



(10) **DE 10 2010 028 893 B4** 2020.02.13

(12) **Patentschrift**

(21) Aktenzeichen: **10 2010 028 893.4**
 (22) Anmeldetag: **11.05.2010**
 (43) Offenlegungstag: **17.11.2011**
 (45) Veröffentlichungstag
 der Patenterteilung: **13.02.2020**

(51) Int Cl.: **H01M 8/124** (2016.01)
H01M 8/0202 (2016.01)
H01M 8/0232 (2016.01)

Innerhalb von neun Monaten nach Veröffentlichung der Patenterteilung kann nach § 59 Patentgesetz gegen das Patent Einspruch erhoben werden. Der Einspruch ist schriftlich zu erklären und zu begründen. Innerhalb der Einspruchsfrist ist eine Einspruchsgebühr in Höhe von 200 Euro zu entrichten (§ 6 Patentkostengesetz in Verbindung mit der Anlage zu § 2 Abs. 1 Patentkostengesetz).

(73) Patentinhaber:
**Deutsches Zentrum für Luft- und Raumfahrt e.V.,
 51147 Köln, DE**

(72) Erfinder:
Wolf, Steffen, 71254 Ditzingen, DE

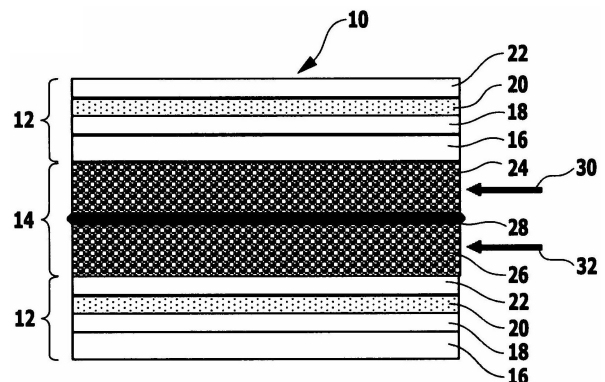
(74) Vertreter:
**Hoeger, Stellrecht & Partner Patentanwälte mbB,
 70182 Stuttgart, DE**

(56) Ermittelter Stand der Technik:
US 2008 / 0 254 334 A1
US 2009 / 0 169 970 A1

(54) Bezeichnung: **Verfahren zur Herstellung eines Interkonnektors für einen Brennstoffzellenstapel**

(57) Hauptanspruch: Verfahren zur Herstellung eines Brennstoffzellenstapels (10), insbesondere für eine oxidkeramische Brennstoffzelle, umfassend mehrere Interkonnektoren (14) mit einem anodischen Bereich (24) und einem kathodischen Bereich (26) sowie mehrere Elektroden-Elektrolyt-Einheiten (12), wobei die Interkonnektoren (14) und die Elektroden-Elektrolyt-Einheiten (12) jeweils abwechselnd in unmittelbarem Kontakt zueinander angeordnet sind, umfassend die folgenden Schritte:

- Herstellen einer fließfähigen Aufschlämmung von Metallpartikeln, die zu mehr als 50 Mol% aus Silber gebildet sind;
- Aufbringen der aufgeschlämmten Metallpartikel auf mehrere offene poröse Schwämme aus einem organischen Polymermaterial;
- Anordnen jeweils eines Schwamms mit den aufgetragenen Metallpartikeln zwischen einer Elektroden-Elektrolyt-Einheit (12) und einem elektrisch leitenden, gasundurchlässigen Material (28); und
- Aufheizen der Schwämme mit den aufgetragenen Metallpartikeln auf eine Temperatur von ca. 700 bis 900 °C, so dass Interkonnektoren (14) in dem Brennstoffzellenstapel (10) resultieren, bei denen der anodische Bereich (24) und/oder der kathodische Bereich (26) einen Metallschwamm, der zu mehr als 50 Mol% aus Silber gebildet ist, umfasst.



Beschreibung

[0001] Die vorliegende Offenbarung betrifft einen Interkonnektor für einen Brennstoffzellenstapel, insbesondere für eine oxidkeramische Brennstoffzelle, wobei der Interkonnektor einen anodischen Bereich und einen kathodischen Bereich umfasst.

[0002] Die Offenbarung betrifft ferner ein Verfahren zur Herstellung eines anodischen Bereichs und/oder eines kathodischen Bereichs eines derartigen Interkonnektors.

[0003] Oxidkeramische Brennstoffzellen weisen im Vergleich zu anderen Brennstoffzellentypen einen relativ hohen elektrischen Wirkungsgrad auf. Ihr Funktionsprinzip beruht auf der Eigenschaft bestimmter keramischer Materialien (insbesondere Yttrium-stabilisiertes Zirkoniumoxid, YSZ), bei den entsprechenden Betriebstemperaturen von ca. 650 bis 1.000 °C Oxidationen zu leiten. Der Elektrolyt bildet mit einer Anode (z.B. aus Nickel/YSZ) und einer Kathode (z.B. aus $(\text{Ca},\text{Sr})\text{LaMnO}_3$) eine Elektroden-Elektrolyt-Einheit, die z.B. mittels Plasmaspritzen hergestellt werden kann, indem auf einen dünnen Träger nacheinander das Anodenmaterial, das Elektrolytmaterial und das Kathodenmaterial aufgespritzt werden.

[0004] Zur Herstellung eines Brennstoffzellenstapels mit in Reihe geschalteten Einzelzellen werden mehrere Elektroden-Elektrolyt-Einheiten über so genannte Interkonnektoren miteinander verbunden. Diese Interkonnektoren müssen zum einen eine gute elektrische Leitfähigkeit und zum anderen eine chemische Resistenz gegenüber dem Brenngas und dem Oxidatorgas aufweisen, da sie auch die Funktion der Gasversorgung der Anode und der Kathode übernehmen. Als Interkonnektoren für oxidkeramische Brennstoffzellen kommen in der Regel entweder geprägte Riffelbleche (z.B. aus Chromstahl) zum Einsatz, die auf der einen Seite das Brenngas führen und auf der anderen Seite das Oxidatorgas, oder Bipolarplatten aus keramischen Materialien (z.B. dotiertes YCrO_3 oder LaCrO_3) oder so genannten Cermets (z.B. $\text{CrFe}_5\text{Y}_2\text{O}_3$), die in einem anodischen Bereich Kanäle für das Brenngas und in einem kathodischen Bereich Kanäle für das Oxidatorgas aufweisen.

[0005] Ein wesentliches Problem stellen bei dieser Technologie die Übergangsbereiche zwischen dem Interkonnektor und den Elektroden dar, die sowohl eine gute elektrische Kontaktierung als auch eine effektive Versorgung der Elektroden mit Brenngas bzw. Oxidatorgas gewährleisten müssen. Eine direkte Verbindung zwischen der Elektroden-Elektrolyt-Einheit und den derzeit verwendeten Interkonnektoren erfüllt diese Voraussetzungen nicht. Bei bekannten oxidkeramischen Brennstoffzellen erfolgt in der Regel eine Kontaktierung zwischen dem anodischen Bereich des Interkonnektors und der Anode (bzw. dem an-

odischen Träger) über ein Nickelnetz und zwischen dem kathodischen Bereich des Interkonnektors und der Kathode über ein Platinnetz. Dennoch ist diese Lösung nicht optimal, da es insbesondere anodenseitig zu einer Oxidation des Nickels kommen kann (z.B. durch Rückdiffusion von Oxidator durch das Abgasrohr oder Ausbrennen des Brenngasreformers), wodurch der Widerstand des Brennstoffzellenstapels ansteigt und der Wirkungsgrad der Brennstoffzelle sinkt. Die kathodenseitige Verwendung von Platin stellt darüber hinaus einen erheblichen Kostenfaktor dar.

[0006] Gattungsgemäße Interkonnektoren für oxidkeramische Brennstoffzellen sind z.B. in der US 2009/0169970 A1 und in der US 2008/0254334 A1 beschrieben.

[0007] Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung eines Brennstoffzellenstapels gemäß Anspruch 1.

[0008] Bei dem Interkonnektor der eingangs genannten Art umfasst der anodische Bereich und/oder der kathodische Bereich einen Metallschwamm, der zu einem überwiegenden Anteil aus Silber gebildet ist.

[0009] Der Metallschwamm, der im anodischen Bereich und/oder im kathodischen Bereich des Interkonnektors zum Einsatz kommt, kann unmittelbar mit einer Elektroden-Elektrolyt-Einheit (d.h. mit einer Anode bzw. einem anodischen Träger oder mit einer Kathode) verbunden werden, ohne dass eine weitere, dazwischen angeordnete Komponente erforderlich ist. Der Metallschwamm übernimmt somit gleichzeitig die Funktion der Gaszuleitung und der elektrischen Kontaktierung der jeweiligen Elektrode. Ein Brennstoffzellenstapel, der unter Verwendung des offenbarten Interkonnektors gebildet ist, zeichnet sich daher durch einen besonders einfachen Aufbau aus.

[0010] Der Metallschwamm ist zu einem überwiegenden Anteil aus Silber gebildet. Dies ist im Rahmen der Offenbarung dahingehend zu verstehen, dass das Metall oder die metallische Legierung, aus dem bzw. aus der der Metallschwamm gebildet ist, mehr als 50 Mol% Silber umfasst. Die Verwendung von Silber ist aufgrund von dessen hervorragender elektrischer Leitfähigkeit besonders vorteilhaft, wodurch unter anderem auch eine besonders gute elektrische Kontaktierung der Anode und/oder der Kathode ermöglicht wird.

[0011] Neben Silber kann der Metallschwamm weitere Metalle umfassen, beispielsweise kann im Rahmen der vorliegenden Erfindung eine Silber-Kupfer-Legierung eingesetzt werden. Besonders vorteilhaft ist es jedoch, wenn der Metallschwamm außer Silber kein weiteres metallisches Element umfasst. Güns-

tigerweise beträgt der Anteil an Silber mehr als 90 Mol%, bevorzugt mehr als 95 Mol%, am meisten bevorzugt mehr als 97 Mol%. Der Metallschwamm kann insbesondere auch zu 100% aus Silber gebildet sein.

[0012] Der Metallschwamm bzw. die Metallschwämme des offenbarten Interkonnektors weisen eine offene Porenstruktur auf, durch die die Versorgung der Anode mit Brenngas bzw. der Kathode mit Oxidatorgas erfolgt. Durch diese Porenstruktur ergibt sich eine turbulente Strömung der Gase, sodass es zu einer intensiven Durchmischung kommt und ein relativ hoher Anteil des zugeführten Gases mit der Elektrode in Kontakt gebracht wird. Die Gaszuführung ist bei dem offenbarten Interkonnektor daher effizienter als bei einem Riffelblech oder bei einer Bipolarplatte, da in den dort vorhandenen Gasverteilerkanälen aufgrund der hohen Symmetrie eine laminare Strömung der Gase herrscht, was einen Gradienten der Gaszusammensetzung zur Folge hat (z.B. werden im Extremfall nur die Randbereich des Gasstroms verbraucht und ein Kernstrom passiert den Interkonnektor unverbraucht).

[0013] Der offenbarte Interkonnektor kann zudem auch kostengünstiger realisiert werden als ein Interkonnektor gemäß dem Stand der Technik einschließlich der erforderlichen Nickel- und Platinnetze zur Kontaktierung der Elektroden. Auch die aufwändigen Arbeitsschritte zur Verbindung der Metallnetze mit dem Interkonnektor (z.B. durch Punktschweißen) entfallen.

[0014] Bei einer bevorzugten Ausführungsform umfassen sowohl der anodische Bereich als auch der kathodische Bereich jeweils einen Metallschwamm, der zu einem überwiegenden Anteil aus Silber gebildet ist. Die oben beschriebenen Metallschwämme eignen sich zur Gasversorgung und Kontaktierung beider Elektroden gleichermaßen, da Silber oberhalb von ca. 300 °C eine positive freie Standardenthalpie aufweist und deshalb sowohl unter anodischen als auch unter kathodischen Bedingungen nicht reaktiv ist. Insbesondere sind keine Oxidationsprobleme zu erwarten. Darüber hinaus ermöglicht ein überwiegend aus Silber gebildeter Metallschwamm die elektrische Kontaktierung verschiedener keramischer Materialien oder Cermets, die als Anoden bzw. Kathoden eingesetzt werden können.

[0015] Der oder die Metallschwämme sind bevorzugt als Flächenmaterial mit einer Dicke im Bereich von ca. 0,5 bis 3 mm ausgebildet. Wenn der Metallschwamm zu dünn ist, ist unter Umständen keine ausreichende mechanische Stabilität mehr gewährleistet, und bei einem zu dicken Metallschwamm sinkt die Effektivität der Gasversorgung der Elektrode. Die bevorzugte Dicke des Metallschwamms wird insbesondere auch in Abhängigkeit von dessen Größe

(d.h. entsprechend der Größe der zu kontaktierenden Elektrodenfläche) gewählt werden.

[0016] Die mittlere Porengröße des Metallschwamms liegt vorzugsweise im Bereich von ca. 800 bis 2.000 µm. Dabei sollte die mittlere Porengröße günstigerweise nicht mehr als ca. ein Drittel der Dicke des Metallschwamms betragen, d.h. es sollten in Dickenrichtung durchschnittlich mindestens drei Poren übereinander liegen, damit der Metallschwamm eine ausreichende mechanische Stabilität aufweist.

[0017] Bei einer bevorzugten Ausführungsform umfassen der oder die Metallschwämme Bor, bevorzugt mit einem Anteil von ca. 0,3 bis 3 Mol%, insbesondere von ca. 0,5 bis 2 Mol%. Die Mengenanteile des Bors beziehen sich dabei auf die Summe von Bor, Silber und gegebenenfalls weiteren Komponenten (wie z.B. Kupfer), die den Metallschwamm bilden. Es ist jedoch bevorzugt, wenn der Metallschwamm ausschließlich aus Silber und Bor gebildet ist.

[0018] Es hat sich gezeigt, dass durch den Zusatz von Bor, welches mit dem Silber interstitielle Mischkristalle (d.h. eine Bor-Silber-Legierung) bildet, die Eigenschaften des Metallschwamms bzw. der Metallschwämme in dem offenbarten Interkonnektor weiter verbessert werden können. Insbesondere wird die Anbindung des Metallschwamms an andere Materialien im Sinne einer stoffschlüssigen Verbindung verbessert, und zwar sowohl in Bezug auf metallische als auch keramische Materialien. Dadurch können insbesondere eine stabile Verbindung und eine sehr gute elektrische Kontaktierung der Anode bzw. eines anodischen Trägers und/oder der Kathode durch den offenbarten Interkonnektor erreicht werden.

[0019] Während der Interkonnektor eine elektrisch leitende Verbindung zwischen zwei benachbarten Elektroden-Elektrolyt-Einheiten innerhalb eines Brennstoffzellenstapels herstellt, d.h. der anodische Bereich und der kathodische Bereich elektrisch leitend miteinander verbunden sind, müssen diese beiden Bereich gleichzeitig gasdicht voneinander getrennt sein. Besonders günstig ist es, wenn der anodische Bereich und der kathodische Bereich durch ein elektrisch leitendes, gasundurchlässiges Material voneinander getrennt sind. Das elektrisch leitende, gasundurchlässige Material umfasst bevorzugt ein Metallblech, z.B. ein Blech aus Chromstahl. Der oder die Metallschwämme des anodischen Bereichs und/oder des kathodischen Bereichs können dann unmittelbar mit einem solchen Metallblech verbunden sein.

[0020] Die vorliegende Offenbarung betrifft ferner einen Brennstoffzellenstapel, insbesondere für eine oxidkeramische Brennstoffzelle, der mehrere Interkonnektoren sowie mehrere Elektroden-Elektrolyt-Einheiten umfasst, wobei die Interkonnektoren und die Elektroden-Elektrolyt-Einheiten jeweils abwech-

sind in unmittelbarem Kontakt zueinander angeordnet sind.

[0021] Bei dem offenbarten Brennstoffzellenstapel steht der anodische Bereich eines Interkonnektors jeweils in unmittelbarem Kontakt mit der Anode bzw. dem anodischen Träger einer Elektroden-Elektrolyt-Einheit, und der kathodische Bereich mit der Kathode der benachbarten Elektroden-Elektrolyt-Einheit.

[0022] Die miteinander in Kontakt stehenden Elemente weisen bevorzugt eine flächige, formschlüssige Verbindung auf, wobei die überwiegend aus Silber gebildeten Metallschwämme eine gute Anbindung und damit gute elektrische Kontaktierung der Elektroden ermöglichen. Diese Anbindung kann durch den Zusatz von Bor, wie oben beschrieben, weiter verbessert werden.

[0023] Die Elektroden-Elektrolyt-Einheiten des offenbarten Brennstoffzellenstapels umfassen jeweils eine Kathode (bevorzugt aus $(\text{Ca},\text{Sr})\text{LaMnO}_3$), einen Elektrolyt (bevorzugt aus Yttrium-stabilisiertem Zirkonoxid), eine Anode (bevorzugt aus Nickel/YSZ) und gegebenenfalls einen anodischen Träger aus einem porösen, elektrisch leitenden Material, der der Elektroden-Elektrolyt-Einheit eine höhere mechanische Stabilität verleiht. Die Anode, der Elektrolyt und die Kathode können z.B. mittels Plasmaspritzen auf den anodischen Träger aufgebracht werden, wobei die einzelnen Lagen typischerweise eine Dicke im Bereich von ca. 50 bis 120 μm aufweisen.

[0024] Weitere Vorteile und bevorzugte Ausführungsformen des offenbarten Brennstoffzellenstapels wurden bereits im Zusammenhang mit dem offenbarten Interkonnektor erläutert.

[0025] Das Verfahren zur Herstellung eines anodischen Bereichs und/oder eines kathodischen Bereichs eines Interkonnektors für einen Brennstoffzellenstapel der eingangs genannten Art umfasst die folgenden Schritte:

- Herstellen einer fließfähigen Aufschlämmung von Metallpartikeln, die zu einem überwiegenden Anteil aus Silber gebildet sind;
- Aufbringen der aufgeschlammten Metallpartikel auf einen offenporigen Schwamm aus einem organischen Polymermaterial; und
- Aufheizen des Schwamms mit den aufgebrachten Metallpartikeln auf eine Temperatur von ca. 700 bis 900 $^{\circ}\text{C}$.

[0026] Das Aufheizen des Schwamms mit den aufgebrachten Metallpartikeln im letzten Schritt des erfindungsgemäßen Verfahrens führt dazu, dass zum einen das organische Polymermaterial des Schwamms zersetzt wird (in Abhängigkeit von den gewählten Bedingungen oxidativ oder reduktiv), und

dass zum anderen die Metallpartikel unter Ausbildung eines porösen Metallschwamms gesintert werden, der den anodischen Bereich oder den kathodischen Bereich des Interkonnektors bildet. Der offene porige Schwamm aus dem organischen Polymermaterial dient somit nur als vorübergehender Träger für die aufgeschlammten Metallpartikel, wobei die Struktur des gebildeten Metallschwamms, insbesondere dessen Porengröße, wesentlich durch die Struktur des verwendeten Polymerschwamms bestimmt werden.

[0027] Der besondere Vorteil des offenbarten Herstellungsverfahrens liegt darin, dass der Schwamm mit den aufgebrachten Metallpartikeln vor dem Aufheizen eine relativ hohe Flexibilität aufweist und daher ohne Weiteres an eine bestimmte Form angepasst werden kann, wobei dann auch der gebildete Metallschwamm diese Form beibehält. Aus diesem Grund ist es besonders vorteilhaft, wenn im Rahmen des offenbarten Verfahrens das Aufheizen des Schwamms mit den aufgebrachten Metallpartikeln erst nach dem Zusammensetzen der verschiedenen Elemente eines Brennstoffzellenstapels erfolgt, wie dies weiter unten noch im Einzelnen beschrieben wird. Durch die Flexibilität des Schwamms können Höhentoleranzen und Oberflächenrauigkeiten ausgeglichen und eine durchgehende, flächige Verbindung der anodischen und/oder kathodischen Bereiche der Interkonnektoren mit den angrenzenden Elementen erreicht werden.

[0028] Die zur Herstellung der Aufschlämmung verwendeten Metallpartikel weisen bevorzugt einen mittleren Partikeldurchmesser im Bereich von ca. 20 bis 60 μm auf. Die Zusammensetzung der Metallpartikel entspricht dabei der bevorzugten Zusammensetzung des zu bildenden Metallschwamms, die im Zusammenhang mit dem erfindungsgemäßen Interkonnektor beschrieben wurde. Zur Herstellung von Metallschwämmen, die neben Silber auch Bor enthalten, können entweder Metallpartikel aus einer entsprechenden Bor-Silber-Legierung oder auch ein möglichst homogenes Gemisch aus Silberpartikeln und Borpartikeln in dem entsprechenden Mengenverhältnis eingesetzt werden.

[0029] Die fließfähige Aufschlämmung der Metallpartikel wird vorzugsweise unter Zusatz von Wasser hergestellt. Günstig ist es, wenn die Aufschlämmung ferner ein Bindemittel umfasst, um die Viskosität der Aufschlämmung zu erhöhen. Das Bindemittel ist vorzugsweise ein polymeres Bindemittel, z.B. auf Basis von Polyethylen, welches beim Aufheizen des Schwamms ebenfalls zersetzt wird.

[0030] Die optimale Viskosität der Aufschlämmung ist auch von der Porengröße des Schwamms abhängig und sollte so eingestellt sein, dass die Aufschlämmung beim Aufbringen auf den Schwamm in dessen

Porenstruktur eindringt und die Stege zwischen den Poren beschichtet, ohne jedoch die Poren vollständig auszufüllen.

[0031] Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform umfasst die Aufschlammung ca. 30 bis 40 Gew.% Metallpartikel, ca. 30 bis 40 Gew.% polymeres Bindemittel und ca. 20 bis 30 Gew.% Wasser.

[0032] Das organische Polymermaterial, aus dem der offenporige Schwamm gebildet ist, umfasst vorzugsweise ein Polyalken (z.B. Polypropylen) oder ein Polyurethan. Derartige Schwämme sind in verschiedenen Formen und mit unterschiedlichen Porengrößen erhältlich. Günstigerweise ist der Schwamm als Flächenmaterial mit einer Dicke von ca. 1 bis 4 mm ausgebildet. Die Dicke des Schwamms ist in der Regel etwas größer als die Dicke des herzustellenden Metallschwamms, da der Schwamm vor dem Aufheizen günstigerweise leicht zusammengepresst wird (insbesondere zwischen den zwei angrenzenden Elementen eines Brennstoffzellenstapels).

[0033] Besonders günstig ist es, wenn der Schwamm nach dem Aufbringen der Aufschlammung und vor dem Aufheizen getrocknet wird. Das Trocknen kann insbesondere unter atmosphärischen Bedingungen erfolgen. Der getrocknete Schwamm ist nach wie vor flexibel und relativ gut handhabbar, z.B. kann er auf eine bestimmte Form und Größe zugeschnitten und dann vor dem Aufheizen zwischen den angrenzenden Elementen eines Brennstoffzellenstapels angeordnet werden.

[0034] Das Aufheizen des Schwamms mit den aufgebrauchten Metallpartikeln kann in einer oxidierenden oder in einer reduzierenden Atmosphäre erfolgen. Im ersten Fall erfolgt ein Abbrand des Polymermaterials durch Sauerstoff und im zweiten Fall ein reduktiver Aufschluss (Cracken) insbesondere durch Wasserstoff. Dementsprechend kann dieser letzte Verfahrensschritt bei der Herstellung eines anodischen Bereichs und/oder eines kathodischen Bereichs eines Interkonnektors unter den Betriebsbedingungen einer oxidkeramischen Brennstoffzelle erfolgen, d.h. der Schwamm für den anodischen Bereich wird unter Einwirkung des Brenngases (insbesondere H_2) aufgeheizt und der Schwamm für den kathodischen Bereich unter Einwirkung des Oxidatorgases (O_2 oder Luft).

[0035] Für die Zersetzung des organischen Polymermaterials hat es sich als vorteilhaft erwiesen, wenn der Schwamm mit den aufgebrauchten Metallpartikeln zunächst auf eine Temperatur von ca. 230 bis 300 °C aufgeheizt und ca. 0,5 bis 2 h bei dieser Temperatur gehalten wird. Durch diese Vorgehensweise wird die Zersetzung des organischen Polymermaterials im Wesentlichen abgeschlossen, be-

vor durch eine weitere Erhöhung der Temperatur die Metallpartikel gesintert werden.

[0036] Die Temperatur von ca. 700 bis 900 °C, auf die der Schwamm schließlich aufgeheizt wird, wird vorzugsweise für ca. 1 bis 3 h gehalten. Diese Temperaturen liegen unterhalb des Schmelzpunktes von Silber (962 °C), sind aber typischerweise ausreichend, um die Metallpartikel zu einem porösen Metallschwamm zu sintern. Im Zuge des Sinterns erfolgt insbesondere auch eine Anbindung des gebildeten Metallschwamms an die angrenzenden Elemente im Sinne einer stoffschlüssigen Verbindung, d.h. insbesondere an die Elektroden-Elektrolyt-Einheit und/oder das elektrisch leitende, gasundurchlässige Material.

[0037] Das Aufheizen des Schwamms erfolgt bevorzugt mit einer Rate von ca. 1,5 bis 2 K/min. Dies gilt gegebenenfalls sowohl für das Aufheizen bis zu einer ersten Isotherme von ca. 230 bis 300 °C als auch für das Aufheizen auf die Endtemperatur von ca. 700 bis 900 °C. Durch diese relativ geringe Heizrate erfolgt eine möglichst gleichmäßige Erwärmung des Schwamms mit den aufgebrauchten Metallpartikeln, wodurch die Gefahr von thermischen Spannungen, die zu Brüchen des Materials führen könnten, verringert wird. Auch das Abkühlen des hergestellten Metallschwamms im Anschluss an das erfindungsgemäße Verfahren erfolgt bevorzugt mit einer entsprechend niedrigen Rate.

[0038] Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung eines offenbarten Brennstoffzellenstapels, insbesondere für eine oxidkeramische Brennstoffzelle, umfassend die folgenden Schritte:

- Herstellen einer fließfähigen Aufschlammung von Metallpartikeln, die zu mehr als 50 Mol% aus Silber gebildet sind;
- Aufbringen der aufgeschlammten Metallpartikel auf mehrere offenporige Schwämme aus einem organischen Polymermaterial;
- Anordnen jeweils eines Schwamms mit den aufgebrauchten Metallpartikeln zwischen einer Elektroden-Elektrolyt-Einheit und einem elektrisch leitenden, gasundurchlässigen Material; und
- Aufheizen der Schwämme mit den aufgebrauchten Metallpartikeln auf eine Temperatur von ca. 700 bis 900 °C.

[0039] Dieses Verfahren beruht im Wesentlichen auf der bereits oben angesprochenen Idee, zunächst die aufgeschlammten Metallpartikel auf die offenporigen Schwämme aufzubringen und diese Grünkörper, gegebenenfalls nach dem Zuschneiden auf die entsprechende Größe, jeweils zwischen den entsprechen-

den weiteren Komponenten eines Brennstoffzellenstapels anzuordnen. Erst anschließend erfolgt dann das Aufheizen der Schwämme bzw. des gesamten Brennstoffzellenstapels, wobei das organische Polymermaterial der Schwämme zersetzt und die Metallpartikel zu Metallschwämmen gesintert werden. Im Zuge des Sinters erfolgt gleichzeitig die Anbindung der Metallschwämme an die Elektroden-Elektrolyt-Einheit und an das elektrisch leitende, gasundurchlässige Material.

[0040] Jeweils zwei Metallschwämme für den anodischen bzw. kathodischen Bereich mit einem dazwischen angeordneten elektrisch leitenden, gasundurchlässigen Material (z.B. ein Blech aus Chromstahl) bilden bei diesem Verfahren jeweils einen Interkonnektor.

[0041] Beim Anordnen der Schwämme mit den aufgebrauchten Metallpartikeln zwischen den weiteren Elementen des Brennstoffzellenstapels werden die Schwämme vorzugsweise leicht zusammengedrückt, um eine durchgehende, formschlüssige Verbindung zu erreichen. Durch die Flexibilität der Schwämme können hierbei Höhentoleranzen und Oberflächenrauigkeiten der Elektroden ausgeglichen werden.

[0042] Weitere Vorteile und bevorzugte Ausführungsformen des erfindungsgemäßen Verfahrens zur Herstellung eines Brennstoffzellenstapels wurden bereits im Zusammenhang mit dem Verfahren zur Herstellung eines anodischen und/oder kathodischen Bereichs eines offenbaren Interkonnektors beschrieben.

[0043] Das erfindungsgemäße Verfahren zur Herstellung eines Brennstoffzellenstapels lässt sich auch im industriellen Maßstab einfach umsetzen und eignet sich daher insbesondere auch zur Serienfertigung von Brennstoffzellensystemen.

[0044] Die nachfolgende Beschreibung eines bevorzugten Ausführungsbeispiels dient in Verbindung mit der Zeichnung der näheren Erläuterung der Erfindung. Es zeigen im Einzelnen:

Fig. 1: Diagramm mit einem beispielhaften Temperaturverlauf für die Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens; und

Fig. 2: schematische Darstellung eines Ausführungsbeispiels eines Brennstoffzellenstapels.

[0045] Die Herstellung von Metallschwämmen für den anodischen und/oder kathodischen Bereich eines Interkonnektors wurde beispielhaft gemäß dem folgenden Verfahren durchgeführt:

Zur Herstellung von Metallpartikeln wurden 400 g Silberpulver und 0,8181 g Bor für 48 Stunden in einer Kugelmühle vermahlen. Dies entspricht einem Anteil von 2 Mol% Bor bezogen auf die Gesamtmenge. Die resultierenden homogenen Partikel wiesen einen mittleren Durchmesser von ca. 40 µm auf.

[0046] Eine fließfähige Aufschlämmung wurde hergestellt, indem 38,6 Gew.% dieser Metallpartikel mit 22,9 Gew.% Wasser und 38,6 Gew.% eines Polyethylenbindemittels (Firma Hollomet GmbH, Dresden) gemischt wurden.

[0047] Die aufgeschlammten Metallpartikel wurden auf offenporige Schwämme aus Polypropylen mit einer Dicke von ca. 2 mm aufgebracht, wobei die Schwämme möglichst gleichmäßig mit der Aufschlämmung durchtränkt wurden. Die verwendeten Polypropylenschwämme wiesen eine mittlere Porengröße von ca. 1.200 µm auf. Anschließend wurden die Schwämme unter atmosphärischen Bedingungen ca. 24 Stunden getrocknet.

[0048] Die getrockneten Schwämme wurden auf ein Blech aus Chromstahl gelegt, welches auch zur Trennung des anodischen und kathodischen Bereichs bei einem erfindungsgemäßen Interkonnektor eingesetzt werden kann, und gemäß dem in der **Fig. 1** dargestellten Temperaturverlauf aufgeheizt. Das Aufheizen erfolgte in einer oxidativen Atmosphäre mit einer Druckluftzufuhr von 20 ml/min. Die Schwämme wurden zunächst innerhalb eines Zeitraums von drei Stunden auf 250 °C aufgeheizt und für eine Stunde bei dieser Temperatur gehalten, um den Polypropylenschwamm und das Polyethylenbindemittel zu zersetzen (in diesem Fall oxidativ). Anschließend wurden die Proben innerhalb eines Zeitraums von fünf Stunden auf 800 °C aufgeheizt und bei dieser Endtemperatur zwei Stunden gehalten, um die Metallpartikel zu Metallschwämmen zu sintern. Die gesinterten Metallschwämme wurden innerhalb eines Zeitraums von zehn Stunden wieder auf Raumtemperatur abgekühlt.

[0049] Durch den Sintervorgang konnte bei diesen Versuchen auch eine gute Anbindung der hergestellten Metallschwämme an das Blech aus Chromstahl erreicht werden. Mit dem erfindungsgemäßen Verfahren können demnach Interkonnektoren für Brennstoffzellenstapel mit einem anodischen und/oder einem kathodischen Bereich hergestellt werden, die jeweils stabil mit einem elektrisch leitenden, gasundurchlässigen Material verbunden sind. Entsprechend kann auch eine gute Anbindung der Metallschwämme an eine Elektroden-Elektrolyt-Einheit erreicht werden, d.h. an eine Anode bzw. einen anodischen Träger oder an eine Kathode. Die gute Anbindung der Metallschwämme an verschiedene, auch keramische Materialien wird insbesondere auch

durch den Anteil an Bor begünstigt, welches mit dem Silber interstitielle Mischkristalle bildet.

[0050] In der **Fig. 2** ist ein Ausführungsbeispiel eines Brennstoffzellenstapels **10** einer oxidkeramischen Brennstoffzelle schematisch dargestellt. Der dargestellte Ausschnitt umfasst zwei Elektroden-Elektrolyt-Einheiten **12**, die über einen erfindungsgemäßen Interkonnektor **14** miteinander verbunden sind. Oberhalb und unterhalb der Elektroden-Elektrolyt-Einheiten **12** schließen sich weitere Interkonnektoren an, die in der Figur jedoch nicht gezeigt sind.

[0051] Die Größenverhältnisse der verschiedenen Elemente des Brennstoffzellenstapels **10** sind in der **Fig. 1** nicht maßstabsgetreu dargestellt.

[0052] Jede Elektroden-Elektrolyt-Einheit **12** des Brennstoffzellenstapels **10** umfasst einen anodischen Träger **16** aus einem porösen, elektrisch leitenden Material, eine Anode **18** (z.B. aus Nickel/YSZ), einen Elektrolyt **20** (z.B. aus YSZ) und eine Kathode **22** (z.B. aus (Ca,Sr)LaMnO₃). Die Elektroden-Elektrolyt-Einheit **12** kann z.B. durch Plasmaspritzen der Anode **18**, des Elektrolyten **20** und der Kathode **22** auf den anodischen Träger **16** hergestellt werden.

[0053] Der Interkonnektor **14** umfasst einen anodischen Bereich **24** und einen kathodischen Bereich **26**, die durch ein elektrisch leitendes, gasundurchlässiges Material **28** (z.B. ein Blech aus Chromstahl) voneinander getrennt sind. Der anodische Bereich **24** und der kathodische Bereich **26** umfassen jeweils einen Metallschwamm, der zu einem überwiegenden Anteil aus Silber gebildet ist, und der insbesondere gemäß dem oben beschriebenen Verfahren hergestellt sein kann, wobei das Aufheizen der Schwämme mit den aufgebracht Metallpartikeln (Grünkörper) günstigerweise erst nach dem Zusammensetzen der Elemente des Brennstoffzellenstapels **10** erfolgt.

[0054] Die Metallschwämme des anodischen Bereichs **24** und des kathodischen Bereichs **26** weisen eine gute Anbindung an das elektrisch leitende, gasundurchlässige Material **28** sowie an den anodischen Träger **16** bzw. die Kathode **22** auf. Dadurch erfolgt eine gute elektrische Kontaktierung der Elektroden, sodass ein geringer elektrischer Widerstand zwischen zwei benachbarten Elektroden-Elektrolyt-Einheiten **12** erreicht wird. Aufgrund der positiven freien Standardenthalpie von Silber bei den Betriebstemperaturen der oxidkeramischen Brennstoffzelle ist dieses weder unter anodischen noch unter kathodischen Bedingungen reaktiv.

[0055] Die Metallschwämme des anodischen Bereichs **24** und des kathodischen Bereichs **26** dienen gleichzeitig der Versorgung der Anode **18** mit Brenngas (angedeutet durch den Pfeil **30**) bzw. der Kathode **22** mit Oxidatorgas (angedeutet durch den Pfeil

32). Die Porenstruktur des Metallschwamms sorgt dabei für eine überwiegend turbulente Strömung, wodurch eine effektive Ausnutzung der Gasströme ermöglicht wird.

[0056] Bei der Herstellung des Brennstoffzellenstapels **10** kann das Aufheizen der Schwämme mit den aufgebracht Metallpartikeln nach dem Zusammensetzen der Komponenten günstigerweise unter den Bedingungen des Betriebs des Brennstoffzellenstapels **10** erfolgen, d.h. im anodischen Bereich **24** erfolgt eine reduktive Zersetzung des Polymerschwamms (Cracken) durch das Brenngas **30** (insbesondere H₂) und im kathodischen Bereich **26** erfolgt eine oxidative Zersetzung durch das Oxidatorgas **32** (O₂ oder Luft)

Bezugszeichenliste

10	Brennstoffzellenstapel
12	Elektroden-Elektrolyt-Einheit
14	Interkonnektor
16	anodischer Träger
18	Anode
20	Elektrolyt
22	Kathode
24	anodischer Bereich des Interkonnektors
26	kathodischer Bereich des Interkonnektors
28	elektrisch leitendes, gasundurchlässiges Material
30	Brenngas
32	Oxidatorgas

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung eines Brennstoffzellenstapels (10), insbesondere für eine oxidkeramische Brennstoffzelle, umfassend mehrere Interkonnektoren (14) mit einem anodischen Bereich (24) und einem kathodischen Bereich (26) sowie mehrere Elektroden-Elektrolyt-Einheiten (12), wobei die Interkonnektoren (14) und die Elektroden-Elektrolyt-Einheiten (12) jeweils abwechselnd in unmittelbarem Kontakt zueinander angeordnet sind, umfassend die folgenden Schritte:

- Herstellen einer fließfähigen Aufschlämmung von Metallpartikeln, die zu mehr als 50 Mol% aus Silber gebildet sind;
- Aufbringen der aufgeschlämmten Metallpartikel auf mehrere offenporige Schwämme aus einem organischen Polymermaterial;
- Anordnen jeweils eines Schwamms mit den aufgebracht Metallpartikeln zwischen einer Elektroden-Elektrolyt-Einheit (12) und einem elektrisch leitenden, gasundurchlässigen Material (28); und

- Aufheizen der Schwämme mit den aufgetragenen Metallpartikeln auf eine Temperatur von ca. 700 bis 900 °C, so dass Interkonnektoren (14) in dem Brennstoffzellenstapel (10) resultieren, bei denen der anodische Bereich (24) und/oder der kathodische Bereich (26) einen Metallschwamm, der zu mehr als 50 Mol% aus Silber gebildet ist, umfasst.

2. Verfahren nach Anspruch 1, wobei der oder die Metallschwämme als Flächenmaterialien mit einer Dicke im Bereich von 0,5 bis 3 mm ausgebildet sind.

3. Verfahren nach einem der vorangehenden Ansprüche, wobei der oder die Metallschwämme eine mittlere Porengröße im Bereich von 800 bis 2.000 µm aufweisen.

4. Verfahren nach einem der vorangehenden Ansprüche, wobei der oder die Metallschwämme einen Anteil von 0,3 bis 3 Mol%, insbesondere von 0,5 bis 2 Mol%, an Bor umfassen.

5. Verfahren nach einem der vorangehenden Ansprüche, wobei der anodische Bereich (24) und der kathodische Bereich (26) durch das elektrisch leitende, gasdurchlässige Material (28) voneinander getrennt sind.

6. Verfahren nach einem der vorangehenden Ansprüche, wobei das elektrisch leitende, gasdurchlässige Material (28) ein Metallblech umfasst.

7. Verfahren nach einem der vorangehenden Ansprüche, wobei die Metallpartikel einen mittleren Partikeldurchmesser im Bereich von 20 bis 60 µm aufweisen.

8. Verfahren nach einem der vorangehenden Ansprüche, wobei die Aufschlämmung ferner ein Bindemittel umfasst.

9. Verfahren nach einem der vorangehenden Ansprüche, wobei das organische Polymermaterial des offenporigen Schwamms ein Polyalken oder ein Polyurethan umfasst.

10. Verfahren nach einem der vorangehenden Ansprüche, wobei die Schwämme nach dem Aufbringen der Aufschlämmung und vor dem Aufheizen getrocknet werden.

11. Verfahren nach einem der vorangehenden Ansprüche, wobei das Aufheizen der Schwämme mit den aufgetragenen Metallpartikeln in einer oxidierenden oder in einer reduzierenden Atmosphäre erfolgt.

12. Verfahren nach einem der vorangehenden Ansprüche, wobei die Schwämme mit den aufgetragenen Metallpartikeln zunächst auf eine Temperatur von

230 bis 300 °C aufgeheizt und 0,5 bis 2 h bei dieser Temperatur gehalten werden.

13. Verfahren nach einem der vorangehenden Ansprüche, wobei die Temperatur von 700 bis 900 °C für 1 bis 3 h gehalten wird.

14. Verfahren nach einem der vorangehenden Ansprüche, wobei das Aufheizen der Schwämme mit einer Rate von 1,5 bis 2 K/min erfolgt.

Es folgt eine Seite Zeichnungen

FIG.1

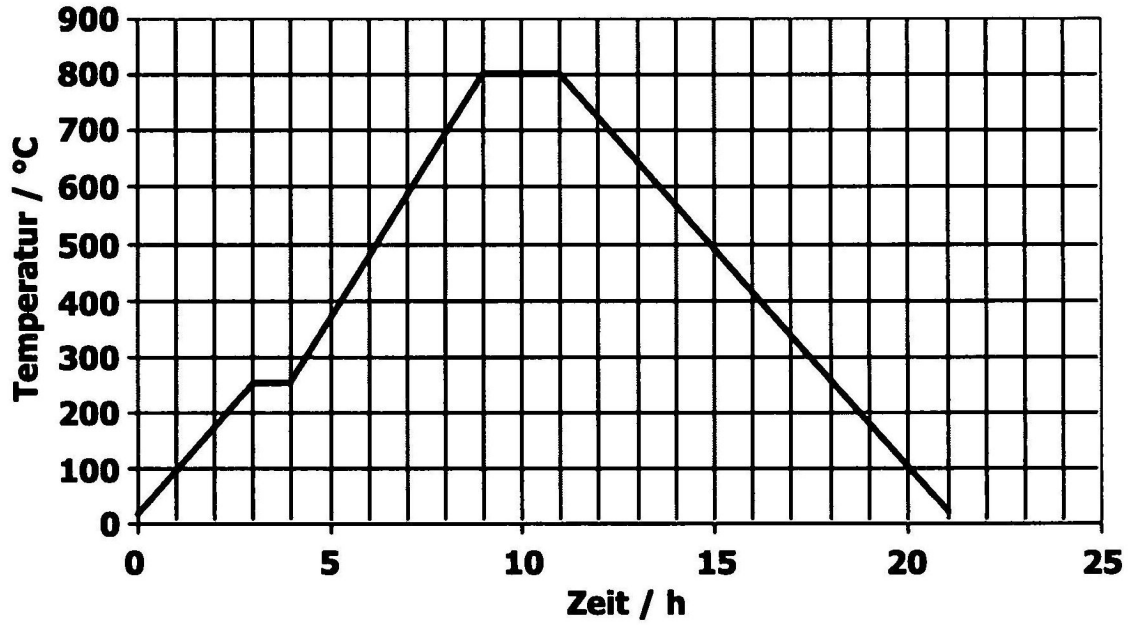


FIG.2

