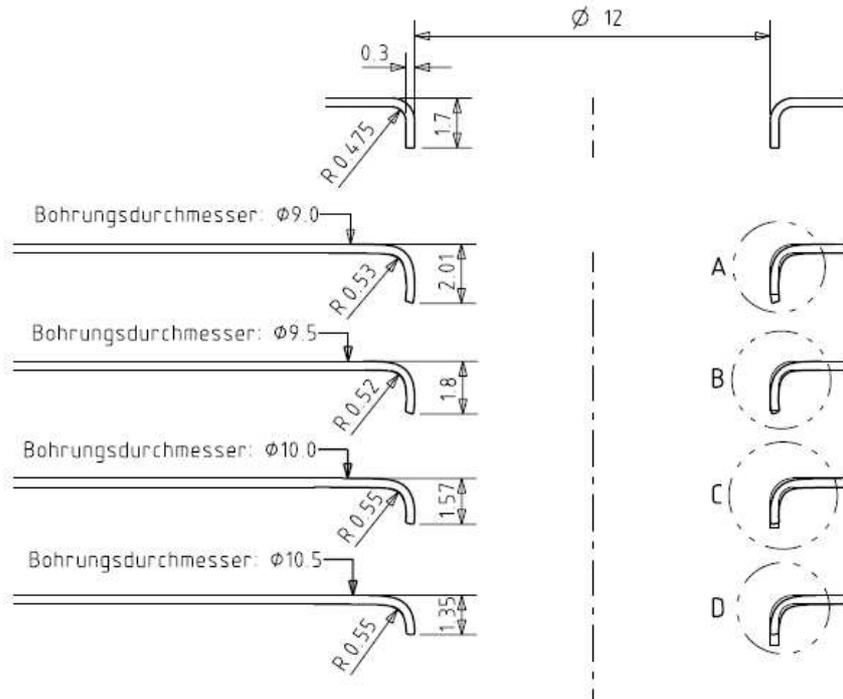
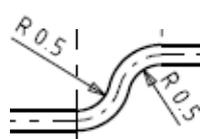
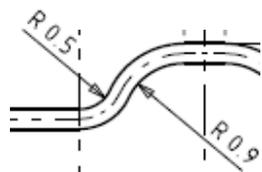
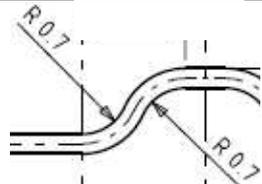


Bild 3-17: Versuche zur Umformbarkeit der Schiebesitzgeometrie

Im Ergebnis dieser Versuchsreihe konnte festgehalten werden, dass bis zu einer Höhe des Schiebesitzes von 1,8 mm nicht von einer Rissgefahr auszugehen ist. Die Versuchsgeometrie A (Bild 3-17), mit einer Höhe von 2,01 mm, zeigte hingegen erste Risse im umgeformten Bereich.

Für die Beurteilung der Wellengeometrie im Flowfield (Bild 3-16) wurden drei Versuchswerkzeuge konstruiert und gefertigt. Sie weisen alle eine identische Tiefe des Wellenprofils von 1 mm auf, die Biegeradien variierten dabei zwischen R0,5 und R0,9 für den Innenradius. Die exakten Geometrien und die detaillierten Ergebnisse sind der Tabelle 3-2 zu entnehmen.

Tabelle 3-2: Versuche zur Umformbarkeit des Wellenprofils

Werkzeug	Geometrie	Ergebnis
1		Einige Proben weisen Anrisse oder Risse im Bereich der Biegeradien auf
2		Einige Proben weisen Anrisse oder Risse im Bereich des Biegeradius R0,5 auf. Der Radius R0,9 war bei allen Proben fehlerfrei.
3		Alle Proben waren rissfrei.

Nach diesen Vorversuchen zur Realisierbarkeit des MSC-1 Designs sowie einer daraus resultierenden finalen Überarbeitung der CAD Modelle durch ElringKlinger, wurden im die Werkzeuge für die beiden Varianten der Unterschale, die Oberschale und das umlaufend verpresste Substrat (Tabelle 3-3) konstruiert und gefertigt. Des Weiteren sind erste Prototypen der MSC-1 Oberschale, Unterschale und des MSC-1 Substrates gefertigt und analysiert worden.

Tabelle 3-3: Übersicht der MSC-1 Komponenten

	Zeichnung	Komponente
1	56.084/001	MSC-1 Oberschale
2	56.084/002	MSC-1 Substrat
3	56.084/003	MSC-1 Unterschale, Variante Kreis
4	56.084/004	MSC-1 Unterschale, Variante Stern

Für den Tiefziehprozess der Oberschale (Bild 3-18, links) wurde mit lasergeschnittenen Vorformen gearbeitet, um ein Höchstmaß an Flexibilität für etwaige Anpassungen zu ermöglichen. Alle Prototypen konnten sich aus einem ITM (Fe26Cr (Mo, Ti, Y₂O₃)) Folienhalbzeug der Stärke 0,3 mm rissfrei (vgl. Bild 3-18, rechts) tiefziehen lassen. Der Verzug des Bauteils lag dabei in einem annehmbaren Bereich.

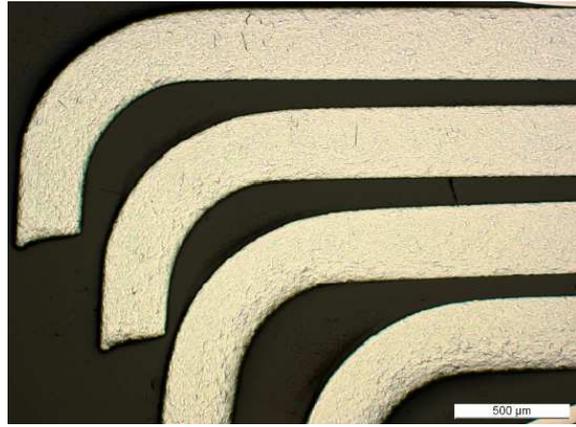


Bild 3-18: MSC-1 Oberschale (links) und Querschliff im Bereich des Schiebesitzes (rechts)

Neben der Prüfung auf Risse wurde eine Dimensionskontrolle durchgeführt (Bild 3-19). Dabei stellte sich heraus, dass die Höhe des Schiebesitzes tendenziell höher ist als in der Zeichnung benannt. Die maximalen Unterschiede der Schiebesitzhöhe innerhalb eines Bauteils lagen bei 0,1 mm, wobei diese Spanne nur am umlaufenden Schiebesitz erreicht wurde. Alle anderen Werte liegen in einem sehr schmalen Toleranzband. In Zusammenarbeit mit den Partnern war hier zu klären, inwieweit eine Feinanpassung der Geometrie für weitere Bauteilfertigungen erforderlich ist.

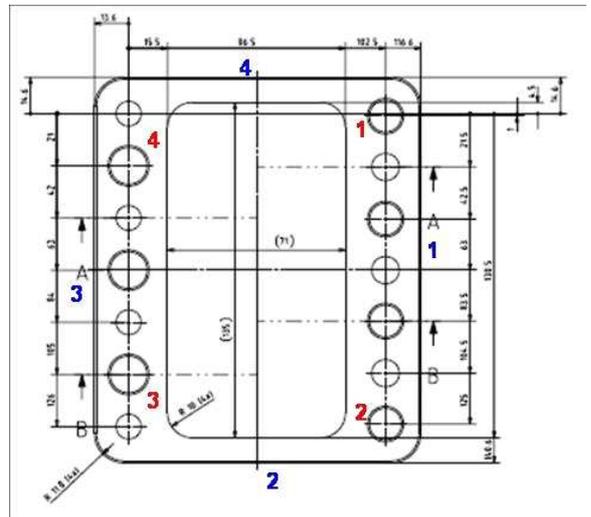
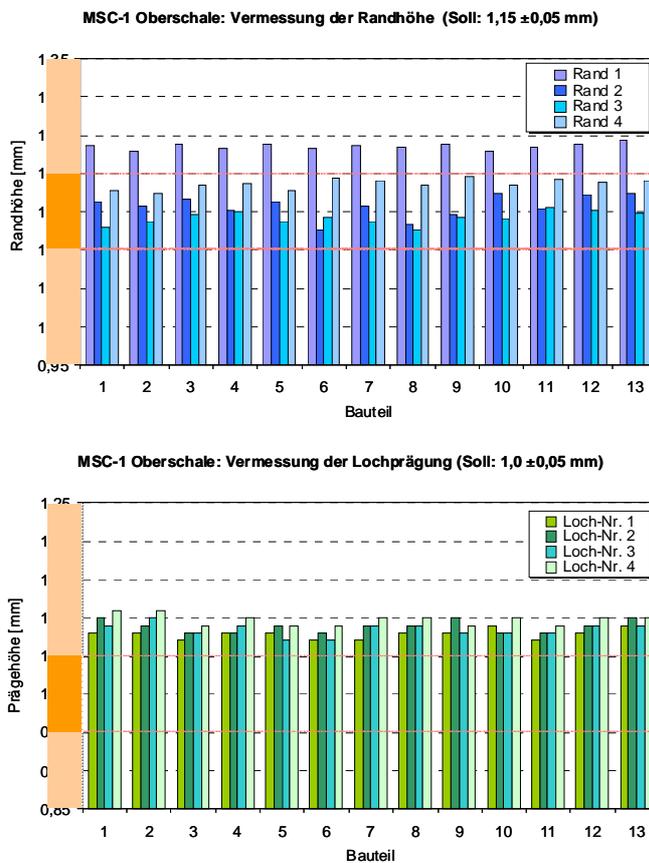


Bild 3-19: Toleranzmaße der MSC-1 Oberschalen Prototypen hinsichtlich der Höhe des Schiebesitzes

Für die metallischen Substrate war im MSC-1 Design eine Randverpressung vorgesehen, um eine prozesssichere, dichte Fügung mittels Laserschweißen in die Oberschale zu gewährleisten. Mit Hilfe eines ersten Presswerkzeugs sind im Projekt ebenfalls zunächst erste Prototypen für Füge-tests beim Partner ElringKlinger hergestellt worden (Bild 3-20).

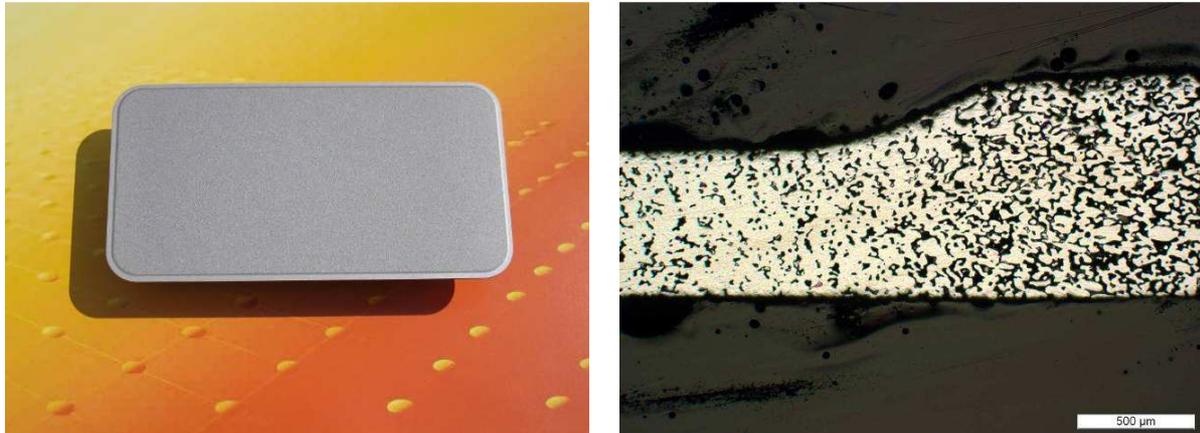


Bild 3-20: Randverpresstes MSC-1 Substrat (links) und Querschliff im Bereich der Randverpressung (rechts)

Auch in diesem Fall ergaben sich keine maßgeblichen Schwierigkeiten. Die Parameter beim Kalibrierpressen wurden so eingestellt, dass sich umlaufend im Mittel eine Stärke von 0,65 mm ergab und die poröse Substratfläche auf exakt 1,0 mm kalibriert werden konnte (Bild 3-21). Letzteres sollte sich positiv auf den Stackbau auswirken, da die absoluten Höhen auf diese Weise sehr genau eingestellt werden konnten und so die Planparallelität optimiert wurde.

Nr.	Substrathöhe				verdichteter Rand			
	Pos.1 [mm]	Pos.2 [mm]	Pos.3 [mm]	Pos.4 [mm]	Pos.1 [mm]	Pos.2 [mm]	Pos.3 [mm]	Pos.4 [mm]
SOLL	1,0 (±0,05)	1,0 (±0,05)	1,0 (±0,05)	1,0 (±0,05)	0,6 (±0,05)	0,6 (±0,05)	0,6 (±0,05)	0,6 (±0,05)
1	1,00	1,00	1,00	1,00	0,67	0,64	0,66	0,65
2	0,99	0,98	0,98	0,99	0,65	0,64	0,63	0,64
3	1,01	1,00	1,00	0,99	0,67	0,65	0,64	0,66
4	1,00	1,00	0,99	1,00	0,65	0,67	0,66	0,64
5	1,01	0,99	1,00	1,01	0,66	0,65	0,65	0,65
min	0,99	0,98	0,98	0,99	0,65	0,64	0,63	0,64
max	1,01	1,00	1,00	1,01	0,67	0,67	0,66	0,66
x_{quer}	1,00	0,99	0,99	1,00	0,66	0,65	0,65	0,65
σ	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01

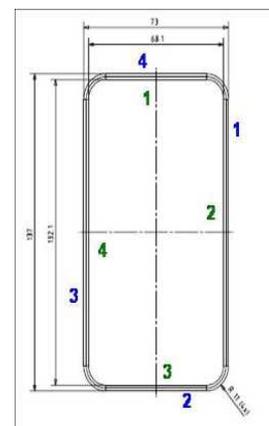


Bild 3-21: Maßtoleranzen des randverpressten MSC-1 Substrates

Auch von dieser Komponente sind dem Projektpartner ElringKlinger erste Prototypen für Schweißversuch übergeben worden. Die detaillierten Ergebnisse sind im (Teil-)Bericht des Partners ElringKlinger dargestellt.

3.5 Arbeitspaket AP 220 Integriertes Design

Nach heutigem Stand der Technik erfolgt die Integration der Konkurrenztechnologie, der vollkeramischen Anodensubstrat getragenen Festelektrolyt-Brennstoffzellen (anode supported cells – ASC), in ein Kassettendesign über einen Lötprozess. Die Kassette besteht dabei im Wesentlichen aus einer Unterschale (Funktion des Interkonnektors) und einer Oberschale, die als Rahmenblech ausgeführt ist (ähnlich dem hier entwickelten MSC-1 Konzept. Bei der Herstellung dieses Rahmens fällt etwa 50-70% Verschnitt an. Ziel der Plansee-internen Überlegungen war es, alle Vorteile einer MSC hinsichtlich der Integrierbarkeit in eine Kassette auszuschöpfen. In diesem Rahmen wurde die Idee generiert, das metallische poröse Substrat derart auszuführen, dass kein Rahmenblech und interner Stützrahmen mehr erforderlich ist.

Dazu wurden in einem ersten Schritt Vorschnitte des porösen metallischen ITM-Substrats am Rand verdichtet und zu einer sogenannten Integralen Oberschale geformt. Die ersten Arbeitsschritte dazu waren Vorversuche an Kleinproben und schließlich die Fertigung von Prototypen in relevanter Kassettengröße (Bild 3-22).

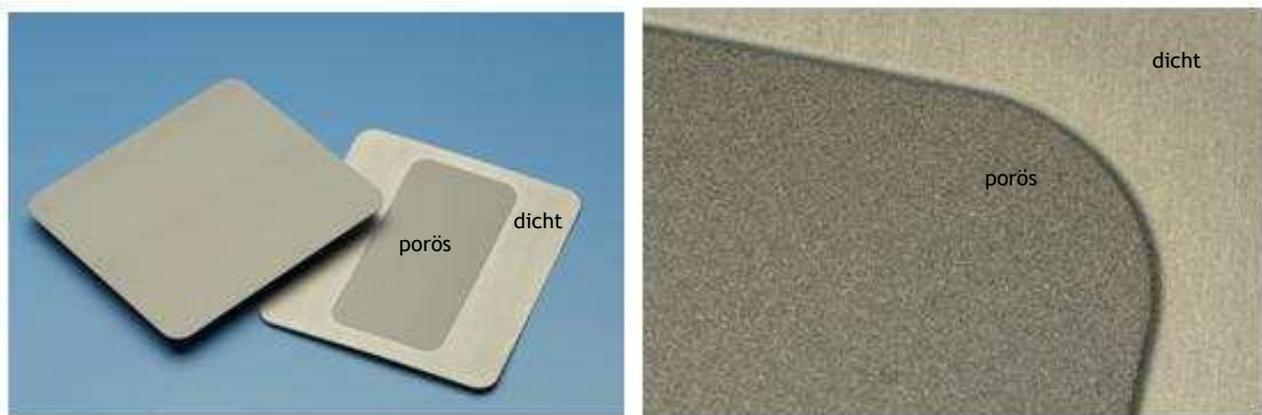


Bild 3-22: Integrierte Oberschale mit dicht verpresstem Randbereich, der als gasdichte Oberschale fungiert und porösem Innenbereich, der als Trägersubstrat für die MSC-Zelle dient

Der dichte Randbereich sollte eine Verschweißung mit der Unterschale ermöglichen. Im Laufe des Projekts konnte der Randbereich weiter optimiert und zusammen mit dem Projektpartner ElringKlinger ein erstes Prototypen-Kassettendesign (MSC-2) erarbeitet werden (Bild 3-23).



Bild 3-23: MSC-2 Kassette mit integrierter Oberschale; Oberansicht (links), Unteransicht (rechts)

Dieses neuartige Design ermöglicht zukünftig eine kosten- und zeitoptimierte Herstellung von MSC-Kassetten-Einheiten. Durch den Wegfall eines internen Stützrahmens und eines Rahmenbleches besteht die MSC-2 Kassette anstatt aus 5 Teilen jetzt nur noch aus 2 Bauteilen. In weiterführenden Arbeiten sollen erste MSC-Zellen darauf aufgebaut und getestet werden.

3.6 Arbeitspaket AP 230 Dichten, Fügen und Stack-Assemblierungstechnologien

Im Rahmen dieses Arbeitspaketes wurde von Plansee durch gezielte Nachcharakterisierung von beim Partner ElringKlinger gefügten MSC1-Kassettenbauteilen ein wesentlicher Beitrag zur Stack-Assemblierung bzw. zur anodenseitigen, MSC-spezifischen Kontaktierung geleistet.

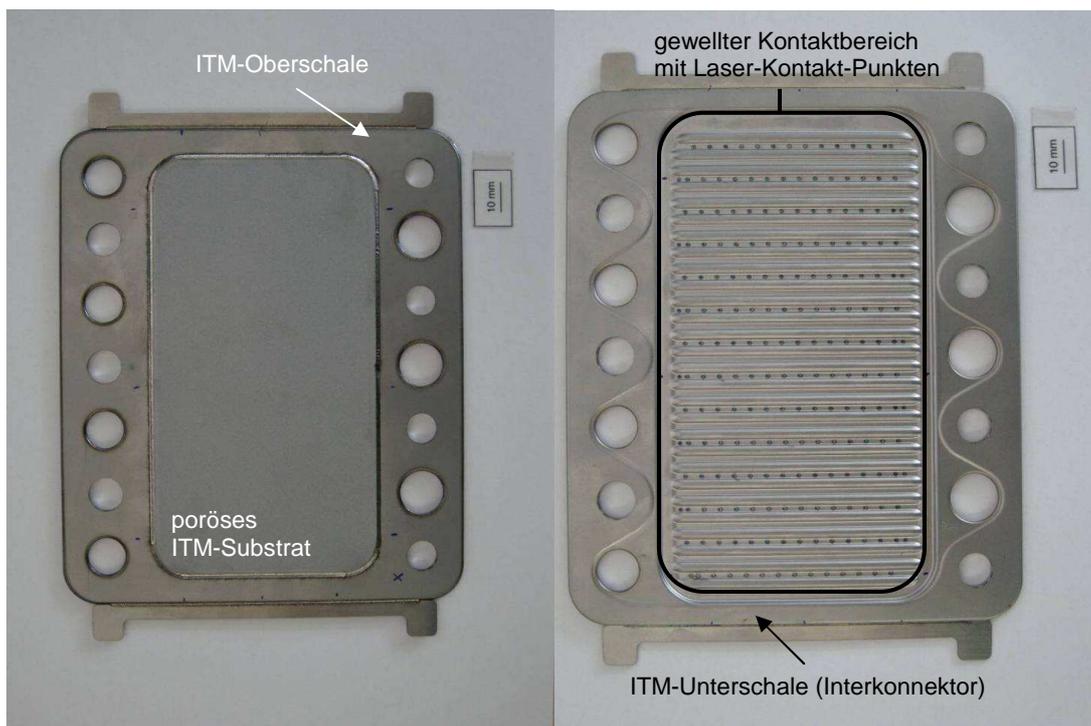


Bild 3-24: MSC1-Kassette nach laserschweißtechnischer Fügung (Bild links: Oberseite mit porösem ITM-Substrat) und anodenseitiger Kontaktierung (Bild rechts: Unterseite mit Punktschweißungen in den Wellentälern des gewellten Interkonnektor-Blechs)

Die Aufgabe bestand zunächst darin, durch eine gezielte Nachuntersuchung der beim Partner ElringKlinger gefügten und kontaktierten MSC1-Kassetten neue Erkenntnisse über die Qualität der lasertechnisch ausgeführten Kontaktstellen zur anodenseitigen Substratkontaktierung zu gewinnen. Gleichzeitig sollte ein potenzieller Einfluss des Schweißprozesses auf die Ebenheit der Kassettenbauteile betrachtet werden (thermomechanischer Verzug).

a. Untersuchung der Kontaktstellen zwischen Interkonnektorblech und Substrat

Bild 3-24 zeigt exemplarisch die Ober- und Unterseite einer MSC1-Kassette nach der laserschweißtechnischen Fügung und anodenseitigen Kontaktierung. Letztere wurde an der Unterseite des Bauteils in jedem zweiten Wellental der Unterschale durch ca. 15 Laserpunkte ausgeführt (Bild 3-24, rechts). Dies war nach Auffassung von ElringKlinger und dem DLR eine ausreichend hohe Anzahl von Schweißstellen, um die ohmschen Verluste im Stack ausreichend gering zu halten. Bei der zunächst durchgeführten Impulsthermographie des Bauteils, stellte sich jedoch heraus, dass nicht die gesamte Kontaktfläche des porösen ITM-Substrates mit der Unterschale kontaktiert war (vgl. Bild 3-25).

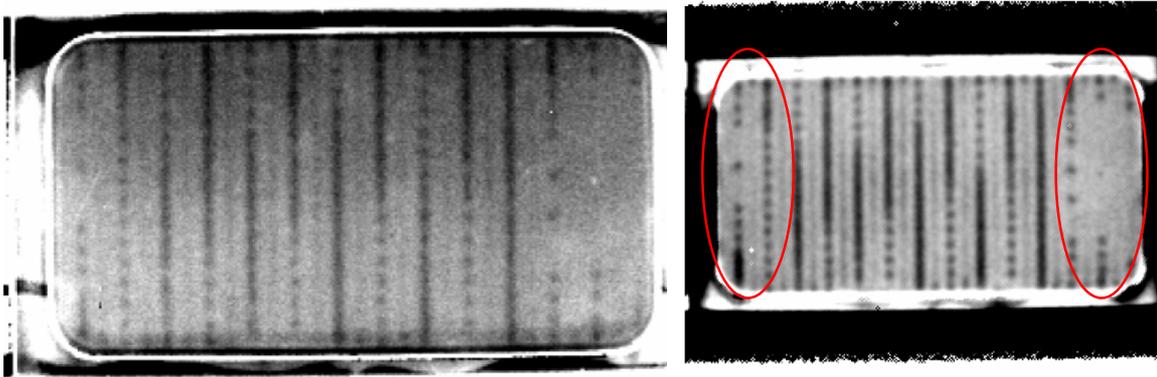


Bild 3-25: Thermographieaufnahmen der Kontaktebene Substrat-Interkonnektorblech nach Punktschweißung der Anodenkontaktierung (Bild links: normiertes T-Bild, Bild rechts: Phasenbild; dunkle Bereiche: geringe Wärmedichte, hohe Wärmeabfuhr = guter elektrischer Kontakt; helle Bereiche: hohe Wärmedichte, geringe Wärmeabfuhr = schlechter elektrischer Kontakt)

Es waren insbesondere jeweils die Enden der Kontaktebenen unzureichend kontaktiert (Bild 3-25, rechts, rot markiert). Dies konnte relativ reproduzierbar an sämtlichen verschweißten Kassetten gleichermaßen beobachtet werden. Mit Hilfe von mikrostrukturellen Untersuchungen der betroffenen Stellen konnte zudem der Nachweis erbracht werden, dass es sich hierbei, wie zunächst vermutet, um einen fehlenden Materialschluss des Interkonnektorblechs zum Substrat handelt.

Bild 3-26 zeigt metallographische Querschliffe der Schweißkontakte der Anodenkontaktierung zwischen Interkonnektorblech und Substrat sowohl in der Kontaktebenenmitte (Bild 3-26, links) als auch in den betroffenen äußeren Bereichen (Bild 3-26, rechts). Wie sich zeigt, sind die Kontaktstellen in den äußeren Bereichen der Kontaktebene tatsächlich nicht materialschlüssig miteinander verbunden. Die vorhandene Schmelzphase im Interkonnektorblech sowie der Materialüberschuss an der Kontaktstelle lassen zudem auf eine ursprünglich materialschlüssige Verbindung schließen, die erst nach der Kassettenfüugung abgerissen sein muss (Bild 3-26, rechts).

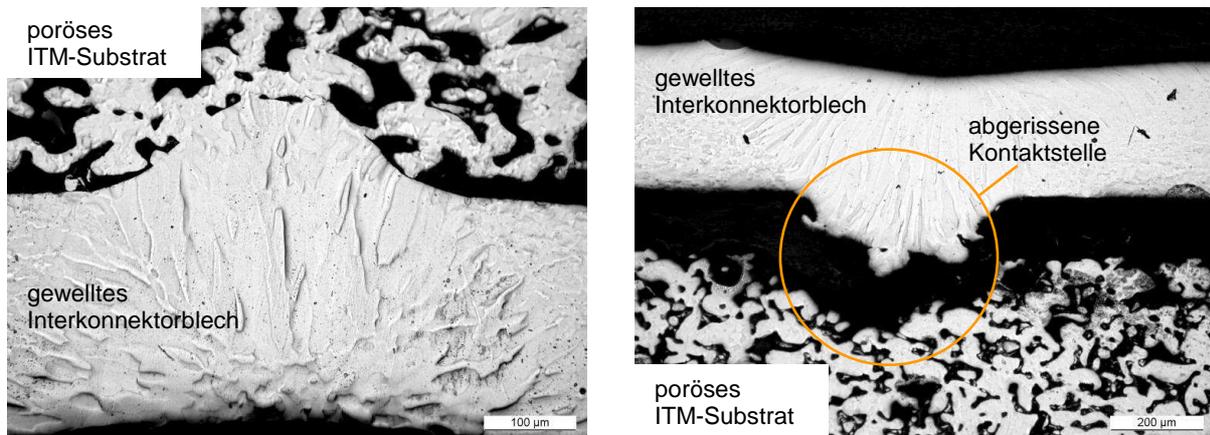


Bild 3-26: Metallographische Querschliffe der Schweißkontakte der Anodenkontaktierung Substrat-Interkonnektorblech (Bild links: Kontakt aus Kassettenmitte; Bild rechts: Kontakt am kritischen Kassettenrand)

Vergleicht man dagegen Bild 3-26 (links), so erkennt man, dass sich nach der Schweißung des Punktkontakts ohnehin nur sehr filigrane Kontaktstellen am Substrat ausbilden, die eine nur bedingte mechanische Belastbarkeit erwarten lassen. Die Ausbildung dieser dünnen Kontakthälse hängt unmittelbar mit der erforderlichen hohen Porosität (> 40 Vol.-%) des Substrats zusammen und muss daher für eine solche Art der anodenseitigen Kontaktierung als gegeben hingenommen werden.

Auf Grund dieser Tatsache und unter Betrachtung der schweißtechnischen Fertigungsabfolge bei der Kassettenfügung (1. Substratkontaktierung an die Unterschale, 2. Schweißung der Kassettenränder mit Gaszuführungslöcher und des Substrates), wurde zunächst angenommen, dass sich die Punktkontakte im Randbereich eventuell durch zu hohe thermisch-induzierte Spannungen (Bauteil-Eigenstressungen) wieder lösen können, die durch die Rand- und Substratverschweißung eingebracht werden. Um diese Vermutung näher zu untersuchen, wurden deshalb konkrete Betrachtungen der Bauteilebenheit in Betracht gezogen, da sich schweißtechnisch-induzierte Eigenstressungen im Kassettenbauteil durch Verbiegungen (bei der Spannungsrelaxation) bemerkbar machen müssten.

b. Untersuchung der Kassetten-Ebenheit mit Hilfe der optischen Ebenheitsmessung

Mit Hilfe der optischen 2D- und 3D-Ebenheitsmessung (mittels chromatischem Weißlichtsensor) und der mechanischen Rauheitsmessung (Hommel-Tester) wurde die Ebenheit der gefügten Kassettenbauteile untersucht. Bild 3-27 zeigt exemplarisch die Ebenheitscharakterisierung an Hand einer gefügten MSC1-Kassette. Die Messrichtung der Ebenenmessung ist in Bild 3-27a (blauer Pfeil) dargestellt.

Mit Hilfe der 2D-Messung in Bild 3-27b kann man deutlich die Unebenheit des Kassettenverbunds nach dem Schweißen erkennen. Über eine Messstrecke von ca. 120 mm nimmt die max. Bauteilhöhe von ca. 200 µm auf 75 µm ab. Eine signifikante Abnahme dieses max. Wertes ist gleichzeitig ein Maß für die Zunahme der Unebenheit insgesamt und ist insbesondere zwischen der Messstrecke 100 mm und 120 mm zu beobachten. Dies konnte durch die 3D-Messung des Bauteils (vgl. Bild 3-27c) weitgehend bestätigt werden. Mit Hilfe der Thermographiemessung (Bild 3-27d) lässt sich der Bereich der stärksten Bauteil-Krümmung zudem exakt der Stelle zuordnen, an der auch eine schlechte Substrat-Kontaktierung vorhanden ist.

Die Ergebnisse bestätigen somit prinzipiell die vorangegangene Vermutung eines Kontaktstellen-Versagens durch zu hohe Bauteileigenstressungen, die durch den Fügeprozess in das Bauteil induziert werden. Es ist anzunehmen, dass die Eigenstressungen durch die thermisch-mechanische Bauteilkrümmung entsprechend groß werden, sodass die bereits während der Krümmung resultierenden Querspannungen (Schubspannungen) an den filigranen Kontaktstellen zu einem Bauteilversagen führen.

c. Fazit

Für die Zellherstellung und den späteren Stackbau war eine möglichst Ebene Kassettenverbundstruktur unabdingbare Voraussetzung für qualitativ hochwertige MSC-Stacks mit hohen Leistungsdichten. Die Verbesserung der Bauteilebenheit war und ist daher Hauptaugenmerk bei weiterführenden Arbeiten. Auch sind stabile anodenseitige Kontaktstellen für eine hohe Stackleistung bedeutend. Zur Verbesserung der Bauteilebenheit, und somit einer Verminderung von thermisch-induzierten Eigenstressungen bereits während des Fügeprozesses, kommen mehrere Ansätze in Frage. Diese sind wie folgt:

- Optimierung der Fertigungsabfolge, z.B. 1. Schweißung der Kassettenränder mit Gaszuführungslöchern und des Substrates, 2. Substratkontaktierung an die Unterschale. Dies

würde ein Zwischenschritt zulassen, um das Bauteil Spannungsarm zu glühen. Die anschließende Substrat-Kontaktierung ist für den Bauteilverzug unkritischer.

- Optimierung der Schweißparameter in Richtung geringerem Wärmeeintrag
- Optimierung der Kontaktschweißung, z.B. durch stabilere Steppnähte. Hierbei steigt die Eigenspannungstoleranz, es besteht aber das Problem eines höheren Wärmeeintrags und somit wieder die Gefahr für stärkeren Bauteilverzug

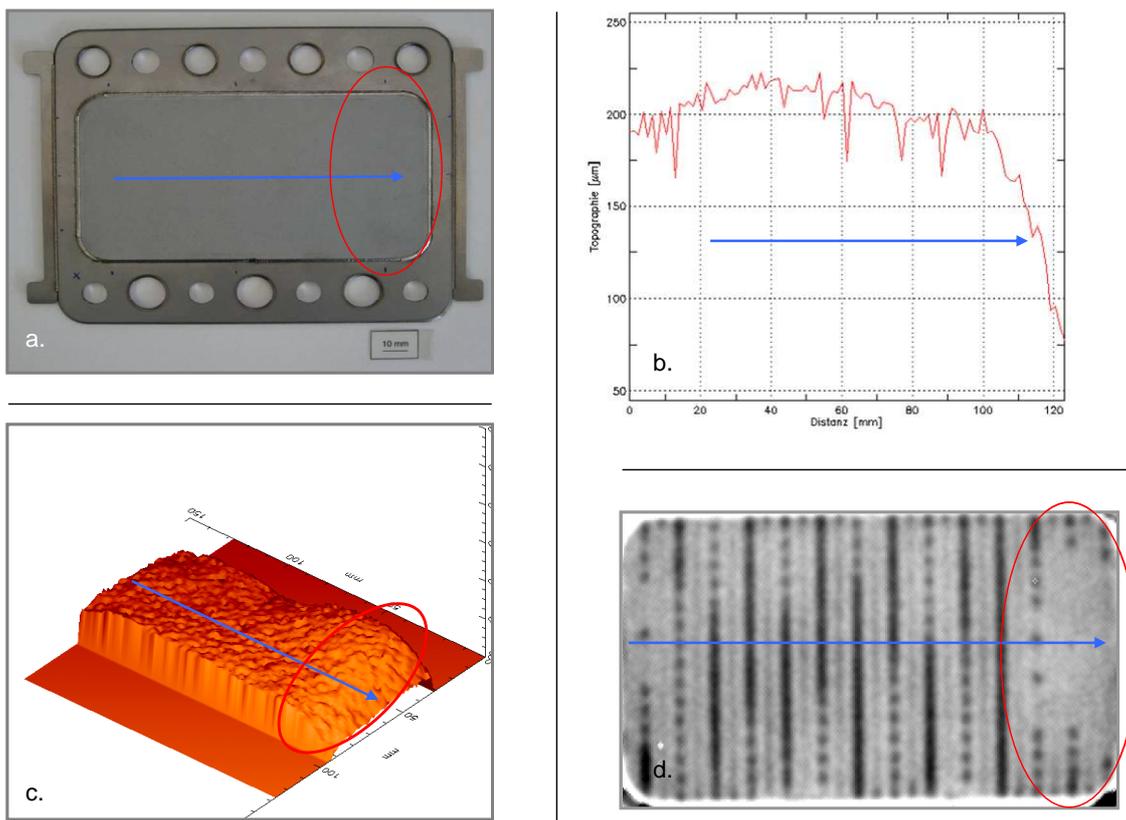


Bild 3-27: Ebenheitscharakterisierung einer gefügten MSC1-Kassette mittels optischer 2D- und 3D Ebenheitsmessung: a. Draufsicht einer gefügten MSC1-Kassette mit Messrichtung (blauer Pfeil); b. 2D-Ebenheitsprofil der Substratoberfläche; c. 3D-Topographie der Substratoberfläche; d. Thermographieaufnahme der Kontaktfläche mit Punktkontakten

Grundsätzlich besteht aber die Möglichkeit eines zusätzlichen Prozessschrittes zur Spannungsarmglühung des gefügten Kassettenverbundes. Bild 3-28 veranschaulicht dies an einem ersten Machbarkeitsversuch. Es wurde dabei eine gefügte MSC1-Kassette sowohl vor als auch nach einer 3-stündigen Glühung bei 1200°C in H₂ mittels optischer 3D- Ebenheitsmessung vermessen. Im Ergebnis, konnte eine deutlich sichtbare Zunahme der Kassetten-Ebenheit erzielt werden. Der Maximalwert konnte sogar um mehr als die Hälfte von 230 µm auf 110 µm verringert werden. In weiterführenden Arbeiten in nachfolgenden Projekten kann nun eine Optimierung der Fertigungsabfolge in Kombination mit einem zusätzlichen Glühschritt bei der Kassettenfertigung als zielführend erachtet und in enger Zusammenarbeit mit dem Partner ElringKlinger durchgeführt werden.

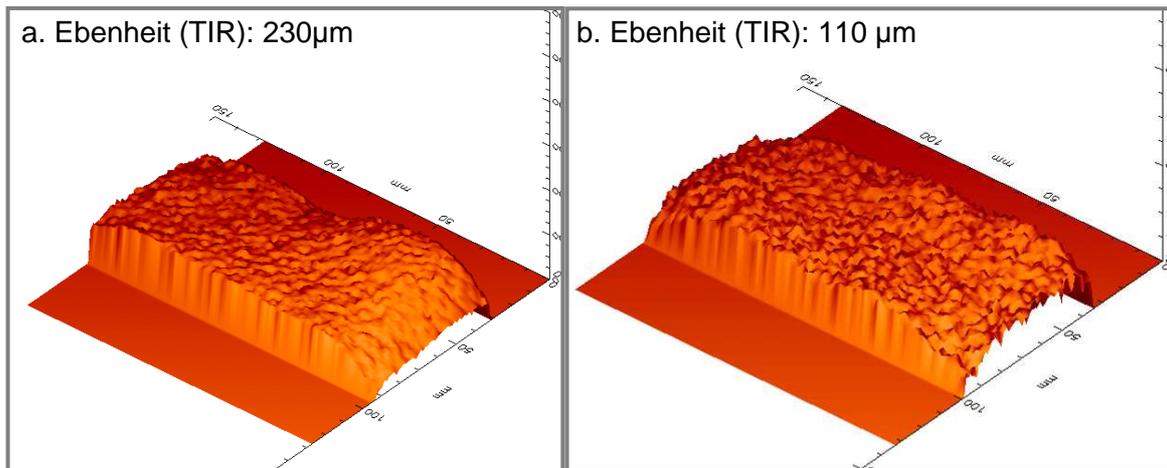


Bild 3-28: 3D-Topographie- und Ebenheitsmessungen an einer gefügten MSC1-Kassette (a. wie gefügt, b. nach Fügung und Spannungsarmglühung bei 1200°C / 3 h / H₂)

3.7 Arbeitspaket AP 250 Bau von Testkörpern und Demonstratoren

Aufbauend auf den vorangegangenen Entwicklungsarbeiten des Arbeitspakets AP 210: „Neue Technologien zur Interkonnektorherstellung“ (vgl. Abschnitt 3.4) wurden basierend auf der pulvermetallurgischen Plansee ODS-Legierung ITM Fe-26Cr-(Mo, Ti, Y₂O₃) erste Versuchsträger und Demonstratoren zum Bau von ITM-Kassetten und „Repeat-units“ hergestellt. Schwerpunkt der im Vorfeld hierzu abzuklärenden Fragestellungen war die Reproduzierbarkeit der maßgenauen Bauteilfertigung hinsichtlich der späteren MSC1-Kassettenherstellung mittels Laserschweißprozess beim Partner ElringKlinger. Bild 3-29 zeigt einen „Kassettenbausatz“, bestehend aus ITM-Substrat, Ober- und Unterschale, zur Herstellung von MSC1-Kassetten.

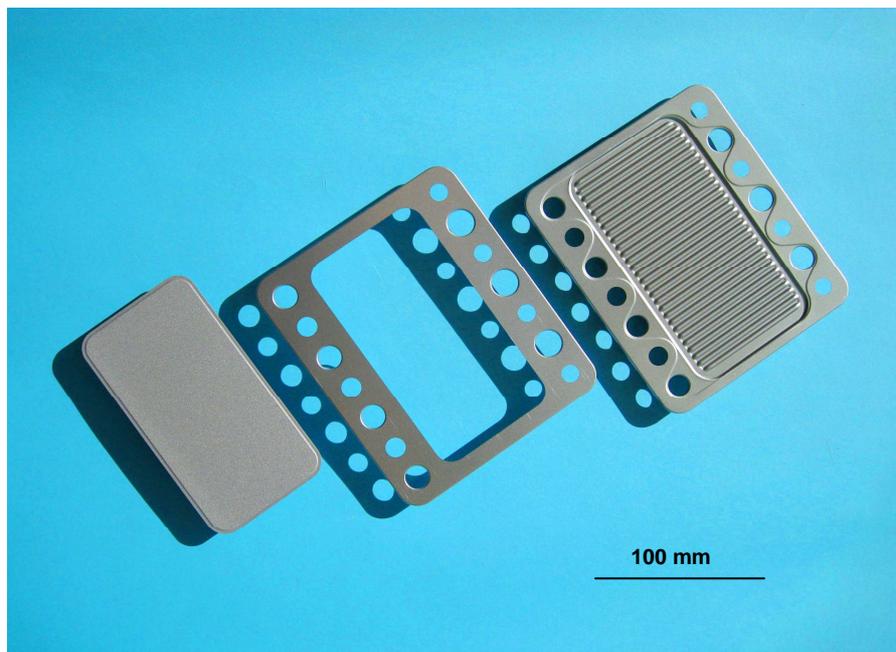


Bild 3-29: MSC-1 Kassettenbausatz: ITM-Substrat mit Ober- und Unterschale (von links nach rechts)

Im Rahmen einer ersten Charge wurden ca. 80 MSC-1 Kassettenbausätze (Bild3-29) gefertigt und an den Partner ElringKlinger zur schweißtechnischen Fügung geliefert. Weitere 120 Sätze wurden im Anschluss gefertigt. Bei dieser ersten kontinuierlichen Bauteilfertigung von insgesamt 600 Einzelteilen konnten erste Erkenntnisse über die Reproduzierbarkeit der Bauteile an Hand der jeweiligen Fertigungstoleranzen gewonnen werden. Diese sind nachfolgend dargestellt:

a. Fertigungstoleranzen des Substrats

Bild 3-30 zeigt die gemessenen Dickentoleranzen der porösen ITM-Trägersubstrate. Vermessen wurden die Substrate an 4 verschiedenen Positionen, jeweils im Substrat und im verpressten Randbereich.

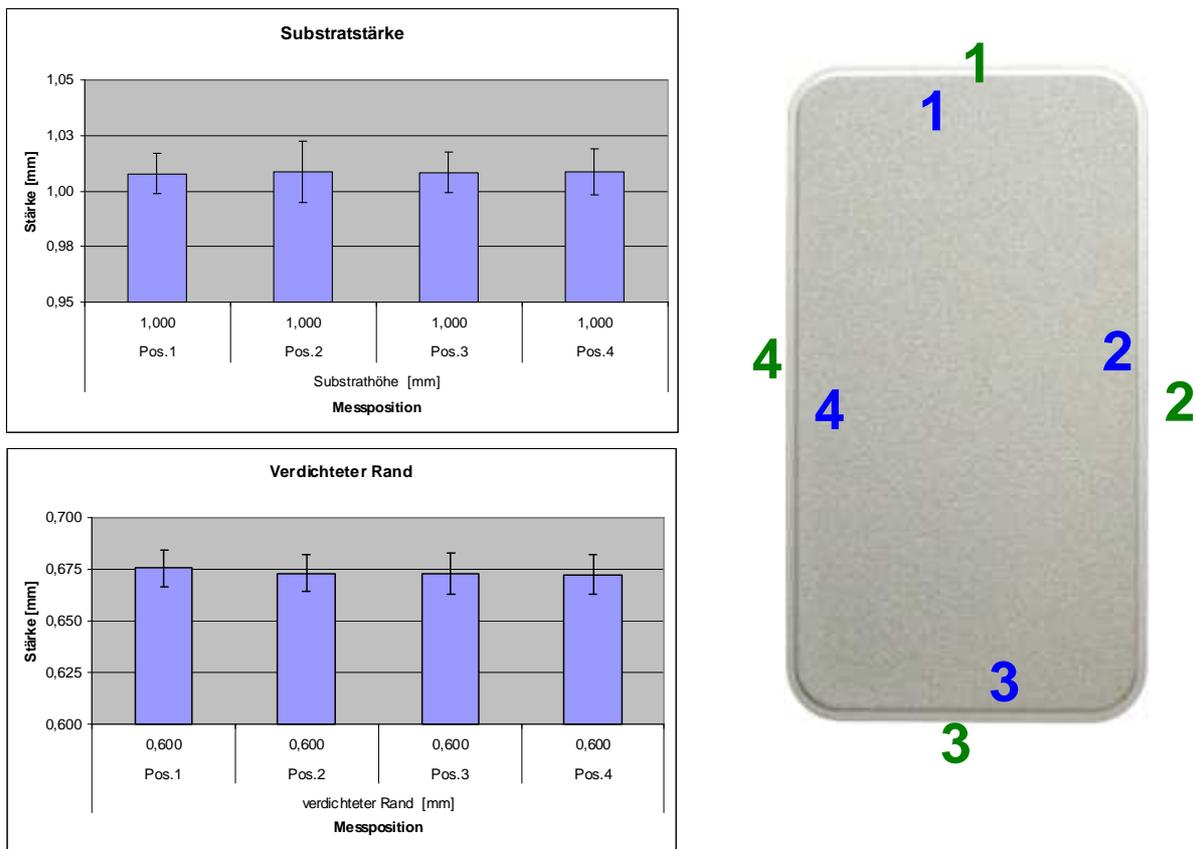


Bild 3-30: Dickentoleranzen der ITM-Substrate: gemessen an vier verschiedenen Messpositionen (1-4) im Substrat (blau) und im verdichteten Randbereich (grün)

Wie sich zeigt, konnten die Fertigungstoleranzen sehr gut eingehalten werden. Bei den Messpositionen im unverpressten Substrat konnte eine mittlere Enddicke von ca. 1,01 mm eingestellt werden. Gefordert war eine Substratdicke von 1 mm. Die Standardabweichung der vier Messstellen liegt im Bereich -0,01 und +0,015 mm und ist damit zunächst als relativ gering und prinzipiell tolerierbar einzustufen. Auch im verdichteten Randbereich zeigt sich mit einer Standardabweichung von -0,010 bis +0,010 um den Dickenmittelwert von 0,670 mm eine tolerierbare Dickenabweichung. Die Zieldicke im Randbereich, mit 0,6 mm, konnte jedoch nicht erreicht werden. Im Falle der Randverpressung spielte dies aber eine eher untergeordnete Rolle. Wichtig für die Fügung beim Partner ElringKlinger war letztlich eine umlaufende Dickenhomogenität, diese wurde mit 0,675 mm in allen 4 Positionen mit annehmbarer Schwankungsbreite nachgewiesen, sowie die generelle Schweißbarkeit des Substrats bei der Integration in die Oberschale (Restporenanteil).

b. Fertigungstoleranzen der Oberschale

Bild 3-31 zeigt die gemessenen Schiebesitzhöhentoleranzen der ITM-Oberschalen. Vermessen wurden die Schiebesitze (Kröpfungen) der Oberschalen an insgesamt 8 verschiedenen Positionen, jeweils im umlaufenden Randbereich, dem Umfang der Oberschale, sowie im Bereich der Lufteinlasslöcher.

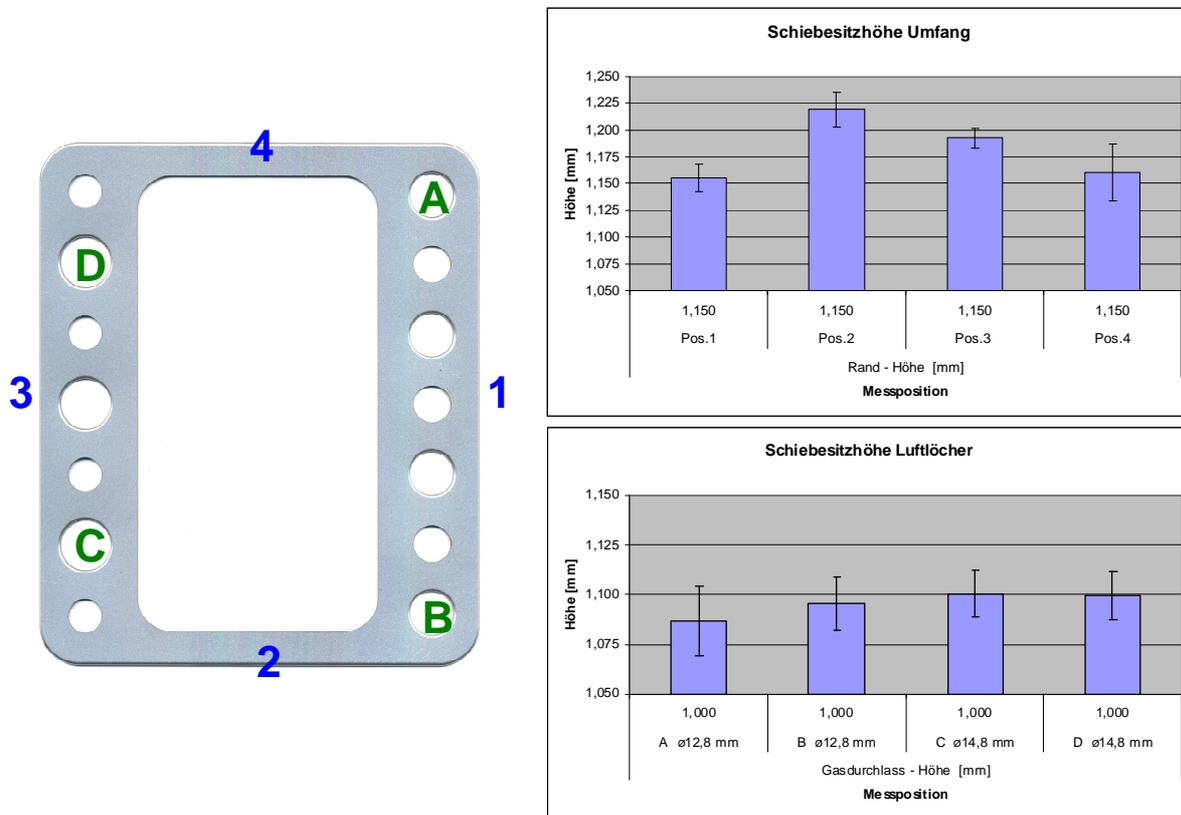


Bild 3-31: Höhentoleranzen der Schiebesitze (Kröpfungen) der ITM-Oberschale: gemessen an vier verschiedenen Messpositionen (1-4, blau) im umlaufenden Randbereich (Umfang) und im Bereich der Luftlöcher (A-D, grün)

Der Vergleich der gemessenen Höhentoleranzen im Bereich der Kröpfung im Umfang des Bauteils zeigt, dass es in der Position 2 und 3 zu relativ starken Abweichungen der mittleren Schiebesitzhöhe kommt. Die mittlere Schiebesitzhöhe der Position 2 liegt bei 1,21 mm, die der Position 3 bei 1,19 mm. Das Ziel war eine umlaufende Schiebesitzhöhe von 1,15 mm. Lediglich an den Messstellen der Positionen 1 und 4 konnte dies erreicht werden. Auch die anvisierten Schiebesitzhöhen der Luftlöcher von 1,0 mm wurden nicht exakt erreicht (Bild 3-31, unten). Interessant ist hierbei, dass sich die größere Abweichung vom Idealmaß bei den größeren Lufteinlasslöchern (C und D, mit D14,8 mm) zu ergeben scheint.

Die Ursache für die insgesamt noch hohen Abweichungen von den geforderten Zielmaßen liegt in der Nennmaß-Fertigung der Blechbauteile begründet, die vor der Schiebesitz-Prägung mittels Laserzuschnitt hergestellt werden. Durch einfache Optimierungen dieses Prozessschrittes können höhere Genauigkeiten beim Prägen der Oberschalen erreicht werden. Zudem wird derzeit geprüft, inwieweit die hier vorliegenden Toleranzabweichungen überhaupt für die schweißtechnische Kassetten-Integration von Relevanz sind.

c. Fertigungstoleranzen der Unterschale

Bild 3-32 zeigt die gemessenen Höhentoleranzen des Schiebesitzes und des Wellenprofils der ITM-Unterschalen. Vermessen wurden die Höhen der Schiebesitze (Kröpfungen) analog zur ITM-Oberschale (vgl. Bild 3-32) sowie die Gesamthöhen des Wellenprofils an 5 verschiedenen Positionen. Die Wellenprofile sind dabei in zwei unterschiedliche Prägevarianten zu unterteilen, da diese unter Berücksichtigung des Stackbaus beim Partner ElringKlinger einen Versatz aufweisen. Gekennzeichnet sind die beiden Unterschalenvarianten je mit einer Stern- und Kreiszeichnung.

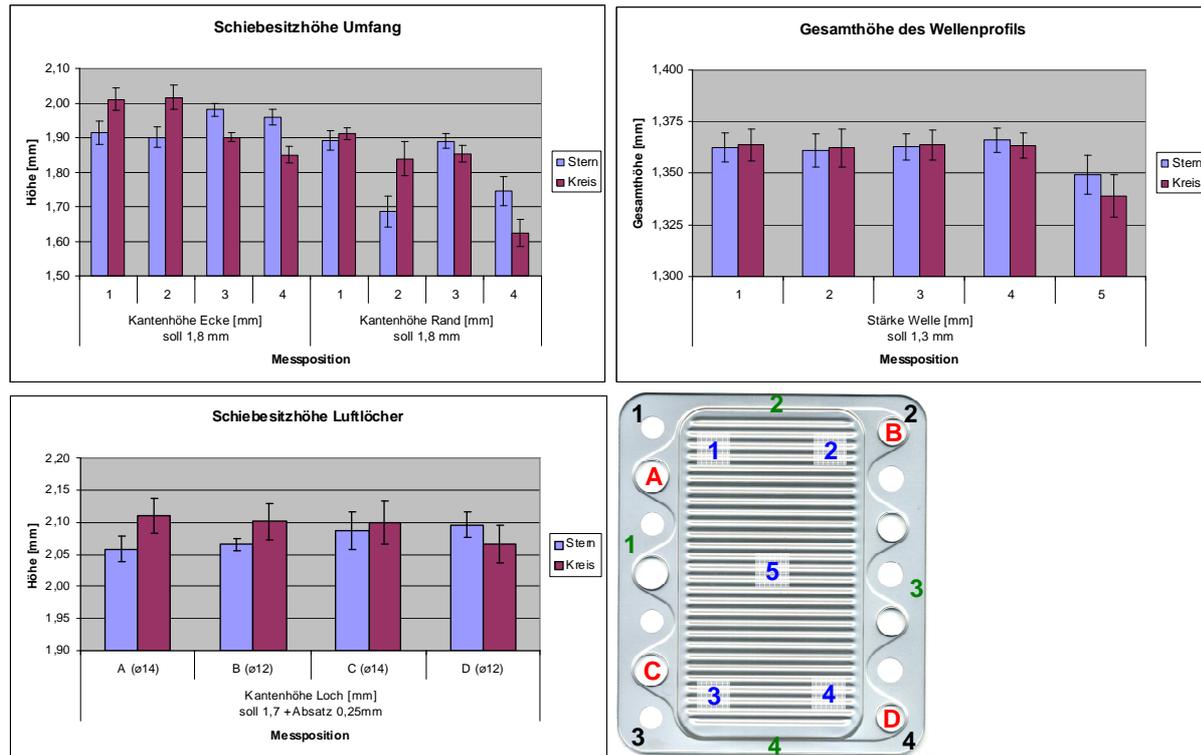


Bild 3-32: Höhentoleranzen der Schiebesitze (Kröpfungen) und des Wellenprofils der ITM-Unterschalen: gemessen an verschiedenen Messpositionen (1-4, schwarz und 1-4, grün) im umlaufenden Randbereich (Umfang), im Bereich der Luftlöcher (A-D, rot) und im Bereich des Wellenprofils (1-5, Mitte, blau)

Sowohl die gemessenen Schiebesitzhöhen im Randbereich der Unterschale (Umfang) als auch des Luftein- und Auslasses weisen wie bei der Oberschale (vgl. Bild 3-32) ähnlich hohe Messschwankungen auf. Die Abweichungen vom Zielmaß des Umfangs von 1,8 mm liegen zwischen -0,15 mm und +0,22 mm. Die Abweichungen der Luftlöcher vom Zielmaß 1,7 mm liegen bei mehr als +0,40 mm. Die Ursachen für diese starken Schwankungen liegen wie im Falle der Oberschale in der Nennmaß-Fertigung der Blechbauteile begründet und können ebenfalls durch Optimierungen des Laserschneidprozesses der Blechteile verringert werden.

Bei den Gesamthöhen des Wellenprofils lag die Maßvorgabe bei 1,3 mm. Die an den Messstellen ermittelten Mittelwerte liegen teilweise um bis zu 65 µm darüber. Bei den ersten Stacktests stellte sich jedoch heraus, dass diese Bauteiltoleranzen durchaus noch akzeptabel sind.

d. Fazit

Im Projekt konnte an Hand einer ersten kontinuierlichen Stückzahlfertigung (> 600 Einzelteile) der Machbarkeitsnachweis für eine relativ reproduzierbare und prozesssichere Herstellung von ITM-Bauteilen für MSC-1 Kassetten erbracht werden. Die genaue Betrachtung der Bauteiltoleranzen hat jedoch gezeigt, dass noch Optimierungsbedarf bei der lasertechnischen Herstellung der Blechbauteile Ober- und Unterschale besteht. Durch gezielte Prozessoptimierung können diese jedoch rasch optimiert und die erforderlichen Toleranzen zukünftig eingehalten werden. Mit den hier dargestellten Kassettenbauteilen konnte in Kooperation mit allen Projektpartnern erste funktionstaugliche MSC-1 Stacks hergestellt und getestet werden (vgl. Projektberichte Etring-Klinger, DLR Stuttgart und SulzerMetco).

4. Verwendung der Fördermittel

Die Plankosten im Projekt konnten relativ gut eingehalten werden. Die Selbstkosten des Vorhabens wurden mit EUR 1.226.106,53 um ca. 4,3% leicht gegenüber dem ursprünglichen Plan unterschritten. Die Summe der erhaltenen Zuwendungen betrug zum Projektende insgesamt EUR 576.542,00.

Die Kosten der Unternehmensmutter Plansee SE, die innerhalb des Projekts wesentliche Arbeiten als Unterauftragnehmer ausführte, wurden um ca. 8,8% leicht überschritten. Die wesentliche Ursache für die erhöhten Kosten lag in erhöhten innerbetrieblichen Leistungen und sonstigen Vorhabenskosten begründet. Hier war insbesondere ein deutlich erhöhter Aufwand an Sinter, Mess- und Prüfleistungen erforderlich, wodurch sich auch ein erhöhter Verwaltungsaufwand ergab. Des Weiteren sind unvorhergesehene Vorhabenskosten in Form von externen Dienstleistungen, wie z.B. Beschichtungsarbeiten, Press-Werkzeugbearbeitungskosten und Vorrichtungsbau, durch externe Firmen angefallen.

5. Wichtige begleitende Entwicklungen bei Plansee

Aus Sicht von Plansee ist die im Rahmen des MS-SOFC beim DLR entwickelte 1. Generation der „plasmagespritzten“ MSC-Zelle im Vergleich zur konkurrierenden „*State of the Art*“ ASC-Zelltechnologie (ASC, Anode Supported Cell) in Ihrer Leistungsdichte und Langzeitstabilität nach oben hin deutlich begrenzt. Dies begründet sich hauptsächlich durch das Herstellungsverfahren, dem Plasmaspritzen, selbst. Durch die inhärente, laminare Splatstruktur von plasmagespritzten 8YSZ-Elektrolyten werden im Allgemeinen sehr viele Phasengrenzen zwischen den einzelnen Partikeln (Splats) erzeugt, über die während des Zellbetriebs ein nicht zu vernachlässigender Wasserstofftransport (cross over) stattfinden kann. Dieser für die Zellreaktion nicht mehr zur Verfügung stehende Brennstoff beeinträchtigt neben der Brenngasausnutzung i.A. auch die Leistungsausbeute durch Limitierung der offenen Zellspannung. Darüber hinaus wird durch den diffundierenden Wasserstoff die perowskitische Kathode zersetzt, was insbesondere die Langzeitstabilität der Zelle deutlich herabsetzt. Auf Grund dieses Umstandes muss, um bei der MSC eine für den Betrieb ausreichende Gasdichtigkeit zu erreichen, der Elektrolyt derzeit noch eine Dicke von mindestens 50-70 µm aufweisen, was sich in einem relativ hohen ohmschen Zellverlust niederschlägt.

Um die Leistungsdichte und Langzeitstabilität der MSC signifikant zu steigern, ist daher ein Abgehen vom derzeitigen Plasmaspritzkonzept bei der Elektrolytherstellung unumgänglich. Dies bedeutet, es muss nach technisch und wirtschaftlich vertretbaren Alternativen gesucht werden. Diese finden sich in modernen Dünnschichtbeschichtungsmethoden, wie z.B. den nasschemischen Sintermethoden (Foliengießen, Schlickerguss, Sol-Gel,...), aber auch in physikalischen Dampfabscheidungsverfahren (PVD-Prozessen). Hiermit lassen sich prinzipiell deutlich dünnere (ca. 0,3-3 µm) und vor allem gasdichtere Elektrolyte herstellen, wodurch obiges Problem gelöst werden kann. Voraussetzung hierfür ist allerdings auch die sintertechnische Entwicklung einer entsprechend feinporösen und gradierten Anodenstruktur auf porösem Trägersubstrat, die als tragende Untergrundstruktur eine Anwendung dieser alternativen Dünnschichtelektrolyte erlaubt (Ein erster erfolgversprechender Ansatz in diese Richtung wurde in Abschnitt 3-2 dargelegt). Das konventionelle Plasmaspritzverfahren ist aus Plansee-Sicht auch hierfür eher als ungeeignet zu erachten, da es physikalisch bedingt nur sehr grob- und offenporige Oberflächen erzeugt.

Mit dieser Zielsetzung wurden innerhalb bilateraler Aktivitäten zwischen dem FZ-Jülich und der Fa. Plansee, und dem daraus entstandenen NextGen MSC-Projekt (FKZ: 0327867 A), bereits während des MS-SOFC-Projekts neue MSC- Herstellungstechnologien, die auf Dünnschicht- und nasschemischen Sintertechnologien basieren, entwickelt und demonstriert. Diese sollen nun die Basis einer zweiten Generation von gesinterten (Hochleistungs-) MSC-Zellen darstellen, die das Potenzial besitzen die Leistungsausbeute und Langzeitstabilität der derzeit besten ASC-Zellen zu erreichen und gleichzeitig wesentliche Vorteile hinsichtlich der Fertigungskosten für mobile SOFC-Stacks zu haben. Darüber hinaus besitzt eine solche (Dünnschicht-)MSC-Zelle das Potenzial, auch bei wesentlich niedrigeren Temperaturen (700-750°C) ausreichend hohe Zelleistungen zu erzielen.

Auf Basis der innerhalb des MS-SOFC erarbeiteten Kassetten-Technologien werden im Rahmen des NextGen MSC-Projekts derzeit erste Short-Stacks im MSC-1 Kassettendesign aufgebaut, die diese neuartige MSC-Zelltechnologie demonstrieren sollen.

6. Globale Entwicklungstendenzen im Bereich SOFC-APU

Insbesondere bei PKWs 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 des Fahrzeugs. 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 Vorteile der MSC sind im Allgemeinen bereits weitreichend bekannt und werden durch zunehmende weltweite F&E-Aktivitäten (Topsoe Fuel Cells, Ceres Power...) bestätigt. Zudem arbeiten Hersteller von mobilen SOFC-Systemen und Stacks mit Hochdruck an einer Markteinführung. Es wird von allen Teams innerhalb 2011 eine Entscheidung über den Start der Serienentwicklung für z.B. NFZ Anwendungen zu treffen sein. Des Weiteren sind in Kanada, den USA und in Dänemark sowie in China und Japan bereits große Programme zur Entwicklung einer 2. Generation von MSC-Zellen gestartet worden.

7. Wirtschaftliche Erfolgsaussichten

Der wirtschaftliche Erfolg einer MSC-Brennstoffzelle für mobile Anwendungen, z.B. als zusätzliche Stromversorgungseinheit (Auxiliary Power Unit, APU) für Nutzfahrzeuganwendungen (z.B. LKW), hängt stark von den Herstellkosten, den Betriebskosten, den Betriebseigenschaften und vom Verhältnis zwischen zusätzlichem Nutzen und eventuellen Nutzungseinschränkungen, wie z.B. der Startzeit ab. Wenn eine der Hauptproblematiken der SOFC für die APU-Anwendung, nämlich das Auftreten von thermomechanischen Spannungen infolge schneller Aufheizung oder die Langzeitstabilität des metallisch-keramischen Verbundes, einer Lösung zugeführt wird, ergeben sich für das Produkt- und Dienstleistungsportfolio der Entwickler, höchst interessante Perspektiven.

Die Markteinführung der LKW-APU wird dabei getrieben durch den direkten Nutzen für den Endverbraucher in Form einer Verbrauchskostenreduzierung (derzeit insbesondere in den USA). Unterstützt durch die entsprechende Gesetzgebung (non-idling Gesetze) gibt es bereits heute einen realen Markt für Wettbewerbssysteme. Die Herausforderung liegt in der technischen Realisierung zur richtigen Zeit. Hersteller von SOFC-Systemen und Stacks für LKW-APU-Anwendungen (z.B. ElringKlinger, Eberspächer, Topsoe Fuel Cells, Delphi,...) arbeiten mit Hochdruck an der Markteinführung. Es wird von allen Teams angestrebt, bis 2013 eine Serienentwicklung für die LKW-APU zu starten (Bild 7-1).

EK / Ebersbächer, TOFC/ AVL und Delphi gehen von ähnlichen Markteinführungsszenarien aus

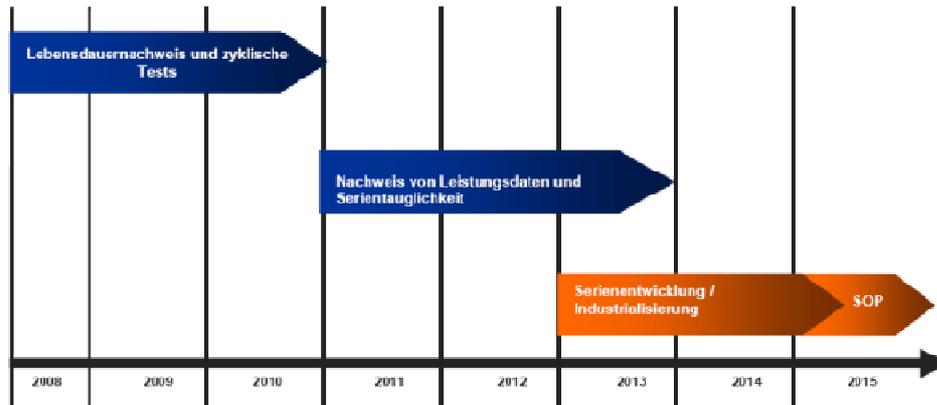


Bild 7-1: Zeitliches Szenario für die geplante Markteinführung einer LKW-APU

Bei erfolgreicher Realisierung eines APU-Stacks und unter der Annahme, dass dann eine geeignete technische Lösung für ein Gesamtsystem vorliegt, ist kurz-, mittel- und langfristig mit folgenden Absatzzahlen zu rechnen:

- 2015: ca. 10.000 APU (entspricht ca. 600.000 Kassetten-Einzelebenen)
- 2016: ca. 20.000 APU (ca. 1,2 Mio. Ebenen)
- 2017: ca. 40.000 APU (ca. 2,4 Mio. Ebenen)
- 2018: ca. 50.000 APU (ca. 3,0 Mio. Ebenen)
- 2019: ca. 60.000 APU (ca. 3,6 Mio. Ebenen)

Diese Abschätzung basiert auf folgenden Annahmen:

- Im derzeit vorhandenen Markt wurden 45.000 APU-Einheiten (Werte gemäß verkaufter GenSets in 2007) platziert (GenSets sind eine Wettbewerbstechnologie, die mit großer Wahrscheinlichkeit durch die SOFC-APU verdrängt wird).
- Ab 2015 wird jährlich mit 100.000 verkaufter APU-Einheiten im Nordamerikanischen Markt gerechnet. Zu Grunde gelegt sind hier die Zulassungszahlen für LKW in den USA sowie eine Ausstattungsquote und ein Marktanteil von ca. 30%.

Eine etwas progressivere Abschätzung des Marktanteils lässt bereits in 2018 ein Marktvolumen von ca. 100.000 APU-Einheiten (ca. 6 Mio. Einzelebenen pro Stück) sowohl für den US-amerikanischen als auch für den europäischen Markt für realistisch erscheinen. Dies würde einen Umsatz, z.B. für 2018, von etwa 175 Mio. € ausmachen. (realistische Annahme: Leistungsspezifische Kosten: 500 €/kW, somit entspricht bei einer Bruttonennleistung von 3,5 kW pro APU-Einheit der APU-Stack-Einzelpreis 1.750 €)

8. Erfolgte Veröffentlichungen der Ergebnisse des Projekts

1. P. Szabo, J. Arnold, Th. Franco, M. Gindrat, A. Refke, A. Zagst, and A. Ansar, ECS Transactions, **25 (2)**, pp. 175-185 (2009).
2. A. Ansar, J. Arnold, P. Szabo, Z. Ilhan, D. Soysal, R. Costa, A. Zagst, M. Gindrat, Th. Franco, this ECS Transactions, **B7/17370**, (2011)
3. Th. Franco, R. Mücke, M. Rüttinger, N. Menzler, L.G.J. de Haart, Andreas Venskutonis, 9th European Solid Oxide Fuel Cell Forum, Proceedings, pp. 16-20, **1602** (2010).
4. M. Rüttinger, R. Mücke, Th. Franco, O. Büchler, N. H. Menzler, A. Venskutonis, this ECS Transactions, **B7/03840**, (2011)
5. R. Mücke, N.H. Menzler, H.P. Buchkremer, and D. Stöver, J. Am. Ceram. Soc., **92 [1]** pp. 95–102 (2009).
6. P. Szabo, T. Franco et al.: 8th European Solid Oxide Fuel Cell Forum, Proceedings, Paper No. B0603, Lucerne Fuel Cell Forum (2008), Lucerne, Switzerland.
7. A. Venskutonis, G. Kunschert et al.: 8th European Solid Oxide Fuel Cell Forum, Proceedings, Paper No. A0906, Lucerne Fuel Cell Forum (2008), Lucerne, Switzerland.