

NOTIZEN

Allox-Leiter zur elektrischen Serienschaltung von Hochtemperatur-Brennstoffzellen

H. KLEINSCHMAGER und A. REICH

Zentrales Forschungslaboratorium (ZFL)
der Brown, Boveri & Cie AG, Heidelberg

(Z. Naturforsch. 27 a, 363—365 [1972]; eingeg. am 21. Dezember 1971)

All-ox Conductor for Series Connection of High-Temperature Fuel Cells

Lanthanchromit, dotiert mit Strontium und Nickel, sowie Lanthannickeloxid, dotiert mit Kobalt, ändern bei 1000 °C in einer Gasatmosphäre mit zwischen $1-10^{-16}$ atm variiertem O_2 -Partialdruck ihre spezifische elektrische Leitfähigkeit nur wenig, so daß diese Materialien gute Aussichten eröffnen, Einzelzellen ohne merkliche Leistungsverluste zu Hochtemperatur-Brennstoffzellen-Batterien zusammenzuschalten.

Um Hochtemperatur-Brennstoffzellen (HTBZ)-Batterien zu bauen, die wirtschaftlich mit ausreichend hoher Klemmenspannung und nennenswerter Leistung elektrische Energie liefern, muß man Einzelzellen von ca. 1100 mV Ruhespannung und 1 Watt Leistung elektrisch und bezüglich der Gasführung in Serie schalten. An der Verbindungsstelle zwischen Anode und Kathode auf-

einanderfolgender Zellen (siehe Abb. 1) muß sich dabei ein Werkstoff befinden, der bei Betriebstemperatur (ca. 1000 °C) in einem weiten Bereich von Sauerstoff-Partialdrucken (zwischen 0,21 atm an der Kathode und 10^{-15} atm in einem Brenngasmisch an der Anode) mit den anwesenden Gasen nicht reagiert, nicht abdampft und zudem gute elektronische Leitfähigkeit aufweist. Ein diesen Forderungen genügendes Material nennen wir im folgenden Allox-Leiter (bei allen oxygen partial pressures elektronisch leitend).

Bisher wurden Edelmetall-Legierungen, wie Pt—Au oder Pt—Au—Ni, zur Zusammenschaltung von HTBZ verwendet^{1, 2}. Zusätzlich zum hohen Preis solcher Werkstoffe ließ aber auch deren thermische Beständigkeit Wünsche offen: Die Metalle der Platin-Gruppe bilden bei Temperaturen um 1000 °C flüchtige Oxide. Zur Erhöhung der Lebensdauer von Heizleitermaterial auf Pd—Ag-Basis mußte eine gasdichte Umhüllung aus Nickeloxid vorgesehen werden³. Von derartigen halbleitenden Oxiden sind günstige thermische Eigenschaften zu erwarten, jedoch ist die spezifische elektrische Leitfähigkeit bekannter hochtemperaturfester Materialien wie NiO (p-Leiter) oder In_2O_3 (n-Leiter) stark vom Sauerstoff-Partialdruck abhängig. Ein n-Leiter zeigt in oxidierender, ein p-Leiter in reduzierender Umgebung eine starke Widerstandszunahme, so daß solche Materialien zur Serienschaltung von HTBZ in einem Gradienten des O_2 -Partialdrucks nach Abb. 1 ungeeignet sind. Erste Erfolge mit einem oxidischen Material auf der Basis von dotiertem Kobaltchromit wurden vor kurzem von einer Arbeitsgruppe bei Westinghouse erzielt⁴. Mit Mangan als Dotierungsstoff erhielt man dort spezifische Widerstände von $6 \Omega \cdot \text{cm}$ in Luft und $50 \Omega \cdot \text{cm}$ in einem $H_2 - H_2O$ -Gemisch.

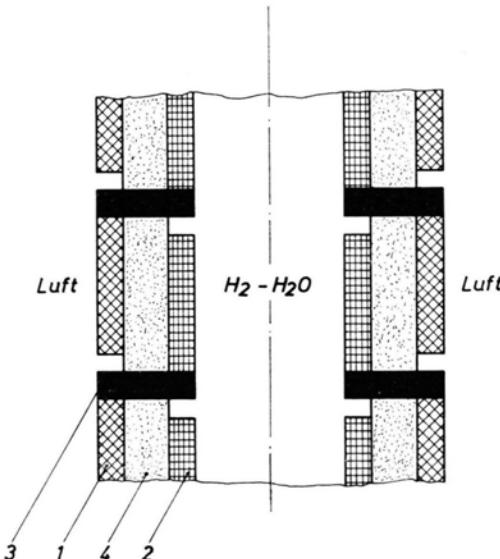
Uns schienen neben diesen im Spinell-Gittertyp kristallisierenden Oxiden als Allox-Leiter auch solche ausichtsreich, die sich vom Perowskit-Gittertyp herleiten und als HTBZ-Kathoden verwendet werden⁵. In umfangreichen Serienversuchen, bei denen die Grund-Gittertypen $LaNiO_3$ bzw. La_2NiO_4 und $LaCrO_3$ mit Strontium und/oder 3d-Übergangselementen dotiert wurden, fanden wir einige Werkstoffe mit vielversprechenden Eigenschaften, deren detaillierte Untersuchung noch im Gange ist. Über Leitfähigkeitsmessungen in Abhängigkeit vom Sauerstoff-Partialdruck soll an dieser Stelle kurz berichtet werden.

Durchgeführte Versuche

Abb. 1. Mittels Allox-(Elektronen)-Leiter in Serie geschaltete Einzelzellen. 1 poröse Kathode ($P_{O_2} = 0,21$ atm), 2 poröse Anode ($P_{O_2} = 10^{-15}$ atm), 3 Allox-Leiter (gasdicht), 4 keramischer Festelektrolyt auf Zirkondioxid-Basis.

Sonderdruckanforderungen an Dr. H. KLEINSCHMAGER, Brown, Boveri & Cie AG, Zentrales Forschungslaboratorium, D-6900 Heidelberg 1, Postfach 206, Eppelheimer Str. 82.

Proben für die Leitfähigkeitsmessung erhielten wir nach üblichem keramischem Zweibrand-Verfahren: Dabei wurden die Oxide $LaO_{1,5}$ (99,99% rein), SrO (99% rein), $CrO_{1,5}$ (99,98% rein) und NiO (99,98% rein) im Molverhältnis 8 : 2 : 8 : 2 (Proben 11 und 12), sowie $LaO_{1,5}$, $NiO_{1,5}$ und $CoO_{1,33}$ („Kobaltschwarz“, Merck) im Verhältnis 9 : 10 : 1 (Probe 21) eingewogen und



eine Stunde in Alkohol oder Aceton in der Kugelmühle vermahlen, wonach das organische Mahlhilfsmittel durch Ausbrennen entfernt wurde. Das so erhaltene Pulver wurde im Aluminiumoxid-Tiegel bei 1100 °C zwei Stunden geglüht, dann durch ein Sieb der Maschenweite 250 µm gesiebt und mit einem Preßdruck von 1 t/cm² zu Scheiben verpreßt. Die Preßlinge sinterten wir drei Stunden bei 1500 °C in Luft.

Für die Vor-Selektion von Materialien entwickelten wir eine Halterung, die leichtes Auswechseln von Probe und diese umgebender Gasatmosphäre gestattete (Abb. 2). Der O_2 -Partialdruck wurde durch Beschickung aus Sauerstoff-, Argon- oder Wasserstoff-Gasflaschen variiert und mit einer O_2 -Sonde auf Zirkondioxid-Basis bestimmt⁶. Die Sonde zeigte jeweils 15 Minuten nach Gaswechsel konstante Spannung U_p und somit konstanten O_2 -Partialdruck an. Die Leitfähigkeit wurde jeweils

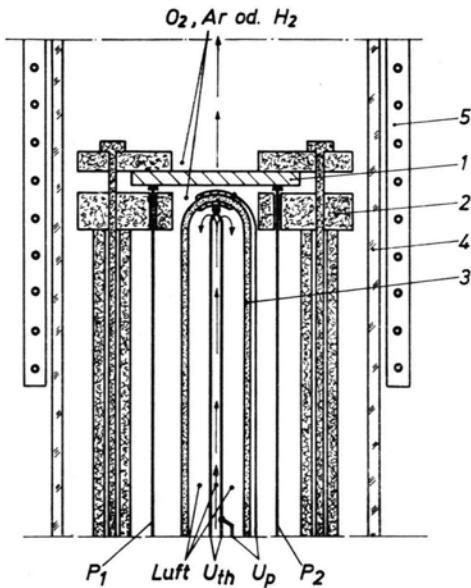


Abb. 2. Anordnung zur Selektion von Werkstoffen hinsichtlich ihrer Eignung als Allox-Leiter: Leitfähigkeitsmessung in austauschbarer Gasatmosphäre bei hohen Temperaturen. 1 Meßprobe; 2 Aluminiumoxidscheibe mit Führungen zur Fixierung der Pt-Kontakte; 3 O₂-Sonde; 4 Quarzglasrohr; 5 elektrischer Ofen; P₁, P₂ Spannungs- und Strom-Kontakte; U_{th} Temperaturmessung; Up O₂-Partialdruck-Anzeige.

60 Minuten nach einem Wechsel der Gasatmosphäre gemessen. Als Strom- und Spannungskontakte wurden vier Platinkontakte von einer mit vier feinen Durchführungen versehenen Aluminiumoxidscheibe gegen eine Stirnfläche der Probe gedrückt. Der Meßstrom betrug ca. 10 mA, der Spannungsabfall zwischen den Spannungskontakten wurde mit einem Röhren-Voltmeter (Hewlett Packard) gemessen. Zur Temperaturmessung diente ein Pt/Pt-Rh-Thermoelement. Die Meßtemperatur von 1000 °C erzeugte ein elektrischer Widerstandsofen. Das Langzeitverhalten von Allox-Material testeten wir in einer Anordnung, die gestattete, die Stirnseiten der Proben unterschiedlichen Gasen auszusetzen und

tung der Probenachse vorzugeben. Bei diesen Messungen dienten Platinringe mit angeschweißten Platinzuführungen als Kontakte für die elektrische Messung.

Ergebnisse

Den eine Stunde nach Gaswechsel gemessenen spezifischen Widerstand der Proben 11 und 21 bei 1000 °C und verschiedenen O₂-Partialdrucken zeigt Abbildung 3. Zum Vergleich ist das Verhalten eines üblichen p-lei-

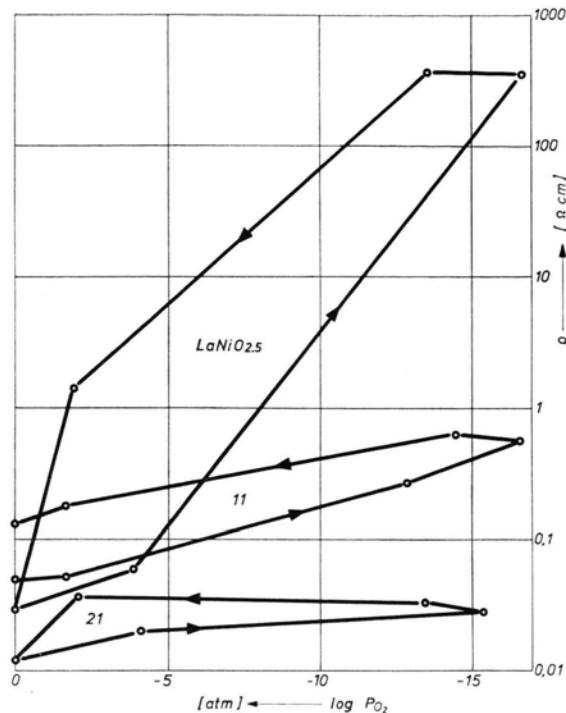


Abb. 3. Spezifische Widerstände einiger oxidischer Werkstoffe bei 1000 °C während eines Zyklus durch den Bereich der O₂-Partialdrücke zwischen 1–10⁻¹⁵ atm (Messung jeweils 1 h nach Wechsel der Gas-Atmosphäre). 11 dotiertes Lanthanchromit: 21 dotiertes Lanthannickeloxid.

somit einen Gradienten des O_2 -Partialdrucks in Richtenden Kathodenmaterials ($LaNiO_{2,5}$) bei gleicher Versuchsführung eingetragen. Unter deutlichen Hysterese-Erscheinungen erhielten wir mit dotiertem $LaCrO_4$ einen spezifischen Widerstand von maximal $0,6 \Omega \cdot cm$, mit dotiertem Lanthannickeloxid von maximal $0,04 \Omega \cdot cm$. In Abb. 4 ist das Verhalten von dotiertem Lanthan-chromit mit unterschiedlichen Gasatmosphären zu beiden (Stirn-)Seiten der Probe während einiger hundert Stunden bei $1000^\circ C$ gezeigt. Bemerkenswert ist, daß der in dieser Anordnung einen Kontaktwiderstand enthaltende Gesamtwiderstand R auch bei Vorliegen eines O_2 -Partialdruck-Gradienten monoton zu einem Langzeit-grenzwert hin abfällt; dotiertes Lanthannickeloxid zeigte bei gleicher Versuchsführung ein komplexes Verhalten.

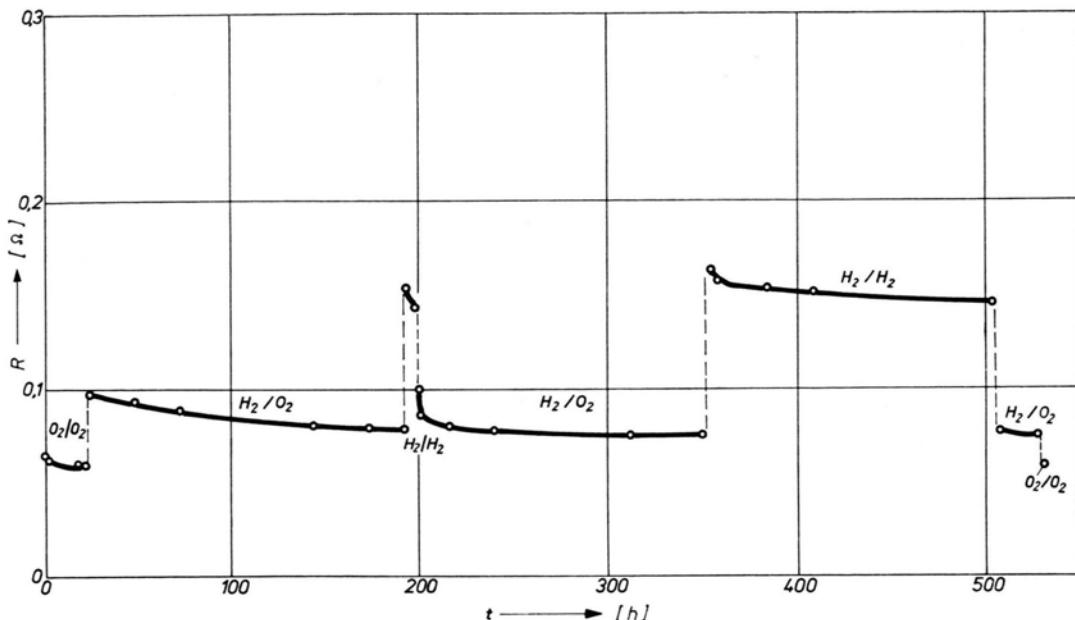


Abb. 4. Widerstand R von dotiertem Lanthanchromit bei 1000 °C mit verschiedenen Gasatmosphären zu beiden Seiten der Probe 12.

Diskussion

Die Hysterese-Erscheinungen in Abb. 3 dürften auf der zur Gleichgewichtseinstellung Probe/umgebende Gasatmosphäre nicht ausreichenden Zeit von nur 1 Stunde zwischen Gaswechsel und elektrischen Messung beruhen. Um innerhalb kurzer Zeit eine Vielzahl unterschiedlich dotierter Materialien testen zu können, waren längere Einstellzeiten nicht akzeptabel. Die Meßanordnung und -methodik erlaubt jedoch eine Selektion in Materialien, deren Leitfähigkeit sich mit variierendem O_2 -Partialdruck stark veränderte, und solche über einen weiten O_2 -Partialdruckbereich nahezu konstanter Leitfähigkeit. Der Langzeittest (Abb. 4) gestattet wegen der nicht eliminierten Kontaktwiderstände nur Angabe einer oberen Grenze für den ungünstigstenfalls zu erwartenden spezifischen Widerstand. Aus $R_{t=\infty} = 0,16 \Omega$ (Abb. 4)

folgt unter Berücksichtigung des Geometriefaktors $\varrho_{t=\infty} \leq 1 \Omega \cdot \text{cm}$.

Da, abhängig allerdings von der jeweils vorliegenden Zellengeometrie, spezifische Widerstände eines Allox-Leiters von $\varrho \leq 50 \Omega \cdot \text{cm}$ für die Vermeidung unzulässig hoher Leistungsverluste in der Kontaktzone von HTBZ-Batterien bereits genügen⁷, eröffnen die hier beschriebenen Allox-Leiter günstige Voraussetzungen für die Konstruktion wirtschaftlich arbeitender HTBZ-Aggregat zur Erzeugung elektrischer Energie⁸. Röntgen-Untersuchungen zur Charakterisierung dieser neuen vielversprechenden Werkstoffe bezüglich in ihnen auftretender Kristallphasen sowie Tests der thermischen Stabilität sind bei uns noch im Gange.

Die dieser Notiz zugrunde liegenden Arbeiten wurden mit Mitteln des Bundesministeriums für Bildung und Wissenschaft im Rahmen des Technologie-Programms gefördert.

¹ D. H. ARCHER u. Mitarb., Techn. Document. Rept. No. ASD-TDR-63-448, July 1963, erhältlich über ASTIA, Arlington Hall Station, Arlington 12, Virginia, USA.

² J. WEISSBART, W. SMART u. TH. WYDEVEN, Aerospace Medicine **40**, 136 [1969].

³ C. S. TEDMON JR. u. H. H. HIRSCH, GE Res. Developm. Cent., Schenectady, N.Y., Rept. No. 70-C-204, June 1970.

⁴ C. C. SUN, E. W. HAWK u. E. F. SVERDRUP, Abstr. Cleveland (Ohio) Meeting, October 3.-7., 1971, in: J. Electrochem. Soc. **118** (8), 204 C [1971].

⁵ W. FISCHER, H. KLEINSCHMAGER, R. STEINER, F. J. ROHR u. H. H. EYSEL, Chem.-Ing.-Techn. **43** (22), 1227 [1971].

⁶ W. FISCHER, F. J. ROHR u. R. STEINER, BBC-Nachrichten **54** (erscheint 1972).

⁷ C. J. WARDE, Abstr. Cleveland (Ohio) Meeting, Oct. 3.-7., 1971, in: J. Electrochem. Soc. **118** (8), 204 C [1971].

⁸ H. J. BÖHME, H. H. EYSEL, W. FISCHER, H. KLEINSCHMAGER, F. J. ROHR u. R. STEINER, 5th IECE-Conf., Las Vegas (USA), Sept. 12.-14., 1970.