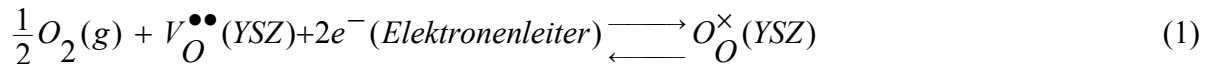


Kathoden und keramische Interkonnektoren für Hochtemperatur-Brennstoffzellen (SOFC)

Kathodenmaterialien

1. Anforderungen

Betrachtet man den Spannungsabfall in einer SOFC, so ist der Anteil, der durch die Kathode verursacht wird, bei weitem der größte [1]. Die Entwicklung angepasster Kathodenmaterialien nimmt daher eine Schlüsselstellung in der Brennstoffzellenforschung ein. Die Hauptaufgabe der Kathode ist die elektrochemische Reduktion von molekularem Sauerstoff, der in Form von Luft oder von reinem Gas als Oxidationsmittel, zur Verfügung steht. Dieser wird bei Betriebstemperaturen der SOFC von 500 bis 1000 °C unter Elektronenaufnahme und Ladungsdurchtritt an der Phasengrenze Elektronenleiter/Festelektrolyt zum Oxidion reduziert, das durch den Festelektrolyten zur Anode wandert (Gl. 1).



Die Reaktion vollzieht sich in mehreren Schritten und umfasst katalytische, elektrokatalytische und elektrische Teilprozesse. Die Hauptanforderungen resultieren aus diesem komplexen Gesamtgeschehen. Das Kathodenmaterial muss daher einer Reihe von mechanischen, chemischen, elektrischen und katalytischen Anforderungen genügen. Diese sehr unterschiedlichen Anforderungen, die sich mitunter gegenläufig in ihrer Maximierung verhalten, zu erfüllen, ist eine der großen Herausforderungen der Hochtemperatur-Brennstoffzellen-Entwicklung. Das Kathodenmaterial muss stabil unter oxidierenden Bedingungen sein, den molekularen Sauerstoff katalytisch aktivieren, eine genügend große elektrische Leitfähigkeit aufweisen sowie schließlich thermisch und chemisch mit anderen Brennstoffzellkomponenten kompatibel sein. Im Einzelnen ergeben sich folgende Anforderungen:

Elektrische Leitfähigkeit

Das Kathodenmaterial muss unter oxidierenden Bedingungen bei den Arbeitstemperaturen eine möglichst große Leitfähigkeit besitzen, um den ohmschen Spannungsabfall in der Kathodenschicht klein zu halten. Dabei ist zu bedenken, dass der wirksame Sauerstoffpartialdruck infolge des Sauerstoffverbrauchs durchaus viel kleiner Werte annehmen kann als im Eingang des Oxidationsmittels.

Kompatibilität

Das Elektrodenmaterial muss sowohl bei den Betriebstemperaturen als auch unter Herstellungsbedingungen chemisch kompatibel zu anderen Brennstoffzellkomponenten sein. Im Einzelnen bedeutet das, dass Komponenten des Elektrodenmaterials nicht oder nur minimal in den Festelektrolyten eindiffundieren und mit diesem unter Bildung neuer Phasen reagieren dürfen. Letzteres führt häufig zu einer Veränderung des thermischen Ausdehnungskoeffizienten und infolge dessen zur Ablösung der Kathodenschicht. Diese sich bildenden zweiten Phasen (z.B. die Pyrochlorphase $La_2Zr_2O_7$) leiten oftmals schlechter als der Festelektrolyt (YSZ) und blockieren dadurch den Ladungsdurchtritt: Der Polarisationswiderstand der Elektrode steigt infolge dessen.

Katalytische und elektrokatalytische Aktivität

Die Kathode sollte eine hohe katalytische Aktivität für die Sauerstoffreduktion aufweisen.

Quantitativ lässt sich das durch den Polarisationswiderstand $r_p/\text{Ohm cm}^2$, $r_p = \left(\frac{\partial \eta}{\partial i} \right)_{i \rightarrow 0}$

ausdrücken, der möglichst klein sein soll. Parameter, die diese Eigenschaften beeinflussen, sind die Konzentration der Festkörperdefekte und damit eng verbunden die Transporteigenschaften für Sauerstoff im Volumen und an der Oberfläche des Kathodenmaterials.

Stabilität

Die Kathode muss chemisch, morphologisch und mechanisch stabil unter oxidierenden Bedingungen sein. Es dürfen beim Erhitzen auf Betriebstemperatur keine Phasenänderungen, auftreten, die wiederum meist

mit Volumenänderungen verbunden sind. Die Mikrostruktur, d.h. die Porosität muss langfristig stabil bleiben.

Thermischer Ausdehnungskoeffizient (TEC)

Die thermischen Ausdehnungskoeffizienten von Kathodenmaterial, Festelektrolyt und Interkonnektor sollten zwischen Raum- und Herstellungstemperatur möglichst eng beieinander liegen, damit thermischen Spannungen und infolge dessen Rissbildungen vermieden werden können.

Neben diesen Anforderungen sollte das Kathodenmaterial gut auf dem Festelektrolyten haften und sich leicht bei niedrigen Kosten produzieren lassen. Zusammengefasst lassen sich die Entwicklungsziele für das Kathodenmaterial wie folgt darstellen:

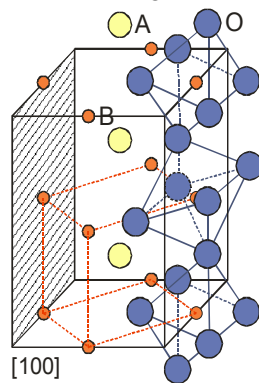
- hohe elektrische Leitfähigkeit und Schmelztemperatur
- Übereinstimmung des thermischen Ausdehnungskoeffizienten mit dem des Festelektrolyten
- Haftfestigkeit auf dem Festelektrolyten
- chemische Stabilität in Luft und oxidierenden Gasphasen
- Phasenstabilität bis zur Betriebstemperatur
- keine Verdampfung im Dauerbetrieb
- keine chemische Reaktion mit dem Festelektrolyten
- hohe Sauerstoffpermeabilität
- großer Sauerstoffaustausch an der Oberfläche
- kleiner Polarisationswiderstand in damit hergestellten Elektroden

2. Struktur und Eigenschaften von Mischoxiden

Unter diesen Bedingungen von Temperatur und Sauerstoffdruck erfüllen nur Edelmetalle wie Platin, Palladium und ihre Legierungen sowie eine Reihe von Mischoxiden diese Anforderungen. Am aussichtsreichsten sind Mischoxide vom Perowskittyp (ABO_3) und solche mit der der Perowskitstruktur verwandten K_2NiF_4 -Struktur. Von diesen Mischoxiden wurden bislang die substituierten Manganite am besten untersucht und in Modellzellen sowie in Brennstoffzellenstacks auch praktisch im Langzeitbetrieb erprobt.

Die Perowskite weisen häufig die in Abb. 1 gezeigte kubische Struktur auf, die je nach Zusammensetzung und Temperaturbereich auch orthorhombisch oder rhomboedrisch verzerrt sein kann. Ob sich die Perowskitstruktur bildet, kann anhand geometrischer Betrachtungen unter Nutzung der Ionenradien mit Hilfe des Goldschmidtschen Toleranzfaktors abgeschätzt werden:

$$t = \frac{r_A + r_O}{\sqrt{2} (r_B + r_O)} \quad (2)$$



Formula	Scalable defects
$ABO_{3-\delta}$	$V_O^{\bullet\bullet}, B_B^{\prime}$
$AB_{1-y}O_{3-\delta}$	$V_B^{\prime\prime\prime}, B_B^{\bullet}, B_B^{\prime}, V_O^{\bullet\bullet}$
$A_{1-x}BO_{3-\delta}$	$V_A^{\prime\prime\prime}, B_B^{\bullet}, B_B^{\prime}, V_O^{\bullet\bullet}$
$A_{1-x}C_xBO_{3-\delta}$	$C_A^{\bullet}, B_B^{\prime}, V_O^{\bullet\bullet}$
$AB_{1-y}D_yO_{3-\delta}$	$D_B^{\prime}, B_B^{\bullet}, V_O^{\bullet\bullet}$
$A_{1-x}C_xB_{1-y}D_yO_{3-\delta}$	$C_A^{\bullet}, D_B^{\prime}, B_B^{\bullet}, B_B^{\prime}, V_O^{\bullet\bullet}$

Abb. 1. Kristallstruktur und Dotierungsmöglichkeiten für Mischoxide vom Perowskittyp (III-III): (A^{3+} , B^{3+} , C^{2+} , D^{2+} , O^{2-})

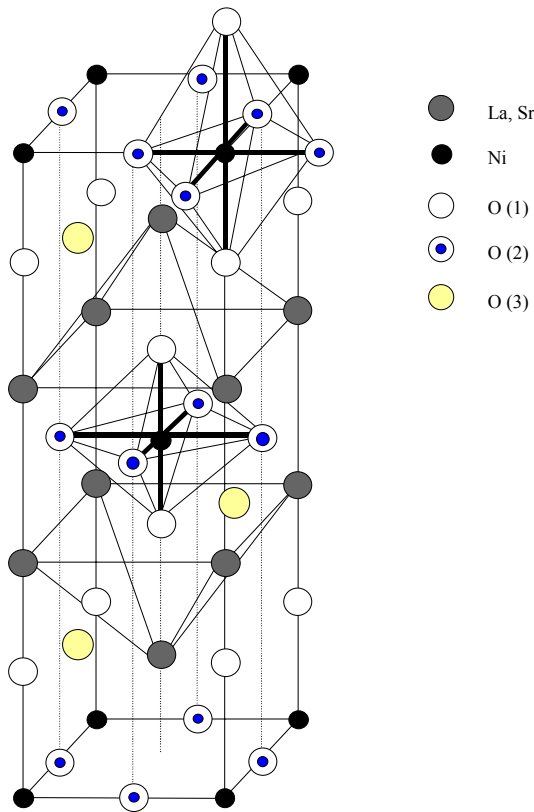
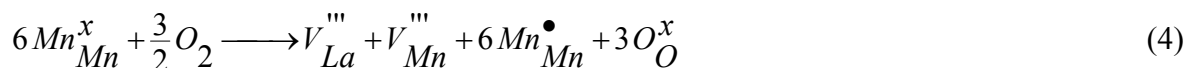


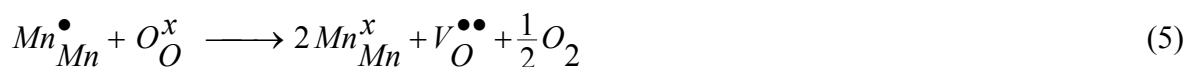
Abb. 2.
Kristallstruktur von $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_{4+\delta}$ (K_2NiF_4 -Typ)

der rhombisch gestörten Tetragonalstruktur $Fmmm$ befindet [5]. Diese Positionen sind energetisch günstig, weil sie mit vier La^{3+} -Kationen, die sich in der Halbpyramidenecke befinden, koordiniert werden (als O(3) Positionen wie in Abb. 2 gezeigt). Mit Hilfe dieses Überschuss-Sauerstoffs werden die hohe Sauerstoffbeweglichkeit und andere besondere Transporteigenschaften in den Mischoxiden mit K_2NiF_4 -Struktur zumindest teilweise erklärt.

Reines LaMnO_3 , das unter oxidierenden Bedingungen stabil ist und sich erst bei stark reduzierenden Bedingungen zersetzt, ist ein intrinsischer p-Leiter. Das Defektmodell basiert auf statistisch verteilten Metall- und Sauerstofffehlstellen, die sich für den Bereich hohen Sauerstoffpartialdrucks durch folgende Gleichung ausdrücken lassen (intrinsische Fehlordnung):



Infolge des Sauerstoffeinbaus entstehen Defektelektronen, die man sich chemisch als Mn^{4+} -Kationen vorstellen kann sowie Kationenleerstellen. Im Bereich mittlerer Sauerstoffpartialdrücke ist das Oxid etwa stöchiometrisch. Bei kleinen Sauerstoffpartialdrücken bilden sich Oxidionenleerstellen $V_{\text{O}}^{\bullet\bullet}$ nach (intrinsische Fehlordnung):



Durch Substitutionen auf A- und B-Platz lassen sich verschiedene Eigenschaften, vor allem die elektrische Leitfähigkeit und der thermische Ausdehnungskoeffizient hinsichtlich der oben aufgeführten Entwicklungsziele optimieren.

Der Einbau aliovalenter Kationen auf A-Platz verändert die elektrische Leitfähigkeit; z.B. werden bei Substitution von La^{3+} durch Sr^{2+} -Ionen mehr Mn^{4+} -Ionen, also mehr Defektelektronen gebildet. Infolge

Die ideale K_2NiF_4 -Struktur stellt eine Kombination von sich abwechselnden Schichten aus ABO_3 Perowskit- und AO Steinsalzeinheiten dar [2, 3]. In einer solchen Struktur existieren chemische Bindungen $\text{Ni}-\text{F}-\text{Ni}$ in der Basisebene (001) und $\text{Ni}-\text{F}-\text{F}-\text{Ni}$ Bindungen in Richtung [001], die lotrecht zur (001) Ebene ist. Weil die Abstände zwischen Ni^{2+} -Kationen in der Basisebene zweimal kürzer sind, als in Richtung [001], spricht man von einer Schichtstruktur dieser Substanzen.

Der Existenzbereich von A_2BO_4 -Mischoxiden mit K_2NiF_4 -Struktur kann durch den mittels Gleichung 3 berechneten Toleranzfaktor charakterisiert werden:

$$t = \frac{r(\text{A}-\text{O})}{\sqrt{2} \cdot r(\text{B}-\text{O})}$$

wobei die Abstände (A-O) und (B-O) aus den Kationenradien zu berechnen sind. Diese Tetragonalstruktur bleibt im Bereich $0,85 < t < 1,02$ stabil. Drei Sauerstoffpositionen sind für solche Strukturen typisch. Manche A_2BO_4 -Mischoxide, zum Beispiel $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_{4+\delta}$, sind durch einen Sauerstoffüberschuss charakterisiert. $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ kann im Bereich $\delta = 0-0,18$ synthetisiert werden [4]. Es wurde festgestellt, dass sich bei $0,13 \leq \delta \leq 0,18$ der Überschuss-Sauerstoff in der Nähe der Positionen (1/4, 1/4, 1/4)

dessen steigt die Leitfähigkeit. Der Einbau von aliovalenten Kationen kann auch zur Bildung von Oxidionenleerstellen führen (extrinsische Fehlordnung).



Sr²⁺- und Ca²⁺-dotiertes LaMnO₃ wurde, weil es den meisten der oben aufgeführten Anforderungen gerecht wird, am intensivsten als Kathodenmaterial untersucht. Insbesondere wurden die elektrische Leitfähigkeit σ [S/cm], der thermische Ausdehnungskoeffizient α [K⁻¹] und der Polarisationswiderstand r_p [Ohm·cm²] in Abhängigkeit von Art und Konzentration der Dotierung studiert. Die A-Platz-Dotierung wirkt sich hauptsächlich auf die Leitfähigkeit aus und beeinflusst geringfügig das Polarisationsverhalten, während der thermische Ausdehnungskoeffizient und das Polarisationsverhalten auch durch die B-Platz-Substitution bestimmt wird [6-9].

Für LaMnO₃, das mit weniger als 20 Mol-% SrO dotiert wird, steigt die Leitfähigkeit mit steigender Temperatur und steigendem Sr-Anteil bei Temperaturen < 1000 °C. Oberhalb dieser Temperatur wird die Leitfähigkeit wegen der Umwandlung vom Halbleiter zum metallischen Leiter nahezu unabhängig von der Temperatur. Im Temperaturbereich 600-1000 °C liegt das Maximum der Leitfähigkeit bei etwa 55 Mol-% Sr. Ein ähnliches Verhalten wird beim Dotieren von LaMnO₃ mit Ca⁺⁺ beobachtet. Bei Ca < 50 Mol-% steigt die Leitfähigkeit mit zunehmender Temperatur und steigendem Ca-Anteil. Das Maximum liegt bei etwa 50%. Die Umwandlung in den metallischen Leitfähigkeitstyp findet zwischen 600 und 700 °C statt. Bei Ca-Dotierungen von mehr als 60 Mol-% beobachtet man eine metallische Leitfähigkeit schon bei Zimmertemperatur [1, 6]. Das LaMnO₃ toleriert La-Unterstöchiometrien bis zu 10 Mol-%, ohne die Bildung einer zweiten Phase. Das an La unterstöchiometrische Material hat eine größere chemische Stabilität, weil es im Kontakt zum YSZ nicht wie das stöchiometrische zur Bildung von Pyrochlorphasen neigt [1]. Die Sauerstoffpartialdruckabhängigkeit der Leitfähigkeit verschiedener substituierter Mischoxide, aus der man auf den Charakter der Leitfähigkeit schließen kann, sowie ihre Temperaturabhängigkeit sind in Abb. 1 und 2 zusammengestellt [10]. Anstelle der La-Verbindungen lassen sich auch perowskitische, mit Ca und Sr dotierte, Y, Nd, Gd, Yb Manganite herstellen [6].

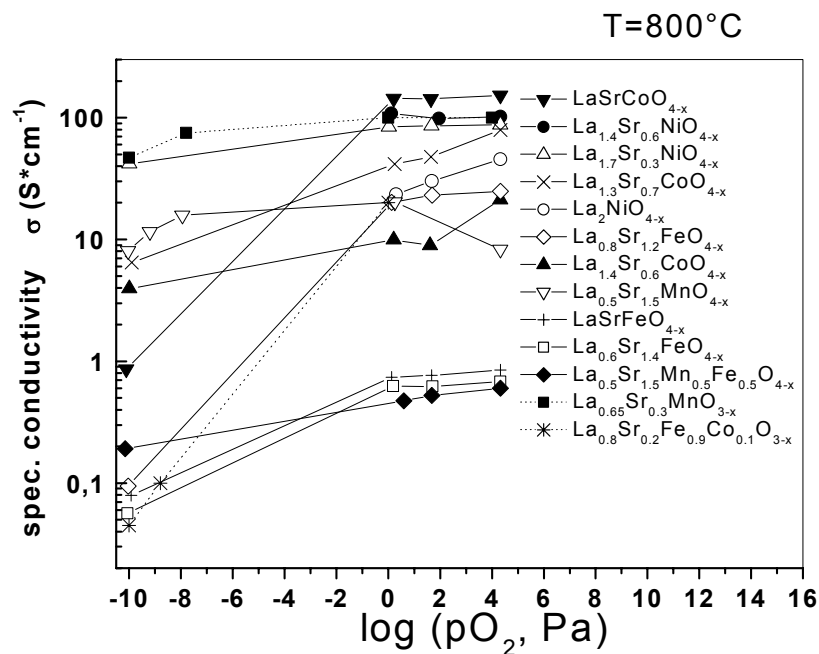


Abb. 3: Sauerstoffdruckabhängigkeit der Leitfähigkeit keramischer Proben [10]

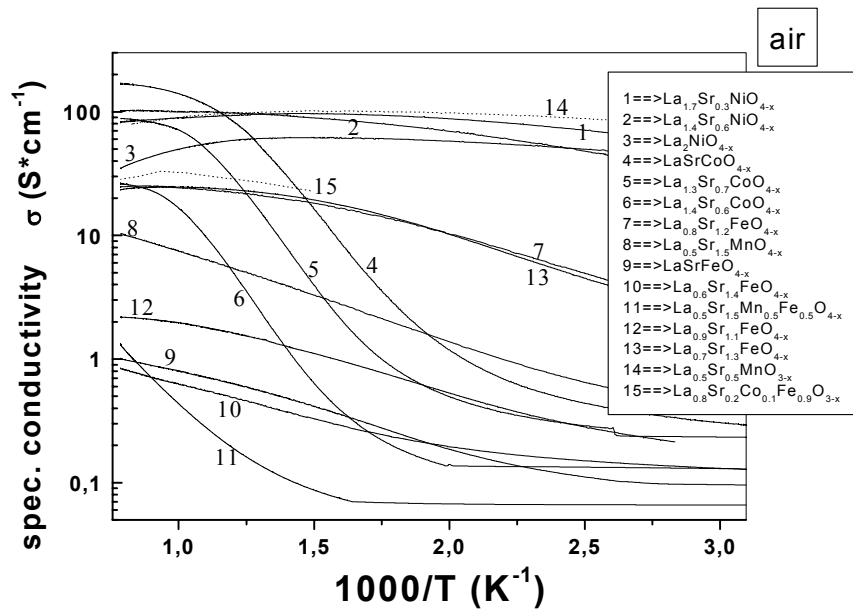


Abb. 4: Temperaturabhängigkeit der Leitfähigkeit in der ARRHENIUS-Darstellung [10]

Neben der Reaktion an der Dreiphasengrenze (O_2 , Elektronenleiter, Festelektrolyt nach Gl. 1) ist auch der Einbau an der Zweiphasengrenze (O_2 , Gemischtleiter), insbesondere im oberflächennahen Bereich nach Gl. 5 bedeutsam [7]:



Die Kathodenreaktion wird nach Ullmann durch eine große Oxidionenleerstellenkonzentration und eine kleine Defektelektronenkonzentration begünstigt [11]. Der Zusammenhang zwischen Sauerstoffpartialdruck und der Sauerstoffunterstöchiometrie ist schematisch für Lanthan-Chromite, -Manganite, -Cobaltite, -Ferrite und -Nickelite in Abb. 4 dargestellt. Die Reduktionsstabilität sinkt, die katalytische Aktivität für die elektrochemische Sauerstoffreduktion steigt dagegen in dieser Reihenfolge ceteris paribus [13]. Die Chromite sind am stabilsten gegenüber einem Sauerstoffausbau, während sich aus Ferriten und Nickeliten sehr leicht Sauerstoff ausbauen lässt. In engem Zusammenhang mit der Sauerstoffunterstöchiometrie und den damit festgelegten Oxidionenleerstellen stehen die Koeffizienten für die chemische Diffusion von Sauerstoff im Gitter. Die Kinetik des Sauerstoffaustausches wird maßgeblich durch den Diffusionskoeffizienten des Sauerstoffs bestimmt. Tab. 1 zeigt eine Auswahl entsprechender Werte, die nach der Methode der Relaxation der Sauerstoffstöchiometrie ermittelt wurden [12].

Weiterhin wird die Aktivität für die kathodische Reduktion von Sauerstoff wesentlich durch die Elektrodenmikrostruktur beeinflusst, wie von H. Kamata et al. [15] detailliert nachgewiesen wurde.

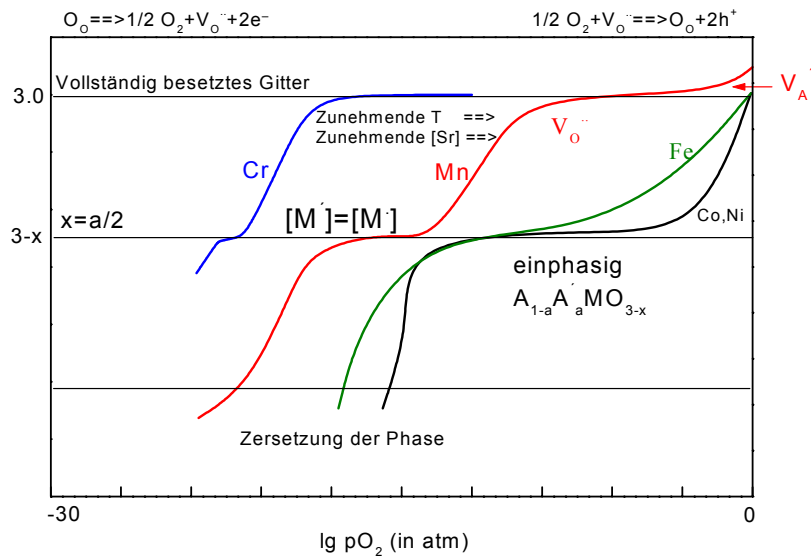


Abb. 5: Sauerstoffunterstöchiometrie in Abhängigkeit vom Sauerstoffpartialdruck für verschiedene Lanthanmischoxide [11]

Der Polarisationswiderstand lässt sich mit Hilfe einer Dreielektrodenanordnung (Abb. 6) aus stationären Strom-Spannungsmessungen sowie aus Wechselstrommessungen bestimmen. Dieser ist bei 1000 °C für Ca-dotierte Manganite/YSZ-Elektroden vergleichbar mit den Elektroden aus Sr-dotiertem Material. Jedoch ist die Aktivierungsenergie der Polarisation für die Elektroden aus Ca-Manganit kleiner. Der Polarisationswiderstand nimmt etwa mit der Quadratwurzel des Sauerstoffpartialdrucks ab. Das lässt auf die Adsorption von atomarem Sauerstoff als geschwindigkeitsbestimmender Schritt schließen [6].

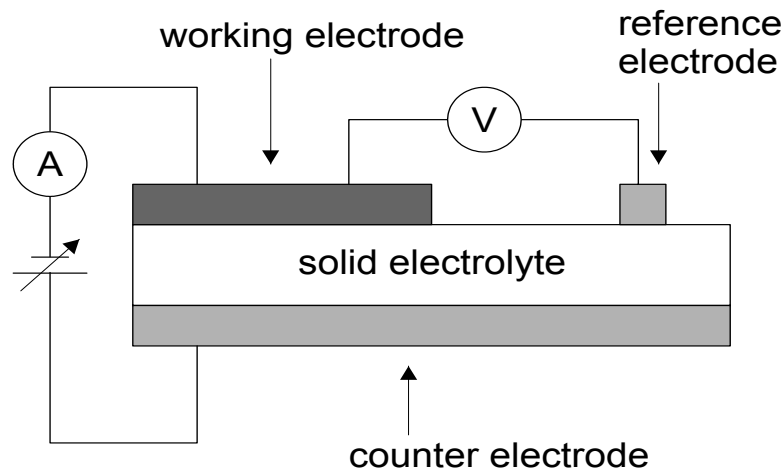


Abb. 6: Elektrodenanordnung für Polarisationsuntersuchungen. Die Stromdichte wird als Funktion der zwischen Arbeitselektrode und Referenzelektrode stromlos gemessenen Überspannung bestimmt.

Tab. 1: Koeffizienten der chemischen Diffusion (in $10^6 \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$) der Oxidionen in ABO_3 -Mischoxiden bei $p_{\text{O}_2} = 50 \text{ Pa}$ und 800 °C , berechnet nach der Relaxation der Sauerstoffstöchiometrie (Al DAROUKH [12])

Zusammensetzung	Ar/O ₂ 50 Pa
ABO_{3-x}	
$\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{FeO}_{3-x}$	10
$\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{Fe}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{O}_{3-x}$	7,8
$\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{Fe}_{0,9}\text{Co}_{0,1}\text{O}_{3-x}$	30
$\text{Pr}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{Fe}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{O}_{3-x}$	1,3

$\text{Pr}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{Fe}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{O}_{3-x}$	5,6
$\text{Pr}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{Fe}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{O}_{3-x}$	2,3
$\text{Pr}_{0,7}\text{Ca}_{0,3}\text{Fe}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{O}_{3-x}$	100
$\text{Pr}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{Fe}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{O}_{3-x}$	0,48
$\text{Pr}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{Fe}_{0,8}\text{Ni}_{0,2}\text{O}_{3-x}$	3,3
$\text{Ce}_{0,1}\text{Sr}_{0,9}\text{Fe}_{0,8}\text{Ni}_{0,2}\text{O}_{3-x}$	5,9

3. Thermische Ausdehnung

Eine besondere Problematik stellt die Optimierung der thermischen Ausdehnung dar, da diese unmittelbar mit der Konzentration der Oxidionenleerstellen verbunden ist, die wiederum für eine schnelle Kinetik der Sauerstoffreduktion groß sein sollte. Das anzustrebende große Sauerstoffdefizit tendiert deshalb in Richtung der Vergrößerung der Ausdehnungskoeffizienten.

Dieser ist nur unter konstantem Sauerstoffpartialdruck eine alleinige Funktion der Temperatur. Sauerstoffeinbau und -ausbau infolge der Änderung des Sauerstoffpartialdrucks bewirken eine z.T. noch beträchtlichere Änderung des Gitters und damit des thermischen Ausdehnungskoeffizienten (TEC). Man kann deshalb den Ausdehnungskoeffizienten in einen vom Partialdruck abhängigen, die sogenannte chemische Ausdehnung, und einen solchen vom Druck unabhängigen aufspalten.

Wenn die Länge einer festen Probe L_2 bei der Temperatur T_2 , lässt sich gemäß Gleichung 8 aus der Länge L_1 bei der Temperatur T_1 berechnen:

$$L_2 = L_1 + \Delta L = L_1 + L_1 \cdot \alpha \cdot \Delta T = L_1 (1 + \alpha \cdot \Delta T), \quad (8)$$

wobei α der thermische Ausdehnungskoeffizient $\alpha = (\Delta L/L_1)/\Delta T$ und $\Delta L/L_1$ die relative thermische Längenänderung bei $\Delta T = T_2 - T_1$ sind.

Bei einem bestimmten Oxidmaterial ist die relative Verlängerung $\Delta L/L_1$ eine Funktion des Temperaturbereichs (ΔT) und der Sauerstoffnichtstöchiometrie ($\Delta\delta$), die von Temperatur und Sauerstoffpartialdruck abhängig ist.

$$\Delta L/L_1 = f(\Delta T, \Delta\delta(T, p_{\text{O}_2})) \quad (9)$$

Die chemische Ausdehnung wird bei konstanter Temperatur in Abhängigkeit vom Sauerstoffpartialdruck gemessen. Ihre Ursachen stehen im Zusammenhang mit der Änderung der Konzentrationen von verschiedenen elektrisch geladenen Defekten im Kristallgitter der Substanzen. Die Entfernung von Sauerstoff führt zur Bildung zweifach positiv geladener Sauerstoffleerstellen (siehe z.B. Gl. 1, 5) und negativ geladener Punktdefekte. Als negativ geladene Defekte kann man sich Kationen von Übergangsmetallen mit niedrigeren Oxidationsstufen vorstellen. Diese sind immer größer als Kationen mit höheren Oxidationsstufen. Entstehende positiv geladene Sauerstoffvakanz führen zur Abstoßung von positiv geladenen Strukturelementen, die sich direkt bei den negativ geladenen Oxidionen im Idealkristall befinden. Beide Prozesse wirken in Richtung der Ausdehnung des Kristallgitters (Abb. 7). Den isothermen oder chemischen Ausdehnungskoeffizient (γ) kann man mit folgender Gleichung berechnen:

$$\gamma = (\Delta L/L_0)/\Delta\delta, \quad (10)$$

wobei $\Delta\delta$ der Sauerstoffnichtstöchiometriebereich einer Substanz zwischen zwei Sauerstoffpartialdrücken bei bestimmter Temperatur ist. Die gesamte Ausdehnung kann als eine Summe von reiner thermischer Ausdehnung $(\Delta L/L_1)_{\text{th}}$ und isothermer oder chemischer Ausdehnung $(\Delta L/L_1)_{\text{ch}}$ ausgedrückt werden.

$$\Delta L_{\text{ges.}} = \Delta L/L_1 \cong \alpha_{\delta} \Delta T + \gamma \Delta\delta, \text{ wobei } \alpha_{\delta} = d(L_{\text{th}})/dT, \gamma = d(L_{\text{ch}})/d\delta \text{ ist.} \quad (11)$$

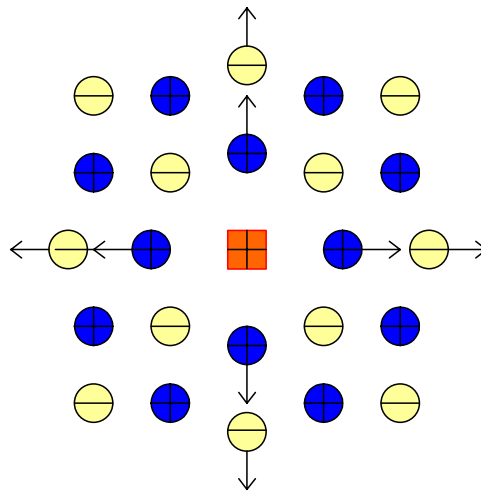


Abb. 7: Gitterdeformation bei der Sauerstoffvakanzbildung

Zwischen isothermer (chemischer) Ausdehnung und der Oxidionenleitfähigkeit, die für kleine Defektkonzentrationen proportional zur Sauerstoffnichtstöchiometrie ist, wurde ein etwa linearer Zusammenhang für verschiedene dotierte Mischoxide gefunden (Abb. 8) [20].

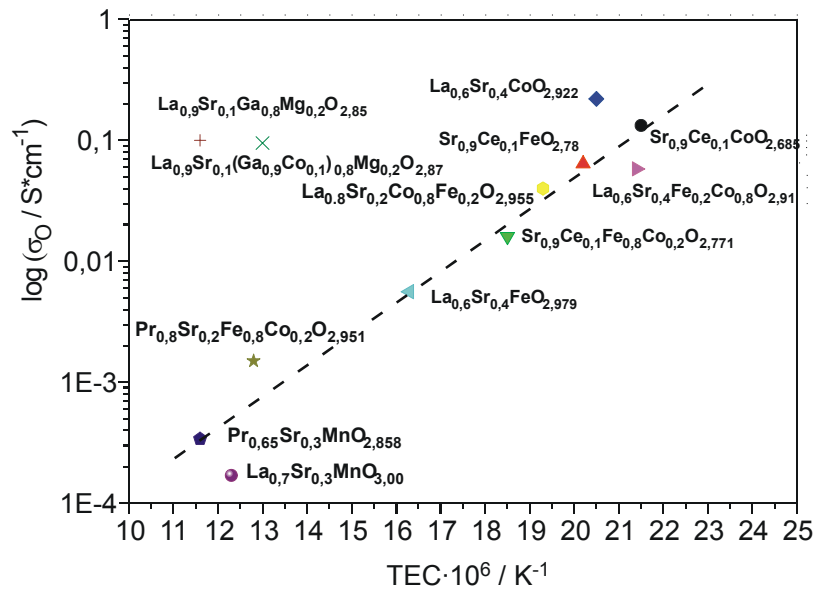


Abb. 8: Korrelation zwischen Oxidionenleitfähigkeit und dem thermischen Ausdehnungskoeffizienten

In Abb. 9 sind Ausdehnungsisothermen in Abhängigkeit vom Sauerstoffpartialdruck aufgeführt. Perowskitische Mischoxide zeigen insgesamt eine große Abhängigkeit der relativen Ausdehnung von der Sauerstoffstöchiometrie. Viel geringer ist diese Abhängigkeit dagegen bei den oben beschriebenen K₂NiF₄-Strukturen (z.B. La₂NiO₄). Die ideale K₂NiF₄-Struktur stellt eine Kombination von sich abwechselnden Schichten aus ABO₃ Perowskit- und AO Steinsalzeinheiten dar (Abb. 2). Abb. 10 zeigt am Beispiel von La_{1,7}Sr_{0,3}NiO₄, dass der thermische Ausdehnungskoeffizient (TEC) von Verbindungen in diesem System viel weniger empfindlich auf Änderungen des Sauerstoffpartialdrucks reagiert. In Tab. 2 sind die Ausdehnungskoeffizienten für eine Reihe von perowskitischen Verbindungen und solchen, die in der K₂NiF₄-Struktur kristallisieren, dargestellt. Eine ausführliche Zusammenfassung der Eigenschaften von Verbindungen dieses Systems wurde durch Al Daroukh et al. gegeben [10].

Die Justierung von Ausdehnungskoeffizienten ist durch verschiedene Dotierungen im Rahmen gleicher Strukturen erreichbar. Beispielsweise führt die Dotierung von Manganit mit Co zu einer Erhöhung des Ausdehnungskoeffizienten und zu einer Verbesserung der Elektrodenkinetik an den damit hergestellten Elektroden; die Reduktionsstabilität wird durch diese Substitution aber geringer. Allerdings ist mit der Zunahme von Komponenten eine größere Beweglichkeit der Ionen und damit eine höhere Reaktivität zum Festelektrolytmaterial zu erwarten.

Mischoxide vom Perowskittyp lassen sich ebenfalls über einen großen Sauerstoffpartialdruckbereich in ihrer thermischen Ausdehnung unabhängig von der Sauerstoffunterstöchiometrie machen, wie das Bei-

spiel eines substituierten Cobaltits in Abb. 11 zeigt. Auch die Dotierung von Manganit mit Co führt zu einer Erhöhung des Ausdehnungskoeffizienten und zu einer Verbesserung der Elektrodenkinetik an den damit hergestellten Elektroden [7, 8]; die Reduktionsstabilität wird durch diese Substitution geringer.

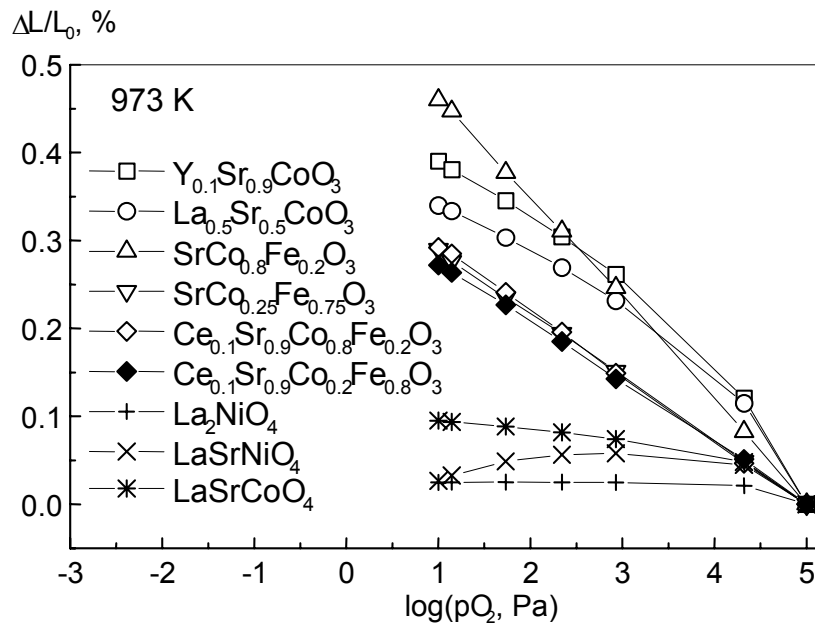


Abb. 9: Isotherme Ausdehnung in Abhängigkeit vom Sauerstoffpartialdruck für verschiedene Mischoxide bei 973 K (dilatometrisch bestimmt) [14]

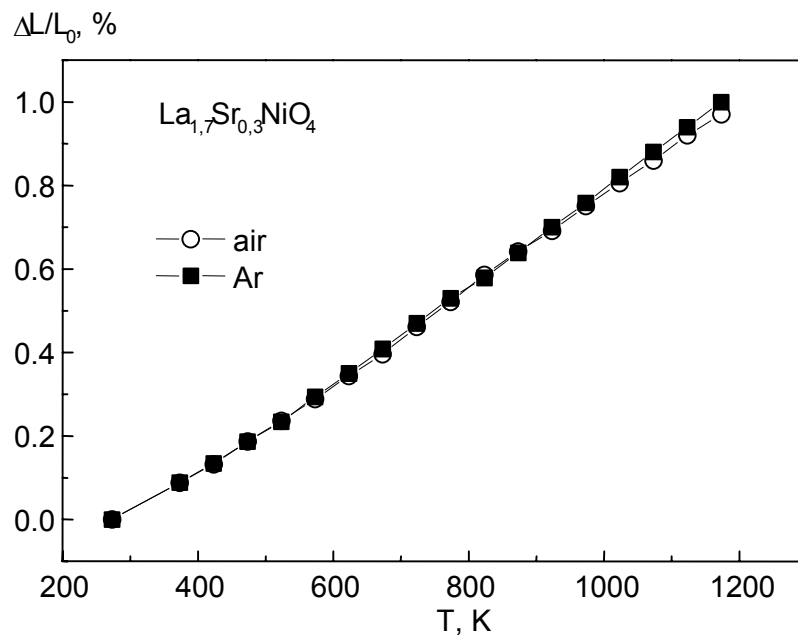


Abb. 10: Relative thermische Ausdehnung von gesintertem $La_{1.7}Sr_{0.3}NiO_4$ in Luft und Ar [14]

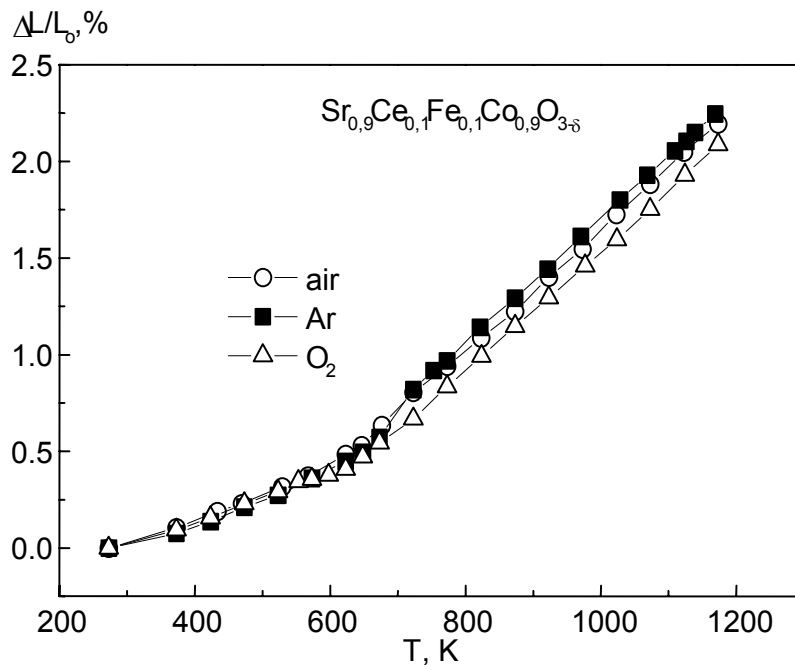


Abb. 11: Relative thermische Ausdehnung von gesintertem $Sr_{0.9}Ce_{0.1}Co_{0.9}Fe_{0.1}O_y$ in Luft, O_2 und Ar [14]

Interkonnektoren

Die Interkonnektoren sind notwendig, um einzelne Zellen in Serie zu schalten und damit die Spannung der Brennstoffzelle zu erhöhen. Sie müssen die Anode der einen Zelle mit der Kathode der nächsten Zelle verbinden. Materialien für Interkonnektoren müssen deshalb sowohl gegenüber reduzierenden als auch oxidierenden Bedingungen stabil sein. Um eine Vermischung von Sauerstoff und Brenngas zu vermeiden, sollten diese möglichst impermeabel für diese Gase sein und eine möglichst große elektrische Leitfähigkeit besitzen. Die mechanischen und chemischen Eigenschaften sind ähnlich denen, die für die Kathodenmaterialien angestrebt werden. Von den Perowskiten erfüllen bei Temperaturen von 900 bis 1000 °C nur dotierte Chromite ($LaCrO_3$), Titanate ($LaTiO_3$) und Verbindungen beider diese Anforderungen [16, 17, 18]. Die Leitfähigkeit von $LaCrO_3$ lässt sich durch Dotierung mit Sr beträchtlich steigern [17]. Allerdings ist unter den Betriebsbedingungen von SOFC das Chrom geringfügig flüchtig, was langfristig zu einer Vergiftung der Elektroden führen kann [19]. Deshalb werden auch modifizierte ferritische Stähle, insbesondere für Temperaturen < 800 °C eingesetzt [16].

Tab. 2: Ausdehnungskoeffizienten (TEC) α [10^{-6} K^{-1}] von keramisch hergestellten Mischoxiden, kursive Zahlen: entsprechender Temperaturbereich [$^{\circ}\text{C}$]

Verbindung	Gas / (Temperaturbereich)		
	Luft	Ar	O ₂
La ₂ NiO ₄	11,9 (20-900)	11,64 (20-900)	11,52 (20-900)
La ₂ NiO ₄	13,38 (20-550) 13,31 (550-900)		
La _{1,7} Sr _{0,3} NiO ₄	11,47 (20-550) 11,28 (550-900)	11,28 (20-550) 12,29 (550-900)	
La _{1,4} Sr _{0,6} NiO ₄	10,98 (20-900)	8,23 (20-330) 13,21 (330-500) 10,92 (500-900)	
LaSrNiO ₄	9,82 (20-900)	10,31 (20-500) 9,22 (500-900)	9,97 (20-900)
La _{1,4} Sr _{0,6} CoO ₄	8,12 (20-580) 15,78 (580-900)	6,45 (20-430) 12,99 (430-900)	
La _{1,3} Sr _{0,7} CoO ₄	5,44 (20-400) 9,96 (400-650) 13,12 (650-900)	4,9 (20-400) 7,3 (400-550) 12,8 (550-900)	6,1 (20-450) 11,55 (450-700) 16,39 (700-900)
LaSrCoO ₄	15,43 (20-500) 14,92 (500-900)	14,98 (20-900)	15,28 (20-900)
SrCoO _{3-δ}	10,13 (20-400) 8,67 (400-460) 4,31 (460-700) 12,81 (700-910) 386,9 (910-930) 10,2 (930-950)	8,21 (20-400) -2,18 (400-590) 9,41 (590-800) -4,14 (800-850) 45,55 (850-875) -3,6 (875-890) 305,4 (890-930) 1,1 (930-940)	10,22 (20-580) 6,54 (580-770) 13,29 (770-910) 208,7 (910-950) 1,0 (950-960)
Sr _{0,9} Y _{0,1} CoO _{3-δ}	13,42 (15-400) 35,98 (400-470) 28,50 (470-900)	14,05 (15-350) 36,21 (350-570) 29,19 (570-750) 21,58 (750-900)	13,42 (15-400) 28,14 (400-900)
Sr _{0,8} Y _{0,2} CoO _{3-δ}	16,93 (15-900)	17,73 (15-550) 28,44 (550-900)	15,68 (15-900)
Sr _{0,9} Ce _{0,1} Fe _{0,1} Co _{0,9} O _{3-δ}	17,04 (15-375) 31,28 (375-900)	13,5 (15-360) 37,68 (360-480) 34,62 (480-650) 28,91 (650-900)	13,29 (15-280) 0,074 (280-375) 31,85 (375-900)
Sr _{0,8} Y _{0,2} Fe _{0,2} Co _{0,8} O _{3-δ}	12,07 (15-350) 17,38 (350-650) 20,27 (650-900)	9,27 (15-400) 24,89 (400-600) 27,22 (600-730) 13,43 (730-800) 38,57 (800-870) 15,61 (870-900)	12,30 (15-450) 17,51 (450-700) 24,72 (700-900)

Literatur

- [1] N.Q. MING, T. TAKAHASHI, Science and Technology of Ceramic Fuel Cells, Elsevier, Amsterdam, Lausanne, New York, Oxford, Shannon, Tokyo 1995.
- [2] G. Flem, G. Demazeau, P. Hagenmuller, Relations between structure and physical properties in K_2NiF_4 -type oxides, *J. Solid State Chem.* 44(1982)82-88.
- [3] K.K. Singh, P. Ganguly, Infrared spectra of some oxides of K_2NiF_4 and related structures, *Spectrochim. Acta* 40A(1984)539-545.
- [4] J.D. Jørgensen, B. Dabrowsky, P. Shiyou et al., Structure of the interstitial oxygen defect in $La_2NiO_{4+\delta}$, *Phys. Rev. B.* 40(1989)2187-2191.
- [5] P.H. Larsen, P.V. Hendriksen, M. Mogensen, Dimensional stability and defect chemistry of doped lanthanum chromites, *J. Thermal Analysis* 49(1997)1263-1275.
- [6] P. SHUK, L. TICHONOVA, U. GUTH, Materials for electrodes based on rare earth manganites, *Solid State Ionics* 68(1994)177-184.
- [7] P. SHUK, U. GUTH, Mixed Conductive Electrode Materials for Sensors and SOFC, *Ionics* 1 (1995)106-111.
- [8] P. SHUK, K. KÜNSTLER, W. RICHTER, U. GUTH, L. TICHONOVA, Mixed ionic-electronic conductors on the basis of calcia doped lanthanum manganites, *Solid State Phenomena* 39/40 (1994) 103-106.
- [9] A. AHMAD-KHANLOU, F. TIETZ, I. C. VINKE, D. STÖVER, Proc. 7th Int. Symp. Solid Oxide Fuel Cells (SOFC-VII), H. Yokokawa, S. C. Singhal (eds.), The Electrochemical Society, Pennington, NJ (2001), p. 476-484.
- [10] M. AL DAROUKH, V. V. VASHOOK, H. ULLMANN, F. TIETZ, I. ARUAL RAJ, Oxides of the AMO_3 and A_2MO_4 -type: Structural stability, electrical conductivity and thermal expansion, *Solid State Ionics* 158 (2003) 141–150.
- [11] H.ULLMANN, N.TROFIMENKO, Estimation of effective ionic radii in highly defective perovskite-type oxides from experimental data, *J. Alloys and Compounds* 316(2001)153-158.
- [12] M. AL DAROUKH, Dissertation, Dresden 2001.
- [13] R. DOSHI, V. L. RICHARDS, M. KRUMPELT, in: Solid Oxide Fuel Cells V, U. STIMMING, S. C. SINGHAL, H. TAGAWA, W. LEHNERT (Eds.), Proc. of the 5th Internat. Symposium, Aachen, Germany 1997, 379.
- [14] V. VASHOOK, U. GUTH, unveröffentlicht.
- [15] H. KAMATA et al. *Solid State Ionics* 106 (1998) 237-245
- [16] F. TIETZ, Thermal Expansion of SOFC Materials, *Ionics* 5(1999) 129-139.
- [17] U. GUTH, R. HARTUNG, S. JAKOBS, K.-P. SANDOW, D. WESTPHAL, Oxides as an electrode material for solid electrolyte gas sensors. The 1997 Joint International Meeting of The Electrochemical Society and The International Society of Electrochemistry, Paris, August 31-September 5, 1997, Proceedings of Electrochemical Society 97-24 (Ionic and Mixed Conducting Ceramics) 1998, 231-250.
- [18] V. VASHOOK, L. VASYLECHKO, H. ULLMANN AND U. GUTH, Synthesis, crystal structure, oxygen stoichiometry, and electrical conductivity of $La_{1-a}Ca_aCr_{0.8}Ti_{0.2}O_{3-\delta}$ solid solutions, *Journal of Alloys and Compounds*, 340 (2002) 263-269.
- [19] A. MATRASZEK, D. KOBERTZ, L. SINGHEISER, K. HILPERT, Thermodynamic and cation diffusion studies of perovskites on the basis of $LaGaO_3$ and implications for SOFC, *Mat.-wiss u. Werkstofftech.* 33 (2002) 355-362.
- [20] H. ULLMANN, V. VASHOOK, M. AL DARUKH, K. TESKE, U. GUTH Struktur-Eigenschaftsbeziehungen in Perowskiten mit Phasenbreite *Z. Anorg. Allg. Chem.* 631 (2005) 332-337.