

(12)

Patentschrift

(21) Anmeldenummer: A 50447/2020
(22) Anmeldetag: 20.05.2020
(45) Veröffentlicht am: 15.12.2022

(51) Int. Cl.: **C23C 14/06** (2006.01)
C23C 14/08 (2006.01)
C23C 14/16 (2006.01)
C23C 28/02 (2006.01)

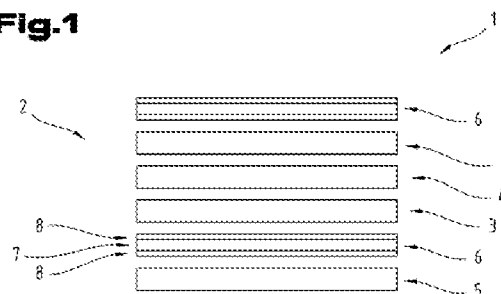
(56) Entgegenhaltungen:
EP 1850412 A1
DE 602005005466 T2
JP 2013084421 A
JP S62204505 A
US 6998028 B1

(73) Patentinhaber:
High Tech Coatings GmbH
4663 Laakirchen (AT)
(72) Erfinder:
Preinfalk Klaus Dipl.Ing. (FH) MSc
4491 Niederneukirchen (AT)
(74) Vertreter:
Anwälte Burger und Partner Rechtsanwalt
GmbH
4580 Windischgarsten (AT)

(54) Verfahren zur Herstellung einer Schutzschicht auf einem Bauelement

(57) Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung eines Interkonnektors für eine Hochtemperatur-Brennstoffzelle (1), wobei auf einem metallischen Grundkörper (7) des Interkonnektors eine Schutzschicht (8) hergestellt wird, die (8) mehrlagig ausgebildet wird zumindest umfassend eine erste Lage (9) und eine zweite Lage (10), wobei die erste Lage (9) Oxide mit zumindest einem Element aus der Gruppe der Seltenen Erden aufweist und näher an dem metallischen Grundkörper (7) angeordnet wird, als die zweite Lage (10), und wobei die erste Lage (9) in einer Abscheidekammer gebildet wird, wobei in der Abscheidekammer aus einer metallischen Quelle durch Kathodenzerstäubung Teilchen erzeugt werden, die zur Ausbildung der ersten Lage (9) mit einem Bestandteil der Atmosphäre in der Abscheidekammer zu Oxiden umgesetzt werden, die die erste Lage (9) aufbauen oder bilden.

Fig.1



Beschreibung

[0001] Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung eines Interkonnektors für eine Hochtemperatur-Brennstoffzelle, wobei auf einem metallischen Grundkörper des Interkonnektors eine Schutzschicht hergestellt wird, die mehrlagig ausgebildet wird zumindest umfassend eine erste Lage und eine zweite Lage, wobei die erste Lage Oxide mit zumindest einem Element aus der Gruppe der Seltenen Erden aufweist und näher an dem metallischen Grundkörper angeordnet wird, als die zweite Lage.

[0002] Weiter betrifft die Erfindung ein Verfahren zur Herstellung einer Hochtemperatur-Brennstoffzelle umfassend zumindest einen Interkonnektor.

[0003] Metallische Bauelement der eingangs beschriebenen Art finden Verwendung in Hochtemperatur-Brennstoffzellen (abgekürzt SOFC Solid Oxygen Fuel Cell), insbesondere für Interkonnektoren (auch Bipolarplatten genannt). Die Betriebstemperaturen liegen dabei üblicherweise im Bereich von ca. 600 °C bis ca. 1.000 °C und ermöglichen die Verwendung zahlreicher Brennstoffe, von denen die wichtigsten unter anderen H_2 , CH_4 und CO zusammen mit Luft sind.

[0004] Zur Stromerzeugung werden in der Regel mehrere Brennstoffzellen in Reihe geschaltet. Zur Verbindung der einzelnen Zellen dient der Interkonnektor, der üblicherweise plattenförmig ausgebildet ist. Diese Interkonnektoren werden als Brenngas und Oxidationsmittel getrennt zu leitendes Bindeglied zwischen zwei Brennstoffzellen angeordnet und können gleichzeitig auch als tragende Komponente für die gesamte Konstruktion bei entsprechender Ausgestaltung fungieren.

[0005] Ein bevorzugtes Design der Interkonnektoren besteht aus Metallblechen, welche Chrom als wesentlichen Legierungsbestandteil enthalten, da Chromoxid bildende Hochtemperaturwerkstoffe eine gute Oxidationsbeständigkeit aufweisen. Diese chromhaltigen metallischen Werkstoffe bilden bereits unter Normalbedingungen Chromoxidhaltige Oberflächenschichten aus. Bei den Betriebsbedingungen der Brennstoffzellen reagieren die Chromoxide mit Sauerstoff und Wasser zu Chromtrioxid (Cr_2O_3) und/oder dessen Hydraten ($CrO_2(OH)_2$ (Chromsäure) und $CrO(OH)_4$). Das Chromtrioxid der Oberflächenschicht selbst besitzt allerdings eine nur gering ausgeprägte elektrische Leitfähigkeit. Die Chromoxidhydrate sind andererseits bei den Betriebstemperaturen der Hochtemperatur-Brennstoffzellen gasförmige Spezies, die durch den Gasraum zur Grenzfläche zwischen Elektrolyt und Kathode transportiert werden können. Dort lagern sich die Cr(VI)-Verbindungen ab. Dadurch behindern Sie die Sauerstoffreduktion an dieser Stelle. Eine signifikante Verringerung der Leistung und Lebensdauer der Brennstoffzelle ist die Folge. Mechanismen die zu einer Verminderung der elektrischen Leistung und Funktionsfähigkeit und damit zu einer Begrenzung der Lebensdauer eines Brennstoffzellenstacks führen, sind daher u.a. das Aufwachsen einer elektrisch schlecht leitenden Oxidschicht auf dem metallischen Substrat und das Abdampfen von Cr-Verbindungen (mit anschließender Ablagerung und damit Vergiftung der Kathode).

[0006] Beide Mechanismen können durch eine Schutzschicht auf dem Interkonnektor kontrolliert werden. Es gibt in der Patentliteratur eine Reihe von Ansätzen zur Ausformung dieser Schutzschichten. Grob kann man zwischen nicht-metallischen, zumeist oxidischen, Schutzschichten und metallischen Schutzschichten unterscheiden. Die oxidischen Schutzschichten weisen häufig Schichtdicken von mehr als 50 µm auf, womit die elektrische Leitfähigkeit limitiert ist. Weiter können diese Schutzschichten durchgehende Risse ausbilden, welche in der Regel nicht ausheilen und damit die Chrom-Diffusion an die Oberfläche und die anschließende Verdampfung nicht wirkungsvoll unterbindet. Kommerziell wird häufig eine keramische Schutzschicht basierend auf Lanthan Strontium Mangan Perovskiten eingesetzt, wie sie beispielsweise in der WO 2008/003113 A1 oder der US 2010/0129693 A1 beschrieben ist.

[0007] Keramische Schutzschichten bestehend aus zwei- oder drei-phasigen Legierungen wie CoMnCr-Spinelle, die aus der US 2017/0054159 A1 bekannt sind, erwiesen sich, speziell bei Temperaturen von mehr als 750°C, als nicht sehr effektiv bei der Verminderung der Chrom-Ver-

dampfung.

[0008] Metallische Schutzschichten werden im Betrieb oxidiert und es bilden sich oxidische Spinelle aus, die eine relativ (zu Chromoxiden) hohe elektrische Leitfähigkeit haben.

[0009] Es sind auch mehrlagige Schutzschichten bekannt, beispielsweise aus der EP 1 819 507 B1, der US 2015/0079498 A1, der US 2009/0029187 A1 und der US 7,875,360 B2.

[0010] Die AT 521 011 A4 beschreibt einen Interkonnektor mit einem metallischen Grundkörper und einer darauf angeordneten Schutzschicht, wobei die Schutzschicht mehrlagig ausgeführt ist, zumindest umfassend eine erste, oxidische Lage und eine zweite, Oxide mit Spinellstruktur bildende Lage, wobei die erste oxidische Lage näher an dem metallischen Grundkörper angeordnet ist, als die zweite, Oxide mit Spinellstruktur bildende Lage, und wobei die erste, oxidische Lage ein Metalloxid eines Metalls der Gruppe der Seltenen Erden enthält und/oder ein Metalllegierungsoxid enthält, das zumindest ein Element aus der Gruppe der Seltenen Erden enthält. Wesen der Erfindung dieser Druckschrift ist, dass die Oxide durch thermische, oxidative Nachbehandlung erzeugt werden.

[0011] Die EP 1 850 412 A1 beschreibt eine mehrschichtige Beschichtung, die für metallhaltige Oberflächen von Interkonnektoren geeignet ist, umfassend mindestens zwei Schichten, wobei die erste Schicht, die der metallhaltigen Oberfläche zugewandt ist, und die zweite Schicht, die der umgebenden Atmosphäre zugewandt ist, beide ein Oxid umfassen. Die erste Schicht minimiert die Diffusion von Metall-Kationen nach außen und die zweite Schicht reduziert das Eindiffundieren von Sauerstoff-Ionen.

[0012] Aus der DE 602005005466 T2 ist ein Verfahren zum Herstellen eines magnetischen Aufzeichnungsmediums bekannt, umfassend den Schritt des nicht-reaktiven Sputterns von mindestens einer ersten Dünnschicht zum Speichern von Daten über einem Substrat von einem Sputtertarget, wobei das Sputtertarget Cobalt, Platin, ein erstes Metalloxid, weiter umfassend ein erstes Metall und Sauerstoff, und ein zweites Metalloxid umfasst, wobei die erste Dünnschicht zum Speichern von Daten Cobalt, Platin und ein stöchiometrisches drittes Metalloxid, umfassend das erste Metall und Sauerstoff, umfasst, wobei während des Sputterns jedwede Nicht-Stöchiometrie des dritten Metalloxids in der ersten Dünnschicht zum Speichern von Daten zur Verwendung von Sauerstoff von dem zweiten Metalloxid in dem Sputtertarget kompensiert wird, und wobei stöchiometrische Mengen von Sauerstoff innerhalb Sauerstoffhaltiger Korngrenzen des magnetischen Aufzeichnungsmediums bereitgestellt werden.

[0013] Der vorliegenden Erfindung liegt die Aufgabe zu Grunde, einen Interkonnektor bzw. eine Hochtemperatur-Brennstoffzelle wirtschaftlicher herzustellen zu können.

[0014] Die Aufgabe der Erfindung wird mit dem eingangs genannten Verfahren gelöst, nach dem vorgesehen ist, dass die erste Lage in einer Abscheidungskammer gebildet wird, wobei in der Abscheidungskammer aus einer metallischen Quelle durch Kathodenzerstäubung Teilchen erzeugt werden, wobei die Teilchen zur Ausbildung der ersten Lage mit einem Bestandteil der Atmosphäre in der Abscheidungskammer zu Oxiden umgesetzt werden, die die erste Lage aufbauen oder bilden.

[0015] Weiter wird die Aufgabe der Erfindung mit dem eingangs genannten Verfahren zur Herstellung der Hochtemperatur-Brennstoffzelle gelöst, nach dem der Interkonnektor erfindungsgemäß hergestellt wird.

[0016] Durch die „in-situ“ Erzeugung der Oxide während der Abscheidung der ersten Lage auf dem Substrat kann im Vergleich zur genannten thermischen Nachbehandlung eine dichtere Schutzschicht aufgebaut werden. Damit ist das Verfahren der Erfindung nicht nur wirtschaftlicher als das voranstehende genannte Verfahren, nach dem die Oxide der ersten Lage in zwei Prozessschritten hergestellt werden, sondern kann damit auch ein qualitativ höherwertiges Produkt hergestellt werden, da durch die dichtere erste Lage das darunter liegende Substrat besser vor korrosiven Angriffen von im Interkonnektor diffundierenden Substanzen geschützt werden kann. Darüber hinaus können damit auch andere als die bei der thermischen Nachbehandlung erzeugten

Oxide (einfacher) erzeugt werden, sodass also auch Zusammensetzungen möglich sind, die besser auf die jeweiligen Bedürfnisse, wie beispielsweise einen möglichst geringen elektrischen Widerstand, abstimmbare sind.

[0017] Insbesondere wenn die erste Lage zusätzlich zu einem Seltene Erden Element, wie beispielsweise Lanthan, nach einer Ausführungsvariante der Erfindung Chrom und/oder Eisen und/oder Mangan und/oder Kobalt enthält, kommen die Vorzüge des Verfahrens zur Geltung, da beispielsweise Lanthan zu Chrom und Eisen keine bzw. eine schlechte Haftung ausbildet, die erst durch die oxidative Nachbehandlung verbessert wird. Es kann also zu einer Delamination der Schutzschicht kommen. Nach dem erfindungsgemäßen Verfahren ist dies nicht möglich, da die Oxide bereits bei der Abscheidung der Metalle aus diesen gebildet werden.

[0018] Bevorzugt weist nach einer weiteren Ausführungsvariante die zweite Lage Oxide mit Spinellstruktur auf, da für die Schichten die Haftung auf dem Substrat mit der ersten Lage verbessert werden kann, wenn diese bereits vor dem Abscheiden der zweiten Lage Oxide aufweist.

[0019] Dabei kann nach einer weiteren Ausführungsvariante der Erfindung vorgesehen sein, dass für die zweite, Oxide mit Spinellstruktur bildende Lage zumindest zwei Metalle aus einer Gruppe bestehend aus Mn, Co, Fe, Nb, Cr, V miteinander abgeschieden werden, wobei die Summe der Oxidationszahlen der die Spinellstruktur ausbildenden Metallkationen +8 ergibt. Die zweite Lage kann damit im Vergleich zu üblichen keramischen Schichten über die Kathodenzerstäubung deutlich schneller und ökonomischer abgeschieden werden.

[0020] Gemäß einer Ausführungsvariante der Erfindung dazu kann vorgesehen sein, dass zur Ausbildung der zweiten Lage neben den zwei Metallen aus der Gruppe bestehend aus Mn, Co, Fe, Nb, Cr, V auch zumindest ein Element aus der Gruppe der Seltenen Erden mitabgeschieden wird, insbesondere jenes Element, das auch für die Ausbildung der ersten Lage abgeschieden wurde. Von Vorteil ist dabei, dass aufgrund der Schutzwirkung der zweiten Lage die erste, oxidische Lage sehr dünn und damit auch sehr stabil ausgeführt werden kann. Dies ist insbesondere von Bedeutung bei der Fertigung von Brennstoffzellenstapeln.

[0021] Aufgrund der voranstehen angesprochenen Ausbildung einer gasdichten ersten Lage kann nach einer weiteren Ausführungsvariante der Erfindung vorgesehen werden, dass vor der Anordnung der ersten Lage auf dem metallischen Grundkörper anhaftende Oxide mechanisch entfernt werden. Diese Oxide sind zum Beispiel typisch für gesinterte Bauteile. Durch deren Entfernung der Oxide können die Eigenschaften des Bauelementes verbessert werden. Von Vorteil ist dabei, dass dies mit effektiven, einfachen Verfahren, wie z.B. Sandstrahlen, erfolgen kann, da - wie dies bereits voranstehend ausgeführt wurde - es im Rahmen der Erfindung möglich ist, die erste, oxidische Lage weitgehend gasdicht auszubilden.

[0022] Zur weiteren Verbesserung der voranstehend genannten Effekte kann nach anderen Ausführungsvarianten der Erfindung vorgesehen sein, dass der Anteil des zumindest einen Elements aus der Gruppe der Seltenen Erden in der zweiten, Oxide mit Spinellstruktur bildenden Lage über die Schichtdicke dieser Lage variiert. Es ist damit möglich, Ausheileffekte von Rissen zu verstärken.

[0023] Zum besseren Verständnis der Erfindung wird diese anhand der nachfolgenden Figuren näher erläutert.

[0024] Es zeigen jeweils in vereinfachter, schematischer Darstellung:

[0025] Fig. 1 einen Ausschnitt aus einer Hochtemperatur-Brennstoffzelle;

[0026] Fig. 2 einen Ausschnitt aus einem Bauelement.

[0027] Einführend sei festgehalten, dass in den unterschiedlich beschriebenen Ausführungsformen gleiche Teile mit gleichen Bezugszeichen bzw. gleichen Bauteilbezeichnungen versehen werden, wobei die in der gesamten Beschreibung enthaltenen Offenbarungen sinngemäß auf gleiche Teile mit gleichen Bezugszeichen bzw. gleichen Bauteilbezeichnungen übertragen werden können. Auch sind die in der Beschreibung gewählten Lageangaben, wie z.B. oben, unten, seitlich usw. auf die unmittelbar beschriebene sowie dargestellte Figur bezogen und sind diese

Lageangaben bei einer Lageänderung sinngemäß auf die neue Lage zu übertragen.

[0028] In Fig. 1 ist ein Ausschnitt aus einer Hochtemperatur-Brennstoffzelle 1 gezeigt. Die Hochtemperatur-Brennstoffzelle 1 weist mehrere gleiche Module 2 auf (in Fig 1 ist nur eines dargestellt), wobei jedes Modul 2 eine Kathode 3, einen Elektrolyt 4 und eine Anode 5 aufweist. Weiter weisen die Module 2 auch Bauelemente 6 zur Trennung der einzelnen Module 2, die sogenannten Interkonnektoren, auf.

[0029] Dieser prinzipielle Aufbau einer Hochtemperatur-Brennstoffzelle 1 ist aus dem Stand der Technik bekannt, sodass zu weiteren Details der Hochtemperatur-Brennstoffzelle 1 darauf verwiesen sei.

[0030] Vorliegende Erfindung beschäftigt sich primär mit dem Bauelement 6 bzw. dessen Herstellung.

[0031] Wie bereits erwähnt, ist das Bauelement 6 ein Interkonnektor.

[0032] Das Bauelement 6 weist einen metallischen Grundkörper 7 auf. Vorzugsweise ist dieser metallische Grundkörper 7 plattenförmig oder blechförmig ausgebildet. Er kann aber auch eine andere Form aufweisen, beispielsweise eine zylinderförmige, etc. Zudem kann die Oberfläche des Grundkörpers 7 strukturiert sein. Die Strukturierung kann beispielsweise in Form eines Wellenmusters oder eines Waffelmusters oder in Form von Nuten, etc. ausgebildet sein.

[0033] Prinzipiell kann der metallische Grundkörper 7 aus einem Metall oder einer Metalllegierung bestehen, die ausgewählt ist aus einer Gruppe umfassend oder bestehend aus Edelstählen mit einem Chromanteil von mindestens 15 Gew.-%, insbesondere zwischen 15 Gew.-% und 97 Gew.-%.

[0034] Als Edelstahl kann beispielsweise der Werkstoff Crofer® 22 APU von Thyssen Krupp VDK GmbH verwendet werden.

[0035] In der bevorzugten Ausführungsvariante des Bauelements 6 besteht der metallische Grundkörper 7 jedoch aus einer Legierung mit Chrom als wesentlichem Legierungselement (neben gegebenenfalls vorhandenen weiteren Legierungselementen), insbesondere als Hauptbestandteil. Besonders bevorzugt beträgt der Chromanteil gemäß einer Ausführungsvariante der Erfindung zumindest 70 Gew.-%, insbesondere zumindest 90 Gew.-%, beispielsweise 95 Gew.-%. Die Chromlegierung kann einen Chromanteil zwischen 70 Gew.-% und 95 Gew.-% aufweisen.

[0036] Besonders bevorzugt wird eine ferritische Chromlegierung. Der Eisenanteil an diesen Legierungen kann zwischen 2 Gew.-% und 10 Gew.-% betragen. Beispielsweise kann eine ferritische Chromlegierung mit einem Eisenanteil von 5 Gew.-% und einem Chromanteil von 95 Gew.-% eingesetzt werden.

[0037] Als Edelstahl kann beispielsweise der Werkstoff CFY der Firma Plansee SE verwendet werden.

[0038] Ein Teil des Chroms kann auch durch zumindest ein weiteres Legierungselement ersetzt sein, beispielsweise Yttrium, Mangan, Kupfer oder andere Seltene Erden Metalle. Das oder die neben Eisen weiteren Legierungselemente der Chromlegierung können in einem Anteil vorhanden sein, der ausgewählt ist aus einem Bereich von in Summe 0,01 Gew.-% und 3 Gew.-%.

[0039] Das Bauelement 6 weist auf zumindest einer Oberfläche eine Schutzschicht 8 auf. Vorzugsweise sind mehrere Oberflächen des Bauelements 6 mit einer Schutzschicht 8 versehen, insbesondere jene Oberflächen, die mit oxidierenden Substanzen, insbesondere (heißen) Gasen, in Berührung kommen.

[0040] Wie besser aus Fig. 2 zu ersehen ist, die einen Ausschnitt aus dem Bauelement 6 zeigt, ist die Schutzschicht 8 mehrlagig ausgeführt. Sie umfasst eine erste Lage 9 und eine zweite Lage 10 bzw. besteht daraus. Die erste Lage 9 ist oxidisch. Die erste Lage weist bevorzugt einen Anteil an perovskitischen Kristallstrukturen auf.

[0041] Die zweite Lage 10 weist vorzugsweise Oxide mit Spinellstruktur auf bzw. besteht daraus.

[0042] Wie aus Fig. 2 ersichtlich ist, ist die erste Lage 9 zum metallischen Grundkörper 7 näher angeordnet als die zweite Lage 10. Insbesondere ist die erste Lage 9 unmittelbar auf dem metallischen Grundkörper 7 angeordnet, und insbesondere damit verbunden.

[0043] Die erste Lage 9 besteht aus einem oder umfasst ein Metall der Gruppe der Seltenen Erden bzw. einer Metalllegierung, die zumindest ein Element aus der Gruppe der Seltenen Erden enthält. Es sind dies die Elemente Scandium, Yttrium, Lanthan, Cer, Praseodym, Neodym, Promethium, Samarium, Europium, Gadolinium, Terbium, Dysprosium, Holmium, Erbium, Thulium, Ytterbium und Lutetium. Falls die erste, oxidische Lage 9 aus einer Metalllegierung gebildet ist, kann diese zumindest ein weiteres Element aus der Gruppe der Seltenen Erden enthalten.

[0044] Gemäß einer bevorzugten Ausführungsvariante weist die erste Lage 9 einen Chromanteil auf. Die erste Lage 9 kann also beispielsweise aus zumindest einem Seltene Erden Metall, Chrom und Sauerstoff bestehen. Gegebenenfalls kann auch zumindest ein weiteres Element enthalten sein, das aus dem metallischen Grundkörper 7 stammt.

[0045] Zusätzlich oder alternativ zu Chrom bzw. einem Chromoxid kann die erste Lage auch Eisen und/oder Mangan und/oder Kobalt bzw. die daraus gebildeten Oxide aufweisen.

[0046] Der Mengenanteil des zumindest einen Metalls aus der Gruppe der Seltenen Erden an der Metalllegierung der ersten Lage 9 kann ausgewählt sein aus einem Bereich von 10 Gew.-% bis 50 Gew.-%. Falls mehrere Seltene Erden Metalle vorhanden sind, kann deren Summenanteil an der Metalllegierung ausgewählt sein aus einem Bereich von 10 Gew.-% bis 50 Gew.-%. Den Rest auf 100 Gew.-% bilden Chrom, und gegebenenfalls ein anderes Legierungselement oder mehrere andere Legierungselemente des metallischen Grundkörpers 7, und Sauerstoff.

[0047] Nach einer Ausführungsvariante des Bauelements 6 weist auch die zweite Lage 10 zumindest ein Element aus der Gruppe der Seltenen Erden auf. Der Anteil des zumindest einen Elementes aus der Gruppe der Seltenen Erden in der zweiten Lage 10 kann gemäß einer weiteren Ausführungsvariante ausgewählt sein aus einem Bereich von 0,01 Atom-% bis 10 Atom-%, insbesondere aus einem Bereich von 0,1 Atom-% bis 5 Atom-%.

[0048] Beispielsweise kann die zweite Lage 10 eine der folgenden Zusammensetzungen aufweisen:

[0049] - CoMnLa, wobei der Anteil an La 5 Atom-% beträgt und der Rest auf 100 Atom.- % zu jeweils 50 % auf Co und Mn aufgeteilt ist. Die erste Lage 9 kann hier bevorzugt durch La, Cr und Sauerstoff gebildet sein.

[0050] - CoMnCe, wobei der Anteil an Ce zumindest annähernd 7 Atom-% beträgt und der Rest auf 100 Atom.-% zu jeweils 50 % auf Co und Mn aufgeteilt ist. Die erste Lage 9 kann hier bevorzugt durch Ce, Cr und Sauerstoff gebildet sein.

[0051] Die erste Lage 9 kann sehr dünn ausgeführt sein. Eine Schichtdicke 11 der gesamten Schutzschicht 8 kann ausgewählt sein aus einem Bereich von 1 µm bis 20 µm, insbesondere aus einem Bereich von 1 µm bis 11 µm. Dabei ist bevorzugt die erste Lage 9 dünner ausgeführt, als die zweite Lage 10. Die erste Lage 9 kann vorzugsweise eine Schichtdicke 12 aufweisen, die ausgewählt ist aus einem Bereich von 2 nm bis 0,5 µm, insbesondere aus einem Bereich von 50 nm bis 200 nm. Den Rest auf die gesamte Schichtdicke 11 der Schutzschicht bildet die zweite Lage 10. Sowohl die erste Lage 9 als auch die gesamte Schutzschicht 8 können aber auch davon abweichende Schichtdicken aufweisen.

[0052] Die Konzentration des zumindest einen Elementes aus der Gruppe der Seltenen Erden in der zweiten Lage 10 kann über die gesamte Schichtdicke dieser Lage 10 konstant sein (im Rahmen der herstellungsbedingten Schwankungen). Es besteht aber auch die Möglichkeit, dass der Anteil des zumindest einen Elementes aus der Gruppe der Seltenen Erden in der zweiten Lage 10 über die Schichtdicke dieser Lage 10 variiert, also einen Konzentrationsgradienten aufweist. Beispielsweise kann dieser Konzentrationsgradient von 50 Atom-% an der Grenzfläche zur ersten Lage 9 bis zu 0,1 Atom-% über die Schichtdicke der Lage 10 abfallen.

[0053] Bei mehr als einem Seltenen Erde Element in der zweiten Lage 10 können alle oder meh-

rere oder auch nur eines dieser Elemente mit einem Konzentrationsgradienten über die Schichtdicke der Lage 10 ausgebildet sein.

[0054] Der Konzentrationsgradient kann linear oder als Funktion von x^2 oder x^3 oder logarithmisch, etc., verlaufend ausgebildet sein.

[0055] Nach einer weiteren Ausführungsvariante des Bauelementes 6 kann vorgesehen sein, dass die erste Lage 9 zumindest zwei Elemente aus der Gruppe der Seltenen Erden aufweist, und dass deren Anteil über die Schichtdicke 12 dieser Lage 9 variiert. Hinsichtlich des möglichen Verlaufs der Konzentrationsgradienten sei auf voranstehende Ausführungen verwiesen. Vorzugsweise ist dabei der Anteil von Seltenen Erden an der Grenzfläche zum metallischen Grundkörper 7 des Bauelementes 6 höher als der Anteil von MnCo und nimmt in Richtung auf die zweite, Lage 10 ab.

[0056] Zur Herstellung des metallischen Bauelementes 6 wird dessen metallische Grundkörper 7 bereitgestellt. Dieser kann nach einem Guß- oder Sinterverfahren hergestellt sein. Bei beiden Verfahrensvarianten können selbstverständlich nachfolgende (spanende) Bearbeitungsschritte vorgenommen werden. Auf zumindest einer Oberfläche dieses metallischen Grundkörpers 7 wird dann die voranstehend beschriebene Schutzschicht 8 angeordnet.

[0057] Die erste Lage 9 wird unter Anwendung der Kathodenzerstäubung (insbesondere Magnetronspütern, vorzugsweise einer unbalanced Konfiguration), von einem oder mehreren reinmetallischen Targets oder Metalllegierungen abgeschieden. Die Substrate befinden sich bevorzugt in kontinuierlicher Rotationsbewegung. Typische Beschichtungsraten sind 0,1 nm/s bis 10 nm/s bei einem Gasdruck von $5 \cdot 10^{-4}$ mbar bis $1 \cdot 10^{-2}$ mbar. Während des Abscheidungsprozesses wird eine negative Spannung an das zumindest eine metallische Target angelegt, wobei eine gepulste oder konstante Gleichspannung zwischen - 300 V und - 500 V gewählt wird.

[0058] Durch die Kathodenzerstäubung werden aus den Targets Teilchen (Atom) erzeugt. Diese werden dann mit Bestandteilen der Atmosphäre in der Beschichtungskammer, in der die Kathodenzerstäubung und die Beschichtung des Substrats 8 durchgeführt wird, zu den Oxiden umgesetzt, die die erste Lage 9 umfassen bzw. diese bilden. Dabei können die Oxide auf dem Weg von dem jeweiligen Target zur Oberfläche des Substrats und/oder auf dem Substrat gebildet werden. Bei letztgenannter Variante werden also vorher die Teilchen auf der Oberfläche des Substrats niedergeschlagen und anschließend oxidiert, wobei diese Oxidation aber im Rahmen der Beschichtung des Substrats in der Abscheidungskammer erfolgt. Bei erstgenannter Ausführungsvariante werden die Oxide in der Atmosphäre der Beschichtungskammer gebildet und in der Folge also solche auf der Oberfläche des Substrats niedergeschlagen.

[0059] Zur Oxidation der metallischen Teilchen aus den Targets kann in die Atmosphäre der Beschichtungskammer O_2 oder ein anderes geeignetes Oxidationsmittel eingeleitet werden. Der Partialdruck an dem Oxidationsmittel in der Beschichtungskammer kann zwischen $1 \cdot 10^{-4}$ mbar und $1 \cdot 10^{-2}$ mbar betragen.

[0060] Alternativ kann das oxidierende Gas auch aus einem entsprechend zusammengesetzten Target, das z.B. Sauerstoff freisetzen kann, erzeugt werden.

[0061] Sofern die erste Lage aus zwei verschiedenen Oxiden aufgebaut wird, beispielsweise aus einem Chromoxid mit einem Seltenen Erde Oxid, z.B. Lanthanoxid, können die jeweiligen Metalle, also beispielsweise Cr und La, durch Cosputtern zerstäubt werden.

[0062] Ein Konzentrationsgradienten zumindest eines der Bestandteile der ersten Lage 9 kann über die Verdampfungsraten der Targets hergestellt werden. Dabei kann die Menge des verdampften Targetmetalls über die Zeit kleiner oder größer werden.

[0063] Auf dieser ersten Lage 9 wird danach die zweite Lage 10 abgeschieden. Vorzugsweise erfolgt dies durch die Abscheidung von zumindest zwei Metallen aus einer Gruppe bestehend aus Mn, Co, Fe, Nb, Cr, V miteinander, insbesondere durch Cosputtern, mit der Maßgabe, dass die Summe Oxidationszahlen der die Spinellstruktur ausbildenden Metallkationen +8 ergibt.

[0064] Vorzugsweise wird die zweite Lage 10 mit Hilfe von Magnetronspütern, vorzugsweise

einer unbalanced Konfiguration, von einem oder mehreren reinmetallischen Targets oder Metalllegierungen abgeschieden. Die Substrate befinden sich in kontinuierlicher Rotationsbewegung. Typische Beschichtungsraten sind 0.1 nm/s bis 10 nm/s bei einem Gasdruck von $5 \cdot 10^{-4}$ mbar bis $1 \cdot 10^{-2}$ mbar. Während des Abscheideprozesses wird eine negative Spannung an das metallische Target angelegt, wobei eine gepulste oder konstante Gleichspannung zwischen -300 V und -500 V gewählt wird.

[0065] Beispielsweise können folgende Kombinationen an Metallen hergestellt werden: Co mit Mn, Co mit Mn und Fe, Co mit Mn und Al.

[0066] Wie voranstehend ausgeführt, kann auch die zweite Lage 10 zumindest ein Element aus der Gruppe der Seltenen Erden aufweisen, insbesondere jenes Element der ersten Lage 9. Das zumindest eine Element aus der Gruppe der Seltenen Erden wird in der bevorzugten Ausführungsvariante des Verfahrens nicht aus der ersten Lage 9 eindiffundiert, sondern mit den voranstehend genannten Elementen zur Ausbildung der zweiten Lage 10 mitabgeschieden, insbesondere gleichzeitig mit den genannten Elementen.

[0067] Es kann vorgesehen sein, dass die zweite Lage 10 während der Abscheidung zumindest teilweise oxidiert wird, wie dies bereits für die erste Lage 9 beschrieben wurde. Die Oxidation kann aber durchgeführt werden, bevor das Bauelement 6 verwendet wird, also bevor es insbesondere in der Hochtemperatur-Brennstoffzelle 1 eingesetzt wird. Es ist aber auch möglich, dass diese oxidative Nachbehandlung während des Fügens der Brennstoffzelle 1 (das Fügen erfolgt bei ca. 950°C) oder beim „Einfahren“ während der Verwendung des Endproduktes erfolgt.

[0068] Nach einer anderen Ausführungsvariante des Verfahrens kann vorgesehen sein, dass vor der Anordnung der ersten Lage 9 auf dem metallischen Grundkörper 7 auf diesem anhaftende Oxide mechanisch entfernt werden. Dies kann beispielsweise durch Schleifen, Sandstrahlen, etc. erfolgen. Bevorzugt wird der Grundkörper 7 vor der Anordnung der Schutzschicht 8 sandgestrahlt und diese sandgestrahlte Oberfläche, gegebenenfalls nach einer Reinigung von den Strahlmittelkörnern, ohne eine weitere (glättende) Nachbehandlung eingesetzt. Die Oberfläche, auf der die Schutzschicht 8 angeordnet wird, kann daher eine Oberflächenrauigkeit (gemittelte Rautiefe) $R_z > 20 \mu\text{m}$, insbesondere zwischen $R_z = 20 \mu\text{m}$ bis $50 \mu\text{m}$, aufweisen. R_z bestimmt sich dabei gemäß DIN EN ISO 25178 in der zum Anmeldetag gegenständlicher Anmeldung gültigen Fassung.

[0069] Die Schutzschicht 8 enthält sämtliche Elemente für die Ausbildung eines wirksamen Schutzes des Bauelementes 6 bei hohen Temperaturen in oxidierenden Atmosphären. Eine nachträgliche Eindiffusion von Elementen in die Schutzschicht 8 ist daher nicht notwendig. Die Schutzschicht 8 ist zudem in der Lage thermische Risse auszuheilen. Es kann also eine rissfreie Schutzschicht 8 bereitgestellt werden.

AUSFÜHRUNGSBEISPIEL:

BEISPIEL 1:

[0070] In einem Ausführungsbeispiel wurde ein Interkonnektor mit einem gesinterten, metallischen Grundkörper 7 aus einer voranstehend genannten Chrom-Eisen-Yttrium Legierung beschichtet. In einem ersten Schritt wurde die native Oxidationsschicht (aus den Vorprozessen bei der Grundkörperherstellung) durch Sandstrahlen abgetragen. Danach wurde der Grundkörper 7 in ein Vakuumsystem eingeführt und, nach dem Erreichen des gewünschten Startdrucks, über eine Ar-Plasma Behandlung (Argondruck ca. $5 \cdot 10^{-3}$ mbar, gepulste negative Spannung am Substrat zwischen -300 V und -1200 V, Dauer 5 Minuten bis 30 Minuten) aktiviert. Eine ca. 1 μm dicke erste, oxidische Lage 9 mit Lanthan und Chrom wird über Magnetronspütern (Kammerdruck ca. $5 \cdot 10^{-3}$ mbar bei einem Ar/O₂ Verhältnis von ca. 65/35 vol.% (die genaue Zusammensetzung wird während der Abscheidung über eine „Optical Emission Spectroscopy“ geregelt), negative Spannung am Target zwischen -300 V und -400 V, Dauer 10 Minuten bis 60 Minuten) aufgetragen. In einem zweiten Schritt wird eine ca. 4 μm dicke zweite, Oxide mit Spinellstruktur bildenden Lage 10 aus CoMn über Magnetronspütern (Argondruck ca. $5 \cdot 10^{-3}$ mbar, konstante

negative Spannung am Target oder an den Targets zwischen - 300 V und - 400 V, Dauer 60 Minuten bis 300 Minuten) aufgetragen. Diese CoMn Schicht wurde mit durchschnittlich 6 At% Lanthan dotiert, das zusammen mit dem Co und dem Mn abgeschieden wurde.

[0071] Bei Bedarf können die nicht zu beschichtenden Flächen maskiert werden.

[0072] Der beschichtete Grundkörper 7 wurde danach einer Nachbehandlung bei einer Temperatur > 800°C in einer oxidierenden Atmosphäre (Luft oder Argon-Sauerstoff-Gemisch) ausgesetzt. In diesem Schritt wurde die metallische Beschichtung in eine multilagen Oxidschicht mit einer kristallinen, oxidischen Zwischenschicht und einer oxydischen CoMnCr Spinell Lage 10 umgewandelt.

[0073] Die inneren Cr₂O₃-Schicht, die aus dem metallischen Grundkörper 7 gebildet wurde, kann generell auch bei anderen Ausführungsvarianten der Erfindung gebildet werden, wenn die Schutzschicht 8 oxidativ nachbehandelt wird.

[0074] Wie anhand von Untersuchungen festgestellt werden konnte, war die gesamte raue Oberfläche des metallischen Grundkörpers 7 mit einer deckenden gasdichten Schicht bedeckt. Der Interkonnektor kann damit verbaut werden.

[0075] Generell kann die oxidative Nachbehandlung auch nach dem Verbauen im bereits funktionsfähigen Stack der Hochtemperatur-Brennstoffzelle 1 durchgeführt werden.

[0076] Die in dem Beispiel genannten Parameterbereiche können auch generell für das Verfahren angewandt werden, sind also nicht auf das konkret genannte Beispiel beschränkt.

[0077] Der Ordnung halber sei abschließend darauf hingewiesen, dass zum besseren Verständnis des Aufbaus der Hochtemperatur-Brennstoffzelle 1 bzw. des Bauelementes 6 diese nicht zwingenderweise maßstäblich dargestellt wurden.

BEZUGSZEICHENLISTE

- 1 Hochtemperatur-Brennstoffzelle
- 2 Modul
- 3 Kathode
- 4 Elektrolyt
- 5 Anode
- 6 Bauelement
- 7 Grundkörper
- 8 Schutzschicht
- 9 erste Lage
- 10 zweite Lage
- 11 Schichtdicke der ersten Lage
- 12 Schichtdicke der zweiten Lage

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung eines Interkonnektors für eine Hochtemperatur-Brennstoffzelle (1), wobei auf einem metallischen Grundkörper (7) des Interkonnektors eine Schutzschicht (8) hergestellt wird, die mehrlagig ausgebildet wird zumindest umfassend eine erste Lage (9) und eine zweite Lage (10), wobei die erste Lage (9) Oxide mit zumindest einem Element aus der Gruppe der Seltenen Erden aufweist und näher an dem metallischen Grundkörper (7) angeordnet wird, als die zweite Lage (10), **dadurch gekennzeichnet**, dass die erste Lage (9) in einer Abscheidungskammer gebildet wird, wobei in der Abscheidungskammer aus einer metallischen Quelle durch Kathodenzerstäubung Teilchen erzeugt werden, wobei die Teilchen zur Ausbildung der ersten Lage (9) mit einem Bestandteil der Atmosphäre in der Abscheidungskammer zu Oxiden umgesetzt werden, die die erste Lage (9) aufbauen oder bilden.
2. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, dass die erste Lage (9) zusätzlich mit Oxiden aus Chrom und/oder Eisen und/oder Mangan und/oder Kobalt gebildet wird.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, **dadurch gekennzeichnet**, dass die zweite Lage (10) Oxide mit Spinellstruktur aufweist.
4. Verfahren nach Anspruch 3, **dadurch gekennzeichnet**, dass für die zweite, Oxide mit Spinellstruktur bildende zweite Lage (10) zumindest zwei Metalle aus einer Gruppe bestehend aus Mn, Co, Fe, Nb, Cr, V miteinander abgeschieden werden, wobei die Summe der Oxidationszahlen der die Spinellstruktur ausbildenden Metallkationen +8 ist.
5. Verfahren nach Anspruch 4, **dadurch gekennzeichnet**, dass zur Ausbildung der zweiten Lage (10) neben den zwei Metallen aus der Gruppe bestehend aus Mn, Co, Fe, Nb, Cr, V auch zumindest ein Element aus der Gruppe der Seltenen Erden mitabgeschieden wird, insbesondere jenes Element, das auch für die Ausbildung der ersten Lage (9) abgeschieden wurde.
6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, **dadurch gekennzeichnet**, dass vor der Anordnung der ersten Lage (9) auf dem metallischen Grundkörper (7) anhaftende Oxide mechanisch entfernt werden.
7. Verfahren nach einem der Ansprüche 3 bis 6, **dadurch gekennzeichnet**, dass der Anteil des zumindest einen Elementes aus der Gruppe der Seltenen Erden in der zweiten, Oxide mit Spinellstruktur bildenden Lage (10) über die Schichtdicke dieser Lage (10) variiert.
8. Verfahren zur Herstellung einer Hochtemperatur-Brennstoffzelle (1) umfassend zumindest einen Interkonnektor, **dadurch gekennzeichnet**, dass der Interkonnektor nach einem der Ansprüche 1 bis 7 hergestellt wird.

Hierzu 1 Blatt Zeichnungen

Fig.1

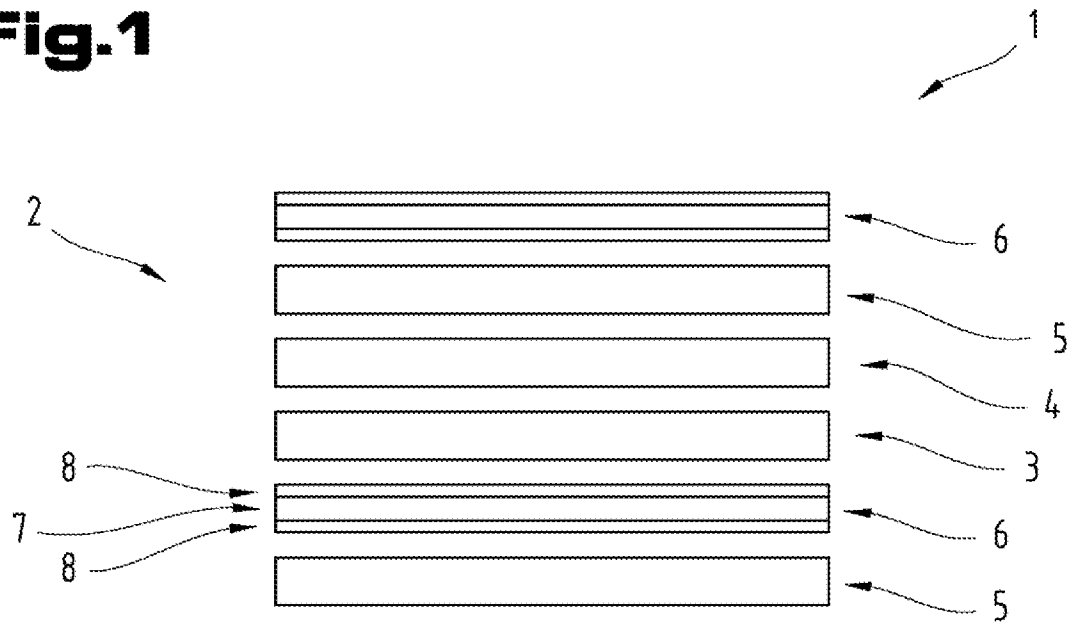


Fig.2

