

Elektrochemische Charakterisierung der Leitfähigkeitseigenschaften von
kobaltsubstituierten LaGaO₃-Keramiken

Von der Fakultät Chemie der Universität Stuttgart zur Erlangung der Würde eines
Doktors der Naturwissenschaften (Dr. rer. nat.) genehmigte Abhandlung

Vorgelegt von

Bogdan Khorkounov

aus Jekaterinburg, Russland

Hauptberichter: Prof. Dr. rer. nat. F. Aldinger

Mitberichter: Prof. Dr. rer. nat. E. Roduner

Tag der mündlichen Prüfung: 5. April 2004

Max-Planck-Institut für Metallforschung

Abteilung Aldinger (PML)

2004

Vorwort

Die vorliegende Arbeit entstand von April 2000 bis Januar 2004 am Max-Planck-Institut für Metallforschung, Abteilung Aldinger (PML) in Stuttgart.

Herrn Prof. Dr. F. Aldinger möchte ich für die Möglichkeit danken, diese Arbeit am PML durchzuführen. Für die Ermöglichung der Teilnahme an internationalen Tagungen möchte ich mich bei ihm besonders bedanken.

Herrn Dr. H. Näfe danke ich für die Initiierung und Themenstellung dieser Arbeit und für seine wissenschaftliche Betreuung.

Herrn Prof. Dr. E. Roduner danke ich für die freundliche Übernahme des Mitberichtes und Prof. Dr. Mittemeijer für die freundliche Übernahme des Prüfungsvorsitzes.

Mein besonders herzlicher Dank gilt Frau Gisela Feldhofer für ihre unermessliche Hilfe beim Aufbau und der Durchführung der experimentellen Arbeiten. Für ihre persönliche und vielseitige Unterstützung bei der Fertigung dieser Arbeit bin ich Frau Gisela Feldhofer besonders dankbar. Ohne ihre Hilfe wäre der Abschluss dieser Arbeit kaum möglich.

Weiterhin gilt mein Dank allen Technikern der Servicegruppen der MPI für Metallforschung und für Festkörperforschung Stuttgart, auf deren Beitrag auch diese Arbeit angewiesen war. Im Besonderen danke ich Ute Schäfer und Hartmut Labitzke für die Hilfe bei der keramographischen Charakterisierung, Gerhard Kaiser für die chemischen Analysen, sowie Martina Thomas für die Röntgenphasenanalyse und Frau Jutta Weber-Bock für ihre administrative Arbeit.

Bei den jetzigen und ehemaligen Gruppenmitgliedern des WAK „Funktionskeramik“, im Besonderen Krenar Shqau, Stefanie Gollhofer, Vladimir Plachnitsa, Ruhul Amin, Gautam Devendraprakash, Raghavan Subasri und bei allen Mitarbeitern und Mitarbeiterinnen des PML möchte ich mich für die stete Hilfsbereitschaft und für die angenehme Arbeitsatmosphäre bedanken.

Dr. I. Animitsa möchte ich ganz herzlich für ihre wertvollen Ratschläge, sowie für ihre persönliche Hilfe und Unterstützung danken.

Dr. D. Bronin danke ich für seine wertvolle Teilnahme an den wissenschaftlichen Diskussionen.

Bei Reinhard Knödler möchte ich mich für seine bedeutsame Hilfe zu den Prüfungsvorbereitungen bedanken

Sandro Boltshauser danke ich ganz herzlich für seinen persönlichen Beitrag zum Abschluss dieser Dissertation.

Nicht zuletzt vielen Dank an meine Familie, die mir meine Ausbildung ermöglichte und mich jederzeit unterstützte.

Verwendete Symbole und Abkürzungen

LSGM	...	Sr- und Mg-substituiertes LaGaO ₃
p_{\ominus}	...	n-Elektronenleitungsparameter
p_{\oplus}	...	p-Elektronenleitungsparameter
c_k	...	Konzentration des Ladungsträgers k
L	...	Probendicke
e'	...	Elektron (einfach negativ geladen)
F	...	Faraday-Konstante
FE	...	Festelektrolyt
h^{\bullet}	...	Defektelektron
i_k	...	Stromdichte des Ladungsträgers k
k	...	Ladungsträgerart allgemein
Me	...	Metall allgemein
Ar	...	Argon
Y'_{Zr}	...	Yttrium-Ion auf Zr-Gitterplatz
O''_i	...	Sauerstoffion auf dem Zwischengitterplatz
R	...	Ideale Gaskonstante
T	...	Absolute Temperatur
t_k	...	Übertragungszahl des Ladungsträgers k
I	...	Elektrischer Strom bzw. Sauerstoffpermeationsstrom
I_e	...	Strom der elektronischen Ladungsträger
J	...	Sauerstoffpermeationsrate [mol/cm ² ·s]
η	...	Elektrochemisches Potenzial, Überspannung (Elektrodenpolarisation, Polarisationsspannung)
R_{η}	...	Polarisationswiderstand
S	...	Stromdurchflossene Fläche des Mischleiters
U	...	Spannung
U_{Nernst}	...	Zellspannung nach Nernst
U_{pol}	...	angelegte Polarisationsspannung
V_i	...	Interstitielle Leerstelle
$V_{O^{\bullet\bullet}}$...	Leerstelle im Sauerstoffgitter
YSZ	...	Y ₂ O ₃ -stabilisiertes ZrO ₂
Z_k	...	Ladungszahl des Teilchens k

η_k	...	Elektrochemisches Potenzial des Teilchens k
φ	...	Elektrisches Potenzial
μ_k	...	Chemisches Potenzial
Θ	...	Streuwinkel
σ_k	...	Leitfähigkeit des Ladungsträgers k
σ_{tot}	...	Gesamtleitfähigkeit
σ_{ion}	...	Ionenleitfähigkeit
σ_n	...	Leitfähigkeit der Elektronen
σ_p	...	Leitfähigkeit der Defektelektronen

Inhalt

Vorwort	1
Verwendete Symbole und Abkürzungen	1
Inhalt	3
1 Zusammenfassung	6
2 Summary	9
3 Einleitung	21
4 Theoretischer Hintergrund	23
4.1 Defektchemie an Kristallen mit Sauerstoffionenleitfähigkeit	23
4.1.1 Fehlordnung und Ladungstransport	23
4.1.2 Fehlordnung in Kristallen mit sauerstoffionischer Leitfähigkeit (YSZ)	23
4.1.2.1 Ionische Fehlordnung	23
4.1.2.2 Elektronische Fehlordnung	24
4.1.3 Ionen- und Elektronenleitfähigkeit	27
4.2 Theoretische Grundlagen der Methoden zur Charakterisierung der Leitfähigkeitseigenschaften	31
4.2.1 Messungen der Gesamtleitfähigkeit als eine Funktion des Sauerstoffpartialdruckes	31
4.2.1.1 Grundlagen der Impedanzspektroskopie	32
4.2.2 Sauerstoffpermeation	34
4.2.3 Zellspannung nach Wagner	37
4.2.4 Elektrodenreaktionen und Elektrodenpolarisation	39
4.2.5 Polarisationsmessungen nach Hebb-Wagner	42
4.3 Das System $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Ga}_{1-y}\text{Mg}_y\text{O}_{3-\delta}$ (LSGM)	45
4.3.1 Ionenleitfähigkeit von LSGM	48
4.3.2 Elektronenleitfähigkeiten von LSGM	49
4.3.3 Leitfähigkeitseigenschaften von $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Ga}_{1-y-z}\text{Me}_z\text{O}_3$, Me : Fe, Co, Ni, Cr, Nb	50
5 Experimentelle Arbeiten	57
5.1 Herstellung der $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Ga}_{0.75}\text{Mg}_{0.15}\text{Co}_x\text{O}_{3\pm\delta}$ -Proben ($0 \leq x \leq 0.25$)	57
5.1.2 Methoden zur Charakterisierung der hergestellten Keramiken	59

5.1.2.1	Analyse der chemischen Zusammensetzung der Proben	59
5.1.2.2	Keramographische Präparation	59
5.1.2.3	Röntgendiffraktometrie	60
5.1.2.4	Rasterelektronenmikroskopie	60
5.2	Impedanzmessungen	60
5.2.1	Versuchsaufbau	60
5.2.2	Versuchsdurchführung der Impedanzmessungen	61
5.3	Sauerstoffpermeations- und Zellspannungsmessungen	62
5.3.1	Versuchsaufbau	62
5.3.2	Durchführung der Sauerstoffpermeations- und Zellspannungsmessungen	66
5.4	Polarisationsmessungen nach Hebb-Wagner	68
5.4.1	Versuchsaufbau	68
5.4.2	Durchführung der Polarisationsmessungen nach Hebb-Wagner	69
6	Ergebnisse und Diskussion	70
6.1	Fehlordnung im System $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Ga}_{0.75}\text{Mg}_{0.15}\text{Co}_x\text{O}_{3\pm\delta}$ (Co-dotiertes LSGM)	70
6.2	Charakterisierung der $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Ga}_{0.75}\text{Mg}_{0.15}\text{Co}_x\text{O}_{3\pm\delta}$ -Proben	72
6.3	Charakterisierung der Gesamtleitfähigkeit von $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Ga}_{1-y-z}\text{Mg}_y\text{Co}_z\text{O}_{3\pm\delta}$ ($x = 0; 0.10; 0.20$) mit Hilfe der Impedanzmessung	83
6.3.1	Abhängigkeit der Gesamtleitfähigkeit von der Temperatur	85
6.3.2	Bestimmung der Ionen- und p-Elektronenleitfähigkeiten aus der Sauerstoffpartialdruckabhängigkeit der Gesamtleitfähigkeit	87
6.3.3	Untersuchungen zum Elektrodenimpedanzverhalten	93
6.4	Sauerstoffpermeations- und Zellspannungsmessungen an $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Ga}_{1-y-z}\text{Mg}_y\text{Co}_z\text{O}_{3\pm\delta}$	98
6.4.1	Abhängigkeit von der Durchflussgeschwindigkeit der Elektrodengase	98
6.4.2	Temperaturabhängigkeit des Permeationsstroms	100
6.4.3	Abhängigkeit des Permeationsstroms und der Permeationsrate vom Sauerstoffpartialdruck	102
6.4.4	Abhängigkeit des Permeationsstroms von der Probendicke	107
6.4.5	Messungen der Zellspannung parallel zur Sauerstoffpermeationsmessungen	109

6.4.6	Sauerstoffpermeationsmessung an der Probe	
	$\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Ga}_{0.65}\text{Mg}_{0.15}\text{Co}_{0.20}\text{O}_{3\pm\delta}$	117
6.4.7	Bestimmung der Größe der p-Elektronenleitfähigkeit	119
6.4.8	Bestimmung des p-Elektronenleitungsparameters	121
6.5	Polarisationsmessungen nach Hebb-Wagner	124
6.6	Schlussfolgerungen	126
7	Literatur	129

1 Zusammenfassung

Das Ziel der vorliegenden Arbeit ist die Charakterisierung der Ionen- und Elektronenleitungseigenschaften von kobaltdotierten Lanthangallaten der Zusammensetzung $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Ga}_{0.85-x}\text{Mg}_{0.15}\text{Co}_x\text{O}_{3\pm\delta}$ ($0 \leq x \leq 0.25$) in Abhängigkeit von der Kobaltkonzentration, der Temperatur und des Sauerstoffpartialdruckes in der umgebenden Atmosphäre unter besonderer Berücksichtigung von spezifischen Einflüssen der angewandten Messmethode. Die Notwendigkeit dieser Untersuchungen leitet sich aus der Tatsache ab, dass die Literatur hinsichtlich der elektrischen Eigenschaften stark dotierter keramischer Mischleiter im allgemeinen und der übergangsmetalldotierten Lanthangallate im besonderen kein einheitliches Bild vermittelt.

Zur Lösung der Aufgabenstellung wurden die zu untersuchenden Materialien mittels herkömmlicher Festphasenreaktion hergestellt und mit Hilfe der Röntgenphasenanalyse und der Rasterelektronenmikroskopie hinsichtlich ihrer Dichte sowie der Phasen- und Elementzusammensetzung charakterisiert. Zur Bestimmung der Leitungseigenschaften diente die Methode der Sauerstoffpermeationsmessung, die Hebb-Wagnersche Polarisationsmethode sowie die Impedanzspektroskopie. Während der Permeationsuntersuchungen wurde gleichzeitig die Spannung der galvanischen Zelle, die durch die Messanordnung repräsentiert wird, als Funktion des Permeationsstromes verfolgt. Bei diesen Untersuchungen waren die im Detail betrachteten Einflussparameter die Proben temperatur, der Sauerstoffpartialdruck der Elektrodengase, die Geschwindigkeit ihres Durchflusses durch die Elektrodenräume sowie die Dicke der Permeationsmembran. Die Ergebnisse der keramographischen Analyse der Materialien belegen, dass die zur Untersuchung der elektrischen Eigenschaften verwendeten Proben eine ausreichend hohe Dichte aufwiesen. Allerdings erwiesen sich diese Proben je nach Kobaltgehalt nicht immer als phasenrein, was vor allem aus den Ergebnissen der rasterelektronenmikroskopischen Untersuchungen hervorgeht. Im Falle der Röntgendiffraktometrie war der Nachweis von Nebenphasen durch sehr kleine Intensitäten und sich nur geringfügig unterscheidende Linienpositionen erschwert. Bei den Sekundärphasen handelt es sich je nach Kobaltdotierungskonzentration um $\text{LaSrGa}_3\text{O}_7$ oder/und LaSrGaO_4 .

Als charakteristische Größe für das Verhältnis von Ionen- und Elektronenleitfähigkeit, im vorliegenden Fall Defektelektronenleitfähigkeit, wurde der Leitungsparameter p_{\oplus} bestimmt. Die für diesen Parameter aus den Ergebnissen der Permeationsmessungen sowie denen der parallel verlaufenden Zellspannungsmessungen berechenbaren Werten unterscheiden sich für alle untersuchten Materialien signifikant voneinander. Dies gilt für den gesamten

untersuchten Temperaturbereich von 400 °C bis 900 °C, für den Sauerstoffpartialdruckbereich im Katodengasraum (von $2 \cdot 10^2$ bis $1 \cdot 10^5$ Pa) und Anodengasraum (von $1 \cdot 10^{-1}$ Pa bis $1 \cdot 10^3$ Pa), für die Probendicken von 2.8 und 4.2 mm, sowie für die als Optimalwerte ausgewählten Strömungsgeschwindigkeiten der Elektrodengase.

Da wegen der simultanen Durchführung beider Methoden stets identische Messbedingungen vorlagen, sind die Ursachen für die unterschiedlichen p_{\oplus} -Werte eindeutig auf methodenspezifische Einflüsse zurückzuführen, die in der Literatur häufig unterschätzt werden. Diese Einflüsse sind die Folge der üblichen vereinfachenden Annahmen bei der Datenauswertung, die wegen der unterschiedlichen Natur des Messsignals beider Methoden unterschiedliche Konsequenzen haben. Das Phänomen, dessen Vernachlässigung für die beobachteten Differenzen von p_{\oplus} als wahrscheinlichste Ursache in Frage kommt, ist die Polarisation der stromdurchflossenen Elektroden der galvanischen Zellen, die den Untersuchungen zugrunde liegen. Der Versuch, den Einfluss der Elektrodenpolarisation zu quantifizieren, erbringt den Hinweis, dass die Zellspannungsmessung einem stärker verfälschten Einfluss durch die Elektrodenpolarisation unterliegt als die Messung der Permeationsrate. Daraus folgt, dass letztere Methode die vergleichsweise verlässlicheren Ergebnisse für p_{\oplus} liefert. Die Auswirkungen der Elektrodenpolarisation auf p_{\oplus} sind überraschenderweise bei mittleren untersuchten Probendicken am geringsten. Sie reduzieren sich, und dies ist konform mit den herkömmlichen Erwartungen, mit zunehmendem Sauerstoffpartialdruck auf der Katodenseite der Permeationszelle.

Die Größe der Defektelektronenleitfähigkeit, die sich aus den Permeationsmessungen ableiten lässt, stimmt in praktisch zufriedenstellender Weise, das heißt innerhalb einer Zehnerpotenz, mit den Werten überein, die aus der vergleichsweise aufwendigeren Polarisationsmethode nach Hebb-Wagner für einen begrenzten Temperaturbereich erhalten wurden. In demselben Maße werden die Ergebnisse zur Größe der Defektelektronenleitfähigkeit auch durch die impedanzspektroskopisch ermittelte Sauerstoffpartialdruckabhängigkeit der Gesamtleitfähigkeit gestützt. Letztere Untersuchungen weisen zudem darauf hin, dass die Sauerstoffionenleitfähigkeit mit Erhöhung des Kobalt-Gehaltes, zumindest bis zu einer Dotierungskonzentration von 10 mol %, ansteigt, um bei höheren Gehalten in etwa konstant zu bleiben.

Die Ergebnisse der vorliegenden Arbeit belegen unzweideutig, dass die Dotierung von $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Ga}_{0.85}\text{Mg}_{0.15}\text{O}_{3\pm\delta}$ durch Kobalt eine merkliche Erhöhung der p-Elektronenleitfähigkeit bei gleichzeitiger Erniedrigung der Aktivierungsenergie bewirkt.

Es bleibt zu konstatieren, dass das Arbeitsgebiet, das die Leitfähigkeitseigenschaften stark dotierter ionisch-elektronischer Mischleiter zu seinem Gegenstand hat, weiterhin offene Fragen bereithält. Hierzu zählt insbesondere die Kenntnis der Sauerstoffdruckabhängigkeit für die Konzentration der elektronischen Ladungsträger.

2 Summary

Introduction

According to the literature [1, 2], $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Ga}_{1-y-z}\text{Mg}_y\text{Me}_z\text{O}_{3\pm\delta}$ (LSGM doped by various d-metals) seems to be a mixed conductor with an oxygen ionic conductivity and a noticeable electronic conductivity. The extent of the electronic conductivity depends on the concentration of dopands [1, 3, 4]. The application of cobalt doped LSGM as a possible electrolyte for solid oxide fuel cells (SOFC) [6] or as a promising material for gas separation membranes [7] due to high total conductivity of these materials [5] are discussed in the literature. However the knowledge about the relationships between the ionic and electronic conductivity of cobalt doped LSGM as a function of the composition is either limited or contradictory. On the other hand, the applied methods to investigate the electronic conductivity of ceramics with a mixed conduction are often subject to misinterpretation [8, 9]. This makes the cobalt doped LSGM an interesting materials for fundamental investigations.

The aim of this work was the characterization of the conduction properties of $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Ga}_{0.85-x}\text{Mg}_{0.15}\text{Co}_x\text{O}_{3\pm\delta}$ by means of different measuring techniques: oxygen permeation and cell voltage measurement, Hebb-Wagner-polarization method and measurement of the total conductivity as a function of the oxygen partial pressure. The investigation of the influence of cobalt doping on the relationship between the ionic and electronic conductivity is of particular interest.

Theoretical considerations

In a mixed oxide ionic-electronic conductor the difference in oxygen chemical potential at the two surfaces results in an oxygen permeation flux. This oxygen current can be expressed by the following equation:

$$I = \frac{RTS}{FL} \sigma_{\text{ion}} \ln \frac{\left(1 + \frac{\sigma_p''}{\sigma_{\text{ion}}}\right) \cdot \left(1 + \frac{\sigma_n'}{\sigma_{\text{ion}}}\right)}{\left(1 + \frac{\sigma_n''}{\sigma_{\text{ion}}}\right) \cdot \left(1 + \frac{\sigma_p'}{\sigma_{\text{ion}}}\right)}. \quad (2.1)$$

where p_{O_2}'' and p_{O_2}' are the oxygen partial pressures at the oxygen-rich and oxygen-lean side respectively of the permeation disc σ_p'' and σ_n'' are the p- and n-electronic conductivities at $p_{\text{O}_2} = p_{\text{O}_2}''$, σ_p' and σ_n' the p- and n-electronic conductivities at $p_{\text{O}_2} = p_{\text{O}_2}'$.

Equation. (2.1) can be presented in terms of the electronic conduction parameters p_{\oplus} and p_{\ominus} :

$$I = \frac{RTS\sigma_{ion}}{FL} \cdot \ln \frac{\left(1 + \left(\frac{p''_{O_2}}{p_{\oplus}}\right)^{1/4}\right) \cdot \left(1 + \left(\frac{p_{\ominus}}{p'_{O_2}}\right)^{1/4}\right)}{\left(1 + \left(\frac{p_{\ominus}}{p''_{O_2}}\right)^{1/4}\right) \cdot \left(1 + \left(\frac{p'_{O_2}}{p_{\oplus}}\right)^{1/4}\right)}. \quad (2.2)$$

p_{\oplus} and p_{\ominus} denote the limits of the oxygen partial pressure region within which the solid oxide is a predominant ion conductor in the presence of partial p- and n-type electronic conductivity, respectively. These parameters represent the ratio between the partial electronic conductivities under the standard oxygen partial pressure $p_{O_2}^0 = 1$ bar and the ionic conductivity of the solid electrolyte under consideration: $\sigma_p/\sigma_{ion} = (p_{O_2}/p_{\oplus})^{1/4}$ and $\sigma_n/\sigma_{ion} = (p_{\ominus}/p_{O_2})^{1/4}$ respectively. If the oxygen partial pressure fulfils the following condition: $p'_{O_2} \gg p_{\ominus}$; $p'_{O_2}, p''_{O_2} \cong p_{\oplus}$, implying that the n-electronic conductivity is negligibly small, the equation (2.2) can be simplified to:

$$I = \frac{RTS}{4FL} (\sigma_p'' - \sigma_p') = \frac{RTS\sigma_{ion}}{4FL} [p_{\oplus}^{-1/4} (p_{O_2}''^{1/4} - p_{O_2}'^{1/4})] \quad (2.3)$$

or:

$$I = \frac{RTS\sigma_p^0}{FL} (p_{O_2}''^{1/4} - p_{O_2}'^{1/4}). \quad (2.4)$$

In eq. (2.4) σ_p^0 is the value of the p-electronic conductivity at $p_{O_2} = 1$ bar.

The voltage U of a galvanic cell comprising an electrolyte with non-negligible electronic conductivity is given by the Wagner equation [10, 11]. Assuming that the oxygen potentials occurring at the electrodes fulfil the condition $p'_{O_2} \gg p_{\ominus}$; $p'_{O_2}, p''_{O_2} \cong p_{\oplus}$, this equation is described by the relationship:

$$U = \frac{RT}{F} \left[\ln \left(\frac{p_{\oplus}^{1/4} + p_{O_2}''^{1/4}}{p_{\oplus}^{1/4} + p_{O_2}'^{1/4}} \right) + \ln \frac{p_{O_2}''^{1/4}}{p_{O_2}'^{1/4}} \right]. \quad (2.5)$$

The Hebb-Wagner-polarization method [12, 13] allows determining the partial electronic conductivities σ_n and σ_p . The principle of this method consists of using a galvanic cell with one electrode entirely blocking to the passage of oxygen ions and the other electrode being reversible. If an external voltage is applied, the steady state current flowing through

the electrolyte is of electronic nature. The electronic current I_e under the blocking condition is related with the polarization voltage U by the Hebb-Wagner equation:

$$I_e = \frac{RTS}{FL} \left\{ \sigma_p^0 \left[1 - \exp\left(\frac{FU}{RT}\right) \right] + \sigma_n^0 \left[\exp\left(-\frac{FU}{RT}\right) - 1 \right] \right\}. \quad (2.6)$$

Experimental

$\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Ga}_{0.85-x}\text{Mg}_{0.15}\text{Co}_x\text{O}_{3\pm\delta}$ materials, where x varied between 0 and 0.25, were synthesized by means of the conventional powder route. The solid state reaction was carried out in two stages. A homogeneous mixture of the starting oxides was heated up to 1423 K and kept at this temperature for 3 h in air. After compaction, the samples were sintered at 1793 K in air. Such a way of sintering helps to avoid the development of pores and the evaporation of Ga_2O from the ceramics, which gives rise to a high density [15,18].

The phase composition of the sintered samples was identified by means of room temperature powder X-ray diffraction (D5000 Diffractometer, Siemens) using CuK_α radiation and by scanning electron microscopy (SEM) with energy-dispersive X-ray analysis (Stereoscan 200, Cambridge Instruments and EDAX; Model DSM 982 Gemini, Karl Zeiss, Inc., Oberkochen, Germany).

The impedance measurements were carried out using a frequency response analyzer SI 1260 (Solartron Instruments) and a potentiostat 273 A (EG&G Princeton Applied Research) in the frequency range between 0.0001 Hz and 100 kHz with an ac voltage amplitude of 10 mV. A symmetrical two-electrode cell with two fired Pt-Electrodes was used for the impedance measurements. The oxygen concentration of the gas mixtures in the ambience was adjusted by mixing argon with oxygen. Tylan General RO-28 mass-flow controllers were used for this purpose. During the measurements the oxygen partial pressures were varied in the range $1 \cdot 10^{-1} \leq p_{\text{O}_2} [\text{Pa}] \leq 1 \cdot 10^5$.

Exposing cobalt doped LSGM pellets to an oxygen potential gradient within the temperature interval from 500 to 900 °C carried out the permeation measurements. The oxygen partial pressure was in the range $100 \leq p_{\text{O}_2} [\text{kPa}] \leq 0.2$ at cathode side and $10^{-4} \leq p_{\text{O}_2} [\text{kPa}] \leq 1$ at the anode side of the cell, which was realized by flowing oxygen/inert gas mixtures over the platinized surfaces of the cobalt doped LSGM-pellet with a constant flow rate. The samples to be examined were sealed into the end of an alumina tube with a gold ring. The oxygen permeation flux through the sample was monitored by means of a solid state potentiometric/coulometric device (OXYLYT, SensoTech, Germany). Simultaneously during the permeation process the voltage between the surfaces of the

LSGM pellet was measured (Keithley 617) in order to determine independently the electron conduction parameter p_{\oplus} by two different approaches.

For the Hebb-Wagner-polarization measurements the following cell was employed:

\ominus Pt-foil (blocking) / Co-doped LSGM pellet / porous Pt, air (reversible) \oplus

The sintered sample of cobalt doped LSGM was ground down to 1 mm thickness and placed on a Pt-foil as an ion-blocking electrode. The specimen was inserted into a heated quartz tube and the ceramic pellet was sealed onto the Pt-foil with a glass [16] in an argon atmosphere at about 740 °C. The sealing was to ensure the ion-blocking of the Pt-foil electrode. A high impedance multimeter (Keithley 6571, Keithley Instruments Inc., USA) was used to apply a constant voltage and to measure the steady state current through the cell. The set-up of this blocking cell is illustrated in fig 2.1.

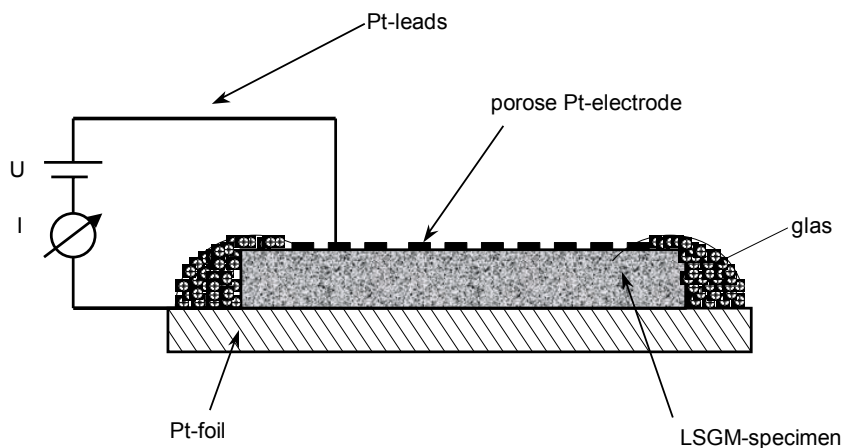


Fig. 2.1: The set-up with ion-blocking electrode for the Hebb-Wagner-polarization measurements.

The temperature was kept constant during all measurements by an electronic controller (Eurotherm 902 S/903 P, D) with an accuracy of $\pm 0,5$ K.

Results and Discussion

The average density of all samples was found to be 97% of the theoretical value. The open porosity was determined by optical microscopy as not exceeding 3%.

Fig 2.2 shows the XRD diffraction plots of synthesized LSGM-ceramics. It can be seen, that samples without cobalt reveal the presence of two different secondary phases: $\text{LaSrGa}_3\text{O}_7$ und LaSrGaO_4 . The sample doped with 5 mol % Co seems to be monophasic according to the XRD data or the content of secondary phase is smaller than their detection limit.

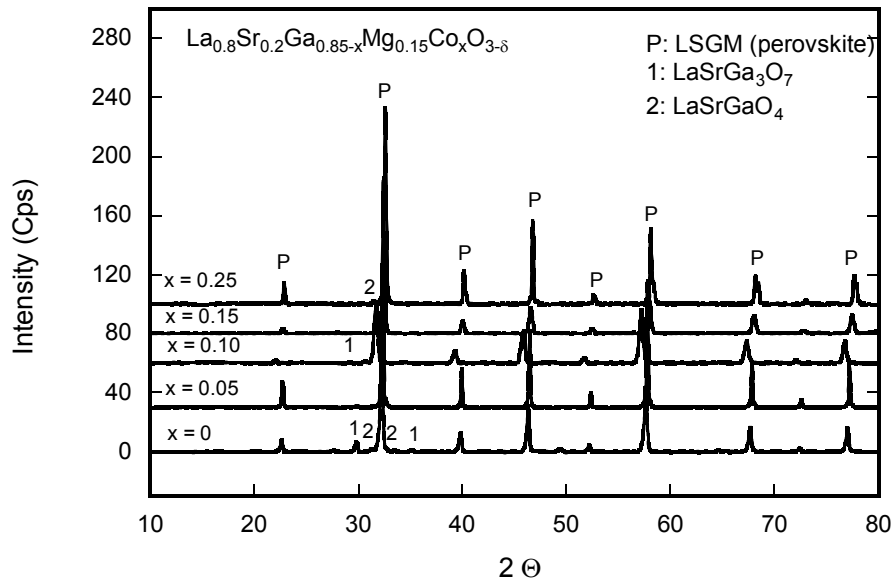


Abb.2.2: Powder X-ray diffraction pattern for $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Ga}_{0.85-x}\text{Mg}_{0.15}\text{Co}_x\text{O}_{3\pm\delta}$ ($0 \leq x \leq 0.25$)



Fig. 2.3a

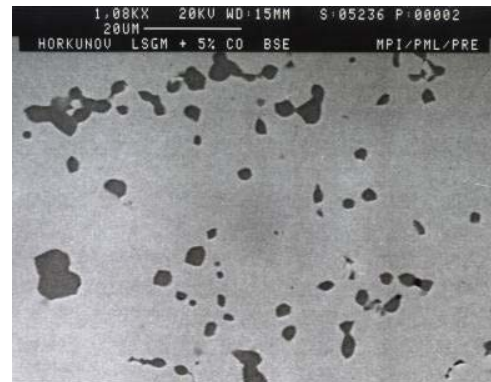


Fig.2.3b



Fig. 2.3c

Fig. 2.3: SEM images of the synthesized cobalt doped LSGM-ceramics:

a: sample with 10 mol % Co: monophasic,

b: sample with 5 mol % Co: consists a traces of darker spots of $\text{LaSrGa}_3\text{O}_7$

c: sample with 25 mol % Co with traces of lighter spots of LaSrGaO_4 .

The analysis of X-ray data of cobalt doped LSGM ceramics is complicated due to a very small intensity of peaks belonging to minor impurities and very close dislocation of these lines to those of the matrix LaGaO_3 -phases. For this reason we have additionally investigated cobalt doped LSGM ceramics by means of scanning electron microscopy (SEM). The SEM images of the investigated ceramics (fig. 2.3) revealed a high density and negligible porosity.

The SEM analysis shows that some of the examined samples contain a small quantity of secondary phase(s): $\text{LaSrGa}_3\text{O}_7$ appearing in the form of dark spots and the LaSrGaO_4 spots are light-coloured. However, the predominant proportion of the whole surface of the investigated specimens is free from the secondary phases. The results of the characterization of the cobalt doped LSGM-samples by means of XRD and SEM analysis are compiled in Tab. 2.1.

Composition of Co-doped LSGM	XRD data	S.E.M.
LSGM without Co	impurities: $\text{LaSrGa}_3\text{O}_7$, LaSrGaO_4	impurities: $\text{LaSrGa}_3\text{O}_7$, LaSrGaO_4
LSGM + 5 % Co	monophasic, no impurities	traces of $\text{LaSrGa}_3\text{O}_7$
LSGM + 10 % Co	peaks of very small intensity of $\text{LaSrGa}_3\text{O}_7$?? (difficult to distinguish from the basic line)	monophasic
LSGM +15 % Co	peaks of very small intensity of $\text{LaSrGa}_3\text{O}_7$	not investigated
LSGM + 20 % Co	peaks of very small intensity of $\text{LaSrGa}_3\text{O}_7$	not investigated
LSGM + 25 % Co	peaks of very small intensity of $\text{LaSrGa}_3\text{O}_7$	traces of LaSrGaO_4

Tab. 2.1: Results of the characterization of the cobalt doped LSGM by means of XRD and SEM analysis.

Fig. 2.4 illustrates the total conductivity of some cobalt doped LSGM-compounds as a function of the temperature in air. The doping by cobalt leads to an enhancement of total conductivity. The activation energy for the conduction decreases with increasing cobalt concentration due to the amplification of metallic-like behaviour of the samples.

The values of the ionic and electronic conductivities were obtained from the p_{O_2} -dependence of the total conductivities by non-linear fitting of the following equation:

$$\sigma_{\text{tot}} = \sigma_{\text{ion}} + \sigma_{\text{p}}^0 p_{\text{O}_2}^{1/4} \quad (2.7)$$

The values of the oxygen ionic conductivity determined in this way are illustrated in fig. 2.5. The substitution of Ga by Co leads to a considerable increase of the ionic conductivity by

at least half an order of magnitude compared with LSGM without cobalt doping. The ionic conductivity is enhanced only for a cobalt content of up to 10 mol % Co. The sample with 20 mol % Co exhibits the lowest ionic conductivity of all cobalt doped samples, which is however still higher than that of the specimen without cobalt doping.

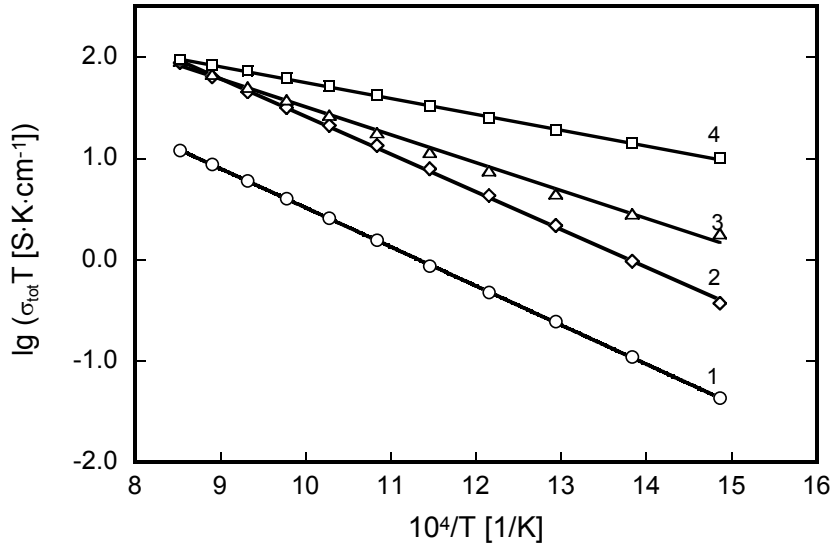


Fig. 2.4: Arrhenius plots of total electrical conductivity of $La_{0.8}Sr_{0.2}Ga_{0.85-x}Mg_{0.15}Co_xO_{3\pm\delta}$:
1 – $x = 0$; 2 – $x = 0.05$; 3 – $x = 0.10$; 4 – $x = 0.25$.

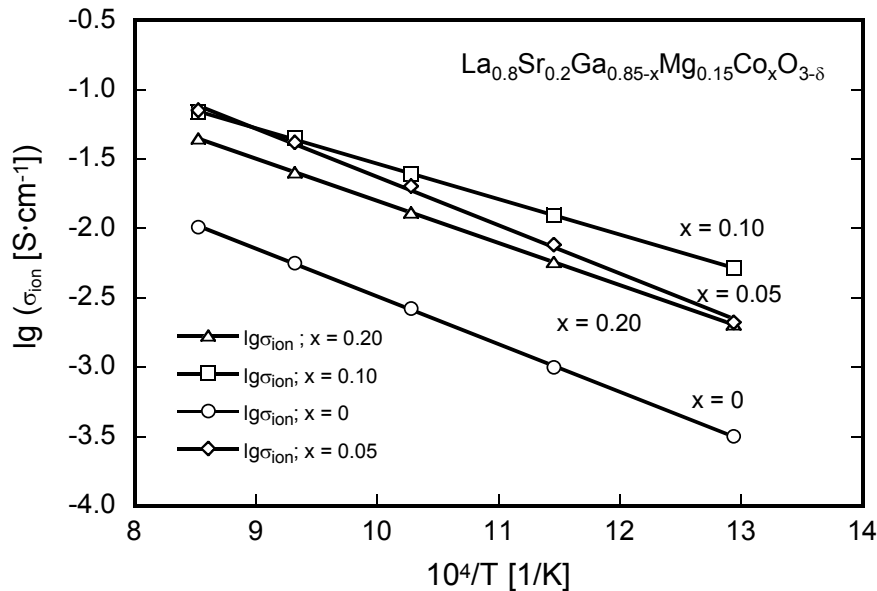


Fig. 2.5: The oxygen-ionic conductivity of $La_{0.8}Sr_{0.2}Ga_{0.75}Mg_{0.15}Co_xO_{3\pm\delta}$ determined from oxygen partial pressure dependence of total conductivity.

Fig. 2.6 shows the temperature dependence of the hole conductivity, which has been determined from the oxygen partial pressure dependence of σ_{tot} . In this case the increase of σ_p is the result of the cobalt doping of LSGM.

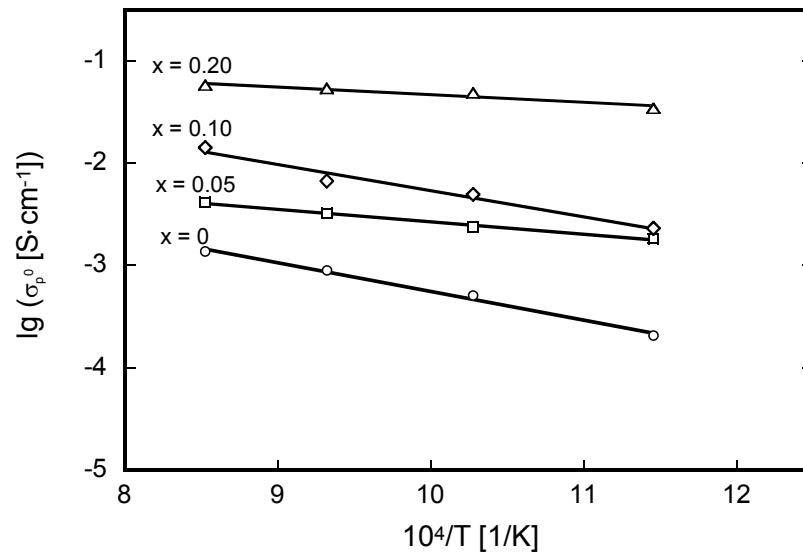


Fig.2.6: The hole conductivity σ_p^0 of the investigated compounds of LSGM at $p_{O_2}=1$ bar as a function of temperature.

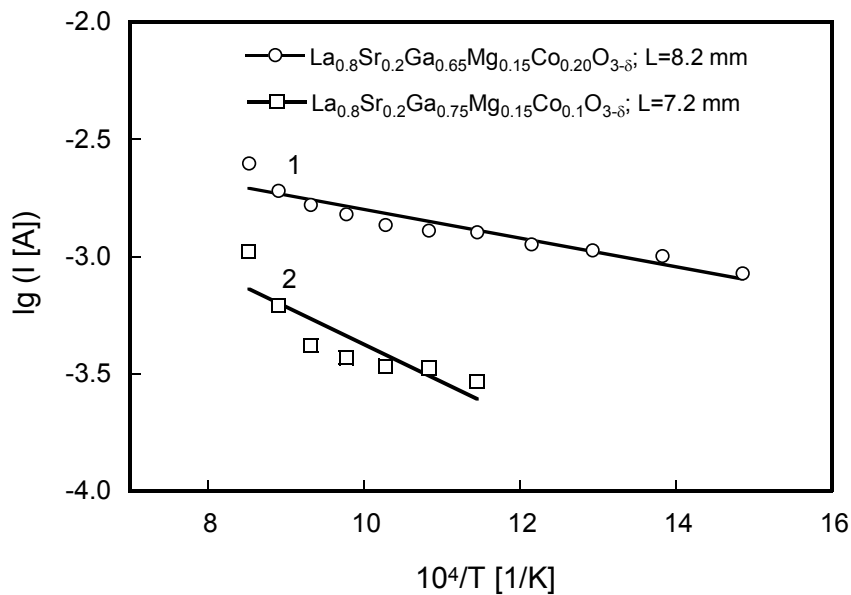


Fig. 2.7: Temperature dependence of the oxygen permeation current through the samples of Co-doped LSGM from air to argon.

The permeation current in the samples with 10 and 20 mol % Co from air to argon is illustrated in fig. 2.7 as a function of temperature. The investigated samples reveal a considerable value of the permeation current which means a high hole conductivity. The values of the permeation rate are in a good agreement with literature data for LSGM doped by cations of transition metals [7, 17]. The increase of the cobalt concentration

leads to an increasing oxygen permeability. Armstrong observed the same effect for the cobalt doped perovskite phases $\text{Sr}_4\text{Fe}_{6-x}\text{Co}_x\text{O}_{13+\delta}$ [3]. The activation energy for the oxygen permeability decreases considerably when the cobalt content becomes higher.

The value of p_{\oplus} , i. e. the p-electron conduction parameter, is illustrated in Fig 2.8 for the sample with 10 mol % Co. The data are calculated from the results of two independent methods: oxygen permeation and cell voltage measurements. Differences of several orders of magnitude in the p_{\oplus} -values are observed. This applies to the entire investigated temperature range (400 °C-900 °C) and the oxygen partial pressure range covered by the cathode gas ($2 \cdot 10^2$ - $1 \cdot 10^5$ Pa) and the anode gas ($1 \cdot 10^{-1}$ Pa - $1 \cdot 10^3$ Pa), as well as membrane thickness (2,8: 4,1 and 7.2 mm).

It is assumed that this finding is due to a polarizing effect at the electrodes of the cell.

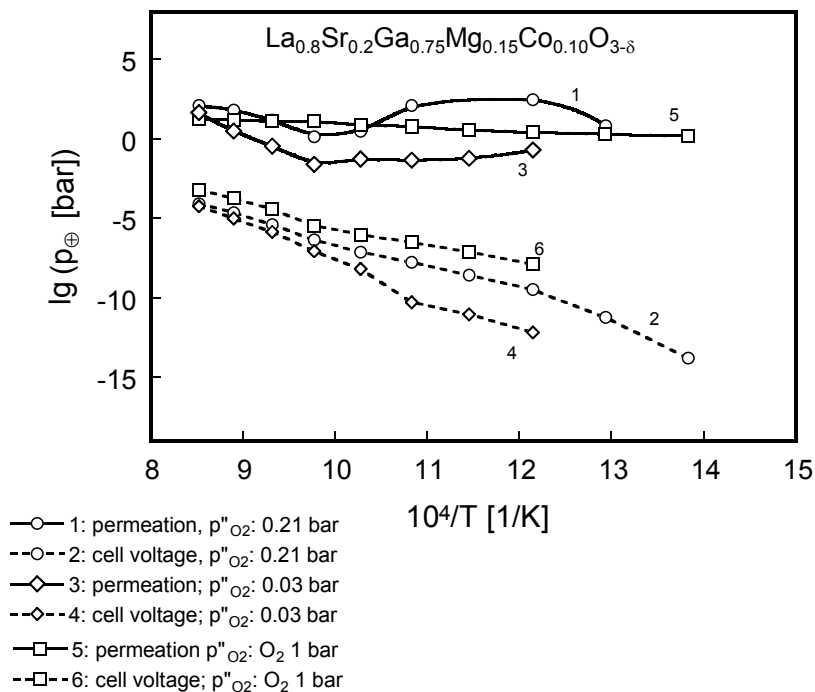


Fig. 2.8: p_{\oplus} -values of $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Ga}_{0.75}\text{Mg}_{0.15}\text{Co}_{0.10}\text{O}_{3\pm\delta}$ determined by the two measuring techniques, i.e. permeation and cell voltage measurements at different oxygen partial pressures of the cathode gas p''_{O_2} .

In order to compare the results of all the applied measuring methods, an attempt was undertaken to calculate the values of the hole conductivity from the data of the cell voltage measurements. This method has given unreal values of the hole conductivity, which were higher than these of the total conductivity. Especially since the other applied methods (oxygen permeation, Hebb-Wagner-method and measurements of p_{O_2} -dependence of total conductivity) have given values of the p-electronic conductivity for the composition with 10

mol % Co which are in good agreement with each other (see fig. 2.9). Due to these facts, it was assumed that the cell voltage measurement results were much more falsified due to the effect of electrode polarization than the of the oxygen permeation investigations. For this reason, the cell voltage measurements results were not taken into further consideration.

The values of the hole electronic conductivity, which obtained for the sample with 20 mol % Co by means of the oxygen permeation and from the p_{O_2} -dependence of σ_{tot} are compared with each other and with the literature data of [17] for a similar composition $La_{0.9}Sr_{0.1}Ga_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-\delta}$ in fig. 2.10. No other data regarding to the electronic conductivity of cobalt doped LSGM were found in the literature. The data determined in this work by using two independent techniques are in satisfactory agreement with each other and also with the literature data.

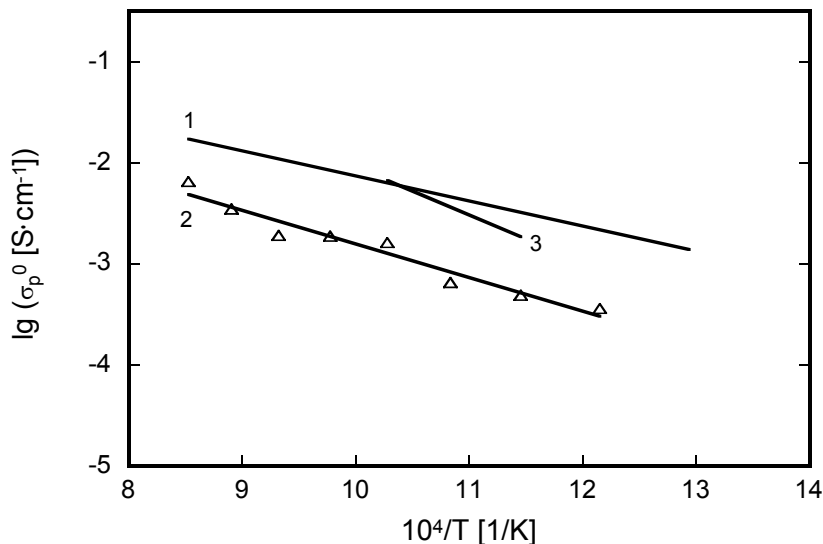


Fig.2.9: The hole electronic conductivity of the sample of LSGM doped by 10 mol % Co at $p_{O_2} = 1$ bar. The p -electronic conductivity was determined by:

- 1: oxygen permeation method;*
- 2: oxygen partial dependence of total conductivity measured by impedance spectroscopy;*
- 3: Hebb-Wagner-polarization measurements.*

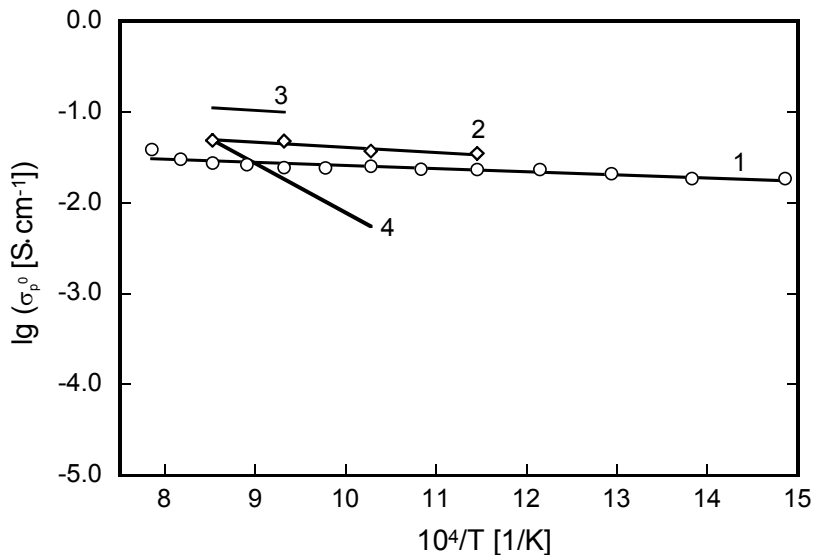


Fig. 2.10: The values of the hole electronic conductivity of the sample with 20 mol % Co at $p_{O_2}=1$ bar: 1: oxygen permeation measurements; 2: p_{O_2} -dependence of σ_{tot} obtained from the impedance measurements; 3: results of [18] measured by Hebb-Wagner-polarization technique for $La_{0.9}Sr_{0.1}Ga_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-\delta}$; 4: results of [18] measured by oxygen permeation for $La_{0.9}Sr_{0.1}Ga_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-\delta}$.

It can be concluded that the electrochemical investigation of the conducting properties of the strongly doped mixed ion-electronic conductors keeps further the open and unsolved problems, like oxygen partial pressure dependence of the concentration of the electronic charge carriers.

Literature

- [1] F. M. Keppeler, N. M. Sammes, H. Näfe, F. Aldinger, J. Aust. Ceram. Soc., **34** (1998) N1, 106
- [2] J. W. Stevenson, K. Hasinka, J. Electrochem. Soc. **147** (2000) N9, 3213
- [3] T. Armstrong, F. Prado, A. Manthiram, Solid State Ionics **140** (2001) 89
- [4] V. V. Kharton, A. A. Yaremcheko et al. , J. Electrochem. Soc., **149** (2002) N4, E125
- [5] T. Ishihara, T. Akbay, H. Furutani, Y. Takita, Solid State Ionics **113-115** (1998) 585
- [6] K. Kuroda, I. Hashimoto, K. Adachi, Solid State Ionics **132** (2000) 199
- [7] T. Ishihara, H. Yamada, H. Arakawa, H. Nishiguchi, Y. Takita, Solid State Ionics **135** (2000) 631
- [8] J. Fouletier, P. Fabry, M. Kleitz, J. Electrochem. Soc. **123** (1976) 204
- [9] P. Fabry, M. Kleitz, C. Depertes, J. Solid State Chem. **5** (1972) 1

- [10] C. Wagner, Z. Phys. Chem. B **21** (1933) 25
- [11] C. Wagner in: Advances in Electrochemistry and Electrochemical Engineering, Bd. 4, Hrsg. P. Delahay, Wiley Interscience New York (1966) 1
- [12] M. H. Hebb, J. Chem. Phys. **20** (1952) 185
- [13] C. Wagner, Z. Elektrochem. **60** (1956) 185
- [14] V. P. Gorelov, D. I. Bronin, J. V. Sokolova, H. Näfe, F. Aldinger, J. Eur. Ceram. Soc. **21** (2001) 2311
- [15] J. W. Stevenson, T. R. Armstrong, L.R. Pederson, J. Li, C. A. Lewinson, S. Baskaran, Solid State Ionics **113-115** (1998) 571
- [16] H. Näfe, J. Nucl. Mater. **175** (1990) 67
- [17] B. Gharbage, F. M. Figueiredo, R. T. Baker, F. M. B. Marques, Electrochim. Acta **45** (2000) 2095
- [18] K. Yamaji, H. Negishi, T. Horita, N. Sakai, H. Yokokawa, Solid State Ionics **135** (2000) 389

3 Einleitung

Sr- und Mg-substituierte Lanthangallate, im weiteren LSGM genannt, wurden in der Mitte der neunziger Jahre zum ersten Mal als Sauerstoffionenleiter erwähnt. Zwei verschiedene Forschungsgruppen [3, 4] und [5] berichteten gleichzeitig über diese neue Klasse von Materialien. Die Leitfähigkeit dieser Keramiken ist überwiegend ionisch [4, 9, 10]. Nach Wagner [1] erfolgt die Sauerstoffionenleitung in einem Kristall über Sauerstoffleerstellen. Im Fall von LaGaO_3 wurde die große Zahl der Sauerstoffleerstellen durch Dotierung mit Kationen von niedrigerer Wertigkeit (Sr und Mg) erzeugt.

1998 wurde berichtet, dass LSGM dotiert mit Kationen der Übergangsmetalle Fe, Co, Ni oder Cu, die Leitfähigkeit der undotierten Phase um ein Vielfaches übertrifft [2, 6]. In der Literatur gibt es noch keine einheitliche Meinung zum Einfluss des Kobalts auf die Leitfähigkeit, d. h. das Verhältnis zwischen elektronischer und ionischer Leitfähigkeit. Die Literaturdaten hierzu sind nur spärlich. Nach Ishihara [6] macht die Sauerstoffionenleitfähigkeit in $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Ga}_{1-y}\text{Mg}_{y-z}\text{Co}_z\text{O}_{3\pm\delta}$ bis zu $z = 0.15$ den größten Teil der Gesamtleitfähigkeit aus. Näfe und Mitarbeiter [2] sowie Stevenson [7] sind der Meinung, dass die Kobalt-Substitution ausschließlich eine Erhöhung der Elektronenleitfähigkeit bewirken kann, weil der LSGM-Elektrolyt ohne Kobalt schon eine beträchtliche Konzentration von Sauerstoffleerstellen besitzt.

Außer den genannten Arbeiten hat Kuroda [8] die Ionen- und Elektronenleitfähigkeit mit Hilfe der Zellspannungsmethode bestimmt. Daneben sind in der Literatur nur noch Ergebnisse über die Bestimmung der p-Elektronenleitfähigkeit von mit Kationen der Übergangsmetalle undotierten LSGM zu finden [9, 10, 11].

Aus den vorliegenden Ergebnissen kann man schließen, dass die kobaltsubstituierten LSGM Materialien mit gemischter Leitfähigkeit sind. Die Bestimmung der Elektronenleitfähigkeit fester Oxide mit einer solchen Leitfähigkeit ist ein aktuelles Problem der Festkörperelektrochemie. Das Durchführen solcher Messungen ist oft mit methodischen Schwierigkeiten verbunden, die zu Fehlinterpretationen der Messdaten führen können. Die Aufklärung dieser Probleme ist für die weitere Entwicklung des Verständnisses der Leitungseigenschaften hochdotierter Oxide von Bedeutung.

Ziel der vorliegenden Arbeit ist die Charakterisierung der Leitfähigkeitseigenschaften kobaltsubstituierter LSGM mit der Zusammensetzung $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Ga}_{0.85-x}\text{Mg}_{0.15}\text{Co}_x\text{O}_{3\pm\delta}$ und dabei insbesondere die der p-Elektronenleitfähigkeit und der Sauerstoffionenleitfähigkeit.

Dabei sollten die Ergebnisse auf möglichst unterschiedlichen Methoden beruhen, um den Einfluss systemischer Fehler zu erkennen und zu minimieren.

4 Theoretischer Hintergrund

4.1 Defektchemie an Kristallen mit Sauerstoffionenleitfähigkeit

4.1.1 Fehlordnung und Ladungstransport

Die Ursache für den Ladungstransport in Kristallen ist die thermodynamisch bedingte Fehlordnung, die bei Temperaturen oberhalb des absoluten Nullpunkts auftritt [12]. Die Leitfähigkeit σ wird von der Ladungsträgerkonzentration c und der elektrischen Beweglichkeit u bestimmt [13]:

$$\sigma = |z| \cdot F \cdot c \cdot u, \quad (4.1)$$

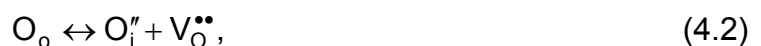
wobei z die Ladungszahl des Ladungsträgers und F die Faraday Konstante ist.

4.1.2 Fehlordnung in Kristallen mit sauerstoffionischer Leitfähigkeit (YSZ)

Nachfolgend werden mögliche Fehlordnungen mit Hilfe der Defektgleichgewichte am Beispiel eines Oxids MeO_2 , das mit $\text{Me}'_2\text{O}_3$ dotiert ist, betrachtet. Die wichtigen Vertreter dieses Typs der festen Oxide sind ZrO_2 und ThO_2 , die mit niederwertigeren Kationen (z. B. Y^{3+} , Ca^{2+} usw.) dotiert sind. Die Konzentration aller möglichen Defekte (Ionen auf den Zwischengitterplätzen, Leerstellen, elektronische Defekte) werden in einem solchen Oxid als Funktion des Potentials einer ungeladenen Komponente, im vorliegenden Fall des Sauerstoffpartialdruckes p_{O_2} betrachtet. Es wird dabei angenommen, dass sich ein Gleichgewicht zwischen dem Kristall und der gasförmigen Umgebung einstellt.

4.1.2.1 Ionische Fehlordnung

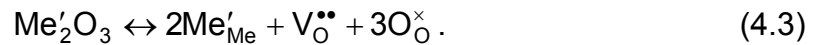
Die oben genannten festen Oxide mit einer Sauerstoffionenleitfähigkeit weisen die Anti-Frenkel-Fehlordnung auf. Der Anti-Frenkel-Typ bedeutet [14, 15, 16, 17, 18], dass sich im Anionenteilgitter ein Gleichgewicht einstellt zwischen Zwischengitterplätzen und Leerstellen. Das Kationengitter bleibt dabei ungestört. Mit Hilfe der Kröger-Vink Notation [19] wird diese intrinsische Fehlordnung folgendermaßen beschrieben:



wobei O_o ein Sauerstoffanion auf dem Gitterplatz, O_i' ein Sauerstoffion auf einem Zwischengitterplatz und V_o'' eine Sauerstoffleerstelle darstellen.

Über die Eigenfehlordnung hinaus kann die Konzentration an Sauerstoffionenleerstellen durch Dotierung mit Kationen niedrigerer Wertigkeit als die des Wirtsgitters erhöht werden (Mischphasen- oder extrinsische Ionen-Fehlordnung) [20]. Durch Zusetzen dreiwertiger

Oxide Me_2O_3 ($\text{Me}'\text{O}_{1.5}$) werden Sauerstoffleerstellen in großer Zahl gebildet (Substitutionsfehlordnung):



Me'^{3+} - Ionen besetzen hier die Me^{4+} -Plätze, und es ergeben sich aus Gründen der Ladungsneutralität Sauerstoffleerstellen.

4.1.2.2 Elektronische Fehlordnung

1. Intrinsische Elektronenfehlordnung

Neben den Ionen bestimmen Elektronen und Defektelektronen (Löcher) den elektrischen Ladungstransport. Die Bildung von Elektronen und Löchern erfolgt im Kristall über eine thermische Anregung vom Valenzband ins Leitungsband:

$$0 = e'(\text{Leitungsband}) + h^*(\text{Valenzband}). \quad (4.4)$$

Aufgrund der relativ großen Bandlücke ($E_g \geq 2$ eV) in ionisch gebundenen Festkörpern ist für diesen Vorgang eine hohe Aktivierungsenergie erforderlich. Die intrinsische Ladungsträgerkonzentration ist daher gering und der Beitrag der intrinsischen Elektronenleitung verhältnismäßig klein.

2. Extrinsische Elektronenfehlordnung

Dieser Typ der Elektronenfehlordnung wird durch die umgebende Atmosphäre bestimmt.

Unter hohen Sauerstoffpartialdrücken (oxidierende Bedingungen) wird Sauerstoff aus der Umgebung in das Gitter eingebaut, wodurch sich die Konzentration an doppelt positiv geladenen Sauerstoffleerstellen verringert. Dabei bilden sich Löcher, um die Ladungsneutralität im Kristall zu bewahren:



Unter reduzierenden Bedingungen führt der entgegengesetzte Prozess zur Freisetzung von Sauerstoff aus dem Kristallgitter. Dabei bilden sich Sauerstoffleerstellen und Elektronen:



Die Gleichgewichte (4.5) und (4.6) sind Ausdruck einer Stöchiometrieabweichung des festen Oxids, in deren Folge elektronische Ladungsträger erzeugt werden. Die Entstehung der Defekt- und Überschusselektronen kann als Ladungsänderung der an den Gleichgewichten beteiligten Ionendefekte verstanden werden.

In erster Näherung muss die feste Lösung von Gitterdefekten als eine hinsichtlich der Defekte ideal verdünnte Lösung angesehen werden [21]. Die thermodynamischen Aktivitäten der Fehlstellen sind deshalb näherungsweise mit deren Konzentrationen identisch. Aufgrund der stark fehlgeordneten Struktur liegen vergleichsweise hohe Defektkonzentrationen vor. Es kann daher angenommen werden, dass Änderungen des Sauerstoffpartialdruckes keine Änderungen in den Konzentrationen der Defekte $[O_o]$ und $[V_i]$ bewirken. Deshalb können deren Konzentrationen als konstant angenommen werden.

Unter den genannten Voraussetzungen ergeben sich aus dem Massenwirkungsgesetz für die Gleichgewichte (4.2) und (4.4) bis (4.6) die folgenden Beziehungen:

$$[O_i'] \cdot [V_o^{**}] = K_F, \quad (4.7)$$

$$[e'] \cdot [h^*] = K_e, \quad (4.8)$$

$$\frac{[h^*]^2}{p_{O_2}^{1/2} \cdot [V_o^{**}]} = K_p \quad (4.9)$$

und
$$p_{O_2}^{1/2} \cdot [e']^2 \cdot [V_o^{**}] = K_n. \quad (4.10)$$

K_F , K_e , K_p und K_n sind die Gleichgewichtskonstanten für die Defektgleichgewichte (4.2), (4.4), (4.5) und (4.6).

Elektroneutralitätsbedingung

Die Konzentrationen aller geladenen Defekte im Gitter stehen durch die Forderung der Elektroneutralität im Kristallgitter in folgendem Zusammenhang:

$$[h^*] + 2[V_o^{**}] = [e'] + 2[O_i'] + [Me'_{Me}]. \quad (4.11)$$

Die Defektkonzentrationen entsprechend der Gleichungen (4.5) und (4.6) werden vom Sauerstoffpartialdruck in der umgebenden Gasatmosphäre beeinflusst, wobei die Me'_{Me} -Konzentration durch die Zusammensetzung des dotierten Oxides festgelegt ist. Deshalb ist sie vom Wert des Sauerstoffpartialdruckes unabhängig.

Setzt man die Elektroneutralitätsbedingung (4.11) in die Gleichungen (4.7) – (4.10) ein, so erhält man Beziehungen für die Sauerstoffpartialdruckabhängigkeit der Konzentrationen aller im betrachteten festen Oxid auftretenden Ladungsträger. Mit verändertem Sauerstoffpartialdruck können jeweils bestimmte Defektkonzentrationen in der Elektroneutralitätsbedingung (4.11) vernachlässigt werden, die zu den in Tabelle 4.1 angegebenen Grenzfällen führen.

Nach Brouwer [22] sind die in Tabelle 4.1 angegebenen Beziehungen zwischen den Defektkonzentrationen und dem Sauerstoffpartialdruck in einem Fehlordnungsdigramm

darstellbar. Abb. 4.1 zeigt ein solches Diagramm für yttriumstabilisiertes Zirkoniumoxid (YSZ) [23].

Grenzfall. Gl. (4.11)	$\lg p_{O_2}$	$\lg[V_O^{\bullet\bullet}]$	$\lg[O_i^{\prime}]$	$\lg[h^{\bullet}]$	$\lg[e^{\prime}]$
$[e^{\prime}] = 2[V_O^{\bullet\bullet}]$	niedrig	$\propto -1/6 \lg p_{O_2}$	$\propto 1/6 \lg p_{O_2}$	$\propto 1/6 \lg p_{O_2}$	$\propto -1/6 \lg p_{O_2}$
$[V_O^{\bullet\bullet}] = [O_i^{\prime}]$	mittel	konstant	konstant	$\propto 1/4 \lg p_{O_2}$	$\propto -1/4 \lg p_{O_2}$
$2[V_O^{\bullet\bullet}] = [Me'_{Me}]$	mittel	konstant	konstant	$\propto 1/4 \lg p_{O_2}$	$\propto -1/4 \lg p_{O_2}$
$[h^{\bullet}] = [Me'_{Me}] = \text{const}$	hoch	$\propto -1/2 \lg p_{O_2}$	$\propto 1/2 \lg p_{O_2}$	konstant	konstant
$[h^{\bullet}] = 2[O_i^{\prime}]$	hoch	$\propto -1/6 \lg p_{O_2}$	$\propto 1/6 \lg p_{O_2}$	$\propto 1/6 \lg p_{O_2}$	$\propto -1/6 \lg p_{O_2}$

Tabelle 4.1: Sauerstoffpartialdruckabhängigkeit der Defektkonzentrationen in einem Me_2O_3 dotierten MeO_2 .

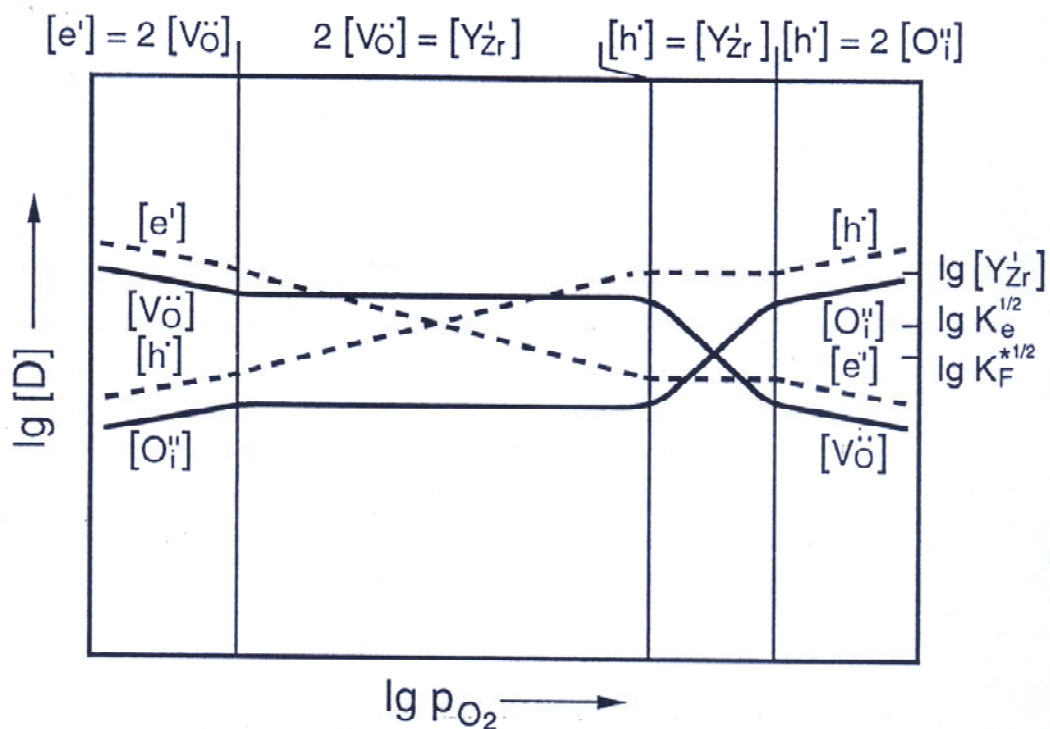


Abb. 4.1: Das Brouwer-Diagramm für YSZ (ein Beispiel für ein mit M_2O_3 dotiertes MeO_2 -Gitter) [23].

Es wird ersichtlich, dass die in den jeweiligen Druckbereichen gültigen Elektroneutralitätsbedingungen nicht nur die Sauerstoffpartialdruckabhängigkeit der Defektkonzentrationen in charakteristischer Weise bestimmt, sondern auch den jeweils dominierenden Fehlordnungstyp.

4.1.3 Ionen- und Elektronenleitfähigkeit

Bei Kenntnis der Defektkonzentrationen lässt sich, ausgehend von Gl. (4.1) aus dem in Abb. 4.1 dargestellten Fehlordnungendiagramm das entsprechende Leitfähigkeitsdiagramm ableiten. Dabei ist davon auszugehen, dass die Beweglichkeiten aller Defekte in erster Näherung unabhängig vom chemischen Potenzial des Sauerstoffs sind. Im Fall eines Oxides mit einer Sauerstoffionenleitfähigkeit drückt das Leitfähigkeitsdiagramm die Abhängigkeit der ionischen, elektronischen und defektelektronischen Leitfähigkeit vom Sauerstoffpartialdruck in der umgebenden Atmosphäre aus. Die Gesamtleitfähigkeit eines Oxides mit gemischter Leitfähigkeit ist die Summe aus der Sauerstoffionenleitfähigkeit σ_{ion} und den elektronischen Teilleitfähigkeiten σ_p und σ_n :

$$\sigma_{\text{tot}} = \sigma_{\text{ion}} + \sigma_p + \sigma_n . \quad (4.12)$$

Das Verhältnis aus Teilleitfähigkeit σ_k des Ladungsträgers k und der Gesamtleitfähigkeit σ_{tot} entspricht der Überföhrungszahl t_k dieses Ladungsträgers:

$$t_k = \frac{\sigma_k}{\sigma_{\text{tot}}} . \quad (4.13)$$

Abb. 4.2 zeigt das Leitfähigkeitsdiagramm für YSZ. Dieses Diagramm verdeutlicht die Bereiche, in denen die ionischen oder elektronischen Leitfähigkeiten dominieren. Dies ist für die Verwendung eines Materials bei verschiedenen elektrochemischen Anwendungen unter unterschiedlichen Bedingungen wichtig.

Festkörper werden nur dann als Elektrolyte verwendet, wenn bei ihnen das Leitfähigkeitsdiagramm ein ausgedehntes Plateau dominierender Ionenleitung aufweist. Deshalb beschränken sich alle nachfolgenden Betrachtungen nur auf diesen Bereich des Leitfähigkeitsdiagramms und die angrenzenden gemischt leitenden Bereiche. Das Gebiet reiner Ionenleitung entspricht Gl. (4.13) zufolge einem Sauerstoffpartialdruckbereich, innerhalb dessen $t_i \geq 0.5$ ist. Es wird nach Patterson [50] als „ionic domain“ bezeichnet. Begrenzt wird dieser Bereich durch Mischleitungsbereiche und Bereiche dominierender n- bzw. p-elektronischer Leitung bei niedrigen bzw. hohen Sauerstoffpartialdrücken.

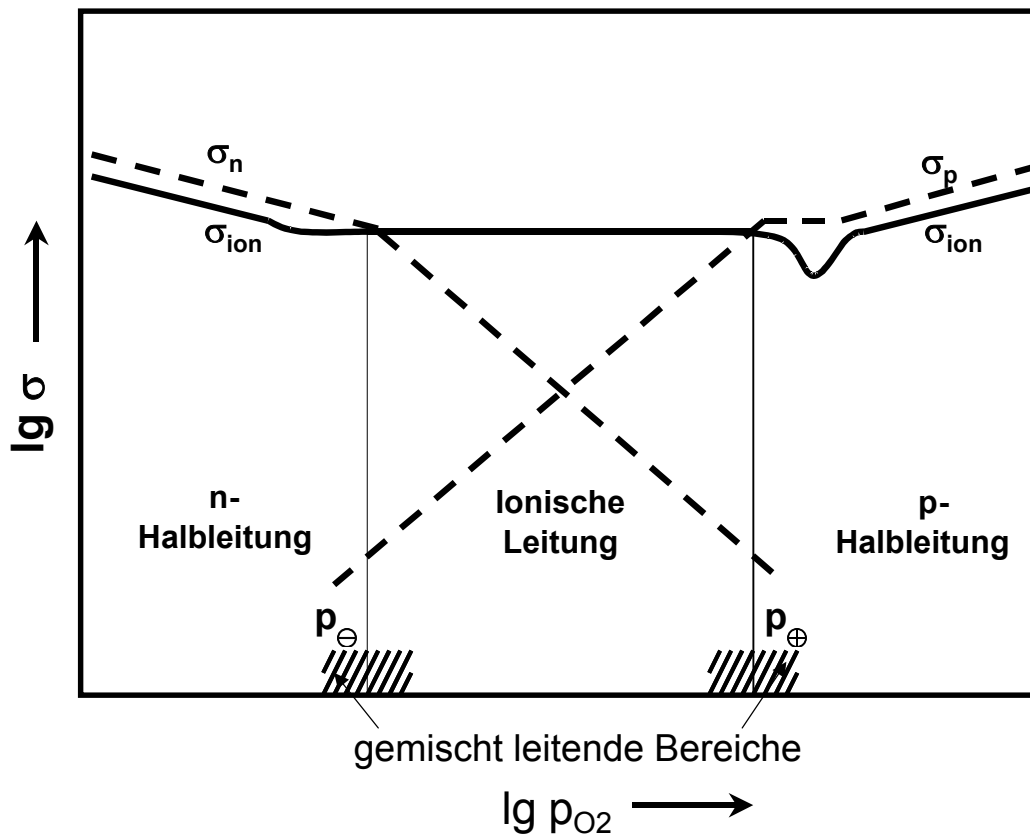


Abb. 4. 2: Das Leitfähigkeitsdiagramm für YSZ [23].

Aus Abb. 4.1 folgt, dass die Sauerstoffionenleerstellen im Fall der extrinsischen Ionenleitung als alleinige ionische Ladungsträger auftreten. Deren Beweglichkeit beruht auf einem thermisch aktivierten Vorgang. Aus statistischen Betrachtungen zum Platzwechselforgang des Sauerstoffions im Kristallgitter lässt sich für die Ionenleitfähigkeit der folgende Ausdruck ableiten:

$$\sigma_{ion} = \frac{\sigma_{ion}^0}{T} \cdot \exp(-E_{akt}/RT). \quad (4.14)$$

σ_{ion}^0 ist eine temperatur- und sauerstoffdruckunabhängige Konstante und E_{akt} die Aktivierungsenergie der Ionenleitung.

Die Temperaturabhängigkeit der elektronischen Leitfähigkeitsanteile wird dadurch bestimmt, dass die Erzeugung der Defekt- und Überschusselektronen eine thermische Aktivierung voraussetzt. Dagegen sind die Beweglichkeiten der elektronischen Ladungsträger im Valenz- und Leitungsband praktisch temperaturunabhängig [24].

Die Sauerstoffpartialdruckabhängigkeiten von σ_n und σ_p werden durch die Ladungsträgerkonzentrationen festgelegt (siehe Tab. 4.1). Die p-Elektronenleitfähigkeit

weist deshalb im Gebiet der überwiegenden Ionenleitung eine charakteristische $p_{\text{O}_2}^{1/4}$ -Abhängigkeit und die n-Elektronenleitfähigkeit eine $p_{\text{O}_2}^{-1/4}$ -Abhängigkeit auf. Daraus ergeben sich für die elektronischen Teilleitfähigkeiten die folgenden Zusammenhänge mit dem Sauerstoffpartialdruck und der Temperatur [24]:

$$\sigma_p = \sigma_p^0 \cdot p_{\text{O}_2}^{1/4} \cdot \exp(-E_{\text{akt}_p} / RT) \quad (4.15)$$

und

$$\sigma_n = \sigma_n^0 \cdot p_{\text{O}_2}^{-1/4} \cdot \exp(-E_{\text{akt}_n} / RT). \quad (4.16)$$

σ_p^0 und σ_n^0 sind temperatur- und druckunabhängige Konstanten. E_{akt_p} und E_{akt_n} sind die Aktivierungsenergien für die Erzeugung der p- bzw. n-Elektronen. Ihre Größen können als Reaktionsenthalpien der Gleichgewichtsreaktionen (4.5) und (4.6) verstanden werden. Wenn es sich um intrinsische Elektronenleitung handelt, sind beide Werte gleich. Sie entsprechen dann der Hälfte der Bandlücke des Festkörpers.

Das Leitfähigkeitsdiagramm von Abb. 4.2 hat zwei wichtige charakteristische Punkte: p_{\ominus} und p_{\oplus} . Das sind zwei Parameter zur Charakterisierung der elektronischen Leitfähigkeit der festen Elektrolyte und Materialien mit gemischter Leitfähigkeit. Durch diese Parameter werden die Grenzen zwischen den Bereichen unterschiedlicher Leitungstypen bestimmt. Sie wurden von Schmalzried [25] zum ersten Mal als die Sauerstoffpartialdrücke definiert, bei denen die jeweilige elektronische Leitfähigkeit der ionischen Leitfähigkeit des festen Oxides entspricht. p_{\ominus} ist der p_{O_2} -Wert, bei dem $\sigma_n = \sigma_{\text{ion}}$ ist, das heißt $t_{\text{ion}} = t_e = 0.5$; p_{\oplus} ist der Sauerstoffpartialdruck, an dem $\sigma_p = \sigma_{\text{ion}}$ ist, das heißt $t_{\text{ion}} = t_p = 0.5$. Daraus und aus den Gleichungen (4.15) und (4.16) folgt:

$$\frac{\sigma_p}{\sigma_{\text{ion}}} = \left(\frac{p_{\text{O}_2}}{p_{\oplus}} \right)^{1/4} \quad (4.17)$$

und

$$\frac{\sigma_n}{\sigma_p} = \left(\frac{p_{\ominus}}{p_{\text{O}_2}} \right)^{1/4}. \quad (4.18)$$

Diese beiden Gleichungen verbinden die Ionenleitfähigkeit und die elektronischen Teilleitfähigkeiten miteinander.

Die Abhängigkeit der elektronischen Teilleitfähigkeiten vom Sauerstoffpartialdruck führt dazu, dass die elektronische bzw. ionische Überföhrungszahl eine Funktion des Sauerstoffpartialdruckes ist:

$$t_{\text{ion}} = \frac{\sigma_{\text{ion}}}{\sigma_{\text{ion}} + \sigma_{\text{p}} + \sigma_{\text{n}}} = \left[1 + \left(\frac{p_{\ominus}}{p_{\text{O}_2}} \right)^{1/4} + \left(\frac{p_{\text{O}_2}}{p_{\oplus}} \right)^{1/4} \right]^{-1}. \quad (4.19)$$