

Table 2. Mean amplitude of vibration (\AA units).

Molecule	Bond		Mean ampli- tude	Remarks
	Nature	Distance		
C_2F_4	C=C	1.31	.0403	Calculated *
$\text{C}_2\text{H}_2\text{F}_2$	C=C	1.311	.0408	Calculated (present work)
C_2F_4	C—F	1.31	.0560	Experimental **
$\text{C}_2\text{H}_2\text{F}_2$	C—F	1.321	.0517	Calculated (present work)
C_2Cl_4	C=C	1.354	.0437	Calculated *
$\text{C}_2\text{H}_2\text{Cl}_2$	C=C	1.380	.0419	Calculated (present work)
C_2Cl_4	C—Cl	1.718	.0480	Experimental ***
$\text{C}_2\text{H}_2\text{Cl}_2$	C—Cl	1.69	.0579	Calculated (present work)
C_2Br_4	C=C	1.362	.0435	Calculated *
$\text{C}_2\text{H}_2\text{Br}_2$	C=C	1.31	.0433	Calculated (present work)
C_2Br_4	C—Br	1.881	.0430	Experimental ***
$\text{C}_2\text{H}_2\text{Br}_2$	C—Br	1.900	.0673	Calculated (present work)

tudes are not very much altered for almost all the atom pairs in all these molecules. With the increase of temperature the mean square amplitudes increase more for the non-bonded distances than for the bonded distances.

Acknowledgement

One of us (S. J.) is grateful to the University Grants Commission (New Delhi) for the award of a Junior Research Fellowship in order to carry out these investigations. We are grateful to Dr. K. RAMASAMY, Reader in Spectroscopy, Annamalai University, for his helpful suggestions.

* S. J. CYVIN, Czech. J. Phys. B **20**, 464 [1970].

** I. L. KARLE and J. J. KARLE, J. Chem. Phys. **18**, 963 [1950].

*** T. G. STRAND, Acta Chem. Scand. **21**, 2111 [1967].

Zinndioxidschichten auf stabilisiertem Zirkondioxid als Kathoden in Hochtemperatur-Brennstoffzellen

R. BÖHM und H. KLEINSCHMAGER

Zentrales Forschungslaboratorium (ZFL) der BBC AG
Heidelberg

(Z. Naturforsch. **26 a**, 780—782 [1971]; eingegangen am 25. Februar 1971)

Durch "Chemical Vapour Deposition" auf porös aufgerauhtem Träger aus stabilisiertem ZrO_2 abgeschiedene SnO_2 -Schichten mit mehr als 8 At.-Proz. Sb können als Kathoden in Hochtemperatur-Brennstoffzellen bei 1000 °C verwendet werden; die Materialkombination übersteht Temperaturzyklen zwischen Betriebs- und Zimmertemperatur ohne Beeinträchtigung der Haftfestigkeit oder der elektrischen Funktion.

Über halbleitende Zinndioxidschichten mit Antimon-Dotierung zur Herabsetzung ihres elektrischen Widerstandes wurde schon mehrfach berichtet¹⁻⁵; auch wurden derartige SnO_2 -Filme bereits als Kathoden in Hochtemperatur-Brennstoffzellen (HTBZ-n) eingesetzt⁶. Diese Filme werden meist durch Hydrolyse von Zinn(IV)-chlorid und Antimon(III)chlorid an einem auf 500 bis 900 °C vorgeheizten Substrat abgeschieden. So auf Borsilikatglas erzeugte Schichten besitzen maximale Kaltleitfähigkeit, verbunden mit positivem Widerstands-

Temperatur-Koeffizienten, bei einem Sb-Anteil von ca. 1 At.-Prozent¹. Eine Schicht ähnlichen Sb-Gehalts auf einem Zirkondioxid-Träger, bei 1000 °C als Kathode einer HTBZ eingesetzt, hob sich beim anschließenden Abkühlen auf 600 °C von der Unterlage ab. Als Ursache wurde eine elektrochemische, Bindungen zerstörende Reaktion vermutet⁶. Eine Verbesserung dieser unzureichenden Haftung wäre Voraussetzung für die Verwendbarkeit von Zinnoxid als Kathodenmaterial; wegen der relativen Preisgünstigkeit des Werkstoffs und der guten Leitfähigkeit (ca. $1 \cdot 10^3 \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$ bei 1000 °C in Luft), die sich andernfalls nur mit teureren Materialien auf Indium- oder Praseodym-Basis erreichen ließe^{6,7}, stellten wir uns im Rahmen eines größeren, die Entwicklung einer HTBZ-n-Batterie beinhaltenden Projekts die oben skizzierte Aufgabe.

Die Zähigkeit von SnO_2 -Schichten läßt sich durch Erhöhen der Sb-Dotierung steigern¹, bei allerdings gleichzeitig abnehmender (Kalt-)Leitfähigkeit. Da aber mit wachsendem Sb-Gehalt der Widerstands-Temperatur-Koeffizient das Vorzeichen wechseln kann^{2,3} und jener auch vom thermischen Ausdehnungskoeffizienten des Substrates abhängt², erscheint es möglich, bei höheren Sb-Gehalten SnO_2 -Filme verbesserter thermisch-mechanischer Beanspruchbarkeit zu erhalten, deren Leitfähigkeit bei 1000 °C gleichwohl ausreicht, den in einer HTBZ erzeugten Strom ohne unzulässig hohen Spannungsverlust abzuführen. Bei Verwendung von ZrO_2 -

¹ J. MCKINNEY MOCHEL u. E. M. GUYER, Dt. Pat. Nr. 908882 vom 12. April 1954, Corning Glass Works, Corning, N. Y. (USA).

² A. FISCHER, Z. Naturforsch. **9 a**, 508 [1954].

³ R. GLANG, Dissertation, TH Darmstadt 1955.

⁴ V. K. MILOSLAVSKII, Opt. i Spektr. **7**, 246 [1959].

⁵ K. ISHIGURO, T. SASAKI, T. ARAI u. J. IMAI, J. Phys. Soc. Japan **13**, 296 [1958].

⁶ E. F. SVERDRUP, D. H. ARCHER u. A. D. GLASSER, 5th Biennial Fuel Cell Symposium, Sept. 12—14, 1967, in: Fuel Cell-Systems II (Adv. Chem. Ser. 90), Amer. Chem. Soc., Washington, D. C., 1969.

⁷ C. S. TEDMON JR., H. S. SPACIL u. S. P. MITOFF, J. Electrochem. Soc. **116** (9), 1170 [1969].



Dieses Werk wurde im Jahr 2013 vom Verlag Zeitschrift für Naturforschung in Zusammenarbeit mit der Max-Planck-Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaften e.V. digitalisiert und unter folgender Lizenz veröffentlicht: Creative Commons Namensnennung-Keine Bearbeitung 3.0 Deutschland Lizenz.

Zum 01.01.2015 ist eine Anpassung der Lizenzbedingungen (Entfall der Creative Commons Lizenzbedingung „Keine Bearbeitung“) beabsichtigt, um eine Nachnutzung auch im Rahmen zukünftiger wissenschaftlicher Nutzungsformen zu ermöglichen.

This work has been digitalized and published in 2013 by Verlag Zeitschrift für Naturforschung in cooperation with the Max Planck Society for the Advancement of Science under a Creative Commons Attribution-NoDerivs 3.0 Germany License.

On 01.01.2015 it is planned to change the License Conditions (the removal of the Creative Commons License condition "no derivative works"). This is to allow reuse in the area of future scientific usage.

Trägern mit aufgerauter Oberfläche sollte sich die Temperaturwechselbeständigkeit der Haftschrift $\text{SnO}_2/\text{ZrO}_2$ weiter verbessern lassen.

Durchgeführte Versuche

Wir beschichteten in einer Anordnung (Abb. 1), die der von ISHIGURO u. Mitarb.⁵ angegebenen weitgehend entsprach, wobei sich allerdings bei uns die Spritzdüse oberhalb des Sub-

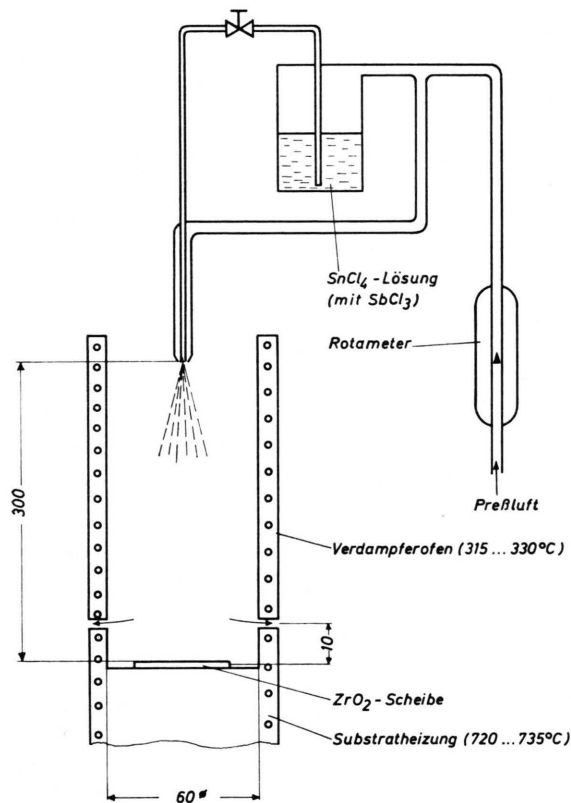
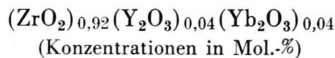


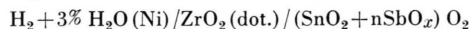
Abb. 1. Apparatur zum Beschichten geheizter ZrO_2 -Träger mit dotiertem SnO_2 durch hydrolytische Zersetzung einer verdampften Salzlösung; Abmessungen in mm.

strats befand. Trägergas war Preßluft mit $1,8 \text{ Nm}^3/\text{h}$, die Vorverdampfertemperatur betrug $315\text{--}330^\circ\text{C}$, die Substrattemperatur $720\text{--}735^\circ\text{C}$. Als Substrat dienten Scheiben aus stabilisiertem ZrO_2 der Zusammensetzung



von 3,2 cm Durchmesser und 0,13 cm Dicke. Sie wurden aus den Ausgangspulvern (ZrO_2 : Reinheit 98% mit ca. 2% Hf, Merck, Darmstadt; Y_2O_3 und Yb_2O_3 : Reinheit 99 bzw. 99,9%, Auer-Remy, Hamburg) durch Mahlen, Pressen und Sintern (ca. 60 Stunden bei 1600°C an Luft) hergestellt, wobei eine Stirnseite [durch Zumischen von $(\text{NH}_4)\text{HCO}_3$ vor dem Pressen und Austreiben aus dem Preßling unter vermindertem Druck zwischen 80 und 120°C] aufgeraut war. Auf diesen Trägern erhöhter Oberflächenrauigkeit schieden wir Schichten mit 0,9; 1,8; 4,5; 8,9; 18 und 27 At.-Proz. Sb ab (SbCl_3 und SnCl_4 : Merck, Darmstadt), deren Kaltleitfähigkeit bei 4,5 At.-Proz. Sb ein Maximum aufwies, bei al-

lerdings zwischen 14 und $28 \text{ mg}/\text{cm}^2$ streuenden Mengen abgechiedener Oxide und entsprechender Unsicherheit spezifischer Leitfähigkeitswerte. Auf die Gegenseite so mit SnO_2 -Filmen beschichteter ZrO_2 -Scheiben wurde eine poröse Nickelschicht (ca. $15 \text{ mg}/\text{cm}^2$) als Anode plasmagespritzt (Ni-Spritzpulver: Korngröße $100\text{--}40 \mu\text{m}$, H. C. Stark, Berlin, Werk Goslar). Eine Halterung aus Aluminiumoxid-Keramik preßte Platinringe mit Zuleitungen für Strom- und Spannungsmessung gegen die Elektroden und führte Wasserstoff (mit 3% H_2O) an die Anode, Sauerstoff an die Kathode, unter Abdichtung der Gasräume gegen die Umgebung. Ein diese Halterung umgebender elektrischer Röhrenofen erzeugte die Betriebstemperatur von 1000°C . Gemessen wurde die Klemmenspannung der Zelle



als Funktion der Stromstärke zu verschiedenen Zeiten nach Inbetriebnahme bei 1000°C . Von einigen Zellen wurden nach Versuchsende Schliffbilder angefertigt.

Ergebnisse

Die Strom-Spannungs-Kennlinie einer HTBZ mit 8,9% Sb zeigt Abb. 2; es konnten bis zu $136 \text{ mW}/\text{cm}^2$ entnommen werden. Zellen mit SnO_2 -Kathoden anderen Sb-Gehalts führen auf ähnliche Kurven mit größerem Innenwiderstand. Deutlich variieren Zeitverhalten und

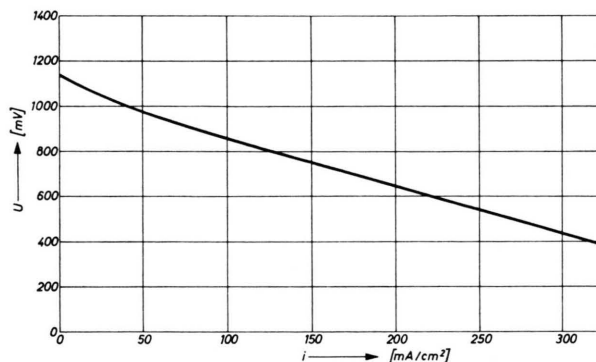


Abb. 2. Strom-Spannungs-Kennlinie einer HTBZ mit 8,9 At.-Proz. Sb in der SnO_2 -Kathode; Betriebstemperatur 1000°C .

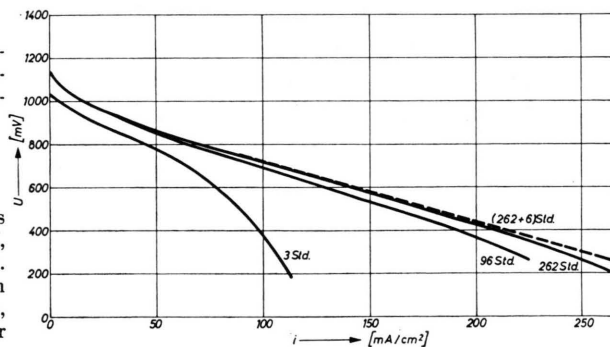
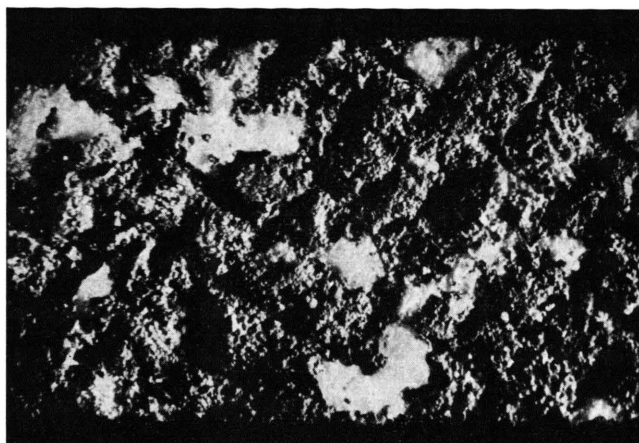
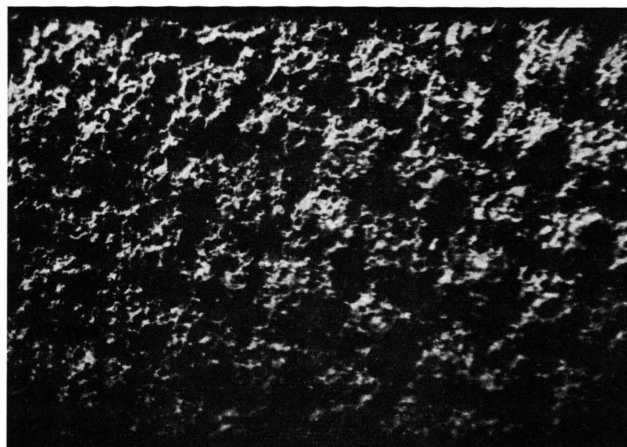


Abb. 3. Strom-Spannungs-Kennlinien einer HTBZ während 262 Betriebsstunden bei 1000°C sowie 6 Stunden nach Abkühlen und erneutem Hochheizen; SnO_2 -Kathode mit 8,9 At.-Proz. Sb, gegenüber Abb. 2 geringere Oberflächenrauigkeit des ZrO_2 -Trägers.



a) 4,5 At.-Proz. Sb in der SnO_2 -Schicht;
nach 114 Stunden als Kathode bei 1000 °C.



b) 18 At.-Proz. Sb in der SnO_2 -Schicht;
nach 142 Stunden als Kathode bei 1000 °C.

Abb. 4. Unterschiedliche Haftfestigkeit von SnO_2 -Kathoden verschiedenen Sb-Gehalts auf porös aufgerauhtem Substrat aus stabilisiertem ZrO_2 ; Vergrößerung 40-fach.

Haftfestigkeit mit dem Sb-Gehalt: Filme mit einer Dotierung $\leq 4,5\%$ erfuhren während 24–48 Stunden kathodischer Belastung bei 1000 °C eine Leistungsminde- rung; HTBZ-n mit Kathoden, die 8,9–27% Sb enthiel- ten, zeigten besonders während der ersten 96 Betriebs- stunden Leistungszunahme, die auch, aber nicht nur, einem Dichtsintern der Anodenkammer mit parallel- gehender Erhöhung der Ruhespannung zuzuschreiben war (Abb. 3). In der Folge konnten solche Zellen noch bis zu 262 Stunden lang belastet, auf Zimmertempera- tur abgekühlt und bei 1000 °C erneut in Betrieb ge- nommen werden, ohne daß die Kennlinie eine Ver- schlechterung erfuhr (Abb. 3). Die Filme kleinen Sb- Gehalts wiesen nach Versuchsende Bereiche auf, wo SnO_2 mit anhaftender Keramik abgeplatzt war (Abb. 4 a); dagegen erschienen die Schichten höheren Sb- Gehalts äußerlich unverändert (Abb. 4 b). Dies bewies auch das Schliffbild, das den SnO_2 -Film nach kathodi- scher Belastung bei 1000 °C als ca. 10 μm dicke, die Konturen des Substrats lückenlos nachzeichnende Schicht zeigt.

Diskussion

Nach diesen Ergebnissen ist eine Beeinträchtigung der Haftsicht SnO_2 (dotiert)/ ZrO_2 durch eine elektro-

chemische Reaktion bei kathodischer Belastung unwahr- scheinlich. Die bei kleinen Antimonzusätzen beobachtete Absplitterung muß den auf Grund unterschiedlicher thermischer Ausdehnungskoeffizienten ($\alpha_{\text{ZrO}_2}=10$ bis $11 \cdot 10^{-6}$ cm/cm °C; $\alpha_{\text{SnO}_2}=4,5 \cdot 10^{-6}$ cm/cm °C) im ZrO_2 -Substrat verursachten Zugspannungen zugeschrie- ben werden, während bei größerem Antimongehalt of- fenbar eine Angleichung der Koeffizienten stattfindet.

Die bei unseren Versuchen erreichten, aus dem gera- den Kennlinienteil berechneten Innenwiderstände be- trugen 0,4–0,6 Ω , wovon bei einer Elektrolytdicke $d=0,1$ cm, einer effektiven Fläche $F=4,9$ cm² und einem spezifischen Elektrolytwiderstand $\rho=5,2$ $\Omega \cdot \text{cm}$ (bei 1000 °C) ca. 0,1 Ω auf den Elektrolyten entfallen. Vernachlässigt man den Beitrag der Anode, so bleibt ein der Zinndioxidkathode zuzuordnender „Kontakt- widerstand“ von 0,3–0,5 Ω , der auch an anderer Stelle gefunden wurde⁶, und an dessen Herabsetzung wir ar- beiten (siehe Abb. 2 und 3, die sich bei gleichem Anti- mongehalt der Kathode durch die Rauigkeit des ZrO_2 -

Die hier mitgeteilten Untersuchungen wurden vom BMBW finanziell unterstützt.