



# Entwicklung einer Kompositschicht mit hoher Ionenleitfähigkeit für Metallsubstrat getragene Festelektrolytbrennstoffzellen (SOFCs) im Temperaturbereich von 600-800 °C

Claudia Christenn

Deutsches Zentrum für Luft- und Raumfahrt (DLR)  
Institut für Technische Thermodynamik  
Abteilung Elektrochemische Energietechnik



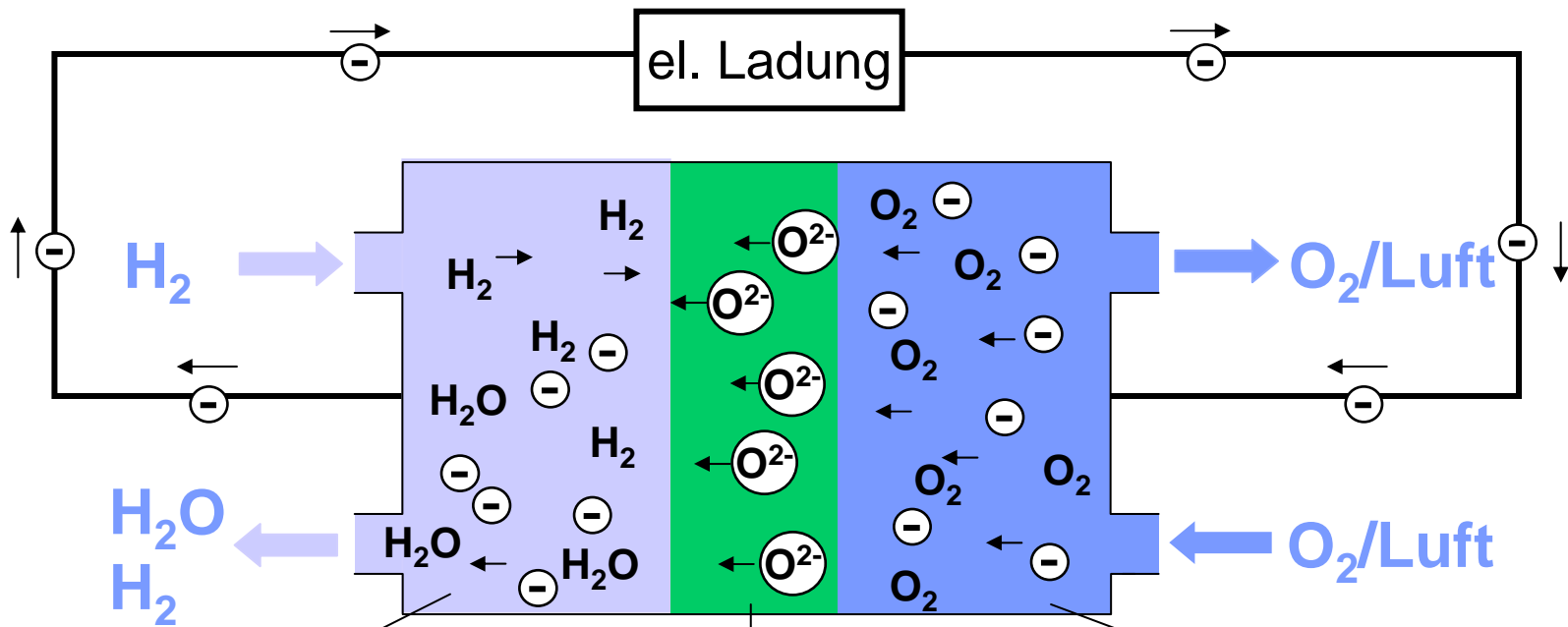
Deutsches Zentrum  
für Luft- und Raumfahrt e.V.  
in der Helmholtz-Gemeinschaft

# Inhalt

- Einführung und Überblick
- Motivation und Ziel
- Ergebnisse
  - Teil 1: Bestimmung des idealen Mischungsverhältnisses (Sinterroute)
  - Teil 2: Prozessanpassung und –parameterermittlung (Plasmaspritzen)
- Zusammenfassung / Ausblick
- Danksagung

# Einführung und Überblick

# SOFC



**Anode**  
Porös  
Elektro-Katalysator ( $H_2$ )  
Elektronen-Ionen Leiter

**Elektrolyt**  
Gasdicht  
Reiner Ionenleiter  
YSZ

**Kathode**  
Porös  
Elektro-Katalysator ( $O_2$ )  
Elektronen-Ionen Leiter

# Motivation und Ziel

Absenkung der Arbeitstemperatur der SOFC von 800 °C auf 600-700 °C (IT-SOFC)

- Verbesserte Schnellstartfähigkeit
- Verbesserte Temperaturwechselbeständigkeit
- Verlängerte Zellenfunktionsdauer (geringere Korrosion bzw. Oxidation der Metallkomponenten)

## Problem

- Bei Absenkung der Temperatur ⇒ Abnahme Leitfähigkeit von YSZ

## Lösungsansätze

- Dünne Elektrolytschicht durch Verwendung von Nanomaterial
- Alternatives Material: ScSZ ( +: ↑ σ, - : ↑ €)
  - Komposit aus ScSZ / YSZ ( +: ↑ σ, + : → €)





# Motivation und Ziel

## Ziel des Projekts: Entwicklung einer YSZ/ScSZ-Kompositschicht

### Erster Schritt: Ermittlung ideales Mischungsverhältnis (Sinterroute)

- Wie verhalten sich YSZ/ScSZ-Mischungen?
  - Sinterverhalten
  - Struktur
  - Ionische Leitfähigkeit

### Zweiter Schritt: Übertragung der Ergebnisse auf mittels Plasmaspritzen hergestellte Schichten

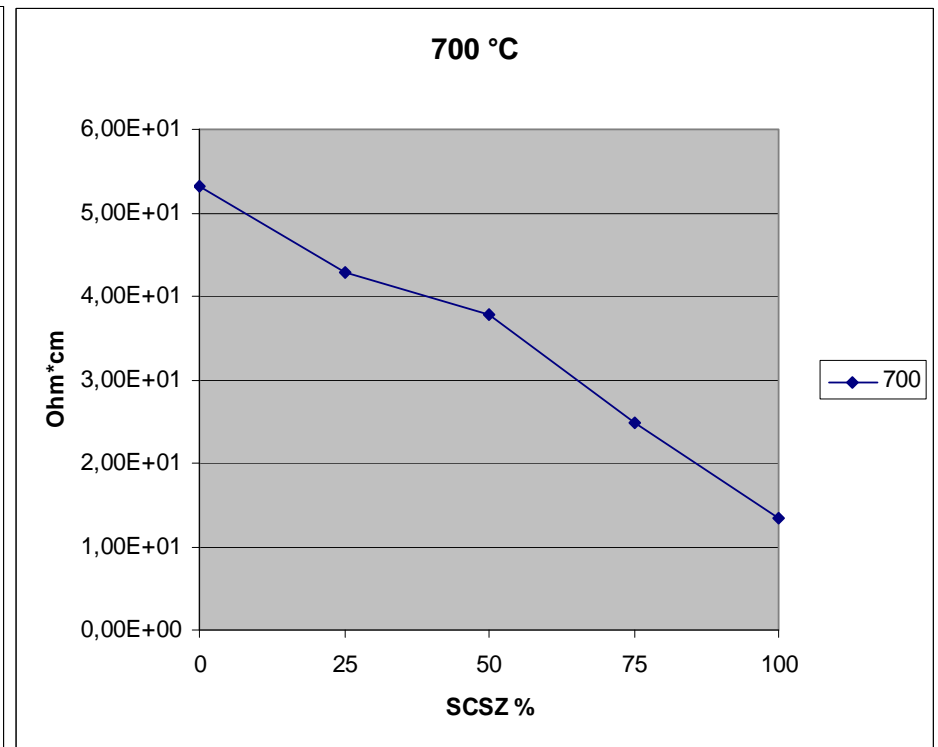
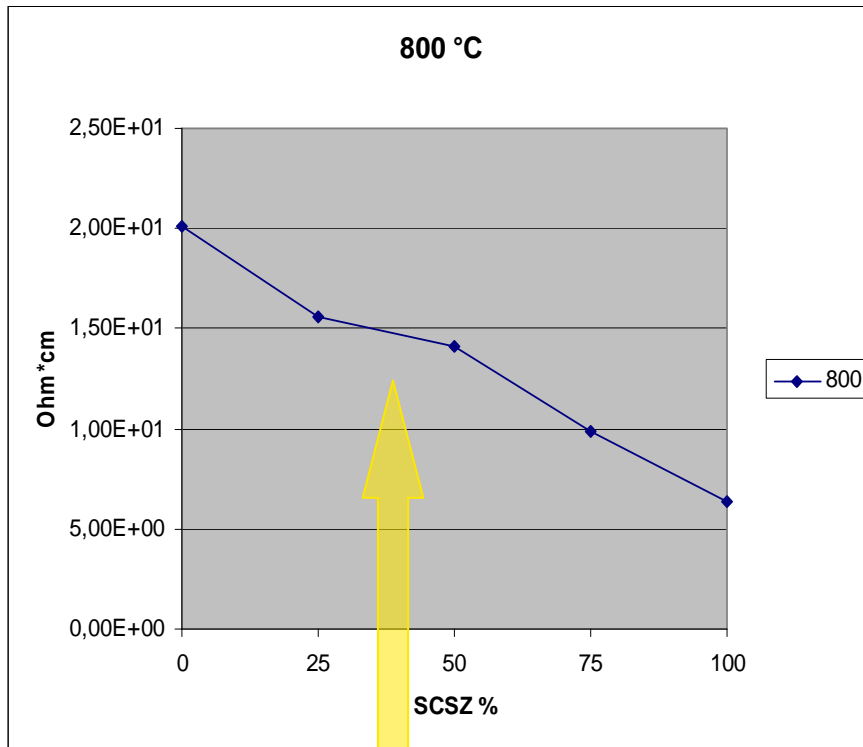
- Wie können YSZ/ScSZ-Schichten hergestellt werden?
  - Prozessumsetzung: **S**olution **P**recursor **P**lasma **S**pray Prozess
  - Prozessparameterermittlung

# Teil 1 – Sinterroute: Ergebnisse

Eigenschaften des Komposits mittels XRD, EDX, REM, Dilatometrie, EIS, Dichtebestimmung

- Sinterroute für Komposit
- Unterscheidung Bulk-/ Korngrenzleitfähigkeit (200 – 900 °C)
- Einfluss Sinterroute auf Leitfähigkeitsmechanismen mittels Modell (Literatur); Validierung der Messungen
  - Einfluss von Korngröße
  - Einfluss von Porosität
- Kubische Struktur des Komposits stabilisiert ab 25 Gew.% 10mol% ScSZ
- Ideales Mischungsverhältnis: 25-50% 10mol% ScSZ /8 mol% YSZ

# Teil 1 – Sinterroute: Ergebnisse



Flächenspezifischer Widerstand:

Plateau - Eigenschaftswechsel reines YSZ – reines ScSZ

- 8 mol% YSZ (YSZ8-TC, Lot #: 315-036, Item #: 312005, FCM;  $d_{50}$ : 0,46 $\mu$ m)
- 10 mol% ScSZ (SC10SZ-TC, Lot #: 315-041, Item # 312007, FCM;  $d_{50}$ : 0,30 $\mu$ m)

# Teil 1 – Sinterroute: Ergebnisse

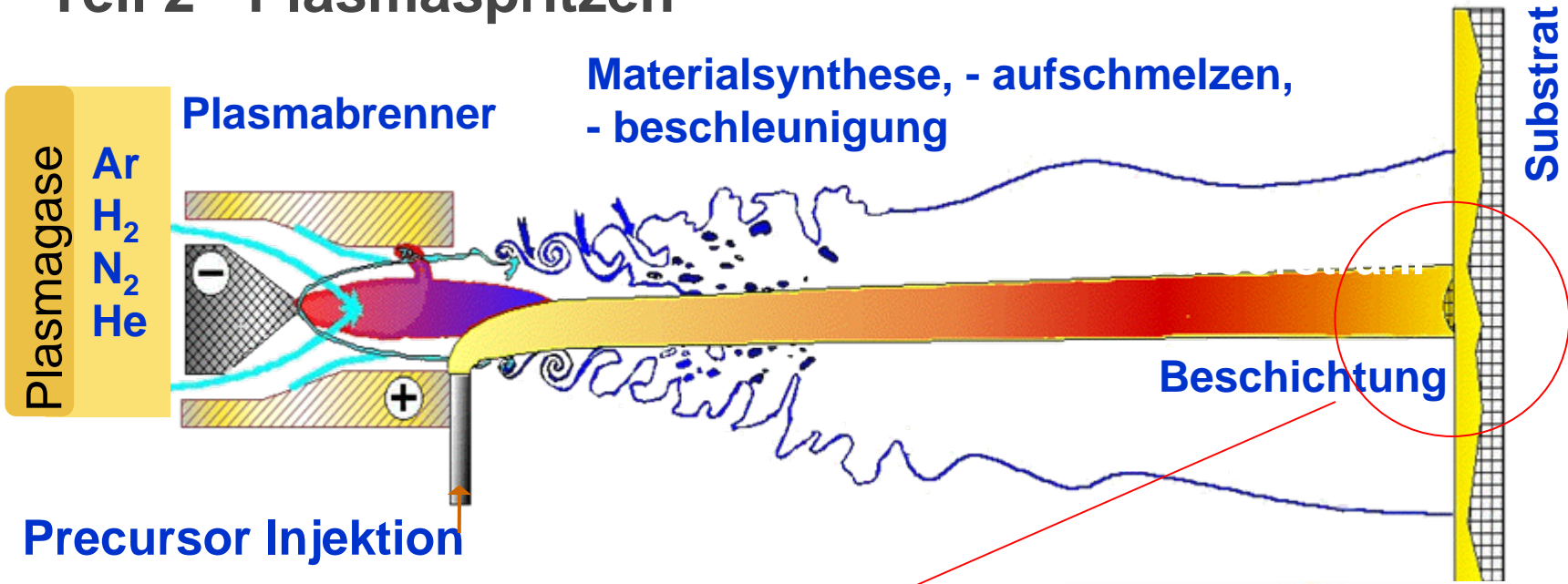
Leitfähigkeit in S/cm

ScSZ % T (°C)	0	25	50	75	100
800	4,98E-02	6,41E-02	7,07E-02	1,02E-01	1,58E-01
700	1,88E-02	2,33E-02	2,64E-02	4,01E-02	7,46E-02

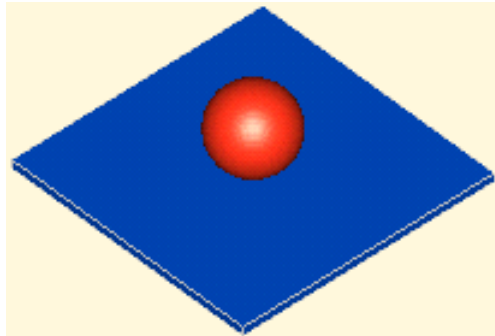
Leitfähigkeit / Kosten-Betrachtung

ScSZ %	0	25	50	75	100
YSZ %	100	75	50	25	0
Preis [USD/kg]	120 (295)	265 (490)	410 (685)	555 (880)	700 (1075)
Leitf./Kosten*10 <sup>4</sup>	1,57 (0,64)	0,88 (0,48)	0,64 (0,39)	0,72 (0,46)	1,07 (0,69)

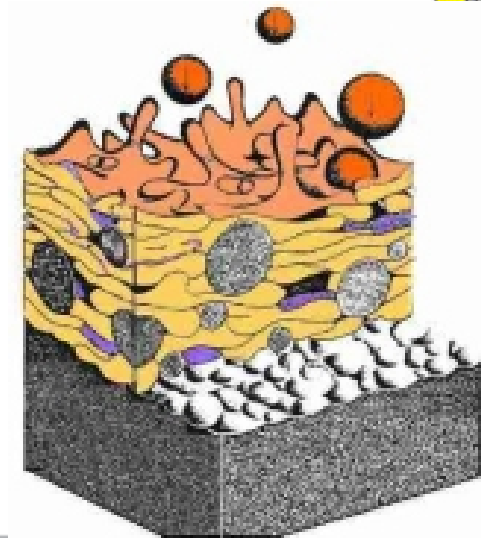
# Teil 2 - Plasmaspritzen



## Partikelauflprall



## Splat-Bildung





## Teil 2 - Plasmaspritzen

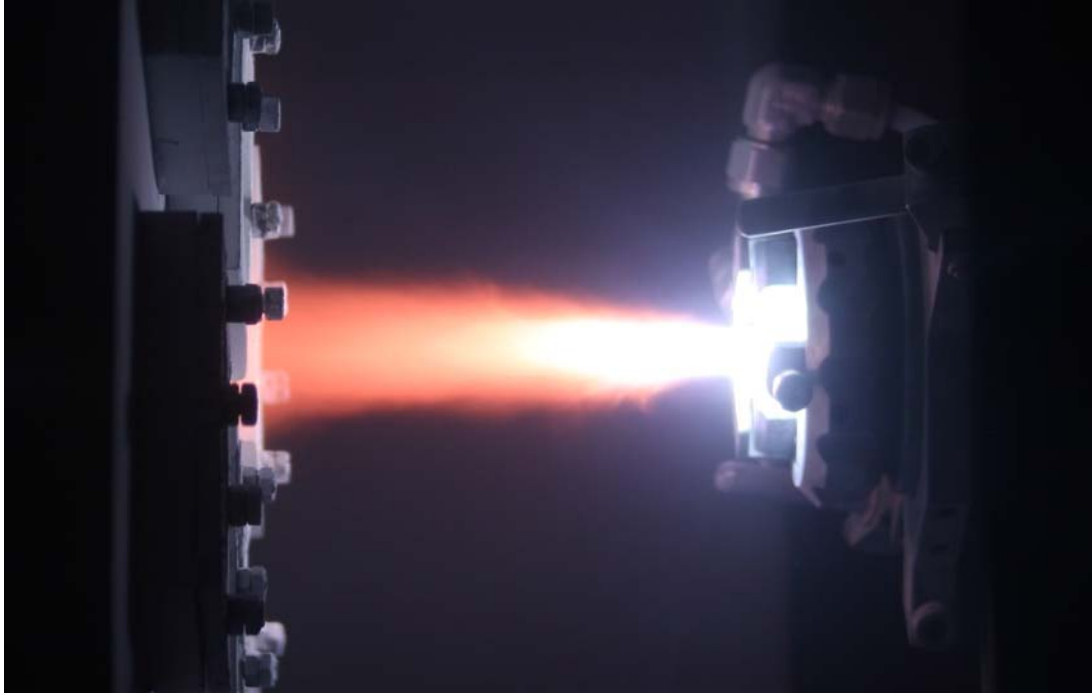
### Vorteile des SPPS-Prozesses

- Material- und Schichtsynthese in einem Schritt
- Hohe Flexibilität für Kompositherstellung
- Herstellung von Nanopartikeln

### Nachteil des SPPS-Prozesses

- Hohe Komplexität durch Material- und Schichtsynthese in einem Schritt

## Teil 2 – Plasmaspritzen



### Materialsynthese:

#### Umwandlung Nitrat zu Oxid

- Beim Erhitzen Zersetzung unter Sauerstoffabspaltung
- Kristallwasser verdampft
- Schwermetallnitratre gehen unter gleichzeitiger Stickstoffdioxidbildung in Oxide über

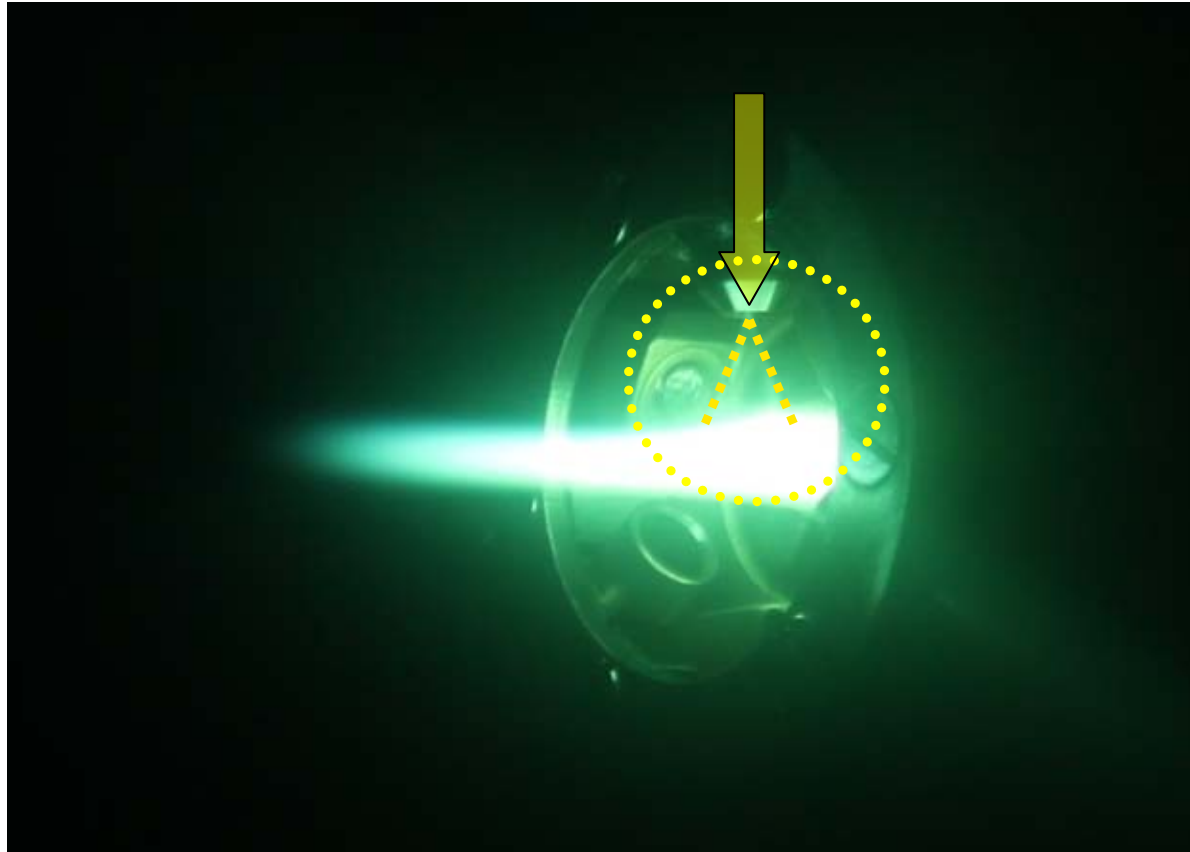


# Teil 2 – Plasmaspritzen: Ergebnisse

## Ergebnisse:

- Injizierung von Nitratlösung mittels Zerstäuberdüse
- Nachweis von YSZ, ScSZ-Herstellung
- Prozessparameter ermittelt
  - Erste Optimierung: Lösungsmittel Ethanol statt H<sub>2</sub>O

## Teil 2 – Plasmaspritzen: Ergebnisse

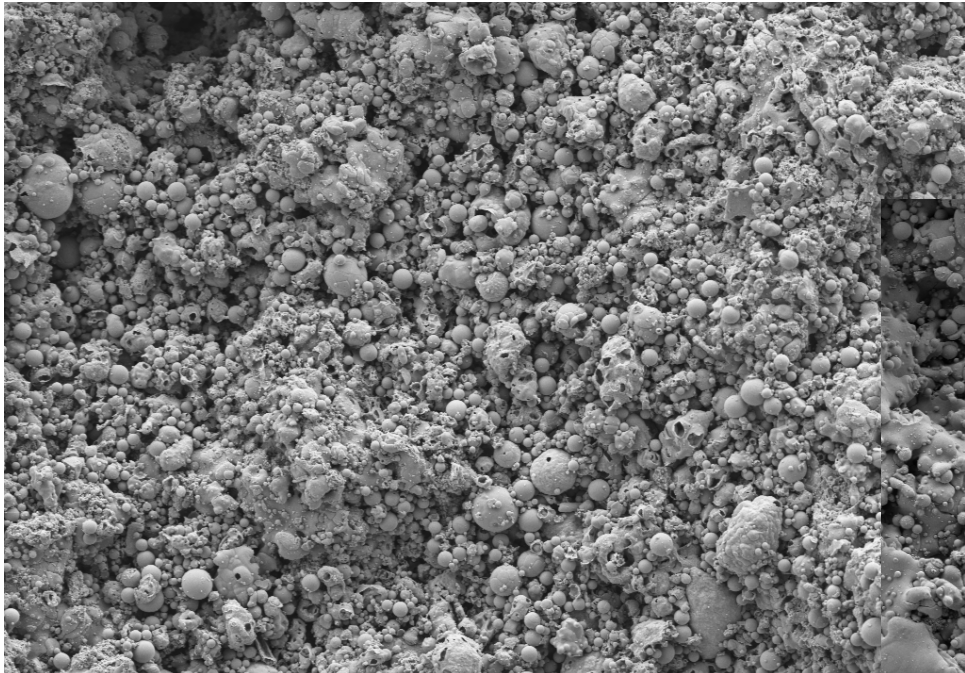




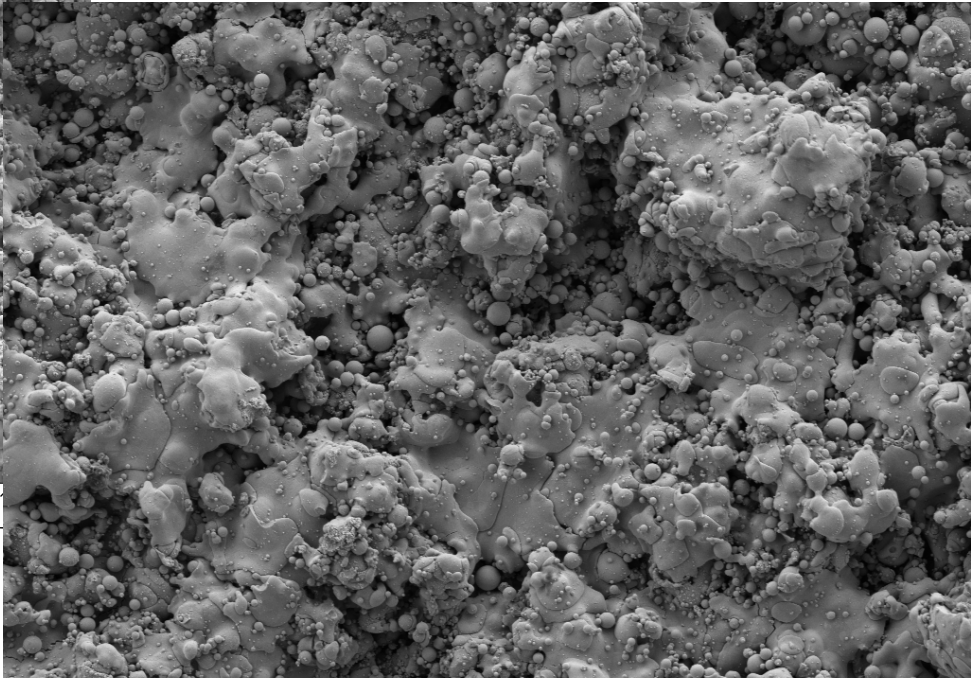
# Teil 2 – Plasmaspritzen: Ergebnisse

## Nitratlösung mit H<sub>2</sub>O

## Nitratlösung mit Ethanol



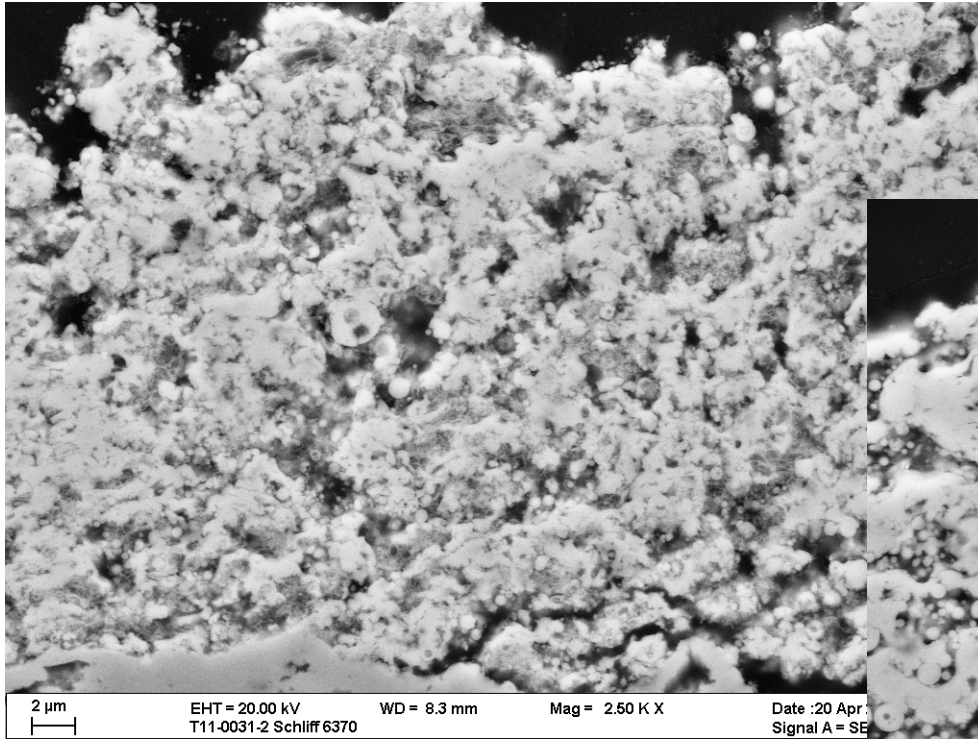
2 µm EHT = 2.00 kV WD = 7.8 mm Mag = 3.00 K X Date :18 May 2011  
T11-0031-2 Signal A = SE2



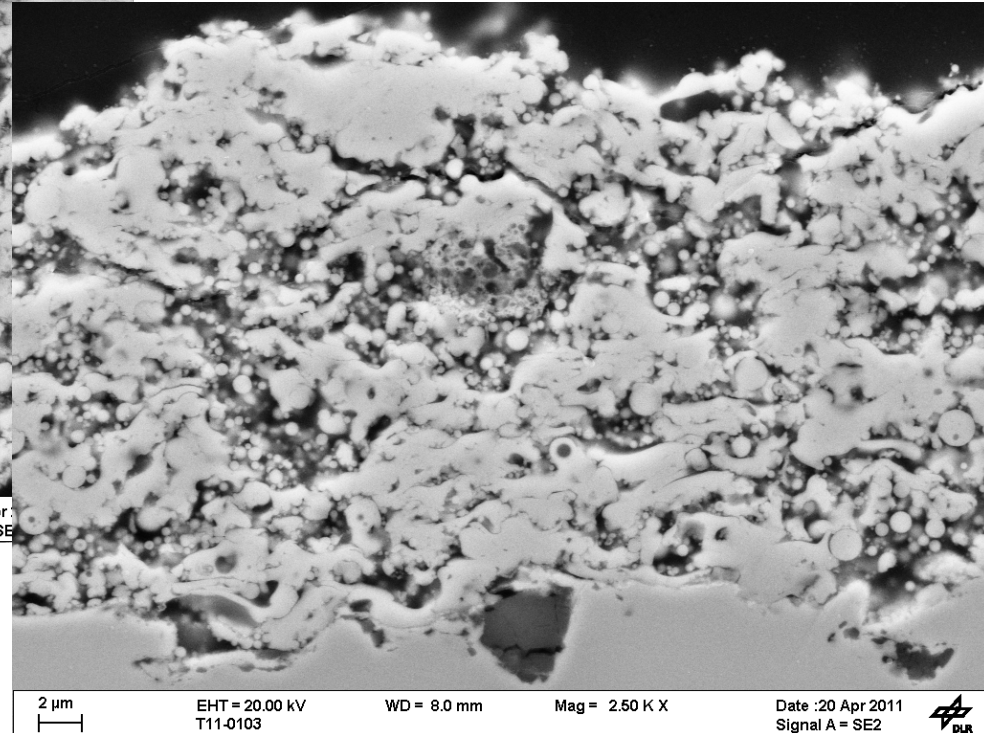
2 µm EHT = 2.00 kV WD = 7.8 mm Mag = 3.00 K X Date :18 May 2011  
T11-0103 Signal A = SE2

# Teil 2 – Plasmaspritzen: Ergebnisse

Nitratlösung mit H<sub>2</sub>O



Nitratlösung mit Ethanol



# Zusammenfassung / Ausblick

Ideales Mischungsverhältnis eines ScSZ / YSZ-Komposits  
...liegt zwischen 25 -50% ScSZ (10 mol%) in 8 mol% YSZ

- Genauere Betrachtung 25-50% ScSZ in YSZ
- Verwendung von Sc(Ce)SZ: Langzeitstabilität

Herstellung von YSZ, ScSZ Schichten mittels SPPS

...wurde nachgewiesen, erster Optimierungsschritt erfolgt

- Dichtere Schicht durch Reduktion der abgeschiedenen, nichtaufgeschmolzenen Nanopartikel
- Herstellung YSZ/ScSZ- Schicht

# Danksagung

## ... für die finanzielle Unterstützung

Ministeriums für Wissenschaft, Forschung und Kunst (MWK)

Landesagentur für Elektromobilität und  
Brennstoffzellentechnologie (e-mobil BW GmbH)

Brennstoffzellen- und Batterie-Allianz Baden-Württemberg  
(BBA-BW)

## ...den Kollegen des DLR für ihre Unterstützung

Ina Plock, Robert Ruckdäschel, Steffen Wolf,  
Gudrun Steinhilber, Volker Thielke, Thomas Barnes

## ...Ihnen für Ihre Aufmerksamkeit.

