



Wirtschaftspatent

Erteilt gemäß § 5 Absatz 1 des Änderungsgesetzes zum Patentgesetz

ISSN 0433-6461

(11)

205 534

Int.Cl.³

3(51) G 01 N 27/58

AMT FUER ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21) WP G 01 N/ 2398 865

(22) 17.05.82

(44) 28.12.83

- (71) ERNST-MORITZ-ARNDT-UNIVERSITAET;DD;
 (72) ROHLAND, BERND, DR. RER. NAT. DIPL.-CHEM.; LABAHN, UWE, DIPL.-CHEM.; DD;
 (73) siehe (72)
 (74) ERNST-MORITZ-ARNDT-UNI DIREKT. F. FORSCH. BFN/S 2200 GREIFSWALD
 RUDOLF-PETERSHAGEN-ALLEE

(54) OXIDELEKTRODE FUER GALVANISCHE FESTELEKTROLYTZELLEN

(57) Die Erfindung betrifft eine Oxidelektrode für Festelektrolytzellen, die als Leistungszellen Sauerstoff aus Luft erzeugen oder als Analysezellen den Sauerstoffgehalt von Gasen registrieren. Sie bezweckt, ein Oxidelektrodenmaterial zu verwenden, das den Leistungsbetrieb von Festelektrolytzellen unter 950°C ökonomisch durchzuführen gestattet und die Anzeigetemperatur von Zellen zur Analyse des Sauerstoffgehaltes von Gasen unter 700°C abzusenken erlaubt. Der Zweck wird erfindungsgemäß erreicht, indem neodymsubstituiertes Bismut-Strontium-Cobaltat; $(\text{Bi}(\text{Nd}), \text{Sr})\text{CoO}_{3 \pm x}$, als Elektrodenmaterial verwendet wird. $\text{Bi}_{1-y}\text{Sr}_y\text{CoO}_{3 \pm x}$ läßt sich von $y = 0,41$ bis $y = 0,8$ bei einem Nd:Bi-Gehalt von 0 bis 1:1 einfach auf Zirkonoxidfestelektrolyte oder Bismutoxidfestelektrolyte als poröse Elektrodenschicht aufsintern. Die Sinterung der rohen Elektrodenschichten bis zur endgültigen Festigkeit erfolgt je nach Zusammensetzung und Zumischung von Cobaltaten der Seltenen Erden oberhalb 80% der Schmelztemperatur des Elektrodenmaterials innerhalb von 1,5 Stunden. Bei Betriebstemperaturen von 700°C liegen die Potentialeinstellzeiten der Oxidelektrode unter 1 s. Röhrenstapel mit erfindungsgemäßen Elektroden erfüllen die Anforderung eines Sauerstoffgenerators.

239886 5

-1-

Oxidelektrode für galvanische Festelektrolytzellen

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Oxidelektroden für galvanische Festelektrolytzellen, die als Leistungszellen zur Sauerstofferzeugung aus Luft dienen oder als Analysenzellen zur kontinuierlichen und schnellen Registrierung des Sauerstoffgehaltes in Inertgasen geeignet sind.

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

Zur Sauerstoffgewinnung mittels Festelektrolytzellen dienen gegenwärtig Oxidelektroden aus elektronenleitenden Cobaltaten der Seltenen Erden. Ihre Herstellung erfordert Temperaturen über 1200°C . In Abhängigkeit von der Feinheit des Elektrodenmaterials und der Herstellungstemperatur besitzen diese Elektroden bei tiefen Betriebstemperaturen der galvanischen Festelektrolytzellen einen hohen Polarisationswiderstand, der den Leistungsbetrieb unterhalb 950°C unökonomisch werden läßt. Der Einsatz von Cobaltaten der Seltenen Erden als Elektroden in Festelektrolytzellen zur Analyse des Sauerstoffgehaltes von Inertgasen ist nur bis zum Zersetzungsdruck des Elektrodenmaterials möglich. Bei Temperaturen, die eine nahezu trägheitslose Anzeige erlauben, ist infolge des Zersetzungsdruckes nur die Registrierung von Sauerstoffgehalten von Gasen möglich, die mit Sicherheit oberhalb dieses Druckes liegen. Beispielsweise zersetzt sich GdCoO_3 bei 1000°C unterhalb von 2700 ppm O_2 . Eine GdCoO_3 -Elektrode wird durch kurzzeitigen Aufenthalt unter diesen Bedingungen irreversibel verändert. Bei Analysentemperaturen von 700°C stellt sich in-

folge der mit abnehmender Temperatur stark abnehmenden Sauerstoffpermeabilität des Elektrodenmaterials das für die Anzeige benötigte Elektrodenpotential zu langsam ein. Cobaltate der Seltenen Erden eignen sich daher nur als Bezugselektrode von Analysenzellen (1), da hier als Bezugsgas Luft dient und der Sauerstoffgehalt immer konstant bleibt.

Ziel der Erfindung

Vorliegende Erfindung bezweckt nun, ein Oxidelektrodenmaterial zu verwenden, das den Leistungsbetrieb von Festelektrolytzellen zur Sauerstoffgewinnung aus Luft unterhalb 950 °C ökonomisch durchzuführen gestattet und die Anzeigentemperatur von galvanischen Festelektrolytzellen zur Analyse des Sauerstoffgehaltes von Gasen unter 700 °C bei nahezu trägheitsloser Anzeige abzusinken erlaubt.

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, eine Oxidelektrode zu entwickeln, die die hohe Herstellungstemperatur von Oxidelektroden aus Seltenerd-Cobaltaten vermeidet und auf Grund ihrer großen Sauerstoffpermeabilität unterhalb von 950 °C einen geringen Polarisationswiderstand aufweist und deren Elektrodenpotential sich auch unterhalb 700 °C auf Grund des großen Sauerstoffdiffusionskoeffizienten nahezu trägheitslos einstellt, wenn die Elektrode als MeBelektrode von Festelektrolyt-Analysezellen verwendet wird.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Die Aufgabe wird erfindungsgemäß dadurch gelöst, daß neodymsubstituiertes Bismut-Strontium-Cobaltat, $(\text{Bi}(\text{Nd}), \text{Sr})\text{CoO}_{3\pm x}$, als Elektrodenmaterial zur Herstellung für Oxidelektroden galvanischer Festelektrolytzellen verwendet wird.

Erfindungsgemäßes neodymsubstituiertes Bismut-Strontium-Cobaltat $(\text{Bi}(\text{Nd}), \text{Sr})\text{CoO}_{3\pm x}$, ist ein Stoff, der wie die Cobaltate der Seltenen Erden hauptsächlich elektronenleitend ist. Im Unterschied zu ihnen bleibt die hohe elektronische Leitfähigkeit bis zur Zimmertemperatur vollständig erhalten. Die Ausbildung der kubi-

schen Cobaltatstruktur reicht vom metastabilen $\text{BiCoO}_{3\pm x}$ bis zum ebenfalls metastabilen $\text{SrCoO}_{3\pm x}$. Die Schmelztemperatur steigt vom $\text{Bi}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{CoO}_{3\pm x}$, bei dem sie 900°C beträgt, bis zur Schmelztemperatur des $\text{Bi}_{0,15}\text{Sr}_{0,85}\text{CoO}_{3\pm x}$ von 1055°C stetig an. Sie liegt aber deutlich unter der Schmelztemperatur der Cobaltate der Seltenen Erden und garantiert damit ein einfaches Aufsintern als Elektrodenschicht auf Körper von galvanischen Festelektrolytzellen aus Bismutoxid- oder Zirconoxidfestelektrolyten. Der Bereich der schnellen Sinterfähigkeit, der bei 80 % der Schmelztemperatur beginnt, wird ohne Strukturänderungen des Elektrodenmaterials erreicht. Die Zusammensetzungen

$\text{Bi}_{0,6}(\text{Nd})\text{Sr}_{0,4}\text{CoO}_{3\pm x} \dots \text{Bi}_{0,3}(\text{Nd})\text{Sr}_{0,7}\text{CoO}_{3\pm x}$ schmelzen beispielsweise in Luft ohne Zersetzung, so daß $(\text{Bi}(\text{Nd}),\text{Sr})\text{CoO}_{3\pm x}$

auch als geschmolzene Schicht auf Sinterkorund als Material zur Stromableitung an Stelle von Platin verwendet werden kann. Diese günstigen Eigenschaften bleiben bis zu einem Nd:Bi-Verhältnis von 1:1 erhalten.

Neben dem Gasaustausch durch Poren, der durch den keramischen Aufbau der Oxidelektrodenschicht bestimmt wird, hat die Sauerstoffpermeabilität des Elektrodenmaterials den größten Einfluß auf den Polarisationswiderstand. Sie wird bei oxidischen Elektrodenmaterialien mit vorwiegender Elektronenleitfähigkeit durch die Beweglichkeit und Konzentration der Zwischengitteroxidionen oder Oxidionenleerstellen bestimmt. Im neodymsubstituierten Bismut-Strontium-Cobaltat, $(\text{Bi}(\text{Nd}),\text{Sr})\text{CoO}_{3\pm x}$, ist sowohl die Konzentration an Oxidionenleerstellen oder Zwischengitteroxidionen als auch ihre Beweglichkeit hoch gegenüber allen anderen Cobaltaten. Als Ursache für diese günstigen Verhältnisse ist die große Oxidionenleitfähigkeit von Bismutmischoxid gegenüber anderen Mischoxiden anzusehen. Erfahrungsgemäß resultiert hieraus die relativ hohe Sauerstoffpermeabilität des $(\text{Bi}(\text{Nd}),\text{Sr})\text{CoO}_{3\pm x}$, die einen Polarisationswiderstand von weniger als $1 \text{ OHM} \cdot \text{cm}^2$ bei 700°C erreichen läßt.

Für die Einstellungsgeschwindigkeit des Potentials an Oxidelektroden von Festelektrolytzellen ist die Beweglichkeit der Oxidionen bzw. deren Diffusionskoeffizient neben der Geometrie als die bestimmende Größe anzusehen. Neben anderen elektroche-

mischen Größen wird die Einstellungsgeschwindigkeit vornehmlich von der Geschwindigkeit bestimmt, mit der sich das chemische Potential des Sauerstoffs nach plötzlicher Änderung im gesamten Elektrodenmaterial auf den neuen Endwert ausbreitet. Bei einer Kristallitgröße von 10 μm und 700 $^{\circ}\text{C}$ Betriebstemperatur wird dieser Endwert beispielsweise bei $\text{Bi}_{0,3}\text{Nd}_{0,2}\text{Sr}_{0,5}\text{CoO}_{3\pm x}$ zu 95 % in 0,9 s erreicht (mehr als 300 s bei GdCoO_3).

Neodymsubstituierte Bismut-Strontium-Cobaltatelektroden sind daher besonders als Meßelektroden zum Betrieb von Festelektrolytanalysezellen bei relativ tiefen Temperaturen geeignet. Sie gestatten die Registrierung folgender niedriger Sauerstoffpartialdrücke, die bei der Betriebstemperatur von 600 $^{\circ}\text{C}$ oberhalb des jeweiligen Zersetzungsdruckes der Oxidelektrodenmaterialien liegen:

$$\text{Bi}_{0,18}\text{Nd}_{0,12}\text{Sr}_{0,7}\text{CoO}_{3\pm x} - p_{\text{O}_2, \text{ min}} = 3 \cdot 10^{-4} \text{ Pa}$$

$$\text{Bi}_{0,24}\text{Nd}_{0,16}\text{Sr}_{0,6}\text{CoO}_{3\pm x} - p_{\text{O}_2, \text{ min}} = 1 \cdot 10^{-4} \text{ Pa}$$

$$\text{Bi}_{0,30}\text{Nd}_{0,20}\text{Sr}_{0,5}\text{CoO}_{3\pm x} - p_{\text{O}_2, \text{ min}} = 8 \cdot 10^{-5} \text{ Pa}$$

Ausführungsbeispiel

Ein Festelektrolytröhrchen aus $\text{Zr}_{0,82}\text{Y}_{0,10}\text{Mg}_{0,08}\text{O}_{1,87}$ wird zu einer Festelektrolyt-Analysenzelle umgewandelt, indem die Luftbezugselektrode innen und die Meßelektrode außen angebracht wird. Für beide Elektroden wird beispielsweise das gleiche Material verwendet, das erfindungsgemäß aus $\text{Bi}_{0,3}\text{Nd}_{0,2}\text{Sr}_{0,5}\text{CoO}_{3\pm x}$ besteht. Dazu wird das durch Festkörperreaktion bei 1000 $^{\circ}\text{C}$ hergestellte Material in einer gummierten Kugelmühle mit dem doppelten Kugelgewicht an Zirkonoxidkugeln in 96 %igem Alkohol 38 Stunden gemahlen. Nach dem Zusatz von 0,8 Masse % Polyvinylacetat wird weitere 2 Stunden gemahlen und die entstehende Suspension durch fünfmaliges Tauchen des mit Papiermasken beklebten Festelektrolytkörpers zu rohen Elektrodenschichten verarbeitet. Nach dem Trocknen bei 30 $^{\circ}\text{C}$ werden bei 500 $^{\circ}\text{C}$ die Papiermasken verglüht und anschließend die Ränder verputzt. Die Schichten werden 1,5 Stunden bei 820 $^{\circ}\text{C}$ in Luft zu ihrer endgültigen Struktur und Festigkeit auf das Festelektrolytröhrchen aufgesintert. Sie werden danach mit Poliersilberschichten an

den Rändern kontaktiert und so in die jeweilige Meßapparatur eingebaut, daß die Bespülung des Innenraumes mit dem Bezugsgas Luft erfolgt, ohne daß dieses an die Meßelektrode gelangt. Eine plötzliche Änderung des Sauerstoffgehaltes im Meßgas von 0,01 % auf 21 % bewirkt eine Änderung der Zellspannung von -160 mV auf 0 mV innerhalb von 1 s bei 700 °C Betriebstemperatur. Ein Röhrchenstapel aus derartigen Röhrchen kann als Sauerstoffgenerator mit niedrigem Polarisationswiderstand arbeiten.

(1) Rohland, Bernd - WP Nr. 124 080 - "Verfahren zur Direktmessung und schnellen Regelung des Sauerstoffgehaltes von Rauch- und Brenngasen mittels Hochleistungs-Festelektrolytzelle".

Erfindungsanspruch

1. Oxidelektrode für galvanische Festelektrolytzellen, gekennzeichnet dadurch, daß neodymsubstituiertes Bismut-Strontium-Cobaltat, $(\text{Bi}(\text{Nd}), \text{Sr})\text{CoO}_{3\pm x}$, als Elektrodenmaterial für Zellen aus Bismutoxidfestelektrolyten oder (und) Zirconoxidfestelektrolyten verwendet wird und daß die Zusammensetzung des neodymsubstituierten Bismut-Strontium-Cobaltates je nach den Einsatzbedingungen von $\text{Bi}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{CoO}_{3\pm x}$ bis $\text{Bi}_{0,2}\text{Sr}_{0,8}\text{CoO}_{3\pm x}$ variiert, wobei ein Nd:Bi-Verhältnis von 0 bis 1:1 eingehalten wird.
2. Oxidelektrode nach Punkt 1, gekennzeichnet dadurch, daß dem neodymsubstituierten Bismut-Strontium-Cobaltat Cobaltate anderer Seltener Erden bis zu 30 Masse % zugesetzt werden.
3. Oxidelektrode nach Punkt 1, gekennzeichnet dadurch, daß neodymsubstituiertes Bismut-Strontium-Cobaltat als auf Sinterkorund aufgeschmolzene Leiterbahn zur Potentialableitung von der Elektrode dient.