

■ Hochtemperatur- Brennstoffzellen

- Hochtemperatur-Brennstoffzellen –
Entwicklung neuer Materialien
und Werkstoffe
- Hochtemperatur-Brennstoffzellen –
von der Komponentenentwicklung
zum System

KORRIGIERTE
VERSION
JANUAR 2006

Hochtemperatur-Brennstoffzellen – Entwicklung neuer Materialien und Werkstoffe

Dr. Robert
Steinberger-Wilckens

FZ Jülich
r.steinberger@fz-juelich.de

Prof. Dr. Detlev
Stöver

FZ Jülich
d.stoever@fz-juelich.de

Dr. Andreas Mai

FZ Jülich
a.mai@fz-juelich.de

Dr. Rudolf Henne

DLR
rudolf.henne@dlr.de

Robert Ruckdäschel

DLR
robert.ruckdaeschel@dlr.de

Dr. Evelyn Proß

BMW Group
evelyn.pross@bmw.de

Zusammenfassung

Die Forschungsinstitutionen FZ Jülich und DLR im FVS beschäftigen sich im Bereich Hochtemperatur-Brennstoffzelle ausschließlich mit der Festoxid-Brennstoffzelle (SOFC)¹. Diese zeichnet sich durch Betriebstemperaturen von ca. 800 bis 1000 °C aus. Durch die Entwicklung neuer Materialien wird angestrebt, die Temperatur unter 750 °C zu senken und damit die Lebensdauer der SOFC wesentlich zu verlängern. Damit wird auch der Einsatz verhältnismäßig kostengünstiger Materialien im Brennstoffzellenstapel, vor allem von Chromstählen, möglich.

Einleitung

Die ersten Entwicklungen der SOFC beruhen auf Zellen mit relativ dicken Elektrolyten, die gleichzeitig das tragende Element der Zelle darstellten. Um das Elektrolyt-Material hinreichend elektrisch leitend zu machen, war eine hohe Betriebstemperatur von ca. 1000 °C notwendig. Diese Temperatur wiederum war bestimmend für die Auswahl der Materialien in den SOFC-Stapeln – auch SOFC-Stacks oder einfach kurz Stacks genannt. Insbesondere Keramiken zeigen die benötigte hohe Temperaturbeständigkeit, allerdings mit dem Nachteil relativ geringer elektrischer Leitfähigkeiten.

Inzwischen wurde die Entwicklung von Elektrodenmaterialien vorangetrieben, die als Träger der SOFC-Zellen fungieren. Insbesondere wurden planare Brennstoffzellen entwickelt, deren Zellen durch die Anode getragen werden (anodengestützte Brennstoffzellen). Die Trennung der Funktion des mechanischen Trägers von der gastrennenden, ionenleitenden Mem-

bran ermöglicht eine wesentliche Reduktion der Schichtdicke und damit einen verminderten Zellwiderstand. Durch die daraus folgende Leistungserhöhung kann nun die Betriebstemperatur gesenkt werden, sodass der Einsatz von kostengünstigen und elektrisch gut leitenden Stählen (typischerweise Edelstahl, also Stahl mit hohem Chromanteil) im Temperaturbereich unter 900 °C ermöglicht wird. Die Degradation (Alterung) und Korrosion der Brennstoffzellenmaterialien, insbesondere der Stähle, wird durch die geringere Temperatur vermindert und damit die Lebensdauer der Komponenten wesentlich erhöht.

Die Entwicklung neuer Kathoden-, Anoden- und Elektrolytmaterialien lässt eine weitere Senkung der Betriebstemperatur unter die heute üblichen 800 bis 900 °C zu. Bei abgesenkten Temperaturen von 750 °C und darunter bestimmen dann die elektrochemischen Prozesse an der Kathode zunehmend die Gesamtleistung einer anodengestützten SOFC.

Neue Kathodenwerkstoffe für den Betrieb unter 750 °C

Traditionell werden für die Kathodenkeramiken elektronisch leitende Perowskite² auf Manganbasis verwendet ($\text{La}_{0,65}\text{Sr}_{0,3}\text{MnO}_{3-\delta}$ – kurz LSM genannt). Diese zeichnen sich durch hohe Stabilität während des Brennstoffzellenbetriebs aus und zeigen sehr geringe Alterungserscheinungen. Durch Optimierung der keramischen Mikrostruktur lassen sich hohe Stromdichten erzielen. Allerdings sind diese Materialien sehr empfindlich gegen eine „Vergiftung“ durch Chrom, das in den SOFC-Stacks freigesetzt wird, deren verbindende Elemente aus Chromstählen bestehen. Die Alternative zu LSM sind Perowskite, die neben der elektronischen auch ionische Leitfähigkeiten besitzen und daher weniger anfällig für Chromvergiftung sind (*Abb. 1*).

¹ Solid Oxid Fuel Cell (SOFC)

² Perowskite sind Verbindungen des Typs ABX_3 mit einer kubischen Kristallstruktur

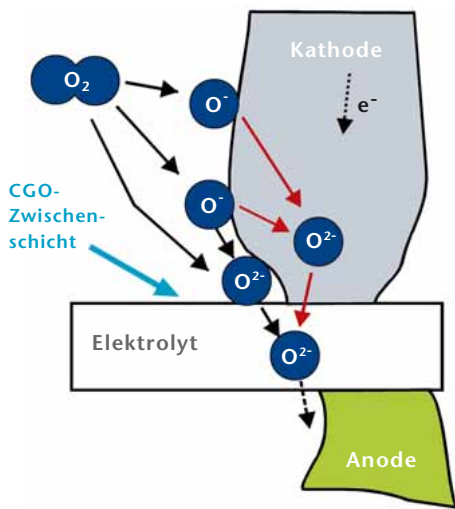


Abbildung 1
Adsorption und Transport von Sauerstoff an einer misch-leitenden Perowskit-Kathode, zum Beispiel LSCF

Diese Materialien versprechen höhere Stromdichten bei abgesenkter Betriebstemperatur. Daher wurden am FZ Jülich die katalytischen Eigenschaften von eisen- und kobalthaltigen Perowskiten charakterisiert und diese auf ihre Eignung als SOFC-Kathode untersucht. Hierbei wurden insbesondere die bei der Sauerstoffreduktion stattfindenden Adsorptionsprozesse mit Hilfe eines Katalysator-Charakterisierungsgerätes untersucht. Aus diesen Ergebnissen konnte eine Vorauswahl an Materialien getroffen werden, deren Eigenschaften als Kathoden von SOFCs geprüft wurden. Insbesondere Perowskite mit einem hohen Strontiumgehalt und einer Kristallstruktur in der bestimmte Gitterplätze mit Eisen und Kobalt belegt sind ($\text{La}_{0,58}\text{Sr}_{0,4}\text{Co}_{0,2}\text{Fe}_{0,8}\text{O}_{3-\delta}$, abgekürzt LSCF) zeigten die höchsten Sauerstofffehlstellen-Konzentrationen, die ein Hinweis auf eine hohe Leistungsfähigkeit als Kathodenmaterial sind.

Für eine elektrochemische Charakterisierung wurden planare, anodengestützte SOFCs mit einer Zellgröße von $50 \times 50 \text{ mm}^2$ verwendet. Die Kathoden wurden mit Siebdruck auf die Zellen aufgebracht. Dabei verhinderte eine zwischen Kathode und Elektrolyt aufgebrachte Cer-Gadolinium-Oxidschicht ($\text{Ce}_{0,8}\text{Gd}_{0,2}\text{O}_{2-\delta}$) (CGO) eine chemische Reaktion von Kathoden- und Elektrolytmaterial. Bei der Herstellung der Kathoden wurde darauf geachtet, dass durch Variation der Sintertemperaturen alle Kathoden eine elektronenmikroskopisch ähnliche Mikrostruktur aufweisen (Abb. 2).

Mit den untersuchten $(\text{La}, \text{Sr})(\text{Fe}, \text{Co})\text{O}_{3-\delta}$ -Perowskiten konnten weit höhere Stromdichten als mit den bisher üblichen manganhaltigen LSM-Materialien erzielt werden. Dabei spielen für die Leistungsfähigkeit und die Degradation nicht nur das Material an sich eine Rolle, sondern auch die Mikrostruktur und die Zusammensetzung (Stöchiometrie). Durch die Optimierung beider Parameter können erhebliche Verbesserungen erzielt werden. So wirken sich eine Kristallstruktur, deren so genannte A-Gitterplätze mit einer bestimmten Häufigkeit mit einem der Verbindungselemente besetzt ist und ein hoher Strontiumanteil besonders positiv auf eine hohe Leistungsdichte aus. Die mit Kathoden aus $\text{La}_{0,58}\text{Sr}_{0,4}\text{Co}_{0,2}\text{Fe}_{0,8}\text{O}_{3-\delta}$ gemessenen Stromdichten sind bei 800°C und $0,7 \text{ V}$ mit $1,76 \text{ A/cm}^2$ fast doppelt so hoch wie die von Brennstoffzellen mit LSM/YSZ³-Kathoden. Bei tieferen Temperaturen von 700°C und 650°C erreichten die neuen Kathoden fast den dreifachen Wert der LSM/YSZ-Zellen (Abb. 3). Langzeittests an Zellen mit $\text{La}_{0,58}\text{Sr}_{0,4}\text{Co}_{0,2}\text{Fe}_{0,8}\text{O}_{3-\delta}$ -Kathoden haben gezeigt, dass ein Betrieb dieser Zellen über mehr als 5000 h möglich ist.

Abbildung 2
Mikrostruktur einer LSCF-Kathode (obere Bildhälfte) mit CGO Zwischen-schicht (unten) und 8YSZ Elektrolyt (dichte Schicht am unteren Bildrand)

³ YSZ = Yttrium stabilisiertes Zirkonoxid

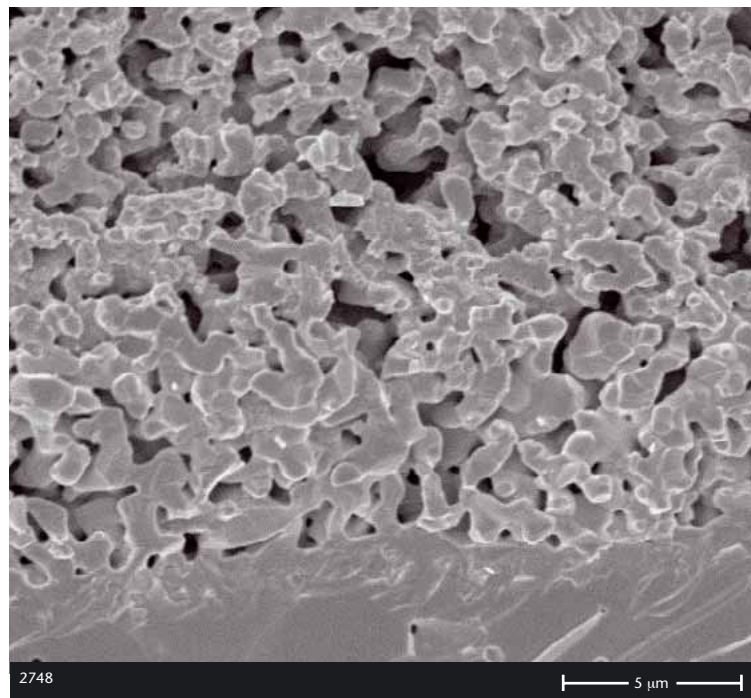
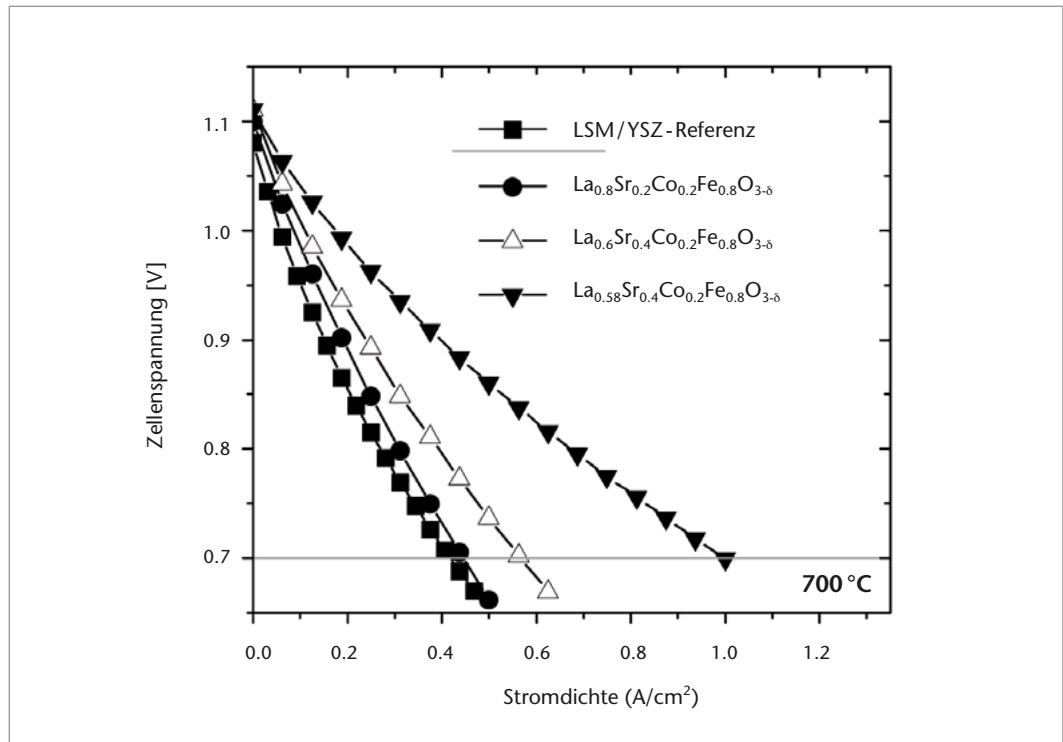


Abbildung 3
Strom-Spannungskennlinien von SOFC mit verschiedenen Kathodenmaterialien (Gase: 1000 ml/min $H_2 + 3\% H_2O$ bzw. Luft, Betriebstemperatur: 700 °C)



Herstellung der Kathodenschichten durch Abscheidung aus der Gasphase

Perowskite werden durch Festkörperreaktionen hergestellt und für eine weitere Verarbeitung pulverisiert. Mit Hilfe der Sinter- oder Plasmaspritztechnik können sie zu Schichten oder Einzelmaterialien verarbeitet werden. Für die SOFC-Zelle werden üblicherweise dünne Schichten (im Bereich weniger Mikrometer) der Perowskitmaterialien aus Lösungen oder Pasten über ein Aufsprühverfahren (WPS, wet powder spraying) oder durch Siebdruck aufgebracht und dann bei Temperaturen über 1000 °C gesintert. Beim Plasmaspritzen, auf der anderen Seite, werden die Schichtmaterialien durch direkte Pulverzufuhr erst während des Spritzprozesses hergestellt.

Die bei kleinen Mengen sehr hohen spezifischen Kosten der Darstellung solcher Perowskite begrenzen die Möglichkeit, ausgedehnte Untersuchungen der Variation der chemischen Zusammensetzung der Materialien anzustellen. Mit der Entwicklung des **TPCVD**-Verfahrens, (Thermal Plasma Chemical Vapour Depositionsprozess) bei dem das Plasma durch induktive

Energieeinkopplung erzeugt wird, besteht nun die Möglichkeit einer kostengünstigen, auch für eine Massenproduktion geeigneten Synthese während des Abscheidungsprozesses der Perowskite. Erleichtert wird dies, da als Ausgangsbasis wässrige Nitrat-Lösungen der relevanten Elemente erlaubt sind. Dabei ist durch den mehrlagigen Aufbauprozess während des Beschichtungsvorgangs eine Beeinflussung der Mikrostruktur innerhalb der Schicht leicht möglich. Das Werkzeug ist hierbei der thermische Plasmastrahl, wobei auf Grund seiner Vorteile das so genannte Induktionsplasma eingesetzt wird. Da der flüssige Ausgangsstoff – in Anlehnung an Herstellungsvorschriften von Keramiken als Precursor bezeichnet – im Plasma vollständig verdampft, ist das Schichtwachstum ein Aufdampfprozess analog dem Chemical Vapour Depositionsprozess (CVD).

Abb. 4 zeigt das Prinzip der experimentellen Anordnung beim DLR. Links sieht man die Gasverströmung der flüssigen Ausgangslösung aus einer Düse. Der Vorgang findet in einem auf etwa 200 mbar evakuierten Reaktor statt. Eine peristaltische Pumpe versorgt die Plasmaquelle mit einigen wenigen ml/min an wässrigen Precursoren, die über den Einspritzer (Injektor)

direkt in das Zentrum der bis zu 15.000 K heißen Plasmaerzeugungszone geführt wird. In diesem heißen Zentrum erfolgt die Verdampfung des Wasseranteils und die Synthesereaktion kann auf Grund einer relativ hohen Konzentration an Sauerstoffionen beginnen. Die reaktiven chemischen Verbindungen werden mit der Plasmaströmung beschleunigt und kondensieren durch heterogene Keimbildung auf dem Substrat.

Mittlerweile wurde eine große Zahl verschiedener wässriger Lösungen von Metallnitraten unterschiedlicher Konzentrationen dem Prozess unterworfen, zunächst hauptsächlich zur Erzeugung von Lanthan-Strontium-Manganiten (LSM). Als problematisch erwies sich dabei die Herstellung großflächig phasenreiner $(La,Sr)MnO_{3-\delta}$ -Schichten, da sich bei der Keimbildung im übersättigten Dampf nicht die gewünschte Perowskitphase bildet. Der Grund hierfür ist das thermodynamisch unterschiedliche Verhalten der einfachen Oxide der beteiligten Elemente.

Im heißesten Bereich des Plasmastrahls bildet sich bevorzugt La_2O_3 , d.h. das einfache Oxid mit dem höchsten Schmelz- und Verdampfungspunkt. Dieses La_2O_3 wird im weiteren Prozessverlauf nicht vollständig zum gewünschten Perowskit umgesetzt, so dass die abgeschiedenen Schichten infolge einer Hydratisierung des La_2O_3 zu $La(OH)_3$ mechanisch instabil werden und zerfallen.

Im weiteren Verlauf wurden ausgehend vom LSM verschiedene Elemente auf A- und B-Gitterplätzen des Perowskitkristallgitters ausgetauscht. Ziel war, eine Elementkombination zu finden, die sich im Verlauf der Abscheidung aus der Dampfphase als weniger empfindlich gegenüber auftretenden Temperaturgradienten erweisen sollte. Ein Ersatz des Elementes auf dem B-Gitterplatz erwies sich jedoch als erfolglos. Daher musste ein Element für den A-Gitterplatz gefunden werden, welches weniger zur Bildung von A_2O_3 neigt.

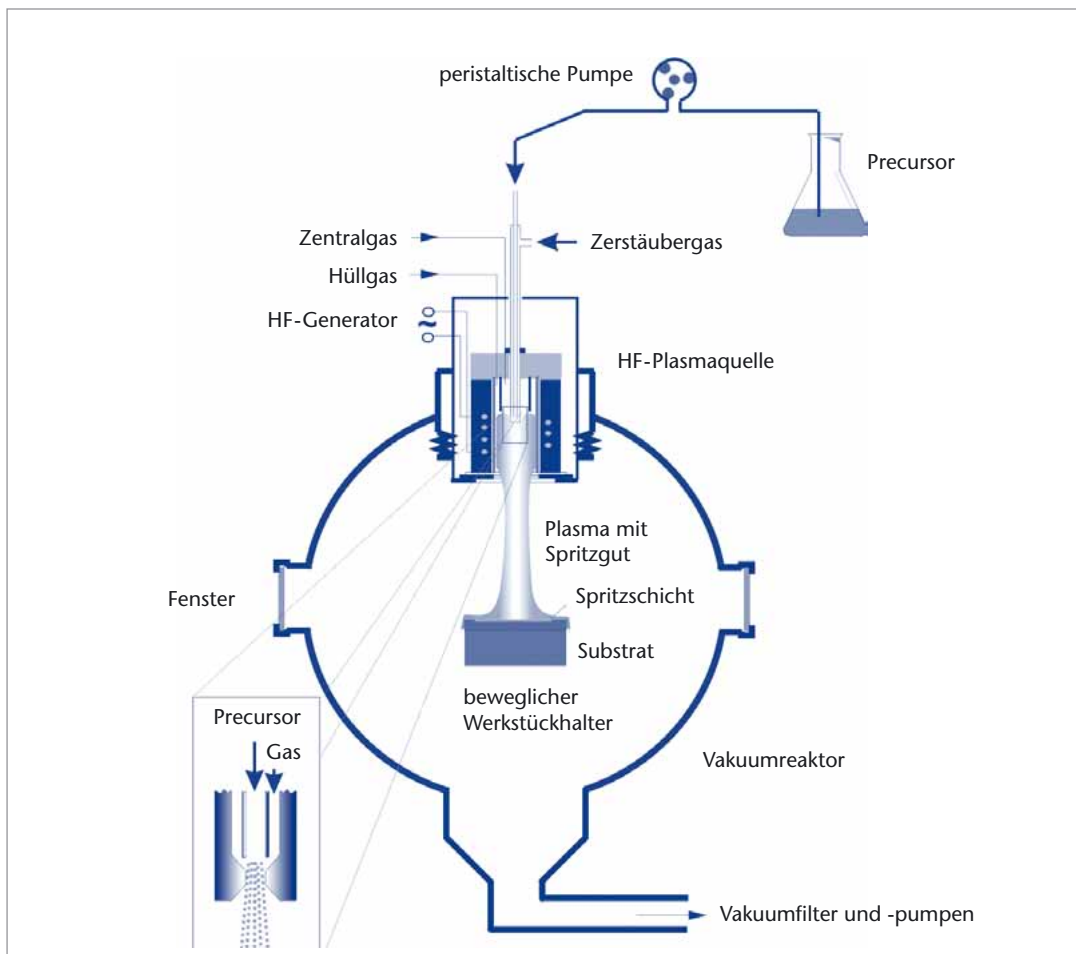


Abbildung 4
TPCVD-Installation
im DLR

Wurde das Lanthan durch Praseodym (Pr) ersetzt, konnten deutlich reinere Perowskitschichten auch im Zentralbereich des Plasmas synthetisiert werden. Ein Beispiel für großflächig phasenrein abgeschiedene Perowskitschichten ist das System $\text{Pr}_{0,58}\text{Sr}_{0,4}\text{Fe}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{O}_3$ (PSCF).

Die Schichtausbildung ist abhängig davon, ob die Temperatur während des Prozesses ansteigt oder etwa konstant gehalten wird. Auf stationär angeordneten Substraten erhöht sich die Temperatur und die Schicht wird in Richtung Ober-

fläche vergrößert. Diese Phänomene können mit gängigen Modellen der Schichtbildung bei der CVD sowie auch der so genannten Ostwald-Reifung erklärt werden. Durch gezielte Relativbewegungen zwischen Plasmaquelle und Substrat, das heißt durch Abrastern, werden Temperatur und der Dampfdruck periodisch geändert. Dadurch muss, die (heterogene) Keimbildung immer wieder neu beginnen und es entstehen stängelige Aggregate ohne nennenswerte Vergrößerung. Die so entstehenden Schichten weisen offene Gasmigrations-

Abbildung 5
REM-Oberflächenaufnahme einer PSM-Schicht, abgeschieden auf abgerasterter Halbzelle

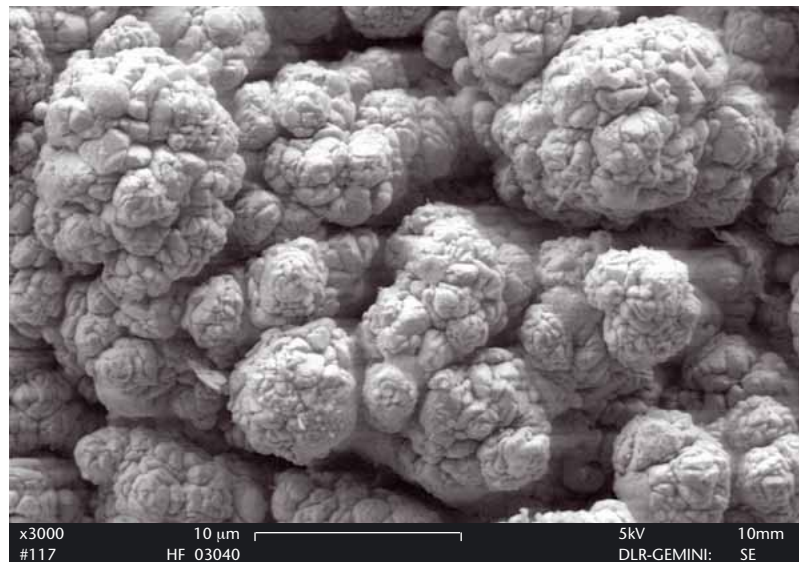


Abbildung 6
REM-Oberflächenaufnahme einer PSCF-Schicht, abgeschieden auf abgerasterter Halbzelle



wege auf, wie sie in Katalysatorschichten benötigt werden. Noch unklar ist jedoch der Einfluss der chemischen Zusammensetzung auf die Mikrostruktur der Schichten. Insbesondere hinsichtlich der Besetzung des B-Kations scheint hier ein deutlicher Zusammenhang zu bestehen. Vergleicht man die Mikrostruktur von Perowskiten mit nicht-stöchiometrischen, d. h. nicht optimalen Elementzusammensetzungen wie zum Beispiel $\text{Pr}_{0,65}\text{Sr}_{0,3}\text{MnO}_3$ (PSM) – mit PSCF-Schichten der gewünschten Zusammensetzung, die unter völlig identischen Bedingungen auf einem Substrat abgeschieden wurden, ergeben sich für erstere poröse, aber trotzdem mechanisch stabile Strukturen, wohingegen PSCF-Schichten korallenartige, mechanisch leicht zerstörbare Aggregate bilden (Abb. 5 und 6). Die Ursachen für dieses unterschiedliche Verhalten werden gegenwärtig mit dem Ziel untersucht, eine Elementkombination zu finden, die die erforderliche Temperaturabsenkung des SOFC-Betriebs ermöglicht und dabei dennoch mechanisch und chemisch stabile Kathodenschichten erzeugt.

Die Wachstumsgeschwindigkeiten der Schichten sind mit bis zu 25 Mikrometern pro Minute (auf einer Substratgröße von 25 cm^2) im Vergleich zu konventionellen CVD-Prozessen sehr attraktiv. Weitere Verbesserungen des Herstellungsprozesses sind hinsichtlich des Temperaturquerprofils des Plasmastrahls und der Kontrolle der Temperaturbelastung des Substrats (SOFC-Schichtverbund) im Forschungs- und Entwicklungsprozess.

Ausblick

Die Leistungsfähigkeit von SOFC-Kathoden kann durch die Nutzung mischleitender (elektronisch und ionisch) Perowskite erheblich verbessert werden. Die zunächst beobachtete schnellere Alterung kann durch Optimierung der Zusammensetzung und der Mikrostruktur während des Syntheseverfahrens überwunden werden. Eine höhere Leistungsfähigkeit der Kathodenschichten erlaubt geringere Betriebstemperaturen wodurch geringere Alterungsgeschwindigkeiten erreicht werden können. Dieser Optimierung sind die zukünftigen Forschungs- und Entwicklungsarbeiten gewidmet.

Danksagung

Die gegenwärtigen Forschungs- und Entwicklungsarbeiten wurden im Rahmen des BMWA-Forschungsvorhabens „Neue katalytisch aktive Kathodenwerkstoffe für SOFCs mit abgesenkter Betriebstemperatur“ (01SF0039) durchgeführt.