

## DAS ELEKTRODENVERBINDUNGSMATERIAL, EIN ZENTRALES BAUELEMENT IN HOCHTEMPERATUR-BRENNSTOFFZELLEN — TEIL II: UNTERSUCHUNG AUSGEWÄHLTER HOCHLEITFÄHIGER MISCHOXIDE

W. BAUKAL und W. KUHN

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

H. KLEINSCHMAGER und F. J. ROHR

*Brown, Boveri u. Cie AG, Zentrales Forschungslabor, Heidelberg (BRD)*

(Eingegangen am 27. Oktober 1975)

### Zusammenfassung

Ausgewählte hochleitfähige Mischoxide wurden auf ihre Eignung als Elektrodenverbindungsmaterial in Hochtemperatur-Brennstoffzellen untersucht. Die Kriterien waren: elektrische Leitfähigkeit, chemische Stabilität, Phasenstabilität, Verträglichkeit mit den anderen Bauteilen der Hochtemperatur-Brennstoffzelle und Verarbeitbarkeit. Die Substanzen  $\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{Cr}_{0,8}\text{Ni}_{0,2}\text{O}_2$  und  $\text{LaMnO}_3$  erwiesen sich als aussichtsreich. Noch zu verbessern ist bei der erstgenannten die Verarbeitbarkeit und bei der zweiten die chemische Beständigkeit.

### Summary

Selected highly conductive mixed oxides have been investigated as possible electrode interconnection materials for high temperature fuel cells. Their electrical conductivity, chemical and phase stability, compatibility with other structural parts of the cell and workability have been determined. The substances  $\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{Cr}_{0,8}\text{Ni}_{0,2}\text{O}_2$  and  $\text{LaMnO}_3$  turned out to be promising. The workability of the former and the chemical stability of the latter material have still to be improved.

---

### 1. Einleitung

In Teil I der vorliegenden Arbeit [1] wurde die Funktion des Elektrodenverbindungsmaterials, kurz ICM, in Hochtemperatur-Brennstoffzellen, kurz HTBZ, beschrieben. Die vielfältigen Anforderungen, die im Betrieb an das ICM gestellt werden, schränken die auf den ersten Blick gross erschei-

nende Werkstoffauswahl stark ein. Kostengünstige Materialien sind unter hochleitfähigen Mischoxiden mit ausgeprägter Beständigkeit gegen oxidierende und reduzierende Gasatmosphäre zu suchen. Als aussichtsreich werden in der Literatur die Stoffe  $\text{CoCr}_2\text{O}_4$ ,  $\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{Cr}_{0,8}\text{Ni}_{0,2}\text{O}_3$  und  $\text{Gd}_{0,8}\text{Ca}_{0,2}\text{CrO}_3$  beschrieben [2 - 5].

Im folgenden werden Ergebnisse einer dreijährigen, vom Battelle-Institut in Zusammenarbeit mit dem Zentralen Forschungslabor der Firma BBC durchgeführten Entwicklung berichtet, bei der die genannten und einige andere Mischoxide auf Leitfähigkeit, chemische Stabilität und Phasenstabilität, Verträglichkeit und Verarbeitbarkeit geprüft wurden.

## 2. Untersuchung ausgewählter oxidischer Elektrodenverbindungsmaterialien

### 2.1. Leitfähigkeit

Aus Oxiden oder Carbonaten wurden durch 15stündige Festkörperreaktion bei  $1000^\circ$  bis  $1250^\circ\text{C}$  an Luft 26 Materialien hergestellt (Tabelle 1\*). Nach Zerkleinern und Mahlen wurden aus dem Pulver Tabletten (13 mm Durchmesser, 3 bis 4 mm Dicke) gepresst und 15 h bei  $1200^\circ$  bis  $1500^\circ\text{C}$  gesintert. Der elektrische Widerstand der Tabletten wurde zwischen Platinfolien bei  $1000^\circ\text{C}$  und bei  $pO$ -Werten zwischen 0 und 18 (negativer

TABELLE 1

Zusammensetzung der untersuchten Mischoxide\*

$\text{Co}_{0,98}\text{Cr}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_4$	$x = 0; 0,04$
$\text{Co}_{0,98}\text{Cr}_{1,96}\text{Mn}_{0,04}\text{O}_4$	
$\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$	$x = 0; 0,05; 0,1; 0,2; 0,3; 0,4; 0,5$
$\text{LaAl}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_3$	$x = 0,3; 0,4; 0,5$
$\text{La}_{1-x}\text{Co}_x\text{NiO}_3$	$x = 0; 0,1$
$\text{La}_2\text{NiO}_4$	
$\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$	$x = 0; 0,1$
$\text{Gd}_{0,8}\text{Ca}_{0,2}\text{CrO}_3$	
$\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{Cr}_{0,6}\text{Ni}_{0,4}\text{O}_3$	
$\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{Cr}_{0,8}\text{Ni}_{0,2}\text{O}_3$	
$\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{Cr}_{0,8}\text{Ni}_{0,2}\text{O}_3$	
$\text{La}_{0,9}\text{Sr}_{0,2}\text{Cr}_{1,0}\text{Co}_{0,2}\text{O}_3$	
$\text{La}_{0,4}\text{Ce}_{0,4}\text{Sr}_{0,2}\text{Cr}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{O}_3$	
$\text{La}_{0,4}\text{Pr}_{0,4}\text{Sr}_{0,2}\text{Cr}_{0,7}\text{Co}_{0,3}\text{O}_3$	
$\text{Pr}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{Cr}_{0,9}\text{Co}_{0,1}\text{O}_3$	

\*Der Sauerstoffgehalt und damit verbunden die Kationenwertigkeit kann in jeder Substanz je nach Temperatur und Sauerstoffpartialdruck der umgebenden Gasatmosphäre schwanken und müsste deshalb eher als  $\text{O}_{3\pm\delta}$  oder  $\text{O}_{4\pm\delta}$  angeschrieben werden. Zur Vereinfachung wird in dieser Arbeit auf das Anschreiben des " $\pm\delta$ " verzichtet.

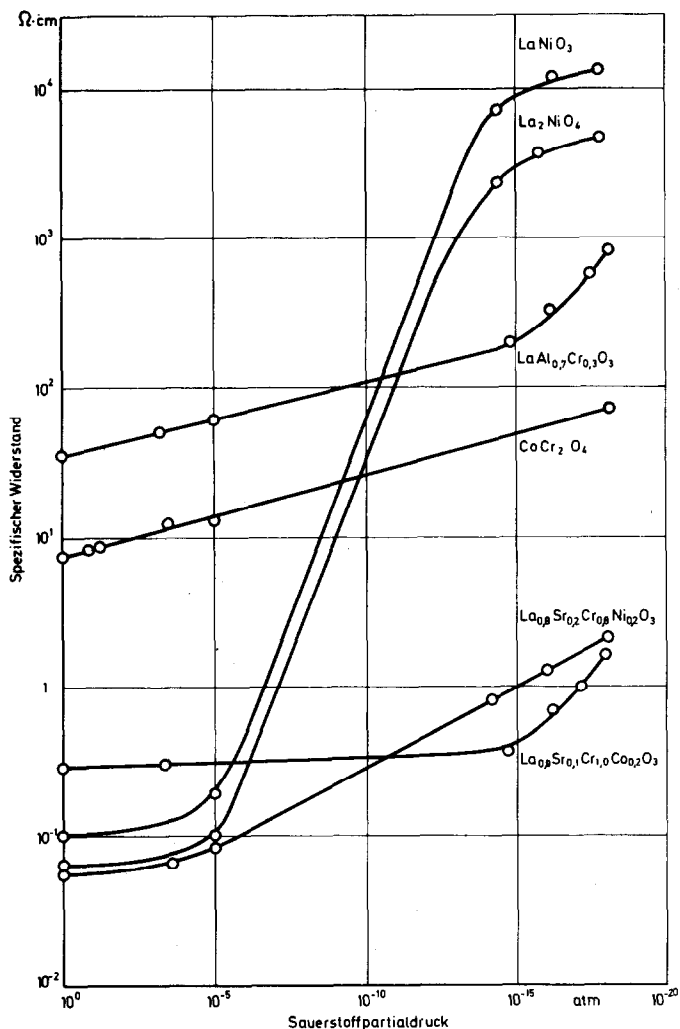


Abb. 1. Spezifischer Widerstand ausgewählter Mischoxide bei 1000 °C.

dekadischer Logarithmus des in Atmosphären gemessenen Sauerstoff-Partialdrucks) mittels Wechselstrommessung (1 kHz) bestimmt. Der  $pO$ -Wert wurde schrittweise erhöht (Gasgemische aus O<sub>2</sub> und Ar oder H<sub>2</sub> und H<sub>2</sub>O). Abb. 1 und Tabelle 2 zeigen die Resultate. Stichprobenanalysen ergaben, dass der Herstellungs- und Sinterprozess das Kationenverhältnis nicht verändert.

Das Mischoxid La<sub>0,8</sub>Sr<sub>0,2</sub>Cr<sub>0,8</sub>Ni<sub>0,2</sub>O<sub>3</sub> hatte den niedrigsten spezifischen Widerstand. Die Werte hatten sich nach einer mehrere hundert Stunden dauernden Temperung bei 1000 °C in O<sub>2</sub> oder H<sub>2</sub> nicht geändert. Der spezifische Widerstand nahm von 1000 ° auf 800 °C nur um rund 0,1 Ω cm zu.

Während dieser Messungen fiel bei einigen Substanzen die geringe chemische Stabilität gegenüber reduzierender Gasatmosphäre auf; dies ist in

TABELLE 2

Spezifischer Widerstand von Mischoxiden bei 1000 °C

Zusammensetzung	Spez. Widerstand in $\Omega$ cm bei $pO$		
	0	10*	18
$Co_{0,98}Cr_{1,96}Fe_{0,04}O_4$	25	60	110
$Co_{0,98}Cr_{1,96}Mn_{0,04}O_4$	80	130	200
$La_{1-x}Sr_xCoO_3$			
$x = 0$	0,08	11	1200**
$x = 0,05$	0,1	7	90**
$x = 0,1$	0,08	5	80**
$x = 0,2$	0,01	0,3	70**
$x = 0,3$	0,04	0,4	9**
$x = 0,4$	0,1	1	30**
$x = 0,5$	0,01	1	40**
$LaAl_{1-x}Cr_xO_3$			
$x = 0,4$	120	250	2000
$x = 0,5$	180	300	2000
$La_{0,9}Co_{0,1}NiO_3$	0,1	1,5	300**
$Pr_{0,6}Sr_{0,4}Cr_{0,9}Co_{0,1}O_3$	0,18	0,3	2,5
$La_{0,4}Ce_{0,4}Sr_{0,2}Cr_{0,8}Co_{0,2}O_3$	0,5	0,9	3
$La_{0,4}Pr_{0,4}Sr_{0,2}Cr_{0,7}Co_{0,3}O_3$	0,15	0,45	5

\*Interpoliert zwischen  $pO = 5$  und  $pO = 14$ .

\*\*Zersetzung der Substanz.

Tabelle 2 vermerkt. Demnach sind Mischoxide auf der Basis  $LaCoO_3$  und  $LaNiO_3$  als ICM ungeeignet, sie kommen aber wohl als Material für die Kathode von HTBZ in Betracht (siehe z. B. [6, 7]). Stoffe aus derselben Substanzgruppe fielen in anderem Zusammenhang durch Aktivität als Elektrokatalysator im wässrigen alkalischen Milieu [5] und durch Aktivität als Hydrierkatalysator [8] auf. Wir konnten auch Aktivität für die Oxidation von CO feststellen.

## 2.2. Beständigkeit

Untersucht wurden  $La_{0,8}Sr_{0,2}Cr_{0,8}Ni_{0,2}O_3$ , die aus der Literatur [2, 4, 5] bekannten Substanzen  $Gd_{0,8}Ca_{0,2}CrO_3$  und  $La_{0,6}Sr_{0,4}Cr_{0,8}Ni_{0,2}O_3$  sowie die Verbindung  $LaMnO_3$ . Tablettenförmige Proben wurden bis zu 1000 h in Luft und in  $H_2$ , der bei Temperaturen zwischen 20° und 80 °C mit Wasserdampf gesättigt worden war †, bei 1000 °C getempert und während dieser Zeit regelmässig auf Gewichtsänderung, Aussehen und Phasenstruktur (Guinierkamera) geprüft. Nach Beendigung des Dauerversuchs wurden Schliffe mikroskopisch und mit Hilfe der Mikrosonde untersucht.

Die Substanzen  $La_{0,8}Sr_{0,2}Cr_{0,8}Ni_{0,2}O_3$ ,  $La_{0,6}Sr_{0,4}Cr_{0,8}Ni_{0,2}O_3$  und  $Gd_{0,8}Ca_{0,2}CrO_3$  sind bei 1000 °C gegenüber oxidierender und reduzierender Atmosphäre gut beständig. Geringfügige Unterschiede im Röntgendiagramm

† Diës entspricht bei 1000 °C dem  $pO$ -Bereich zwischen 17,8 und 14,7.

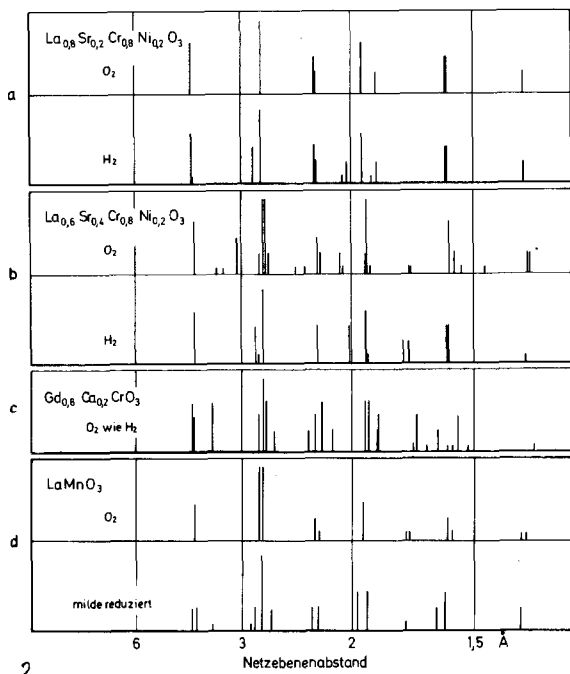


Abb. 2. Röntgendiagramme ausgewählter Mischoxide nach Temperung in oxidierender oder reduzierender Gasatmosphäre bei 1000 °C. Guinieraufnahmen,  $\text{CoK}\alpha_1$ -Strahlung, Intensitäten geschätzt und durch Strichhöhe angedeutet.

(Abb. 2(a) bis 2(c)) waren reversibel. Die Konsistenz der Tabletten blieb bei Wechsel der Gasatmosphäre unverändert gut. Auch bei 1350 °C in reduzierender Atmosphäre war  $\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{Cr}_{0,8}\text{Ni}_{0,2}\text{O}_3$  stabil;  $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{Cr}_{0,8}\text{Ni}_{0,2}\text{O}_3$  hingegen erlitt einen Phasenzерfall (identifiziert wurden  $\text{Ni}$ ,  $\text{La}_2\text{O}_3$  und  $\text{La}(\text{OH})_3$ ).

Die Substanz  $\text{LaMnO}_3$  hat einen spezifischen Widerstand von etwa  $0,05 \Omega \text{ cm}$  bei 1000 °C, durch Dotieren lässt sich der Wert noch weiter senken [9].  $\text{LaMnO}_3$  ist bei 1000 °C ähnlich wie  $\text{LaNiO}_3$  zwar instabil unter reduzierenden Bedingungen, unter oxidierenden aber stabil.  $\text{LaMnO}_3$  eignet sich daher wie  $\text{LaNiO}_3$  als Kathodenmaterial.

Je nach Stärke des Reduktionsangriffs zeigte sich eine unterschiedliche Neigung zum Zerfall in Manganosit  $\text{MnO}$  und  $\text{La}_2\text{O}_3$  oder — bei Kontakt mit der Luftfeuchtigkeit —  $\text{La}(\text{OH})_3$ . Bei  $pO = 17,6$  und  $16,3$  trat der Zerfall schon nach wenigen Stunden ein. Bei  $pO = 14,7$  hatte sich nach 500 h eine Zwischenphase gebildet, deren Röntgenbeugungsdiagramm in Abb. 2(d) gezeigt ist. Die entsprechenden Tabletten waren zunächst noch schwarz, formbeständig und hart, der spezifische Widerstand lag ebenso wie der des frischen  $\text{LaMnO}_3$  bei 20 °C in der Größenordnung von  $1 \Omega \text{ cm}$ . Nach zweiwöchigem Lagern bei Raumtemperatur an Luft hatten sich daraus aber bereits deutliche Mengen  $\text{MnO}$  und  $\text{La}(\text{OH})_3$  gebildet. Eine Dotierung des  $\text{LaMnO}_3$  mit 10 Atom-% Sr brachte hier keine Abhilfe.

TABELLE 3

Verträglichkeit von Elektrodenverbindungsmaterialien mit anderen HTEZ-Werkstoffen. Dicke von Diffusionsschichten nach 1000 h bei 1000 °C

ICM	Ni	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -stab. ZrO <sub>2</sub>	LaNiO <sub>3</sub>
La <sub>0,8</sub> Sr <sub>0,2</sub> Cr <sub>0,8</sub> Ni <sub>0,2</sub> O <sub>3</sub>	Ni im ICM: <1 µm *Ni im ICM: <2 µm	Bei T ≥ 1250 °C: Anreicherung von Sr im ZrO <sub>2</sub> auf 2–50 µm. Bildung von SrZrO <sub>3</sub> . Bei 1000 °C: keine merkliche Weiterdiffusion.	Cr im LaNiO <sub>3</sub> : <10 µm *Ni im ICM: < 2 µm
La <sub>0,6</sub> Sr <sub>0,4</sub> Cr <sub>0,8</sub> Ni <sub>0,2</sub> O <sub>3</sub>	Bei 1000 °C: *Ni im ICM: <2 µm La, Sr, Cr im Ni: <10 µm Bei 1350 °C: Phasenzерfall des ICM unter Bildung von Ni und La <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .	Bei 1250 °C starke SrZrO <sub>3</sub> -Bildung und teilweise Entstabilisierung von ZrO <sub>2</sub> .	*Cr im LaNiO <sub>3</sub> : 20–50 µm. NiO-Körnchen im LaNiO <sub>3</sub> bleiben ausgespart.
Gd <sub>0,8</sub> Ca <sub>0,2</sub> CrO <sub>3</sub>	nicht untersucht	Ca im ZrO <sub>2</sub> : 20 - 30 µm, aber keine CaZrO <sub>3</sub> -Bildung.	Cr im LaNiO <sub>3</sub> : mindestens 20 µm. Teilweiser Phasenzерfall des ICM unter Bildung von Gd <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .
LaMnO <sub>3</sub>	Bei pO ≥ 16: Zerfall des ICM Bei pO = 14; *Ni in ICM-Zwischenphase: <10 µm *Mn, *La im Ni: <10 µm	La, Mn in ZrO <sub>2</sub> : <10 µm	Mn im LaNiO <sub>3</sub> : 20 µm oder weniger Ni im ICM: <20 µm

\*Die Kationendiffusion wurde bei Stromfluss untersucht.

### 2.3. Verträglichkeit

Untersucht wurde die Verträglichkeit von vier Mischoxiden mit den anderen Materialien, mit denen das ICM in einer HTBZ in Berührung kommt (Tabelle 3). Für jedes Werkstoffpaar wurden die beiden zu prüfenden Materialien durch Aufeinanderpressen von Pulverschichten und Sintern in innigen Kontakt miteinander gebracht.

Diese Proben wurden einem Dauerversuch bei 1000 °C in Luft oder in H<sub>2</sub> bei  $pO = 14$  bis 18 über 1000 h unterzogen. Zum Teil wurden sie mit Gleichstrom derjenigen Stromdichte belastet, die am ICM in den HTBZ voraussichtlich auftreten wird ( $2,5 \text{ A cm}^{-2}$ ). Durch solche Strombelastungsversuche wurde die Kationendiffusion unter gleichzeitigem Einfluss eines elektrischen Feldes erfasst. Während dieser Versuche wurde auch der Wechselstromwiderstand der Anordnung verfolgt. Schaltet man z.B. drei Tabletten in folgender Weise hintereinander:



so herrscht an der Grenzfläche + ICM / Ni — die in der Brennstoffzelle, an der Grenzfläche + Ni / ICM — die in einer Elektrolysezelle auftretende Stromrichtung.

Die Resultate dieser Verträglichkeitsprüfung sind in Tabelle 3 genannt. Falls bei einer Materialkombination keine sichtbaren Anzeichen für Diffusionsschichten oder Änderungen der ursprünglichen Phasenzusammensetzung vorlagen, ist in der Tabelle je nach der in der Mikrosonde angewendeten Vergrößerung eine obere Grenze für die Breite einer eventuellen Diffusionsschicht angegeben.

Ein Kontakt der beiden Sr-haltigen Materialien mit stabilisiertem ZrO<sub>2</sub> führte in der ZrO<sub>2</sub>-Schicht zu einer starken Anreicherung von Sr. Röntgenographisch konnte SrZrO<sub>3</sub> identifiziert werden. In einem Reihenversuch wurde nachgewiesen, dass die SrZrO<sub>3</sub>-Bildung nur während des Sinterns der Probekörper im Temperaturgebiet von 1250° bis 1450 °C stattfand, im anschließenden Dauerversuch bei 1000 °C aber nicht weiter fortschritt. Da zudem die Probekörper mechanisch stabil blieben und die Schichten weiterhin gut hafteten, wurde das ICM mit dem niedrigeren Sr-Gehalt als gegenüber ZrO<sub>2</sub> verträglich beurteilt.

La<sub>0,6</sub>Sr<sub>0,4</sub>Cr<sub>0,8</sub>Ni<sub>0,2</sub>O<sub>3</sub> und Gd<sub>0,8</sub>Ca<sub>0,2</sub>CrO<sub>3</sub> führten bei Kontakt mit LaNiO<sub>3</sub> zu einer deutlichen Cr-Diffusion in das LaNiO<sub>3</sub>, zum Teil begleitet vom Phasenerfall des ICM. Beim Sr-ärmeren Material La<sub>0,8</sub>Sr<sub>0,2</sub>Cr<sub>0,8</sub>Ni<sub>0,2</sub>O<sub>3</sub> hingegen war dies nach 1000 h Versuchsdauer nicht festzustellen; eventuelle Cr-Diffusionsschichten waren mit Sicherheit dünner als 10 µm.

### 2.4. Verarbeitbarkeit

Für die Prüfung auf Verarbeitbarkeit zu gasdichten Schichten wurden La<sub>0,8</sub>Sr<sub>0,2</sub>Cr<sub>0,8</sub>Ni<sub>0,2</sub>O<sub>3</sub> und LaMnO<sub>3</sub> herangezogen. Anhand der erstgenannten Substanz wurden vier Verfahren darauf untersucht, ob man nach ihnen das Mischoxid in feinverteiltem Zustand mit erhöhter Sinteraktivität herstellen kann:

TABELLE 4

Sinteraktivität von  $\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{Cr}_{0,8}\text{Ni}_{0,2}\text{O}_3$ 

	Herstellung:		Festkörperreaktion		Fällung als Carbonat-Hydroxid-Gemisch und anschließendes Calcinieren	
	gemahlen 3 h - 1300 °C	gemahlen 3 h - 1500 °C	ungemahlen 3 h - 1300 °C	gemahlen 3 h - 1300 °C	gemahlen 3 h - 1500 °C	
Eigenschaften der Tabletten:						
Aussehen	schlecht	gut	mittel	gut	gut	gut
Lineare Schwindung, %	5 - 7	18 - 19	10 - 11	11 - 14	17 - 19	17 - 19
Raumgewicht, $\text{g cm}^{-3}$	3,6 - 4,0	5,8	3,9 - 4,4	4,8 - 5,2	6,1	6,1
Porosität, Vol. %	>20	5	>20	20	2	2
Porenart	offen	geschlossen	offen	teilw. offen	geschlossen	geschlossen



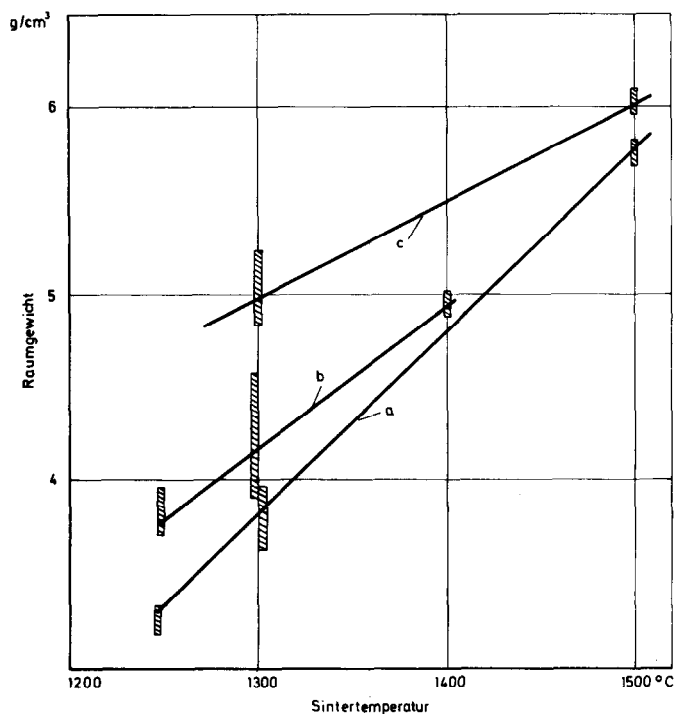


Abb. 3. Raumgewicht gesinterner Tabletten aus  $\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{Cr}_{0,8}\text{Ni}_{0,2}\text{O}_3$ . Herstellung der Ausgangspulver: a: Festkörperreaktion von Oxiden und Carbonaten; b: Fällung als Hydroxid-Carbonat-Gemisch mit anschließendem Calcinieren; c: Fällung als Hydroxid-Carbonat-Gemisch mit anschließendem Calcinieren und langzeitigem Mahlen.

#### 2.4.1. Versprühen

Eine Lösung der Nitrats wurde mit Pressluft in ein hochoverhitztes Quarzrohr ( $850\text{ }^\circ\text{C}$  im stationären Zustand) verdüst.

#### 2.4.2. Flammenpyrolyse

Die Nitratlösung wurde in eine Knallgasflamme gesprüht, die in einen Zyklon aus rostfreiem Stahl gerichtet war.

#### 2.4.3. Schmelzzersetzung

Die Nitratlösung wurde entwässert und die Schmelze bei allmählich steigender Temperatur zersetzt.

#### 2.4.4. Fällung

Die Nitratlösung wurde einer  $\text{NaOH-Na}_2\text{CO}_3$ -Lösung zugetropft, das ausgefällte Hydroxid-Carbonat-Gemisch wurde gewaschen, getrocknet und 16 h bei  $1000\text{ }^\circ\text{C}$  calciniert.

Aufgrund von Sinterversuchen an gepressten Tabletten (Pressdruck  $0,5\text{ t cm}^{-2}$ ) wurde die Fällungsmethode als am besten geeignet ausgewählt.

Diese Versuche zeigten, dass insbesondere durch langzeitiges Mahlen (20 h in einer Achatkugelmühle unter Pentan oder Hexan) die Sinteraktivität zunimmt. In manchen Fällen bewirkte die Zugabe von 2 Gew.-%  $\text{NH}_4\text{HCO}_3$  beim Mahlen eine zusätzliche Verbesserung. Die Sinteraktivität wurde durch die Schwindung der Tabletten beim Sintern und durch das erreichte Raumgewicht charakterisiert (Tabelle 4). Das nach der Fällungsmethode hergestellte Material war dem nach der klassischen Methode durch Festkörperreaktion der Oxide und Carbonate hergestellten deutlich überlegen (Abb. 3).

Solange metallisches Ni im Inneren der HTBZ als Anode verwendet wird, ist  $1300^\circ\text{C}$  die höchstmögliche Temperatur zur *in-situ*-Verarbeitung des ICM zu einer Dichtung.\* Suspensionen von gefällttem und langfristig gemahlenem Pulver aus  $\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{Cr}_{0,8}\text{Ni}_{0,2}\text{O}_3$  wurden daher mit und ohne Dispergier- oder Sinterhilfsmittel auf  $\text{ZrO}_2$ -Unterlagen bei  $1300^\circ\text{C}$  gesintert. Dabei erwies sich, dass auch das verbesserte Sinterverhalten des durch Fällung präparierten ICM-Pulvers nicht ausreicht, um völlig gasdichte Schichten oder Dichtungsringe zu erzielen.

Weitere Sinterversuche wurden mit den durch Festkörperreaktion hergestellten Substanzen  $\text{LaMnO}_3$  und  $\text{La}_{0,9}\text{Sr}_{0,1}\text{MnO}_3$  an Luft durchgeführt. An gepressten Tabletten zeigte sich eine hohe Sinterbarkeit, die sogar besser war als die des sinteraktiven durch Fällung präparierten  $\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{Cr}_{0,8}\text{Ni}_{0,2}\text{O}_3$ . Ob Pulverschüttungen oder Pasten auch zu gasdichten Schichten verarbeitet werden können, wird zur Zeit untersucht.

### 3. Zusammenfassung und Ausblick

Das Mischoxid  $\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{Cr}_{0,8}\text{Ni}_{0,2}\text{O}_3$  eignet sich hinsichtlich elektrischer Leitfähigkeit, chemischer Beständigkeit und Verträglichkeit gut als Elektrodenverbindungsmaterial in Hochtemperatur-Brennstoffzellen. Seine Verarbeitbarkeit muss noch dahingehend verbessert werden, dass man gasdichte Schichten erzeugen kann, die eine kraftschlüssige Verbindung zwischen den keramischen  $\text{ZrO}_2$ -Bauelementen bewirken.

Die Mischoxide auf der Basis  $\text{LaMnO}_3$  eignen sich hinsichtlich elektrischer Leitfähigkeit, Verträglichkeit und Verarbeitbarkeit gut als Elektrodenverbindungsmaterial. Zur Zeit wird versucht, die noch mangelhafte chemische Beständigkeit durch teilweisen Ersatz des La durch schwer reduzierbare Kationen zu verbessern.

Die hier wiedergegebenen Arbeiten wurden durch den Bundesminister für Forschung und Technologie (im Rahmen des Programms Neue Technologien) unterstützt und gefördert. Wir danken Frau S. Ammende, Frl. W. Sühning und Herrn H. P. Beck für ihre Mitarbeit.

---

\* Höhere Temperaturen sind möglich, wenn man im Zelleninnenraum NiO aufträgt, das erst nach dem Sintern des ICM reduziert wird. Denkbar ist ferner, Luft- und Brenngasseite zu vertauschen. Dann ist es möglich, nach dem Verbinden der Einzelzellen mit ICM die Nickelanoden auf der Aussenseite des Zellenstapels aufzubringen.

## Literatur

- 1 W. Baukal und W. Kuhn, *J. Power Sources*, 1 (1976) 91 - 97.
- 2 H. H. Eysel, H. Kleinschmager, F. J. Rohr, 4th Intern. Symp. Fuel Cells, Antwerpen, Okt. 1972, Preprint II/5.
- 3 C. C. Sun, E. W. Hawk, E. F. Sverdrup, *J. Electrochem. Soc.*, 119 (1972) 1433 - 1438.
- 4 H. Kleinschmager, A. Reich, R. Steiner, *Electrochemical Society, Spring Meeting 1972, Houston, Extended Abstracts, Bd. 72-1, S. 472 - 473.*
- 5 A. C. C. Tseung und H. L. Bevan, *Electrochemical Society, 138th Meeting, Okt. 1970, Extended Abstracts, S. 28 - 30.*
- 6 W. Fischer, H. Kleinschmager, F. J. Rohr, R. Steiner, H. H. Eysel, *Chem.-Ing.-Tech.*, 43 (1971) 1227 - 1232; 44 (1972) 726 - 732.
- 7 C. S. Tedmon, H. S. Spacil, S. P. Mitoff, *J. Electrochem. Soc.*, 116 (1969) 1170 - 1175.
- 8 *Chem.-Ing.-Techn.*, 43 (1971) A 1033.
- 9 R. J. H. Voorhoeve, J. P. Remeika, L. E. Trimble, A. S. Cooper, F. J. Disalvo, P. K. Gallagher, *J. Solid State Chem.*, 14 (1975) 395 - 406.