

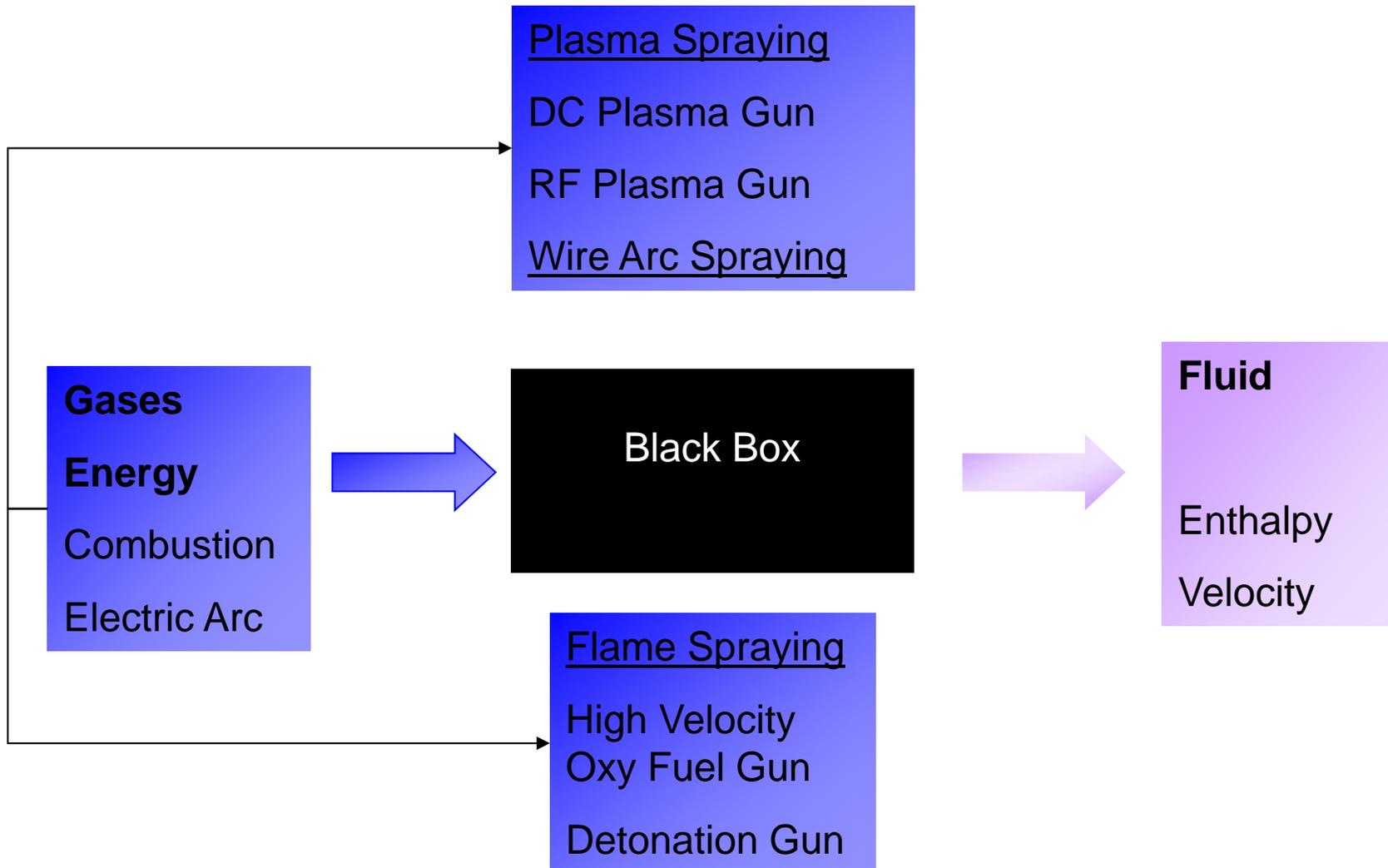
Anwendung des Plasmaspritzverfahrens für Beschichtungen im Bereich der Energietechnik

Günter Schiller, Asif Ansar, Johannes Arnold

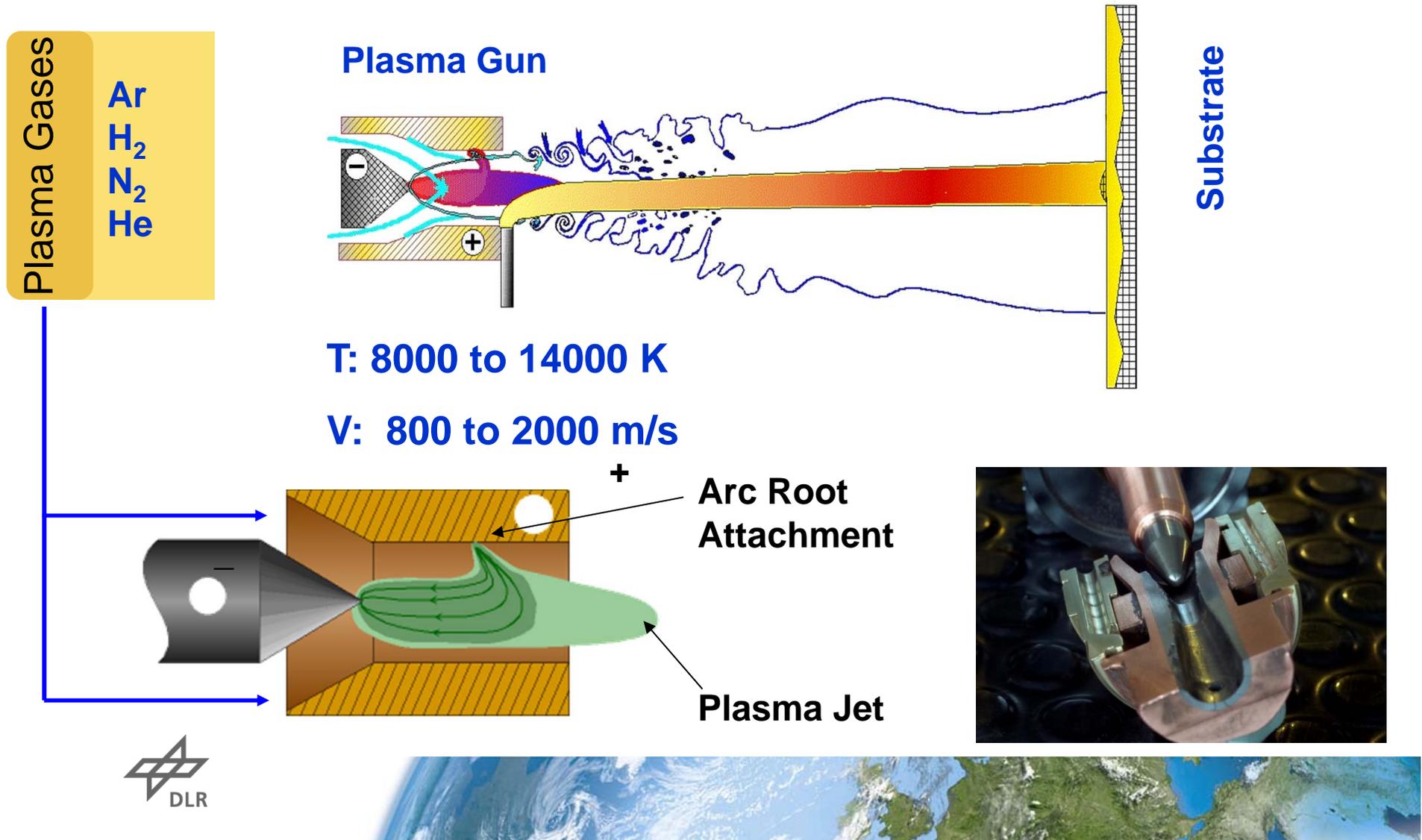
**Institut für Technische Thermodynamik
Abteilung Elektrochemische Energietechnik**



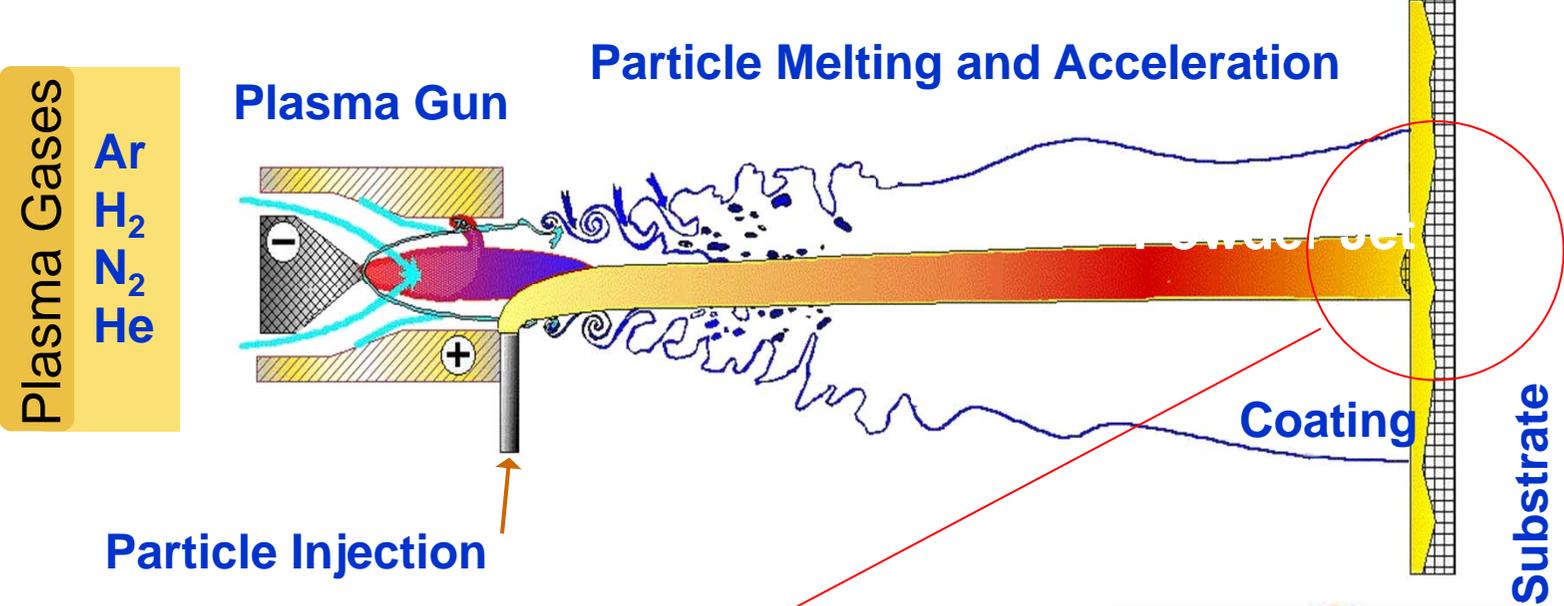
Klassifizierung des Thermischen Spritzens



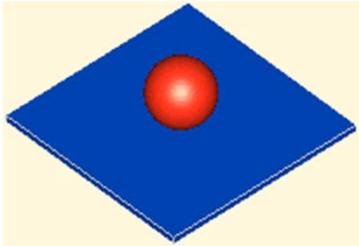
Funktionsprinzip des Plasmaspritzens



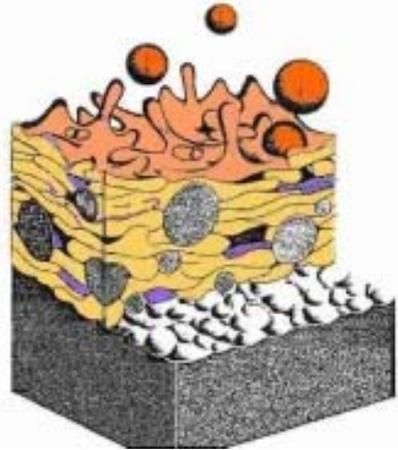
Funktionsprinzip des Plasmaspritzens



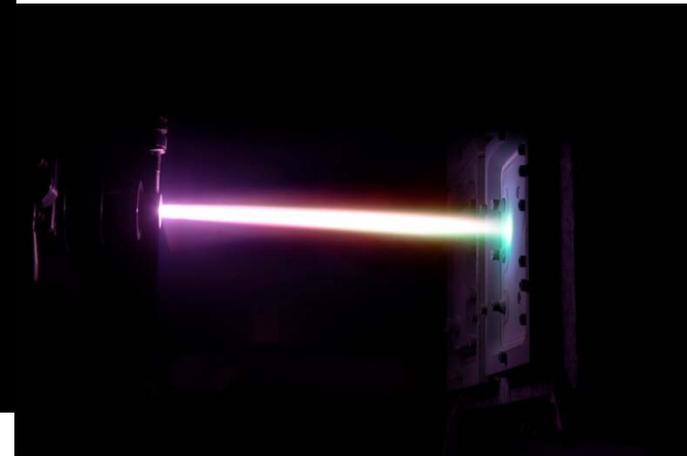
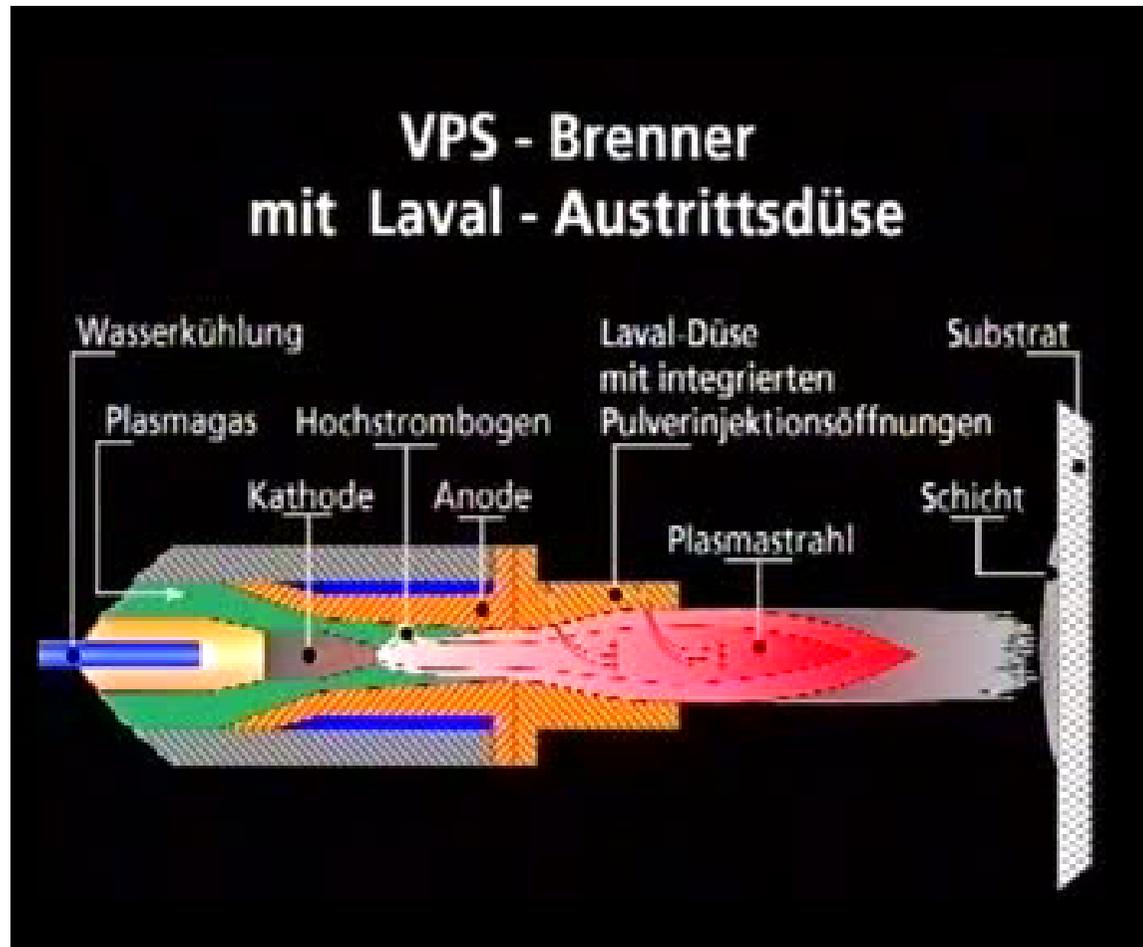
Particle Impingement



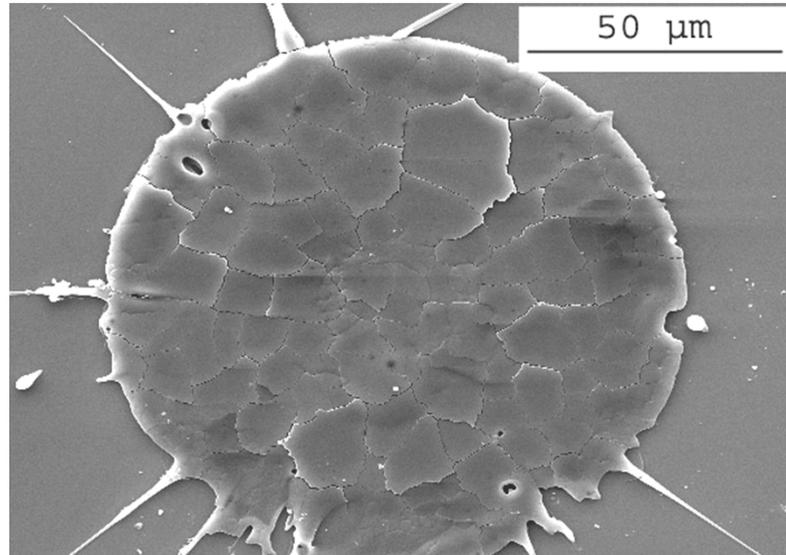
Splat Layering



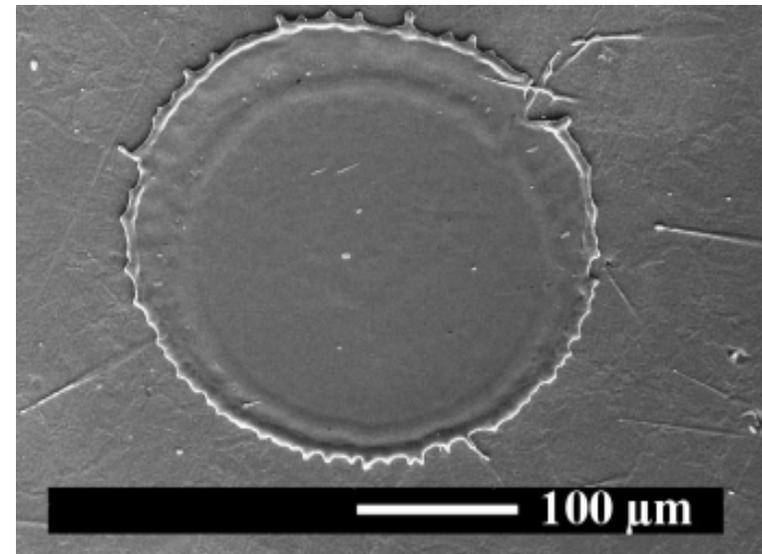
Funktionsprinzip des Plasmaspritzens



Splatbildung und Schichtaufbau



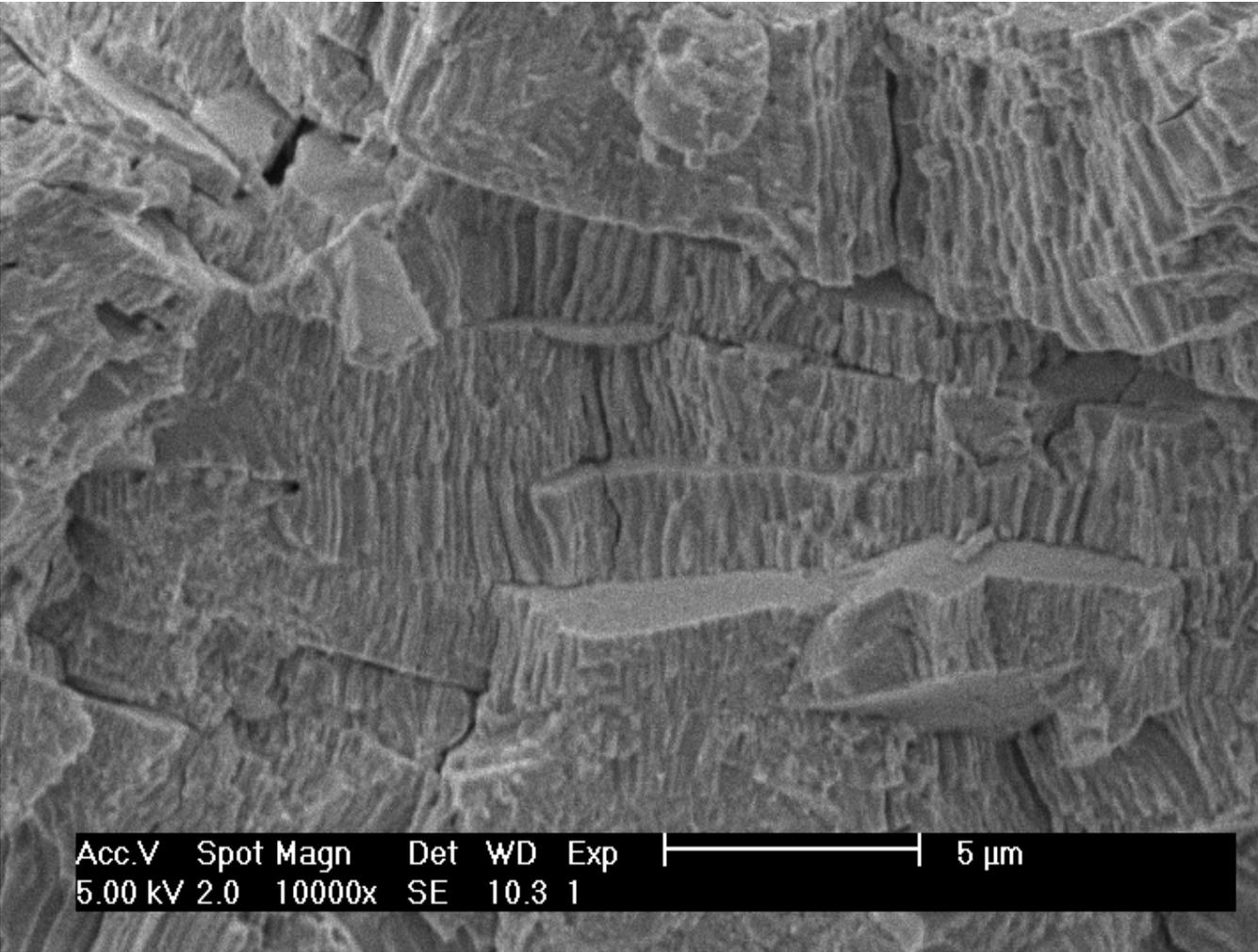
YSZ-Splat auf 316 Stahlsubstrat,
vorgeheizt bei 300°C



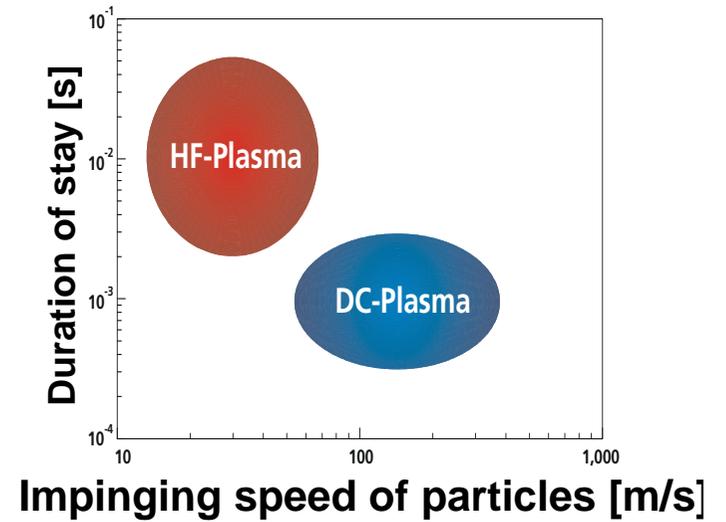
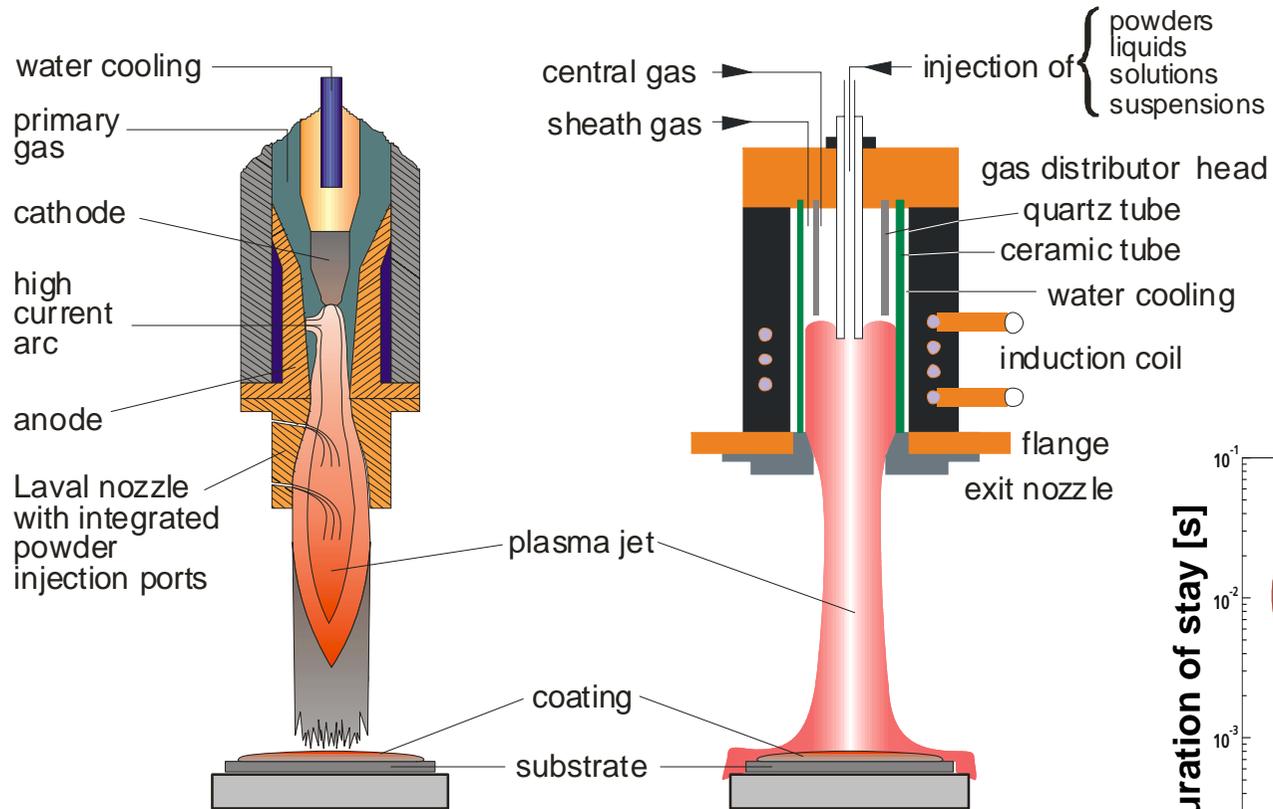
316 Stahl-Splat auf 316 Stahl-Substrat,
vorgeheizt auf 300°C



Schichtaufbau mit Struktur einer YSZ-Schicht



DC- und HF-Plasmabrenner



Plasmabeschichtungsanlagen beim DLR

- 4 Vakuumkessel
- Kesselvolumen von 0,3 -10 m³
- DC- oder HF-Plasmastrahl
- Substratgröße bis 2,0 m²
- Verarbeitung von Keramik, Metallen und Kompositen
- Heizen und Kühlen der Substrate



Große DC-VPS-Anlage (~11 m³)



Plasmabeschichtungen für Energieanwendungen

Brennstoffzellen und Elektrolyse

- SOFC / SOEC (700-1000°C)
 - Aktive Funktionsschichten
 - Schutz- und Isolierschichten
- Protonenleitende HT- SOFC (500-600°C)
 - Bariumcerat (BYC) als Elektrolyt
- Alkalische Elektrolyse
 - Hocheffiziente Elektroden
- PEM-Elektrolyse
 - Korrosionsschutzschichten für Bipolarplatten

Andere Anwendungen

- Thermoelektrischer Generator
- Batterien
- Wärmedämmschichten für Brennkammern in Raketentriebwerken
- Oxidationsschutzschichten



Hochtemperatur-Brennstoffzelle (SOFC)

SOFC-Zelle

Ni+YSZ: Poröse Anode (Brennstoffseite)

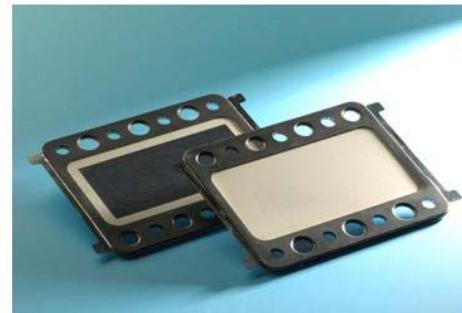
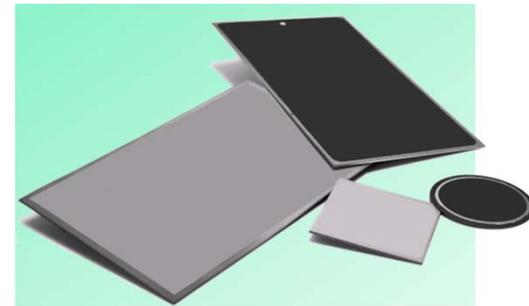
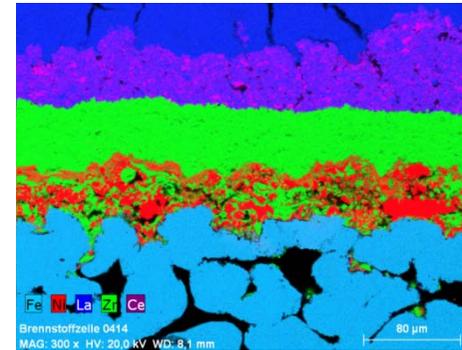
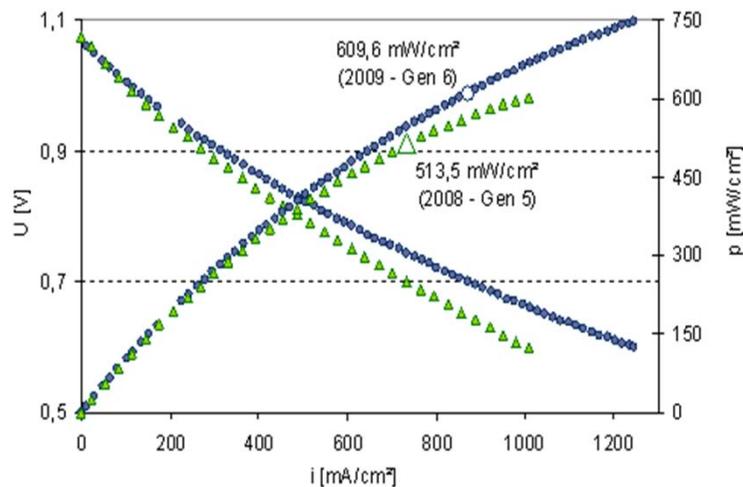
YSZ: Dichte Elektrolytschicht

LSCF+GDC: Poröse Kathode (Luftseite)

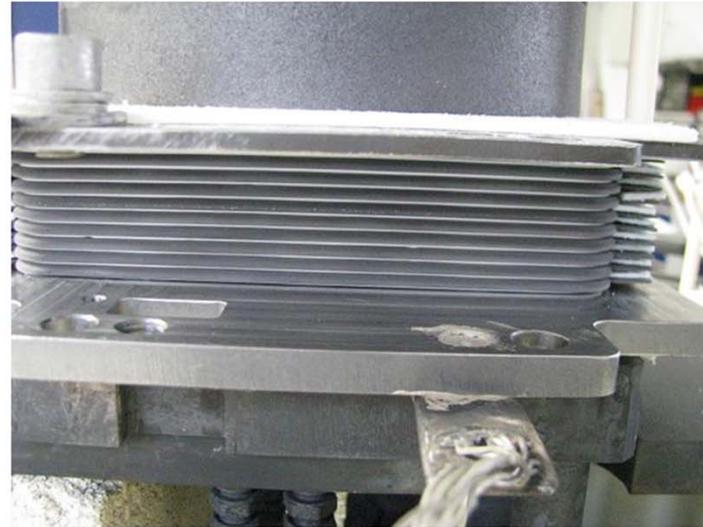
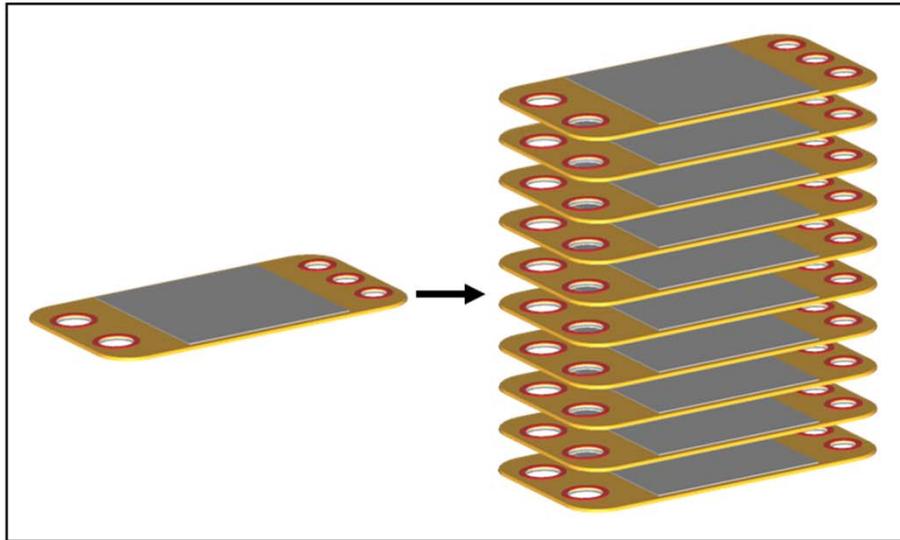
Zielsetzung: Hohe Leistungsdichte und langzeitstabile metallgetragene Zelle (MSC)

Ergebnis:

12,5 cm² Zelle bei 800°C; H₂/N₂ und Luft



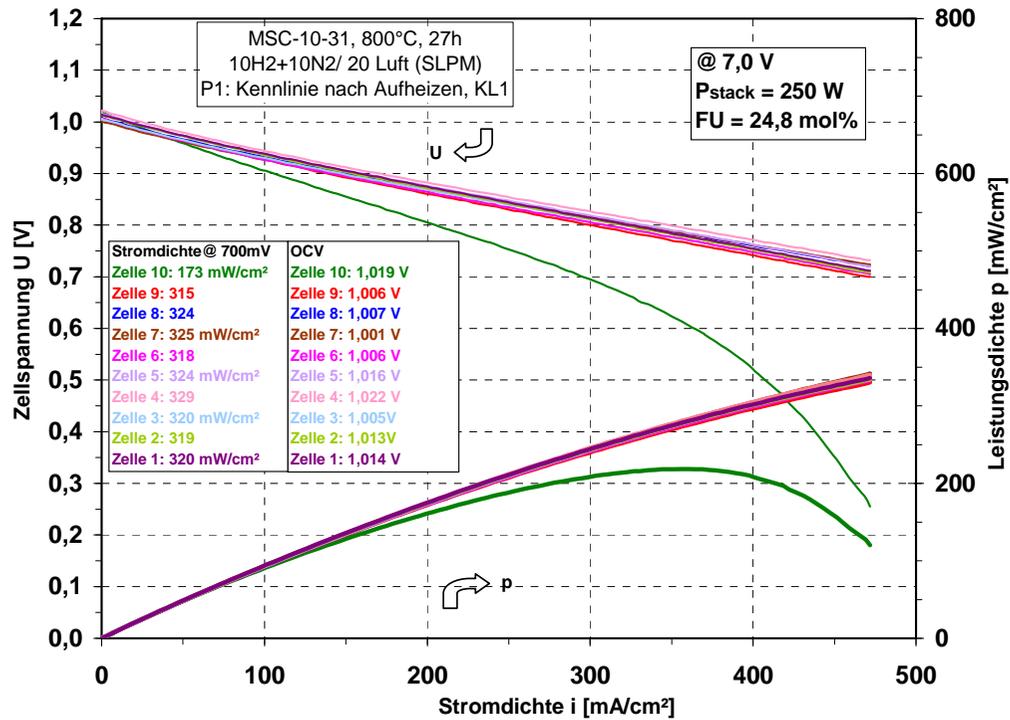
Aufbau eines SOFC-Stacks



Hochtemperatur-Brennstoffzelle (SOFC)

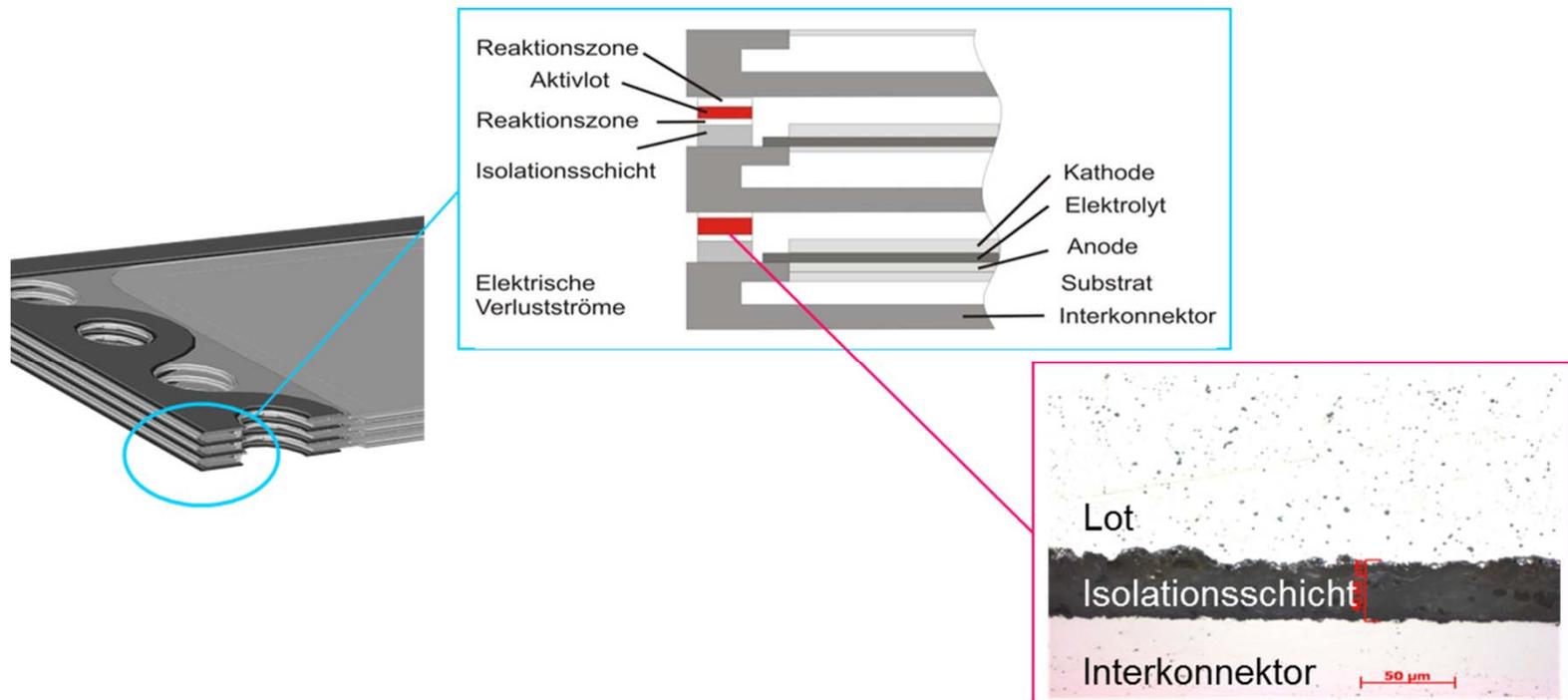
SOFC

10-Zellenstack mit 250 W mit plasmagespritzten Zellen wurde demonstriert

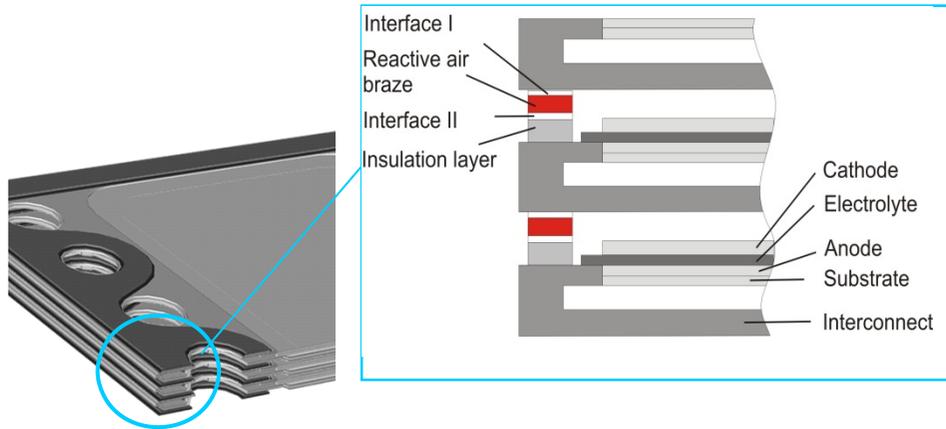


Thermisches Spritzen elektrischer Isolationsschichten

Metall-keramisches Abdichtsystem für Leichtbau-SOFC-Stack



Elektrische Isolationsschicht für Stackabdichtung



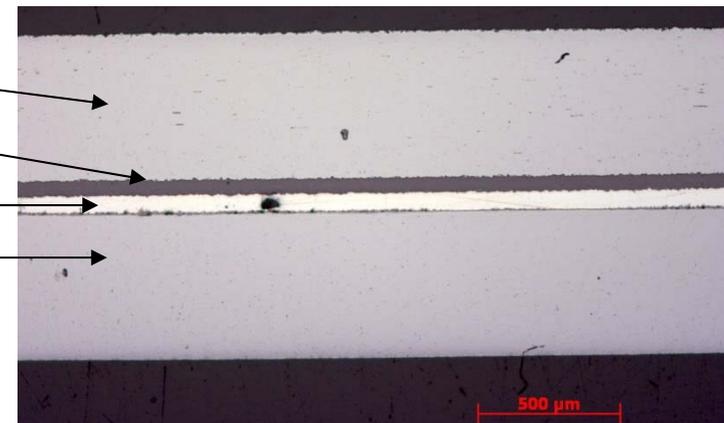
Glaslotdichtung versagt bei thermischer Zyklie-
rung, Metalllotdichtung dichtet zuverlässig.

Jedoch ist eine zusätzliche Isolationsschicht
notwendig:

12 Schichtsysteme und 15 Lotmaterialien
wurden entwickelt

Optimale Kombination wies erfolgreichen Betrieb
bei 200 Kaltzyklen ohne Degradation nach

Bipolarplatte der oberen Zelle
Plasmagespritzte Isolationsschicht
Metalllotschicht
Bipolarplatte der unteren Zelle

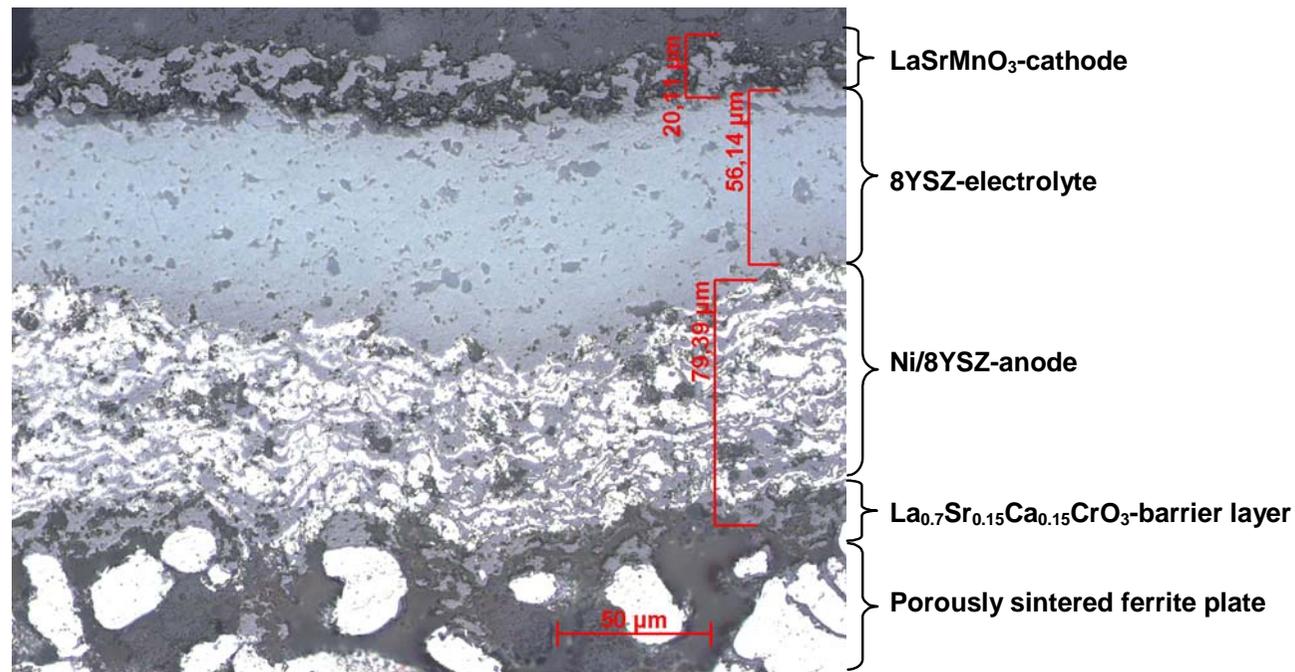


Hochtemperatur-Elektrolyse (SOEC)

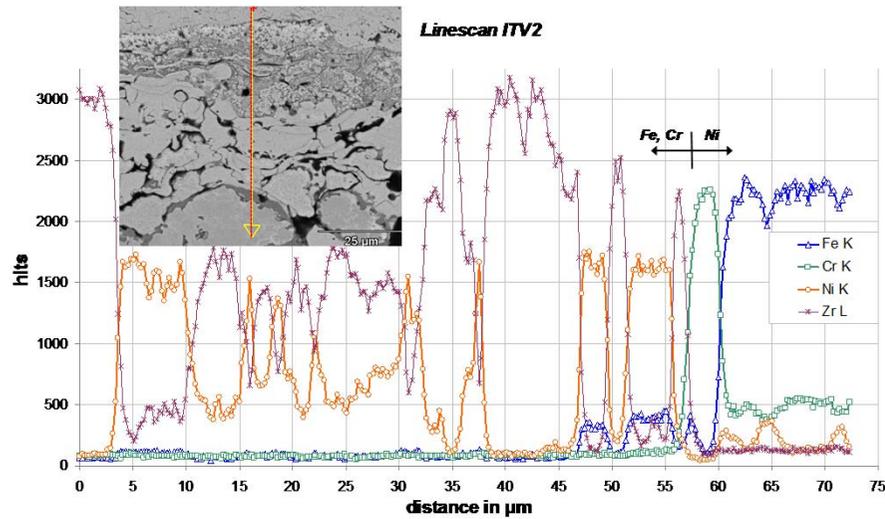
Ni+YSZ: Poröse H₂-Elektrode

YSZ: Dichte Elektrolytschicht

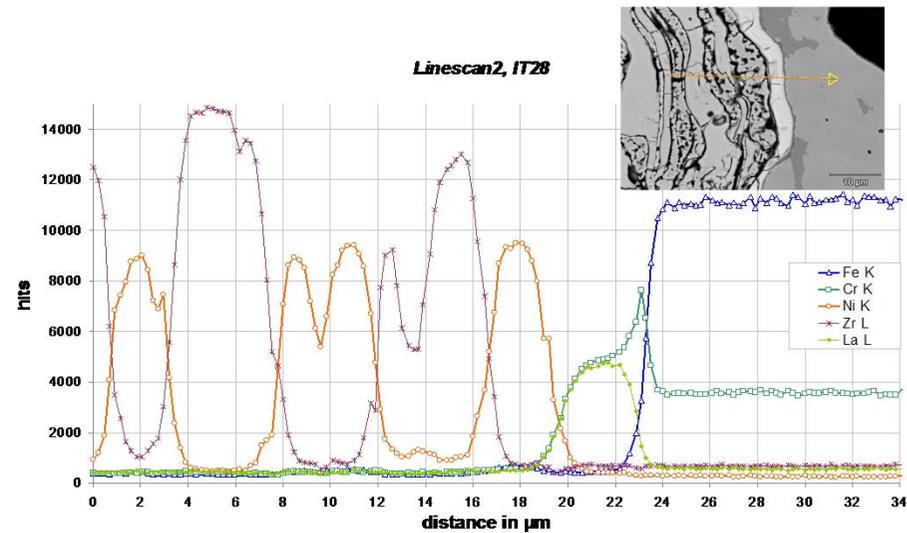
LSCF: Poröse O₂-Elektrode



Interdiffusion metallischer Spezies (Ni in Substrat, Fe in Kathode)



Ohne Diffusionssperrschicht

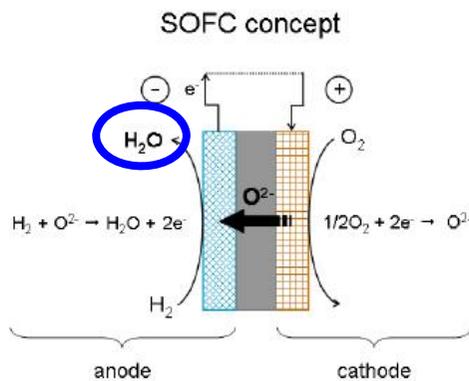


Mit Diffusionssperrschicht



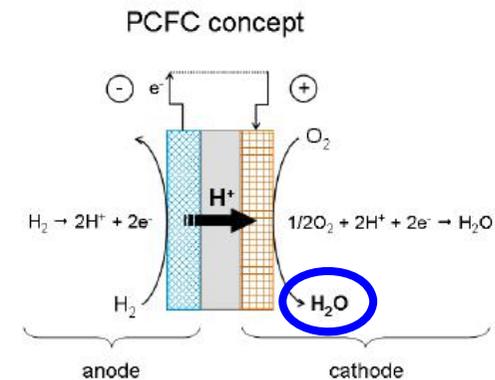
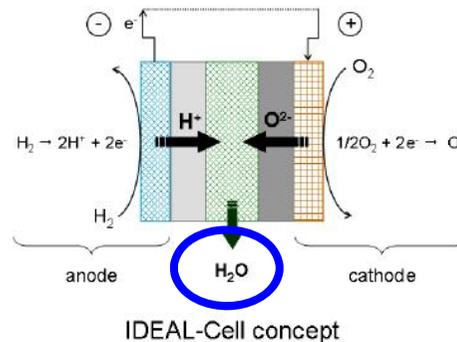
Neues, innovatives SOFC-Konzept: IDEAL Cell

Funktionsprinzip: Protonenleitende (Kathode) und Sauerstoffionen-leitende (Anode) SOFC
 Komponenten: NiO/BCY-Anode
 BCY und YDC-Elektrolyt; zentrale Membran: BCY+YDC
 LSCF-Kathode
 Motivation: Entwicklung eines Proof-of-concept



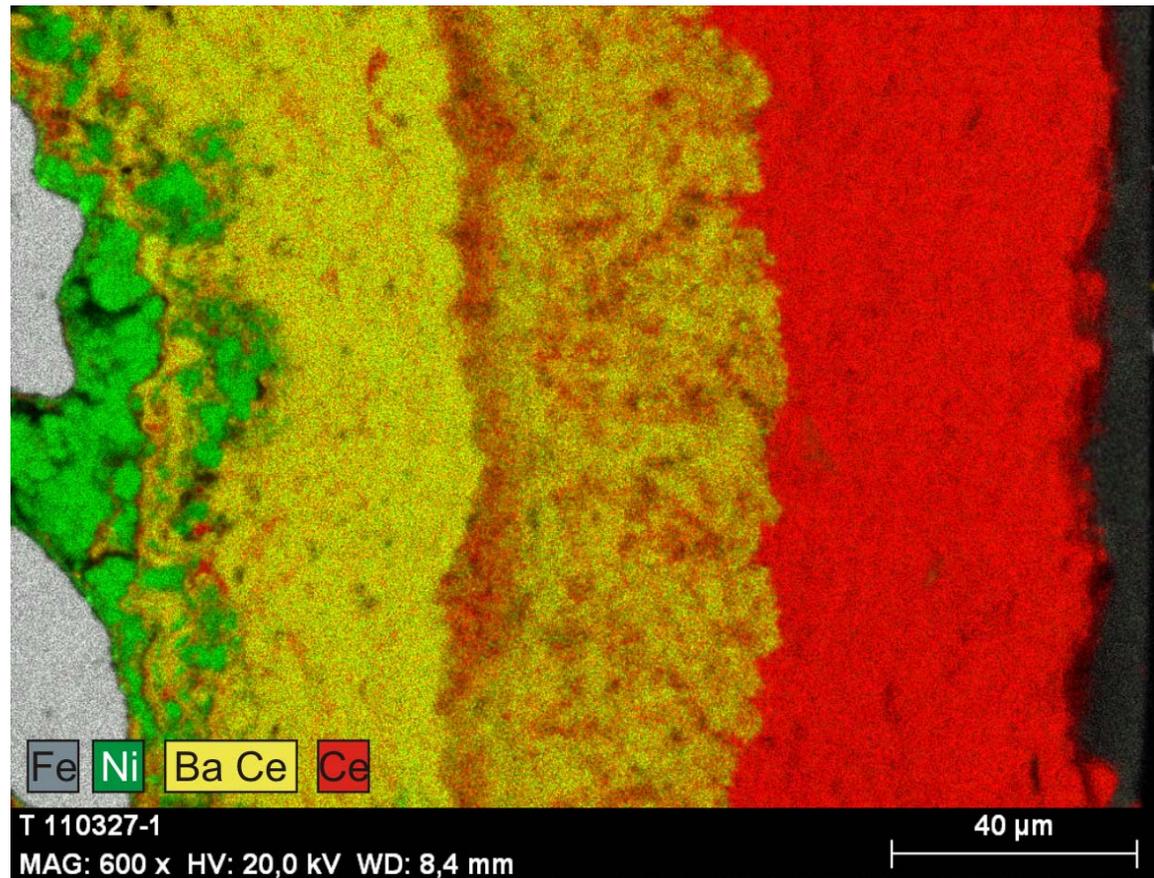
Vorteile:

- Niedrige Betriebstemperatur (600-700 °C)
- Kein Wasser an den Elektroden
- Separation von Reaktanden und Produkten ($\text{H}_2 / \text{O}_2 / \text{H}_2\text{O}$)

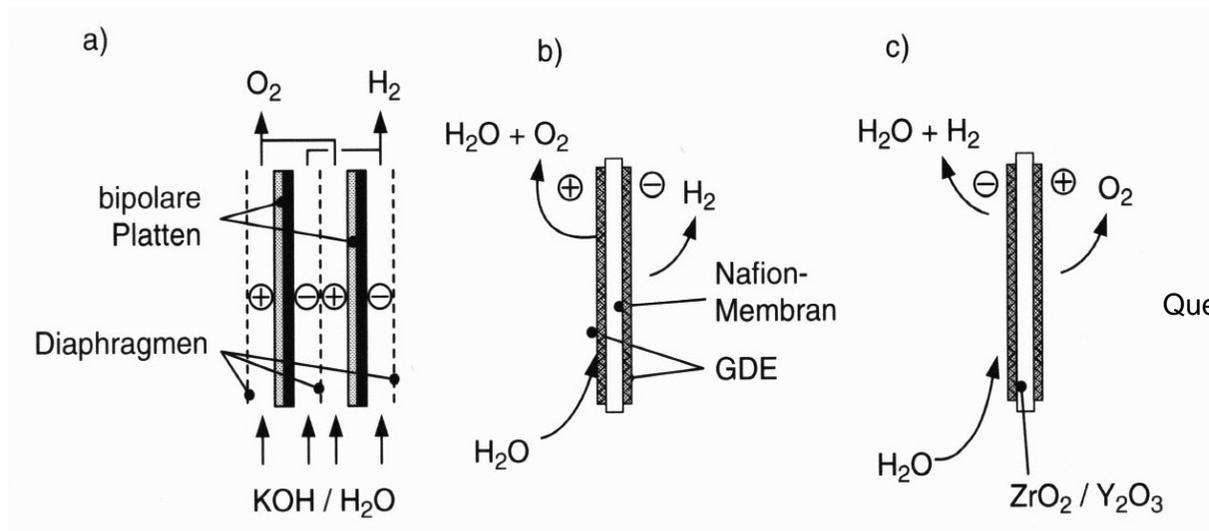


Plasmagespritzte Zelle für das IDEAL Cell-Konzept

Substrate	Anode	Protonic Electrolyte	Central Membrane	Anionic Electrolyte	LSCF cathode
		BCY 15	BCY 15 + YDC 15	YDC 15	



Verschiedene Verfahren zur Wasserelektrolyse



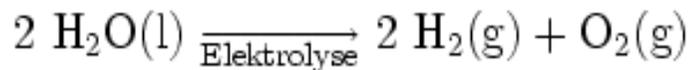
Quelle: V.M. Schmidt, Elektrochemische Verfahrenstechnik

Leitungsmechanismen:

Alkalische Elektrolyse OH⁻-ionenleitender flüssiger Elektrolyt
typisch 80 °C

Membranelektrolyse H⁺-ionenleitende Membran
bei 100°C (Nafion beständig bis ca. 120°C)

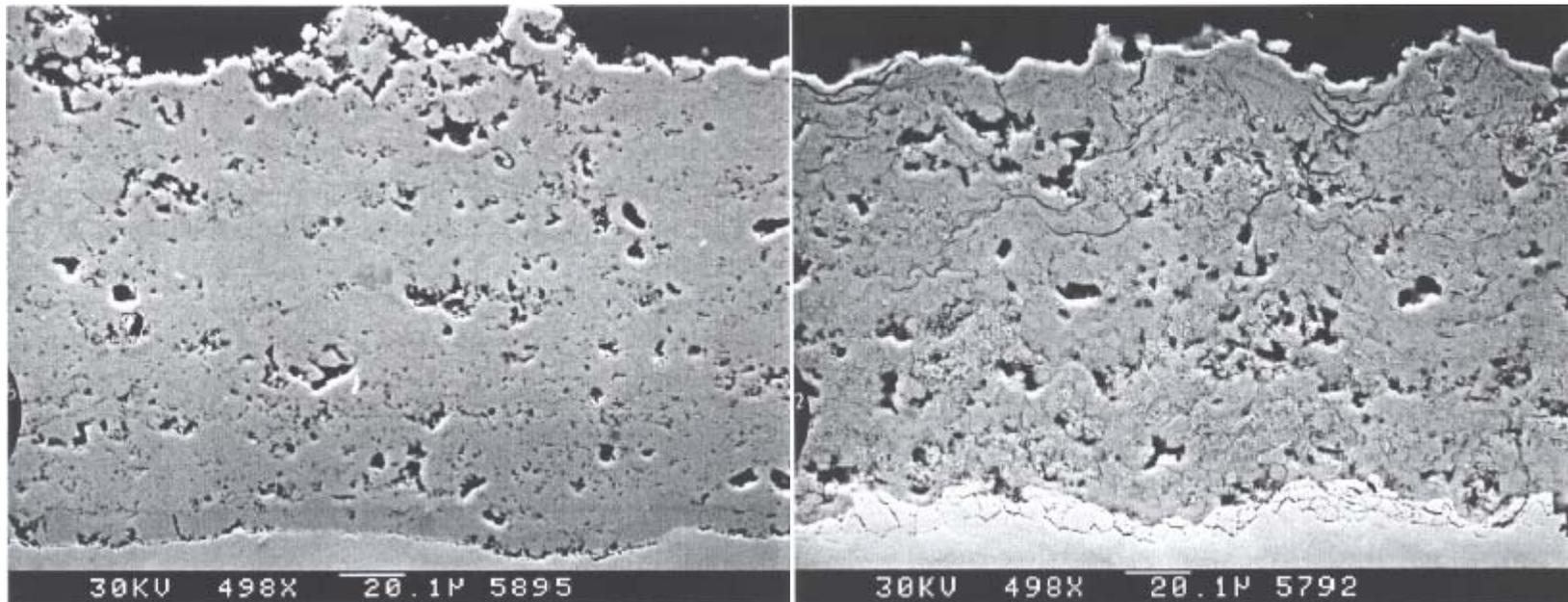
HT-Dampfelektrolyse O²⁻-leitender Festelektrolyt
800 – 900 °C



Alkalische Wasserelektrolyse

Elektrodenentwicklung für Kathode

NiAlMo-Legierung als Elektrokatalysator für H₂-Entwicklung



REM-Aufnahmen eines metallographischen Querschliffs einer VPS-Raney Nickel-Kathode vor (links) und nach dem Aktivierungsschritt (rechts)

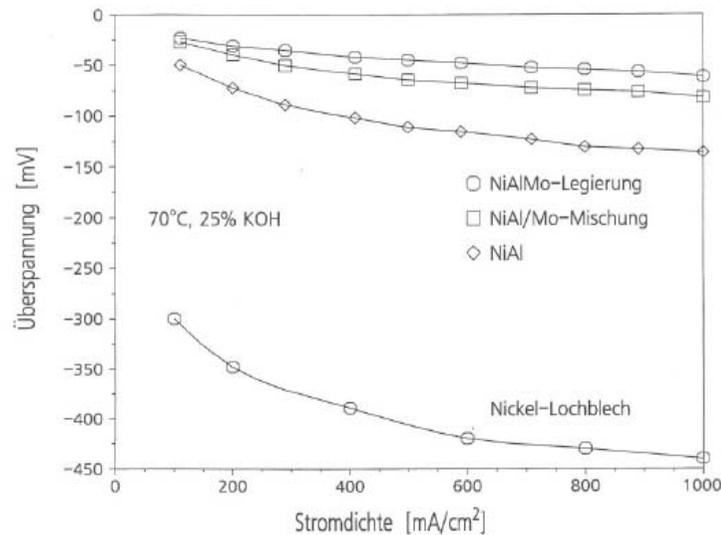


Alkalische Wasserelektrolyse

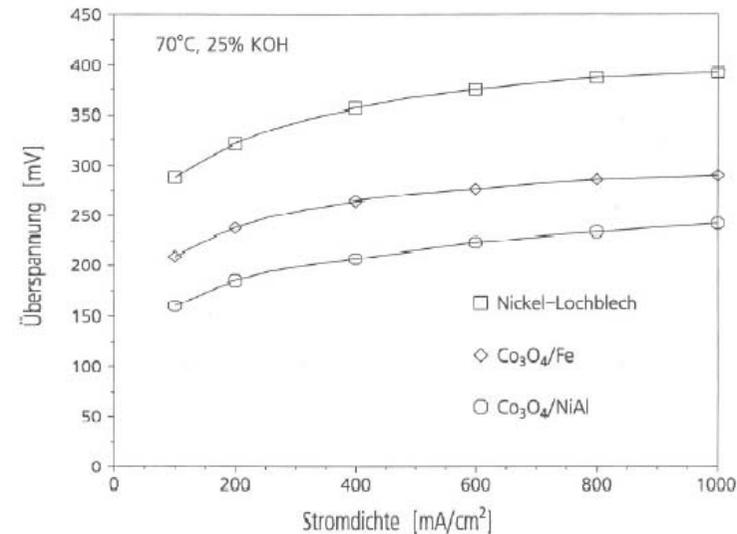
Verminderung der Verluste durch Aktivierung der Elektroden

IR-freie Stromdichte/Überspannung-Kennlinien verschiedener VPS-Raney-Nickel-Matrixverbünde im Vergleich zu einer unbeschichteten Ni-Elektrode

Kathode



Anode



PEM-Elektrolyse für Wasserstoffherstellung

Coatings for PEM fuel cells:

Standard approach:  $\updownarrow 1 \mu\text{m}$

Coating 1

Coating 2

Corrosion resistant and conductive coating on stainless steel



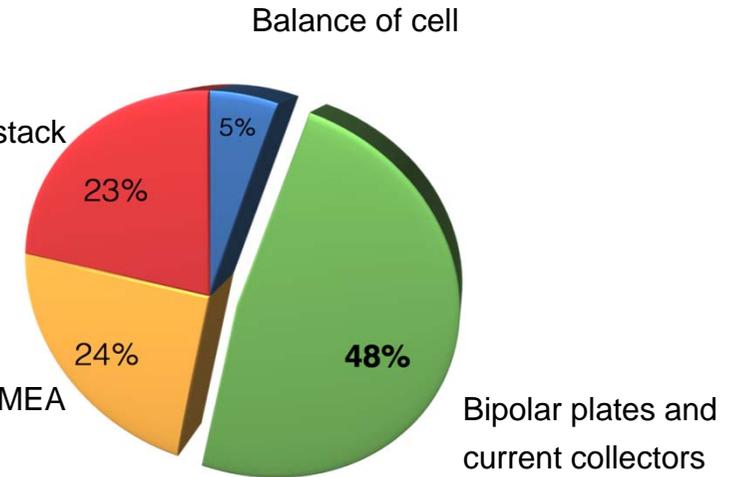
Coatings for PEM electrolyzers:

Our approach:  $\updownarrow < 50 \mu\text{m}$

Coating 1: Titanium coating by thermal spraying

Coating 2: Surface modification of Titanium

Catalyst coated membrane (CCM or MEA)



Cost reduction

- PEM electrolyzers: current Ti bipolar plates have to be coated to reduce the passivation.

Dramatic cost reduction for **large area** bipolar plates → **Megawatt scale**



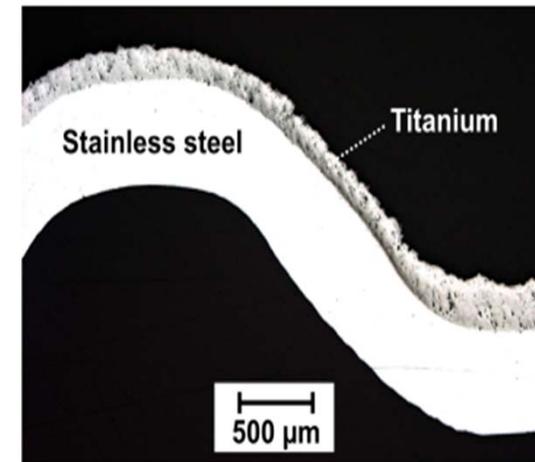
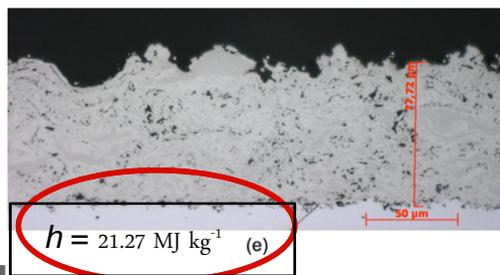
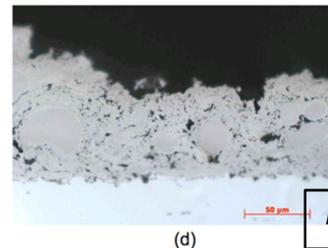
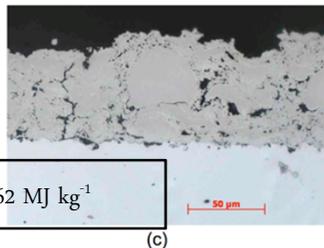
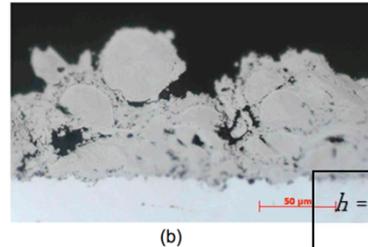
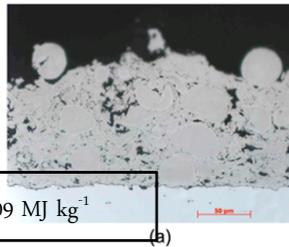
Elektrolyse für Wasserstoffherstellung

Anwendung: **PEM - Elektrolyse**

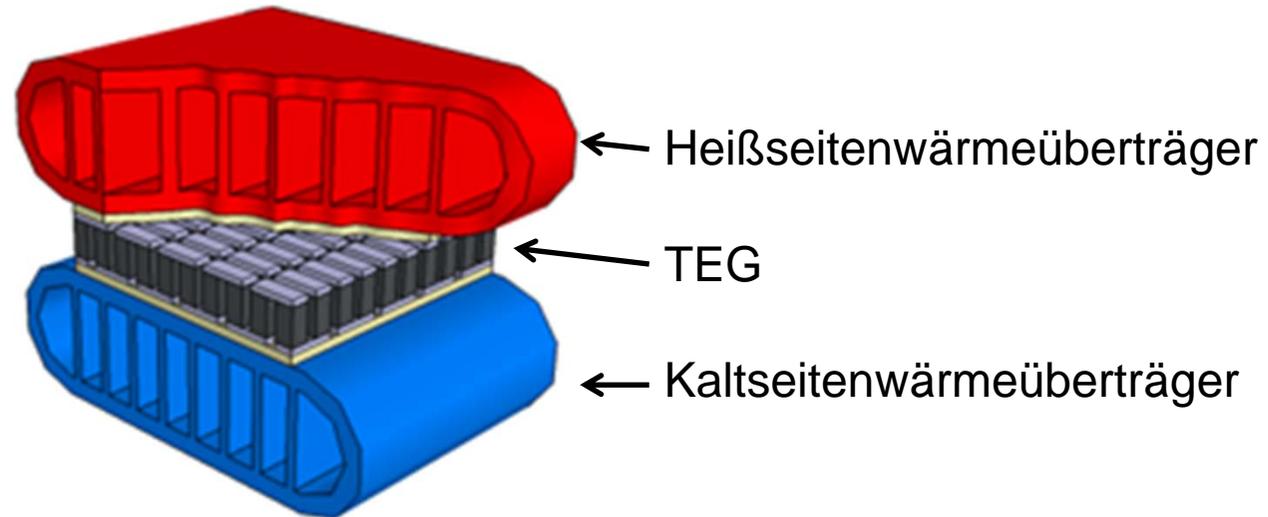
Komponente: Bipolarplatte

Motivation: Erhöhung der Langlebigkeit und Kostenreduktion

Entwicklung einer plasmagespritzten Ti-Schicht, um Bipolarplatten aus Edelstahl gegen Korrosion zu schützen



Thermoelektrischer Generator



Motivation:

Erzeugung von Gleichstrom aus dem Abgas von Fahrzeugen

Darstellung eines stoffschlüssigen TEG mit erhöhtem Wirkungsgrad durch verbesserten Wärmeübergang durch plasmagespritzte Schichten

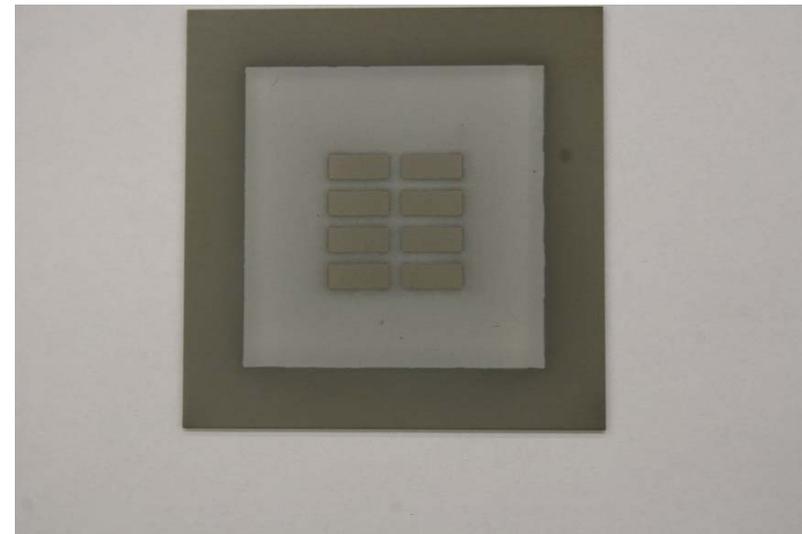
Möglichkeiten für plasmagespritzte Schichten im TEG:

- Isolierschichten für stoffschlüssigen TEG
- Elektrische Brücken zwischen den thermoelektrischen Schenkeln
- Metallisierungsschichten



Isolierschichten und Brücken

- Die Isolierschicht aus MgAl-Spinell direkt auf den Wärmeüberträger appliziert
- Die elektrischen Brücken für die Schenkelpaare können ebenfalls dann direkt auf die Isolierschicht gespritzt werden.

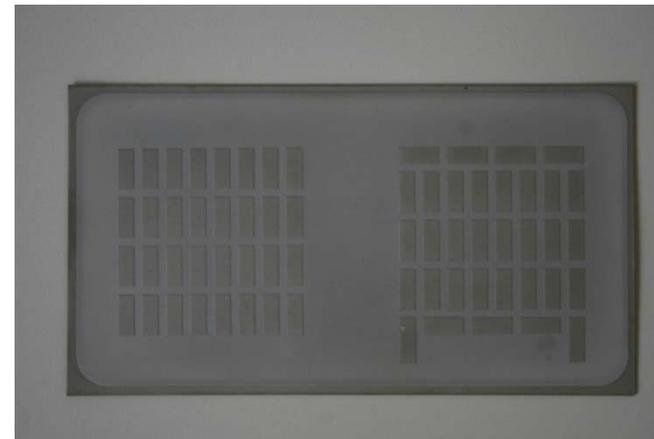
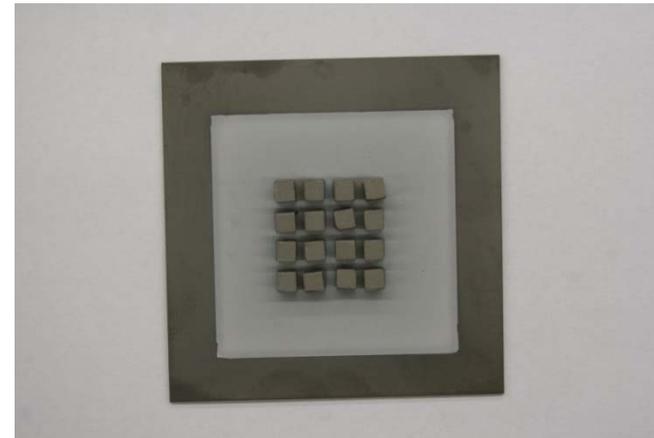


Trägerblech mit plasmagespritzter Isolierschicht und Brücken für 4*4 Anordnung



Halbmodul mit thermoelektrischen Schenkeln

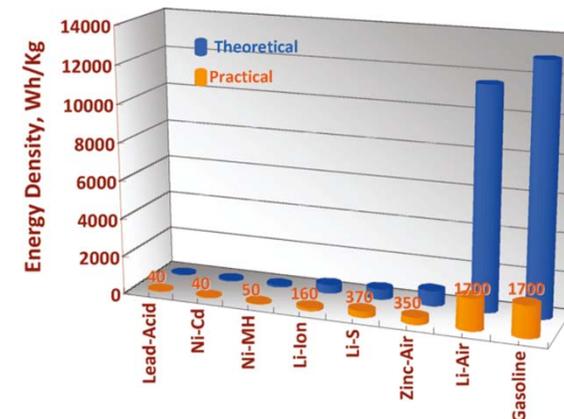
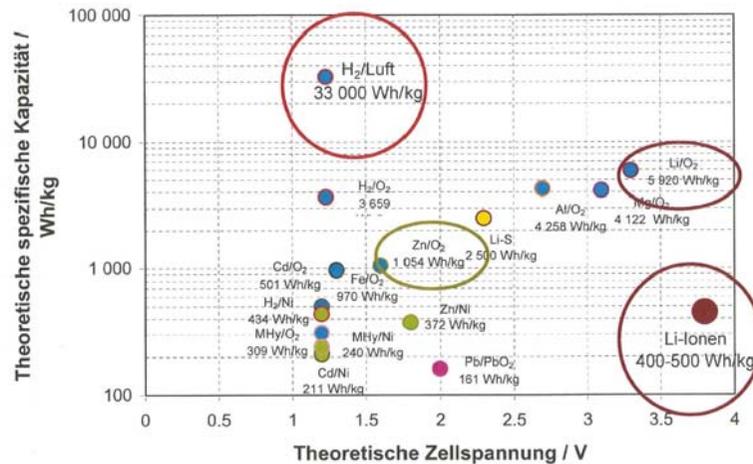
- Thermoelektrische Schenkel werden mit einer plasmagespritzten Metallisierungsschicht versehen und dann auf die Brücken aufgelötet.
- Vorteil des Plasmabeschichtens ist die geringe Prozesszeit und einfache Skalierbarkeit auf beliebige Geometrien



Motivation

Was macht die Lithium-Luft-Batterie so interessant?

- + Lithium-Luft-Batterien (Generation 4) besitzen deutlich höhere theoretische Energiedichten - gegenüber Gen-3.
- + Praktisch erreichbare Werte ca. **Faktor 5 - 10** höher als bei heutigen Gen-3 Batterien und im Bereich von Benzin (ca. 11.1 (5.9) kWh kg⁻¹ (ungel./gel.); Benzin ca. 13 kWh kg⁻¹)
- + Reaktand O₂ reichlich vorhanden, nicht giftig und kostengünstig



Girishkumar et al., *J. Phys. Chem. Lett.* 2010, 1, 2193–2203

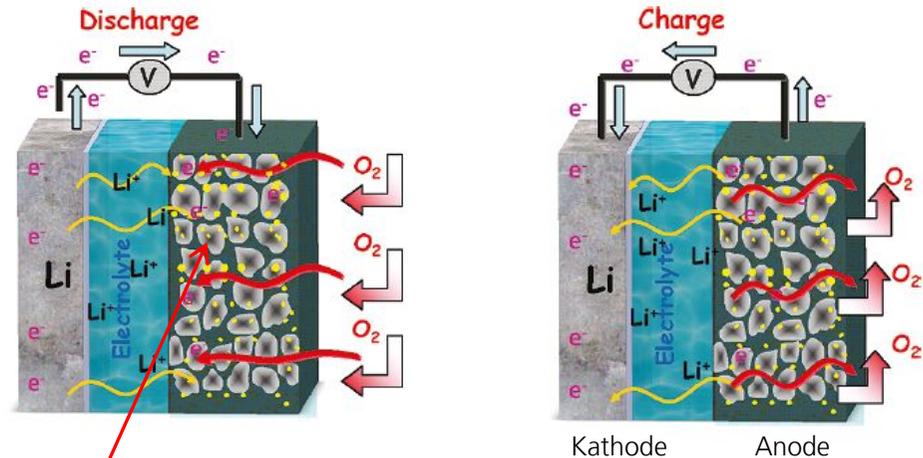


Zentrum für Sonnenenergie- und Wasserstoff-Forschung



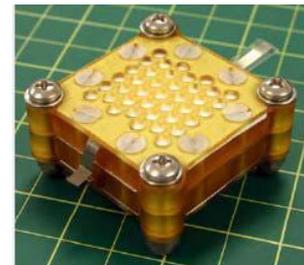
Grundlagen der Lithium-Luft-Batterie: Aufbau

- Anode: metallisches Lithium
- Kathode: Gasdiffusionselektrode (GDE)
- Separator: Li^+ -Leitung
- Keine Interkalationsbatterie
- Reaktand Sauerstoff aus Umgebungsluft
- !Offenes System!
- Entladung: Sauerstoff-Reduktion (ORR, Kathode)
- Ladung: Sauerstoff-Entwicklung (OER, Kathode)
- Reaktionsprodukte Li_2O , Li_2O_2 , LiOH
- Elektrolyt: 4 grundlegende Konzepte



Reaktion an der Dreiphasengrenze Katalysator, Elektrolyt, Gasphase

Girishkumar et al., J. Phys. Chem. Lett. 2010, 1, 2193–2203



PolyPlus Battery Company Inc.



Gasdiffusionselektroden für Lithium-Luft-Batterien

Oxide catalysts synthesis via nitrate solution

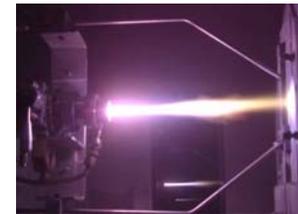
- $\text{La}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}\text{CoO}_3$, $\text{La}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_3$,
 $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Fe}_{0.8}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_3$, $\text{La}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}\text{Fe}_{0.8}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_3$
- Co_3O_4 , Mn_3O_4 , $\text{Cu}_{1.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$, $\text{Cu}_{0.3}\text{Co}_{2.7}\text{O}_4$



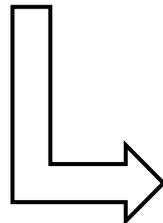
Synthesis with APS (Atmospheric Plasma Spraying)

Coating of substrates with powder spraying

- AgCo, AgLSCF



VPS (Vacuum Plasma Spraying)



Multi-Layer electrodes (plasma spraying and dry spraying)

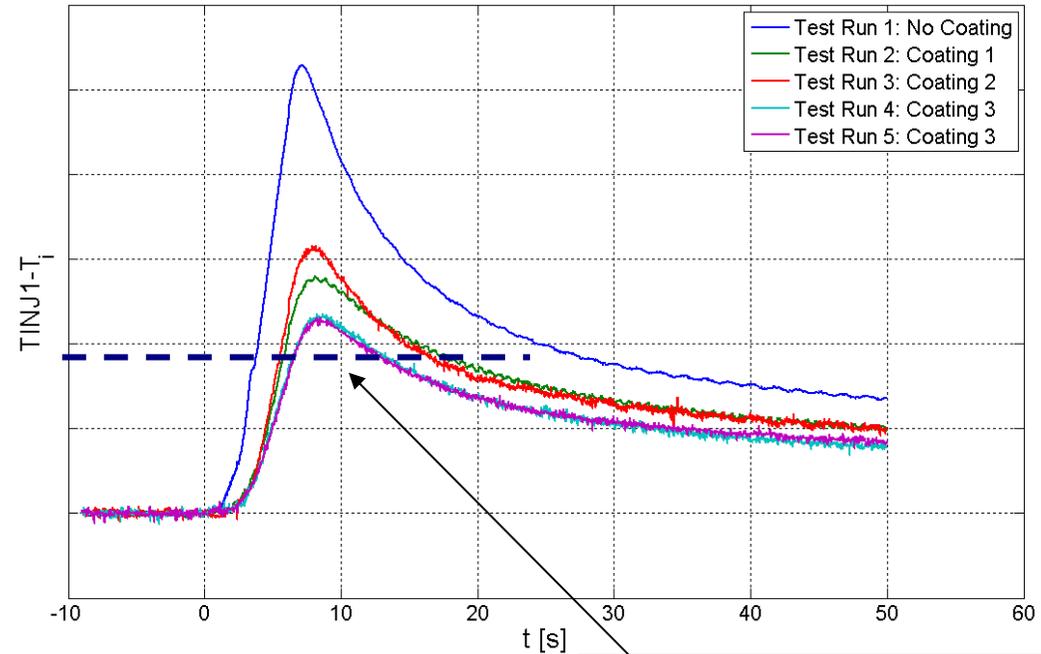
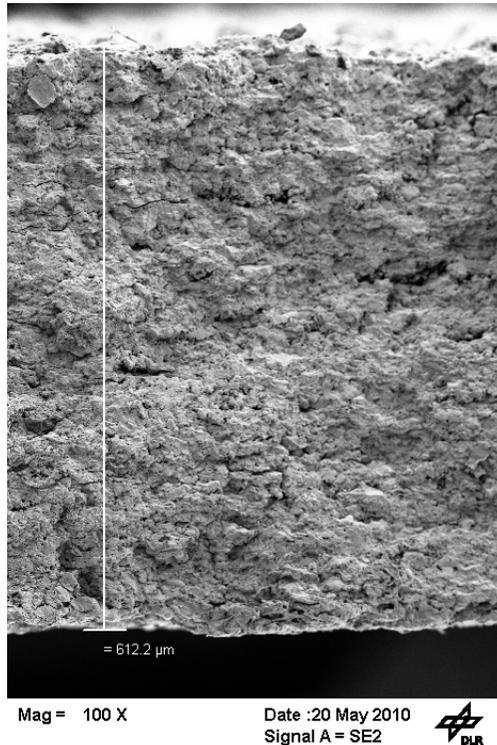
- Coating with C+ PTFE



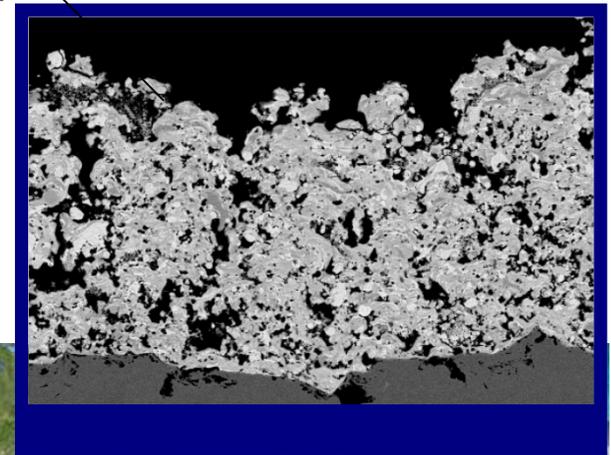
Wittmaier, D., Danner T., Wagner N., Friedrich, K. A., J Appl Electrochem (2014) 44:73-85



Wärmedämmschichten für Injektorplatte in Brennkammer von Raketentriebwerken



Wärmedämmschichten wurden für Brennkammer für Raketen-
triebwerke entwickelt, die eine deutliche Erniedrigung der Wärme-
leitung zu gewünschten Werten ermöglichen.

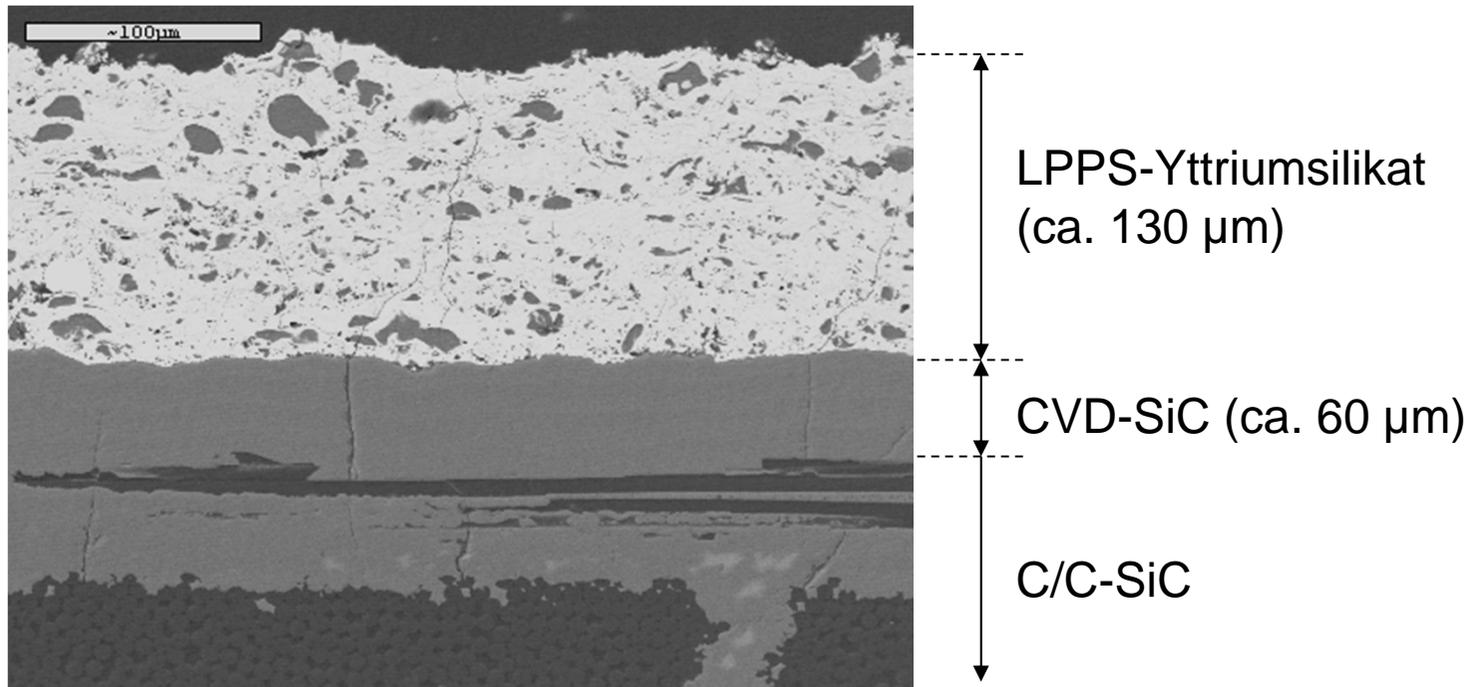


Injektorplatte mit plasmagespritzter Wärmedämmschicht



Beispiele aus der Zusammenarbeit mit BT

Oxidationsschutzschicht aus Yttriumsilikat und SiC
zur Verwendung auf C/C-SiC Bauteilen von TPS-Leichtbaustrukturen



Ullmann (DLR Stuttgart, 2000)



Bauteilbeschichtung

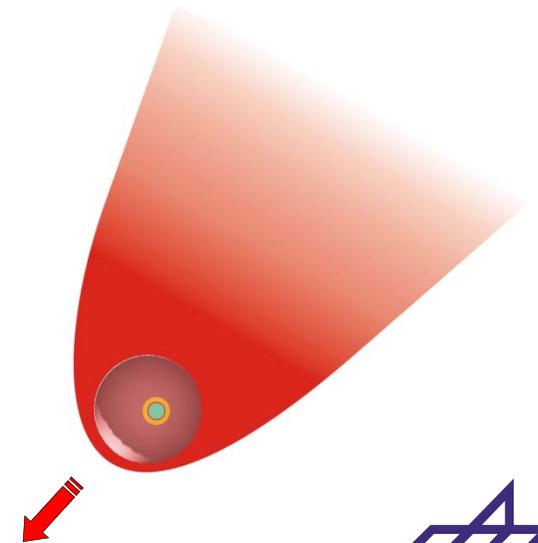
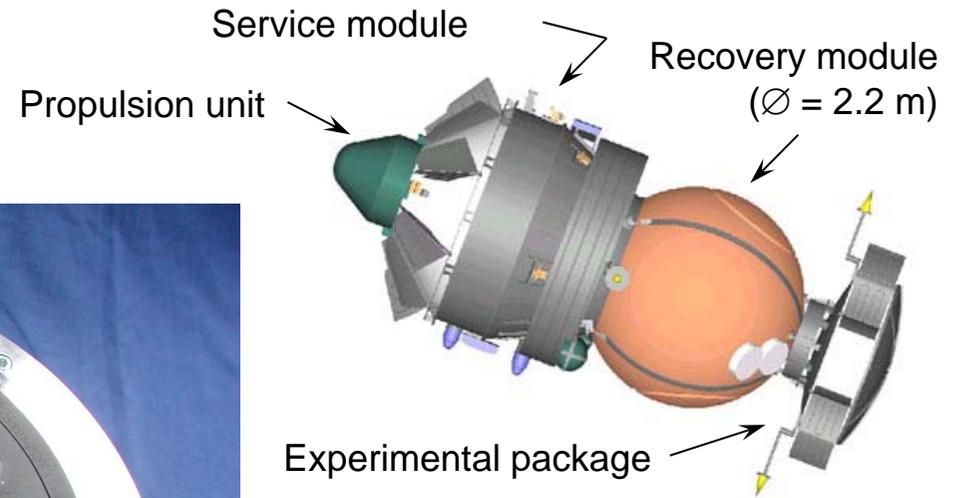
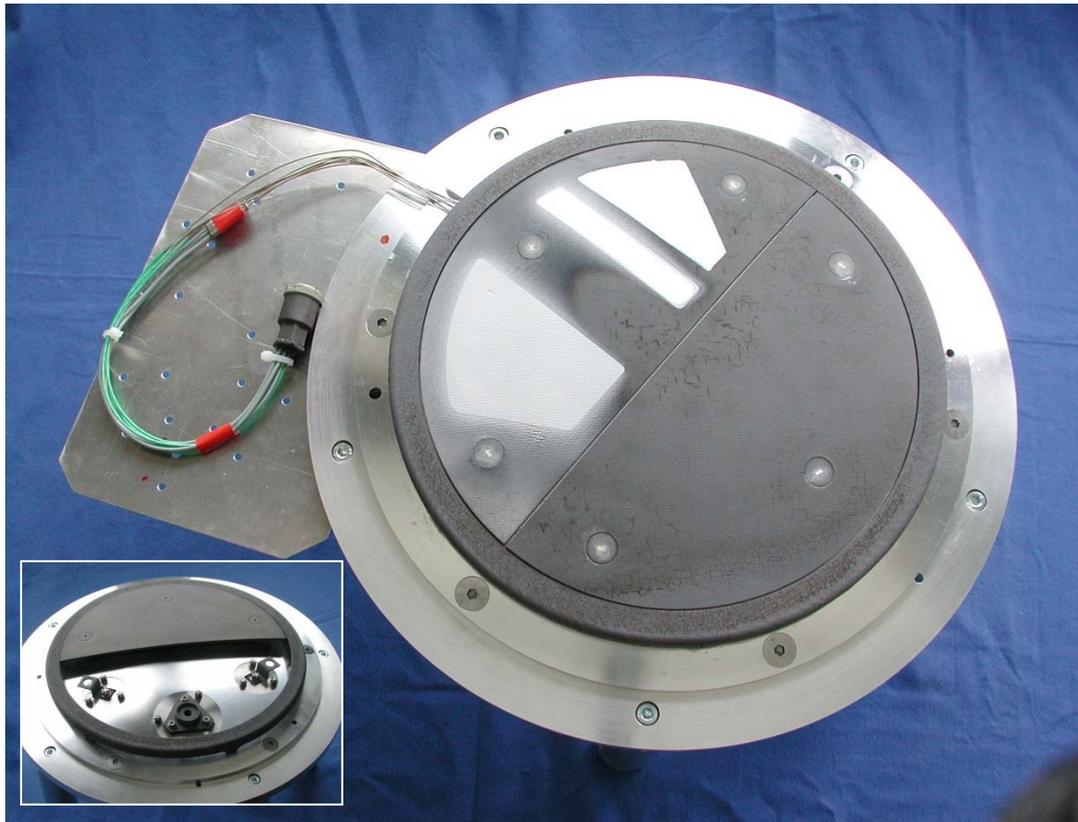
Rundum-Beschichtung eines C/C-SiC Bauteils mit Yttriumsilikat (Plasmaspritzschicht)

Panelgröße: 420 x 400 x 70 mm (L x B x H)



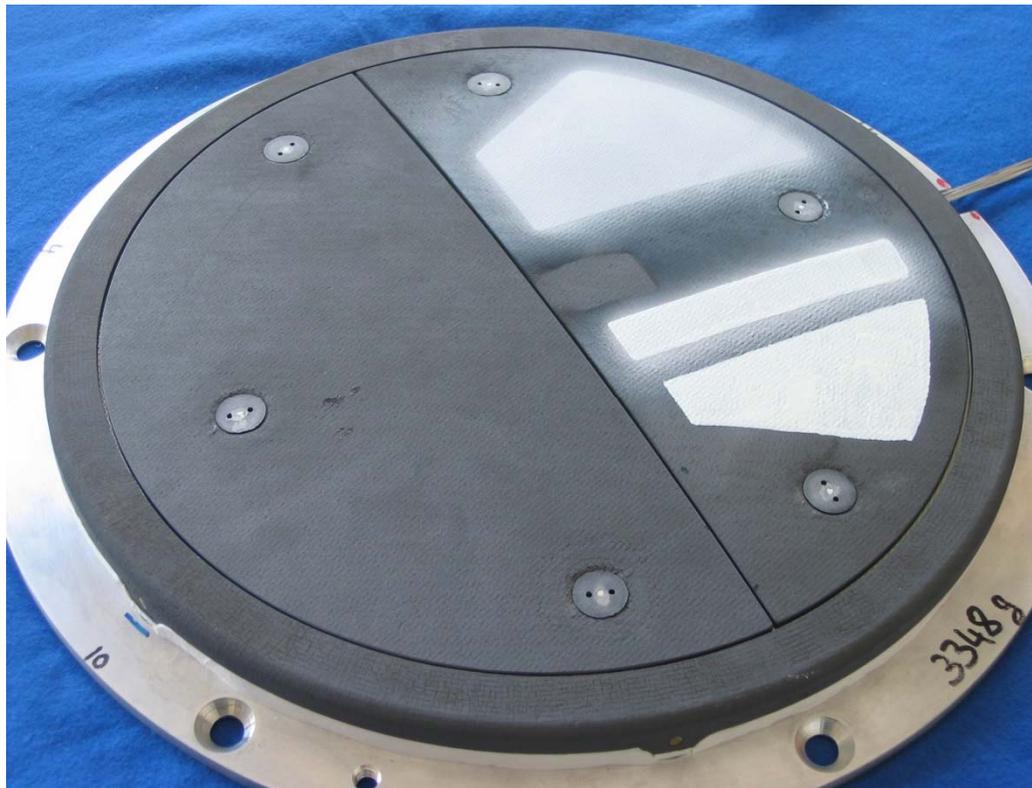
FOTON Panel: Different Coatings

Segmented TPS-experiment
(total mass approx. 3.4 kg)



Experiment Design

Oxidation Protection Coatings



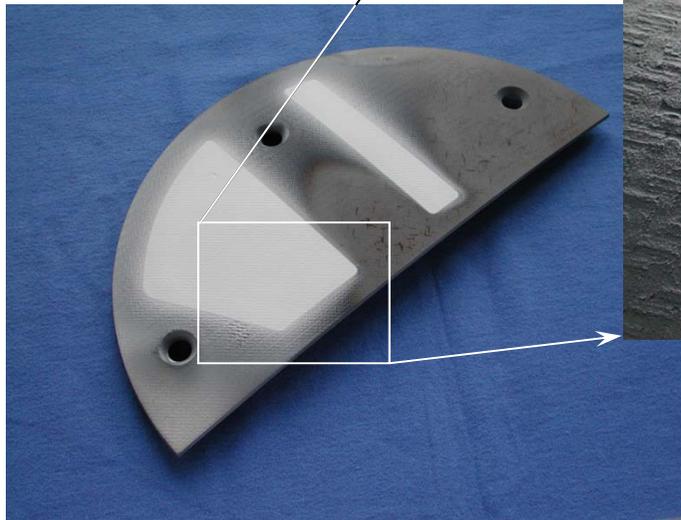
- Standard: CVD-SiC
- Yttrium-silicate
- Titanium-dioxide
- Combination of Y and Ti



Experiment Design

Oxidation Protection Coatings

C/C-SiC panel with all round
CVD-SiC coating and
plasma sprayed yttrium
silicate layer on top



Flight Results

Excellent overall condition of the experiment



- Panels in good condition
- Fasteners tight
- Seal visible through gap
- Good data

