

## **DAS ELEKTRODENVERBINDUNGSMATERIAL, EIN ZENTRALES BAUELEMENT IN HOCHTEMPERATUR-BRENNSTOFFZELLEN. TEIL I: AUSWAHL VON MATERIALIEN — EIN ÜBERBLICK**

**WERNER BAUKAL und WOLFGANG KUHN**

*Battelle-Institut e.V., Frankfurt am Main (West Germany)*

(Eingegangen am 27. Oktober 1975)

### **Summary**

In the construction of high temperature fuel cell batteries, the electrode interconnection material (ICM) plays a central role. Part I of this paper presents a short review of the factors affecting the choice of this material.\*

The ICM has to form a gas tight and mechanically stable connection between the structural elements, made of a solid electrolyte ceramic; and an electrical connection between the electrodes of adjacent cells. As a consequence of the requirements imposed on the material properties, only a few substances can be considered.

### **Zusammenfassung**

Beim Bau von Batterien aus Hochtemperatur-Brennstoffzellen spielt das Elektrodenverbindungs material (ICM) eine zentrale Rolle. Im vorliegenden Teil I dieser Arbeit wird ein kurzer Überblick über die Funktionsweise und Auswahl dieses Materials gegeben.\*\*

Das ICM hat die Bauteile aus Festelektrolytkeramik gasdicht und fest und die Elektroden benachbarter Zellen elektrisch miteinander zu verbinden. Wegen der sich daraus ergebenden Anforderungen an seine Eigenschaften kommen hierfür nur wenige Werkstoffe in Betracht.

---

### **Einleitung**

In Hochtemperatur-Brennstoffzellen, kurz HTBZ, wird ein keramischer Elektrolyt auf der Basis des stabilisierten Zirkondioxids verwendet, der hohe

---

\*Part II will report on studies of selected mixed oxides.

\*\*Im Teil II werden Untersuchungen an ausgewählten hochleitfähigen Mischoxiden beschrieben.

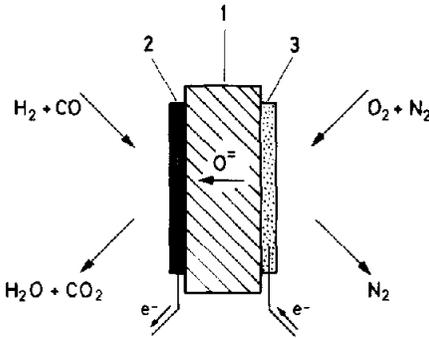


Bild 1. Wirkungsweise einer Hochtemperatur-Brennstoffzelle. 1 Keramischer Festelektrolyt; aus z.B.  $(\text{ZrO}_2)_{0,9} (\text{Y}_2\text{O}_3)_{0,1}$ ; 2 Brenngaselektrode (Anode) aus z.B. Ni; 3 Lufterlektrode (Kathode) aus z.B.  $\text{LaNiO}_3$ .

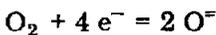
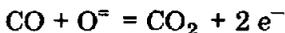
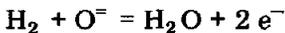
Leitfähigkeit für Sauerstoffionen besitzt [1]. Im Zusammenhang mit der weltweiten Energieverknappung gewinnt dieser Brennstoffzellentyp zunehmend an Interesse. Drei Gründe sind dafür massgebend:

(a) Die Energie fossiler Brennstoffe kann besser genutzt werden, wenn Energieumwandlungsverfahren mit höherem Wirkungsgrad angewendet werden [2], als in thermischen Kraftwerken erreichbar ist.

(b) Unter den Konzepten für Energieversorgungssysteme der Zukunft wird der "Wasserstofftechnologie" [3] eine bedeutende Chance beigemessen. Bei ihr erfolgt die Stromerzeugung aus dem künstlichen Energieträger Wasserstoff [4] dezentral in Kraftwerksunterstationen, für die ebenfalls Energieumwandlungsverfahren mit hohem Wirkungsgrad anzustreben sind.

(c) Für die Erzeugung des Wasserstoffs kommen thermisch-chemische Kreisprozesse und Elektrolyseverfahren in Betracht [5]. Die Hochtemperatur-Wasserdampf-Elektrolyse, die Umkehrung der HTBZ, erscheint hier besonders aussichtsreich [6]. Alle in der vorliegenden Arbeit wiedergegebenen Überlegungen und Untersuchungen zur HTBZ gelten auch für die Hochtemperatur-Wasserdampf-Elektrolyse.

Die Wirkungsweise der HTBZ wird schematisch in Bild 1 gezeigt. An der Anode der Zelle werden  $\text{H}_2$  und  $\text{CO}$ , an der Kathode der Sauerstoff der atmosphärischen Luft zur elektrochemischen Reaktion gebracht:



Bei der Arbeitstemperatur von 900 bis 1000 °C unterliegen diese Reaktionen keiner kinetischen Hemmung (Elektrodenpolarisation). Der hohe Wirkungsgrad der HTBZ ist eine direkte Folge davon. Für ein HTBZ-Kraftwerk mit Kohle als Brennstoff wurde ein Gesamtwirkungsgrad von 58 bis 60% errechnet [7].

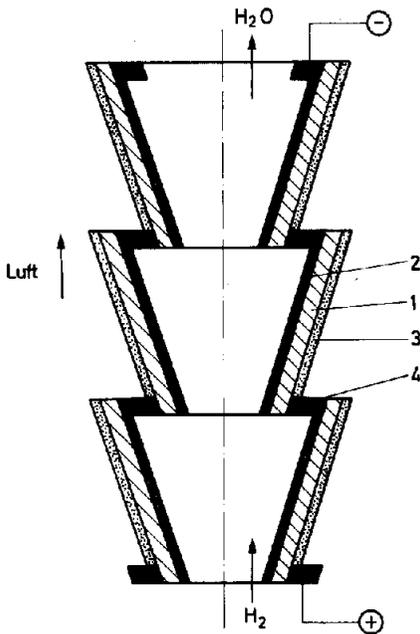


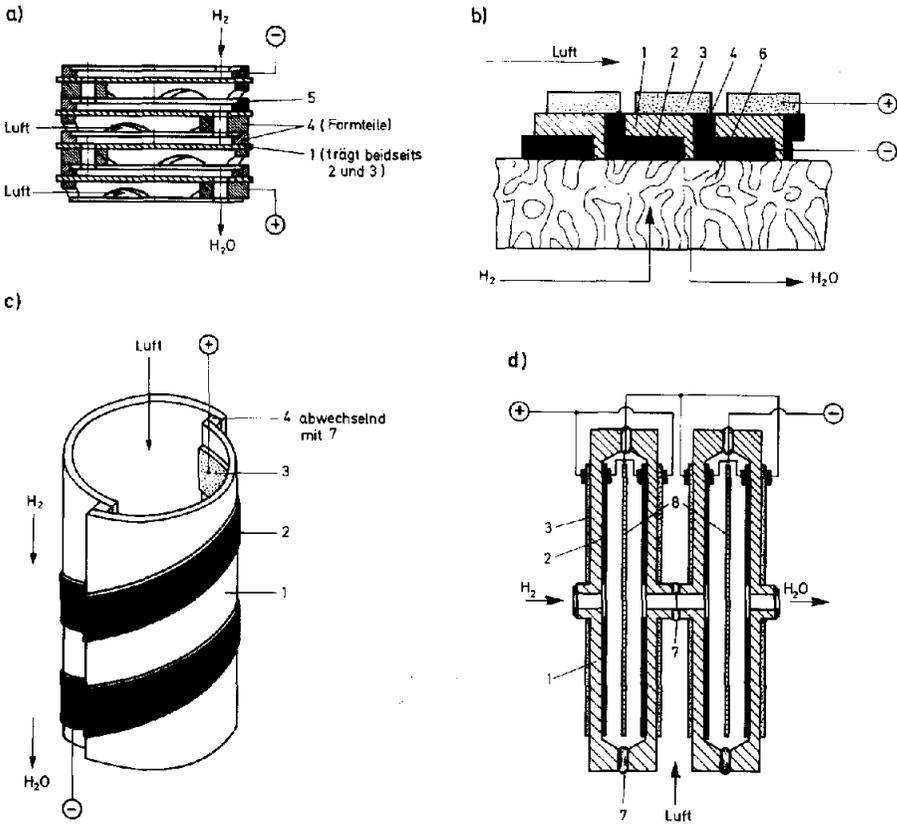
Bild 2. Aufbau einer Batterie aus drei Hochtemperatur-Brennstoffzellen (Röhrenstapelbauweise). 1 Keramischer Festelektrolyt aus z.B.  $(\text{ZrO}_2)_{0,9}(\text{Y}_2\text{O}_3)_{0,1}$ ; 2 Brenngaselektrode (Anode) aus z.B. Ni; 3 Lufterlektrode (Kathode) aus z.B.  $\text{LaNiO}_3$ ; 4 Elektrodenverbindungs-material.

Die Entwicklung der HTBZ hat mit Forschungsarbeiten in den frühen sechziger Jahren begonnen (z.B. [8 - 11]) und heute bereits einen beachtlichen Stand erreicht [12]. Brennstoffzellenaggregate werden im Laboratorium für eine Funktionsdauer von mehreren tausend Stunden gebaut und geprüft, wichtige Zellenkomponenten werden weiterentwickelt. Dazu zählt u.a. der Festelektrolyt stabilisiertes  $\text{ZrO}_2$ , bei dem ein möglichst weitgehender Ersatz des Stabilisators  $\text{Y}_2\text{O}_3$  durch das kostengünstige  $\text{CaO}$  interessant erscheint. Massgebend für diese Entwicklung sind die Alterungseigenschaften des Festelektrolyten [13]. Auch ein Ersatz des  $\text{ZrO}_2$  durch  $\text{CeO}_2$  ist in letzter Zeit diskutiert worden [14]. Entscheidend sein wird die Höhe der elektronischen Teilleitfähigkeit [15], die unter den auf der Anodenseite herrschenden reduzierenden Bedingungen zu erwarten ist.

Im vorliegenden Teil I der Arbeit wird die Funktionsweise des Elektrodenverbindungsmaterials, des am höchsten beanspruchten Bauteils der HTBZ, betrachtet. In Teil II werden Untersuchungen an ausgewählten hochleitfähigen Mischoxiden beschrieben [16].

### Die Wirkungsweise des Elektrodenverbindungsmaterials

Zum Aufbau von grösseren HTBZ-Einheiten werden Einzelzellen elektrisch meist in Serie geschaltet, d.h. die Anode der einen Zelle wird mit der



**Bild 3.** Weitere Baukonzepte von Batterien aus Hochtemperatur-Brennstoffzellen. (a) Plattenzelle nach [18] (b) Dünnschichtzelle nach [20] (c) Halbschalenkonzept nach [21] (d) Plattenzelle mit isolierender Dichtung nach [11]. Bauteile: 1  $ZrO_2$ ; 2 Brenngaselektrode; 3 Luftpolektrode; 4 Elektrodenverbindungsmaterial; 5  $Al_2O_3$ ; 6 Wand eines porösen Trägerrohrs; 7 Glaskeramik; 8 Umlenklech.

Kathode der nächsten Zelle durch ein elektronisch leitendes Material verbunden. Dieses Elektrodenverbindungsmaterial, im folgenden kurz ICM (*interconnection material*) genannt, dichtet auch die beiden Gasräume gegeneinander ab. Einige der möglichen Ausführungen sind in Bild 2 und 3 gezeigt. Das ICM hat dabei drei Funktionen zu erfüllen, nämlich elektrische Verbindung der Elektroden, mechanische Bindung der  $ZrO_2$ -Bauteile und Abdichtung.

Daraus ergibt sich eine Reihe von Forderungen, die ein Werkstoff erfüllen muss, damit er im Dauerbetrieb bei 900 bis 1000 °C, unter Stromfluss und bei gleichzeitigem Kontakt mit oxidierender und reduzierender Gasatmosphäre, als ICM geeignet ist:

- Chemische Stabilität und Phasenstabilität
- Elektronische Leitfähigkeit über  $0.02 \text{ (ohm cm)}^{-1}$  [17]
- Verträglichkeit mit den anderen Baumaterialien der HTBZ
- Mechanische Festigkeit, Haftung und Gasdichtigkeit

- Beständigkeit gegenüber Temperaturwechsel zwischen 1000 °C und Raumtemperatur
- Kostengünstige Rohstoffe sowie Verarbeitungs- und Bearbeitungsverfahren

## Baukonzepte von Hochtemperatur-Brennstoffzellen

Die Form der Elektrodenverbindung und die Verarbeitungstechnik des ICM hängen von dem Baukonzept ab, nach dem die Einzelzellen zur Batterie vereinigt werden. Für die Einzelzellen kommen – zumindest bei den Baukonzepten mit selbsttragendem Festelektrolyten – diejenigen Formen in Betracht, die mit der üblichen keramischen Fertigungstechnik kostengünstig in Massenproduktion hergestellt werden können. Dies sind vor allem Röhren und Scheiben aus  $ZrO_2$ .

Die Röhrenstapel-Bauweise (Bild 2) wird mit Variationen in der Röhrenform (konisch oder zylindrisch) an mehreren Stellen untersucht [9, 12]. Dabei bildet das ICM eine ringförmige dünne Schicht oder eine Wulst. Eine typische Technik ist Aufpinseln einer ICM-Suspension und anschließendes Sintern zu einer gasdichten Verbindung.

Das Platten-Baukonzept mit elektrisch in Serie geschalteten Einzelzellen [18] erfordert vorgeformte ICM-Teile mit masshaltigen Gaskanälen, Nuten und Aussparungen (Bild 3a). Auch die Elektrolytscheiben und die isolierenden Zwischenscheiben müssen Bohrungen erhalten. Mit Platten aus Festelektrolytkeramik ist auch eine elektrische Parallelschaltung von Einzelzellen möglich [19], die Anforderungen an die ICM-Formteile bleiben aber dieselben.

Die Dünnschicht-Brennstoffzelle (Bild 3b) ist vom Baukonzept her betrachtet die Verkleinerung der Röhrenstapel-Bauweise aus dem 1-mm-Bereich in den 10 -  $\mu m$  - Bereich. Um ein hochporöses Trägerrohr herum werden nacheinander ringförmige Schichten aus Anode, Elektrolyt, Kathode und ICM aufgesprüht oder aufgefinselt [20]. Hier entfällt die an das ICM gestellte Forderung nach mechanischer Bindung der Elektrolytteile, die Frage der Verträglichkeit der Baumaterialien untereinander wird aber gravierender, da die Dicke etwaiger Diffusionsschichten die Dicke der Dünnschichten erreichen kann.

Beim Halbschalenkonzep (Bild 3c) werden die Elektroden innen und aussen spiralförmig auf zwei  $ZrO_2$ -Halbschalen aufgebracht und an den Stossstellen mit ICM verbunden [21]. An den elektrodenfreien Strecken des Stosses befindet sich ein Isolator z.B. aus Glaskeramik als Dichtung. Dieses Konzept bietet den Vorteil, dass die Anzahl der Bauelemente klein bleibt. Zwischen je zwei aufeinanderfolgenden gleichgepolten Elektroden muss ein bestimmter Abstand bestehen, damit elektrolytische Verlustströme durch die  $ZrO_2$ -Keramik hindurch klein bleiben.

Bei dem in Bild 3d gezeigten Baukonzept dient eine isolierende Glaskeramik als mechanische Verbindung und als Abdichtung der tellerförmigen

Elektrolytscheiben [11]. Ein Material mit ICM-Eigenschaften ist jedoch auch hier erforderlich; es bewerkstelligt die elektrische Verbindung der Einzelzellen und ist als Band oder Draht durch die Glaskeramik zu führen.

### Auswahl von Elektrodenverbindungsmaterialien

In frühen Experimentalzellen waren Goldlegierungen mit gutem Erfolg als ICM verwendet worden [22]. Mit Nickel imprägnierte Asbestdichtungen [19] dürften gegenüber oxidierender Atmosphäre nicht ausreichend langzeitbeständig sein, bei Silber wäre die Arbeitstemperatur unter 900 °C beschränkt [19]. Kostengünstige Werkstoffe für technische HTBZ sind aufgrund der genannten Anforderungen vor allem in der Gruppe der hochleitfähigen Oxide und Mischoxide mit Halbleitereigenschaften zu suchen.

Anhaltspunkte für die Suche nach geeigneten Werkstoffen sind: Theoretische Überlegungen über die Leitfähigkeitseigenschaften von Nichtmetallen (z.B. [23]), Arbeiten über Oxidkathoden in HTBZ [24] und Arbeiten über Elektrodenmaterialien für offene MHD-Generatoren, wie z.B. das Sr-dotierte  $\text{LaCrO}_3$  [25].

In den Laboratorien der Firma Westinghouse wurde  $\text{CoCr}_2\text{O}_4$  in reiner und in dotierter Form als oxidisches ICM untersucht. Die geforderte Mindestleitfähigkeit von  $0.02 \text{ (ohm cm)}^{-1}$  konnte aber nicht wesentlich überschritten werden [26]. Bei Untersuchungen der Firma BBC über Perowskite aus der Reihe der Seltenerdchromite erwiesen sich insbesondere zwei Mischoxide mit den nominellen Zusammensetzungen  $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Cr}_{0.8}\text{Ni}_{0.2}\text{O}_3$  und  $\text{Gd}_{0.8}\text{Ca}_{0.2}\text{CrO}_3$  als vielversprechend [17, 27, 28].

In Teil II dieser Arbeit wird über die Untersuchung der genannten und einiger anderer Mischoxide berichtet.

### Danksagung

Die hier wiedergegebenen Arbeiten wurden unterstützt und gefördert durch den Bundesminister für Forschung und Technologie (im Rahmen des Programms Neue Technologien) und durch die Firma Brown, Boveri & Cie. AG. Wir danken den Herren Dr. H. Kleinschmager und Dr. F. J. Rohr für viele Diskussionen und für Mithilfe beim Zusammenstellen des Materials.

### Literatur

- 1 C. Wagner, Naturwiss., 31 (1943) 265 - 268.
- 2 E. Justi, VGB Kraftwerkstech., 52 (1972) 363 - 374.
- 3 H. Fischer, Umschau, 74 (1974) 507 - 512.
- 4 BMFT, Neuen Kraftstoffen auf der Spur, Verlag TÜV Rheinland, Bonn, 1974.
- 5 R. H. Wentorf, Jr. und R. E. Hannemann, Science, 185 (1974) 311 - 319.
- 6 J. O'M. Bockris, Energy Conversion, 14 (1975) 81 - 85.

- 7 H. F. White, IEEE Trans. Power App. Systems, PAS-87 (1968) 1956 - 1960.
- 8 H. Binder *et al.*, Electrochem. Acta, 8 (1963) 781 - 793.
- 9 D. H. Archer *et al.*, in Advances in Chemistry Series No. 47, Am. Chem. Soc., (1965) 332 - 342.
- 10 H. Tannenberger *et al.*, SERAI, Journées Int. d'Etude des Piles à Combustible, Tagungsbericht III, Brüssel, 1965, S. 19 - 26.
- 11 O. Antonsen *et al.*, BBC-Mitt., 53 (1966) 21 - 30.
- 12 W. Fischer *et al.*, Chemie-Ing.-Tech., 43 (1971) 1227 - 1232; *ibid.*, 44 (1972) 726 - 732.
- 13 W. Baukal, Abst. 141st Nat. Meeting of The Electrochem. Soc., Houston, Vol. 72-1, (1972) 464 - 465.
- 14 U.S. Pat. 3,607,424 (1971).
- 15 H. Rickert, Einführung in die Elektrochemie fester Stoffe, Springer, Berlin, 1973.
- 16 W. Baukal und W. Kuhn, submitted to J. Power Sources.
- 17 H. H. Eysel *et al.*, 4th Intern. Symp. on Fuel Cells, Antwerpen, 1972, Preprint II/5.
- 18 F. J. Rohr, unveröff. Mitteilung aus dem Zentralen Forschungslabor der Firma BBC, Heidelberg.
- 19 H. J. Böhme und F. J. Rohr, BBC-Nachr., 51 (1969) 648 - 653.
- 20 E. F. Sverdrup *et al.* in G. Sandstede (ed.), From Electrocatalysis to Fuel Cells, Univ. of Wash. Press, Seattle, 1972, S. 255 - 277.
- 21 R. Steiner *et al.*, 4th Intern. Symp. on Fuel Cells, Antwerpen, 1972, Preprint IV/4.
- 22 D. H. Archer *et al.*, Techn. Doc. Report No. ASD-TDR-63-448, Westinghouse Elec. Corp., U.S.A., Juli 1963, AD 412789.
- 23 J. M. Honig, in W. van Gool (ed.), Fast Ion Transport in Solids/Solid State Batteries and Devices, North-Holland, Amsterdam, 1973, S 311 - 329.
- 24 C. S. Tedmon *et al.*, J. Electrochem. Soc., 116 (1969) 1170 - 1175.
- 25 D. B. Meadowcroft, Energy Conversion, 12 (1972) 145 - 147.
- 26 C. C. Sun *et al.*, J. Electrochem. Soc., 119 (1972) 1433 - 1438.
- 27 H. Kleinschmager *et al.*, Abst. Electrochemical Society, Spring Meeting, Houston. Volume 72-1 (1972) 472 - 473.
- 28 H. Kleinschmager und A. Reich, Z. Naturforsch., 27 a (1972) 363 - 365.