

FOSUS



**Verbundvorhaben: FOSUS – Funktionsoptimiertes Stackdesign
und Skalierung SOEC**

Teilvorhaben: Zelltechnologie

Schlussbericht, November 2018

Förderkennzeichen: 03ET6037B

Bewilligungs- und Berichtszeitraum: 01.01.2015 – 31.03.2018

F.-M. Fuchs, H. Pöpke

Kerafol Keramische Folien GmbH

Koppe-Platz 1

92676 Eschenbach i. d. OPf.

Gefördert vom



Bundesministerium
für Wirtschaft
und Energie

Die Verantwortung für den Inhalt dieser Veröffentlichung liegt bei den Autoren.

1 Kurzzusammenfassung

Für die in Deutschland angestrebte Energiewende und damit den schrittweisen Ersatz fossiler Energieträger durch emissionsarme oder -freie Technologien ist die Festoxid-Brennstoff- bzw. Elektrolysezelle (SOC) ein wichtiger Baustein. Im Elektrolysebetrieb bietet sie beispielsweise die Möglichkeit, regenerativ (z.B. solar) gewonnenen Strom zu Wasserstoff umzuwandeln, der sich wiederum in Folgeprozessen zu organischen Energieträgern weiterverarbeiten lässt (zu nennen sind hier etwa „Power-to-Gas“, „Power-to-Liquid“ oder „Power-to-Chem“). Im Brennstoffzellenbetrieb lassen sich aufbereitete biogene Gase als Ausgangsstoff zur Stromerzeugung mit hohem Wirkungsgrad nutzen.

Aufgrund der hohen Fertigungskosten von SOC-Systemen konnte sich die Technologie bislang jedoch nicht auf dem Massenmarkt durchsetzen. Ursachen hierfür sind einerseits hohe Rohstoff- und Produktionskosten für die Komponenten der Stacks und andererseits die – wiederum kostenseitig relevante – noch nicht ausreichende Leistung und Langzeitstabilität der eingesetzten Zellen. Hier waren deutliche Einsparpotentiale vorhanden, die durch das Fördervorhaben adressiert wurden.

Als Projektkoordinator fungierte das Dresdner Unternehmen sunfire, das sich u.a. mit der Fertigung von Stacks und Modulen beschäftigt. Als Hersteller von Elektrolyten und Zellen in der Produktionskette vorgelagert nahm die Firma Kerafol teil. Im Bereich Endgerät konnte das Unternehmen Vaillant, das die Integration der von sunfire produzierten Stacks in Systeme durchführte, gewonnen werden.

Bei Kerafol gliederten sich die Aufgaben in drei wesentliche Schwerpunkte, die in enger Zusammenarbeit mit dem Partner sunfire bearbeitet wurden:

- Zunächst wurde ausgehend von dem bereits bei sunfire eingesetzten Stackdesign ein Katalog mit Optimierungsmöglichkeiten erstellt und diese anschließend bewertet. Dabei wurden auch Konzepte einbezogen, die sich grundlegend von dem bisherigen Design unterschieden. Es folgte eine Auswahl von Themenfeldern, die im weiteren Projektverlauf im Detail untersucht wurden (Arbeitsfelder 100 bis 300).
- Die sich ergebenden Themenfelder wurden in zwei größere Blöcke aufgeteilt, wobei sich der eine mit Qualitätskriterien bei Elektrolyt und Zelle befasste. Hier wurden insbesondere Fertigungstoleranzen und die Festigkeitsabnahme von Elektrolyten bei der Prozessierung zur Zelle betrachtet.
- Im zweiten Block fand eine eingehende Untersuchung der Zelltechnologie selbst statt. Das Hauptaugenmerk lag dabei auf der Senkung der Rohmaterialkosten sowohl für den Elektrolyt als auch für die Elektroden, auf der Steigerung der Zelleistung sowie auf der Reduzierung der Fertigungskosten von Elektrolyt und Zelle.

Im Verlauf des Vorhabens wurden die Brennstoffzellenaktivitäten beim Projektpartner Vaillant eingestellt, wodurch dieser aus dem Verbund ausschied. Die Arbeiten bei Kerafol wurden dadurch nicht beeinflusst, während gleichzeitig einige der Arbeitspakete mit ursprünglicher Beteiligung von Vaillant anschließend durch sunfire fortgeführt wurden.

Eine Zusammenarbeit mit anderen Stellen fand seitens Kerafol nicht statt.

2 Verwendung der Zuwendung

Auf wissenschaftlicher Seite wurde das auf drei Jahre ausgelegte Vorhaben von drei Ingenieuren bzw. Chemikern bearbeitet, die insbesondere mit der Planung und Durchführung der Versuche sowie der Aus- und Bewertung der Ergebnisse (eine detaillierte Darstellung findet sich in Abschnitt 3) betraut waren. Im Rahmen von Arbeitsfeld 400 (Qualitätskriterien) wurde Unterstützung durch einen Mitarbeiter aus dem Qualitätsbereich eingeholt. Die Koordination der Anschaffung und die Einrichtung der aus den Fördermitteln finanzierten Anlagen sowie deren technische Betreuung erfolgten durch die hausinterne Verfahrenstechnik. Zudem waren für die Aufbereitung und das Gießen von Zirkonoxid-Schlickern, die Sinterung von Elektrolyten, deren Charakterisierung sowie deren Weiterverarbeitung zu Zellen (Siebdruck und Sinterung) insgesamt vier gewerbliche Mitarbeiter an dem Projekt beteiligt. Die Personalkosten beliefen sich auf insgesamt etwa 400.000 €.

Sondereinzelkosten entfielen auf ein Aufbereitungsaggregat, das zur Untersuchung der Skalierbarkeit der Fertigung von Gießschlickern aus Zirkonoxiden mit neuartiger Dotierung oder von alternativen Pulverlieferanten eingesetzt wurde (Arbeitspaket 610), einen Sinterofen zur Herstellung von Versuchszellen (Arbeitspakete 620 und 630) sowie Lasersysteme, die einerseits zur Untersuchung der Sinterung von Substraten auf Maß und andererseits für die Bereitstellung der Elektrolyte für die Elektrodenoptimierung (wiederum Arbeitspakete 620 und 630) benötigt wurden. Die Gesamtkosten lagen bei ca. 80.000 €. Aufgrund der Fortsetzung der Entwicklungstätigkeiten auch nach Abschluss des Vorhabens ist eine weitere Verwendung der angeschafften Anlagen gewährleistet.

Auf Sachkostenseite ergaben sich gut 250.000 €, wovon etwa 60 % auf Materialien für die Elektrolytherstellung entfielen (insbesondere verschiedene Zirkonoxide mit ca. 40.000 € und weitere Schlickerbestandteile wie Lösungsmittel, organische Binder, Weichmacher und Additive mit 75.000 € sowie Trägerfolie für den Gießprozess mit etwa 25.000 €). Für die Fertigung von Sinterhilfsmitteln für die Elektrolyten und Zellen wurden knapp 25.000 € aufgewendet. Die Herstellung der Elektrodenpasten und Versuchszellen führte zu Materialkosten von ca. 20.000 € und für Laborausstattung sowie Verbrauchsmaterial fielen 50.000 € an.

3 Wissenschaftlich-technische Ergebnisse

Die folgende Darstellung gibt einen Überblick zu den wesentlichen Arbeiten, die im Rahmen des Vorhabens durchgeführt wurden, sowie den dabei entstandenen Ergebnissen. Ein Ergebnis-Ziel-Vergleich wurde nicht wortgetreu je einzeltem Arbeitsfeld durchgeführt, da sich das Projekt mit Technologieoptimierungen befasste, deren Nutzen sich im Vorfeld zahlenmäßig nur schwer hatte abschätzen lassen. Zudem führten Verbesserungen, die in einem der Arbeitsfelder erzielt wurden, häufig auch zu Kostenoptimierungen in anderen Arbeitsfeldern (z.B. ergab eine Reduzierung der Elektrolytdicke nicht nur eine Steigerung der Zelleistung, sondern aufgrund des geringeren Materialbedarfs auch eine Kostensenkung des Elektrolyten). Zusammenfassend darf erwähnt werden, dass das Projektziel mit einer erreichten Verringerung der Elektrolytkosten um mehr als 25 % sogar übertroffen werden konnte.

3.1 Arbeitsfeld 100 – Analyse, Anforderungen, Schutzrechte

Arbeitspaket 110 – Studie funktionsoptimiertes Stackdesign:

Mit dem Projektpartner sunfire wurde erarbeitet, welche Alternativen sich bei Kerafol zur derzeit gefertigten und im sunfire-Stack eingesetzten planaren elektrolytgestützten (ESC) Zelle bieten:

- Zellgeometrie: Tubulare Zellen (Elektrolyt als Zirkonoxid-Röhrchen).
- Zelltyp: Anodengestützte Zelle (Anode als tragende Schicht der Zelle).

Beide Alternativen wurden nach umfangreicher Diskussion verworfen. Tubulare Zellen benötigen im Vergleich zu planaren Zellen eine deutlich höhere Fertigungstiefe (Einbringen dünner Funktionsschichten in ein Röhrchen mit wenigen mm Innendurchmesser), während sie sowohl bzgl. Zelleistung als auch Raumausnutzung im Stack keine Verbesserung liefern.

Anodengestützte Zellen (ASC) erfordern die Fertigung schlickergegossener Substrate aus Nickeloxid. Neben Nachteilen der ASC bei der RedOx-Zyklusstabilität geht von der Handhabung großer Mengen pulverförmigen Nickeloxids eine nicht akzeptable Gesundheitsgefährdung aus, sodass der Fokus weiterhin auf elektrolytgestützte Zellen gelegt wurde.

Arbeitspaket 130 – Ausarbeitung von Verbesserungsfeldern:

Auf Zellebene sind grundsätzlich Optimierungen des Elektrolyten einerseits und der Elektroden andererseits möglich. In beiden Fällen waren sowohl Materialien als auch Fertigungstechnologien zu betrachten. Die Zielstellung lag durchgehend in einer Senkung des Quotienten € / kW / Lebensdauer.

Beim Elektrolyten ergaben sich in der Diskussion mit den Projektpartnern folgende Ansätze, die im weiteren Verlauf des Vorhabens genauer verfolgt wurden:

- Elektrolytmaterial: Fertigung von Substraten aus Zirkonoxid mit alternativen Dotierungen (3YSZ, 6ScSZ) und/oder alternativer Pulverhersteller und Vergleich im Hinblick auf Ionenleitfähigkeit und Pulverkosten.
- Elektrolytdicke: Senkung von Materialkosten und Elektrolytwiderstand durch Verringerung der Substratdicke.
- Elektrolytgeometrie: Minimierung des Ausschussanteils durch optimale Flächenausnutzung von Grünmaterial.
- Elektrolytfertigung: Vereinzelmethode des Substrats (Zuschnitt vor oder nach der Sinterung), Rückführung von Ausschussmaterial als Recycling in die Fertigung, Erhöhung der Ofenbesatzdichte.

Für die beiden Elektroden ließen sich unten genannte Felder herausarbeiten:

- Einsatz von Pulvern alternativer Lieferanten (geringerer Pulverpreis).
- Reduzierung der Anzahl an Druckschichten zur Senkung der Zellfertigungskosten.
- Weiterführung der Entwicklung einer elektrolysefähigen Zelle, deren beide Elektroden co-gesintert werden können.

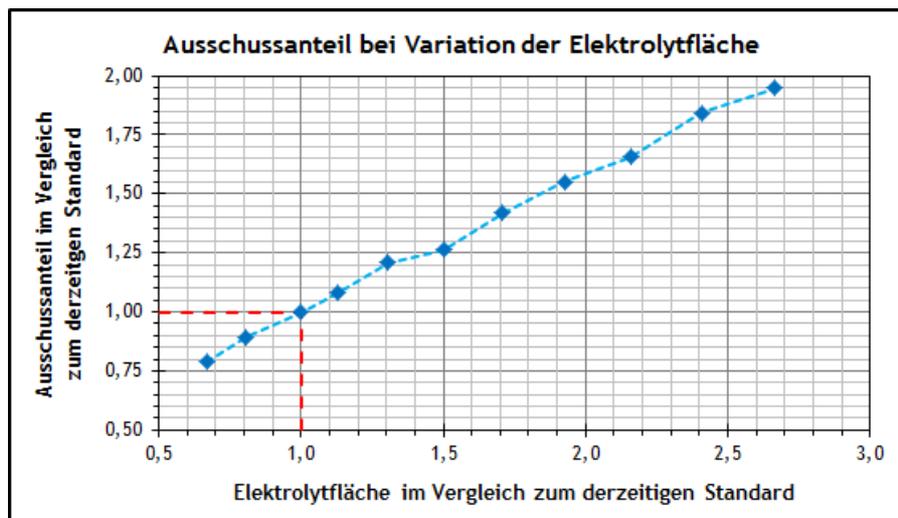
Die Bearbeitung der Materialthemen erfolgte in Arbeitspaket 610. Die Senkung der Elektrolytdicke sowie die alternative Dotierungen waren u.a. Thema von Arbeitspaket 620. Arbeitspaket 630 beschäftigte sich mit der Umsetzung kostensenkender Maßnahmen.

3.2 Arbeitsfeld 200 – Designvarianten Stack

Arbeitspaket 210 – Erarbeitung:

Nach umfangreicher Diskussion mit dem Projektpartner sunfire hatte sich herauskristallisiert, dass die derzeit im sunfire-Stack eingesetzten planaren elektrolytgestützten Zellen sowohl aus Sicht des Kosten-Leistungsverhältnisses als auch bei sicherheitstechnischer Betrachtung deutliche Vorteile gegenüber den untersuchten Alternativen bieten.

Daher wurden anschließend Elektrolyte unterschiedlicher Geometrien hergestellt. Besonderes Augenmerk galt dabei den bei der Fertigung auftretenden Ausschussanteilen. Wie erwartet stieg die Wahrscheinlichkeit, dass ein Substrat einen Defekt aufweist, mit zunehmender Fläche an:

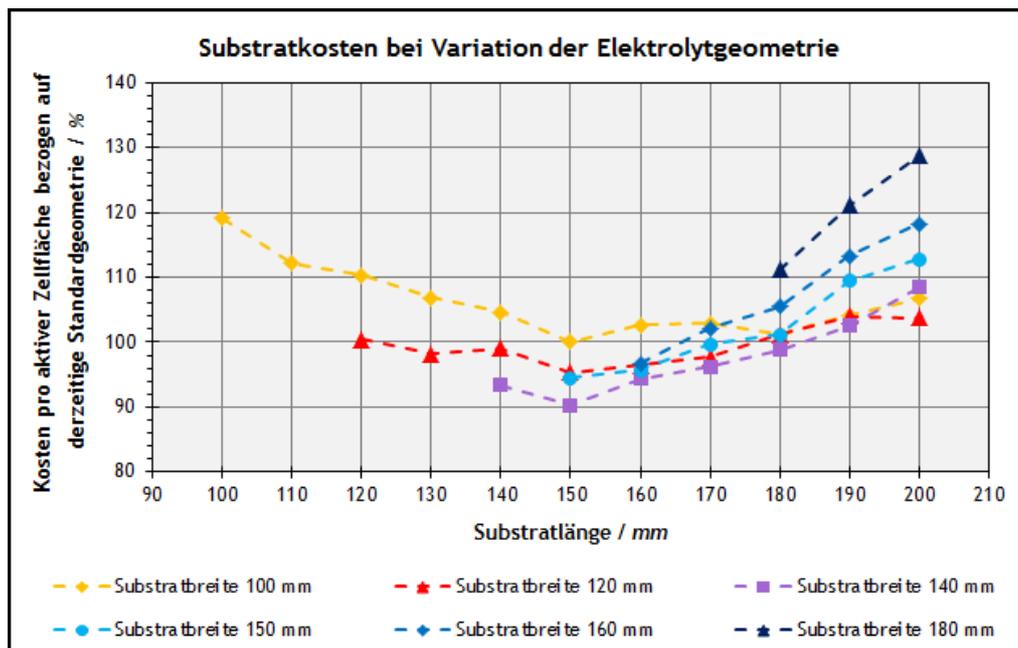


Fertigungsausschuss bei Variation der Elektrolytgeometrie

Der Ausschussanteil bei der Elektrolytherstellung ist ein wesentlicher Faktor für die Fertigungskosten und somit den Quotienten € / kW. Mit größeren Elektrolyt- und damit Zellflächen ist es jedoch möglich, die derzeitige Stackleistung mit einer geringeren Anzahl an Zellen zu erreichen. Dies erlaubt eine Verringerung der notwendigen Anzahl auch aller weiteren Komponenten der Wiederholeinheiten im Stack. Der Projektpartner sunfire führte entsprechende Betrachtungen durch, welche Elektrolytformate zu einem bzgl. Leistung und Kosten optimierten Stack führen könnten.

Arbeitspaket 220 – Vorauswahl:

Es folgte anschließend eine Betrachtung der tatsächlichen Fertigungskosten der Elektrolyte, die als Trägersubstrat für die Zellen deren Hauptkostenanteil darstellen. Hierbei wurde die aktuelle Fertigungsroute – Schlickeraufbereitung, Folienguss und Sinterung – zugrunde gelegt, jedoch die Dimensionierung der Fertigungsanlagen an die jeweilige Elektrolytgeometrie angepasst. So wurde ausgeschlossen, dass die Einschränkungen der derzeitigen Anlagen das Berechnungsergebnis beeinflussen (im Rahmen einer Großserienfertigung von Elektrolyten würden Anlagen eingesetzt, die für die zu fertigende Geometrie optimiert sind):



Substratkosten bei Variation der Elektrolytgeometrie

Es zeigte sich, dass eine leichte Vergrößerung der zurzeit genutzten Geometrie (ca. 100 mm x 150 mm) eine Kostensenkung bezogen auf die aktive Zellfläche von bis zu 10 % ermöglicht. Besonders interessant erscheinen hier Formate von 140 mm x 140 mm und 140 mm x 150 mm (Steigerung der aktiven Zellfläche um 40 %). Wählt man deutlich größere Geometrien, kommt der bei diesen erhöhte Fertigungsausschuss zum Tragen, der die Kosten wieder ansteigen lässt.

Zellen mit großer aktiver Fläche erlauben den Einsatz einer geringeren Zellzahl für die Erreichung der gleichen Stackleistung. Dadurch kann auch die notwendige Anzahl an neben den Zellen benötigten Wiederholeinheiten (Bipolarplatten, Glasdichtungen) gesenkt werden. Die Kosten der Zellfertigung weisen ebenfalls sowohl einen stückzahlabhängigen als auch einen geometrieabhängigen Anteil auf, sodass auf Grundlage der Kalkulation der Elektrolytkosten beim Projektpartner sunfire eine Betrachtung stattfindet, welche Zellgeometrie mit den geringsten Fertigungskosten verbunden ist.

3.3 Arbeitsfeld 300 – Designfestlegung und Entwicklung

Arbeitspaket 330 – Designfestlegung:

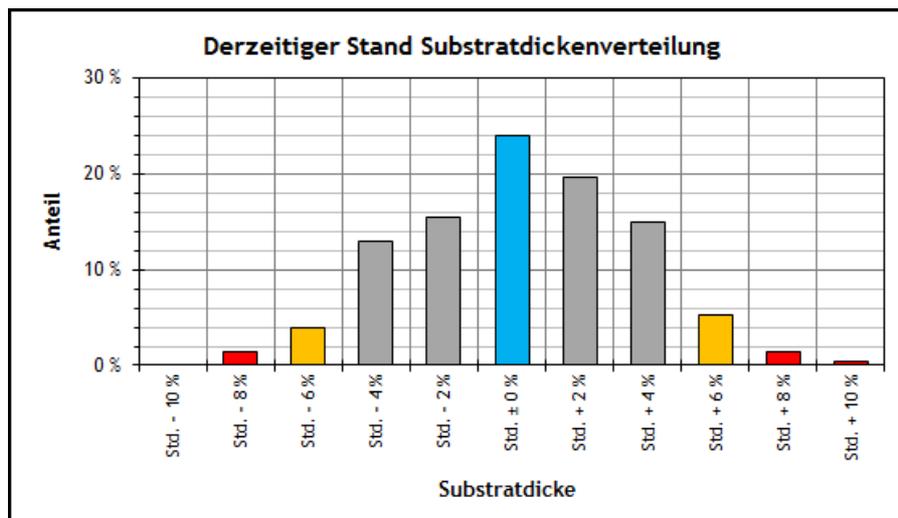
In Arbeitsfeld 200 erfolgte eine Betrachtung verschiedener Designvarianten und anhand der Ergebnisse die Festlegung auf planare elektrolytgestützte Zellen als favorisierte Technologie für den Stack. In der Folge wurden die tatsächlichen Fertigungskosten von Elektrolyten unterschiedlicher Geometrie abgeschätzt, wobei sich ein Optimum des Verhältnisses aus Kosten zu aktiver Zellfläche für quadratische Formate mit 140 bis 150 mm Kantenlänge ergab. Eine Geometrieänderung wurde seitens des Projektpartners zwar zunächst nicht vorgenommen, ließe sich jedoch bei einem künftigen Bedarf mit den vorhandenen Fertigungsanlagen für die Substrate kurzfristig umsetzen.

3.4 Arbeitsfeld 400 – Fertigungstechnologie

Arbeitspaket 410 – Qualitätskriterien:

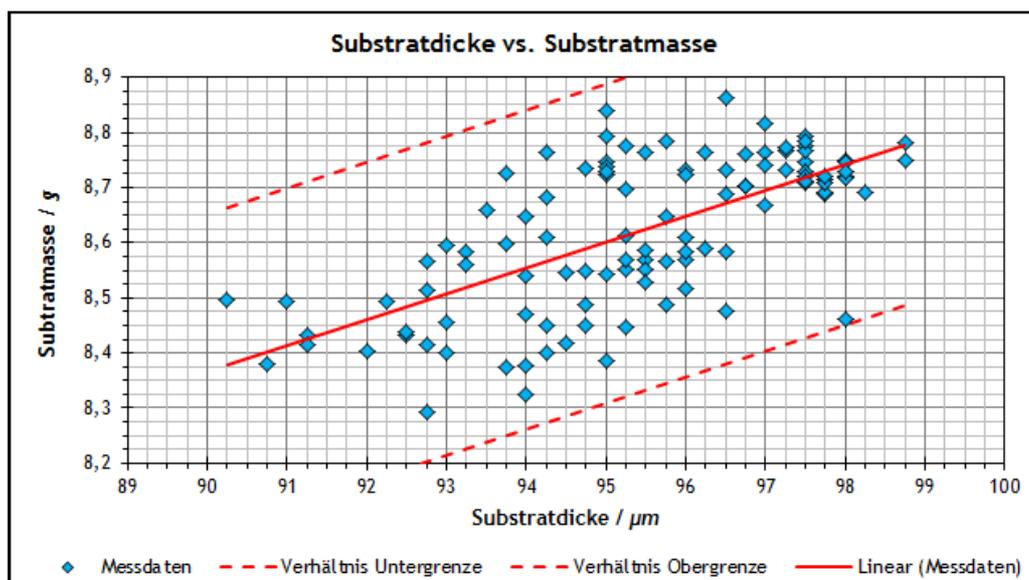
Thema dieses Arbeitspaketes war seitens Kerafol insbesondere die Bewertung der derzeit genutzten Größen- und Dickentoleranz der Elektrolytsubstrate. Während die Größentoleranzen sich aufgrund des reproduzierbaren Zuschnitts der Substrate mittels eines Lasersystems im Anschluss an deren Sinterung als wenig kritisch herausstellten, hat eine Schwankung der Substratdicke einen deutlichen Einfluss auf die Leistung von Zellen. Dieser Aspekt ist gerade bei elektrolytgestützten Zellen ausgeprägt, da das Zirkonoxidsubstrat als tragendes Element der Zelle den größten Anteil am Zellwiderstand aufweist (bei 3YSZ-gestützten Zellen kann der Elektrolytanteil am Widerstand der Gesamtzelle bei bis zu 75 % liegen).

Um eine Schwankung der Zelleistungen aufgrund der Elektrolytdicke unterhalb von $\pm 5\%$ zu gewährleisten, ist eine maximale Abweichung der Dicke vom Standard von etwa $\pm 6,5\%$ erforderlich. Daher wurde zunächst über mehrere Gießchargen (3YSZ) hinweg der derzeitige Stand der Dickenverteilung der Substrate aufgenommen, wobei sich zeigte, dass ein Großteil davon im geforderten Fenster zu finden ist. Lediglich etwa 2 % der Substrate liegen außerhalb dieser Toleranz und ca. 9 % an der unteren bzw. der oberen Grenze:



Substratdickenverteilung von 3YSZ-Elektrolyten

Entscheidend ist jedoch, dass diejenigen Substrate, deren Dicke sich außerhalb des Toleranzfeldes befindet, zuverlässig erkannt und aussortiert werden. Eine Vermessung jedes Substrates in Form einer 100 %-Prüfung mit Hilfe einer Bügelmessschraube ist zeitaufwendig und für eine Großserienfertigung somit nicht praktikabel. Während im parallel durchgeführten und vom Bundesministerium für Verkehr und digitale Infrastruktur geförderten Projekt „SOFC-QS“ (Förderkennzeichen 03BH215B) die Möglichkeit einer laserbasierten und automatisierbaren Dickenbestimmung untersucht wurde, wurde hier geprüft, ob es eine ausreichende Korrelation zwischen Substratdicke und Substratmasse gibt, sodass eine Wägung der Substrate als Alternative zur Bügelmessschraube in Betracht gezogen werden könnte:

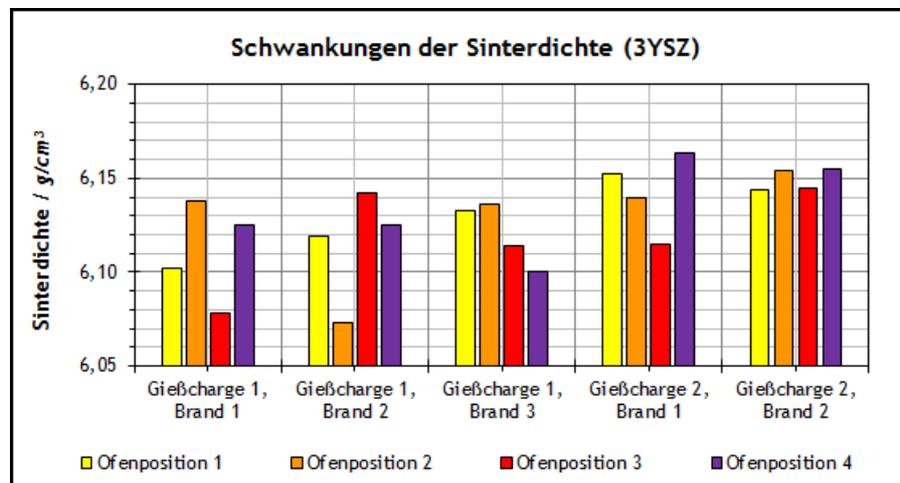


Verhältnis von Substratmasse zu Substratdicke

Um auszuschließen, dass Substrate, deren Dicke sich innerhalb des Toleranzfeldes befindet, aufgrund einer zu geringen oder zu hohen Masse aussortiert werden, bzw. dass Substrate mit tatsächlich zu hoher oder zu geringer Dicke aufgrund einer Masse innerhalb der Toleranz fälschlicherweise als Gutteile angesehen werden, muss sich das Verhältnis Masse zu Dicke zwischen den in obiger Darstellung eingezeichneten Grenzen bewegen. Dies ist der Fall, sodass sich hier eine weitere Möglichkeit ergab, Substrate zu bewerten.

Um die erforderliche Genauigkeit der Wägeeinrichtung zu bestimmen, wurden nun mittels archimedischen Prinzips zunächst über mehrere Chargen und Sinterfahrten hinweg die Schwankungen der Sinterdichte gemessen. Da die Sinterdichte auch in einer Vorserienfertigung nicht an jedem Substrat ermitteln werden kann, lag das Hauptaugenmerk hierbei auf der Homogenität des Temperaturfeldes im Sinterofen. Dazu wurden Substrate von unterschiedlichen Ofenpositionen entnommen (sehr nahe an den Heizelementen bzw. weit davon entfernt, nahe am Ofenboden bzw. der Ofendecke).

Eine Korrelation zwischen der Sinterdichte und der Position eines Substrats im Sinterofen konnte jedoch nicht eindeutig gefunden werden. Ursächlich dafür ist die vergleichsweise hohe Messunsicherheit des archimedischen Prinzips. Verifiziert wurde dies durch die wiederholte Messung desselben Prüfteils, wobei sich eine Standardabweichung der Sinterdichte von $0,03 \text{ g/cm}^3$ ergab.



Schwankungen der Sinterdichte nach Gießcharge und Sinterfahrt

Auch eine signifikante Schwankung der Sinterdichte einer Gießcharge über mehrere Sinterfahrten ließ sich nicht feststellen. Da der Messfehler bei der Dichtebestimmung somit die Dichteschwankungen einer Charge deutlich überlagert, ist es einerseits ausreichend, deren Dichte einmal an Prüfteilen zu bestimmen, andererseits jedoch notwendig, die dabei auftretende Messgenauigkeit bei der Berechnung der Substratdicke aus Masse und Sinterdichte einzubeziehen.

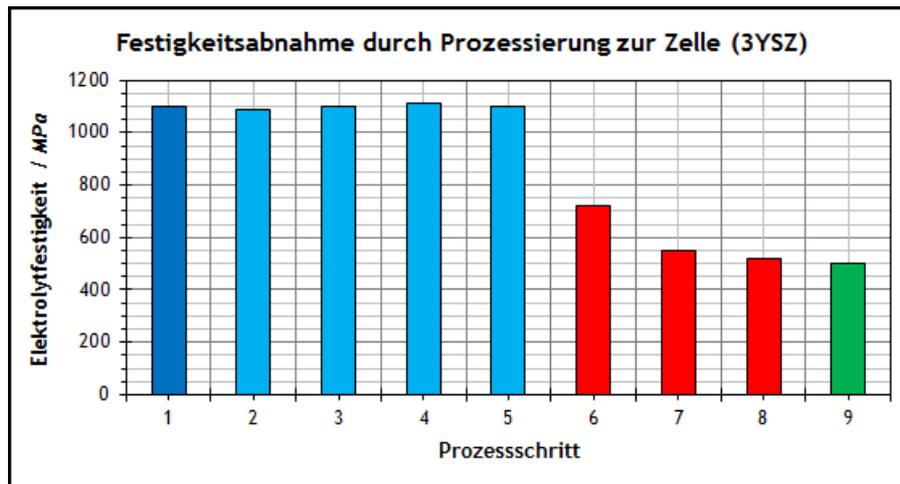
Legt man als Anforderung für einen stabilen Messprozess ein Toleranzfenster für die Sinterdichte von $6\text{-}\sigma$ zugrunde, führt allein dies bereits zu einer Unsicherheit der Dickenbestimmung mittels Wägung von $\pm 1,5\ \mu\text{m}$. Für eine Substratwaage zur prozessbegleitenden Dickenkontrolle ist somit eine Genauigkeit von 10 mg vollkommen ausreichend (der dadurch zusätzlich hervorgerufene Dickenfehler liegt bei lediglich $\pm 0,05\ \mu\text{m}$). Waagen dieser Art benötigen nur sehr wenig Zeit zur Feststellung der Masse ($< 3\ \text{s}$), sodass sie sich für einen Einsatz in einer Großserienfertigung eignen. Aus diesem Grund wurde die Wägemethode gegen Ende des Vorhabens in den Fertigungsprozess eingeführt.

Die Robustheit von Zellen war bereits in früheren Berichtszeiträumen sowie im Vorhaben „SOFC-QS“ (Förderkennzeichen 03BH215B) untersucht worden, jedoch war hier lediglich festgestellt worden, dass während der Prozessierung von Elektrolyten zu fertigen Zellen eine Abnahme der mechanischen Festigkeit auftritt. Der Hauptanteil der Festigkeitsabnahme war nach der Sinterung zur Anodenhalbzelle beobachtet worden. Nun sollte der dafür entscheidende Fertigungsschritt ermittelt werden, um anschließend Gegenmaßnahmen erarbeiten zu können.

Hierzu wurden u.a. folgende teilprozessierte 3YSZ-Elektrolyte aus derselben Gießcharge untersucht:

- 1) Ausgangssubstrat.
- 2) Ausgangssubstrat ohne Beschichtung nach Sinterung mit dem Elektrodenbrennprofil.
- 3) Einseitig mit Sperrschicht bedrucktes und anschließend wieder gereinigtes Substrat.
- 4) Mit Sperr- und Haftschrift bedrucktes und anschließend wieder gereinigtes Substrat.
- 5) Beidseitig bedrucktes, wieder gereinigtes und anschließend gesintertes Substrat.
- 6) Mit Haftschrift bedrucktes und gesintertes Substrat.
- 7) Mit Sperrschicht bedrucktes und gesintertes Substrat.
- 8) Mit Sperr- und Haftschrift bedrucktes und gesintertes Substrat.
- 9) Vollständige Zelle.

Es zeigte sich, dass weder der Siebdruckschritt noch die Sinterung des Elektrolyten mit dem Elektrodenprofil allein ursächlich für den Festigkeitsverlust sind. Dieser Effekt tritt erst durch die Sinterung der Haft- bzw. Sperrschichten auf dem Elektrolyt ein, wobei er im Falle der Sperrschicht etwas stärker zu sein scheint. Erstaunlicherweise addieren sich die Festigkeitsverluste nicht, wenn beide Schichten aufgesintert werden, und auch während der nachfolgenden Prozessschritte zur fertigen Zelle (Siebdruck und Sinterung der Anoden- und Kathodenfunktions- und -deckschichten) war keine weitere signifikante Festigkeitsabnahme beobachtbar:



Festigkeitsverlust durch Aufsintern der Sperr- und Haftsichten

Abschließend wurde geprüft, ob der Festigkeitsverlust einerseits aus einer unerwünschten Wechselwirkung von Zirkonoxid und dem Haft-/Sperrschichtmaterial oder andererseits grundsätzlich aus der Aufsinterung einer dabei schwindenden Schicht resultiert. Für ersteres wurde eine Haftsicht auf Basis von Yttrium-stabilisiertem Zirkonoxid genutzt, während für die zweite Betrachtungsrouten die Standard-Haftsicht bei unterschiedlichen Maximaltemperaturen gesintert wurde. In beiden Fällen ließ sich die Festigkeitsabnahme der Zellen jedoch nicht verhindern, sodass sich allein die Aufsinterung einer Schicht bereits negativ auswirkt (unabhängig von Schichtmaterial und Sintertemperatur – einer Absenkung letzterer waren insoweit Grenzen gesetzt, dass noch eine vernünftige Anbindung der Schicht an das Elektrolytmaterial gegeben sein musste).

Dies führte zu der Überlegung, die Aufbringung der Haft- und Sperrschicht mittels Siebdruck und Hochtemperaturschritt durch eine andere Methode zu ersetzen. Mögliche Verfahren sind etwa eine PVD-Beschichtung (siehe auch Arbeitspaket 620) oder die Aerosol-Depositionsmethode. Diese Ansätze werden nach Ende des Vorhabens von den Projektpartnern weiterverfolgt.

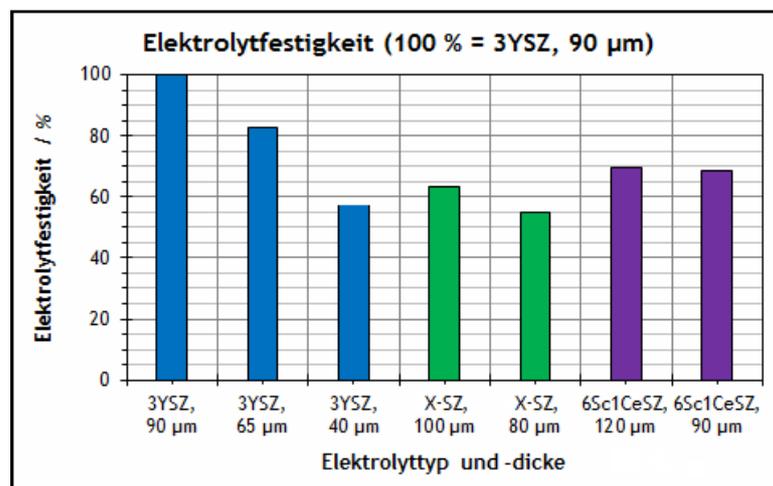
Insbesondere für den Einsatz dünner Elektrolyte sind obige Betrachtungen von entscheidender Bedeutung (siehe Arbeitspaket 610), denn jene weisen im Vergleich zu 3YSZ-Substraten mit einer Standarddicke von etwa 100 µm ohnehin eine geringere mechanische Stabilität auf. Verlieren sie durch die Prozessierung zur Zelle weiter an Festigkeit, können sie den thermomechanischen Belastungen im Stack nicht mehr standhalten.

3.5 Arbeitsfeld 600 – Zelltechnologie

Arbeitspaket 610 – Kostensenkung Rohmaterial:

Zur Senkung des Materialkostenanteils des Elektrolyten wurden Substrate mit geringeren Dicken als den aktuellen Standarddicken hergestellt, vom Projektpartner sunfire zu Zellen weiterverarbeitet und im Stack getestet. Hierbei wurde auch ein Zirkonoxid mit neuartiger Dotierung einbezogen (X-SZ), mit dem bislang lediglich Vorabuntersuchungen durchgeführt worden waren. Es konnte gezeigt werden, dass die Herstellung deutlich dünnerer Substrate sowie von Zellen mit diesen Substraten fertigungstechnisch möglich ist.

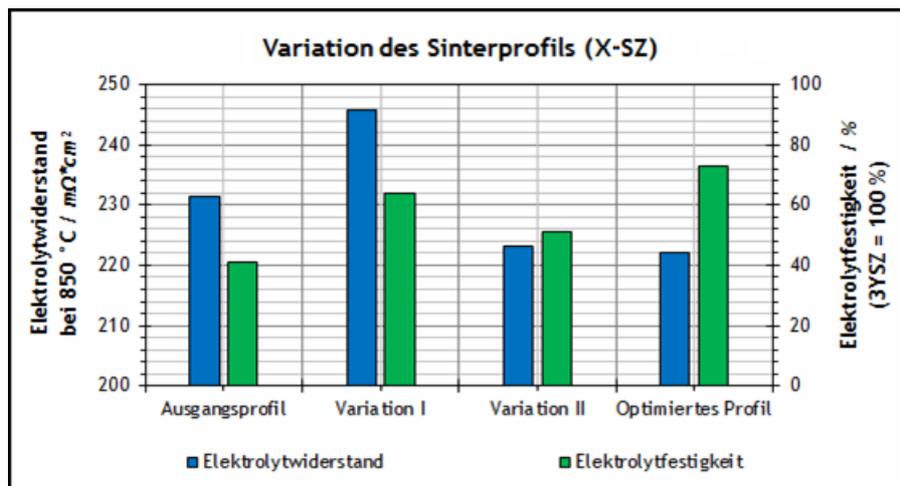
Bei der Integration solcher Zellen in den Stack kam es zu einer erhöhten Anzahl an Zellrissen, was auf deren geringere Festigkeit durch die niedrigere Elektrolytdicke zurückzuführen ist:



Festigkeit verschiedener Elektrolyte bezogen auf ein Standardsubstrat

Während der Fügung mit Glasloten zur Abdichtung der Gasräume im Stack sowie bei Thermozyklen können Zellen mit sehr dünnen Elektrolyten den mechanischen Spannungen, die durch unterschiedliche thermische Ausdehnungskoeffizienten von Keramik und Interkonnektormaterial entstehen, keine ausreichende Steifigkeit entgegensetzen. Dies hatte zur Folge, dass die Ausfallwahrscheinlichkeit von Stacks, in denen solche Elektrolyte eingesetzt wurden, gegenüber Stacks mit Standardelektrolyten erhöht war. Ziel war es daher Möglichkeiten zu untersuchen, einerseits die Elektrolytfestigkeit bei weiterhin niedriger Dicke zu steigern, sowie andererseits die mechanischen Belastungen, denen eine Zelle im Stack ausgesetzt ist, zu verringern. Zweitgenannter Aspekt wurde durch den Projektpartner sunfire bearbeitet.

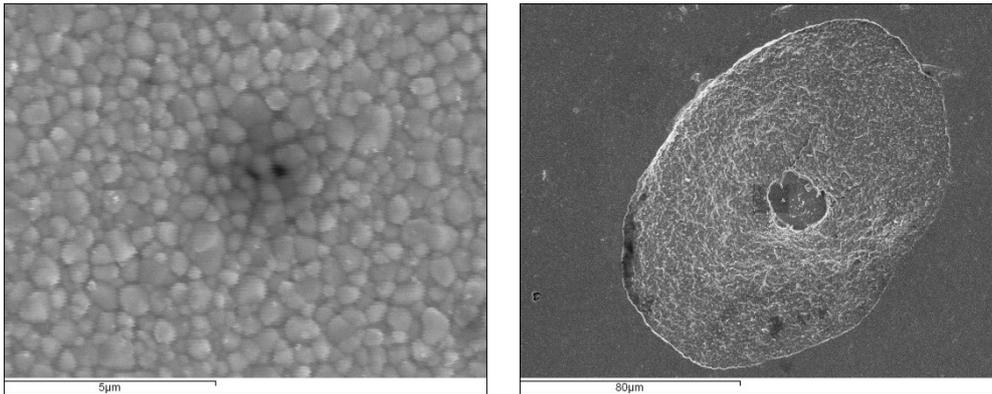
Um insbesondere die X-SZ-Elektrolyte, die eine hohe Ionenleitfähigkeit aufweisen, trotz ihrer geringeren Festigkeit einsetzen zu können, wurden Folien aus diesem Material mit unterschiedlichen Temperaturprofilen gesintert. Durch Variation von Sinterheizrate und Maximaltemperatur sowie deren Haltezeit sollte die Festigkeit der Elektrolyte gesteigert werden. Die Entwicklung eines optimierten Temperaturprofils bot auch die Möglichkeit, die Verringerung der Elektrolytdicke weiter zu verfolgen (siehe Arbeitspaket 620). Hier ergab sich aufgrund des niedrigeren Rohstoffbedarfs wiederum Potential zur Kostensenkung.



Variation des Temperaturprofils bei der Sinterung von X-SZ-Substraten

Beispielsweise führte Variation I zwar zu einer deutlichen Zunahme der Elektrolytfestigkeit, ging jedoch auch mit einer unerwünschten Erhöhung des Widerstandes einher. Variation II bewirkte im Gegensatz dazu einen geringen Elektrolytwiderstand, allerdings war die Festigkeit nicht zufrieden stellend. Durch Kombination der Varianten und weitere Anpassungen des Sinterprofils ließen sich beide Eigenschaften optimieren, wobei insbesondere eine Festigkeit erreicht wurde, die lediglich etwa 25 % unterhalb derer der 3YSZ-Substrate liegt. Der Projektpartner sunfire führte anschließend Versuche zur Integration von X-SZ-gestützten Zellen in Stacks durch.

Daneben wurde untersucht, ob Ansatzgrößen von X-SZ-Schlickern für den Folienguss ähnlich denen der 3YSZ-Schlicker auf einfache Weise (d.h. lediglich Austausch des keramischen Pulvers unter Beibehaltung der grundlegenden Schlickerrezeptur) realisierbar sind. Zu diesem Zweck wurden zwei 5YbSZ-Schlickeransätze im Serienmaßstab hergestellt und zu keramischen Folien vergossen. Festigkeit und Ionenleitfähigkeit, die an gesinterten Prüfteilen dieser beiden Chargen bestimmt wurden, wiesen keine signifikanten Unterschiede zu denjenigen Chargen auf, die zuvor im Versuchsmaßstab gefertigt worden waren. Dagegen zeigte sich ein deutlich erhöhter Ausschussanteil aufgrund dunkler Punkte in der Substratfläche. REM-Untersuchungen ergaben, dass es sich dabei um Hohlräume innerhalb der Substrate handelte:

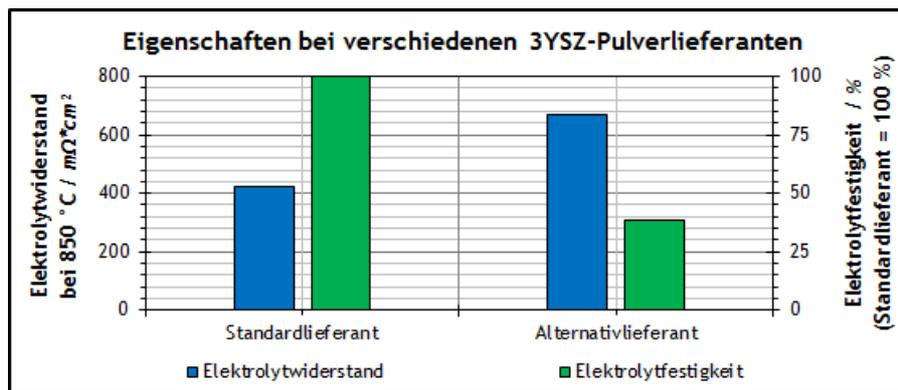


Öffnungen in der Oberfläche von X-SZ-Substraten und darunter liegender Hohlraum nach Schliff

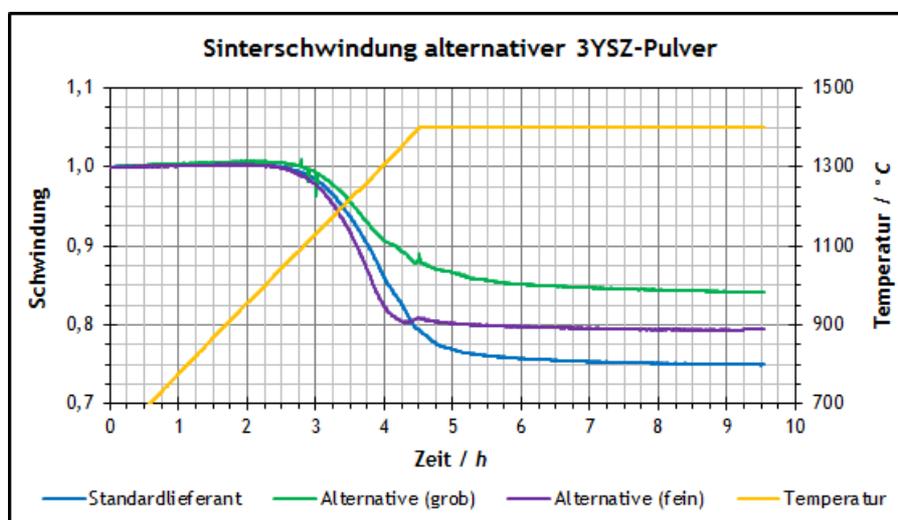
Kanalartige Verbindungen der Hohlräume zur Substratoberfläche hin ließen darauf schließen, dass sich an diesen Stellen vor der Sinterung Material befand, das mit steigender Temperatur verdampft oder pyrolysiert wurde, wobei sich die entstehenden Gase einen Weg zur Oberfläche bahnten. Dabei handelte es sich mit hoher Wahrscheinlichkeit um Agglomerate der organischen Bestandteile der Grünfolie (Binder, Weichmacher), die bei der Fertigung des X-SZ-Schlickers auf Versuchsanlagen nicht zu beobachten waren. Die Vermeidung von Hohlräumen ist jedoch essentiell, da diese einerseits Sollbruchstellen im Substrat darstellen können und andererseits – bei durchgehender Verbindung zu beiden Substratoberflächen – einen direkten Kontakt von Sauerstoff und Brenngas erlauben, wodurch es zu einem „Stackbrand“ käme.

Da auf den Serienanlagen somit offenbar keine ausreichende Dispergierung der Organik im Lösungsmittel erfolgte, war zunächst eine Anpassung der Schlickerrezepitur geplant. Dieses Thema wurde jedoch verworfen und das Augenmerk aufgrund sehr positiver Zwischenresultate stattdessen auf die Weiterentwicklung und Erprobung von Substraten aus einem alternativen und günstigeren 3YSZ-Pulver gelegt.

Aus diesem Alternativpulver für das derzeitige Standardmaterial 3YSZ wurden Substrate gefertigt und auf ihre mechanische Festigkeit sowie ihre Sauerstoffionenleitfähigkeit hin untersucht. Dabei zeigte sich zu Beginn, dass die Substrate bzgl. beider Eigenschaften den Elektrolyten aus dem Pulver des aktuellen Lieferanten unterlegen waren:

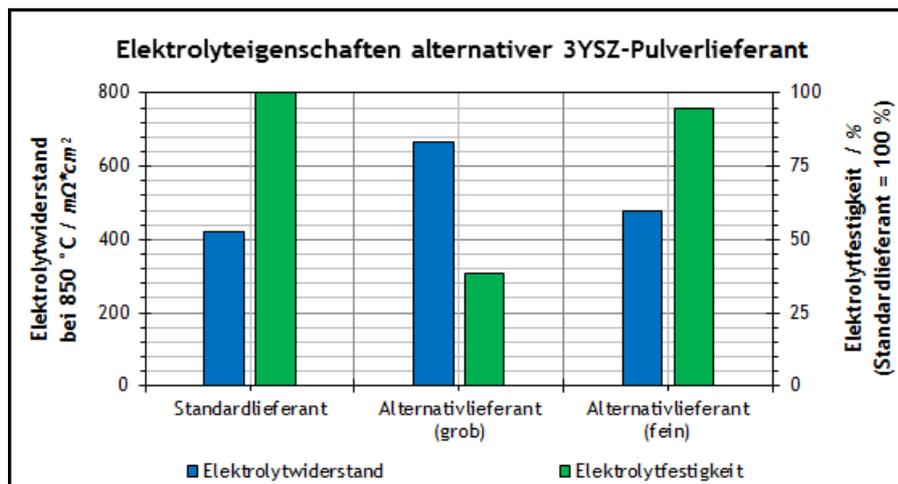


Eigenschaften von 3YSZ-Elektrolyten (90 µm) aus Pulvern verschiedener Lieferanten



Sinterschwindung verschiedener 3YSZ-Pulver

Der Grund hierfür lag in einer wesentlich größeren Partikelgrößenverteilung des Alternativpulvers, was zu einer geringeren Schwindung und damit Verdichtung des Materials während der Sinterung führte. Letztere ist jedoch entscheidend für eine unterbrechungsfreie Sauerstoffionenleitung durch das Substrat sowie dessen Festigkeit (Anzahl an Grenzflächen Korn-zu-Korn). Daher wurde zunächst auch die Sinterschwindung eines feineren 3YSZ-Pulvers des Alternativlieferanten bestimmt. Da sie nun höher ausfiel, wurden aus diesem Pulver Elektrolyte hergestellt und anschließend deren Ionenleitfähigkeit sowie Festigkeit ermittelt:

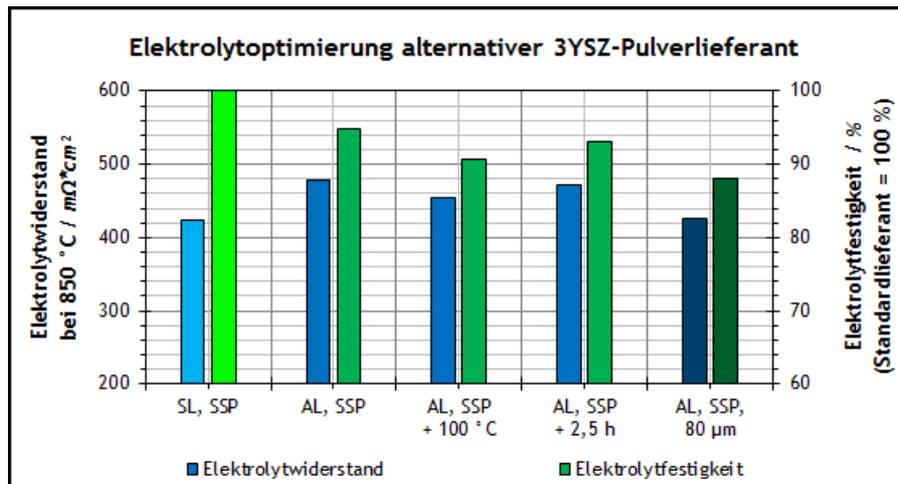


Eigenschaften von 3YSZ-Elektrolyten aus Pulvern eines Alternativlieferanten

Ihre Festigkeit lag nur unwesentlich unterhalb der aus dem Standardpulver gefertigten Substrate. Ebenso wurde durch das feinere Pulver eine Absenkung des Elektrolytwiderstandes erreicht, der nun nahe an den des Standardpulvers heranreicht. Somit ergibt sich durch das günstigere Alternativpulver eine Möglichkeit zur Kosteneinsparung. Dem Projektpartner sunfire wurden entsprechende Substrate für die Qualifizierung von Zellen auf deren Basis im Stack übermittelt. Hieraus entstand der Wunsch, die Elektrolytleitfähigkeit weiter an die der Substrate aus Standardpulver anzunähern.

Eine Senkung des Elektrolytwiderstandes lässt sich im Allgemeinen durch eine Verringerung der Kornanzahl und folglich eine Erhöhung der Korngröße im gesinterten Substrat erreichen. Dies kann einerseits durch eine Verlängerung der Haltezeit bei der Maximaltemperatur des Sinterprozesses und andererseits durch eine gesteigerte Maximaltemperatur selbst bewerkstelligt werden.

Substrate, die bei einer gegenüber dem Standardsinterprofil um 100 °C höheren Maximaltemperatur gesintert wurden, erzielten eine um etwa 5 % verbesserte Leitfähigkeit, welche jedoch noch immer knapp 10 % unterhalb derer der Substrate aus dem Standardpulver lag. Zudem wurde ein deutlich erhöhter Sinterausschuss beobachtet, dessen Ursache eine beginnende Versinterung der Zirkonoxid-Elektrolyte mit den Aluminiumoxid-Brennunterlagen war. Auch eine Verlängerung der Haltezeit bei der Maximaltemperatur erbrachte keine wesentliche Verbesserung (offenbar ist der Einfluss der Haltezeit auf das Kornwachstum geringer als der der Maximaltemperatur):



*Optimierung der Eigenschaften von Elektrolyten aus 3YSZ-Alternativpulver
(„SL“ = Standardlieferant, „AL“ = Alternativlieferant, „SSP“ = Standardsinterprofil)*

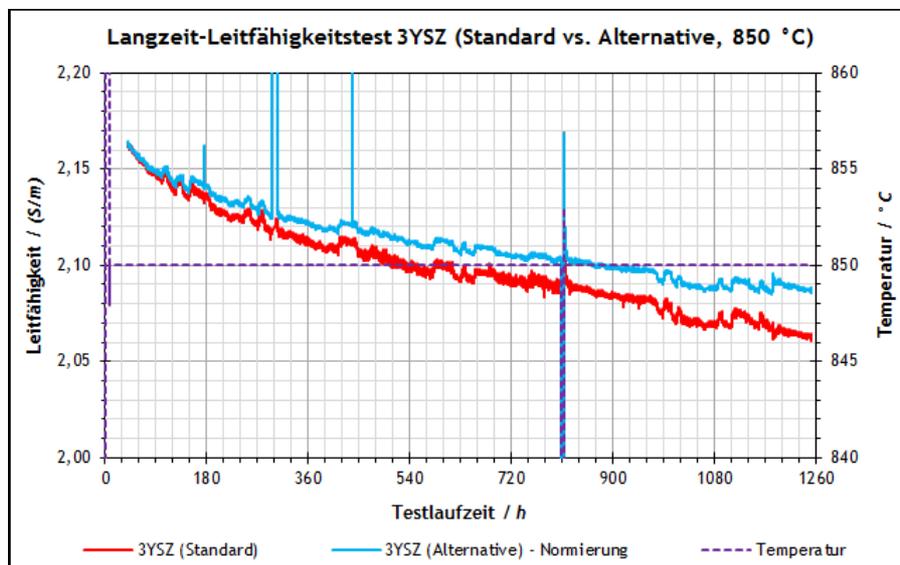
Parallel zu oben genannten Untersuchungen wurden Substrate mit einer leicht verringerten Dicke gefertigt und charakterisiert, da dies eine weitere Möglichkeit zur Absenkung des Elektrolytwiderstandes darstellt. Zu berücksichtigen ist bei einem solchen Ansatz jedoch immer, dass dünnere Substrate den thermomechanischen Spannungen im Stack auch nur einen geringeren Widerstand entgegensetzen können. Es zeigte sich, dass mit einer Absenkung der Elektrolytdicke von 90 µm (derzeitiger Standard) auf 80 µm ein Elektrolytwiderstand im Bereich des bisherigen Standardlieferanten möglich ist. Der Projektpartner sunfire führte daraufhin Versuche zur Integration von Zellen auf Basis dieser dünneren Substrate in den Stack durch.

Zur Erforschung der Ursache der geringeren Ionenleitfähigkeit der Alternativpulver-Substrate im Vergleich zu denen aus Standardpulver fanden XRF- sowie ICP-MS-Untersuchungen zur genauen Elementzusammensetzung an beiden Pulvern statt, wobei die Messungen einerseits einen geringen Aluminiumoxidanteil sowie andererseits einen etwa 0,2 mol-% niedrigeren Yttriumgehalt im Alternativpulver ergaben.

Aluminiumoxid ist zwar förderlich für die Festigkeit von Zirkonoxidkeramiken („alumina toughened zirconia“), kann jedoch auch eine Abnahme der Ionenleitfähigkeit bewirken, wenn es an die Korngrenzen des Zirkonoxids migriert, wo es den Übergang der Sauerstoffionen behindert. Von größerer Bedeutung scheint jedoch der niedrigere Yttriumanteil und somit die geringe Anzahl von Sauerstoffleerstellen im Kristallgitter zu sein.

Zum Vergleich der Leitfähigkeiten des 3YSZ-Standard- sowie des -Alternativpulvers hatten zunächst lediglich Daten aus Kurzzeitmessungen vorgelegen, die über einen Zeitraum von jeweils 2,5 Stunden gewonnen worden waren. Für die Bewertung der Eignung des Alternativpulvers für einen Einsatz als Elektrolyt für Brennstoff- bzw. Elektrolysezellen ist jedoch auch dessen Langzeitverhalten, d.h. insbesondere die Leitfähigkeitsdegradation, von Bedeutung. Hierzu wurde durch einen Auszubildenden aus vorhandenen Komponenten ein neuer Leitfähigkeitsprüfstand aufgebaut, der sich nun für Langzeituntersuchungen einsetzen lässt.

Der damit durchgeführte Test betrachtete die Leitfähigkeitsdegradation von Substraten aus beiden Pulvern, wobei die Messkurven zur besseren Vergleichbarkeit nach einer Laufzeit von 48 Stunden aufeinander abgeglichen wurden:



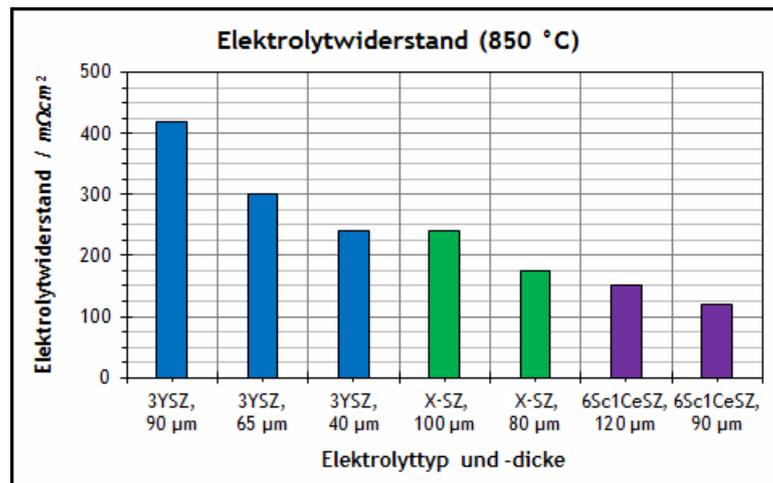
Leitfähigkeitsdegradation von 3YSZ-Substraten über 1.250 Stunden bei 850 °C

Die Sprünge in den Leitfähigkeitsverläufen sind kurzzeitigen Kontaktverlusten der Prüfstreifen zu den Messelektroden geschuldet. Die Daten zeigten, dass Elektrolyte aus dem Alternativpulver einer geringeren Degradation unterworfen sind als die aus dem Standardmaterial (bis 1.250 Stunden Abnahme um etwa 3,5 % bzw. etwa 4,5 %) sowie dass das Degradationsverhalten erwartungsgemäß degressiv ist. Ersteres bedeutete für das Alternativpulver neben dem günstigeren Preis einen weiteren Vorteil.

Der Test wurde nach gut 2.000 Stunden Laufzeit beendet, wobei sich keine wesentlichen Änderungen in den Verläufen mehr ergeben hatten. Zum Ende des Fördervorhabens wurde vereinbart, das 3YSZ-Alternativpulver in den Freigabeprozess für die Serienfertigung der Substrate zu überführen.

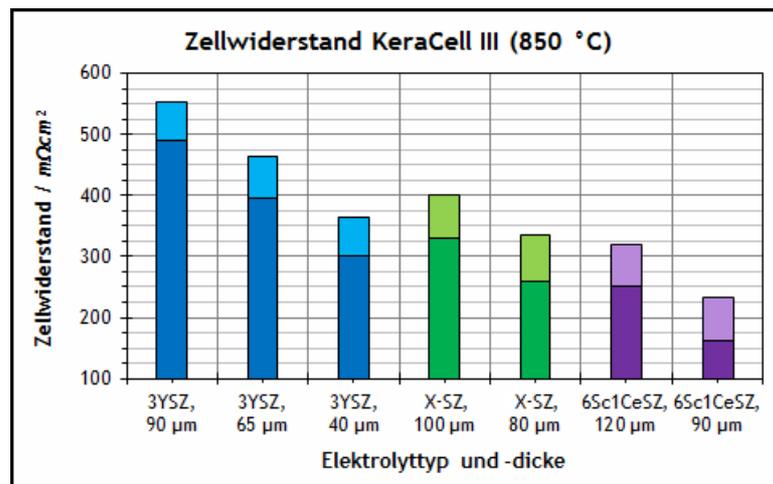
Arbeitspaket 620 – Leistungssteigerung Zelle:

Die bereits erwähnte Absenkung der Elektrolytdicke führt neben einer Kosteneinsparung durch niedrigeren Materialbedarf auch zu einer Steigerung der Zelleistung, da der Elektrolytwiderstand gegenüber der Sauerstoffionenleitung umso geringer ausfällt, je dünner der Elektrolyt ist. Dies ließ sich anhand von Messungen des Widerstandes verschiedener Substrattypen mit unterschiedlicher Dicke zeigen:



Widerstand von Elektrolyten unterschiedlicher Dotierung und Dicke.

Mit einigen der oben genannten Elektrolyttypen wurden Zellen des Typs KeraCell III (d.h. mit LSCF-Sauerstoffelektrode) hergestellt und Einzelzelltests unterzogen. Dabei konnte bestätigt werden, dass sich der Elektrolytwiderstand nahezu identisch als ohmscher Anteil (dunkle Säulen) im Zellwiderstand wieder findet. Der ohmsche Widerstandsanteil der Zellen enthält neben dem Elektrolyten auch Beiträge von Haft- und Sperrschicht, die in Summe zwischen 60 und 100 $m\Omega cm^2$ liegen. Das Diagramm zeigt darüber hinaus die übrigen Widerstandsanteile der Zellen, die sich aus Anode, Kathode und Diffusionsbarrieren ergeben (helle Säulen):



Widerstandsanteile von Zellen mit unterschiedlichen Elektrolyttypen.

Anschließend fanden beim Projektpartner sunfire Tests dieser Zellen im Stack statt. Nach Optimierung der Zellintegration in den Stack können durch Einsatz dünnerer und somit leistungsfähigerer Zellen einerseits die Stackleistung gesteigert oder andererseits die Anzahl an Zellen, die zur Erreichung der bisherigen Stackleistung erforderlich sind, gesenkt werden. Beide Wege führen zu einer Verringerung des Quotienten $\text{€} / \text{kW}$.

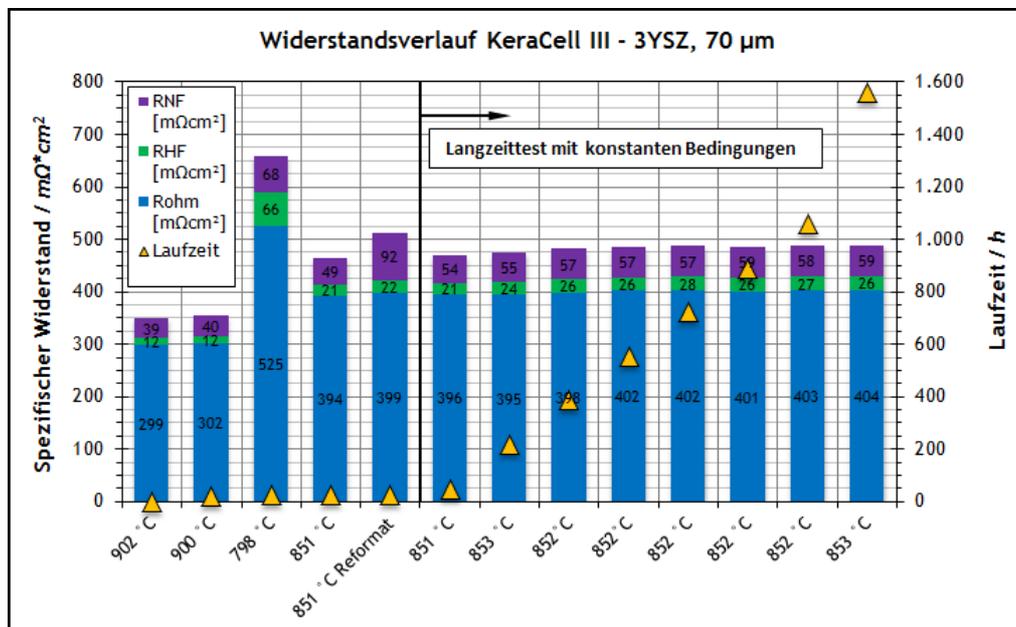
Auf Zellebene sind grundsätzlich Verbesserungen des Elektrolyten einerseits und der Elektroden andererseits möglich. Eine Senkung der Elektrolytdicke erlaubt zwar geringere Zellwiderstände, führt allerdings auch zu niedrigeren Festigkeiten (siehe Arbeitspaket 610). Das derzeit als Standard eingesetzte 3YSZ hat sich in der Vergangenheit aufgrund seiner hohen mechanischen Stabilität, seiner geringen Degradation sowie seines günstigen Preises bewährt. Nachteilig ist die geringe spezifische Leitfähigkeit, die hohe Zellwiderstände verursacht.

In Anbetracht der großen Vorteile ist es daher besonders für dieses Material wichtig, den Nachteil der niedrigen Leitfähigkeit zumindest teilweise auszugleichen. Es war bereits gezeigt worden, dass sehr dünne Elektrolyte handhabbar sind (insbesondere während der Substratherstellung und beim Siebdruck der Elektroden) und sich die theoretisch erwarteten niedrigeren Zellwiderstände auf dem Zelmessplatz bestätigen lassen.

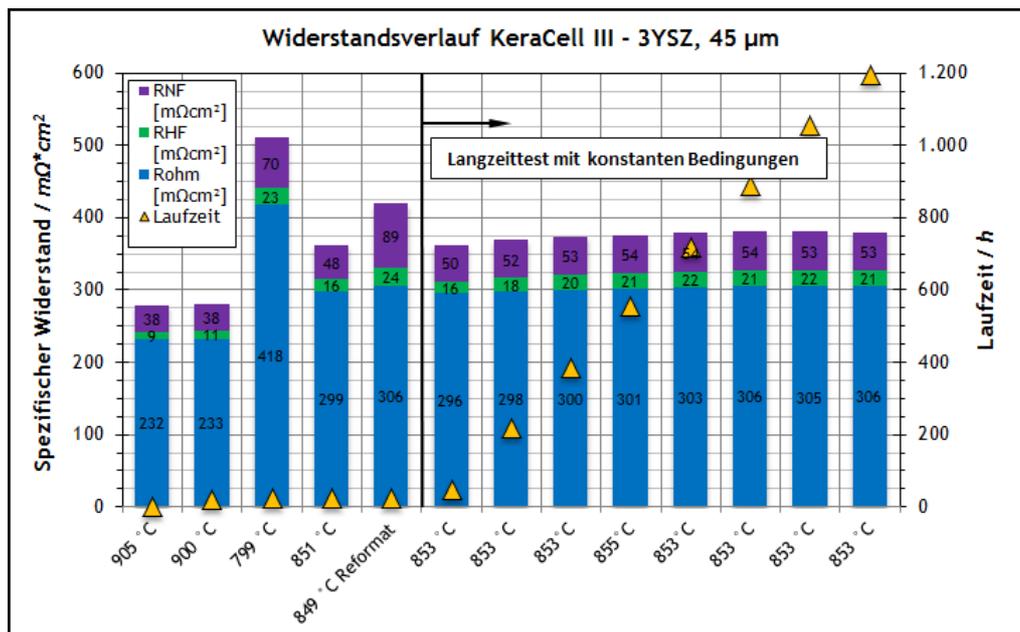
Weitere Versuche sollten zeigen, ob Zellen mit solchen Elektrolyten auch eine ausreichende Langzeitstabilität aufweisen. Bislang üblich sind 3YSZ-Elektrolytsubstrate mit ca. 90 µm Dicke. Untersucht wurden nun Zellen mit 70 µm und 45 µm dünnen Substraten sowie den KeraCell III-Elektroden (LSCF als Sauerstoffelektrode). Die Langzeittests fanden bei 850 °C, Luftspülung auf Kathodenseite (0,8 L/min), H₂:H₂O = 1:1 auf Anodenseite (0,8 L/min) und einer Betriebsspannung von 700 mV im Langzeittest bzw. einer Strombelastung von 0,3 A/cm² während der Impedanzmessungen statt. Zu Versuchsbeginn wurden weitere Temperaturen und eine andere Gaszusammensetzung auf Anodenseite getestet.

Typische Widerstände von Zellen des Typs KeraCell III mit 90 µm dicken 3YSZ-Elektrolyten liegen bei 560 mΩ*cm². Durch die Verwendung von 3YSZ mit 70 µm wurde der Zellwiderstand auf 464 mΩ*cm² abgesenkt, bei Verwendung von 3YSZ mit 45 µm auf 363 mΩ*cm². Dies entspricht ungefähr den auf der spezifischen Leitfähigkeit des 3YSZ basierenden Erwartungswerten.

In beiden Langzeittests war eine sehr geringe Erhöhung der Zellwiderstände bis zu einer Laufzeit von ca. 800 h zu beobachten. Im weiteren Verlauf lagen Änderungen der Zelleistungen unterhalb der Nachweisgrenze. Der absolute Widerstandsanstieg während der Langzeittests war bei beiden Elektrolytdicken gleich. Daraus lässt sich schließen, dass es keine signifikante Degradation des 3YSZ gibt (andernfalls müsste der Absolutwert der Degradation von der Elektrolytdicke abhängen):



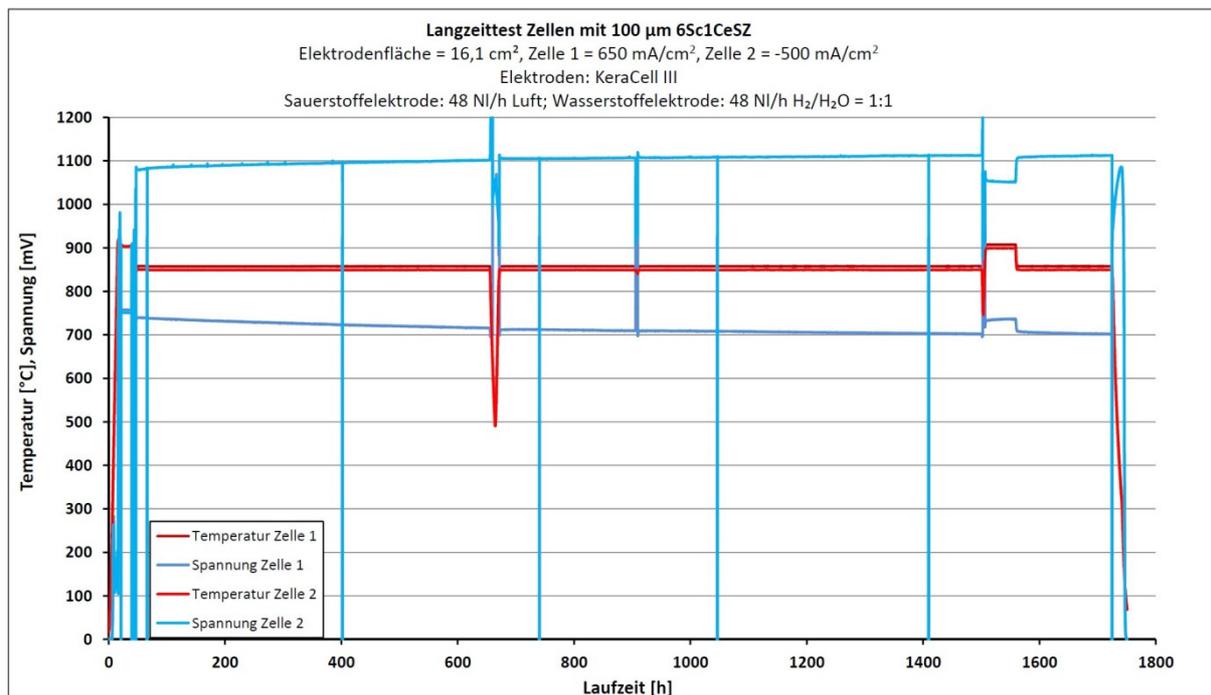
Spezifische Zellwiderstände bei Versuchsbeginn (unterschiedliche Bedingungen) und im Langzeittest (konstante Bedingungen) für Zellen des Typs KeraCell III mit 70 µm-3YSZ.



Spezifische Zellwiderstände bei Versuchsbeginn (unterschiedliche Bedingungen) und im Langzeittest (konstante Bedingungen) für Zellen des Typs KeraCell III mit 45 µm-3YSZ.

Die in den Diagrammen gezeigten Ergebnisse aus den Impedanz-Fits sind aufgeteilt in ohmsche Widerstände (sehr hoher Frequenzbereich) sowie in bei hohen und bei niedrigeren Frequenzen auftretende Widerstandsanteile. Aufgrund einer starken Überlappung der Anode und Kathode in den jeweiligen Frequenzbereichen wurden deren Polarisationswiderstände nicht separiert.

6Sc1CeSZ (Dotierung mit 6 mol-% Scandiumoxid und 1 mol-% Ceroxid) ist ein vergleichsweise teures, jedoch auch sehr leistungsfähiges Elektrolytmaterial. Während 3YSZ bei einer Temperatur von 850 °C eine Sauerstoffionenleitfähigkeit von etwa 2,1 S/m aufweist, beträgt diese bei 6Sc1CeSZ ca. 7,8 S/m. Neben dem hohen Preis, der durch den Scandiumanteil verursacht wird, ist eine starke Abnahme der ionischen Leitfähigkeit mit steigender Betriebsdauer ein weiterer Nachteil des Materials. Beide Nachteile können durch eine Verringerung der Elektrolytdicke deutlich gemindert werden: Einerseits sind der Materialeinsatz (und damit die Materialkosten) direkt proportional zur Elektrolytdicke, und andererseits fällt die absolute Degradation der Ionenleitfähigkeit bei einer niedrigeren Dicke geringer aus. Zum Nachweis der Herstellbarkeit und der Langzeitstabilität dünnerer 6Sc1CeSZ-Elektrolyte wurden Zellen mit 100 µm dünnem 6Sc1CeSZ gefertigt (Standarddicke 120 µm) und anschließend einem Langzeittest unterzogen. Dabei lief eine Zelle im Brennstoffzellen- und eine weitere im Elektrolysemodus:



Versuchsverlauf der Langzeittests von KeraCell III auf 6Sc1CeSZ-Elektrolyten (Dicke 100 µm)

Beide Zellen zeigten eine etwas bessere Leistung als Zellen mit 6Sc1CeSZ der Standarddicke und keine Auffälligkeiten während des Langzeittests über ca. 1.700 h. Die als Brennstoffzelle betriebene Zelle 1 konnte während der gesamten Testdauer mit 650 mA/cm² bei einer Minimalspannung von 700 mV betrieben werden, während bei Zellen mit dickerem Elektrolyten die Stromdichte während des Tests hätte verringert werden müssen (entsprechend einer geringeren Zelleistung).

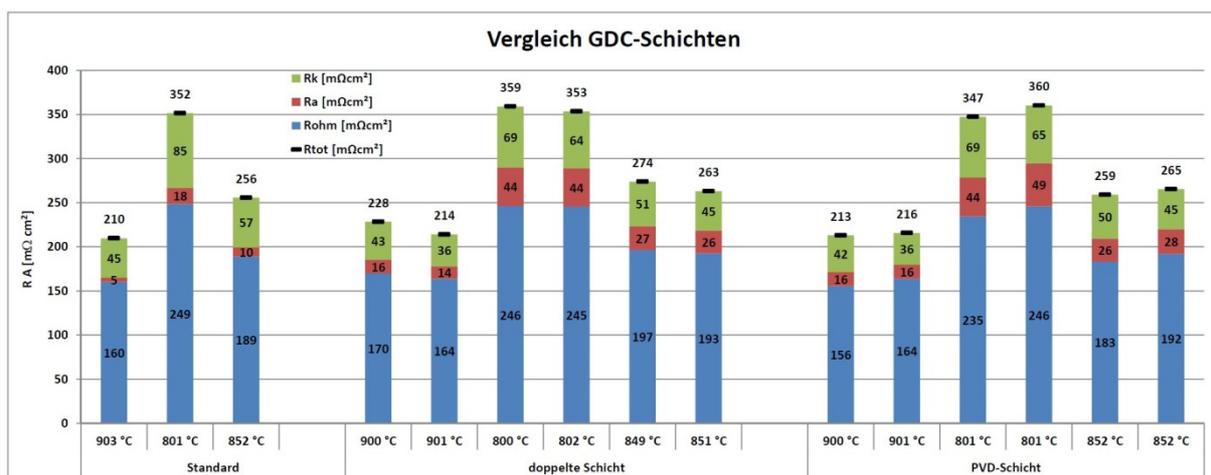
Substrate aus 6Sc1CeSZ weisen gegenüber 3YSZ eine niedrigere Biegefestigkeit auf, sodass es nicht sinnvoll erschien, 6Sc1CeSZ-Elektrolyte mit einer Dicke von 45 µm analog zum 3YSZ zu fertigen, sondern sich stattdessen auf eine Dicke von 60 µm zu konzentrieren. Es war vermutet worden, dass auch damit noch eine Senkung des Elektrolytwiderstandes um etwa 80 % gegenüber dem 90 µm dicken 3YSZ-Standard möglich sein sollte. Dies konnte anschließend gezeigt werden: Während der Widerstand von 3YSZ-Elektrolyten (90 µm) bei 850 °C ca. 420 mΩ*cm² beträgt, liegt er bei 60 µm dünnen 6Sc1CeSZ-Elektrolyten bei lediglich etwa 70 mΩ*cm².

Daneben wurden Versuchszellen mit einer Sperrschicht aus Ceroxid eines alternativen und preisgünstigeren Herstellers gefertigt und in Einzelzelltests auf ihre Leistungsfähigkeit hin untersucht. Als Sauerstoffelektrode wurde hierbei LSCF eingesetzt. Es zeigte sich, dass das Alternativpulver für den Einsatz in der Sperrschicht geeignet ist. Ein anschließend durchgeführter Langzeittest solcher Zellen über knapp 2.000 h lieferte keine erhöhte Leistungsdegradation, sodass das Alternativpulver für den Einsatz zur Zellfertigung freigegeben wurde.

Zwischen LSCF-Elektroden und Zirkonoxid-basierten Elektrolyten bildet sich durch unerwünschte Reaktionen an der Grenzfläche eine elektrisch isolierende und damit leistungsmindernde Schicht. Zur Vermeidung dieser Wechselwirkung wird zwischen Elektrode und Elektrolyt eine Diffusionssperrschicht eingefügt, die üblicherweise aus GDC besteht. Stand der Technik ist eine Aufbringung dieser GDC-Schicht mittels Siebdruck und eine anschließende Sinterung. Auf diese Weise hergestellte GDC-Schichten bleiben jedoch porös, weshalb Einbußen in der Diffusionssperrwirkung sowie der Leitfähigkeit vermutet werden. Gleichzeitig ist die Sperrschicht auch umso hinderlicher für den Ionentransport, je dicker sie ist.

Ein weiteres Ziel, das sich nicht erst während des Vorhabens aus Arbeitspaket 410 ergeben hatte, war daher die Fertigung und Charakterisierung von Zellen, bei denen die Sperrschicht mittels PVD-Verfahrens auf den Elektrolyt aufgebracht wurde. Dieses Verfahren bot augenscheinlich zwei Vorteile: Einerseits sollten sich so dichtere Schichten als beim konventionellen Siebdruck- und Sinterprozess erzeugen lassen, wodurch eine Diffusion des u.a. für die Elektrolytdegradation verantwortlichen Cobalt von der LSCF-Elektrode in den Grenzbereich von Sperrschicht und Elektrolyt erschwert würde. Andererseits könnten wesentlich dünnere Sperrschichten realisiert werden, was wiederum den Widerstand dieser Schicht gegenüber der Sauerstoffionenleitung reduziert.

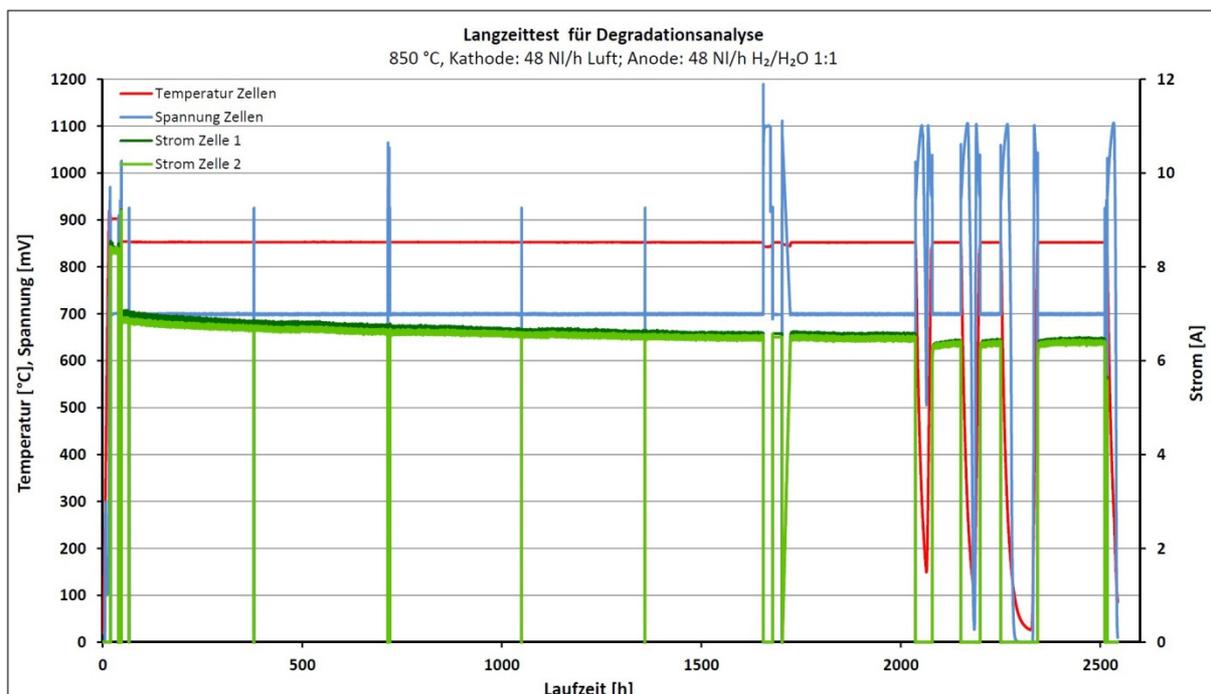
Um die Einflüsse der Diffusionssperrschicht besser zu verstehen, wurden zwei Versuche durchgeführt und die Ergebnisse mit Standardzellen verglichen: Zum einen wurde die GDC-Schicht mittels Siebdruck doppelt und damit deutlich dicker als üblich gedruckt; zum anderen wurde das GDC mittels PVD-Verfahren aufgebracht und damit sehr dünne und dichte GDC-Schichten realisiert:



Über Impedanzmessungen ermittelte flächenspezifische Zellwiderstände unterschiedlicher GDC-Schichten – aufgeteilt in R_{ohm} (hochfrequenter Anteil), R_a und R_k (mittlere bzw. niedrige Frequenzen)

Bei den gezeigten Widerstandsdaten ist zu beachten, dass die Elektrolytdicke der Zellen mit doppelter Siebdruckschicht etwas niedriger war als in den anderen Versuchen (Unterschied ca. 18 μm), wodurch sich der Zellwiderstand um $11 \text{ m}\Omega \cdot \text{cm}^2$ verringerte (Elektrolytmaterial 10Sc1CeSZ). Wird dies beim Vergleich beachtet, zeigen die Zellen mit doppelter Siebdruckschicht einen um etwa $20 \text{ m}\Omega \cdot \text{cm}^2$ erhöhten Widerstand gegenüber den Standardzellen bei einer Betriebstemperatur von $850 \text{ }^\circ\text{C}$. Der Widerstand der Zellen mit PVD-Sperrschicht fiel entgegen der Erwartung nicht geringer aus als der der Standardzelle.

Während des Berichtszeitraums war festgestellt worden, dass bei Einsatz von Zellen mit den leistungsfähigen LSCF-Elektroden im Stackbetrieb regelmäßig starke Degradationen auftreten. Aufgrund der großen Anzahl an äußeren Einflüssen auf die Zellen in der Stackumgebung ist eine Ursachenanalyse für dieses Phänomen schwierig. Im Zellomessplatz dagegen herrschen recht ideale Bedingungen vor, sodass hier das Verhalten der reinen Zelle untersucht werden kann. Insbesondere fällt dabei das thermomechanische Zusammenspiel von Zelle und Interkonnektor weg, da die Zellen sehr gleichmäßig über leicht angedrückte feine Metallnetze kontaktiert werden. Daher wurde im Zellomessplatz ein Langzeittest solcher Zellen mit anschließenden Thermozyklen durchgeführt, wobei keine Auffälligkeiten zu beobachten waren:



Langzeittest von Standardzellen zum Vergleich mit Stackdaten

Es lag eine degressive Degradation der Zellen während des gleichmäßigen Dauerbetriebs vor. Der erste Thermozyklus führte zu einem leichten Leistungsabfall, jedoch blieb die Zelleistung im Folgenden trotz weiterer Thermozyklen nahezu konstant.

Zellen mit LSCF anstelle von LSM als Sauerstoffelektrodenmaterial sind einerseits für einen Betrieb im Elektrolysemodus geeignet und zeigen andererseits zu Beginn der Lebensdauer eine deutlich bessere Leistung. Als Nachteil des LSCF war bereits festgestellt worden, dass nach längerer Betriebsdauer (mehrere tausend Stunden) allerdings eine stärkere Degradation auftritt. Post-Mortem-Analysen ergaben, dass diese offenbar durch eine schleichende Delamination der Elektrode verursacht wird – insbesondere zwischen Sperrschicht und LSCF. Als Auslöser der Delamination wurden deren unterschiedliche thermische Ausdehnungskoeffizienten vermutet.

Aus der Literatur ist bekannt, dass eine Beimischung von GDC zum LSCF den Ausdehnungskoeffizient des LSCF etwas verringert und damit denen der darunter liegenden Schichten angleicht. Darüber hinaus und unabhängig von der Degradationsproblematik sollte die Beimischung aufgrund der Versinterung identischer Materialien in den Schichten eine bessere Haftung der LSCF-Elektrode an der GDC-Sperrschicht bewirken. Erste Tests mit symmetrischen LSCF-Zellen ergaben, dass eine geringe GDC-Beimischung die Leistung der Zelle nicht negativ beeinflusst. Die Auswirkungen auf die Langzeitstabilität bzw. -degradation konnten während des Vorhabens nicht mehr untersucht werden, sollen jedoch nach Projektabschluss im Detail betrachtet werden.

Arbeitspaket 630 – Kostensenkung Fertigung:

Kosteneinsparungen in der Fertigung lassen sich insbesondere durch Optimierung zeit- und energieaufwendiger Prozesse erreichen. Ein Hauptaspekt war daher die Sinterung der Zirkonoxidsubstrate. Durch Erhöhung der Ofenbesatzdichte können einerseits die Energiekosten pro Substrat gesenkt werden, andererseits kann die mit vorhandenen Anlagen maximal herstellbare Stückzahl deutlich gesteigert werden. Zu diesem Zweck fanden erfolgreiche Versuche zu einer Mehrlagensinterung von Grünfolien statt, die anschließend zu einer Freigabe des Verfahrens für die Serienfertigung führten.

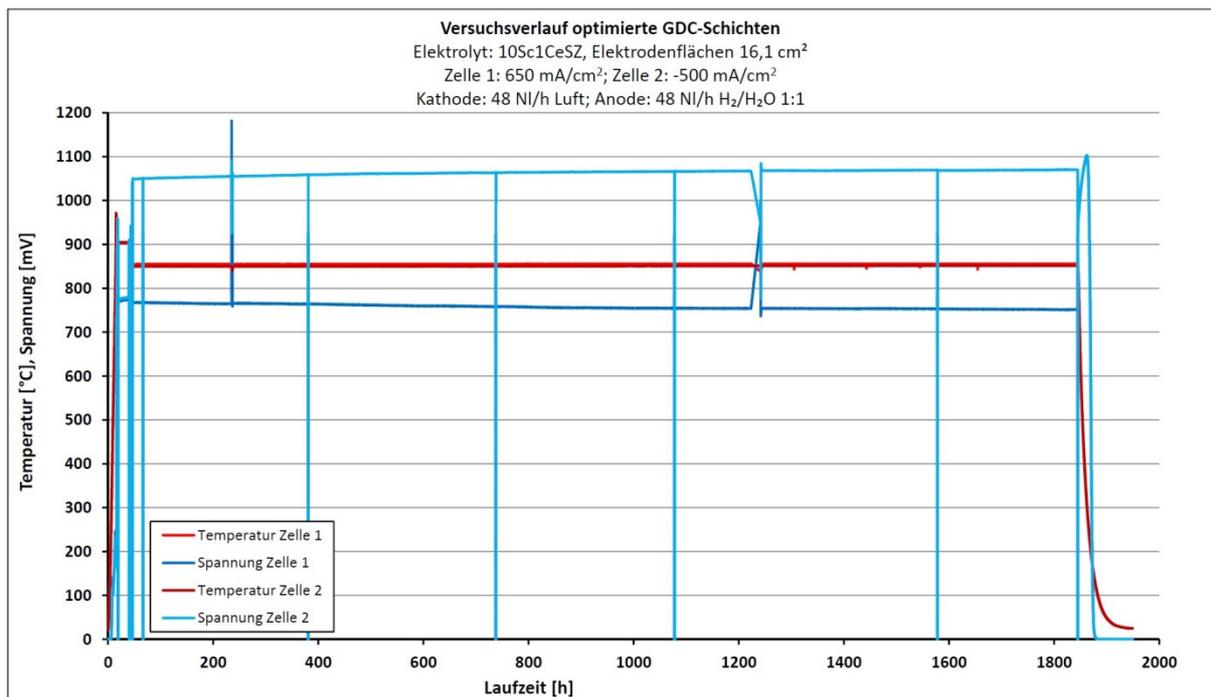
Einen weiteren Ansatzpunkt bot die Sinterung von Substraten bereits auf diejenigen Abmessungen, die die Zellen im Stack besitzen sollen. Bislang werden Substrate mit einer etwas größeren Geometrie gesintert und anschließend mittels eines Lasers auf das Endmaß geschnitten, um Randfehler entfernen zu können. Eine Sinterung auf das Endmaß setzt daher auch voraus, dass die Anzahl an Randfehlern, die während der Sinterung entstehen, gesenkt wird. Im Rahmen von Versuchen zur Vereinzelung der Grünfolien kamen unterschiedliche Methoden zum Einsatz:

- Schlagmesser,
- Stanzen mittels eines Bandstahlwerkzeuges,
- Stanzen mittels eines gefrästen Werkzeuges,
- Laserzuschnitt.

Die eingesetzten Stanzwerkzeuge führten nach kurzer Zeit zu fransigen Folienkanten, wodurch sich der Ausschuss der gesinterten Substrate aufgrund von Einrissen an deren Kanten erhöhte. Der Laserzuschnitt bietet den Vorteil, dass dieser Prozess relativ schnell abläuft. Allerdings lagert sich verdampftes Material im Bereich der Schnittlinie auf der Grünfolie ab, was die Rauigkeit dort erhöht. Während der Sinterung haften diese Stellen an den Brennhilfsmitteln an und resultieren vermehrt in Substratbrüchen, sobald das Material zu schwinden beginnt. Nachteil des Schlagmessers ist, dass sich damit lediglich vollständig rechteckige Substrate fertigen lassen.

Ein weiteres Thema war die Fortführung der Entwicklung einer elektrolysefähigen Zelle, deren beide Elektroden co-gesintert werden können. Die geringe Sinteraktivität der GDC-Schichten (sowohl Haftschiicht der Anode als auch Diffusionssperrschicht der Kathode bei LSCF-Elektroden) führt dazu, dass diese bei vergleichsweise hohen Temperaturen gesintert werden müssen. Solch hohe Sintertemperaturen sind jedoch der Leistungsfähigkeit der übrigen Schichten (NiO-Brenngas- und LSCF-Sauerstoffelektrode) bei einer gemeinsamen Sinterung abträglich.

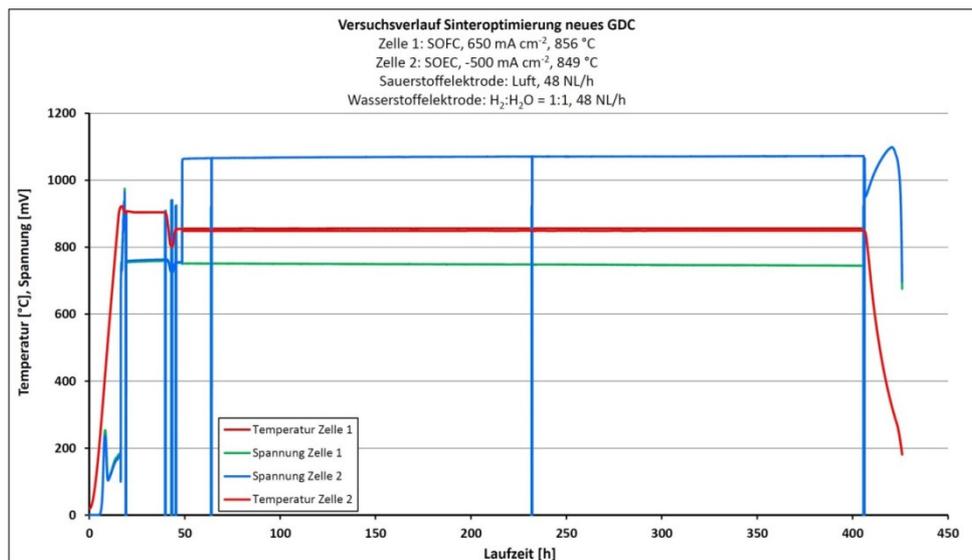
Als Maßnahme wurde daher untersucht, die Sinteraktivität des GDC mit Hilfe eines Sinterhilfsmittels zu erhöhen. Auf diese Weise sollten die GDC-Schichten bei schonenderen Sinterbedingungen dichter und damit besser leitfähig gemacht werden. In Vorversuchen war bereits GDC-Pulver mit unterschiedlichen Anteilen der Sinterhilfe versehen und jeweils dessen Sinterschwindung in Abhängigkeit von der Sintertemperatur bestimmt worden. Für anschließend durchgeführte Zelltests kamen ein optimiertes Verhältnis von GDC zu Sinterhilfsmittel sowie eine optimierte Sintertemperatur zum Einsatz:



*Versuchsverlauf von Zellen mit optimierten GDC-Schichten
(Zelle 1 lief im Brennstoffzellenmodus, Zelle 2 im Elektrolysemodus)*

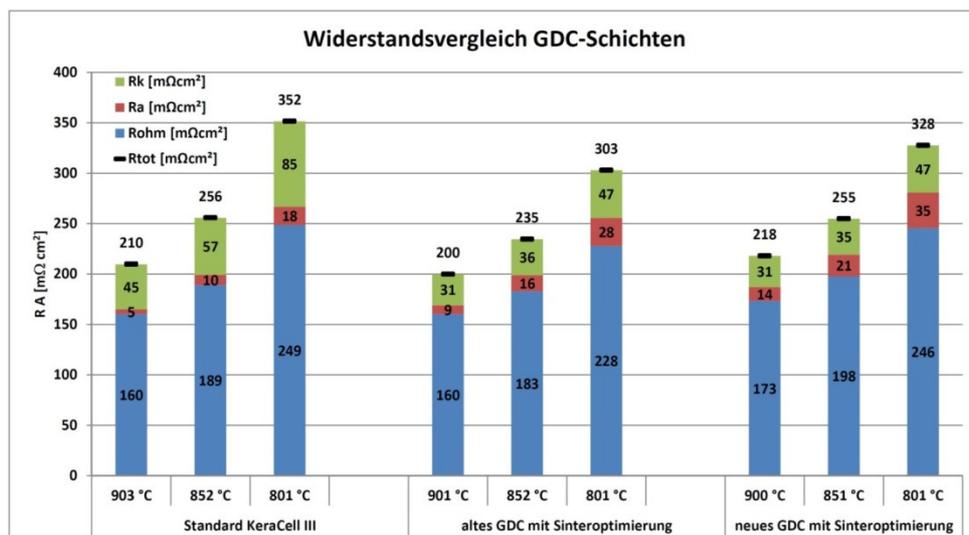
Aus dem Verlauf des Langzeittests ist ersichtlich, dass beide Zellen zu Versuchsbeginn wie üblich eine erhöhte Degradation zeigten, die im weiteren Versuchsverlauf abnahm. Sowohl die Zellwiderstände bei Versuchsbeginn (bis ca. 500 h) als auch die Degradation im nachfolgenden Zeitraum waren etwas geringer als bei der LSCF-Standardzelle. Diese Untersuchungen waren noch mit einem „alten“ GDC-Pulver durchgeführt worden, das während des Projekts durch ein preisgünstigeres Pulver ersetzt wurde (siehe Arbeitspaket 620). Für nicht-optimierte GDC-Schichten war letzteres bereits zuvor freigegeben worden.

Optimierungsversuche mit Sinterhilfsmitteln wurden anschließend auch mit dem Alternativpulver vorgenommen. Sie lieferten zunächst allerdings keine deutliche Verbesserung – Leistung und Degradationsverhalten entsprachen den Standardzellen. Aus diesem Grund wurde ein begonnener Langzeittest nach ca. 400 h Laufzeit beendet:



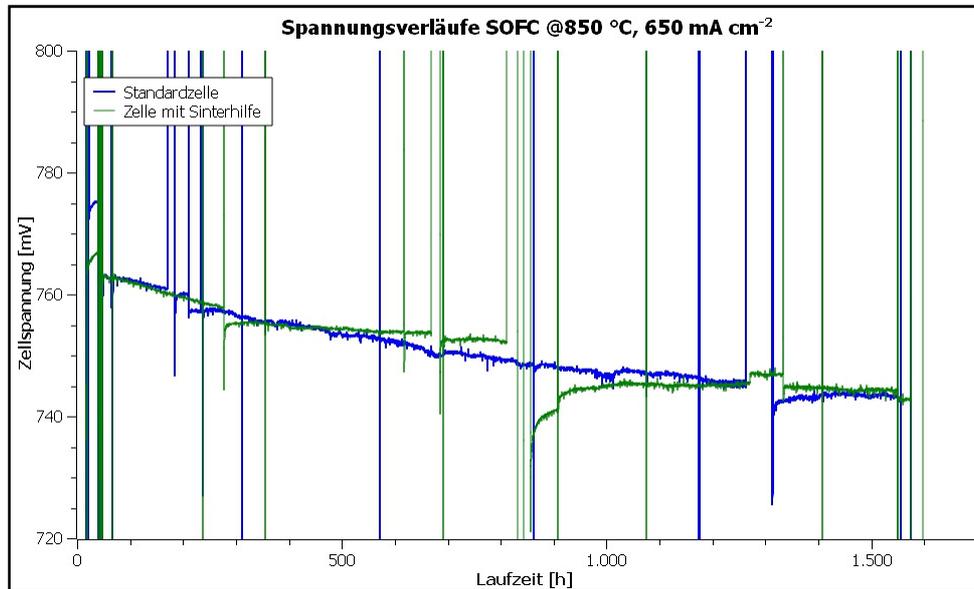
Versuchsverlauf der optimierten Zellen – beide Zellen wurden als Brennstoffzelle gestartet und Zelle 2 nach ca. 50 h Laufzeit auf Elektrolysebetrieb umgeschaltet

Eine Bestimmung der Zellwiderstände bei unterschiedlichen Betriebstemperaturen ergab, dass die GDC-Optimierung vor allem bei niedrigeren Temperaturen von Vorteil ist. Grundsätzlich war dies bei beiden GDC-Pulvern der Fall, beim neuen Pulver jedoch erst bei 800 °C, während bei 850 °C noch keine signifikanten Unterschiede zur Standardzelle vorlagen:

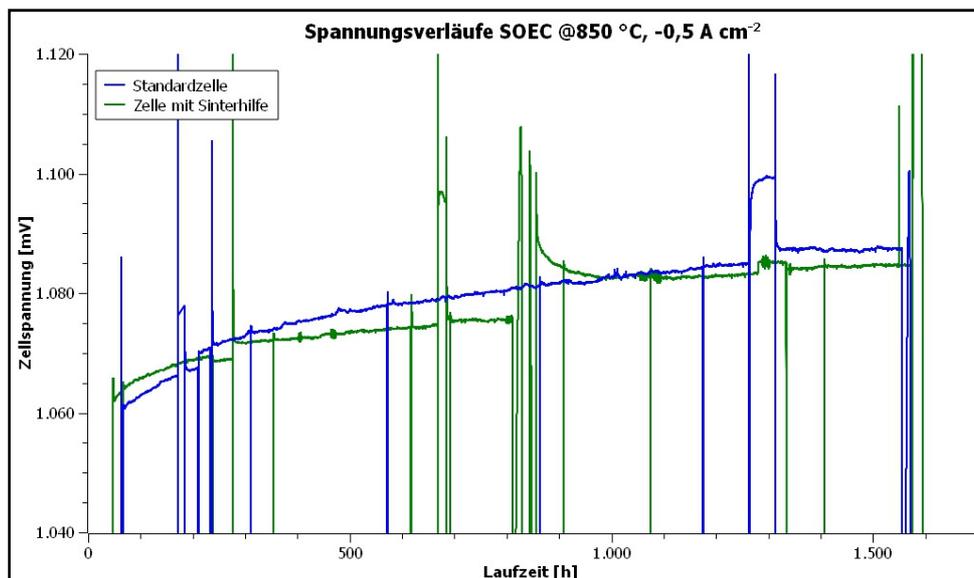


Mittels Impedanzspektroskopie ermittelte Zellwiderstände bei unterschiedlichen Temperaturen für die Standard-LSCF-Zelle sowie für Zellen mit GDC-Optimierung

Durch zusätzliche Anpassungen bei der Sinterhilfe konnte in der Folge eine Verbesserung erzielt werden. So zeigten entsprechende Versuchszellen eine geringere Degradation als Standardzellen sowohl im Brennstoffzellen- als auch im Elektrolysebetrieb:



Versuchsverläufe von Zellen mit und ohne Sinterhilfe in den GDC-Schichten im Brennstoffzellenbetrieb (16 cm² Elektrodenfläche, 48 NL/h Luft auf Sauerstoffseite, 48 NL/h H₂:H₂O = 1:1 auf Brenngasseite)

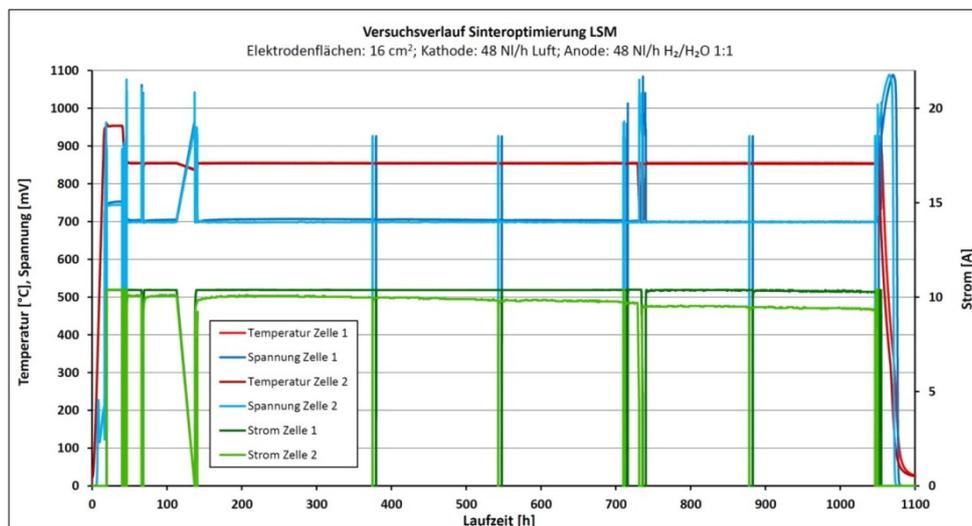


Versuchsverläufe von Zellen mit und ohne Sinterhilfe in den GDC-Schichten im Elektrolysebetrieb (16 cm² Elektrodenfläche, 48 NL/h Luft auf Sauerstoffseite, 48 NL/h H₂:H₂O = 1:1 auf Brenngasseite)

Stärkere Sprünge in den Spannungsverläufen wurden von Testunterbrechungen verursacht. Insbesondere während der ersten 800 h Laufzeit ist im gleichmäßigen Betrieb eine stärkere Degradation der Standardzellen zu erkennen. Im späteren Verlauf gleichen sich die Degradationsraten an.

Die Ergebnisse entsprachen nicht der zuvor gemessenen Leistung mit altem GDC-Pulver. Es ist jedoch noch nicht eindeutig geklärt, ob die Ergebnisse von weiteren Effekten beeinflusst sind: So war die Querleitfähigkeit der LSCF-Elektroden im gezeigten Versuch deutlich erhöht im Vergleich zum älteren Test mit den Standardzellen. Weitere Vergleichstests nach Projektabschluss müssen zeigen, ob die Verbesserung der GDC-Schichten evtl. doch schon erfolgreich war und inwieweit die Querleitfähigkeit der LSCF-Elektrode die Leistung der Zellen beeinflusst.

Auch zur Herstellung von Zellen mit LSM-Kathode werden bei Kerafol derzeit zwei Sinterschritte benötigt. Dabei wird die Anode bei einer höheren Temperatur gesintert als die Kathode. Werden beide Elektroden gemeinsam bei der Anodentemperatur gesintert, verliert die Kathode erheblich an Leistung. In mehreren Versuchen wurde ermittelt, wie weit sich die Sintertemperatur für ein Co-Firing absenken lässt (ausgehend von der Anodentemperatur). Als limitierender Faktor stellte sich dabei die Querleitfähigkeit bzw. der Bahnwiderstand der Anode heraus, die sich bei einer zu niedrigen Sinter-temperatur stark verringern (aufgrund einer schlechten Versinterung der Nickeloxid-Partikel):



Im Versuchsverlauf zeigten die getesteten Zellen eine unterschiedliche Leistung und Degradation – beides ist auf unterschiedliche Querleitfähigkeiten zurückzuführen

Ein Indiz hierfür ist die unterschiedliche Leistung der Zellen 1 und 2, wobei Zelle 2 bei einer niedrigeren Temperatur gesintert wurde als Zelle 1. Der nach Versuchsende bestimmte Bahnwiderstand von Zelle 2 fiel deutlich höher aus als der von Zelle 1. Auch wenn beide Zellen im Zellmessplatz aufgrund der sehr feinen Kontaktierung noch eine gute Leistung zeigten, wären sie für Stacks mit gröberer Kontaktierung ungeeignet.

4 F&E-Fortschritt und Ergebnisverwertung

Die Antragsfassung behielt seitens Kerafol während des gesamten Vorhabens Gültigkeit. Änderungen an der Zielsetzung waren daher nicht notwendig geworden. Von dritter Seite ergaben sich während des Projekts keine neuen F&E-Ergebnisse von Relevanz für das Vorhaben als zum Zeitpunkt der Antragstellung vorgelegen hatten. Der Verlauf des Vorhabens entsprach ebenfalls der Planung, jedoch wurden aus dem Projekt heraus neu gewonnene Erkenntnisse (insbesondere betreffend das Arbeitsfeld 600) in die Arbeiten integriert.

Da ein Großteil der erzielten Ergebnisse unmittelbar mit der bei Kerafol und sunfire eingesetzten Technologie verknüpft ist (spezifische Materialien, Elektrolyt- und Zellgeometrie, Stackdesign), sind jene insbesondere für die Fortführung und Weiterentwicklung der Kooperation dieser beiden Unternehmen von Bedeutung. Gleichzeitig stellt diese Zusammenarbeit, die bereits 2012 begann, inzwischen eine der wesentlichen Säulen der SOC-Technologie in Deutschland dar: Andere Marktteilnehmer, die das Thema zwischenzeitlich aufgegriffen hatten, schieden wieder gänzlich aus (z.B. Vaillant oder die Firma Plansee) oder wandten sich alternativen Ansätzen zu (wie etwa ElringKlinger der PEMFC).

Das Fördervorhaben führte zu einer Senkung allein der Elektrolytkosten um mehr als 25 %. Die seitens des Projektpartners sunfire bei der Stackfertigung erzielten Kosteneinsparungen erhöhen die Konkurrenzfähigkeit der SOC ebenfalls deutlich – einerseits im Vergleich zu alternativen Technologien, andererseits aber auch vor allem gegenüber asiatischen Unternehmen, die im Bereich SOC aktiv sind und bislang einen Entwicklungsvorsprung besaßen. Insofern trug die Förderung wesentlich dazu bei, den Großteil des Wertschöpfungsprozesses einer der möglichen Schlüsseltechnologien der Energiewende in Deutschland zu erhalten.

Im Rahmen des Fördervorhabens „KOSOS“, in dem die Zusammenarbeit von Kerafol und sunfire gemeinsam mit Partnern aus der Forschung (Universität Bayreuth, DLR, KIT) fortgesetzt wird, sollen die Erkenntnisse aus FOSUS vertieft und die Markttauglichkeit der SOC weiter gesteigert werden.

5 Veröffentlichungen

Im Rahmen des European SOFC & SOE Forum in Luzern/Schweiz im Juli 2018 wurden durch den Projektpartner sunfire u.a. Ergebnisse aus dem Fördervorhaben präsentiert. Darüber hinaus wurde dieser Schlussbericht so gefasst, dass er bis auf wenige Ausnahmen alle wesentlichen Arbeiten und Erkenntnisse des Vorhabens enthält und damit der Öffentlichkeit zugänglich macht.