



(19)
Bundesrepublik Deutschland
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 103 06 647 A1** 2004.09.02

(12)

Offenlegungsschrift

(21) Aktenzeichen: **103 06 647.0**

(22) Anmeldetag: **18.02.2003**

(43) Offenlegungstag: **02.09.2004**

(51) Int Cl.⁷: **C23F 17/00**
H01M 8/24

(71) Anmelder:
**Forschungszentrum Jülich GmbH, 52428 Jülich,
DE**

(72) Erfinder:
**Tietz, Frank, Dr., 52428 Jülich, DE; Zahid, Mohsine,
Dr., 52428 Jülich, DE**

Prüfungsantrag gemäß § 44 PatG ist gestellt.

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

(54) Bezeichnung: **Herstellungsverfahren für eine Schutzschicht für hochtemperaturbelastete, chromoxidbildende Substrate**

(57) Zusammenfassung: Als hochtemperaturbelastete Interkonnektorwerkstoffe werden in der Regel chromoxidbildende Hochtemperaturwerkstoffe, insbesondere Chrombasislagierungen oder chromreiche Legierungen auf Eisenbasis (Ferritische Stähle), eingesetzt. Diese Werkstoffgruppe bildet bei SOFC-Betriebstemperaturen eine oxidische Deckschicht auf Chromoxidbasis aus, die vorteilhaft den Werkstoff vor schneller Schädigung durch Oxidation schützt, nachteilig aber auch zu Cr(VI)-Verbindungen weiter reagiert. Diese flüchtigen Verbindungen reagieren regelmäßig mit dem Kathodenmaterial und führen nachteilig zu einer katalytischen Behinderung der Sauerstoffreduktion.

Die Erfindung betrifft ein Herstellungsverfahren für eine chromfreie, gasdichte Schutzschicht für chromoxidbildende Substrate, wie beispielsweise typische Interkonnektorwerkstoffe, die ein Abdampfen der Chrom-VI-Verbindungen bei SOFC-Betriebsbedingungen regelmäßig verhindert. Die Schutzschicht hat die allgemeine Formel $\text{Co}_{3-x-y}\text{Cu}_x\text{Mn}_y\text{O}_4$ mit $0 < x < 1,5$, $0 < y < 3$ und $(x + y) < 3$.

Beschreibung

[0001] Die Erfindung betrifft eine Schutzschicht für hochtemperaturbelastete Substrate, insbesondere für Interkonnektoren für Hochtemperatur-Brennstoffzellen, sowie ein Verfahren zu dessen Herstellung

Stand der Technik

[0002] Eine Hochtemperatur-Brennstoffzelle (Solid Oxide Fuel Cell – SOFC) ermöglicht eine direkte Umwandlung von chemischer in elektrische Energie. Der Brennstoff (H_2 , CH_4 , CO etc.) wird von einem Oxidationsmittel (O_2 , Luft) durch einen sauerstoffleitenden Feststoffelektrolyten (typischerweise Y-stabilisiertes ZrO_2) getrennt. Bei einer Betriebstemperatur der Zelle von etwa 600 bis $1000^\circ C$ werden Sauerstoffionen von der Kathodenseite durch den Festelektrolyten zur Anode geleitet, wo sie mit dem Brennstoff reagieren. Der Elektrolyt ist mit porösen, katalytisch wirkenden Elektrodenmaterialien beschichtet. Im allgemeinen besteht die Anode (Brennstoffseite) aus einem Ni/ZrO_2 -Cermet, die Kathode (Sauerstoffseite) aus einem Perowskit auf $LaMnO_3$ -Basis.

[0003] Um die SOFC-Technik für die Stromerzeugung nutzen zu können, müssen mehrere Zellen zusammengeschaltet werden. Daher ist noch eine weitere Zellkomponente nötig, nämlich die bipolare Platte, die auch Interkonnektor genannt wird. Im Gegensatz zum Elektrolyten und den Elektroden, die größenordnungsmäßig $100 \mu m$ dick sind, ist die bipolare Platte bei den meisten heute diskutierten SOFC-Flachzellen-Konzepten von einem halben bis einige Millimeter dick und bildet dabei nicht nur das gaszuleitende Verbindungsglied zwischen den Einzelzellen, sondern auch die tragende Komponente der Zelle. Interkonnektoren für Hochtemperatur-Brennstoffzellen sowie ein Herstellungsverfahren sind aus der Literatur bekannt.

[0004] Eine wesentliche Eigenschaft, die eine Interkonnektorlegierung aufweisen muss, ist eine hohe Oxidationsbeständigkeit in dem Anoden- und Kathodengas bei Betriebstemperatur. Außerdem muss sie, wegen der thermophysikalischen Kompatibilität mit den keramischen Zellkomponenten, einen für Metalle relativ niedrigen Ausdehnungskoeffizienten (ca. 10 bis $13 \cdot 10^{-6} K^{-1}$) aufweisen. Der exakte Ausdehnungskoeffizient hängt vom jeweiligen Zellenkonzept ab, d. h. bei Brennstoffzellen mit einem Anodensubstrat als mechanisch tragende Komponente sind im allgemeinen etwas höhere Ausdehnungskoeffizienten erforderlich als bei Zellenkonzepten, die eine Elektrolytfolie als tragende Komponente besitzen.

[0005] Die gewünschte Eigenschaftskombination für Interkonnektorwerkstoffe können im Prinzip von chromoxidbildenden Hochtemperaturwerkstoffen erfüllt werden. Diese Werkstoffgruppe bildet bei den typischen SOFC-Betriebstemperaturen eine oxidische Deckschicht auf Chromoxidbasis aus, die den Werkstoff vor schneller Schädigung durch Oxidation

schützt. Die meisten chromoxidbildenden Werkstoffe (auf der Basis $NiCr$, $NiFeCr$ oder $CoCr$) sind jedoch für die Anwendung in Hochtemperatur-Brennstoffzellen nicht geeignet, da sie wesentlich höhere thermische Ausdehnungskoeffizienten aufweisen als die üblichen keramischen Komponenten der Zelle. Daher werden insbesondere für Flachzellenkonzepte der Hochtemperatur-Brennstoffzelle vorwiegend zwei Gruppen von chromoxidbildenden Werkstoffen als Interkonnektormaterial in Betracht gezogen: Chrombasislegierungen oder chromreiche Legierungen auf Eisenbasis (ferritische Stähle).

[0006] Bei hohen Temperaturen (ca. $300-1200^\circ C$) reagiert die Chromoxidschicht mit Sauerstoff und H_2O zu Chromtrioxid (CrO_3) und Chromoxidhydroxiden ($CrO_2(OH)_2$, $CrO(OH)_4$), die wegen ihres hohen Dampfdruckes bei diesen Temperaturen durch den Gasraum zur Kathode bzw. zur Grenzfläche zwischen Elektrolyt und Kathode transportiert werden können. Dort reagieren diese $Cr(VI)$ -Verbindungen mit dem Kathodenmaterial und führen zu einer katalytischen Behinderung der Sauerstoffreduktion während des Brennstoffzellenbetriebs. Dieser Prozess trägt maßgeblich zur Verringerung von Leistungs- und Lebensdauer der Brennstoffzelle bei.

[0007] Zur Verhinderung der Chromverdampfung wurden bisher verschiedene Verfahren vorgeschlagen oder angewendet. Beispielsweise wird ein Verfahren beschrieben, bei dem die Oberfläche der Interkonnektoren mit aluminiumreichen Schichten belegt wird. Allerdings müssen hier die Kontaktflächen zwischen Elektroden und Interkonnektor aluminiumfrei bleiben, da sich sonst ein zu hoher Widerstand einstellen würde. Die Auswirkungen der Chromverdampfung treten somit verzögert auf, sind aber nicht behoben.

[0008] Als Verbesserung des Verfahrens wird die zusätzliche Beschichtung der Kontaktflächen mit Nickel, Kobalt oder Eisen vorgenommen, damit sich bei Betriebsbedingungen eine (Cr, Ni) -, (Cr, Co) - oder (Cr, Fe) -Spinellschicht ausbilden kann, die die Chromverdampfung zusätzlich herabsetzt.

[0009] Eine weitere Variante stellt die Beschichtung von Interkonnektoren mit lanthanhaltigen Schichten dar ($LaCrO_3$, La_2O_3 , LaB_6). Entweder wird die $LaCrO_3$ -Schicht direkt aufgetragen oder das sich bildende Chromoxid reagiert mit den reaktiven lanthanhaltigen Schichten während des Betriebes zu $LaCrO_3$. In der Literatur ist jedoch bereits erwähnt, dass Mikrorisse in der $LaCrO_3$ -Schicht nicht ausheilen und somit keinen ausreichenden Schutz gegen die Chromverdampfung gewährleisten.

[0010] Ein ganz ähnlicher Ansatz zur Erzeugung von Schutzschichten ist entweder die Verwendung von Stählen, die Elemente wie beispielsweise Mangan, Nickel oder Kobalt enthalten, die unter oxidierenden Bedingungen zusammen mit Chrom Spinellschichten bilden, oder die Auftragung von manganhaltigen Schichten, die unter Reaktion mit Chromoxid ebenfalls zu Spinellschichten führen. Die Bildung die-

ser Chrom-Spinell-Strukturen führt nachweisbar zu einer Reduzierung der Chromverdampfung (Ch. Gindorf, L. Singheiser, K. Hilpert, Steel Research 72 (2001) 528–533). Diese ist aber immer noch nicht niedrig genug, um eine ausreichend hohe Leistung und lange Lebensdauer der Brennstoffzelle zu gewährleisten, da es immer noch zur Chrom-Diffusion durch die chromhaltige Spinellschicht kommt. Außerdem weist die Spinellphase wegen ihres hohen Cr-Anteils selbst einen Cr(VI)-Oxid- bzw. -hydroxid-dampfdruck auf. Somit können weiterhin Chrom(VI)oxid- und Chromoxidhydroxid-Verbindungen freigesetzt werden.

[0011] Als Beschichtungsmethoden werden üblicherweise folgende Verfahren vorgeschlagen:

- Innenimplantation: Einbau von Elementen wie z. B. Mn, Co, Ni, usw. in eine Substratoberfläche mittels eines Ionenstrahlverfahrens.
- Physical Vapour Deposition (PVD): direkte Abscheidung der Schutzschichten mittels physikalischer Prozesse auf das Substrat.
- Chemical Vapour Deposition (CVD): Auftragung der Schutzschichten mittels chemischer Reaktionen auf der Substratoberfläche.
- Plasmaspritzen: Auftragung der Schutzschichten durch in einer Plasmafackel aufgeschmolzene Schutzschichtpartikel.

[0012] Diese Verfahren können gute Schutzschichten erzeugen, sind jedoch im allgemeinen kostenintensiv und führen zu einer unnötigen Verteuerung der Brennstoffzellenproduktion.

[0013] Der Interkonnektorwerkstoff ist üblicherweise ein chromoxidbildender, metallischer Werkstoff. Für Betriebstemperaturen einer SOFC-Brennstoffzelle (600–1000°C) ist Chrom in signifikanten Anteilen in diesem Werkstoff enthalten. Abhängig von dem Werkstofftyp variiert die Chromkonzentration. In Legierungen auf Chrombasis kann der Chromgehalt beispielsweise zwischen 60 und fast 100 Gew.-% variieren. Der Chromgehalt beträgt in den üblicherweise verwendeten Hochtemperatur-Konstruktionswerkstoffen auf Fe-, Ni- oder FeNi-Basis 13 bis 30 Gew.-%. Im Vergleich zu den keramischen SOFC-Materialien zeigen Werkstoffe auf Basis von NiCr und FeNiCr zu hohe thermische Ausdehnungskoeffizienten. Aus diesem Grund wurden bisher nur Legierungen auf Cr-Basis sowie FeCr-Basis in Betracht gezogen.

[0014] Der Werkstoff auf Cr- oder FeCr-Basis enthält oft weitere metallische Legierungselemente wie beispielsweise Mangan, Magnesium, Vanadium, etc. Die Konzentrationen dieser Elemente betragen üblicherweise 0,1–5 Gew.-%. Ein Bereich von 0,3 bis 1 Gew.-% wird dabei bevorzugt. Bei Betriebstemperatur der Brennstoffzelle und vorliegender oxidierender Betriebsatmosphäre besitzen diese Elemente die Eigenschaft sehr schnell durch die auf der Werkstoffoberfläche gebildete Chrom(III)oxidschicht zu diffundieren. Diese Elemente reichen sich somit in oxidi-

scher Form an der Grenzfläche Chrom(III)oxidschicht/Gas weiter an. Bei Einsatz der erfindungsgemäßen Schutzschicht kann allerdings auf die Verwendung solcher Elemente verzichtet werden.

Aufgabenstellung

[0015] Aufgabe der Erfindung ist es, ein kostengünstiges Herstellungsverfahren für eine Chromoxidverdampfungsschutzschicht für ein chromoxidbildendes Substrat bereit zu stellen.

[0016] Die Aufgabe wird gelöst durch ein Herstellungsverfahren gemäß Hauptanspruch. Vorteilhafte Ausführungsformen des Verfahrens finden sich in den darauf rückbezogenen Ansprüchen.

Gegenstand der Erfindung

[0017] Im Rahmen dieser Erfindung wurde gefunden, dass eine Spinellschicht umfassend Mangan, Kobalt und Kupfer, die durch ein besonderes Verfahren hergestellt wird, vorteilhaft eine derart gasdichte Schicht bildet, die, auf einem chromoxidbildenden Substrat angeordnet, selbst bei hohen Temperaturen bis 1000°C ein Abdampfen von Chrom aus dem Substrat in der Regel nachhaltig verhindert.

[0018] Eine solche Schutzschicht wird vorteilhaft direkt durch Streichen, Sprühen oder Siebdruck als Mischung entsprechender Oxide auf ein chromoxidbildendes Substrat aufgebracht. Bei erhöhten Temperaturen bis 1000°C, insbesondere bei Temperaturen zwischen 600 und 900°C (typische Betriebstemperaturen einer SOFC) bildet sich aus der aufgebrachten Schicht eine gasdichte Spinellschicht aus, die kein Chrom enthält oder aufnimmt.

[0019] Typische chromoxidbildende Substrate sind beispielsweise Interkonnektorwerkstoffe. Als Deckschicht ausbildendes Element bei den hohen Betriebstemperaturen einer SOFC (typischerweise 600–1000°C) enthält der Werkstoff signifikante Anteile an Chrom. Die genaue Chromkonzentration hängt dabei vom jeweiligen Werkstofftyp ab. In Legierungen auf Chrombasis kann der Chromgehalt zwischen z. B. 60 und nahezu 100 Gew.-% variieren. In gebräuchlichen Hochtemperatur-Konstruktionswerkstoffen auf Fe-, Ni- oder FeNi-Basis beträgt der Chromgehalt üblicherweise 13 bis 30 Gew.-%. Für eine Interkonnektoranwendung wurden bisher insbesondere Legierungen auf Cr-Basis sowie FeCr-Basis in Betracht gezogen, da Werkstoffe auf der Basis NiCr und FeNiCr im Vergleich zu den keramischen SOFC-Materialien zu hohe thermische Ausdehnungskoeffizienten aufweisen.

[0020] Gegenstand der Erfindung ist, auf eine sehr einfache und kostengünstige Weise, eine Schutzschicht für ein Substrat auf Cr- oder FeCr-Basis, eventuell mit weiteren metallischen Legierungselementen, wie Mangan, Magnesium oder Vanadium in Konzentrationen unterhalb von 5 Gew.-%, zu schaffen. Wird das Substrat vor dem Einsatz in der SOFC

mit einer oxidischen oder metallischen Schutzschicht versehen, die aus Kobalt, Mangan und Kupfer besteht, so bildet sich bei erhöhten Temperaturen eine Spinellschicht aus, die derart dicht und gasdicht ist, dass eine Freisetzung des Chroms und somit die Chromverdampfung aus dem Substrat in der Regel effektiv und nachhaltig verhindert wird. Dadurch kann eine Sublimation des Chroms zur Kathode und somit eine Vergiftung der Kathode bzw. der Grenzfläche Kathode/Elektrolyt durch Chrom effektiv verhindert werden. Dabei ist zu beachten, dass die Bildung dieser chromfreien Schutzschicht unter oxidierenden Bedingungen und bei Betriebstemperatur bereits nach wenigen Stunden erfolgt. Insbesondere chromfreie Spinelle sind bei Betriebstemperatur thermodynamisch stabil und besitzen eine ausreichend hohe elektrische Leitfähigkeit. Sie haften gut an der Chromoxidschicht. Die Haftungseigenschaften sind gut, da die thermischen Ausdehnungskoeffizienten beider Schichten miteinander vergleichbar sind.

[0021] Im Vergleich zu den anderen oben genannten Schutzmaßnahmen hat die neue Erfindung folgende, für die SOFC-Technik entscheidende Vorteile:

- a) Die chromfreie Spinellschicht bildet sich durch Reaktion von Kobalt, Mangan und Kupfer aus der aufgetragenen Schicht und ist regelmäßig, kompakt, gasdicht und gut haftend.
- b) Auftretende Mikrorisse während des Langzeitbetriebs, die beispielsweise durch Temperaturzyklisierung induziert werden können, sind in der chromfreien Spinellschicht in der Regel ausheilfähig, da genügend Reservoir der reagierenden Elemente in der aufgetragenen Schicht vorhanden ist.
- c) Die äußere Schicht kann mit einfachen Beschichtungsverfahren (Sprüh- oder Druckverfahren) aufgebracht werden und muss selbst nicht unbedingt eine hohe Dichte aufweisen.

Spezieller Beschreibungsteil

[0022] Nachfolgend wird der Gegenstand der Erfindung anhand eines Ausführungsbeispiels näher erläutert, ohne dass der Gegenstand der Erfindung dadurch beschränkt wird.

[0023] Die Erfindung beruht auf einem kostengünstigen Verfahren zum Auftragen von Chromverdampfungsschutzschichten auf Interkonnektoren einer SOFC.

[0024] Ein Gemisch aus einem oder mehreren in einem definierten Verhältnis zueinander vorliegenden binären Oxiden (z. B. CoO, MnO₂ und CuO) wird in Form einer Suspension bzw. eines Schlickers durch Nasspulverspritzen, Aufpinseln oder Siebdrucken auf den Interkonnektor aufgebracht. Zudem können in diesem Verfahren die binären Oxide in Pulverform eingesetzt werden. Eine Vorbehandlung zum Ziele einer chemischen Reaktion zwischen den einzelnen Oxiden, wie sie beispielsweise bei der üblichen Herstellung von Spinellen und Perowskiten notwendig

ist, ist nicht notwendig. Dies macht in Kombination mit den kostengünstigen o. g. Auftragungstechniken (Nasspulverspritzen, Aufpinseln, Siebdrucken) dieses Verfahren um ein Vielfaches preiswerter als die bisher verwendeten Methoden.

[0025] Wird der Interkonnektor vor dem Einsatz in der SOFC mit dieser oxidischen Suspension oder Schlicker, die aus den spinellbildenden Elementen wie z. B. CoO, MnO₂ und CuO besteht, versehen, so reagieren die o. g. Legierungselemente in der aufgetragenen Schutzschicht unter Bildung einer dichten, porenfreien und insbesondere chromfreien Schicht. Eine Diffusion insbesondere des Mangans aus dem Stahl, wie gehabt von der Oberfläche des Interkonnektors durch die Chrom(III)oxidschicht hindurch zur Bildung einer dichten Schutzschicht, ist bei diesen Mischoxiden nicht zwingend notwendig. Diese neu gebildete Schicht verhindert ihrerseits durch ihre Gasdichtigkeit eine weitere Freisetzung des Chroms und somit die Chromverdampfung. Dadurch kann eine Sublimation des Chroms zur Kathode und die daraus resultierende Vergiftung der Kathode bzw. der Grenzfläche Kathode/Elektrolyt durch das Chrom effektiv unterbunden werden.

[0026] Die Bildung dieser chromfreien Schutzschicht mit der Zusammensetzung Co_{3-x-y}Cm_xCu_yO₄ erfolgt bereits nach wenigen Stunden unter oxidierenden Bedingungen und bei Temperaturen oberhalb von 500°C. Diese chromfreien Spinelle sind bei Betriebstemperatur der Brennstoffzelle thermodynamisch stabil und besitzen eine ausreichend hohe elektrische Leitfähigkeit. Sie haften gut an der darunterliegenden Chromoxidschicht, da die thermischen Ausdehnungskoeffizienten beider Schichten miteinander vergleichbar sind. Da sich die Spinelle während des SOFC-Betriebes aus den Einzeloxiden selbst bilden, ist eine aufwendige Aufbereitung der Ausgangsstoffe nicht erforderlich und Beschichtungen können aus dem Gemisch der einzelnen Oxide erfolgen.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung einer Schutzschicht auf einem chromoxidbildenden Substrat mit den Schritten

– auf das chromoxidbildende Substrat werden einzelne Oxide oder ein Gemenge aus CoO, CuO und MnO₂ aufgebracht,

– bei Temperaturen von 500°C bis 1000°C bildet sich eine gasdichte, chromfreie Spinellschicht auf dem Substrat aus.

2. Verfahren nach Anspruch 1, bei dem sich eine gasdichte, chromfreie Spinellschicht mit der Zusammensetzung

Co_{3-x-y}Cu_xMnyO₄ ausbildet mit 0 < x < 1,5; 0 < y < 3 und (x + y) < 3.

3. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 2,

bei dem die aufgebrachten Oxide zusätzlich geringe Mengen an Nickel oder Eisen aufweisen.

4. Schutzschicht mit der Zusammensetzung $\text{Co}_{3-x-y}\text{Cu}_x\text{Mn}_y\text{O}_4$ mit $0 < x < 1,5$, $0 < y < 3$ und $(x + y) < 3$, welche durch ein Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 3 auf einem chromoxidbildenden Substrat herstellbar ist, zur Verwendung in einer Hochtemperatur-Brennstoffzelle.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen