



## **Fuel gas electrode used in electrochemical cells - consisting of cermet (precursor) material containing metallic or metal oxide component, and ceramic additives**

**Detlef, Stolten; Monreal, Elke; Kaiser, Andreas**

*Publication date:*  
1996

*Document Version*  
Også kaldet Forlagets PDF

[Link back to DTU Orbit](#)

*Citation (APA):*

Detlef, S., Monreal, E., & Kaiser, A. (1996). Fuel gas electrode used in electrochemical cells - consisting of cermet (precursor) material containing metallic or metal oxide component, and ceramic additives. (Patent No. DE19630210 A1).

---

### **General rights**

Copyright and moral rights for the publications made accessible in the public portal are retained by the authors and/or other copyright owners and it is a condition of accessing publications that users recognise and abide by the legal requirements associated with these rights.

- Users may download and print one copy of any publication from the public portal for the purpose of private study or research.
- You may not further distribute the material or use it for any profit-making activity or commercial gain
- You may freely distribute the URL identifying the publication in the public portal

If you believe that this document breaches copyright please contact us providing details, and we will remove access to the work immediately and investigate your claim.



19 BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENTAMT

12 **Offenlegungsschrift**  
10 **DE 196 30 210 A 1**

51 Int. Cl.<sup>6</sup>:  
**H 01 M 4/86**  
C 25 B 11/04

21 Aktenzeichen: 196 30 210.2  
22 Anmeldetag: 26. 7. 96  
43 Offenlegungstag: 29. 1. 98

DE 196 30 210 A 1

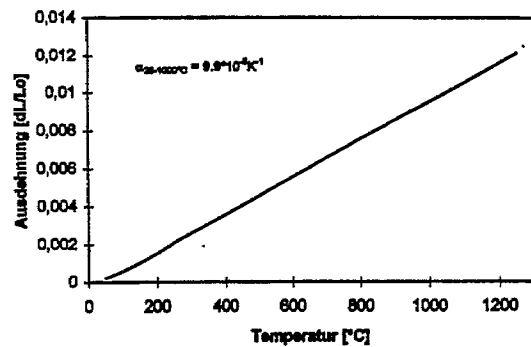
71 Anmelder:  
Dornier GmbH, 88048 Friedrichshafen, DE

72 Erfinder:  
Stolten, Detlef, Dr.-Ing., 88690  
Uhdingen-Mühlhofen, DE; Monreal, Elke, 88697  
Bermatingen, DE; Kaiser, Andreas, Dipl.-Chem.  
Dr.rer.nat., 88677 Markdorf, DE

Prüfungsantrag gem. § 44 PatG ist gestellt

54 Brenngaselektrode für elektrochemische Zellen

57 Die Erfindung betrifft eine Brenngaselektrode für eine elektrochemische Zelle mit einem Cermet-Material oder einem Cermet-Vorstufenmaterial, welches eine metallische Komponente bzw. eine zur metallischen Komponente reduzierbare Metalloxidkomponente sowie keramische Zuschlagstoffe enthält, wobei die keramischen Zuschlagstoffe ein Material mit im Vergleich zur metallischen oder Metalloxidkomponente sehr niedriger thermischer Dehnung enthalten.



Thermische Ausdehnung eines niedrig dehrenden Anodenmaterials aus NiO (72 Vol.-%), ZrSiO<sub>4</sub> (25 Vol.-%) und ZrO<sub>2</sub> (3 Vol.-%)

DE 196 30 210 A 1

Die Erfindung betrifft eine Brenngaselektrode für elektrochemische Zellen, insbesondere für Hochtemperaturbrennstoffzellen oder Hochtemperatur-Elektrolyseure mit Festelektrolyt.

Festelektrolytbrennstoffzellen sind elektrochemische Energiewandler, die Strom direkt aus gasförmigen Energieträgern ( $H_2$ ,  $CO$ ,  $CH_4$ , etc.) erzeugen. Sie basieren in der Regel auf Zirkonoxid als Sauerstoff-Ionenleitendem Festelektrolyt und werden bei Temperaturen von ca. 700 bis 1000°C betrieben [1]. Da sie nicht wie Wärmekraftmaschinen der Carnot-Regel unterliegen, erreichen sie deutlich höhere Wirkungsgrade von über 50%. Deshalb und wegen ihrer geringen Emission von Schadstoffen haben sie ein hohes Potential als zukünftige Energiewandler, speziell wenn sie Erdgas als Primärenergieträger verwenden.

Im Hinblick auf Wirtschaftlichkeit und hohe Energiedichte ist ein planares Zelldesign am günstigsten. Bei dieser Anordnung sind dünne Festelektrolytplatten beidseitig mit porösen Elektroden beschichtet und diese abwechselnd mit Verbindungselementen übereinander gestapelt, so daß eine bipolare Anordnung entsteht. Fig. 1 zeigt eine derartige Anordnung, mit der viele Einzelzellen seriengeschaltet werden können, in Explosionsdarstellung. Diese sogenannten Zellverbunde (= Zellstacks) werden zu größeren Einheiten mit Hilfe von elektrischen Leitersystemen und Gas-Leitungen modular verschaltet.

Dieselben Anordnungen die hier für Brennstoffzellen beschrieben sind, können auch für den Umkehrprozeß der Hochtemperatur-Elektrolyse verwendet werden, um aus Wasserdampf bei ca. 800–1000°C mit hohem Wirkungsgrad Wasserstoff herzustellen.

Als Werkstoffe für Festelektrolyt-Brennstoffzellen werden vorzugsweise verwendet:  
Elektrolyt:  $ZrO_2$  mit  $Y_2O_3$  oder anderen Seltenerdoxid-Dotierung und teilweise  $Al_2O_3$ -Zusätzen.

Brenngaselektrode: Metallkeramikverbundwerkstoffe mit Nickel oder Co als metallischer und  $ZrO_2$  als keramischer Komponente sowie auch teilweise (dotierten)  $CeO_2$ -Zusätzen. Die Metallkomponente wird zunächst in oxidischer Form zusammen mit den restlichen keramischen Komponenten (dieser Verbund wird im folgenden als Cermet-Vorstufe bezeichnet) als Brenngaselektrode auf den Elektrolyten aufgebracht. Nach der Fertigung der sogenannten Stacks wird das Metalloxid durch Reduktion mit  $H_2$  in die metallische Form für den sogenannten Ni- oder Co-Cermet überführt. Die Reduktion kann mit  $H_2$ ,  $CO$ ,  $CH_4$ , Formiergas, Erdgas oder Mischungen davon mit und ohne Wasserdampfzusatz erfolgen.

Luftlektrode: Dotierte Oxide mit Perowskitstruktur ( $ABO_3$ ), die vorzugsweise Lanthan und Mangan enthalten, wie z. B.  $La_{1-x}Ca_xMnO_3$ ,  $La_{1-x}Sr_xMnO_3$ ,  $La_{1-x}Sr_xCo_yMn_{1-y}O_3$ .

Verbindungselement: Dotiertes Lanthanchromit wie z. B.  $La_{1-x}Sr_xCrO_3$ ,  $LaMg_xCr_{1-x}O_3$ , Metallische Verbindungselemente (Interconnectoren) auf der Basis von Chrom, Nickellegierungen oder auch Hochtemperaturstählen. Letzteres gilt insbesondere für Anwendungen bei ca. 600–800°C.

Die oben genannten Komponenten werden durch Hochtemperatur-Fügeprozesse wie Glaslöten, keramisches Löten und Zusammensintern zu einem Zellverbund zusammengefügt, wobei oft zusätzliche Dichtungselemente zwischen Elektrolyt und Verbindungs-

material eingebracht werden (siehe Fig. 1). Zur Erhöhung der mechanischen Integrität des Zellverbundes können Elektrolyt und Verbindungselement durch oben genannte Dotierungen und Zuschlagstoffe in ihrer thermischen Dehnung aneinander angepaßt werden. Dadurch kann die mechanische Stabilität und die Gasdichtigkeit des Zellverbundes erreicht werden.

In der DE 42 42 728 A1 werden die thermische Ausdehnungen von Festelektrolyt und einem keramischem Gasanschlußbauteil aneinander angepaßt, indem das Verhältnis  $MgO/Al_2O_3$  bei dem Gasanschlußbauteil gezielt eingestellt wird.

Die oben genannten Elektrodenmaterialien weisen höhere thermische Ausdehnungskoeffizienten (TAKs)  $\alpha_{28-1000^\circ C}$  auf als das Elektrolytmaterial:  
Luftlektrode: ca.  $12$  bis  $13 \cdot 10^{-6} K^{-1}$ ,  
Brenngaselektrode:  $13$  bis  $14 \cdot 10^{-6} K^{-1}$ ,  
Elektrolyt: ca.  $10 \cdot 10^{-6} K^{-1}$ .

Die thermische Dehnung sämtlicher in der Anmeldung angegebenen Materialien bezieht sich auf das Temperaturintervall von 28 bis 1000°C.

Im Verbund aus Elektrolyt und Elektroden, der sogenannten Membran, entstehen aufgrund der unterschiedlichen thermischen Dehnungen, insbesondere beim Abkühlen von der Herstelltemperatur, mechanische Spannungen (Druckspannungen im Elektrolyten/Zugspannungen in den Elektroden). Diese Eigenspannungen in den Bauteilen können bei der Herstellung der Stacks, dem Auf- und Abheizen sowie dem Betrieb zu Rissen und damit zu irreparablen Schäden der Membranen führen.

Eine weitgehende Einstellung der thermischen Dehnung auf der luftseitigen Elektrode ist beispielsweise über entsprechende Dotierung auf der A-Seite der Perowskitstruktur möglich [2]. Von besonderer Bedeutung ist die Senkung (Anpassung) der thermischen Dehnung der Brenngaselektrode, da diese die höchste Abweichung in der thermischen Dehnung vom Elektrolyten und den anderen Brennstoffzellenkomponenten aufweist.

Eine exakte Anpassung der thermischen Dehnung der Brenngaselektrodenmaterialien, z. B. dem Ni-Cermet, war bisher nicht möglich, da dieses Material hohe NiO-Gehalte bzw. im reduzierten Zustand hohe Nickelgehalte aufweisen muß. Es werden Nickelgehalte von deutlich über 30 Vol-% eingesetzt, damit nach der Percolationstheorie [3] durchgehende leitende Nickelpfade gebildet werden können. Aufgrund des hohen NiO-Gehaltes (thermische Dehnung von  $NiO = 14,4 \cdot 10^{-6} K^{-1}$ ) sowie der anderen keramischen Komponenten ( $CeO_2$  oder  $ZrO_2$ ) resultieren somit hohe thermische Dehnungen zwischen  $13$  bis  $14 \cdot 10^{-6} K^{-1}$ .

Durch den Einbau der Membranen in Zellverbunde mit weiteren keramischen Komponenten, z. B. Verbindungsmaterial, Gasanschlußbauteile, werden bei der Fertigung und dem Betrieb auf die Membranen neben deren Eigenspannungen noch zusätzliche Spannungen aufgebracht. Die insgesamt auftretenden Spannungen könnten daher in ungünstigen Fällen bei einzelnen Membranen zum Ausfall führen.

Im einzelnen müssen für den Cermet in einer Membran folgende Fälle unterschieden werden, in denen mechanische Beanspruchungen auftreten können:

Fall 1: Spannungen im Komposit  $NiO +$  Keramik

a) Zyklisierung (das heißt auf- und abheizen) bei und nach der Herstellung, sowie Reoxidation nach

dem Betrieb

Fall 2: Spannungen im Komposit Ni + Keramik

- b) Zyklisierung oder Reoxidation nach dem Betrieb  
 c) Zyklisierung oder Reoxidation bis zu mittleren Temperaturen (500–700°C) mit anschließender Reoxidation.

Aufgabe der Erfindung ist es, eine Brenngaselektrode zu schaffen, mit der die beschriebenen schädlichen Eigenspannungen innerhalb einzelner Membranen und damit in der Brennstoffzelle bzw. des Stacks vermieden werden können.

Diese Aufgabe wird mit der Brenngaselektrode nach Anspruch 1 gelöst. Vorteilhafte Ausbildungen sowie Verwendungen der erfindungsgemäßen Elektrode sind Gegenstände weiterer Ansprüche.

Gemäß der Erfindung enthält die Brenngaselektrode ein Cermet-Material mit einer metallischen Komponente oder die entsprechende Cermet-Vorstufe mit einer in die metallische Komponente reduzierbare Metalloxyd-komponente sowie keramische Zuschlagstoffe. Unter diesen keramischen Zuschlagstoffen ist zumindest ein Material, welches eine im Vergleich zur metallischen oder Metalloxydkomponente sehr niedrige thermische Dehnung aufweist. Dadurch wird eine Anpassung der thermischen Ausdehnung der Brenngaselektrode an den Elektrolyten ermöglicht.

Bei der Herstellung der metalloxidhaltigen (z. B. NiO) Brenngaselektrode werden die bisher verwendeten ionen- oder mischleitenden keramischen Zuschlagstoffe, insbesondere  $\text{CeO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$ , teilweise oder vollständig durch entsprechende niedrig dehnende, hochtemperaturstabile, nichtleitende Stoffe, z. B. silicatische Zuschlagstoffe wie Zirkon (Zirkonsilicat,  $\text{ZrSiO}_4$ ) oder Mullit ( $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ ) ersetzt. Die thermische Dehnung der genannten Materialien liegt bei etwa  $4,5 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ . Der gemittelte Ausdehnungskoeffizient  $\alpha$  eines Gesamtsystems, bestehend aus einem mehrphasigen Werkstoff, kann nach Turner [4] aus den Ausdehnungskoeffizienten  $\alpha_i$  der Komponenten  $i$ , deren Volumenanteilen  $V_i$  und deren Kompressionsmodul  $K_i$  berechnet werden.

$$\alpha = (\sum \alpha_i K_i V_i) / (\sum K_i V_i)$$

Damit kann durch den Zusatz einer Komponente mit sehr niedriger Dehnung die Anpassung der Gesamtdehnung erfolgen.

Hierdurch ist es möglich, nahezu spannungsfreie Membranen, das heißt Verbunde aus Brenngaselektrode/Elektrolyt/Luftelektrode) herzustellen. Diese Materialien sollten höhere Toleranzen gegenüber zusätzlichen Spannungen aus dem Zellverbund aufweisen und dadurch niedrigere Ausfallraten ermöglichen.

Gemäß der Erfindung weist das Cermet-Material insbesondere folgende Zusammensetzung auf:

40 bis 80 Vol-% entfallen auf die metallische oder die im Betrieb zur metallischen Komponente reduzierbare Metalloxydkomponente,

60 bis 20 Vol-% entfallen auf die keramischen Zuschlagstoffe. Die Angaben sind auf 0% Porosität umgerechnet.

Das Cermet-Material und das entsprechende Cermet-Vorstufenmaterial besitzt in der Regel eine Porosität zwischen 20 und 70 Vol.-%.

Der thermische Ausdehnungskoeffizient der niedrigdehnenden Komponente sollte bevorzugt kleiner

$8,0 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ , insbesondere kleiner als  $5,0 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  sein und kann auch negative Werte annehmen.

Die niedrigdehnende Komponente muß temperaturstabil gegenüber den restlichen Komponenten sein. Auch muß gewährleistet sein, daß durch diese Anpassung die elektrischen und elektrochemischen Eigenschaften nicht wesentlich beeinträchtigt werden.

Bevorzugt werden als niedrigdehnende Materialien silicatische Materialien eingesetzt. Vorteilhaft sind insbesondere Zusammensetzungen aus den Stoffsystemen:

a)  $\text{SiO}_2\text{—ZrO}_2$ : z. B. Zirkon ( $\text{ZrSiO}_4$ ), mit  $\alpha = 4,5 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$

b)  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{—SiO}_2$ : z. B. Mullit ( $3 \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2 \text{SiO}_2$ ) mit  $\alpha = 4,5 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$

c)  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{—SiO}_2\text{—MeO}$  mit  $\text{Me} = \text{Alkalimetall}$ , z. B. Li, Na, K oder Erdalkalimetall, z. B. Sr, Mg, Ca; z. B.: Cordierit ( $\text{Mg}_2\text{Al}_4\text{Si}_5\text{O}_{18}$ ) mit  $\alpha = 2,9 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ , oder Lithium-Aluminium-Silicate, wie z. B. Spodumen,  $\text{LiAl}(\text{Si}_2\text{O}_6)$  oder Eukryptit,  $\text{Li}(\text{AlSiO})$  mit  $\alpha = -9 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ .

Die erfindungsgemäße Brenngaselektrode kann auch in der Weise aufgebaut sein, daß ein Verbindungssteg zu einem leitenden Verbindungselement aus  $\text{ABO}_3$ -Perowskitmaterial vorhanden ist, welches aus dem beschriebenen Cermet-Material mit niedrigdehnendem Zuschlagstoff besteht. Die übrigen Bereiche oder Schichten der Elektrode können dann aus einem herkömmlichen Cermet-Material ohne die erfindungsgemäße niedrigdehnende Komponente aufgebaut sein. Durch den Verbindungssteg wird ein stufenweiser Übergang der TAKs von dem Verbindungselement mit einem TAK von typischerweise  $10 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  zu den Elektrodenschichten aus herkömmlichen Cermet-Material mit einem TAK von ca.  $13 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  geschaffen.

Die erfindungsgemäße Brenngaselektrode kann neben der Anwendung in einer Brennstoffzelle insbesondere auch in einem Elektrolyseur oder einem Sauerstoffsensoren, welcher nach dem Prinzip einer galvanischen Sauerstoffkonzentrationszelle mit Festkörperelektrolyt arbeitet, z. B. Lambda-Sonde, verwendet werden.

In einer besonders vorteilhaften Ausführung wird die erfindungsgemäße Elektrode in Kombination mit einem Festelektrolyt und einer niedrigdehnenden Luftelektrode, insbesondere mit der Zusammensetzung  $\text{Y}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$  verwendet. In einer solchen Membran sind alle thermischen Dehnungen optimal aufeinander abgestimmt.

Fig. 1 zeigt den Aufbau eines Brennstoffzellenstacks, wie in der Beschreibungseinleitung erläutert,

Fig. 2 zeigt die thermische Ausdehnung eines erfindungsgemäßen Elektrodenmaterials in Abhängigkeit von der Temperatur,

Fig. 3 zeigt die berechnete und die gemessene thermische Gesamtdehnung eines erfindungsgemäßen Elektrodenmaterials in Abhängigkeit vom Anteil des zugesetzten niedrigdehnenden Materials.

#### Beispiele

Es wurden Anodenmaterialien synthetisiert, in denen  $\text{CeO}_2/\text{ZrO}_2$  teilweise oder ganz durch eine niedrig dehnende keramische Komponente wie Zirkonsilicat, Mullit etc. ersetzt wurden. Für den Anodenaufbau wurde ein Mehrschichtaufbau, hier aus zwei Einzelschichten bestehend, gewählt. Die Elektrode besteht aus einer er-

sten, dem Elektrolyten abgewandten Schicht aus einem elektronisch leitenden Material, z. B. NiO bzw. Ni, sowie einer niedrig dehrenden Komponente. Diese Schicht ist im wesentlichen für die Stromzuführung zuständig. Zwischen dieser ersten Schicht und dem Elektrolyten ist eine dünne Zwischenschicht zur Verbesserung der sogenannten Dreiphasengrenze (Senkung des Polarisationswiderstandes) angeordnet, die neben dem elektronisch leitenden Material (NiO bzw. Ni) und einer niedrig dehrenden Komponente noch zusätzlich ein ionenleitendes Material, CeO<sub>2</sub> und/oder ZrO<sub>2</sub>, enthält. Für eine Modellzusammensetzung mit 72 Vol.-% NiO, 25 Vol.-% ZrSiO<sub>4</sub> und 3 Vol.-% ZrO<sub>2</sub> als Material für die Brenngaselektrode ist der Verlauf der thermischen Dehnung über der Temperatur in Fig. 2 dargestellt.

In Fig. 3 ist die nach Gleichung 1 berechnete thermische Gesamtdehnung für NiO-Cermets in Abhängigkeit von Mengenanteil der niedrig dehrenden keramischen Komponente ZrSiO<sub>4</sub> aufgetragen. Ein einzelner Meßwert für die thermische Gesamtdehnung  $\alpha_{28-1000^\circ\text{C}}$  des Cermets mit der Zusammensetzung (97-x) Vol.-% NiO + x Vol.-% ZrSiO<sub>4</sub> + 3 Vol.-% ZrO<sub>2</sub> ist ebenfalls in Fig. 3 eingetragen. Der Vergleich des Meßwertes mit der berechneten Kurve verdeutlicht, daß die Vorhersage bzw. Berechnung der thermischen Dehnung nach Gleichung 1 für NiO-Cermets mit Zusatz einer niedrig dehrenden keramischen Komponente möglich ist. Durch den Zusatz von Zirkonsilikat ist somit die Verringerung der thermischen Dehnung  $\alpha_{28-1000^\circ\text{C}}$  einer konventionellen Brenngaselektrode von etwa  $13-14 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  (je nach NiO-Gehalt, für die bisher verwendeten Materialien) auf  $9,9 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  möglich. Die thermische Dehnung kann damit durch den Zusatz der niedrig dehrenden Komponente sehr gut an den Elektrolyten angepaßt werden.

Unerwünschte Reaktionen zwischen Zirkonsilikat und NiO konnten via Pulverdifraktometrie (XRD) oder Elektronenmikroskopie (SEM) nicht nachgewiesen werden. Mit der oben genannten Materialzusammensetzung wurden über das Siebdruckverfahren gut haftende, poröse Elektroden hergestellt. Nach der Reduktion des NiO zu Ni in einem H<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O-Gemisch erhält man eine gut leitende Brenngaselektrode bestehend aus einem Ni-ZrSiO<sub>4</sub>-ZrO<sub>2</sub>-Cermet. Die spezifische elektrische Leitfähigkeit bei 1000°C der genannten porösen Brenngaselektrode beträgt  $\sigma = 290 \text{ S cm}^{-1}$ .

In der Anmeldung genannter Stand der Technik:

1. D. Stolten, W. Schäfer, Hrsg. J. Kriegesmann, Oxidkeramische Brennstoffzellen, Handbuch der Keramik, Elektronik und Elektrotechnik, Kap. 8.5.2.0, Deutscher Wirtschaftsdienst, April 1994
2. M.M. Nasrallah, H.U. Anderson, J.W. Stevenson, Defect Chemistry and Properties of Y<sub>1-x</sub>Ca<sub>x</sub>MnO<sub>3</sub>, Ceram. Trans. 24, 545-553 (1991)
3. D.W. Dees, T.D. Claar, E.E. Easler, D.G. Fee, F.C. Mrazek, Conductivity of Porous Ni/ZrO<sub>2</sub>-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Cermets, J. Electrochem. Soc. 134, 2141-46 (1987).
4. Turner, J. Res. NBS 37, 239 (1946).

#### Patentansprüche

1. Brenngaselektrode für eine elektrochemische Zelle, mit einem Cermet-Material oder einem Cermet-Vorstufenmaterial, welches eine metallische Komponente bzw. eine zur metallischen Komponente reduzierbare Metalloxidkomponente sowie

keramische Zuschlagstoffe enthält, dadurch gekennzeichnet, daß die keramischen Zuschlagstoffe ein Material mit im Vergleich zur metallischen oder Metalloxidkomponente sehr niedriger thermischer Dehnung enthalten.

2. Brenngaselektrode nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die metallische Komponente des Cermet-Materials Ni oder Co ist.

3. Brenngaselektrode nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß die zur metallische Komponente reduzierbare Metalloxidkomponente des Cermet-Vorstufenmaterials NiO oder CoO ist.

4. Brenngaselektrode nach einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß das niedrigdehnende keramische Material einen thermischen Ausdehnungskoeffizienten kleiner  $8,0 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  besitzt.

5. Brenngaselektrode nach einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß das Cermet-Material oder das Cermet-Vorstufenmaterial aus 40 bis 80 Vol.-% der metallischen bzw. der im Betrieb zur metallischen Komponente reduzierbaren Metalloxidkomponente sowie 60 bis 20 Vol.-% der keramischen Zuschlagstoffe besteht.

6. Brenngaselektrode nach einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die keramischen Zuschlagstoffe neben dem niedrigdehnenden keramischen Material zusätzlich ZrO<sub>2</sub>, CeO<sub>2</sub> oder TiO<sub>2</sub> oder eine Kombination dieser Materialien umfassen.

7. Brenngaselektrode nach einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß das Cermet-Material oder das Cermet-Vorstufenmaterial eine Porosität zwischen 20 und 70 Vol.-% besitzt.

8. Brenngaselektrode nach einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß das niedrigdehnende keramische Material eine Zusammensetzung aus einem der Stoffsysteme

a) SiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>:

b) Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>:

c) Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>-MeO mit Me = Alkalimetall oder Erdalkalimetall

aufweist.

9. Brenngaselektrode nach einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß sie aus mehreren Schichten besteht, wobei mindestens eine der Schichten aus dem Cermet-Material oder dem Cermet-Vorstufenmaterial besteht.

10. Brenngaselektrode nach einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß das Cermet-Material oder das Cermet-Vorstufenmaterial den Verbindungssteg zu einem leitenden Verbindungselement aus ABO<sub>3</sub>-Perowskitmaterial bildet.

11. Brenngaselektrode nach einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die elektrochemische Zelle eine Brennstoffzelle oder ein Elektrolyseur oder ein Sauerstoffsensor ist.

12. Membran für eine elektrochemische Zelle, umfassend Brenngaselektrode, Festelektrolyt und Lufterlektrode, dadurch gekennzeichnet, daß die Brenngaselektrode die Brenngaselektrode nach einem der vorangehenden Ansprüche ist und die Lufterlektrode die Zusammensetzung



aufweist.

Hierzu 3 Seite(n) Zeichnungen

5

10

15

20

25

30

35

40

45

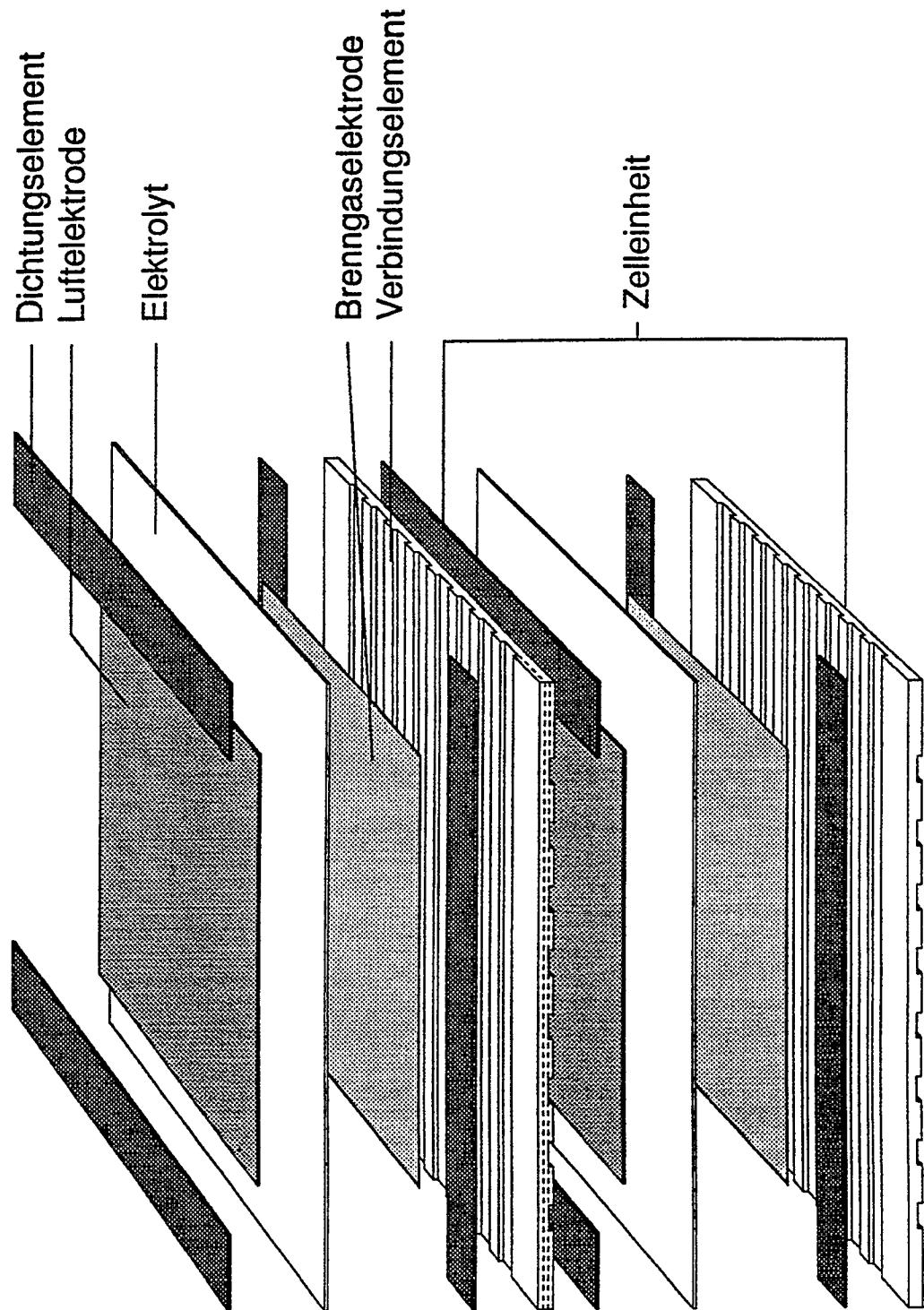
50

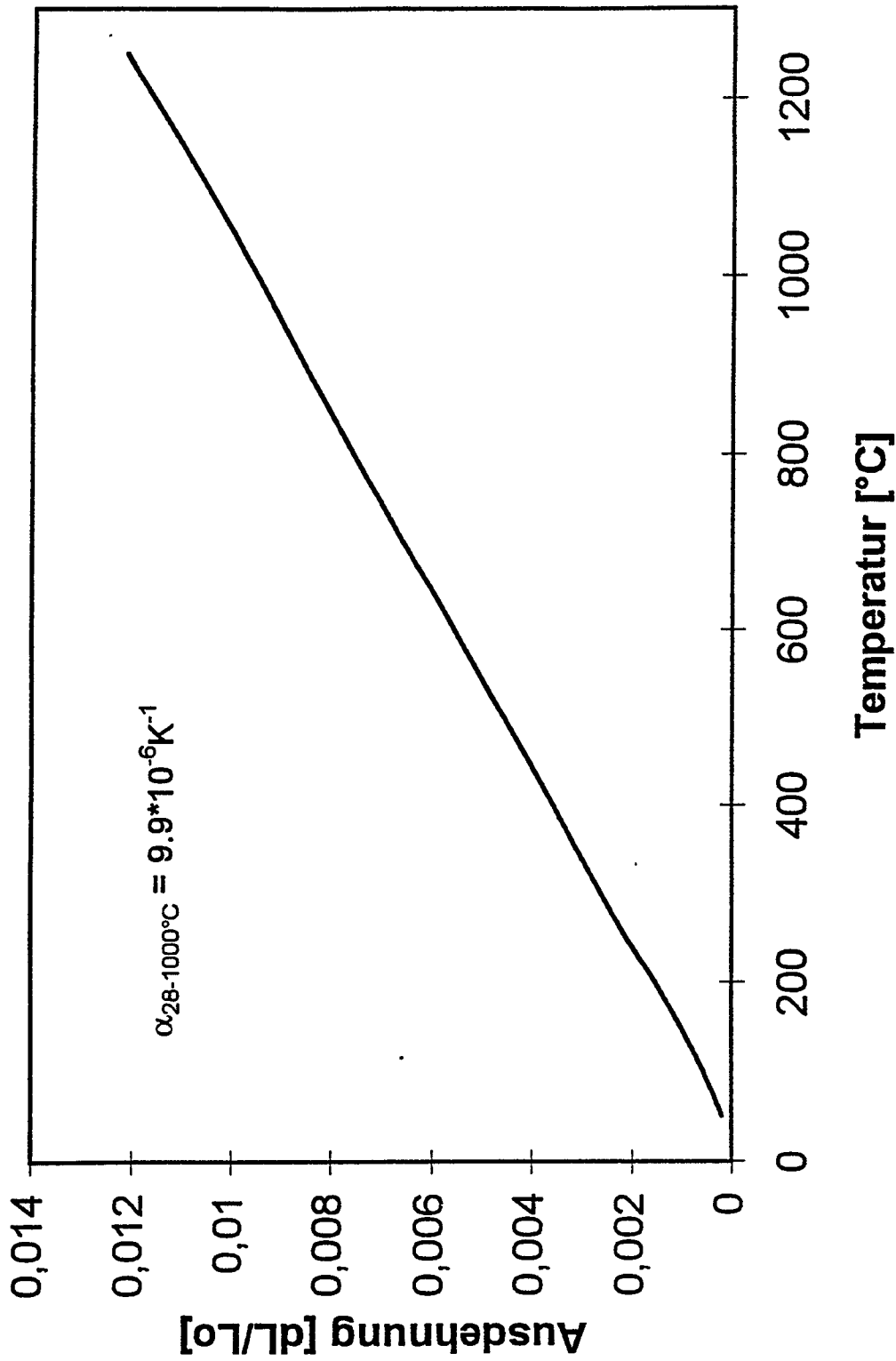
55

60

65

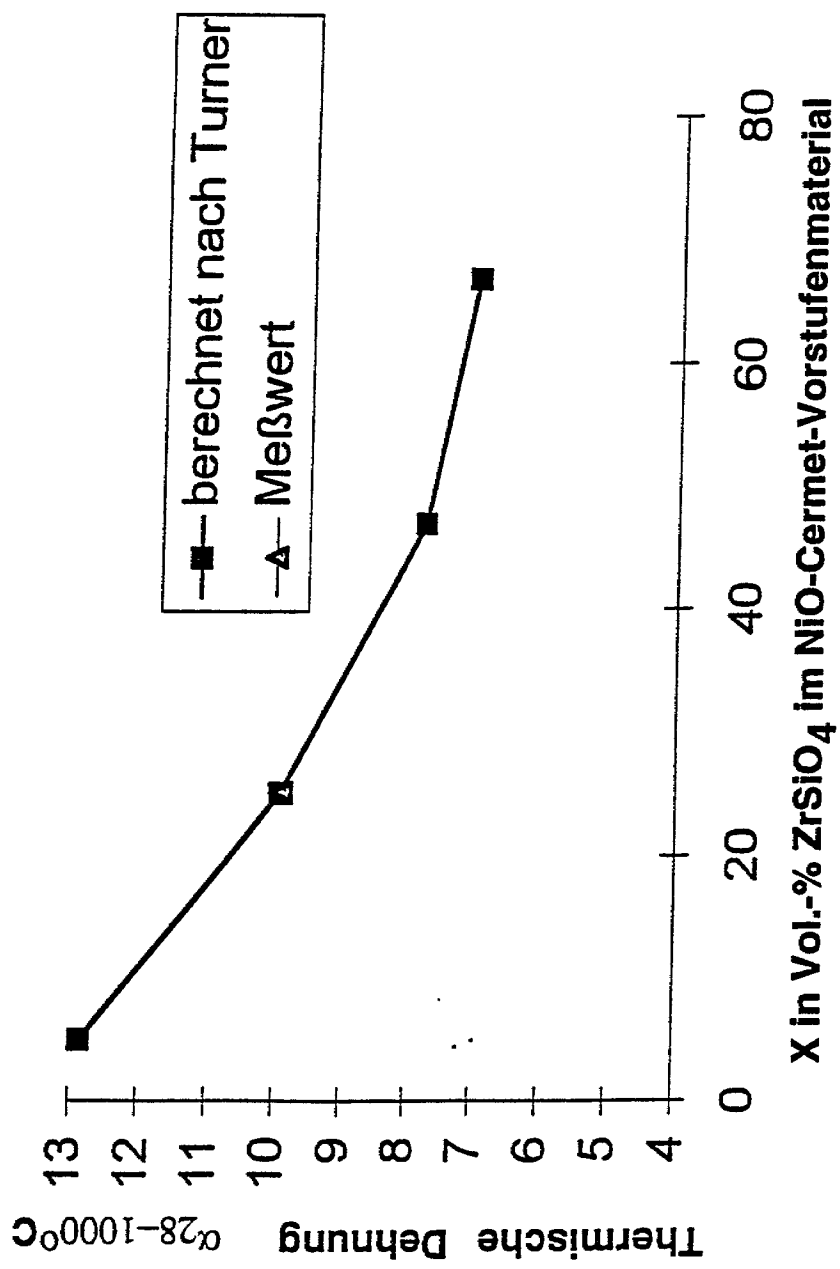
Fig. 1





**Fig. 2** Thermische Ausdehnung eines niedrig dehrenden Anodenmaterials aus NiO (72 Vol.-%), ZrSiO<sub>4</sub> (25 Vol.-%) und ZrO<sub>2</sub> (3 Vol.-%)





**Fig. 3** Berechnete und gemessene thermische Gesamtdehnung α<sub>28-1000°C</sub> des NiO-Vorstufenmaterials (0,97-x) Vol.-% NiO + x Vol.-% ZrSiO<sub>4</sub> + 3 Vol.-% ZrO<sub>2</sub> in Abhängigkeit vom Anteil des zugesetzten niedrig dehrenden keramischen Materials.