

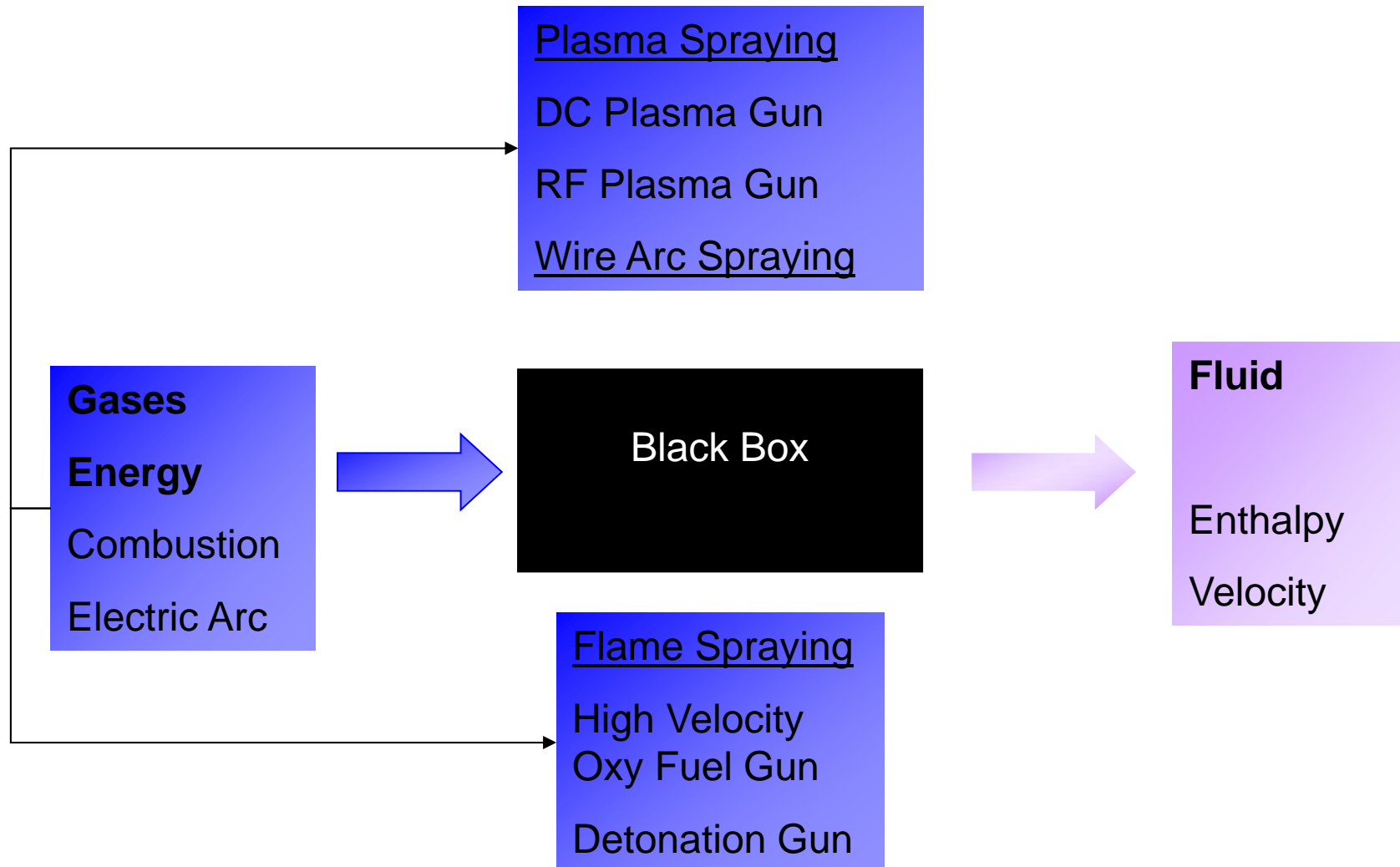
# **Anwendung des Plasmaspritzverfahrens für Beschichtungen im Bereich der Energietechnik**

**Günter Schiller, Asif Ansar, Johannes Arnold**

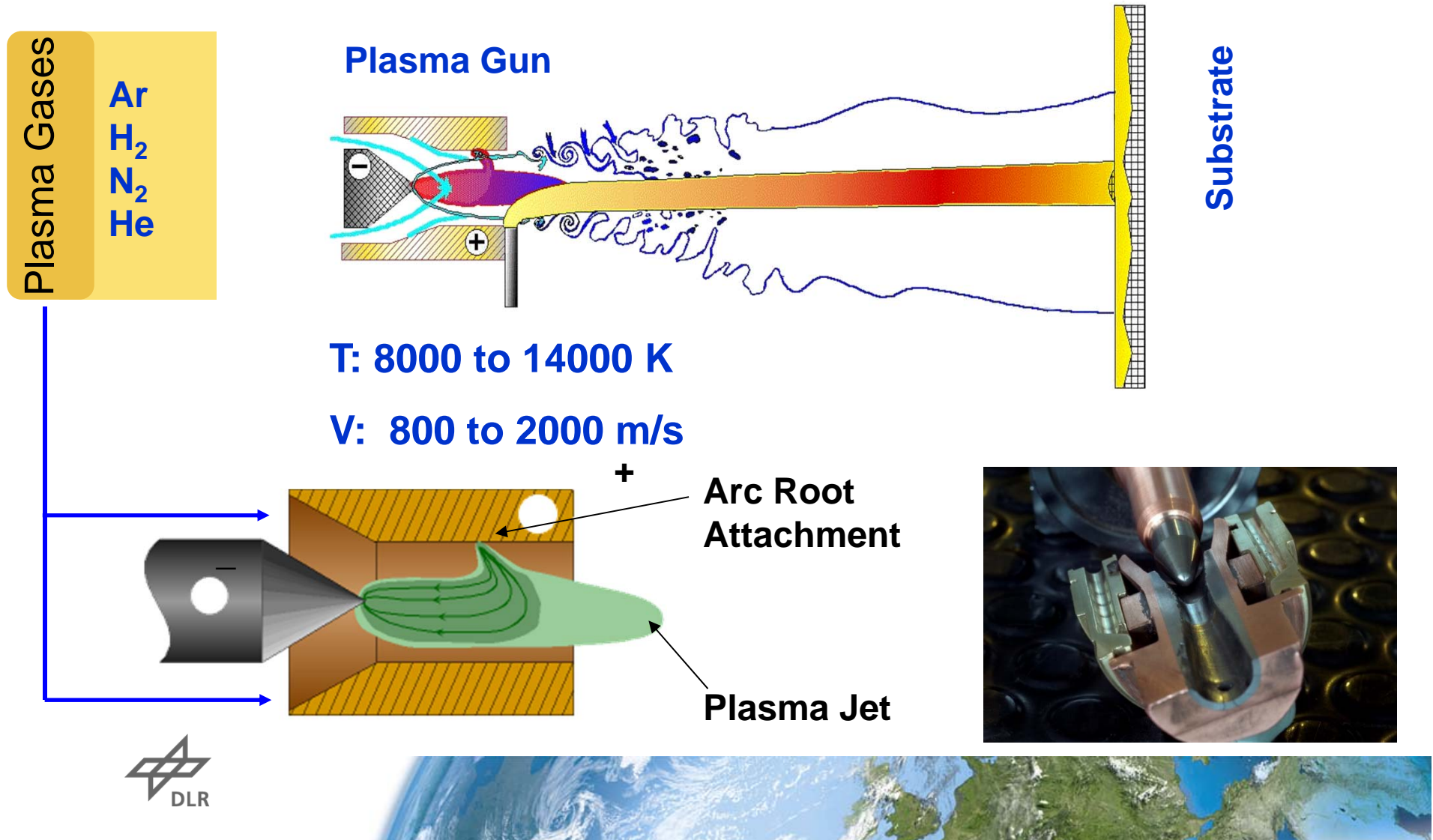
**Institut für Technische Thermodynamik  
Abteilung Elektrochemische Energietechnik**



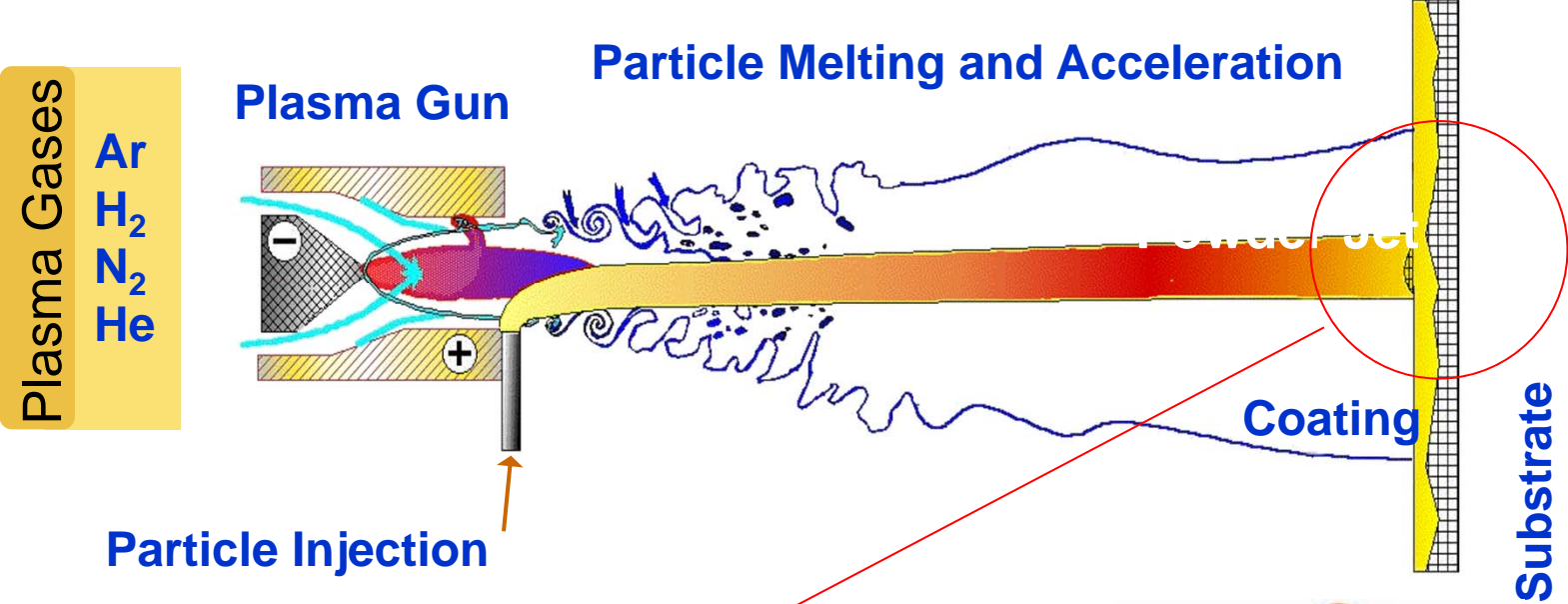
# Klassifizierung des Thermischen Spritzens



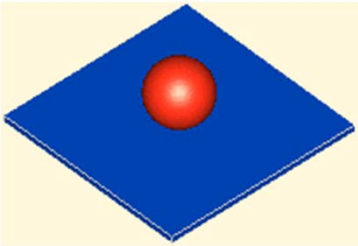
# Funktionsprinzip des Plasmaspritzens



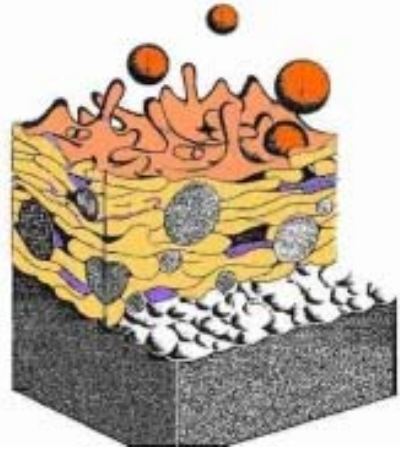
# Funktionsprinzip des Plasmaspritzens



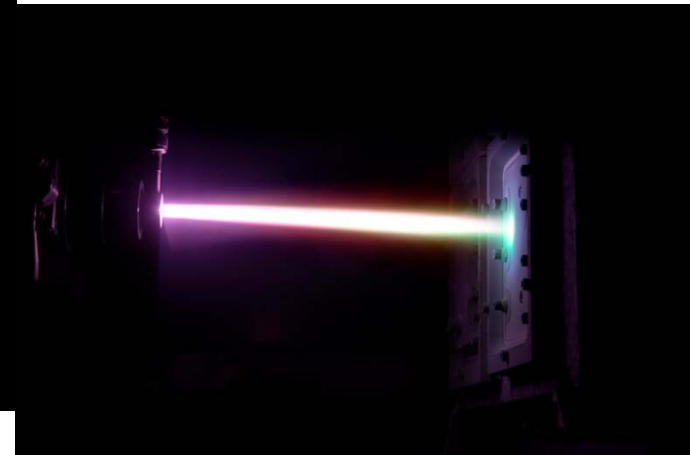
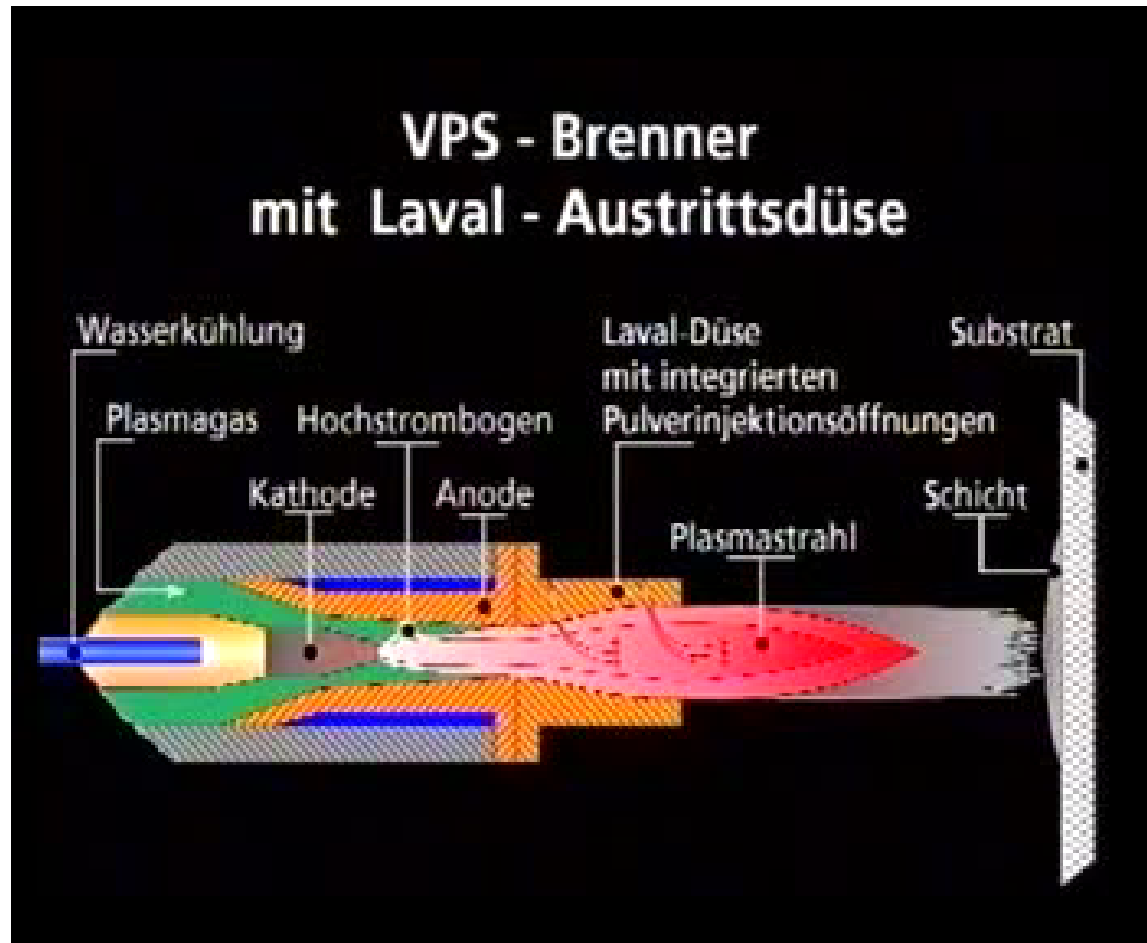
Particle Impingement



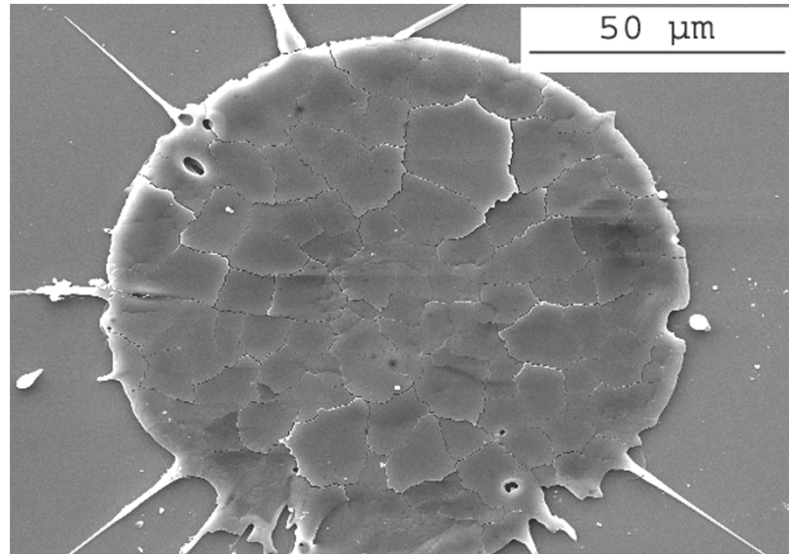
Splat Layering



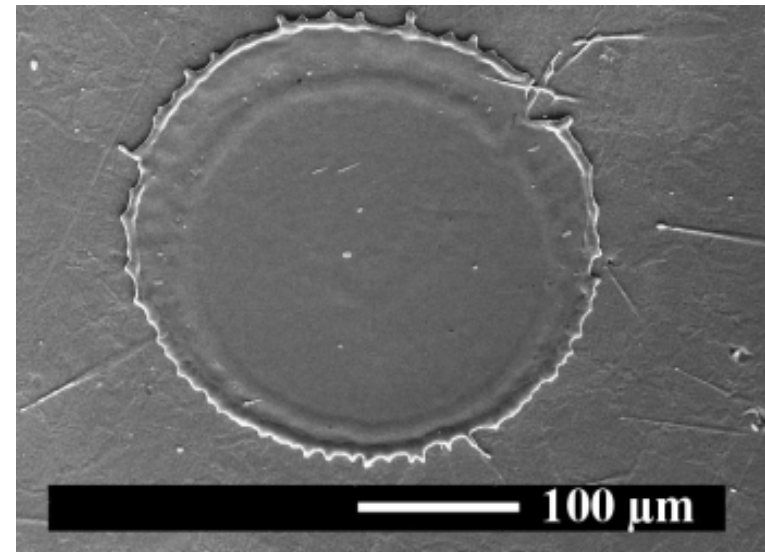
# Funktionsprinzip des Plasmaspritzens



# Splatbildung und Schichtaufbau



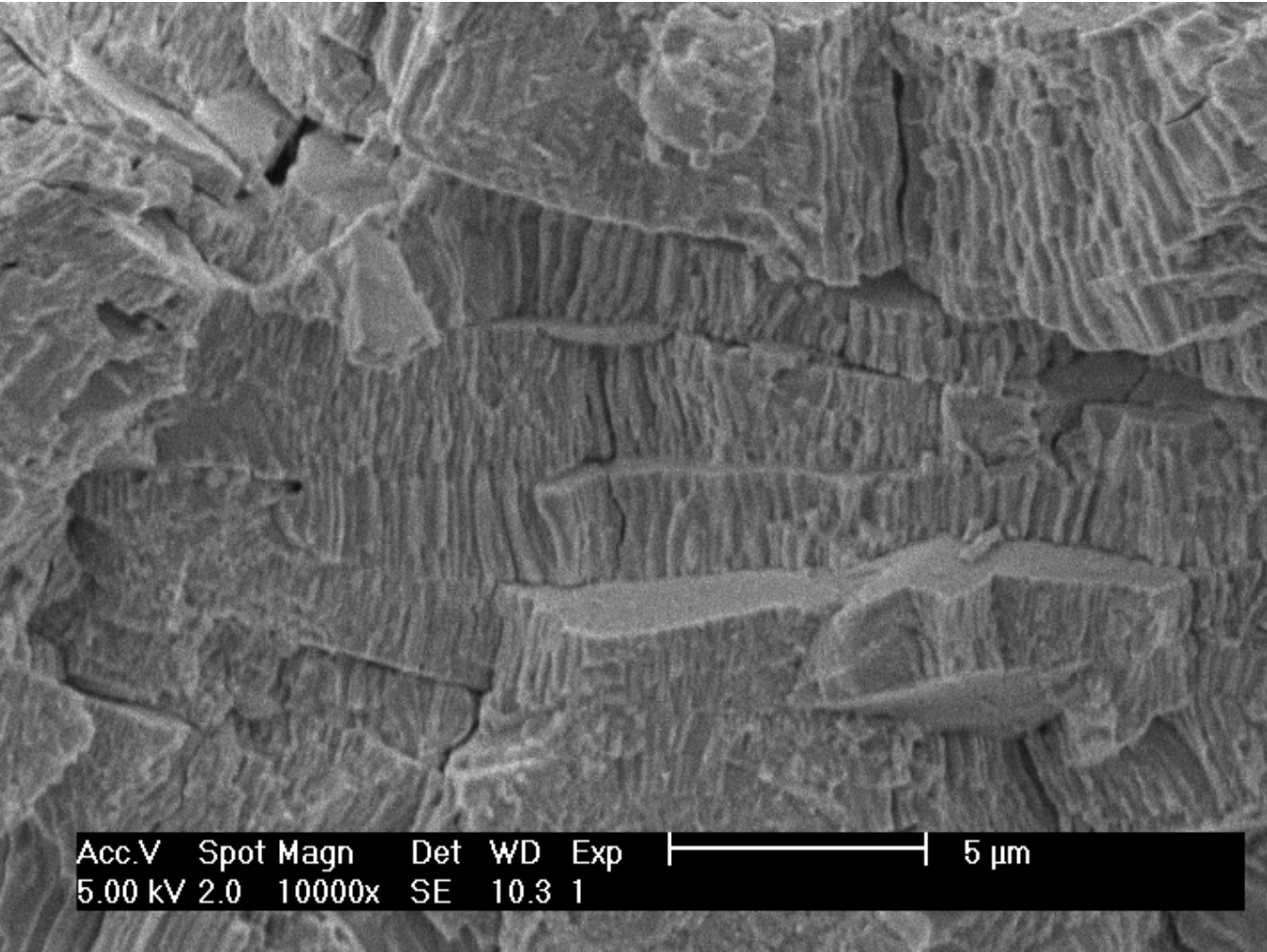
YSZ-Splat auf 316 Stahlsubstrat,  
vorgeheizt bei 300°C



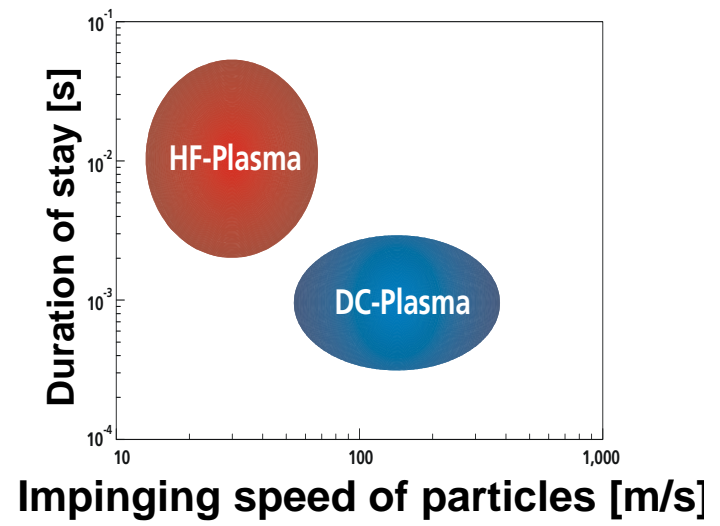
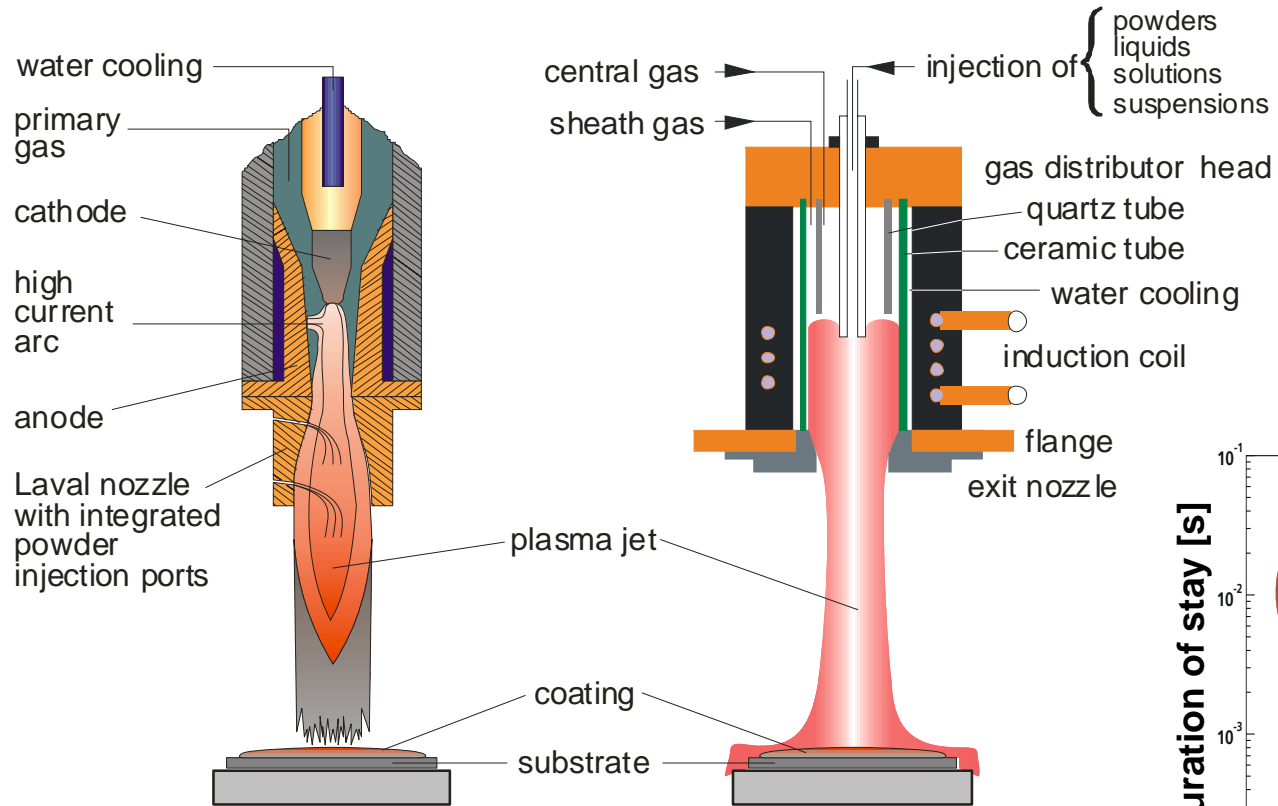
316 Stahl-Splat auf 316 Stahl-Substrat,  
vorgeheizt auf 300°C



# Schichtaufbau mit Struktur einer YSZ-Schicht



# DC- und HF-Plasmabrenner





# Plasmabeschichtungsanlagen beim DLR

- 4 Vakuumkessel
- Kesselvolumen von 0,3 -10 m<sup>3</sup>
- DC- oder HF-Plasmastrahl
- Substratgröße bis 2,0 m<sup>2</sup>
- Verarbeitung von Keramik, Metallen und Kompositen
- Heizen und Kühlen der Substrate



**Große DC-VPS-Anlage (~11 m<sup>3</sup>)**



# 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)

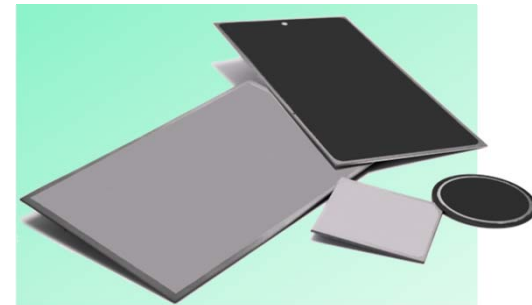
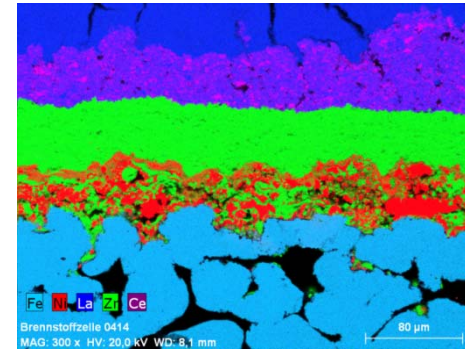
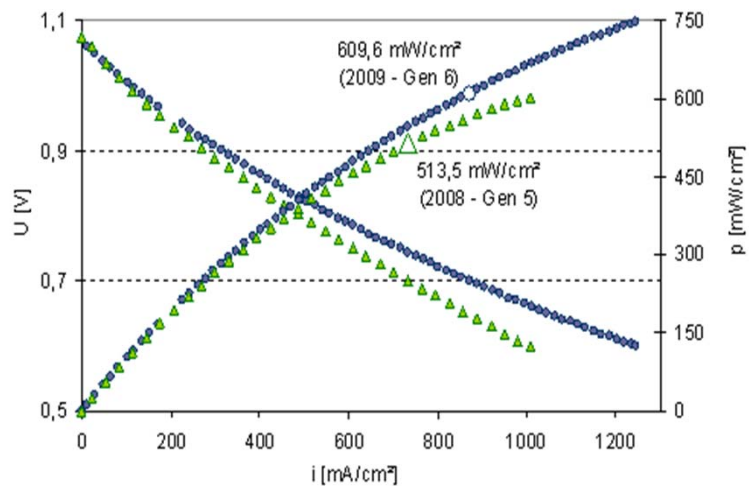
YSZ: Dichte Elektrolytschicht

LSCF+GDC: Poröse Kathode (Luftseite)

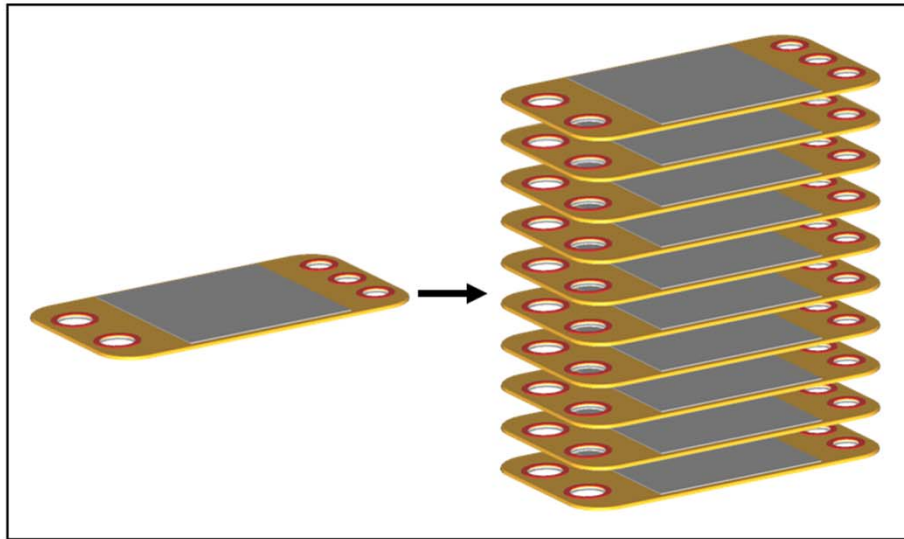
Zielsetzung: Hohe Leistungsdichte und langzeitstabile metallgetragene Zelle (MSC)

Ergebnis:

12,5 cm<sup>2</sup> Zelle bei 800°C; H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> und Luft



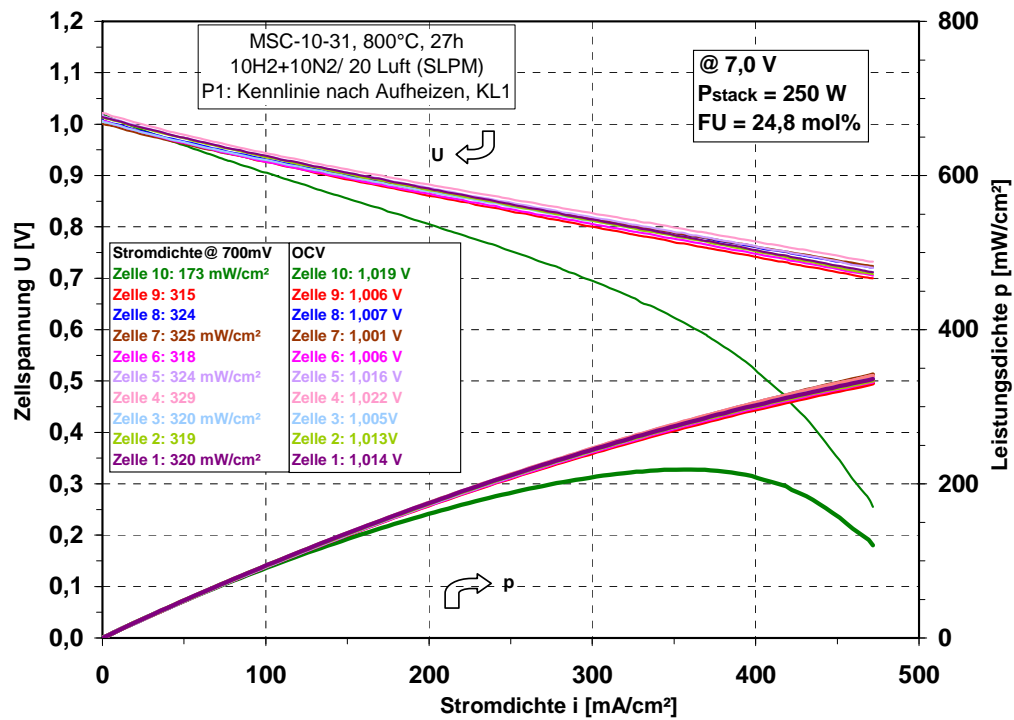
# Aufbau eines SOFC-Stacks



# Hochtemperatur-Brennstoffzelle (SOFC)

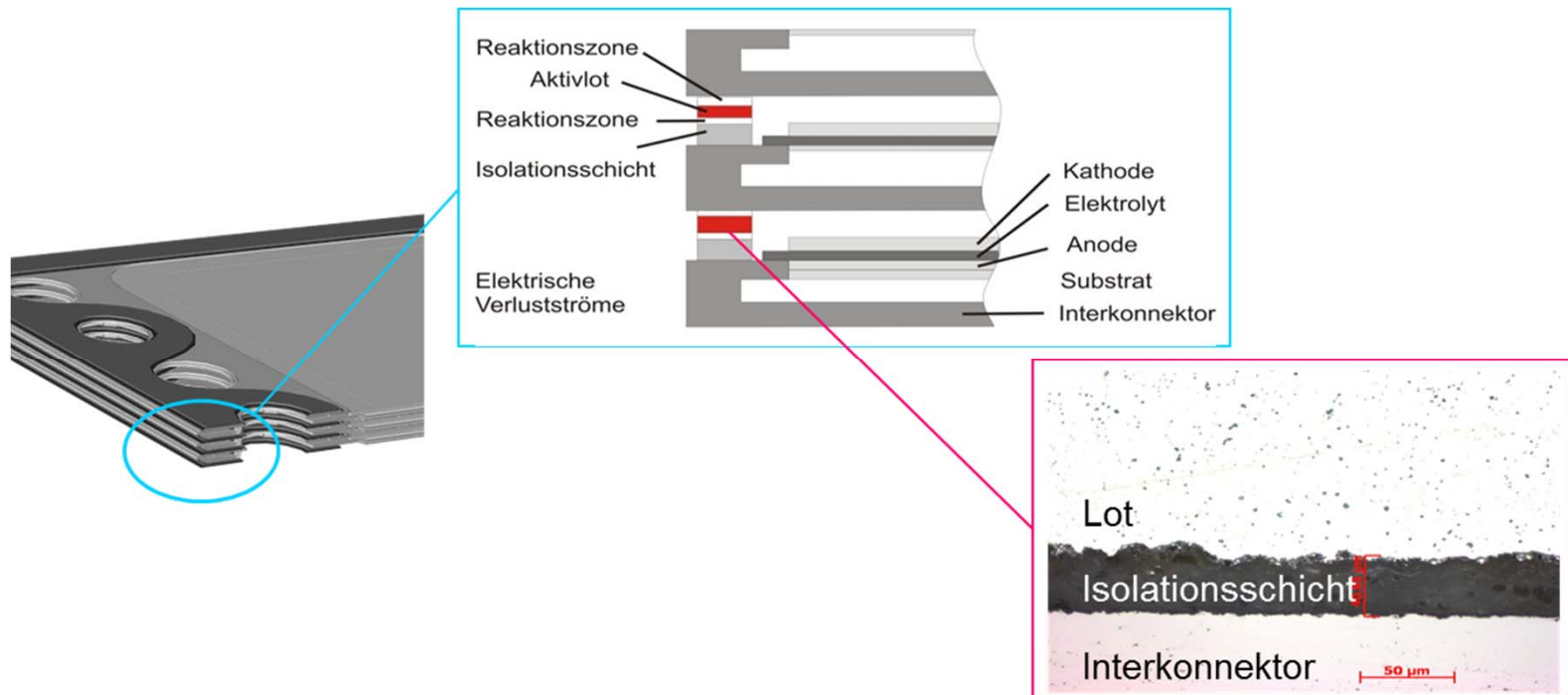
## SOFC

10-Zellenstack mit 250 W mit plasmagespritzten Zellen wurde demonstriert

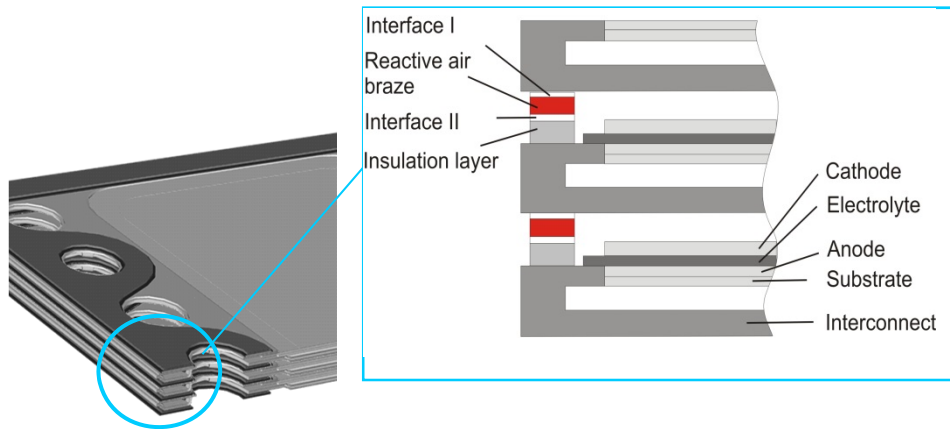


# Thermisches Spritzen elektrischer Isolationsschichten

## Metall-keramisches Abdichtsystem für Leichtbau-SOFC-Stack



# Elektrische Isolationsschicht für Stackabdichtung



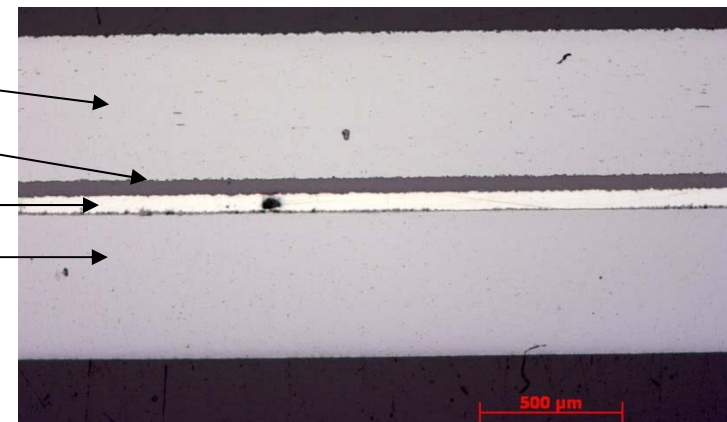
Glaslotdichtung versagt bei thermischer Zyklie-  
rung, Metallotdichtung dichtet zuverlässig.

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

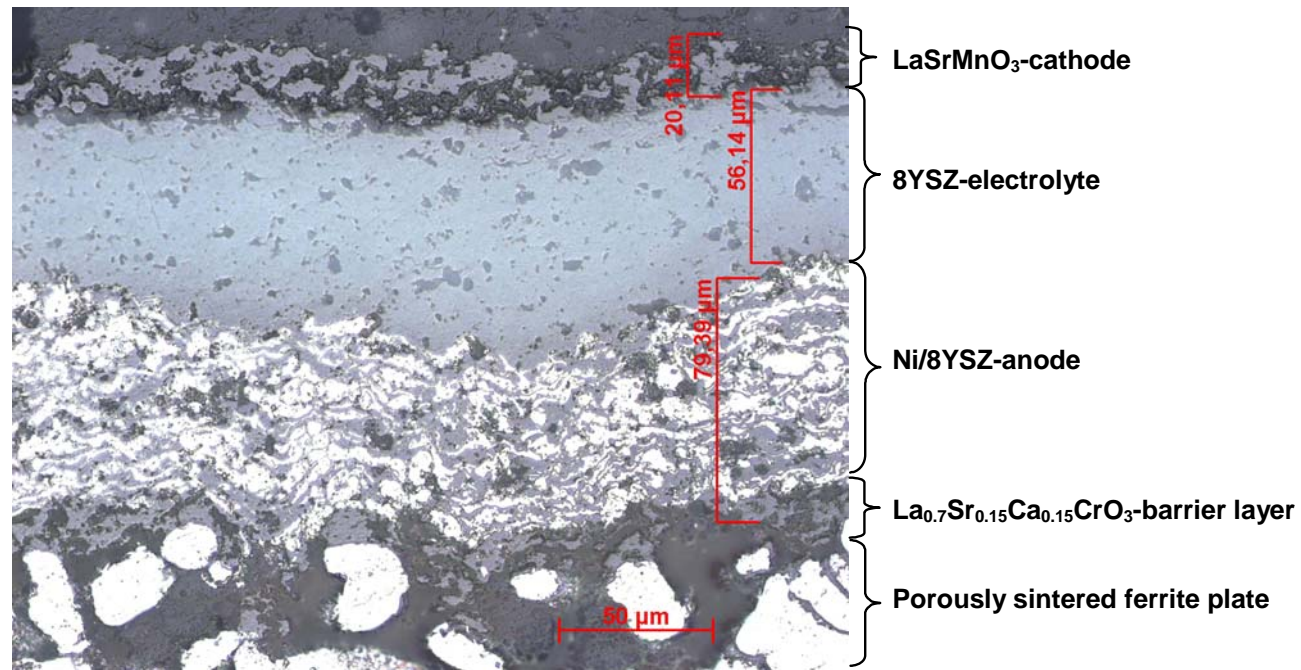


# Hochtemperatur-Elektrolyse (SOEC)

Ni+YSZ: Poröse H<sub>2</sub>-Elektrode

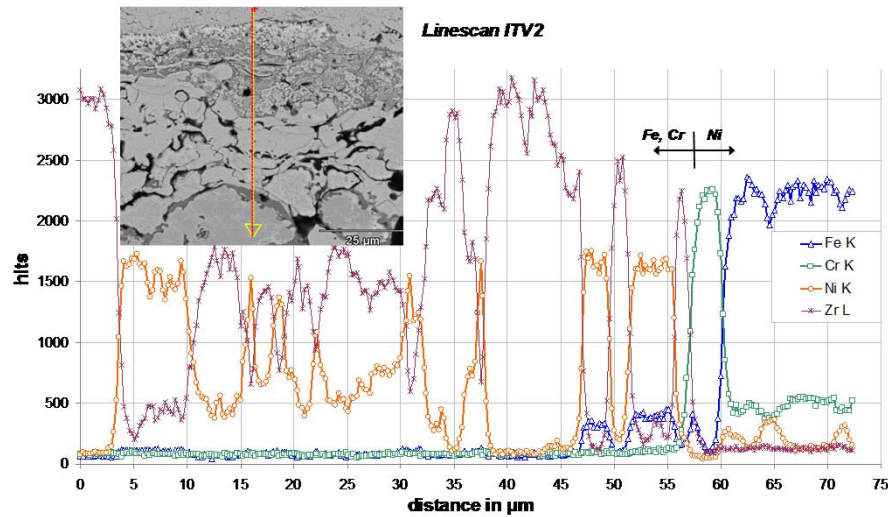
YSZ: Dichte Elektrolytschicht

LSCF: Poröse O<sub>2</sub>-Elektrode

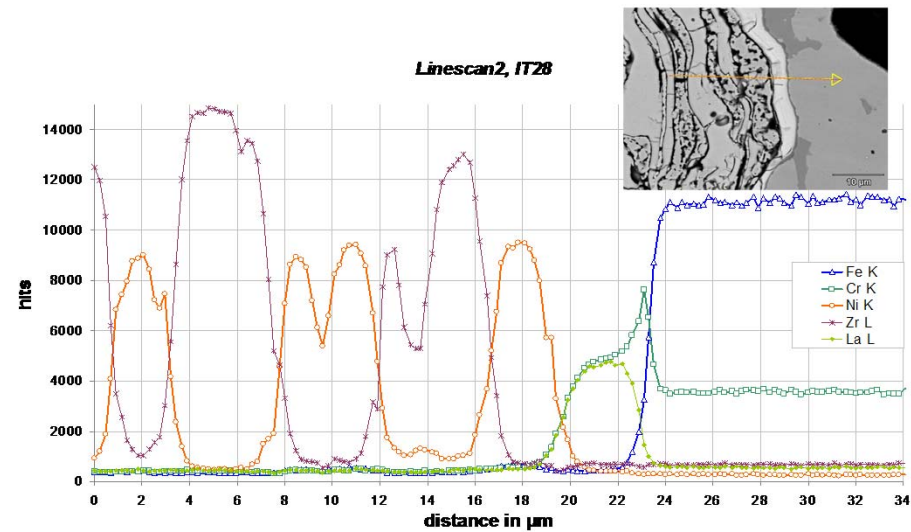




# Interdiffusion metallischer Spezies (Ni in Substrat, Fe in Kathode)



Ohne Diffusionssperrschicht

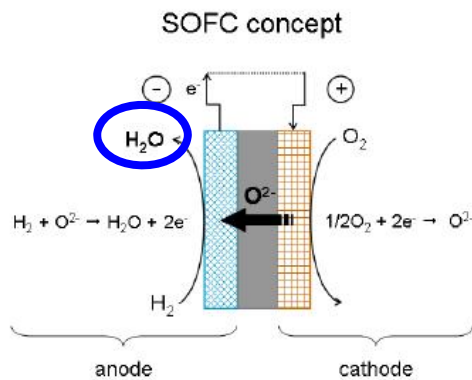


Mit Diffusionssperrschicht



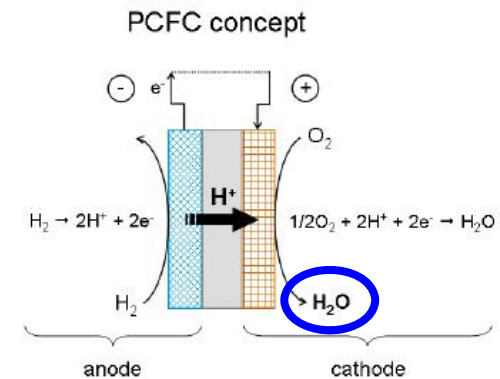
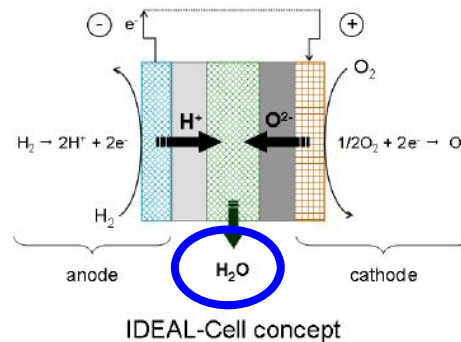
# Neues, innovatives SOFC-Konzept: IDEAL Cell

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



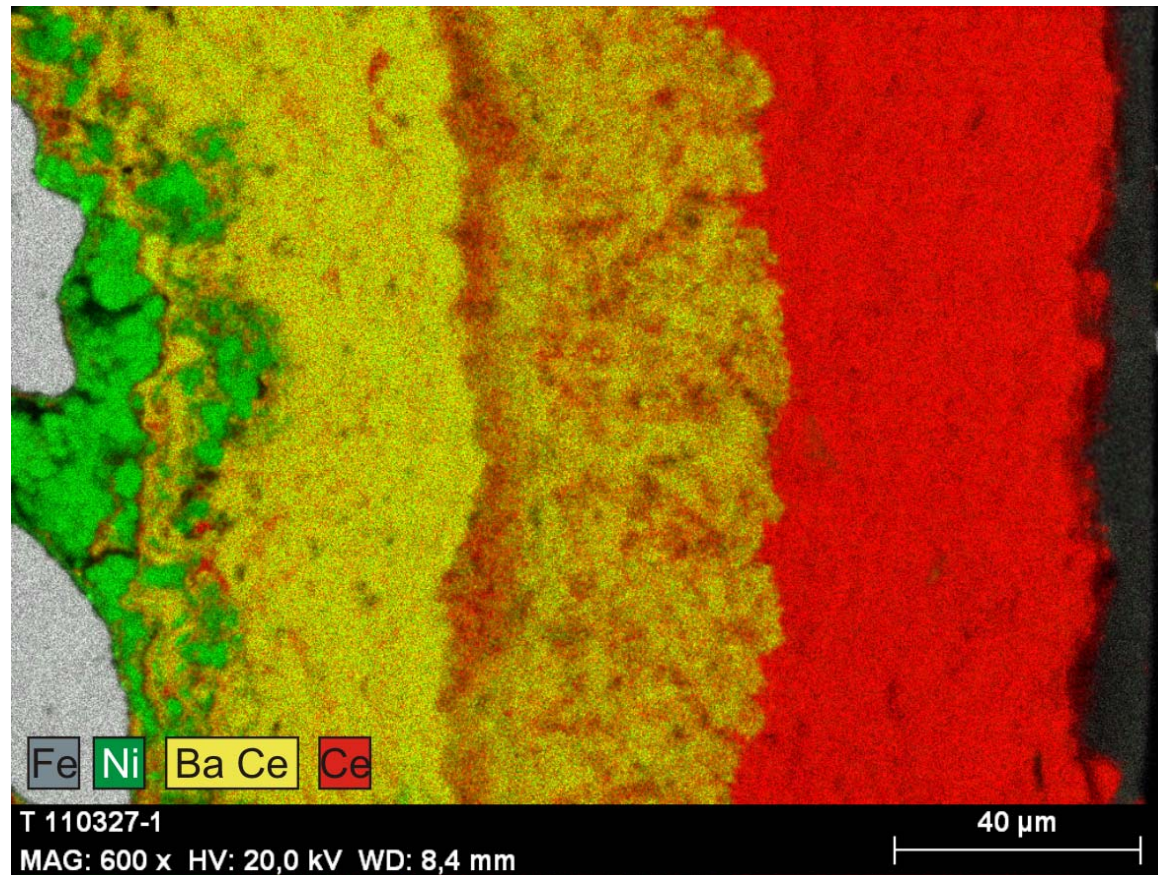
## Vorteile:

- Niedrige Betriebstemperatur (600-700 °C)
- Kein Wasser an den Elektroden
- Separation von Reaktanden und Produkten ( $H_2 / O_2 / H_2O$ )

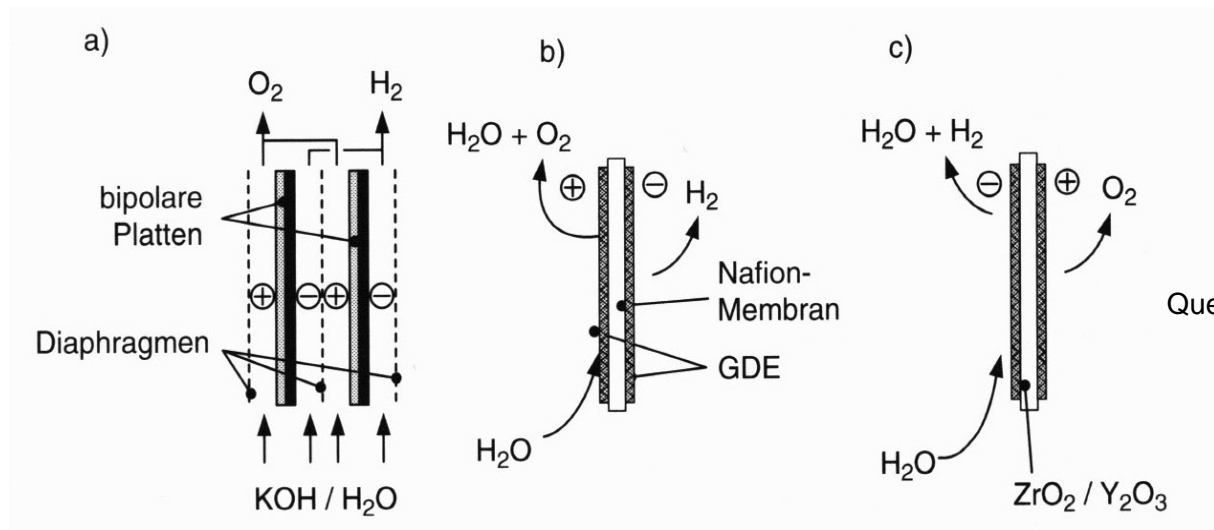


# Plasmagespritzte Zelle für das IDEAL Cell-Konzept

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



# Verschiedene Verfahren zur Wasserelektrolyse



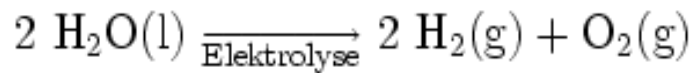
Quelle: V.M. Schmidt, Elektrochemische Verfahrenstechnik

## Leitungsmechanismen:

Alkalische Elektrolyse OH<sup>-</sup>-ionenleitender flüssiger Elektrolyt  
typisch 80 °C

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

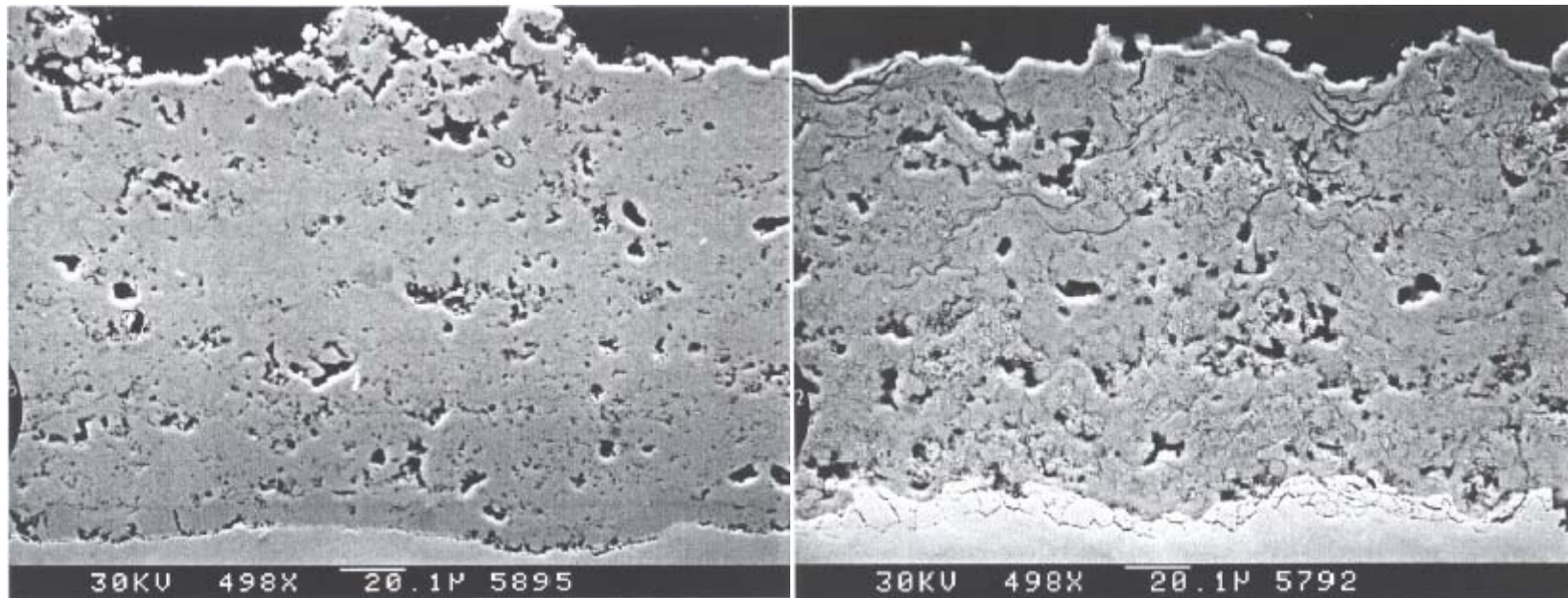
HT-Dampfelektrolyse O<sup>2-</sup>-leitender Festelektrolyt  
800 – 900 °C



# Alkalische Wasserelektrolyse

## Elektrodenentwicklung für Kathode

NiAlMo-Legierung als Elektrokatalysator für H<sub>2</sub>-Entwicklung



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

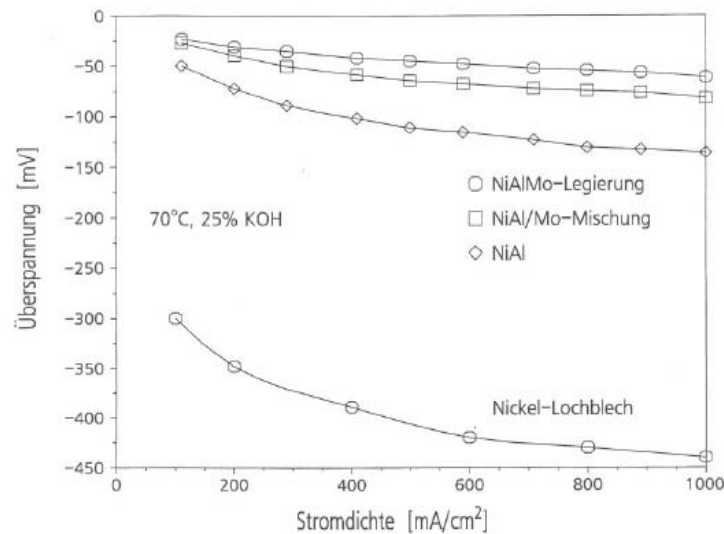


# Alkalische Wasserelektrolyse

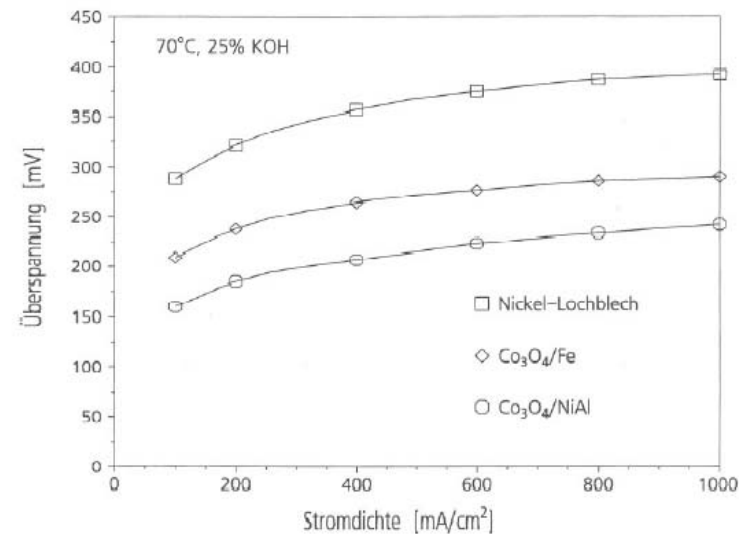
## Verminderung der Verluste durch Aktivierung der Elektroden

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:   $\updownarrow 1 \mu\text{m}$   
Stainless steel


Coating 1

Coating 2

Corrosion resistant and conductive coating on stainless steel



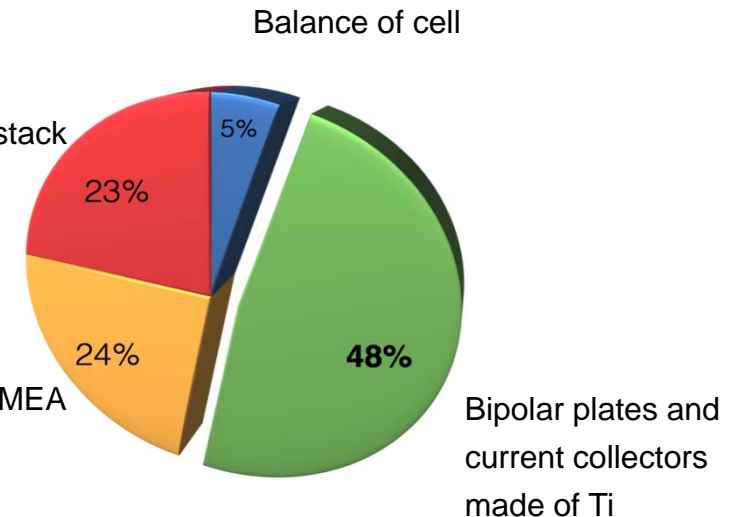
Coatings for PEM electrolyzers:

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

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  $\longrightarrow$  **Megawatt** scale



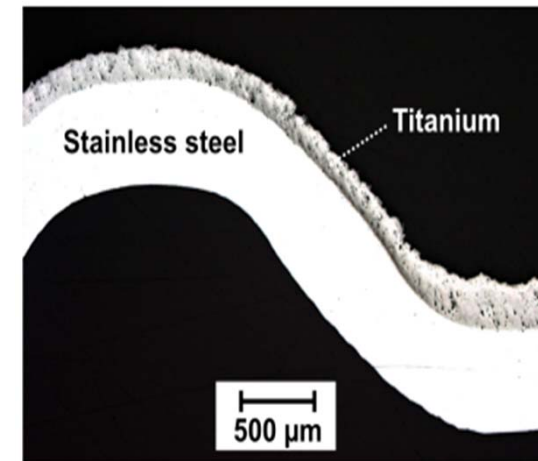
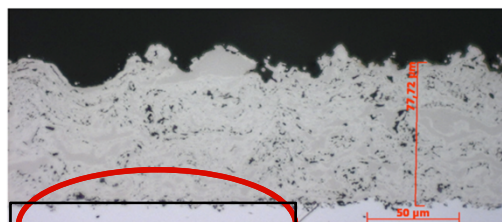
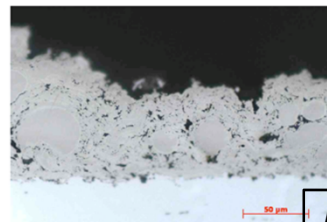
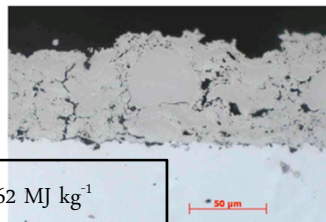
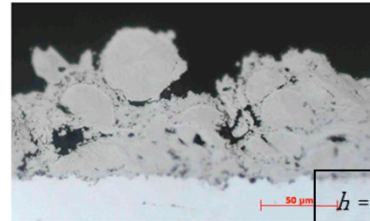
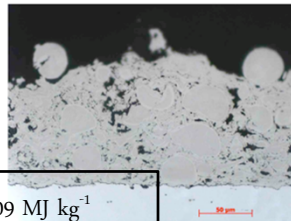
# Elektrolyse für Wasserstoffherstellung

Anwendung: **PEM - Elektrolyse**

Komponente: Bipolarplatte

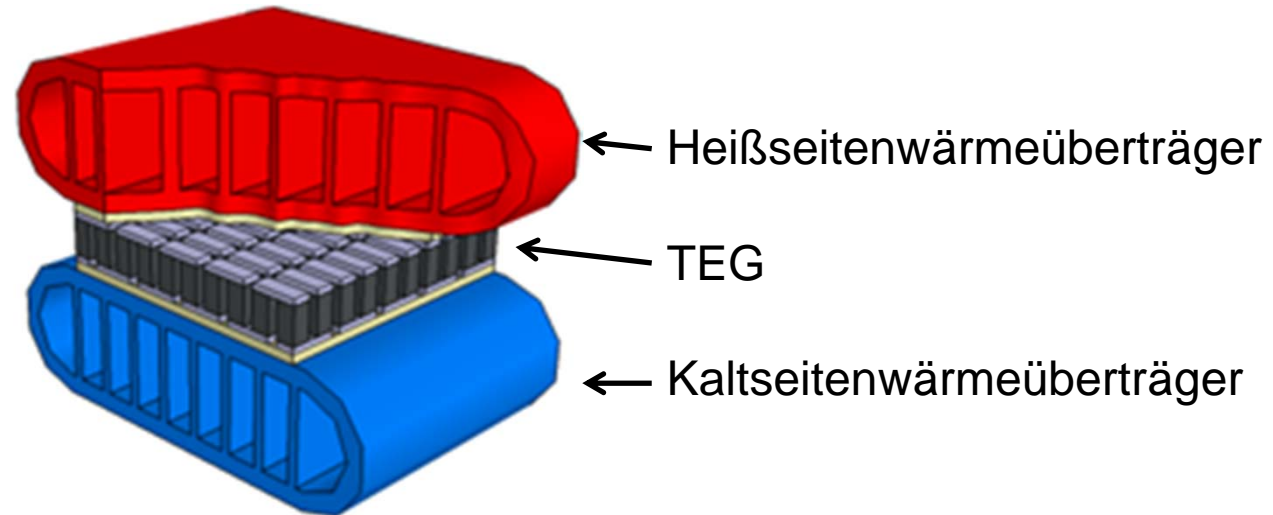
Motivation: Erhöhung der Langlebigkeit und Kostenreduktion

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

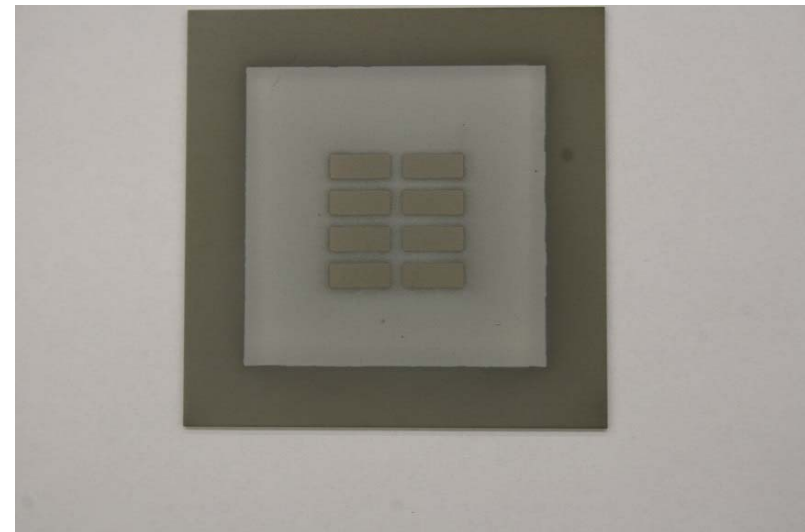
Möglichkeiten für plasmagespritzte Schichten im TEG:

- 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.

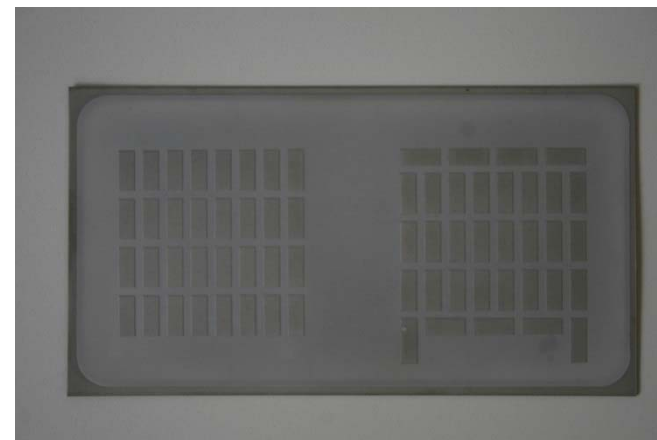
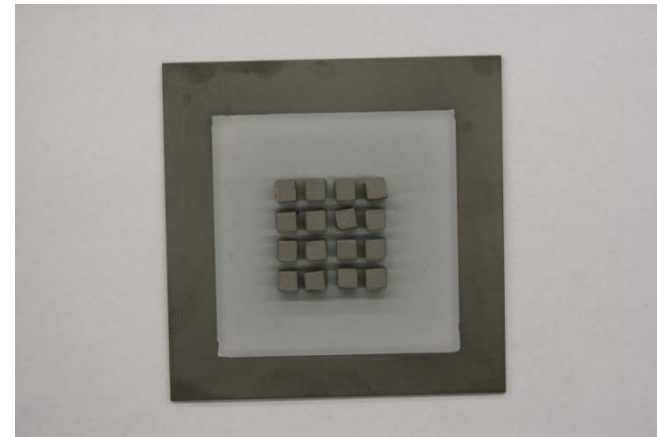


Trägerblech mit plasmagespritzter Isolierschicht und Brücken für 4\*4 Anordnung



# Halbmodul mit thermoelektrischen Schenkeln

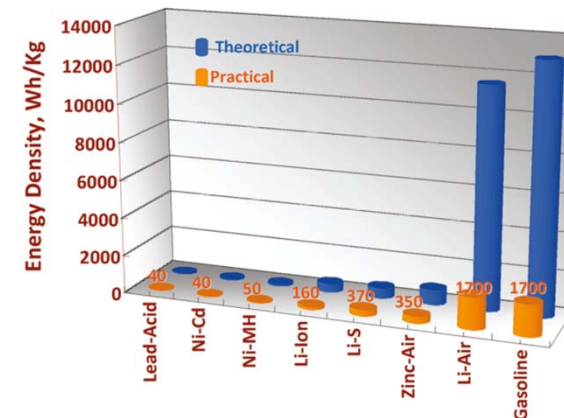
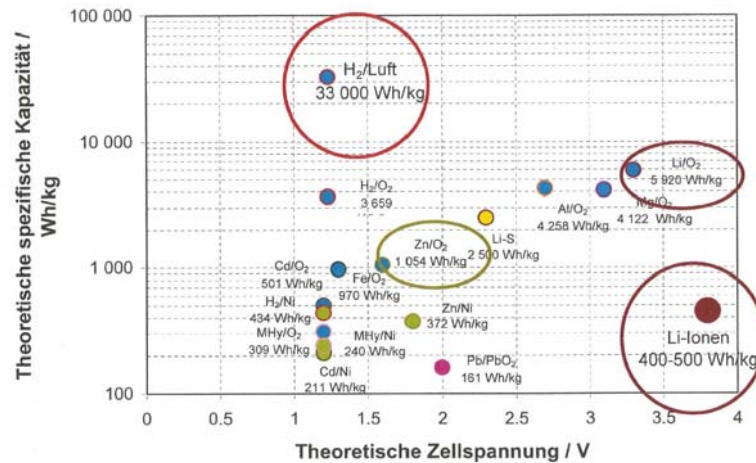
- Thermoelektrische Schenkel werden mit einer plasmagespritzten Metallisierungsschicht versehen und dann auf die Brücken aufgelötet.
- Vorteil des Plasmabeschichtens ist die geringe Prozesszeit und einfache Skalierbarkeit auf beliebige Geometrien



# 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<sup>-1</sup> (ungel./gel.); Benzin ca. 13 kWh kg<sup>-1</sup>)
- + Reaktand O<sub>2</sub> reichlich vorhanden, nicht giftig und kostengünstig



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

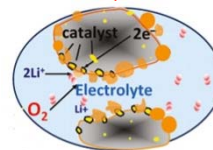
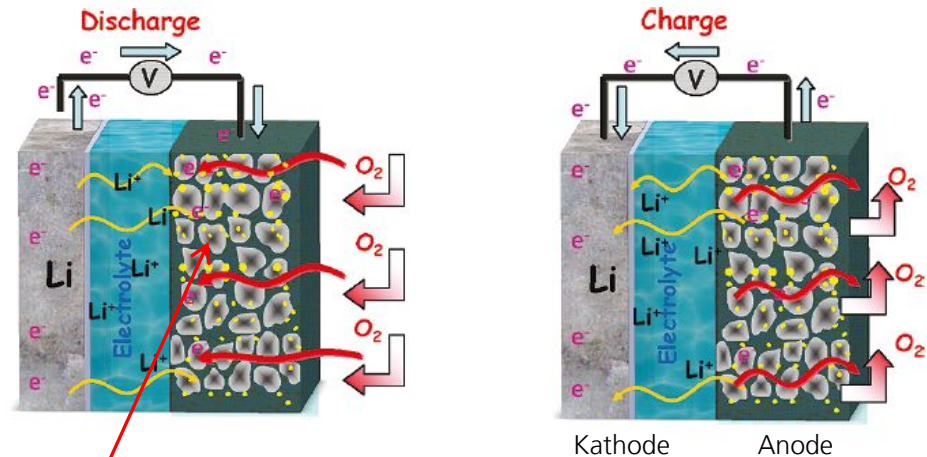


Zentrum für Sonnenenergie- und Wasserstoff-Forschung



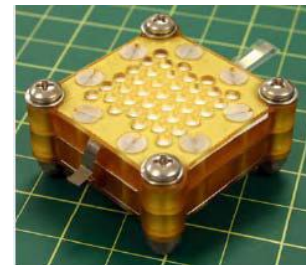
# Grundlagen der Lithium-Luft-Batterie: Aufbau

- Anode: metallisches Lithium
- Kathode: Gasdiffusionselektrode (GDE)
- Separator:  $\text{Li}^+$ -Leitung
- Keine Interkalationsbatterie
- Reaktand Sauerstoff aus Umgebungsluft  
**!Offenes System!**
- Entladung: Sauerstoff-Reduktion (ORR, Kathode)
- Ladung: Sauerstoff- Entwicklung (OER, Kathode)
- Reaktionsprodukte  $\text{Li}_2\text{O}$ ,  $\text{Li}_2\text{O}_2$ ,  $\text{LiOH}$
- 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

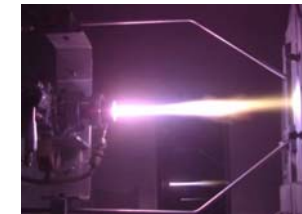
- $\text{La}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}\text{CoO}_3$ ,  $\text{La}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_3$ ,  
 $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Fe}_{0.8}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_3$ ,  $\text{La}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}\text{Fe}_{0.8}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_3$
- $\text{Co}_3\text{O}_4$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



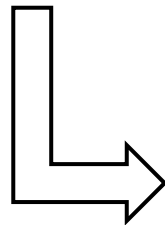
Synthesis with APS (Atmospheric Plasma Spraying)

## Coating of substrates with powder spraying

- AgCo, AgLSCF



VPS (Vacuum Plasma Spraying)



## Multi-Layer electrodes (plasma spraying and dry spraying)

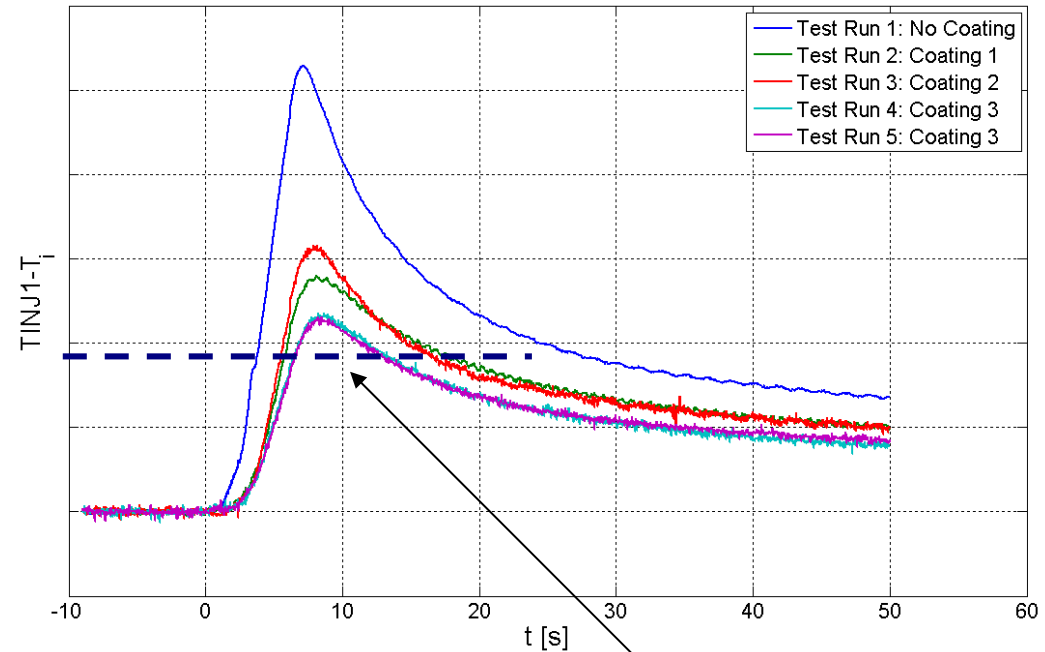
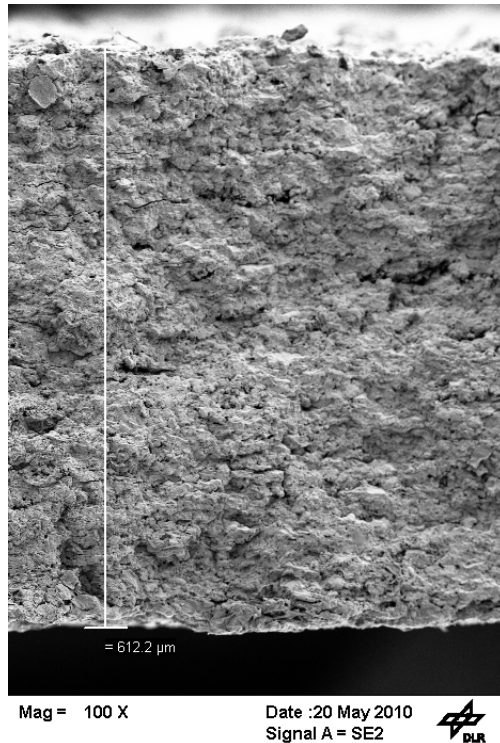
- Coating with C+ PTFE



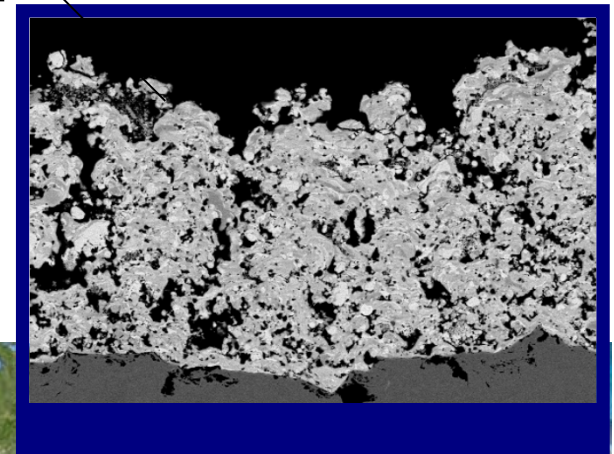
Wittmaier, D., Danner T., Wagner N., Friedrich, K. A., J Appl Electrochem (2014) 44:73-85



# 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.



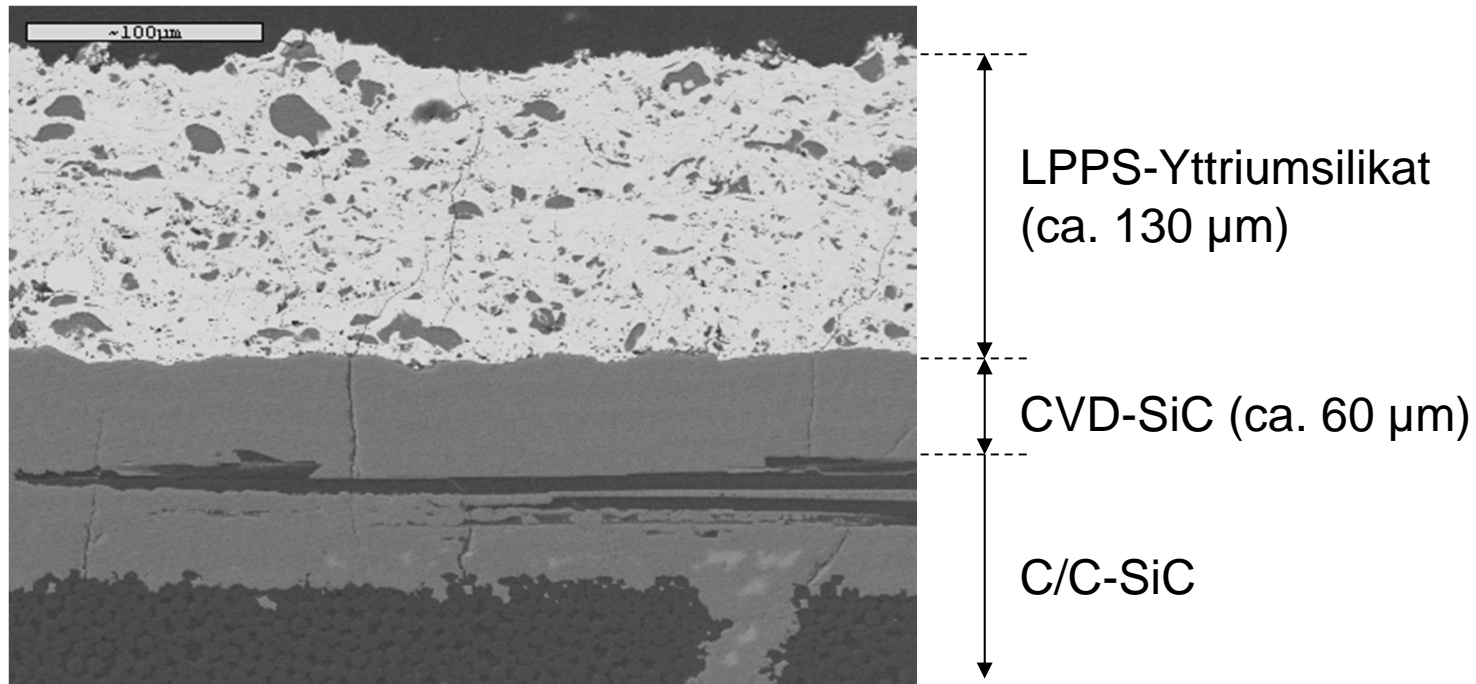
# Injektorplatte mit plasmagespritzter Wärmedämmschicht





# 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

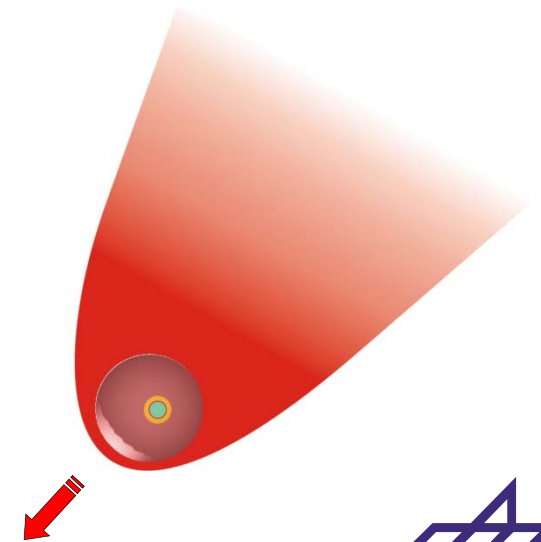
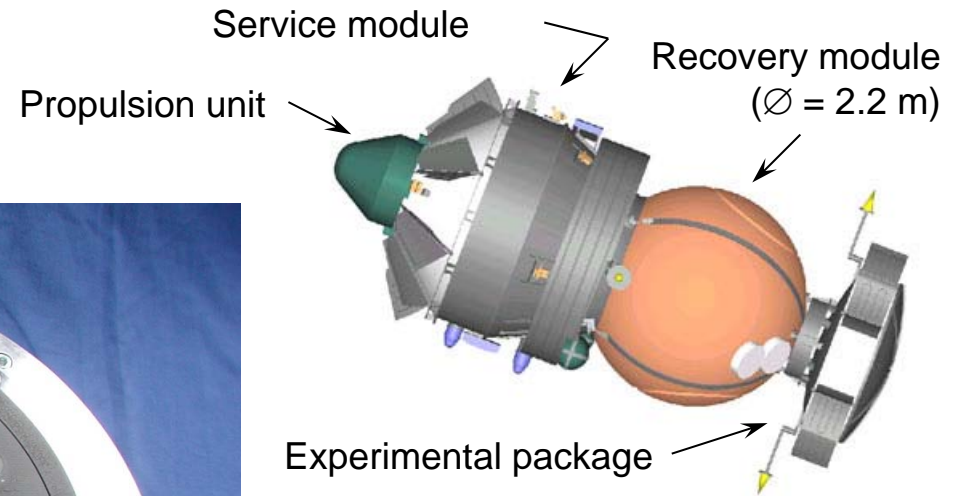
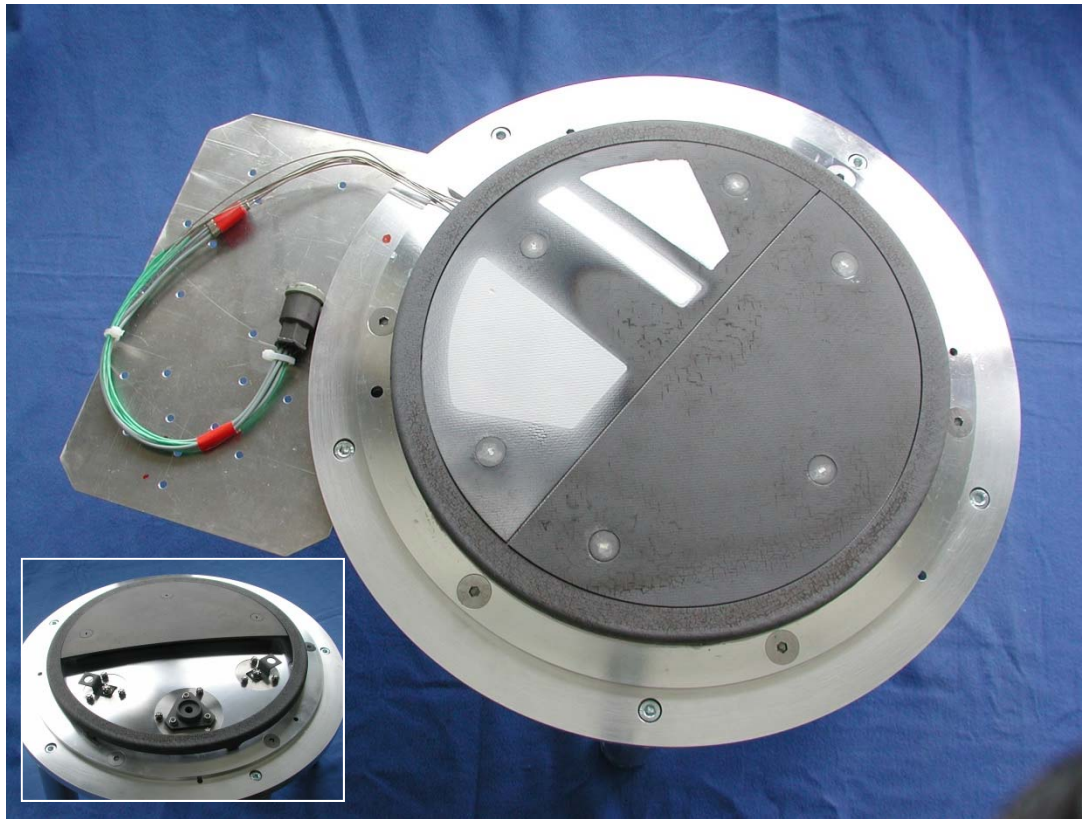
Rundum-Beschichtung eines C/C-SiC Bauteils mit Yttriumsilikat (Plasmaspritzschicht)

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



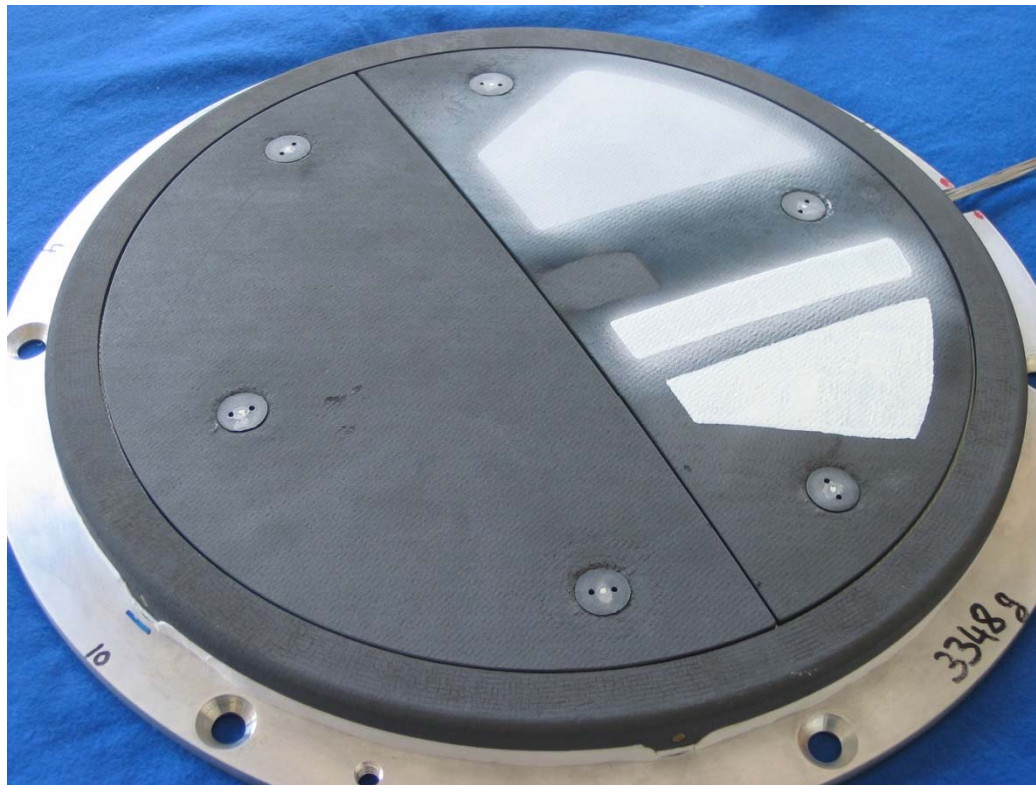
# FOTON Panel: Different Coatings

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



# Experiment Design

## Oxidation Protection Coatings



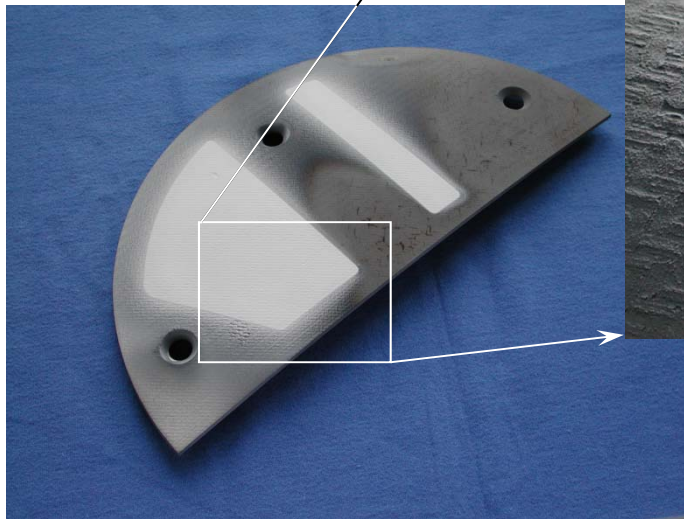
- Standard: CVD-SiC
- Yttrium-silicate
- Titanium-dioxide
- Combination of Y and Ti



# Experiment Design

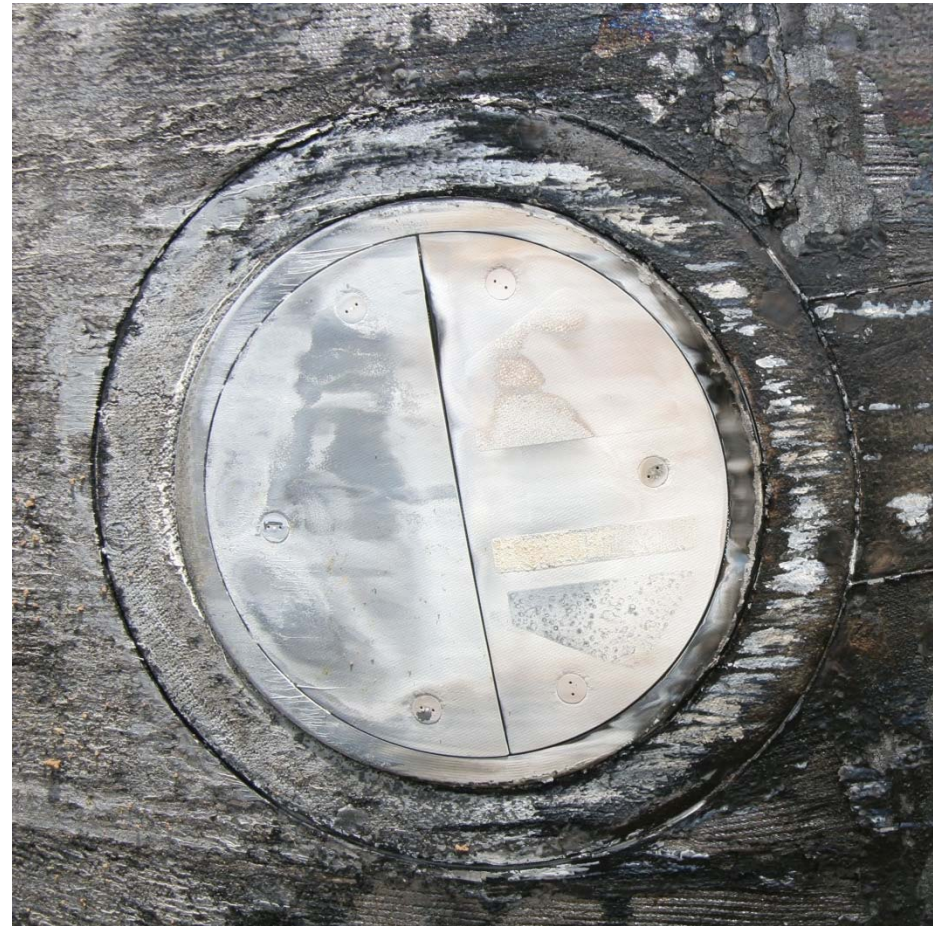
## Oxidation Protection Coatings

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

