

# Schlussbericht

zu dem IGF-Vorhaben

## **Entwicklung und Charakterisierung eines SOFC-Stacks mit elektrisch parallel verschalteten Einzelzellen** **– ELPASO –**



der Forschungsstellen

(1) CUTEC Institut GmbH, (2) TU Clausthal, Institut für Metallurgie,  
(3) TU Clausthal, Institut für Schweißtechnik und Trennende Fertigungsverfahren

Das IGF-Vorhaben 17598 N der Forschungsvereinigung DECHEMA Gesellschaft für Chemische Technik und Biotechnologie e.V. wurde über die



im Rahmen des Programms zur Förderung der Industriellen Gemeinschaftsforschung (IGF) vom

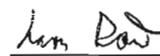


Bundesministerium  
für Wirtschaft  
und Energie

aufgrund eines Beschlusses des Deutschen Bundestages gefördert.

Clausthal-Zellerfeld, 31.05.2015  
Ort, Datum

  
Dr.-Ing. A. Lindermeir, Projektleiter FSt. 1: CUTEC Institut GmbH

  
Dr. rer. nat. L. Dörner, Projektleiter FSt. 2: TU Clausthal, Institut für Metallurgie

  
Dr.-Ing. J. Hamje, Projektleiter FSt. 3: TU Clausthal, Institut für Schweißtechnik  
und Trennende Fertigungsverfahren

## Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>ZUSAMMENFASSUNG DER FORSCHUNGSERGEBNISSE .....</b>	<b>4</b>
<b>2</b>	<b>GEGENÜBERSTELLUNG DER ERZIELTEN UND DER ANGESTREBTEN ERGEBNISSE .....</b>	<b>5</b>
<b>3</b>	<b>AUSFÜHRLICHE DARSTELLUNG DER ERZIELTEN ERGEBNISSE .....</b>	<b>7</b>
<b>3.1</b>	<b>ARBEITSPAKET 1: ENTWICKLUNG UND UMSETZUNG DES PARALLELEN ZELLKONZEPTE</b> .....	<b>7</b>
	• ZELL-AUSWAHL UND CHARAKTERISIERUNG .....	7
	• AUFBAU UND KONSTRUKTION .....	8
	• GASVERTEILUNG UND FLOW-FIELD DESIGN .....	14
	• BERECHNUNGEN ZUR KONTAKTIERUNG .....	17
	• FERTIGUNG INTERKONNEKTOREN .....	19
	• LÖTVERBINDUNG .....	24
	• FÜGEN DER METALLISCHEN DOPPELZELLE .....	34
	• LASERSTRAHLSCHWEIßEN .....	35
<b>3.2</b>	<b>ARBEITSPAKET 2: EXPERIMENTELLE UNTERSUCHUNG DER DOPPELZELLEN-EINHEITEN</b> .....	<b>38</b>
	• VERSUCHSAUFBAU UND CHARAKTERISIERUNG DER KERAMISCHEN DOPPELZELLE .....	38
	• LANGZEITMESSUNG DER DOPPELZELLE .....	55
	• POST-MORTEM-ANALYSE DER KERAMISCHEN DOPPELZELLE .....	59
	• ARBEITEN ZUM METALLISCHER AUFBAU .....	59
	• FAZIT .....	61
<b>3.3</b>	<b>ARBEITSPAKET 3: AUFBAU UND CHARAKTERISIERUNG DES HYBRID-STACKS</b> .....	<b>62</b>
	• ENTWICKLUNG UND TEST DES HYBRID-STACK-KONZEPTE .....	62
<b>3.4</b>	<b>ARBEITSPAKET 4: SCHLUSSBERICHT</b> .....	<b>65</b>
<b>3.5</b>	<b>WISSENSCHAFTLICH-TECHNISCHER UND WIRTSCHAFTLICHER NUTZEN DER ERGEBNISSE INSBESONDERE FÜR KMU</b> .....	<b>65</b>
<b>3.6</b>	<b>INNOVATIVER BEITRAG DER ERGEBNISSE UND INDUSTRIELLE ANWENDUNGSMÖGLICHKEITEN</b> .....	<b>66</b>
<b>4</b>	<b>FORTGESCHRIEBENER PLAN ZUM ERGEBNISTRANSFER IN DIE WIRTSCHAFT</b> .....	<b>67</b>
<b>5</b>	<b>VERÖFFENTLICHUNG DER FORSCHUNGSERGEBNISSE</b> .....	<b>70</b>
<b>6</b>	<b>SCHUTZRECHTE</b> .....	<b>70</b>
<b>7</b>	<b>NOTWENDIGKEIT UND ANGEMESSENHEIT DER GELEISTETEN ARBEITEN</b> .....	<b>70</b>
<b>8</b>	<b>DURCHFÜHRENDE FORSCHUNGSSTELLEN</b> .....	<b>71</b>
<b>9</b>	<b>FÖRDERHINWEIS</b> .....	<b>71</b>
<b>10</b>	<b>LITERATURVERZEICHNIS</b> .....	<b>72</b>

# 1 Zusammenfassung der Forschungsergebnisse

Das Projektkonsortium ist mit der Maßgabe angetreten, eine neue Stack-Architektur für SOFC-Hochtemperaturbrennstoffzellen aufbauend auf Wiederholeinheiten mit zwei elektrisch parallel geschalteten Zellen zu entwickeln und zu evaluieren. Es wurden zwei unterschiedliche Konstruktionsvarianten entwickelt: Ein vollkeramisches Konzept mit einem Zellgehäuse aus 3YSZ, das mittels Reactive Air Brazing (RAB) gefügt wurde und ein metallisches Gehäuse aus Crofer 22 APU, welches lasergeschweißt wurde. Die Designs wurden laufend im Hinblick auf Fertigungsgerechtigkeit und Kostenminimierung optimiert.

Durch die Berücksichtigung der jeweiligen Bauteiltoleranzen, ihrer unterschiedlichen thermischen Ausdehnungskoeffizienten und chemischer Aspekte der verwendeten Materialpaarung konnte gezeigt werden, dass das Konzept der parallel verschalteten Doppelzelle mit zwei elektrisch geschalteten Einzelzellen als Wiederholeinheit tragfähig und vielversprechend ist. Die Fügung von Keramik-Keramik- und Keramik-Metall-Paarungen mittels RAB bietet dabei das Potenzial, die oftmals für Versprödung anfälligen Glaslote zu ersetzen und einen Beitrag zur Verlängerung der Lebensdauer zu leisten.

In mehreren Aufbauten und einem 1200 Stunden Langzeittest wurden die Leistungsfähigkeit und Robustheit des keramischen Stack-Designs bestätigt. Analysen nach Ende der Versuche zeigen die Eignung der RAB-Verbindung zum gasdichten Dichten, weisen aber auch weiteres Verbesserungspotenzial dieses neuen Stack-Konzeptes hin.

Zusammenfassend wurden im Rahmen des IGF-Projektes 17598 N die folgenden Ergebnisse erreicht:

- Für zwei verschiedene Doppelzellkonzepte (keramischer und metallischer Zellrahmen) wurden sowohl aufeinander abgestimmte Materialkombinationen als auch geeignete Herstellungs-, Montage-, Füge- und Aktivierungskonzepte ermittelt.
- Im Hinblick auf Fertigungs- und Fluidodynamikaspekte wurden Doppelzellen verfahrenstechnisch für den Einsatz in Parallelmodulen ausgelegt und entwickelt.
- Die Machbarkeit und Leistungsfähigkeit eines glaslotfreien Stackkonzeptes wurde vom Projektteam nachgewiesen.
- Das Reactive Air Brazing Verfahren wurde an die Anforderungen der SOFC-Technik angepasst und lieferte reproduzierbare und dauerhaft gasdichte Verbindungen zwischen Metall- und Keramik-Bauteilen.
- Es wurde gezeigt, dass mit dem Hydroforming-Verfahren auch anspruchsvolle Geometrien für hochlegierte Werkstoffe wie Crofer 22 APU hergestellt werden können.
- Die optimale Konfiguration für einen seriell und parallel verschalteten Hybridstack in der Leistungsklasse bis 500 W wurde bestimmt.
- Das keramische Doppelzellendesign hat in Langzeitmessungen und Zyklen-Versuche seine Eignung nachgewiesen und dabei eine niedrige Degradationsrate von 1,3 %/1000 h aufgewiesen.
- Es konnte mit dem metallischen Konzept erstmalig ein planares, vollverschweißtes, gasdichtes und funktionsfähiges SOFC-Modul aufgebaut und getestet werden.

Aufgrund der zeitintensiven und aufwendigen Arbeiten zur Konstruktion und Realisierung der beiden Doppelzellmodule (metallischer bzw. keramischer Rahmen) war der ursprünglich geplante Aufbau eines hybrid verschalteten Stacks innerhalb der Projektlaufzeit nicht mehr möglich. Da die Doppelzellenmodule als Wiederholeinheit jedoch für den Erfolg des Vorhabens ausschlaggebend sind, wurde der sorgfältigen Entwicklung dieser Einheit in Abstimmung mit dem projektbegleitenden Ausschuss oberste Priorität eingeräumt. Diese Einschätzung hat sich durch die erfolgreich verlaufenden Tests der Doppelzelle bestätigt.

**Damit wurde das im Antrag formulierte Ziel, ein auf elektrisch parallel verschalteten Grundeinheiten basierendes SOFC-Stackdesign zu entwickeln und zu charakterisieren, erreicht.**

## 2 Gegenüberstellung der erzielten und der angestrebten Ergebnisse

Die Gegenüberstellung der Ergebnisse mit den Zielsetzungen des Forschungsantrags erfolgt in Tabelle 2.1.

Tabelle 2.1: Ergebnisse und Zielsetzungen

Zielsetzungen laut Antrag	Ergebnisse des Vorhabens
<p><b>A) Entwicklung und Umsetzung des parallelen Zellkonzepts (AP1)</b></p> <p>1) Zellauswahl und -charakterisierung: Ziel: Bestimmung geeigneter Materialkombinationen für Einzelzelle, Interkonnektor, Fensterblech und Lotmaterial</p>	<p>zu 1) Es wurden verschiedene kommerzielle SOFC-Zellen hinsichtlich ihrer Eignung bewertet. Für das Projekt wurden elektrolytgestützte ESC2-Zellen von H.C. Starck Ceramics GmbH mit einer aktiven Fläche von 40 x 40 mm<sup>2</sup> ausgewählt. Für das Zellgehäuse wurde sowohl ein keramischer Werkstoff (3YSZ) als auch ein metallischer (Crofer 22 APU) ausgewählt und parallel untersucht. Angepasste Lotmaterialien wurden ausgewählt.</p>
<p>2) Gasverteilung und Flowfield-Design: Ziel: Verfahrenstechnische Auslegung der Doppelzelle und der darauf basierenden 50 W-Parallelmodule unter Berücksichtigung von CFD-Simulationen, Fertigungsaspekten sowie Kontaktierungs- und Isolationskonzepten.</p>	<p>zu 2) Verschiedene Konstruktionen für die Doppelzelleinheit und Stromabnehmer (Interkonnektor) wurden erstellt. Anhand von CFD-Simulationen, Abschätzungen zum Druckverlust und der Kontaktierungsfläche sowie Berücksichtigung fertigungstechnischer Aspekte wurden die Konstruktionen bewertet und kontinuierlich optimiert. Letztlich wurden zwei unterschiedliche Konzepte (keramischer und metallischer Zellrahmen) realisiert.</p>
<p>3) Fügeverfahren &amp; Werkstoffe: Ziel: Festlegung geeigneter Fügeverfahren und Ermittlung notwendiger Kenntnisse über die Reaktionskinetik, die sich bildenden Phasen und die Benetzungsmechanismen, um darauf aufbauend verbesserte Lötprozesse zu entwickeln.</p>	<p>zu 3) Das Reactive Air Brazing Verfahren wurde für die Fügung der verwendeten Metall-Keramik- und Keramik-Keramik-Komponenten angepasst und weiter entwickelt. Geeignete Lotmaterialien und Prozessbedingungen wurden ermittelt und anhand von REM- und Querschliffaufnahmen bewertet. Es konnten reproduzierbar gasdichte und dauerhaft haltbare Verbindungen erzielt werden.</p>
<p>4) Konstruktion &amp; Fertigung der Doppelzellen-Einheit: Ziel: Ermittlung eines Herstellungs-, Montage- und Aktivierungskonzeptes für die Doppelzellen, Ermittlung und Umsetzung geeigneter Kontaktierungs- und Isolationskonzepte</p>	<p>zu 4) Die Konstruktion der Doppelzelle (keramisch und metallisch) wurde unter Berücksichtigung von Kontaktierungs- und Isolationsaspekten überarbeitet und abgeschlossen. Komponenten für die keramische sowie die metallische Wiederholeinheit mit angepassten Interkonnektoren wurden gefertigt. Hilfskonstruktionen für das Löten und das Laserverschweißen der Gehäusekomponenten wurden konstruiert und gefertigt. Für die Heißmontage der metallischen Doppelzelle wurde eine Verspannvorrichtung entwickelt. Die Zellgehäuse wurden mit Gaszu- und -abfuhrleitungen versehen und die Stromabfuhr aus der Zelle realisiert.</p>

<p><b>B) Experimentelle Untersuchung der Doppelzellen-Einheiten (AP2)</b></p> <p>1) Charakterisierung Doppelzellen-Einheit  Ziel: Ermittlung charakteristischer Kennzahlen für die Doppelzelleneinheit bei verschiedenen Betriebsparametern</p>	<p>zu 1) Es wurden mehrere Testaufbauten mit keramischen Doppelzellen realisiert und diese experimentell charakterisiert. Als Ergebnis wurde ein optimierter Montageablauf für den Aufbau der Doppelzelleinheit ermittelt. Die Doppelzelle wurde bei unterschiedlichen Betriebsbedingungen (Temperatur, Gaszusammensetzung und -durchsatz, etc.) vermessen und ausgewertet.  Für das metallische Konzept wurde eine Doppelzellen aufgebaut und getestet. Es konnte nachgewiesen werden, dass mit dem vollverschweißten Konzept ein gasdichter Aufbau möglich ist.</p>
<p>2) Langzeitmessung Doppelzelle:  Ziel: Bestimmung der Degradationsraten durch Langzeitmessungen und Zyklenversuche an Doppelzellen</p>	<p>zu 2) Anhand von Langzeitmessungen (1200h) wurden Degradationsraten ermittelt. Anhand von Thermozyklen mit unterschiedlichen Aufheiz- und Abkühlraten wurden kritische Stellen ermittelt und daraus konstruktive Verbesserungen und Änderungen im Montageablauf abgeleitet.</p>
<p>3) Post-mortem-Analyse:  Ziel: Analyse von Schachstellen und Degradationserscheinungen</p>	<p>zu 3) Post-mortem-Analysen der Testaufbauten wurden durchgeführt, kritische Stellen im Aufbau identifiziert. Die Haltbarkeit der RAB-Verbindung konnte bestätigt werden.</p>
<p><b>C) Aufbau und Charakterisierung Hybrid-Stack (AP3)</b></p>	
<p>1) Analyse hybride Verschaltung:  Ziel: Bestimmung der optimalen Konfiguration für einen SOFC-Stack aus einer Kombination von serieller und paralleler Verschaltung von Parallelmodulen für unterschiedliche Zielleistungen.</p>	<p>zu 1) Hybride Verschaltungsvarianten wurden mit einem der Konstruktion angepassten Modell analysiert. Geeignete Varianten wurden ermittelt und Schwachstellen aufgedeckt.</p>
<p>2) Kontaktierungs-/Isolationskonzept:  Ziel: Ermittlung und Umsetzung geeigneter Kontaktierungs- und Isolationskonzepte</p>	<p>zu 2) Ein Kontaktierungs-/Isolationskonzept für den Hybrid-Stack wurde erarbeitet. Entsprechend den Ergebnissen aus AP3.1 wurde dieses überarbeitet.</p>
<p>3) Aufbau Hybrid-Stack:  Ziel: Aufbau eines hybrid verschalteten Stacks in der Leistungsklasse 200 bis 300 W und Charakterisierung unter unterschiedlichen Betriebsbedingungen</p>	<p>Zu 3) Der Fokus wurde auf eine funktionsfähige, robuste Doppelzelle als Grundlage für die weiteren Aufbauten gelegt. Aus Zeitmangel ist kein Hybrid-Stack Aufbau innerhalb der Projektzeit erfolgt.</p>
<p>4) Charakterisierung Hybrid-Stack:  Ziel: Ermittlung charakteristischer Kennzahlen für den Hybrid-Stack bei verschiedenen Betriebsparametern und Brenngaszusammensetzungen</p>	<p>Zu 4) Anhand von theoretischen Betrachtungen und Ableitungen aus den Doppelzellversuchen konnten Abschätzungen zum Betriebsverhalten eines Hybrid-Stacks durchgeführt werden.</p>
<p><b>D) Schlussbericht (AP4)</b>  Ziel: Anfertigung des Abschlussberichtes durch alle beteiligten Forschungsstellen</p>	<p>Ein Abschlussbericht wurde von den beteiligten Forschungsstellen gemeinsam angefertigt</p>

### 3 Ausführliche Darstellung der erzielten Ergebnisse

Ziel des Projektes war die Entwicklung und Erprobung eines neuartigen SOFC<sup>1</sup>-Stackdesigns basierend auf elektrisch parallel verschalteten Wiederholeinheiten (Doppelzelle), die ihrerseits zu parallelen Stackmodulen verschaltet werden können. Aus diesen Modulen kann durch nachfolgende serielle Verschaltung ein hybrid-verschalteter Stack aufgebaut werden.

Im Gegensatz zu konventionellen Stacks mit elektrischer Reihenschaltung weisen in einem parallelen Aufbau alle Zellen die gleiche Zellspannung auf. Jede Zelle trägt dann entsprechend ihrer Qualität und den lokalen Betriebsbedingungen so viel Strom wie möglich zum Gesamtstrom bei. Beschleunigte Alterung, die durch Unterschreiten einer Grenzspannung (ca. 0,65 bis 0,7 V pro Einzelzelle) und der damit verbundenen Oxidation des Nickelkatalysator verursacht wird, kann dadurch vollständig vermieden werden. Darüber hinaus wird durch die Parallelschaltung der Einzelzellen möglich, elektrisch leitfähige, metallische Lotmaterialien einzusetzen und so vollständig auf anfällige Glaslote zu verzichten. Insbesondere das Reactive Air Brazing (RAB-) Verfahren bietet hier Potenziale für eine kostengünstige und effiziente Fertigung.

Die anspruchsvollen Anforderungen in Bezug auf Betriebstemperatur (> 800 °C), Gasatmosphären und die Forderung nach dauerhafter Gasdichtheit und langer Lebensdauer stellen jedoch hohe Ansprüche an die Materialien und den Einsatz innovativer Fertigungs- und Fügeverfahren. Werkstoffwissenschaftliche Fragen, Fertigungsaspekte und nicht zuletzt verfahrenstechnische und elektrochemische Anforderungen sind folglich parallel bei der Entwicklung zu berücksichtigen. Letztlich soll durch den in diesem Projekt verfolgten Ansatz ein Beitrag zur Kostenreduzierung und Lebensdauererweiterung von SOFC-Stacks erreicht werden.

Zur Lösung der komplexen Aufgabenstellung wurden von den beteiligten Forschungsstellen die folgenden Arbeitspakete (AP) bearbeitet:

- AP 1: Entwicklung und Umsetzung des parallelen Zellkonzeptes
- AP 2: Experimentelle Untersuchung der Doppelzellen-Einheiten
- AP 3: Aufbau und Charakterisierung des Hybrid-Stacks
- AP 4: Schlussbericht

Im Folgenden werden die Ergebnisse der einzelnen Arbeitspakete im Detail erläutert.

#### 3.1 Arbeitspaket 1: Entwicklung und Umsetzung des parallelen Zellkonzeptes

##### • Zell-Auswahl und Charakterisierung

Für dieses Projekt wurden kommerzielle elektrolytgestützte SOFC-Zellen (Ampergy<sup>®</sup> ESC2) ausgewählt. Es handelt sich dabei um quadratische Zellen mit einem 80 bis 110 µm dicken Elektrolyt aus teilstabilisiertem 3YSZ<sup>2</sup>. Die Elektrolytabmessungen betragen 50 x 50 mm<sup>2</sup>. Die aktive Elektrodenfläche ist ebenfalls quadratisch und beträgt 16 cm<sup>2</sup> (40 x 40 mm<sup>2</sup>), die Schichtdicken der Elektroden liegen im Bereich 30 bis 60 µm. Die Anode besteht aus einem NiO/GDC<sup>3</sup>-Cermet, für die Kathode wird eine Doppelschicht aus 8YSZ/LSM<sup>4</sup> - LSM eingesetzt.

Die Wahl fiel auf diese Zellen, da das Elektrolytmaterial identisch ist mit dem teilstabilisierten Zirkonoxid, welches für den keramische Rahmen der Doppelzelle (siehe Aufbau und Konstruktion) verwendet wird. Zusätzlich wurden diese Zellen zum Zeitpunkt des Projektstarts kommerziell in

<sup>1</sup> SOFC: Festelektrolyt-Brennstoffzelle, engl.: Solid Oxide Fuel Cell

<sup>2</sup> 3YSZ: mit 3 mol% Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> teilstabilisiertes ZrO<sub>2</sub>, engl.: yttria stabilized zirconia, 8YSZ analog 8 mol% Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

<sup>3</sup> GDC: Gadolinium doped ceria, Gd:CeO<sub>2</sub>

<sup>4</sup> LSM: Lanthan Strontium Manganit, (La,Sr)MnO<sub>3</sub>

hoher Auflage im Batchprozess hergestellt. Des Weiteren existierten im Projektkonsortium bereits positive und umfangreiche Erfahrungen mit diesem Zelltyp aus früheren Projekten [u. a. CDK10, DIL12, DLO14]. Da dieser Zelltyp mit bis zu vierfacher Fläche im Vergleich zu der gewählten verfügbar war, schien ein nachfolgendes Scale-Up zu hohen Leistungsklassen (> 1 kW) im Verlauf weiterer Arbeiten zu realisieren.

Abbildung 3.1.1 zeigt eine der verwendeten Zellen im Querschliff. Im unteren Bildausschnitt sind die beiden Kathodenschichten mit ihrer unterschiedlichen Porosität zu erkennen. Für diesen Zelltyp lagen detaillierte Charakterisierungen in Form von Strom-Spannungs-Kennlinien, Verlustanteilen, Redoxverhalten und zu erwartenden Degradationsraten mit unterschiedlichen Brenngas-mischungen sowohl seitens des Herstellers (siehe Abb. 3.1.1) als auch seitens der Projektpartner bereits vor. Für die konstruktive Gestaltung der Gehäuseteile wurden die Geometrien der verwendeten Zellen noch exakt vermessen. Dabei konnten die Angaben des Herstellers bestätigt werden.

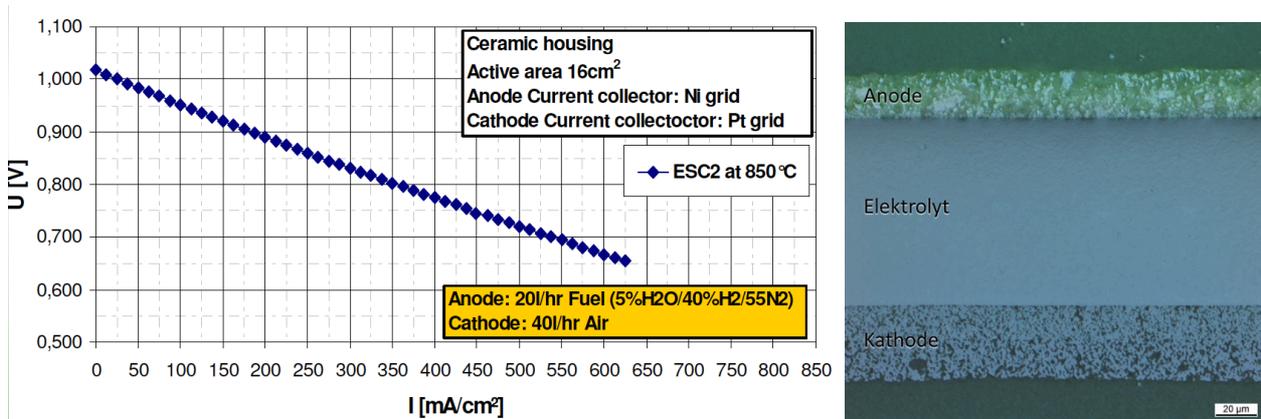


Abbildung 3.1.1: Strom-Spannungs-Kennlinie [HCS2009] und Schliffbild einer ESC2-Zelle

Die Fertigung von SOFC-Zellen wurde Ende 2013 von der H.C. Starck Ceramics GmbH eingestellt. Aufgrund des Projektfortschrittes war ein Wechsel der Zellen nicht mehr möglich. Die Technologie der ESC2-Zellen wurde aber durch andere kommerzielle Anbieter übernommen, so dass die im Projekt erreichten Ergebnisse ohne Einschränkung auch auf aktuelle Zellen übertragbar sind.

• **Aufbau und Konstruktion**

Das Grundkonzept der parallel verschalteten Doppelzelle (ohne Gaszu- und -abführungen) ist in Abbildung 3.1.2 dargestellt.

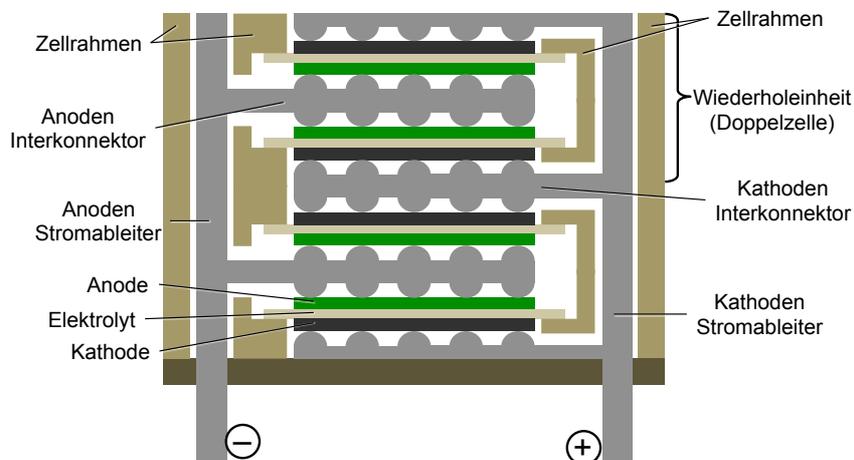


Abbildung 3.1.2: Grundkonzept der parallel verschalteten Doppelzelle

Charakteristikum des entwickelten Stackkonzeptes ist der Aufbau aus Wiederholeinheiten, bei denen zwei Zellen so angeordnet werden, dass die Anoden bzw. Kathoden einander direkt gegenüberliegen. Die elektrische Kontaktierung erfolgt über entsprechende Anoden- bzw. Kathoden-Interkonnektoren. Für die Stromableitung und die elektrische Verschaltung der Einzelzellen miteinander werden metallische Stromabnehmer in den Aufbau integriert. Durch das parallele Verschaltungskonzept liegen alle Zellpotenziale auf dem selben Spannungsniveau. Für die Realisierung müssen die Zellen zunächst gasdicht in einen Zellrahmen eingebracht werden. Dieser trennt die einzelnen Zellen voneinander ab, enthält die Zu- und Abfuhrleitungen für die Reaktionsgase, nimmt die Stromableiter auf und ermöglicht eine Montage mehrerer Wiederholeinheiten zu einem Parallelmodul.

Für eine stabile und belastbare Konstruktion ist die Abstimmung der thermischen Ausdehnungskoeffizienten (engl.: Thermal Expansion Coefficient, TEC) von Zelle, Zellrahmen und Interkonnektoren entscheidend, da andernfalls thermische Gradienten während der Aufheiz- und Abkühlphase (Betriebstemperatur ca. 850 °C) zu hohen mechanischen Spannungen im Aufbau führen. Diese können aufgrund der dünnen Elektrolytschicht und der Anfälligkeit der keramischen Bauteile insbesondere gegenüber Biege- und Scherspannungen zu Rissen in den Aktivschichten oder zum Zellbruch führen. Oftmals ist dann kein Betrieb mehr möglich und das Modul muss verworfen werden. Das hier verfolgte Grundkonzept basiert deshalb auf einem keramischen Zellrahmen aus teilstabilisiertem YSZ, welches aufgrund der chemischen Ähnlichkeit mit dem Elektrolytmaterial der Zelle einen vergleichbaren TEC aufweist.

Zu Beginn des Projektes wurde durch die Mitglieder des Projektbegleitenden Ausschusses (PbA) diskutiert, zusätzlich zum keramischen Zellgehäuse ein weiteres Design auf Basis metallischer Gehäuseteile zu entwickeln. Da dieses deutliche Kostenvorteile für eine spätere Fertigung verspricht, wurde dieser Hinweis vom Projektteam aufgenommen. Aufgrund der guten Übereinstimmung der TEC von der verwendeten ESC-Zelle (ca. 10,8 bis 11,5 ppm/K) mit dem metallischen Werkstoff Crofer 22 APU (Werkstoffnummer 1.4760, TEC ca. 12,1 ppm/K zwischen 20 und 850 °C) wurde dieses für die weiteren Untersuchungen verwendet. Bei Crofer 22 APU handelt es sich um eine Eisen-Chrom-Legierung, die gute Hochtemperaturbeständigkeit, hohe elektrische Leitfähigkeit und einen niedrigen TEC aufweist und speziell für SOFC-Stacks entwickelt wurde [TK10].

Im Verlauf des Projektes wurde klar, dass keramische und metallische Variante ihre spezifischen Vor- und Nachteile haben und nicht mit einem gemeinsamen Doppelzellendesign abzudecken sind. Trotzdem wurde in Abstimmung mit dem PbA die Entscheidung getroffen, beide Varianten parallel zu verfolgen und mit diesen nach Möglichkeit bis in den Demonstrationsbetrieb einer Doppelzelle zu gehen.

Für eine fertigungsgerechte und damit perspektivisch kostengünstige Konstruktion war es notwendig, die Bauteile möglichst einfach zu gestalten und Gleichteile zu verwenden. Sowohl beim keramischen als auch beim metallischen Konzept wurde deshalb bei der Konstruktion der Zellrahmen auf Hinterschneidungen verzichtet, da diese einen unverhältnismäßig höheren Fertigungsaufwand verursachen. Ziel war es, dass die Bauteile von jeweils zwei Seiten bearbeitet werden können ohne die Bearbeitung auf einer der Seiten zu unterbrechen, damit ein schnellerer Fertigungsablauf ermöglicht wird.

Die geforderten Funktionen der Rahmenteile verkomplizieren die notwendigen Geometrien jedoch erheblich. Aufgaben der Rahmen sind:

- Mechanische Aufnahme der einzelnen Zellen
- Trennung der Gasräume von Kathode und Anode
- Brenngas- und Luftzuführung zu den einzelnen Zellen
- Luftverteilung auf der Kathodenseite (metallisches Konzept)
- Elektrische Kontaktierung der Kathode (metallisches Konzept)

- Stromleitung (metallisches Konzept)
- Realisierung des Dichtungskonzeptes ohne Glaslote mit RAB-Löten und Laserschweißen

Für die Konstruktion der Doppelzelle, die als Wiederholeinheit das maßgebliche Bauteil des gesamten Konzeptes ist, wurde dementsprechend viel Konstruktions- und Testaufwand aufgebracht.

Zunächst werden die Arbeiten zum **keramischen Konzept** vorgestellt:

Der Aufbau einer keramischen Doppelzelleinheit ist im Halbschnitt in Abbildung 3.1.3 dargestellt.

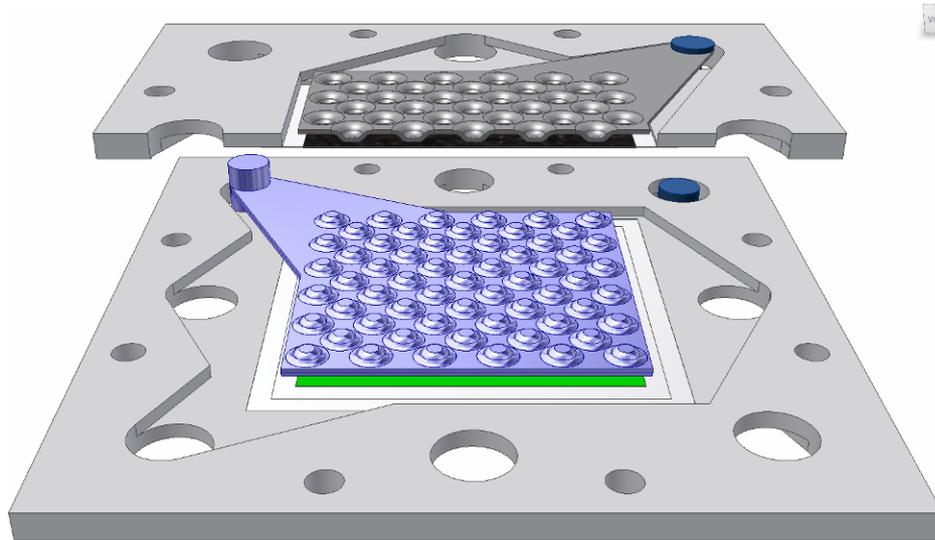


Abbildung 3.1.3: Keramische Doppelzelle mit Anoden-Interkonnektor (blaues Noppenblech) und Kathoden-Interkonnektor (graues Noppenblech).

In der untersten Ebene ist die eigentliche SOFC-Zelle mit der grün eingefärbten Anodenseite und dem weiß dargestellten Elektrolyten zu erkennen. Diese ist eingebettet in den unteren Zellrahmen. Oberhalb der Zelle befindet sich ein metallisches Interkonnektorblech (blaues Noppenblech), bestehend aus zwei einzelnen zusammengefügt Crofer 22 APU-Blechteilen, die mit 3-dimensionalen Strukturelementen (hier: Noppenstruktur) versehen sind. Das obere Gegenstück des Zellrahmens (vergleiche auch Abbildung 3.1.2) ist im Halbschnitt dargestellt. Erkennbar ist die obere Zelle mit dem weißen Elektrolyten und der schwarz eingefärbten Kathode, die durch den oberen (Kathoden)-Interkonnektor (graues Noppenblech) kontaktiert wird. Die strukturierten Interkonnektoren müssen gleichzeitig eine gute elektrische Kontaktierung der Zelle zur Ableitung des elektrischen Stroms als auch eine über die gesamte Zellfläche gleichmäßige Verteilung der Reaktionsgase sicherstellen (siehe Abschnitte „Flow Field Design“ und „Berechnungen zur Kontaktierung“). Die Gase werden durch die Bohrungen in den Zellrahmen in die Doppelzelle eingeleitet bzw. daraus abgeführt. Über die folgende Rahmenhälfte werden einzelne Bohrungen abgedeckt, so dass nicht alle dargestellten Löcher in jeder Ebene gasführend sind. Die Bohrungen dienen ebenfalls dazu, die beiden Stromableiterstäbe zur Kontaktierung der Interkonnektoren untereinander aufzunehmen (blaue Zylinder in Abbildung 3.1.3, siehe auch Abbildung 3.1.2 und 3.1.4). Durch die komplexe Konstruktion können Gleichteile für die beiden Rahmenhälften verwendet werden, was den Konstruktions- und Fertigungsaufwand deutlich reduziert. Für eine spätere Fertigung in größeren Stückzahlen ist zu untersuchen, ob sich durch das Weglassen jeweils einer Bohrung, unter Inkaufnahme zweier verschiedener Bauteile, Kostensenkungspotenziale ergeben.

Die dargestellte Einheit kann dann mehrfach wiederholt gestapelt werden, wobei die Kathodenräume der Doppelzelleinheiten jeweils einen gemeinsamen Gasraum, mit einem ebenfalls aus zwei Blechteilen bestehenden Interkonnektor bilden.

Um die Gasführung auf der Kathoden- und Anodenseite zu verdeutlichen, zeigt Abbildung 3.1.4 die Kathoden- und Anodenseite einer Doppelzelle eines einzelnen Rahmens im Detail.

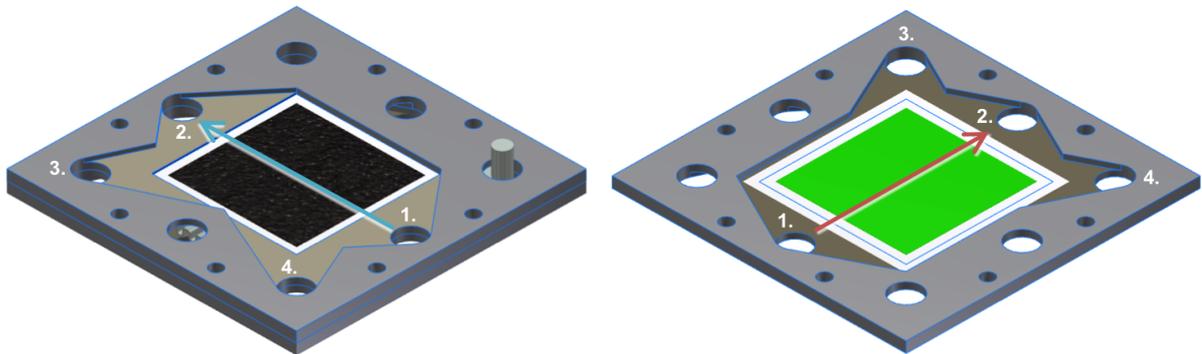


Abbildung 3.1.4: Gasführung in der keramischen Doppelzelle, links: Kathodenseite, rechts: Anodenseite

Der Lufteintritt auf der Kathodenseite geschieht durch Öffnung 1., die Luft wird über die Kathode geführt und verlässt die Doppelzelle durch Öffnung 2. Durch eines der Löcher 3. und 4. erfolgt die Kontaktierung der einzelnen Kathodenstromabnehmer untereinander; in dem hier dargestellten Fall Loch 4., bei dem hierauf folgendem Rahmen, mit der Kathodenseite nach unten gerichtet, dementsprechend Loch 3. Die jeweils andere Öffnung bleibt in dieser Ebene ohne Funktion. Auf der Anodenseite tritt das Brenngas durch Öffnung 1. des Anodengasraums ein und verlässt diesen durch Öffnung 2. Brenngas und Kathodenluft werden also über die einzelnen Zellen im Kreuzstrom geführt. Die Öffnungen 3. und 4. dienen hier ebenso wie auf der Kathodenseite wechselseitig für die Kontaktierung der Anoden-Interkonnektoren. Die zusätzlichen kleinen Bohrungen im Außenbereich des Rahmens dienen zur Positionierung mit Hilfe von Keramikstiften.

Keramische Bauteile werden pulvertechnologisch hergestellt: Daraus ergeben sich Besonderheiten, die bei der Konstruktion zu beachten sind. Der auf die Formgebung folgende Sinterprozess ist mit einer deutlichen Schwindung verbunden. Die Formgebungsverfahren von keramischen Bauteilen, schwanken prozessbedingt in ihrer Maßhaltigkeit. Um engste Toleranzen reproduzierbar zu gewährleisten, können Bauteile partiell nachbearbeitet werden. Dabei hängt die Wahl der Toleranzen einerseits von der erforderlichen Genauigkeit, aber andererseits auch von der Ausführbarkeit ab. Die mechanische Bearbeitung von keramischen Werkstücken ist aufgrund der Werkstoffeigenschaften schwierig und aufwendig. Soll eine hohe Bauteilpräzision wirtschaftlich erreicht werden, sind besondere Bearbeitungsstrategien und Fertigungstechniken erforderlich. Der Genauigkeitsgrad für Allgemeintoleranzen der Maße nach DIN 40 680-1, „fein“, wie sie bei den verwendeten Bauteilen gefordert waren, kann durch Formgebung und Sintern allein nicht sichergestellt werden. Ebenso waren die nötigen Oberflächengüten, Form- und Lagetoleranzen der Bauteile sehr anspruchsvoll. Daher sind hier besondere, zusätzliche Maßnahmen nach dem Brennen, zum Beispiel Schleifen, Läppen, Polieren oder ähnliche Verfahren, erforderlich. Zur Herstellung der komplexen Formen und Bohrungen wird zudem das Ultraschall-Schwingläppen eingesetzt.

Die Zellrahmen aus 3YSZ wurden entsprechend den Konstruktionsvorlagen und nach ausführlicher Absprache mit einem Anbieter technischer Keramiken gefertigt. In den Bereichen, in denen sich die Aussparungen für Kathoden- und Anodenseiten in der Aufsicht überdecken, war die Materialstärke der verbleibenden Keramik entsprechend reduziert. Zunächst wurden Rahmenteile mit einer verbleibenden Mindest-Dicke von 0,5 mm angefertigt. Dabei zeigte sich jedoch deutlich, dass dies einen hohen Fertigungsaufwand der Taschen und gleichzeitig eine geringe mechanische Stabilität zur Folge hatte. Die Dicke an der dünnsten Stelle des Rahmens wurde nachfolgend auf 0,7 mm erhöht, womit der Fertigungsaufwand sowie die Fertigungszeiten reduziert und gleichzeitig die Stabilität erhöht wurde.

Im Unterschied zur keramischen Ausführung kann bei dem **metallischen Konzept** kathodenseitig auf Interkonnektorbleche verzichtet werden, da die Stromableitung hier direkt über die Rahmenplatten erfolgen kann. Die Gasströmung erfolgt auch hier im Kreuzstrom. Bei der Konstruktion des metallischen Rahmens wurde darauf geachtet, dass der Anodenraum allein mit einer umlaufenden

Laserschweißnaht komplett abgedichtet werden kann. Gleichzeitig wurden die Rahmen so ausgeführt, dass sie formschlüssig ineinander liegen. Dazu wurde ein Teil des Rahmens vollständig weggefräst (in Abbildung 3.1.5: Kathodenseite, rechtes Bild, rechts unten) und dafür ein entsprechender Absatz auf der Anodenseite ergänzt (in Abbildung 3.1.5: Anodenseite, linkes Bild, rechts unten). Die Austrittsöffnung für die Kathodenluft, die durch den einen Rahmen strömt, befindet sich also in dem nachfolgenden zweiten Rahmen. Zwei mit den Anodenseiten aufeinandergelegte Rahmenteile bilden erst so den vollständig geschlossenen Gasraum auf den Kathodenseiten.

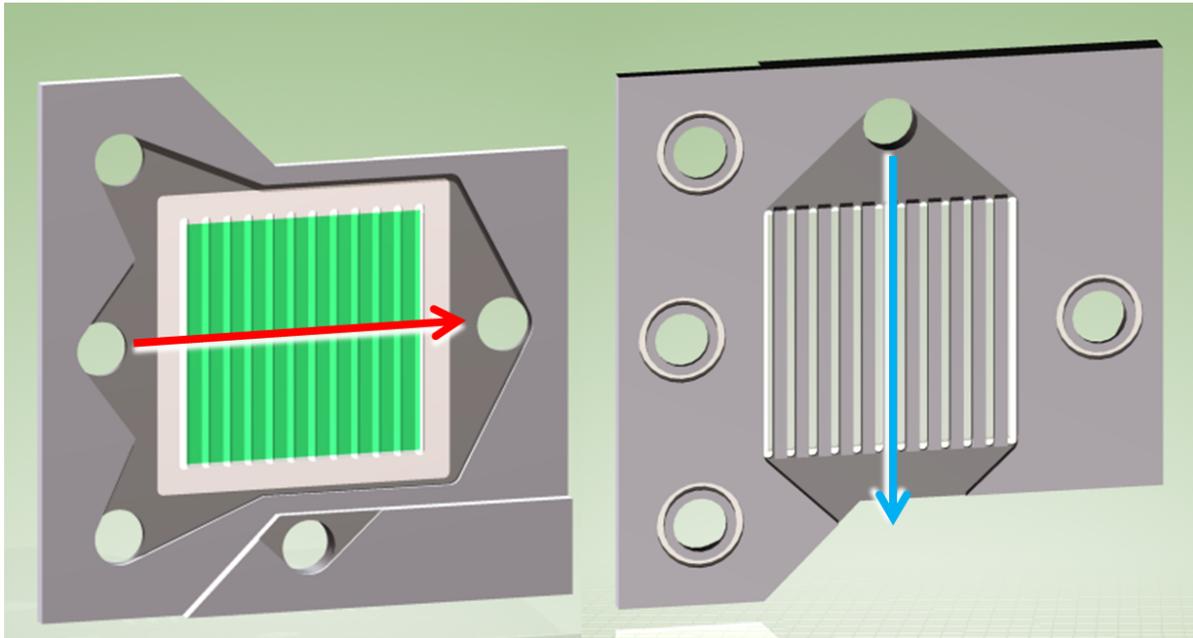


Abbildung 3.1.5: Metallische Rahmen, Anodenseite (links) und Kathodenseite (rechts)

Beim metallischen Konzept kann auf die zwei Bohrungen für die Kontaktierung der Kathoden-Interkonnektoren verzichtet werden, da die metallischen Rahmen selber diese Aufgabe übernehmen. Die Kontaktierung der Kathodenseite der Zelle erfolgt dabei über Stege (Stegbreite 2,15 mm), die Bestandteil des Rahmens sind und zwischen denen sich die 42 mm langen Gasführungskanäle befinden. Die (rechteckigen) Gasführungskanäle sind 1 mm tief und 1,5 mm breit (zu Fluidynamik dieses Designs siehe Abschnitt „Gasverteilung und Flow-Field Design“).

Die Stromableitung auf der Anodenseite erfolgt wie beim keramischen Konzept über strukturierte und in den Anodenraum eingelegte metallische Interkonnektorbleche. Die Kontaktierung dieser Anoden-Interkonnektoren erfolgt wechselseitig durch die beiden mit dem Anodenraum verbundenen Löcher. Auch hier ist, wie beim keramischen Konzept bereits beschrieben, für eine Massenfertigung abzuwägen ob das Konzept der Gleichteile beibehalten werden sollte oder es kostengünstiger ist, Löcher wegzulassen. Die Anordnung zweier Rahmen zueinander wird in Abbildung 3.1.6 gezeigt.

Um die Anoden-Interkonnektoren zuverlässig vom metallischen Rahmen elektrisch zu isolieren wurden Passtücke aus Macor<sup>®</sup> angefertigt, die im Bereich der Stromabnehmerlasche angeordnet werden (in Abbildung 3.1.6 grau dargestellte „Pfeilspitzen“). Macor<sup>®</sup> ist eine Glaskeramik, die mit üblichen Werkzeugmaschinen spanend bearbeitet werden kann und bis ca. 1000 °C stabil ist. In Hinblick auf eine spätere kostengünstige Massenfertigung sind diese Bauteile ggf. auch aus Aluminiumoxid herstellbar.

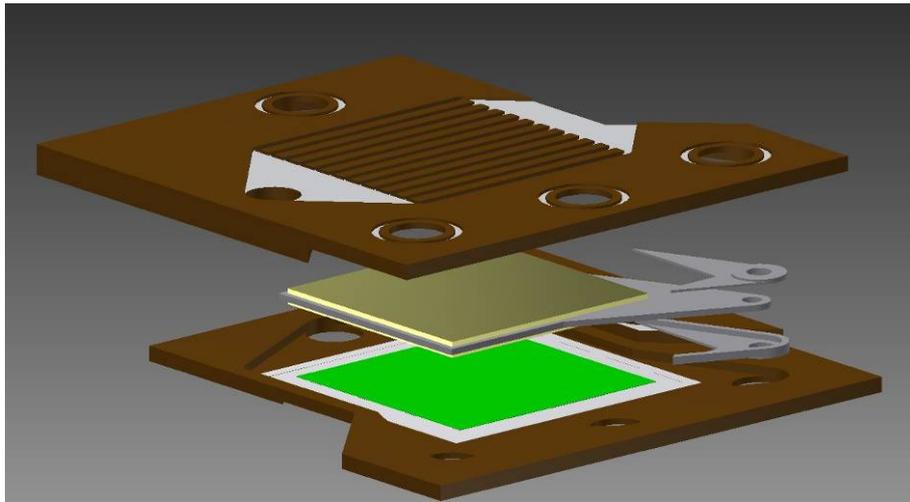


Abbildung 3.1.6: Metallische Doppelzelle, Explosionszeichnung mit Zelle (Elektrolyt (weiß), Anode, (grün)), Rahmenbauteilen (braun), Anoden-Interkonnektor (gelb mit grauer Stromabnehmerlasche) und Macor<sup>®</sup>-Isolationselementen (graue „Pfeilspitzen“)

Damit beim Montieren und Verschweißen zweier Rahmen zu einer Doppelzelleinheit diese nicht gegeneinander verrutschen, wurde ein zusätzliches Nut- und Federelement integriert (siehe Abbildung 3.1.7, untere Rahmenkante). Durch Bohrungen in dem Nut- und Federelement sowie in einer Ecke des Rahmens (siehe Abbildung 3.1.7, obere rechte Rahmenecke) wurden bei montierter Doppelzelle insgesamt vier Durchgangsbohrungen auf der Luftseite geschaffen, durch die Verspannschrauben geführt werden.

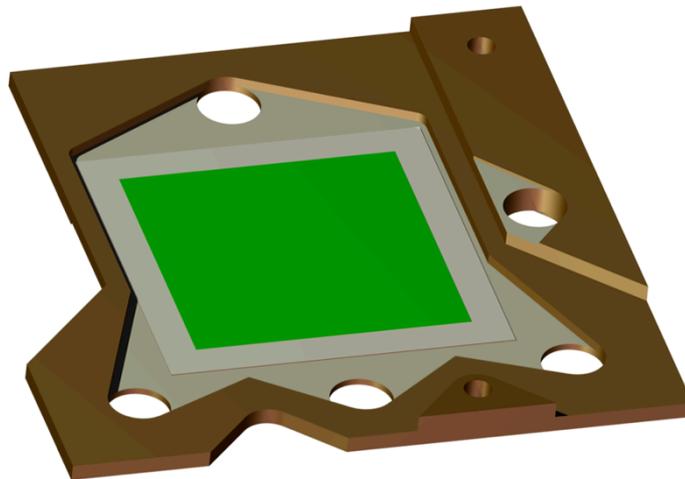


Abbildung 3.1.7: Metallischer Rahmen, optimierte Variante mit Nut- und Federelement und Durchgangsbohrung für die Verspannschrauben

Für das **Design der Interkonnektoren** wurde für alle drei Nutzungsvarianten (Anoden-Interkonnektor sowohl im metallischen als auch im keramischen Konzept, Kathoden-Interkonnektor im keramischen Konzept) dieselbe Basiskonstruktion mit einer Noppenstruktur zu Grunde gelegt. Der Interkonnektor ist in Abbildung 3.1.8 dargestellt. Durch eine nach außen gezogene Lasche mit Bohrung erfolgt die Stromableitung aus der Zelle und die Kontaktierung der einzelnen Zellen untereinander (siehe auch Abbildung 3.1.3)

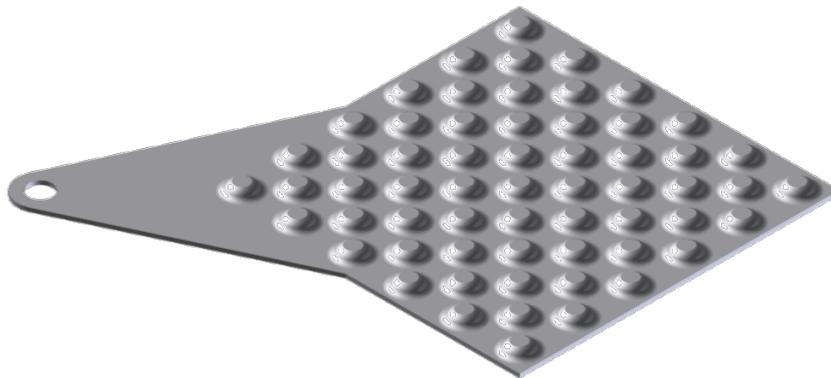


Abbildung 3.1.8: CAD-Zeichnung des Interkonnektors mit Noppendesign

Die **Fertigung der Interkonnektorbleche** stellt hohe Anforderungen an die eingesetzte Umformtechnik. Entscheidend für die Herstellbarkeit ist, dass bestimmte Biegeradien im Verhältnis zur Material-/Blechdicke nicht unterschritten werden. Wie im Abschnitt „Fertigung Interkonnektoren“ näher erläutert wird, wurde als Umformverfahren aufgrund der anspruchsvollen Geometrie die Hydroforming-Technologie eingesetzt. Die genauen Geometrien wurden dabei in enger Zusammenarbeit mit der Firma Fluid Forming GmbH, einem führenden Anbieter im Bereich des Hydroformings, entwickelt und auf ihre Machbarkeit hin überprüft. Durch die Einhaltung der Biegeradien ist der Fußdurchmesser einer Noppe bei gegebener Höhe vorgegeben und damit die Anzahl der Noppen pro Fläche beschränkt. Die Noppenhöhe kann durch Abschleifen zwischen maximal 1,625 und minimal 1,375 mm an die Zellkontur angepasst werden (siehe Abschnitt Versuchsaufbau und Charakterisierung der keramischen Doppelzelle). Die Noppenbreite am Fuß beträgt 5 mm. Der Abstand vom Mittelpunkt einer Noppe zur nächsten beträgt vertikal und horizontal 7,3 mm und 5,162 mm (in jede Richtung unter 45°) (s. Abb. 3.1.9).

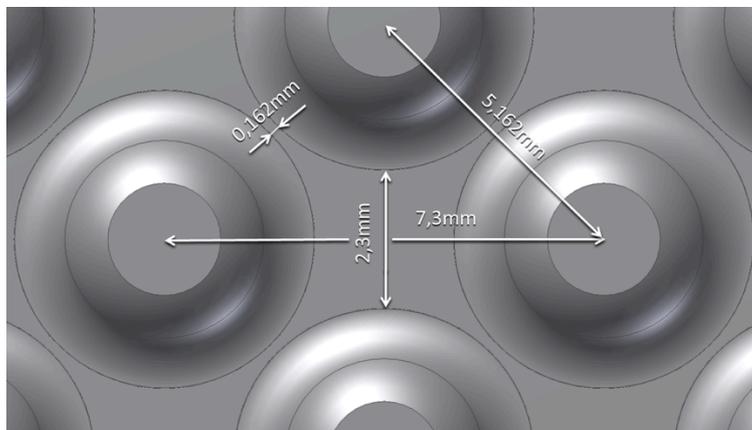


Abbildung 3.1.9: Detailansicht der Noppenstruktur mit eingezeichneten Noppenabständen

#### • Gasverteilung und Flow-Field Design

Strömungssimulationen dienen zur Überprüfung einer Konstruktion in Bezug auf die Gasverteilung, Strömungsgeschwindigkeiten und den Druckverlust. In diesem Abschnitt wird die Entwicklung des Interkonnektors in seiner Funktion als Strömungsverteiler beschrieben (siehe auch Abschnitt „Aufbau und Konstruktion“). Innerhalb des Gasraumes des Doppelzellgehäuses mit Gasanschlüssen, leitet der Interkonnektor die Gase an die aktiven Flächen und stellt sicher, dass gasförmige Reaktionsprodukte kontinuierlich aus der Zelle abgeführt werden.

Die hier gezeigten CFD-Berechnungen wurden mit Autodesk® Simulation CFD 2013 durchgeführt. Der Farbverlauf wurde für jede Abbildung angepasst, um den Kontrast zu erhöhen. Der Zu- und

Abfluss erfolgt jeweils durch einen Rohrstutzen, so dass die Geometrie von unten nach oben bzw. links unten nach rechts oben durchströmt wird.

Wie bereits erwähnt, wurde es angestrebt, für den Aufbau möglichst viele Gleichteile einzusetzen. CFD-Simulationen für Konstruktionsvarianten, bei denen identische Rahmen für Ober- und Unterseite verwendet werden können sind nachfolgend dargestellt. In der einfachsten untersuchten Variante werden Ein- und Auslassöffnung über parallel angeordnete Strömungskanäle verbunden. Um eine Konzentration der Strömung auf die mittleren, direkt angeströmten Kanäle zu vermindern, wurden die mittleren Kanäle verlängert und deren Kanalquerschnitt reduziert. Die resultierende Geschwindigkeitsverteilung ist in Abbildung 3.1.10 dargestellt. Der Volumenstrom auf der Anodenseite beträgt  $100 \text{ ml}_N/\text{min}$  Wasserstoff bei  $850 \text{ °C}$ . Dieser Wert wird standardmäßig für die Simulationen verwendet, wenn der gesamte Anodenraum (mit zwei Zellen) betrachtet wurde. Bei komplexeren Geometrien wurde unter Annahme einer Achsensymmetrie nur ein Anodenraum betrachtet um Rechenzeiten zu sparen. In diesem Fall wurde der Volumenstrom ebenfalls halbiert.

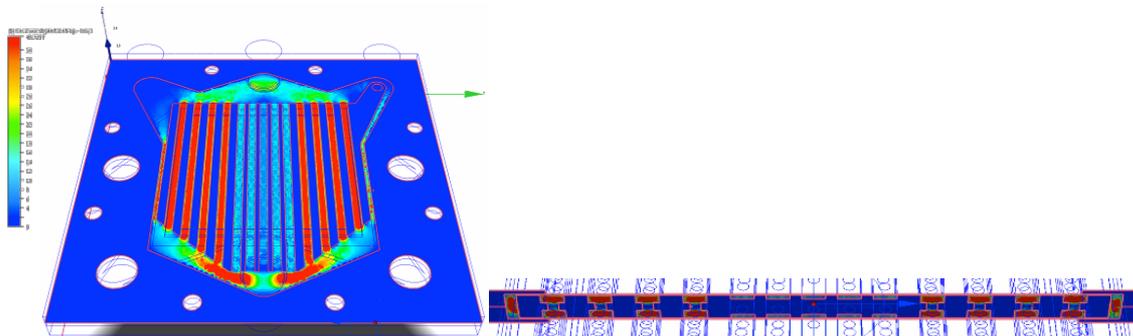


Abbildung 3.1.10: Geschwindigkeitsverteilung für einen Interkonnektor mit Kanalstruktur und unterschiedlich langen und unterschiedlich tiefen Kanälen (links Aufsicht, rechts: Querschnitt durch den Interkonnektor)

Deutlich zu erkennen ist, dass die beschriebenen Maßnahmen zu einer Überkompensation und damit zu einer Unterversorgung der mittleren Kanäle geführt haben.

Die weiterentwickelte und in Abbildung 3.1.11 dargestellte Konstruktion nutzt eine wellenförmige Verteilerstruktur und liefert eine sehr homogene Gasverteilung auf der Anodenseite: Der minimal höhere Druckverlust der verlängerten mittleren Kanäle sorgt für eine gleichmäßige Aufteilung der Strömung auf alle Kanäle. Der Gesamtdruckverlust dieser Konstruktion bei einem Volumenstrom von  $100 \text{ ml}_N/\text{min}$  Wasserstoff bei  $850 \text{ °C}$  beläuft sich auf  $0,23 \text{ Pa}$ . Simuliert wurde der gesamte Anodenraum mit zwei Zellen.

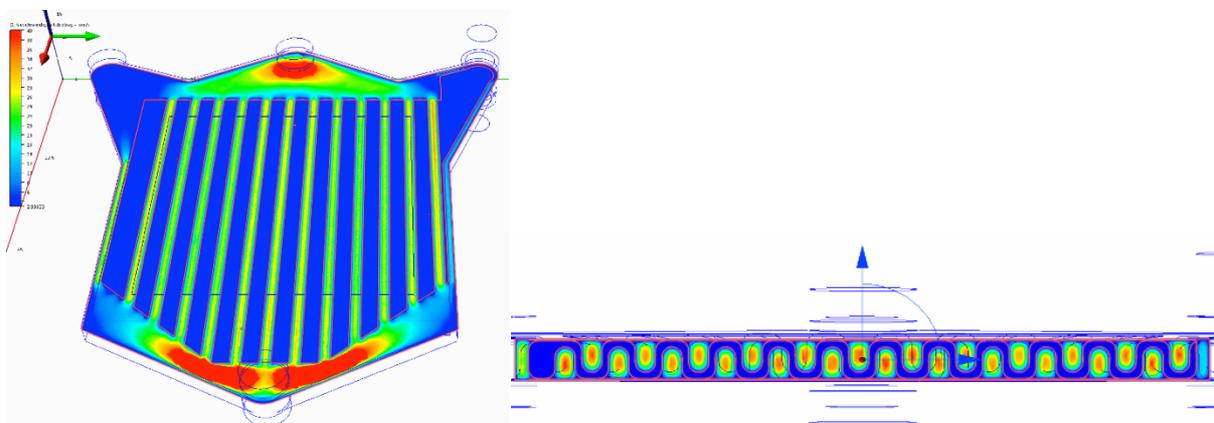
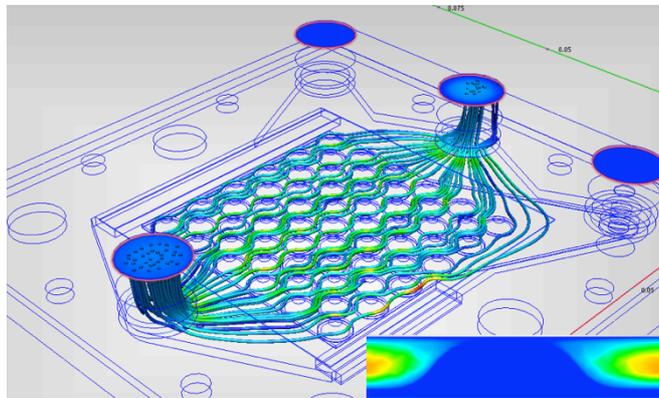


Abbildung 3.1.11: Geschwindigkeitsverteilung für einen Interkonnektor mit Wellenstruktur und unterschiedlich langen Kanälen (links Aufsicht, rechts: Querschnitt durch den Interkonnektor)

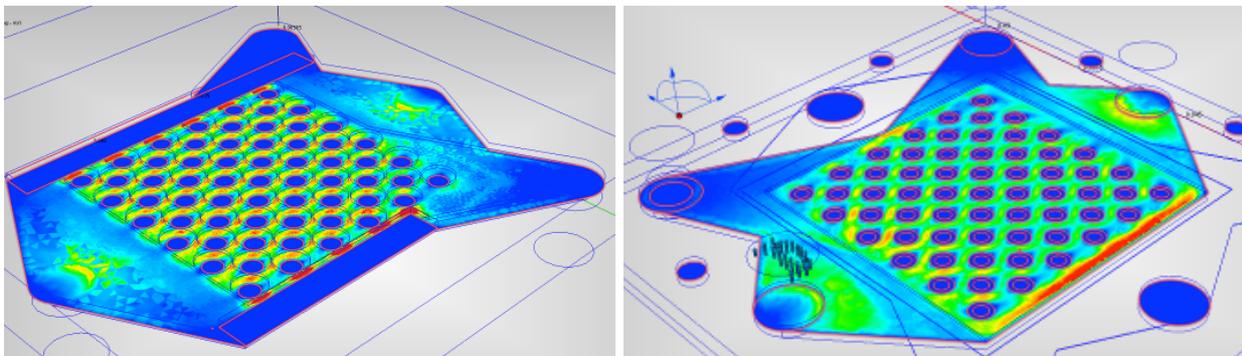
Nachteilig bei dem wellenförmigen Interkonnektor ist die komplexe Geometrie. Entsprechend geformte Halbzeuge mit den erforderlichen Materialeigenschaften sind nicht verfügbar, so dass dieser Ansatz trotz der guten Simulationsergebnisse verworfen wurde.

Zusätzlich zu den Konstruktionen mit Wellen- bzw. Kanalstruktur wurden weitere Designvarianten für den Anoden-Interkonnektor strömungstechnisch untersucht: Eine Noppenstruktur mit versetzter Anordnung zwingt die Gasteilchen zu häufigen Richtungsänderung, wodurch sich eine sehr gute Verteilung, eine geringere maximale Strömungsgeschwindigkeit und damit eine längere durchschnittliche Verweilzeit ergibt. In Abbildung 3.1.12 ist für eine solche Noppengeometrie eine Partikelspuranalyse vom Gaseintritt (links unten) bis Austritt (rechts oben) und die mäandrierende Bewegung der analysierten Partikel um die Noppen dargestellt. Eine Sensitivitätsanalyse dieses Designs zeigte eine ausgesprochen hohe Robustheit gegen veränderte Volumenströme. Selbst bei 100-fach erhöhtem Volumenstrom zeigt sich eine gleichmäßige Strömungsverteilung. Rechts unten in Abbildung 3.1.12 ist ein Strömungsprofil an einer Noppe dargestellt. Deutlich zu erkennen ist die gelb eingefärbte Kernströmung links und rechts der Noppe (blau).



*Abbildung 3.1.12: Partikelspuranalyse für einen Interkonnektor mit Noppenstruktur und Strömungsquerschnitt an einer Noppe*

Aufgrund der genannten Vorteile der Noppenstruktur und der Möglichkeit, solche Strukturen mittels moderner Umformverfahren wie Hydroforming zu erzeugen, entschloss sich das Projektteam für einen Interkonnektor mit Noppenstruktur (siehe Abschnitt „Fertigung Interkonnektor“). Die Strömungsverteilung des letztlich realisierten Interkonnektordesigns ist in Abbildung 3.1.13 dargestellt. Für einen Volumenstrom von 50 ml<sub>N</sub>/min Wasserstoff (halber Anodenraum, nur eine Zelle) ergibt sich für die Anodenseite (3.1.13 links) eine maximale Geschwindigkeit von 0,15 m/s mit einem Druckverlust von 1 Pa bei 850 °C. Auf der Kathodenseite (3.1.13 rechts) ist eine Bypass-Strömung im Randbereich der Zelle zu erkennen, die aber aufgrund des hohen Luftüberschusses tolerabel ist. Der Druckverlust und die maximale Geschwindigkeit sind hier für einen Volumenstrom von 1 l<sub>N</sub>/min Luft bei 850°C im Bereich von 24 Pa und 2 m/s.



*Abbildung 3.1.13: Strömungsverteilung auf Anoden- und Kathodenseite mit finalem Interkonnektor-Design*

Der Interkonnektor auf der Kathodenseite des metallischen Aufbaus wurde abweichend nicht als Noppenstruktur ausgeführt. Hier ist der metallische Crofer 22 APU Rahmen gleichzeitig auch der Interkonnektor und Strömungsverteiler. Zum Einsatz kommt eine gefräste Kanalstruktur (siehe Abschnitt Aufbau und Konstruktion). Die in der Mitte etwas höhere Strömungsgeschwindigkeit stellt aufgrund des Luftüberschuss auf der Kathodenseite kein Problem dar (Abb. 3.1.14). Zusätzlich kann ein potenzieller Hotspot in der Mitte der Zelle durch eine stärkere Kühlung durch den Kathodenluftstrom vermieden werden. Aufgrund der geraden Kanäle beträgt bei identischen Bedingungen wie beim keramischen Aufbau der Druckverlust nur 13 Pa bei einer maximalen Geschwindigkeit von 3 m/s.

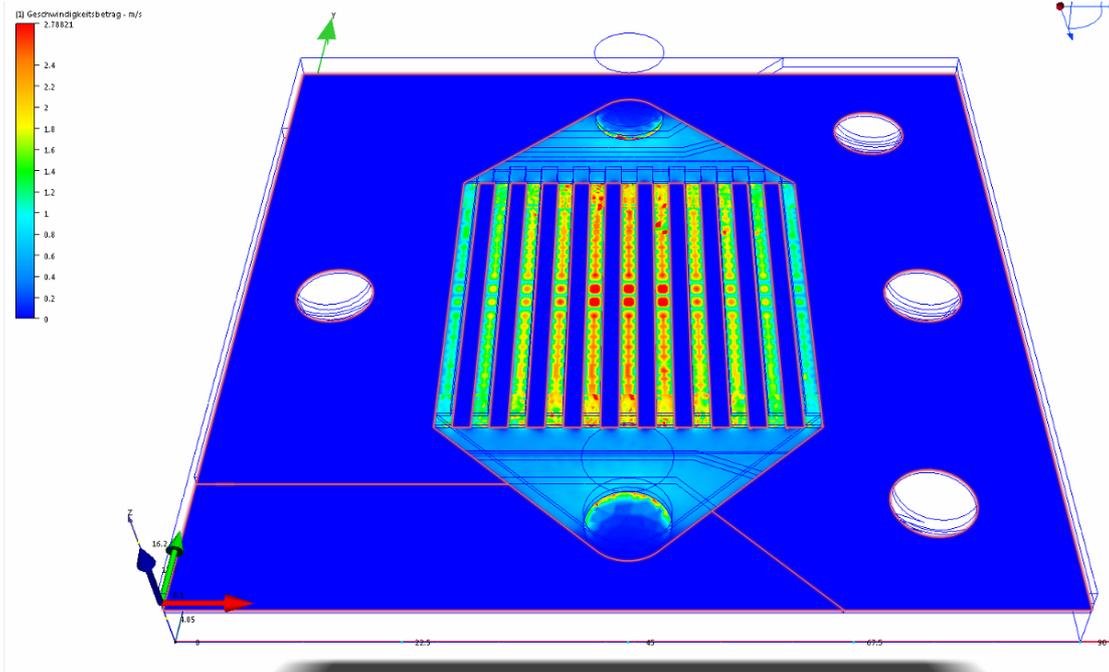


Abbildung 3.1.14: Strömungsverteilung auf der Kathodenseite des metallischen Aufbaus

• **Berechnungen zur Kontaktierung**

Besonderer Wert bei der Entwicklung des Doppelzellenkonzeptes wurde auf die Identifizierung und Quantifizierung der einzelnen elektrischen Verlustbeiträge innerhalb der Doppelzelle gelegt. Basierend auf Literaturbeiträgen (z. B. [HCS2009], [Web2002], [Hed2006] und darin angegebene Referenzen) und eigenen Untersuchungen konnte der Einfluss von verschiedenen Kontaktstrukturen auf die Verluste im Gesamtaufbau berechnet werden. In diesen Berechnungen wurden neben den spezifischen Widerständen der beteiligten Materialien bei Betriebstemperatur auch die Verlustbeiträge durch Übergangswiderstand, Aktivierung, Diffusion und Abschattung berücksichtigt. Die zu Grunde gelegten Werte sind in Tabelle 3.1.1 zusammengefasst.

Tabelle 3.1.1: Für die Verlustberechnung verwendete Literaturwerte (850 °C)

	spezifischer Widerstand [ $\Omega\text{cm}$ ]			Flächenwiderstand [ $\Omega\text{cm}^2$ ]		
	Anode	Kathode	Elektrolyt	(zum Interkonnektor)		Aktivierung Anode+Kathode
				Anode	Kathode	
Wert	1e-3	0,04	45	0,012	0,04	0,5
Quelle	[Web2002]	[Web2002]	[Web2002], [Wei2004]	[Web2002]	[Kon2006]	[Web2002]

Wie bei elektrolytgestützten Zellen (3YSZ bei 850 °C) üblich, stellt der ohmsche Widerstand des Elektrolyten den größten Verlustbeitrag, gefolgt von dem Aktivierungsverlust (Anode und Kathode zusammengefasst) und den Übergangswiderständen (Kontakt\_A und Kontakt\_K). Die anderen Verlustbeiträge (Diffusion\_A, Diffusion\_K, ohmscher Beitrag von Anode und Kathode) sind deutlich geringer und können in der Regel vernachlässigt werden. Abbildung 3.1.15 zeigt die berechneten Verlustbeiträge an einem Beispiel für den Interkonnektor 02b. Dieser verwendet auf der Kathodenseite ein Stegprofil (11 Stege, Stegbreite: 2,15 mm, Kanalbreite: 1,5 mm) und auf der Anodenseite eine Noppenstruktur mit insgesamt 61 Noppen (Noppenbreite: 2,45 mm, Noppenabstand: 5,16 mm, siehe auch Tabelle 3.1.2).

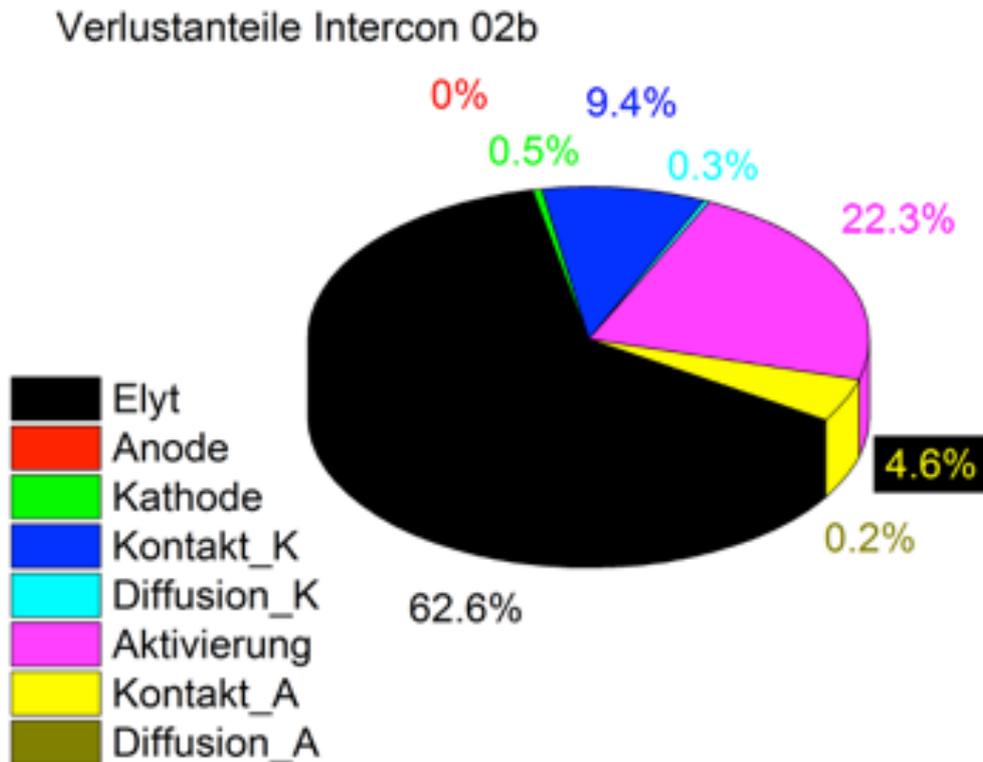


Abbildung 3.1.15: Verlustanteile in einer SOFC-Doppelzelle (metallischer Aufbau) mit dem Intekonnektordesign 02b (Details siehe Tabelle 3.1)

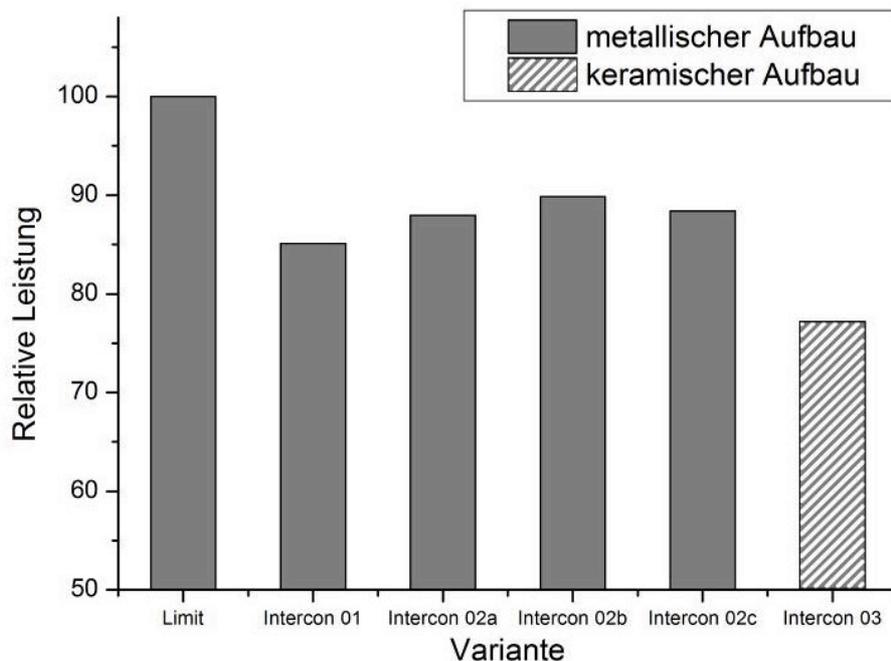
Verschiedene Designvarianten für die Interkonnektoren (Stege oder Noppen) wurden so analysiert und bewertet. Durch den größeren Übergangswiderstand Elektrode-Stromabnehmer auf der Kathodenseite und den größeren spezifischen Widerstand des Kathodenmaterials im Vergleich zur Anode ist eine relativ große Kontaktfläche mit geringen Abständen auf der Kathodenseite vorteilhaft. Eine mögliche Realisierung ist die im metallischen Aufbau gewählte stegartige Kontaktierung. Auf der Anodenseite ermöglichen die niederohmigeren Widerstände eine noppenartige Struktur, die geringere Bereiche der Anode abschattet und Vorteile bei der Gasverteilung liefert (siehe Abschnitt „Gasverteilung und Flow-Field Design“). Abbildung 3.1.16 zeigt eine Auswahl der relativen Zelleistung für verschiedene Designvarianten. Als Referenzwert („Limit“) wird die Zelleistung herangezogen, die durch die unvermeidlichen Verlustbeiträge (Ohmscher Beitrag Elektrolyt, Aktivierung) gegeben ist.

Im keramischen Aufbau wurde aus konstruktiven Gründen auch auf der Kathode eine Noppenstruktur eingesetzt. Der durch die geringere Kontaktfläche steigende Verlust (siehe Abb. 3.1.16) wurde durch ein zusätzlich verwendetes Pt-Netz zur Erhöhung der Kontaktfläche ausgeglichen (siehe Aufbau DZ3 in Arbeitspaket 2: Experimentelle Untersuchung der Doppelzellen-Einheiten, Versuchsaufbau und Charakterisierung der keramischen Doppelzelle). Die Maße der in Abbildung 3.1.16 analysierten Designvarianten sind in Tabelle 3.1.2 aufgeführt. Die Verbindungsbuchsen von

der Doppelzelle zum Gehäuse und die Stromabnehmerstäbe vom Gehäuse zur Messtechnik, die im realen Messaufbau zusätzlich auftreten, sind in Abbildung 3.1.16 nicht enthalten, da sie sich für verschiedene Versuchsaufbauten unterscheiden.

*Tabelle 3.1.2: Maße der analysierten Stromabnehmer*

Variante	Typ	Kathode			Typ	Anode		
		Stegbreite	Kanalbreite	Steganzahl		Noppenbreite	Noppenabstand	Noppenanzahl
Intercon01	Steg	1,5 mm	1,5 mm	13	Noppe	1,66 mm	4,24 mm	85
Intercon02a	Steg	1,65 mm	2 mm	11	Noppe	2,45 mm	5,16 mm	61
Intercon02b	Steg	2,15 mm	1,5 mm	11	Noppe	2,45 mm	5,16 mm	61
Intercon02c	Steg	2,15 mm	1,5 mm	11	Noppe	2,2 mm	5,16 mm	61
		Noppenbreite	Noppenabstand	Noppenanzahl				
Intercon03	Noppe	2,45 mm	5,16 mm	61	Noppe	2,2 mm	5,16 mm	61



*Abbildung 3.1.16: Berechnete relative Zelleistung für verschiedene Interkonnektor-Designvarianten (Ableitwiderstand durch Interkonnektor vernachlässigt)*

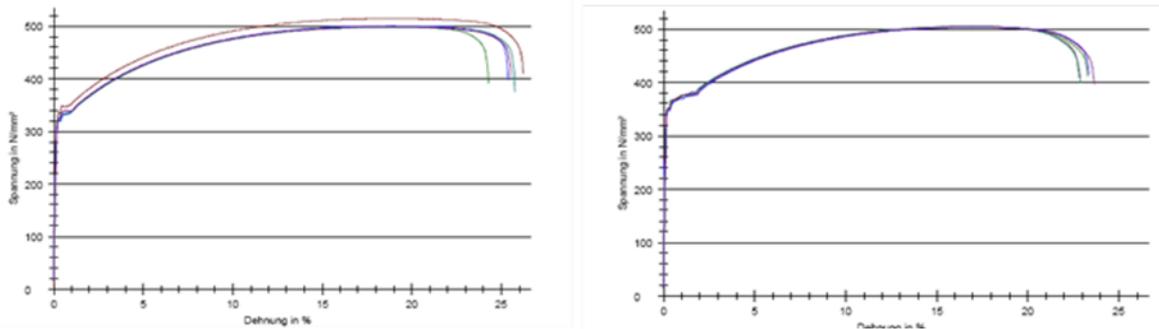
Die dargestellten Berechnungen zur Verringerung der Verluste durch verbesserte Stromabnehmer wurden eng mit den Ergebnissen der Strömungsberechnungen (siehe Abschnitt „Gasverteilung und Flowfield Design“) und den Erfordernissen der fertigungsgerechten Konstruktion abgestimmt und führten schließlich zur Festlegung der Interkonnektor-Geometrie.

• **Fertigung Interkonnektoren**

Die Interkonnektoren haben neben den mechanischen Eigenschaften und der Aufgabe der Abführung der elektrischen Energie auch die Funktion einer homogenen Gasverteilung. Durch entsprechende Strukturen werden die Betriebsmittel gleichmäßig in den Elektrodenräumen verteilt. Ent-

sprechend den vorherigen Ausführungen wurde mit Hilfe eines Industriepartners das Potenzial zur Serienfertigung von metallischen Interkonnektoren überprüft. Insbesondere die Verarbeitung des ferritischen Chromstahls Crofer 22 APU mit den Methoden der Umformtechnik wird hierfür beleuchtet. Die nichtrostenden ferritischen Stähle verhalten sich hinsichtlich der erforderlichen Umformkräfte annähernd wie unlegierten Stähle. Sie sind jedoch im Vergleich zu unlegierten Tiefziehstählen, wie z. B. dem Werkstoff 1.0335 (DD13), in ihrem Verformungsvermögen eingeschränkt. Dabei ist im Auge zu behalten, dass bei diesen Werkstoffen nicht die Umformbarkeit, sondern die Korrosionsbeständigkeit die oberste Priorität innerhalb des insgesamt gewünschten Werkstoffverhaltens hat.

Crofer 22 APU kann kommerziell aus dünnen Blechen von typischerweise 0,3 bis 1,0 mm Dicke bezogen werden. Ein wichtiger Vorteil der Crofer 22 APU-Legierung ist die verhältnismäßig einfache Verarbeitbarkeit [TK10]. Er kann wie ein Standard-nichtrostender Stahl verarbeitet werden. So ist er warm- und kaltumformbar, kann spanend bearbeitet werden und ist schweißbar. Am Anfang des Projektes stand die Untersuchung von 0,5 mm Crofer 22 APU-Blechen, die mit Hilfe des einachsigen Zugversuchs (Abbildung 3.1.17) jeweils in Walzrichtung und quer zur Walzrichtung gezogen wurden. Zum Vergleich hat der in vielen technischen Anwendungen häufig eingesetzte rostfreie Stahl mit der Werkstoffnummer 1.4301 eine  $R_{p0,2}$  von  $195 \text{ N/mm}^2$ , eine  $R_m$  von  $500$  bis  $720 \text{ N/mm}^2$  und ein E-Modul von  $200 \text{ kN/mm}^2$ . Des Weiteren konnte durch den Vergleich der ermittelten Ergebnisse ( $R_m$ ) aus dem Zugversuch eine deutliche Anisotropie des Crofer 22 APU Materials festgestellt werden.



Serie n=5	SO mm <sup>2</sup>	E-Modul kN/mm <sup>2</sup>	R <sub>p0,2</sub> N/mm <sup>2</sup>	R <sub>m</sub> N/mm <sup>2</sup>	A %	Z %
x□	12,0	182	316	441	27,8	33,4
s	0,0	15	5	1	0,5	0,1
v	0,00	8,25	1,67	0,19	1,95	0,45

Serie n=5	SO mm <sup>2</sup>	E-Modul kN/mm <sup>2</sup>	R <sub>p0,2</sub> N/mm <sup>2</sup>	R <sub>m</sub> N/mm <sup>2</sup>	A %	Z %
x□	12	229	356	476	26,1	33,2
s	0,1	7	6	1	0,4	2,1
v	0,00	2,94	1,80	0,22	1,52	6,46

Abbildung 3.1.17: Ergebnisse des einachsigen Zugversuchs von Crofer 22 APU

Dies wurde durch Näpfchenzugversuche bestätigt, die die bei der Formung der Noppenstruktur auftretenden Beanspruchungen gut nachahmt und so Rückschluss auf die Kaltumformbarkeit erlaubt. Das Material (Crofer 22 APU, 1.4760) reißt hierbei immer in gleicher Richtung (Abbildung 3.1.18) und bestätigt damit die Anisotropie des Materials. Dies muss entsprechend bei der Auslegung der Umformwerkzeuge und den verwendeten Umformgraden berücksichtigt werden.



Abbildung 3.1.18: Näpfchenzugversuch bei 0,5 mm Crofer 22 APU-Blechen

In Vorarbeiten wurde untersucht, ob das angestrebte Noppendesign durch ein Prägeverfahren herzustellen ist. Um dem eng gesteckten Toleranzfeld für die Verwendung als Interkonnektor in der Kombination mit keramischen Komponenten gerecht zu werden und eine gleichmäßige Kontaktierung zu gewährleisten, ist ein Kaltumformvorgang nötig. Abbildung 3.1.19 zeigt ein geprägtes Crofer 22 APU-Blech mit Noppenstruktur. Deutlich erkennt man Risse in den ausgeformten Noppen (Abbildung 3.1.19a). Die Bereiche des Bleches, in denen noch keine Risse auftraten, zeigten bereits eine beginnende Einschnürung in den Zonen der höchsten Umformgrade (Abbildung 3.1.19b).

Bei einer Umformung tritt in der Berührungsfläche von Werkzeug und Werkstück Reibung auf, zu deren Überwindung zusätzliche Energie notwendig ist. Außerdem werden durch die äußere Reibung oder durch Umlenken des Werkstoffflusses bei geometrischen Körpern zusätzliche Gleitungen im Körperinneren verursacht [Lan84].

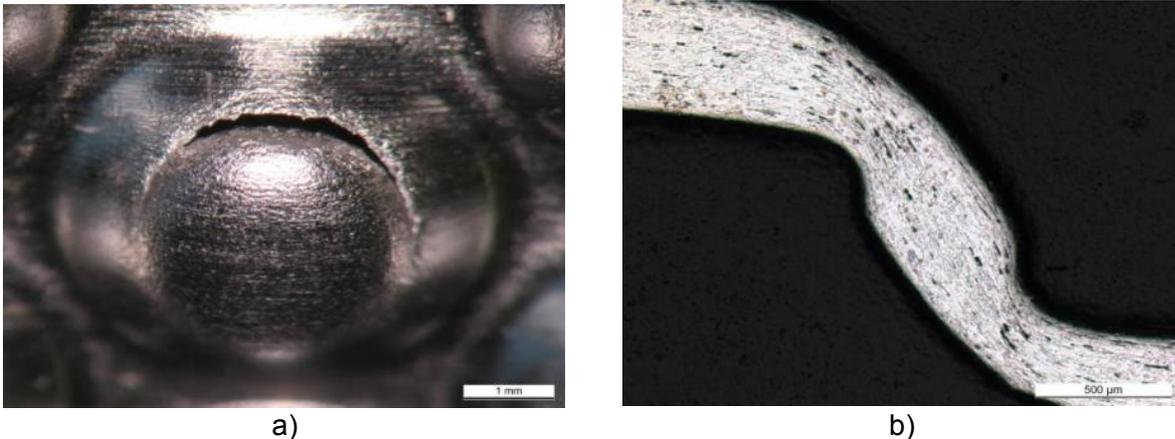


Abbildung 3.1.19: Noppenstruktur eines Crofer 22 APU-Interkonnektors mit konventionellen Prägeverfahren a) Draufsicht b) Querschliff

Daher wurde im vorliegenden Vorhaben für die Herstellung der Interkonnektoren das Hydroforming (Abbildung 3.1.20) als alternatives Fertigungsverfahren angewandt. Hydroforming ist ein Hochdruckumformprozess, bei dem mit Hilfe eines Fluides Blechplatinen unter hohem Druck in eine gewünschte Geometrie geformt werden. Es ist dabei dem konventionellen Tiefziehen mit einer Gegenform ähnlich. Der besondere Unterschied zu der konventionellen Technologie liegt darin, dass anstatt eines Stempels mit einem Wirkmedium umgeformt wird. Für diesen Umformprozess sind Mediendrücke bis 4000 bar erforderlich, was abhängig von der Bauteilgröße bedeutet, dass zusätzlich sehr hohe Werkzeugschließkräfte aufgebracht werden müssen [FF15].

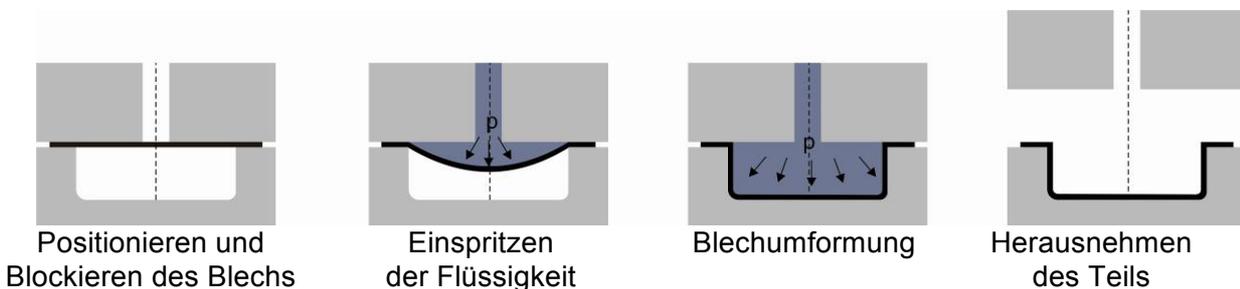
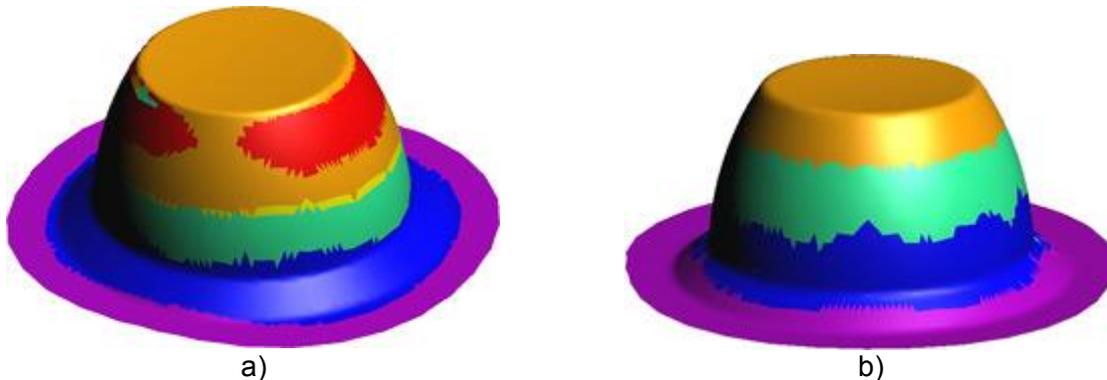


Abbildung 3.1.20: Prinzip des Hydroforming (Außenhochdruckumformung) [ISAF13]

Die Blechplatte wird durch die gleichmäßige Beanspruchung mittels des Wirkmediums in die Werkzeugkontur gedrückt. Dabei wird eine bestmögliche Blechstärkenverteilung erzielt (Abbildung 3.1.21), was zu optimalen Ausformgraden führt. Es kommt zu keinen abrupten Spannungsübergängen, was maßgeblichen Einfluss auf die hohe Maßhaltigkeit und auf geringe Rückfederraten hat. Außerdem ergeben sich geringere Eigenspannungen nach dem Umformprozess, was die

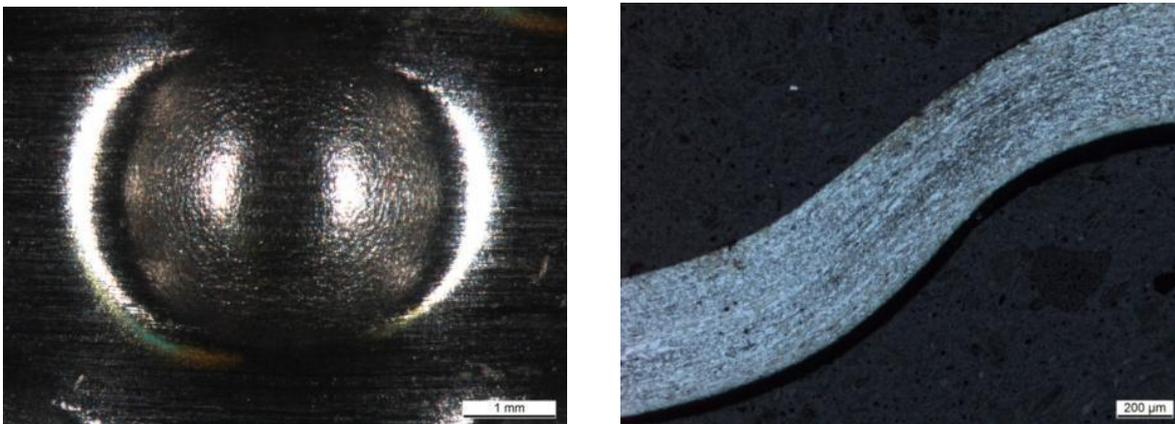
Weiterverarbeitung vereinfacht und bei dieser speziellen Anwendung für eine SOFC im besonderen Maße gefordert ist.



a) b)  
Abbildung 3.1.21: Ausformungsgrade bei konventionellen Tiefziehverfahren (a) und beim Hydroforming (b) [FF15]

Da das Blech nur mit einer Druckflüssigkeit umgeformt wird, kommt es zu keinem direkten Kontakt mit dem sonst üblichen Umformwerkzeug. Dadurch werden Oberflächenbeschädigung und die klassischen Ziehspuren vermieden. Beim Hydroformieren legt sich das Blech erst bei Erreichen des maximal notwendigen Ausformdruckes an die Werkzeugkontur an.

Die Herstellbarkeit von Interkonnektoren mit Noppenstruktur wurde zunächst grundsätzlich anhand von gängigen numerischen Methoden der Umformtechnik bei dem KMU „FF Fluid Forming GmbH“ überprüft. Nach positiver Prüfung wurde das notwendige Umformwerkzeug entsprechend den konstruktiven Vorgaben und Absprachen ausgelegt und gefertigt. Mit diesem Werkzeug wurden dann entsprechende Blechrohlinge hydroformiert. Abbildung 3.1.22a zeigt im Detail die Ergebnisse der so hergestellten Interkonnektorbleche. Risse in der ausgeformten Blechen konnten dabei verhindert werden. Deutlich erkennt man im Vergleich der Abbildung 3.1.22b mit Abbildung 3.1.19b die deutlich harmonischeren Umformbereiche beim Hydroforming.



a) b)  
Abbildung 3.1.22.: Details eines mittels Hydroforming umgeformten Crofer 22 APU-Interkonnektors mit Noppenstruktur

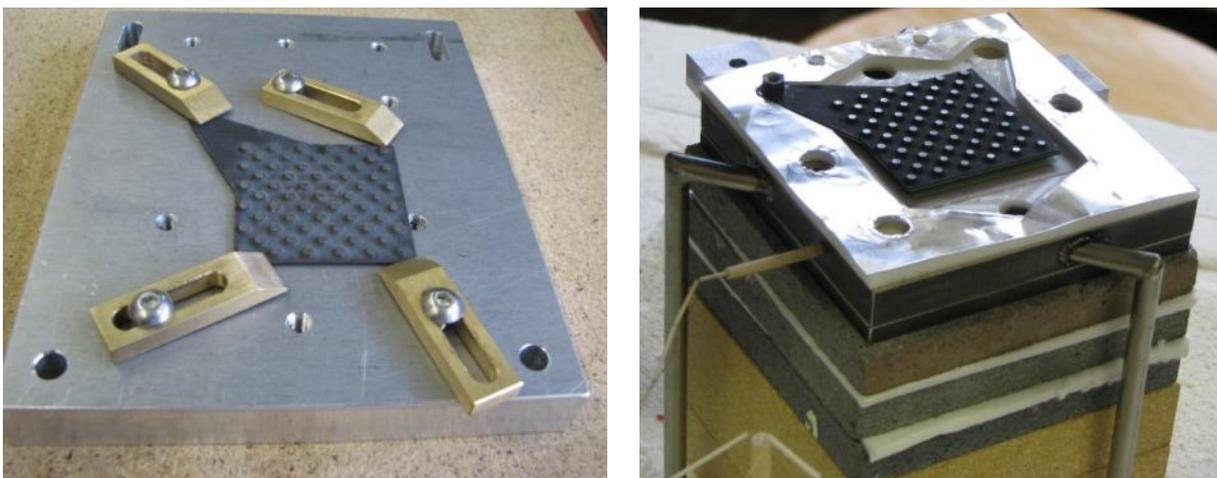
Nach dem Umformvorgang wurden alle Interkonnektor-Rohlinge (Abbildung 3.1.23a) inklusive der Bohrungen in der Stromabfuhrflasche per Laserzuscchnitt bei dem KMU „Lasertechnik Kreiensen UG“ auf Endkontur Abbildung 3.1.23b) zugeschnitten. Dieses Verfahren ist für die 0,5 mm dicken Bleche gratfrei und maßhaltig durchführbar.



a) *Abbildung 3.1.23: Rohling des umgeformten Interkonnektors mit Noppenstruktur vor (a) und nach (b) dem Laserzuschneiden und Schleifen*

Die Oxidationsbeständigkeit von Crofer 22 APU beruht auf der Ausbildung einer dichten Deckschicht aus Chromoxid, die ein weiteres Austreten von Chrom verhindert. Dieses Austreten von Chrom würde langfristig zu einer Chromverarmung des Restmaterials führen und die Oxidationsbeständigkeit mindern. Des Weiteren ist austretendes Chrom schädlich für die Funktionsschichten der Zelle, insbesondere der Kathode (Chromvergiftung der 3-Phasen-Grenze). Daher werden alle Crofer 22 APU-Bauteile vor dem Betrieb bei 800 °C für ca. 100 h im Ofen an Luftatmosphäre voroxidiert um eine möglichst homogene Chromoxidschicht zu generieren.

Um die Fertigungstoleranzen der Zellen und die beim Einlöten der Zellen in den Rahmen entstandenen Unregelmäßigkeiten in den Materialhöhen auszugleichen, werden in einem letzten Schritt vor der Montage, die voroxidierten Interkonnektoren angepasst. Dazu werden die Interkonnektoren eingespannt und entsprechend den Abstandsverhältnissen der jeweiligen Zelle von Hand zugschliffen (Abbildung 3.1.24).



a) *Abbildung 3.1.24: Voroxidiertes Interkonnektor vor (a) und nach dem manuellen Anpassen (b)*

### • Lötverbindung

Die Hochtemperatur-Brennstoffzelle SOFC stellt für die Fügechnik eine Herausforderung dar, da von einem komplizierten Verbund aus keramischen und metallischen Komponenten bei einer Arbeitstemperatur von ca. 850 °C eine hohe Lebensdauer und dauerhaft gasdichte Verbindungen erwartet werden. Die gängigen Fügeverfahren für Metall-Keramik- und Keramik-Keramik-Verbunde unterteilen sich in stoffschlüssige, formschlüssige und kraftschlüssige Methoden (Abbildung 3.1.25).

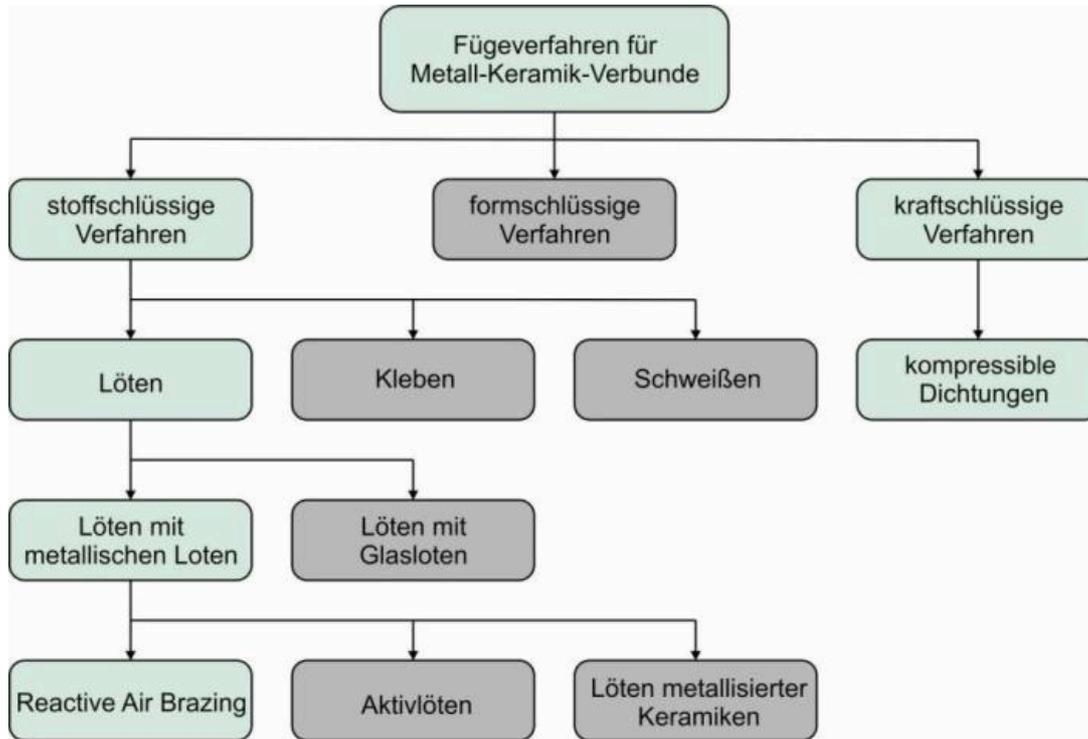


Abbildung 3.1.25: Fügeverfahren für Metall-Keramik-Verbunde

Die vielfältigen und hohen Anforderungen an die Verbindungen (bzgl. Ausdehnungskoeffizient, elektrische Eigenschaften, Viskositätsverhalten beim Fügen, chemische Stabilität, Dichtigkeit und Festigkeit) lassen sich mit den unterschiedlichen Ansätzen aber oftmals nur zum Teil erfüllen.

In die Kategorie stoffschlüssige Verfahren fallen die Klebe-, Löt- und Schweißverfahren. Klebstoffe basieren entweder auf Kunststoffen oder auf Wasserglasformulierungen, Kieselsolen oder wasserlöslichen Aluminaten bzw. Silikaten [PT15]. Erstere sind erhöhten Einsatztemperaturen des Verbundes nicht gewachsen. Alle bis jetzt bekannten keramischen Klebverbindungen bilden keine belastbaren Grenzflächen zum Metall aus.

Ein zurzeit häufig eingesetztes Fügeverfahren für planare SOFC-Anwendungen sind Glaskeramiken bzw. Glaslote, die typischerweise aus  $\text{CaO-MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  und  $\text{BaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3$ -Systemen bestehen und durch gezielte Kristallisation ihre Festigkeit erhalten [BKL03, Sch12]. Wesentliche Vorteile der Glaslotdichtung sind neben dem einfachen Auftrag die gute elektrische Isolation. Glaslote zeigen allerdings besonders bei schnellen Temperaturwechseln eine nur geringe Schadenstoleranz auf [WCH04]. Nachteilig ist außerdem der schwer kontrollierbare Phasenbestand des auskristallisierten Lotes. Die Ausbildung der gewünschten Phasen ist stark vom Temperaturzyklus und der gleichmäßigen Temperaturverteilung über den Stack abhängig. Bei großen Stacks ist dies sehr schwierig zu realisieren, weshalb der Phasenbestand über den Stack verteilt stark unterschiedlich sein kann. Durch die Kristallisation bilden sich bereits nach wenigen Thermozyklen starre Materialbrücken, die kritische Schwachstellen darstellen und zu kritischem Risswachstum und schließlich zum Versagen durch Ermüdungsbruch führen können [Fer05].

Für bestimmte Fügeaufgaben in SOFC-Stacks können metallische Lote eine Alternative zu Glasloten darstellen. Mit Metallloten werden bisher hauptsächlich Dichtungen zwischen keramischen Zellen und Interkonnektoren realisiert, da diese nicht elektrisch isolierend ausgeführt sein müssen. Gerade die unvorteilhaften, thermisch induzierten mechanischen Spannungen, hervorgerufen durch die verwendeten Werkstoffkombinationen und die hohen Betriebstemperaturen, können durch metallische Lote mit hoher Duktilität ausgeglichen werden. Als Lötprozesse zur Herstellung von Dichtungen aus metallischen Loten werden in der Literatur sowohl das Aktivlöten im Vakuum oder Schutzgas als auch das Reaktivlöten an Luft diskutiert [Kop12].

Zur Erzeugung einer gut benetzten Lötverbindung sind gleichartige atomistische Eigenschaften von Fügepartner und Lotwerkstoff nötig. Nach dem Aufschmelzen des Lotes findet ein diffusionsgetriebener Stoffaustausch zwischen Schmelze und Fügepartner statt. Dabei löst sich in der Regel ein Element des Lotes in den jeweiligen Fügepartnern und es kann die Ausbildung von charakteristischen Phasen und Reaktionsschichten beobachtet werden. Infolge der andersartigen Bindungsverhältnisse von Keramiken, die im Vergleich zu den metallischen Bindungen der Metalle, einen hohen Anteil an ionischen und kovalenten Bindungen aufweisen, kommt es beim Aufschmelzen von metallischen Lotwerkstoffen zu keiner oder nur einer sehr schlechten Benetzung. Zur Herstellung von Keramik-Keramik- oder Keramik-Metall-Verbunden mit metallischen Loten müssen deshalb die keramischen Fügepartner vor dem Lötprozess aufwendig metallisiert werden [Kop12]. Hierbei findet vor dem eigentlichen Lötprozess die Metallisierung der Fügeflächen der keramischen Bauteile statt und bewirkt eine Erhöhung der Oberflächenenergie der Keramik. Danach ist es möglich, die Keramik durch konventionelle Lote zu benetzen. Stand der Technik sind Aktivlote, bei denen eine haftvermittelnde Schicht in situ während des Lötens ausgebildet wird.

Beim Aktivlöten, das nach vielfältiger Forschung bis zur kommerziellen Reife entwickelt worden ist, setzt sich das Lot aus einer Grundkomponente und einem Aktivelement zusammen. Chemisch stabile Edelmetalle wie Gold, Silber oder Nickel dienen als Grundmaterial, elektrochemisch unedle Metalle der Element-Gruppe VII B wie Titan, Hafnium oder Zirkonium als Aktivelemente [MAB03]. Aufgrund des starken Reduktionspotenzials entziehen die letztgenannten Elemente den thermodynamisch stabilen Keramiken Nichtmetallionen, jedoch nur, wenn diese nicht aus der unmittelbaren Umgebung verfügbar sind. Daher muss diese als Aktivierung bzw. Metallisierung bekannte Reaktion des Lötvorganges unter kostenintensiven Vakuum- oder Schutzgasatmosphären ablaufen. Bei der Lotzuführung ist darüber hinaus zu beachten, dass Aktivlote anders als konventionelle Hochtemperaturlote, nicht fließen. Dadurch ist der Kapillareffekt nicht nutzbar, die Lote verbleiben im Wesentlichen am Lotdepot. Daher sind Aktivlote sehr anfällig für Porenbildung (Abbildung 3.1.26a), da eventuell vorhandene Binder und Lösungsmittel sich während des Fügevorganges auflösen. Weiterhin wird in der Literatur aufgezeigt, dass aktivgelötete Verbunde einen starken Festigkeitsverlust bei dauerhaften Temperaturen über 500 °C aufweisen, was durch eine fortschreitende Oxidation und Versprödung der Grenzfläche ausgelöst werden kann [KY97, WR05]. Aktivgelötete Metall-Keramik-Verbunde sind demzufolge nur bedingt für einen dauerhaften SOFC-Betrieb sinnvoll. Ein Vakuum-Lötprozess ist außerdem aus materialspezifischen Gründen (Vakuumunverträglichkeit der SOFC-Funktionsschichten (Abbildung 3.1.26b)), Ermangelung eines Hochvakuumofens oder sonstigen Prozess- bzw. Verfahrensproblemen oftmals nicht praktikabel. Abbildung 3.1.26b zeigt die Risse und Abplatzungen einer Anodenschicht nach einer Lötung im Hochvakuum ( $5 \times 10^{-5}$  mbar) einer HIP des ISAF. Durch die reduzierende Wirkung des Vakuums wurde das Nickeloxid in Nickel umgewandelt, was mit einer deutlichen Volumenänderung einhergeht. Dieser Prozess ist aber zu diesem Zeitpunkt ungewollt und sollte erst bei der Formierung der Zelle und sehr behutsam stattfinden, um eine homogene Porosität in die Anode einzubringen. Verschiedene Legierungselemente der kommerziell erhältlichen Aktivlote (z. B. Hafnium) können sich negativ auf die Leistungsfähigkeit der Funktionsschichten der Zelle auswirken und schränken die Auswahl der Lote stark ein.

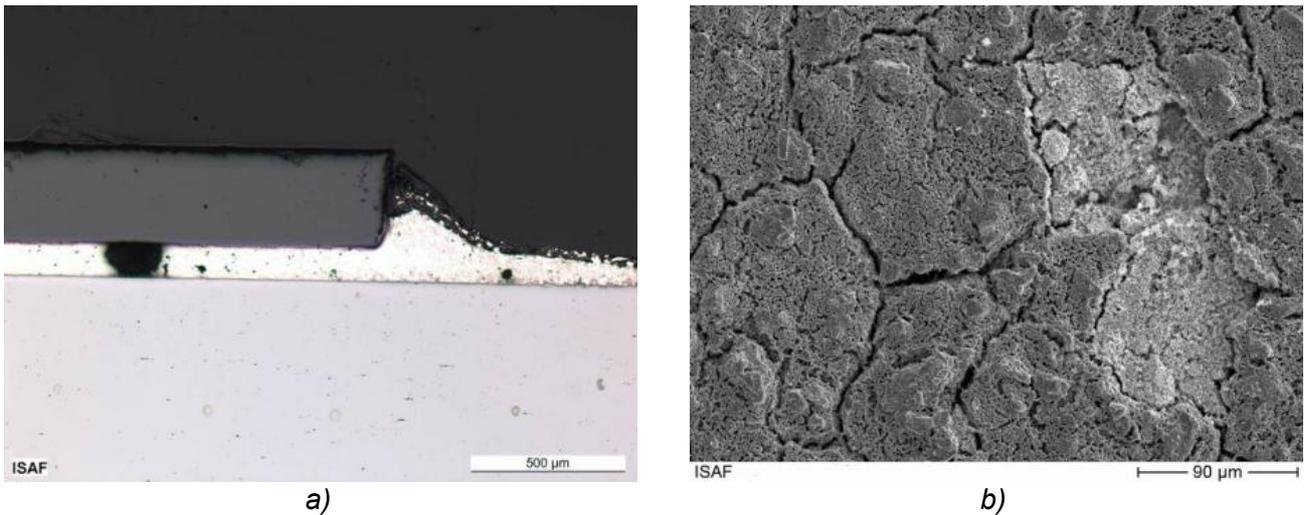


Abbildung 3.1.26: Porenbildung bei Aktivlötungen unter Schutzgas (Argon 4.8) a) Schädigung der Anodenfunktionsschicht unter Vakuumatmosphäre

In diesem Projekt soll gänzlich auf die Verwendung von Glaslot-Dichtwerkstoffen verzichtet werden. Der Einsatz von Aktivloten und vorab metallisierten Keramiken ist aus den vorher genannten Gründen ebenfalls nicht zielführend. Aus diesem Grund sollen zur Herstellung der Keramik-Keramik- beziehungsweise Keramik-Metall-Verbunden Lötverbindungen nach dem Reactive Air Brazing (RAB)-Verfahren zum Einsatz kommen.

Von besonderer Bedeutung beim RAB sind oxidische Phasen im Silberbasislot; die entweder teilweise oder ganz im flüssigen Lot gelöst sind und die für den Lötvorgang erforderliche Benetzung sicherstellen. Hierfür hat sich insbesondere CuO in verschiedenen Konzentrationen für die jeweilig verwendeten Werkstoffe etabliert. In diesem Projekt werden daher die durchgeführten Fügearbeiten der Bauteile auf diese RAB-Systeme mit CuO-haltigen Phasen beschränkt.

Beim Reaktivlöten an Luft werden typischerweise zur Herstellung des gewünschten Lotes entweder Silber- und Kupferpulver gemischt und als Lotpaste appliziert oder mit Kupfer beschichtete Silberfolien eingesetzt. Aufgrund der bei Aktivloten gemachten negativen Erfahrungen mit dem Binderausbrand von Lotpasten und der möglichen chemischen Reaktionen mit diesen, wurden nachfolgend ausschließlich Folienlote eingesetzt. Diese Folien wurden in passender Form per Drahterosion hergestellt.

Für die Lötungen wurden Folien aus Reinsilber (99,95 % Ag) mit einer Stärke von 0,1 mm eingesetzt. Das für den RAB-Lötvorgang wichtige Kupfer wurde durch elektrochemisches Abscheiden auf das Reinsilbersubstrat aufgebracht. Wie die meisten metallischen Beschichtungsverfahren erfordert dies zwingend eine vorherige Oberflächenbehandlung der Werkstücke. Zur Erzielung einer guten Haftfähigkeit des Überzugs ist eine gründliche Reinigung der Oberfläche von Schmutz, Fett, Öl usw. nötig. Beim Galvanisieren wurde mit Hilfe von Gleichstrom Metall auf einem Werkstück abgeschieden. Hierzu wurde das Werkstück in eine wässrige Lösung des entsprechenden Metallsalzes getaucht. Das Werkstück (Lötfolie) wurde mit dem Minuspol einer Stromquelle verbunden und wird so zur Kathode. Die auf der Kathode abgeschiedenen Metallionen wurden der Lösung wieder zugeführt, indem man eine Gegenelektrode (Anode) aus dem gleichen Metall verwendet, wie es in der Lösung enthalten ist und diese mit dem positiven Pol der Stromquelle verbindet. In der Folge löst sich das Metall (Kupfer) an der Anode auf und wird über die wässrige Lösung auf der Kathode wieder abgeschieden. Mit der Galvanotechnik lassen sich sehr reine Metall- oder Legierungsschichten von nahezu beliebiger Schichtdicke abscheiden, so dass die hergestellten Lötfolien einen genau bestimmten Anteil von Kupferzusatz enthalten. Diese Bestandteile sind sehr homogen verteilt und bilden so die Grundlage für eine reproduzierbare Verbindung.

Während des Lötvorgangs an Luft findet in situ die Oxidation des Kupfers zu Kupferoxid statt. Bei 932 °C entsteht durch die Bildung des Ag-CuO-Eutektikums eine erste flüssige Lotphase (Abbildung 3.1.27). Beim weiteren Aufheizen löst sich zusätzlich ein Teil des Kupferoxid in der eutektischen Schmelze (L1). Das verbleibende Kupferoxid geht bei 964 °C in die flüssige Phase L2 über. Diese kupferoxidreiche Phase L2 lagert sich in der Regel auf der Keramikoberfläche an und bildet dort eine durch die silberreiche Schmelze L1 benetzbare Oberfläche. Beim Abkühlen von Löttemperatur kommt es zur Erstarrung der kupferoxidreichen Phase L2, gefolgt von der Erstarrung des silberreichen Eutektikums L1. Dabei können sich kleine Kupferoxidausscheidungen im Lötgefüge bilden. [KHW05]. Mit steigendem Kupferoxidgehalt verbessert sich die Benetzung der YSZ-Keramik [KWH06]. Im Gegensatz dazu ist die Festigkeit von Verbunden aus YSZ / YSZ bei einem Kupferoxidgehalt von 2 bis 4 mol % am größten [DW08].

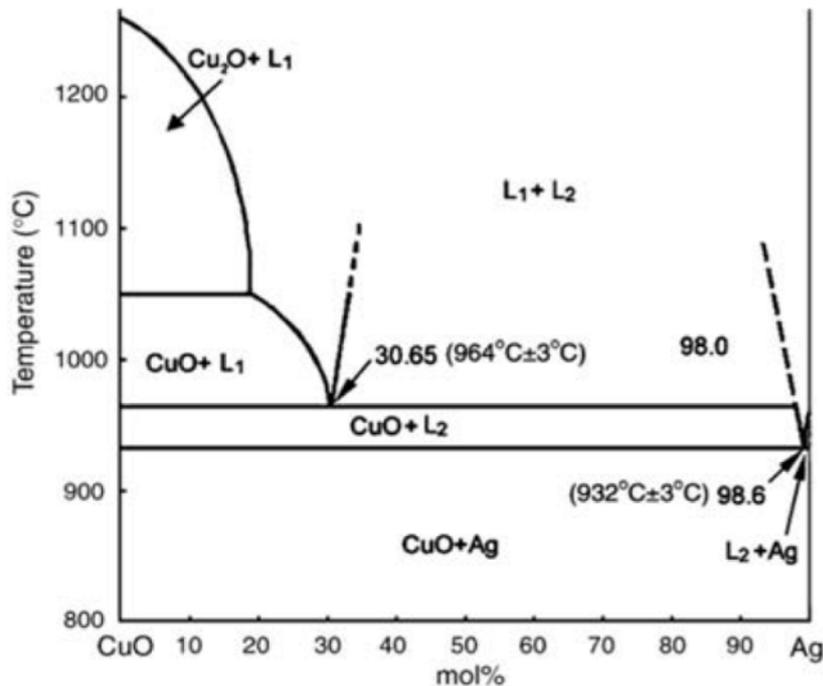


Abbildung 3.1.27: Phasendiagramm des pseudobinären Systems CuO-Ag an Luft [KHW05], [SLM96]

Beim RAB-Verfahren wird das hohe duktile Verhalten der Silberlote ausgenutzt, um die Lötverbindungen beständig gegenüber Temperaturzyklen zu machen, um damit thermische Spannungen innerhalb der Lötungen auch bei hohen Aufheiz- beziehungsweise Abkühlraten abbauen zu können. Außerdem wird das Löten unter Umgebungsluft betrieben, wodurch sich der Einsatz von Schutzgasen oder Flussmitteln erübrigt. Hierdurch können zusätzlich Kosten eingespart werden, so dass das Verfahren trotz des Mehrkostenaufwandes für den silberbasierten Lotwerkstoff durchaus wirtschaftlich akzeptabel bleibt.

Die Geometrie der im Projekt verwendeten Lötfolie wurde durch bei Vorversuchen erzielten Ergebnisse schrittweise angepasst. Nachdem zu Beginn augenscheinlich zu viel Lot in der Fügezone vorhanden war, wurde die Breite der Folien um je 0,1 mm verkleinert. Das überschüssige Lotmaterial hat sich zumeist kugelförmig an einem Randbereich konzentriert, was sich bei den Realbauteilen störend auswirken kann, z. B. durch Kurzschlüsse im Betrieb der Zelle. Solche Bauteile wären entweder unbrauchbar oder würden eine aufwendige Nacharbeit erforderlich machen. Dieser Effekt verstärkt sich, wenn die Probe nicht waagrecht ausgerichtet wird. In diesem Fall kann es sogar dazu kommen, das Bereiche an Lotmaterial verarmen, da dieses sich in einem Gebiet sammelt. Da die Folien mit einer CNC-gesteuerten Drahterosionsmaschine am ISAF hergestellt wur-

den, konnten die entsprechenden Maße bezüglich der Foliengeometrie schrittweise sehr genau eingestellt werden.

Für die Herstellung der Lotverbindungen wurden die miteinander zu fügenden Bauteile zusammen mit der Lotfolie vormontiert und in einen Ofen eingebracht. Das verwendete Temperaturprofil zu den RAB-Lötungen ist in Abbildung 3.1.28 dargestellt. Die keramischen Komponenten werden je nach Zusammensetzung der stabilisierenden Elemente bei einer Aufheiz- bzw. Abkühlrate von ca. 10 K/Min. an ihre Zerstörungsgrenze gebracht. Um eine eventuelle Vorschädigung der Keramiken bei dem Lötprozess auszuschließen, wurden Aufheizraten von 5 K/Min. nicht überschritten, ein weiteres Absenken brachte allerdings auch keine sichtbaren Vorteile. Bei 930 °C, kurz unterhalb der Schmelztemperatur des Silberlotes, wurde eine Haltezeit von 15 Minuten eingefügt um den Materialverbund gleichmäßig durchzuheizen. Die nachfolgende Temperaturerhöhung auf 1030 °C hat die besten Ergebnisse geliefert, sollte allerdings nicht überschritten werden, da sonst sich die Modifikation des Kupferoxids  $\text{Cu}_2\text{O}$  ausbildet. Auch hier wird die Temperatur wieder 15 Minuten gehalten um anschließend kontrolliert bei 5 K/Min. auf 930 °C zu fallen. Diese Haltestufe (15 Minuten) hat einen entscheidenden Einfluss auf die Ausbildung von möglichen Poren.

Durch den Umstand, dass Silberschmelzen die vielfache Menge von Sauerstoff im Vergleich zu einem Silberfestkörper aufnehmen kann, entstehen beim Lötprozess im Moment der Erstarrung des Lotes Poren in der Fügezone. Diese Poren können insbesondere im späteren thermozyklischen Betrieb des Brennstoffzellen-Stacks die Festigkeit und Dauerhaltbarkeit der Löt-Verbindung negativ beeinflussen. Poren stellen, sobald sie durchgängig miteinander verbunden sind, Leckage-Passagen für die Prozessgase der SOFC dar. Durch Rissbildung in den Poren und Wachstum dieser Poren kann es dann zu Gasundichtigkeiten kommen, die die Leistungsfähigkeit des Brennstoffzellen-Stacks verringern oder zu dessen völligem Versagen führen können.

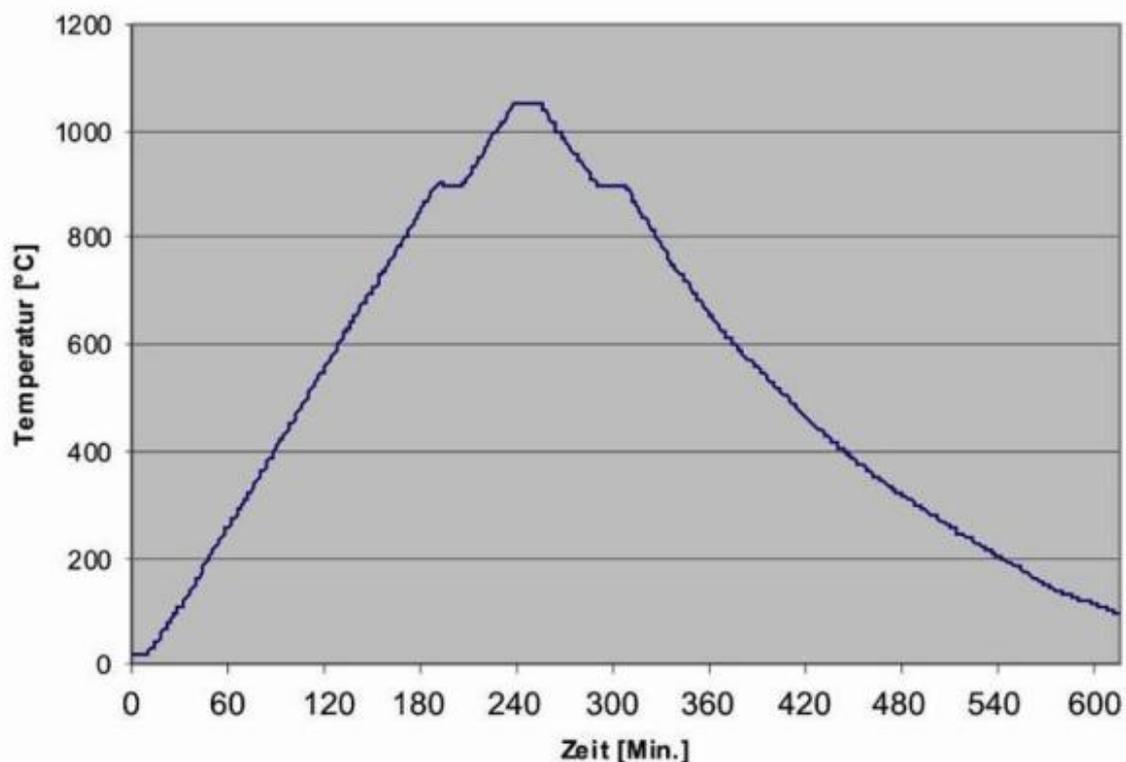
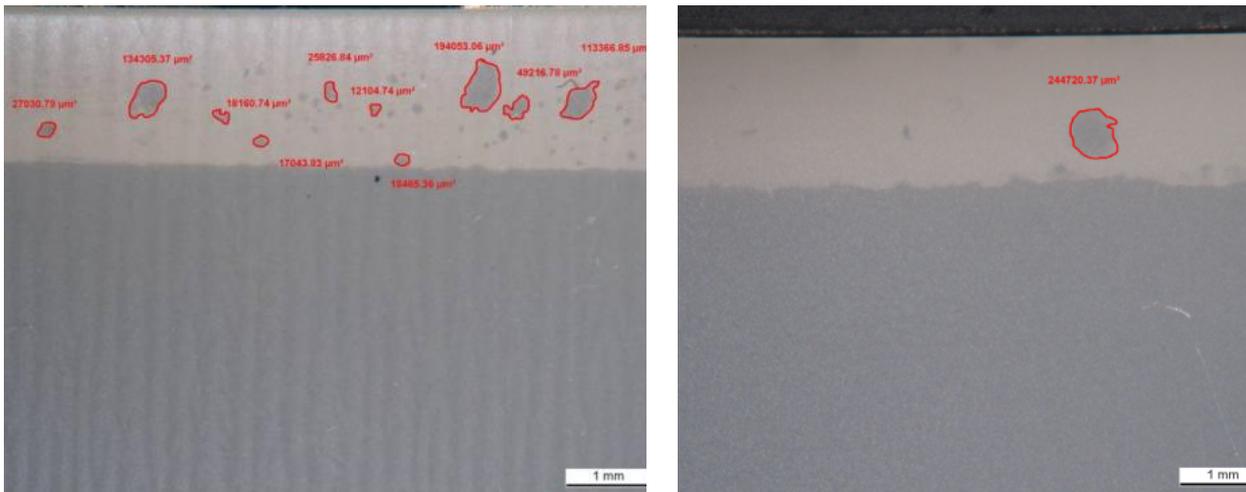


Abbildung 3.1.28: Temperaturführung der RAB-Lötungen



a) *Abbildung 3.1.29: Porendichte a) mit Reinsilber b) mit CuO-haltigen Loten*

Ein Einhalten der Abkühlgeschwindigkeit von 5 K/min in der Erstarrungsphase der eingesetzten Lote, zwischen 960 °C und 930 °C sowie eine Haltestufe wirken sich äußerst positiv auf das Ergebnis des Lötprozesses aus. Es wurde festgestellt, dass das Lötresultat in Bezug auf die Porenbildung deutlich verbessert werden kann. Die Entstehung von Gasporen im Lotverbund konnte signifikant reduziert werden. Dies wurde bei Reinsilberlötungen ebenso beobachtet wie bei den CuO-haltigen Loten, wobei die Reinsilberlote allgemein zu einer höheren Porendichte neigen. Die Auswertung mehrerer Lötungen in der Draufsicht wird in Abbildung 3.1.29 dargestellt. Abbildung a zeigt eine Reinsilberlötung mit Bereichen hoher Porendichte (Porennester), Abbildung 3.1.29 b eine Lötung mit 4 mol % CuO, bei denen vereinzelt geschlossene Poren auftreten. Die Porendichte bei Reinsilberloten liegt um den Faktor 2,5 höher als die CuO-haltigen Lote, wobei der Unterschied zwischen den Loten mit 4 mol % CuO und denen mit 8 mol % CuO nicht feststellbar ist.

Abbildung 3.1.30 zeigt den Querschliff einer Fugestelle zwischen keramischen Rahmen und dem ebenfalls keramischen Zellelektrolyten, bei dem eine Silberlotfolie mit 3 mol % Cu verwendet wurde. Deutlich erkennt man die gut ausgeprägte Nahtkehle der Verbindung (Abbildung 3.1.30b), sowie die gute Anbindung über den gesamten Fügebereich (Abbildung 3.1.30c). Bei diesen Lötungen konnten nahezu porenfreie Ergebnisse erzielt werden. Mit den festgelegten Materialkombinationen konnte eine gute Haftung der Fügepartner über eine große Kontaktfläche sowie eine gleichmäßig dicke Lotschicht von 50 bis 60 µm realisiert werden. Diese Parameter sind grundsätzlich über den Fugendruck einstellbar, jedoch schrumpft die Lotschichtdicke auf Kosten einer großen Kontaktfläche und umgekehrt. Zur Einstellung des richtigen Fugendrucks wurden während des Lötens Auflagegewichte aus Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> auf die Zelle gelegt (33 g/mm<sup>2</sup>). Wichtig ist, dass der korrekten Ausrichtung aller Komponenten vor dem Lötvorgang große Aufmerksamkeit zukommen muss. Um einen Versatz oder ungleichmäßige Dicken der Lotfugen zu verhindern ist es nötig, die Lötfolien, Zellen und Auflagegewichte gleichmäßig und auf wenige zehntel Millimeter mithilfe eines Messschiebers auszurichten.

Beim Löten von Metall-Keramik-Verbindungen mit CuO-haltigen Loten zeigt sich ebenfalls eine gute Anbindung. Allerdings sieht man auf der Stahlseite eine sich an die voroxidierte Schicht anleghende CuO-Phase. Diese Phasen sind in der Literatur [KHW07] für die Verschlechterung der mechanischen Eigenschaften und Alterungsbeständigkeit bekannt und bilden sich mit zunehmendem CuO-Gehalt stärker aus. Abbildung 3.1.31 zeigt eine Lötung mit 8 mol % CuO. Deutlich erkennt man den im Vergleich zu den 3 mol % vermehrten CuO-Anteil in der Silbermatrix des Lotes, sowie die ausgeprägten Anlagerungen von CuO an der voroxidierten Stahlseite.

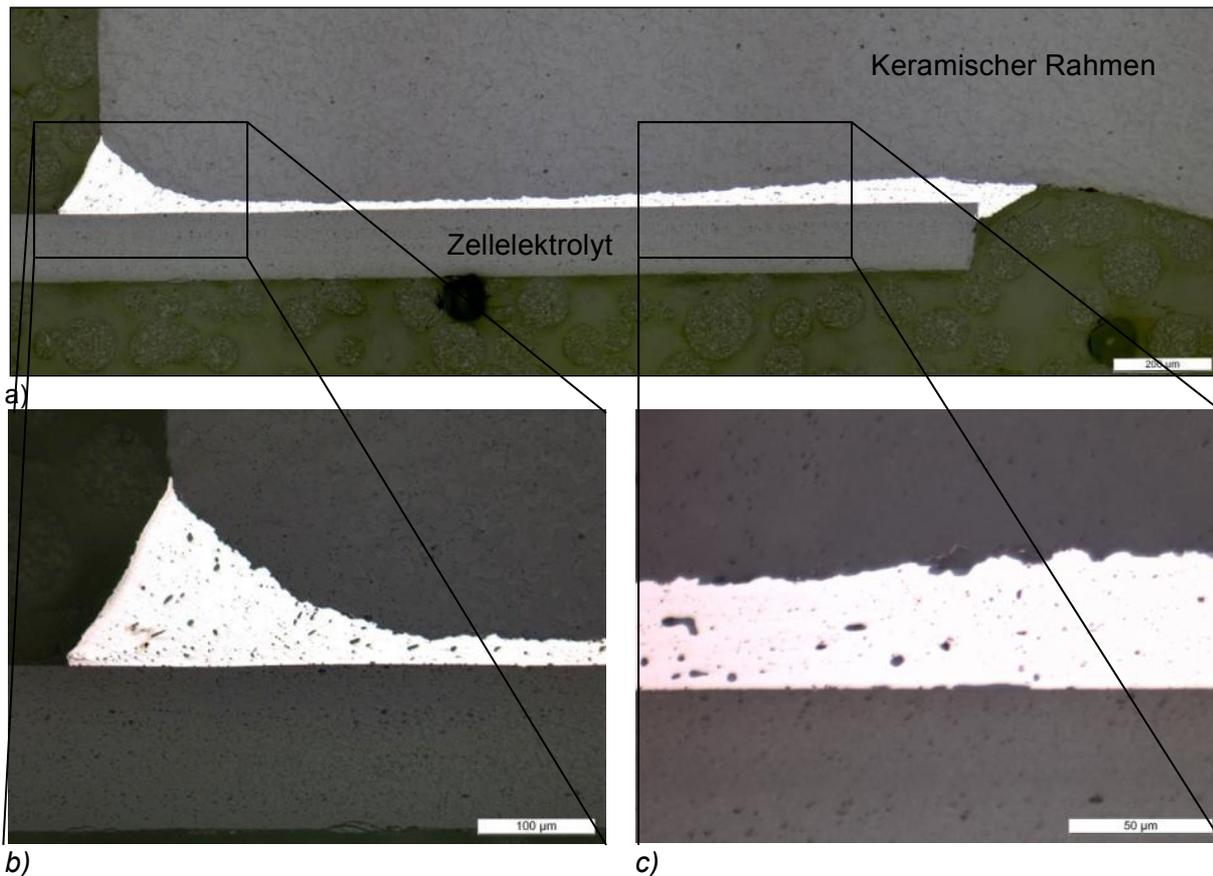


Abbildung 3.1.30: Querschliff einer Keramik-Keramik RAB-Lötung, Silber mit 3 mol% Cu  
(Zellelektrolyt-keramischer Rahmen)

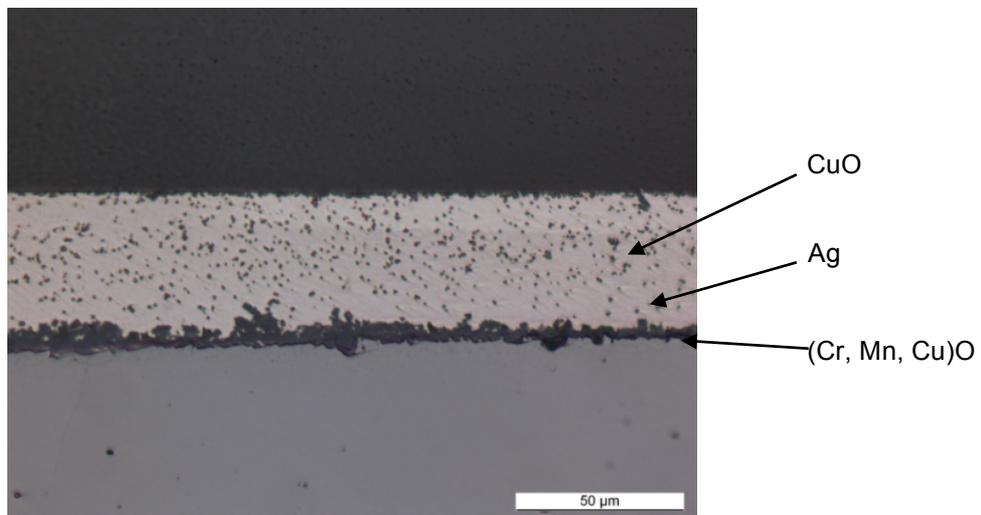


Abbildung 3.1.31: Querschliff einer Keramik-Metall RAB-Lötung, Silber mit 8 mol% Cu  
(Zellelektrolyt-metallischer Rahmen)

Die hier gemachten Voruntersuchungen der Gefügezusammensetzung in Abhängigkeit vom CuO-Anteil des Lotes haben die in der Literatur [Kop12] gemachten Aussagen bestätigt, dass Lote mit 4 mol % CuO einen guten Kompromiss zwischen Benetzungsfähigkeit und minimaler Ausbildung der oxidischen Reaktionszone darstellen. In diesem Projekt wurden die Beschaffenheit der Lötverbindungen durch optische Prüfverfahren (Lichtmikroskopie und REM) bewertet. Weitergehende Untersuchungen zur Bestimmung von Benetzungswinkeln und mechanischen Eigen-

schaften sollten Inhalte eigenständiger Forschungsprojekte sein. Daher wurden in der Folge alle RAB-gelöteten Metall-Keramik- und Keramik-Keramik-Verbunde mit diesem System verlötet. Alle Lötungen fanden an Luftatmosphäre in einem geregelten Kammerofen bei ca. 1000 °C statt. Die Aufheiz- und Abkühlraten haben dabei 3 K/min nicht überstiegen, um nicht schon während des Lötvorganges eine Schädigung des Verbundes zu verursachen. Als Auflagegewicht wurden ebenfalls Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Gewichte verwendet, so dass die Lötfolien während des Fügevorgangs mit 33 g/mm<sup>2</sup> belastet wurden. In einem weiteren Schritt wurden die Eigenschaften der Verbindung durch die galvanische Herstellung der Lotsysteme optimiert und an die gestellten Anforderungen angepasst. Abbildung 3.1.32 zeigt einen solchen voroxidierten und verlöteten Metall-Keramik-Verbund.

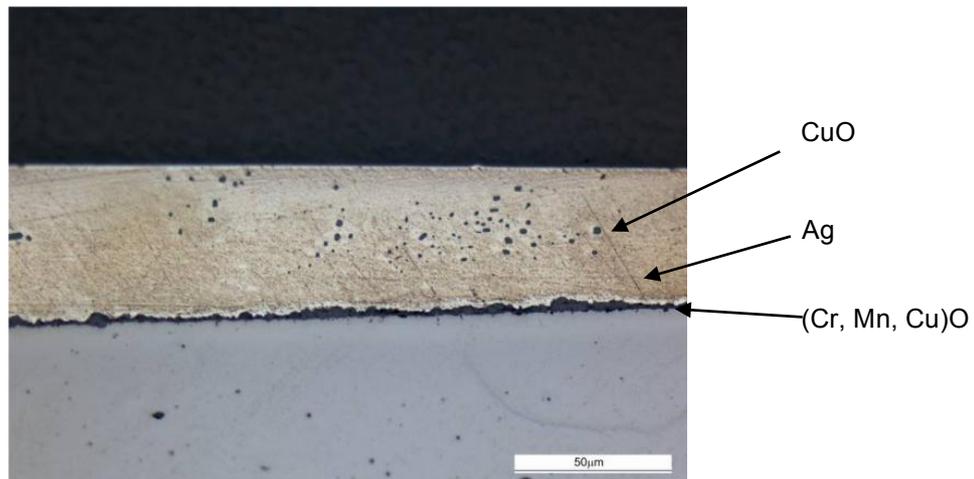


Abbildung 3.1.32: Querschliff einer Keramik-Metall RAB-Lötung, Silber mit 4 mol% Cu (Zellelektrolyt-metallischer Rahmen)

Im Fall der keramischen Doppelzelle kann durch die gleiche Werkstoffwahl für Rahmen und Zellelektrolyt (Abbildung 3.1.33) die Beeinflussung durch thermische Unpassungen vermieden werden, so dass die durch den Fügevorgang hervorgerufenen, ungewünschten, mehrachsigen Spannungszustände deutlich minimiert werden. Die Gefahr, die keramischen Komponenten dadurch an ihre Versagensgrenze zu führen, wird deutlich reduziert. Gleichzeitig wird eine flächige Kontaktierung der Elektroden erheblich erleichtert und gewährleistet so eine nahezu konstant gute Stromabnahme über den gesamten Betriebsbereich. Abbildung 3.1.33 zeigt eine eingelötete Zelle in den artgleichen keramischen Rahmen (3YSZ), der keine erkennbaren Verformungen zeigt.

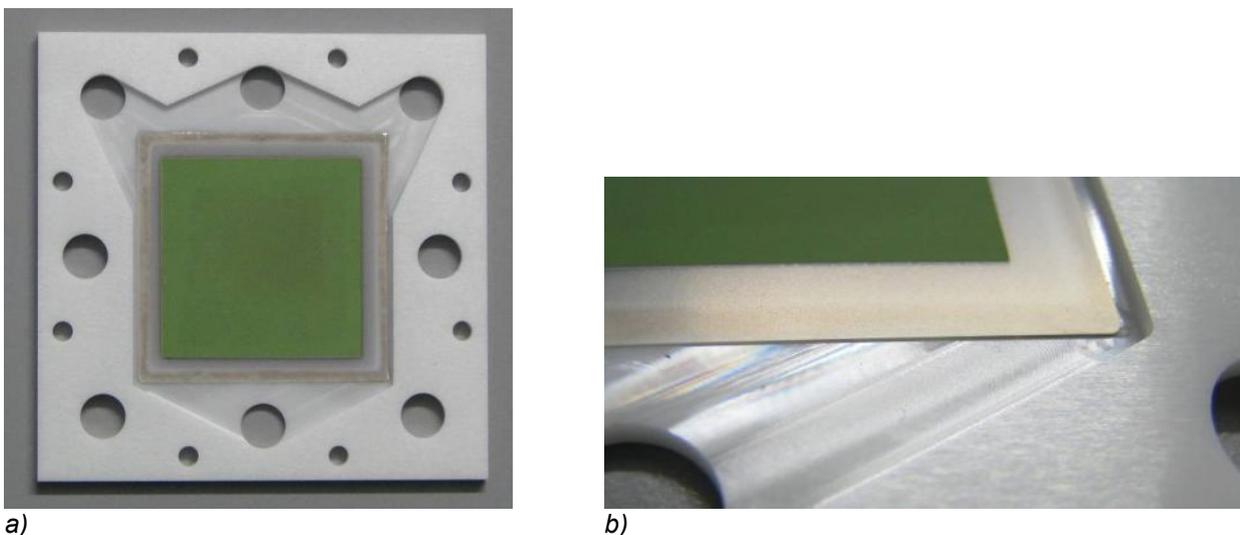
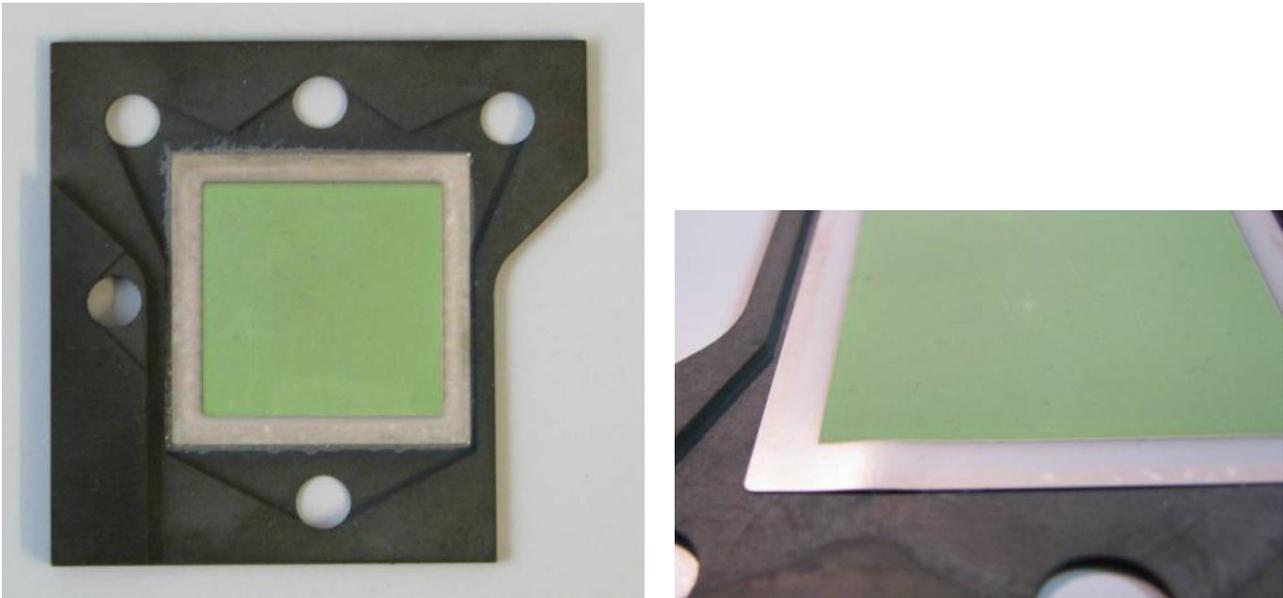


Abbildung 3.1.33: a) keramischer Rahmen mit eingelöteter Zelle b) Detailansicht

Deutlich wird dieser Unterschied bei der Betrachtung der Variante mit einem Rahmen aus dem ferritischen Chromstahl Crofer 22 APU (Abbildung 3.1.34). Dieser Werkstoff weist mit 12,1 ppm/K (20 - 850 °C) eine höhere mittlere Abweichung in Bezug auf den thermischen Ausdehnungskoeffizienten des Elektrolyten (10,8 ppm/K) auf [Sin11]. Der unterschiedliche Wärmeausdehnungskoeffizient führt hier nach Abkühlung zu einer deutlichen Verformung (Welligkeit) der eingelöteten Zelle (Abbildung 3.1.34b) im Fügebereich, deren Folge Undichtigkeiten sind.



a)

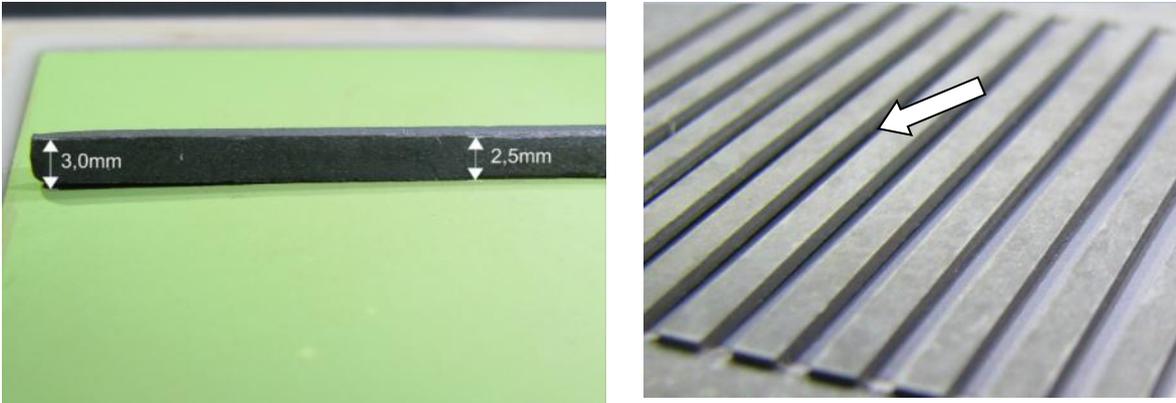
b)

*Abbildung 3.1.34: a) metallischer Rahmen mit eingelöteter Zelle  
b) Detailansicht mit Undichtigkeit in der Fügezone*

Zwar konnten durch eine deutliche Erhöhung der Auflagegewichte (von 33 g/mm<sup>2</sup> auf 189 g/mm<sup>2</sup>) während des Lötvorganges im Ofen diese Aufwölbung im Randbereich beseitigt werden, die Verformungen der Zelle konzentrierten sich dann allerdings auf den restlichen Bereich in der Mitte der Zelle. Abbildung 3.1.35a zeigt, dass sich diese Verformungen im Bereich einiger Zehntelmillimeter bewegen. Eine Montage und flächige Kontaktierung der Doppelzelle ist mit solchen verformten Oberflächen kaum zu realisieren, ohne dass die Zelle Schaden nimmt. Die Abbildung 3.1.35b verdeutlicht die schlechte Kontaktierung der Kathodenseite an die Kanalstruktur des Gehäuses. Für die Variante „Metall-Rahmen“ wurden daher auf der Anodenseite nicht die Interkonnektoren mit der Noppenstruktur eingesetzt sondern eine Modifikation mit Nickelschaum. Nickelschaum hat den Vorteil, dass die Unebenheiten der verformten Zelle besser ausgeglichen werden können als mit den starren Noppen-Interkonnektoren. Die Noppenstruktur gibt eine punktuelle Belastung auf die keramische Zelle, der Nickelschaum belastet diese flächig. Durch die 95 %ige Porosität des Materials gibt Nickelschaum bei entsprechend hohen Temperaturen der Belastung nach und legt sich so an die unregelmäßige Kontur der Zelle an, ohne sie zu schädigen. Daher wurde eine Montagestrategie entwickelt, bei der der Verbund aus Nickelschaum-Interkonnektor und metallischer Zelle bei einer Temperatur von 700°C zusammengeführt wurden.

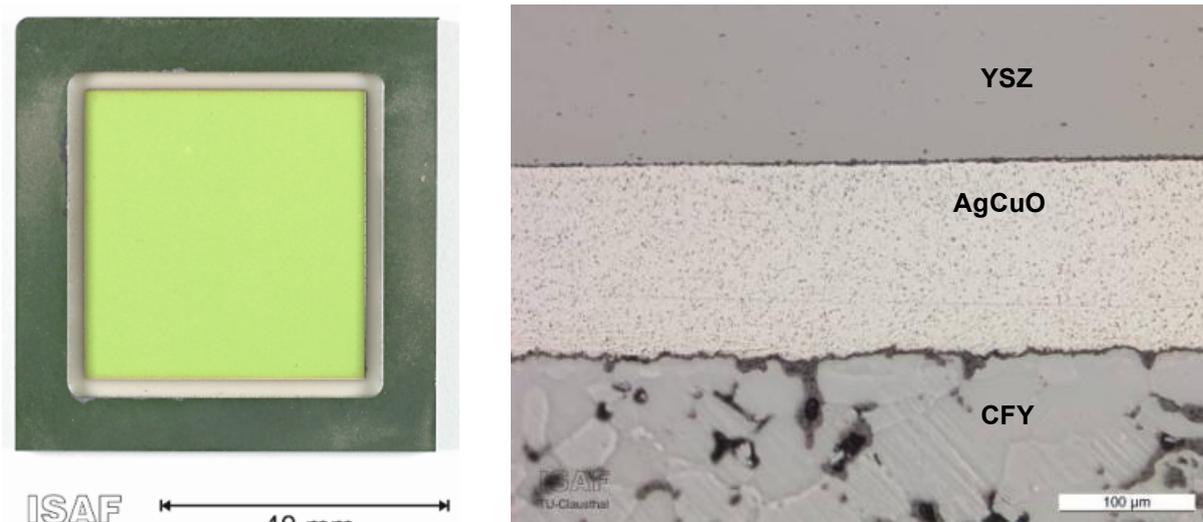
Eine weitere Materialvariante für den metallischen Rahmen wurde ergänzend untersucht. Das pulvermetallurgisch hergestellte Material CFY der Fa. Plansee Group Service GmbH könnte für eine Fertigung in hohen Stückzahlen eine Alternative zu dem kostenintensiven, keramischen Rahmenmaterial sein. CFY bietet zudem eine näher am TEC des Elektrolyten liegende (gemittelte) lineare Wärmeausdehnung (10,65 ppm/K, 850 °C) als Crofer 22 APU und ist bis zu Temperaturen von 850 °C äußerst korrosionsbeständig, womit das Material Luftsauerstoff und hohen Wasserstoffkonzentrationen standhält [Gla07, PGS13]. Zusätzlich besitzt CFY auch bei hohen Betriebstemperaturen noch eine gute Festigkeit sowie ein geringes Kriechverhalten und macht damit das Bauteil

dauerhaft formstabil [PGS13]. Allerdings ist die spanende Bearbeitung äußerst anspruchsvoll und daher für komplexe Geometrien wenig geeignet. Daher ist die Herstellung ähnlicher Geometrien, wie sie beim Crofer 22 APU-Rahmen realisiert wurden, nur pulvermetallurgisch durch Sintern möglich und daher erst bei größeren Stückzahlen wirtschaftlich zu fertigen. Auch ist nicht bekannt, dass solche Materialien bisher erfolgreich verschweißt werden konnten.



a) *Abbildung 3.1.35: a) Aufwölbung der eingelöteten Zelle im Crofer 22 APU Rahmen*  
b) *Detailansicht der Kontaktierung der Kathodenseite*

Allerdings konnten erfolgreich Zellen in gefräste CFY-Rahmen gelötet werden, die mit dem gleichen etablierten RAB-Lotsystem (4 mol % CuO) wie die metallischen Rahmen verarbeitet wurden. Abbildung 3.1.36a zeigt einen solchen CFY-Rahmen in der Draufsicht. Ein Querschliff der Fügezone (Abbildung 3.1.36b) zeigt, dass eine gute Anbindung ohne sichtbare Porenbildung vorhanden ist und so eine dauerhaft stabile Lötverbindung zu erwarten ist. Der Übergang zwischen CFY und Silberlot zeigt eine deutlich weniger komplex ausgebildete Grenzschicht als die an den Crofer 22 APU-Bauteilen. Dies liegt offensichtlich an der besseren Oxidationsbeständigkeit von CFY. Durch den gut angepassten TEC sind, ähnlich wie bei der Keramik-Keramik-Variante, keine sichtbaren Verformungen der Zelle feststellbar. Daher sollte dieses Material Inhalt weitergehender Untersuchungen sein.



a) *Abbildung 3.1.36: a) CFY-Rahmen mit eingelöteter Zelle*  
b) *Querschliff RAB-Lötung*

• **Fügen der metallischen Doppelzelle**

Für die Variante der metallischen Doppelzelle ergab sich die Schwierigkeit, dass sich bedingt durch die unterschiedlichen Wärmeausdehnungskoeffizienten der eingesetzten Materialien eine starke Aufwölbung der Zelle zeigte (siehe Abbildung 3.1.35). Dies erschwerte die flächige Kontaktierung der Kathodenseite über die im Rahmenbauteil eingebrachten Stege und machte eine flächige Kontaktierung der Anodenseite mit den im keramischen Konzept eingesetzten noppenstrukturierten Interkonnektoren nicht möglich. Als Alternative wurden deshalb in dem Konzept mit metallischem Zellrahmen Interkonnektoren eingesetzt, bei denen diese ungleichmäßigen Verformungen der Zelle mit Hilfe von Nickelschaum ausgeglichen werden. Der verwendete Nickelschaum hat eine Porosität von 95 % und gewährleistet eine ausreichende Gasdurchlässigkeit für das Brenngas sowie die Möglichkeit einer Kontaktierung der Anode.

Für eine möglichst verlustarme Stromabfuhr besteht dieser Interkonnektor aus einem dreilagigen Sandwich-Aufbau: Im Kern befindet sich ein 1 mm dickes Crofer 22 APU-Blech inklusive der Stromabfuhrflasche (Abbildung 3.1.37a), deren Kontur gleich der Noppen-Interkonnektoren ist. Darauf wird der Nickelschaum beidseitig aufgebracht (Abbildung 3.1.37b). Beide Komponenten werden per Drahterosion zugeschnitten. Die Dicke des Nickelschaumes wird anschließend mit einer Planschleifmaschine auf das benötigte Maß gebracht. Die Verbindung von Nickelschaum mit dem Crofer 22 APU-Grundblech wird durch mehrere Lasereinzelpulse geschaffen (Abbildung 3.1.37c), die von der Rückseite des Bleches durch das Material gehen. Dabei wird die geschliffene Seite zur Blechseite gerichtet, da der Nickelschaum hier etwas verdichtet wird und so besser verschweißt werden kann (Abbildung 3.1.37d). Eine Widerstandsmessung bei Raumtemperatur und 10 A ergab einen ausreichend kleinen Widerstand von 5,2 mOhm.

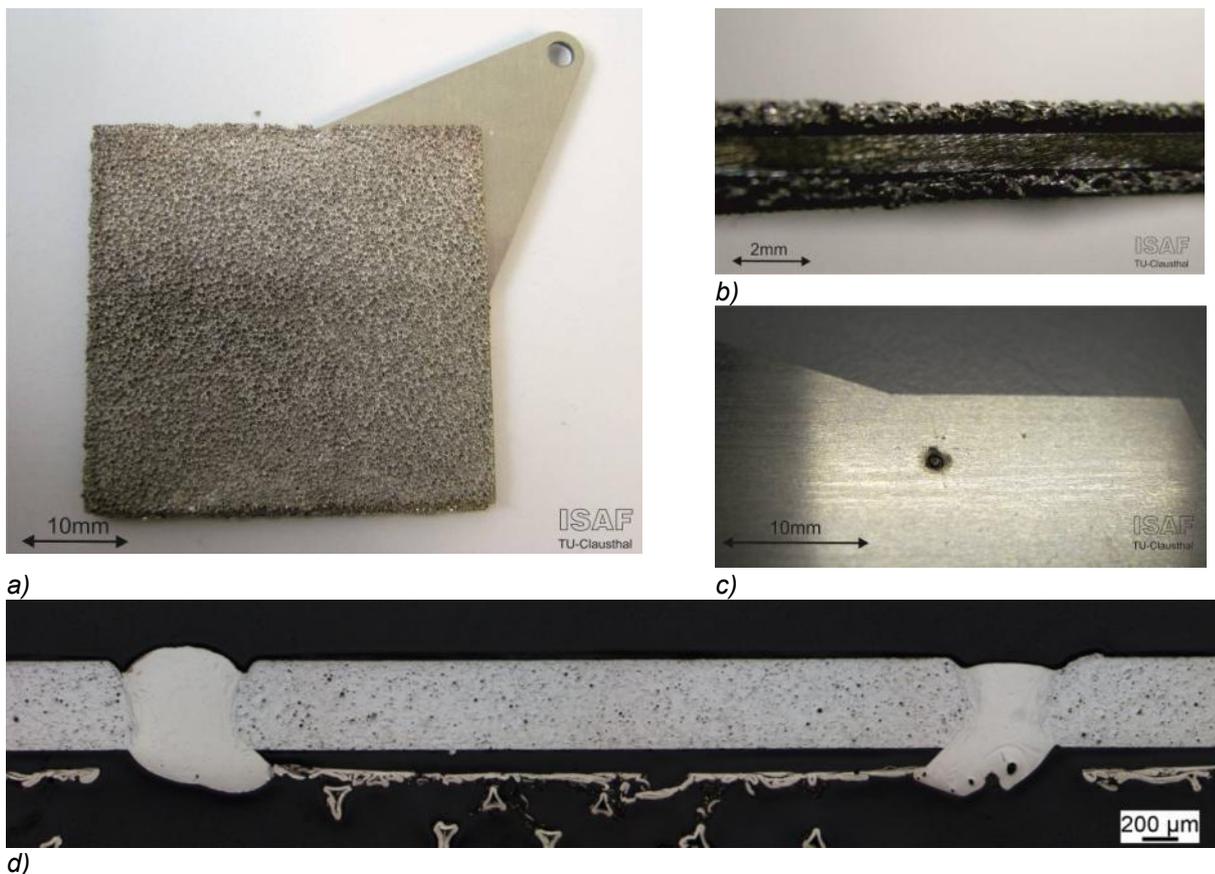


Abbildung 3.1.37: Interkonnektor mit aufgeschweißtem Nickelschaum

Die endgültige Montage der Doppelzelle wurde im Warmen bei ca. 700 °C durchgeführt. Hierfür wurde eine Montagehilfe entwickelt, die durch das Absenken eines Gewichtes (ca. 8 kg) innerhalb eines Ofens (Abbildung 3.1.38a) den Verbund entsprechend fixiert und so die Kontaktierung der Anodenseiten der Doppelzelle mit den Nickelschaum-Interkonnektoren ermöglicht. Diese Montagehilfe (Abbildung 3.1.38b) wurde aus Crofer 22 APU gefertigt und nach dem Abkühlen und Entfernen des Deckels der Schutzgaskammer mit Schrauben gesichert. Danach wurde das Gewicht wieder entfernt und durch die kreuzförmigen Aussparungen oberhalb der Verspannung durch eine Sichtprüfung sichergestellt, dass die Zellen durch die aufgebrachte Belastung nicht gebrochen sind. Nachfolgend wurden die frei zugänglichen Bereiche mit einem gepulsten Laser verschweißt und nach dem Entfernen der Verspannung die restlichen Bereiche. Die Heißmontage fand unter einer Argonatmosphäre statt.

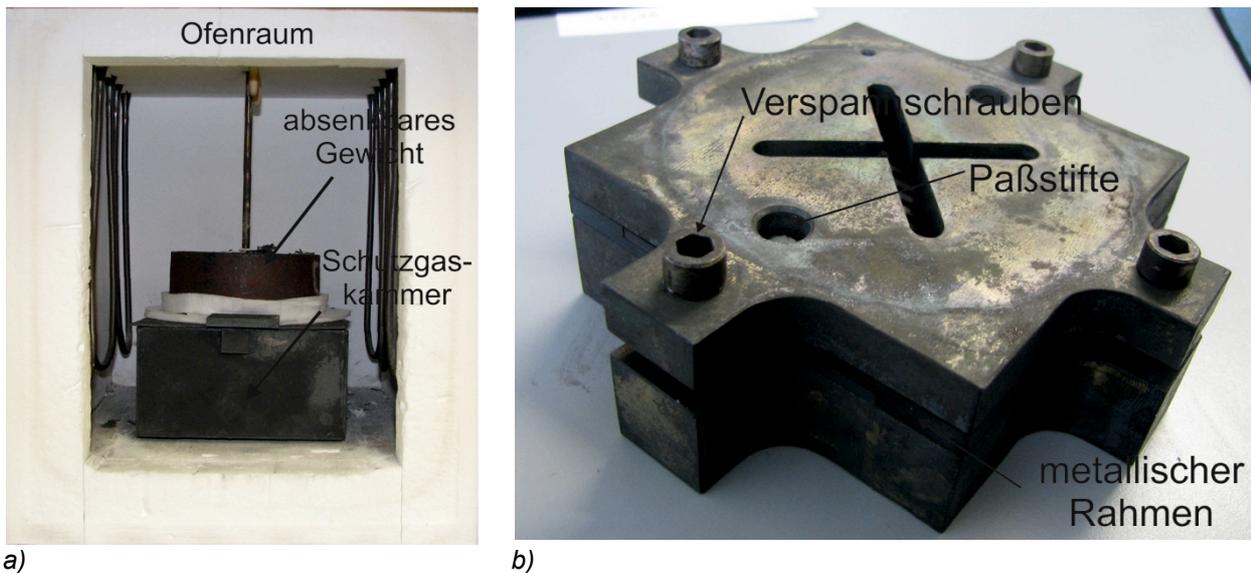


Abbildung 3.1.38: Heißmontage der metallischen Doppelzelle: a) Schutzgaskammer mit absenkbarem Gewicht b) Verspannvorrichtung aus Crofer 22 APU

#### • Laserstrahlschweißen

Ferritische Stähle wie Crofer 22 APU sind schweißgeeignet. Grundsätzlich ist das Schweißen ferritischer Stähle allerdings vergleichsweise anspruchsvoll, da sie in besonderem Maß zu starkem Kornwachstum und Versprödung durch Chromkarbidbildung in den Wärmeeinflusszonen neigen. Diffusionsvorgänge, die zu Ausscheidungen führen, laufen in ferritischen Chromstählen erheblich schneller ab als z. B. in austenitischen Werkstoffen. Daher sollten sie immer mit einer möglichst geringen Wärmeeinbringung und einer begrenzter Größe des Schmelzbades geschweißt werden. Als mittlerweile etabliertes Verfahren kann hier das Laserschweißen angewendet werden, bei dem vergleichsweise wenig Streckenenergie eingebracht wird.

Die Anwendungsbereiche des Lasers reichen vom gepulsten Mikroschweißen millimetergroßer Bauteile in der Uhrenindustrie bis hin zum continuous-wave (cw-)Makroschweißen von dezimeterdicken Blechen im Schiffbau. Vor- und Nachteile des Laserstrahlverfahrens müssen je nach konkretem Anwendungsfall abgewogen werden. Ein großer Vorteil des Laserstrahlschweißprozesses liegt in seiner lokalen Energieeinbringung in das Werkstück. Durch die gute Fokussierbarkeit eines Laserstrahls lassen sich sehr schmale, aber dennoch tiefe Fügenähte erzeugen. Durch den im Vergleich zu konventionellen Schweißverfahren geringen Gesamtenergieeintrag in das Werkstück reduziert sich der thermischer Verzug des Bauteils stark.

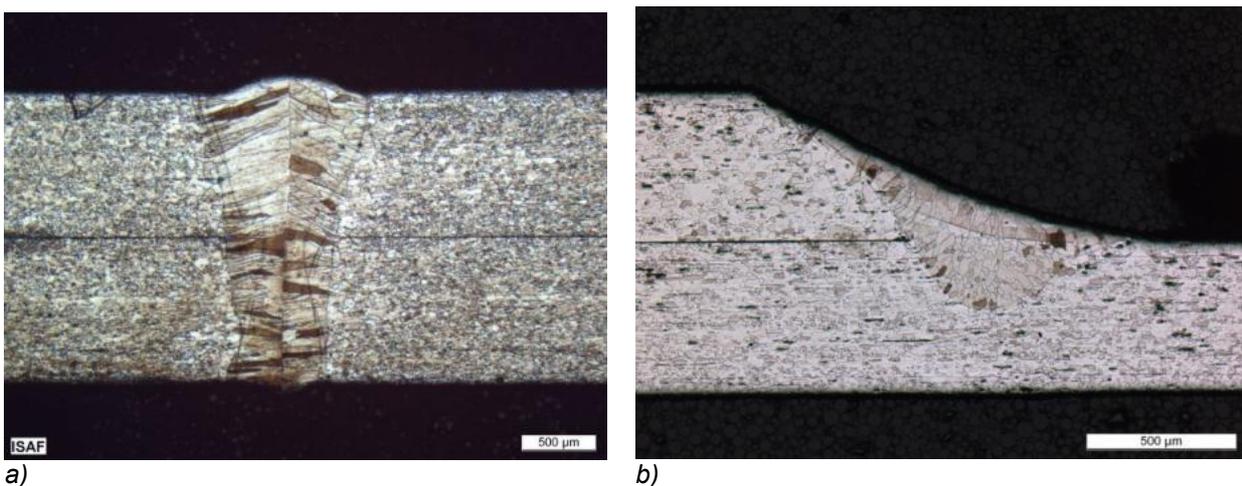
Beim Laserstrahlschweißen dient ein fokussierter Laserstrahl dazu, die zu verbindenden Werkstücke an der Fugestelle lokal zu erhitzen und aufzuschmelzen. Durch die Verschmelzung der flüssigen Phasen und das anschließende Erstarren entsteht eine dauerhafte Verbindung zwischen den Werkstücken. Hierbei wird bei Metallen typischerweise nur ein geringer Teil der eingestrahnten

Energie auch tatsächlich in Wärme bzw. zur Phasenumwandlung umgesetzt. Der überwiegende Teil der Energie wird an der Oberfläche reflektiert und geht dem Prozess damit verloren. Der lokale Energieeintrag hängt, neben dem Absorptionsvermögen des Werkstoffs bzw. der Werkstückoberfläche, zum einen ab von der Bestrahlungsstärke  $E$ , d. h. der einfallenden Energie pro Zeit und Fläche, zum anderen von der Geschwindigkeit  $v$ , mit der sich die Prozesszone über das Werkstück bewegt. Differenziert werden zwei Ausprägungen des Prozesses, die sich im Energieeintrag unterscheiden: das Wärmeleitungsschweißen und das Tiefschweißen.

Nd:YAG-Laser emittieren Laserstrahlung typischerweise 1064 nm. Diese Laser erreichen dabei hohe optische Ausgangsleistungen, gepaart allerdings mit einer relativ geringen Effizienz (ca. 5 %) und einem hohen Anlagenpreis. Die Strahloptik solcher Festkörperlaser dient zum einen dazu, das Laserlicht von seinem Entstehungsort an den Prozessort zu bringen, zum anderen, die Strahlung dort zu fokussieren. Die Laserstrahlung des eingesetzten Festkörperlasers liegt im nahinfraroten Bereich. Dies macht es möglich, den Laserstrahl in Lichtleitfasern zu führen und mit Standardoptiken zu fokussieren. Die Strahlführung mittels Lichtleiter erlaubt es, Strahlquelle und Prozessort baulich voneinander zu trennen. Ebenso lassen sich handgeführte Schweißoptiken wesentlich einfacher realisieren als z. B. CO<sub>2</sub>-Freistrahloptiken.

Unabhängig vom verwendeten Laser und der Optik stellt die Interaktionszeit des Schweißlaserstrahls mit dem Werkstück ein wichtiges Unterscheidungsmerkmal dar. Beim Nahtschweißen mit einem Dauerstrichlaser (cw) wird die Fügezone kontinuierlich erhitzt. Die Prozesszone wird dabei durch eine Bewegung des Werkstückes oder der Laseroptik entlang der Fugestelle verschoben, so dass eine durchgehende Naht entsteht. Hierfür wurden Versuche mit einer an einem Roboterarm montierten Fokussieroptik durchgeführt. Den Querschliff einer solchen Schweißung zeigt Abbildung 3.1.39a. Zwar konnte nach einer Parameterstudie ein sehr gutes Schweißergebnis erzielt werden, die Wärmeeinbringung und der damit einhergehende Verzug des Materials war für die geplante Anwendung allerdings zu stark.

Beim gepulsten Laserschweißen (Abbildung 3.1.39b) werden mittels kurzer, intensiver Laserpulse einzelne Nahtpunkte gesetzt. Typische Pulszeiten liegen hierbei im unteren Millisekundenbereich. Abhängig von der Pulsrepetitionsrate und der Bewegungsgeschwindigkeit des Werkstückes, d. h. vom Überlapp der einzelnen Punkte, lassen sich mit diesem Verfahren quasi-kontinuierliche Nähte erzeugen. Durch den geringeren Wärmeeintrag wird das Material weniger beeinflusst, dies ist z. B. an der viel feineren Ausbildung der Körner im Fugebereich ersichtlich.



*Abbildung 3.1.39: Laserstrahlschweißen von Crofer 22 APU mit cw- (a) und gepulstem (b) Laserschweißverfahren*

Diese Punkte liegen üblicherweise mit einer Überlappung von mindestens 80 % hintereinander. Die erzeugte Schmelze erstarrt zwischen den einzelnen Laserpulsen vollständig. Mit der Wahl der richtigen Laserfrequenz lässt sich der Wärmeeintrag pro Zeit sehr gut variieren. Dies verhindert

eine Überhitzung von temperaturkritischen Bauteilen wie z. B. den hier eingesetzten SOFC-Zellen, die aus einem empfindlichen Verbund aus Metall und Keramik bestehen. Pulsdauer und Pulsenergie, geschickt gewählt, erlauben es, Einschweißstiefen in Bereichen von 0,1 mm bis 2 mm zu variieren. Typischerweise liegt der Fokussdurchmesser hier bei 0,2 mm bis 1 mm. Eine der großen Stärken des gepulsten Lasers ist die Vielzahl der Variation der Parameter, die es erlauben für die jeweilige Anwendung die benötigte Energie und Nahtform exakt anzupassen (Abbildung 3.1.40). Allerdings erfordert der Umgang mit solchen Anlagen viel Erfahrung vom Anwender um geeignete Parameter zu identifizieren.

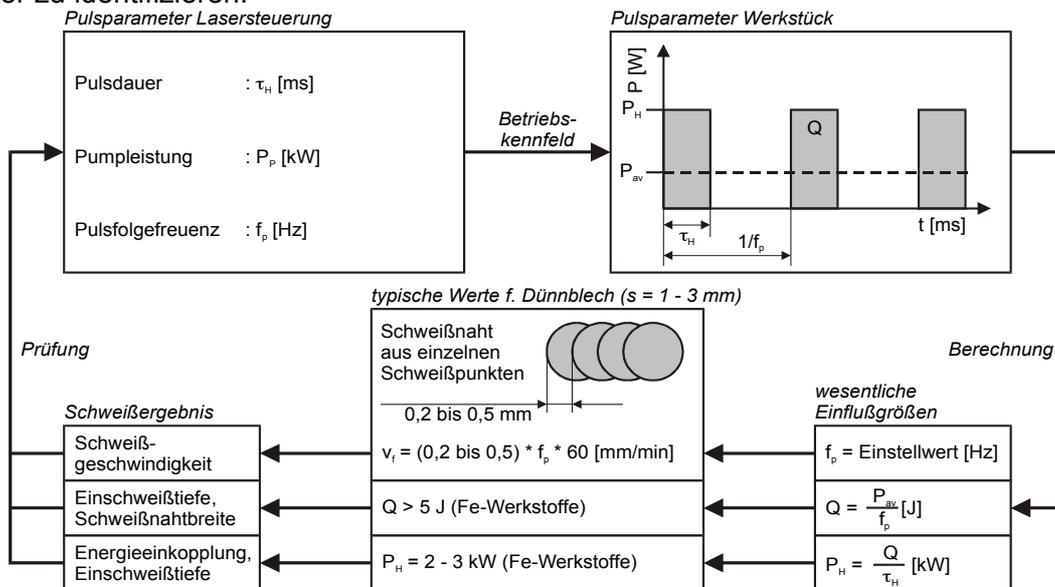
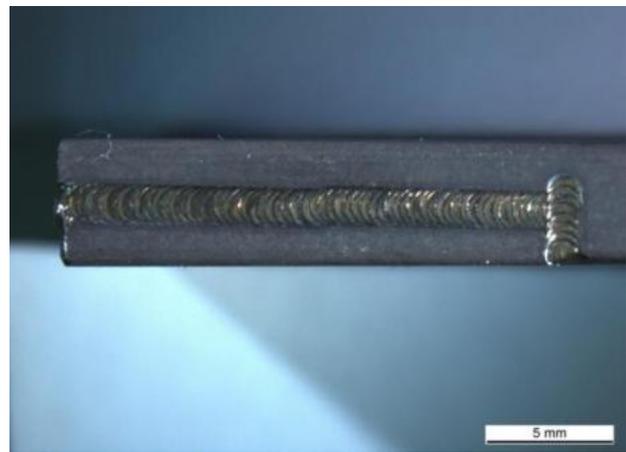
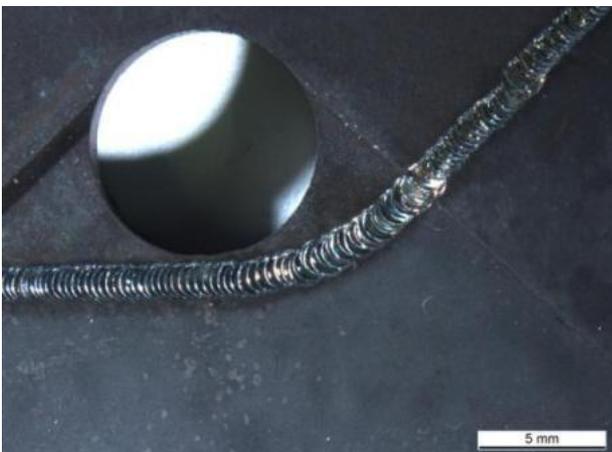


Abbildung 3.1.40: Parameter beim Schweißen mit gepulstem Nd:YAG-Lasern und Lichtleiterkabel [Sch12]

Für das Verschweißen der metallischen Doppelzellen aus Crofer 22 APU kam daher eine gepulste Nd:YAG-Laserstrahlquelle mit einer Ausgangsleistung von 250 W zum Einsatz (Trumpf HL 204P), Über ein Lichtleitkabel wurde die Laserstrahlung zu einer handgeführten Fokussiereinheit geleitet, so dass die Werkstücke verschweißt werden konnten. Hierfür fanden entsprechende Vorversuche zur Parameterfindung statt. Die für das Laserschweißen ohne Zusatzwerkstoff benötigten Spalttoleranzen von ca. 0,1 mm wurden dabei erreicht. Abbildung 3.1.41 zeigt die Details auf der Oberseite (Abbildung 3.1.41a) und am Rand (Abbildung 3.1.41b) der metallischen Doppelzelle.



a) Detail der geschweißten metallischen Doppelzelle a) Oberseite b) Rand der Doppelzelle

Nachfolgend wurde der geschweißte Verbund um Schweißzugspannungen abzubauen in einem Kammerofen für 4 h bei 400 °C gegläht. Das Aufheizen und Abkühlen auf Raumtemperatur erfolgte langsam mit einer Temperaturrate von 3 K/Min durch eine Eurotherm-Steuerung des Ofens.

Für die weiteren Komponenten, wie z. B. die Gasversorgungseinheit (Abbildung 3.1.42) wurde ebenfalls ein gepulster Laser eingesetzt, da hier nahe an Dichtflächen gearbeitet wurde. So konnten auch hier nahezu spritzerfrei und ohne merklichen Bauteil-Verzug sehr präzise Fügearbeiten durchgeführt werden.

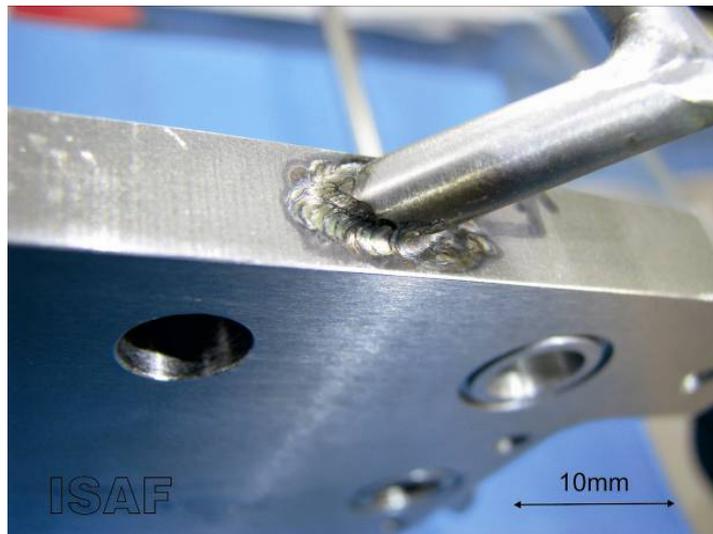


Abbildung 3.1.42: Verschweißen von Rohren an der Gasverteilung

### 3.2 Arbeitspaket 2: Experimentelle Untersuchung der Doppelzellen-Einheiten

- **Versuchsaufbau und Charakterisierung der keramischen Doppelzelle**

Aus nicht optimierten Gehäuseteilen wurde eine keramische Doppelzelle (Testaufbau: Abbildung 3.2.1) gefertigt, um an diesem Aufbau Montageabläufe und die Tauglichkeit der Hilfskomponenten zum Einbau in den vorhandenen Teststand zu testen sowie Robustheitsuntersuchungen durchzuführen.

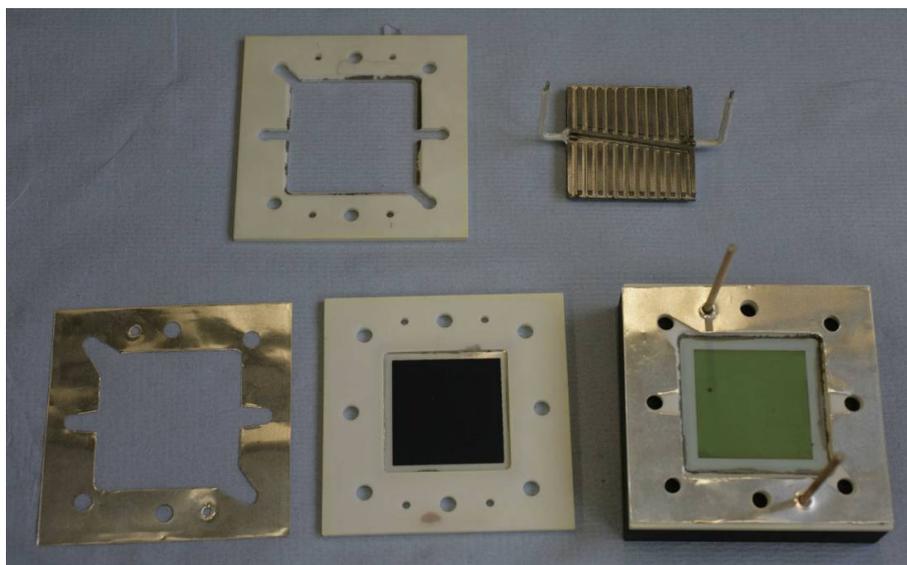


Abbildung 3.2.1: Elemente des Testaufbaus für das keramische Konzept

Eine der wichtigsten Fragestellungen war dabei, ob es möglich ist, das Fügen der Doppelzelleneinheit im Teststand (Unter-Liquidus-Löten) und die Formierung der Zellen (Reduzieren der Ni-Anode) in einem Arbeitsgang durchzuführen und ohne zwischenzeitliche Abkühlung direkt mit der experimentellen Charakterisierung zu beginnen. Dazu wurde eine Verspanneinheit aufgebaut (Abbildung 3.2.2) die ein zentrales Aufbringen der Verspannkraft erlaubt.



Abbildung 3.2.2: Verspanneinheit für den Testaufbau

Leider sind die benötigten Kräfte für die ebenfalls im Aufbau verwendeten Glimmer-Dichtungen ( $> 0,1$  MPa, erforderlich zur Isolation zwischen Anodenkreis und Kathodenkreis) für das Unter-Liquidus-Löten zu groß. Im Zusammenspiel mit der Anzahl von Flächendichtungen (6fach Silber-Dichtung, 3fach Glimmer-Dichtung) führt die relativ große Kraft zu Beginn der Fügung zu einer ungleichmäßigen Komprimierung der Dichtungen und damit zu einer ungleichmäßigen Verringerung der Spaltmaße. Das Absenken der Spaltmaße führt wiederum zur Verringerung der Druckkraft, die bei der Montage über die Verspannschrauben aufgebracht wurde. Zur guten elektrischen Anbindung der Anode wurde ein relativ steifes Verbindungselement (Pt-Draht, 1,5 mm Durchmesser) verwendet. Dieses Verbindungselement führte durch die Absenkung der Spaltmaße zu einer zu großen Biege-Belastung für den keramischen Rahmen, der dadurch zerbrochen ist. Auch die Zellen konnten den auftretenden Kräften nicht standhalten und sind ebenfalls gebrochen. Hier hat sicher der massive gefräste Interkonnektor mit seiner hohen Steifigkeit einen Anteil. Außerdem wurde bei der Post-Mortem-Analyse (Abbildung 3.2.3) festgestellt, dass an einigen Stellen Silberlot ausgetreten ist und Anode und Kathode kurzgeschlossen hat. Es war im Rahmen der Post-Mortem-Analyse jedoch nicht mehr nachzuvollziehen, ob dies bereits während des Fügevorgangs (bei  $900$  °C) oder im Anschluss durch Überhitzung während der Formierung bzw. der ersten Testphase durch die zugeführten Brenngase und die Reaktion mit eingetretener Luft aufgetreten ist. Die Tests musste kurz nach Beginn abgebrochen werden, da die Messergebnisse auf einen internen Kurzschluss hindeuteten.

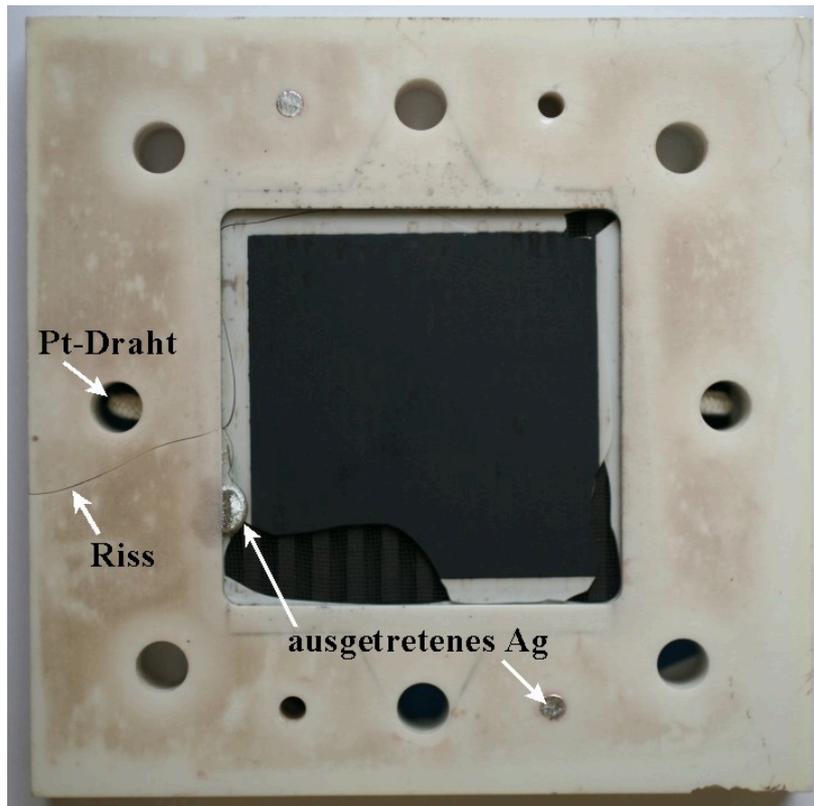


Abbildung 3.2.3: Gebrochener YSZ-Zellrahmen und ausgetretenes Ag-Lot des Testaufbaus

Schlussfolgerungen aus diesem Test für die weiteren Testaufbauten waren:

1. Geringere Dicke der Silber-Lötfolien (0,1 statt 0,2 mm) für die Unter-Liquidus-Löt-Verbindungen,
2. Anzahl der Fügstellen in einem Schritt möglichst klein halten,
3. Verspannkraft nicht über einen Weg einstellen (Schrauben) sondern eine Kraft (z. B. Gewicht),
4. Konstruktion anpassen, dass sie tolerant gegenüber Veränderung der Spaltmaße ist.

Ausgehend von diesen Erkenntnissen wurden im Folgenden drei Versuchsaufbauten (DZ1 bis DZ3) mit den neu entwickelten keramischen Gehäusen und den mittels Hydroforming hergestellten Interkonnektoren durchgeführt. Der Aufbau besteht für alle drei Versuche aus Grundplatte 1 mit Anoden-Stromabnehmer, Basisplatte (Grundplatte 2 mit Gas-Zuführungen und Kathoden-Stromabnehmer untere Kathode), Doppelzelle bestehend aus Rahmen mit Zelle (untere Zelle) und Rahmen mit Zelle (obere Zelle), Deckplatte und Gewicht 1 mit Kathoden-Stromabnehmer obere Kathode, wobei alle Elemente mittels einer kompressiblen Dichtung (Thermiculite®866 LS, Flexitalic Ltd.) oder Ag-Folien abgedichtet werden. Diese Anordnung ist in Abbildung 3.2.4 dargestellt. Zu sehen ist der Aufbau DZ3 nach Betrieb.

Zwischen der keramischen Doppelzelle und der Basis- bzw. Deckplatte wurde eine Thermiculite®866 LS-Dichtung eingesetzt. Das ermöglicht eine einfache (zerstörungsfreie) Demontage einzelner Doppelzellen aus dem Teststand und auch aus späteren komplexeren Aufbauten. Thermiculite®866 LS hat einen sehr dünnen Überzug aus Glaspulver (~20 µm), welches ab einer Temperatur von 700 °C schmilzt und sich so an die Dichtflächen in feinsten Struktur anpasst, wodurch die Dichtwirkung verbessert wird [Fle14], [Rau14]. Die nach Bedarf zugeschnittenen Dichtungen mit 0,7 mm Dicke ließen sich nach den Versuchen rückstandsfrei entfernen und zeigten bei ausreichender Druckkraft (0,05 MPa, im Teststand durch Gewichte erzeugt) eine gute Dichtwirkung.

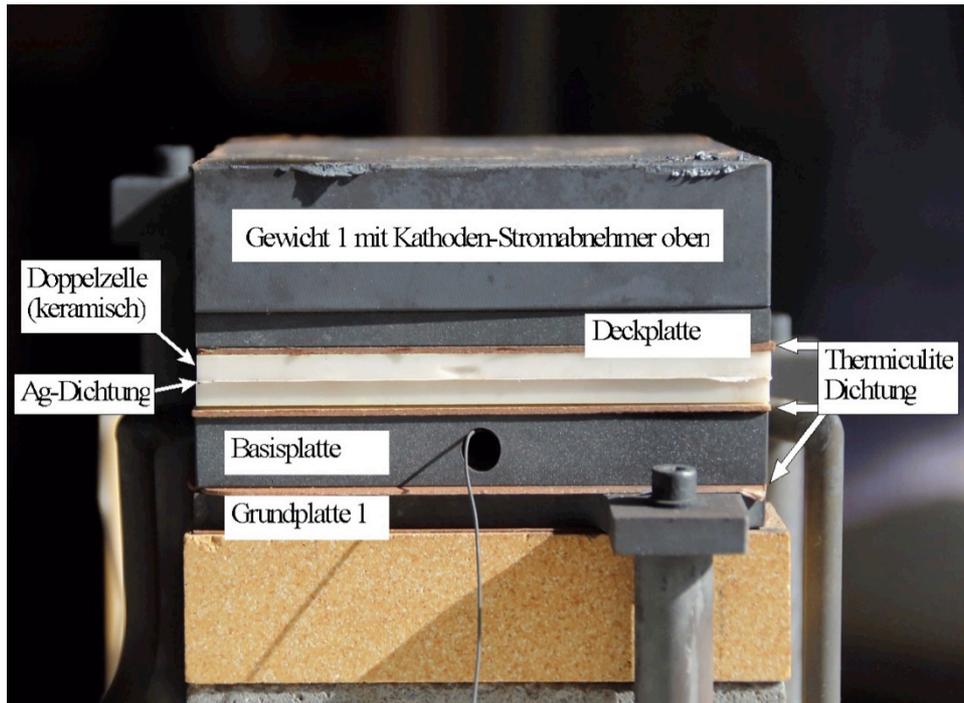
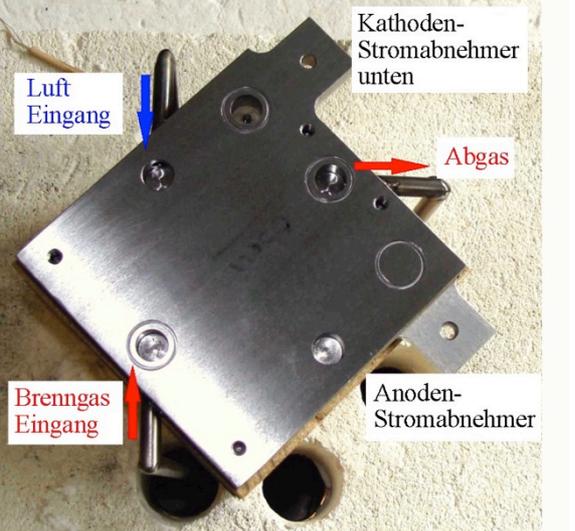
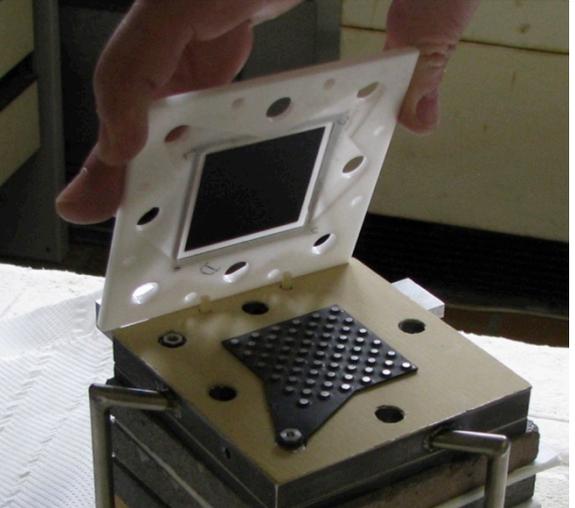


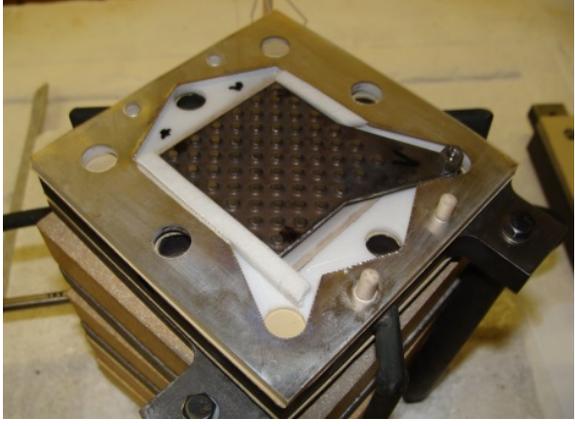
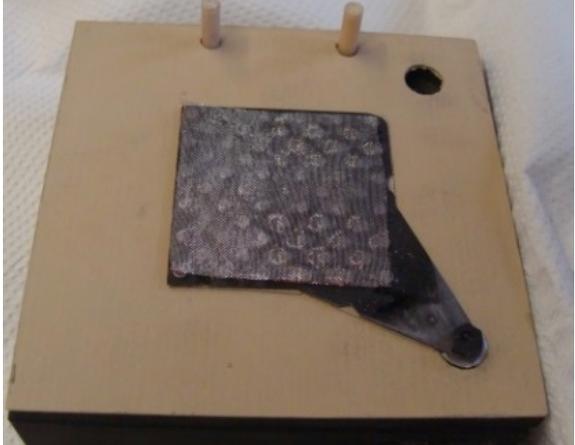
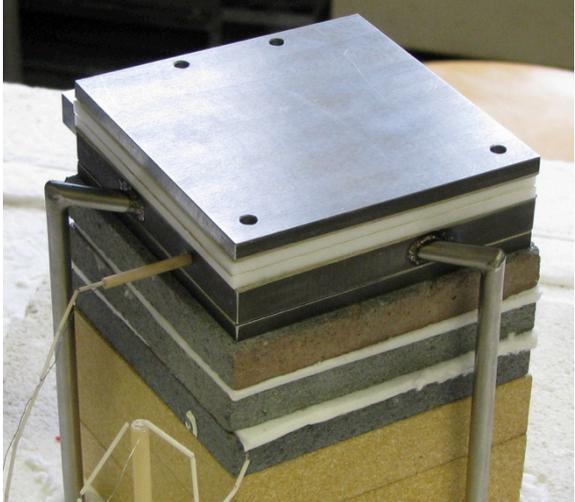
Abbildung 3.2.4: Aufbau keramische Doppelzelle DZ3 nach Betrieb

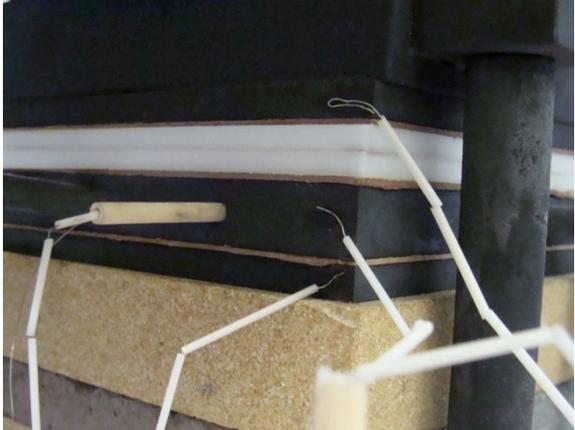
Der Montageablauf beim Aufbau einer keramischen Doppelzelle ist im Folgenden kurz beschrieben. Ausgegangen wird dabei von der Grundplatte 1, die Zellen sind in die keramischen Rahmen eingelötet (Abschnitt 3.1 Lötverbindungen) und die Interkonnektoren (Abschnitt 3.1 Fertigung Interkonnektoren) sowie die Dicht-Folien zugeschnitten. Zum Ausgleich von Fertigungstoleranzen werden alle Interkonnektoren und Rahmen mit eingelöteter Zelle einzeln vermessen und die Höhe der Interkonnektor-Noppen durch abschleifen angepasst (siehe Abbildung 3.1.24). Die Schrauben und Kontaktflächen werden so überarbeitet, dass die Kontaktflächen metallisch blank sind. Zur besseren Übersicht sind die weiteren Montageschritte in Tabelle 3.2.1 zusammengefasst. Soweit nicht anders erwähnt, dokumentieren die Bilder den Ablauf bei der Montage der DZ1. Teilweise sind Bilder aus den Montagen DZ2 und DZ3 verwendet worden, um auf spezielle Aspekte und Weiterentwicklungen hinzuweisen.

Tabelle 3.2.1: Ablauf der Montageschritte

Montageschritt	Beispielbild nach Montageschritt
<p>1) Einschrauben der Verbindungsbuchse für Anoden-Interkonnektor in die Grundplatte 1, hier kann zur Verbesserung des Übergangswiderstandes eine Ag-Unterlegscheibe verwendet werden</p> <p>Anmerkung: Foto zeigt DZ2-Aufbau mit Ag-Unterlegscheibe</p>	

Montageschritt	Beispielbild nach Montageschritt
<p>2) Keramische Führungsstifte (Lagesicherung) einbringen und Thermiculite®866 LS-Dichtung zwischen Grundplatte 1 und Basisplatte auflegen.</p> <p><i>Anmerkung: Verbindungsbuchse aus Schritt 1 wurde für Foto entfernt)</i></p>	
<p>3) Basisplatte auflegen und Gasverbindungen herstellen</p>	
<p>4) dünnwandiges Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Schutzrohr (5 mm hoch) über Verbindungsbuchse Anoden-Interkonnektor schieben (Schutz gegen elektrischen Kurzschluss). Thermiculite®866 LS-Dichtung zwischen Basisplatte und unterer Zelle auflegen, Führungsstifte einstecken,</p> <p>Kathoden-Interkonnektor ausrichten und festschrauben (kritischer Schritt, da eine Verschiebung des Interkonnektors zur Zerstörung der Zelle führen kann, siehe Schadensbild DZ1 Abbildung 3.2.6)</p> <p><i>Anmerkung: beim DZ1-Aufbau hatten die Führungsstifte einen zu geringen Durchmesser, die Führung war daher nicht ausreichend</i></p>	

Montageschritt	Beispielbild nach Montageschritt
<p>5) Untere Zelle auflegen, Ag-Folie auflegen, Anoden-Interkonnektor auflegen, ausrichten und festschrauben (kritischer Schritt, da eine Verschiebung des Interkonnektors zur Zerstörung der Zelle führen kann, siehe Schadensbild DZ1 Abbildung 3.2.6), Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Filz einlegen (verhindert ungewollte Gasströmung im Randbereich), Kontrolle der Lage und Spaltmaße</p> <p><i>Anmerkung: Foto zeigt DZ2 mit exakten keramischen Führungsstiften, diese beiden Löcher und die gegenüberliegenden sind zur Verschraubung einer möglichen Verspannung vorgesehen.</i></p>	
<p>6) Auflage des oberen Rahmens mit Zelle, Kontrolle der Lage und Spaltmaße</p> <p><i>Anmerkung: Bei DZ1 waren die Führungsstifte zu kurz um die Deckplatte zu führen</i></p>	
<p>7) Deckplatte vorbereiten: Thermicullite®-Dichtung auf Deckplatte legen, mit Führungsstiften sichern, Kathoden-Interkonnektor auflegen, ausrichten und festschrauben (kritischer Schritt, da eine Verschiebung des Interkonnektors zur Zerstörung der Zelle führen kann, siehe Schadensbild DZ1 Abbildung 3.2.6)</p> <p><i>Anmerkung: Bild zeigt DZ3, hier wurde zur Verbesserung der Kontaktierung zusätzlich ein Pt-Netz eingebaut</i></p>	
<p>8) Auflage einer kleinen Isolierscheibe auf Anoden-Interkonnektor-Verbindungsschraube (Sicherung gegen Kurzschluss), Auflage der Deckplatte, dabei werden zur Ausrichtung die Führungsstifte verwendet, die aus der Doppelzelle herausragen, Temperaturfühler Gehäuse in Basisplatte einstecken</p>	

Montageschritt	Beispielbild nach Montageschritt
<p>9) Gewicht 1 mit Kathoden-Stromabnehmer oben aufsetzen (ohne Isolierung), Stromabnehmer-Stäbe anschrauben, Pt-Drähte zur Spannungsmessung mit Punkt-schweißgerät am Gehäuse anpunkten, Thermoelement Kathodenausgang montieren (<i>Anmerkung: erst ab DZ2</i>)</p> <p>Spaltmaße kontrollieren, Gewichte 2+3 aufsetzen (isoliert durch Thermicullite®-Dichtung) Ofen abdichten</p> <p><i>Anmerkung: Bild zeigt DZ2, nach Betrieb</i></p>	

Die Fügung und Formierungsprozedur, wie sie im Folgenden beschrieben wird, ist bei allen Aufbauten in gleicher Weise durchgeführt worden.

Nach dem Schließen des Ofens wird Kathodengas bestehend aus 60 ml<sub>N</sub>/min Stickstoff und 15 ml<sub>N</sub>/min Sauerstoff über die MFC dosiert. Anodengas ist 75 ml<sub>N</sub>/min Argon. Nach kurzer Spülzeit wird der Ofen mit 3 K/min auf 900 °C aufgeheizt, diese werden für ca. 900 Minuten gehalten, um die Doppelzelle mit der Silberdichtung zu verlöten. Mit 3 K/min wird danach die Betriebstemperatur von 850 °C eingestellt. Dem Argon wird, beginnend mit kleinen Volumenströmen, sukzessive Wasserstoff zugesetzt. Die Formierung der Zell-Anoden (Reduktion des NiO zu Ni, NiO + H<sub>2</sub> → Ni + H<sub>2</sub>O) führt dabei zu einem Anstieg der Feuchte im Anodenabgas und zu einem langsamen Anstieg der Leerlaufspannung (Abbildung 3.2.5). Sowohl auf der Brenngas- als auch bei der Kathodenseite wird das Gasvolumen langsam erhöht, wobei ein Luftüberschuss eingestellt wird. Nach dem ersten Aufbau wurde ein zusätzlicher Luftvorwärmer installiert und auf 250 °C eingestellt. Um die anfallende Feuchtigkeit auszutragen und Wasser-Kondensation in der Abgasleitung zu unterbinden, wird nun auch die Abgasleitung nach dem Feuchtesensor mit einer Rohr-begleitheizung auf 110 °C temperiert.

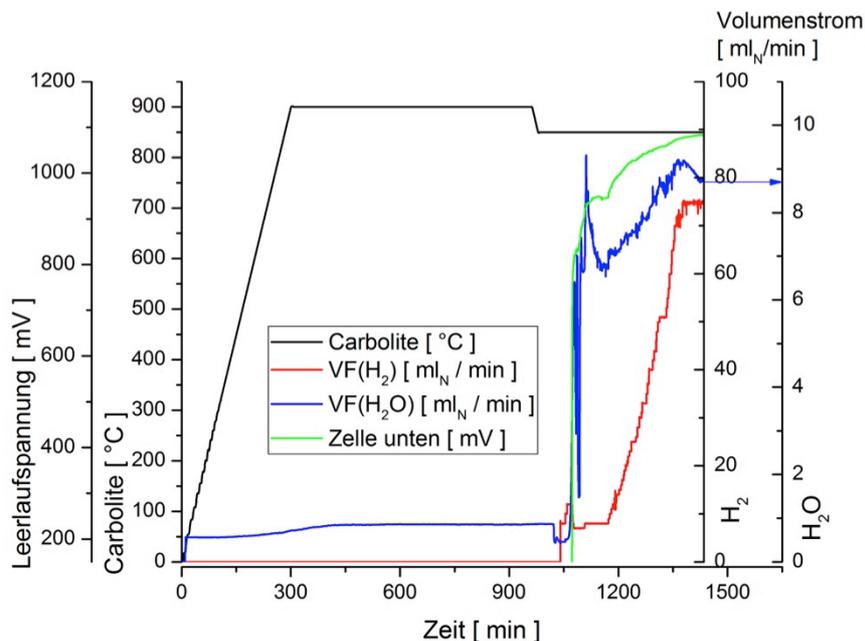


Abbildung 3.2.5: Verlauf der Ofentemperatur, Volumenströme und Leerlaufspannung während der Füge- und Formierungsphase

Der Prüfstand erlaubt die Dosierung von Ar, H<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, O<sub>2</sub> über Volumenstromregler bis zu einem Volumenstrom von 600 ml<sub>N</sub>/min und die Zugabe von CO bis 670 ml<sub>N</sub>/min. Während der Versuche erfolgte keine Zugabe von Wasser in das Brenngas. Durch die begrenzte Reinheit der Gase (Ar 4.6) bzw. durch weitere Sauerstoffquellen in der Brenngaszuführung (z. B. Leckagen in der Gasversorgung vor dem Prüfstand) lagen die Sauerstoffpartialdrücke im Brenngas zwischen 10<sup>-6</sup> und 10<sup>-8</sup> bar. Die Messung der relativen Feuchte, der Temperatur des Feuchtesensors und des Drucks direkt vor der Einleitung des Brenngases in die Brennstoffzelle erlaubt die Berechnung des aktuellen Sauerstoffpartialdruckes und damit über die Nernst-Gleichung auch die Berechnung der theoretischen Leerlaufspannung (siehe Tabelle 3.2.3).

Nach der Formierung von DZ1 vielen sofort die im Vergleich zu den per Nernst-Gleichung aus den Sauerstoffpartialdruck berechneten niedrigen Leerlaufspannungen (OCV) und die relativ große Differenz der beiden Werte für die einzelnen Zellen auf (siehe Tabelle 3.2.3). Auch der Wassergehalt im Anodenabgas war mit > 6,1 ml<sub>N</sub>/min H<sub>2</sub>O (Messbereichsüberschreitung des Feuchtemessers) bei 16 ml<sub>N</sub>/min H<sub>2</sub> außergewöhnlich hoch. Diese beiden Fakten deuten typischerweise auf ein Leck im Bereich der Zellen hin. Den Einfluss von Lecks kann man in einem Prüfstandaufbau dadurch reduzieren, indem man den Brenngasvolumenstrom (durch Zugabe eines Inertgases) und den Kathodenvolumenstrom so einstellt, dass der Gasaustausch zwischen Anode und Kathode minimiert wird. Mit derart optimierten Volumenströmen (in ml<sub>N</sub>/min: 125 H<sub>2</sub>, 155 Ar; 148 O<sub>2</sub> 592 N<sub>2</sub>) konnten die Zellen sowohl einzeln als auch im Parallelbetrieb vermessen werden (siehe Tabelle 3.2.3). Beide Zellen erreichen trotz der Leckagen einzeln etwa 20 % der aus dem Datenblatt bestimmten Maximalleistung [HCS09] und in Parallelschaltung 93 % der aus den Einzelleistungen errechneten Effizienz.

Bei der Post-Mortem-Analyse von DZ1 konnte das Leck, welches sich in den Messungen angedeutet hat, und auch die Ursache für den Bruch der Zelle nachgewiesen werden. Die Stromabnehmer von beiden Seiten der Zelle waren gegeneinander verrutscht (kreisförmige Abdrücke in Abbildung 3.2.6), wodurch eine ungewollte Scherbelastung der Zelle auftrat (Abbildung 3.2.7). Dieses Verrutschen der Interkonnektoren war zwei Ursachen geschuldet:

1. Die im DZ1 eingesetzten Interkonnektoren waren nicht lasergeschnitten (der Zugriff auf diese Dienstleistung der Fa. „Lasertechnik Kreiensen UG“ stand erst später zur Verfügung) und wiesen einen Versatz der Noppen von bis zu 1,5 mm auf.
2. Ungenügende Präzision bei der Montage hervorgerufen durch zu ungenaue Passstifte

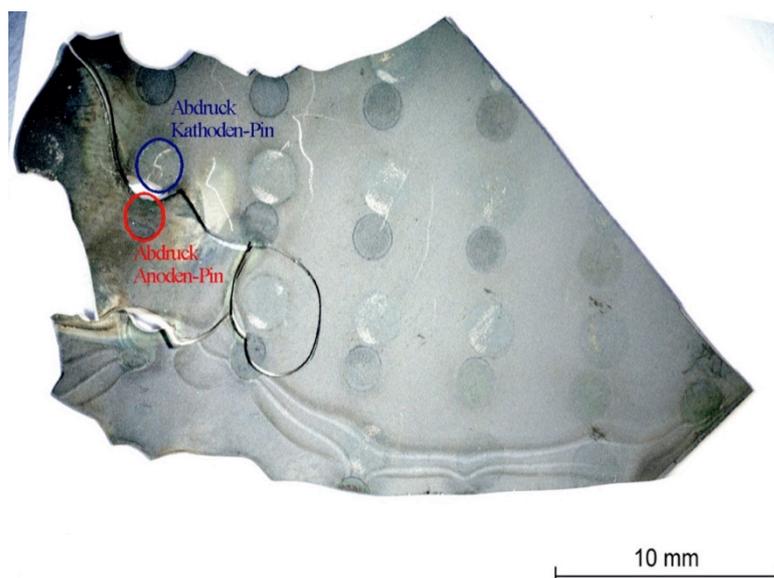


Abbildung 3.2.6: Überlagerte Fotos von Anode und Kathode (gespiegelt) der oberen Zelle in DZ1-Aufbau (nach Betrieb), an einer Stelle sind die Abdrücke der Stromabnehmer markiert

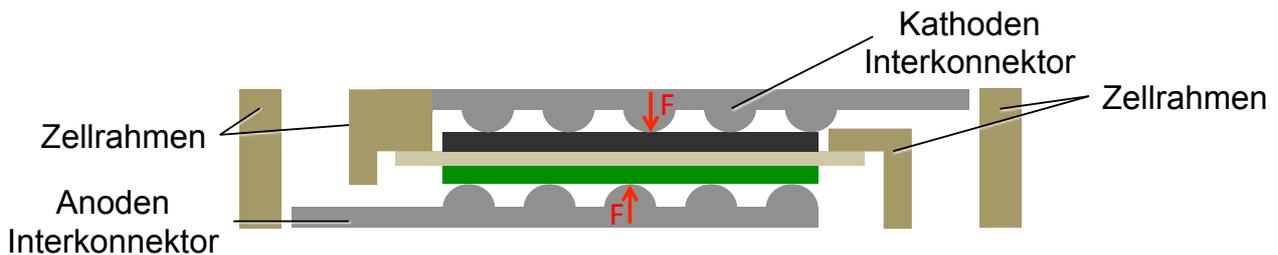


Abbildung 3.2.7: Schematische Darstellung der Ursache für den Zellbruch in DZ1-Aufbau

In den weiteren Aufbauten wurden deshalb passgenaue keramische Hilfsstifte zum Ausrichten der Stromabnehmer und zur Arretierung der Bauteile während der Montage eingesetzt und exakt lasergeschnittene Interkonnektoren eingesetzt und damit die korrekte Lage der Interkonnektoren gesichert.

Auch im zweiten keramischen Doppelzellenaufbau DZ2 wurden die Rahmen mit den eingelöteten Zellen zunächst genau vermessen und die Interkonnektoren dann entsprechend manuell nachgearbeitet (geschliffen). In diesem Aufbau wurde getestet, ob durch ein Untermaß bei den Anoden-Interkonnektoren die mechanische Belastung der Zellen während des Fügens verringert werden kann. Die Verringerung des Spaltes zwischen den Rahmen der beiden Zellen im Verlaufe des Fügeprozesses sollte den elektrischen Kontakt zwischen Anoden und Anoden-Interkonnektor herstellen. Die Messwerte für den Abstand zwischen Zelle und Rahmen und die Höhe des dazugehörigen Interkonnektors an der entsprechenden Stelle ist in Tabelle 3.2.2 gegenübergestellt. Die Position markiert den Messpunkt auf dem Interkonnektor bzw. dem entsprechendem Platz im Rahmen mit eingelöteter Zelle (Abbildung 3.2.8).

Tabelle 3.2.2 Anpassung der Interkonnektoren beim Aufbau DZ2

Position	Anode oben Abstand [mm]		Anode unten Abstand [mm]		Kathode oben Abstand [mm]		Kathode unten Abstand [mm]	
	Rahmen	Interkon.	Rahmen	Interkon.	Rahmen	Interkon.	Rahmen	Interkon.
1	1,43	1,38	1,44	1,40	1,82	1,83	1,89	1,89
2	1,43	1,40	1,40	1,40	1,81	1,81	1,88	1,88
3	1,46	1,37	1,44	1,38	1,80	1,80	1,87	1,87
4	1,50	1,37	1,43	1,40	1,82	1,82	1,89	1,89
M	1,53	1,41	1,53	1,42	1,85	1,84	1,91	1,91

Es stellte sich dabei heraus, dass das Untermaß mit teilweise 0,23 mm (beide Anodenseiten zusammen, Mittelposition) zu groß gewählt wurde, um eine gute Kontaktierung zu gewährleisten. Hinzu kam, wie in Abbildung 3.2.9 dargestellt, eine Verformung des unteren Kathoden-Interkonnektors (vermutlich durch Eigenspannungen, die durch den fehlenden Gegendruck aufgrund des zu großen Spaltmaßes auf der Anodenseite verursacht wurden). Diese Verformung und der damit verbundene Druck auf die untere Zelle führte zum Bruch der unteren Zelle.

Wie man durch den Vergleich der Abbildungen 3.2.8 und 3.2.9 erkennt, ist das Aufwölben des unteren Kathoden-Interkonnektors genau an den Ecken aufgetreten, an denen das Spaltmaß am größten war (0,15 mm bei Pos. 3 und 0,16 mm bei Pos. 4). Die am Aufbau DZ2 gemessenen Leerlaufspannungen und Maximalströme werden in Tabelle 3.2.3 mit den anderen Aufbauten mit keramischen Rahmen verglichen. Die Leerlaufspannung weicht nicht so stark vom theoretischen Wert ab wie bei DZ1 (Ursache: geringere Leckage), die Leistungsfähigkeit der Zellen ist aber deutlich geringer. Ursache hierfür ist die schlechte Kontaktierung auf der Anodenseite. Der Versuch wurde auf Grund der geringen Leistungsfähigkeit des DZ2-Aufbaus nach kurzer Zeit abgebrochen.

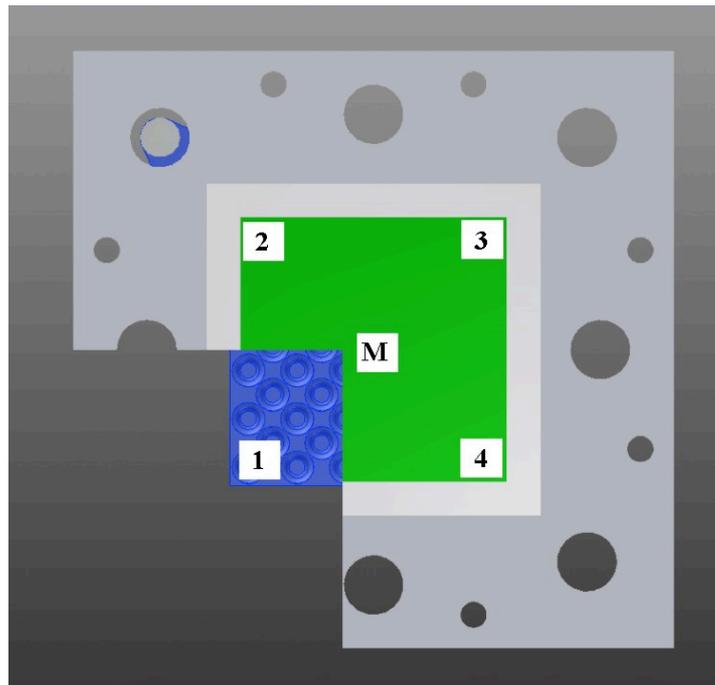


Abbildung 3.2.8: Messpositionen zur Anpassung



Abbildung 3.2.9: Aufwölbung des unteren Kathoden-Interkonnektors im Aufbau DZ2

Die Ergebnisse verdeutlichen die benötigte Präzision bei der Anpassung der Interkonnektoren. Auf Grund der dafür erforderlichen aufwendigen manuellen Nachbearbeitung der Interkonnektoren wurde beschlossen, die Kontaktierung beim folgenden Aufbau durch zusätzlich verwendete Ni-Netze (Anodenseite) und Pt-Netze (Kathodenseite) zu verbessern. Diese zusätzlichen Konstruktionselemente vergrößern einerseits die Kontaktfläche (kritischer Parameter auf der Kathodenseite, siehe Berechnung zu Kontaktierung) und verteilt als elastisches Element den Druck gleichmäßiger auf die Zellen.

Die auf diese Art aufgebaute DZ3 weist eine deutlich geringe Leckrate und damit Leerlaufspannungen nahe dem theoretischen Wert und eine ansprechende Leistungsfähigkeit auf (siehe Tabelle 3.2.3 am Ende des Abschnitts). In diesem Versuch konnten umfangreiche Messreihen durchgeführt werden (bzgl. Gaszusammensetzung, Temperaturabhängigkeit, Langzeitverhalten und Zyklenstabilität), die im Weiteren dargestellt werden. Dabei wurde der Aufbau in den ersten 1000 h Betriebszeit nicht abgekühlt, es wurden permanent die Leerlaufspannung aufgezeichnet und regelmäßig Strom-Spannungskennlinien unter gleichen Bedingungen aufgezeichnet.

Im Folgenden wird kurz auf den für die Messungen verwendeten Prüfstand eingegangen: Besonderheit des Testaufbaus (vereinfachter Schaltplan siehe Abbildung 3.2.10, Zellen als Batteriesym-

bole und Innenwiderstand  $R_{i,o,u}$  dargestellt) ist die Möglichkeit, bei keramischen Gehäusen beide in der Doppelzelle befindlichen Zellen einzeln zu vermessen. Der Index u (o) steht für untere (obere) Zelle, der Index A (K) steht für Anode (Kathode), der Index I steht für Interkonnektor, der Index S steht für Stromableitungsstab (Verbindung aus dem Heißbereich in den Umgebungstemperaturbereich des Messaufbaus),  $R_i$  fasst die Innenwiderstände der Zelle zusammen und  $R_L$  die Zuleitungswiderstände.

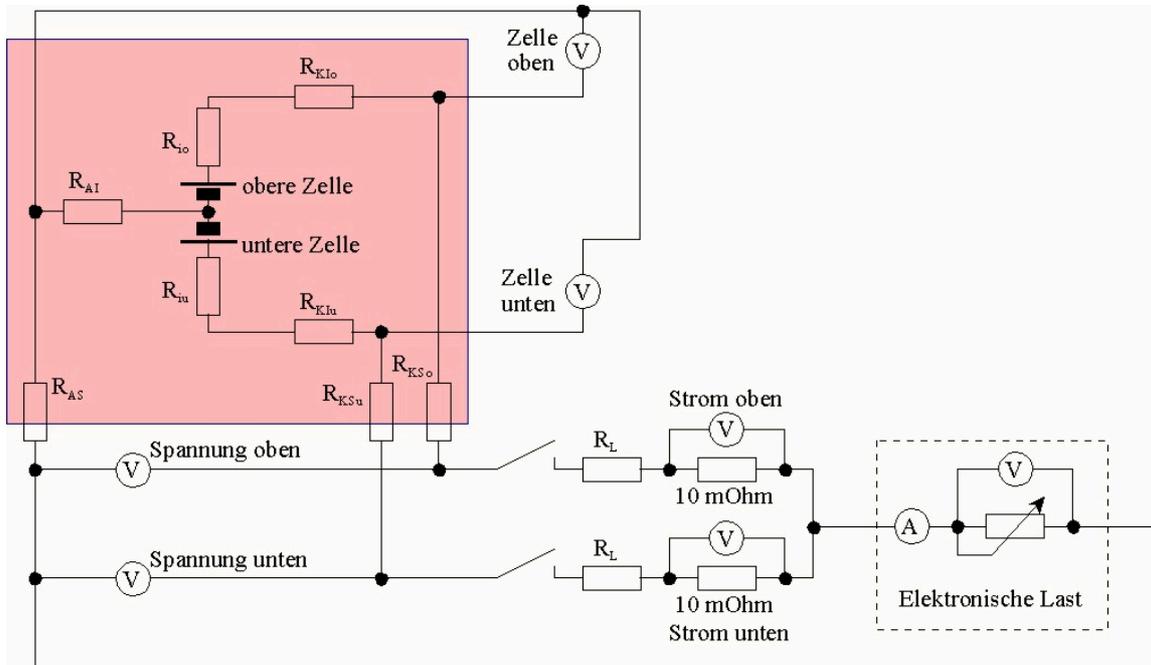


Abbildung 3.2.10: Ersatzschaltbild des Testaufbaus zur Vermessung der Doppelzellen, heißer Bereich in rot markiert

Abbildung 3.2.11 zeigt die ermittelten Strom-Spannungs-Kennlinien und die Leistungskennlinien der einzeln betriebenen Zellen des Aufbaus DZ3 bei  $850\text{ °C}$  und  $40\text{ ml}_N/\text{min H}_2$ . Unter der Annahme der Gleichverteilung des Volumenstroms im Anodenraum ergibt sich eine Brenngasausnutzung (Fuel Utilization, FU) von 70 % (obere Zelle) und 77 % (untere Zelle).

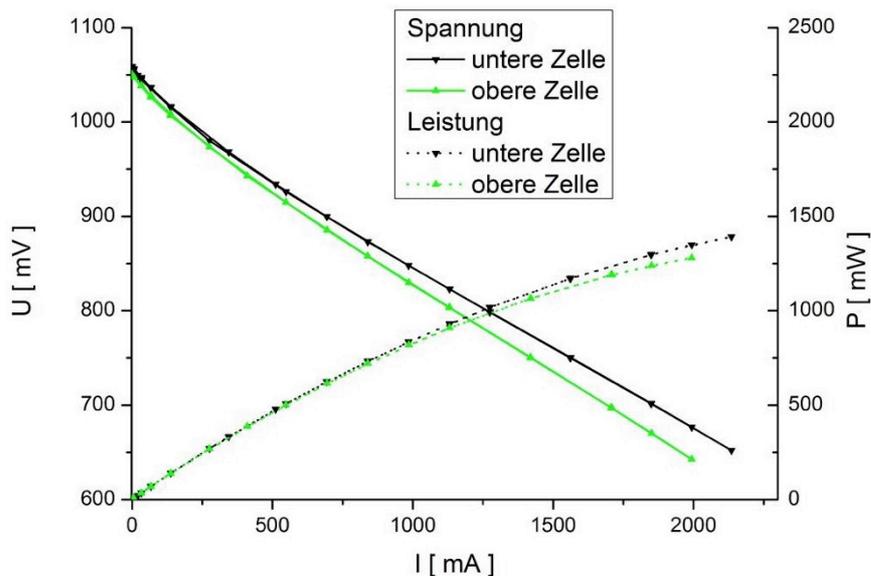


Abbildung 3.2.11: Strom-Spannungs- und Leistungs-Kennlinien der Einzelzellen (Aufbau DZ3) bei  $850\text{ °C}$

Der Aufbau erlaubt darüber hinaus auch die Ermittlung des Ausgleichsstroms, der bei unterschiedlichen OCV-Werten der Einzelzellen in Parallelschaltungen auftritt. Das Verhalten beim Übergang von Einzel- zu Parallelbetrieb der DZ3 bei 40 ml<sub>N</sub>/min H<sub>2</sub> und 850 °C ist in Abbildung 3.2.12 dargestellt.

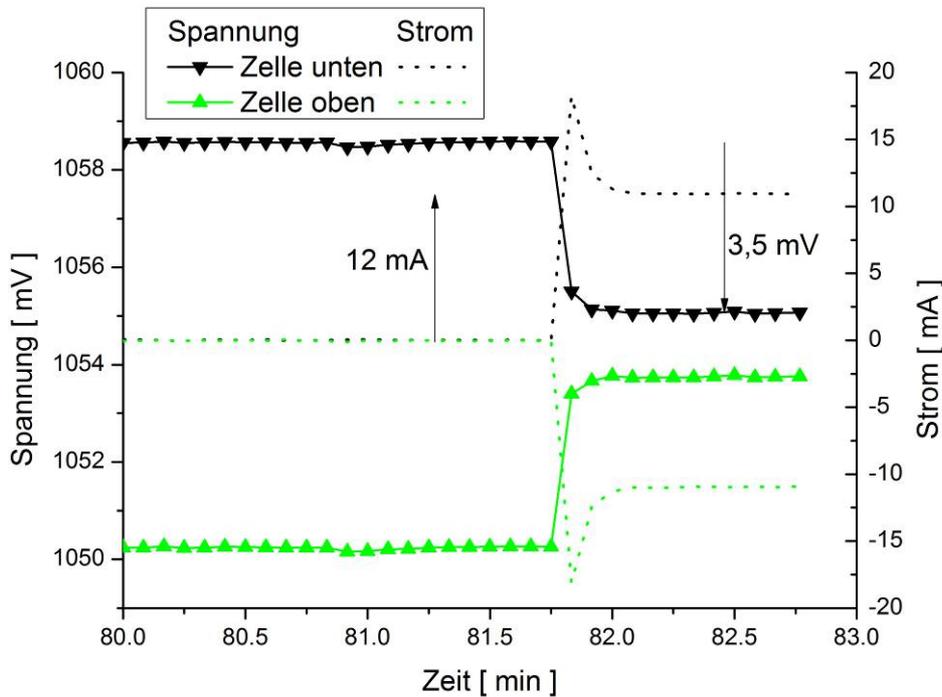


Abbildung 3.2.12: Umschaltung von Einzel- auf Parallelbetrieb DZ3, Strom- und Spannungsverlauf

Der aus den OCV-Unterschieden resultierende Ausgleichsstrom ist mit ca. 12 mA kleiner als 1 % des Maximalstromes. Mit Hilfe der Spannungsabfälle über den Stromabnehmerstäben in den beiden Betriebsarten lassen sich wichtige Erkenntnisse über die Verschaltung mehrerer Baugruppen (z. B. bei einem Hybridstack) im Heißbereich mittels Verschraubungen zwischen Crofer 22 APU-Bauteilen bzw. Crofer 22 APU und Alloy 600-Verbindungen (Material der Stromabnehmer-Stäbe) gewinnen. Beim Einsatz neuer metallisch blanker und planer Oberflächen (Fläche ca. 1 cm<sup>2</sup>) lassen sich ohne weitere Hilfsmaterialien Übergangswiderstände kleiner 1 mOhm erreichen. Die Kontaktflächen oxidieren jedoch im Betrieb, so dass der Übergangswiderstand wächst. Mit voroxidierten Oberflächen sind stabile Übergangswiderstände von 3,5 bis 4,5 mOhm realisierbar. Für kleinere Übergangswiderstände zur Realisierung von Strömen im Bereich 50 A oder größer sind Hilfsmaterialien zur besseren Fügung und zum Oxidationsschutz erforderlich.

In Abbildung 3.2.13 ist eine Strom-Spannungs-Kennlinie der Parallelschaltung DZ3 bei 850 °C und einem Anodengasdurchfluss von 170 ml/min H<sub>2</sub> dargestellt. Die Werte für die einzelnen Zellen während des Parallelbetriebs sind ebenfalls dargestellt, wobei zu beachten ist, dass die Ströme durch die einzelnen Zellen nicht identisch sind.

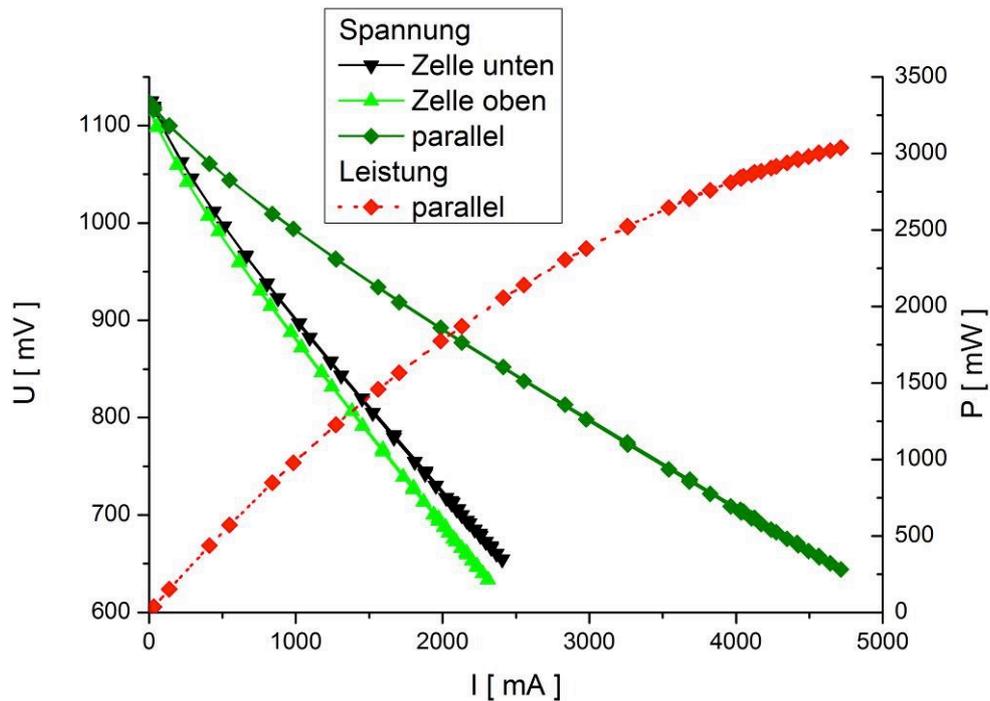


Abbildung 3.2.13: Strom-Spannungs- und Leistungs-Kennlinie der Parallelschaltung DZ3 bei 850 °C und 20 % Brenngasausnutzung

Die Summe aus Innenwiderstand  $R_i$  und interner Kontaktierung (Interkonnektoren und interne Verbindungselemente) ist für beide Zellen unterschiedlich und insgesamt etwas zu hoch (im Vergleich zum Datenblatt des Zellherstellers [HCS2009], 30 bis 40 mOhm). Das zeigt sich auch, wenn man diese Summe der internen Widerstände (bestimmt aus dem linearen Teil der Kennlinie) als Funktion der Brenngasmenge aufträgt (Abbildung 3.2.14). Die Zusammensetzung des Brenngases bestimmt die Austauschstromdichte und damit den Verlustbeitrag der Aktivierung (siehe Abschnitt 3.1).

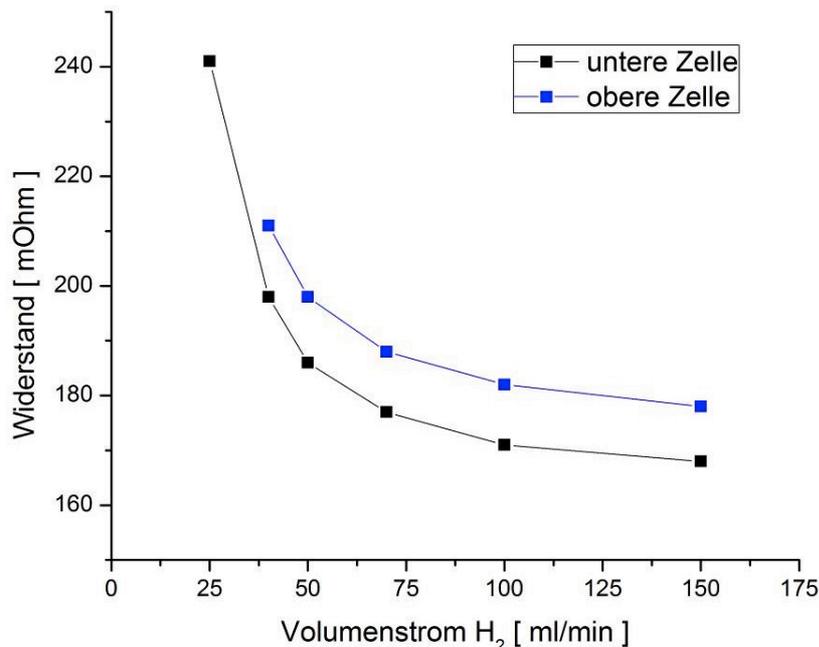


Abbildung 3.2.14: Abhängigkeit der internen Widerstände vom Brenngas-Volumenstrom

Auffällig ist jedoch das relativ hohe Grundniveau, was sich nicht durch die Aktivierungsüberspannung, die ohmschen Beiträge des Elektrolyten oder der Elektroden und auch nicht durch die Übergangswiderstände Elektrode-Interkonnektor erklären lässt. Vergleicht man die Leistungsfähigkeit von DZ1 (ohne verbesserte Kontaktierung durch Pt- und Ni-Netze) und DZ3 (mit Pt- und Ni-Netzen zwischen Interkonnektor und Elektroden), so fällt der geringe Einfluss dieser Maßnahme auf. In beiden Aufbauten wird der Strom von den Interkonnektoren über Crofer 22 APU-Schrauben und Verbindungselemente zum metallischen Gehäuse des Aufbaus weitergeleitet (siehe Abbildung 3.2.15 und Tabelle 3.2.1).

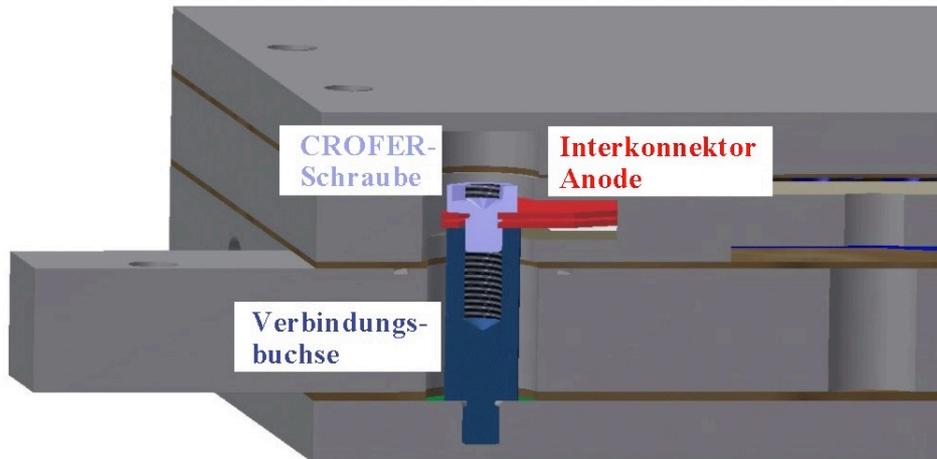


Abbildung 3.2.15: Crofer 22 APU-Schrauben und Verbindungselemente zur Stromleitung

Diese Verbindungselemente (Abbildung 3.2.15) sind vom Querschnitt so ausgelegt, dass Widerstände unter 1 mOhm zu erwarten sind. Wie jedoch schon erwähnt, bildet sich während des Betriebes eine Oxidschicht auf den Verbindungsflächen. Dies geschieht auch im Anodenraum, da auch im Brenngas der Sauerstoffpartialdruck mit  $p_{O_2}$  ca.  $10^{-8}$  bar ausreicht, um eine  $Cr_2O_3$ - oder eine Cr-Spinell-Schicht zu bilden (Gleichgewichtspartialdruck bei 850 °C:  $p_{O_2}$  ca.  $10^{-24}$  bar). Diese Verbindungen weisen eine gewisse elektrische Leitfähigkeit ( $Cr_2O_3$ : 0,03 S/cm bei 800 °C [Kie07]) auf, die in dieser Anwendung aber nicht ausreichen. Abbildung 3.2.16 zeigt den Stromabnehmerstab und die Verbindungsbuchse am Anoden-Interkonnektor nach dem Betrieb.

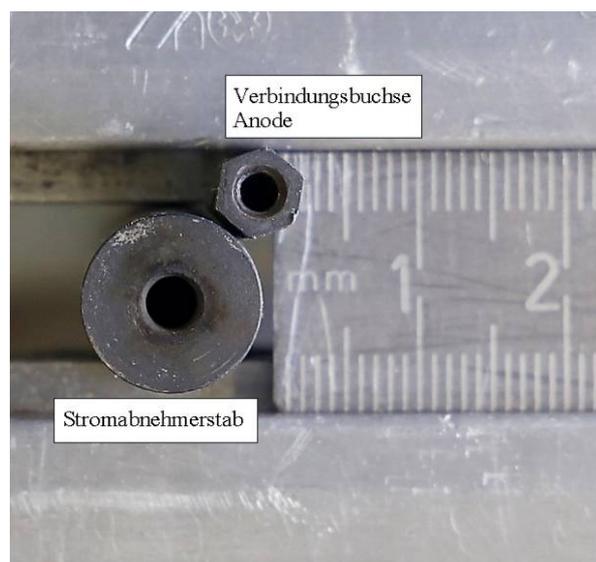


Abbildung 3.2.16: Kontaktflächen nach Betrieb

Ausgehend von der These, dass die gebildeten Oxidschichten vergleichbar sind, lässt sich aus den Messergebnissen für die Stromabnehmerstäbe und die Geometrie der zu erwartende Widerstandsbeitrag durch die Verbindungsbuchse zu etwa 50 mOhm abschätzen. Durch die Auswertung der Strom-Spannungskennlinien im Parallel- und Einzelbetrieb ließ sich diese Abschätzung bestätigen (Messwerte zwischen 58 und 61mOhm).

Dieser Kontaktierungswiderstand, der in abgeschwächter Form auch auf der Kathodenseite auftritt (größere Kontaktfläche, aber auch hier Ausbildung einer Oxidschicht) erklärt neben den Leistungswerten auch die gefundene Temperaturabhängigkeit (Abbildung 3.2.17).

Die Leerlaufspannung OCV (kleines Diagramm in Abbildung 3.2.17) zeigt die erwartete Abhängigkeit (Nernst-Gleichung, OCV nimmt mit steigender Temperatur ab), die Leitfähigkeit des Elektrolyten steigt aber exponentiell mit der Temperatur, was zu einer deutlichen Steigerung der Leistungsfähigkeit mit zunehmender Temperatur führen sollte. Das ist nicht zu beobachten, da der Innenwiderstand des Elektrolyten nur etwa 20 % des gesamten Innenaufbaus ausmacht und die Wirkung eventuell durch andere Temperaturabhängigkeiten überdeckt wird.

Die Doppelzellen wurden auch hinsichtlich ihrer Leistungsfähigkeit bei unterschiedlichen Brenngasausnutzungen untersucht. Abbildung 3.2.18 zeigt die Strom-Spannungs-Kennlinien und die Brenngasausnutzung FU im Parallelbetrieb in Abhängigkeit der zugeführten Brenngasmenge. Es wurden Brenngasausnutzungen von über 85 % erreicht, was für eine homogene Brenngasverteilung spricht. Bei Brenngasausnutzungen von über 80 % zeigt der Aufbau das typische Verarmungsverhalten (Abknicken der Strom-Spannungs-Kennlinie). Während der Experimente bei hoher Brenngasausnutzung konnte keine beschleunigte Degradation festgestellt werden (siehe Abbildung 3.2.21, OCV und Spannung unter Last unverändert).

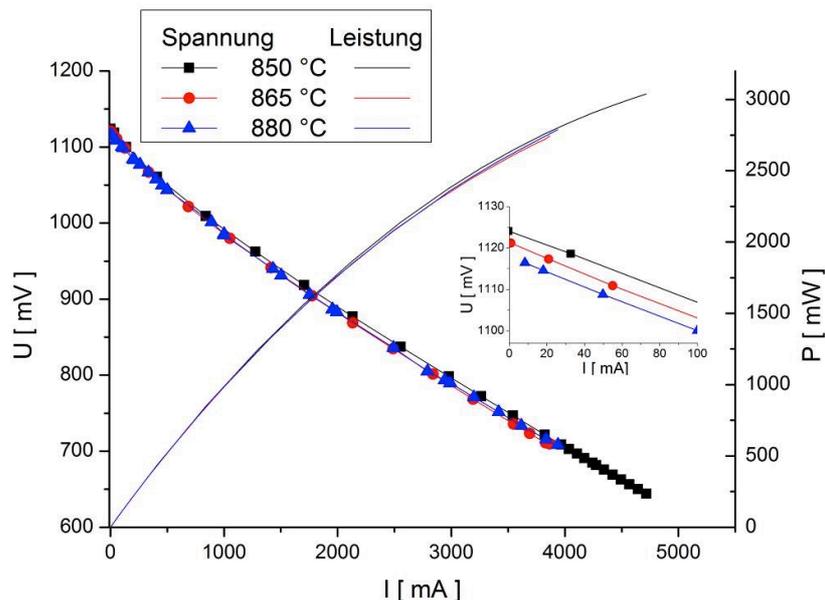


Abbildung 3.2.17: Temperaturabhängigkeit der Strom-Spannungs- und Leistungs-Kennlinie

Neben den Messungen mit Wasserstoff als Brenngas wurde ergänzende Untersuchungen mit H<sub>2</sub>/CO-Mischungen durchgeführt, wie sie typischerweise in Kohlenwasserstoff-basierten Reformatgasen auftreten. Dabei wurde sich an dem typischen Mischungsverhältnis von H<sub>2</sub> : CO = 2 : 1 orientiert, wie es in üblichen Synthesegasen vorkommt. Bei den Experimenten wurde festgestellt, dass die Leerlaufspannung bei gleichbleibender Brenngasmenge beim Übergang zu künstlichen Synthesegas um etwa 10 mV sank (der Messfehler liegt im Bereich 1 mV). Da der Wasseranteil im Brenngas nahezu konstant blieb ist zu vermuten, dass das verwendete CO-Gas einen geringen Anteil von CO<sub>2</sub> enthält.

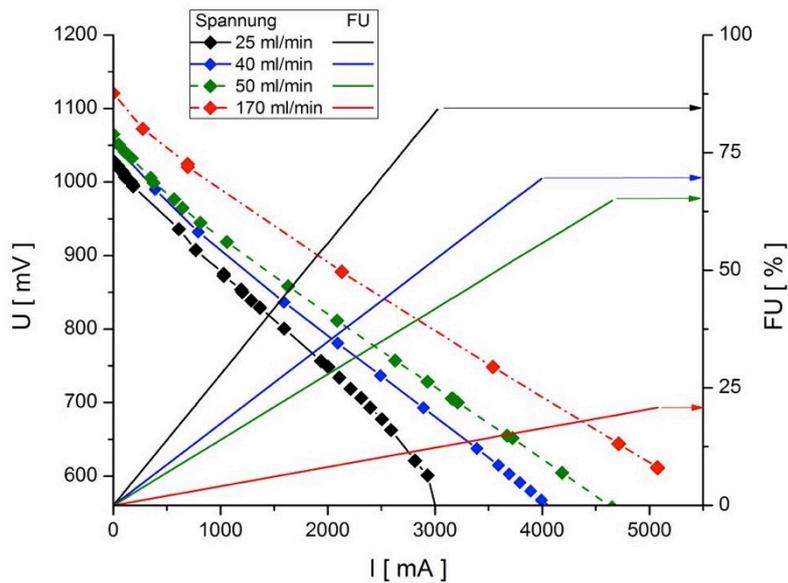


Abbildung 3.2.18: Strom-Spannungs- und Brenngasausnutzung-Kennlinie einer Doppelzelle bei unterschiedlichem Brenngasvolumenstrom

Abbildung 3.1.19 zeigt die Strom-Spannungs-Kennlinien und die zugehörige Leistung von zwei Experimenten mit  $H_2$  bzw.  $H_2/CO$ -Gemisch (Verhältnis: 2:1) als Brenngas im Vergleich. Zum Ausgleich des zuvor beschriebenen Effektes wurde die Brenngasmenge für das künstliche Synthesegas um etwa 20 % angehoben. Dadurch konnten die Leerlaufspannungen im Rahmen der Messgenauigkeit angeglichen werden. Die untersuchte Doppelzelle verarbeitet beide Gase nahezu gleich gut. Obwohl durch die größere Brenngasmenge und damit verbunden die geringere Brenngasausnutzung eine etwas größere Leistung für das künstliche Synthesegas zu erwarten ist zeigt sich bei hohen Leistungen ist ein kleiner Vorteil für Wasserstoff (+ 10 mV bei 4,6 A).

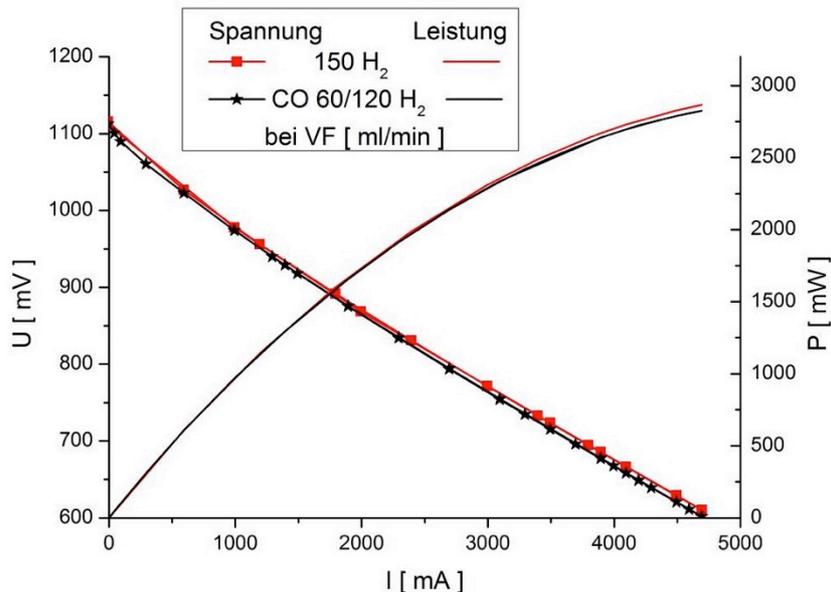


Abbildung 3.2.19: Brenngas-Einfluss auf die Strom-Spannungs- und -Leistungs-Kennlinie

Deutlicher wird der Unterschied, wenn ein  $H_2$  : CO-Mischungsverhältnis von 1 : 1 verwendet wird (siehe Abbildung 3.1.20). Auch in diesem Fall wurde die Brenngasmenge für das Gasgemisch im Vergleich zum Wasserstoff angehoben, damit in beiden Fällen der gleiche Sauerstoffpartialdruck (d. h. die gleiche Leerlaufspannung) im Brenngas vorliegt.

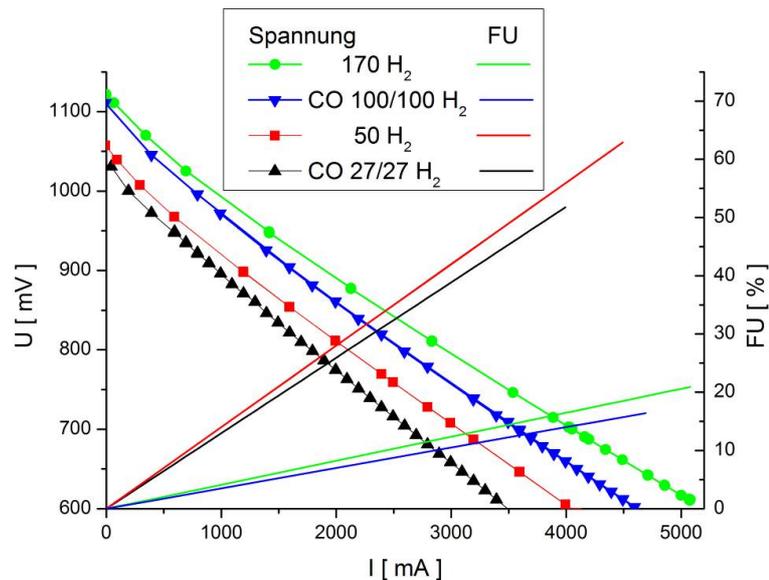


Abbildung 3.2.20: Strom-Spannungs-, Leistungs-Kennlinie und Brenngasausnutzung bei verschiedenen Brenngasen

Bei den untersuchten 1 : 1-Mischungen ist die Leistungsfähigkeit der Doppelzelle geringer als bei dem Vergleichsexperiment mit Wasserstoff. Dieses Ergebnis stimmt mit Erkenntnissen überein, die J.S.O'Brien in ihrer Dissertation veröffentlicht hat [O'B12]. Sie hat die Austauschstromdichte an NiCo/YSZ Anoden in Abhängigkeit der Gaszusammensetzung bestimmt und gezeigt, dass bei Anteilen von 20 und 30 % CO die Austauschstromdichte in einem H<sub>2</sub>/CO-Gemisch höher oder ähnlich hoch sein kann wie in reinem H<sub>2</sub>, bei Anteilen > 40 % die Austauschstromdichte aber unter den Referenzwert fällt.

Die verringerte Leistungsfähigkeit könnte also in einer reduzierten Austauschstromdichte begründet sein. Die Experimente mit CO-haltigem Brenngas führten nicht zu einer beschleunigten Degradation der Doppelzelle (siehe Abbildung 3.2.21, OCV und Spannung unter Last unverändert).

Einige Ergebnisse der Messungen an den drei Doppelzellen mit keramischen Gehäuse sind in Tabelle 3.2.3 zusammengefasst. Die theoretische Leerlaufspannung OCV (theor.) ergibt sich aus dem Wasserstoff-Volumenstrom und der gemessenen Feuchte im Gaseinlass mit Hilfe der Nernst-Gleichung. Hier sei noch einmal darauf hingewiesen, dass das in der Tabelle 3.2.3 H<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O-Verhältniss nicht gezielt eingestellt wurde, sondern sich aus der zur Verfügung stehenden Gasversorgung ergibt. Die Überwachung des dadurch sich einstellenden Sauerstoffpartialdrucks im Brenngas ist erforderlich, um die Messergebnisse einordnen zu können.

Es konnte durch die Versuche mit den keramischen Doppelzellen gezeigt werden, dass eine Parallelschaltung von Zellen in Doppelzellenmodulen gelingt und dass diese Module stabil mit verschiedenen Brenngasen, mit hohen Brenngasausnutzungen und bei unterschiedlichen Temperaturen betrieben werden können. Wie dargelegt führen erhöhte Kontaktwiderstände dazu, dass die Leistungsfähigkeit der Zellen nicht ausgenutzt werden konnte. Dies ist aber mit einer verbesserten Kontaktierung bzw. zusätzlichen Kontaktschichten, wie sie auch in den seriellen Stackkonzepten eingesetzt werden zu beheben.

**Tabelle 3.2.3 Zusammenfassung der Messungen an den getesteten keramischen Doppelzellen bei 850 °C: Leerlaufspannungen bei 50 ml<sub>N</sub>/min H<sub>2</sub> und Ursache der Abweichungen, maximaler Strom einzeln und parallel geschaltet bei 750 mV und ca. 130 ml<sub>N</sub>/min H<sub>2</sub>**

	DZ1	DZ2	DZ3
Brenngas p(H <sub>2</sub> ) : p(H <sub>2</sub> O)	337 : 1	129 : 1	61,7 : 1
OCV (theor.) [mV]	1203	1158	1122
OCV untere Zelle [mV]	1015	1073	1118
OCV obere Zelle [mV]	950	1083	1086
I <sub>max</sub> untere Zelle [mA]	1650	195	2130
I <sub>max</sub> obere Zelle [mA]	1695	155	1957
I <sub>max</sub> parallel [mA]	3087	365	3195
Ursache für Abweichung vom Idealverhalten	Bruch der oberen Zelle durch Scherbelastung (s. Abb.3.2.6)	Bruch der unteren Zelle im Ausgangsbereich, schlechte Kontaktierung	Beide Zellen i. O., kleines Leck im Anodenausgang Zelle oben

• **Langzeitmessung der Doppelzelle**

Der Aufbau DZ3 wurde in den ersten 1000 h Betriebszeit nicht abgekühlt, es wurden permanent die Leerlaufspannung (OCV) aufgezeichnet und regelmäßig Strom-Spannungs-Kennlinien unter gleichen Bedingungen aufgezeichnet (850 °C, 40 bzw. 150 ml<sub>N</sub>/min H<sub>2</sub>). Innerhalb dieser Zeit sind die schon dargestellten Untersuchungen zur Temperaturabhängigkeit (850 bis 880 °C), hoher Brenngasausnutzung und Brenngasvariation durchgeführt worden. Der zeitliche Verlauf der Leerlaufspannung und der Spannung unter Last während der Langzeitmessung ist in Abbildung 3.2.21 dargestellt. Die Bereiche, in denen die verschiedenen Belastungsversuche durchgeführt wurden, sind gekennzeichnet. Während der ersten 1000 Stunden Betrieb verringerte sich die Leerlaufspannung um 1,3 % und die Spannung unter Last um 5 %. Zu beachten ist hierbei, dass die Werte ohne zusätzliche Schutz- und Kontaktierungsschichten (z. B. auf der Kathodenseite zum Schutz vor Cr-Abdampfung [Kie07]) erreicht wurden. Die erreichten Werte sind vergleichbar mit Veröffentlichungen anderer Untersuchungen (Übersicht z.B. in [Alm13]) wobei zu beachten ist, dass auf Grund von verschiedenen Betriebsführungen eine Vergleichbarkeit nur bedingt gegeben ist.

Zum Abschluss der Untersuchungen wurden zwei thermische Zyklen mit unterschiedlichen Abkühl-/Aufheizraten und ein kombinierter Thermo-/Redoxzyklus durchgeführt. Beim ersten Thermozyklus wurde die Doppelzelle unter einem konstanten Gasstrom (Kathode: 350 ml<sub>N</sub>/min synthetische Luft, Anode: 40 ml<sub>N</sub>/min H<sub>2</sub> + 260 ml<sub>N</sub>/min Ar) mit 3 K/min auf unter 100 °C abgekühlt und anschließend wieder auf 850 °C aufgeheizt. Die Strom-Spannungs-Kennlinie vor und nach diesem Zyklus sowie nach 20 h Regeneration bei 40 ml/min H<sub>2</sub> als Brenngas sind in Abbildung in 3.2.22 für beide Zellen dargestellt. Die Leerlaufspannung ist durch den Zyklus leicht verringert, aber die Leistungsfähigkeit der beiden Zellen hat sich deutlich verringert, wobei die obere Zelle stärker eingebrochen ist als die untere Zelle. Durch Halten der Doppelzelle über mehrere Stunden bei Betriebsbedingungen kommt es zu einer teilweisen Regeneration, ohne dass die vorherigen Werte wieder erreicht werden.

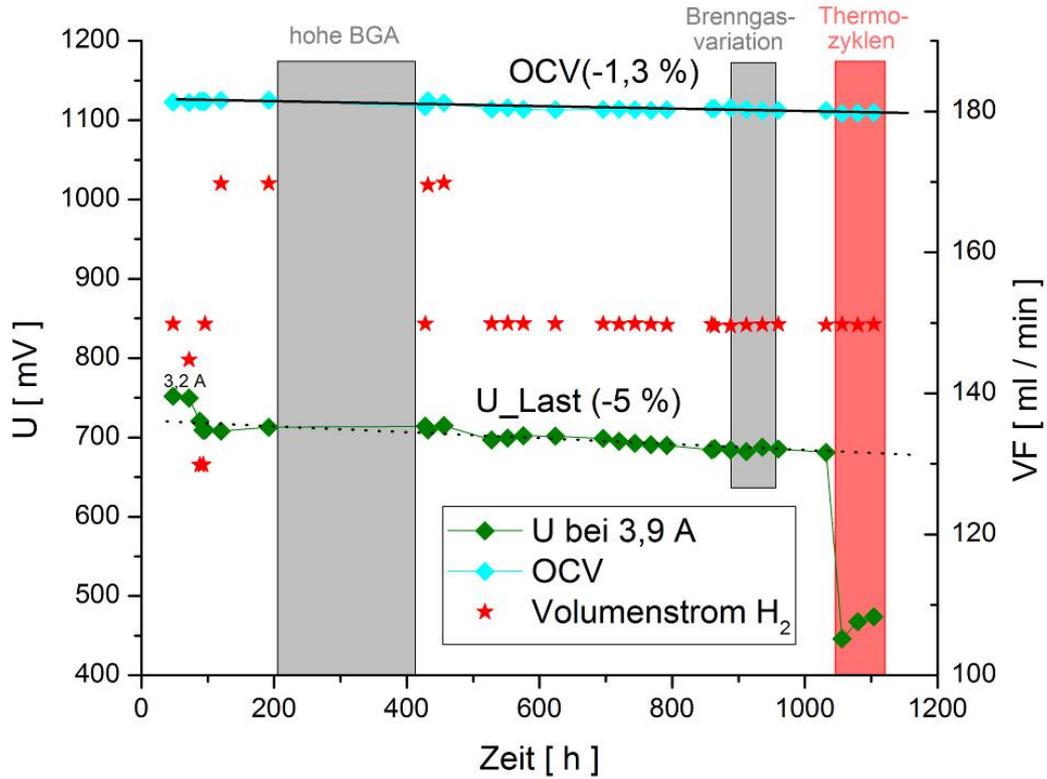


Abbildung 3.2.21: Alterung der Doppelzelle während der Betriebsdauer, die Belastungstests sind gekennzeichnet

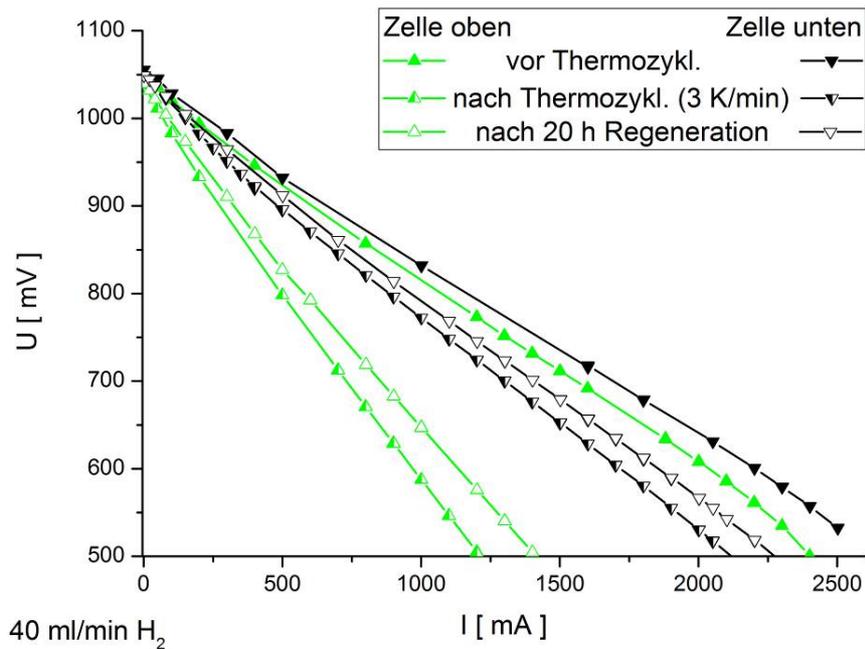


Abbildung 3.2.22: Vergleich der Kennlinien beider Zellen vor und nach dem Thermozyklus mit 3 K/min

Auch der zweite Thermozyklus (unveränderte Gasversorgung, 10 K/min Zielwert) und der kombinierte Thermo-/Redoxzyklus, bei dem ohne Gasversorgung mit 10 K/min (Zielwert) abgekühlt und mit 3 K/min aufgeheizt wurde (mit anschließender behutsamer Reduktion der Anoden), führen zu weiterer Verringerung oder bestenfalls zu gleichbleibender Leistungsfähigkeit der Doppelzelle. Eine Übersicht ist in Abbildung 3.2.23 für 40 ml<sub>N</sub>/min H<sub>2</sub> dargestellt. Die thermische Trägheit des Ofens hat die Abkühlrate begrenzt, so dass 10 K/min mit Gasversorgung (Zyklus 2) nur in den ersten Minuten und ohne Gas (Zyklus 3) maximal 6 K/min in den ersten Minuten erreicht werden. Danach sinkt die Abkühlrate weiter ab. Die Aufheizraten erreichten die Zielwerte. Auch in dieser Abbildung ist die teilweise Erholung der Zellen zu beobachten (zwischen 1. und 2. Zyklus).

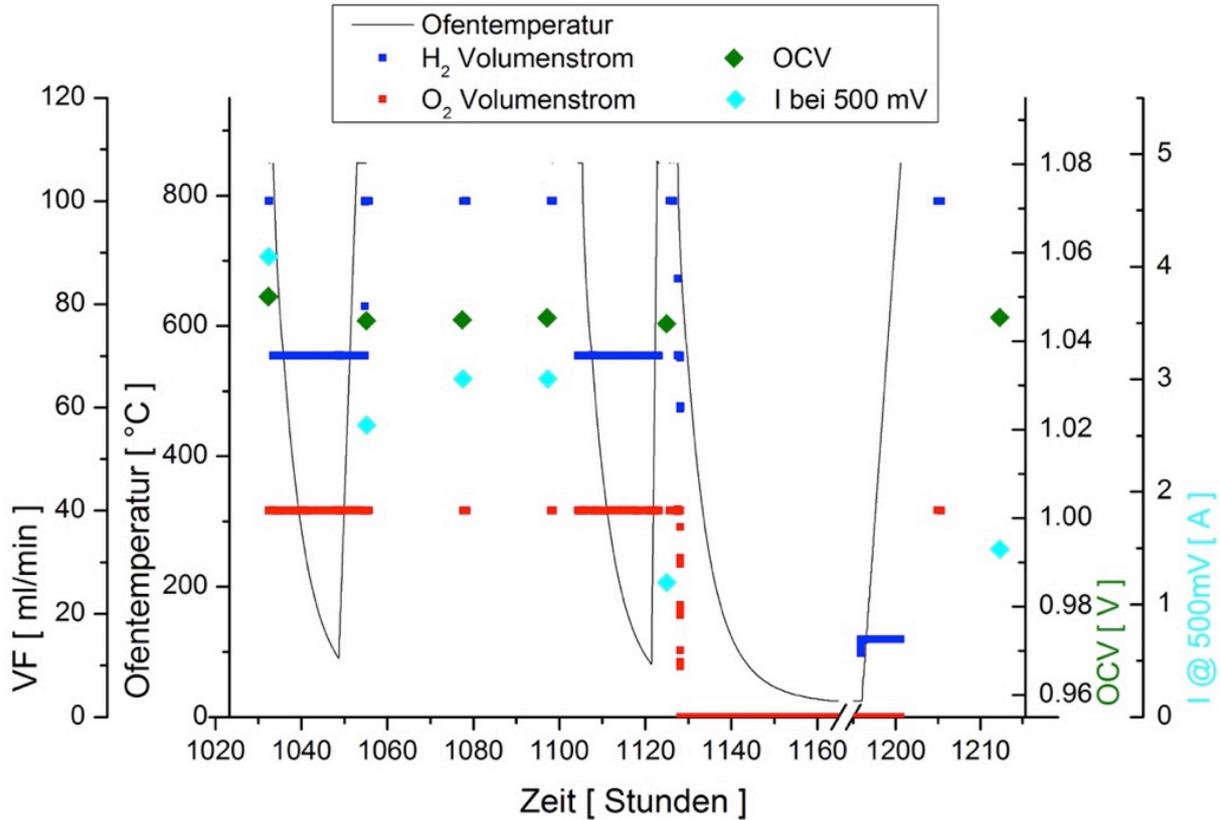


Abbildung 3.2.23: Übersicht über die Thermozyklen und den Einfluss auf die Doppelzellenspannungen

Mögliche Ursachen für dieses Verhalten kann man aus Abbildung 3.2.24 entnehmen: Die internen Widerstände der Zellen ( $R_i$  bezeichnet die internen Widerstände, eine Kombination aus Aktivierungsverlusten, ohmschen Verlusten und Kontaktwiderständen) sind durch die Zyklen angestiegen, was zumindest beim ersten Zyklus vermutlich durch verschlechterte Kontaktierung hervorgerufen wurde. Da auch die Widerstände der Stromableitstäbe gestiegen sind ist davon auszugehen, dass sich an allen Übergangsstellen eine dickere Oxidschicht gebildet hat, die zu den größeren Verlusten führt. Außerdem zeigen die leichte Veränderung der Leerlaufspannung, die teilweise Erholung der Zellen in reduzierender Atmosphäre und die leichte Erhöhung des Wasservolumenstroms im Ausgangskreis der Doppelzelle (ohne Betriebsstrom), dass die Zellen beim 1. und 2. Zyklus leicht und beim letzten Zyklus stärker oxidiert wurden.

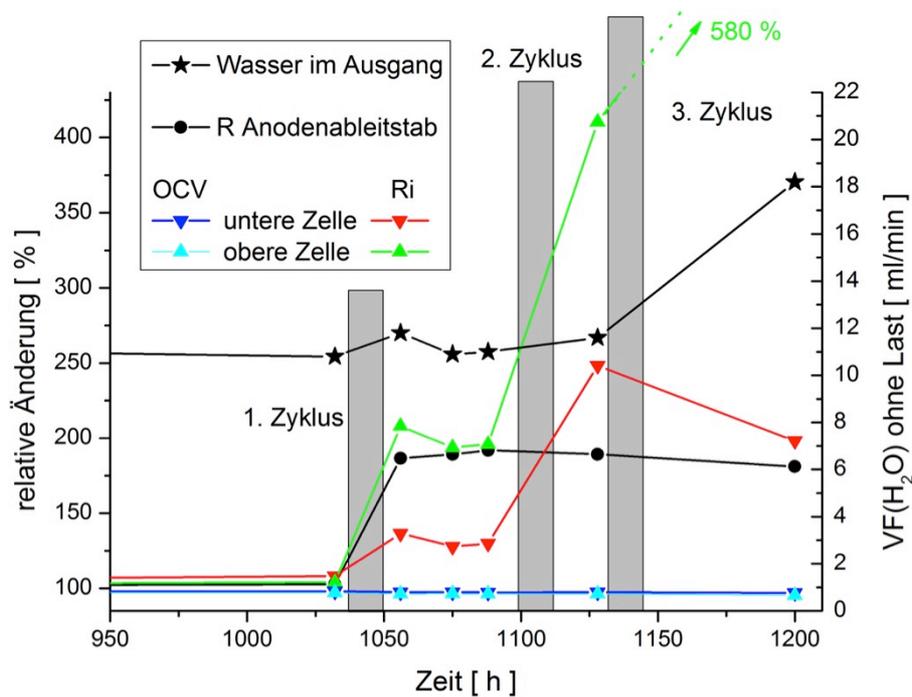
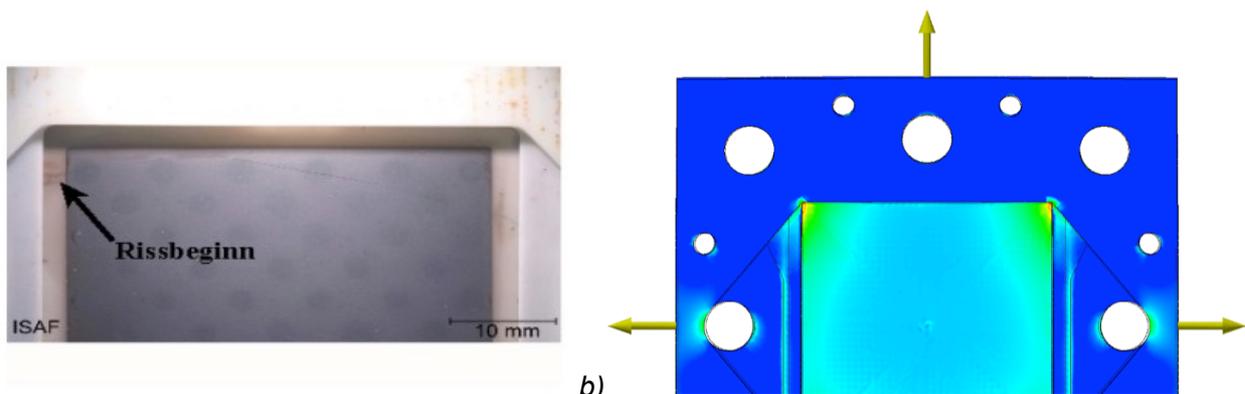


Abbildung 3.2.24: Widerstände und Wasservolumenstrom am Ausgang der Dopppezelle nach den Thermozyklen

Wahrscheinliche Ursache ist, dass beim kombinierten Thermo-Redoxzyklus ein zusätzliches Leck entstanden ist, eventuell in Ansätzen (Haarrisse) auch bereits bei den vorhergehenden Zyklen. Dieses Leck konnte auch bei der Post-Mortem-Analyse des Aufbaus gefunden werden (Abbildung 3.2.25a). Der Rissbeginn befindet sich am Ausgang der oberen Zelle an einer Stelle, die bei Belastungsanalysen (Simulation siehe Abbildung 3.2.25b) als besonders kritisch gefunden wurde, da bei Temperaturwechsel genau dort die größten Kräfte auftreten. Dieses Leck und die dadurch veränderten Betriebsbedingungen erklärt auch die weitere drastische Zunahme der internen Widerstände der oberen Zelle. Die untere Zelle konnte sich hingegen wieder etwas erholen, da sie im Betrieb nicht direkt von der Leckage betroffen ist.



a) *Foto der oberen Zelle nach Betrieb* Vergleich des Rissbildes obere Zelle nach Betrieb mit Belastungssimulation (gelb = große Belastung, blau = geringe Belastung)  
Belastungsanalyse (Von Mises-Spannung) der verlöteten Zelle unter Zugbelastung (Aufheizvorgang), Kathodenseite

Durch die Parallelschaltung ist es möglich, trotz der stark gestiegenen internen Widerstände einer Zelle während des 2. und 3. Zyklus, die Leistungsfähigkeit der anderen Zelle zu nutzen und einen Maximalstrom von 1,9 A bei 150 ml<sub>N</sub>/min und 0,5 V zu erzielen. Bei einer seriellen Verschaltung wären dies lediglich 587 mA gewesen (berechnet aus den Einzelmessungen an den Zellen). Das

ist ein deutlicher Beweis, dass die Parallelschaltung von Brennstoffzellen als Basiseinheit für hybride Verschaltungen in Bezug auf Fehlertoleranz Vorteile gegenüber einer seriellen Verschaltung aufweist.

• **Post-Mortem-Analyse der keramischen Doppelzelle**

Der Aufbau einer keramischen Doppelzelle ohne die Verwendung von Glasloten konnte realisiert werden, wobei der Betrieb nach einer Dauer von ca. 1200 Stunden und Temperaturen bis zu 880 °C nur aufgrund des Projektendes nicht fortgesetzt werden konnte. Die Analyse der RAB-Lötungen der Doppelzelle zeigte, dass dieses Verfahren geeignet ist, um die Gasräume der Zellen langfristig abzudichten. Abbildung 3.2.26 zeigt REM-Aufnahmen einer Lötung zwischen Zelle und keramischen Rahmen nach der Demontage. Im Bereich der Luftzufuhr ist eine deutliche Veränderung der Keramiken zu erkennen. Teilweise lösen sich oberflächliche Bestandteile ab, die allerdings dann vollständig von der Silberlotmatrix umschlossen werden. Ursache für solche Abbrüche können lokale mechanische Spannungsspitzen sein, die sich durch Temperaturdifferenzen beim Einleiten der Prozessgase ergeben. Insbesondere beim Anfahren und Abkühlen der Zelle sind solche Differenzen sehr ausgeprägt. Anders als bei Glasloten findet hier offenbar eine Ausheilung dieser Schädigung statt.

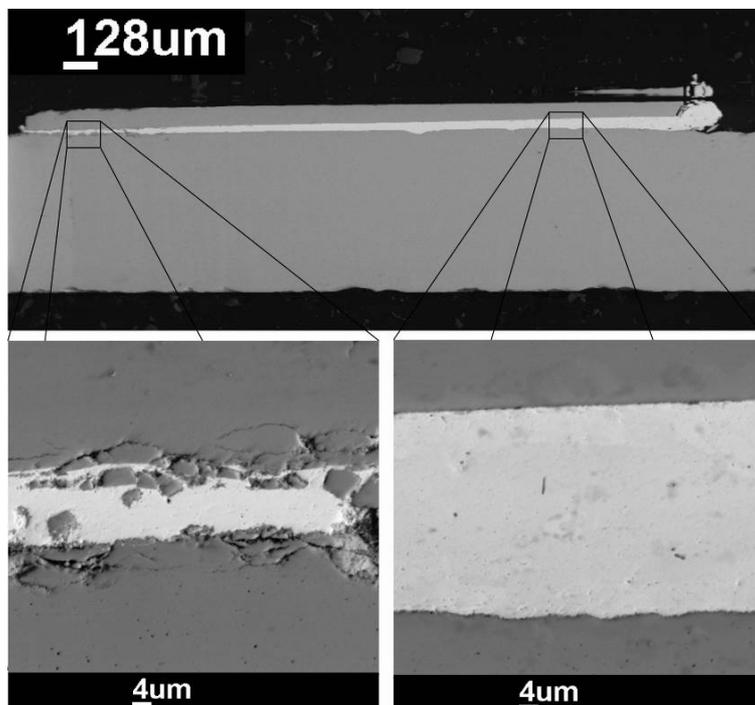


Abbildung 3.2.26: REM Aufnahme einer RAB-Lötung zwischen dem Elektrolyt der Zelle und dem 3YSZ-Rahmen nach 1200 h Betrieb. Luftseite links, Brenngasseite rechts

• **Arbeiten zum metallischer Aufbau**

Parallel zu den bisher beschriebenen Aufbauten mit keramischen Rahmen wurde ein Doppelzellenmodul mit metallischem Gehäuse entwickelt und aufgebaut. Da die Fügung etwas aufwendiger ist als bei der Variante mit keramischen Rahmen wurden diese als erstes charakterisiert und im Anschluss die metallische Doppelzelle in den Prüfstand eingebaut. Der Doppelzellenaufbau mit metallischem Rahmen zeichnet sich im Vergleich zu den bisher betrachteten Aufbau mit keramischen Rahmen durch folgende Besonderheiten aus:

- Kathodenseite mit linienartiger Kontaktierung (siehe Abschnitt 3.1)
- Vollverschweißtes Doppelzellengehäuse, dadurch interne Parallelschaltung der Zellen
- Neuartiges Dichtungskonzept mit reduziertem Ag-Bedarf (Abbildung 3.2.27).

Die Montage im Prüfstand gestaltet sich etwas einfacher als bei den keramischen Aufbauten. Da die Doppelzelle als Einheit vorliegt, müssen lediglich die Brenngaswege abgedichtet und die elektrischen Anschlüsse installiert werden. Die Abdichtung erfolgt mittels ringförmigen Nuten in die zwei Ag-Dichtungen und ein dazwischen befindlicher Stützring aus dem Gehäusematerial (Crofer 22 APU), wie in Abbildung 3.2.27 dargestellt, eingelegt werden. Bei der Fügtemperatur werden die Teile gasdicht miteinander verbunden.



*Abbildung 3.2.27 Dichtung für Brenngasraum metallischer Rahmen*

Die Fügung und Formierung erfolgt analog zu dem Ablauf bei den keramischen Rahmen und wurde im Abschnitt „Versuchsaufbau und Charakterisierung der keramischen Doppelzelle“ beschrieben.

Nach der Formierung weist die DZ4 eine hohe Leerlaufspannung von 1145 mV (150 ml<sub>N</sub>/min H<sub>2</sub>, 850 °C) und nur eine geringe Wassermenge im Abgas auf (4,3 ml<sub>N</sub>/min H<sub>2</sub>O). Beides deutet auf einen dichten Aufbau ohne Zellbruch hin. Leider konnte auf Grund des Ausfalls eines Feuchtesensors die bereits im Brenngas (Eingang) befindliche Wassermenge und somit der aktuelle Sauerstoffpartialdruck sowie die theoretische Leerlaufspannung nicht bestimmt werden. Ein Vergleich mit früheren Messungen (Tabelle 3.2.3) führt zu der Annahme, dass der Wasservolumenstrom im Eingang im Bereich 1 bis 2 ml<sub>N</sub>/min und die theoretische Leerlaufspannung zwischen 1150 und 1200 mV liegen sollte. Die Leistungsfähigkeit dieser ersten Doppelzelle mit metallischem Gehäuse (Abbildung 3.2.28) ist geringer als die mit den keramischen Rahmen erreichte. Zur Aufklärung der Ursachen sind weitere Untersuchungen notwendig.

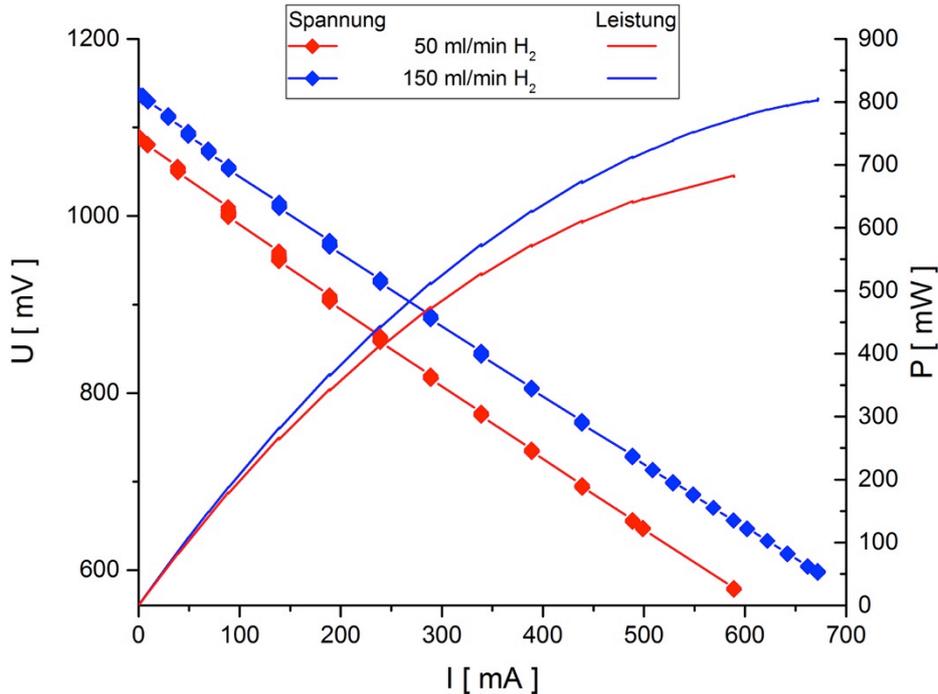


Abbildung 3.2.28: Strom-Spannungs-Kennlinie der Doppelzelle mit metallischem Gehäuse (DZ4)

Trotz dieser Einschränkung bleibt festzuhalten, dass es unserem Kenntnisstand zu Folge erstmalig gelungen ist, ein planares, vollverschweißtes, gasdichtes und funktionsfähiges SOFC-Modul aufzubauen.

#### • Fazit

Das RAB-Verfahren ist ein vergleichsweise neues, innovatives Verfahren zum Löten von Metall-Keramik- und Keramik-Keramik-Verbindungen. Hierbei werden Lote auf Silberbasis mit reaktiven Elementen wie CuO an Luftatmosphäre verlötet. Nach der Entwicklung geeigneter Lötparameter und Lotzusammensetzung konnte ein stabiler, durchgängig gasdichter an den Bedingungen der Fügepartner angepasster Prozess abgebildet werden. Das Silberlot wird dabei in Form von mit Kupfer galvanisierten Folien appliziert. Versuche zur Langzeitstabilität wurden im Ansatz ausgewertet und zeigen noch deutlichen Forschungsbedarf auf diesem Gebiet auf.

Das Hydroforming als formgebendes Verfahren für die Interkonnektoren aus Crofer 22 APU hat sich als geeignet erwiesen. Es konnten Umformgrade und Genauigkeiten der Fertigungstoleranzen erzielt werden, die mit konventionellen Verfahren nicht erreichbar waren. Trotz der höheren Kosten für dieses Verfahren konnte so die Machbarkeit eines Interkonnektors als Blechkonstruktion erbracht werden. Dies ist in Hinblick auf eine Massenfertigung und einem möglichen Leichtbau für mobile Anwendungen interessant.

Alle Schweißarbeiten wurden mit einem gepulstem Nd:YAG Laser mit geeignetem Strahlführungssystem und einem Handbearbeitungskopf durchgeführt. Damit war ein exaktes, punktgenaues Schweißen aller eingesetzten Bauteile möglich. Insbesondere die gezielte und örtlich begrenzte Wärmeeinbringung dieses Systems hat die Verbindung nahe den empfindlichen Keramiken erst möglich gemacht. Durch eine geeignete Schweißstrategie und Vorwärmen der Bauteile ist es gelungen gasdichte und stabile Schweißungen durchzuführen, die dank der geringen Sekundärwärme das umliegende Material kaum beeinflussten. Die Schweißverbindungen des in der Verarbeitung anspruchsvollen, ferritischen Crofer 22 APU konnte so mit den geeigneten Parametern

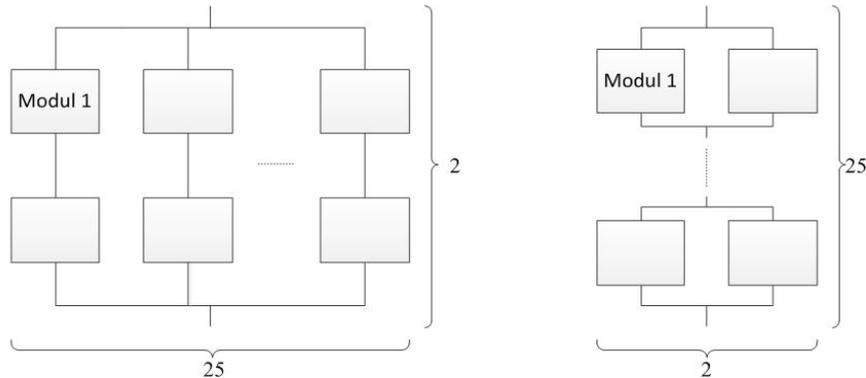
hervorragend abgebildet werden. Dank der riss- und spritzerfreien Ergebnisse waren hier kaum Nacharbeiten nötig.

Auf der Grundlage diese Fügeverfahren sind zwei verschiedene Doppelzellenkonstruktionen erstellt und erfolgreich umgesetzt worden. Die keramische Doppelzelle wurde umfangreich charakterisiert und im Langzeitbetrieb getestet. Sie ist stabil bei Betrieb mit verschiedenen Brenngasen, bei hoher Brenngasausnutzung und bei unterschiedlichen Temperaturen. Erhöhte Kontaktwiderstände führen dazu, dass die Leistungsfähigkeit der Zellen nur zu etwa 25...30 % ausgenutzt werden konnte. Des Weiteren ist es (unserem Kenntnisstand zu Folge) erstmalig gelungen ist ein planares, vollverschweißtes, gasdichtes und funktionsfähiges SOFC-Modul aufzubauen.

### 3.3 Arbeitspaket 3: Aufbau und Charakterisierung des Hybrid-Stacks

- **Entwicklung und Test des Hybrid-Stack-Konzepts**

Im Projekt wurde ein Modell zur Analyse von hybriden Verschaltungen erstellt. Ausgangspunkt ist die Doppelzelleneinheit, die zur weiteren Erhöhung der Zuverlässigkeit und möglichst geringer Beeinflussung der Gesamtleistung gemischt parallel und seriell verschaltet werden. Zur Verdeutlichung ist in Abbildung 3.3.1 der modulare Aufbau und die Nomenklatur verdeutlicht (Modul entspricht Doppelzelle). Diese komplexe Verschaltung erhöht die verbleibende Leistung des gesamten Aufbaus bei Degradation/Ausfall einzelner Zellen, was auch aus anderen Veröffentlichungen bekannt ist (z. B. für Solarzellen [Gau02]). Dieser Sachverhalt ist stark vereinfacht in Abbildung 3.3.2 dargestellt. Daraus wird ersichtlich, dass der Ausfall einer Zelle in einem Doppelzellenmodul die Ausgangsleistung auf 50 % absinkt (bei serieller Verschaltung von Einzelzellen wäre ein Totalausfall des Stacks möglich), möchte man 80 % Leistung erhalten, sollten mindestens 3 Doppelzellen parallel geschaltet werden.



Seriell-parallel 2x25

parallel-seriell 2x25

Abbildung 3.3.1: Verschaltung von Doppelzellen (Prinzip) und verwendete Nomenklatur

Für ideale (d. h. nicht degradierte) Zellen ist hingegen mit einem Leistungsverlust im Vergleich zu rein seriell verschalteten Zellen zu rechnen. Das ist durch die höheren Ströme und die größeren Kontaktwiderstände auf Grund des komplexen Aufbaus bedingt. Um diese Leistungsverluste für die verschiedenen Aufbauten beurteilen zu können wurde ein Modell erstellt (siehe Abbildung 3.3.3), das alle im Aufbau auftretenden Kontakt- und Übergangswiderstände berücksichtigt. Die thermischen Verhältnisse sind bisher insoweit vereinfacht, dass die Temperatur innerhalb der Zellen als konstant angenommen wird. An einer Verfeinerung des Modells wird gearbeitet.

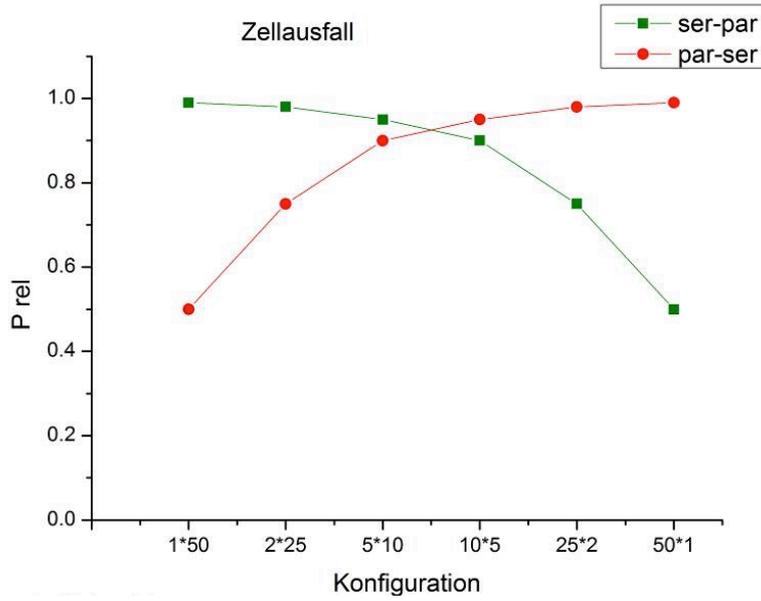


Abbildung 3.3.2: Relative Ausgangsleistung eines Hybridstacks bei Ausfall einer Zelle (vereinfacht)

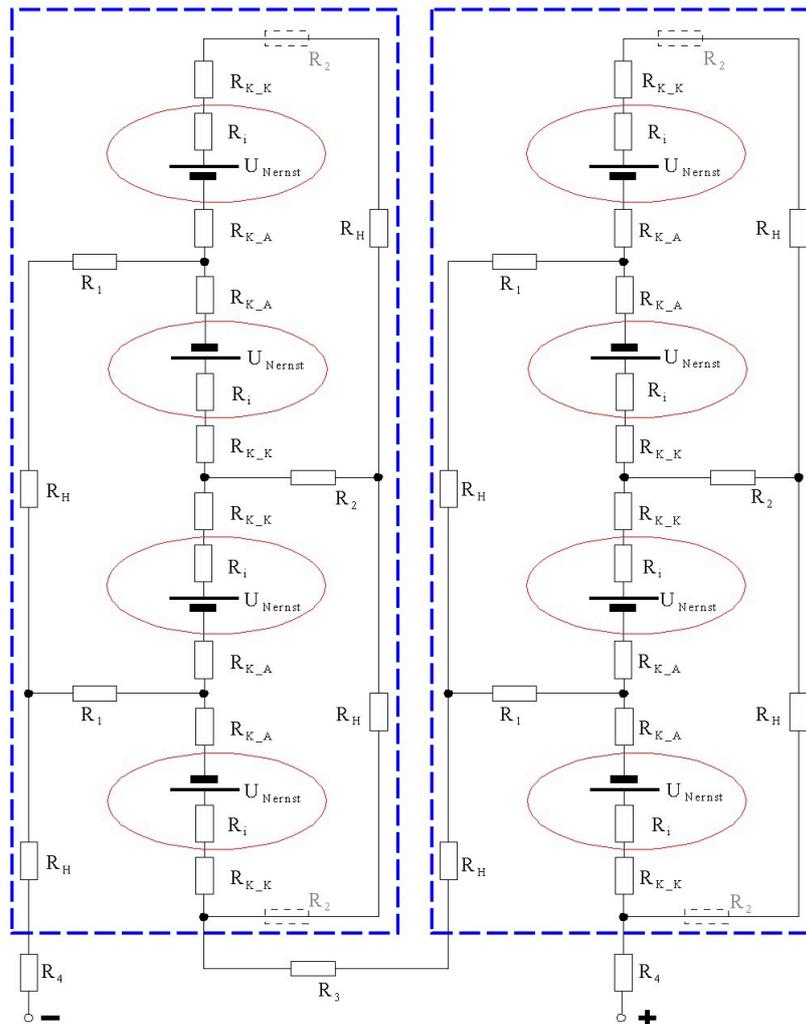


Abbildung 3.3.3: Ersatzschaltbild (Berechnungsgrundlage) der hybriden Verschaltung von Doppelzellen (Batteriesymbol und  $R_i$  symbolisieren die Zelle)

Das Gesamtkonzept wurde mit diesem Modell analysiert und Schwachstellen im Konzept aufgedeckt. Auffällig ist der relativ große Einfluss der Widerstände  $R_1$  und  $R_2$  auf die Gesamtleistung im System. Aus fertigungstechnischen Gründen wurden die Stromabnehmer aus 0,5 mm dicken Crofer 22 APU-Blechen gefertigt. Das führt zu Widerstandswerten von etwa 10 mOhm für  $R_1$  bzw.  $R_2$  und damit zu einer deutlich reduzierten Ausgangsleistung. Der Einfluss von  $R_1$  und  $R_2$  auf die Gesamtleistung des Systems ist in Abbildung 3.3.4 dargestellt. Zum Vergleich wurde für einen rein seriellen Aufbau mit analogen Stromabnehmern (Interkonnektoren) die Stackleistung zu 490 W berechnet.

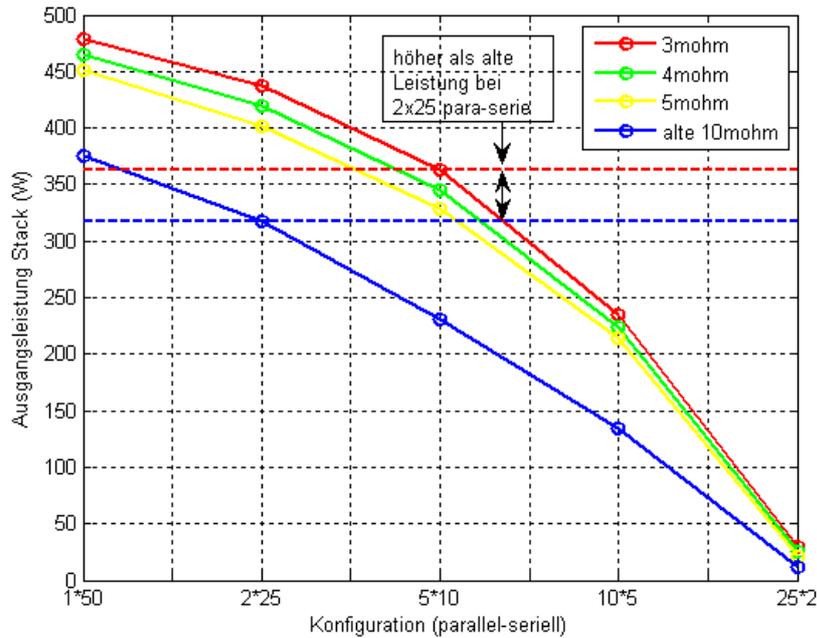


Abbildung 3.3.4: Einfluss der Widerstände  $R_1$  und  $R_2$  gemäß Abb.3.3.3 auf die Ausgangsleistung eines ungestörten Stacks mit 50 Doppelzellen (berechnet)

Auf Grund dieser Simulationsergebnisse wurde die Konstruktion modifiziert indem die Materialstärke verdoppelt und die Form der Stromabnehmerlasche verändert wurde (siehe Abbildung 3.3.5). Damit wurde der Wert für  $R_1$  und  $R_2$  mehr als halbiert.

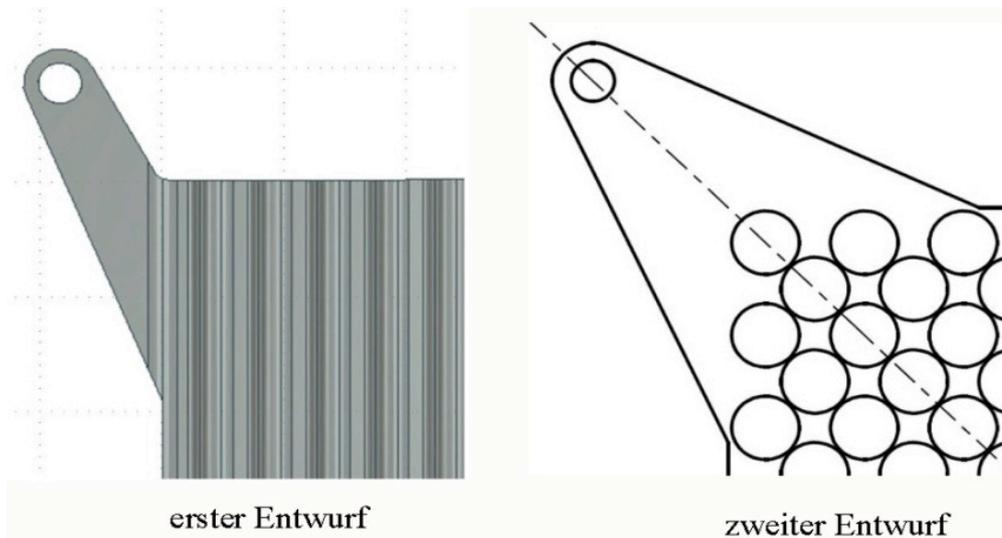


Abbildung 3.3.5: Vergleich der Entwürfe für die Stromabnehmerlasche

### **3.4 Arbeitspaket 4: Schlussbericht**

Ein Schlussbericht wurde von den beteiligten Forschungsstellen gemeinsam angefertigt.

### **3.5 Wissenschaftlich-technischer und wirtschaftlicher Nutzen der Ergebnisse insbesondere für KMU**

Die gewonnenen Forschungsergebnisse lassen sich den Fachgebieten Energietechnik und Materialtechnik zuordnen. Die Gestaltung des Stacks unter fluiddynamischen wie fertigungsgerechten Kriterien berührt den allgemeinen Maschinenbau und die Verfahrenstechnik. Die Forschungsergebnisse sind ebenso Wirtschaftszweigen zuzuordnen, in denen Schweiß- und Schneidverfahren sowie Umformprozesse zur Anwendung kommen. Gemäß AiF sind diese hauptsächlich die Abteilungen 27/28 (Metallerzeugung und -bearbeitung, Herstellung von Metallerzeugnissen), 29 (Maschinenbau) und 34/35 (Fahrzeugbau).

Ergebnisse dieses Projektes sind neben einem innovativen Stackdesigns mit paralleler Grundstruktur insbesondere neue Erkenntnisse und Anwendungsfelder in den Bereichen der Umformtechnik und der Fügeverfahren. Die in SOFC Stacks eingesetzten Materialkombination stellen dabei hohe Ansprüche an diese Prozesse, die aber auch auf andere Industriebereiche wie z.B. dem Hochtemperatur-Maschinenbau übertragbar sind.

Da bisherige Stackdesigns aufgrund zu geringer Lebensdauer bei zu hohen Herstellungskosten, noch nicht den Weg in die Kommerzialisierung gefunden haben, kann dieses Stackdesign zukünftig in portablen Anwendungen (APU) und bei Kleinverbrauchern eingesetzt werden. Nach einem geplanten Scale-Up ist ein universeller dezentraler stationärer Einsatz in Blockheizkraftwerken (BHKW,  $\mu$ -KWK) oder Brennstoffzellenheizgeräten denkbar. Potenzielle Nutzer sind neben Stackherstellern, die das hybride Stackkonzept adaptieren können, auch Systemanbieter, die auf Langzeitstabilität und Ausfallsicherheit ihrer Produkte setzen. Diese Firmen, die in der Regel KMU sind, haben die Möglichkeit, die Projektergebnisse für die Entwicklung eigener verbesserter Stackgenerationen mit erhöhter Lebensdauererwartung zu nutzen.

Im Hinblick auf die fertigungstechnischen Aspekte eines SOFC-Stacks konnten wichtige Randbedingungen aufgezeigt werden. So konnten verarbeitbare Werkstoffe und nutzbare Parameterfenster eingegrenzt werden. Es wurde gezeigt, dass hohe Anforderungen an Lotsysteme zu stellen sind, die z. B. durch das RAB-Löten erfüllt werden können. Die Parameter beim RAB-Löten konnten reproduzierbar angewendet werden und es konnten vollständig dichte Bauteile erzielt werden. Das Hydroforming für Blechinterkonnektoren wurde als mögliches Umformverfahren für eine wirtschaftliche Fertigung sehr anspruchsvoller Geometrien und Werkstoffe identifiziert.

Das Fachgebiet der Werkstoffe und Materialien kann insofern profitieren, als dass Anreize zur Entwicklung angepasster Werkstoffe gegeben wurden, um den Ansprüchen der Betriebsbedingungen einer SOFC-Zelle gerecht zu werden. Im Fall einer erfolgreichen Einführung der untersuchten Verfahrenskombination können die Fachgebiete Konstruktion und Produktion mit hohen Kostensparnissen rechnen.

Darüber hinaus können Firmen aus den Bereichen der Füge- und Umformtechnik (z. B. Hersteller von Wärmetauschern, Anbieter von hochlegierten Halbzeugen, Hersteller von technischen Keramiken und Keramik-Metall-Verbundwerkstoffen) die hier vorgestellten Erkenntnisse für neue innovative und kostengünstige Produkte und Verfahren umsetzen. Durch das Aufzeigen einer weiteren Anwendung (Strömungsverteiler/Interkonnektoren) für die innovative Umformtechnik des Hydroformens bieten sich neue Möglichkeiten der Zusammenarbeit im Bereich Hochtemperatur und Energietechnik.

Gleichzeitig erschließt sich insbesondere für die KMU, die sich bereits mit der Fügung von Metall-Keramik-Verbindungen beschäftigen, eine alternative Fügetechnik, die aufgrund kurzer Prozesszeiten, niedriger Energieeinbringungen, dem Verzicht auf Vakuum- oder Schutzgasatmosphäre

und hoher Umweltverträglichkeit zur Reduzierung der Produktionszeiten führen kann. Durch die Möglichkeit der Herstellung von Metall-Keramik-Verbunden mit hohen Festigkeiten und niedrigen elektrischen Widerständen wird die Stellung des RAB-Verfahrens gestärkt, wodurch sich neue Anwendungsmöglichkeiten für ihr Produkt ergeben. Die Ergebnisse des Projektes lassen eine erhebliche Ausweitung der Anwendungsfelder für RAB- und Hydroforming-Verfahren erwarten, so dass eine wirtschaftliche Stärkung der Anlagenhersteller, sowie der Dienstleister in den Segmenten Füge- und Umformtechnik, erreicht werden kann.

Kleine und mittelständische Unternehmen der entsprechenden Branchen wurden auf die sich im Detail ergebenden Fragestellungen bei der Fertigung von SOFC-Systemen aufmerksam gemacht. Auch wenn keine schlüsselfertige Lösung zum Transfer in die Wirtschaft erzielt wurde, konnten doch wichtige, konstruktive Lösungsmöglichkeiten aufgezeigt werden, die eine Einführung in die Praxis möglich erscheinen lassen.

Viele Firmen in den vorgenannten Bereichen sind KMU, die innovative Verfahren und spezialisierte Produkte nutzen bzw. anbieten aber nur über sehr beschränkte Forschungs- und Analyseeinrichtungen verfügen. Die Erkenntnisse, die im Verlauf des Forschungsvorhabens über das Fügen von Metall-Keramik-Komponenten sowie die Umformung von hochlegierten Spezialstählen auch in anspruchsvollen Geometrien, erarbeitet wurden, hätten die einzelnen KMU allein nicht erlangen können. Unter Nutzung der im Abschlussbericht dargestellten Ergebnisse können Unternehmen diese Technologien und Verfahren zukünftig für die Entwicklung neuer innovativer Produkte anbieten bzw. verwenden.

Zudem gehen die gewonnen wissenschaftlichen Ergebnisse direkt in die Vorlesungen zur Brennstoffzellentechnik und Schweißtechnik an der TU Clausthal sowie in verschiedene Publikationen ein.

### **3.6 Innovativer Beitrag der Ergebnisse und industrielle Anwendungsmöglichkeiten**

Die beteiligten Industriepartner haben bei der Fertigung der Stackkomponenten die Grenzen des technisch Machbaren weiter gesteckt und dadurch weitere industrielle Anwendungsfelder aufgetan. Die vom Projektteam erarbeiteten Umform-, Füge- und Dichttechnologien werden Einzug in kommerziell gefertigte Produkte im Hochtemperatur und Sonderanlagenbau halten.

Die Innovativen Beiträge im Einzelnen:

- Einsatz von teilstabilisiertem Zirkonoxid für technische Bauteile im Heiß- und Kaltbereich bei wechselnden und aggressiven Medien
- Hochtemperaturfügen unter mechanischen Spannung für den Sonderwerkstoff „Crofer 22 APU“
- Rückseitiges „Durchpunkten“ mittels Laserstrahlschweißen zur Kontaktierung von metallischen Schaum- und Netzstrukturen (mögl. Einsatz in katalytischen Mikroreaktoren)
- Bewusster Einsatz unterschiedlicher Metalle als Ausgleichselement bei unterschiedlichen thermischen Ausdehnungskoeffizienten
- Formschlüssiges Dichten mittels Ringdichtung (Silber) in Nut-Strukturen
- „Unter-Liquidus-Löten“ für kaskadierten Aufbau mit bereits gefügten Elementen

Die Ergebnisse aus diesem Projekt können im Nachgang gemeinsam mit industriellen Partnern zu weiteren Produkt- und Verfahrensentwicklungen genutzt werden. Dazu müssen entsprechende Endanwendung(en) und Systemhersteller gefunden werden. Erforderliche Partner auf dem Weg zur Produktentwicklung sind darüber hinaus Unternehmen der metall- und keramikverarbeitenden Industrie sowie Hersteller von Hochtemperaturkomponenten wie z. B. Wärmetauscher oder Reformer.

## 4 Fortgeschriebener Plan zum Ergebnistransfer in die Wirtschaft

Maßnahme	Ziel / Rahmen	Zeitraum
<b>Maßnahme A: Projektbegleitender Ausschuss PA</b>		
Projektbegleitender Ausschuss (PA)	Ausführliche fortlaufende Vorstellung und Diskussion der Forschungsergebnisse im PA	1. Treffen des Projektbegleitenden Ausschusses, 16.04.2013, CUTEC-Institut, Clausthal-Zellerfeld
Projektbegleitender Ausschuss (PA)	Ausführliche fortlaufende Vorstellung und Diskussion der Forschungsergebnisse im PA	2. Treffen des Projektbegleitenden Ausschusses, 13.11.2013, CUTEC-Institut, Clausthal-Zellerfeld
Projektbegleitender Ausschuss (PA)	Abschlusspräsentation und Diskussion der Ergebnisse	3. Treffen des Projektbegleitenden Ausschusses, 13.11.2014, CUTEC-Institut, Clausthal-Zellerfeld
<b>Maßnahme B: Newsletter CUTEC News</b>		
Ergebnisvorstellung	Vorstellung und Verbreitung der Ergebnisse an Multiplikatoren aus Wissenschaft, Industrie und Politik	CUTEC News, Ausgabe 1/2013 CUTEC News, Ausgabe 3/2014
<b>Maßnahme C: Transfer in die Industrie</b>		
Homepagebeitrag	Vorstellung und Verbreitung der Ergebnisse an Multiplikatoren aus Wissenschaft, Industrie und Politik	Homepage CUTEC, veröffentlicht: 14. November 2014 <a href="http://www.cutec.de/index.php/de/9-aktuelles-deutsch/474-3-treffen-des-projektbegleitenden-ausschusses-zum-brennstoffzellen-projekt-el-paso.html">http://www.cutec.de/index.php/de/9-aktuelles-deutsch/474-3-treffen-des-projektbegleitenden-ausschusses-zum-brennstoffzellen-projekt-el-paso.html</a>
Messe	Projektvorstellung auf der Hannover Messe Industrie (Gemeinschaftstand der Landesinitiative Brennstoffzelle und Batterietechnologie Niedersachsen)	07. bis 11.04.2014
Veröffentlichung	Vortrag „Entwicklung und Charakterisierung eines SOFC-Stacks mit elektrischer parallel verschalteten Einzelzellen – EIPaSO“	7. Workshop AiF-Brennstoffzellen-Allianz, 06./07.05.14, Zentrum für BrennstoffzellenTechnik, Duisburg
Veröffentlichung	Vortrag „New SOFC-stack design with parallel connected cells“	11th European SOFC & SOE Forum 2014, 01-04.07.2014, KKL Luzern / Schweiz

Veröffentlichung	Vortrag „Materialwissenschaftliche Aspekte der Entwicklung eines SOFC-Stacks mit elektrisch parallel verschalteten Einzelzellen“	1. Niedersächsisches Symposium Materialtechnik, 12./13.02. 2015, Clausthaler Zentrum für Materialtechnik, Clausthal-Zellerfeld
Veröffentlichung	Paper „New SOFC-stack design with parallel-connected cells – Basic concept and joining aspects“	Eingereicht bei Journal „FuelCells – From Fundamental to Systems“, WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim
Veröffentlichung	Vortrag „Results For A New SOFC-Stack Design With Parallel-Connected Cells“	Angenommen für „SOFC-XIV“ Tagung, Glasgow, Schottland; 26.-31. Juli 2015
Veröffentlichung	Vortrag „Design and experimental evaluation of a novel SOFC stack concept with parallel-connected cells“	Angenommen für „European Fuel Cell Technology & Applications PIERO LUNGHI CONFERENCE - EFC15“, Neapel, 16.-18. Dezember 2015
Ansprechen von Industrievertretern, konkrete Kooperationen mit Industrie, Information und Beratung von Unternehmen insb. KMU	Ergebnistransfer in die Wirtschaft	23.01.2013: Projektvorstellung bei Besuch der Fa. ElringKlinger AG 11.04.2013: Projektvorstellung bei Besuch der Fa. Plansee SE 02.10.2013: Projektvorstellung bei Besuch der Fa. Doceram 09.10.2013: Besuch und Projektvorstellung bei Fa. Wesselmann Engineering 16.12.2013: Projektvorstellung bei Besuch der Fa. AVL List 05.05.2014 Projektvorstellung bei Fa. Lasertechnik Kreiensen UG

Maßnahme	Ziel / Rahmen	Zeitraum
<b>Maßnahme D: Weiterbildung</b>		
Lehrtätigkeit beteiligter Hochschullehrer/Lehrbeauftragten	Integration der Ergebnisse in die Lehre	Vorlesung „Brennstoffzellen II“, SS2013, TU Clausthal
Lehrtätigkeit beteiligter Hochschullehrer/Lehrbeauftragten	Integration der Ergebnisse in die Lehre	Vorlesung „Brennstoffzellentechnik“, WS2013/14, HAWK Holzminden

Lehrtätigkeit beteiligter Hochschul-lehrer/Lehrbeauftragten	Integration der Ergebnisse in die Lehre	Vorlesung „Brennstoffzellen II“, SS2014, TU Clausthal
Lehrtätigkeit beteiligter Hochschul-lehrer/Lehrbeauftragten	Integration der Ergebnisse in die Lehre	Vorlesung „Brennstoffzellentechnik“, WS2014/15, HAWK Holzminden  Verwendung ausgewählter Beispiele in Lehre und Praktika der Forschungseinrichtung (Schweißtechnik, Lasermaterialbearbeitung, Löttechnik) im SS 2014
Weiterbildung von Studenten/Doktoranden und Mitarbeitern kleiner und mittlerer Unternehmen	Integration der Ergebnisse in die Lehre	Master- und Studienarbeiten  Masterarbeit: Konzeption und Konstruktion eines parallelen SOFC-Stacks mit vermehrtem Keramikanteil  Studienarbeit: Durchführung und Bewertung von RAB-Lötversuchen für die SOFC-Entwicklung  Studienarbeit: Literaturrecherche zum Thema „Langzeitverhalten von gelöteten Metall-Keramik-Verbunden im Hochtemperaturbereich  Diplomarbeit: Aufbau und Charakterisierung von SOFC Doppelzellen
Weiterbildung von Studenten/Doktoranden und Mitarbeitern kleiner und mittlerer Unternehmen	Vortrag zur Projektvorstellung und Ergebnispräsentation im Rahmen der 7. Niedersächsischen SummerSchool Brennstoffzelle	15. bis 19.09.2014, Braunschweig
Weiterbildung von Studenten/Doktoranden und Mitarbeitern kleiner und mittlerer Unternehmen	Vortrag zur Projektvorstellung und Ergebnispräsentation im Rahmen der 8. Niedersächsischen SummerSchool Brennstoffzelle	21. bis 25.09.2015, Hannover (In Planung)

## 5 Veröffentlichung der Forschungsergebnisse

Der Projektbegleitende Ausschuss tagte im Projektzeitraum drei mal. Durch die Beteiligung an verschiedenen Arbeitskreisen informierten die Projektpartner in den regelmäßigen Sitzungen das interessierte und fachkundige Publikum ständig detailliert.

Die Forschungsergebnisse wurden darüber hinaus auf fachspezifischen Tagungen präsentiert und die Resultate durch Publikationen in Tagungsbänden einem breiten Interessenskreis zugänglich gemacht. Zudem wurde durch die Beteiligung der Hochschullehrer für die Integration der Ergebnisse in die Lehre gesorgt.

Eine Auflistung aller bereits durchgeführten und geplanten Veröffentlichungen im Rahmen dieses Projektes findet sich nachfolgend:

1. A. Lindermeir, C. Immisch, C. Szepanski, J. Hamje, A. Bentaleb, L. Dörrer:  
*New SOFC-stack design with parallel-connected cells – Basic concept and joining aspects*,  
eingereicht für FUEL CELLS – From fundamental to Systems, WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim
2. A. Lindermeir, C. Szepanski, C. Immisch, J. Hamje, L. Dörrer, U. Schmidt:  
*Design and experimental evaluation of a novel SOFC stack concept with parallel-connected cells*,  
angenommen für European Fuel Cell Technology & Applications Piero Lunghi Conference  
Neapel, Italien, 16.-18. Dezember 2015
3. C. Szepanski, C. Immisch, A. Lindermeir, M. Faulstich, L. Dörrer, U. Schmidt, G. Borchardt,  
J. Hamje:  
*Results for a new SOFC-stack design with parallel-connected cells*  
ECS Conference on Electrochemical Energy Conversion & Storage with SOFC-XIV, Glas-  
gow, Schottland, 26.-31. Juli 2015
4. C. Immisch, A. Lindermeir, C. Szepanski, J. Hamje, L. Dörrer:  
*Materialwissenschaftliche Aspekte der Entwicklung eines SOFC-Stacks mit elektrisch pa-  
rallel verschalteten Einzelzellen*  
1. Niedersächsisches Symposium Materialtechnik, Clausthal-Zellerfeld, 12./13. Februar  
2015
5. A. Bentaleb, L. Dörrer, J. Hamje, C. Immisch, A. Lindermeir, C. Szepanski:  
*New SOFC-stack design with parallel connected cells*  
11<sup>th</sup> European SOFC & SOE Forum 2014, 01.-04. Juli 2014, Luzern (Schweiz)
6. A. Bentaleb, L. Dörrer, J. Hamje, C. Immisch, A. Lindermeir, C. Szepanski:  
*Entwicklung und Charakterisierung eines SOFC-Stacks mit elektrisch parallel verschalteten  
Einzelzellen – EIPaSO*,  
7. Workshop AiF-Brennstoffzellen-Allianz, 06./07. Mai 2014, Duisburg

## 6 Schutzrechte

Es wurden keine gewerblichen Schutzrechte angemeldet.

## 7 Notwendigkeit und Angemessenheit der geleisteten Arbei- ten

Der Einsatz von wissenschaftlichem und technischem Personal war notwendig und angemessen, um das Forschungsziel zu erreichen.

## 8 Durchführende Forschungsstellen

### Forschungsstelle 1: CUTEC

Clausthaler Umwelttechnik Institut GmbH      Tel.: 05323 / 933-0  
Leibnizstr. 21-23      Fax: 05323 / 933-100  
38678 Clausthal-Zellerfeld      web: [www.cutec.de](http://www.cutec.de)  
Leiter der FSt: Prof. Dr.-Ing. Martin Faulstich  
Projektleiter: Dr.-Ing. Andreas Lindermeir

### Forschungsstelle 2: IMET

Technische Universität Clausthal  
Institut für Metallurgie      Tel.: 05323 / 72-2070  
Robert-Koch-Str. 42      Fax: 05323 / 72-3527  
38678 Clausthal-Zellerfeld      web: [www.imet.tu-clausthal.de](http://www.imet.tu-clausthal.de)  
Leiter der FSt: Prof. Dr.-Ing. Karl-Heinz Spitzer  
Projektleiter: Dr. rer. nat. Lars Dörrer

### Forschungsstelle 3: ISAF

Technische Universität Clausthal  
Institut für Schweißtechnik und  
Trennende Fertigungsverfahren      Tel.: 05323 / 72-2503  
Agricolastr. 2      Fax: 05323 / 72-3198  
38678 Clausthal-Zellerfeld      web: [www.isaf.tu-clausthal.de](http://www.isaf.tu-clausthal.de)  
Leiter der FSt: Prof. Dr.-Ing. Volker Wesling  
Projektleiter: Dipl.-Ing. Jens Hamje

## 9 Förderhinweis

Das in diesem Abschlussbericht geschilderte Forschungsvorhaben Nr. 17598 N wurde im Programm zur Förderung der „Industriellen Gemeinschaftsforschung (IGF)“ vom Bundesministerium für Wirtschaft und Technologie über die Arbeitsgemeinschaft industrieller Forschungsvereinigungen „Otto von Guericke“ e.V. (AiF) finanziert.

## 10 Literaturverzeichnis

- [Alm13] Almutasiri, G.: Ageing of integrated-planar Solid Oxide Fuel Cells, S.40f, Promotion, University of Birmingham, 2013
- [BKL03] Barfod, R.; Koch, S.; Liu, Y.L.; Larsen, P.H.; Hendriksen, P.V.: Long-term tests of DK-SOFC cells. In: Proceedings. 8. International symposium on solid oxide fuel cells (SOFC VIII); Electrochemical Society 203. Meeting, Paris (FR), 27 Apr - 2 May 2003. Singhal, S.C.; Dokiya, M. (eds.), (Electrochemical Society, Pennington, NJ, 2003) p. 1158-1166
- [CDK10] Chen, S.; Dietrich, R.-U.; Küster, T.; Leithner, R.; Lindermeir, A.; Oelze, J.; Schlitzberger, C.; Spitta, C.; Steffen, M.: Efficiency gain of solid oxide fuel cell systems by using anode offgas recycle – Results for a small scale propane driven unit; Journal of Power Sources, Volume 196, Issue 17, 7152-7160, 2010
- [DW08] Darsell, J.T.; Weil, K.S.: Effect of Filler Metal Composition on the Strength of Yttria Stabilized Zirconia Joints Brazed with Pd-Ag-CuOx, Metallurgical and Materials Transactions A 39A (2008), Nr. 9, S. 2095–2105
- [DLO14] Dietrich, R.-U.; Lindermeir, A.; Oelze, J.; Spieker, C.; Spitta, C.; Steffen, M.: Power generation from biogas using SOFC - Results for a 1 kWe demonstration unit; FUEL CELLS 14, 2014, No. 2, 239–250, 2014
- [DIL12] Dietrich, R.-U.; Lindermeir, A.; Immisch, C.: Technical progress of partial anode off-gas recycling in propane driven Solid Oxide Fuel Cell system; 10th European SOFC Forum, 26. – 29. Juni 2012, Luzern, Schweiz, 2012
- [Fer05] Fergus, J. W.: Sealants for Solid Oxide Fuel Cells, Journal of Power Sources 147, S. 46-57, 2005
- [FF15] Fa. FF Fluid Forming GmbH: abgerufen im Internet am 20.04.2015: <http://www.fluidforming.de/index.php/de/hydroforming-prinzip>
- [Fle14] Fa. Flexitallic Ltd., Datenblatt THERMICULITE 866 / 866 LS, 2014
- [Gau02] Gautam, N.K.; Kaushika, N.D.: Reliability of Solar Photovoltaic Arrays, Solar Energy Vol. 72, No. 2, pp. 129–141, 2002
- [Gla07] Glatz, W.; Honegger, K.; Janousek, M.: Current collector for SOFC fuel cells/ Stromsammler für SOFC-Brennstoffzellen, EP 1263067 A3, Lechbruck am See, 2007
- [HCS09] Fa. H. C. Starck GmbH: Datenblatt ESC2-Zellen, Stand: 2009
- [Hed06] M.-P. Heddrich: Untersuchungen zum Betriebsverhalten eines SOFC-Stacks zur Vorbereitung des Einsatzes in einem propanbetriebenen SOFC-System, Diplomarbeit, TU Clausthal, 2006
- [ISAF13] Skriptum, ISAF, TU-Clausthal: Fertigungstechnik I, 2013
- [Kie07] Kiefer, T.: Entwicklung neuer Schutz und Kontaktierungsschichten für Hochtemperatur-Brennstoffzellen, Schriften des Forschungszentrums Jülich, Reihe Energie & Umwelt / Volume 3, ISBN 978-3-89336-514-2, 2007
- [KHW05] Kim, J.Y.; Hardy, J.S.; Weil, K.S.: Silver-copper oxide based reactive air braze for joining yttria-stabilized zirconia, Journal of Materials Research 20 (2005), Nr. 3, S. 636–643
- [Kop12] Kopp, N.: Reactive air brazing: Lötten von Keramik-Keramik- und Keramik-Metall-Verbunden an Luft, Shaker-Verlag, Aachen, ISBN 978-3-8440-0814-2, 2012

- [Kon06] Konyshva, E.; Laatsch, J.; Wessel, E.; Tietz, F.; Christiansen, N.; Singheiser, L.; Hilpert, K.: Influence of different perovskite interlayers on the electrical conductivity between  $\text{La}_{0.65}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$  and Fe/Cr-based steels, *Solid State Ionics* 177, 923–930, 2006
- [KHW07] Kim, J.Y.; Hardy J.S.; Weil, K.S.: Ag-Al based air braze for high temperature electrochemical devices, *International Journal of Hydrogen Energy*, 32, page 3754-3762, 2007
- [KWH06] Kim, J.Y.; Weil, K.S.; Hardy, J.S.: Wetting and mechanical characteristics of the reactive airbraze for yttria-stabilized zirconia (YSZ) joining, Weil, K.S. (Hrsg.) ; Reimann, I. E. (Hrsg.); Lewinsohn, C. A. (Hrsg.): *Surfaces, Interfaces and Science of Ceramic Joining*. Westerville, OH, USA : The American Ceramic Society, 2006 (Ceramic Transactions Bd. 158). – ISBN 978–1–57498–179–7, S. 101–109
- [KY97] Kim, J.H.; Yoo, Y.C.: Bonding of Aluminato Metals with Ag-Cu-Zr Brazing Alloy, *Journal of Materials Science Letters.*, Vol. 16 [14], pp. 1212-1215, 1997
- [Lan84] Lange, K.: *Umformtechnik – Handbuch für Industrie und Wissenschaft*, 2. Auflage, Springer-Verlag Berlin, Heidelberg, New York, ISBN: 3-540-13249-X, 1984
- [MAB03] Murari, A.; Albrecht, H.; Barzona, A.; Curiotti, S.; Lotto, L.: An upgraded brazing technique to manufacture ceramic-metal joints for UHV applications, *Vacuum*, 68: S.321-328, 2003
- [Nic90] Nicholas, M.G.; *Active Metal Brazing*, Nicholas, M.G. (Hrsg.): *Joining of Ceramics*. London: Chapman and Hall, 1990. – ISBN 978–0–412–36750–2, Kapitel 5, S. 73–93
- [O`B12] O'Brien, J.S.: *Cermet anodes for solid oxide fuel cells (SOFC) systems operating in multiple fuel environments: effects of sulfur and carbon composition as well as microstructure*, Dissertation University of Ottawa, 2012
- [Pet91] Petrunin, I.E.: *Handbuch Löttechnik; Kapitel 1: Physikalisch-chemische Grundlagen des Lötens* Verlag Technik, S. 10–42, Berlin, ISBN 978-3-341-00445-6, 1991
- [PGS13] Plansee Group Service GmbH: *Chrom – CFY (Chrom-Eisen-Yttrium)*, Stand der Information: 2013, erhältlich unter: <http://www.plansee.com/de/Werkstoffe-Chrom-939.htm>, Abruf am 11.04.2014
- [Rau14] Rautanen, M.; Thomann, O.; Himanen, O.; Tallgren, J.; Kiviaho, J.: Glass coated compressible solid oxide fuel cell seals, *J. Power Sources* 247, 243-248, 2014
- [PT15] Fa. Polytec: *Katalog Hochtemperatur...*; <http://www.polytec-pt.com/de/produkte/hochtemperaturklebstoffe-und-keramische-materialien/>, Abruf am 29.05.2015
- [Sch12] Schilling, C.: *Fügen von keramischen Komponenten der Hochtemperatur-Brennstoffzellen mittels Glas- und Glaskeramikloten*, Dissertation Universität Erlangen-Nürnberg, 2012
- [SLM96] Shao, Z.; Liu, K.; Meng, B.; Li, Y.; Lang, Y.; Liu, H.; Dou, S.: Equilibrium Phase Diagrams in systems CuO-PbO-Ag; *Acta Metallurgica Sinica*, Vol. 9 [2], pp. 99-102, 1996
- [TK10] ThyssenKrupp VDM: *CroFer22 APU Materialdatenblatt Nr. 4146*, Ausgabe Januar 2010
- [WCH04] Weil, K.S.; Coyle, C.A.; Hardy, J.S. ; Kim, J.Y. ; Xia, G.G.: Alternative Planar SOFC Sealing Concepts. In: *Fuel Cells Bulletin* S. 11-16, Mai 2004

- [Web02] Weber, A.: Entwicklung von Kathodenstrukturen für Hochtemperaturbrennstoffzellen SOFC, Dissertation Uni Karlsruhe, 2002
- [Wei04] Weller, M.;Herzog, R.; Kilo, M.; Borchardt, G.; Weber, S.; Scherrer, S.: Oxygen mobility in yttria-doped zirconia studied by internal friction, electrical conductivity and tracer diffusion experiments, Solid state ionics 175, S. 409-413, 2004
- [WR05] Weil, K.S.; Rice, J. P.: Substrate effects on the High-Temperature oxidation behaviour of a goldbased braze filler metal. Scripta Materialia. 52 [11], pp. 1081-1085, 2005