



# Jahresbericht 1998 z.Hd.des Bundesamt für Energie

Kaspar Honegger  
kaspar.honegger@sulzer.ch

Oberflächentechnologie  
Sulzer Innotec

## Konsortium : LOW COST SOFC

### Zusammenfassung

Partner: Nichtmetallische Werkstoffe, ETHZ  
Lab. de photonique et interface, EPFL  
Werkstofftechnologie, Empa Thun  
Sulzer HEXIS AG  
Sulzer Innotec AG

### 1. Einleitung

Das Ziel dieses zweijährigen Projektes ist die Entwicklung eines HEXIS Stack mit Zellen der Grösse ø120 mm für den Betrieb unterhalb 800°C und die Identifizierung und Auswahl kostengünstiger Herstellmethoden für die Zellen und Stromsammler. Als Zellenaufbau wurde eine anodenunterstützter YSZ-Elektrolyt gewählt. Die gewählten Beschichtungsmethoden umfassen das Auftragen durch Pulver (thermisches Spritzen), durch Lösungen (Chemical Spray Deposition = CDS) und durch Partikel (Physical Vapor Deposition = PVD). Die Überprüfung der entwickelten Stacktechnologie sollte Ende 1999 in einem HEXIS Feldtest System erfolgen. Die auf eine Massenproduktion aufgerechneten Herstellkosten für die Gewählten Methoden werden untereinander und mit den bekannten Kosten der heutigen Standardtechnologie verglichen.

## 2. Ziele für 1998

Der Schwerpunkte des "Low Cost SOFC"Projektes in der ersten Periode lagen auf:

- der Vorbereitung der zusätzlich in diesem Projekt benötigten Messinfrastruktur
- dem Aufbau einer neuartigen CSD-Anlage mit ersten Prozessstudien
- der Definition und Herstellung eines zum thermischen Spritzen geeigneten Anodensubstrates
- der Definition und Herstellung des Anodensubstrates zur Beschichtung mittels CSD oder mittels PVD
- die Überprüfung der mittels PVD hergestellten Dünnschichtelektrolyt - Zellen in einem 5-Zellen Stack
- der Erfassung der Kostenfaktoren für die unterschiedlichen Herstellmethoden

Neben diesen technischen Zielen galt es auch das interdisziplinäre Konsortium zu einem innovativen und erfolgreichen Projektteam zusammen zu schweissen.

## 3. Projekt Stand Ende 1998

### 3.1 Diagnose Prüfstand EPFL

Der Zweck dieses Prüfstandes ist die Analyse des Einflusses der Geometrie des Anodenraumes auf das elektrochemische Verhalten der Zelle unter realen Stackbedingungen und der für Systeme relevanten Zellengröße von ø120 mm. Spezielle, zur Diagnose vorbereitete Substratboxen erlauben die Entnahme des Brennstoffes aus dem Anodenraum an definierten Stellen zur chemischen Analyse der lokalen Zusammensetzung und damit der Berechnung der Brennstoff - Ausnutzung. Parallel dazu sind die Zellen mit Kathodenreferenzflächen versehene, um mittels Impedanzanalyse die Bestimmung der Verlustanteile von Elektroden und Elektrolyten zu ermöglichen. Zusammen mit Modellierungen dienen die so gewonnenen Daten der Optimierung der elektrochemischen Leistung von Anodensubstrat - PENs.

Der Prüfstand, der ab Mitte September zur Verfügung stand, wurde erfolgreich in Betrieb genommen. Die Funktionen wurden in einem Stackversuch unter Verwendung einer Standardzelle überprüft.

### 3.2 CSD Beschichtungsanlage

Auf Grund der Erfahrungen erster Laborversuche, intensiver Literaturstudien und Kontakte zu Hochschulen und Industrie konnte eine CSD-Anlage zur reproduzierbaren Beschichtung von ø120 mm Substraten mit dichten YSZ-Schichten aufgebaut werden, die folgende Anforderungen erfüllt:

- homogene, kontrollierte, gesteuerte Wärmezufuhr auf die Substratoberfläche
- gesteuerte Hochspannungsquelle mit konstantem, kontrolliertem Stromfluss
- gesteuerter, homogener Versorgung des Sprühkopfes mit Lösungsmittel

Die Anlage konnte nach einigen Optimierungen im September getestet und für die Schichtentwicklung in Betrieb genommen werden. Die erfolgreichen Beschichtungen, ermittelt in erste Parameterstudien, haben die Richtigkeit des Konzeptes bestätigt.

### 3.3 Das Anodensubstrat zum thermischen Beschichten

Die Arbeiten in dem Teilprojekt "Thermische Spritzen" konzentrierten sich auf die Entwicklung eines beschichtbaren Substrates. Die Erfahrungen und publizierten Daten von allen Stack Geometrien, die auf einer planaren Anoden-Substrat Zelle beruhen, haben gezeigt, dass neben den elektrochemischen Eigenschaften der gewählten Materialien auch die Gestaltung und Ausführung der Brennstoffleitung einen grossen Einfluss auf die Leistung der Zelle unter realen Stackbedingungen haben (Allied Signal, FAJülich, Fujii, CFCL Australien, VPS-Medicoat). Mit der Gestaltung des Anodenraumes werden Druckabfall innerhalb der Versorgungskanäle (Strömungsgeschwindigkeit) und Gasaustausch (Diffusionsrate) zur anodischen Reaktionszone beeinflusst. Die Theorie erlaubt die grobe Modellierung des limitierenden Stromes bezüglich Porosität, Tortuosität, Querschnitt, Dicke des Substrates sowie der Strömungsgeschwindigkeit unter dem Substrat.

Zusätzlich sind jedoch auch die Anforderungen an die Beschichtbarkeit des Substrates durch die thermische Spritzverfahren wie das Flammenspritzen, APS - Verfahren (Air Plasma Sparying) und HVOF - Verfahren (High Velocity Oxy Fuel) in Betracht zu ziehen wie zum Beispiel die maximal mögliche thermische Belastung des Substrates beim Spritzen wie die Porosität der Oberfläche, die geschlossen werden muss, und weitere mehr.

Die in einem Workshop definierten Substrat - Ausführungen (5 Varianten) wurden hergestellt und in elektrochemischen Versuchen (1-Zellen Stacks, ø120 mm) auf Druckabfall und Brennstoffversorgung getestet. Die Zelle wurde dabei durch einen mit dem Substrat kontaktierten konventionellen PEN simuliert. Nur eine Ausführung erfüllte die gestellten Anforderungen. In ersten Versuchen wurden solche Substrate mit verschiedenen Spritzverfahren auch erfolgreich mit Anoden- und YSZ-Schichten beschichtet. Die Analyse der Spritzversuche und der Schichten zeigten, dass noch Optimierungen nötig sind bei der Fertigung des gewählten Substrates.

### 3.4 Das keramische Anodensubstrat für PVD und CSD

Für die Abscheidung von dichten und dünnen (5 - 10 µm) Elektrolyten mittels PVD oder CSD wird eine feinporöse, ebene Oberfläche benötigt. Die Qualität wird durch die Porosität, die Oberflächengeometrie (z.Bsp. Rauigkeit) und die Korngröße bestimmt. Als Substrat wurde eine freitragende keramische Scheibe, verschiedene Dicken, die durch Sintern von gegossenen NiO/YSZ - Grünfolien hergestellt wurde. Die Sinterung von flachen Scheiben der Größe ø120 mm mit den spezifizierten Oberflächeneigenschaften war erst nach einigen Optimierungsschritten erfolgreich. Die Prozessparameter sind jedoch soweit bekannt, dass die Eigenschaften des Substrates eingestellt werden können. Es liegen auch Anodensubstrate unterschiedlicher Dicke vor.

### 3.5 Stackversuche von PVD Dünnschichtzellen

Die PVD-Dünnschichtzellen wurden mit Chromstahl - Interkonnektoren zu 1-Zellen und 5-Zellen Stack zusammengebaut, die im Betriebsbereich von 700°C bis 800°C während der Versuchszeit von bis zu 400h stabil betrieben werden konnten. Im ersten 5-Zellen Stack konnten die angestrebten HEXIS-Anforderungen im noch nicht erreicht werden:

	Stack PV15	Hexas Anforderungen
Brennstoffausnutzung	55 %	> 65 %
elektr. Wirkungsgrad	30%	> 35 %
Leistungsdichte (W/cm <sup>2</sup> )	0.197	0.200

im Betriebspunkt 0.65 V

Die Verbesserungsschritte wurden erkannt und werden in der kommenden Periode durchgeführt.

### 3.6 Kostenabschätzungen

Für den Vergleich der Beschichtungsmethoden wurden Kostenerfassungs-Tabellen zusammengestellt, in der Finanz-, Personal, Betriebs- und Prozesskosten einer Massenfabrikation erfasst werden. Als Ausgangslage wurde in einem ersten Schritt die bestehende Herstelltechnik erfasst und auf die sensiblen Kostenfaktoren hin untersucht.

## 4. Aussichten nächste Periode

Bis Ende der nächsten Berichtsperiode sind folgende Ergebnisse zu erwarten:

- Messungen an LOW COST Zellen im Diagnose - Prüfstand
- Optimierung Spritzschicht-Substrat erfolgt und in Spritzversuchen überprüft
- Optimierte keramische Anodensubstrate verfügbar
- Prozessparameterstudie für CSD auf keramischen Anodensubstraten im ø120 mm erfolgt
- CSD Beschichtungen von ø120 mm Substraten
- Verbesserung der Stack Resultate für die PVD-Dünnschichtzelle
- Diskussion der Kostenkalkulations-Tabellen und Vergleich der Herstellkosten für die Methoden

Bedingt durch den verzögerten Start zu Beginn dieses Jahres und technische Optimierungsruunden liegen die Projektfortschritte teilweise um ca. 1 bis 2 Monate hinter der Planung zurück. Es ist deshalb in der kommenden Periode sehr wichtig, dass der Austausch von Probenmaterial, Informationen zum technischen Status, Bedürfnissen nach Unterstützung von jedem Projektpartner

unaufgefordert im Sinne einer engen Kooperation erfolgt, um keine weiteren Verzögerungen entstehen zu lassen, "Hol-Prinzip" gegenüber dem Partner, " Bring-Prinzip gegenüber dem Projektkoordinator.

#### 4. Meilensteine

Gemäss Projektplanung waren während dieser Periode die Meilenstein M1, M2, M3, M4, M5 fällig:

**M1: Inbetriebnahme der neuen CSD - Anlage (ETHZ)**  
Inbetriebnahme erfolgte Ende September 1998

**M2: PVD-PEN stacking technology identified (Sulzer Innotec)**  
Erfolgreich nachgewiesen in 1- und 5-Zellenstacks im November 1998

**M3: Anodesupport for Thermal Spray identified (EMPA/Sulzer Innotec)**  
Ein Substrattyp wurde identifiziert und in Beschichtungsversuchen getestet. Optimierung der Herstellung nötig.

**M4: Cost break down analysis and first estimates massfabrication**  
Die benötigten Tabellen und Analysen sind im Gange. Eine Diskussion aber noch nicht erfolgt.  
Massnahmen: Berichterstattung im folgenden Zwischenbericht 1.3.99.

**M5: PVD-PEN Hexitis performance (Sulzer Innotec)**  
Zeitverzögerung bei der Herstellung des keramischen Anodensubstrates verzögerte den Start des Stack Versuchsprogrammes: Stand siehe Kapitel 3  
Massnahmen: Berichterstattung im folgenden Zwischenbericht 1.3.99.

#### 5. Organisation Konsortium

Die Planung, Organisation der Arbeit und Diskussion der Arbeitsfortschritte innerhalb des Konsortiums fand an folgenden Treffen statt:

5.3.98	Workshop Support/Substrat Design	Konsortium	Winterthur
4.5.98	Arbeitstreffen Chemical Spray	ETHZ/Innotec	Zürich
12.5.98	Arbeitstreffen Thermal Spray,	Innotec/EMPA/EPFL	Winterthur
24.6.98	1. Task Meeting "Low Cost SOFC"	Konsortium	Bern
18.8.98	Arbeitstreffen Chemical Spray	ETHZ/Innotec	Zürich
30.9.98	Arbeitstreffen Thermal Spray	EMPA/Innotec/EPFL	Thun
5.10.98	Arbeitstreffen Anodensubstrat	Innotec/EMPA	Winterthur
9.10.98	Arbeitstreffen Chemical Spray	ETHZ/Innotec	Zürich
13/14.10.98	Arbeitstreffen Diagnose Prüfstand	EPFL/Innotec	Lausanne
11.11.98	2.Task Meeting "Low Cost SOFC"	Konsortium	Bern

**Jahresbericht 1998**  
z. Hd. des  
**Bundesamts für Energie**

Jürg Engler  
[juerg.engler@sulzer.ch](mailto:juerg.engler@sulzer.ch)

Sulzer Innotec AG  
Oberflächentechnologie 15112  
<http://www.innotec.ch/>

**Projekt: Low Cost SOFC**  
**Teilprojekt: Thermal Spray**

**Summary**

A new, inexpensive metallic substrate, which is suitable to produce a thermal sprayed anode and electrolyte has been developed in cooperation with other members of the "Low Cost SOFC" consortium. Ni Cermet coatings were applied by APS (Atmospheric plasma spray). A parameter optimization study for this process was carried out. Preliminary attempts to apply a YSZ electrolyte was performed. It was demonstrated that in principle the cells would function electrochemically. However more work in optimizing the substrate and the coatings is required. The first trials to apply the anode by HVOF (Hypervelocity Oxyfuel) were carried out. The evaluation of the costs for later mass production has been started.

# **1 Zielsetzung für Teilprojekt "Thermal Spray"**

## **1.1 Aufgabenstellung des Teilprojekts**

Im Rahmen des Unterprojektes "Thermal Spray" sollen Support Strukturen entwickelt werden, die bei möglichst geringem Druckverlust eine gute Kontaktierung der Anode ermöglichen. Weiter sollen Anoden- und Elektrolytschichten entwickelt werden, die mittels den gängigen Verfahren des thermischen Spritzens hergestellt werden. Die Versuche sollen auf 120mm Zellen durchgeführt werden, um so upscaling Probleme auszuschliessen. Die so entwickelten Zellen sollen in elektrochemischen Tests (sowie Diagnose - Tests) geprüft, charakterisiert und weiter optimiert werden.

Bei den Entwicklungen soll vor allem folgenden Punkten Rechnung getragen werden.

Support Struktur: Die Support Struktur ist so zu gestalten, dass diese kaum Deformation zeigt, beständig gegen korrosiven Angriff ist, eine gute Gasversorgung gewährleistet, einen geringen Druckverlust aufweist, von den Ausdehnungskoeffizienten an diejenigen der Anode möglichst angepasst ist, sowie eine gute Kontaktierung der Anode gewährleistet.

Anode: Die Anode (Ni - Cermet) sollte möglichst rissfrei, mit einer feinen, gleichmässigen Nickelverteilung, im reduzierten Zustand mit genügend Porosität und sowie mit guten elektrochemischen Eigenschaften hergestellt werden.

Elektrolyt Der Elektrolyt sollte möglichst dünn ausgelegt werden (für IT-SOFC), bei gleichzeitiger Gewährleistung von "Rissfreiheit" (keine durchgehenden Risse, sowie möglichst kleine quer Risse), sowie geringe Porosität und Gasdichtheit aufweisen.

Weiter sind die Projektpartner mit Spritzpulvern, Substraten und wenn nötig mit Resultaten aus elektrochemischen Tests zu unterstützen.

Für jedes evaluierte Verfahren sollen die Kosten für eine potentielle Massenfabrikation ermittelt und mit den anderen Verfahren verglichen werden.

## **1.2 Zielsetzung für 1998**

Für das Jahr 1998 gelten die folgenden Zielsetzungen:

- Substrat (Support Struktur) aufgrund von Tests evaluieren und die genaue Herstellung festlegen.
- Für das thermische Spritzen (Anode) ein geeignetes Pulver auswählen und charakterisieren.
- Für die verschiedenen thermischen Spritzverfahren Vorversuche sowie Parameter - Studien durch führen.
- Die hergestellten Schichten mittels den üblichen Verfahren ( Rasterelektronenmikroskopisch , Mikroskopisch, Elektrochemisch u.s.w.) untersuchen und beurteilen.
- Für die einzelnen Verfahren eine erste Kostenabschätzung durchführen, die dann im zweiten Jahr noch verfeinert werden soll.

## Ergebnisse 1998

### 2.1 Substrate

#### 2.1.1 Substratherstellung

In einem ersten Anlauf wurden verschiedene Substrattypen für erste Versuche hergestellt (Vergleiche Punkt 3.1.2 Druckverlustmessungen). Mit Hilfe der unten beschriebenen Versuche wurde der beste Aufbau ausgewählt und von dem entsprechenden Typ (Low Cost Substrat II) ca. 120 Boxen für Spritzversuche hergestellt. Ebenfalls wurden gemeinsam mit der EPFL eine spezielle Diagnosebox für die Diagnoseversuche an der EPFL entwickelt und hergestellt. Diese Diagnoseboxen sind zusätzlich mit fünf Bohrungen versehen, die im Betrieb die Entnahme von Brenngas zur Analyse mittels Massenspektrometer erlauben. Diese Boxen wurden gemeinsam in den neuen Prifstand (vgl. Bericht von S. Rambert im Rahmen des gleichen Konsortiums) eingebaut (analog Standard Aufbau bei Sulzer Hexis) und geprüft.

#### 2.1.2 Druckverlustmessungen

Zur Evaluation eines geeigneten Substrats, wurde an einigen Varianten, Druckverlustmessungen (bei Betriebsbedingungen im Stackprifstand), sowie elektrochemische Tests (Versuchsnummer: MIC 178, MIC 179, MIC 188; unter Verwendung von HEXIS Standard Pen's) durchgeführt.

Bezeichnung des Designes	Aufbau	Druckverlust bei 900°C ; 1,5 g/h H <sub>2</sub>	elektrochemische Daten
Low Cost Substrat I	Box (3x 1.5mm) + Versorgungsaufbau I	80 Pa	ASR= - 4.79 (MIC163 )
Low Cost Substrat II (Mit Zusatzverteiler)	Box (3x 1.5mm) + Versorgungsaufbau II	36 Pa	ASR= - 1.384 (MIC 178; MIC 188)
Stahl Vlies Substrat I	Box (3x 1.5mm) Stahl Vlies	550 Pa	ASR= - 5.96 (MIC 164)
Stahl Vlies Substrat II (Mit Zusatzverteiler)	Box (3x 1.5mm) + Zusatzverteiler + Stahl Vlies	120 Pa	(MIC 179)

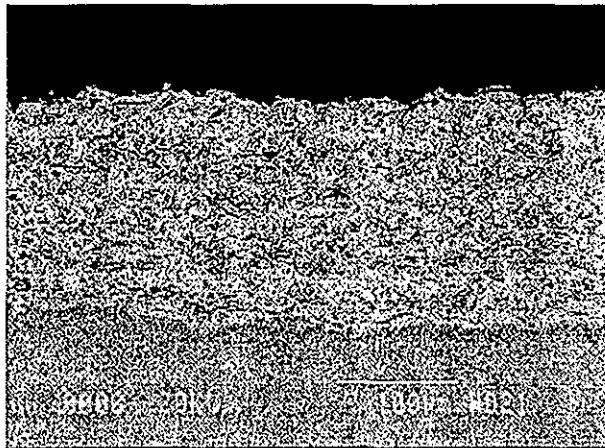
Aufgrund der sehr hohen Druckverluste bei dem Stahl Vlies Substrat (I und II) sowie dem Low Cost Substrat I, sowie auch den elektrochemischen Messungen wurde das Low Cost Substrat II für die ersten Spritzversuche ausgewählt.

#### 2.1.3 Substrat Optimierungen

Während dem thermischen Spritzen zeigten sich einige Probleme des gewählten Low Cost Substrats. In einer zweiten Runde wurde nun mit den gemachten Erfahrungen eine weitere Optimierung der Substrate durchgeführt. Diese Optimierung umfasste Variationen in den Herstellungsschritten sowie auch Variationen in den verwendeten Materialien.

## 2.2 APS – Anode

Es wurden erste APS (Atmospheric Plasma Spray) Anoden - Spritzschichten auf dem ausgewählten Substrattyp (**Low Cost Substrat II**) hergestellt. Hierbei wurde die Optimierung der Parameter bezüglich Auftragsrate sowie Schichtqualität besonders beachtet. Mit den gefundenen Parametern wurden einige Boxen beschichtet. Diesen aufgebrachten Schichten wurden im Schliff mittels REM untersucht. Die Schichten sind dicht und weisen nur wenige Rissen auf. Diese könnten teilweise von Einspannungen, die beim Spritzen entstehen, stammen. Das Gefüge zeigt eine recht feine Verteilung des Nickels im Zirkonoxyd.



**Bild 1:** REM – Aufnahme (Compo) einer Cermet – Anodenschicht die mittels APS – Spritzen aufgebracht wurde.

## 2.3 APS – Elektrolyt

An einigen der Substrate, die mit einer Anode beschichtet wurden, wurde anschliessend versucht mit den Standard Parametern für Zirkonoxyd eine Elektrolytschicht aufzubringen.

Die Anoden- sowie auch die Anoden/Elektrolytschicht scheinen nach dem Spritzen dicht zu sein (Alkoholeindringtest).

## 2.4 Erste elektrochemische Tests

Eine der Proben mit einem APS Elektrolyten wurde im Stackprüfstand (Versuchsnummer MIC 194) getestet. Es konnte selbst nur mit einiger Mühe eine geringe OCV (< 800mV) erreicht werden. Dies zeigt jedoch mindestens, dass dieser Herstellungsweg grundsätzlich gangbar ist.

Die Versuchsbox zeigte nach dem Ausbau Spuren, die auf eine ungenügende Dichtung auf der Kathodenseite deuten. Ebenfalls konnte ein grosser und einige kleine Risse gefunden werden. Die fehlende Dichtheit und die Risse können als Ursache für die nur kleine OCV gesehen werden.

Die fehlende Dichtheit ist wahrscheinlich vor allem auf eine Deformation des Substrates während dem Spritzen sowie die Rissbildung durch Eigenspannungen und die zusätzliche mechanische Belastung zu begründen. Weitere Optimierungen des Substrates und der Spritzparameter sollten diese Effekte reduzieren oder verhindern.

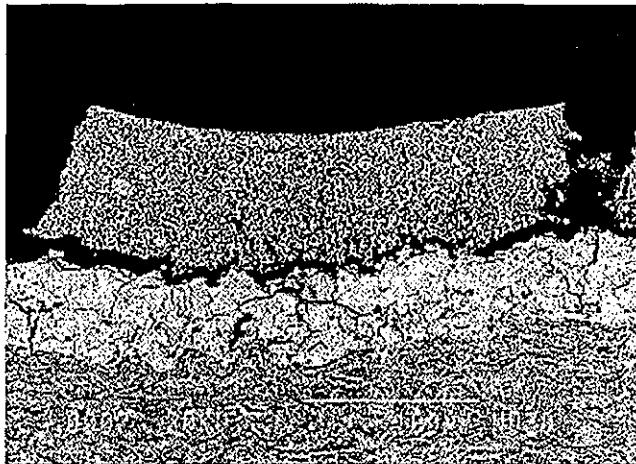


Bild 2: In elektrochemischen Test geprüfter Schichtaufbau.  
Anodenschicht (unten, APS), Elektrolyt (mitte, APS), Kathode (oben  
mechanisch geschädigt,  
Siebdruck)

## 2.5 HVOF - Anode

Erste Tastversuche mit HVOF (Hypervelocity Oxyfuel) zeigten, dass sich die Anode prinzipiell auch mit dieser Methode aufbringen lässt. Eine Parameteroptimierung wurde bis jetzt noch nicht durchgeführt, da die Substratoptimierung zuerst noch abgeschlossen werden sollte.

## 2.6 Kostenabschätzung

Da die späteren Herstellungskosten in diesem Projekt ( Low cost SOFC) eine zentrale Rolle spielen wurden bereits jetzt erste Schritte zur Abschätzung späterer Produktionskosten unternommen. Folgende Punkte wurden als relevant berücksichtigt:

- Investition (Anlagekosten, Inbetriebnahme, u.s.w.)
- Finanzkosten (Abschreibungen, Zins, u.s.w.)
- Betriebskosten der Anlage (Verbrauchsmittel, Energie, Raum, Unterhalt, u.s.w.)
- Personalkosten (Stunden, Stundensätze, Overhead, u.s.w.)

Eine Optimierung des Preises für einzelne Teile könnte vor allem durch die Optimierung der folgenden Punkte erreicht werden.

- Pulverkosten
- Auftragsrate
- Spritzzeit pro Teil
- Verwendete Auftragstechnik

### **3 Zusammenarbeit**

Es wurden ca. 120 Boxen als Substrat für das thermische Spritzen bei EMPA ( Thun; Dr. K.Barthel) sowie für Eigenbedarf hergestellt. Weiter wurden zwei verschiedene Spritzpulver (Anoden) beschafft und teilweise weiterverarbeitet (sintern, sieben, charakterisieren u.s.w.). Diese Pulver wurden den Projektpartnern ebenfalls zur Verfügung gestellt.

### **4 Technologietransfer**

An der EPFL in Lausanne, wurde während zwei Tagen gezeigt, wie bei Sulzer Hexis AG üblicherweise 100 cm<sup>2</sup> Einzellenstacks aufgebauten und in Betrieb genommen werden. Ein erster Versuch wurde gemeinsam in den neuen Prüfstand eingebaut und gestartet ( vgl. Bericht von S. Rambert ).

### **5 Ausblick für 1999**

Die Arbeiten im kommenden Jahr werden Schwerpunktmaßig in folgenden Gebieten erfolgen:

- **Substratherstellung / Optimierung** Die Substrate (**Low Cost Substrat II**) sollen noch weiter optimiert und anschliessend in genügender Anzahl hergestellt werden.
- **APS Anode:** Weitere Optimierungen an der Anode sollen durchgeführt werden und Schichten für weitere Versuche mit PVD (Physical Vapour Deposition)sowie Chemical Spray und anderen Elektrolytschichten zu Verfügung gestellt werden.
- **APS Elektrolyt:** Ausgehend von den ersten Versuchen sollen die Parameter optimiert und getestet werden.
- **HVOF Anode / Elektrolyt:** Ausgehend von den ersten Versuchen sollen die Parameter optimiert und die so hergestellten Schichten getestet werden.
- **Elektrochemische Versuche:** An den hergestellten Zellen sollen elektrochemische Tests durchgeführt werden.
- **Charakterisierung:** Die Schichten werden vor und nach den Tests charakterisiert, um so Aufschluss über die Qualität sowie auch Versagensmechanismen zu erhalten.
- **Kostenabschätzungen:** Die Kostenabschätzung für die Massenproduktion soll weiter verfeinert werden und mit den anderen Verfahren verglichen werden.

### **6 Publikationen**

Im Rahmen des Teilprojekts *Thermal Spray* wurden bisher keine Ergebnisse veröffentlicht.

# Jahresbericht 1998

z.Hd.des

## Bundesamts für Energie

Kaspar Honegger  
kaspar.honegger@sulzer.ch

Oberflächentechnologie  
Sulzer Innotec, 8404 Winterthur  
<http://>

### Projekt: Low Cost SOFC Teilprojekt: PVD-PEN

#### Summary

Selfsupporting porous anodes substrates, sintered NiO/YSZ disks of size ø120 mm, were coated with thin film YSZ-electrolyte (5 µm) by reactive dc-magnetron sputtering in oxygen - argon plasmas. Dense films were obtained with high rate deposition parameters. Due to Pin Hole formation the measured Nernst Potential's for air/cell/H<sub>2</sub> configurations in the temperature range from 700° to 800°C were lower then the expected values. In a first attempt a HEXIS 5-cell stack was operated successfully with stable performance of 0.18 W/cm<sup>2</sup> during the lifetime at medium fuel utilization (el Eff. 28 %). Low cost Cr-steel plates were used as interconnectors in the stack without protective coatings at 800°C operating temperature.

#### Zusammenfassung

Selbsttragende Anodensubstrate aus gesinterten NiO/YSZ-Keramikscheiben der Grösse ø120 mm wurden mittels reaktivem Magnetron Sputtern mit dichten YSZ-Elektrolyten von 5 µm Stärke beschichtet. Dichte Schichten von substöchiometrischen YSZ konnten mit wirtschaftlichen Sputterraten abgeschieden werden. Die in Kombinationen von Luft/H<sub>2</sub> gemessene Zellen zeigten jedoch tiefere Leerlaufspannungen an als das theoretische Nerst'sche Potential für den Temperaturbereich von 700° bis 800°C erwarten lassen würde. Die Spannungsverluste konnten durch die in der dünnen Schicht vorhandenen Pin Holes nur zum Teil erklärt werden. Der allererste 5-Zellen Stack zeigte eine stabile Leistung von 0.18 W/cm<sup>2</sup> während der gesamten Betriebsdauer bei einer mittleren Brennstoffausnützung (elektr. Wirkungsgrad 28%). Als Stromsammel wurden strukturierte Chromstahl-Platten ohne Schutzschichten verwendet.

## **1. Projektziele innerhalb des Teilprojektes "PVD-PEN" für 1998**

Die Ziele von 1998 sind die Optimierung der Herstellung von anodenunterstützten Dünnschichtelektrolyt-Zellen in der Grösse ø120 mm und die Entwicklung des Stackaufbau unter Verwendung von Chromstahl Interkonnektoren. Für diese Berichtsperiode wurden folgende Schwerpunkte gesetzt:

- Optimierung des Anodensubstrates: Herstellung, Oberfläche und mechanische Festigkeit
- Optimierung des Beschichtungsprozesses: Schichtspannungen und Pin Holes
- Stackversuche inkl. Meilenstein: 5-Zellenstack
- Zur Überprüfung der Fortschritte wurden zwei Meilensteine gesetzt:
- Integration der anodenunterstützten Dünnschichtelektrolyt-Zelle in das HEXIS Stack Design
- Demonstration der HEXIS Leistungsziele

## **2. Geleistete Arbeiten und Resultate**

### **2.1 Optimierung des Anodensubstrates**

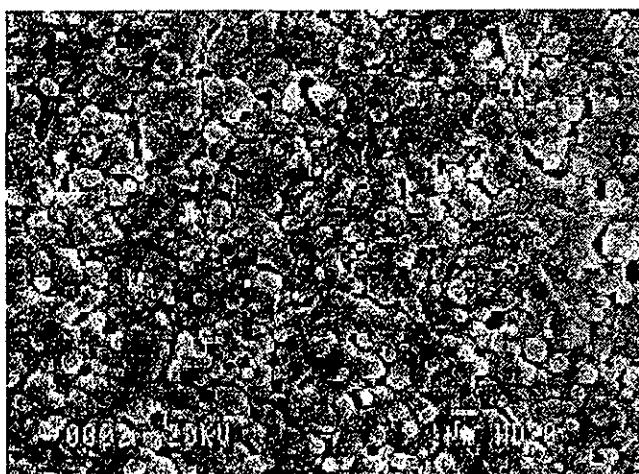
Als Anodensubstrate in der Grösse ø120 mm und ø35 mm wurden gesinterte Scheiben mit der Zusammensetzung NiO/YSZ in zwei Stärken verwendet.

1. Substratdicke 0.2 mm: Sinterung von kommerziell erhältlichen Grünfolien (NSC-Substrat)

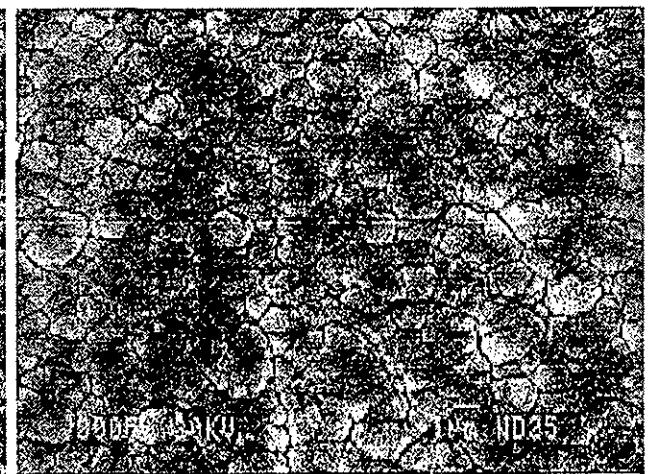
Das Sintern von flachen ø120 mm Anodensubstraten mit hoher Oberflächengüte in Laborproduktion (bis 20 pro Charge) stellte sich als schwieriger heraus als geplant. Dadurch entstand eine zeitliche Verzögerung des Programmes. Es konnte ein Ausbrenn- und Sinterzyklus entwickelt werden, der zu einer hohen Ausbeutung pro Charge führt. Dabei stellte sich die Wahl der Setterplatten als entscheidender Faktor zur Erzeugung einer homogenen Temperaturverteilung im zur Verfügung stehenden Sinter-Ofen heraus.

2. Substratdicke 0.5 mm: Substrate hergestellt durch ECN, Holland.

Die Oberflächen Qualität (Rauheit, Porosität und Korngrösse) des Anodensubstrates, die benötigt wird, um einen dichten YSZ-Elektrolyten mittels reaktivem Magnetron Sputtern (PVD) zu erzeugen, konnte in einer Studie spezifiziert werden (Fig.1, Fig.2).



Figur 1: Oberfläche Anodensubstrat unbeschichtet



Figur 2: Oberfläche nach Beschichtung

## 2.2 Optimierung des Beschichtungsprozesses (reaktives Magnetron Sputteren)

### Schichtspannungen

Die Optimierung der Prozessparameter zur Erzeugung von dichten Elektrolyschichten erfolgte anfänglich auf 10 cm<sup>2</sup> grossen Anodensubstraten. Die Zielgrössen dieser Optimierung lagen bei dichten Schichten (hohe OCV) mit geringen Eigenspannungen, die mit hohen Abscheideraten erzeugt werden konnten. Bei der Übertragung auf die ø120 mm Substrate (110 cm<sup>2</sup> Fläche) stellte sich heraus, dass bei der Beschichtung unter den Standardbedingungen die Schichtspannungen zur Durchbiegung der NSC-Substrate führte. Diese Proben zeigten in allen Stackversuchen Risse.

Durch eine Optimierung der Prozessparameter, im speziellen der Beschichtungsleistung, konnten flache Substrate erzeugt werden.

Im weiteren wurden auf der Anlagenseite und der Probenhalterung Verbesserungen vorgenommen, um die reproduzierbare Beschichtung von sechs ø120 mm Proben pro Batch zu garantieren. Die Entwicklung des Prozesses zur Beschichtung von NiO/YSZ Anodensubstraten ist damit abgeschlossen. Zwei Standardprozesse stehen zu Verfügung, um sowohl dünne wie auch dicke Anodensubstrate mit dichten Elektrolyten zu beschichten.

### Pin Holes

Verunreinigung auf der Oberfläche führen bei gerichteten Dünnenschichtprozessen wie PVD zu Pin Holes (Löcher) in den Schichten. Durch solche Undichtigkeiten wird die Leerlaufspannung der Zelle (OCV) heruntergesetzt und ein Teil der Energie durch Verbrennung dem elektrochemischen Prozess entzogen womit der Wirkungsgrad sinkt. Die Verunreinigungen können von der Sinterung der Substrate (Ofenstaub), dem Probentransport (Fingerabdrücke) sowie der Umgebung (organische und anorganische Partikel) stammen.

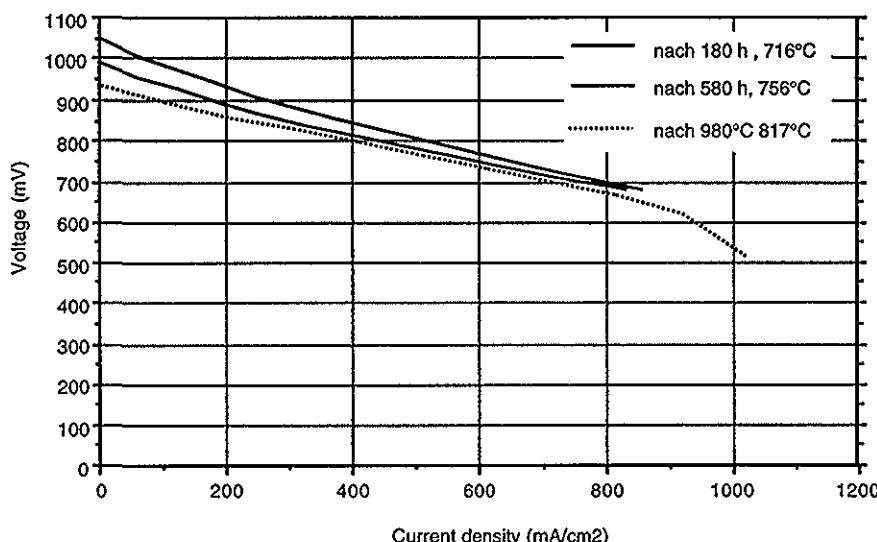
Der Flächenanteil und die Grössenverteilung von Pin Holes auf ungereinigten und gereinigten ø120 mm Proben wurde mittels Bildanalyse ermittelt. Durch den Reinigungsprozess konnte der Pin Hole Flächenanteil um 50% gesenkt werden. Der Einfluss des Reinigungsprozesses auf die OCV von PVD-Zellen in Stackversuchen wird als nächstes untersucht werden.

## 2.3 Elektrochemische Versuche

### ø35 mm Zellen

In diesen Versuchen wurde der Einfluss der Betriebstemperatur auf die Zellencharakteristik untersucht, die thermomechanische Stabilität des Anodensubstrates getestet und die Kathode weiter entwickelt.

Die Reduktion der Nernst'schen Spannung durch die Erhöhung der Temperatur wird durch die Reduktion des Zellenwiderstandes kompensiert (Fig.3). Dadurch kann die Standardzelle im Temperaturbereich von 700 bis 800°C im Arbeitspunkt 0.7 Volt ohne Leistungsschwankungen betrieben werden.



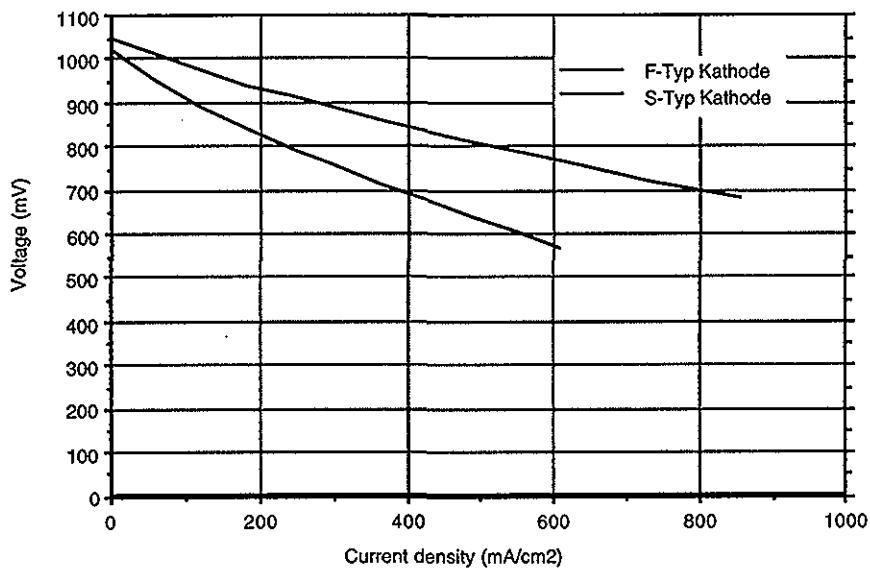
Figur 3: Einfluss Temperatur auf Zellencharakteristik in Versuch DST340

Um die Reduktion des Elektrolyten auf eine Dicke von 5  $\mu\text{m}$  elektrochemische auszunutzen, sind hochaktive Elektroden notwendig (Dichte der Dreiphasengrenzen etc.). Auf der Brennstoffseite ist die Kontaktfläche zum Elektrolyten durch die Oberflächenstruktur des Anodensubstrates gegeben. Auf der Luftseite wurden zwei Kathodentypen, die sich durch ihre Struktur unterscheiden, entwickelt:

Typ S: Standard Kathode aus LSCF6428

Typ F: Kathode mit erhöhter Oberfläche aus LSCF6428

Gegenüber der Standardkathode konnte ein Verdoppelung der Stromdichte im Betriebspunkt von 0.7 V erzielt werden (Fig.4).



Figur 4: Einfluss Kathodenstruktur auf die Zellencharakteristik  
4.9 cm<sup>2</sup> aktive Fläche, nach 122 h Betrieb

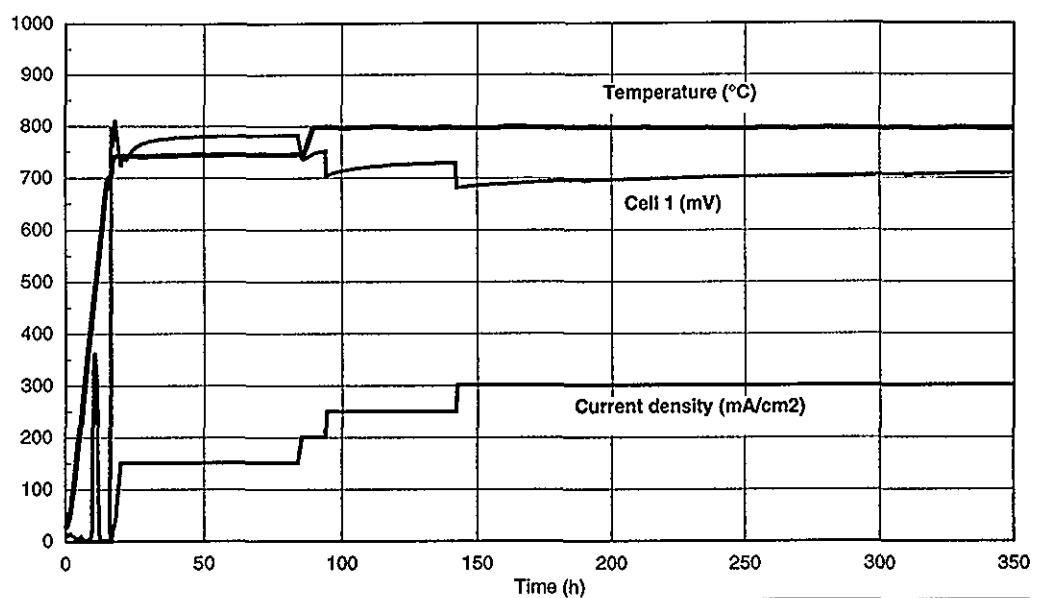
#### *ø120 mm Stackversuche*

Durch die Verzögerungen bei der Herstellung der Anodensubstrate konnte erst verspätet mit der Stackentwicklung begonnen werden. Als Stromsammler wurden HEXIS Standarddesign's in Chromstahl Ausführung verwendet. Untersucht wurde der Einfluss der Substratdicke auf das Zellenverhalten. Es stellte sich heraus, dass die mechanische Stabilität der 0.2 mm dicken NSC-Substrate unter den thermomechanischen Anforderungen des Stackbetriebes nicht ausreichend war. Alle getesteten Zellen zeigten Risse. Dagegen erwiesen sich die 0.5 mm dicken ECN-Substrate in den Stackversuchen als thermomechanisch stabil.

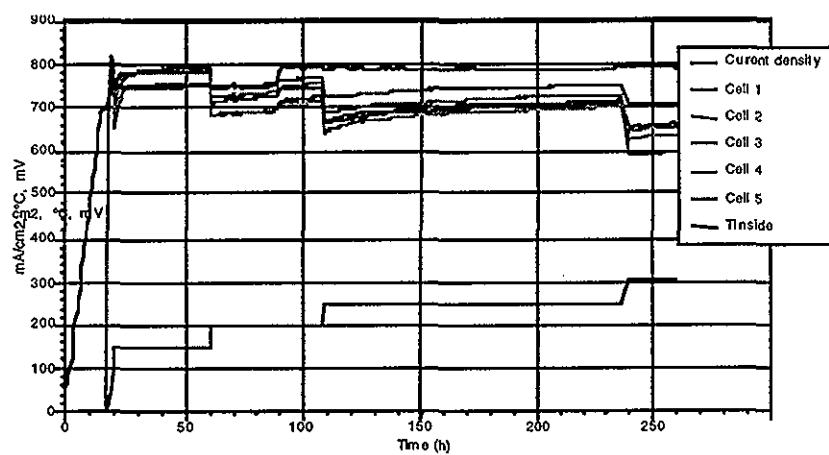
In 1-Zellen Stacks) unter Verwendung der S-Typ Kathode wurden die Abhängigkeiten von Temperatur und Massenströme untersucht.

Zwischen 700° und 800°C wurden OCV-Werte von 0.95 bis 0.9 Volt erreicht. Diese Werte liegen bis zu 200 mV tiefer als der theoretische Wert für H<sub>2</sub>/3%H<sub>2</sub>O. Als Ursachen für die tiefen Werte kommen Undichtigkeiten des Elektrolyten, Leckagen entlang der zentralen Dichtung und die Rückdiffusion von Luft vom Außenrand der Zelle auf die Anode in Frage. Der Innenwiderstand der Zellen variierte von 700° bis 800°C zwischen 1.1?cm<sup>2</sup> und 0.78 ?cm<sup>2</sup> und zeigte eine starke Abhängigkeit vom Brennstoffmassenfluss. Die Zellen zeigten während den ersten 200 Stunden eine ständige Verbesserung der Leistung bis auf 0.2 W/cm<sup>2</sup> bei einer Brennstoffausnutzung (FU) von 47 % (Fig5).

In einem 5-Zellen Stack wurde der Stand und die Reproduzierbarkeit der Zellentechnik und des Stack in einem ersten 5-Zellen Stack überprüft (Fig.6). Die Zellen zeigten im Betriebspunkt eine Streuung von 50 mV. Nach 200 Stunden wurde ein stabiler Betrieb mit 0.18 W/cm und 50%FU erreicht.



Figur 5: 1- Zellen Stack PV12, aktive Fläche 100 cm<sup>2</sup>, Betrieb mit H<sub>2</sub> / Luft



Figur 6: PVD-PEN 5-Zellenstack im Betrieb von 750°C bis 800°C

### **3. Zusammenarbeit**

Für die Entwicklung der Beschichtung von Anodensubstraten mittels Chemical Spray Deposition wurden der ETHZ ø120 mm Sunstrate und ø35 mm Substrate zur Verfügung gestellt. Weitere Substrate, die für Stackversuche geeignet sind werden in der nächsten Phase bereitgestellt.

ECN in Holand stellte in verdankenswerter Weise die 0.5 mm dicken Substrate zur Verfügung. Die Optimierung dieser Substrate wird in enger Zusammenarbeit weiterverfolgt.

### **4. Technologietransfer**

Die Zellenspezifikationen von der HEXIS Systemseite werden laufenden in die Entwicklung der LOW COST Varianten übernommen, um eine spätere Uebrtragung in den Systemstack ohne weitere Anpassungen vollziehen zu können.

### **5. Perspektiven für 1999**

Für das nächste Jahr konzentriert sich in diesem Teilprojekt die Entwicklung auf die Optimeirung des Stackes unter HEXIS-System nahen Bedingungen. Für die dazu benötigten Stackversuche sind eine genügende Anzahl von Anodensubstrate bereitzustellen. Mite 1999 sollte die Entscheidung zum Bau eines IT-SOFC Systemversuches unter Verwendung von PVD-Zellen gefällt werden können. Nächste Schritte:

- Herstellung / Beschaffung Anodensubstrate
- Standard Beschichtungen
- Optimierung Stack
- Stackversuche mit ref.Erdgas

### **6. Veröffentlichungen**

Keine Veröffentlichungen im Jahr 1998 zum Thema PVD-PEN.

Jahresbericht 1998  
zu Hd. des  
**Bundesamts für Energie**

Dr. Martin Hruschka  
hruschka@nonmet.mat.ethz.ch

Institut für Nichtmetallische Werkstoffe  
Eidgenössische Technische Hochschule Zürich  
<http://lomer.ethz.ch/>

## Projekt: Low Cost SOFC

Teilprojekt: Chemical spray deposition of electrolyte/electrode systems

### Zusammenfassung

Im Rahmen des Teilprojekts *Chemical spray deposition of electrolyte/electrode systems* soll für die SOFC-Technologie ein preiswertes Verfahren für die Beschichtung von porösen, keramischen Substraten mit dünnen und gasdichten Elektrolytschichten entwickelt werden. Ausgehend vom Sprüh-Pyrolyse-Prozess wurde eine neue Versuchsapparatur entwickelt, die eine Beschichtung von praxisrelevanten Proben mit bis zu 120 mm Durchmesser erlaubt. Die Temperatur des Substrats T, die Flussrate der Lösung Q und die Auswahl der Precursorsalze konnten als wichtige Prozessparameter der Sprüh-Pyrolyse identifiziert werden. Durch Optimierung der Parameter konnten grossflächige, rissfreie und dichte Beschichtung hergestellt werden. Erste Untersuchungen der Schichten haben gezeigt, dass sie prinzipiell als Elektrolyten für die SOFC geeignet sind. Detaillierte elektrochemische Untersuchungen unter praxisnahen Bedingungen, die eine umfassendere Beurteilung der Schichten erlauben, sind derzeit zusammen mit den Projektpartnern in Vorbereitung.

### Summary

An inexpensive coating process should be developed within the project *Chemical spray deposition of electrolyte/electrode systems* for preparation of thin and gastight layers on porous ceramic substrates which could be used as electrolytes in the SOFC technology. A new spray pyrolysis equipment was developed to deposit layers on anode substrates. Substrate temperature T, solution flowrate Q and type of precursor could be identified as critical process parameter. Dense and crack-free coatings with up to 120 mm diameter were prepared after optimization of the parameters. A first investigation of microstructure and phase composition shows, that these layers are in principle suitable as thin electrolytes in SOFC. Together with the project partners, a detailed, electrochemical investigation of the coatings within SOFC cell stacks is in preparation for a critical examination.

1

## Einführung

Obwohl die Entwicklung von Hochtemperatur-Brennstoffzellen (Solid Oxide Fuel Cells) in den letzten Jahren erhebliche Fortschritte gemacht hat, ist eine Markteinführung bis heute noch nicht gelungen. Ursache hierfür sind die derzeit übliche Betriebstemperatur von 900 bis 1000 °C und die dadurch bedingten hohen Werkstoffkosten für die Zellen (Ni-Legierungen für den Interktor).

Die hohe Betriebstemperatur, die für eine ausreichende Ionenleitfähigkeit des Elektrolyten notwendig ist, führt zu erheblichen Korrosionsproblemen bei nahezu allen verwendeten Werkstoffen. Außerdem sind bei diesen Temperaturen teuere Speziallegierungen für die Interkonektoren und die Gaszuführungen erforderlich.

Einen Ausweg aus dieser Misere bietet die Reduktion der Betriebstemperatur um 200 °C auf 700 bis 800 °C. Sie würde die meisten Korrosionsprobleme lösen und den Einsatz von preiswerteren Werkstoffen für die Interkonektoren und die Gaszuführungen ermöglichen. Der drastische Anstieg der elektrischen Verluste innerhalb der Zellen aufgrund der verringerten Ionenleitfähigkeit des Elektrolyten muss dabei durch die Reduzierung der Elektrolyt-Schichtdicke kompensiert werden. Aufgrund der verringerten Dicke des Elektrolyten ist dann aber ein neues Design für den Zellaufbau notwendig, da der Elektrolyt nicht mehr die tragende Funktion übernehmen kann.

Zusätzlich zur Reduktion der Betriebstemperatur ist die Entwicklung preiswerter Fertigungsverfahren für alle Komponenten der Zellen erforderlich, um die Fertigungskosten der SOFC deutlich zu senken. Diese neuen Verfahren müssen auf das neue Design abgestimmt und miteinander kombinierbar sein.

## 2 Zielsetzung

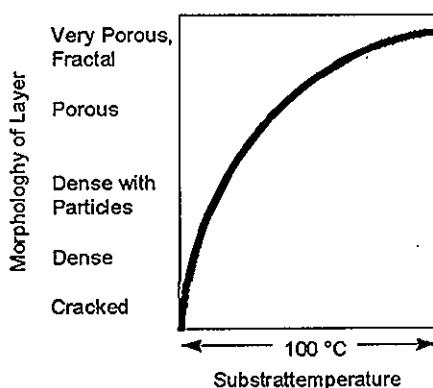
### 2.1 Aufgabenstellung des Teilprojekts

Zielsetzung des Teilprojekts *Chemical spray deposition of electrolyte/electrode systems* ist die Entwicklung eines preiswerten Beschichtungsverfahrens auf der Basis des, aus der Literatur bekannten, Sprüh-Pyrolyse-Prozesses [1]. Im Vordergrund steht hierbei die Herstellung dünner (< 10 µm) und gasdichter Elektrolytschichten auf porösen, keramischen Substraten, die sich als Anoden für die SOFC eignen. Zusätzlich sollen auch die Möglichkeiten der Präparation von porösen Anoden- und/oder Kathoden-Beschichtungen untersucht werden.

Im Sprüh-Pyrolyse-Prozess werden Lösungen von Metallsalzen zerstäubt und auf ein heißes Substrat ( $T = 200$  bis  $600$  °C) gesprührt. Durch die erhöhte Temperatur des Substrates ( $T >$  Siedepunkt des Lösungsmittels) verdampft während des Fluges ein Grossteil des Lösungsmittels. Die Oberfläche des Substrats wird durch die verbleibende Lösung benetzt. Aufgrund der hohen Temperatur wird das restliche Lösungsmittel verdampft, wobei es zuerst zu einem Sol-Gel-Übergang und schliesslich zur Ausfällung der Salze kommt. Zusammen mit dem Sauerstoff aus der Luft werden die Metallsalze nun zu keramischen Metalloxidschichten pyrolysiert. Die Temperatur des Substrates steuert hierbei die Verdampfung des Lösungsmittels. Bei zu hoher Temperatur wird zuviel Lösungsmittel verdampft, so dass die Salze schon während des Fluges ausgefällt und auf der Oberfläche des Substrats zu porösen Schichten pyrolysiert werden. Zu niedrige Temperaturen verursachen eine starke Rissbildung in den Schichten.

Die Morphologie der Schichten kann somit indirekt über die Temperatur der Substrate und die Verdampfung des Lösungsmittels gesteuert werden. Stelzer et al. [1] berichtet hier von folgendem qualitativen Zusammenhang zwischen Substrattemperatur und Morphologie der abgeschiedenen Schichten (Bild 1). Es sind keine absoluten Temperaturen für die Substrate angegeben, da diese durch den experimentellen Aufbau, die Wahl des Lösungsmittels und der Beschaffenheit der Substrate stark beeinflusst werden. Wichtig, ist aber, dass das Temperaturfenster für die Herstellung dichter Beschichtungen nur eine "Breite" von 10 bis 15 °C hat. Eine genaue Kontrolle der Substrattemperatur ist daher erforderlich.

Obwohl der Sprüh-Pyrolyse-Prozess schon relativ alt [2] ist, wurden die Grundlagen der Schichtabscheidung bis heute nur unzureichend aufgeklärt. Der Einfluss der verschiedenen Prozessparameter, vor allem der Substrattemperatur, auf Morphologie, Rissbildung, Qualität und Abscheiderate der Schichten ist daher bis heute nur für einige spezielle Anwendungen untersucht [3, 4, 5, 6]. Ergebnisse zur Beschichtung von grossflächigen Proben ( $> 20 \times 20$  mm) oder von porösen Substraten liegen bisher nicht vor.



**Bild 1:** Einfluss der Substrattemperatur auf die Morphologie abgeschiedener Schichten beim Sprüh-Pyrolyse-Prozess

Die Aufgabenstellung des Teilprojekts *Chemical spray deposition of electrolyte/electrode systems* bis Ende 1999 ist daher der Aufbau einer neuen Apparatur für den Sprüh-Pyrolyse-Prozess, sowie die Identifizierung, Charakterisierung und Optimierung aller wesentlichen Prozessparameter. Das Teilprojekt beinhaltet weiterhin, die Herstellung von grossflächigen ( $> 100 \text{ mm}$ ), gasdichten Elektrolytschichten auf Anodensubstraten und ihre Charakterisierung und Optimierung im Hinblick auf eine Anwendung in der SOFC. Zuletzt ist eine Kostenanalyse und eine Einschätzung der Anwendbarkeit dieses Prozesses für die Massenproduktion von SOFC-Komponenten anzufertigen.

## 2.2 Zielsetzung für 1998

Für das Jahr 1998 ergaben sich in diesem Teilprojekt die folgenden Zielsetzungen:

- Evaluation und Aufbau einer neuen Sprühapparatur, die eine Beschichtung von porösen, keramischen Substraten mit Durchmessern bis 120 mm ermöglicht.
- Identifizierung und Charakterisierung der wesentlichen Prozessparameter.
- Beginn der Optimierung der Parameter im Hinblick auf die Herstellung von homogenen und gasdichten Beschichtungen auf grossen Substraten .
- Herstellung erster Elektrolytschichten auf grossen Anodensubstraten und Vorbereitung der praxisnahen, elektrochemischen Charakterisierung der Schichten bei unseren Projektpartnern.

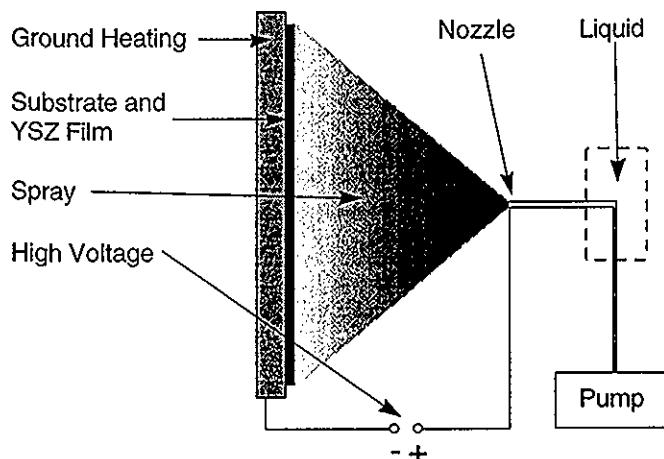
## 3 Ergebnisse 1998

### 3.1 Aufbau der Sprühapparatur

Zuerst wurde eine neue Sprühapparatur evaluiert und aufgebaut. Sie wurde direkt für die Beschichtung von praxisrelevanten Proben mit Durchmessern bis 120 mm ausgelegt. Vorversuche zeigten, dass bei der Sprüh-Pyrolyse auf die folgenden drei Punkte besonders geachtet werden muss:

- Die Metallsalz-Lösung muss sehr gleichmäßig zur Sprühdüse gefördert werden um eine inhomogene Abscheidung zu vermeiden.
- Bei der Zerstäubung der Lösung sollte eine möglichst enge Tröpfchengrößenverteilung erzielt werden.
- Für die Substrate ist eine Heizung notwendig, die eine konstante Temperierung des Substrats während des Sprühvorgangs ermöglicht.

Der schematische Aufbau der neuen Anlage ist in Bild 2 dargestellt.



**Bild 2:** Schematischer Aufbau der Sprühapparatur: Die Metallsalz-Lösung wird durch ein elektrisches Hochspannungsfeld zerstäubt und auf das heiße Substrat gesprührt, wo das Metallsalz zur  $\text{ZrO}_2$ -Schicht (YSZ) pyrolysiert wird.

Die Zerstäubung erfolgt über ein elektrostatisches Hochspannungsfeld von 10 bis 40 kV [7], da so eine enge Tröpfchengrößenverteilung gewährleiste wird [8]. Die Temperatur wird über ein Kontaktthermometer auf der Substratoberfläche gemessen.

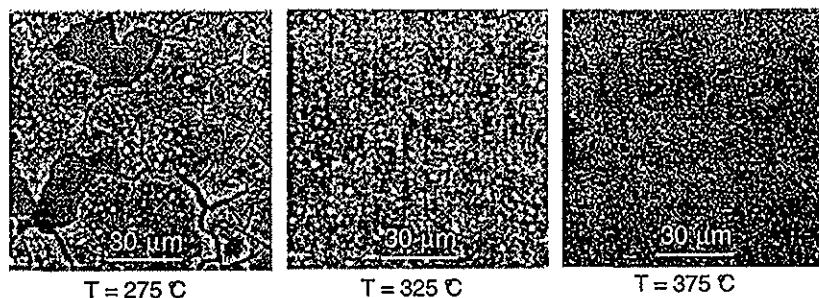
### 3.2 Identifizierung der Prozessparameter und Herstellung erster Elektrolytschichten

Für die Herstellung von dünnen Elektrolytschichten mit dem Sprüh-Pyrolyse-Prozess kommen eine Reihe verschiedener Parameter als Einflussgrößen in Betracht: Die Temperatur des Substrates  $T$  [ $^{\circ}\text{C}$ ], die elektrische Feldstärke  $E$  [V/m] der Zerstäubung, die Salzkonzentration  $C$  [mol/l], der Abstand  $d$  [m] zwischen Düse und Substrat, sowie die Zusammensetzung des Lösungsmittels und die Art und Oberflächenbeschaffenheit des verwendeten Substrates. Als Ausgangsmaterial für die Elektrolytschichten ( $\text{Zr}_{0.92}\text{Y}_{0.08}\text{O}_2$ ) wurden Chloride von Yttrium und Zirkonium verwendet.

Um die wesentlichen Prozessparameter eindeutig identifizieren und ihren Einfluss von der speziellen Anwendung der abgeschiedenen Schichten in der Brennstoffzelle trennen zu können, wurde die Zusammensetzung des Lösungsmittels (1 : 1 Ethanol (abs.) / Butyl Carbitol) für alle Versuche konstant gehalten. Außerdem wurden 0.2 mm dicke Metallbleche aus INCONEL 600 als Substrate verwendet.

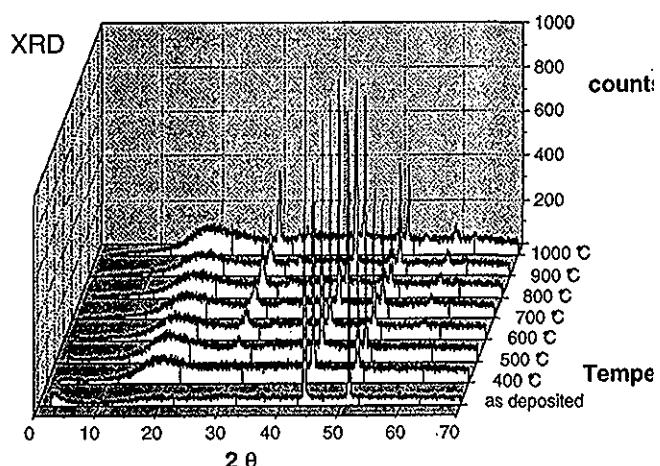
Die Vorversuche mit einer provisorischen Anlage zeigten, dass die elektrische Feldstärke  $E$  zusammen mit dem Abstand zwischen Düse und Substrat  $d$  die Grösse der beschichteten Fläche bestimmen. Es konnte aber kein erkennbarer Einfluss auf die Qualität der abgeschiedenen Schichten festgestellt werden. Diese beiden Parameter wurden daher so gewählt, dass immer eine Fläche von mindestens 150 mm Durchmesser durch die Lösung benetzt wurde.

Wie in Bild 3 eindeutig zu erkennen ist, hat die Substrattemperatur einen sehr starken Einfluss auf die Abscheidung der Schichten. Bei niedrigen Temperaturen konnten nur Schichten abgeschieden werden, die vollständig zerrissen waren und vom Substrat abblätterten. Bei höheren Temperaturen sind die Schichten rissfrei und die Strukturen auf der Oberfläche werden feiner.



**Bild 3:** Einfluss der Substrattemperatur auf die Abscheidung der Schichten. Rissfreie und dichte Schichten können bei Temperaturen von 325 bis 375 °C hergestellt werden. Mit steigender Temperatur werden die Strukturen feiner.

Die mittels Sprüh-Pyrolyse hergestellten Schichten wurden direkt nach der Abscheidung und nach einer thermischen Nachbehandlung bei verschiedenen Temperaturen auf ihre Phasenzusammensetzung und Morphologie untersucht. Die thermische Nachbehandlung simuliert hierbei den späteren Einsatz der Schichten in den Brennstoffzellen bei erhöhten Temperaturen. Während in der Morphologie der Schichten keine Veränderungen festgestellt werden konnten, ändert sich die Phasenzusammensetzung der Schichten erheblich (Bild 4).



**Bild 4:** Phasenanalyse der abgeschiedenen Schichten mittels XRD für verschiedene Temperaturen der Nachbehandlung. Ab ca. 500 °C beginnen die vorher amorphen Schichten zu Kristallisieren. Der Anteil an kristalliner Phase nimmt mit steigender deutlich Temperatur zu.

Nach der Abscheidung sind die Schichten vollständig amorph. Die erkennbaren Signale stammen vom Substrat. Bei ca. 500 °C setzt die Phasenumwandlung in die kubische Phase des  $ZrO_2$  ein. Mit weiter steigender Temperatur der Nachbehandlung (Aufheizen mit 2 °C/min und Abschrecken nach erreichen der jeweiligen Temperatur) nimmt dieser kristalline Anteil an der Phasenzusammensetzung stetig zu. Beim Einsatz solcher Schichten in der SOFC ist bei Betriebstemperaturen von 700 bis 800 °C also die vollständige Umwandlung in die ionenleitende, kubische Phase des  $ZrO_2$  zu erwarten. Diese ist notwendig, um einen niedrigen elektrischen Widerstand der Elektrolytschicht zu gewährleisten.

Zusammenfassend kann festgestellt werden, dass die Temperatur des Substrats  $T$  als wichtiger Prozessparameter der Sprüh-Pyrolyse identifiziert werden konnten. Die Charakterisierung der Morphologie und der Phasenzusammensetzung an  $ZrO_2$ -Schichten, haben gezeigt, dass diese Schichten als Elektrolyten für

die SOFC prinzipiell geeignet sind.

Der Abstand zwischen Düse und Substrat d und die elektrische Feldstärke E zeigten keinen signifikanten Einfluss auf die Qualität der abgeschiedenen Schichten. Mit diese beiden Parameter wird allerdings die Grösse der beschichteten Flächen gesteuert. Die Zusammensetzung des Lösungsmittels wurde nicht variiert, da dies eine Änderung des Siedepunktes und der Löslichkeit der Salze zur Folge hat und damit alle anderen Parameter erheblich beeinflussen würde.

Alle bisherigen Untersuchungen wurden an Schichten durchgeführt, die auf Substrate aus INCONEL 600 abgeschieden wurden. Daher steht eine abschliessende Beurteilung der Eignung der mittels Sprüh-Pyrolyse hergestellten Schichten für die SOFC noch aus. Die hier erarbeiteten Ergebnisse werden zur Zeit auf die Beschichtung von porösen, keramischen Anodensubstraten übertragen, so dass in Kürze eine elektrochemische Charakterisierung dieser Zellen unter praxisnahen Bedingungen bei unseren Projektpartnern (EPFL, Sulzer AG) stattfinden kann.

#### 4 Technologietransfer

Der Transfer der Sprüh-Pyrolyse Technologie zu den Projektpartnern ist für 1999 geplant, sobald erste poröse, keramische Anodensubstrate erfolgreich mit einem Elektrolyten beschichtet wurden und die elektrochemische Charakterisierung abgeschlossen ist.

#### 5 Ausblick für 1999

Im nächsten Jahr wird die Identifizierung und Optimierung der Prozessparameter weiter fortgesetzt. Diese Arbeiten werden aber nun auf praxisnahen keramischen Substraten durchgeführt, die als SOFC-Anoden geeignet sind. Der Charakterisierung der abgeschiedenen Schichten, vor allem ihrer elektrochemischen Eigenschaften, der Gasdichtigkeit und der Mikrostruktur, wird dabei eine grosse Bedeutung zukommen.

Den Schwerpunkt der Arbeiten 1999 wird allerdings bei der Optimierung der Schichten und bei der Weiterentwicklung der Verfahrenstechnik in Hinblick auf ihre Anwendung für die SOFC liegen. Hierzu gehört die Klärung konzeptioneller Frage sowohl des Zell-Design, als auch der Kompatibilität des Sprüh-Pyrolyse-Prozess mit anderen Fertigungsverfahren für die Zellen. Eine Abschätzung der Kosten des Sprüh-Pyrolyse-Prozesses für eine industrielle Pilotfertigung bzw. Serienfertigung wird dieses Projekt danach abschliessen.

#### 6 Publikationen

Im Rahmen des Teilprojekts *Chemical spray deposition of electrolyte/electrode systems* wurden bisher keine Ergebnisse veröffentlicht. Für 1999 ist allerdings eine Zeitschriftenveröffentlichung über den Einfluss der Grösse der Salz-Anionen auf die Morphologie und die Teilnahme an internationalen Fachtagungen über Brennstoffzellen und Dünnschichttechnologie geplant.

#### Literatur

- [<sup>1</sup>] P. Bohac, L. J. Gauckler, *Chemical Spray Deposition of Ceramic Films*, NATO ASI Course: Oxigen Ion and Mixed Conductors and their Technological Applications, Erice, Italy, July 13-25, 1997
- [<sup>1</sup>] N. H. J. Stelzer, C. H. Chen, *Electrostatic Spray Deposition of Doped YSZ Electrode Materials for Monolithic SOFC-Design, Materials and Processes*, 10th SOFC Workshop Les Diablerets (1997), Vol. II, Int. Energy Agency
- [<sup>2</sup>] J. E. Hill, R. R. Chamberlin, US Patent 3,148,084 (1964)

#### Literatur

## Literatur

- [<sup>3</sup>] Y. Y. Ma, R. H. Bube, *Properties of CdS Films Prepared by Spray Pyrolysis*, Journal of the Electrochemical Society, Vol. 124, No. 9, 1430-1435 (1977)
- [<sup>4</sup>] T. Setoguchi, M Sawano, K. Eguchi, H. Arai, *Application of the stabilized thin film preparation by spray pyrolysis method to SOFC*, Solid State Ionics, Vol 40/41, p. 502-505 (1990)
- [<sup>5</sup>] K. L. Choy, W. Bai, S. Charojrochkul, B.C. H. Steele, *The development of intermediate-temperature solid fuel cells for the next millennium*, Journal of the Power Sources, Vol. 71, p. 361-369 (1998)
- [<sup>6</sup>] W. Siebert, Corona Spray Pyrolysis: A New Coating Technique with an Extremely Enhanced Deposition efficiency, Thin Solid Films, 120, 267-274 (1984)
- [<sup>7</sup>] C. H. Chen, M. H. J. Emond, E. M. Kelder, B. Meester, J. Schoonman, *Nozzle Design and Electrostatic Sol-Spray Deposition of Nanostructured Ceramic Thin Films*. J. Aerosol Sci., submitted 12, 1997
- [<sup>8</sup>] C. H. Chen, J. Schoonman, *Electrostatic Spray Deposition (ESD) - A Novel Technique for Ceramic Thin Film Fabrication*.

# Jahresbericht 1998

z.Hd. des

## Bundesamts für Energie

Knut Barthel  
knut.barthel@empa.ch

EMPA Thun  
<http://www.empa.ch>

### Projekt: Low Cost SOFC

Teilprojekt: Thermal spray deposition of thick film electrolyte

#### Summary

A non compressible metallic low-cost-substrate that is suitable for the membrane-electrodes-assembly-(MEA-) deposition by means of thermal spraying, has been developed in co-operation within the frame of the "Low Cost SOFC"-consortium. A new bench test allows the determination of the gas pressure drop in the substrate. The test rig is based on the bubble point method and enables the measurement in axial as well as radial direction of the fuel flow at different rates. With respect to the cost-efficient MEA-deposition, it has been investigated, if VPS can be partially replaced by flame spraying. In continuation of one of the last years activities, Perovskite-type cathode-powders have been prepared for thermal spraying. Multi-layered composite cathodes have been processed on 60 mm Medicoat-type cells and delivered to the EPFL for electrochemical characterization.

#### Zusammenfassung

Im Rahmen des "Low Cost SOFC" -Konsortiums wurde ein kriechbeständiges metallisches low-cost-Substrat für die Membran-Elektroden-Konstruktion (MEA) durch thermisches Spritzen entwickelt. Ein neuer Prüfstand erlaubt dazu die Bestimmung des Gasdruckabfalls im Substrat. Der Aufbau basiert auf der Blasentest-Methode und ermöglicht die Durchströmung in axialer und radialem Richtung bei verschiedenen Durchflussmengen. Hinsichtlich der kostengünstigen MEA-Beschichtung wurde untersucht, inwiefern VPS teilweise durch Flammenspritzen ersetzt werden könnte. In Fortsetzung einer der letztjährigen Aktivitäten wurden Perowskit-Kathodenpulver für das thermische Spritzen hergestellt. Mehrlagen Composite-Kathoden wurden auf 60 mm Medicoat-Zellen beschichtet und der EPFL für die elektrochemische Charakterisierung geliefert.

## **1. Projektziele 1998**

Die von der EMPA 1998 verfolgten Teilziele waren stark am Gesamtziel des Projektkonsortiums "Low Cost SOFC" (siehe Zusammenfassung) orientiert. Im Detail wurden folgende drei Schwerpunkte verfolgt:

- Substratentwicklung für das Thermische Spritzen

Innerhalb des Projektes "Low Cost SOFC" sollte eine metallische Trägerstruktur als Basis für den MEA-Aufbau entwickelt werden, die komplexen Anforderungen nachkommt. Diese Aufgabenstellung wurde in Zusammenarbeit zwischen Sulzer Innotec AG und der EMPA verfolgt.

- Spritzparameterstudien und Schichtcharakterisierung

Einhergehend mit der Substratentwicklung sollten Parameterstudien für die MEA-Herstellung durch Vakuumplasma-Spritzen (VPS) erfolgen, um die Substrateignung zu prüfen und im weiteren den MEA-Aufbau zu optimieren.

- Kostenevaluation

Eine Kostenabschätzung soll das Projekt langfristig begleiten und parallel zur technischen Entwicklung Aussagen über mutmassliche Gestehungskosten bei einer späteren Produktion ermöglichen.

## **2. Geleistete Arbeiten und Resultate**

### **2.1 Substratentwicklung**

Thermische Spritzschichten sind in ihren Eigenschaften stark durch das jeweilige Substrat bestimmt. Im Fall von gespritzten Brennstoffzellen-Elementen ist das Substrat mechanischer Träger, Strom sammel und Gasverteiler zugleich. Hieraus ergeben sich die folgenden Anforderungen:

- gute Eignung für das thermische Spritzen
- genügende thermomechanische Stabilität
- genügende Beständigkeit gegenüber Hochtemperaturkorrosion
- optimale Brennstoffverteilung
- gute Verfügbarkeit bei geringem Preis

In einem ersten Ansatz wurde ein handelsübliches Stahlvlies auf seine Eignung als Substrat hin untersucht. Bei dieser Variante wurde ein unzulässig hoher radialer Strömungswiderstand beim angestrebten Brenngasfluss ermittelt. Infolge dieser Inkompaktilität mit dem HEXIS-System ist diese Variante ausgeschieden.

Im Projektkonsortium wurde, aufbauend auf bisherigen Erfahrungen, ein verbessertes Low Cost-Substrat entwickelt (siehe Sulzer-Bericht). Die EMPA hat sich insbesondere mit der Frage der Anbindung der Spritzschichten und der Optimierung des Gasflusses beschäftigt. Hierzu war es erforderlich, den realen Druckabfall in der Anodenkonstruktion bei verschiedenen Brenngasmengen in axialer und radialer Strömungsrichtung zu ermitteln und zu vergleichen. Zu diesem Zweck wurde eine Messapparatur zum Luftblasentest (Bubble-point) in einem flüssigen Medium eingerichtet (Fig. 1). Je nachdem, in welcher Richtung gemessen werden soll, muss die Anode am Außenrand bzw. an der Grenzfläche zum Elektrolyt abgedichtet werden. Der Druckabfall beim Erscheinen der ersten Gasblasen ergibt sich als Differenz des anliegenden Gaseingangsdruckes und des Gegendrucks durch die Flüssigkeitssäule. In Fig. 2 sind Ergebnisse für 2 verschiedene Materialien bei axialer Durchströmung dargestellt.

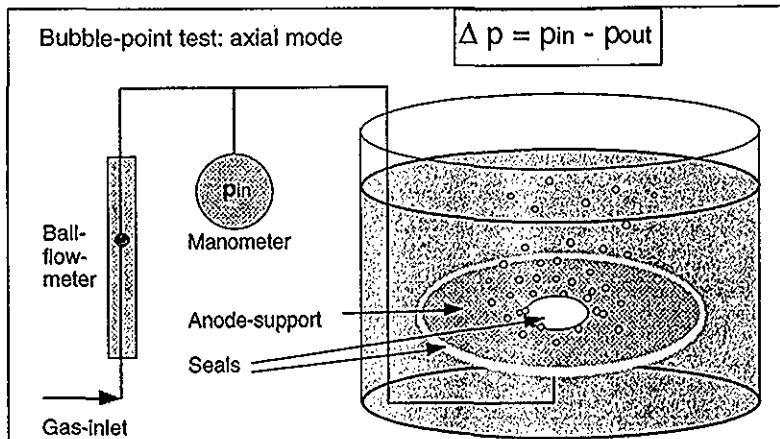


Fig. 1:  
Schematischer Aufbau der  
Messapparatur zu Ermittlung des  
Druckabfalls eines Anodensubstrats.

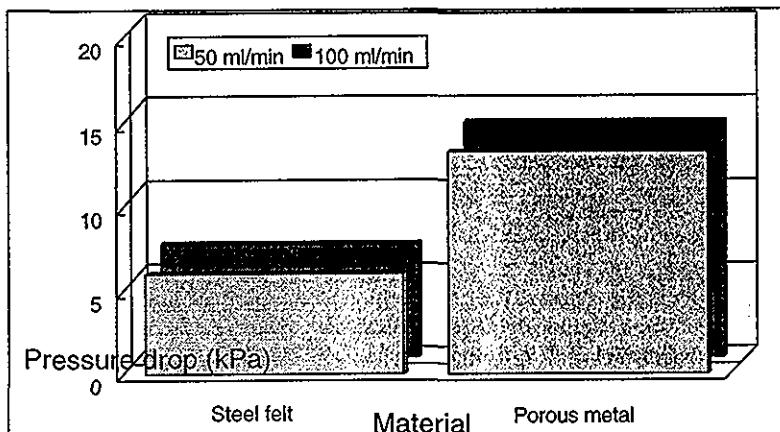


Fig. 2:  
Ergebnisse der Druckabfallmessung  
bei axialer Durchströmung von  
verschiedenen Substratmaterialien.

## 2.2 Spritzparameterstudien und Schichtcharakterisierung

Die im Berichtszeitraum durchgeführten Spritzversuche sollten Aussagen über die Eignung der eva liuierten Substrate ermöglichen und stellen einen Anfang der längerfristigen Optimierung des Zell aufbaus dar. Von verfahrenstechnischer Seite wurde neben dem gebräuchlichen Vakuumpflasma-Spritzen (VPS) und ergänzend zu den von anderen Projektpartnern angewendeten Techniken das preiswerte Flammspritzen (FS) für Anode und Kathode hinzugezogen.

### Anode

Ein vom Projektpartner zur Verfügung gestellter Anodencermet-Pulver wurde auf massive Bleche und poröse Low Cost-Substrate mittels VPS und FS verarbeitet. Während beim VPS der Aspekt der Spritz effizienz vordergründig erschien, stand beim FS die Frage nach irreversibler Oxidation des Substrats im Zentrum. Hierzu wurden einfache 2-Punkt-Widerstandsmessungen vor- und nach einer H<sub>2</sub>-Reduktion der Anodenschichten bei 900°C durchgeführt. Nach der Reduktion unterschieden sich die Anoden elektrisch nur geringfügig. Da beim FS die bessere Auftragsbilanz im Vergleich zum VPS besteht, sollen FS-Anoden als Bestandteil kompletter Zellen weiterhin optimiert und später detailliert elektrochemisch untersucht werden. Ein gegenwärtiges Problem der Anoden entwicklung besteht noch im Vorhandensein von Fehlstellen sowie in der Rissbildung (siehe Fig. 3, 4). Dieser Punkt soll in naher Zukunft verbessert werden.

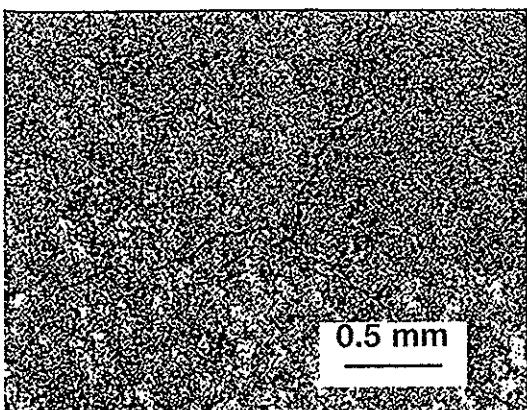


Fig. 3: Rissbildung in VPS-Anode

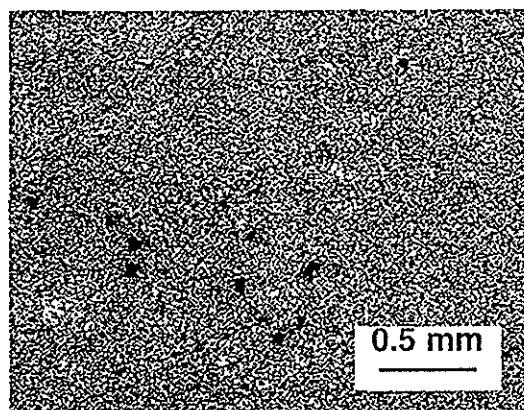


Fig. 4: Fehlstellen in VPS-Anode

### **Elektrolyt**

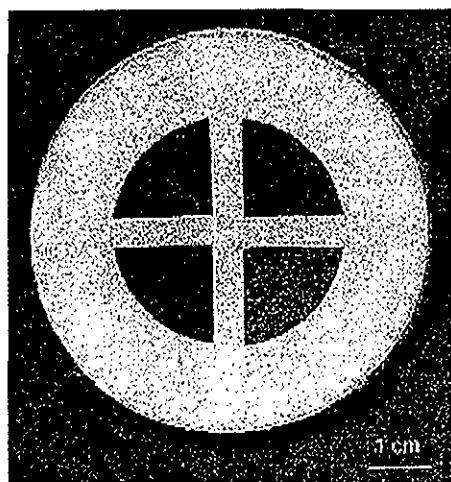
Die bislang durchgeföhrten Elektrolytbeschichtungen hatten ebenfalls das Ziel, die Substrat- und Anodenentwicklung zu begleiten und Aussagen über die thermische Beständigkeit des Substrats sowie über die Haftung der Anode zuzulassen. Das Low Cost-Substrat konnte in beiden Punkten zufriedenstellend angepasst und optimiert werden. Die weiteren Arbeiten werden sich mit der Verringerung der Elektrolytdicke befassen.

### **Kathode**

Insbesondere an der Kathode können bei der angestrebten Betriebstemperatur hohe elektrische Verluste entstehen. Im Projektjahr 1997 wurde das Prinzip der Composite-Kathode, die neben dem Perowskitanteil auch Elektrolytmaterial enthält, mittels VPS in der Spritztechnik umgesetzt. Auch 1998 wurden weitere Kathodenpulver auf der Basis von La-Sr-Mn-O<sub>3</sub> sowie La-Sr-Co-(Fe)-O<sub>3</sub> bei der EMPA hergestellt und für das thermische Spritzen konfektioniert. Die durch VPS erhaltenen Kathoden sind elektrochemisch hochwertig (vgl. Publikationen) jedoch relativ kostspielig. Mit dem Ziel einer verbesserten Kostenbilanz wurde auch das Flammenspritzen für die Herstellung von Kathoden evaluiert. Um unabhängig von der Low Cost-Entwicklung vorzugehen, wurden die Kathoden durch VPS und FS auf vorgefertigten 60 mm-Zellen von Medicomat ausgeführt und verglichen. Parallel dazu sollte der Effekt von Mehrfachschichten bzw. graduierten Übergängen von Composite- zu reinen Perowskischichten untersucht werden (siehe Fig. 5). Diese Kathoden wurden an der EPFL elektrochemisch durch Impedanzspektroskopie charakterisiert (siehe Publikationen und Jahresbericht EPFL).

Fig. 5:  
Flammgespritzte Kathodensektoren auf  
60 mm Medicomat-mini-Zelle (v.l.o.n.r.u.):  

- LSM (Referenz)
- Composite LSM-YSZ
- Bi-layer: Composite + LSM
- Gradient: Composite Ø LSM



### **2.3 Kostenevaluation**

Um einhergehend mit der technischen Reifung die Gestehungskosten bei der Zellherstellung durch die genannten Verfahren abschätzen zu können, wird eine begleitende Kostenevaluation durchgeführt. Dabei soll frühzeitig erkannt werden, wie sich die Gesamtkosten durch Verfahrens- und Materialkosten zusammensetzen und wie diese durch das angestrebte Produktionsvolumen beeinflusst werden können. Der Kostenrahmen setzt sich für die Elektroden-Elektrolyt-Beschichtungen durch Thermisches Spritzen derzeit wie folgt zusammen:

- Investitionen (Anlagen- und Inbetriebnahmekosten,...)
- Finanzkosten (Zins, Abschreibung,...)
- Anlagen-Betriebskosten (Verbrauchsmittel, Energie, Gase, Wasser, Raumkosten, Unterhalt,...)
- Personalkosten (Techniker, Ingenieure, Overheads, ...)

Wenn einzelne Beschichtungen anstelle von VPS durch Flammenspritzen hergestellt werden können, wird eine erhebliche Kostenreduktion um den Faktor 4-5 erreicht.

### **3. Zusammenarbeit**

#### **National**

Innerhalb des Konsortiums "Low Cost SOFC" hat sich eine enge Zusammenarbeit zwischen den Partnern mit Austausch von Material und Informationen etabliert. Es bestehen ferner gute Kontakte zum Konsortium "IT-Anodes" sowie generell zu den schweizerischen SOFC-Partnern.

#### **International**

Die 1998 von der EMPA verfolgte internationale Zusammenarbeit ist grundlagenorientiert. An der Universität Cambridge (GB) wurde die Gasdurchlässigkeit von freitragende Zirkonoxidschichten der EMPA gemessen. Diese Resultate werden in Kürze veröffentlicht.

### **4. Technologietransfer**

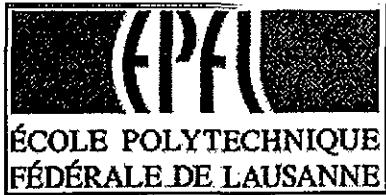
Die 1998 erzielten Resultate der Substrat- und Schichtentwicklung werden noch optimiert, bevor ein Technologietransfer vorgesehen ist. Durch die Verwendung industrienaher Beschichtungsanlagen sind die Voraussetzungen für die Übertragbarkeit gewährleistet.

### **5. Perspektiven für 1999**

Nach einem erfolgreichen Start des "Low Cost SOFC"-Konsortiums stehen 1999 zahlreiche Meilensteine und Entscheidungen an, die auf der Grundlage der diesjährigen Vorbereitungen erreicht werden sollen.

### **6. Veröffentlichungen**

1. Barthel, K. & Rambert, S. in *3rd European Solid Oxide Fuel Cell Forum*, Nantes, F, 1998 (European Fuel Cell Forum, Oberrohrdorf, CH).
2. Barthel, K. & Rambert, S. in *5th International Symposium on Functionally Graded Materials*, Dresden, Germany, 1998 (Trans Tech Publications, Zürich, CH).



# Rapport annuel 1998

à l'attention de

## l'Office fédéral de l'énergie

Serge Rambert  
serge.rambert@epfl.ch

Laboratoire de photonique et interface (LPI-DC), EPFL  
<http://dcwww.epfl.ch/icp/ICP-2/icp-2.html>

### Projet : LOW COST SOFC

Sous-projet: Detailed electrochemical analysis of supported PEN

#### Summary

Detailed electrochemical analysis of large PENs ( $\phi$  120 mm) is performed using a new bench test. This unit allow *in situ* gas analysis of the anodic chamber on different locations, and a gas concentration profile during cell operation can be established. Preliminary results show significant amounts of nitrogen and water vapour originating from the surrounding atmosphere (back-diffusion), related to the opened-cell HEXIS design.

Test of EMPA  $\phi$  60 mm Medicoat-type cells show that efficient composite LSM/8YSZ cathodes can be deposited using various spraying methods. YSZ electrolyte resistivity has also been reduced. High power densities are achieved when both resistances are reduced.

## 1. Objectifs du projet retenus pour 1998.

- pour le laboratoire SOFC de l'EPFL, adaptation des installations aux stacks ø 120 mm. Préparation installation (four et spectromètre) permettant analyse des gaz par spectrométrie de masse en différents points de la chambre anodique.
- suite des tests électrochimiques des cathodes produites à l'EMPA. Adaptation aux cathodes quadruples.
- test OCV d'électrolytes « free standing » produits à l'EMPA par VPS.

## 2. Travaux effectués & résultats obtenus en 1998

### A. Ministack de diagnostic ø 120 mm :

Une installation de diagnostic a été exécutée en collaboration avec SulzerInnotec et validée au cours de cette année. Elle permet le test de 1-5 cellules de type HEXIS. L'ancienne installation, permettant le test de cellule de type Mediccoat, est toujours opérationnelle.

L'installation nouvelle a pour but une caractérisation aussi précise que possible des paramètres de fonctionnement des cellules HEXIS ø 120 mm. Il s'agit de déterminer l'origine des pertes (ohmiques, interfaciales, diffusion, rétrodiffusion, collection de courant), et leur importance, cela en différents points de la cellule. Elle devrait permettre également de vérifier les modèles de simulation de la cellule, en particulier la distribution de gaz dans la chambre anodique.

La nouvelle installation permet d'étendre le diagnostic de la cellule, en particulier par prélèvement et analyse des gaz du compartiment anodique de la cellule inférieure du stack, en différents points. Différents distributeurs de gaz peuvent être mesurés (Fig. 1).

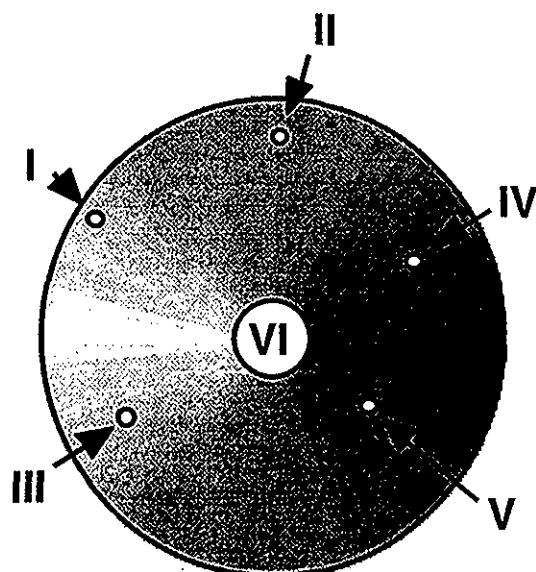
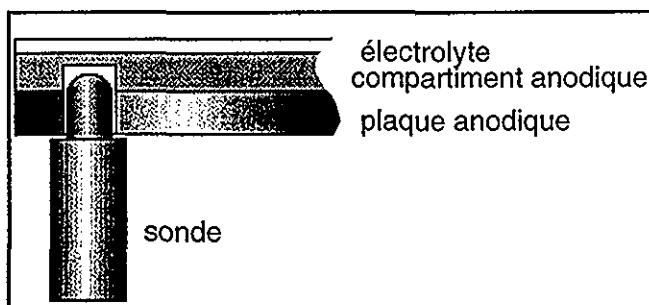


Figure 1: Point de prélèvement des gaz du compartiment anodique d'une cellule (schéma).

Cinq points d'analyse ont été choisis en diverses positions de la « boîte » ø 120 mm fabriquée par Sulzer. Un sixième point est localisé au centre pour le contrôle de la composition du gaz entrant dans la cellule. Ces points correspondent à des aires partielles de la cellule équivalentes. Les points III et IV sont symétriques. Le gaz circule depuis le centre (point VI) vers la périphérie.

Le prélèvement du gaz (points I à V) se fait à l'aide d'une sonde munie d'un trou de diamètre inférieur à 50 µm, de manière à limiter la perturbation provoquée. Le gaz est pompé vers un spectromètre de masse RGA (Residual Gas Analyser). (figure 2).



**Figure 2:** Emplacement d'une sonde de prélèvement des gaz (schéma)

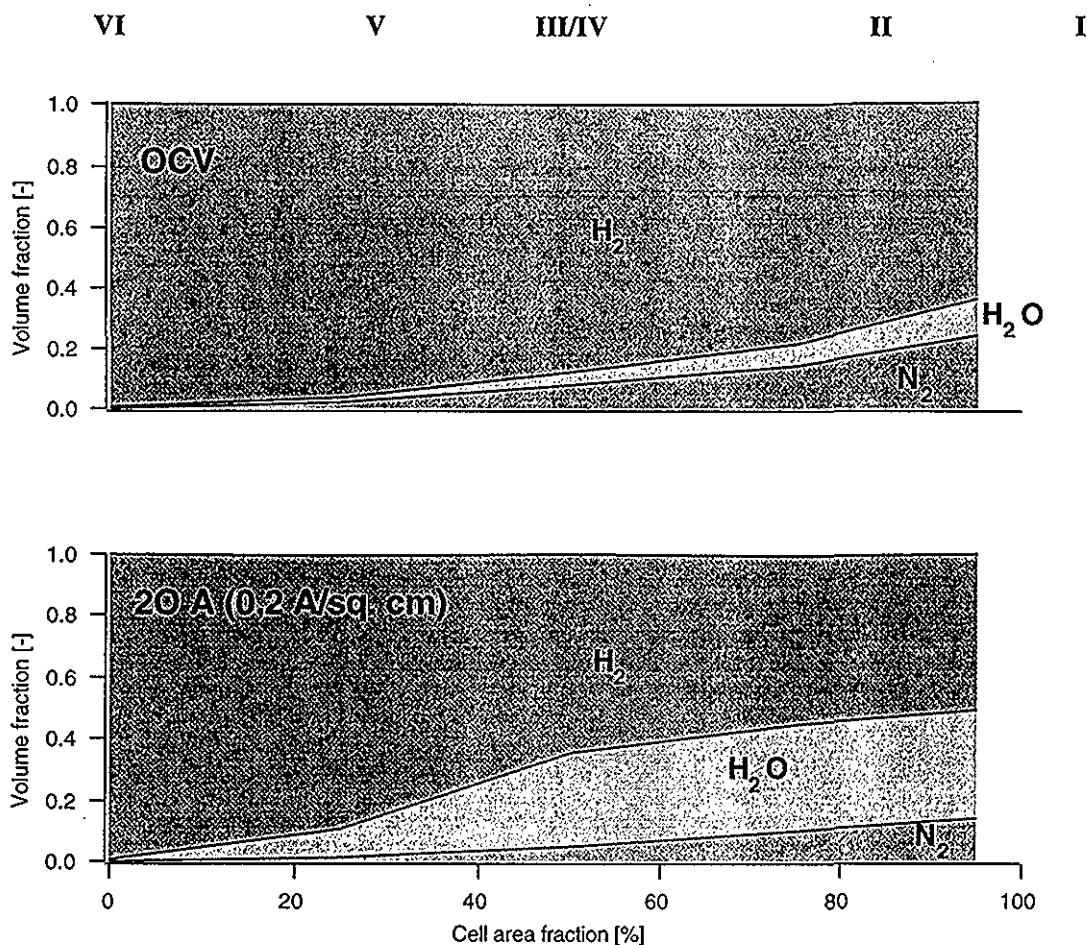
Des cathodes auxiliaires seront disposées selon la même géométrie que les sondes de prélèvement de gaz. L'ensemble cathodique sera déposé par sérigraphie ou par projection. Il permettra de compléter l'évaluation des caractéristiques du fonctionnement de la cellule en différents points, tout en offrant une aire suffisamment restreinte pour l'utilisation de la spectroscopie d'impédance, et la mesure d'un OCV local de la cellule en mode de fonctionnement.

Enfin, l'utilisation d'un dispositif simple maximalisant localement la collection de courant est envisagée. Elle devrait permettre de préciser l'importance des pertes de collection de courant liées au design de la boîte d'interconnection, à la perovskite de contact, ou encore à l'oxydation locale du métal de la chambre anodique.

### Résultats.

L'analyse des gaz de la chambre anodique a été exécutée pour une cellule normale à électrolyte dense (imperméable), alimentée à l'hydrogène. Les trois gaz présents en concentration significative sont l'hydrogène, la vapeur d'eau et l'azote. La figure 3 indique leur concentration en fonction de l'aire partielle de la cellule au point d'analyse (cf. figure 1), pour une cellule à l'OCV et pour une cellule sous courant modéré (20A, soit 0,2 A/cm<sup>2</sup>), à débit constant.

Ces résultats, bien que préliminaires, suggèrent certaines conclusions. Ainsi, la présence d'azote indique la rétrodiffusion de l'air dans de la cellule. Les résultats à l'OCV montrent qu'une partie de la vapeur d'eau de la cellule provient de l'oxydation directe de l'hydrogène à l'extérieur de la cellule par rétrodiffusion, et non de la réaction électrochimique.



**Figure 3a:** Profils de concentration dans une cellule  $\phi 120$  à l'OCV et sous courant. Les chiffres romains indiquent les points d'analyse de la cellule.  
*N.B. les diagrammes sont fournis à titre indicatif (calibration en cours).*

#### B. Tests de cellules $\phi 60$ mm :

Cette année, l'EMPA (Thoune) a procédé au dépôt de 4 cathodes de  $1,5 \text{ cm}^2$  par cellule, afin d'augmenter les possibilités de test (cf. le rapport Low Cost/EMPA). Suite à un rapport « électrodes de références » de l'EPFL (mars 1998), des piles  $\phi 60$  mm ont été rendues électrochimiquement symétriques à l'EMPA, par dépôt VPS d'une couche isolante (alumine) au niveau de l'électrolyte, dans l'aire de la cellule dépourvue de cathode(s). Cette modification avait pour but de permettre de séparer les surtensions liées à la cathode de celle liées à l'anode, pour ce type de cellule. Il a également été procédé à la « symétrisation » d'un certain nombre de cellules de ce type, de manière à permettre le dépôt d'une électrode de référence fonctionnelle. L'EMPA a également procédé à la déposition d'électrolytes 8YSZ de différentes épaisseurs.  
L'installation de test SOFC  $\phi 60$  mm de l'EPFL a été adaptée afin de pouvoir mesurer les quatre cathodes en une seule fois.

## Résultats

En ce qui concerne les électrodes de référence obtenues par symétrisation des cellules, on a mesuré une polarisation nette de l'anode, alors qu'on ne mesurait qu'une polarisation fictive entre la référence et l'anode des piles asymétriques, puisque la référence était déposée côté cathode, faisant face à l'anode. Les résultats obtenus suggèrent qu'une condition supplémentaire doit être remplie: à la symétrie géométrique de la cellule doit correspondre une relative symétrie des pertes; les pertes liées à une seule électrode (cathode ou anode) doivent demeurer inférieures à la somme des pertes résultant de l'autre électrode additionnée des pertes ohmiques de l'électrolyte. Cette condition de fiabilité peut être vérifiée par spectroscopie d'impédance. Sinon, la possibilité d'une mesure valable est aléatoire.

Les méthodes VPS et FS permettent le dépôt de cathodes composites LSM/8YSZ de moindre résistance à la polarisation que les électrodes simples, surtout à température intermédiaire, à cause d'une moindre énergie d'activation. Bien qu'une gradation de composition de l'électrode composite ne s'avère pas un avantage décisif par rapport à une cathode composite uniforme, le dépôt d'une couche supérieure de LSM pure tend à améliorer les performances (cf. nos publications).

En ce qui concerne la puissance maximale de la cellule, il importe de comprendre que l'ensemble des facteurs de résistance (ohmique, interfaciale, etc.) est analogue à des résistances placées en série. Lorsque deux ou plusieurs résistances prédominent, la diminution, même considérable, d'une unique résistance, ne produit qu'un effet limité sur la résistance totale. Or, les résistances principales se manifestaient au niveau de la cathode d'une part, mais également de l'électrolyte.

En conséquence, une diminution de la résistance de l'électrolyte s'est avérée nécessaire afin que l'amélioration des cathodes puisse se répercuter de manière sensible sur l'ensemble de la cellule. Dans un premier temps, on a testé des cellules à électrolyte mince (65 µm au lieu de 150 µm). L'augmentation de la puissance maximale était alors sensible.

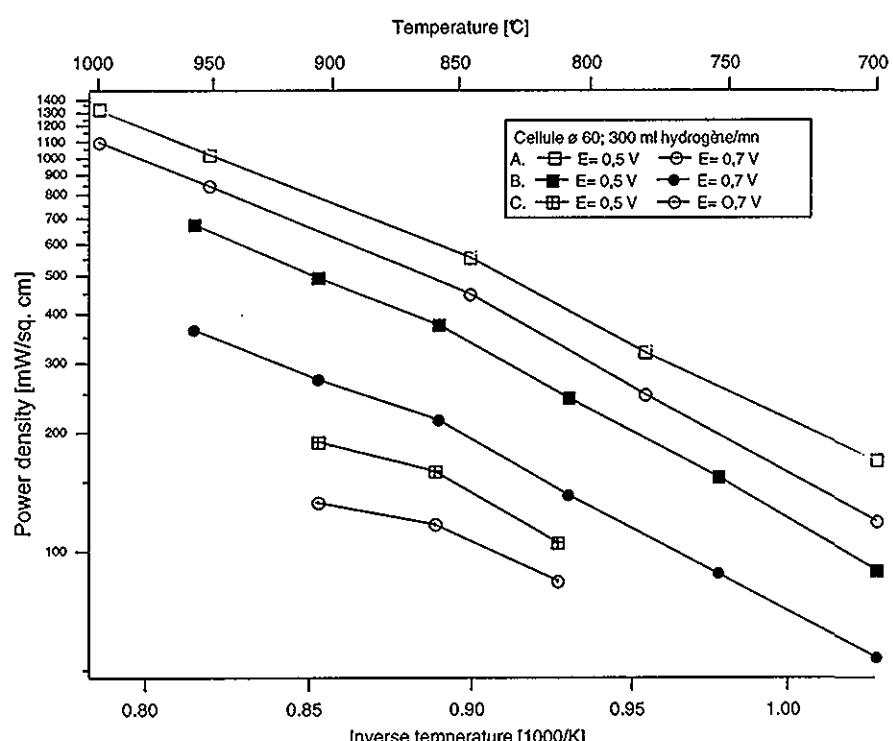


Figure 4: maximum de puissance de cellules ø 60 mm pour (A) Cathode LSM/8YSZ composite, Électrolyte 8YSZ basse résistance 150 µm; (B) Cathode LSM/8YSZ, électrolyte 8YSZ 65 µm; (C.) Cathode LSM simple, Électrolyte 150 µm (anode: Ni cermet).

La montre **figure 4** montre la puissance de trois cellules fournies par l'EMPA. Considérable à haute température ( $> 1\text{W/cm}^2$ ), la puissance obtenue est encore intéressante à température intermédiaire.

#### **4. Transferts réalisés durant 1998.**

Présentation des résultats EPFL/EMPA aux congrès de Nantes (juin 98), au congrès électrocéramiques de Montreux (août 98) et Dresde (octobre 98)  
(références: cf. rapport Low Cost/EMPA).

#### **5. Perspectives prévues pour 1999**

- simulation du comportement des PEN ø 120 mm
- continuation des tests des cathodes fabriquées à l'EMPA. Amélioration de la collection du courant de la cathode.