

# Plasmagespritzte Schichten für Hochtemperatur-Brennstoffzellen (SOFC)

Dr.-Ing. Johannes Arnold, Institut für Technische Thermodynamik, Abteilung ECE



Plasmagespritzte Schichten für SOFC –

## Inhaltsangabe

- 1. Was sind Brennstoffzellen (nicht), Anwendungsfelder**
- 2. Arten und Funktionsweise von Brennstoffzellen**
- 3. Plasmaspritztechnik in SOFC für**
  - Funktionsschichten**
  - Isolationsschichten**
- 4. Ausblick**



Plasmagespritzte Schichten für SOFC –

## Was ist eine Brennstoffzelle (nicht)?

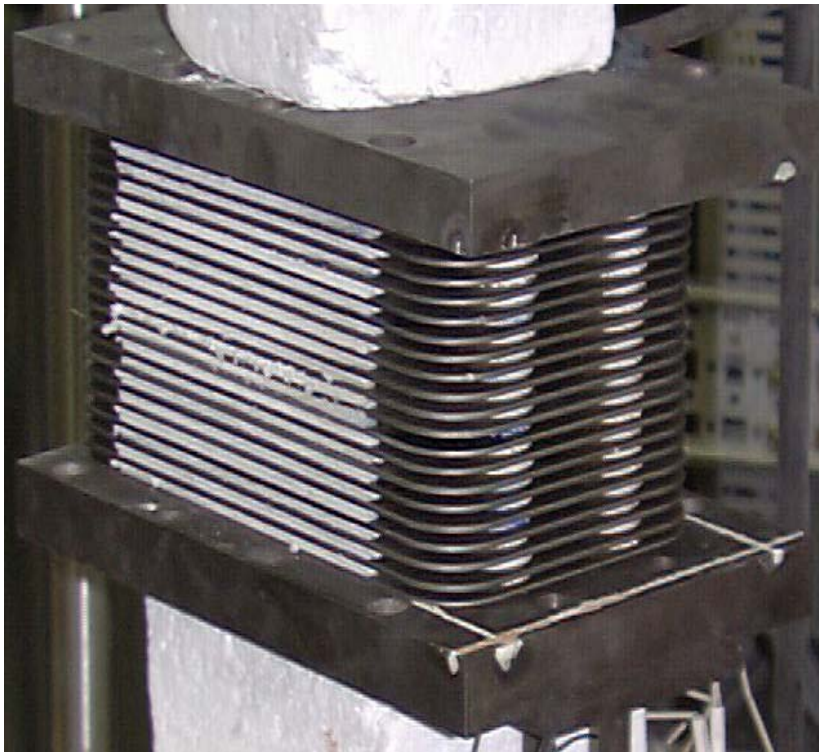


Quelle: Youtube



Plasmagespritzte Schichten für SOFC –

## Brennstoffzellen - Wandler von Energieformen



**BZ sind elektro-chemische Wandler,**

- die elektrische Leistung
- die thermische Leistung/Wärme
- die Wasser und
- die wenig, bzw. keine Abgase

erzeugen.

**BZ sind keine Energiespeicher,  
also bspw. keine Batterien!**





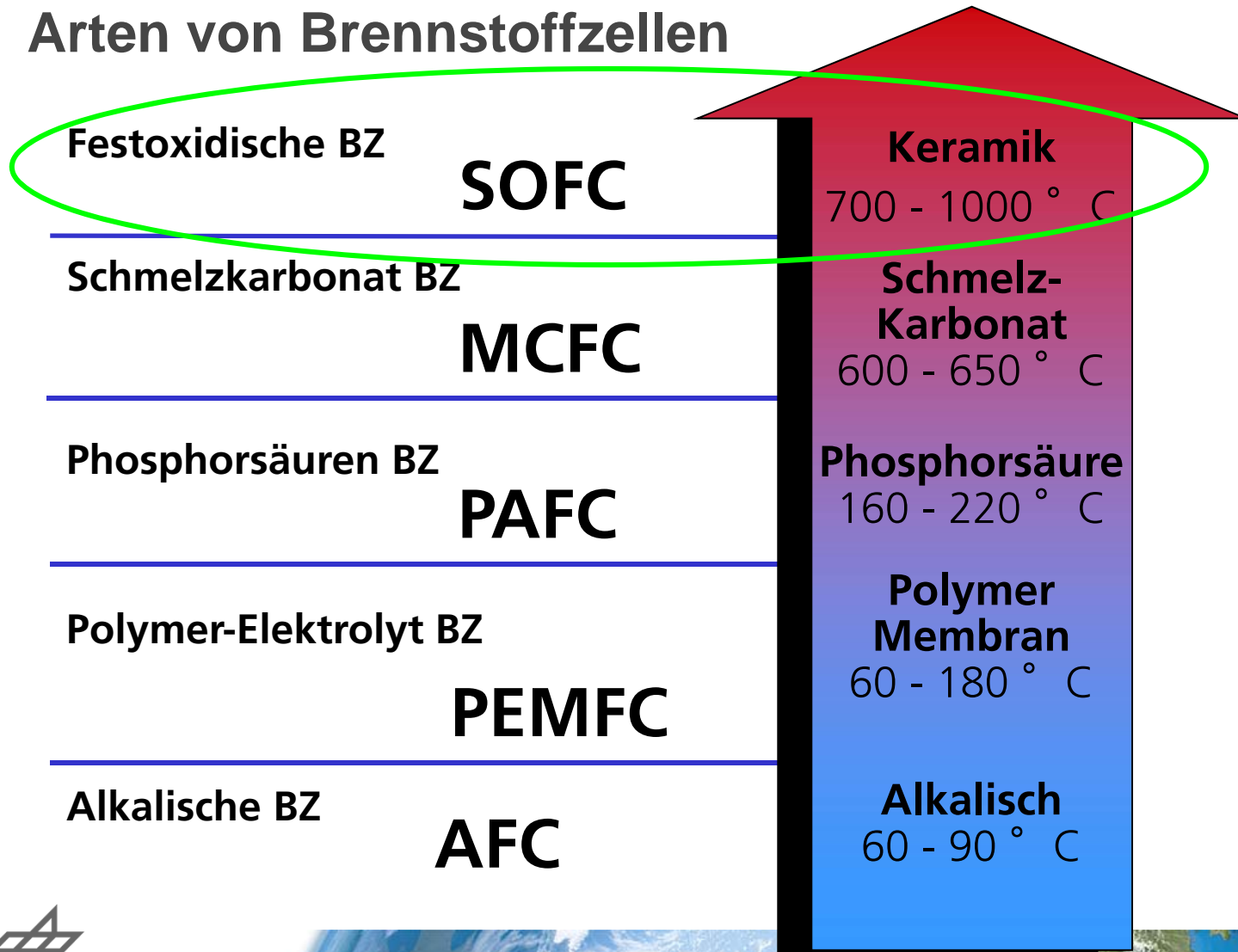
Plasmagespritzte Schichten für SOFC –

## Multifunktionelle Anwendungen der BZ (Luftfahrt)



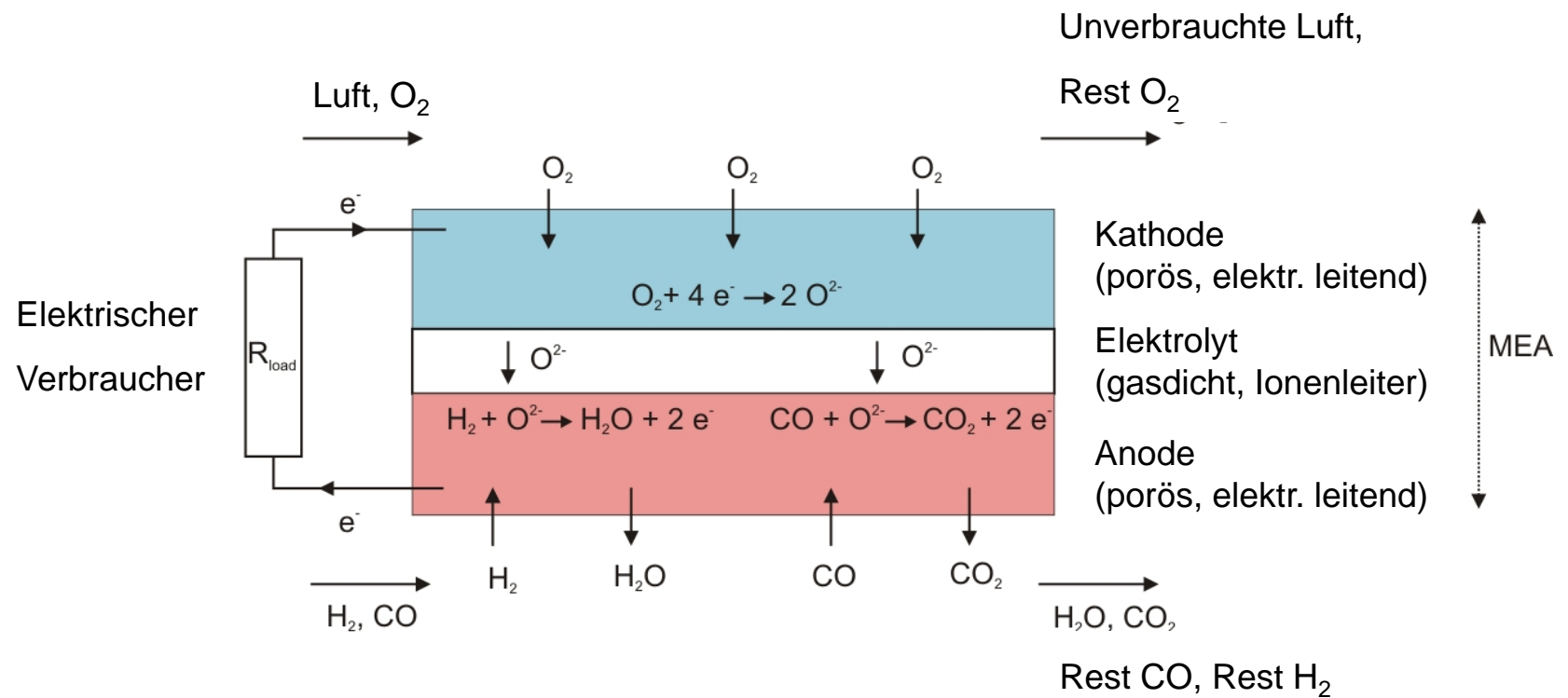
Plasmagespritzte Schichten für SOFC –

## Arten von Brennstoffzellen



Plasmagespritzte Schichten für SOFC –

## Funktionsweise einer SOFC



Plasmagespritzte Schichten für SOFC –

## Vor- und Nachteile der SOFC

### Vorteile

- vergleichsweise geringe Gasprozesstechnik notwendig
- keine teuren Edelmetalle wie Platin als Katalysatoren notwendig
- Direktnutzung der Brennstoffe dank interner Reformierung
- ohne Umrüstung mit Wasserstoff, Kohlegasen oder Erdgas betreibbar

### Nachteile

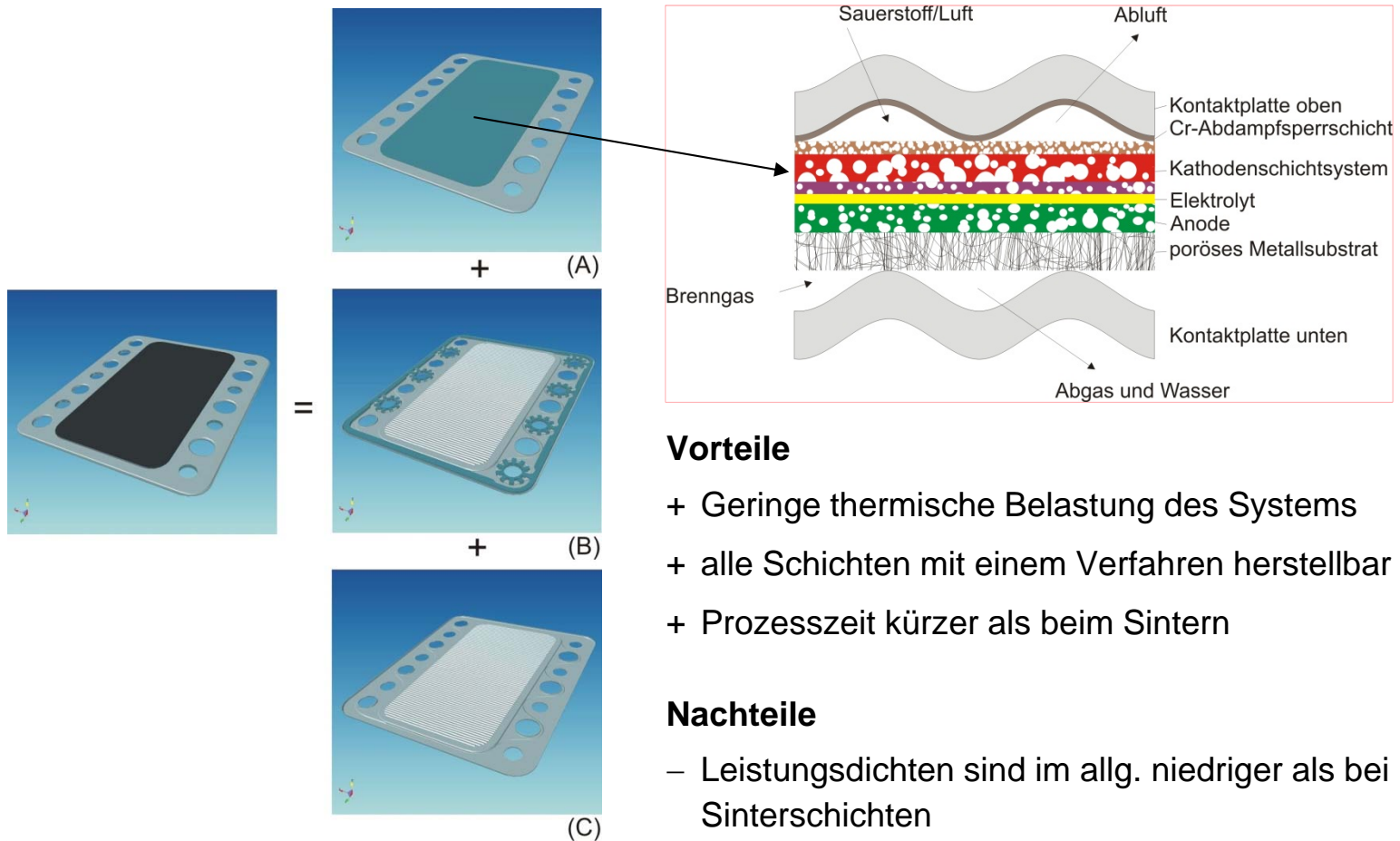
- hohe Betriebstemperaturen begrenzen die Materialauswahl (kompliziertere Herstellprozesse)
- Abdichtung zwischen den Anoden- und Kathodengasräume ist bei planaren Zellen bei hohen Temperaturen schwierig
- Schwierigkeiten beim Starten und thermischen Zyklieren der Brennstoffzelle
- CO<sub>2</sub> im Abgas





Plasmagespritzte Schichten für SOFC –

# Thermisches Spritzen von Funktionsschichten



## Vorteile

- + Geringe thermische Belastung des Systems
- + alle Schichten mit einem Verfahren herstellbar
- + Prozesszeit kürzer als beim Sintern

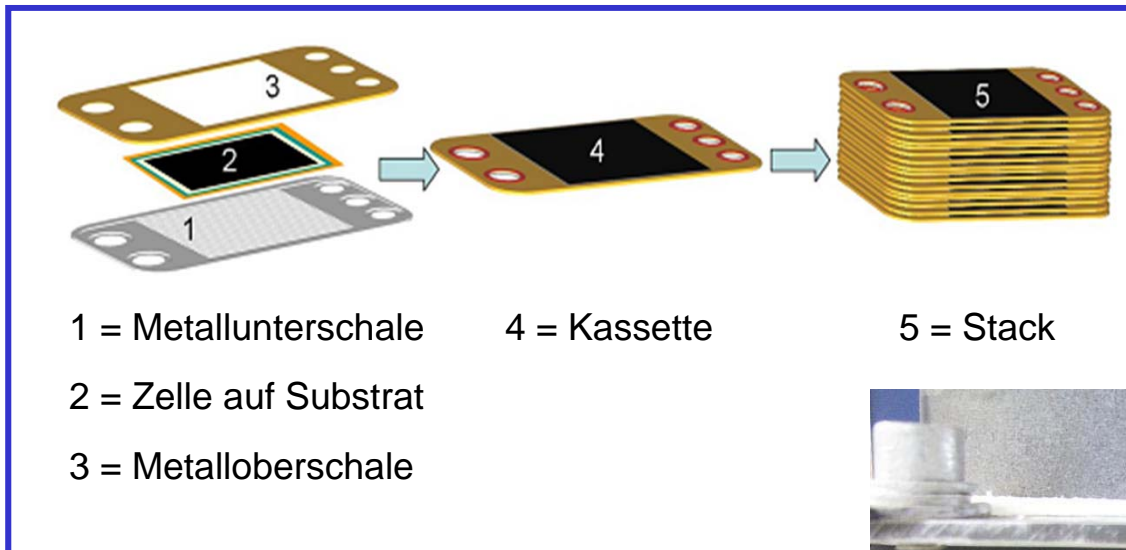
## Nachteile

- Leistungsdichten sind im allg. niedriger als bei Sinterschichten



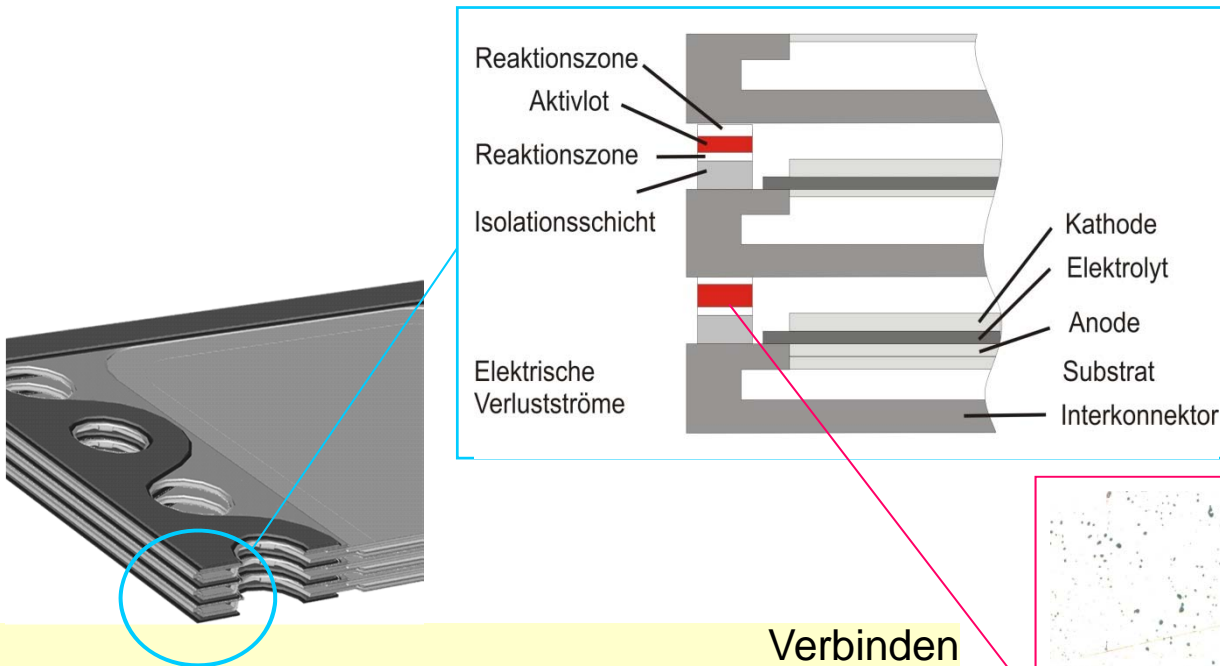
Plasmagespritzte Schichten für SOFC –

## Stapeln von Brennstoffzellen (= Stacks)



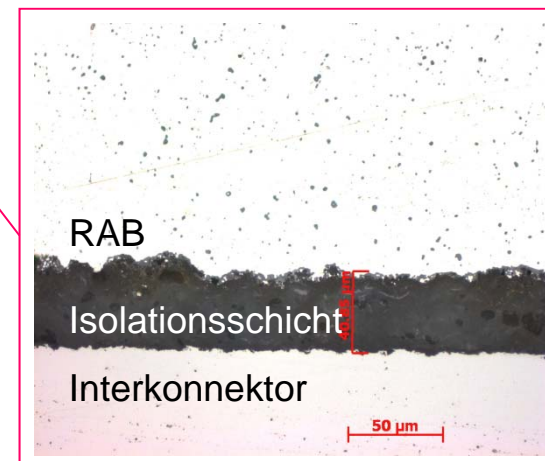
Plasmagespritzte Schichten für SOFC –

## Thermisches Spritzen elektr. Isolationsschichten



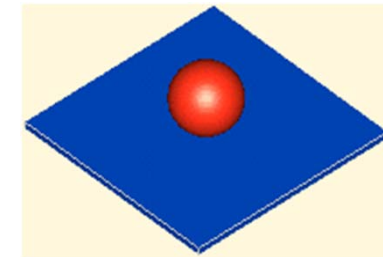
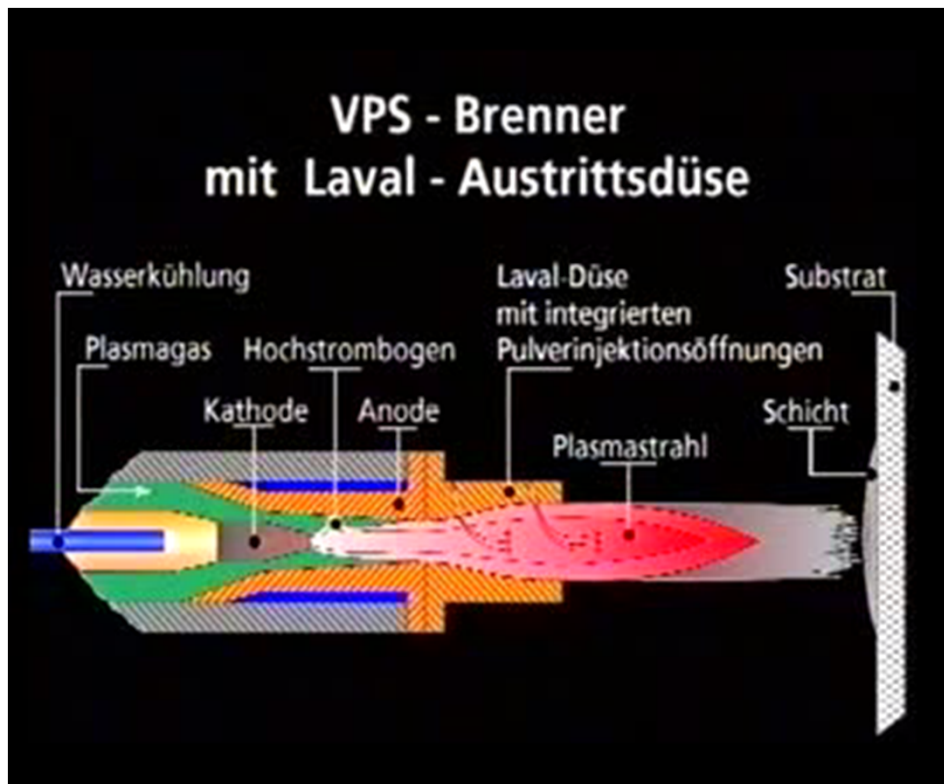
Verbinden  
durch metallisches Reaktivlot:

- VPS-Isolationsschicht aus Keramik
- VPS-Deckschicht aus Cermetpulver mit Reaktivmetall als Teil der Isolationsschicht (Dicke: 30–70  $\mu\text{m}$ )

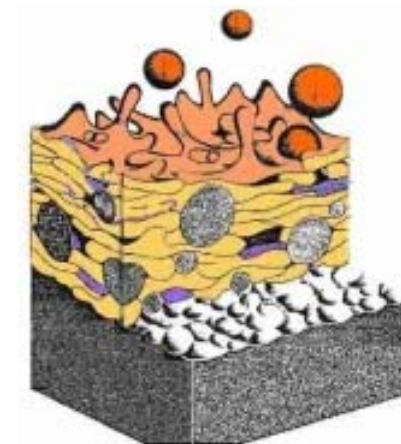


Plasmagespritzte Schichten für SOFC –

## Schichtherstellung durch Pulver-Plasmaspritzen



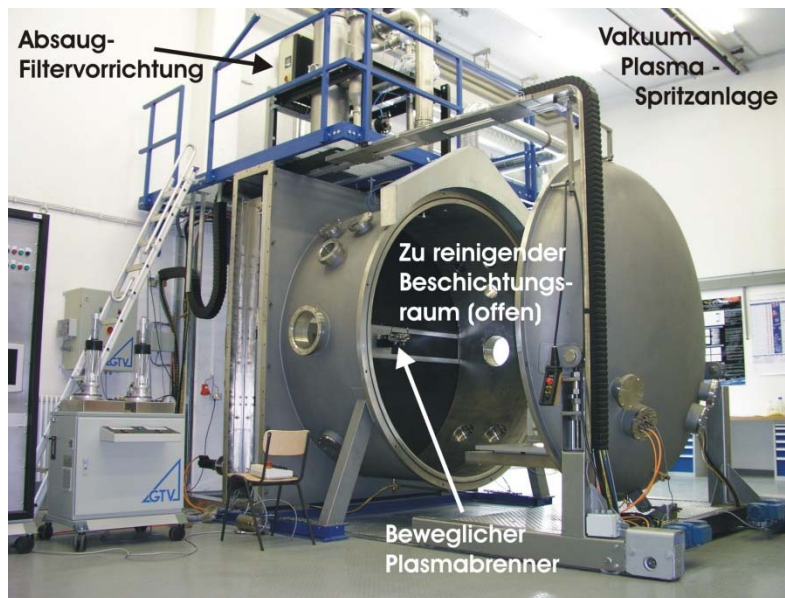
Splat-Schichtung





## Plasmagespritzte Schichten für SOFC – Plasmabrennersysteme

### VPS-Anlage mit F4-Brenner



### APS-Anlage mit Triplexbrenner





Plasmagespritzte Schichten für SOFC –

# Funktionsschichten

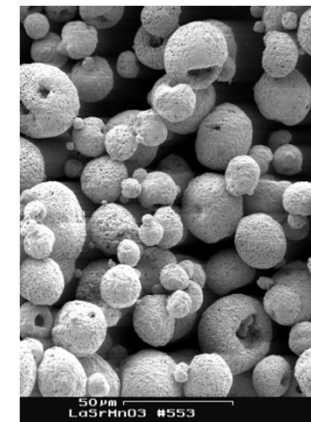
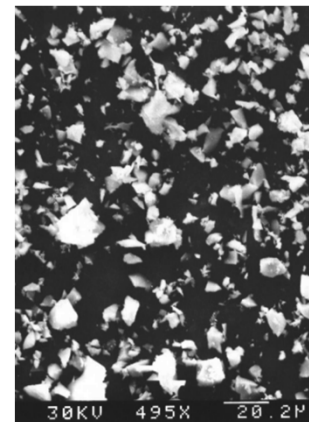
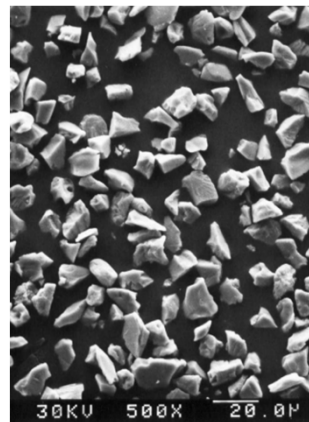
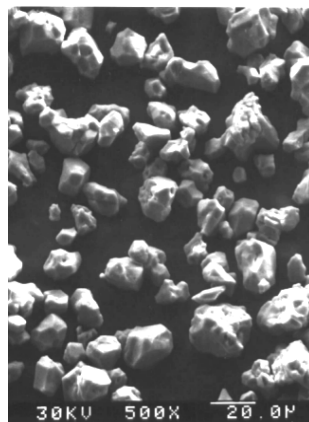


Plasmagespritzte Schichten für SOFC –

## Materialien für SOFC-Funktionsschichten

Pulver	<b>NiO</b>	<b>ZrO<sub>2</sub>- 7 mol %Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	<b>ZrO<sub>2</sub>- 10 mol%Sc<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	<b>(La<sub>0.8</sub>Sr<sub>0.2</sub>)<sub>0.98</sub> MnO<sub>3</sub></b>
Kurzbezeichnung	NiO	YSZ	ScSZ	LSM
Morphologie	gesintert und gebrochen	gesintert und gebrochen	gesintert und gebrochen	gesintert und sphäroidisiert
Korngrößenvert.	10-25 µm	5-25 µm	2-35 µm	20-40 µm
Lieferant	Cerac, USA	Medicoat, Schweiz	Kerafol, Deutschland	EMPA, Schweiz

Anode  
Elektrolyt  
Kathode



Plasmagespritzte Schichten für SOFC –

## Anforderungen an die Funktionsschichten

### Gesamtes Schichtsystem

- Hohe Leistungsdichten
- Langzeitstabilität gegenüber thermischen und Gaswechsel-Zyklen
- Gutes Zusammenwirken der unterschiedlichen Materialien miteinander (mechanische Stabilität, Ebenheit, geringe TAK-Differenzen)

### Elektroden (Anode/Kathode)

- Redoxstabilität
- Hohe Gaspermeabilität (hohe Schichtporosität)
- Geringer elektrischer Widerstand (gute Elektronenleitung)

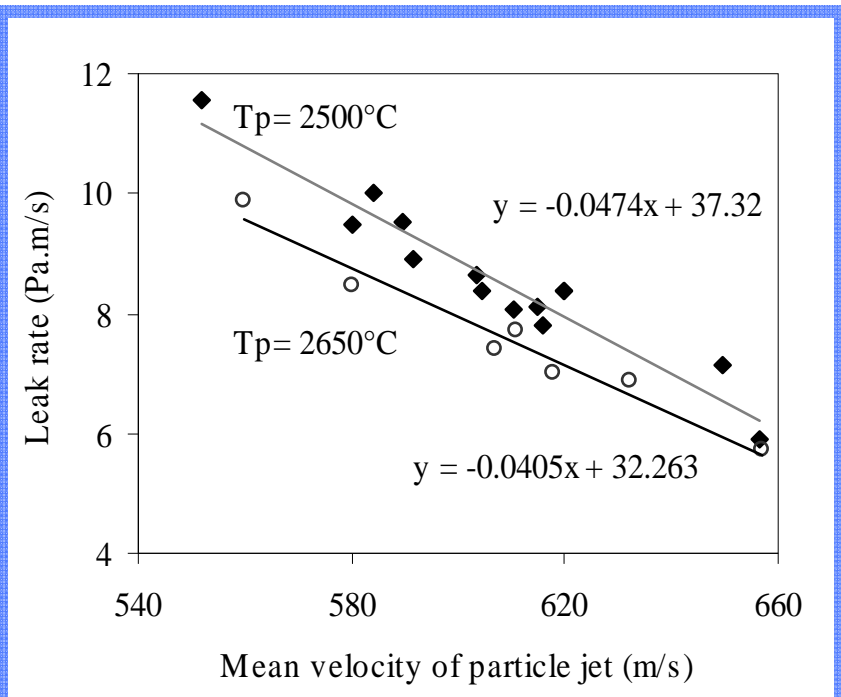
### Elektrolyt

- Geringe/keine Wasserstoffdiffusion (= niederporöse oder dicke Schichten)
- Hohe Ionenleitfähigkeit (= niedrige Schichtdicke)



Plasmagespritzte Schichten für SOFC –

## Warum Vakuum-Plasma-Spritzen (VPS)?



Ergebnis für 8YSZ-Pulver (-25+5  $\mu\text{m}$ ) mit F4-Plasmabrenner (M3 Düse (6 mm), 80 mbar Kesseldruck, verschiedene Plasmagase).

Die Leckrate hängt von der Porosität und der Dicke einer Schicht ab.

Die Geschwindigkeit der Beschichtungspartikel bestimmt wesentlich die Porosität.

Porosität und Partikelgeschwindigkeit sind umgekehrt proportional.

Die Temperatur beeinflusst Ebenheit der Probe, weniger die Leckrate.



Plasmagespritzte Schichten für SOFC –

## Porosität in Abhängigkeit von VPS und APS

8YSZ Partikelgeschwindigkeit und -temperatur

				<b>Tp (° C)</b>	<b>Vp (m/s)</b>
VPS	-25+5 µm	F4	M3	<b>2720</b>	<b>622</b>
APS	-25+5 µm	F4	M3	<b>2780</b>	<b>126</b>
APS	-25+5 µm	Triplex	6mm	<b>2890</b>	<b>348</b>

- Die Partikelgeschwindigkeit beim APS ist niedriger als beim VPS.
- APS mit Dreikathodenbrenner (bspw. Triplex, Sulzer-Metco) erhöht die Geschwindigkeit, erreicht aber nicht die des VPS.
- Damit dichte Schichten zu erzeugen, ist schwierig.

Alternative: Einsatz von Pulvern mit kleinerer Körnung (Nanopulver)

- Suspensions-Plasmaspritzen erforderlich!





Plasmagespritzte Schichten für SOFC –

## Suspensions-Plasmaspritzen (SPS)

### Motivation:

Einsatz von Nanopulvern beim Plasmaspritzen liefert

- dünnere Schichten
- größere Oberflächen
- höhere Ionenleitfähigkeit

→ **Gesteigerte Leistung der Schichten**

### Suspensionsinjektor in Triplex



Plasmagespritzte Schichten für SOFC –

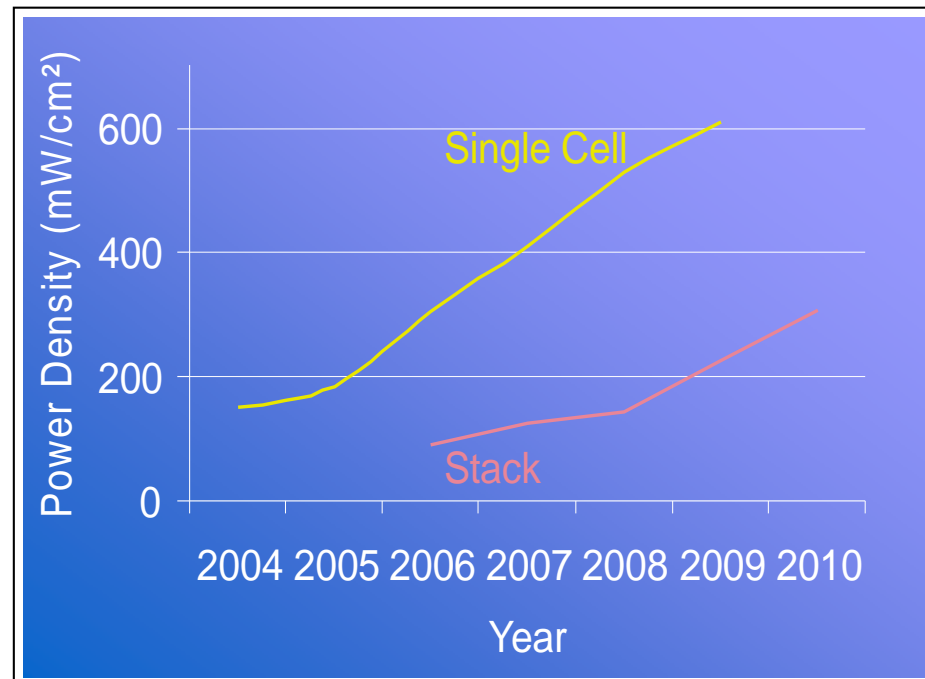
## Entwicklung der max. Leistungsdichte

**Aufbau von zwei MS- SOFC- Stacks mit 10 Ebenen (250 W)  
mit unterschiedlich plasmagespritzten Elektrolytschichten (VPS, LPPS)**

**Einzelne Rundzellen:  
609 mW/cm<sup>2</sup>**

**Stack (mittlerer Wert/Ebene):  
306 mW/cm<sup>2</sup>**

(jeweils bei 800 ° C und 0.7 V  
unter simuliertem Reformatgas)



Plasmagespritzte Schichten für SOFC –

## Entwicklung bezüglich Thermo- & Redoxstabilität

**20 Redoxzyklen mit harter Anodenoxidation**

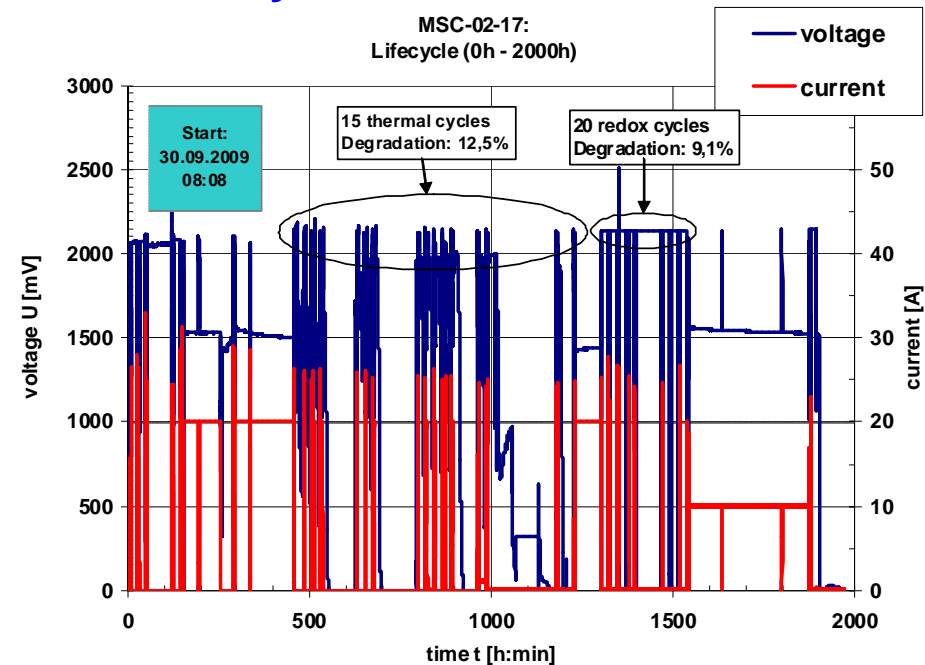
**=> Hohe Redoxstabilität des Systems**

**Thermozyklisierung mit 11 Warm- & 4 Kaltzyklen\***

**=> Warmzyklen:  
Einfluss gering**

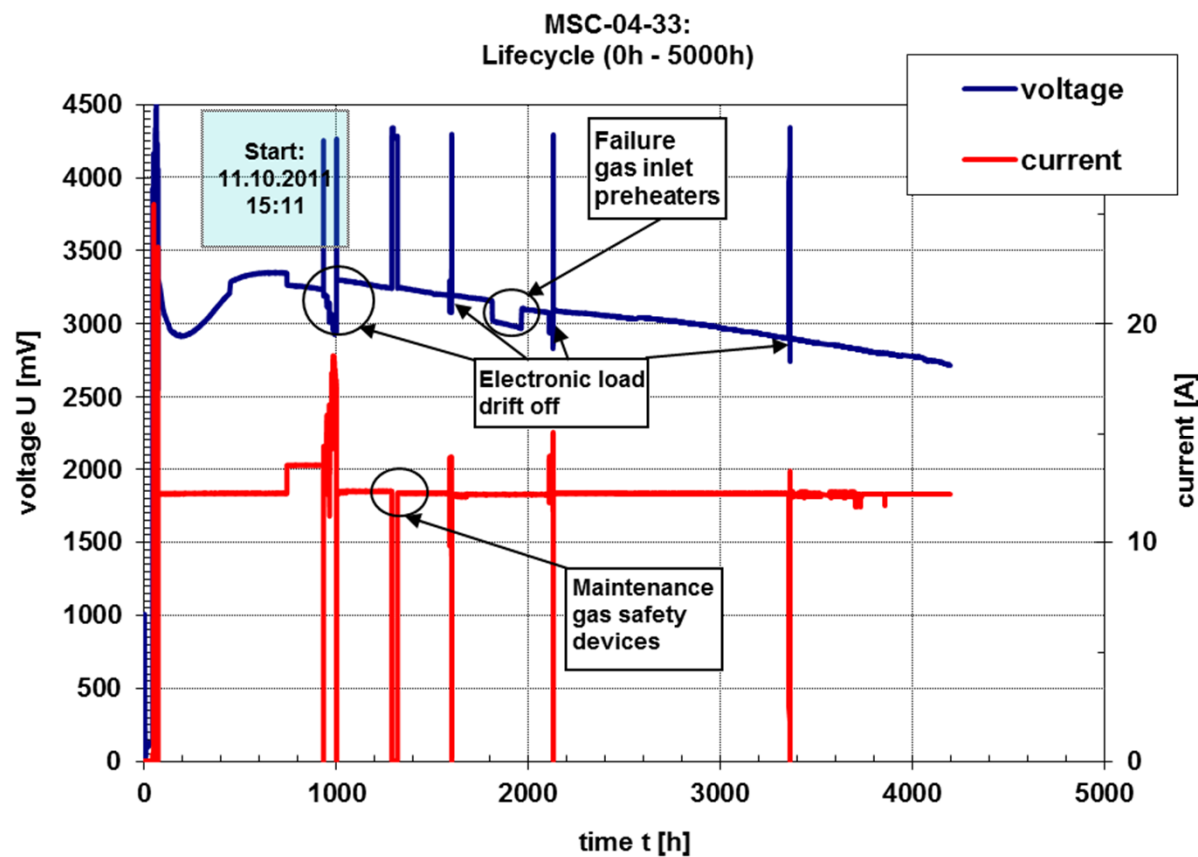
**Kaltzyklen:  
Leistungsverlust  
ca. 1-2% pro Zyklus**

\* = Warmzyklus: Betriebstemp. <-> 350 ° C,  
Kaltzyklus: Betriebstemp. <-> Raumtemp.

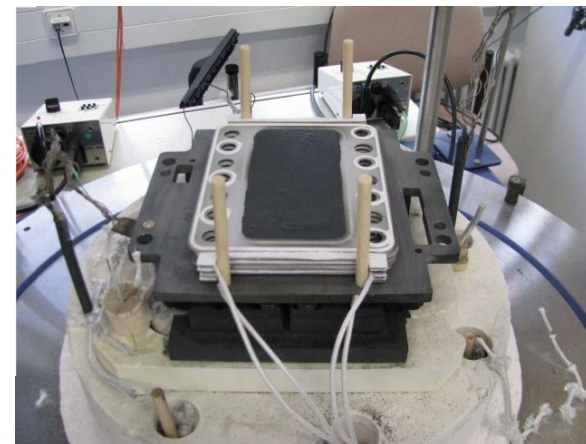


Plasmagespritzte Schichten für SOFC –

## Dauerversuch an metallgestützten SOFC



- Stackebenen: 4
- Betriebstemperatur: 800° C
- Degradationsrate bis 2500 h: ~4%/1000h
- Laufzeit: bislang 4500 h
- Ziel: 5000 h



Plasmagespritzte Schichten für SOFC –

# Elektr. Isolationsschichten





Plasmagespritzte Schichten für SOFC –

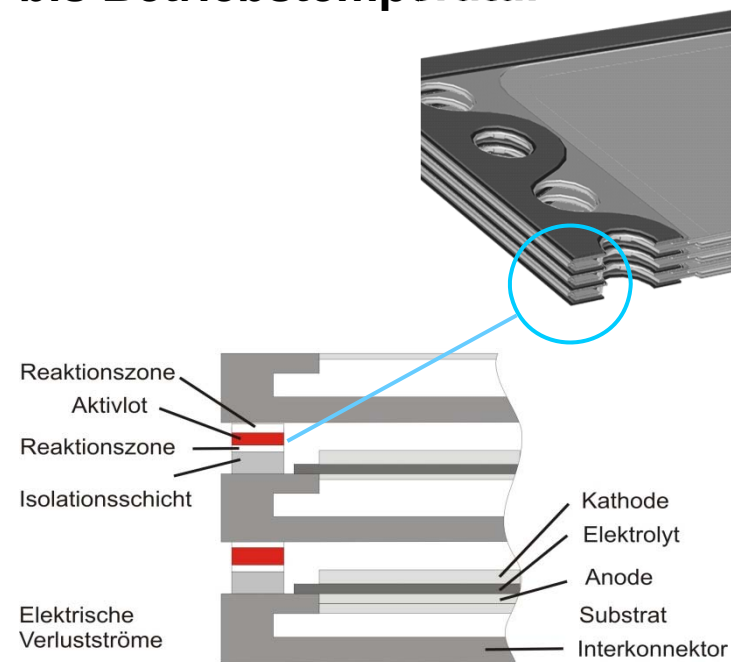
## Elektr. isolierte Metalllotverbindung in SOFC

### Anforderungen

Metalllot-Keramik-Verbundsystem, welches für SOFC-Stapel

- **spannungsarm von Raum- bis Betriebstemperatur**
- **elektrisch isolierend**
- **gasdicht & haftfest**
- **langzeitstabil**
- **reproduzierbar zu fertigen**
- **kostengünstig herstellbar**

ist.



Plasmagespritzte Schichten für SOFC –

## Verschiedene Dichtungskonzepte für SOFC

### Flexibles Fügen mit Druck

- Dichten mit Mica-Klebebändern
- Fügen mit verformbarer Dichtungsmembran aus Hochtemperaturlegierung

### Starres Fügen

- Lötten mit Glaskeramik (meist verbreitet)
- Dichten mit Metalldraht (erhitzter Metalldraht zwischen Isolationsschichten)
- **Reaktivlötten an Luft (RAB, Metalllot auf keramischer Isolationsschicht)**



Plasmagespritzte Schichten für SOFC –

## Reaktivlöten

### Kommerzielles Reaktivlöten

- Oxidkeramik wird durch Sauerstoffreduktion von einem speziell legierten Metalllot benetzt.
- Reaktives Element (Ti, Hf, Zr, V oder Nb) ist Teil des Metalllots.

### Reaktivlöten in SOFC

- Reaktives Element (Ti) ist Teil des Schichtsystems (wg. Spurtreue).
- Isolationsschicht besteht aus einer Cermet- und einer Keramikschicht.
- Beide Schichten werden mit Vakuum-Plasmaspritzen erzeugt.
- Spritzausgangsmaterial: Titanhydrid!



Plasmagespritzte Schichten für SOFC –

## Warum VPS und Titanhydrid?

Ti als Spritzpulver

- ist sehr teuer
- reagiert in Luft sehr intensiv (Gefahr der Entzündung)

TiH<sub>x</sub> als Spritzpulver

- ist kostengünstiger
- kann gefahrlos verspritzt werden
- ist bei Raumtemperatur stabil, kann aber im Vakuum endotherm in zwei Schritten in Titan umgewandelt werden:

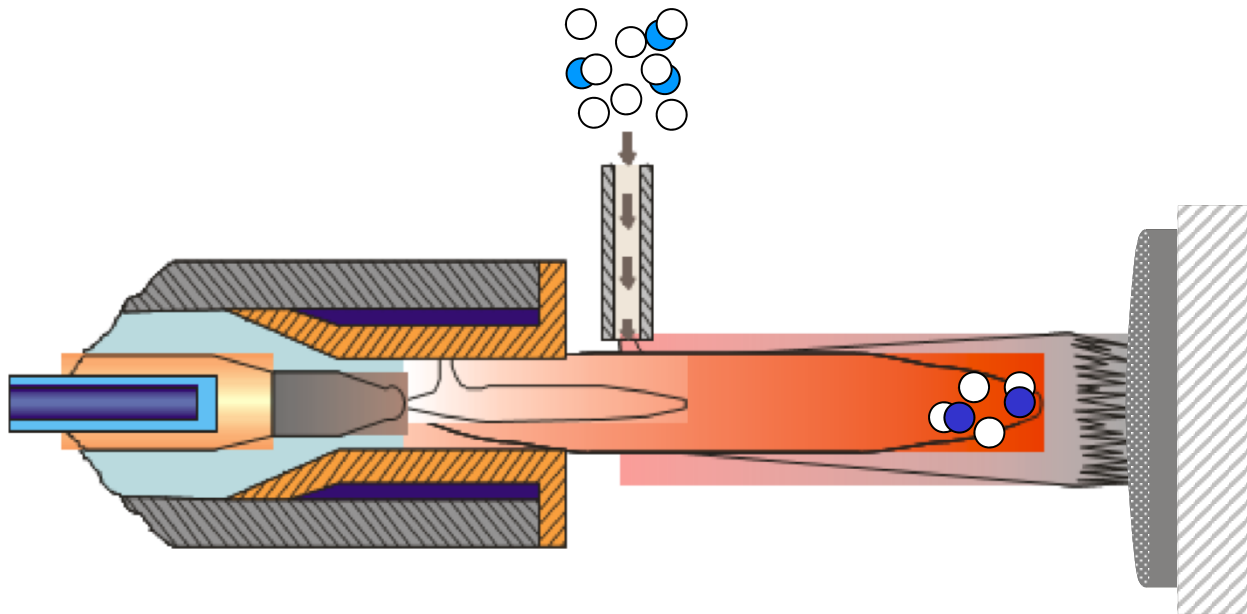


⇒ **Kostengünstige und einfache Methode zur Herstellung einer Cermetschicht mit feinmetallischer Ti-Verteilung**



Plasmagespritzte Schichten für SOFC –

## Schematische Darstellung: RAB für SOFC-Stacks



- 1. Keramiksicht durch Injektion von Mg-Spinellpulver
- 2. Injektion von Cermet-Pulver (Spinell und Titanhydrid)
- 3. Umwandlung von Titanhydrid in Titan im Plasmajet
- 4. Entstehen einer Titan dotierten Cermetschicht

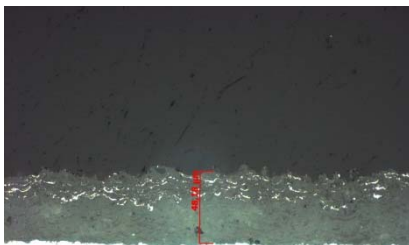




Plasmagespritzte Schichten für SOFC –

## Vergleich VPS-Doppelschicht

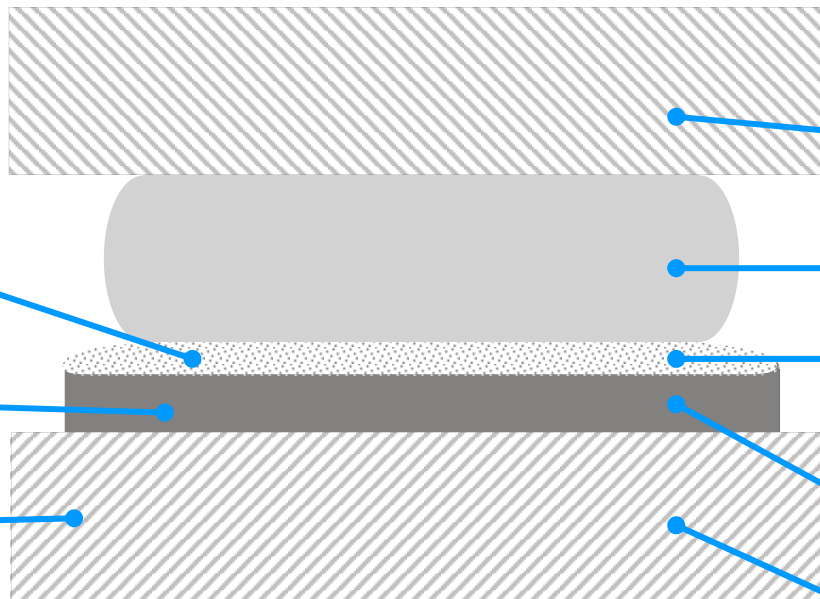
### Spritzzustand



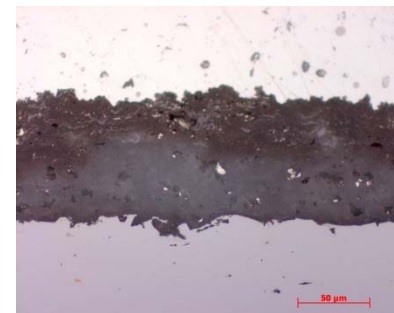
**Ti-dotierter Spinell  
(leitend)**

**Spinell  
(nichtleitend)**

**CroFer  
(leitend)**



### nach Löten



**CroFer (leitend)**

**Lot (leitend)**

**TiO<sub>2</sub> verstärkter  
Spinell (nichtleitend)**

**Spinell (nichtleitend)**

**CroFer (leitend)**



## Plasmagespritzte Schichten für SOFC –

# Zusammenfassung und Ausblick

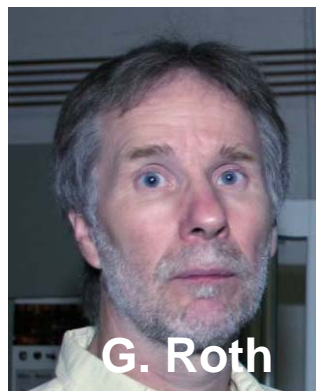
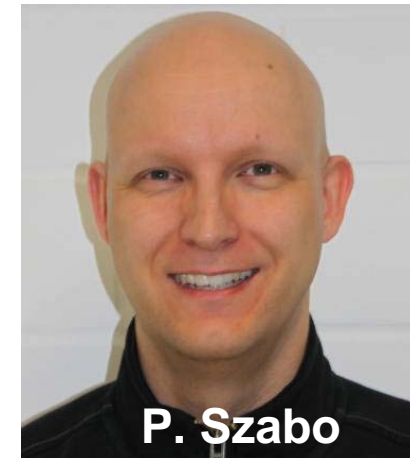
- Plasmaspritzen (VPS/APS/SPS) kann ein nützliches Verfahren zur kommerziellen Herstellung von SOFC sein.
- Mögliche Anwendungen:
  - Löten, Dichten und Isolieren von BZ-Stacks mittels Spinell-Titan-Schichten
  - Fertigung von Elektroden- und Elektrolytschichten der SOFC.
- Erste Schritte zur industriellen Fertigung von SOFC wurden erfolgreich umgesetzt (bspw. Fortschritte bzgl. Leistungsdichte und Langzeitstabilität).

- - - - -

- Volle Kommerzialisierung des Plasmaspritzens von SOFC steht noch aus.  
Gründe:
  - Fehlende Automatisierung/kontrollierte Serienfertigung
  - Prozesskosten zu hoch, da teilweise teure Spritzpulver und fehlendes Recycling
  - Verwendbarkeit „innovativer“ Materialien zur Effizienzsteigerung noch unklar.
- Feldtests durch Hersteller und Endanwender sind dringend notwendig.



Alle Kollegen der DLR-SOFC-Gruppe bedanken  
sich recht herzlich für Ihr Interesse!



Die Ergebnisse entstanden im Rahmen einer  
Projektförderung durch das  
Bundesministerium für Wirtschaft und Technologie  
aufgrund eines Beschlusses des Deutschen  
Bundestages

-  
Die Verantwortung für den Inhalt der  
Veröffentlichung liegt beim Autor

