

# ■ Hochtemperatur- Brennstoffzellen

- Hochtemperatur-Brennstoffzellen –  
Entwicklung neuer Materialien  
und Werkstoffe
- Hochtemperatur-Brennstoffzellen –  
von der Komponentenentwicklung  
zum System

KORRIGIERTE  
VERSION  
JANUAR 2006

# Hochtemperatur-Brennstoffzellen – Entwicklung neuer Materialien und Werkstoffe

Dr. Robert  
Steinberger-Wilckens

FZ Jülich  
r.steinberger@fz-juelich.de

Prof. Dr. Detlev  
Stöver

FZ Jülich  
d.stoever@fz-juelich.de

Dr. Andreas Mai

FZ Jülich  
a.mai@fz-juelich.de

Dr. Rudolf Henne

DLR  
rudolf.henne@dlr.de

Robert Ruckdäschel

DLR  
robert.ruckdaeschel@dlr.de

Dr. Evelyn Proß

BMW Group  
evelyn.pross@bmw.de

## Zusammenfassung

Die Forschungsinstitutionen FZ Jülich und DLR im FVS beschäftigen sich im Bereich Hochtemperatur-Brennstoffzelle ausschließlich mit der Festoxid-Brennstoffzelle (SOFC)<sup>1</sup>. Diese zeichnet sich durch Betriebstemperaturen von ca. 800 bis 1000 °C aus. Durch die Entwicklung neuer Materialien wird angestrebt, die Temperatur unter 750 °C zu senken und damit die Lebensdauer der SOFC wesentlich zu verlängern. Damit wird auch der Einsatz verhältnismäßig kostengünstiger Materialien im Brennstoffzellenstapel, vor allem von Chromstählen, möglich.

## Einleitung

Die ersten Entwicklungen der SOFC beruhen auf Zellen mit relativ dicken Elektrolyten, die gleichzeitig das tragende Element der Zelle darstellten. Um das Elektrolyt-Material hinreichend elektrisch leitend zu machen, war eine hohe Betriebstemperatur von ca. 1000 °C notwendig. Diese Temperatur wiederum war bestimmend für die Auswahl der Materialien in den SOFC-Stapeln – auch SOFC-Stacks oder einfach kurz Stacks genannt. Insbesondere Keramiken zeigen die benötigte hohe Temperaturbeständigkeit, allerdings mit dem Nachteil relativ geringer elektrischer Leitfähigkeiten.

Inzwischen wurde die Entwicklung von Elektrodenmaterialien vorangetrieben, die als Träger der SOFC-Zellen fungieren. Insbesondere wurden planare Brennstoffzellen entwickelt, deren Zellen durch die Anode getragen werden (anodengestützte Brennstoffzellen). Die Trennung der Funktion des mechanischen Trägers von der gastrennenden, ionenleitenden Mem-

bran ermöglicht eine wesentliche Reduktion der Schichtdicke und damit einen verminderten Zellwiderstand. Durch die daraus folgende Leistungserhöhung kann nun die Betriebstemperatur gesenkt werden, sodass der Einsatz von kostengünstigen und elektrisch gut leitenden Stählen (typischerweise Edelstahl, also Stahl mit hohem Chromanteil) im Temperaturbereich unter 900 °C ermöglicht wird. Die Degradation (Alterung) und Korrosion der Brennstoffzellenmaterialien, insbesondere der Stähle, wird durch die geringere Temperatur vermindert und damit die Lebensdauer der Komponenten wesentlich erhöht.

Die Entwicklung neuer Kathoden-, Anoden- und Elektrolytmaterialien lässt eine weitere Senkung der Betriebstemperatur unter die heute üblichen 800 bis 900 °C zu. Bei abgesenkten Temperaturen von 750 °C und darunter bestimmen dann die elektrochemischen Prozesse an der Kathode zunehmend die Gesamtleistung einer anodengestützten SOFC.

## Neue Kathodenwerkstoffe für den Betrieb unter 750 °C

Traditionell werden für die Kathodenkeramiken elektronisch leitende Perowskite<sup>2</sup> auf Manganbasis verwendet ( $\text{La}_{0,65}\text{Sr}_{0,3}\text{MnO}_{3-\delta}$  – kurz LSM genannt). Diese zeichnen sich durch hohe Stabilität während des Brennstoffzellenbetriebs aus und zeigen sehr geringe Alterungserscheinungen. Durch Optimierung der keramischen Mikrostruktur lassen sich hohe Stromdichten erzielen. Allerdings sind diese Materialien sehr empfindlich gegen eine „Vergiftung“ durch Chrom, das in den SOFC-Stacks freigesetzt wird, deren verbindende Elemente aus Chromstählen bestehen. Die Alternative zu LSM sind Perowskite, die neben der elektronischen auch ionische Leitfähigkeiten besitzen und daher weniger anfällig für Chromvergiftung sind (*Abb. 1*).

<sup>1</sup> Solid Oxid Fuel Cell (SOFC)

<sup>2</sup> Perowskite sind Verbindungen des Typs  $\text{ABX}_3$  mit einer kubischen Kristallstruktur

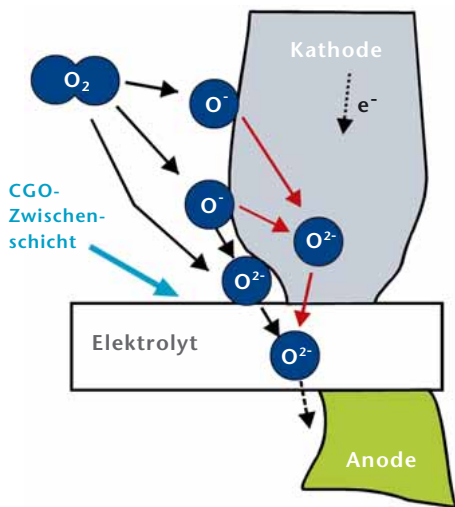


Abbildung 1  
Adsorption und Transport von Sauerstoff an einer misch-leitenden Perowskit-Kathode, zum Beispiel LSCF

Diese Materialien versprechen höhere Stromdichten bei abgesenkter Betriebstemperatur. Daher wurden am FZ Jülich die katalytischen Eigenschaften von eisen- und kobalthaltigen Perowskiten charakterisiert und diese auf ihre Eignung als SOFC-Kathode untersucht. Hierbei wurden insbesondere die bei der Sauerstoffreduktion stattfindenden Adsorptionsprozesse mit Hilfe eines Katalysator-Charakterisierungsgerätes untersucht. Aus diesen Ergebnissen konnte eine Vorauswahl an Materialien getroffen werden, deren Eigenschaften als Kathoden von SOFCs geprüft wurden. Insbesondere Perowskite mit einem hohen Strontiumgehalt und einer Kristallstruktur in der bestimmte Gitterplätze mit Eisen und Kobalt belegt sind ( $\text{La}_{0,58}\text{Sr}_{0,4}\text{Co}_{0,2}\text{Fe}_{0,8}\text{O}_{3-\delta}$ , abgekürzt LSCF) zeigten die höchsten Sauerstofffehlstellen-Konzentrationen, die ein Hinweis auf eine hohe Leistungsfähigkeit als Kathodenmaterial sind.

Für eine elektrochemische Charakterisierung wurden planare, anodengestützte SOFCs mit einer Zellgröße von  $50 \times 50 \text{ mm}^2$  verwendet. Die Kathoden wurden mit Siebdruck auf die Zellen aufgebracht. Dabei verhinderte eine zwischen Kathode und Elektrolyt aufgebrachte Cer-Gadolinium-Oxidschicht ( $\text{Ce}_{0,8}\text{Gd}_{0,2}\text{O}_{2-\delta}$ ) (CGO) eine chemische Reaktion von Kathoden- und Elektrolytmaterial. Bei der Herstellung der Kathoden wurde darauf geachtet, dass durch Variation der Sintertemperaturen alle Kathoden eine elektronenmikroskopisch ähnliche Mikrostruktur aufweisen (Abb. 2).

Mit den untersuchten  $(\text{La}, \text{Sr})(\text{Fe}, \text{Co})\text{O}_{3-\delta}$ -Perowskiten konnten weit höhere Stromdichten als mit den bisher üblichen manganhaltigen LSM-Materialien erzielt werden. Dabei spielen für die Leistungsfähigkeit und die Degradation nicht nur das Material an sich eine Rolle, sondern auch die Mikrostruktur und die Zusammensetzung (Stöchiometrie). Durch die Optimierung beider Parameter können erhebliche Verbesserungen erzielt werden. So wirken sich eine Kristallstruktur, deren so genannte A-Gitterplätze mit einer bestimmten Häufigkeit mit einem der Verbindungselemente besetzt ist und ein hoher Strontiumanteil besonders positiv auf eine hohe Leistungsdichte aus. Die mit Kathoden aus  $\text{La}_{0,58}\text{Sr}_{0,4}\text{Co}_{0,2}\text{Fe}_{0,8}\text{O}_{3-\delta}$  gemessenen Stromdichten sind bei  $800^\circ\text{C}$  und  $0,7 \text{ V}$  mit  $1,76 \text{ A/cm}^2$  fast doppelt so hoch wie die von Brennstoffzellen mit LSM/YSZ<sup>3</sup>-Kathoden. Bei tieferen Temperaturen von  $700^\circ\text{C}$  und  $650^\circ\text{C}$  erreichten die neuen Kathoden fast den dreifachen Wert der LSM/YSZ-Zellen (Abb. 3). Langzeittests an Zellen mit  $\text{La}_{0,58}\text{Sr}_{0,4}\text{Co}_{0,2}\text{Fe}_{0,8}\text{O}_{3-\delta}$ -Kathoden haben gezeigt, dass ein Betrieb dieser Zellen über mehr als 5000 h möglich ist.

Abbildung 2  
Mikrostruktur einer LSCF-Kathode (obere Bildhälfte) mit CGO Zwischen-schicht (unten) und 8YSZ Elektrolyt (dichte Schicht am unteren Bildrand)

<sup>3</sup> YSZ = Yttrium stabilisiertes Zirkonoxid

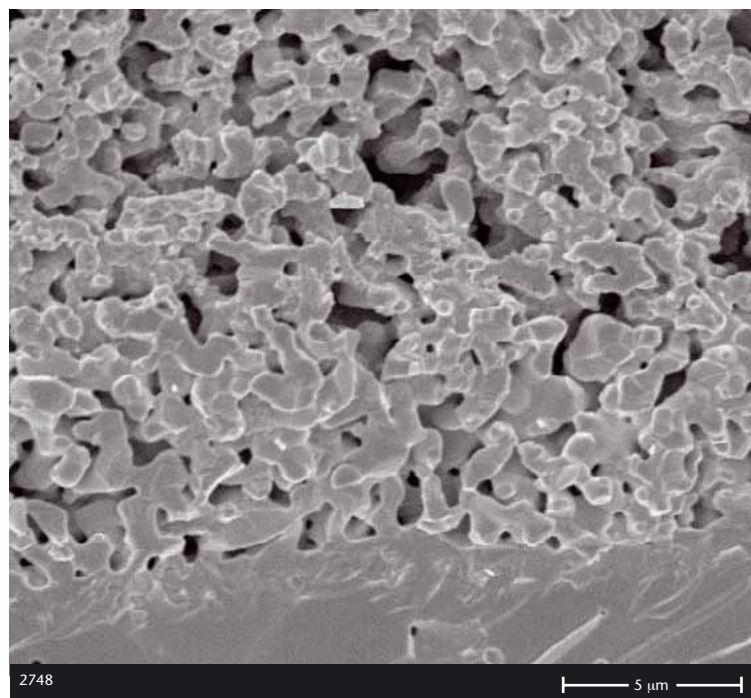
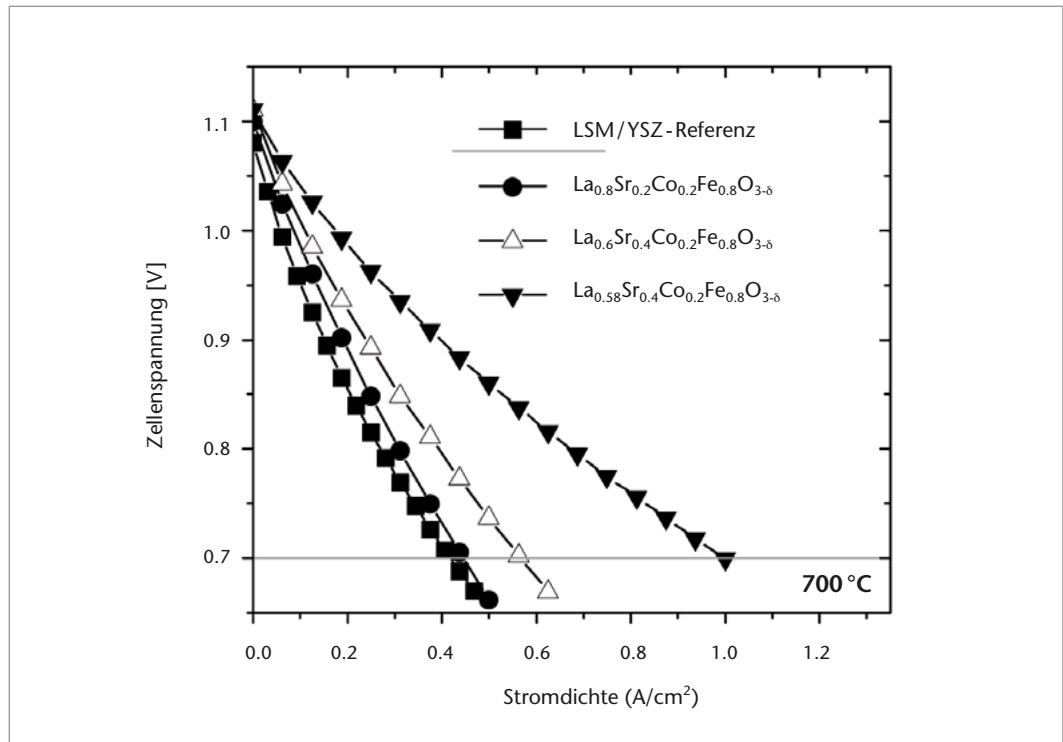


Abbildung 3  
Strom-Spannungskennlinien von SOFC mit verschiedenen Kathodenmaterialien (Gase: 1000 ml/min  $H_2 + 3\% H_2O$  bzw. Luft, Betriebstemperatur: 700 °C)



## Herstellung der Kathodenschichten durch Abscheidung aus der Gasphase

Perowskite werden durch Festkörperreaktionen hergestellt und für eine weitere Verarbeitung pulverisiert. Mit Hilfe der Sinter- oder Plasmaspritztechnik können sie zu Schichten oder Einzelmaterialien verarbeitet werden. Für die SOFC-Zelle werden üblicherweise dünne Schichten (im Bereich weniger Mikrometer) der Perowskitmaterialien aus Lösungen oder Pasten über ein Aufsprühverfahren (WPS, wet powder spraying) oder durch Siebdruck aufgebracht und dann bei Temperaturen über 1000 °C gesintert. Beim Plasmaspritzen, auf der anderen Seite, werden die Schicht-Materialien durch direkte Pulverzufuhr erst während des Spritzprozesses hergestellt.

Die bei kleinen Mengen sehr hohen spezifischen Kosten der Darstellung solcher Perowskite begrenzen die Möglichkeit, ausgedehnte Untersuchungen der Variation der chemischen Zusammensetzung der Materialien anzustellen. Mit der Entwicklung des TPCVD-Verfahrens, (Thermal Plasma Chemical Vapour Depositionsprozess) bei dem das Plasma durch induktive

Energieeinkopplung erzeugt wird, besteht nun die Möglichkeit einer kostengünstigen, auch für eine Massenproduktion geeigneten Synthese während des Abscheidungsprozesses der Perowskite. Erleichtert wird dies, da als Ausgangsbasis wässrige Nitrat-Lösungen der relevanten Elemente erlaubt sind. Dabei ist durch den mehrlagigen Aufbauprozess während des Beschichtungsvorgangs eine Beeinflussung der Mikrostruktur innerhalb der Schicht leicht möglich. Das Werkzeug ist hierbei der thermische Plasmastrahl, wobei auf Grund seiner Vorteile das so genannte Induktionsplasma eingesetzt wird. Da der flüssige Ausgangsstoff – in Anlehnung an Herstellungsvorschriften von Keramiken als Precursor bezeichnet – im Plasma vollständig verdampft, ist das Schichtwachstum ein Aufdampfprozess analog dem Chemical Vapour Depositionsprozess (CVD).

Abb. 4 zeigt das Prinzip der experimentellen Anordnung beim DLR. Links sieht man die Gasverströmung der flüssigen Ausgangslösung aus einer Düse. Der Vorgang findet in einem auf etwa 200 mbar evakuierten Reaktor statt. Eine peristaltische Pumpe versorgt die Plasmaquelle mit einigen wenigen ml/min an wässrigen Precursoren, die über den Einspritzer (Injektor)

direkt in das Zentrum der bis zu 15.000 K heißen Plasmaerzeugungszone geführt wird. In diesem heißen Zentrum erfolgt die Verdampfung des Wasseranteils und die Synthesereaktion kann auf Grund einer relativ hohen Konzentration an Sauerstoffionen beginnen. Die reaktiven chemischen Verbindungen werden mit der Plasmaströmung beschleunigt und kondensieren durch heterogene Keimbildung auf dem Substrat.

Im heißesten Bereich des Plasmastrahls bildet sich bevorzugt  $\text{La}_2\text{O}_3$ , d.h. das einfache Oxid mit dem höchsten Schmelz- und Verdampfungspunkt. Dieses  $\text{La}_2\text{O}_3$  wird im weiteren Prozessverlauf nicht vollständig zum gewünschten Perowskit umgesetzt, so dass die abgeschiedenen Schichten infolge einer Hydratisierung des  $\text{La}_2\text{O}_3$  zu  $\text{La}(\text{OH})_3$  mechanisch instabil werden und zerfallen.

Mittlerweile wurde eine große Zahl verschiedener wässriger Lösungen von Metallnitraten unterschiedlicher Konzentrationen dem Prozess unterworfen, zunächst hauptsächlich zur Erzeugung von Lanthan-Strontium-Manganiten (LSM). Als problematisch erwies sich dabei die Herstellung großflächig phasenreiner  $(\text{La},\text{Sr})\text{MnO}_{3-\delta}$ -Schichten, da sich bei der Keimbildung im übersättigten Dampf nicht die gewünschte Perowskitphase bildet. Der Grund hierfür ist das thermodynamisch unterschiedliche Verhalten der einfachen Oxide der beteiligten Elemente.

Im weiteren Verlauf wurden ausgehend vom LSM verschiedene Elemente auf A- und B-Gitterplätzen des Perowskitkristallgitters ausgetauscht. Ziel war, eine Elementkombination zu finden, die sich im Verlauf der Abscheidung aus der Dampfphase als weniger empfindlich gegenüber auftretenden Temperaturgradienten erweisen sollte. Ein Ersatz des Elementes auf dem B-Gitterplatz erwies sich jedoch als erfolglos. Daher musste ein Element für den A-Gitterplatz gefunden werden, welches weniger zur Bildung von  $\text{A}_2\text{O}_3$  neigt.

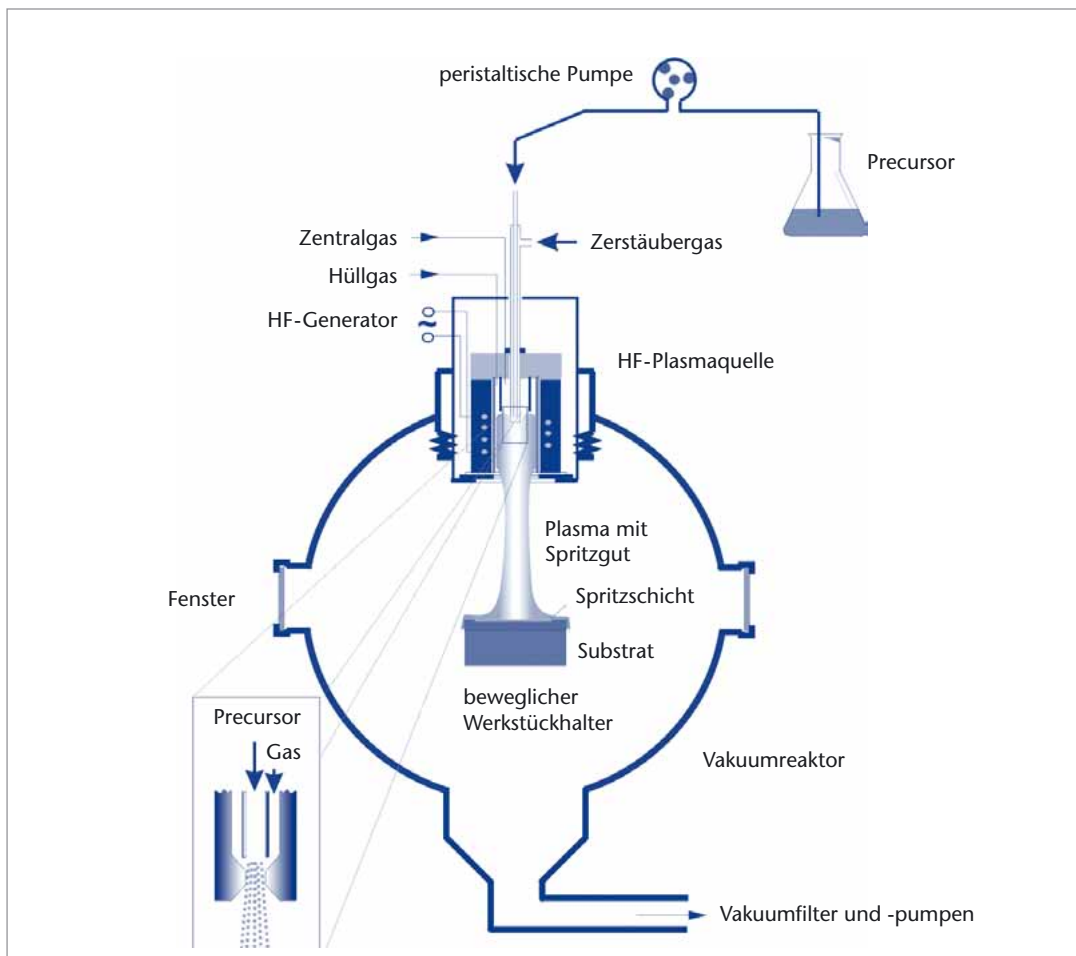


Abbildung 4  
TPCVD-Installation  
im DLR

Wurde das Lanthan durch Praseodym (Pr) ersetzt, konnten deutlich reinere Perowskitschichten auch im Zentralbereich des Plasmas synthetisiert werden. Ein Beispiel für großflächig phasenrein abgeschiedene Perowskitschichten ist das System  $\text{Pr}_{0,58}\text{Sr}_{0,4}\text{Fe}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{O}_3$  (PSCF).

Die Schichtausbildung ist abhängig davon, ob die Temperatur während des Prozesses ansteigt oder etwa konstant gehalten wird. Auf stationär angeordneten Substraten erhöht sich die Temperatur und die Schicht wird in Richtung Ober-

fläche vergrößert. Diese Phänomene können mit gängigen Modellen der Schichtbildung bei der CVD sowie auch der so genannten Ostwald-Reifung erklärt werden. Durch gezielte Relativbewegungen zwischen Plasmaquelle und Substrat, das heißt durch Abrastern, werden Temperatur und der Dampfdruck periodisch geändert. Dadurch muss, die (heterogene) Keimbildung immer wieder neu beginnen und es entstehen stängelige Aggregate ohne nennenswerte Vergrößerung. Die so entstehenden Schichten weisen offene Gasmigrations-

Abbildung 5  
REM-Oberflächenaufnahme einer PSM-Schicht, abgeschieden auf abgerasterter Halbzelle

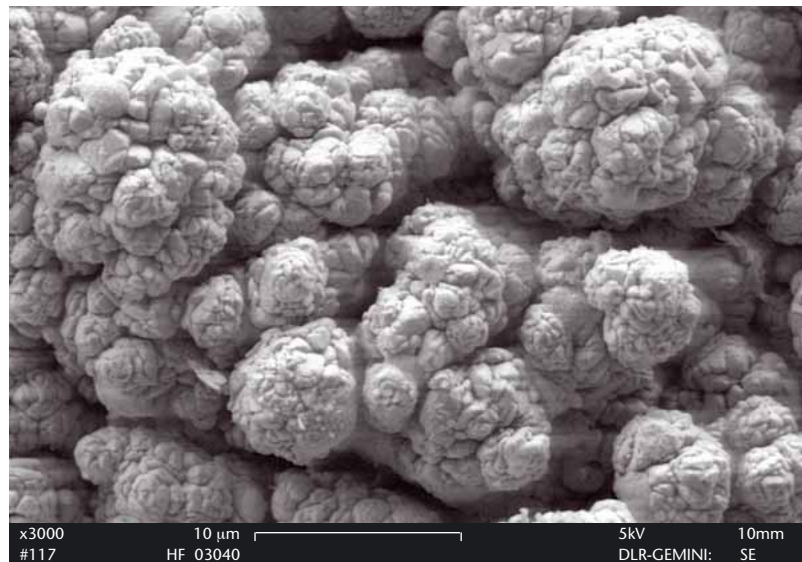
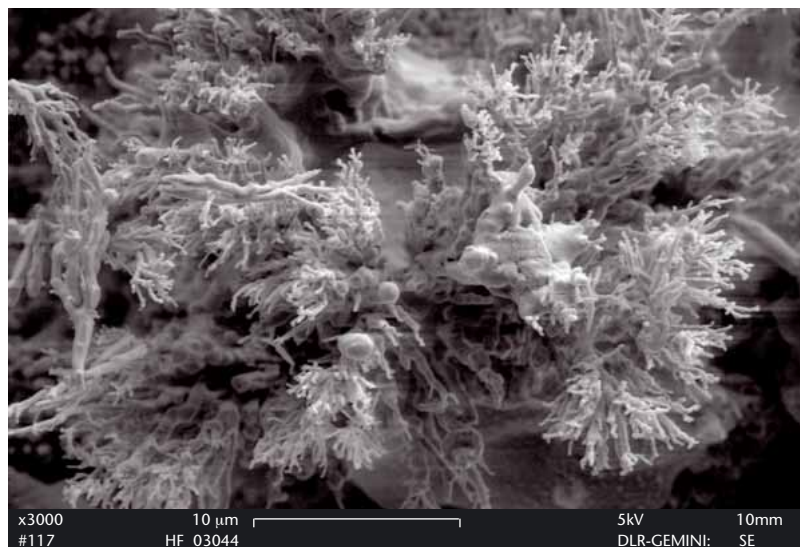


Abbildung 6  
REM-Oberflächenaufnahme einer PSCF-Schicht, abgeschieden auf abgerasterter Halbzelle



wege auf, wie sie in Katalysatorschichten benötigt werden. Noch unklar ist jedoch der Einfluss der chemischen Zusammensetzung auf die Mikrostruktur der Schichten. Insbesondere hinsichtlich der Besetzung des B-Kations scheint hier ein deutlicher Zusammenhang zu bestehen. Vergleicht man die Mikrostruktur von Perowskiten mit nicht-stöchiometrischen, d. h. nicht optimalen Elementzusammensetzungen wie zum Beispiel  $\text{Pr}_{0,65}\text{Sr}_{0,3}\text{MnO}_3$  (PSM) – mit PSCF-Schichten der gewünschten Zusammensetzung, die unter völlig identischen Bedingungen auf einem Substrat abgeschieden wurden, ergeben sich für erstere poröse, aber trotzdem mechanisch stabile Strukturen, wohingegen PSCF-Schichten korallenartige, mechanisch leicht zerstörbare Aggregate bilden (Abb. 5 und 6). Die Ursachen für dieses unterschiedliche Verhalten werden gegenwärtig mit dem Ziel untersucht, eine Elementkombination zu finden, die die erforderliche Temperaturabsenkung des SOFC-Betriebs ermöglicht und dabei dennoch mechanisch und chemisch stabile Kathodenschichten erzeugt.

Die Wachstumsgeschwindigkeiten der Schichten sind mit bis zu 25 Mikrometern pro Minute (auf einer Substratgröße von  $25\text{ cm}^2$ ) im Vergleich zu konventionellen CVD-Prozessen sehr attraktiv. Weitere Verbesserungen des Herstellungsprozesses sind hinsichtlich des Temperaturquerschnitts des Plasmastrahls und der Kontrolle der Temperaturbelastung des Substrats (SOFC-Schichtverbund) im Forschungs- und Entwicklungsprozess.

## Ausblick

Die Leistungsfähigkeit von SOFC-Kathoden kann durch die Nutzung mischleitender (elektronisch und ionisch) Perowskite erheblich verbessert werden. Die zunächst beobachtete schnellere Alterung kann durch Optimierung der Zusammensetzung und der Mikrostruktur während des Syntheseverfahrens überwunden werden. Eine höhere Leistungsfähigkeit der Kathodenschichten erlaubt geringere Betriebstemperaturen wodurch geringere Alterungsgeschwindigkeiten erreicht werden können. Dieser Optimierung sind die zukünftigen Forschungs- und Entwicklungsarbeiten gewidmet.

## Danksagung

Die gegenwärtigen Forschungs- und Entwicklungsarbeiten wurden im Rahmen des BMWA-Forschungsvorhabens „Neue katalytisch aktive Kathodenwerkstoffe für SOFCs mit abgesenkter Betriebstemperatur“ (01SF0039) durchgeführt.

# Hochtemperatur-Brennstoffzellen – von der Komponentenentwicklung zum System

Dr. Rudolf Henne  
DLR  
rudolf.henne@dlr.de

Dr. Günter Schiller  
DLR  
guenter.schiller@dlr.de

Dr. Norbert H. Menzler  
FZ Jülich  
n.menzler@fz-juelich.de

Dr. Franz-Josef Wetzel  
BMW Group  
Franz-Josef.Wetzel@bmw.de

Horst Greiner  
Siemens Westinghouse  
horst.greiner@irls.siemens.de

## Einführung

Brennstoffzellen werden als Schlüsseltechnologie in einer zukünftigen stationären Energieversorgung wie auch für mobile Anwendungen angesehen. Dadurch ist eine Erwartungshaltung entstanden, die in umfangreichen Förderprogrammen und weltweiten Entwicklungsanstrengungen zum Ausdruck kommt. Dies ist gerechtfertigt, da das Potenzial von Brennstoffzellensystemen dem der konventionellen Energiewandler hinsichtlich Wirkungsgrad und Umweltfreundlichkeit überlegen ist. Insbesondere Hochtemperatur-Brennstoffzellen wird eine große Bedeutung zugemessen, da sie einen verhältnismäßig geringen Aufwand bei der Brenngasaufbereitung erfordern. Sie können sehr viele chemischer Energieträger nutzen wobei der Energiewandlungsprozess sowohl Strom als auch Wärme erzeugt, die vielfältig genutzt werden kann. Trotz großer Fortschritte bei der Kompo-

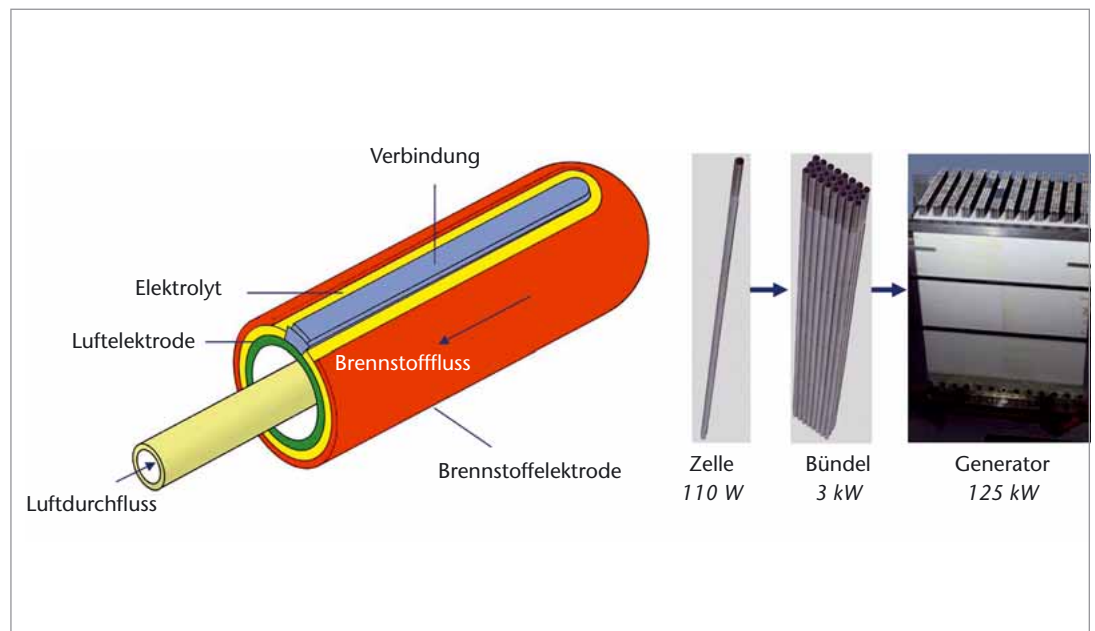
nentenentwicklung von Brennstoffzellensystemen in den letzten Jahren dürfte sich jedoch eine selbsttragende Markteinführung noch hinauszögern. Denn es sind noch erhebliche Verbesserungen der Leistungsdichte, des Wirkungsgrads und der Standzeiten erforderlich.

## SOFC<sup>1</sup>-Systeme für die stationäre Energieversorgung

### Rohrkonzept von Siemens Westinghouse Power Corporation (SWPC)

Von den bisher realisierten SOFC-Systemen größerer Leistung dürfte das von SWPC den höchsten Entwicklungsstand aufweisen. Die Basis des Systems bilden kathodengestützte Rohrzellen von 1,8 m Länge, 22 mm Durchmesser und einer Leistung von je etwa 110 W, betrieben mit entschwefeltem Erdgas bei ca. 1000°C.

Abbildung 1  
SOFC-Rohrzelle von Siemens und Anordnung zu Bündeln und Stack



<sup>1</sup> SOFC = Solid Oxid Fuel Cell

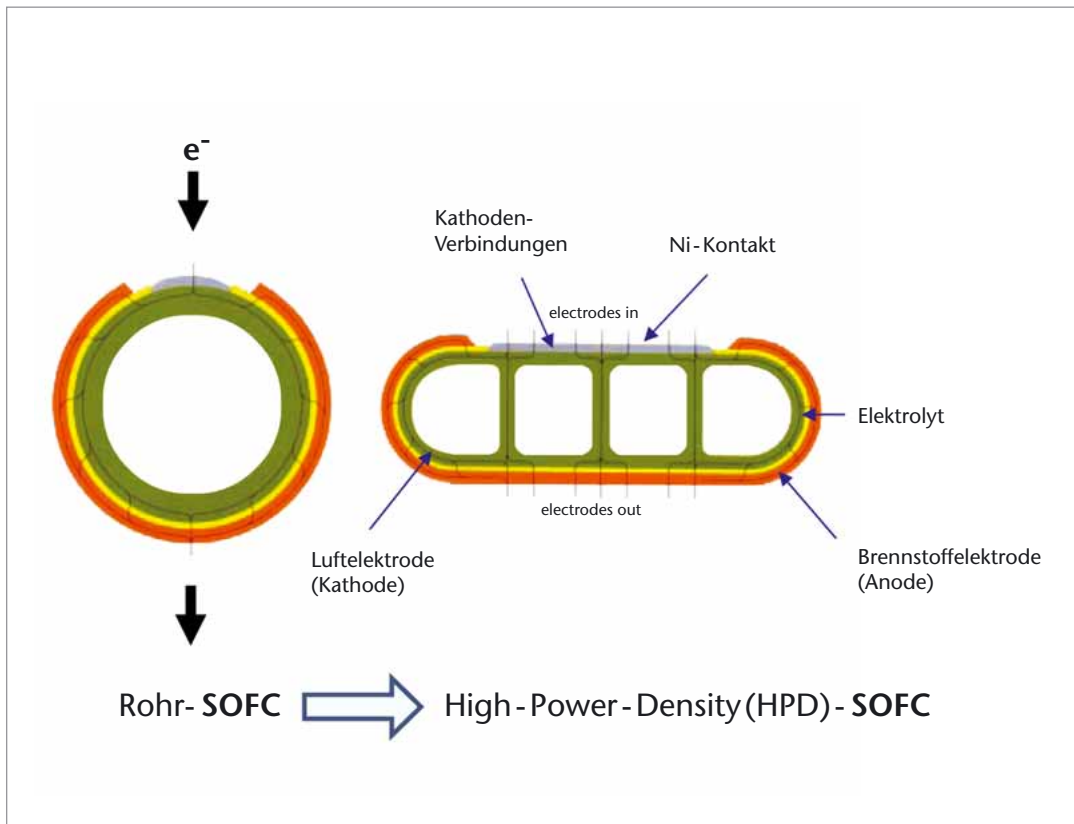


Abbildung 2  
Siemens HPD-Flach-  
zelle im Vergleich  
mit Rohrzelle hinsicht-  
lich der Geometrie

Die an einem Ende geschlossenen Kathodenrohre werden durch Extrudieren<sup>2</sup> und Sintern<sup>3</sup> hergestellt. Die Funktionsschichten der Zellen werden oft durch atmosphärisches Plasmaspritzen aufgebracht. Mehrere Zellen werden zu einem Rohrbündel zusammengefasst, wie Abb. 1 zeigt, und mehrere Rohrbündel bilden einen Generator. In einem derzeit entwickelten 125 kW Generator sind 1152 solcher Rohrzellen integriert. Hinsichtlich Standzeit und Alterungsraten ist diese Technologie überzeugend: einzelne Zellen arbeiteten mehr als 69 000 Teststunden. Die Gesamtanlagen liefen über 20 000 Stunden. Degradationsraten von nur < 0,1 % in 1000 Stunden wurden gemessen. Hinsichtlich thermischer Zyklierbarkeit konnten über 100 Zyklen nachgewiesen werden.

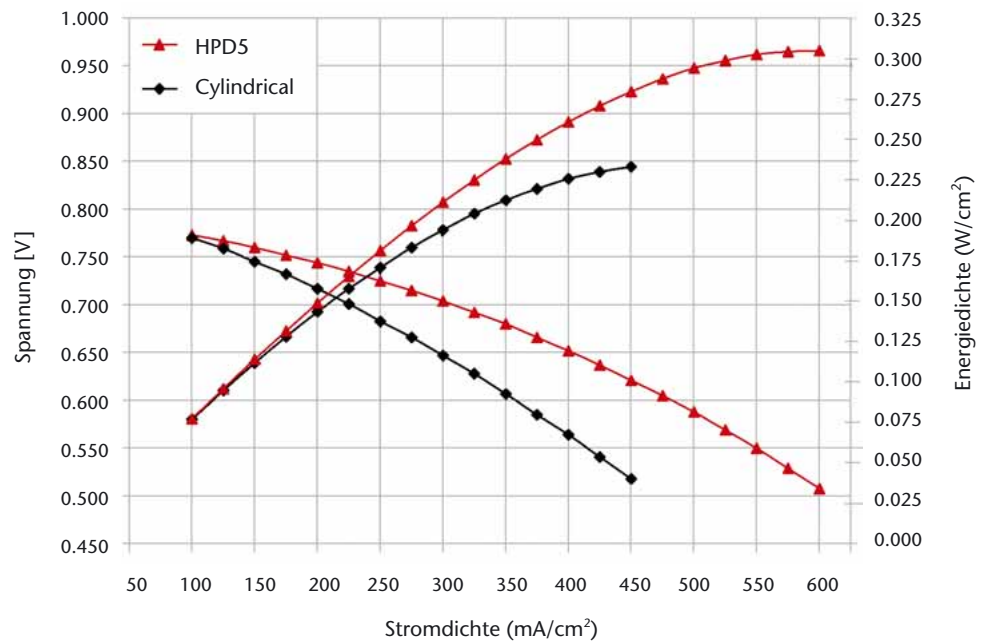
Trotz dieser guten Eigenschaften ist noch eine beträchtliche Kostensenkung bei der Herstellung Voraussetzung für eine Marktreife. Forschungsprojekte mit Zellen höherer Leistung sind hier in der Durchführung.

Höhere spezifische Leistung bedeutet auch niedrigerer innerer elektrischer Widerstand. Dieser wird bei zylindrischen Rohrzellen im Wesentlichen durch den Bahnwiderstand für die Elektronen im Kathodenrohr bestimmt. Eine deutliche Verkürzung der Stromwege verbunden mit Leistungssteigerung wird durch eine flache Rohr-geometrie mit eingezogenen Stegen (Wabenstruktur) möglich. Dies wird durch die Abb. 2 und 3 mit dem Vergleich von Rohrbrennstoffzellen mit sogenannten **HPD** (High Power Density) -Zellen deutlich. Gefördert durch das Bundesministerium für Wirtschaft und Arbeit (BMWA) arbeitet Siemens intensiv mit wissenschaftlichen Einrichtungen wie dem FZ Jülich, dem DLR und dem Fraunhofer IKTS in Dresden zusammen. Das Aufbringen der Funktionsschichten durch weiterentwickelte oder zu adaptierende Verfahren wie **WPS** (Wet Powder Spraying), Roller Coating und Plasmaspritzen im Vakuum (VPS, LPPS) sowie das gleichzeitige Sintern mehrerer Schichten durch „Co-firing“ sind gemeinsame Aktivitäten.

<sup>2</sup> verarbeiten des Materials zu Rohren oder anderen Profilen

<sup>3</sup> keramische Massen durch Erhitzen zusammenbacken lassen

Abbildung 3  
Siemens HPD-Flachzelle im Vergleich mit Rohrzelle hinsichtlich der elektrischen Leistungsdichte



### Planares SOFC-Konzept des FZ Jülich

Das FZ Jülich arbeitet seit ca. 10 Jahren an Systemen mit planaren, anodengestützten Zellen, wobei vier Institute eingebunden sind. Sie bearbeiten gemeinsam das gesamte Gebiet von der System- und Stapelmodellierung, der Entwicklung von Materialien und ihrer Verarbeitungsmethoden zu Komponenten bis zum Aufbau und Betrieb von Zellenstapeln im Gesamtsystem. Auch Nebenaggregate wie Reformer und Wärmetauscher sind Bestandteil der Forschungs- und Entwicklungsarbeiten. Die Aktivitäten im Bereich der eigentlichen Zelle konzentrieren sich auf zwei Bereiche: die Entwicklung und Optimierung geeigneter Elektroden-, Elektrolyt- und Kontaktwerkstoffe und die Verarbeitung von Pasten, Suspensionen und Schlickern zu Bauteilen bzw. Schichten. Die Herstellung der Jülicher Membran-Elektroden-Anordnung (MEA) erfolgt ausschließlich über nasschemische Verfahren mit anschließender Sinterung. Das Fertigungsschema ist in Abb. 4 gezeigt. Das mechanisch tragende Element ist das Anodenmaterial, das über einen Warmpressprozess hergestellt wird. Nach Vorsintern des Substrats werden Anode und Elektrolyt durch einen Vakuumschlickerguss auf-

gebracht und der Elektrolyt gasdicht versintert. Die Aufbringung der Doppelkathode erfolgt über Siebdruck mit anschließender Wärmebehandlung. Parallel zu diesem Standardprozess werden auch alternative, kontinuierlich ablaufende Fertigungsverfahren untersucht und adaptiert, die eine bessere Industriekompatibilität und Kostengünstigkeit versprechen.

Abb. 5 zeigt Komponenten des Jülicher planaren SOFC-Projekts und die Realisierung eines Stapels aus 60 Brennstoffzellen (Stacks), die mit einer elektrischen Ausgangsleistung von 13 kW bei einer Betriebstemperatur von 800 °C, betrieben mit Wasserstoff und Luft, ein sehr gutes Ergebnis lieferte. Vom thermischen und elektrochemischen Verhalten her könnte diese Technologie eine gute Basis für die Entwicklung von SOFC-Systemen kleinerer bis mittlerer Leistung, z. B. für die dezentrale Strom- und Wärmebereitstellung im Hausbereich bilden.

Für den im Folgenden zu betrachtenden Einsatz von SOFCs für die Bordstromversorgung im mobilen Bereich sind jedoch wesentliche technische Änderungen Voraussetzung.

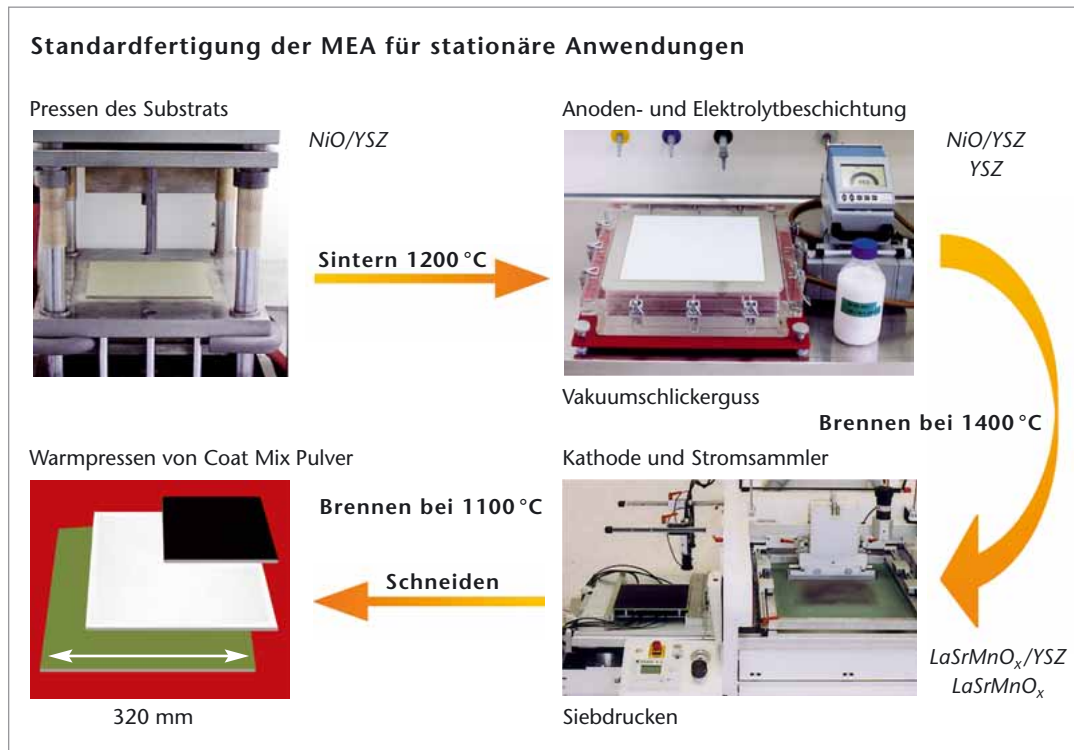


Abbildung 4  
Fertigungsschema  
planarer SOFCs  
im FZ Jülich

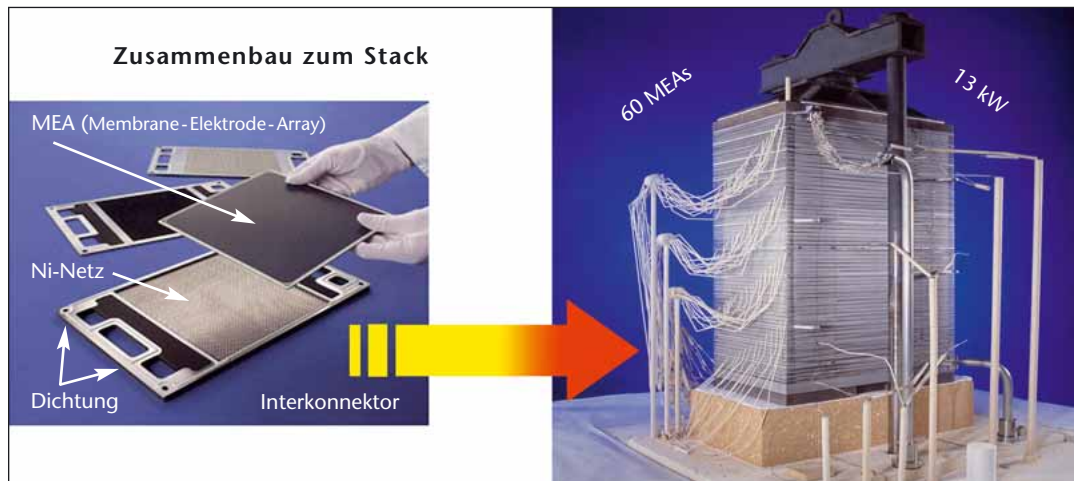


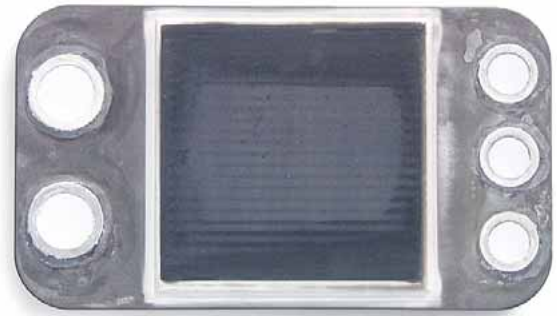
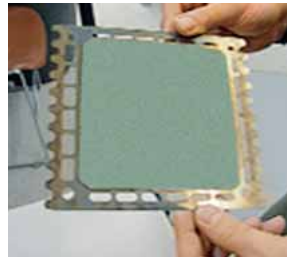
Abbildung 5  
FZ Jülich: Zusammen-  
bau eines Brenn-  
stoffzellenstapels  
und gegenwärtige  
Entwicklung

## SOFCs als Bordstromversorger im mobilen Einsatz

Der Bedarf an elektrischer Leistung in Fahrzeugen steigt kontinuierlich. Dabei wird diese bisher über die vom Motor mechanisch angetriebene Lichtmaschine bereit gestellt. Zahlreiche elektrische Verbraucher sind bereits in Fahrzeugen vorhanden und der Trend zur verstärkten Elektrifizierung besteht weiter, einerseits weil die elektrische Energieform leichter

zu handhaben ist, andererseits weil der Einbau weiterer, die Sicherheit und den Komfort erhöhender Einrichtungen, wie beispielsweise die Standklimatisierung, wünschenswert sind. Einer Steigerung des verfügbaren elektrischen Niveaus sind jedoch in funktioneller und ökonomischer Hinsicht Grenzen gesetzt, da insbesondere im Teillastbetrieb des Motors sich recht geringe Wirkungsgrade bei der Stromerzeugung und eine kritische Belastung des Motors ergeben können.

Abbildung 6  
 Neue Generation  
 von SOFC-Zellen für  
 mobile Anwendungen:  
 links Sinterzelle von  
 FZ Jülich, rechts  
 Kassettenzelle durch  
 Vakuumpulver-  
 Fertigung im DLR



Die Verfügbarkeit eines motorunabhängigen Generators könnte bei einer unabhängigen Optimierung der beiden Funktionen – Vortrieb und Strom/Wärme-Versorgung – das Fahrzeug-Gesamtsystem effizienter und komfortabler machen. Aufgrund des Vorteils von SOFC-Brennstoffzellen, Treibstoffe wie Benzin oder Diesel als Ausgangsstoffe für die Brenngasbereitstellung zu nutzen, konzentriert sich das Interesse des Industriekonsortiums unter Führung der BMW AG auf das Entwicklungsziel einer motorunabhängigen Bordstromversorgung mit Hilfe einer SOFC-**APU** (**A**uxiliary **P**ower **U**nit). Bei diesem auch vom Wirtschaftsministerium geförderten Verbundprojekt (ZeuS II) sind seitens der Forschungseinrichtungen das FZ Jülich, das DLR, die Universität Karlsruhe und das Fraunhofer ISC in Würzburg beteiligt.

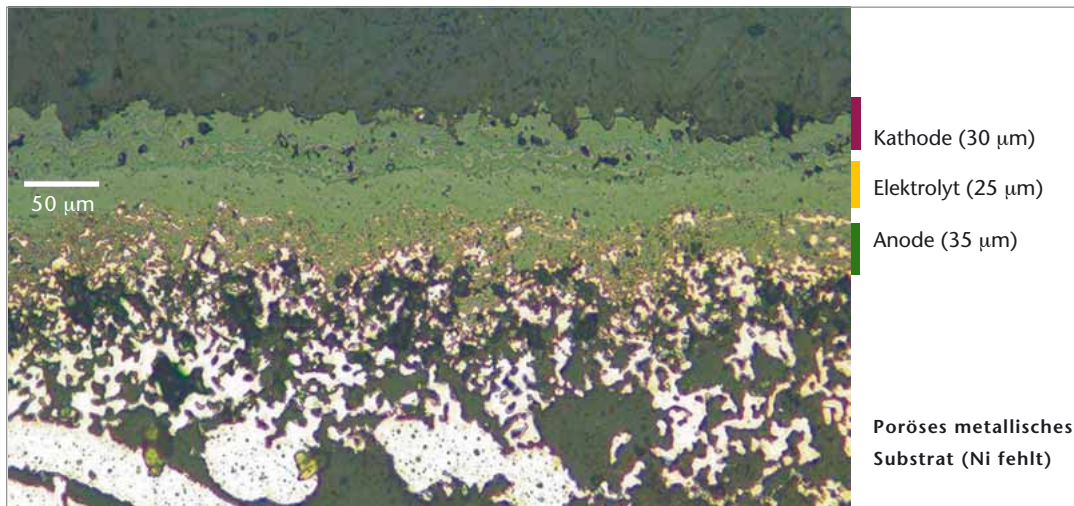
Der Einsatz in Fahrzeugen im Vergleich zur stationären Anwendung bedeutet einige gravierende, zusätzlich zu erfüllende Anforderungen, die vor allem die Startzeit, die Zyklusfestigkeit und das Bauvolumen betreffen. Die im BMW-Konsortium angestrebten Zielwerte für ein Fahrzeug-APU-Stack lauten wie folgt:

|                               |                 |
|-------------------------------|-----------------|
| Leistung                      | ca. 5 kW        |
| Brenngas                      | Benzin-Reformat |
| Lebensdauer                   | > 5000 Stunden  |
| Zyklen                        | > 5000          |
| Brenngasnutzung               | > 60 %          |
| Startzeit                     | < 20 Minuten    |
| Leistungsspezifisches Gewicht | < 4 kg/kW       |
| Leistungsspezifisches Volumen | ~ 1 l/kW        |
| Spezifische Systemkosten      | < 500 €/kW      |

Solche Zielwerte benötigen eine neue Generation von Brennstoffzellen, die bei kompakter Bauweise eine hohe Leistungsdichte aufweisen, bei möglichst niedriger Temperatur arbeiten und vor allem durch niedrige Wärmekapazität und hohe Wärmeleitfähigkeit große Temperaturgradienten und -transienten tolerieren können. Niedrige Arbeitstemperaturen sind auch deshalb anzustreben, um für die Herstellung kostengünstige Materialien einsetzen zu können, wie beispielsweise ferritische Stähle. Mit der Bezeichnung CroFer 22APU wurde vom FZ Jülich und der Firma ThyssenKruppStainless (TKS) ein solcher Stahl mit guten Eigenschaften und angepasster Wärmedehnung entwickelt, der von TKS als Blechhalbzeug zur Verfügung gestellt wird. Durch Stanzen und Prägen werden daraus Formbleche hergestellt, die durch Schweißen zu Kassetten zusammengefügt werden mit einem Zwischenraum für die Zuführung des Brenngases. Das obere Blech weist eine Aussparung auf, in die planare Zellen eingefügt werden.

Bei dieser neuen Zellengeneration stehen zwei Ausführungen und Herstellungstechnologien im Wettbewerb, die Nasspulver- und Sinter-technik des FZ Jülich und die Plasmaspritztechnologie des DLR.

Abb. 6 zeigt die Unterschiede, wobei jeweils die aktiven Zellenflächen etwa 100 cm<sup>2</sup> aufweisen und die Kassettenstärken zwischen 2 und 3 mm liegen. Während das FZ Jülich-System anodengestützt ist, das heißt, die Anode ist die die Zelle tragende Komponente, wird beim DLR-Ansatz ein poröses metallisches Substrat eingesetzt, das gleichzeitig als Brenngasverteiler dient. Auf dieses Substrat werden mit einer



*Abbildung 7*  
 Metallographischer  
 Querschliff durch DLR-  
 VPS-Zelle

speziellen Plasmaspritztechnik in einer Unterdruckkammer die einzelnen Zellschichten je nach Funktion dicht oder porös aufgebracht. *Abb. 7* zeigt einen Querschliff einer so hergestellten Zelle.

In *Abb. 8* ist eine Beschichtungsanlage im DLR-Institut dargestellt. Diese Anlage kann mehrere, durch Schleusenverbundene Kammern aufnehmen, um eine spätere Produktionsanlage zur kontinuierlichen Schichtherstellung zu entwickeln.

Eine erfolgreiche Realisierung solcher SOFC-Brennstoffzellensysteme für eine Arbeitstemperatur um 800°C könnte eine Basistechnologie für ein breites Spektrum von Anwendungen werden: im Pkw-Bereich, für Busse und Lkws, für Boote und auch für die Bordstromversorgung von Flugzeugen. Auch die Erschließung alternativer Brenngase biogenen Ursprungs, dürfte dann eine lohnende Aufgabe sein.



*Abbildung 8*  
 DLR-VPS-  
 Pilotfertigungsanlage

## SOFC-Systemaspekte

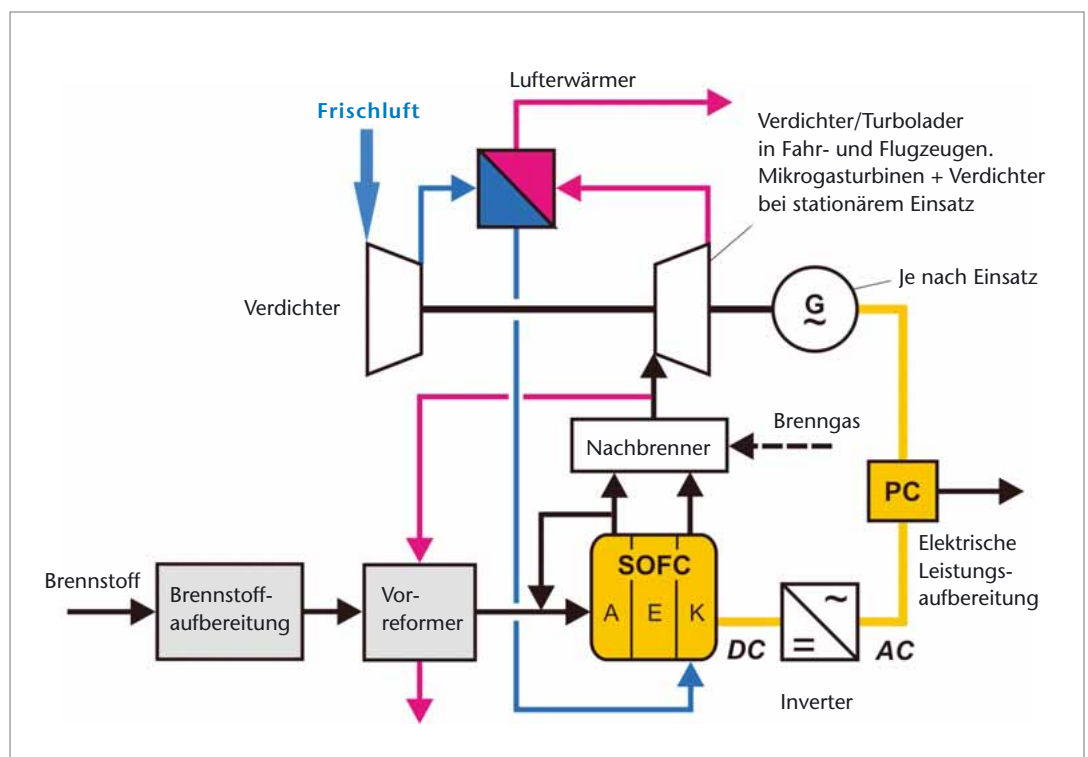
In *Abb. 9* wird das Grundprinzip von SOFC-Brennstoffzellensysteme wiedergegeben. Neben der Brennstoffzelle gehören die Komponenten zur Aufbereitung des Brennstoffs und der Frischluft, zur Konditionierung der elektrischen Leistung und zur Behandlung der Brennstoffzellenabgase zum Gesamtsystem. Bei stationären Anlagen mit Erdgas als Brennstoff gestaltet sich die Brennstoffaufbereitung relativ einfach im Gegensatz zu einer solchen für den mobilen Bereich und für Flugzeuge, bei der auch Schwefelverbindungen im flüssigen Brennstoff ein Problem darstellen können. Wesentlich ist auch, wie das in der Zelle nicht vollständig umgesetzte Brenngas und die Abwärme der Zelle behandelt werden. Meistens wird ein Teil des unverbrannten Brenngases als befeuchteter Zusatz wieder dem frischen Brenngas zugegeben und die Abwärme für den endothermen Reformierungsvorgang verwendet. Eine besondere Bedeutung kommt in diesem Zusammenhang Mikrogasturbinen als weitere Energiewandlerstufen zur Erhöhung des Wirkungsgrades zu. Besonders bei deren Kopplung mit einem Luftverdichter, der beim Einsatz in

Flugzeugen zur Bordstromversorgung als APU (Auxiliary Power Unit) besonders wichtig ist, um in großen Flughöhen bei dem stark reduzierten Sauerstoffpartialdruck (in 10 km nur noch etwa 20% des Wertes der Meereshöhe) die Brennstoffzellenleistung zu erhalten.

In allen Fällen ist eine kompakte Systembauweise mit ausgeklügeltem Wärmemanagement Voraussetzung für einen hohen Systemwirkungsgrad. Anordnung und Ausführung dieser Komponenten sind direkt von den Einsatzbedingungen und der Realisierungsweise des SOFC-Systems abhängig.

Der derzeit meist noch unbefriedigende Entwicklungsstand, bzw. ihre noch zu hohen Kosten behindern gegenwärtig die technische Einführung von SOFC-Systemen in die Anwendung. Dieser Herausforderung muss weiterhin das Hauptaugenmerk der Forschungs- und Entwicklungsanstrengungen gewidmet werden. Daneben müssen auch so wichtige Komponenten wie die zur Brenngasaufbereitung (Reinigung, Reformierung, Nachverbrennung) und die Mikrogasturbine weiterentwickelt werden, um zeitgleich alle Systemteile für den technischen Einsatz zu Verfügung zu haben.

Abbildung 9  
Grundprinzip von  
SOFC-Systemen



## Literatur

Lang, M., Franco, Th., Henne, R., Schiller, G., Ziehm, S. „Development and Characterisation of Vacuum Plasma Sprayed SOFC for Stationary and Mobile Application“, Fuel Cell Seminar 2003, Miami Beach, Fl, USA, Nov. 2003

Schiller, G., Henne, R., Lang, M., Müller, M., „DC and RF Plasma Processing for Fabrication of Solid Oxide Fuel Cells“, International Thermal Spray Conference and Exhibition (ITSC 2004), Osaka, Japan, 10 - 12 May 2004, Conf. Proc. On CD (Application III), DVS - Verlag, Düsseldorf (2004)

Steinberger-Wilckens, R., de Haart, L.G.J., Vinke, I.C., Blum, L., Cramer, A., Rimmel, J., Blaß, G., Tietz, F., Quadackers, W.J., „Recent Results of Stack Development at Forschungszentrum Jülich“, Proc. 8<sup>th</sup> Int. Symposium on Solid Oxide Fuel Cells (SOFC VIII)

Menzler, N.H., Zahid, M., Buchkremer, H.P., „Foliengießen von Substraten für anodengestützte oxidkeramische Brennstoffzellen (SOFC)“, in Kriegesmann, J., (Hrsg.): Technische Keramische Werkstoffe, Verlag Deutscher Wirtschaftsdienst, Kap. 3.4.6.1 (2004), 1 - 21

Wetzel, F.-J., Schneider, J., „Future Powertrain Technology Projects“, 14<sup>th</sup> World Hydrogen Energy Conference, June 9-13, 2002, Montreal, Can.  
Lamp, P., Tachtler, J., Finkenwirth, O., Mukerjee, S., Shaffer, St., „Development of an Auxiliary Power Unit with Oxide Fuel Cells for Automotive Applications“, Fuel Cells 2003, 3, No. 3, Wiley-VCH, 2003

Beset, N.F., Borglum, B.P., Schichl, H., Schmidt, D.S., „SOFC-Technologie von Siemens: auf dem Weg zur kommerziellen Nutzung“, Siemens Power Journal 1/2001

Flower, Th., „SOFC, the Challenge for Future Power Generation“, Proc. International Conf. „The Fuel Cell World“ (2004) 258-267, June 28 - July 2, 2004, Lucerne, CH. Edit. U. Bossel