

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} :

$$I = \frac{RTS\sigma_{\text{ion}}}{FL} \cdot \ln \frac{\left(1 + \left(\frac{p''_{\text{O}_2}}{p_{\oplus}}\right)^{1/4}\right) \cdot \left(1 + \left(\frac{p_{\ominus}}{p'_{\text{O}_2}}\right)^{1/4}\right)}{\left(1 + \left(\frac{p_{\ominus}}{p''_{\text{O}_2}}\right)^{1/4}\right) \cdot \left(1 + \left(\frac{p'_{\text{O}_2}}{p_{\oplus}}\right)^{1/4}\right)}. \quad (2.2)$$

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 $p_{\text{O}_2}^0 = 1$ bar and the ionic conductivity of the solid electrolyte under consideration: $\sigma_p/\sigma_{\text{ion}} = (p_{\text{O}_2}/p_{\oplus})^{1/4}$ and $\sigma_n/\sigma_{\text{ion}} = (p_{\ominus}/p_{\text{O}_2})^{1/4}$ respectively. If the oxygen partial pressure fulfils the following condition: $p'_{\text{O}_2} \gg p_{\ominus}$; $p'_{\text{O}_2}, p''_{\text{O}_2} \cong p_{\oplus}$, implying that the n-electronic conductivity is negligibly small, the equation (2.2) can be simplified to:

$$I = \frac{RTS}{4FL} (\sigma_p'' - \sigma_p') = \frac{RTS\sigma_{\text{ion}}}{4FL} [p_{\oplus}^{-1/4} (p_{\text{O}_2}''^{1/4} - p_{\text{O}_2}'^{1/4})] \quad (2.3)$$

or:

$$I = \frac{RTS\sigma_p^0}{FL} (p_{\text{O}_2}''^{1/4} - p_{\text{O}_2}'^{1/4}). \quad (2.4)$$

In eq. (2.4) σ_p^0 is the value of the p-electronic conductivity at $p_{\text{O}_2} = 1$ 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 $p'_{\text{O}_2} \gg p_{\ominus}$; $p'_{\text{O}_2}, p''_{\text{O}_2} \cong p_{\oplus}$, this equation is described by the relationship:

$$U = \frac{RT}{F} \left[\ln \left(\frac{p_{\oplus}^{1/4} + p_{\text{O}_2}''^{1/4}}{p_{\oplus}^{1/4} + p_{\text{O}_2}'^{1/4}} \right) + \ln \frac{p_{\text{O}_2}''^{1/4}}{p_{\text{O}_2}'^{1/4}} \right]. \quad (2.5)$$

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.

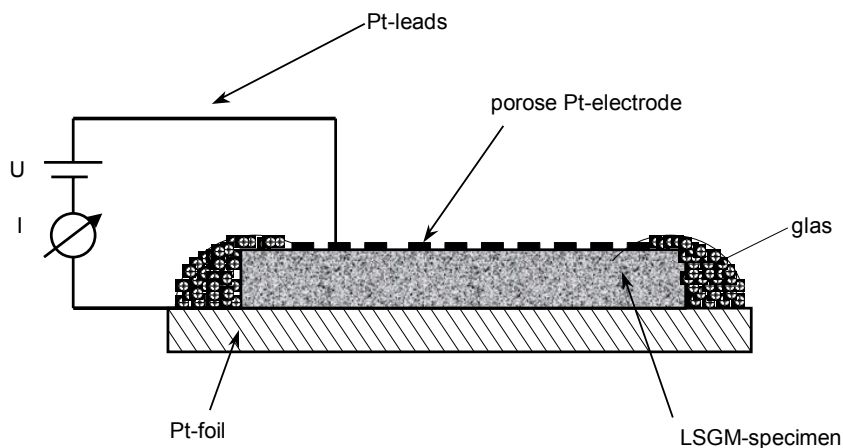


Fig. 2.1: The set-up with ion-blocking electrode for the Hebb-Wagner-polarization measurements.

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.

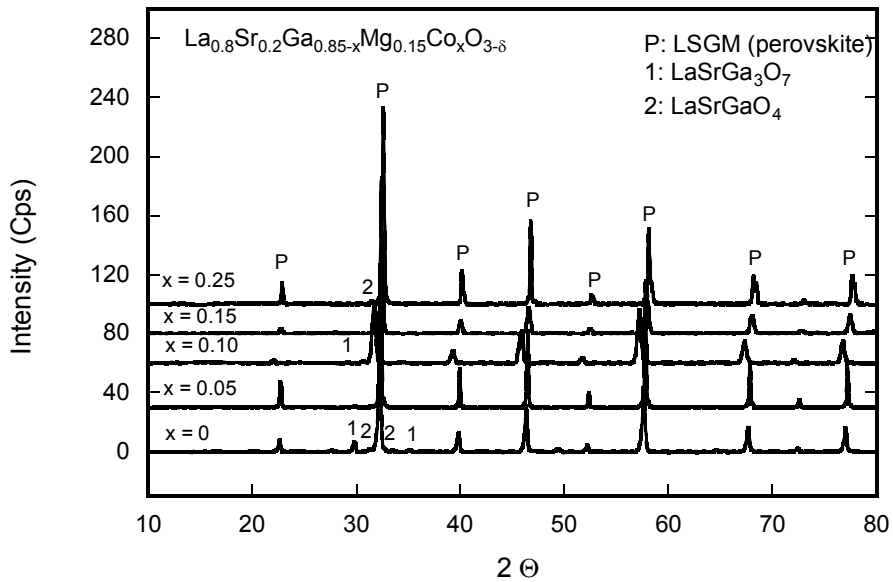


Abb.2.2: Powder X-ray diffraction pattern for $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Ga}_{0.85-x}\text{Mg}_{0.15}\text{Co}_x\text{O}_{3\pm\delta}$ ($0 \leq x \leq 0.25$)



Fig. 2.3a

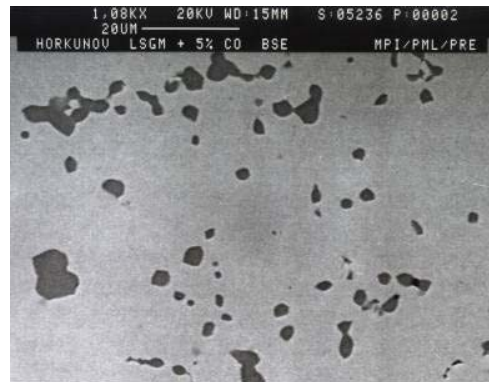


Fig.2.3b



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.

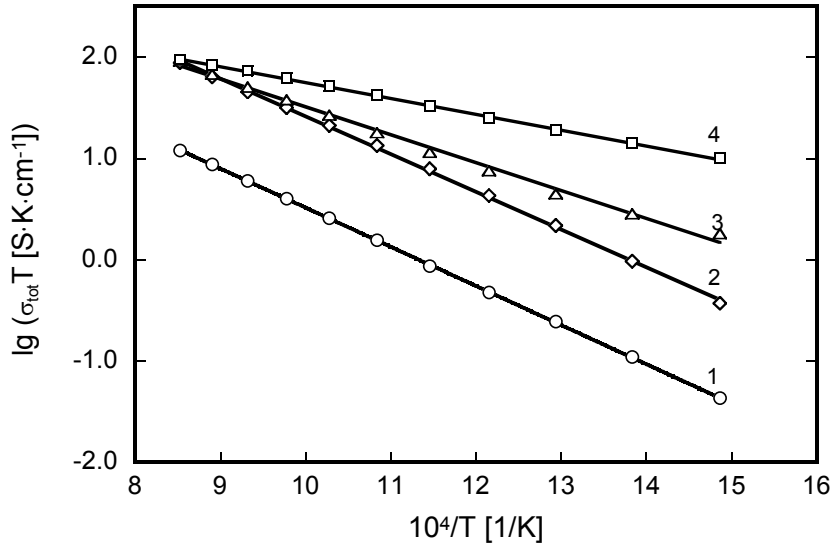


Fig. 2.4: Arrhenius plots of total electrical conductivity of $La_{0.8}Sr_{0.2}Ga_{0.85-x}Mg_{0.15}Co_xO_{3-\delta}$:
1 – $x = 0$; 2 – $x = 0.05$; 3 – $x = 0.10$; 4 – $x = 0.25$.

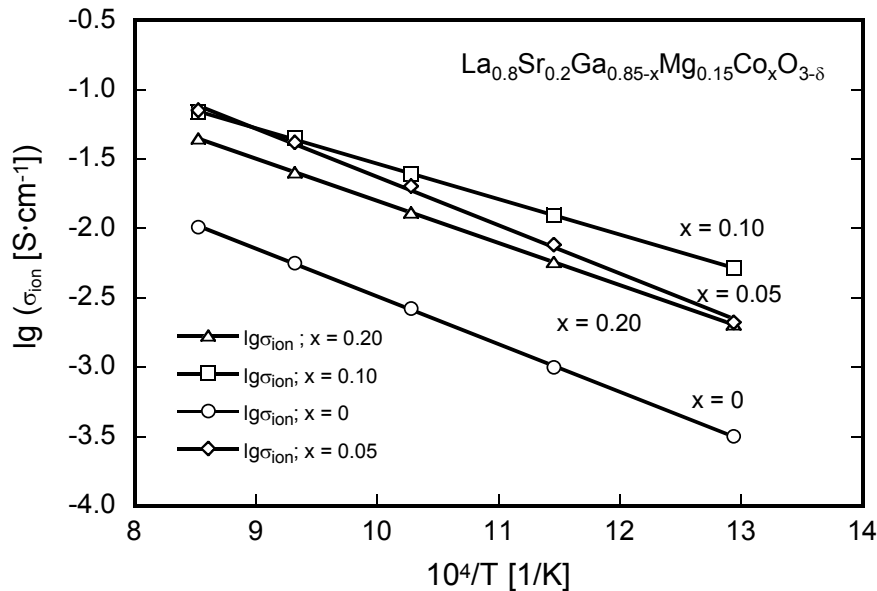


Fig. 2.5: The oxygen-ionic conductivity of $La_{0.8}Sr_{0.2}Ga_{0.75}Mg_{0.15}Co_xO_{3-\delta}$ determined from oxygen partial pressure dependence of total conductivity.

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.

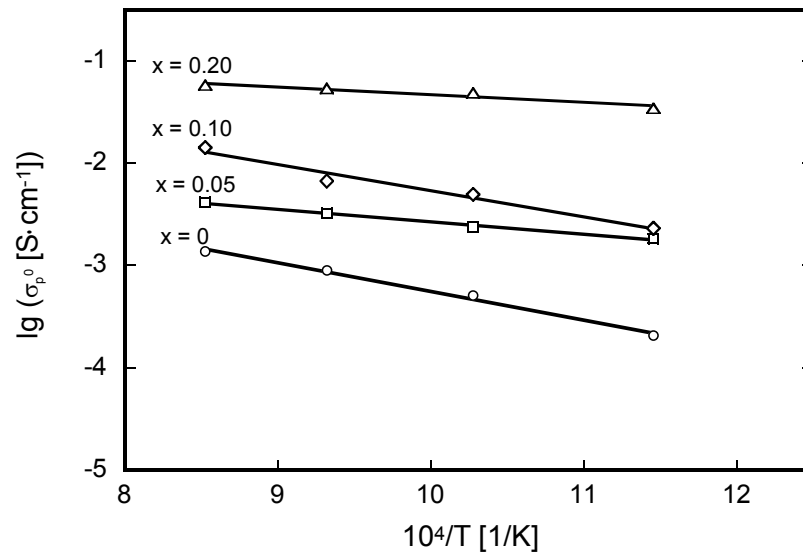


Fig.2.6: The hole conductivity σ_p^0 of the investigated compounds of LSGM at $p_{O_2}=1$ bar as a function of temperature.

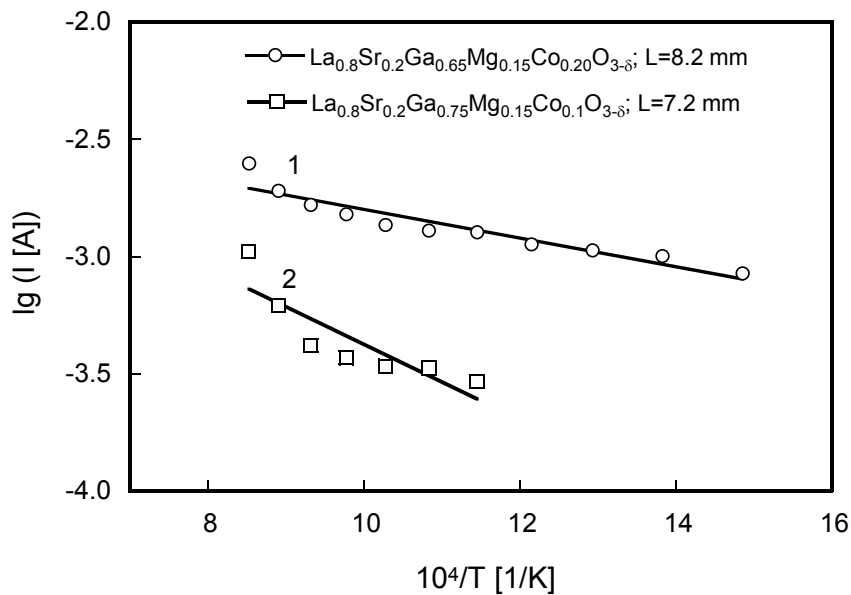


Fig. 2.7: Temperature dependence of the oxygen permeation current through the samples of Co-doped LSGM from air to argon.

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.

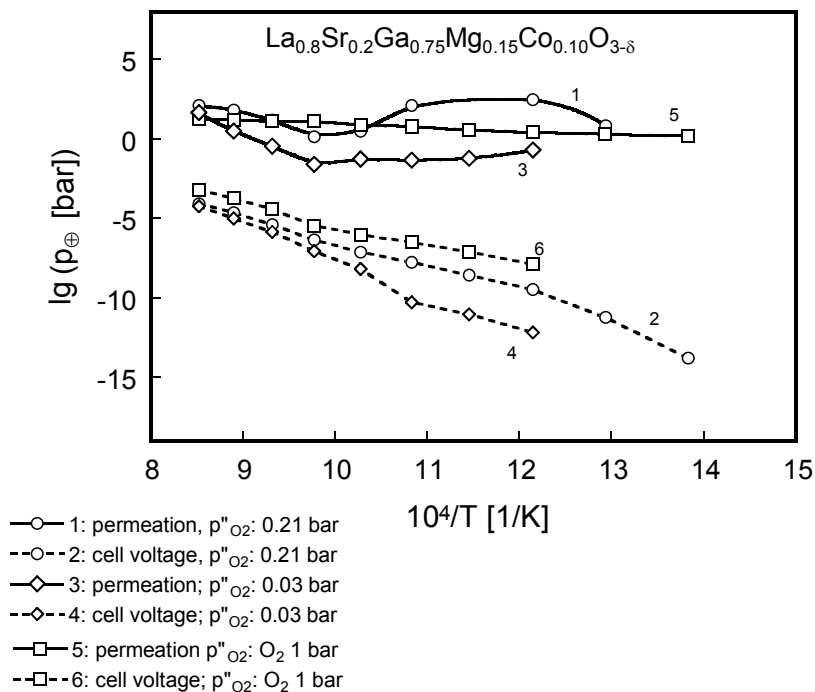


Fig. 2.8: p_{\oplus} -values of $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Ga}_{0.75}\text{Mg}_{0.15}\text{Co}_{0.10}\text{O}_{3\pm\delta}$ determined by the two measuring techniques, i.e. permeation and cell voltage measurements at different oxygen partial pressures of the cathode gas p''_{O_2} .

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.

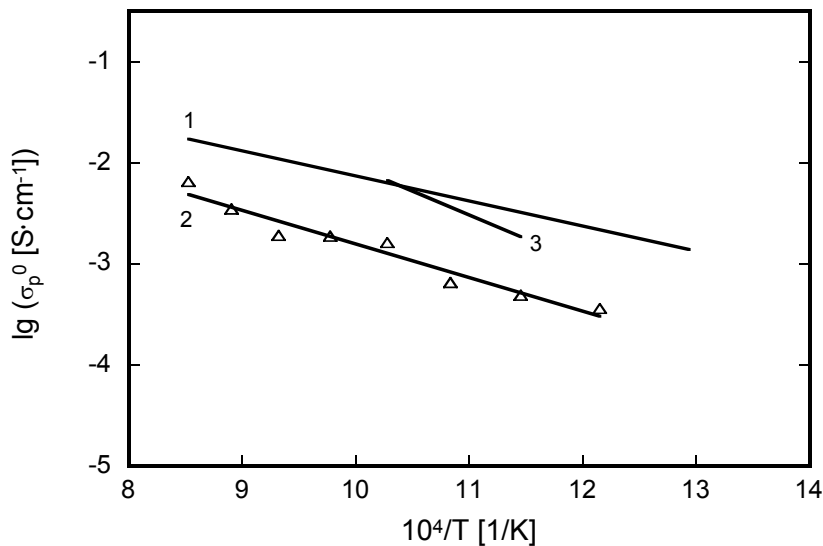


Fig.2.9: The hole electronic conductivity of the sample of LSGM doped by 10 mol % Co at $p_{O_2} = 1$ bar. The p -electronic conductivity was determined by:

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

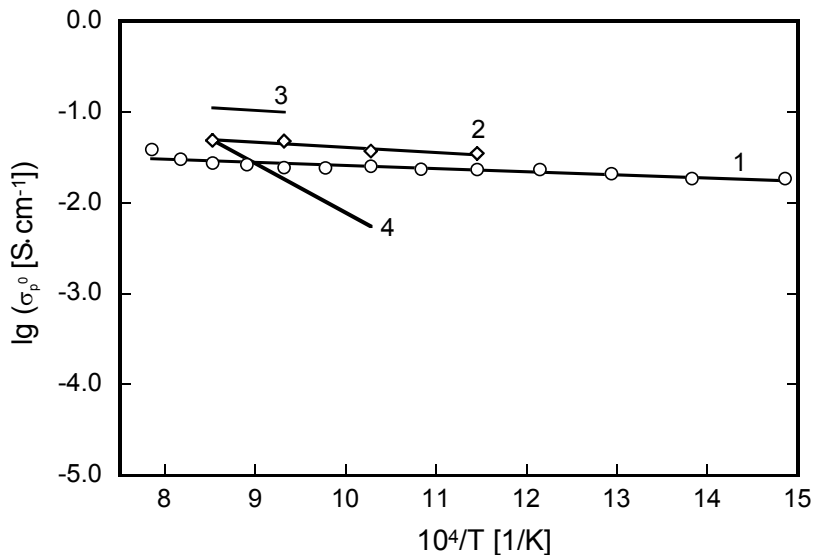


Fig. 2.10: The values of the hole electronic conductivity of the sample with 20 mol % Co at $p_{O_2}=1$ bar: 1: oxygen permeation measurements; 2: p_{O_2} -dependence of σ_{tot} obtained from the impedance measurements; 3: results of [18] measured by Hebb-Wagner-polarization technique for $La_{0.9}Sr_{0.1}Ga_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-\delta}$;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

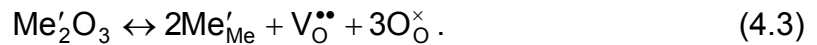
Die oben genannten festen Oxide mit einer Sauerstoffionenleitfähigkeit weisen die Anti-Frenkel-Fehlordnung auf. Der Anti-Frenkel-Typ bedeutet [14, 15, 16, 17, 18], dass sich im Anionenteilgitter ein Gleichgewicht einstellt zwischen Zwischengitterplätzen und Leerstellen. Das Kationengitter bleibt dabei 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.

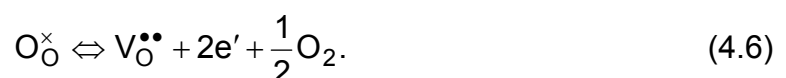
2. Extrinsische Elektronenfehlordnung

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:

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

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

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

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:

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

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 Fehlordnungdiagramm

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 .

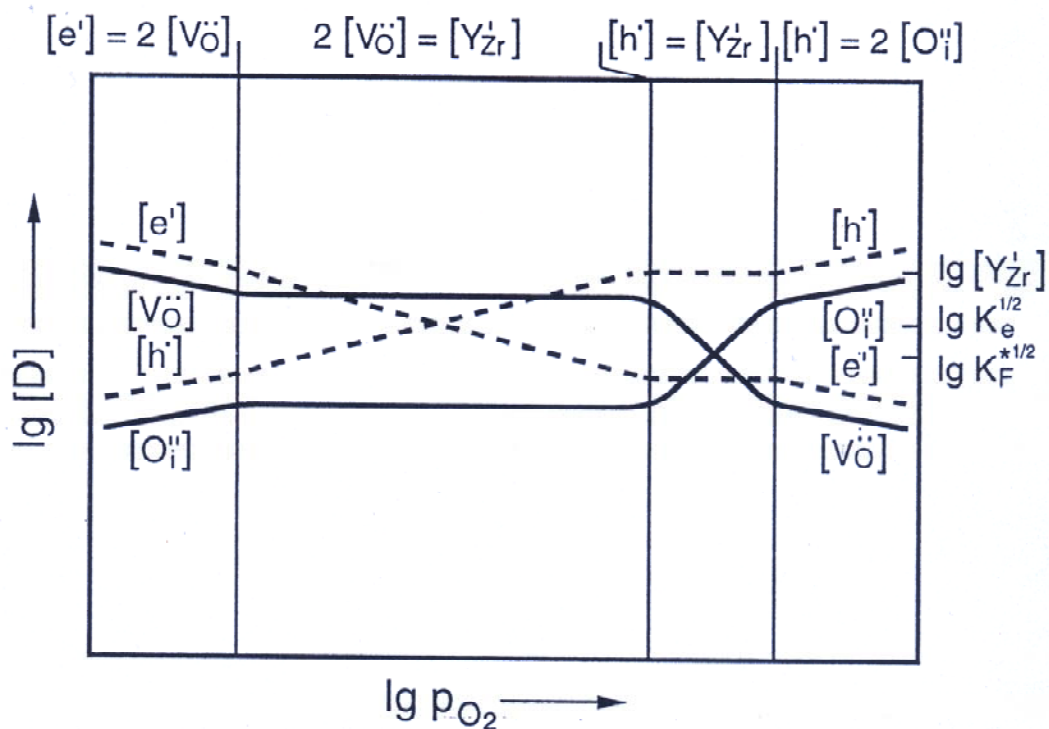


Abb. 4.1: Das Brouwer-Diagramm für YSZ (ein Beispiel für ein mit M_2O_3 dotiertes MeO_2 -Gitter) [23].

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 Sauerstoffpartialdrucken.

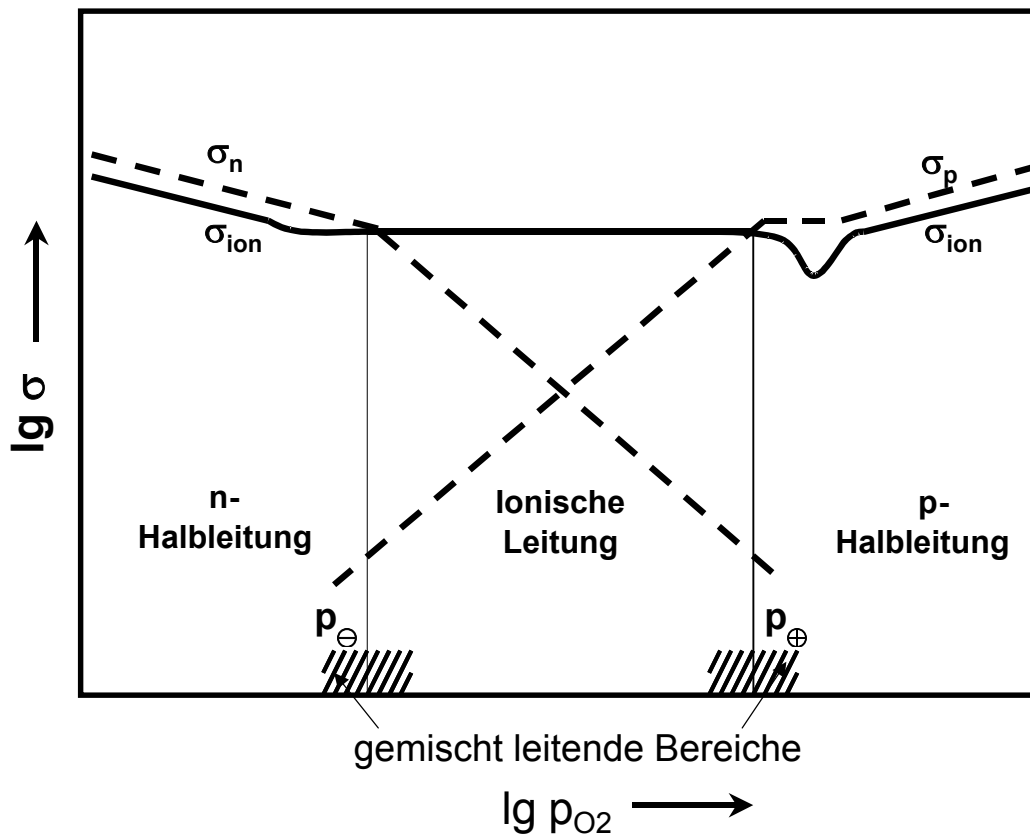


Abb. 4. 2: Das Leitfähigkeitsdiagramm für YSZ [23].

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 Platzwechsellvorgang des Sauerstoffions im Kristallgitter lässt sich für die Ionenleitfähigkeit der folgende Ausdruck ableiten:

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

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:

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

4.2 Theoretische Grundlagen der Methoden zur Charakterisierung der Leitfähigkeitseigenschaften

In der vorliegenden Arbeit wurde die Elektronenleitfähigkeit von Materialien mit gemischter Leitfähigkeit mit den folgenden Methoden untersucht:

1. Messungen der Gesamtleitfähigkeit durch Impedanzmessungen als Funktion vom p_{O_2} -Wert;
2. Zellspannungsmessungen nach Wagner;
3. Sauerstoffpermeationsmessungen;
4. Polarisationsmessungen nach Hebb-Wagner [12, 26].

Dafür wurden die Messzellen aufgebaut, in denen die zu untersuchenden Materialien als Elektrolyte dienen. Die Festelektrolyt-Messzelle ergibt sich aus der Kombination von einem Elektrolyt und zwei Elektroden mit unterschiedlichen Sauerstoffpartialdrücken:

Me (Pt)/O₂, (Inertgas), Elektrolyt

(Me - elektronisch leitende Phase als Ableitelektrode). In dieser Elektrode wird die Sauerstoffaktivität durch den Sauerstoffpartialdruck eines Sauerstoff-Inertgas-Gemisches, oder durch reinen Sauerstoff realisiert. In jedem dieser Fälle ist der ungebundene, molekulare Sauerstoff potenzialbestimmend. Mit einer Elektrode dieser Art kann ein Messbereich des Sauerstoffpotenzials von $10^7 \geq p_{O_2} \geq 10^1$ Pa überstrichen werden.

4.2.1 Messungen der Gesamtleitfähigkeit als Funktion des Sauerstoffpartialdruckes

Aus den Gleichungen (4.12), (4.17) und (4.18) ergibt sich folgender Zusammenhang zwischen der Gesamtleitfähigkeit und den p- und n-Elektronenleitungsparametern eines Sauerstoffionenleiters:

$$\sigma_{\text{tot}} = \sigma_{\text{ion}} \left[1 + \left(\frac{p_{\ominus}}{p_{O_2}} \right)^{1/4} + \left(\frac{p_{O_2}}{p_{\oplus}} \right)^{1/4} \right]. \quad (4.20)$$

Wenn der zu untersuchende Sauerstoffpartialdruckbereich innerhalb des „ionic domain“ liegt oder im Bereich, in dem nur die elektronische Leitfähigkeit eines Typs (p- oder n-Leitung) vorliegt, lässt sich die elektronische Leitfähigkeit des jeweils anderen Typs in Gl. (4.20) vernachlässigen. Die ionische Leitfähigkeit ist innerhalb dieser Gebiete vom p_{O_2} -

Wert unabhängig. Dadurch lässt sich die elektronische Leitfähigkeit des in diesem Bereich dominierenden Typs unter Benutzung der Gl. (4.20) errechnen.

In der vorliegenden Arbeit wurde die Gesamtleitfähigkeit mit Hilfe der Impedanzmessungen bestimmt.

4.2.1.1 Grundlagen der Impedanzspektroskopie

Weit verbreitet ist die 1969 von Bauerle [27] eingeführte Impedanzspektroskopie an Festkörpern, mit der komplexe Wechselstromwiderstände über einen weiten Frequenzbereich gemessen werden. Diese Methode ermöglicht wichtige Informationen über die Prozesse zu erkennen, die im Volumen der Keramik und an der Grenze zwischen dem Elektrolyt und der Elektrode ablaufen [28].

Wenn eine Wechselspannung

$$U^* = U_0 \exp(j\omega t) \quad (4.21)$$

an eine elektrochemische Zelle (Keramik-Probe mit den Elektroden) angelegt wird, fließt ein elektrischer Strom durch die Zelle:

$$I^* = I_0 \exp[j(\omega t + \varphi)], \quad (4.22)$$

wobei ω die Kreisfrequenz ist, $j = \sqrt{-1}$ die komplexe Zahl und t die Zeit. Der Strom kann auf die Spannung bezogen eine Verschiebung des Phasenwinkels φ bewirken. Dann wird der komplexe Gesamtwiderstand der elektrochemischen Zelle (Impedanz) Z^* entsprechend dem Ohmschen Gesetz wie folgt ausgedrückt:

$$Z^* = \frac{U^*}{I^*} = \frac{U_0 \exp(j\omega t)}{I_0 \exp[j(\omega t + \varphi)]} = \left(\frac{U_0}{I_0} \right) \exp(-j\varphi) = Z' \cos \varphi - Z'' \sin \varphi = Z' - jZ''. \quad (4.23)$$

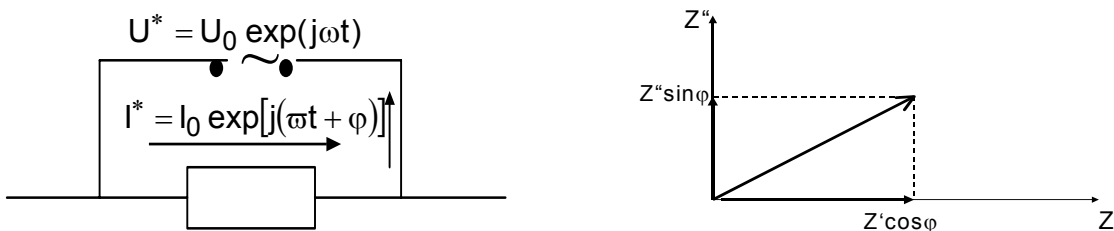
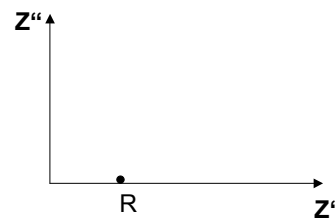
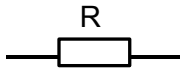


Abb. 4.3: Die elektrochemische Zelle und ihre Impedanz in komplexer Darstellung.

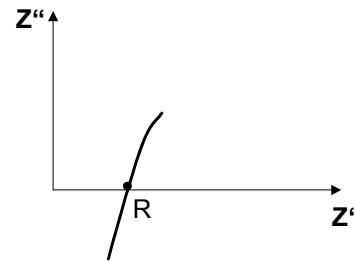
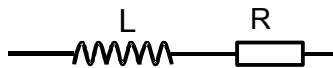
Der Wechselwiderstand setzt sich aus ohmschen, kapazitiven und induktiven Anteilen zusammen, wobei sich der Wert für die Gesamtimpedanz bei Serien- bzw. Parallelschaltungen aus den allgemeinen Rechenregeln für Wechselstromkreise ergibt.

Ersatzschaltbild

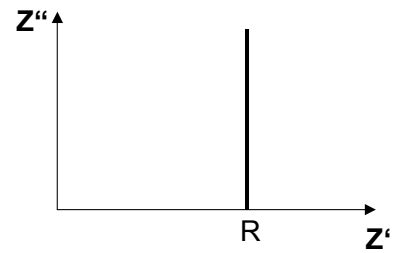
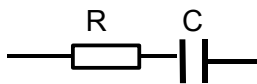
Entsprechende Ortskurve

1 aktiver ohmscher Widerstand R 

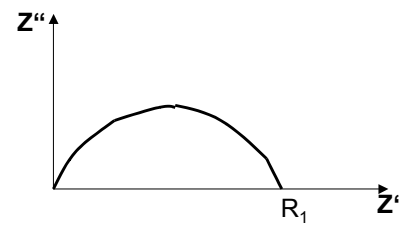
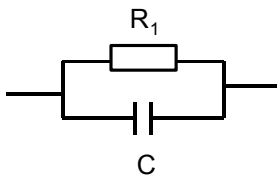
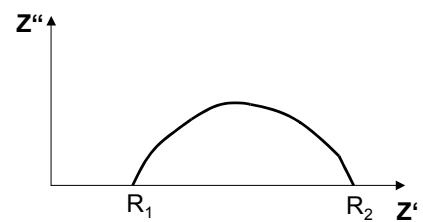
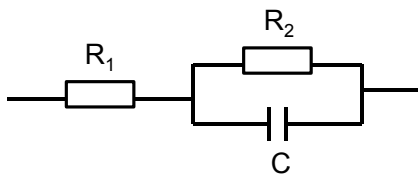
2 RL



3 RC



4 R(C)

5 $R_1R_2(C_2)$ 

Tab. 4.2: Ersatzschaltbilder

In Gl. (4.23) ist Z' der Realteil und Z'' der Imaginärteil der Impedanz. Trägt man den Imaginärteil über dem Realteil mit der Frequenz als Parameter auf, so erhält man eine Ortskurve, die als Impedanzspektrum bezeichnet wird. Die Wechselspannung erzeugt in diesem Fall unterschiedliche Prozesse im Volumen der Keramik und an der Grenze zwischen den Elektroden und der umgebenden Gasatmosphäre, wobei die Prozesse verschiedene Relaxationszeiten haben, die sich in verschiedenen Frequenzbereichen äußern. Tab. 4.2 betrachtet die einfachsten elektrischen Ersatzschaltbilder und die Impedanz-Spektren, die diesen Annahmen entsprechen [28]. Mit Hilfe dieser Methode analysiert man die Übereinstimmung zwischen erhaltenen Impedanzspektren und dem bestimmten Ersatzschaltbild, das seinerseits eine Kombination von einfachen elektrischen Elementen ist.

Die Elemente des Ersatzschaltbildes 2 in Tab. 4. 2 können einen relativ einfachen physikalischen Inhalt haben. Zum Beispiel hat ein Ionenleiter entweder eine Leitfähigkeit nur von Kationen oder nur von Anionen. Sein Widerstand ermittelt sich in diesem Fall nach dem Ohmschen Gesetz. An den blockierenden Elektroden, mit einer metallischen Leitung entsteht auf der Oberfläche der Keramik eine elektrische Doppelschicht, die als ein Kondensator betrachtet werden kann. Das Ersatzschaltbild 3 in dieser Tabelle beschreibt ein Dielektrikum mit einem Ladungsverlust, wobei R_1 als die Größe dieses Verlustes bezeichnet wird. Ersatzschaltbild 4 kann als eine elektrochemische Zelle mit nicht vollständig blockierenden Elektroden angesehen werden.

4.2.2 Sauerstoffpermeation

Die Sauerstoffpermeationsmessungen verlangen im Fall eines sauerstoffionenleitenden Mischleiters eine Zellanordnung mit getrennten Gasräumen, in denen unterschiedliche Sauerstoffpartialdrücke herrschen. Dann kommt es zu einem Sauerstoffstrom vom hohen zum niedrigen Sauerstoffpartialdruck, der aus Elektroneutralitätsgründen direkt mit dem Strom der Minoritätsträger gekoppelt ist. Dieser elektrische Strom ist ein Maß für die elektronische Leitfähigkeit, wenn ein ungehinderter Sauerstoffionenaustausch an den Elektroden vorhanden ist (Abb. 4.4). Dieser Prozess ist in mehreren Arbeiten beschrieben [30-37].

An den Oberflächen und im Volumen der Keramik stellen sich die im ersten Kapitel beschriebenen Fehlordnungsgleichgewichte ein. Aus Elektroneutralitätsgründen gilt:

$$\sum_k i_k = 0. \quad (4.24)$$

Wenn dem System kein Strom entnommen wird, folgt daraus, dass die ionischen und elektronischen Teilstromdichten $i_{\text{O}^{2-}}$ und i_e gleich groß sind:

$$\vec{i}_{\text{O}^{2-}} = -\vec{i}_e. \quad (4.25)$$

Durch die im Kristallgitter vorhandenen Sauerstoffleerstellen gelangen die Sauerstoffionen durch die Probe und damit in den Gasraum mit kleinerem Sauerstoffpartialdruck.

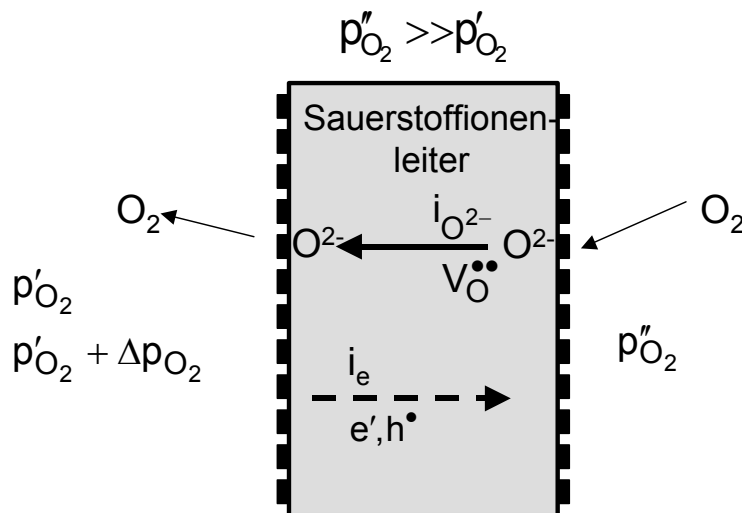


Abb. 4.4: Schematische Darstellung des Sauerstofftransports durch einen sauerstoffionenleitenden Mischleiter bei Vorliegen eines Gradienten des chemischen Sauerstoffpotenzials.

Durch die Teilstromdichte i_k wird der Transport des Ladungsträgers k im Oxid und damit im Gradienten des elektrochemischen Potentials η_k beschrieben. Für diese gilt:

$$i_k = -\frac{\sigma_k}{z_k \cdot F} \cdot \text{grad} \eta_k. \quad (4.26)$$

Unter Benutzung der Definition des elektrochemischen Potentials ergibt sich:

$$i_k = -\frac{\sigma_k}{z_k \cdot F} \cdot \text{grad} \mu_k - \sigma_k \text{grad} \varphi_k. \quad (4.27)$$

Aus den Gl. (4.26) und (4.27) erhält man folgende Beziehung:

$$-\frac{\sigma_e}{F} \text{grad} \eta_e = \frac{\sigma_{\text{ion}}}{z_{\text{ion}} F} \text{grad} \eta_{\text{ion}}. \quad (4.28)$$

Die elektrochemischen Potentiale der Sauerstoffionen und der Elektronen stehen über die Defektgleichgewichte (4.5) bzw. (4.6) miteinander in Verbindung. Durch die Kombination

der Spezies $[O_O^x]$ und $[V_O^{\bullet\bullet}]$ zum Gitterbauelement O^{2-} kann das chemische Gleichgewicht wie folgt formuliert werden:

$$\text{grad}\eta_{\text{ion}} - 2 \cdot \text{grad}\eta_e = \frac{1}{2} \text{grad}\mu_{O_2} \quad (4.29)$$

Gl. (4.29) vereinfacht sich zu der Beziehung des elektrochemischen Potentials der Elektronen wie folgt:

$$\text{grad}\eta_e = -\frac{1}{4} t_{\text{ion}} \text{grad}\mu_{O_2} \quad (4.30)$$

Das chemische Potenzial des Sauerstoffs ist gegeben durch

$$\mu''_{O_2} = \mu'_{O_2} + RT \ln p_{O_2} \quad (4.31)$$

Dann erhält man für den Elektronenstrom die Gleichung

$$i_e = \frac{RT}{4F} t_{e\sigma_{\text{ion}}} \text{grad} \ln p_{O_2} \quad (4.32)$$

Gl. (4.32) kann für den eindimensionalen Fall auf einfache Weise integriert werden:

$$i_e = \frac{RT}{4FL} \sigma_{\text{ion}} \int_{p'_{O_2}}^{p''_{O_2}} t_e d \ln p_{O_2} \quad (4.33)$$

In der Gl. (4.33) ist L die Probendicke. Die Integration dieser von Wagner [1,38] abgeleiteten Gleichung ergibt

$$i_e = \frac{RT}{FL} \sigma_{\text{ion}} \ln \frac{\left(1 + \frac{\sigma''_p}{\sigma_{\text{ion}}}\right) \cdot \left(1 + \frac{\sigma'_n}{\sigma_{\text{ion}}}\right)}{\left(1 + \frac{\sigma''_n}{\sigma_{\text{ion}}}\right) \cdot \left(1 + \frac{\sigma'_p}{\sigma_{\text{ion}}}\right)} \quad (4.34)$$

Hier sind σ''_n und σ''_p die elektronische und die defektelektronische Leitfähigkeit an der Seite der Probe mit größerem Sauerstoffpartialdruck. p''_{O_2} ; σ'_n und σ'_p sind die elektronische und die defektelektronische Leitfähigkeit an der Seite mit kleinerem Sauerstoffpartialdruck p'_{O_2} . Diese Gleichung beschreibt die Größe des Stromes der Elektronen, der dem Strom der diffundierenden Sauerstoffionen entspricht. Daraus lässt sich folglich die Elektronenleitfähigkeit bestimmen, in dem der Sauerstoffpermeationsstrom gemessen wird. Der Permeationsstrom hängt mit der Massenflussdichte j_{O_2} [$\text{mol}/\text{cm}^2 \cdot \text{s}$] wie folgt zusammen [39]:

$$j_{O_2} = \frac{I_{O^{2-}}}{4F \cdot S} \quad (4.35)$$

S ist die Oberfläche der Keramik-Probe. Kombiniert man die Gleichungen (4.33) und (4.35) erhält man die Sauerstoffpermeationsrate:

$$j_{O_2} = \frac{RT\sigma_{ion}}{4F^2L} \ln \frac{\left(1 + \frac{\sigma_p''}{\sigma_{ion}}\right) \cdot \left(1 + \frac{\sigma_n'}{\sigma_{ion}}\right)}{\left(1 + \frac{\sigma_n''}{\sigma_{ion}}\right) \cdot \left(1 + \frac{\sigma_p'}{\sigma_{ion}}\right)}. \quad (4.36)$$

Wenn die zu untersuchende Keramik überwiegend ionenleitend ist, gilt für die beiden elektronischen Leitfähigkeiten

$$\frac{\sigma_p}{\sigma_{ion}} \ll 1 \quad (4.37)$$

und

$$\frac{\sigma_n}{\sigma_{ion}} \ll 1. \quad (4.38)$$

Dann lässt sich Gleichung (4.34) vereinfachen:

$$i_e = \frac{RT}{4FL} [\sigma_p'' + \sigma_n' - \sigma_n'' - \sigma_p']. \quad (4.39)$$

Durch Substitution der Gleichungen (4.17) und (4.18) in die Gleichung (4.39) ergibt sich

$$i_e = \frac{RT \cdot \sigma_{ion}}{4FL} \left[\left(\frac{p_{O_2}''}{p_{\oplus}} \right)^{1/4} + \left(\frac{p_{\ominus}}{p_{O_2}'} \right)^{1/4} - \left(\frac{p_{\ominus}}{p_{O_2}''} \right)^{1/4} - \left(\frac{p_{O_2}'}{p_{\oplus}} \right)^{1/4} \right] \quad (4.40)$$

oder

$$i_e = \frac{R \cdot T \cdot \sigma_{ion}}{4 \cdot F \cdot L} \left[p_{\oplus}^{-1/4} (p_{O_2}''^{1/4} - p_{O_2}'^{1/4}) + p_{\ominus}^{1/4} (p_{O_2}'^{-1/4} - p_{O_2}''^{-1/4}) \right]. \quad (4.41)$$

Die praktische Durchführung der Sauerstoffpermeationsmessungen erfolgt im vorliegenden Fall im Bereich der Sauerstoffpartialdrücke $p_{O_2}' \gg p_{\ominus}$; $p_{O_2}', p_{O_2}'' \cong p_{\oplus}$, bei denen die Defektelektronenleitfähigkeit über die Elektronenleitfähigkeit dominiert. Dann lässt sich die n-elektronische Leitfähigkeit in den Gleichungen (4.39) und (4.40) vernachlässigen und (4.41) wird vereinfacht zu [31, 32]

$$i_e = \frac{RT}{4FL} (\sigma_p'' - \sigma_p') = \frac{RT\sigma_p^0}{4FL} (p_{O_2}''^{1/4} - p_{O_2}'^{1/4}) = \frac{RT\sigma_{ion}}{4FL} [p_{\oplus}^{-1/4} (p_{O_2}''^{1/4} - p_{O_2}'^{1/4})]. \quad (4.42)$$

4.2.3 Zellspannung nach Wagner

Wie oben erwähnt, gilt für das elektrochemische Potenzial der Elektronen Gleichung (4.30). Das feste Oxid steht mit den elektrisch leitenden metallischen Phasen (Me) der Elektroden im Gleichgewicht. Das elektrochemische Potenzial der Elektronen im festen

Oxid kann folgenderweise ausgedrückt werden (μ_e : chemisches Potenzial der Elektronen; φ : elektrisches Potenzial):

$$\eta_e^{\text{Oxid}} = \eta_e^{\text{Me}} = \mu_e^{\text{Me}'} - \mu_e^{\text{Me}} - F \cdot \varphi. \quad (4.43)$$

Sind die metallischen Kontakte aus gleichem Material ($\mu_e^{\text{Me}'} = \mu_e^{\text{Me}}$), so gilt

$$\text{grad}\eta_e = -F\text{grad}\varphi. \quad (4.44)$$

Aus der Gl. (4.30) ergibt sich folgender Zusammenhang zwischen dem Gradienten des elektrischen und chemischen Potenzials:

$$U = \text{grad}\varphi = \frac{t_{\text{ion}}}{4F} \text{grad}\mu_{\text{O}_2}. \quad (4.45)$$

Mit (4.31) liefert die Integration zwischen beiden Seiten die Zellspannung U:

$$U = \frac{RT}{4F} \int_{p'_{\text{O}_2}}^{p''_{\text{O}_2}} t_{\text{ion}} d \ln p_{\text{O}_2}. \quad (4.46)$$

Gl. (4.46) wurde von Wagner abgeleitet [38, 40] und nach ihm benannt. Das Integral kann gelöst werden unter der Annahme, dass für die elektronischen Leitfähigkeiten σ_p und σ_n Gln. (4.17) und (4.18) gelten. Das Ergebnis der Integration lautet

$$U = \frac{RT}{F} \left[\ln \left(\frac{p_{\oplus}^{1/4} + p_{\text{O}_2}''^{1/4}}{p_{\oplus}^{1/4} + p_{\text{O}_2}'^{1/4}} \right) + \ln \left(\frac{p_{\ominus}^{1/4} + p_{\text{O}_2}'^{1/4}}{p_{\ominus}^{1/4} + p_{\text{O}_2}''^{1/4}} \right) \right]. \quad (4.47)$$

In dieser Gleichung wird der Einfluss der elektronischen Überführung auf die Spannung einer galvanischen Zelle, d.h. der Spannungsverlust innerhalb des festen Oxides quantitativ durch die Elektronenleitungsparameter p_{\oplus} und p_{\ominus} erfasst.

Für den Idealfall eines rein ionisch leitenden Materials ($p_{\oplus} \rightarrow \infty$, $p_{\ominus} \rightarrow 0$) oder für den Fall, dass p'_{O_2} und p''_{O_2} im Gebiet reiner Ionenleitung liegen ($p_{\ominus} < p'_{\text{O}_2}; p''_{\text{O}_2} \ll p_{\oplus}$) wird die Zellspannung identisch mit der Gleichgewichtsspannung:

$$U_{\text{Nernst}} = \frac{RT}{4F} \ln \frac{p''_{\text{O}_2}}{p'_{\text{O}_2}}. \quad (4.48)$$

Die Gl. (4.48) ist die Nernstsche Gleichung für eine Sauerstoffkonzentrationszelle. Liegen die Sauerstoffpartialdrücke beider Elektroden im p-leitenden Bereich, ist mit folgenden Bedingungen zu rechnen: $p_{\ominus} \ll p'_{\text{O}_2}, p''_{\text{O}_2} \approx p_{\oplus}$. Daraus ergibt sich:

$$U = \frac{RT}{F} \left[\ln \left(\frac{p_{\oplus}^{1/4} + p_{\text{O}_2}''^{1/4}}{p_{\oplus}^{1/4} + p_{\text{O}_2}'^{1/4}} \right) + \ln \frac{p_{\text{O}_2}'^{1/4}}{p_{\text{O}_2}''^{1/4}} \right]. \quad (4.49)$$

4.2.4 Elektrodenreaktionen und Elektrodenpolarisation

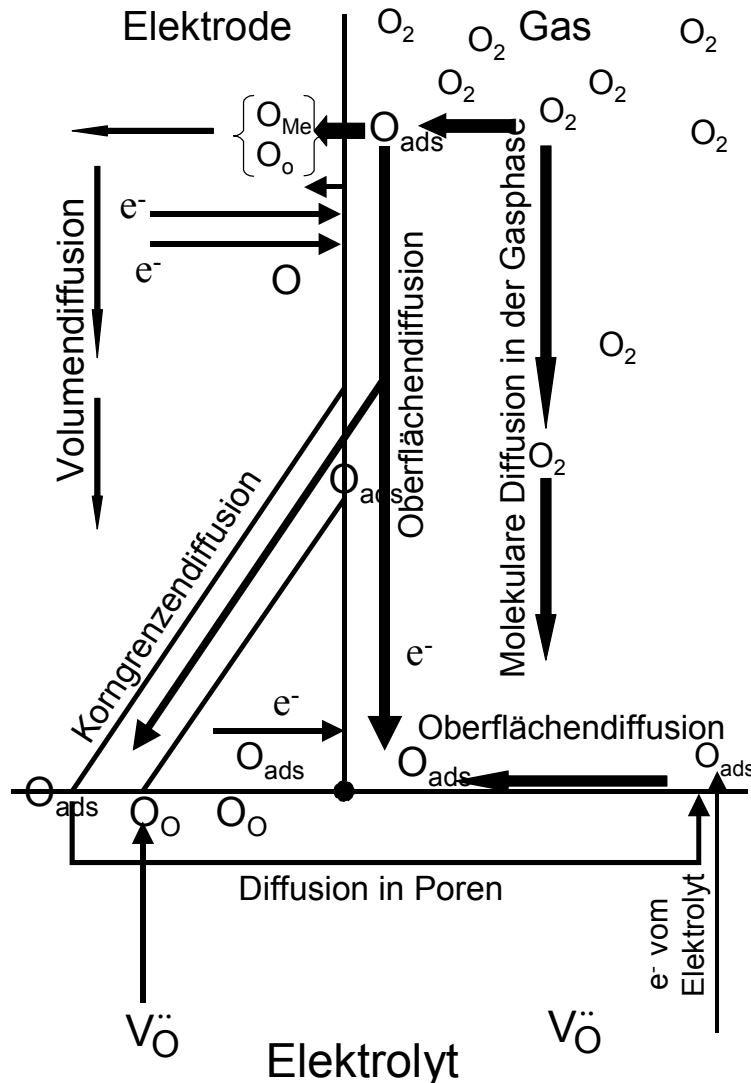


Abb. 4.5: Die möglichen Stadien des elektrochemischen Vorganges auf der Oberfläche der Gas-Elektrode [42].

Bei einem nicht zu vernachlässigendem internen Kurzschlussstrom innerhalb der zu untersuchenden Keramik kann es zu merklichen Polarisationserscheinungen kommen. In deren Folge unterscheidet sich der effektiv an der Phasengrenze zwischen dem Elektrolyten und der Elektrode wirkende Sauerstoffpartialdruck p von jenem Druck p_0 , der im übrigen Elektrodenraum herrscht und der dem Gleichgewichtszustand des Elektrodensystems entspricht. Das führt zu einem Spannungsabfall. Der elektrochemische

Vorgang auf einer Sauerstoffelektrode erfolgt in vielen Stufen [41, 42, 43]. Der Hauptanteil der an den Elektroden auftretenden Differenzen zwischen p und p_0 entfällt auf die katodisch belastete Elektrode [13]. Das ist in den Messzellenanordnungen, die in der vorliegenden Arbeit verwendet werden, eine Gas-Elektrode mit einem Edelmetall (Me) als elektronenleitende Phase. Deshalb konzentrieren sich die nachfolgenden Ausführungen auf diese Elektrodenart. Die Wirkungsweise der Elektrode ist an das Zusammenspiel an drei Phasen Gas/Elektrolyt/Pt gebunden. In diesem Dreiphasen-Mikrosystem können die folgende Teilprozesse geschwindigkeitsbestimmend sein [41]:

1. Migration der Sauerstoffleerstellen im Elektrolyten;
- 2a. Diffusion der Sauerstoffmoleküle in der Gasphase;
- 2b. Diffusion des Sauerstoffs in Poren des Oxids oder der Elektrode;
3. Diffusion des Sauerstoffs auf der Elektrodenoberfläche;
4. Lösen und Diffusion des Sauerstoffs in der Elektrode;
5. Lösen und Diffusion des Sauerstoffs im festen Elektrolyten;
6. Leerstellen und Elektronenwanderung im festen Elektrolyten;
7. Adsorption und Dissoziation der Sauerstoffmoleküle auf der Metall-(Elektroden)-Oberfläche;
8. Chemisorption und Dissoziation des Sauerstoffs auf der Oberfläche des festen Elektrolyts mit der folgenden Oberflächendiffusion der Sauerstoff-Ionen;
9. Diffusion der Elektronen über die Grenze zwischen der Elektrode und dem Elektrolyt und folgende elektrochemische Reaktion.

Es entsteht ein limitierendes Stadium auf der Gas-Elektrode. Die Art des limitierenden Stadiums wird durch die Struktur, Zusammensetzung und physikochemischen Eigenschaften des Oxides, der Elektrode, der Temperatur, dem Sauerstoffpartialdruck und die Vorgeschichte der elektrochemischen Zelle bestimmt.

Über die Ursachen der Polarisationserscheinungen, also darüber, welcher der Schritte geschwindigkeitsbestimmend ist, besteht ein breites Spektrum unterschiedlicher Meinungen. In der Literatur wurden folgende Arten der Elektrodenpolarisation beschrieben:

1. Die Elektrodenpolarisation, die durch die verlangsamte Wanderung der Sauerstoffleerstellen im festen Oxid (Elektrolyt) verursacht wird. Der Typ einer solchen Elektrodenpolarisation kann dann vorkommen, wenn die Konzentration des Sauerstoffs in der Gasphase hoch ist.

2. Die Diffusion des Sauerstoffs in der Gasphase, die eine bedeutende Rolle bei kleinen Sauerstoffpartialdrücken spielt. Diese Art der Elektrodenpolarisation wird dadurch charakterisiert, dass der Polarisationswiderstand zum p_{O_2} -Wert umgekehrt proportional ist ($R_{\eta} \propto p_{O_2}^{-1}$) und eine schwache Abhängigkeit von der Temperatur zeigt [43, 44, 45, 46].
3. Die Adsorption des Sauerstoffs, die durch folgende Reaktion ausgedrückt werden kann:



Hier sind V_{ads} eine Leerstelle für die Adsorption und O_{ads} ein adsorbiertes Sauerstoff-Atom. Die Adsorption und die Dissoziation des Sauerstoffs auf der Oberfläche der metallischen Elektrode führt bei geringer Adsorptionsrate entsprechend der Isotherme von Henry zu einer Abhängigkeit des Polarisationswiderstandes R_{η} vom Sauerstoffpartialdruck:

$$R_{\eta} \propto p_{O_2}^{-1/2} \quad (4.51)$$

[46, 47]. Bei mittleren und hohen Adsorptionsraten ist diese Abhängigkeit kompliziert und schwer zu beschreiben [47]. Die Abhängigkeit des Polarisationswiderstandes vom Sauerstoffpartialdruck, der durch die Sauerstoffadsorption bestimmt wird, kann auch oft einen Extremwert haben [52].

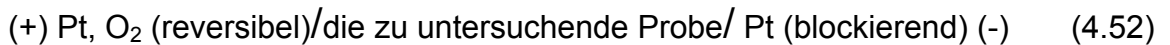
4. Die Oberflächendiffusion des Sauerstoffs auf den Metalloberflächen, die auch ein Grund für die Elektrodenpolarisation sein kann. Nach [41] ist die Sauerstoffadsorption im Bereich maßvoller Temperaturen (bis ~ 773 K) eine limitierende Stufe des Elektrodenprozesses und bei erhöhten Temperaturen ($> \sim 813$ K)- die Oberflächendiffusion.

In der Literatur wurde auch beschrieben, dass mehrere Reaktionsschritte für die Elektrodenpolarisation gleichzeitig verantwortlich sein können und die Elektrodenreaktion limitieren. Nguyen [44] zeigte, dass eine solche Abhängigkeit des Polarisationswiderstandes $R_{\eta} \propto p_{O_2}^{-3/8}$ auftritt, wenn das Elektrodenverfahren durch die Reihenfolge aus der Adsorption der Sauerstoff-Atome, ihrer folgenden Diffusion und Reduktion auf der Kathodenoberfläche kontrolliert wird. Wenn die Reihenfolge aus der Adsorption, Diffusion und Reduktion der Sauerstoffmoleküle limitiert ist, so kommt es zu dieser Abhängigkeit $R_{\eta} \propto p_{O_2}^{5/8}$ [44,46]. Das wurde bei den Polarisationsuntersuchungen auf das mit 10 mol % Y_2O_3 stabilisierte ZrO_2 mit porösen Au-Elektroden festgestellt.

Die Mannigfaltigkeit der Ergebnisse resultiert aus der Vielzahl der zur Wirkung kommenden Einflussfaktoren. So ändert sich die Natur des geschwindigkeitsbestimmenden Schritts mit der Temperatur, dem Sauerstoffpartialdruck und der Polarisationsspannung. Die Sauerstoffpartialdruckabhängigkeit ist selbst eine Funktion von T und η . Nach den Literaturdaten haben außer den genannten die folgenden Faktoren einen Einfluss auf die Elektrodenpolarisation: die Art des Festelektrolyten [96], seine mikroskopische Zusammensetzung [118] und Sauerstoffleerstellenkonzentration [119], die Art des Elektrodenmaterials [41, 118], Vorbehandlung [52], Porosität [43, 45] und Herstellungsbedingungen der Elektrodenschicht [43, 45].

4.2.5 Polarisationsmessungen nach Hebb-Wagner

Diese Methode wurde von Hebb [48] und Wagner [49] für die Bestimmung der elektronischen Leitfähigkeit in Festkörpern entwickelt [50, 51]. Dabei werden Strom-Spannungs-Kurven mit einer Zellenanordnung aufgenommen, die eine reversible und eine blockierende Elektrode bezüglich des Sauerstoffs aufweisen.



Durch Anlegen einer Spannung mit entsprechender Polarität, die kleiner als die Zersetzungsspannung sein muss, so dass an der blockierenden Elektrode kein Sauerstoff nachgeliefert werden kann, kommt der Sauerstoffionenstrom mit der Zeit zum Erliegen und der im stationären Zustand fließende Strom wird nur noch durch die elektronischen Ladungsträger verursacht. Dadurch können die Leitfähigkeiten der elektronischen Ladungsträger bestimmt werden. Voraussetzung ist die vollständige Blockierung der Sauerstoffionen.

Obwohl die Sauerstoffionen im festen Oxid beweglich sind, vermitteln sie unter der Blockierung keinen Strom, denn der elektrochemische Gradient der Sauerstoffionen ist gleich null:

$$\text{grad}\eta_{\text{O}^{2-}} = 0. \quad (4.53)$$

Der Stromtransport findet im Gradienten des elektrochemischen Potentials der Elektronen und Löcher statt. Für den Strom, der durch die Kette (4.52) fließt, gilt

$$i = i_e + i_h \quad (4.54)$$

und wegen (4.26):

$$i = i_{el} = \frac{\sigma_n}{F} \text{grad}\eta_e - \frac{\sigma_p}{F} \text{grad}\eta_h. \quad (4.55)$$

Mit $\text{grad}\eta_e = -\text{grad}\eta_h$ (4.56)

ist

$$i = \frac{\sigma_n + \sigma_p}{F} \text{grad}\eta_e \quad (4.57)$$

gleichbedeutend mit (4.55).

Unter der Bedingung der Blockierung des Stromes der Sauerstoffionen (4.53) ergibt sich aus Gl. (4.29):

$$\text{grad}\mu_{\text{O}_2} = -4\text{grad}\eta_e. \quad (4.58)$$

Unter Berücksichtigung von (4.44) erhält man:

$$\text{grad}\mu_{\text{O}_2} = 4FU. \quad (4.59)$$

Das heißt, dass die an den Elektroden der Zelle (4.52) angelegte Spannung ein Maß des Gradienten des chemischen Potentials des Sauerstoffs auf beiden Seiten der zu untersuchenden Probe ist. Da der Sauerstoffpartialdruck auf der reversiblen Elektrode vorgegeben ist, ist die Spannung U ein Maß für das chemische Potenzial des Sauerstoffs an der blockierenden Elektrode.

Aus den Gln. (4.57) und (4.58) folgt daraus:

$$i = -\frac{1}{FL} \int_{\mu'_{\text{O}_2}}^{\mu''_{\text{O}_2}} (\sigma_p + \sigma_n) d\mu_{\text{O}_2}. \quad (4.60)$$

Die Abhängigkeit der partiellen elektronischen Leitfähigkeiten vom Sauerstoffpartialdruck werden durch die Gleichungen (4.15) und (4.16) dargestellt. Sie lassen sich mit Hilfe (4.31) wie folgt ausdrücken:

$$\sigma_p = \sigma_p^0 \exp\left(\frac{\mu''_{\text{O}_2} - \mu'_{\text{O}_2}}{4RT}\right) \quad (4.61)$$

und
$$\sigma_n = \sigma_n^0 \exp\left(-\frac{\mu''_{\text{O}_2} - \mu'_{\text{O}_2}}{4RT}\right). \quad (4.62)$$

Durch Einsetzen der Gleichungen (4.61), (4.62) und (4.59) in die Gleichung (4.60) ergibt sich die Hebb-Wagner-Gleichung, die den Zusammenhang zwischen dem Polarisationsstrom und der angelegten Spannung U_{pol} beschreibt :

$$i_e = \frac{RT}{FL} \left\{ \sigma_p^0 \left[1 - \exp\left(-\frac{FU_{\text{pol}}}{RT}\right) \right] + \sigma_n^0 \left[\exp\left(-\frac{FU_{\text{pol}}}{RT}\right) - 1 \right] \right\}. \quad (4.63)$$

In Gl. (4.63) sind σ_p^0 und σ_n^0 die Defektelektronen- und die Elektronenleitfähigkeit bei einem p_{O_2} -Wert von 1 bar.

Diese Gleichung hat zwei Grenzfälle: Wenn auf der reversiblen Elektrode die Defektelektronenleitfähigkeit viel höher ist als die Elektronenleitfähigkeit, erreicht der Strom seinen Grenzwert

$$i_e \cong \frac{RT}{FL} \sigma_p^0. \quad (4.64)$$

Bei hohen angelegten Spannungen überwiegt der Strom der Elektronen und Gl. (4.63) verändert sich:

$$i_e \cong \frac{RT}{FL} \sigma_n^0 \exp\left(-\frac{FU}{RT}\right). \quad (4.65)$$

Für den Logarithmus des elektronischen Stromes gilt dann:

$$\lg i_e \cong \lg\left(\frac{RT}{FL} \sigma_n^0\right) - \frac{FU}{RT}. \quad (4.66)$$

Die Gleichungen (4.64) bis (4.66) können zur Berechnung von σ_p^0 , σ_n^0 in Abhängigkeit vom chemischen Potenzial des Sauerstoffs auf der Seite der reversiblen Elektrode herangezogen werden.

4.3 Das System $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Ga}_{1-y}\text{Mg}_y\text{O}_{3-\delta}$

Es ist bekannt, dass Lanthangallate eine Perowskit-Struktur aufweisen [3, 4, 5, 6]. Oxide mit Perowskit-Struktur (ABO_3) haben ein sehr stabiles Kristallgitter und bei einer Substitution des Kations A durch ein anderes Kation mit einer niedrigeren Valenz können viele Sauerstoffleerstellen entstehen. Deshalb wurde die Migration der Sauerstoffionen in der Perowskitstruktur ausführlich untersucht. Takahashi und Mitarb. [53] berichteten, dass Ca-dotiertes LaAlO_3 eine hohe Gesamtleitfähigkeit ($5 \cdot 10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$ bei 800°C) zeigt. Eine der ersten Arbeiten an Ga-substituierten Perowskit-Oxiden wurde von Ishihara [3] durchgeführt. Dabei wurde festgestellt, dass $\text{Nd}_{0.9}\text{Ca}_{0.1}\text{AlO}_3$ mit Ca in den Nd- und Ga in den Al-Positionen eine so hohe Gesamtleitfähigkeit zeigen, dass sie mit der Leitfähigkeit der Oxide auf ZrO_2 -Basis vergleichbar sind. Zum ersten Mal wurde über die Substitution von Sr in den La-Positionen und Mg in den Ga-Positionen in LaGaO_3 -Oxiden (LSGM) von Ishihara [3, 4] und Feng und Goodenough [5] berichtet. Nach diesen Ergebnissen ist die Gesamtleitfähigkeit von $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Ga}_{0.8}\text{Mg}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ bei 800°C drei mal höher als die Leitfähigkeit von YSZ [4]. Dabei bleibt die Gesamtleitfähigkeit von LSGM im Bereich von 1 bis 10^{-20} bar bei 600°C und 800°C unverändert [3, 4, 5]. Die Phase mit der Zusammensetzung $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Ga}_{0.85}\text{Mg}_{0.15}\text{O}_{2.825}$ zeigt die höchste Leitfähigkeit von allen LSGM-Materialien (0.14 S cm^{-1} bei 700°C), die viermal die Leitfähigkeit von YSZ überschreitet [54, 55].

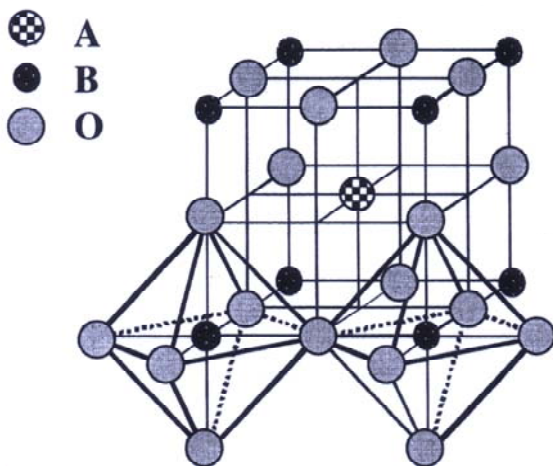


Abb. 4.6: Struktur der Perowskite. Im Fall der substituierten Lanthangallate sind die A-Positionen von La^{3+} besetzt und die B-Positionen von Ga^{3+} -Ionen.

Es wurde gefunden, dass bei der Substitution von Sr^{2+} und Mg^{2+} in $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Ga}_{1-y}\text{Mg}_y\text{O}_{3-\delta}$ ein Wert von $(x+y) = 0,25$ erreicht werden kann [54]. Die Grenze der Löslichkeit von Mg^{2+} ändert sich mit dem Sr-Gehalt. Gorelov und Mitarbeiter [56] haben die Grenze der

Löslichkeit von Sr und Mg mit $x = y \approx 0.16$ festgestellt. Bei x und $y < 0.16$ befindet sich das System im einphasigen Gebiet [56]. Wenn Sr und/oder Mg im Überschuss vorhanden sind, bilden sich neben der Hauptphase $\text{LaSrGa}_3\text{O}_7$ (JCPDP 45-0637) und LaSrGaO_4 (JCPDS 24-1208). Wenn $x > 0.16$ ist, wird nur $\text{LaSrGa}_3\text{O}_7$ als Nebenphase identifiziert. Wenn $y > 0.16$ ist, wird die Phase LaSrGaO_4 neben der Perowskitphase detektiert. Wenn x und $y > 0.16$ sind, findet man beide Nebenphasen [56]. Die Autoren [55, 57] berichten, dass die Grenze der Löslichkeit von Sr im ternären System La_2O_3 -SrO- Ga_2O_3 eher klein ist. Wenn aber Mg und Sr gleichzeitig zusammen anwesend sind, dann nimmt die Löslichkeitsgrenze zu. Die Ergebnisse sind in Tabelle 4.3 zusammengestellt. Majewski und Mitarbeiter [57] berichten, dass das Maximum der Sr- und Mg-Löslichkeit in der Vierkomponenten- LaGaO_3 -Komposition bei 1350°C - 1400°C der stöchiometrischen Zusammensetzung $\text{La}_{0.88}\text{Sr}_{0.12}\text{Ga}_{0.85}\text{Mg}_{0.15}\text{O}_{3-\delta}$ entspricht. Diese Werte sind wesentlich kleiner als die von Huang [55] und Gorelov [56] berichteten.

LaGaO_3 -Oxid hat eine orthorhombische Struktur (JCPDS 24-1102) [54]. Bei der Substitution der La-Ionen durch Sr^{2+} und der Ga-Ionen durch Mg^{2+} ändern sich zunächst die Gitterkonstanten und bei größeren Gehalten wird die Gitterstruktur kubisch (siehe Tab. 4.4).

Slater und Mitarbeiter [59] haben sowohl undotiertes LaGaO_3 , als auch die Zusammensetzungen $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Ga}_{0.8}\text{Mg}_{0.2}\text{O}_{2.85}$ durch Neutronendiffraktion mit hoher Auflösung untersucht und haben gefunden, dass Sr- und Mg-substituiertes LSGM weder orthorhombisch noch kubisch ist, sondern eine monokline Struktur besitzt. Die Autoren dieser Arbeit sind der Meinung, dass die Veränderung der Symmetrie bei früheren Untersuchungen nicht deutlich wurde, denn die monokline Abweichung von der orthorhombischen Struktur ist so gering, dass sie nur durch Pulverneutronendiffraktion mit einer hohen Auflösung detektiert werden kann. Für undotierte LaGaO_3 ist der Winkel $\beta = 90^\circ$ präzisierend, und bei $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Ga}_{0.8}\text{Mg}_{0.2}\text{O}_{2.85}$ weicht dieser Winkel bis zu $90,06^\circ$ ab. Die Parameter des Gitters ergeben sich folgendermaßen $a = 0,781603 \text{ \AA}$, $b = 5.5393 \text{ \AA}$, $c = 5.51467 \text{ \AA}$ und $\beta = 90,0600^\circ$ [59].

Sammes und Mitarbeiter [60] haben die mechanischen Eigenschaften von $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Ga}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}_{2.85}$ -Phasen untersucht und fanden, dass die Festigkeit und die Härte der untersuchten Keramiken relativ niedrig sind. Die untersuchten mechanischen Eigenschaften waren schlechter als die von YSZ.

x	y	Phasen	x	y	Phasen
	0.05	Perowskit		0.05	LaSrGa ₃ O ₇ + Perowskit
	0.10	Perowskit		0.10	Perowskit
0.05	0.15	Perowskit	0.10	0.15	Perowskit
	0.20	LaSrGaO ₄ + Perowskit		0.20	LaSrGaO ₄ + Perowskit
	0.25	LaSrGaO ₄ + Perowskit		0.25	LaSrGaO ₄ + Perowskit
	0.05	LaSrGa ₃ O ₇ + Perowskit		0.05	LaSrGa ₃ O ₇ + Perowskit
	0.10	Perowskit		0.10	LaSrGa ₃ O ₇ + Perowskit
	0.15	Perowskit		0.15	LaSrGa ₃ O ₇ + Perowskit
0.15	0.17	Perowskit	0.20	0.17	Perowskit
	0.20	LaSrGaO ₄ +Perowskit		0.20	Perowskit
	0.25	LaSrGaO ₄ + Perowskit		0.25	LaSrGaO ₄ + Perowskit
	0.05	LaSrGa ₃ O ₇ +LaSrGaO ₄ +Perowskit		0.20	LaSrGa ₃ O ₇ +LaSrGaO ₄ +
0.25	0.10	LaSrGa ₃ O ₇ +LaSrGaO ₄ +Perowskit	0.25	0.25	Perowskit
	0.15	LaSrGa ₃ O ₇ +LaSrGaO ₄ +Perowskit			

Tabelle 4.3: Die Phasengleichgewichte im System $La_{1-x}Sr_xGa_{1-y}Mg_yO_{3-\delta}$ nach [55].

Zusammensetzung	Symmetrie
LaGaO ₃ (JCPDS24-1102)	orthorhombisch
La _{0.9} Sr _{0.1} GaO _{2.95}	orthorhombisch
La _{0.9} Sr _{0.1} Ga _{0.8} Mg _{0.2} O _{2.85}	orthorhombisch
La _{0.9} Sr _{0.1} Ga _{0.75} Mg _{0.25} O _{3-δ}	kubisch
La _{0.85} Sr _{0.15} Ga _{0.8} Mg _{0.2} O _{3-δ}	kubisch
La _{0.8} Sr _{0.2} Ga _{0.85} Mg _{0.15} O _{2.825}	kubisch

Tabelle 4.4: Strukturen von unterschiedlichen LSGM-Zusammensetzungen [54].

4.3.1 Ionenleitfähigkeit von LSGM

Im undotierten LaGaO_3 entstehen Sauerstoffleerstellen durch die Anti-Frenkel-Fehlordnung [54, 55]. Die Konzentration dieser Defekte ist sehr klein und stark von der Temperatur abhängig. Die Substitution von La durch Sr und von Ga durch Mg ermöglicht, die Anzahl der Sauerstoffleerstellen zu erhöhen:

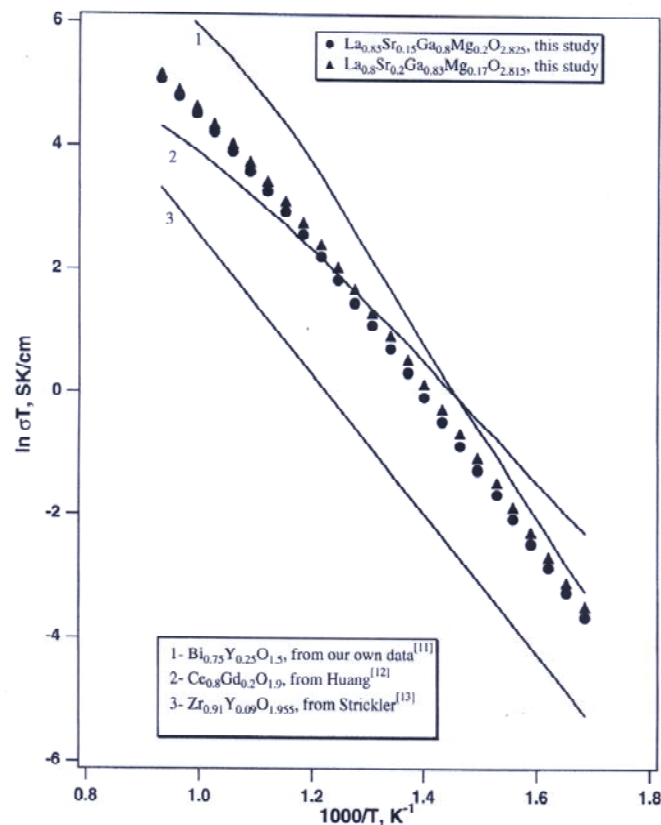
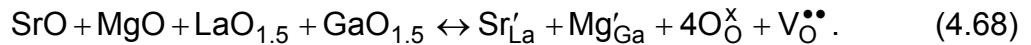


Abb. 4.7: Die Abhängigkeit der Leitfähigkeit von LSGM im Vergleich zum YSZ (zitiert aus [4]).

So liefert die Substituierung eines La^{3+} -Ions durch ein Sr^{2+} -Ion und ein Ga^{3+} -Ion durch ein Mg^{2+} -Ion die Bildung einer Sauerstoffleersteile.

Abb. 4.7 zeigt die Gesamtleitfähigkeit von $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Ga}_{0.8}\text{Mg}_{0.2}\text{O}_{2.85}$, (LSGM 1020) im Vergleich zu den Leitfähigkeiten einiger herkömmlicher ionischer Leiter mit Fluorit-Struktur. Aus diesen und auch anderen Ergebnissen [54,55] kann man deutlich sehen, dass die Leitfähigkeiten Sr- und Mg-substituierter Lanthangallate größer sind als die typischen Leitfähigkeiten von Elektrolyten auf der Basis von ZrO_2 und CeO_2 , aber kleiner als die

Werte der Bi_2O_3 -Keramiken. Es ist wohl bekannt, dass der Bereich der ionischen Leitfähigkeit der Elektrolyte auf der Basis von Bi_2O_3 - und CeO_2 begrenzt ist, denn bei niedrigen Sauerstoffpartialdrücken dominiert die n-elektronische Leitfähigkeit [62, 63]. Außerdem besitzt Bi_2O_3 eine niedrige thermische Stabilität, was ein großer Nachteil für die mögliche Anwendung dieser Materialien als Elektrolyte für Brennstoffzellen ist. Im Gegensatz dazu bleibt die Leitfähigkeit von Sr- und Mg-dotierten LaGaO_3 unabhängig vom Sauerstoffpartialdruck im Bereich von 10^{-20} bar bis 1 bar erhalten [4, 9, 54, 55, 64, 65].

4.3.2 Elektronenleitfähigkeit von LSGM

In [66] wurde die Gesamtleitfähigkeit in Abhängigkeit vom Sauerstoffpartialdruck in einem Bereich von 10^{-15} Pa bis $2,1 \cdot 10^5$ Pa untersucht. Die Kurve $\lg\sigma_{\text{tot}} - \lg p_{\text{O}_2}$ zeigt einen kleinen, aber nicht unbeträchtlichen positiven Anstieg im gesamten untersuchten p_{O_2} -Bereich, was die Autoren dieser Arbeit auf einen Anteil der p-Elektronenleitfähigkeit zurückführen.

Literaturdaten über die elektronische Leitfähigkeit von LSGM sind eher selten. In [4] wurden Zellspannungsmessungen an LSGM 1020 und LSGM 1010 an H_2 - O_2 Sauerstoffkonzentrationsketten durchgeführt. Die gemessenen Zellspannungswerte weichen sehr wenig von der theoretischen Nernst-Spannung ab, was auf eine kleine elektronische Leitfähigkeit und den überwiegend ionischen Charakter der Leitfähigkeit hinweist [4]. J. W. Stevenson und Mitarbeiter [64] haben die ionischen Überföhrungszahlen mit Hilfe der Polarisationsmethode bei 600 – 1000 °C gemessen. Die elektronischen Überföhrungszahlen waren bei diesen Messungen nicht größer als 0.06 für p_{O_2} -Werte = 10^{-18} bar und nicht größer als 0.01 bei einem p_{O_2} -Wert von 10^{-3} bar.

Kim und Yoo [9] und Jang und Choi [10] haben die Größe der elektronischen Leitfähigkeit mit Hilfe der Hebb-Wagner-Polarisationsmessung mit Luft an der reversiblen Elektrode für $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Ga}_{0.8}\text{Mg}_{0.2}\text{O}_{3\pm\delta}$ [9,10] und $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Ga}_{0.9}\text{Mg}_{0.1}\text{O}_{3\pm\delta}$ [10] ermittelt. Anderson und Mitarbeiter [66] haben die Elektronenleitfähigkeit von $\text{La}_{0.95}\text{Sr}_{0.05}\text{GaO}_3$ mit Hilfe der Hebb-Wagner-Polarisationsmessung bestimmt. Als Gasatmosphäre für die reversible Elektrode diente in diesem Fall Luft. Die elektronischen Überföhrungszahlen lagen bei ca. 10^{-2} - 10^{-3} [10], die viel größer sind als die Werte der elektronischen Leitfähigkeit von ZrO_2 . Diese Daten sind in Übereinstimmung zu den Ergebnissen von Yoo und Mitarbeitern [9]. Jang und Mitarbeiter [10] haben auch gefunden, dass die elektronische Leitfähigkeit mit der Vergrößerung der Sr- und Mg-Dotierungskonzentrationen steigt. Die elektronische Leitfähigkeit von $\text{La}_{0.95}\text{Sr}_{0.05}\text{GaO}_3$ [66] ist wesentlich kleiner und liegt bei einem Wert von

$9,11 \cdot 10^{-6}$ ($t_{el} \approx 2 \cdot 10^{-4}$). Die Ergebnisse dieser Arbeiten, die mit der Hebb-Wagner-Methode durchgeführt wurden, sind in Abb. 4.8 zusammengestellt.

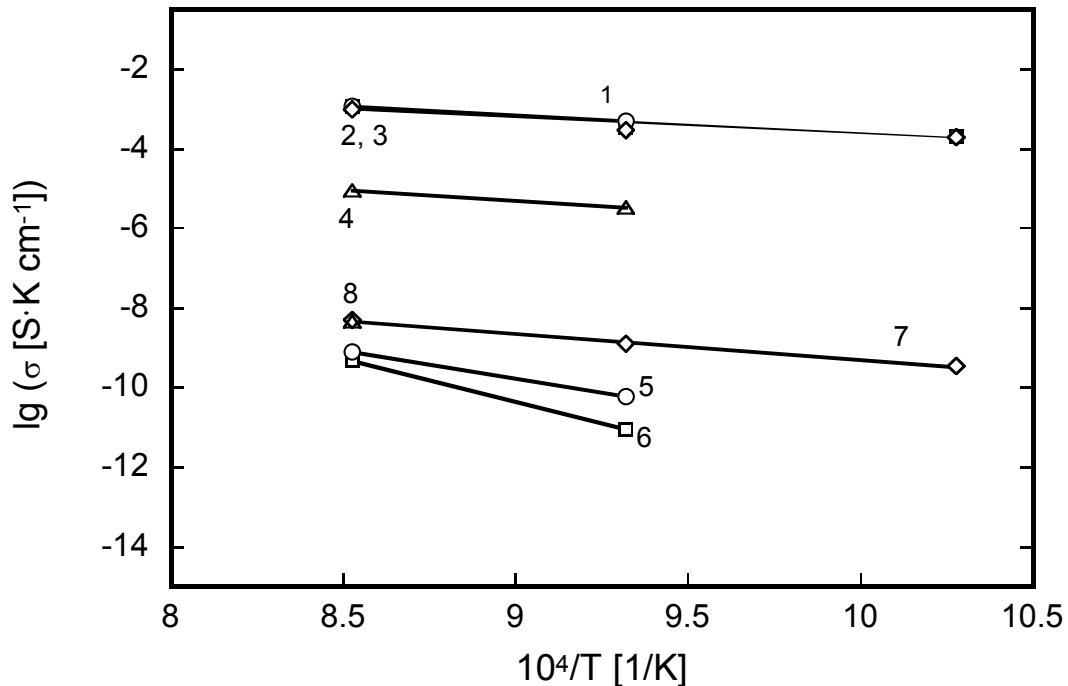


Abb. 4.8: Literaturzusammenstellung der Elektronenleitfähigkeiten σ_p^0 und σ_n^0 von Lanthangallaten (bei einem p_{O_2} -Wert von 1 bar):

- 1: σ_p^0 von $La_{0.9}Sr_{0.1}Ga_{0.8}Mg_{0.2}O_{3\pm\delta}$ [9]; 2: σ_p^0 von $La_{0.9}Sr_{0.1}Ga_{0.8}Mg_{0.2}O_{3\pm\delta}$ [10];
 3: σ_p^0 von $La_{0.9}Sr_{0.1}Ga_{0.9}Mg_{0.1}O_{3\pm\delta}$ [10]; 4: σ_p^0 von $La_{0.95}Sr_{0.05}GaO_{3\pm\delta}$ [66];
 5: σ_n^0 von $La_{0.9}Sr_{0.1}Ga_{0.8}Mg_{0.2}O_{3\pm\delta}$ [9]; 6: σ_n^0 von $La_{0.9}Sr_{0.1}Ga_{0.8}Mg_{0.2}O_{3\pm\delta}$ [10];
 7: σ_n^0 von $La_{0.9}Sr_{0.1}Ga_{0.8}Mg_{0.2}O_{3\pm\delta}$ [10]; 8: σ_n^0 von $La_{0.95}Sr_{0.05}GaO_{3\pm\delta}$ [66].

Es sei erwähnt, dass die mit Hilfe der Hebb-Wagner-Methode ermittelte elektronische Leitfähigkeit oft etwas größer ist, als die, die mit anderen Methoden bestimmt wurde [67]. Diese Autoren erklären die Differenzen damit, dass eine gute Blockierung zwischen der zu untersuchenden Keramik und der blockierenden Elektrode schwierig zu erreichen ist.

4.3.3 Leitfähigkeitseigenschaften von $La_{1-x}Sr_xGa_{1-y-z}Me_zO_3$ (Me : Fe, Co, Ni, Cr oder Nb)

Ishihara [68] und Keppeler und Mitarbeiter [2] haben die Änderung der Leitfähigkeitseigenschaften von $La_{0.8}Sr_{0.2}Ga_{0.8}(Mg, Co)_{0.2}O_{3\pm\delta}$ bei der Substitution von

Kobalt in Ga-Positionen betrachtet. Sie haben gezeigt, dass die Gesamtleitfähigkeit mit zunehmender Kobalt-Dotierung in starkem Maße steigt und bei der Zusammensetzung $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Ga}_{1-x}(\text{Mg}, \text{Co})_{0.2}\text{O}_{2.85}$ bei 850°C den Wert von 0.6 S/cm erreicht. Long und Mitarbeiter [69] haben das System $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Ga}_{1-y}\text{Ni}_y\text{O}_{3\pm\delta}$ (LSGN) untersucht und haben für die Zusammensetzung mit $y=0.5$ den Wert von $\sigma = 50 \text{ S/cm}$ gemessen. Ein so großer Wert der Leitfähigkeit macht die mit Kationen der Übergangsmetalle dotierten Lanthangallate interessant und zeigt eine Perspektive für weitere Anwendungen. In [6] wurde die Wirkung der Dotierung von verschiedenen Übergangsmetallen (Co, Fe, Ni, Co, Mn) auf die Leitfähigkeit von LSGM untersucht. Kobaltsubstituierte Lanthangallate zeigten dabei den größten Wert der Gesamtleitfähigkeit. Die Gesamtleitfähigkeit der in dieser Arbeit untersuchten Proben mit der Zusammensetzung von $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Ga}_{0.8}\text{Mg}_{0.1}\text{Me}_{0.1}\text{O}_{2.85}$ nimmt durch substituierte Metallionen ab: $\text{Co} > \text{Fe} > \text{Ni} > \text{Cu} > \text{Mn}$. Die Werte der Gesamtleitfähigkeit von Cu- und Mn-haltigen LSGM sind sogar niedriger als die der „undotierten“ Matrixphase $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Ga}_{0.9}\text{Mg}_{0.1}\text{O}_{2.85}$.

Kobalt scheint einen Einfluss auf die Löslichkeit von Sr und Mg im Perowskit-Gitter von LaGaO_3 zu haben. Im Gegensatz zu den mit Übergangsmetallen undotierten LSGM sind die kobalthaltigen Lanthangallate oft einphasig. Die Autoren der Artikel [2, 6, 8, 70, 71] haben keine zusätzlichen Nebenphasen zur Zusammensetzungen $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Ga}_{1-y-z}\text{Co}_z\text{O}_3$ gefunden. Stevenson und Mitarbeiter [7] haben einen Zusatz von La_2O_3 zu $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}(\text{Ga}_{0.76}\text{Mg}_{0.2})_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_{3\pm\delta}$ detektiert. Spuren von LaSrGaO_4 wurden in den Proben von Cu-substituiertem LSGM ($\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Ga}_{1-x}\text{Mg}_{0.1}\text{Cu}_{0.1}\text{O}_{2.85}$) beobachtet [6]. Es sei erwähnt, dass die Charakterisierung der Proben in allen oben genannten Arbeiten mit der Empfindlichkeitsgrenze der Röntgenphasenanalyse erfolgte, mit der kleine Mengen der Nebenphasen nicht detektiert werden können [56].

Der Einbau von Co in die Ga-Positionen ändert die Kristallstruktur. Bei Proben der Zusammensetzung $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}(\text{Ga}_{1-y}\text{Co}_z)_{0.8}\text{Mg}_{0.2}\text{O}_{3\pm\delta}$ ($z < 0.1$) bleibt die kubische Perowskit-Struktur jedoch unverändert. Ab einem Wert von $z=0.1$ wird die Struktur hexagonal, worauf die Splittung des Reflexes (110) in zwei Reflexe (110) und (114) hinweist [72]. Die Erniedrigung der kubischen zur hexagonalen Symmetrie bedeutet eine Verdichtung des Gitters und Verkleinerung des freien Volumens der Kristallzelle. Die Struktur von $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Ga}_{1-y-z}\text{Mg}_y\text{Co}_z\text{O}_{3\pm\delta}$ mit $z \leq 0.10$ wurde als kubisch; mit $0.15 < z < 0.40$ als orthorombisch und mit $z > 0.4$ als hexagonal gefunden [7]. Für die Ni-haltigen $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Ga}_{1-y}\text{Ni}_y\text{O}_{3\pm\delta}$ haben die Autoren [69] eine ähnliche Tendenz beobachtet. Ab einem Wert von $y=0.1$ bleibt die Gittersymmetrie unverändert, und die Struktur ist hexagonal.

Die Gesamtleitfähigkeit des kobalthaltigen LSGM ist immer eine Funktion des Kobalt-Gehalts [2]. Die Leitfähigkeit nimmt mit der Erhöhung der Kobaltskonzentration monoton zu [2] und die Substitution von Kobalt auf Ga-Plätze ins LSGM- Gitter führt nicht nur zur Zunahme der Gesamtleitfähigkeit, sondern auch zur Verringerung der Aktivierungsenergie der Leitfähigkeit [2, 6]. Näfe und Mitarbeiter [2] erklären die Verringerung der Aktivierungsenergie durch eine Verstärkung des Einflusses von Elektronenleitfähigkeit bei hohen Kobalt-Dotierungskonzentrationen. In Abb. 4.9 sind die Werte der in der vorliegenden Arbeit bestimmten Gesamtleitfähigkeit von $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Ga}_{0.75}\text{Mg}_{0.15}\text{Co}_{0.10}\text{O}_{3\pm\delta}$ als Funktion der Temperatur im Vergleich mit der Literaturdaten für die Leitfähigkeit ähnlicher LSGM-Zusammensetzungen dargestellt. Die Daten weichen voneinander nicht signifikant ab.

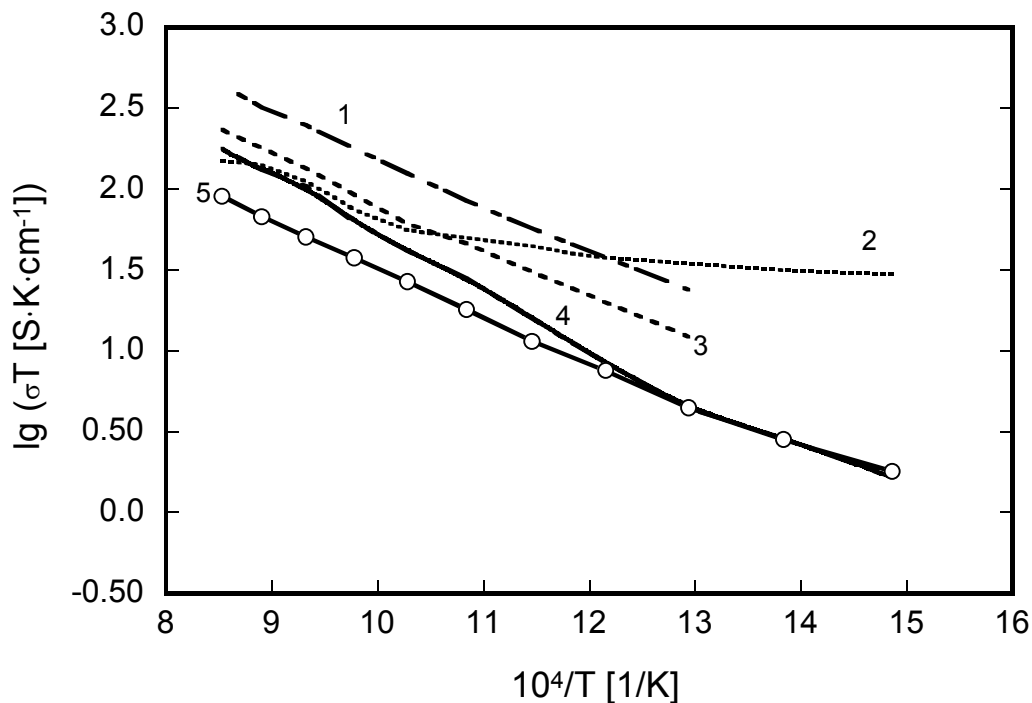


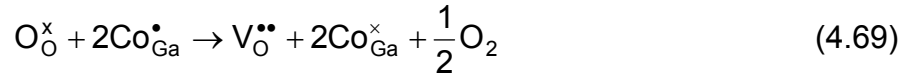
Abb. 4.9: Die Gesamtleitfähigkeiten von $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Ga}_{1-y-z}\text{Co}_z\text{O}_3$ im Vergleich zur YSZ-Keramik

- 1: $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Ga}_{0.75}\text{Mg}_{0.15}\text{Co}_{0.10}\text{O}_{3-\delta}$ [2];
- 2: $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Ga}_{0.75}\text{Mg}_{0.15}\text{Co}_{0.10}\text{O}_{3-\delta}$ [7];
- 3: $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Ga}_{0.8}\text{Mg}_{0.115}\text{Co}_{0.085}\text{O}_{3-\delta}$ [8]
- 4: $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}(\text{Ga}_{0.9}\text{Co}_{0.1})_{0.8}\text{Mg}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ [71,72]
- 5: diese Arbeit

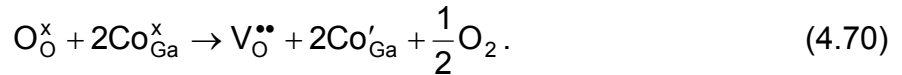
Ishihara [70] hat mit hohen Konzentrationen verschiedener Übergangsmetalle (M= Fe, Co oder Ni) substituierten Lanthangallate $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Ga}_{0.7}\text{M}_{0.3}\text{O}_3$ untersucht. Diese Materialien hatten eine sehr hohe Gesamtleitfähigkeit. Die Gesamtleitfähigkeit weist eine niedrige Aktivierungsenergie auf, was auf einen hohen Anteil elektronischer Leitfähigkeit hinweisen könnte. Trotzdem lag der Anstieg der $(\lg\sigma - \lg p_{\text{O}_2})$ -Kurve bei kleiner als $1/6$ selbst für hohe Übergangsmetall-Dotierungskonzentrationen. Das zeigt, dass der Beitrag der ionischen Leitfähigkeit an der Gesamtleitfähigkeit immer noch größer ist als der der elektronischen Leitfähigkeit. $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Ga}_{0.85-x}\text{Mg}_{0.15}\text{Co}_x\text{O}_{3\pm\delta}$ -Proben mit x von 0 bis 0.15 zeigen einen kleinen Anstieg der Kurve $\lg\sigma - \lg p_{\text{O}_2}$ ($< 1/6$). Bei $x = 0.15$ liegt dieser Anstieg bei ≈ 0.15 und steigt oberhalb $x = 0.15$ mit der Erhöhung des Kobalt-Gehaltes monoton an. Ein ähnliches Verhalten wurde von Ullmann [71, 72] beobachtet.

Der Einfluss von Kobalt auf den Mechanismus der Leitfähigkeit in LSGM ist unklar. Die Daten und die Meinungen dazu sind widersprüchlich und zum Teil gegensätzlich. Zum Beispiel fand Ishihara [6], dass die Substituierung von Ga durch Co zur Vergrößerung der beiden Leitfähigkeiten (elektronische und ionische Leitfähigkeit) führt. Dadurch wird eine bedeutsame Erhöhung der Gesamtleitfähigkeit erreicht. Der Beweis für diese Schlussfolgerung war die Unabhängigkeit der Gesamtleitfähigkeit vom p_{O_2} -Wert. Die Autoren der Arbeit [6] haben auch die ionischen Übertragungszahlen für verschiedene x in $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Ga}_{0.8}\text{Mg}_{0.2-x}\text{Co}_x\text{O}_{3\pm\delta}$ durch EMK-Messungen in den Konzentrationszellen $\text{H}_2 - \text{O}_2$ bestimmt. Dabei wurde festgestellt, dass die ionischen Überführungszahlen mit der Zunahme des Co-Gehaltes abnehmen. Der Beitrag der elektronischen Leitfähigkeit wird nach den Daten von [6] ab einem Wert $x=0.15$ bedeutsam. Bis zum Wert $x=0.10$ besitzen die kobaltdotierten LSGM-Materialien überwiegend ionische Leitfähigkeit. Zum Beispiel hat die Probe mit $x=0.10$ bei $950\text{ }^\circ\text{C}$ eine ionische Überführungszahl (t_{ion}) von ca. 0.95. Die maximale ionische Leitfähigkeit besitzt eine Zusammensetzung von 10 mol. % Co in den Ga-Positionen des Perowskit-Gitters. Wie die Dotierung von LSGM mit Co die ionische Leitfähigkeit erhöht, wird von Ishihara [6] nicht erklärt. Die gleiche Methode für die Bestimmung der ionischen Überführungszahl von $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Ga}_{0.8}\text{Mg}_{0.15}\text{Co}_{0.05}$ (die Zellspannungsmessungen in der Sauerstoff-Konzentrationsmesszelle $\text{H}_2 - \text{Gasmischung } \text{H}_2 + 3\% \text{H}_2\text{O}$) wird in der Arbeit von [8] angewendet. Im Bereich von $500\text{ }^\circ\text{C}$ bis $900\text{ }^\circ\text{C}$ waren die ionischen Überführungszahlen nicht kleiner als 0.88. Die Werte der Sauerstoffpartialdrücke der für die Zellspannungsmessungen verwendeten Elektrodengase wurde in dieser Arbeit nicht angegeben.

Eine höhere Sauerstoffionenleitfähigkeit kann durch Zunahme der Sauerstoffleerstellen-Konzentration erreicht werden. Die Reduktion von zwei Co^{4+} -Ionen zu Co^{3+} -Ionen und zwei Co^{3+} -Ionen zu Co^{2+} -Ionen erzeugen je eine Sauerstoffleerstelle. Das kann mit Hilfe der Kröger-Vink-Notation für den Fall der Reduktion Co(IV) zu Co(III) folgenderweise ausgedrückt werden:



und für den Fall der Reduktion von Co(III) zu Co(II) durch



Die Co^{2+} -Ionen können nur bei relativ niedrigen Sauerstoffpartialdrücken existieren und Co^{4+} -Ionen nur bei relativ hohen p_{O_2} -Werten. In der Veröffentlichung von [71] wurden die Konzentrationen von Co^{2+} und Co^{4+} in den Proben $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}(\text{Ga}_{0.9}\text{Co}_{0.1})_{0.8}\text{Mg}_{0.2}\text{O}_{3-x+\delta}$ und $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}(\text{Ga}_{0.7}\text{Co}_{0.3})_{0.8}\text{Mg}_{0.2}\text{O}_{3-x+\delta}$ beschrieben. Das Ergebnis der Berechnungen von [71] wird in der Abb. 4.10 dargestellt.

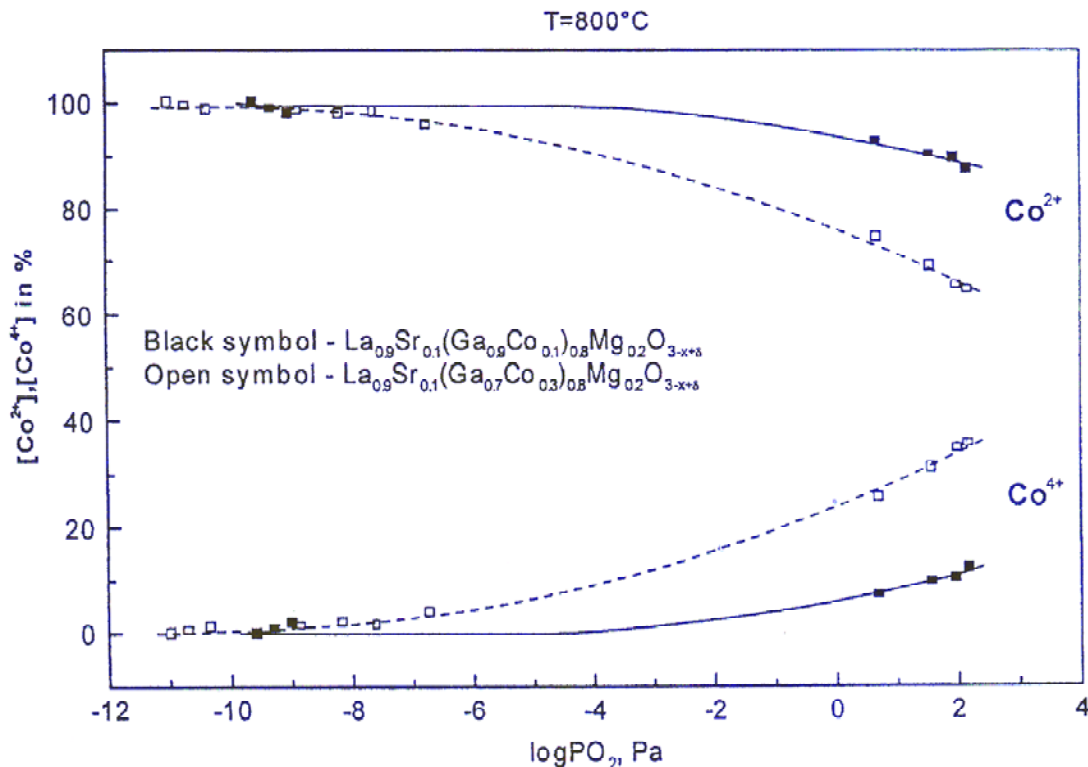


Abb. 4.10: Molare Konzentration von Co^{2+} -Ionen und Co^{4+} -Ionen als Funktion des Sauerstoffpartialdrucks [71].

Stevenson und Andere [7] beobachteten die Erhöhung der elektronischen Leitfähigkeit bei relativ kleinen Kobalt-Dotierungskonzentrationen (bis ca. 10 mol %) im Bereich tieferer Temperaturen. Bei höheren Temperaturen dominierte die ionische Leitfähigkeit und ihre Größe war mit der von LSGM ohne Kobalt vergleichbar. Von [7] wurde keine Erhöhung der ionischen Leitfähigkeit beobachtet. Die Temperatur-Abhängigkeiten der Gesamtleitfähigkeiten von in [7] untersuchten kobalt-dotierten LSGM zeigten bei ca. 850° C eine Anstiegsveränderung, an der sich der Charakter der dominierenden Leitfähigkeit änderte. Die Leitfähigkeit dieser Zusammensetzungen war bei höheren Temperaturen (die ionische Leitfähigkeit dominiert) manchmal sogar kleiner als bei „undotiertem“ LSGM. Die Autoren dieser Arbeit erklären dieses durch die relativ geringe Dichte der Keramiken, die bei der Herstellung der kobalthaltigen Lanthangallate erreicht wurde.

Keppeler und Mitarbeiter [2] haben Proben der Phase $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Ga}_{0.85-x}\text{Mg}_{0.15}\text{Co}_x\text{O}_{3\pm\delta}$ mit unterschiedlichem Kobalt-Gehalt untersucht, wobei der Wert x im Bereich von 0 bis 0.25 variiert wurde. Sie haben die Gesamtleitfähigkeit in Abhängigkeit vom p_{O_2} -Gehalt untersucht und sind zum Ergebnis gekommen, dass keine Vergrößerung der ionischen Leitfähigkeit bei den mit kobaltdotierten LSGM zu beobachten war. In dieser Arbeit wurde angenommen, dass die im Vergleich mit Kobalt-freien LSGM größere Leitfähigkeit nur durch die Zunahme der Konzentration der elektronischen Ladungsträger zu erklären ist, die wegen der Änderung der Kobaltwertigkeit zunimmt:



Der Einfluss der Kobalt-Dotierung auf die Größe der elektronischen und ionischen Leitfähigkeit ist komplex. Auf der einen Seite könnte die Änderung des Sauerstoffpartialdruckes eine Änderung der Kobaltwertigkeit bewirken, was einen Einfluss auf die Konzentration der Sauerstoffleerstellen hat. Die Änderung der Konzentration der Sauerstoffleerstellen hat einen Einfluss auf das Verhältnis zwischen der ionischen und der elektronischen Leitfähigkeit. Auf der anderen Seite ist der Beitrag des „metall-ähnlichen“ Teils der elektronischen Leitfähigkeit, der durch die Änderung der Kobaltwertigkeit verursacht wird, vom Sauerstoffpartialdruck unabhängig, wie Abb. 4.11 zeigt.

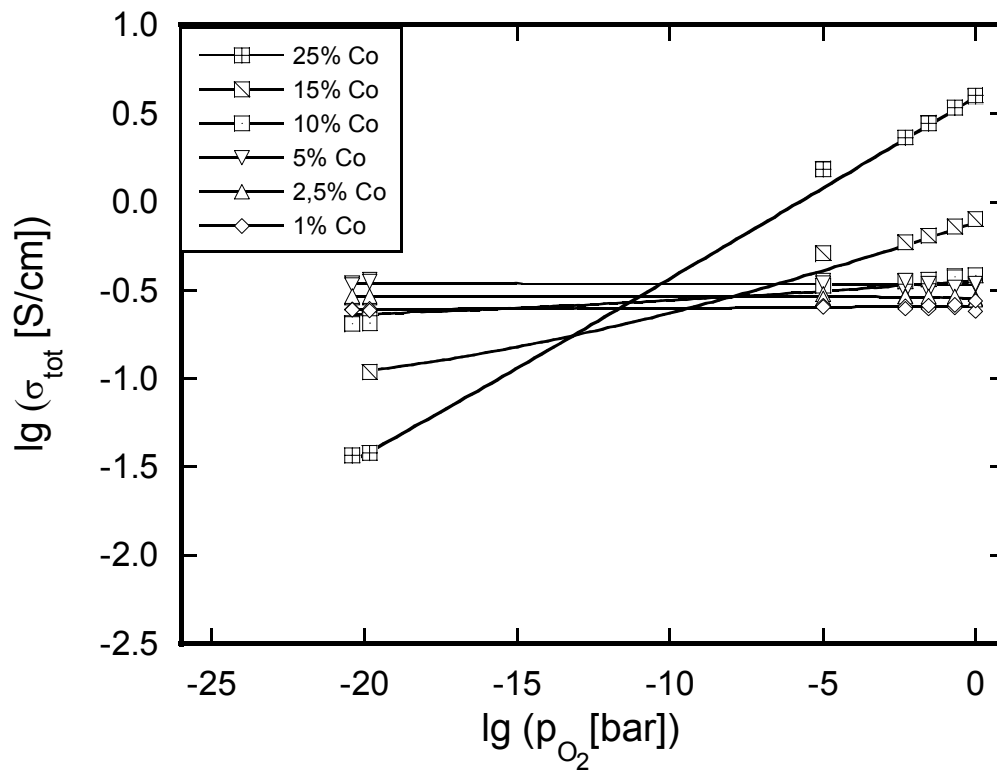
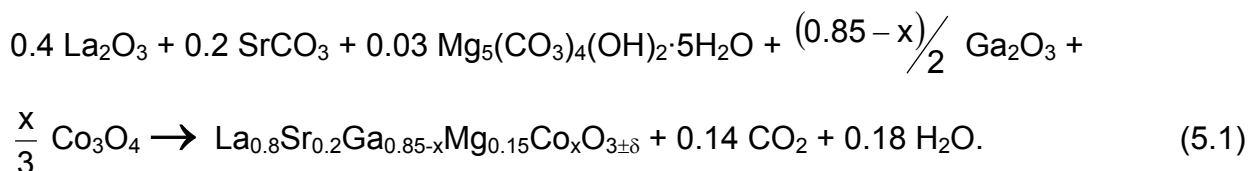


Abb. 4.11: Die Sauerstoffpartialdruck-Abhängigkeit der Gesamtleitfähigkeit von $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Ga}_{0.85-x}\text{Mg}_{0.15}\text{Co}_x\text{O}_{3\pm\delta}$ bei 900 °C [2].

5 Experimentelle Arbeiten

5.1 Herstellung der $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Ga}_{0.85-x}\text{Mg}_{0.15}\text{Co}_x\text{O}_{3\pm\delta}$ - Proben ($0 \leq x \leq 0.25$)

In der vorliegenden Arbeit wurde die Festkörperreaktionsroute als die technologisch einfachste und bekannteste Präparationsmethode für die Herstellung von $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Ga}_{0.85-x}\text{Mg}_{0.15}\text{Co}_x\text{O}_{3\pm\delta}$ ($0 \leq x \leq 0.25$) ausgewählt. Die Festkörperreaktionspräparation wird oft unter Benutzung von La_2O_3 , SrO , Ga_2O_3 und MgO [76] und manchmal auch von SrCO_3 und MgCO_3 [2, 56, 60, 76] durchgeführt. Für eine Kobalt-Dotierung dient meistens Co_3O_4 [2, 71, 72]. Der Vorteil bei der Benutzung von Strontium- und Magnesiumoxid liegt darin, dass die Oxide reaktionsfähiger sind als die Karbonate. Die Festkörperreaktion verläuft dann ohne mögliche zusätzliche Zersetzungsreaktionen ($\text{MeCO}_3 = \text{MeO} + \text{CO}_2$). Nachteilig ist, dass Magnesium- und Strontiumoxid sehr hygroskopisch sind, was experimentelle Schwierigkeiten beim Einwiegen verursacht. Das kann zu Fehlern in der Stöchiometrie der zu synthetisierenden Keramiken führen. In dieser Arbeit wurden als Ausgangsstoffe die Substanzen, die in der Tab. 5.1 aufgezeigt sind, benutzt. La_2O_3 ist sehr hygroskopisch und hat deshalb eine große Veranlagung zur Bildung von Kristallhydraten [80]. Um Fehler in der Stöchiometrie zu vermeiden, wurde es deshalb bis $1200\text{ }^\circ\text{C}$ mit einer Rate von 10 K/min aufgeheizt, 3 Stunden bei dieser Temperatur gehalten und schnell auf $500\text{ }^\circ\text{C}$ abgekühlt. Das so behandelte La_2O_3 -Pulver wurde anschließend im heißen Zustand eingewogen. Des weiteren wurde als eine magnesiumhaltige Ausgangssubstanz $(\text{MgCO}_3)_4 \cdot \text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ausgewählt (siehe Tab. 5.1). Diese Substanz ist stabil an Luft und besitzt keine hygroskopischen Eigenschaften. Ihre Zersetzungstemperatur liegt bei ca. $300\text{ }^\circ\text{C}$ [81], wodurch auch keine experimentellen Schwierigkeiten bei der Präparation der Co-haltigen LSGM entstehen. Die geforderten stöchiometrischen Gewichtsmengen der Ausgangsstoffe sind entsprechend folgender Gleichung der Festkörperreaktion ermittelt worden:



Die eingewogenen Anfangspulver (Tab. 5.1) wurden zwei Stunden mit Isopropanol in einer Achat-Mühle gemischt und homogenisiert. Nach dem Vermahlen der Ausgangsstoffe wurde die Mischung zwei Stunden im Trockenschrank getrocknet. Das erhaltene trockene Pulver wurde anschließend nochmals in einem Achatmörser eine halbe Stunde lang

zerrieben. Diese Mischung aus gemahlene und getrocknete Substanzen wurde im Ofen entsprechend Abb. 5.1 kalziniert. Zur Herstellung der Co-haltigen LSGM wurde die von Gorelov und Mitarbeitern [56] ausgearbeitete Kalzinierungs- und Sintertechnologie ausgewählt. Diese Präparationsmethode beruht auf Untersuchungen des Systems La-Sr-Ga-Mg-O mit unterschiedlichen Komponentenverhältnissen mittels thermischer Analyse und der Dilatometrie.

Substanz	Chemische Zusammensetzung	Reinheit	Hersteller
Lanthanoxid	La_2O_3	99,99%	STREM Chemicals
Strontiumkarbonat	SrCO_3	99,999%	Alfa
Gallium Oxid	Ga_2O_3	99,99%	Alfa
Magnesium Karbonat-Hydroxid	$(\text{MgCO}_3)_4 \cdot \text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	99,999%	Sigma
Kobalt (II, III)-Oxid	Co_3O_4	99,9985%	Alfa

Tabelle 5.1: Ausgangsstoffe für die Herstellung von $\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{Ga}_{0,85-x}\text{Mg}_{0,15}\text{Co}_x\text{O}_{3\pm\delta}$ ($0 \leq x \leq 0,25$).

Eine Vorkalziniierung ist notwendig, um Ga_2O_3 in eine intermediale Verbindung zu überführen, da es bei erhöhten Temperaturen (1250-1300 °C) bis zu Ga_2O reduziert werden kann und sich dadurch aus der Keramik verflüchtigen kann und die Dichte der hergestellten Keramik geringer ausfällt. [11, 64, 82].

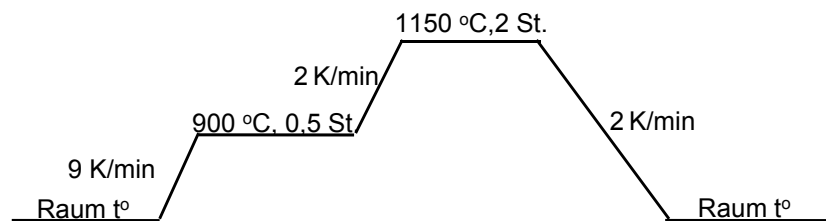


Abb. 5.1: Kalzinierungsbedingungen.

Die Präparation wurde an Luft durchgeführt. Nach der Abkühlung wurde das kalzinierte Pulver wieder mit Isopropanol in der Achatmühle für drei Stunden gemahlen. Anschließend wurde die Mischung mit Alkohol im Trockenschrank drei Stunden lang bei einer Temperatur von 350 °C getrocknet. Das so erhaltene Pulver wurde mit einem Druck von 625 kN isostatisch zu einer Tablette verpresst. Die gepresste Tablette wurde bei

1500 °C gesintert. Die Aufheizrate bis 900 °C betrug in diesem Fall 8 K/min, und wurde ab 900 °C auf 2 K/min verringert. Die geringe Aufheizrate ist notwendig, da nach Daten von [56] nach 900 °C die Bildung von Poren beginnt. Eine schnellere Aufheizrate der Reaktionsmischung kann in diesem Fall zu einer erhöhten Porosität führen, was unerwünscht ist. Nach einer Haltezeit von 12 Stunden bei 1500 °C wurden die Tabletten mit einer Abkühlrate von 2 K/min abgekühlt. Die Abb. 5.2 zeigt die für das Sintern gewählten Parameter.

Diese so hergestellten Materialien wurden mit Hilfe der Röntgenphasenanalyse, der optischen Mikroskopie, der Rasterelektronenmikroskopie (REM) und der chemischen Analyse charakterisiert.

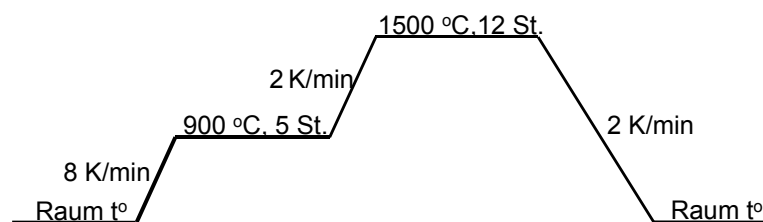


Abb. 5.2: Sinterparameter für die Präparation von $La_{0,8}Sr_{0,2}Ga_{0,85-x}Mg_{0,15}Co_xO_{3\pm\delta}$

5.1.2 Methoden zur Charakterisierung der hergestellten Keramiken

5.1.2.1 Analyse der chemischen Zusammensetzungen der Proben

Die chemische Zusammensetzung der hergestellten $La_{0,8}Sr_{0,2}Ga_{0,85-x}Mg_{0,15}Co_xO_{3\pm\delta}$ -Keramiken wurde mit Hilfe der optischen Emissionsspektroskopie (OES-ICP) in einem IJ70 Plus (Jovin Yvon Instruments) bestimmt, wobei jeweils die Gehalte der Hauptbestandteile La, Sr, Ga, Mg, Co und O ermittelt wurden. Die Proben wurden in konzentrierter Schwefelsäure bei 250 °C im Autoklaven aufgeschlossen, analysiert und mit der Standardlösungen verglichen.

5.1.2.2 Keramographische Präparation

Die Proben wurden für die Raster-elektronenmikroskopie (REM) und für alle elektrochemischen Messungen trocken mit SiC-Papier bis zu einer Körnung von 2400 μm geschliffen und mit Diamantspray einer Körnung von 1 μm poliert. Aufgrund der Wasserempfindlichkeit der Lanthangallate wurde Butandiol als Schmiermittel verwendet.

5.1.2.3 Röntgendiffraktometrie

Die Röntgenphasenanalyse wurde mit einem Kristalloflex-Diffraktometer D5000 (Siemens, München) durchgeführt. Für die Messung wurde eine Ni-gefilterte Cu-K _{α 1+ α 2}-Strahlung ($\lambda=1.54056 \text{ \AA}$) verwendet, wobei der 2θ -Winkelbereich zwischen 10° und 80° mit einer Schrittfolge von 0.02° und 10 s je Messschritt durchfahren wurde. Die ermittelten Diffraktogramme wurden mit der JCPDS-Kartei [89] verglichen und mit Hilfe des Programms Diffrac Plus, EVA 5,0 (Bruker Analytic X-ray Systems, USA) ausgewertet.

5.1.2.4 Rasterelektronenmikroskopie (REM)

Für Gefügaufnahmen wurde ein Stereoscan 200 (Cambridge Instruments) und ein DSM 982 GEMINI (Fa. Zeiss, Oberkochen) benutzt. Die Proben wurden mit einer Goldschicht ($\sim 100 \text{ nm}$) bedampft. Die Phasenzusammensetzung der Proben wurde ebenfalls mit dem EDX-System INCA-Energy (Oxford Inc., Oxford UK) bei einer Beschleunigungsspannung von 20 kV in einem DSM 982 GEMINI (Fa. Zeiss, Oberkochen) ermittelt.

5.2 Impedanzmessungen

5.2.1 Versuchsaufbau

Die Bestimmung der Gesamtleitfähigkeit wurde mit Hilfe der Impedanzspektroskopie durchgeführt. Dafür stand eine Impedanzbrücke SI 1260 (Solartron Instruments) und ein Potentiostat 273A (EG&G Princeton Applied Research) zur Verfügung. Die Sauerstoffpartialdrücke wurden in einem p_{O_2} -Bereich von $10^{-1} \leq p_{\text{O}_2} \leq 10^5 \text{ Pa}$ variiert. Zur Kontrolle und Regelung des Ar-O₂-Mischungsverhältnisses wurde ein Durchflussregler „Tylan General RO-28“ benutzt.

Der Messaufbau und die Messzelle für die Impedanzmessungen sind in den Abbn. 5.3 und 5.4 gezeigt. Die Platinelektrode auf der Oberfläche der zu untersuchenden Tablette wurde durch Aufbringen und Einbrennen einer Pt-Paste bei $1000 \text{ }^\circ\text{C}$ realisiert. Die Aufheiz- und Abkühlraten lagen dabei bei 5 K/min . Die zu untersuchende Tablette wurde in eine Quarzhalterung eingebaut, bei der mit Hilfe einer Feder ein Pt-Netz auf die Probe gedrückt wurde. Die Temperaturkontrolle erfolgte durch ein Pt/PtRh-Thermoelement.

5.2.2 Versuchsdurchführung der Impedanzmessungen

Die im Abschnitt 5.2.1 beschriebene Messzelle wurde in einem Rohrofen aufgeheizt, der mit Hilfe eines Eurotherm-Reglers 902-S (EUROTHERM, Limburg, Deutschland) geregelt wurde.

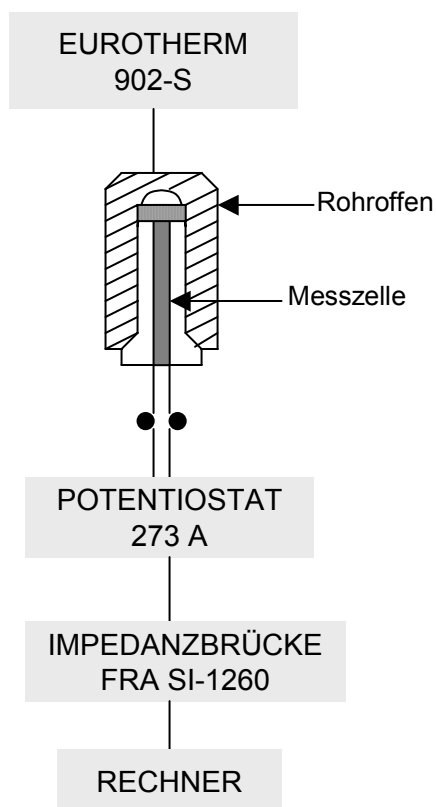


Abb. 5.3: Messaufbau der Impedanzmessungen

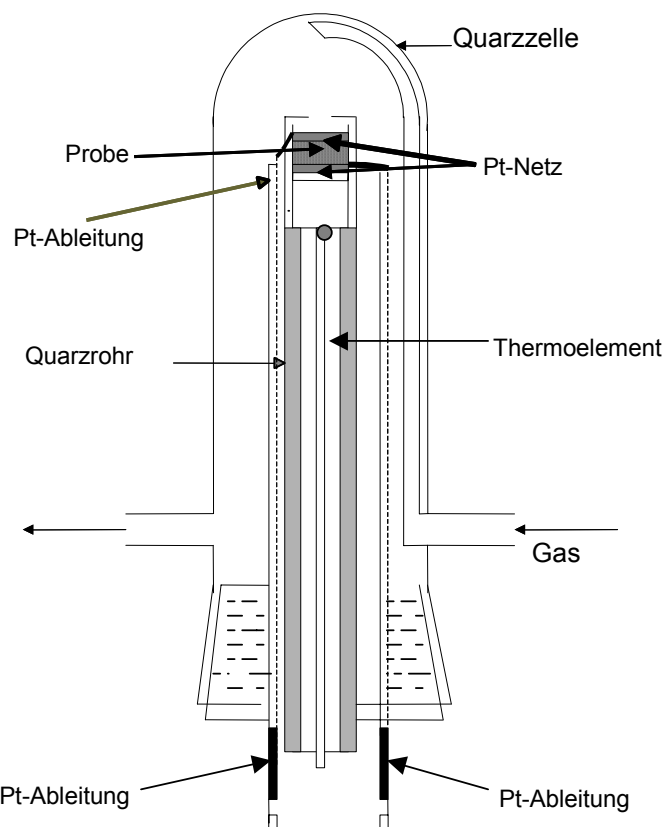


Abb. 5.4: Messzelle für die Impedanzmessungen

Die Impedanzmessungen wurden über einen Frequenzbereich von $1 \cdot 10^{-4}$ bis $1 \cdot 10^5$ Hz bei einer Amplitude der Wechselspannung von 10 mV und innerhalb des Temperaturbereiches 400 °C bis 900 °C durchgeführt.

Für die Messungen wurde eine Zweielektrodenanordnung verwendet. Bei dieser Methode ist es notwendig, eine Kalibrierung der Zelle vorher ohne Probe durchzuführen, da die Pt-Kontakte und die Pt-Drähte bei hohen Frequenzen einen bedeutsamen Beitrag zur Impedanz der elektrochemischen Zelle liefern. Der mit der Zweipunktmethode gemessene Widerstand ist die Summe der Widerstände der zu untersuchenden Probe, der Drähte und Kontakte:

$$Z_{\text{gemessen}} = Z_{\text{Probe}} + Z_{\text{Kontakte}} + Z_{\text{Drähte}} \quad (5.2)$$

Der vor der Messung ermittelte Widerstand der Pt-Kontakte und -Drähte wird vom Gesamtergebnis subtrahiert.

Abb. 5.5 zeigt die Abhängigkeit des Widerstandes der Messzelle ohne die zu untersuchende Probe. Die Analyse der Impedanz der Pt-Leitungen wurde mit Hilfe des Ersatzschaltbildes RL (siehe Tabelle 4.2, Seite 33) durchgeführt, wobei R den Widerstand der Pt-Kontakte und L ihre Induktivität bezeichnen. Die Induktivität der Kontakte ist von der Temperatur unabhängig und beträgt $L=1.87\pm 0.02 \mu\text{H}$. Zwischen den Messungen wurde nach der Temperatur-Änderung zur Einstellung des thermischen Gleichgewichtes jeweils 1-2 Stunden gewartet.

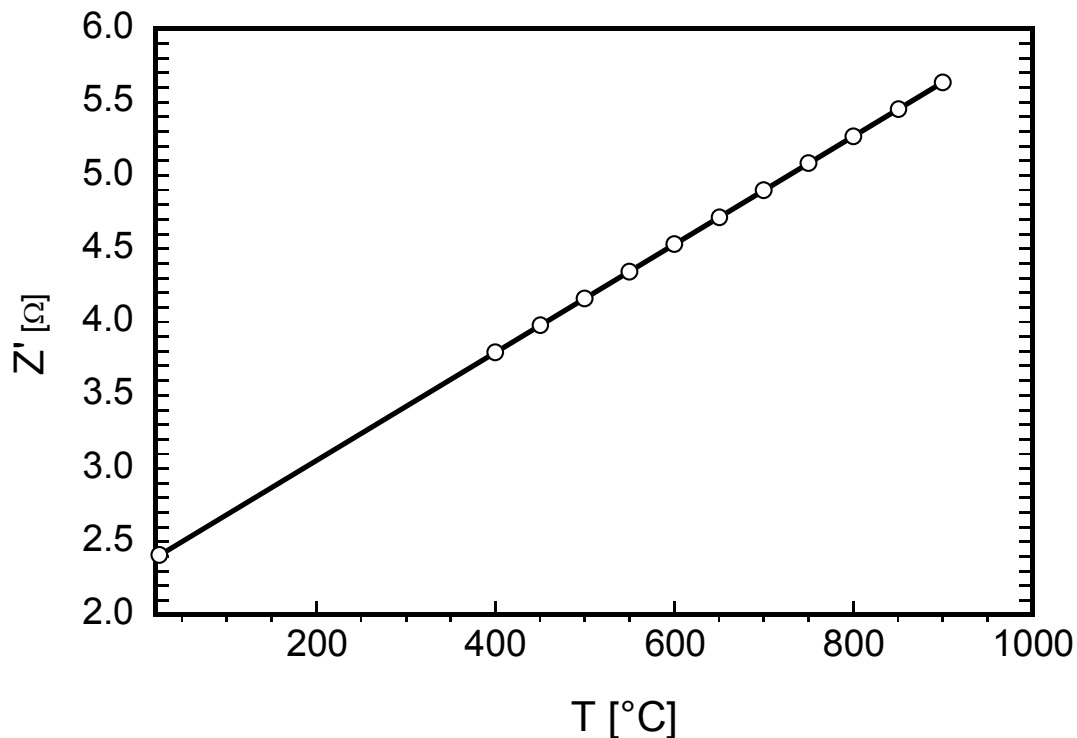


Abb. 5.5: Der Widerstand der Pt-Kontakte als Funktion der Temperatur

5.3 Sauerstoffpermeations- und Zellspannungsmessungen

5.3.1 Versuchsaufbau

Die Messungen wurden an Proben mit einer Zusammensetzung $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Ga}_{0.75}\text{Mg}_{0.15}\text{Co}_{0.10}\text{O}_{3\pm\delta}$ und einer Zellanordnung mit zwei getrennten Gasräumen (Abb. 5.6) durchgeführt, bei der die beiden Oberflächen der zu untersuchenden Probe im Kontakt mit unterschiedlichen Sauerstoffpartialdrücken standen. Die gegenseitige Abdichtung der beiden Gasräume erfolgte mit Hilfe eines Golddrahrings zwischen der Probe und dem Keramik-Rohr [83]. Die zu untersuchende Probe und der Gold-Ring

wurden sorgfältig geschliffen und poliert (siehe Kap. 5.1.2.2), um einen hermetischen Kontakt zu erreichen. Die Referenz-Elektrode auf der Seite des größeren Sauerstoffpartialdrucks wurde durch Aufbringen einer Pt-Paste (Demetron GmbH, Deutschland) auf die Probenoberfläche hergestellt, die anschließend bei 1000 °C und einer Aufheizrate 5 K/min an Luft eingebrannt wurde. Der Gold-Ring und die zu untersuchende Tablette befanden sich an der Spitze des eingebauten Al₂O₃-Rohres (siehe Abb. 5.6).

Die Pt-Kontakte wurden mit Hilfe einer Feder gegen die Probe gedrückt. Auf der Kathodenseite der Permeationsmesszelle (größerer Sauerstoffpartialdruck) wurde für die elektrische Messung ein mit einem Platindraht verschweißtes Platinnetz zusammen mit einer Quarzfritte auf die Probe gedrückt. Die Quarzfritte soll einen ungehinderten Sauerstoffaustausch zwischen Elektrodenoberfläche und dem umgebenden Gasraum gewährleisten.

Der p''_{O_2} -Wert stellt den Sauerstoffpartialdruck auf der sauerstoffreichen Seite (Kathodenseite) der Permeationmesszelle dar und p'_{O_2} den Sauerstoffpartialdruck auf der Seite mit kleinerem p_{O_2} -Wert (Anodenseite). Damit ergibt sich folgende Messzelle:

Pt, O₂(p''_{O_2})/Kobalthaltiges LSGM/ Ar+O₂ (p'_{O_2}).

Der Messaufbau (siehe Abb. 5.6) ermöglicht, parallel zur Permeation die Zellspannung zwischen den beiden Oberflächen der Probe zu messen.

Wegen des Permeationsprozesses durch die Probe verändert sich der Sauerstoffpartialdruck auf der Anodenseite (Ar) um den Wert Δp_{O_2} . Die Abweichung des Sauerstoffpartialdruckes vom Ausgangswert im Ar-Trägergas, der 1 ppm O₂ beträgt, wird durch Festelektrolyt-Titration mit Hilfe des "Oxylyt"-Messgerätes (OXYLYT, SensoTech, Magdeburg, Deutschland) ermittelt.

Für die Sauerstoffpermeations- und die parallelen Zellspannungsmessungen wurde der in Abb. 5.7 gezeigte Messaufbau realisiert. Die in Abb. 5.5 dargestellte Sauerstoffpermeationsmesszelle ist ein Teil davon. Dieser Messaufbau besteht aus zwei Gaskreisläufen. Im ersten Kreislauf (äußerer Gasraum, Katodengas) befindet sich die Gasmischung mit dem vergleichsweise größerem Sauerstoffgehalt (O₂, Luft, Ar+3 vol. % O₂, Ar + 2000 ppm O₂). Deren Durchflussmenge wurde mit Hilfe eines Nadelventils konstant gehalten. Bei Luft als Katodengas diente dazu eine kleine Gasförderpumpe

(NMP05DC-5). Die Durchflussgeschwindigkeit wurde jeweils durch ein Rotameter (Rota Yokogawa, GmbH&Co KG) kontrolliert.

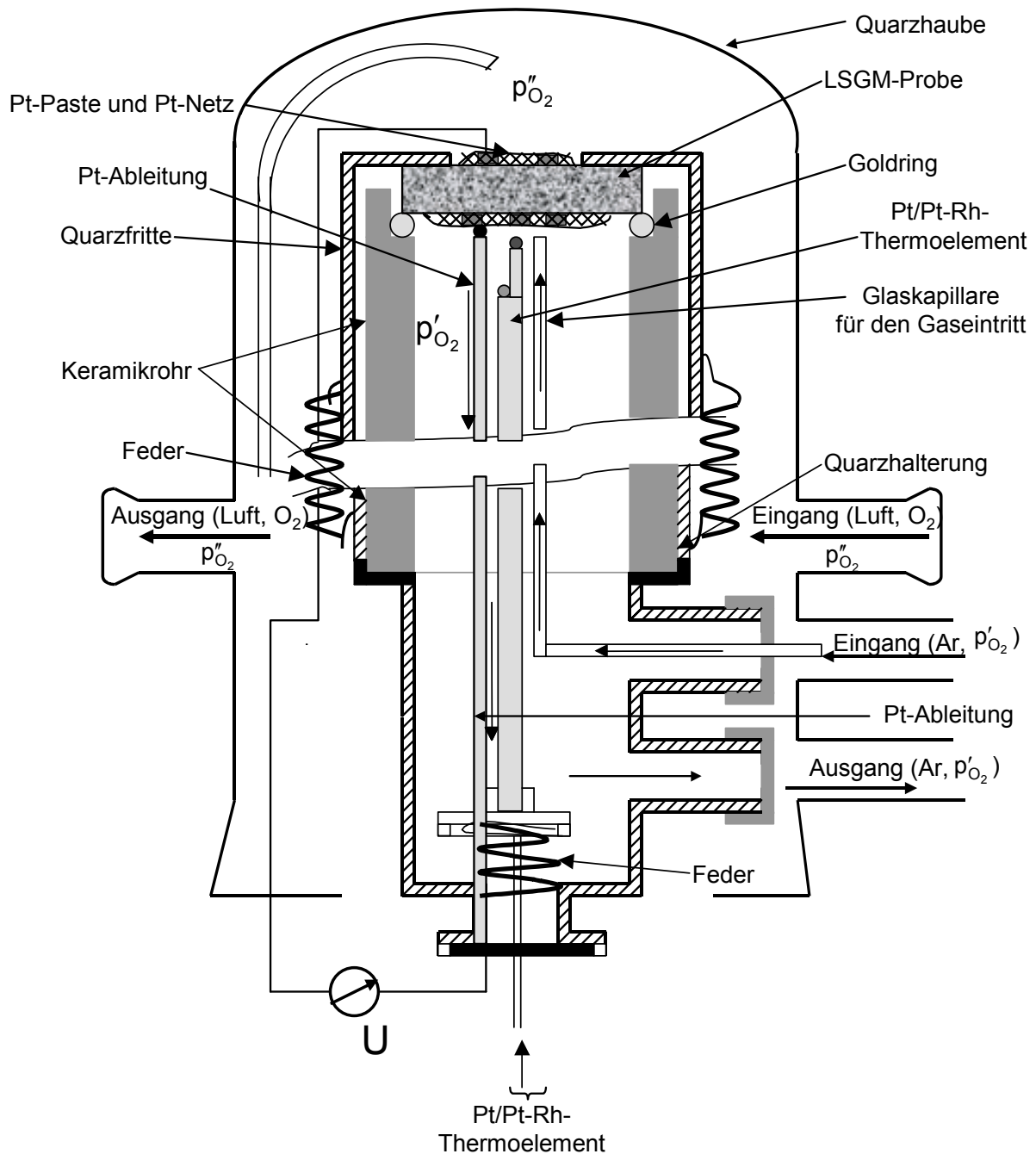


Abb. 5.6: Messzelle für die Sauerstoffpermeationsmessungen

Der innere Gaskreislauf wurde mit Hilfe des „OXYLYT“-Gerätes (Fa. SensoTech, Magdeburg, Deutschland) realisiert. Das „OXYLYT“-Messsystem besteht aus zwei Festelektrolytzellen auf der Basis von Y-stabilisiertem ZrO_2 . Als Arbeitsgas des inneren Gaskreislaufs wurde Ar 6,0 (Ar mit 1ppm O₂) benutzt, dessen Durchflussgeschwindigkeit

auf 6 l/h fixiert ist. Wegen des Permeationsprozesses durch die Probe verändert sich der Sauerstoffpartialdruck im Argon (inneres Gas) um den Wert Δp_{O_2} . Diese Abweichung vom Anfangsgehalt wird durch die Festelektrolyt-Titration (Kombination von Festelektrolytpotentiometrie und Coulometrie) ermittelt. Das Gas fließt mit bekanntem p_{O_2} -Wert in die Sauerstoffpermeationsmesszelle. Die durch die LSGM-Probe verursachte Änderung des Sauerstoffpartialdruckes im Ar-Trägergas aufgrund der Permeation wird in der Festelektrolyt-Zelle 2 registriert. Die Änderung des p'_{O_2} -Wertes kann mit Hilfe der Gleichung (5.3) ausgedrückt werden:

$$p'_{\text{O}_2} = p_{\text{O}_2}^0 + \Delta p_{\text{O}_2} \quad (5.3)$$

$p_{\text{O}_2}^0$ ist der Anfangswert des Sauerstoffpartialdruckes im Ar ($p_{\text{O}_2}^0 = 0.1 \text{ Pa} = 1 \cdot 10^{-6} \text{ bar}$), Δp_{O_2} die permeationsbedingte Sauerstoffpartialdruckänderung im Ar, die mit Hilfe folgender Gleichung berechnet werden kann [109]:

$$\Delta p_{\text{O}_2} = p_{\text{O}_2}^0 + \frac{I \cdot T \cdot 310.2092}{4 \cdot v [l/h]} \quad (5.4)$$

In dieser Gleichung ist: I der Sauerstoffpermeationsstrom, T die Temperatur (298 K) und v die Durchflussgeschwindigkeit des Trägergases (Ar).

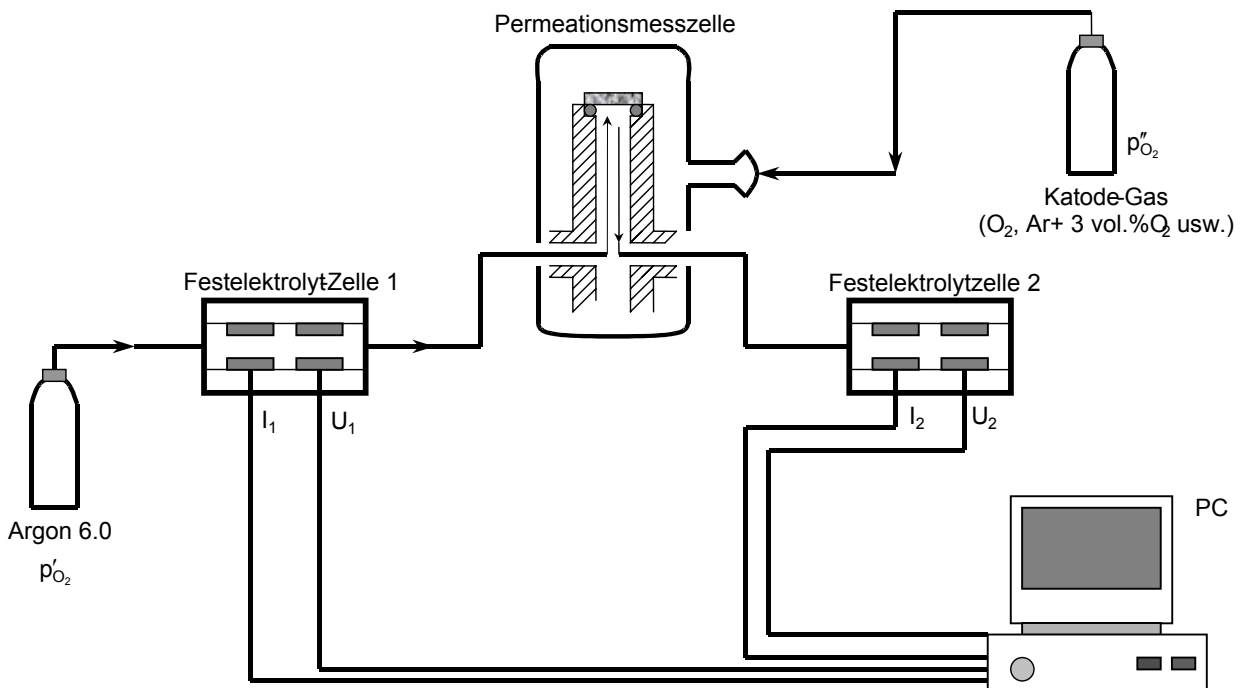


Abb. 5. 7: Gaskreislauf während der Sauerstoffpermeationsmessungen

5.3.2 Durchführung der Sauerstoffpermeations- und Zellspannungsmessungen

Die Sauerstoffpermeations- und Zellspannungsmessungen wurden in einem Temperaturbereich von 400 °C bis 900 °C in Schritten von 50 K, sowohl bei Aufheizung als auch bei Abkühlung, durchgeführt. Die Aufheiz- bzw. Abkühlraten lagen bei 5 K/min. Bei jeder Temperatur wurde der Gleichgewichtszustand des Systems abgewartet und danach gemessen.

Der Messaufbau ermöglichte es, die Leckrate der Permeationsmesszelle vor den Messungen zu kontrollieren. Alle Messungen wurden nur dann durchgeführt, wenn die Leckrate nicht größer als einige ppm war. Die Festelektrolytmesszelle besteht aus einem ZrO_2 -Keramikkrohr, auf dem zwei Elektroden-Paare angeordnet sind, ein Dosierteil und eine potentiometrische Messstelle, siehe Abb. 5.8. Im potentiometrischen Messteil wird der zu messende Sauerstoffpartialdruck des Trägergases, welches durch die Messzelle fließt, entsprechend dem Nernst'schen Gesetz mit einem konstanten Sauerstoffpartialdruck an der Referenzelektrode verglichen.

Die Gasphasentitration verläuft wie folgt: man stellt eine konstante Spannung am potentiometrischen Messteil ein und misst die permeationsbedingte Sauerstoffpartialdruckänderung als Dosierstromänderung, die notwendig ist, um die Spannung und damit den Sauerstoffpartialdruck im Trägergas auf den vorgegebenen Wert konstant zu halten. Der Dosierstrom I_{pump} bewirkt, dass O_2 in das Ar-Trägergas hineingepumpt wird. Dadurch wird der gewünschte Sauerstoffpartialdruck erreicht. Wenn zusätzlich Sauerstoff durch die Probe permeiert, nimmt der Sauerstoffpartialdruck im Trägergas zu und der Titrationsstrom am Dosierteil reduziert sich entsprechend.

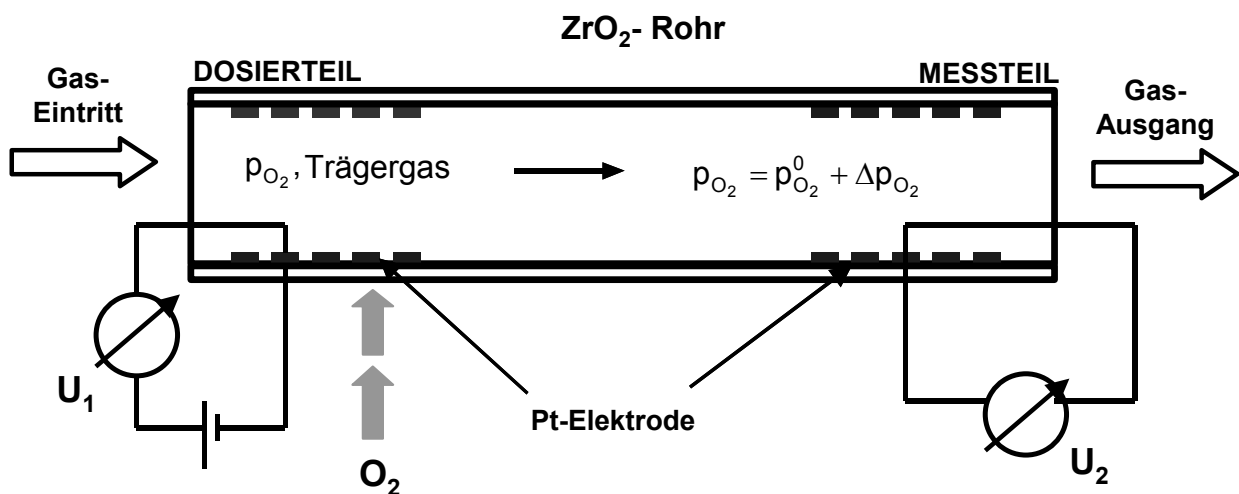


Abb. 5.8: Die „OXYLYT“-Messzelle

Bei Messbeginn stellt sich ein Grundstrom I_0 ein, der die Permeationsrate bei Raumtemperatur und die Summe aller Leckagen widerspiegelt. Durch Veränderung der Temperatur permeiert mehr Sauerstoff durch die Probe, und man erhält eine Änderung des Stromes $I_0 + \Delta I$. Der Permeationsstrom ergibt sich als Differenz aus dem Grundstrom I_0 und dem temperaturbedingt sich erhöhenden Dosierstrom:

$$I = I_0 - I_{\text{pump}} \quad (5.5)$$

Die Verhältnisse sind in Abb. 5.9 anhand eines Beispiels illustriert.

Während der Sauerstoffpermeationsmessungen wurde simultan die über der Permeationsprobe abfallende Spannung mit Hilfe eines hochohmigen Elektrometers (Keithley 617, Keithley Instruments Inc., USA, Eingangswiderstand größer als $10^{14} \Omega$) gemessen. Die durch die Permeationsprobe repräsentierte galvanische Zelle hat die Struktur:

Pt, $O_2(p''_{O_2})/Co$ dotiertes LSGM/ Ar+ $O_2(p'_{O_2})$

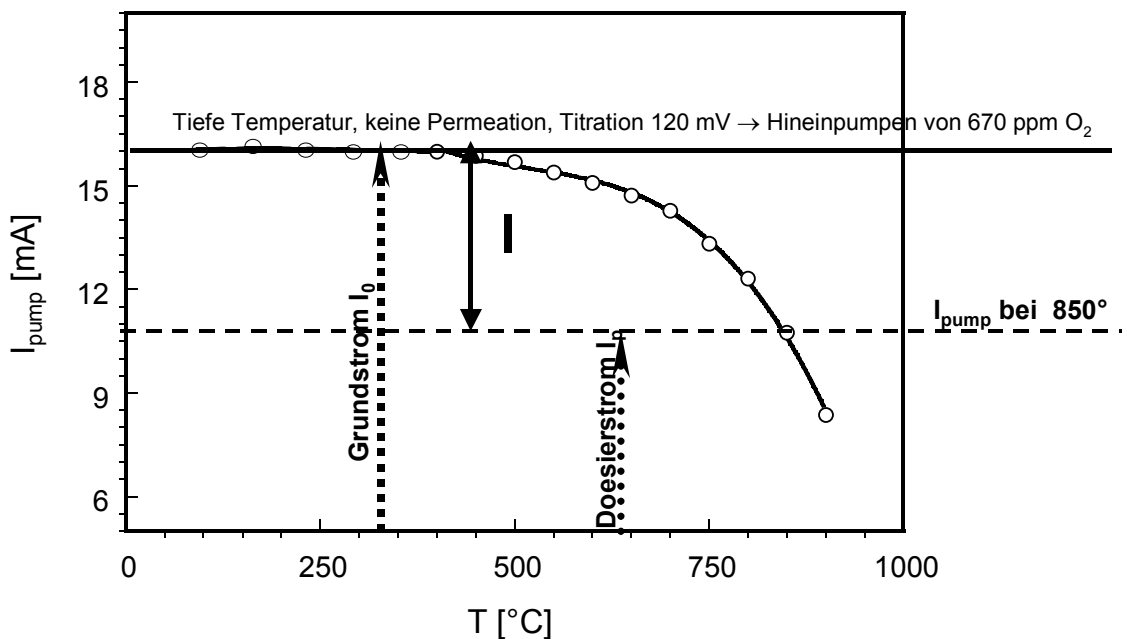


Abb. 5.9: Beispiel für die Bestimmung des Permeationsstromes bei 850°C aus dem Grundstrom und aus dem Dosierstrom.

5.4 Polarisationsmessungen nach Hebb-Wagner

5.4.1 Versuchsaufbau

Aus der Probe mit der Zusammensetzung $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Ga}_{0.75}\text{Mg}_{0.15}\text{Co}_{0.10}\text{O}_{3\pm\delta}$ wurde eine Scheibe auf eine Dicke von 1 mm geschnitten, geschliffen und poliert. Auf beide Seitenflächen der Probe wurde Platinpaste (No. 6204 Demetron, Hanau) aufgetragen und bei 1000 °C an Luft eingebrannt. Wie im Kapitel 4.2.3 beschrieben, verlangt die Polarisationsmessung nach Hebb-Wagner auf einer Seite der zu untersuchenden Probe eine blockierende Elektrode. Die blockierende Elektrode wurde folgendermaßen realisiert. Ein poliertes Platinblech mit einer Dicke von 1 mm wurde auf die platinierte Fläche der Tablette gedrückt, und die Kanten wurden mit einem speziell für derartige Belange synthetisierten Glas [85] abgedichtet (siehe Abb. 5.10). Die Einzelbestandteile haben jeweils eine höhere Zersetzungsspannung als 2.5 V bei 700 °C. Beim Einschmelzen wurde die Temperatur mit einer Rate von 5 K/min auf 760 °C erhöht und 10 min bei dieser Temperatur gehalten und mit gleicher Rate wieder abgekühlt [86]. Das Einschmelzen wurde in reiner Ar-Atmosphäre durchgeführt.

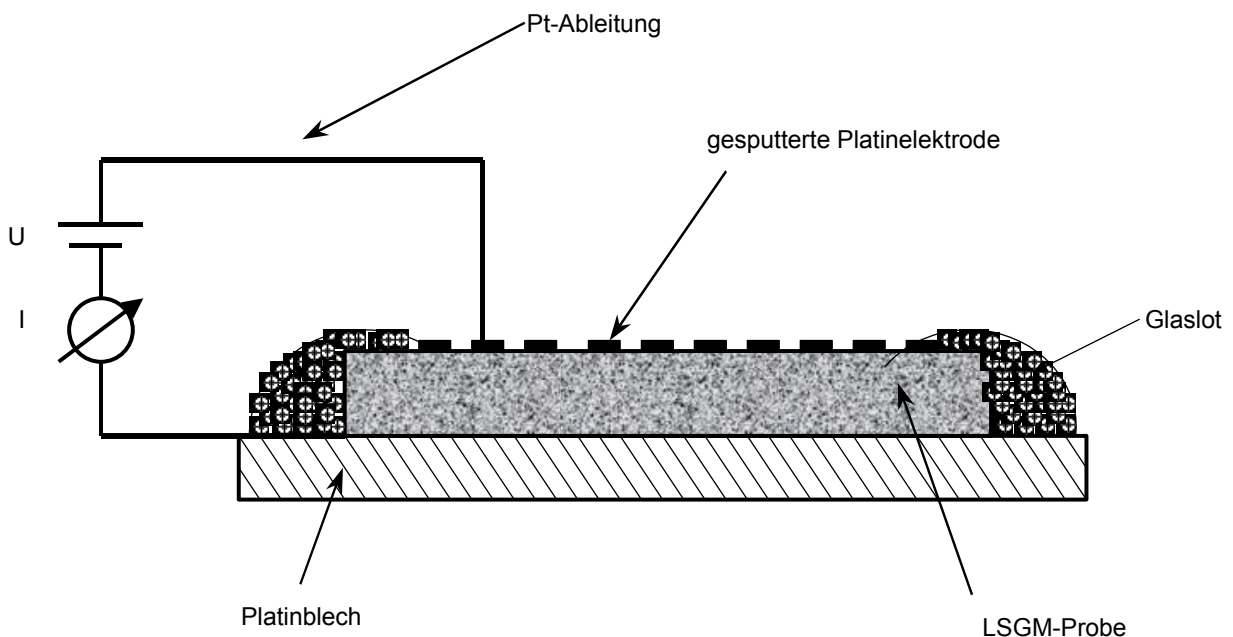


Abb. 5.10: Aufbau zur Realisierung der blockierenden Elektrode. Die Kanten wurden mit Glaslot verschmolzen

Die Probe der zu untersuchenden kobalthaltigen Lanthangallate wurde in eine ähnliche Quarzhalterung eingebaut, wie sie für die Impedanzmessungen verwendet wurde (siehe Kapitel 5.2.2 und Abb. 5.4). Auf der reversiblen Elektrodenseite wurde für die elektrische

Messung ein mit einem Platindraht verschweißtes Platinnetz zusammen mit einer Quarzfritte aufgedrückt. Die Quarzfritte sollte dabei einen ungehinderten Sauerstoffaustausch mit der Elektrodenoberfläche gewährleisten. Die Temperaturkontrolle in der Messzelle erfolgte mit einem Pt/Pt-Rh-Thermoelement und mit Hilfe eines Reglers EUROTHERM 902-P.

5.4.2. Durchführung der Polarisationsmessungen nach Hebb-Wagner

Die Hebb-Wagner-Polarisationsmessungen wurden an einer Probe mit der Zusammensetzung $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Ga}_{0.75}\text{Mg}_{0.15}\text{Co}_{0.10}\text{O}_{3\pm\delta}$ (10 mol. % Co, 1mm dick) an Luft ($p_{\text{O}_2} = 2.08 \cdot 10^4 \text{ Pa}$) in einem Temperaturbereich zwischen 600 °C - 700 °C in Schritten von 50 K durchgeführt. Zwischen den Messungen wurde jeweils 1 – 2 Stunden nach jeder Änderung der Temperatur für die Einstellung des thermischen Gleichgewichts gewartet. Dabei jeweils eine Spannung angelegt und der Strom nach Erreichen des stationären Zustandes abgelesen. Als praktisches Maß für die Stationarität wurde eine Änderung $< 1\%$ der Messgröße über einen Zeitraum von 10 h genommen. Die angelegte Spannung wurde im Bereich von 0.1 bis 2 V in Schritten von 0.1 V variiert. Für die Strommessungen wurde ein hochohmiges Digitalelektrometer (Keithley 6571, Keithley Instruments Inc., USA) verwendet.

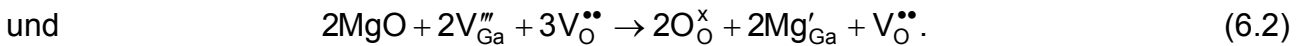
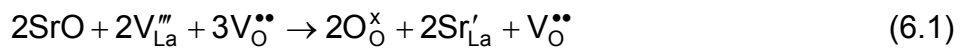
6 Ergebnisse und Diskussion

6.1 Fehlordnung im System $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Ga}_{1-y-z}\text{Mg}_y\text{Co}_z\text{O}_{3\pm\delta}$ (kobalt-dotiertes LSGM)

Um die Defektchemie für kobaltdotiertes LSGM zu betrachten, wurden die im Kapitel 4.1.2 erwähnten Annahmen gemacht. Außerdem wird davon ausgegangen, dass die Fehlordnung in Kristallen auf der Basis von LSGM vom Anti-Frenkel-Typ sind. Diese Annahme wird durch die Tatsache gerechtfertigt, dass bei der Substitution der Matrixphase LaGaO_3 mit Sr und Mg eine große Menge von Sauerstoffleerstellen erzeugt werden [3]. Dann gilt Gl. (4.2) auch für das zu untersuchende System.

Für den intrinsischen Fall der Elektronenfehlordnung gilt Gl. (4.4), außerdem (4.5) und (4.6).

Das Substituieren von La^{3+} mit Sr^{2+} und von Ga^{3+} mit Mg^{2+} lässt sich mit Hilfe der folgenden Gleichungen ausdrücken:



Bei der Substitution des Kobalts werden die Co-Kationen in die Ga-Positionen eingesetzt. Co kann in vier verschiedenen Wertigkeiten auftreten: 0, +2, +3, +4 [87]. Die Kobaltwertigkeit kann sich durch Änderung des Sauerstoffpartialdruckes ändern:



Die Reaktion (6.3) hat eine höhere Wahrscheinlichkeit bei niedrigen p_{O_2} -Werten. Für die Gleichgewichtskonstante von Gl. (6.3) ergibt sich nach dem Massenwirkungsgesetz:

$$K_{(6.3)} = \frac{[\text{Co}'_{\text{Ga}}]}{[\text{Co}_{\text{Ga}}^{\times}][e']}. \quad (6.4)$$

Bei Erhöhung des p_{O_2} -Wertes kann die Wertigkeit der Co-Ionen erhöht werden:



Die Anwendung des Massenwirkungsgesetzes darauf ergibt:

$$K_{(6.5)} = \frac{[\text{Co}^{\bullet}_{\text{Ga}}]}{[\text{Co}_{\text{Ga}}^{\times}][h^{\bullet}]}. \quad (6.6)$$

Dabei muss berücksichtigt werden, dass die Kobalt-Konzentration durch die Dotierung festgelegt ist. Damit bleibt die Summe der Konzentrationen von Kobalt-Ionen verschiedener Wertigkeiten konstant:

$$[\text{Co}'_{\text{Ga}}] + [\text{Co}^{\times}_{\text{Ga}}] + [\text{Co}^{\bullet}_{\text{Ga}}] = \text{const.} \quad (6.7)$$

Daraus resultiert für ein Material auf der Basis von $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Ga}_{1-y-z}\text{Mg}_y\text{Co}_z\text{O}_{3\pm\delta}$ folgende Gleichung der elektrischen Ladungsneutralität:

$$2[\text{O}'_i] + [\text{e}'] + [\text{Sr}'_{\text{La}}] + [\text{Mg}'_{\text{Ga}}] + [\text{Co}'_{\text{Ga}}] = [\text{h}^{\bullet}] + 2[\text{V}^{\bullet\bullet}_{\text{O}}] + [\text{Co}^{\bullet}_{\text{Ga}}]. \quad (6.8)$$

6.2 Charakterisierung der $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Ga}_{0.85-x}\text{Mg}_{0.15}\text{Co}_x\text{O}_{3\pm\delta}$ -Proben

Nach dem Vorkalziniierungsprozess wurde das Pulver durch die Röntgenphasenanalyse untersucht. Das Röntgendiffraktogramm der Pulvermischung, die für die Herstellung der Zusammensetzung $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Ga}_{0.75}\text{Mg}_{0.15}\text{Co}_{0.10}\text{O}_{3\pm\delta}$ verwendet wurde, ist in Abb. 6.1 dargestellt. Wie aus dieser Abbildung ersichtlich, treten keine Reflexe der Anfangsstoffe auf. Das heißt, dass Gallium vollständig in die Zwischenprodukte eingebunden ist, was insofern von Bedeutung ist als dadurch die Verflüchtigung des Galliums bei Temperaturen oberhalb $1300\text{ }^\circ\text{C}$ verhindert wird. Das Röntgendiagramm weist Reflexe von substituierten LaGaO_3 -Phasen (ICDD-File: 81-2300) aus und zeigt, dass die Bildung des Lanthangallates mit Perowskitstruktur schon während der Vorkalziniierung bei $1150\text{ }^\circ\text{C}$ einsetzt. Nach [74] entsteht die Perowskit-Phase LaGaO_3 bei $1200\text{ }^\circ\text{C}$. Im Röntgendiffraktogramm in Abb. 6.1 wurden keine Reflexe von Kobaltoxiden oder von kobalthaltigen Zwischenprodukten gefunden. Das bedeutet, dass Kobalt schon nach der ersten Vorkalziniierung bei $1150\text{ }^\circ\text{C}$ ins Perowskit-Gitter von LaGaO_3 eingesetzt wird. Außer LSGM wurden noch folgende in der Tabelle 6.1 dargestellten Zwischensubstanzen detektiert.

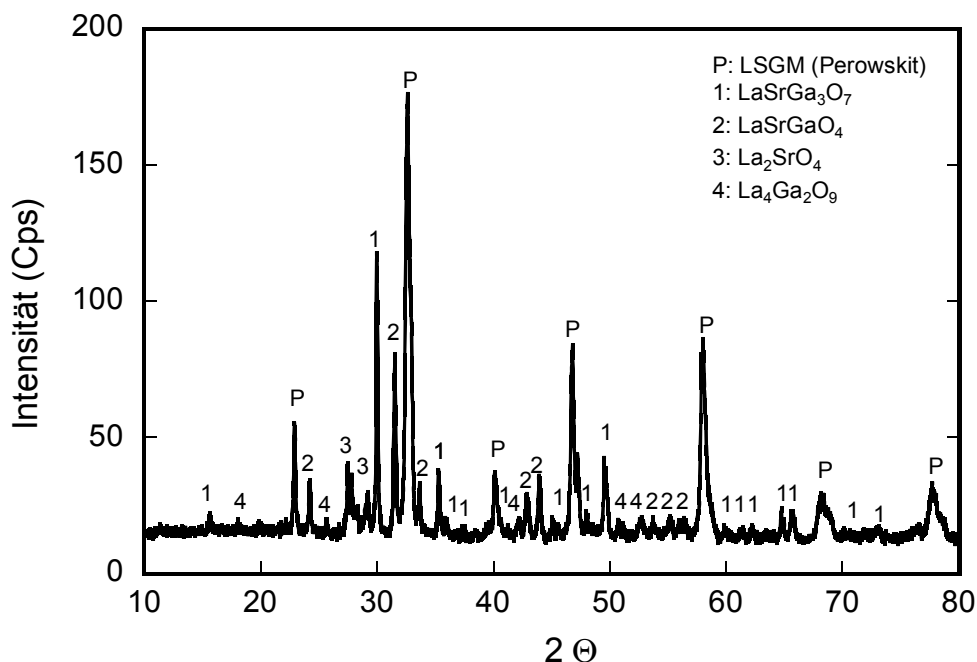


Abb. 6.1: Röntgendiffraktogramm des vorkalzinierten Pulvers (für die Herstellung der Zusammensetzung $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Ga}_{0.75}\text{Mg}_{0.15}\text{Co}_{0.10}\text{O}_{3\pm\delta}$ verwendet).

Phase	ICDD-File
Hauptprodukt:	
LaGaO ₃	81-2300
Zwischenprodukte:	
LaSrGa ₃ O ₇	45-637
La ₄ Ga ₂ O ₉	37-1433
LaSrGaO ₄	24-1208

Tab. 6.1: Die Phasen, die im System LaO-SrO-Ga₂O₃-MgO-Co₃O₄ nach der ersten Vorkalziniierung detektiert wurden.

Die Existenz der in Tab. 6.1 angegebenen Phasen wurden inzwischen auch von anderen Autoren [57, 73, 75, 76] bestätigt.

Die gesinterten LSGM-Proben ohne Kobalt hatten eine hellbraune Farbe. Die mit Kobalt dotierten LSGM-Proben zeigen einen Farbverlauf von dunkelgrau bis schwarz je nach Kobalt-Gehalt.

Um zu kontrollieren, ob die Zusammensetzungen der hergestellten Proben der stöchiometrischen Gleichung entsprechen, wurde eine chemische Analyse durchgeführt.

Wie aus Tab. 6.2 ersichtlich, stimmen die experimentellen mit den aus der Stöchiometrie berechneten Werten relativ gut überein.

Die Dichte der hergestellten Keramiken wurde mit der Quecksilber-Auftriebs-Methode ermittelt. Für die Proben aller Zusammensetzungen lag die relative Dichte im Bereich von 96.2 bis 97.5 % des theoretischen Wertes, wobei kein Zusammenhang zwischen der Dichte und der Konzentration des Kobalts festgestellt werden konnte (siehe Tabelle 6.3). Die Werte der theoretischen Dichte wurden in der Arbeit [71] für LSGM mit unterschiedlichen Kobalt-Dotierungskonzentrationen aus den Daten der Röntgenphasenanalyse ausgewertet. Eine solche Abhängigkeit, allerdings erst bei sehr hohen Dotierungskonzentrationen, wurde für Mn-substituiertes LSGM von Yi [88] gefunden.

Element	Experimentell ermittelte Werte, mol %	Berechnete Werte, mol %
<i>La</i>	16.50±0.17	16.58
<i>Sr</i>	4.10±0.04	4.14
<i>Ga</i>	12.25±0.114	12.43
<i>Mg</i>	3.08±0.039	3.10
<i>Co</i>	5.00±0.181	5.18
<i>O</i>	59.14±0.85	58.55

Tab. 6.2: Ergebnisse der chemischen Analyse der Probe $La_{0.8}Sr_{0.2}Ga_{0.60}Mg_{0.15}Co_{0.25}O_{3\pm\delta}$.

Zusammensetzung (mol % Co)	Experimentelle Dichte, ρ , g/cm ³	Theoretische Dichte, ρ , g/cm ³ [71]	Relative Dichte, %
5 % Co	6.44	6.65	97.02
10 % Co	6.47	6.65	97.29
15 % Co	6.45	6.66	97.21
20 % Co	6.44	6.67	96.55
25 % Co	6.43	6.68	96.25

Tabelle 6.3: Dichten von kobalthaltigen LSGM-Proben

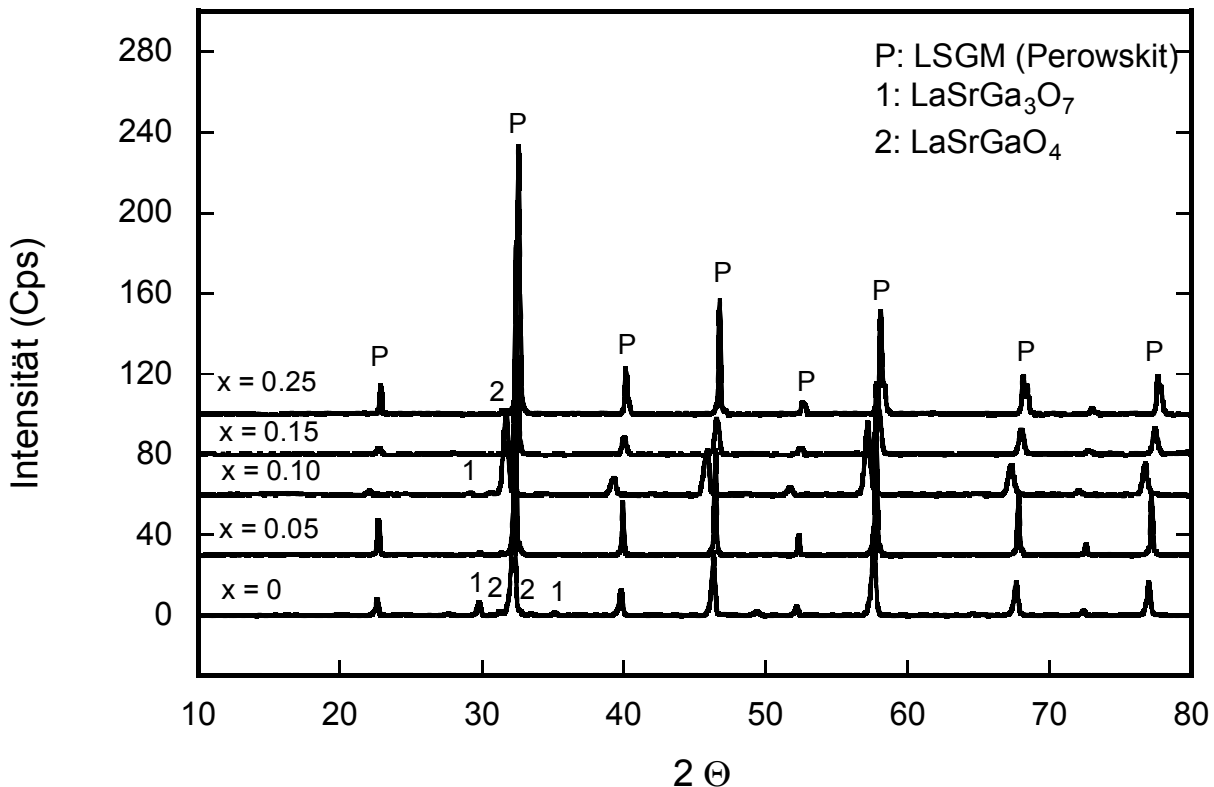


Abb. 6.2: Röntgendiffraktogramm gesinterter Tabletten kobalthaltiger LSGM-Keramiken mit unterschiedlicher Zusammensetzungen (x = Kobalt-Gehalt).

Die Beugungsdiagramme einiger gesinterter Tabletten sind in Abb. 6.2 zusammengestellt. Es ist ersichtlich, dass Nebenphasen auftreten, und zwar LaSrGa₃O₇ und LaSrGaO₄. Welche dieser beiden Sekundärphasen mit Hilfe der Röntgenphasenanalyse detektiert wird, variiert in Abhängigkeit vom Kobalt-Gehalt.

Abb. 6.3 zeigt das Röntgendiffraktogramm der Zusammensetzung ohne Kobalt (La_{0.8}Sr_{0.2}Ga_{0.85}Mg_{0.15}O_{3±δ}). Es weist Reflexe derselben Nebenphasen (LaSrGa₃O₇ und LaSrGaO₄) auf. Die Intensität dieser Reflexe ist vergleichsweise kleiner im Vergleich zu denen der Hauptphase (Sr- und Mg-substituiertes LaGaO₃ mit Perovskit-Struktur). Dieses Ergebnis befindet sich in Übereinstimmung mit den Arbeiten [58, 73], wo die gleichen Nebenphasen in La_{0.8}Sr_{0.2}Ga_{0.85}Mg_{0.15}O_{3±δ} detektiert wurden. Die Autoren [54-56] haben nur Spuren von LaSrGa₃O₇ als zusätzliche Sekundärphase gefunden. Das zeigt, dass es bis jetzt nicht gelungen ist, in diesem Konzentrationsbereich von Sr und Mg einphasige LSGM-Proben herzustellen. Die Auswertung der Diagramme ergibt, dass keine magnesiumhaltigen Sekundärphasen auftreten. Das weist darauf hin, dass Magnesium eine höhere Löslichkeit im Perovskit-Gitter von LaGaO₃ hat als Strontium. Kobalt scheint

die Löslichkeit von Sr und Mg zu verändern. Diese Tatsache wird in Abb. 6.2 dadurch deutlich, dass die Intensität der Reflexe der Sekundärphasen beim Einbau des Kobalts auf Ga-Positionen kleiner wird.

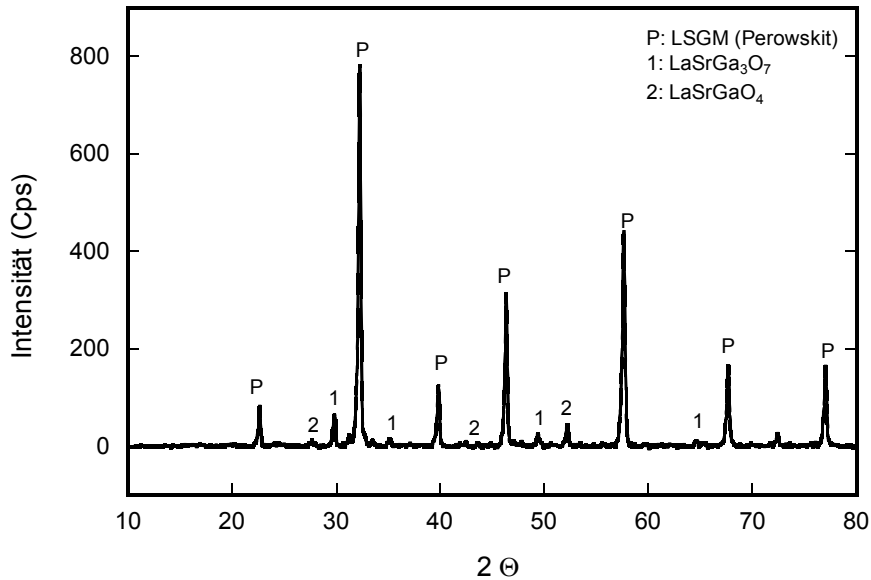


Abb. 6.3: Beugungsdiagramm der Probe $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Ga}_{0.85}\text{Mg}_{0.15}\text{O}_{3\pm\delta}$

Abb. 6.4 zeigt deutlich, dass durch die Dotierung mit 5 mol % Co die Reflexe der beiden Sekundärphasen LaSrGaO_4 und $\text{LaSrGa}_3\text{O}_7$ verschwinden und nur die Reflexe des substituierten Lanthangallates mit Perowskitstruktur auftreten.

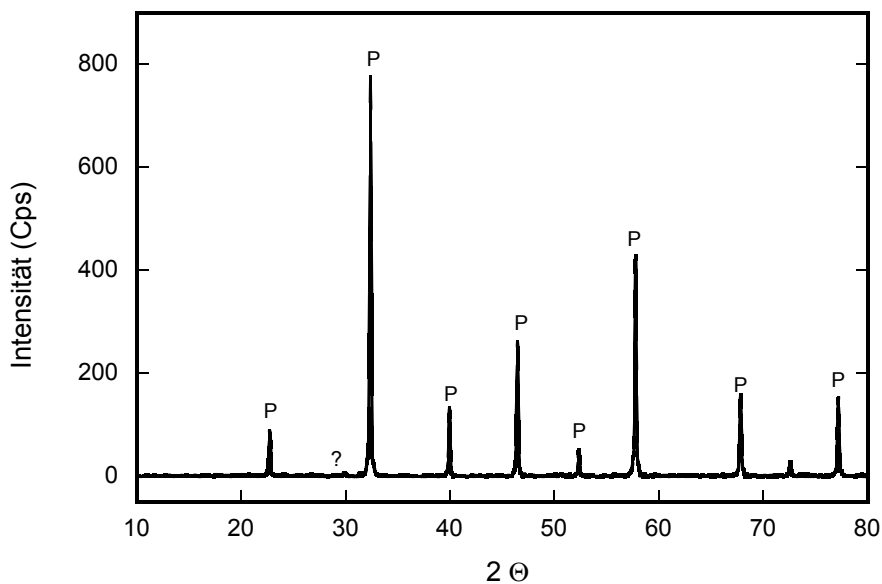


Abb. 6.4: Röntgenphasendiagramm der Probe $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Ga}_{0.80}\text{Mg}_{0.15}\text{Co}_{0.05}\text{O}_{3\pm\delta}$

Mit Erhöhung des Kobaltgehaltes bis 10 und 15 mol % ändert sich das Beugungsdiagramm (siehe Abb. 6.5). Die Reflexe der Nebenphase $\text{LaSrGa}_3\text{O}_7$ treten wieder auf. Die Intensität dieser Reflexe ist aber geringer als im Fall der Zusammensetzung ohne Kobalt-Zusatz (vgl. Abb. 6.3 und 6.5). Aus diesem Grund ist es fast unmöglich zu beurteilen, ob die Proben einphasig sind.

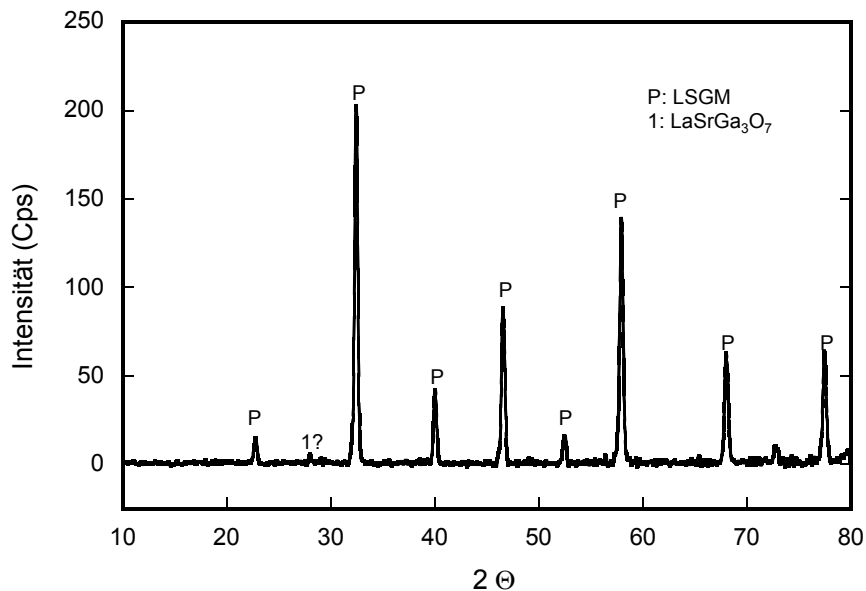


Abb. 6.5: Das Beugungsdiagramm der Probe mit einer Zusammensetzung $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Ga}_{0.70}\text{Mg}_{0.15}\text{Co}_{0.15}\text{O}_{3\pm\delta}$.

Auf dem Röntgenbeugungsdiagramm der Probe mit 25 mol % Co (Abb. 6.6) sind keine Reflexe von $\text{LaSrGa}_3\text{O}_7$ zu beobachten. Es wurde hingegen die Anwesenheit der Phase LaSrGaO_4 detektiert. Die Aufspaltung der Reflexe der Matrix-Perowskitphase ist deutlich bei hohen Kobalt-Dotierungskonzentrationen zu sehen. Dieser Effekt ist auf die Erniedrigung der Kristallsymmetrie von der kubischen zur hexagonalen Symmetrie bei hohen Kobaltdotierungskonzentrationen zurückzuführen [71, 72]. Dieser Umstand ist im Kapitel 4.3 ausführlich diskutiert worden. Das untersuchte Material zeigt, dass die Kobaltdotierung einen Einfluss auf die Löslichkeitsgrenze von Sr und Mg im Kristallgitter von LaGaO_3 hat. Die Betrachtung der Röntgenphasendaten der Lanthangallate ist komplex wegen der kleinen Intensität der Reflexe, die zu Sekundärphasen gehören. Die Position dieser Reflexe ist immer ähnlich der Matrixphase. Deshalb werden die Linien der Nebenphasen in der Literatur oft widersprüchlich interpretiert. Erwähnenswert ist in diesem Zusammenhang, dass die Empfindlichkeit der Röntgenphasenanalyse 3 - 4 Masse % beträgt. Das heißt, die Phasen, deren Gehalt kleiner als die Nachweisbarkeitsgrenze der Röntgenphasenanalyse ist, können mit Hilfe dieser Methode nicht detektiert werden. Im

Gegensatz zu unseren Ergebnissen wurden die kobalthaltigen Lathangallate von den Autoren [2, 6, 8, 71, 72] als einphasig beschrieben.

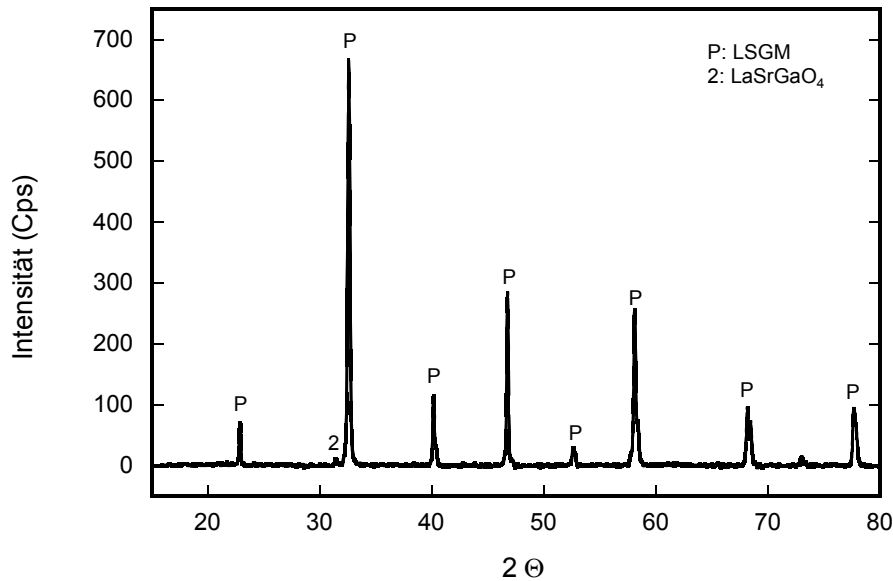


Abb. 6.6: Das Röntgenphasendiagramm der Probe $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Ga}_{0.60}\text{Mg}_{0.15}\text{Co}_{0.25}\text{O}_{3\pm\delta}$

Stevenson [7] hat als Sekundärphase Spuren von La_2O_3 gefunden.

Selbst bei einem Co-Gehalt von 25 mol % Co wurden auf dem Röntgendiffraktogramm keine Reflexe der kobalthaltigen Nebenphasen gefunden (Abb. 6.6). Das heißt, selbst bei so hohen Kobalt-Dotierungskonzentrationen löst sich Kobalt vollständig im LaGaO_3 -Gitter.

Aufgrund der hier beschriebenen Ergebnisse wurden die LSGM-Proben noch zusätzlich mit Hilfe der Rasterelektronenmikroskopie untersucht (Abb. 6.7 - 6.10). Wie man daraus sehen kann, tritt nur eine geringe Porosität auf. Die durch die optische Mikroskopie ermittelte offene Porosität war nicht höher als 3 %. Die Korngrößen der Proben lagen im Bereich von 5 bis 10 μm (siehe Abb. 6.7).

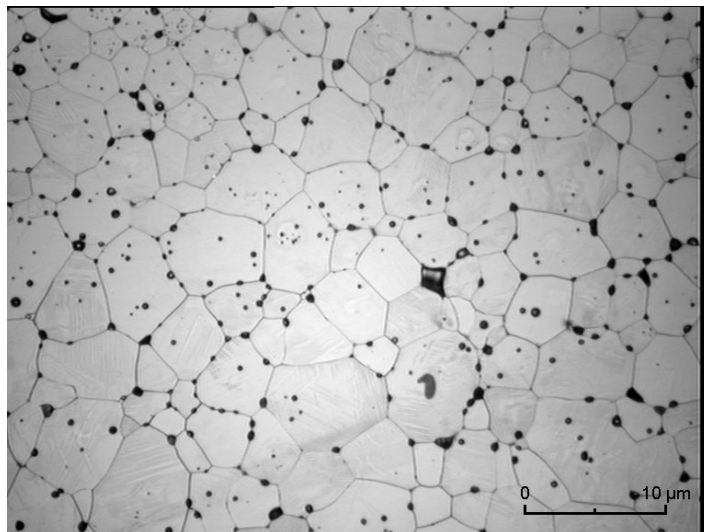


Abb. 6.7: Die Korngrößen von $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Ga}_{0.75}\text{Mg}_{0.15}\text{Co}_{0.10}\text{O}_{3\pm\delta}$ (5-10 μm).

Abb. 6.8 zeigt das Gefüge der Probe $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Ga}_{0.85}\text{Mg}_{0.15}\text{O}_{3\pm\delta}$. Die Aufnahmen zeigen, dass die Keramikproben eine hohe Dichte aufweisen. Es ist ersichtlich, dass die Nebenphasen ungleichmäßig in der Probe verteilt sind. In Abb. 6.8 ist ein Gebiet ohne Sekundärphase zu sehen, während der in Abb. 6.8b gezeigte Bildausschnitt der gleichen Abbildung Nebenphasen aufweist. $\text{LaSrGa}_3\text{O}_7$ erscheint in Form der dunklen Körner und LaSrGaO_4 stellt die hellen Körner dar. Im Fall kobaltfreier Probe stimmen die Ergebnisse der Röntgenphasenanalyse mit der Rasterelektronenmikroskopie überein.

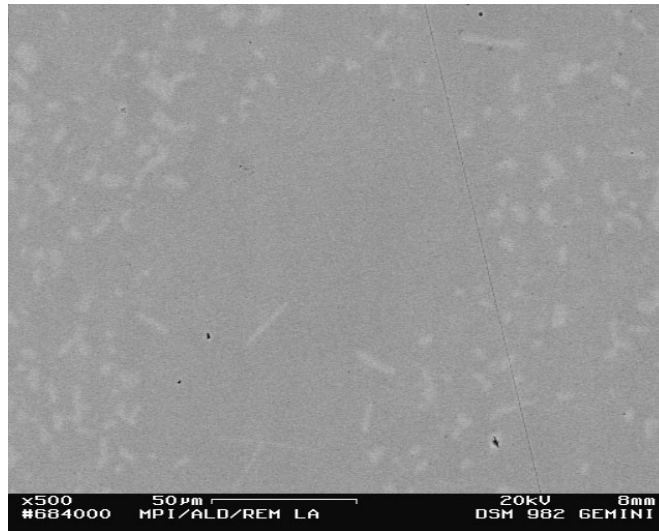


Abb. 6.8a: Gefüge der LSGM-Zusammensetzung ohne Co (keine sekundären Phasen).

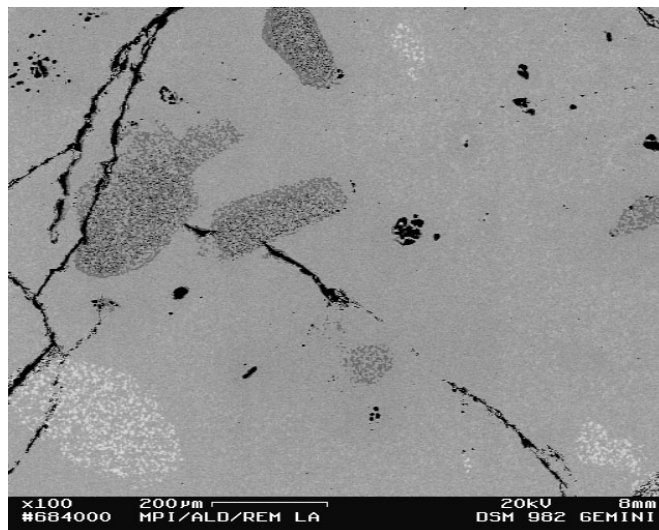


Abb. 6.8b: Gefüge der LSGM-Probe ohne Kobalt mit Körnern von $\text{LaSrGa}_3\text{O}_7$ (dunkel) und LaSrGaO_4 (hell).

Das Gefüge der Zusammensetzung $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Ga}_{0.80}\text{Mg}_{0.15}\text{Co}_{0.05}\text{O}_{3\pm\delta}$ ist in Abb. 6.9 dargestellt. Wie man sehen kann, besitzt auch diese Probe eine sehr geringe Porosität. Der größte Teil der Oberfläche war frei von Nebenphasen. Nur ein kleiner Bereich der Oberfläche zeigt dunklere Körner einer anderen Phase. Die Zusammensetzung dieser Phase wurde mit Hilfe der EDX-Analyse festgestellt und entspricht der Zusammensetzung $\text{LaSrGa}_3\text{O}_7$.

Die Probe mit der Zusammensetzung $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Ga}_{0.75}\text{Mg}_{0.15}\text{Co}_{0.10}\text{O}_{3\pm\delta}$ ist ebenfalls ausführlich mit Hilfe der Rasterelektronenmikroskopie untersucht worden. Die rasterelektronischen Aufnahmen dieser Probe sind in Abb. 6.10 dargestellt.

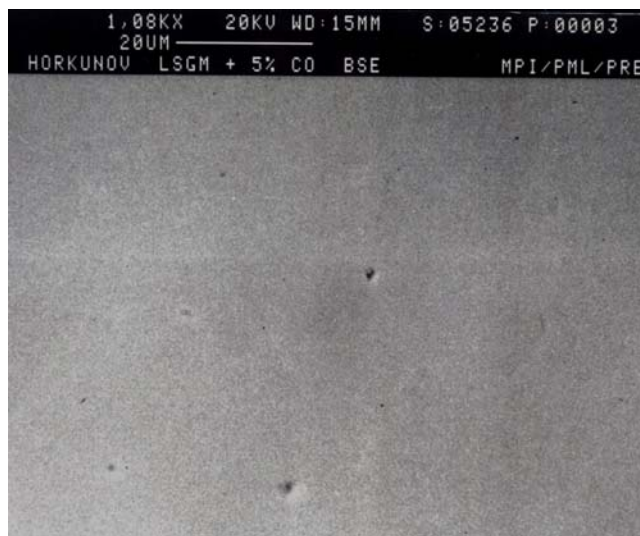


Abb. 6.9a: Gefüge der Probe $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Ga}_{0.80}\text{Mg}_{0.15}\text{Co}_{0.05}\text{O}_{3\pm\delta}$

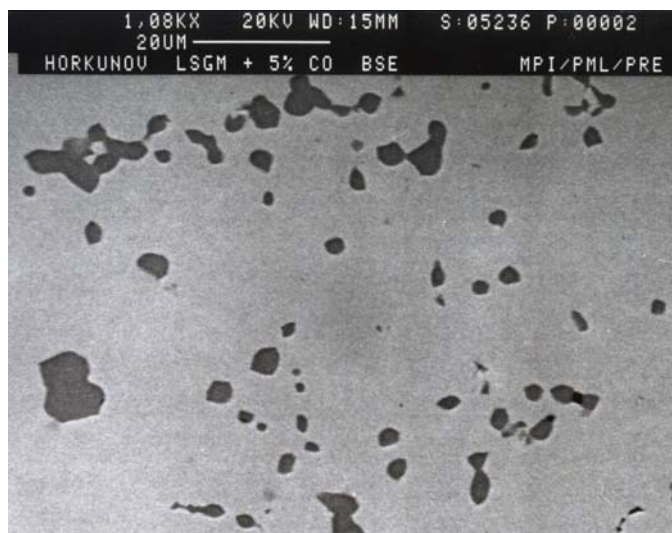


Abb. 6.9b: Gefüge der Probe $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Ga}_{0.80}\text{Mg}_{0.15}\text{Co}_{0.05}\text{O}_{3\pm\delta}$.

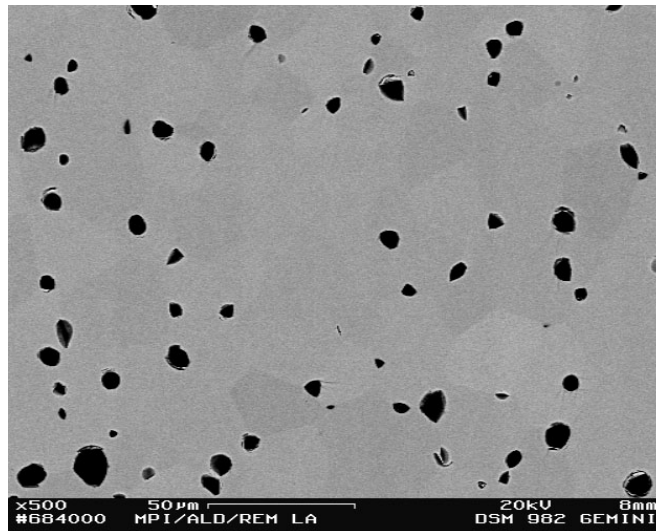


Abb. 6.10: Die Mikrostruktur der Oberfläche der Probe



Daraus erkennt man, dass die Porosität größer ist, als die Zusammensetzungen ohne Kobalt und mit 5 mol % Co. Diese rasterelektronische Untersuchung dieser Probe zeigt keine Nebenphasen. Auf dem Röntgenphasendiagramm dieser Probe waren Reflexe sehr kleiner Intensität zu sehen, aber wegen der sehr geringen Intensität war es schwierig dieses Beugungsdiagramm zu interpretieren.

Die rasterelektronischen Aufnahmen der Probe mit 25 mol % Co sind in Abb. 6.11 zu sehen. Diese Aufnahmen zeigen eine dichte Keramik. Im Falle dieser Probe befinden sich die Ergebnisse der Rasterelektronenmikroskopie-Untersuchungen in Übereinstimmung mit den Resultaten der Röntgenphasenanalyse. Der größte Teil der Oberfläche dieser Probe war frei von Sekundärphasen. Nur ein kleiner Teil hatte helle Körner aus LaSrGaO_4 .

Die wichtigsten Ergebnisse der Probencharakterisierung durch die Röntgenphasenanalyse und Rasterelektronenmikroskopie sind in Tab. 6.4 zusammengestellt.



Abb. 6.11: Gefüge von $La_{0.8}Sr_{0.2}Ga_{0.60}Mg_{0.15}Co_{0.25}O_{3\pm\delta}$ (25 mol % Co) mit hellen Körnern von $LaSrGaO_4$.

Zusammensetzung	Röntgenphasenanalyse	Rasterelektronenmikroskopie
LSGM 20-15 ohne Co	Nebenphasen: $LaSrGa_3O_7$, $LaSrGaO_4$	Nebenphasen: $LaSrGa_3O_7$, $LaSrGaO_4$
LSGM 20-15 + 5 % Co	Einphasiger Perowskit	Spuren von $LaSrGa_3O_7$
LSGM 20-15 + 10 % Co	Reflexe sehr kleiner Intensität von $LaSrGa_3O_7$??	Keine Körner der Nebenphase
LSGM 20-15 +15 % Co	Reflexe sehr kleiner Intensität von $LaSrGa_3O_7$	wurde nicht untersucht
LSGM 20-15 + 20 % Co	Reflexe kleiner Intensität von $LaSrGa_3O_7$	wurde nicht untersucht
LSGM 20-15 + 25 % Co	Reflexe kleiner Intensität von $LaSrGaO_4$	Spuren von $LaSrGaO_4$

Tab. 6.4: Ergebnisse der Untersuchungen an kobalthaltigen LSGM-Keramiken durch Röntgenphasenanalyse und Rasterelektronenmikroskopie

6.3 Charakterisierung der Gesamtleitfähigkeit von $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Ga}_{0.85-x}\text{Mg}_{0.15}\text{Co}_x\text{O}_{3\pm\delta}$ ($x = 0; 0.05; 0.10; 0.20$) mit Hilfe der Impedanzmessung

Wie man aus den Abb. 6.12 und 6.13 sehen kann, haben die Ortskurven der Impedanzspektren eine komplexe Form. Sie stellen eine Kombination aus zwei relativ stark deformierten Halbkreisen dar, die nicht durch den Nullpunkt verlaufen. Diese zwei Halbkreise können zwei verschiedenen Relaxationsprozessen zugeordnet werden, was auf einen zweistufigen Elektrodenprozess hinweist [28, 90]. Ähnliche Ortskurven wurden auch in den Arbeiten von [74, 90, 91] beschrieben.

Die Analyse der Daten wurde mit Hilfe des Programms EQIVRST durchgeführt. Dafür wurde das Ersatzschaltbild $\text{LR}(\text{Q}_1\text{R}_2)(\text{Q}_2\text{R}_3)$ verwendet, das in Abb. 6.14 mit Hilfe der Boukamp-Notation gezeigt wird, wobei L die Induktivität der Pt-Leitungen, Q_1 und Q_2 die entsprechenden Kapazitäten bezeichnen. R_1 wurde als die Summe des Widerstandes der Probe und der Pt-Leitungen angenommen, R_2 und R_3 stellen die Widerstände der Elektroden dar. In Abb. 6.12 und 6.13 wird R_2 dem ersten Halbkreis zugeordnet und R_3 dem zweiten Halbkreis.

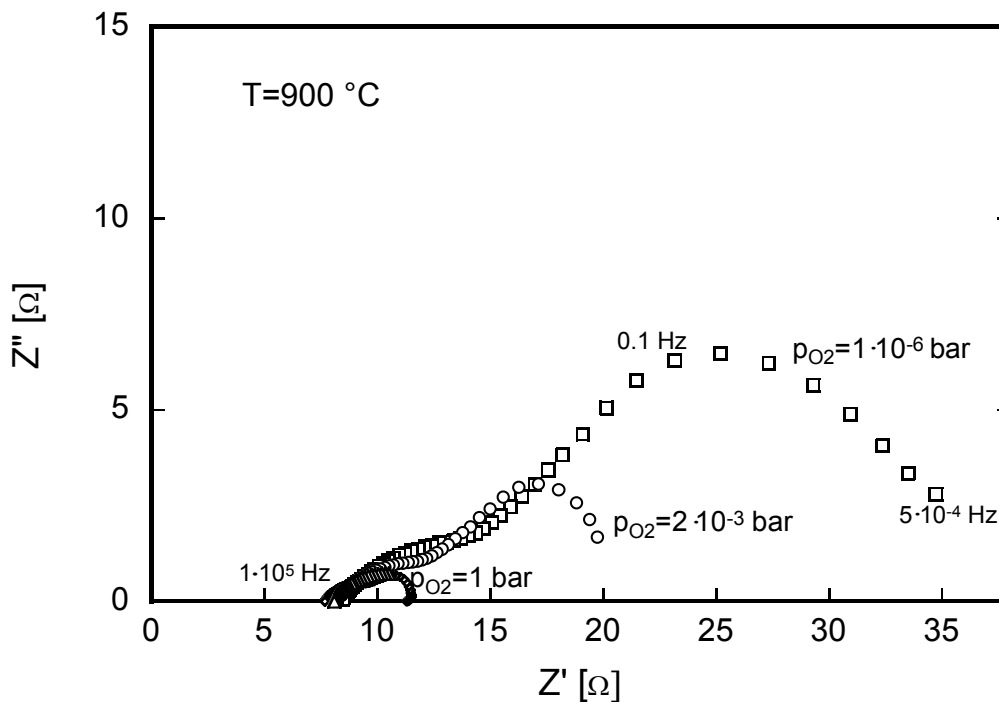


Abb. 6.12: Impedanzspektren der Probe mit 10 mol % Co bei 900 °C und unterschiedlichen Sauerstoffpartialdrücken.

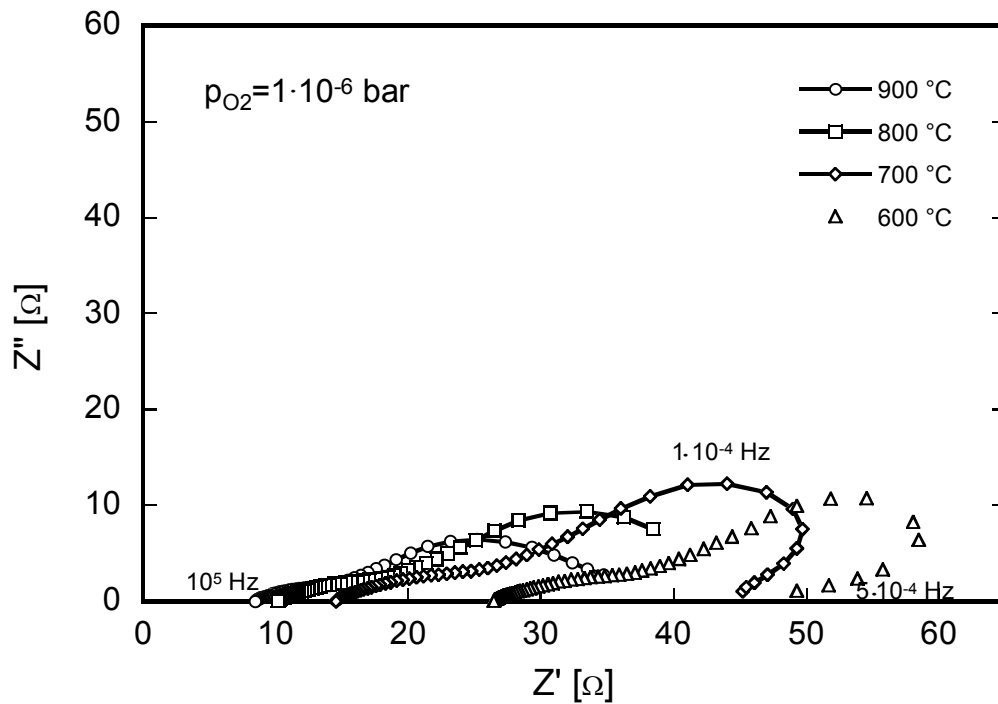


Abb. 6.13: Impedanzspektren der Zelle Pt, Ar / $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Ga}_{0.75}\text{Mg}_{0.15}\text{Co}_{0.10}\text{O}_{3\pm\delta}$ / Pt, Ar bei unterschiedlichen Temperaturen und einem konstanten $p_{\text{O}_2}=1 \cdot 10^{-6}$ bar (Argon).

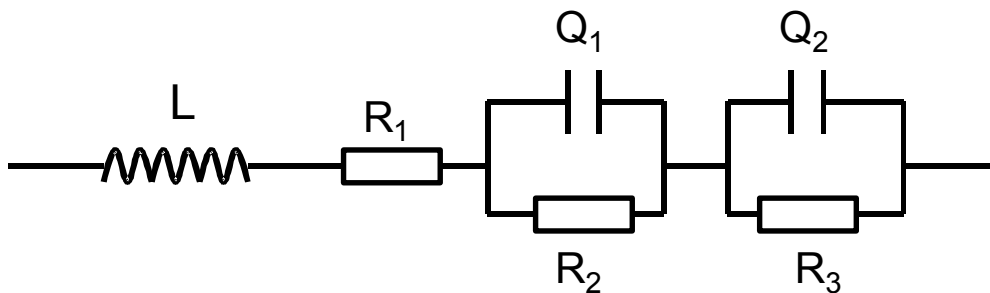


Abb. 6.14: Ersatzschaltbild zur Analyse der Impedanzspektren.

Durch die Subtraktion des Widerstandes der Pt-Kontakte und Leitungen aus dem Wert R_1 wurde der Widerstand der Probe R_{Probe} ermittelt, wie im Kapitel 5.2 beschrieben. Daraus lässt sich die Gesamtleitfähigkeit der Probe ermitteln:

$$\sigma_{\text{vol}} = \frac{L}{R_1 \cdot S} \quad (6.9)$$

In der Gleichung (6.9) bedeuten L die Dicke der Probe [cm], S ihr Querschnitt [cm^2] und R_{Probe} ihr Widerstand.

Die Ortskurven der untersuchten LSGM-Proben weisen keine separaten Halbkreise auf, die den Körnern oder Korngrenzen zugeordnet werden können [90]. In [91] wurde

festgestellt, dass es nur unterhalb 500 °C möglich ist, die Volumen- und Korngrenzenwiderstände voneinander zu trennen.

6.3.1 Abhängigkeit der Gesamtleitfähigkeit von der Temperatur

Die untersuchten Zusammensetzungen weisen eine hohe Gesamtleitfähigkeit auf, die stark vom Kobalt-Gehalt abhängt (Abb. 6.15). Die gemessenen Leitfähigkeiten sind kleiner als die von Keppeler [2] an denselben Zusammensetzungen gefundenen Werte und zwar um ca. 0.6 - 0.7 Dekaden.

Keppeler [2] bestimmte die Leitfähigkeit mit einer Gleichstrom-Vierpunktmessung.

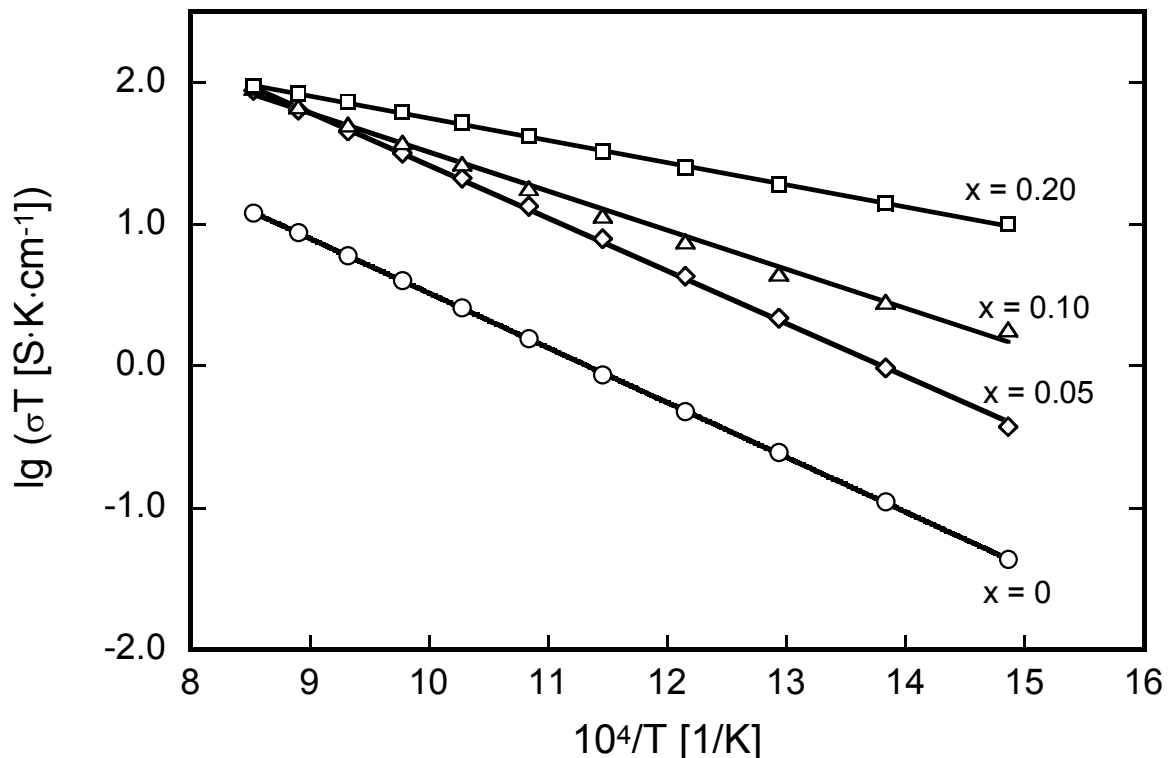


Abb. 6.15: Abhängigkeit der Gesamtleitfähigkeit der Proben

$La_{0.8}Sr_{0.2}Ga_{0.85-x}Mg_{0.15}Co_xO_{3\pm\delta}$ ($x = 0; 0.05; 0.10; 0.20$) von der Temperatur, gemessen an Luft.

Je größer der Kobalt-Gehalt, desto höher die Gesamtleitfähigkeit. Aus den Temperaturabhängigkeiten kann man aber nicht beurteilen, ob durch eine Substituierung von Co eine Vergrößerung der Sauerstoffionen- oder der Defektelektronenleitfähigkeit verursacht wird. Aus diesem Grund wurde die Sauerstoffpartialdruckabhängigkeit der Gesamtleitfähigkeit untersucht.

Die Tabelle 6.5 und die Abb. 6.16 zeigen, dass durch die Erhöhung des Kobalt-Gehaltes die Aktivierungsenergie der Leitfähigkeit kleiner wird (ab einem Wert von 0.77 eV bei $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Ga}_{0.85}\text{Mg}_{0.15}\text{O}_{3\pm\delta}$ ohne Kobalt bis 0.31 eV bei $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Ga}_{0.65}\text{Mg}_{0.15}\text{Co}_{0.20}\text{O}_{3\pm\delta}$). Besonders ist diese Verringerung bei $x > 0.05$ festzustellen. Diese Tatsache kann darauf hinweisen, dass die Zahl der elektronischen Ladungsträger durch die Erhöhung der Konzentration von Kationen veränderlicher Wertigkeit (Kobalt-Ionen) wesentlich vergrößert werden kann:



Die Elektronenleitfähigkeit, die dadurch höher werden kann, besitzt in der Regel eine relativ niedrige Aktivierungsenergie [2].

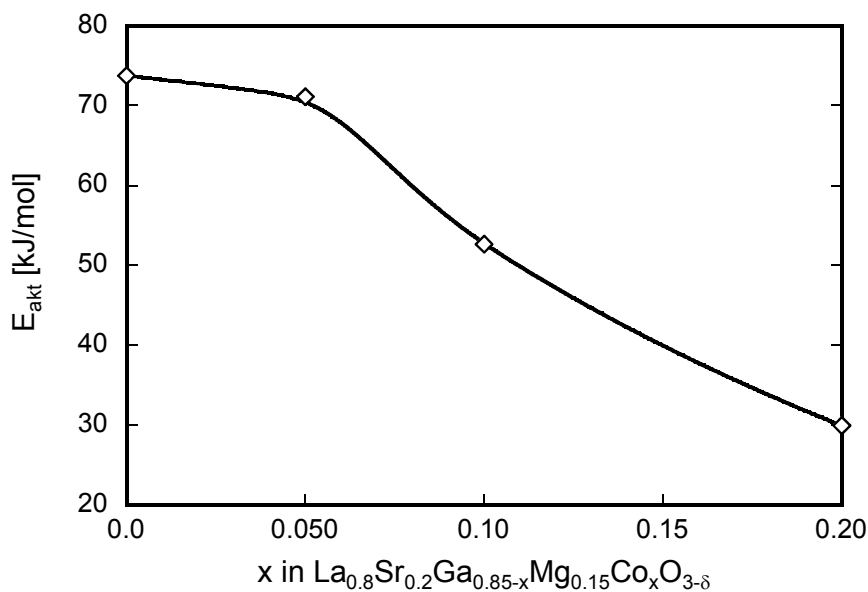


Abb. 6.16: Änderung der Aktivierungsenergie durch Kobalt-Substitution im Temperaturbereich von 400 bis 900 °C.

In Tabelle 6.5 werden die Werte der Aktivierungsenergie der Gesamtleitfähigkeit der untersuchten kobalthaltigen LSGM mit den Literaturdaten ähnlicher Zusammensetzungen verglichen. Daraus kann man erkennen, dass die aus unserer Temperaturabhängigkeit der Gesamtleitfähigkeit ausgerechneten Werte der Aktivierungsenergie in guter Übereinstimmung mit Daten von [2] und [71, 72] stehen.

In den Arbeiten von [7, 71, 72] wurde bei den Temperaturabhängigkeiten der Gesamtleitfähigkeit eine Änderung des Anstieges bei ca. 500 °C festgestellt, ein Hinweis darauf, dass sich die Aktivierungsenergie ändert. In dieser Arbeit zeigen die Temperaturabhängigkeiten eine Gerade und diese Anstiegsänderung war nicht zu beobachten.

X in	E_{akt} [eV] (Bestimmt aus den Ergebnissen der Impedanzmessungen)	E_{akt} [eV] [2]	E_{akt} [eV] (670-1000 K) [71], [72]
$La_{0.8}Sr_{0.2}Ga_{0.85-x}Mg_{0.15}Co_xO_3$			$La_{0.9}Sr_{0.1}(Ga_{1-x}Co_x)_{0.8}Mg_{0.2}O_3$
0	0.77	0.72	0.73
0.05	0.71	0.69	0.71 (x = 0.10)
0.10	0.55	0.50	Wurde nicht ermittelt
0.20	0.31	0.29	0.31 (x = 0.2)

Tab. 6.5: Aktivierungsenergien im Vergleich zu den Daten von [2] und [71,72].

6.3.2 Bestimmung der Ionen- und p-Elektronenleitfähigkeiten aus der Sauerstoffpartialdruckabhängigkeit der Gesamtleitfähigkeit

In Abb. 6.17 wurde die Gesamtleitfähigkeit aller untersuchten Proben über dem Sauerstoffpartialdruck im Bereich von 10^{-6} bar bis 1 bar aufgetragen.

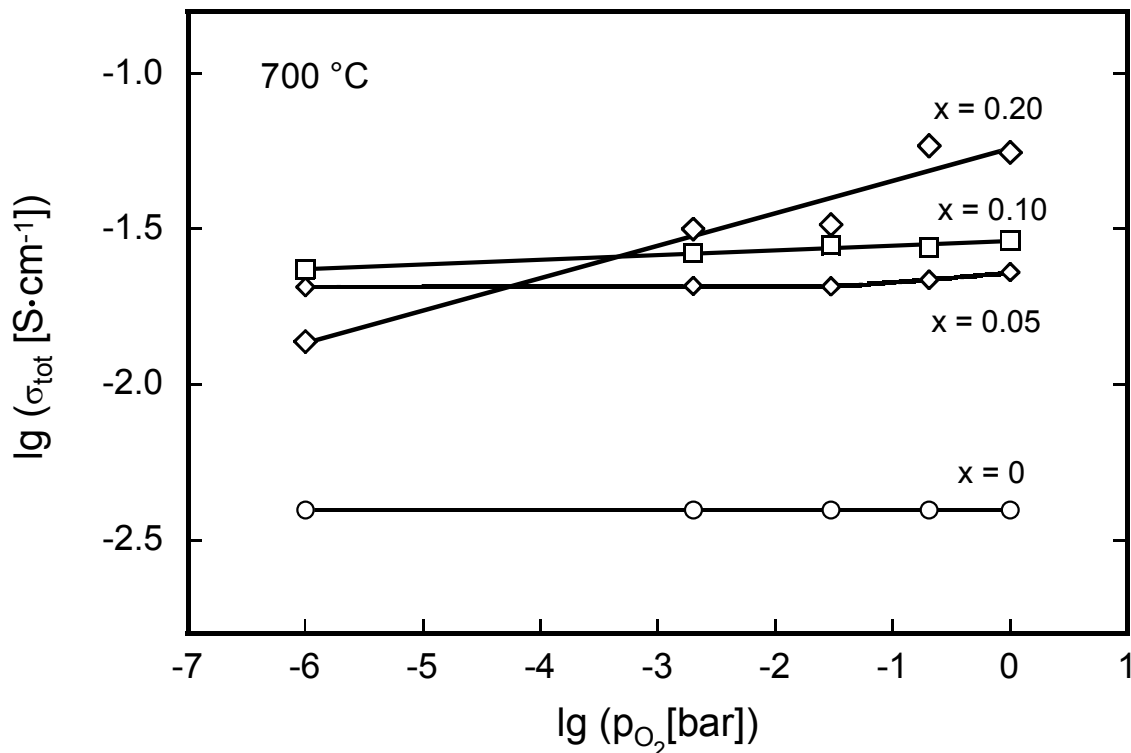


Abb. 6.17: Gesamtleitfähigkeit bei 700 °C von $La_{0.8}Sr_{0.2}Ga_{0.85-x}Mg_{0.15}Co_xO_{3\pm\delta}$ als Funktion des Sauerstoffpartialdruckes.

Aus den Abbildungen ist ersichtlich, dass die Sauerstoffpartialdruckabhängigkeiten der Gesamtleitfähigkeit sich durch die Erhöhung des Kobalt-Gehalts verändern. Mit Erhöhung der Kobalt-Dotierungskonzentration wird der Anstieg der Sauerstoffpartialdruckabhängigkeit von σ_{tot} wesentlich größer. Die Leitfähigkeit von undotiertem LSGM bleibt fast konstant bei einer Änderung des p_{O_2} -Wertes.

Die Werte der Sauerstoffionen- und der Elektronenleitfähigkeiten wurden aus den Daten von Abb. 6.17 mit Hilfe der nichtlinearen Regression berechnet. Der Berechnung lag die Annahme zugrunde, dass die Ionenleitfähigkeit in dem zu untersuchenden p_{O_2} -Bereich vom Sauerstoffpartialdruck unabhängig ist.

Die zweite Annahme bei der Ermittlung der Teilleitfähigkeiten betrifft die Elektronenleitfähigkeit. Man nimmt an, dass σ_n im zu untersuchenden p_{O_2} -Bereich vernachlässigbar klein ist. Man erhält folgendes:

$$\sigma_{\text{tot}} = \sigma_{\text{ion}} + \sigma_p \quad (6.11)$$

Folgende Variante des Anpassens der erhaltenen Sauerstoffpartialdruckabhängigkeiten ist möglich:

Die für die Messungen genommenen Sauerstoffpartialdrücke liegen im Bereich des Leitfähigkeitsdiagramms, wo die Defektelektronenleitfähigkeit folgende Abhängigkeit vom Sauerstoffpartialdruck zeigt:

$$\sigma_p = \sigma_p^0 \cdot p_{\text{O}_2}^{1/4} \quad (6.12)$$

Damit ändert sich die Gleichung (6.11) wie folgt:

$$\sigma_{\text{tot}} = \sigma_{\text{ion}} + \sigma_p^0 p_{\text{O}_2}^{1/4} \quad (6.13)$$

Das Anpassen der Daten entsprechend Gleichung (6.13) ist in Abb. 6.18 gezeigt. Es ist erkennbar, dass die experimentell erhaltenen Punkte relativ gut mit der angepassten Kurve übereinstimmen. Hieraus können die Größen von σ_p und σ_{ion} bestimmt werden. Die so errechneten Größen der elektronischen und ionischen Leitfähigkeiten sind in Abb. 6.19 und 6.20 dargestellt.

Abb. 6.18: Anpassung der p_{O_2} -Abhängigkeit der Gesamtleitfähigkeit der $La_{0.8}Sr_{0.2}Ga_{0.85-x}Mg_{0.15}Co_xO_{3\pm\delta}$ -Proben entsprechend Gl. (6.13)

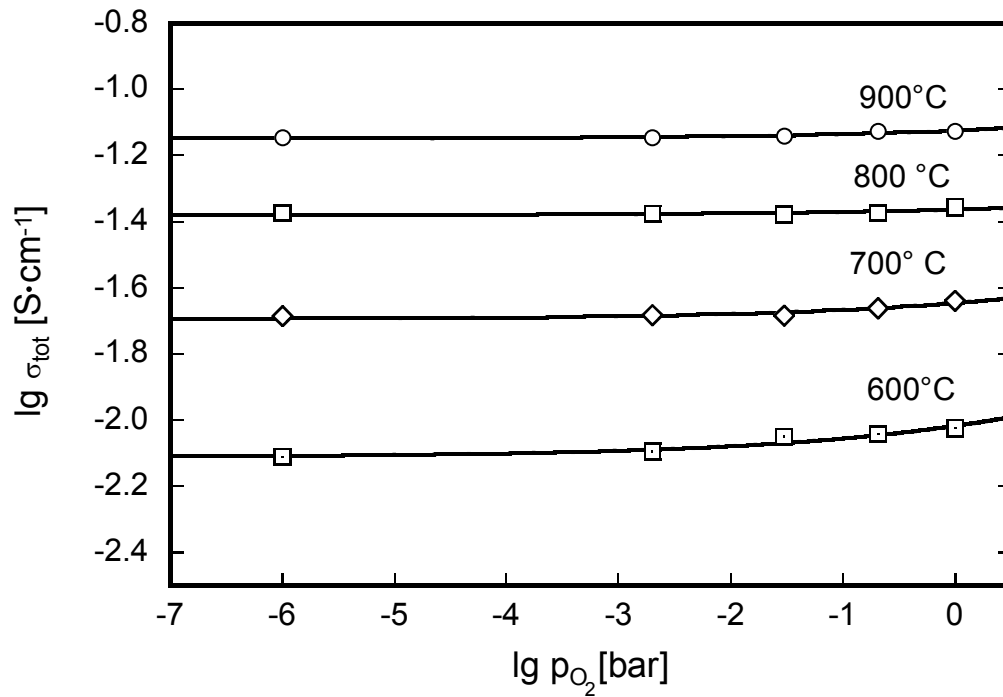


Abb. 6.18a: $x=0.05$

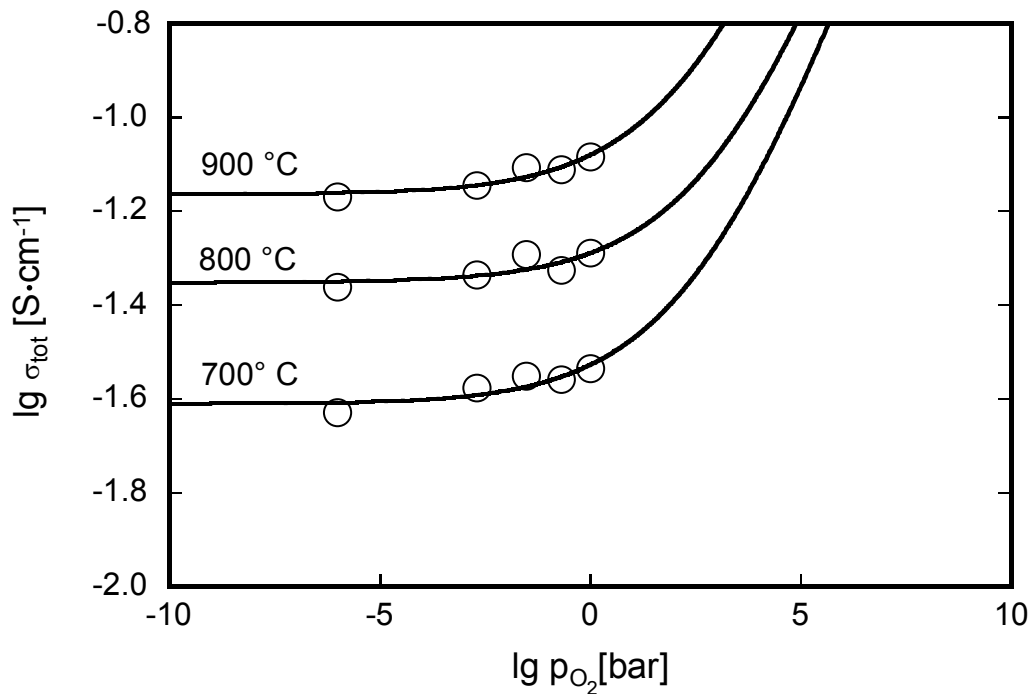


Abb. 6.18b: $x = 0.10$

Die Abb. 6.19 zeigt den Einfluss der Kobalt-Substitution auf die Größe der Sauerstoffionenleitfähigkeit von Lanthangallaten. Die Leitfähigkeiten der kobalthaltigen LSGM sind deutlich größer als die der undotierten Zusammensetzung. Die Vergrößerung der Sauerstoffionenleitfähigkeit ist nur bis zu 10 mol % zu beobachten. Die Ionenleitfähigkeit der Zusammensetzung mit $x = 0.20$ ist höher als die der Keramiken ohne Co aber kleiner als σ_{tot} von Proben mit 5 und 10 mol % Co.

Die Aktivierungsenergie der Sauerstoffionenleitfähigkeit wurde aus dem Anstieg der Geraden in Abb. 6.19 berechnet, wie die vorliegenden Literaturdaten von E_{akt} der ähnlichen Zusammensetzungen [6, 120] ermittelt worden. Das ermöglicht, die hier berechneten Werte der Aktivierungsenergie mit den Literaturdaten zu vergleichen. Die berechneten Werte der Aktivierungsenergien liegen bei 48.7 kJ/mol (0.51 eV) für eine Probe mit $x = 0.10$ und 66.3 kJ/mol (0.69 eV) für eine Zusammensetzung mit $x=0$.

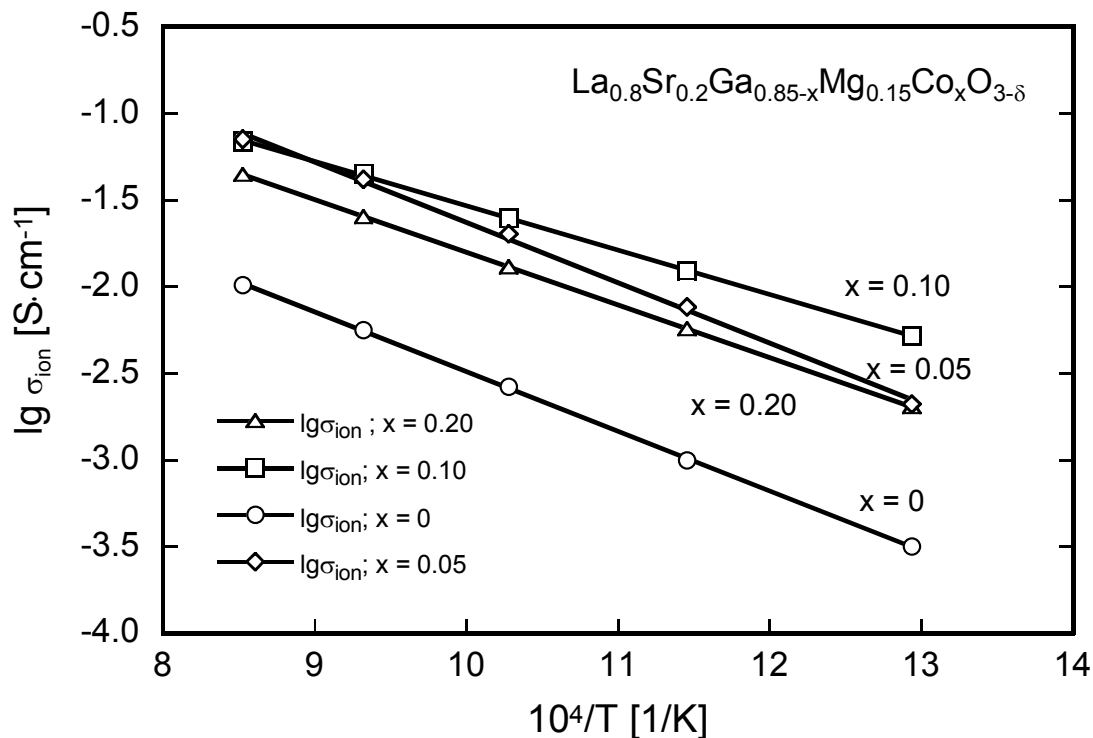


Abb. 6.19: Die Sauerstoffionenleitfähigkeit von $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Ga}_{0.85-x}\text{Mg}_{0.15}\text{Co}_x\text{O}_{3\pm\delta}$ aufgetragen als Funktion der reziproken Temperatur.

Kharton [120] hat für eine ähnliche Zusammensetzung $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Ga}_{0.95}\text{Co}_{0.05}\text{O}_{3\pm\delta}$ eine Aktivierungsenergie von (68,0 kJ/mol) festgestellt. Ishihara [6] hat für die Zusammensetzung $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Ga}_{0.8}\text{Mg}_{0.1}\text{Co}_{0.1}\text{O}_{3\pm\delta}$ die Aktivierungsenergie der Sauerstoffionenleitfähigkeit mit Hilfe der Zellspannungsmethode ermittelt. Die Größe der

Aktivierungsenergie war Fall 0.53 eV, was eine befriedigende Übereinstimmung mit den Ergebnissen dieser Arbeit darstellt (siehe Tab. 6.6).

X in $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Ga}_{0.85-x}\text{Mg}_{0.15}\text{Co}_x\text{O}_3$	E_a , [kJ/mol]	E_a , [eV]
0	66.3	0.69
0.05	66.0	0.68
0.10	48.7	0.51
0.20	58.1	0.60

Tabelle 6.6: Aktivierungsenergie der Sauerstoffionenleitfähigkeit für unterschiedliche Zusammensetzungen ($\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Ga}_{0.85-x}\text{Mg}_{0.15}\text{Co}_x\text{O}_{3\pm\delta}$).

In Abb. 6.20 wurden die Löcherelektronenleitfähigkeiten σ_p^0 bei $p_{\text{O}_2} = 1$ bar in Abhängigkeit von der Temperatur für die untersuchten Zusammensetzungen aufgetragen. Hier ist folgende Tendenz zu beobachten: je größer der Kobalt-Gehalt der Probe ist, um so größer ist die Löcherleitfähigkeit. Bei einer Keramik mit 20 mol % Co werden die Werte der Löcherleitfähigkeit mit denen der Sauerstoffionenleitfähigkeit ungefähr vergleichbar.

Die in dieser Arbeit bestimmten Werte der p-Elektronenleitfähigkeit der kobaltfreien Probe wurden in Abb. 6.20 mit Daten von Yoo [9], Yang [10] und Weitkamp [11] aus Hebb-Wagner-Polarisationsmessungen für die ähnlichen LSGM-Zusammensetzungen verglichen. Wie man sehen kann, sind unsere Werte mit gleicher Zusammensetzung $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Ga}_{0.85}\text{Mg}_{0.15}\text{O}_{3\pm\delta}$ gut vergleichbar mit den Ergebnissen aus der Literatur [9, 10, 11]. Kharton [93] hat die Elektronenleitfähigkeit mit Hilfe der Zellspannungsmessungen bestimmt. Dabei wurden parallel zu der zu untersuchenden Probe verschiedene Außenwiderstände zugeschaltet. Die Untersuchung der Zellspannung in Abhängigkeit vom Außenwiderstand berücksichtigt den Beitrag der Elektrodenpolarisation bei diesen Messungen [94]. Bei festen Oxiden mit einer gemischten Leitfähigkeit kann die Elektrodenpolarisation in starkem Maße die Ergebnisse der Zellspannungsmessungen beeinflussen [95].

Die hier ermittelten Werte der Löcherleitfähigkeit sind auch in guter Übereinstimmung zu den Werten von [93]. Der Anstieg der Temperaturabhängigkeit ist jedoch wesentlich kleiner, als der von [11]. Die Aktivierungsenergien der Löcherleitfähigkeit, die durch die nichtlineare Regression der p_{O_2} -Abhängigkeit von σ_{tot} ermittelt wurden, werden in Tabelle 6.8 mit den Literaturdaten verglichen.

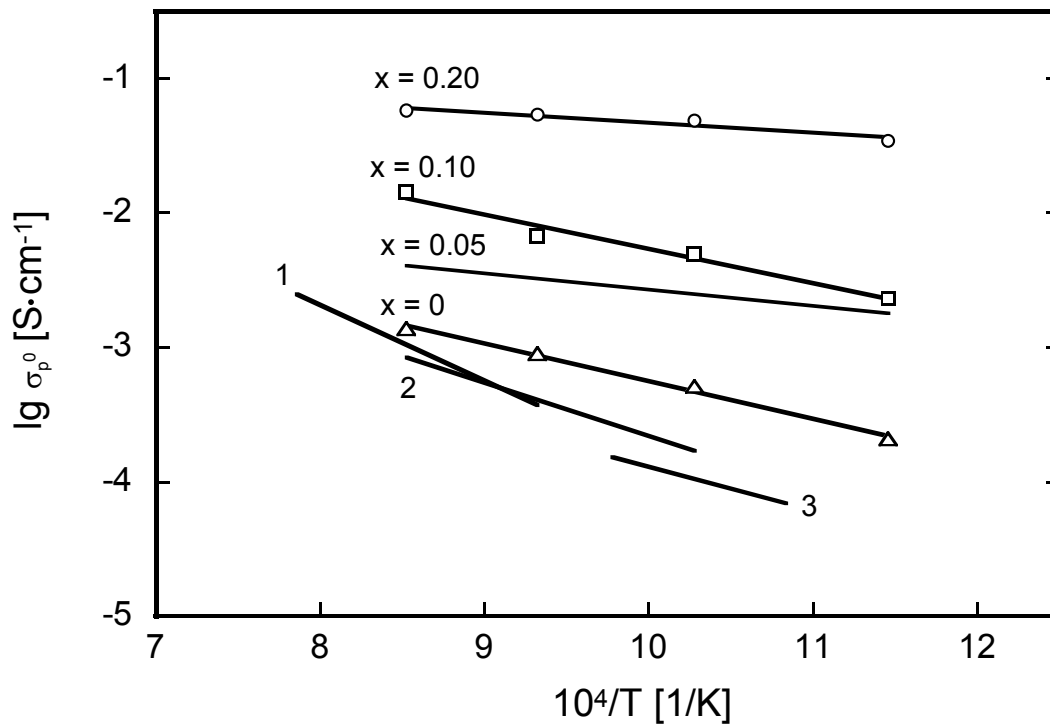


Abb. 6.20: *p*-Elektronenleitfähigkeit σ_p^o bei $p_{O_2} = 1 \text{ bar}$ in Abhängigkeit von der Temperatur. Literaturdaten:

- 1: $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Ga}_{0.8}\text{Mg}_{0.2}\text{O}_{3\pm\delta}$ [9]; 2: $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Ga}_{0.9}\text{Mg}_{0.1}\text{O}_{3\pm\delta}$ [10];
 3: $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Ga}_{0.85}\text{Mg}_{0.15}\text{O}_{3\pm\delta}$ [11].

In Tabelle 6.7 wurden die Daten von Kim-Yoo, Jang, Weitkamp und Weimhöfer zusammengestellt, die mit Hilfe der Hebb-Wagner-Polarisationsmethode gemessen wurden. In erwähnten Arbeiten [9, 10, 11, 90] wurden die Werte der Aktivierungsenergie aus einer Auftragung von $\lg(\sigma_p)$ über Temperatur bestimmt. In der Arbeit von Bronin und Mitarbeitern wurde der Wert der Aktivierungsenergie der Löcherleitfähigkeit, die durch Untersuchungen mit der Elektrodenimpedanzspektroskopie durchgeführt wurden, abgeschätzt. Wie oben erwähnt, weichen die Ergebnisse etwas von den Literaturdaten ab. Mit der Substitution von Kobalt in Gallium-Positionen nimmt die Aktivierungsenergie der *p*-Elektronenleitfähigkeit leicht ab. Mit Erhöhung des Kobalt-Gehalts bis $x=0.10$ ist eine Abnahme der Aktivierungsenergie von 51.6 kJ/mol bis 27.3 kJ/mol zu sehen. Eine Erhöhung der Aktivierungsenergie von σ_p , bei einer Nb-Substitution mit kleinen Dotierungskonzentrationen in Perowskiten $\text{LaGa}(\text{Mg},\text{Nb})\text{O}_{3\pm\delta}$, wurde aber in der Arbeit von [93] bemerkt. In dieser Arbeit wurde mit weiterer Erhöhung der Kobalt-Konzentration bis $x=0.2$ eine Absenkung der Aktivierungsenergie beobachtet. Ein ähnlicher Effekt der Aktivierungsenergieänderung, die mit Hilfe der Sauerstoffpermeationsmethode bestimmten Löcherleitfähigkeit, wurde von Gharbage [67] festgestellt.

Literaturquelle	Zusammensetzung	$E_a (\sigma_p)$, [kJ/mol]	$E_a (\sigma_p)$, [eV]
Kim, Yoo [9]	$\text{La}_{0.90}\text{Sr}_{0.10}\text{Ga}_{0.80}\text{Mg}_{0.20}\text{O}_{3\pm\delta}$	108	1.12
Jang, Choi [10]	$\text{La}_{0.80}\text{Sr}_{0.20}\text{Ga}_{0.80}\text{Mg}_{0.20}\text{O}_{3\pm\delta}$	93	0.97
	$\text{La}_{0.90}\text{Sr}_{0.10}\text{Ga}_{0.90}\text{Mg}_{0.10}\text{O}_{3\pm\delta}$	83	0.86
	$\text{La}_{0.90}\text{Sr}_{0.10}\text{Ga}_{0.80}\text{Mg}_{0.20}\text{O}_{3\pm\delta}$	88	0.91
Weitkamp, Weimhöfer [11]	$\text{La}_{0.80}\text{Sr}_{0.20}\text{Ga}_{0.85}\text{Mg}_{0.15}\text{O}_{3\pm\delta}$	64	0.66
	$\text{La}_{0.80}\text{Sr}_{0.20}\text{Ga}_{0.80}\text{Mg}_{0.20}\text{O}_{3\pm\delta}$	87	0.90
	$(\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.20})_{0.95}\text{Ga}_{0.80}\text{Mg}_{0.20}\text{O}_{3\pm\delta}$	73	0.75
Bronin und Mitarbeiter [90]	$\text{La}_{0.88}\text{Sr}_{0.12}\text{Ga}_{0.82}\text{Mg}_{0.15}\text{O}_{3\pm\delta}$	137	1.42
Diese Arbeit	$\text{La}_{0.80}\text{Sr}_{0.20}\text{Ga}_{0.85}\text{Mg}_{0.15}\text{O}_{3\pm\delta}$	51.6	0.53
	$\text{La}_{0.80}\text{Sr}_{0.20}\text{Ga}_{0.80}\text{Mg}_{0.15}\text{Co}_{0.05}\text{O}_{3\pm\delta}$	27.3	0.29
	$\text{La}_{0.80}\text{Sr}_{0.20}\text{Ga}_{0.75}\text{Mg}_{0.15}\text{Co}_{0.10}\text{O}_{3\pm\delta}$	49.1	0.51
	$\text{La}_{0.80}\text{Sr}_{0.20}\text{Ga}_{0.65}\text{Mg}_{0.15}\text{Co}_{0.20}\text{O}_{3\pm\delta}$	13.9	0.15

Tabelle 6.7: Aktivierungsenergie der Defektelektronenleitfähigkeit, verglichen mit den Literaturdaten.

6.3.3 Untersuchungen zum Elektrodenimpedanzverhalten

Im letzten Kapitel wurde festgestellt, dass die Kobalt-Dotierung im Vergleich zu LSGM ohne Kobalt den Mechanismus der Leitfähigkeit sowie das Verhältnis zwischen den Sauerstoffionen- und der Defektelektronenleitfähigkeit verändert. Von daher wäre es interessant, wie die Substitution durch Kobalt das Elektrodenverhalten beeinflusst. Deshalb wurde die Elektrodenimpedanz von $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Ga}_{0.75}\text{Mg}_{0.15}\text{Co}_{0.10}\text{O}_{3\pm\delta}$ bei unterschiedlichen Temperaturen und Sauerstoffpartialdrücken untersucht.

Ein Impedanzspektrum von kobalthaltigen Lathangallaten ist in Abb. 6.21 schematisch dargestellt. Das Spektrum weist zwei Halbkreise auf, was auf einen zweistufigen Mechanismus der Sauerstoffs Elektrodenreaktion hinweist.

Als Elektrodenwiderstand wurde die Summe der Werte R_2 und R_3 zur Berechnung herangezogen:

$$R_\eta = R_2 + R_3. \quad (6.14)$$

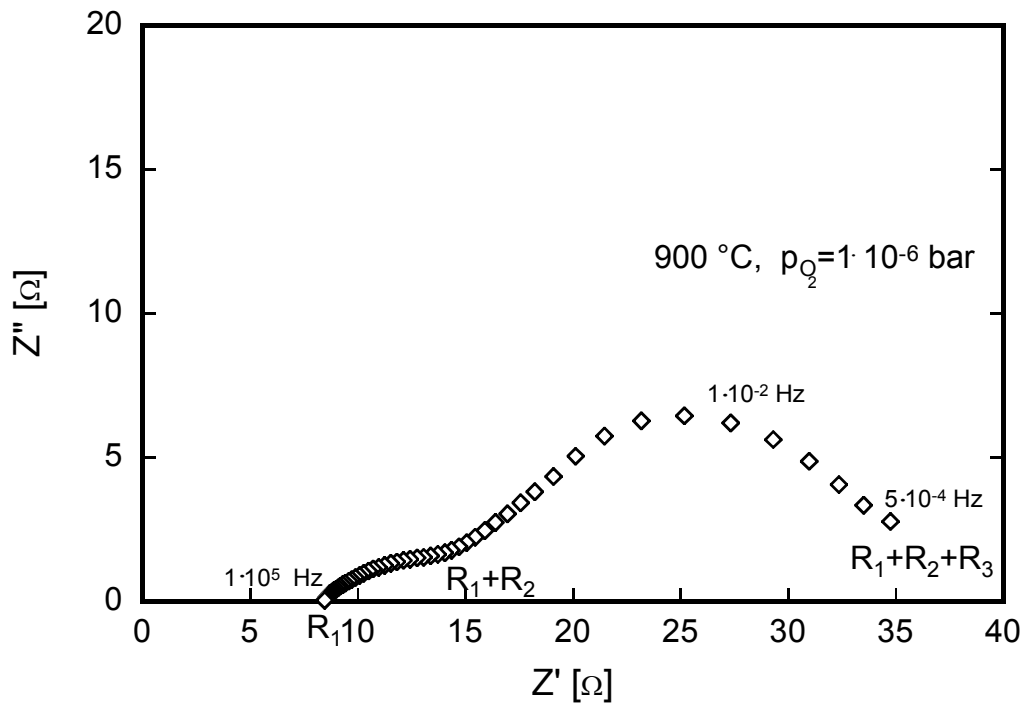


Abb. 6.21: Das Impedanzspektrum von $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Ga}_{0.75}\text{Mg}_{0.15}\text{Co}_{0.10}\text{O}_{3\pm\delta}$ ($T=900\text{ }^\circ\text{C}$, $p_{\text{O}_2}=1 \cdot 10^{-6}\text{ bar}$).

In der Gl. (6.14) entsprechen die Größen R_2 und R_3 dem ersten und zweiten Halbkreis. R_1 in Abb. 6.21 bezeichnet den Volumenwiderstand der Keramik (siehe S. 83, 84).

Die Ohmschen Widerstände wurden dann in die spezifischen Widerstände entsprechend folgender Gleichungen umgerechnet:

$$\rho_1 = \frac{R_2 \cdot S}{2} \quad (6.15)$$

und

$$\rho_2 = \frac{R_3 \cdot S}{2}. \quad (6.16)$$

Dabei wurde davon ausgegangen, dass der elektrische Strom aufeinanderfolgend durch zwei Trenngrenzen zwischen der Elektrode und dem Elektrolyt fließt. Aus diesem Grund wird der Zähler durch 2 dividiert.

Der spezifische Polarisationswiderstand wurde entsprechend der Gleichung:

$$\rho_\eta = \rho_1 + \rho_2 \quad (6.17)$$

berechnet. Aus dem Polarisationswiderstand lässt sich die Polarisationsleitfähigkeit berechnen:

$$\sigma_\eta = \frac{1}{\rho_\eta}. \quad (6.18)$$

Die Abhängigkeit der spezifischen Polarisationsleitfähigkeit von der Temperatur in Luft wird für die Zusammensetzung $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Ga}_{0.75}\text{Mg}_{0.15}\text{Co}_{0.10}\text{O}_{3\pm\delta}$ in Abb. 6.22 dargestellt.

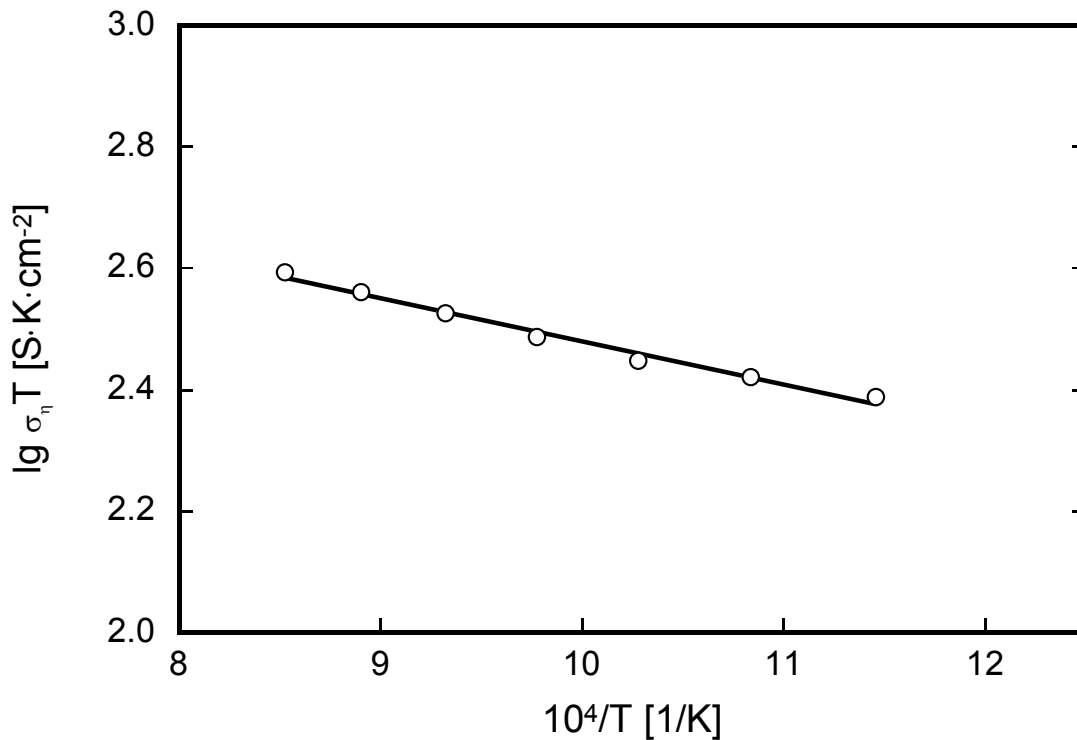


Abb. 6.22: Durch die Impedanzspektroskopie bestimmte spezifische Polarisationsleitfähigkeit von $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Ga}_{0.75}\text{Mg}_{0.15}\text{Co}_{0.10}\text{O}_{3\pm\delta}$ als Funktion der Temperatur in Luft ($p_{\text{O}_2}=2 \cdot 10^4 \text{ Pa}=0.21 \text{ bar}$).

Abb. 6.23 zeigt die Polarisationsleitfähigkeit als Funktion des Sauerstoffpartialdruckes. Die Polarisationsleitfähigkeit weist folgende Abhängigkeit auf:

$$\lg \sigma_p \propto \frac{1}{6} \lg p_{\text{O}_2}. \quad (6.19)$$

Dieses Ergebnis stimmt mit dem Anstieg (~ 0.15) der Sauerstoffpartialdruckabhängigkeit der Polarisationsleitfähigkeit von $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Ga}_{0.9}\text{Mg}_{0.1}\text{O}_3$ mit einer Katode aus $\text{Sr}_{0.2}\text{Bi}_{0.5}\text{FeO}_{3-\delta}$ überein, der auch in der Arbeit von Wang [102] beobachtet wurde. Die Autoren [101] haben einen negativen Anstieg der p_{O_2} -Abhängigkeit von σ_p im Fall der $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{O}_{3-\delta}$ -Elektrode auf dem LSGM 2020-Elektrolyten beobachtet. Diese Tatsache wurde von Horita und Mitarbeitern dadurch erklärt, dass die Polarisationsleitfähigkeit von der Konzentration der Sauerstoffleerstellen im Elektrodenmaterial bestimmt wird [101].

Die Polarisationsleitfähigkeit liegt im vorliegenden Fall eine Zehnerpotenz höher als die Werte von [90].

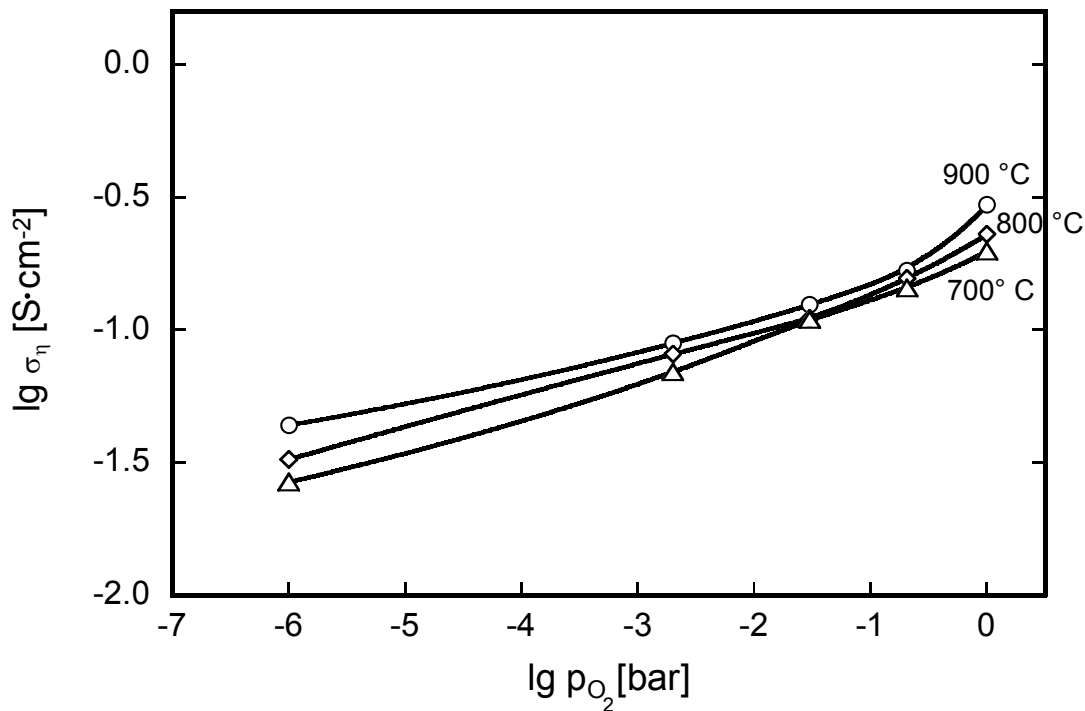


Abb. 6.23: Die Sauerstoffpartialdruckabhängigkeit der Polarisationsleitfähigkeit von $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Ga}_{0.75}\text{Mg}_{0.15}\text{Co}_{0.10}\text{O}_{3\pm\delta}$ bei 700, 800 und 900 °C.

In der Literatur sind nur wenige Veröffentlichungen über die Elektrodenprozesse auf Au [100], $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_{3\pm\delta}$ [101] und $\text{Sr}_{0.25}\text{Bi}_{0.5}\text{FeO}_{3-\delta}$ -Elektroden [102] in einer elektrochemischen Zelle mit Elektrolyten auf LaGaO_3 -Basis zu finden. Sehr ausführlich wurde die Elektrodenkinetik der elektrochemischen Zelle aus einem $\text{La}_{0.88}\text{Sr}_{0.12}\text{Ga}_{0.82}\text{Mg}_{0.18}\text{O}_{2.85}$ -Elektrolyt mit einer Pt-Elektrode von Bronin und Mitarbeitern [90] untersucht. Sie haben festgestellt, dass die Elektrodenreaktion auf den Oberflächen „Pt-Gas“ und „ LaGaO_3 -Elektrolyte – Gas“ lokalisiert ist. Im ersten Fall wird der Elektrodenprozess durch die Diffusion der adsorbierten Sauerstoffionen kontrolliert und im zweiten Fall durch die Diffusion der Elektronenlöcher im Elektrolyt [90]. Horita und Mitarbeiter haben die chemische Diffusion des Sauerstoffs durch das Volumen der $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_{3\pm\delta}$ -Elektrode als limitierende Stufe des Elektrodenverfahrens gefunden [101]. Die so ermittelte Polarisationsleitfähigkeit zeigt einen sehr niedrigen Wert der Aktivierungsenergie (~ 13.6 kJ/mol). Der Wert ist wesentlich kleiner, als die von Wang bestimmten (57–69 kJ/mol) [102]. Er weicht auch in starkem Maße von den Ergebnissen von Horita (137–142 kJ/mol [101] und Bronin (87–200 kJ/mol [90]) ab. Die hier bestimmte

Aktivierungsenergie nähert sich den Werten metallähnlicher Elektronenleitfähigkeit [101]. Diese großen Unterschiede weisen darauf hin, dass die Elektrodenimpedanz sich wegen des Einflusses der Elektronenleitfähigkeit einer einfachen Interpretation entzieht. Ein hoher Beitrag der Elektronenleitfähigkeit macht die Analyse der Elektrodenimpedanz unmöglich, da sich dadurch das Ersatzschaltbild ändert. In diesem Fall sind die Widerstände, die durch die Elektronenleitung (als R_e in Abb. 6.24 bezeichnet) verursacht sind, parallel zu den Widerständen R_2 und R_3 geschaltet (siehe Abb. 6.24), was eine Interpretation der Elektrodenimpedanz-Daten unmöglich macht. Die Untersuchung der Elektrodenimpedanz bestätigt aber indirekt die Tatsache, dass die Kobalt-Dotierung die Elektronenleitfähigkeit wesentlich erhöht.

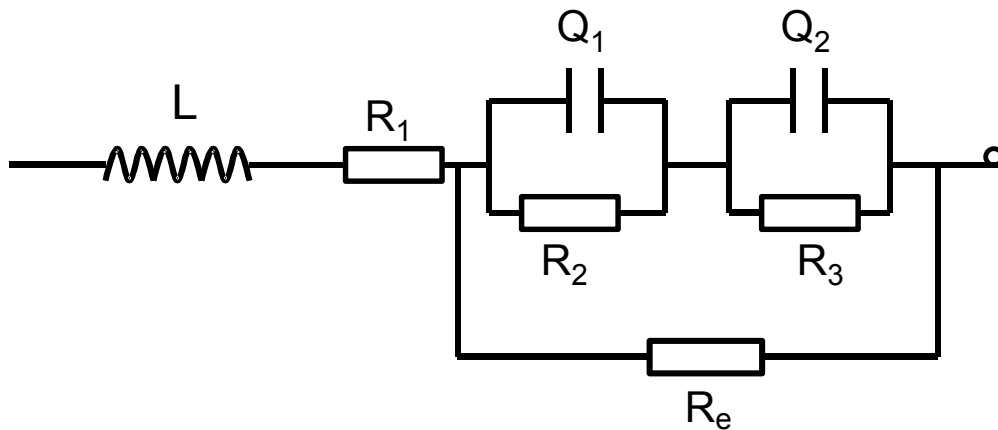
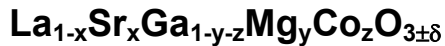


Abb. 6.24: Änderung des Ersatzschaltbildes durch Elektronenleitfähigkeit.

6.4 Sauerstoffpermeations- und Zellspannungsmessungen an



Die Sauerstoffpermeationsmessungen wurden an LSGM-Proben mit 10 und 20 mol % Co durchgeführt.

6.4.1 Abhängigkeit des Permeationsstromes von der Durchflussgeschwindigkeit der Elektrodengase

Die Abhängigkeit des Sauerstoffpermeationsstromes von der Durchflussgeschwindigkeit der Elektrodengase auf der Katoden- und Anodenseite wurde untersucht, um optimale Messbedingungen zu ermitteln. Abb. 6.25 zeigt die Abhängigkeit des Permeationsstromes vom Durchfluss des Katodengases (Seite der Permeationsmesszelle mit größerem p_{O_2}). Als Katodengas wurde Luft benutzt. Als Anodengas diente Ar mit 0.1 Pa O_2 . Die Durchflussgeschwindigkeit an der Anode wurde während der Änderung des Durchflusses an der Katodenseite vom „OXYLYT“-Gerät nachgeregelt und dadurch konstant gehalten.

Bei kleinen Durchflussgeschwindigkeiten an der Katodenseite ist eine Abhängigkeit des Permeationsstromes zu bemerken. Ab ca. 2,5 l/h zeigt der Permeationstrom keine Abhängigkeit vom Durchfluss mehr und es wird keine Änderung beobachtet. Ein ähnlicher Zusammenhang zwischen dem Permeationsstrom durch $\text{La}_{0.2}\text{Sr}_{0.8}\text{Fe}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ und dem Durchfluss des Elektrodengases wurde in der Arbeit von [104] beobachtet.

Die Abhängigkeit wurde auch bei einer Änderung der Durchflussgeschwindigkeit des Argons an der Anodenseite der Permeationsmesszelle gemessen. Sie ist in Abb. 6.26 dargestellt. In diesem Fall war ebenfalls keine starke Abhängigkeit zu erkennen.

Aus den Abb. 6.25 und 6.26 optimierten Bedingungen wurden für die weiteren Experimente folgende optimalen Messbedingungen ausgewählt:

Durchflussgeschwindigkeit v des Gases mit dem größeren p_{O_2} -Wert =
2.5 -3.5 l/h

$v_{\text{Ar}} = 6 \text{ l/h}$

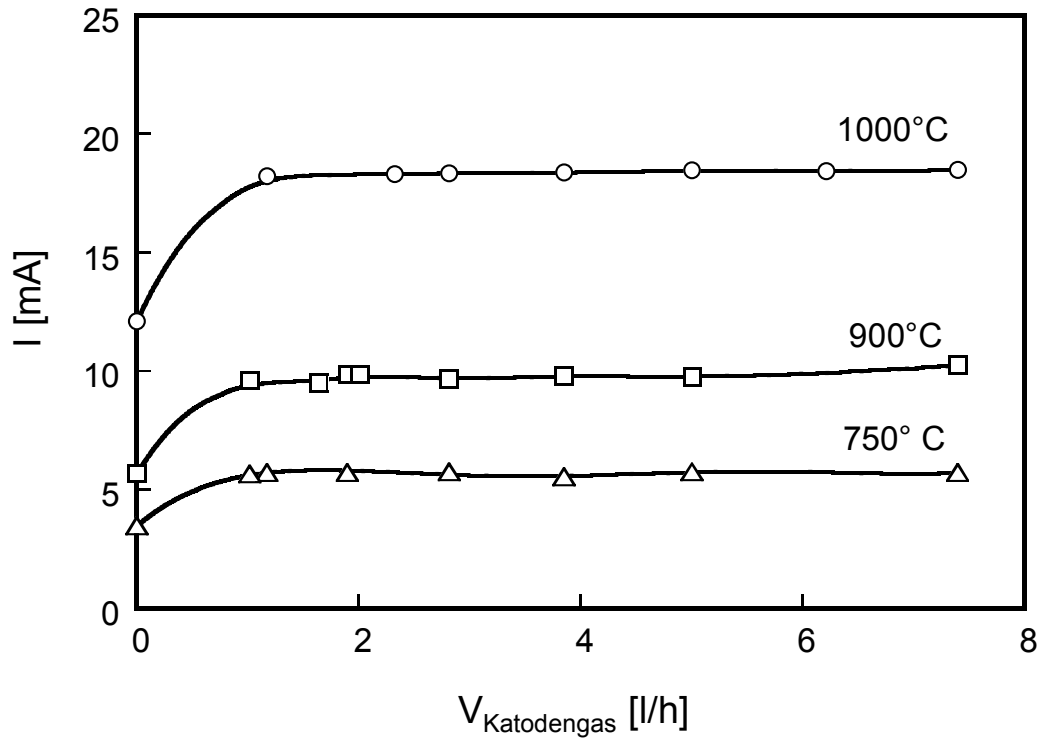


Abb. 6.25: Permeationstrom durch $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Ga}_{0.75}\text{Mg}_{0.15}\text{Co}_{0.10}\text{O}_{3\pm\delta}$ als Funktion der Durchflussgeschwindigkeit der Luft an der Katodenseite der Permeationszelle bei drei unterschiedlichen Temperaturen.

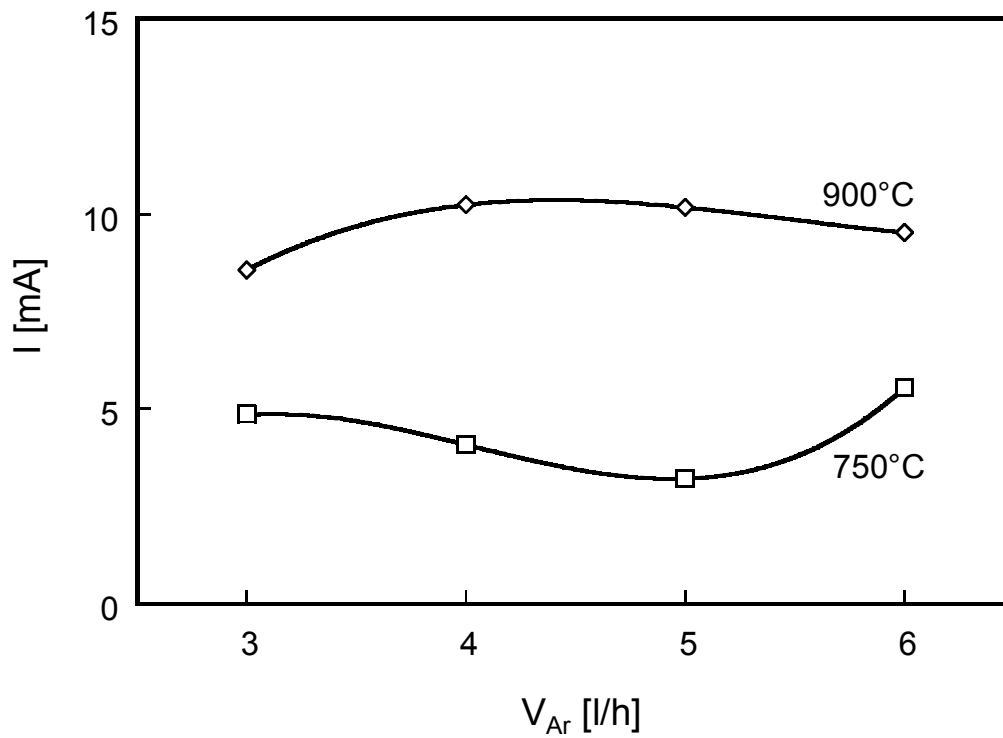


Abb. 6.26: Permeationsstrom in Abhängigkeit vom Durchfluss des Argons an der Anodenseite der Permeationsmesszelle.

6.4.2 Temperaturabhängigkeit des Permeationsstroms

Der Permeationsstrom durch die Probe ($L = 2.8, 4.1$ und 7.2 mm) vom Gasraum mit einem größeren Sauerstoffpartialdruck (p''_{O_2}) in den mit kleinerem Sauerstoffpartialdruck (p'_{O_2}) wurde in Abhängigkeit von der Temperatur gemessen. Es wurden unterschiedliche Sauerstoffpartialdrücke der Katodengasatmosphäre p''_{O_2} eingestellt. Das Ergebnis dieser Messungen ist in Abb. 6.27 zusammengefasst. Ar mit 0.1 Pa O_2 (konstante Durchflussgeschwindigkeit) wurde als Gas für den Anodengasraum benutzt. Wie man aus Abb. 6.27 sehen kann, sind die Temperaturabhängigkeiten bei allen untersuchten Katodengasatmosphären linear. Wie auch aus den Gleichungen zur Berechnung der Sauerstoffpermeation (Gl. 4.34 und Gl. 4.42) zu erwarten ist.

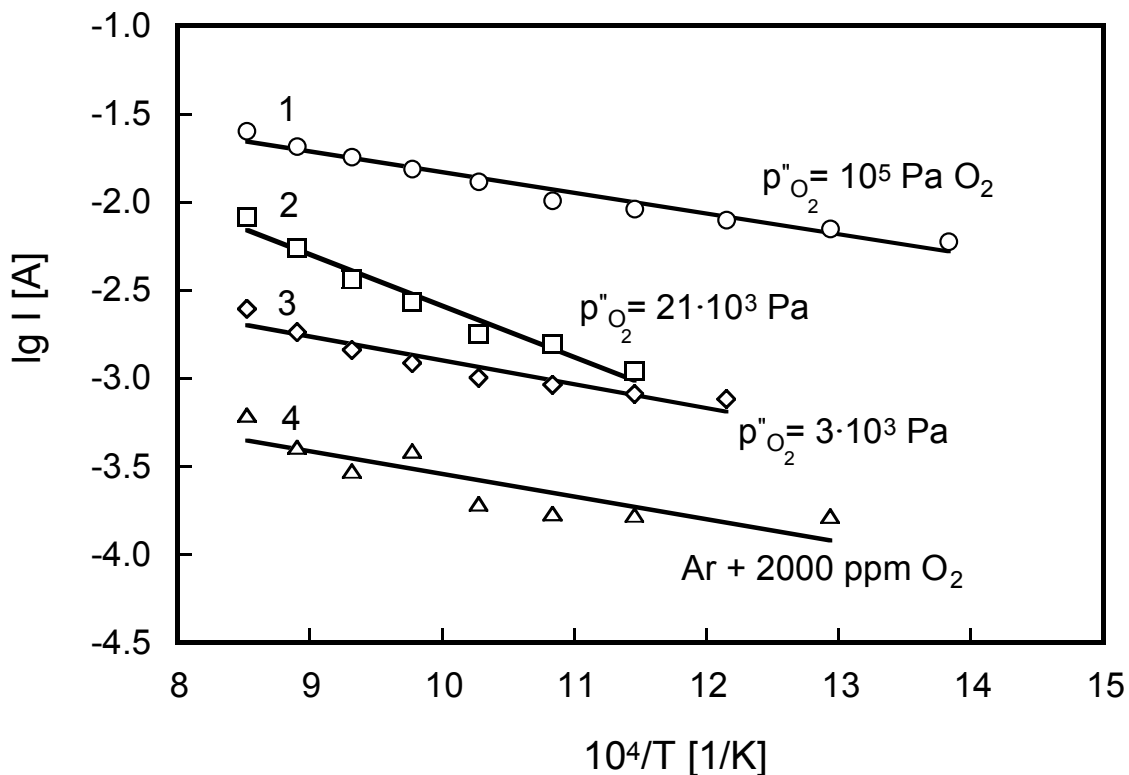


Abb. 6.27: Temperaturabhängigkeit des Permeationsstromes durch die $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Ga}_{0.75}\text{Mg}_{0.15}\text{Co}_{0.10}\text{O}_{3\pm\delta}$ -Probe ($L=2,8$ mm) bei unterschiedlichen Sauerstoffpartialdrücken p''_{O_2} im Katodengasraum. (Gas im Anodengasraum- Ar mit $p'_{\text{O}_2} = 0.1$ Pa).

In Abb. 6.28 sind die Temperaturabhängigkeiten des Permeationsstromes durch die LSGM-Probe mit einer Dicke von 4.1 mm aufgetragen. Diese Werte sind etwas geringer

als die einer dünneren untersuchten Probe (vgl. Abb. 6.27), was ebenfalls aus den theoretischen Betrachtungen zu erwarten ist.

Die Werte des Permeationsstromes wurden mit Hilfe der Gleichung (4.35) in die Permeationsflussrate [$\text{mol/s}\cdot\text{cm}^2$] umgerechnet. Für die Probe mit der Dicke $L=2.8$ mm lagen diese im Bereich von $1.41\cdot 10^{-7}$ bis $3.43\cdot 10^{-9}$ $\text{mol/s}\cdot\text{cm}^2$.

Diese hier untersuchte Probe zeigt eine große Permeationsrate, was eine hohe elektronische Leitfähigkeit bedeutet. Die gefundene Permeationsrate stimmt gut mit den Literaturdaten für andere kobalthaltige Perowskite überein [70, 105, 106, 107, 108].

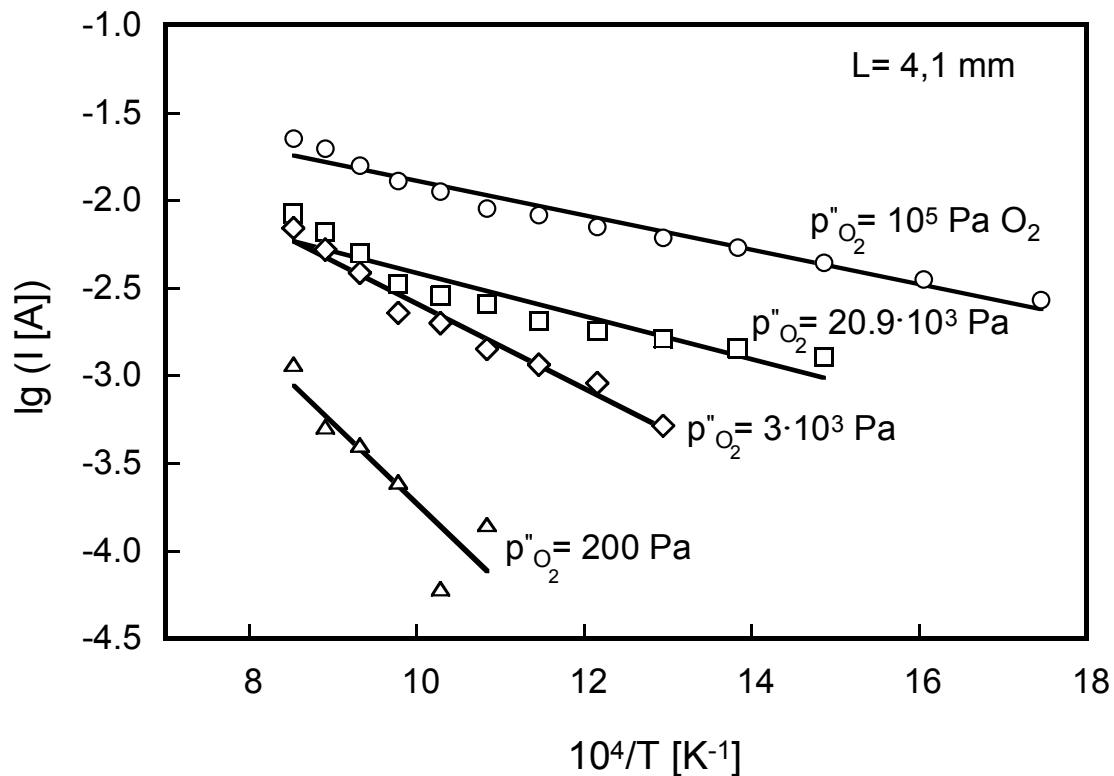


Abb. 6.28: Permeationsstrom durch die Probe ($\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Ga}_{0.75}\text{Mg}_{0.15}\text{Co}_{0.10}\text{O}_{3\pm\delta}$, $L=4.1$ mm) in Abhängigkeit von der Temperatur.

6.4.3 Abhängigkeit des Sauerstoffpermeationsstroms und der Permeationsrate vom Sauerstoffpartialdruck

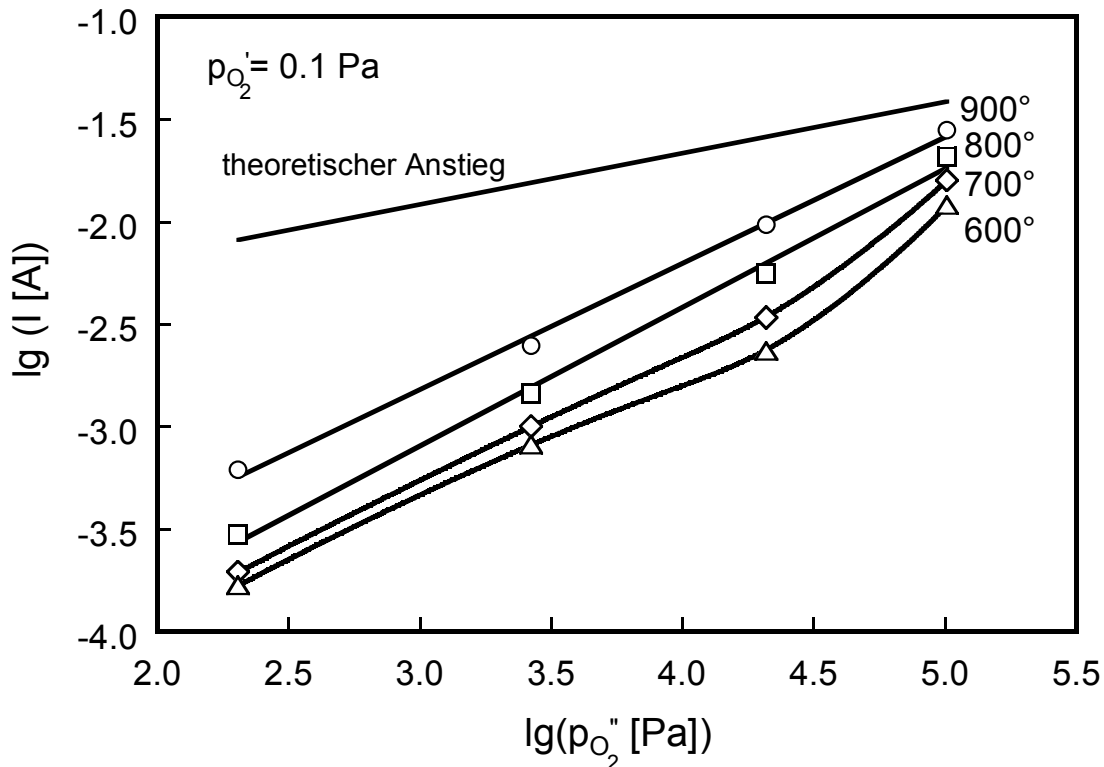


Abb. 6.29: Permeationsstrom durch eine Probe ($L = 2,8 \text{ mm}$) in Abhängigkeit vom Sauerstoffpartialdruck im Katodengasraum (sauerstoffreiche Seite der Permeationsmesszelle) bei verschiedenen Temperaturen.

Abb. 6.29 zeigt die experimentell ermittelte Abhängigkeit des Permeationsstromes vom Sauerstoffpartialdruck in der Katodengasatmosphäre bei 600, 700, 800 und 900 °C. Diese Abhängigkeiten sind linear und vom Sauerstoffpartialdruck auf der sauerstoffreichen Seite der Permeationszelle in folgender Weise abhängig:

$$\lg I \approx \frac{2}{3} \lg p_{O_2}'' \quad (6.20)$$

Der Permeationstrom durch diese Probe, wurde auch bei einer Änderung des Sauerstoffpartialdruckes im Ar-Raum (sauerstoffarm) der Permeationsmesszelle gemessen. Diese Abhängigkeit ist in Abb. 6.30 dargestellt. Der p_{O_2} -Wert an der sauerstoffreichen Seite der Messzelle war konstant ($p_{O_2}' = 1 \text{ bar}$). Diese Untersuchungen zeigten keine große Abhängigkeit vom p_{O_2}' -Wert.

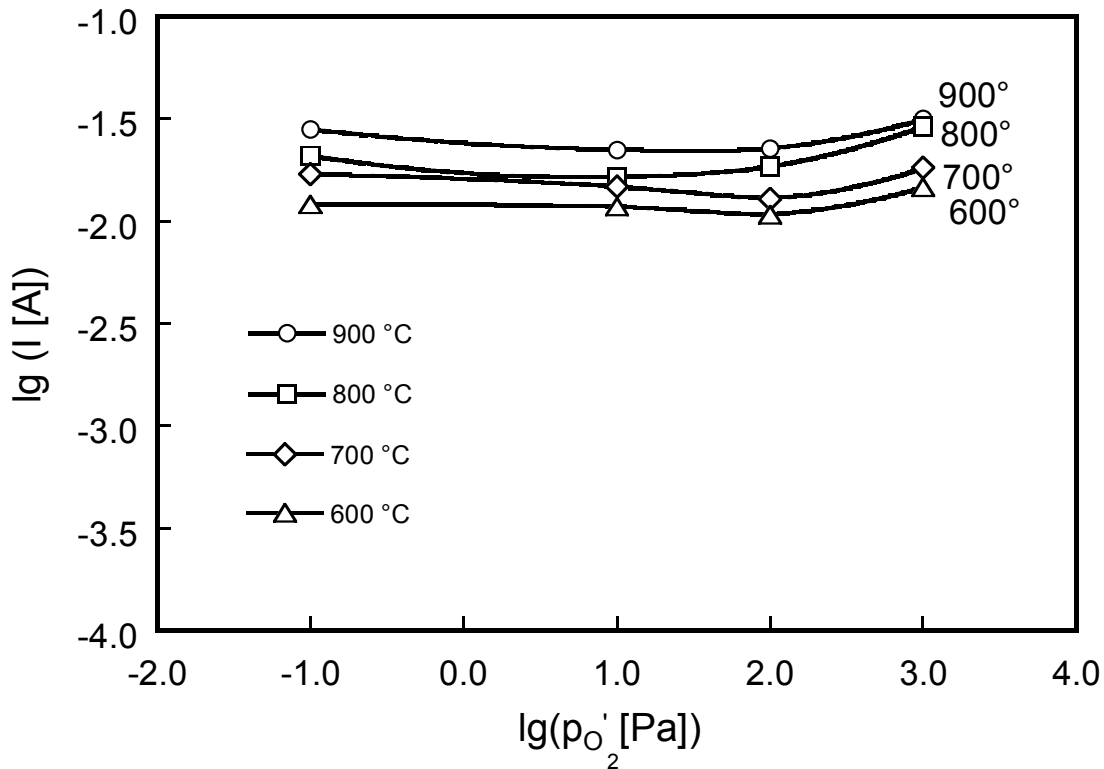


Abb. 6.30: Permeationsstrom bei Änderung des Sauerstoffpartialdruckes in sauerstoffarmer Gasatmosphäre ($p''_{O_2} = 1 \text{ bar}$).

Entsprechend Gln. (4.41) und (4.42) muss der Sauerstoffpermeationsstrom bzw. die Permeationsrate aufgetragen gegen die Differenz $p''_{O_2} - p'_{O_2}$ eine Gerade ergeben. Im Idealfall wird die Größe des Permeationsstroms durch die Volumendiffusion durch die Probe mit der Dicke L bestimmt, was die Gleichungen (4.34), (4.36), (4.39), (4.41) und (4.42) widerspiegeln. Dann beträgt im Idealfall der Wert $n = 1/4$. Die Anpassung dieser Abhängigkeit an die experimentellen Daten einer Probe mit $L=2.8 \text{ mm}$ ist in Abb. 6.31 dargestellt.

Aus den Abb. 6.29 und 6.31 ist ersichtlich, dass beide Abhängigkeiten in starkem Maße vom theoretischen Verlauf der Kurve abweichen (der theoretische Wert von n beträgt 0.25). Diese Abweichungen der Sauerstoffpartialdruckabhängigkeiten von der Theorie zeigen, dass der Elektrodenprozess geschwindigkeitsbestimmend ist. Diese Begrenzungen können auftreten, wenn die Elektronenleitfähigkeit des zu untersuchenden Materials groß ist [26].

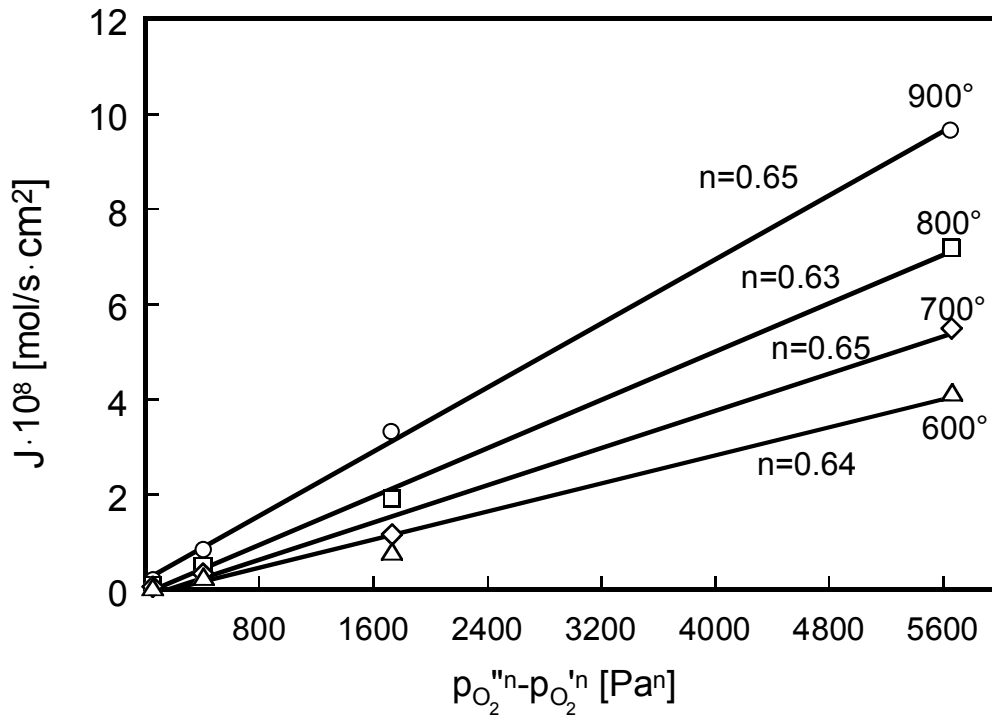


Abb. 6.31: Anpassung der Abhängigkeit $J \propto (p''_{O_2} - p'_{O_2})$ an experimentelle Daten bei vier verschiedenen Temperaturen.

Da der Anstieg der Sauerstoffpartialdruckabhängigkeit in Abb. 6.29 im Vergleich zum theoretischen Anstieg zu hoch ist, kann man annehmen, dass die bei niedrigeren Sauerstoffpartialdrücken im Katodengasraum erhaltenen experimentellen Punkte von der Elektrodenpolarisation mehr beeinflusst sind. Damit der Anstieg dieser Abhängigkeit kleiner und sich dem theoretischen Wert annähert, müssen die Punkte bei niedrigeren Katodensauerstoffpartialdrücken höher liegen.

Diese Abweichungen der Sauerstoffpartialdruckabhängigkeiten von den theoretischen Werten wurden in der Literatur bereits beschrieben. Die Autoren [37] haben gefunden, dass die Sauerstoffpermeationsrate durch CaO-stabilisiertes ZrO_2 (CSZ) zur Differenz $p''_{O_2} - p'_{O_2}$ direkt proportional ist, wobei der Wert n zwischen 0.25 und 0.40 variiert. Die größte Abweichung von der Theorie wurde bei sehr dünnen Proben beobachtet, wohingegen dickere Proben kaum eine Abweichung zu den theoretischen Werten aufwiesen. Diese Unterschiede wurden von [37] dadurch erklärt, dass die Diffusion der Sauerstoffmoleküle durch die Poren der mit 10 mol % CaO-stabilisierten ZrO_2 -Keramik den gesamten Permeationsprozess verlangsamen und in diesem Fall als permeationslimitierende Stufe auftritt. Dabei sollte erwähnt werden, dass die dabei

beobachtete Permeationsrate und folglich die Elektronenleitfähigkeit von CSZ-Keramik klein war, deshalb waren die Abweichungen vom theoretischen Anstieg nicht so bedeutend.

In der Arbeit von [108] wurde die Sauerstoffpartialdruckabhängigkeit der Permeation durch $\text{SrCo}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3\pm\delta}$ ausführlich untersucht. Dabei variierte der Grad der Abhängigkeit $J \propto (p_{\text{O}_2}'' - p_{\text{O}_2}'^n)$ zwischen den Werten 0.74 und 0.90. Diesen Unterschied zum theoretischen Verlauf der Sauerstoffpartialdruckabhängigkeit haben die Autoren der Arbeit von [108] erklärt. Sie waren der Meinung, dass dieser Unterschied zum theoretischen Verlauf der Sauerstoffpartialdruckabhängigkeit dadurch verursacht wird, dass die Sauerstoffpermeation durch die Keramik gleichzeitig von der Volumendiffusion des Sauerstoffs und des Oberflächenelektrodenprozesses kontrolliert wird [108].

In der Arbeit von [110] passen die experimentellen Daten der Sauerstoffpartialdruckabhängigkeit von der Permeationsrate sehr gut zu der Abhängigkeit $J \propto (p_{\text{O}_2}'' - p_{\text{O}_2}'^n)$, wobei der Wert n in diesem Fall bei 0.5 lag.

Bei den Polarisationsmessungen von [44] und [46] an einer elektrochemischen Zelle mit einem YSZ-Elektrolyt und porösen Au-Elektroden wurde folgende Sauerstoffpartialdruckabhängigkeit des Polarisationswiderstandes festgestellt:

$$R_{\eta} \approx p_{\text{O}_2}^{5/8}. \quad (6.21)$$

Dieses Ergebnis haben die Autoren damit erklärt, dass der Elektrodenprozess auf den Goldelektroden durch Adsorption, Diffusion und Reduktion der Sauerstoffmoleküle verlangsamt werden kann. Bei den vorliegenden Messungen wurde eine ähnliche Sauerstoffpartialdruckabhängigkeit des Permeationsstroms gefunden, was ebenfalls auf eine gemischte Limitierung der Sauerstoffpermeation durch unterschiedliche Oberflächenelektrodenprozesse hinweist. Außerdem zeigt die Analyse der Literaturdaten, dass die experimentellen Abweichungen vom theoretischen Verlauf der Abhängigkeit $J \propto (p_{\text{O}_2}'' - p_{\text{O}_2}'^n)$ bei Permeationsmembranen auf der Basis gemischter Leiter oft vorkommen kann [37, 67, 108, 110, 111].

Diese zum theoretischen Verlauf entstandenen Unterschiede werden offensichtlich durch die Elektrodenpolarisation verursacht. Die treibende Kraft der Elektrodenpolarisation ist der Gradient des chemischen Potentials zwischen beiden Elektroden. Dieser Aktivitätsunterschied wird vom System angestrebt, was zu einer Erhöhung bzw. einer Erniedrigung der Elektrodenaktivität führt. Wenn eine der oben beschriebenen Stufen des

Elektrodenprozesses als kinetisch limitierend auftritt, kann es zur Verlangsamung des gesamten Elektrodenprozesses kommen. Das kann zu einer Gleichgewichtsstörung zwischen der Elektrode und dem umgebenden Gas führen. In diesem Fall kann sich eine Übergangsschicht zwischen der Elektrode und der umgebenden Gas-Atmosphäre bilden, wobei sich der Sauerstoffpartialdruck vom p_{O_2} -Wert zum umgebenden Gas unterscheidet [35, 112]. Dadurch entsteht auf der angrenzenden Probenoberfläche auf der Seite mit größerem p''_{O_2} eine Schicht mit einem Sauerstoffdefizit und an der Seite mit kleinerem p'_{O_2} ein Sauerstoffüberschuss. Dies wird in Abb. 6.32 dargestellt. An der Darstellung kann man gut erkennen, dass aufgrund der Veränderungen des Sauerstoffpartialdruckes an den Grenzflächen die Messwerte von den theoretischen Werten abweichen. Solche Abweichungen können besonders groß sein, wenn die elektronische Leitfähigkeit der Probe hoch ist [35, 95].

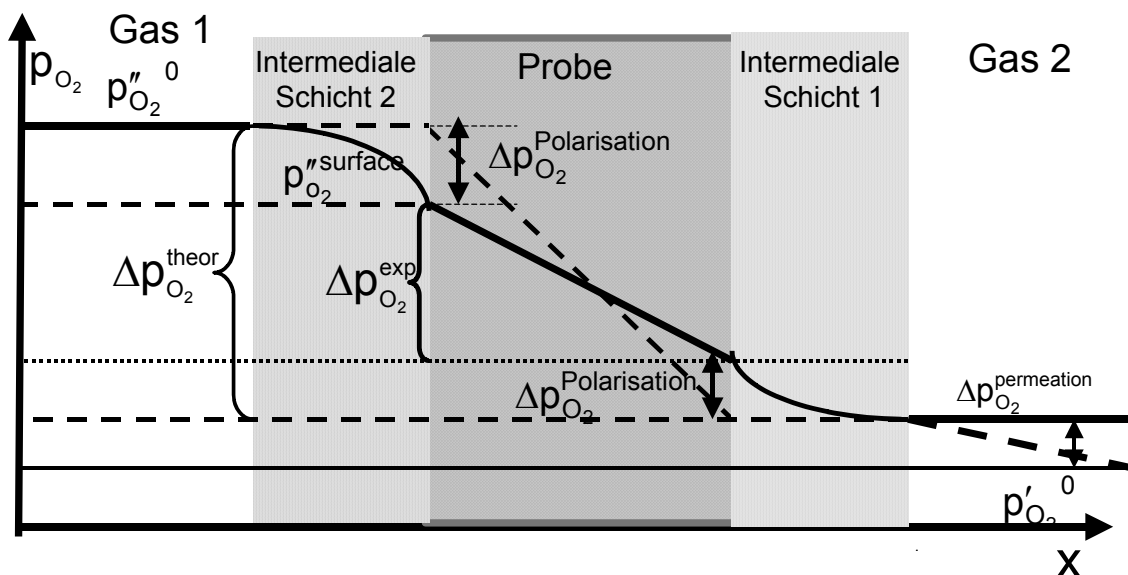


Abb. 6.32: Schematische Darstellung der Bildung der intermedialen Schicht zwischen der Elektrode und dem umgebenden Gas, in der sich der Sauerstoffpartialdruck von der umgebenden Gas-Atmosphäre unterscheidet.

6.4.4 Abhängigkeit des Permeationsstroms von der Probendicke

Bei den Untersuchungen wurde festgestellt, dass sich die Sauerstoffpartialdruckabhängigkeit der Permeationsrate bei Änderung der Probendicke ändert. Die Abhängigkeiten der Permeationsrate bzw. des Permeationsstroms wurde an drei verschiedenen Probendicken ($L = 2.8, 4.1$ und 7.2 mm) gemessen.

Proben mit einer Dicke von 2.8 mm zeigen beträchtliche Unterschiede zum theoretischen Verlauf, deshalb wurde entschieden auch Proben mit größerer Dicke zu untersuchen. Dabei wurde davon ausgegangen, dass der Einfluss der Elektrodeneffekte auf der Oberfläche mit der Vergrößerung der Probendicke kleiner wird [106].

Abb. 6.33 zeigt die Abhängigkeit $J \propto (p''_{O_2} - p'_{O_2})^n$ der drei untersuchten Probendicken bei $T = 900$ °C.

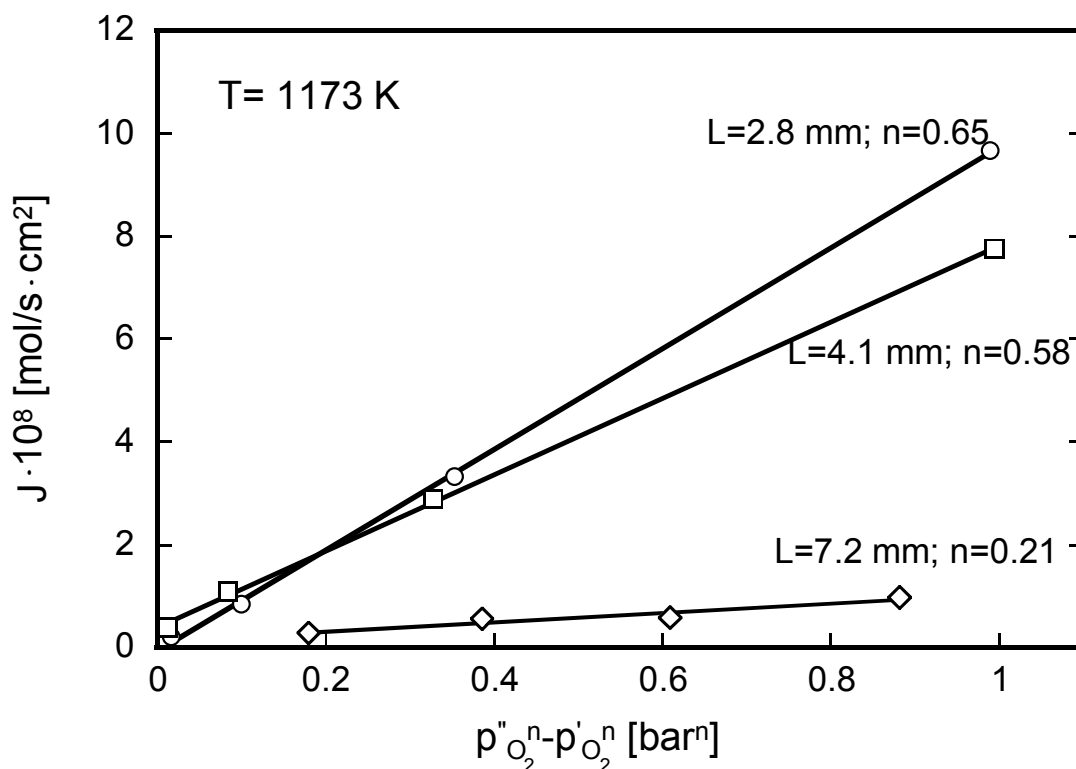


Abb. 6.33: Sauerstoffpartialdruckabhängigkeit der Permeationsrate an Proben mit verschiedener Dicke bei 900 °C.

Aus der Abbildung ist ersichtlich, dass bei Erhöhung der Probendicke der Wert von n in $p''_{O_2} - p'_{O_2}$ abnimmt und die Sauerstoffpartialdruckabhängigkeit der Permeationsrate sich bei Erhöhung der Probendicke dem theoretischen Verlauf nähert. Einen ähnlichen Effekt,

der Verringerung des Wertes n mit Erhöhung der Probendicke wurde in den Arbeiten von [106] und [108] beobachtet. Das weist darauf hin, dass auch bei kobalthaltigen LSGM die Probendicke den Mechanismus der Sauerstoffpermeation beeinflusst. Die Abhängigkeit des Permeationsstroms von der Probendicke bei vier verschiedenen Temperaturen wird in der Abb. 6.34 dargestellt. Als Trägergas für den Anodengasraum wurde Argon 6.0 verwendet. Als Katodengas für diese Messungen diente Sauerstoff einem Wert ($p_{\text{O}_2} = 1$ bar). Wie man aus dieser Abbildung sehen kann, ist diese Abhängigkeit nicht linear.

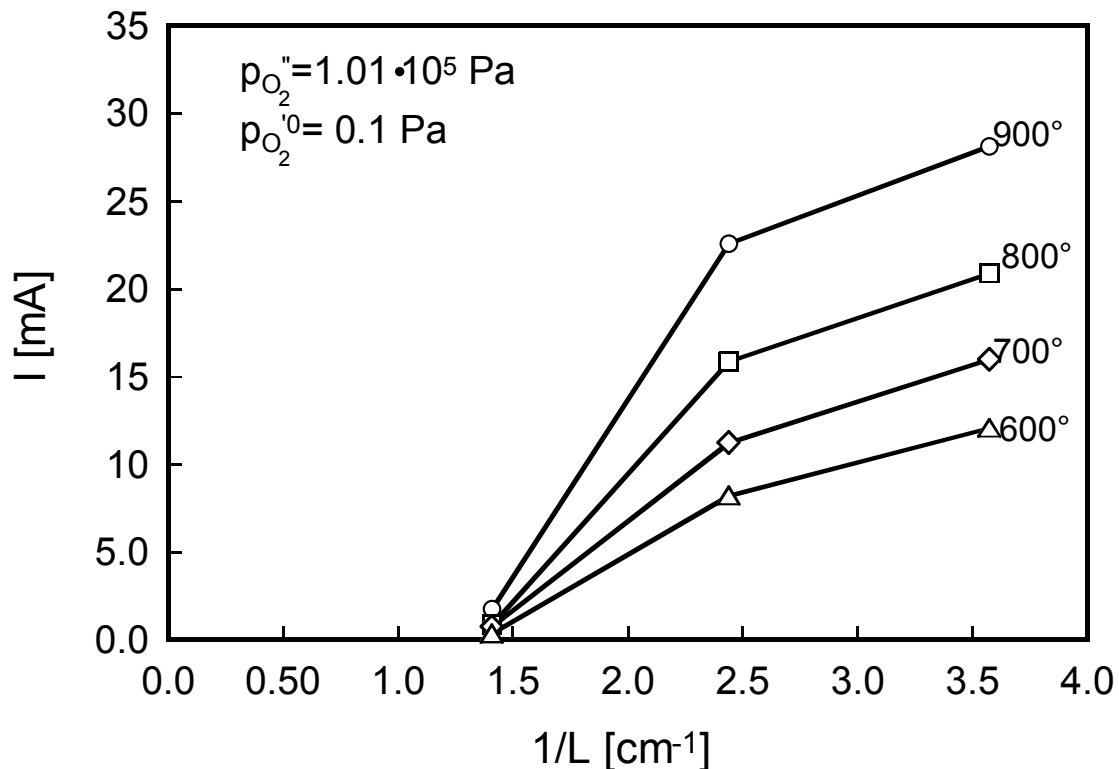


Abb. 6.34: Abhängigkeit des Permeationsstroms von der Probendicke.

Eine ähnliche Probendickenabhängigkeit der Permeationsrate wurde in der Arbeit von [108] für einen kobalthaltigen Perowskit der Zusammensetzung $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{CoO}_{3\pm\delta}$ bei allen untersuchten Temperaturen festgestellt.

Wegen des nichtlinearen Verlaufs der Dickenabhängigkeit ist das Konzept kritischer Dicke L_c [113] für den hier vorliegenden Fall unanwendbar. Der Wert der kritischen Dicke, der in die Theorie der Sauerstoffpermeation von Burgraaf und Bouwmeester [113] eingeführt wurde, lässt auf eine Probendickenabhängigkeit schließen, bei der die Sauerstoffpermeation ausschließlich durch die Volumendiffusion bestimmt wird. Dann kann die Permeationsrate entsprechend der theoretischen Wagner-Gleichung beschrieben

werden. Wegen der Komplexität der Probendickenabhängigkeit ist es unmöglich zwischen dem Oberflächenelektrodenprozess und der Volumendiffusion zu unterscheiden. Die Probe der größten untersuchten Dicke ($L=7.2$ mm) zeigte aber schon einen sehr kleinen Wert des Permeationstroms. Aus der erhaltenen Dickenabhängigkeit kann man aber klar feststellen, dass die Veränderung der Probendicke auch eine Änderung des Permeationsmechanismus zur Folge hat. Darauf weist die Änderung des Anstieges der Probendickenabhängigkeit innerhalb des untersuchten Bereiches hin.

Durch die theoretischen Betrachtungen von Wagner für den Sauerstoffpermeationsstrom und für die Permeationsrate (Gln. (4.34), (4.36), (4.40)-(4.42)) ist aber eine lineare Abhängigkeit vorgegeben. In der Literatur wird die Dickenabhängigkeit oft nicht berücksichtigt.

Aufgrund der Ergebnisse dieser Untersuchungen war schwer zu beurteilen, ob der Einfluss der Elektrodenpolarisation mit Erhöhung der Probendicke kleiner wird. Die Resultate der oben beschriebenen Untersuchungen sind nicht ausreichend, um den Zusammenhang zwischen der Elektrodenpolarisation und dem Sauerstoffpermeationsstrom zu erkennen.

6.4.5 Messungen der Zellspannung parallel zur Sauerstoffpermeationsmessungen

Da bei den Permeationsmessungen eine Zellanordnung mit zwei getrennten Gasräumen notwendig war, heißt das, dass die untersuchte Permeationsmesszelle (Abb. 5.6) auch als eine potentiometrische galvanische Sauerstoffkonzentrationsmesszelle betrachtet werden kann. Dies ermöglicht parallel zu Sauerstoffpermeationsmessungen die Zellspannungen zwischen zwei Oberflächen der zu untersuchenden Probe zu bestimmen. Beide Messmethoden sind geeignet, um die Definition der Ionen- und Elektronenleitfähigkeit besser zu verstehen. Die Ergebnisse beider Methoden können miteinander verglichen werden. Daraus ist es möglich zu erkennen, ob die Messdaten einen systematischen Fehler aufweisen. Abb. 6.35 zeigt experimentelle Zellspannungsmessdaten im Vergleich zu errechneten Nernst-Spannungen (siehe Gleichung (4.48)). Der Vergleich der elektronenleitungsbedingten verfälschten Zellspannung an LSGM-Proben mit der theoretischen Zellspannung zeigt, dass die an LSGM-Proben abfallende Zellspannung in starkem Maße vom zu erwartenden Wert abweicht, was auf Elektrodenpolarisation hinweist.

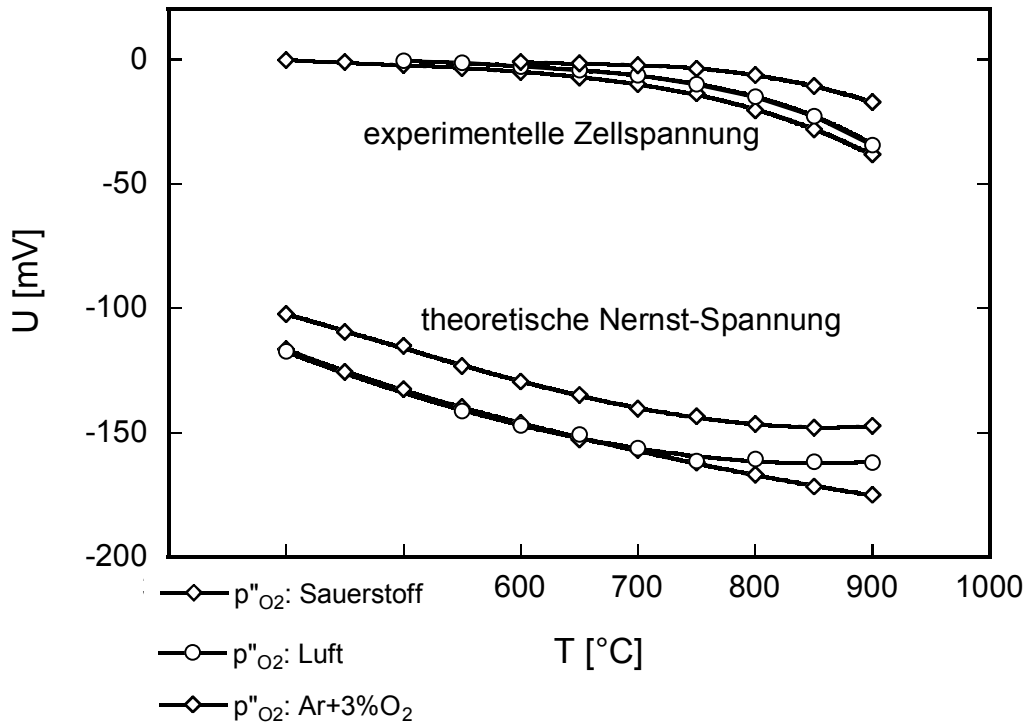


Abb. 6.35: Gemessene Spannung zwischen zwei Oberflächen einer LSGM-Probe mit 10 mol % Co im Vergleich zu den theoretisch mit Hilfe der Nernst-Gleichung berechneten Werten.

Mit diesen Untersuchungen konnte festgestellt werden, dass die Zellspannung sich mit der Änderung des Sauerstoffpartialdruckes wenig ändert.

Die ersten Hinweise auf eine Elektrodenpolarisation wurden bei Untersuchungen der Sauerstoffpartialdruckabhängigkeit des Permeationstroms bemerkt. Die parallel durchgeführten Sauerstoffpermeationsmessungen und Zellspannungsmessungen ermöglichten, den Einfluss der Elektrodenpolarisation auf die Messdaten zu quantifizieren und damit zu charakterisieren. Dieses wurde anhand der Berechnungen des Polarisationswiderstandes realisiert. Der Polarisationswiderstand wurde als Größenverhältnis aus der entstandenen Überspannung und dem Permeationstrom ausgerechnet:

$$R_{\eta} = \frac{\eta}{I}. \quad (6.22)$$

In der Gleichung (6.22) bezeichnen η die Überspannung, die durch die Elektrodenpolarisation verursacht wird, I den Permeationsstrom durch die zu untersuchende LSGM-Probe und R_η den Polarisationswiderstand. Als Überspannung wurde dabei die Differenz zwischen der theoretischen Nernst-Spannung und der experimentell ermittelten Zellspannung zwischen den Oberflächen der LSGM-Probe betrachtet:

$$\eta = U_{\text{theor}} - U_{\text{exp}} \quad (6.23)$$

Die Abhängigkeit des Polarisationswiderstandes von der Temperatur bei unterschiedlichen Sauerstoffpartialdrücken des Katodengases sind in Abb. 6.36 aufgetragen.

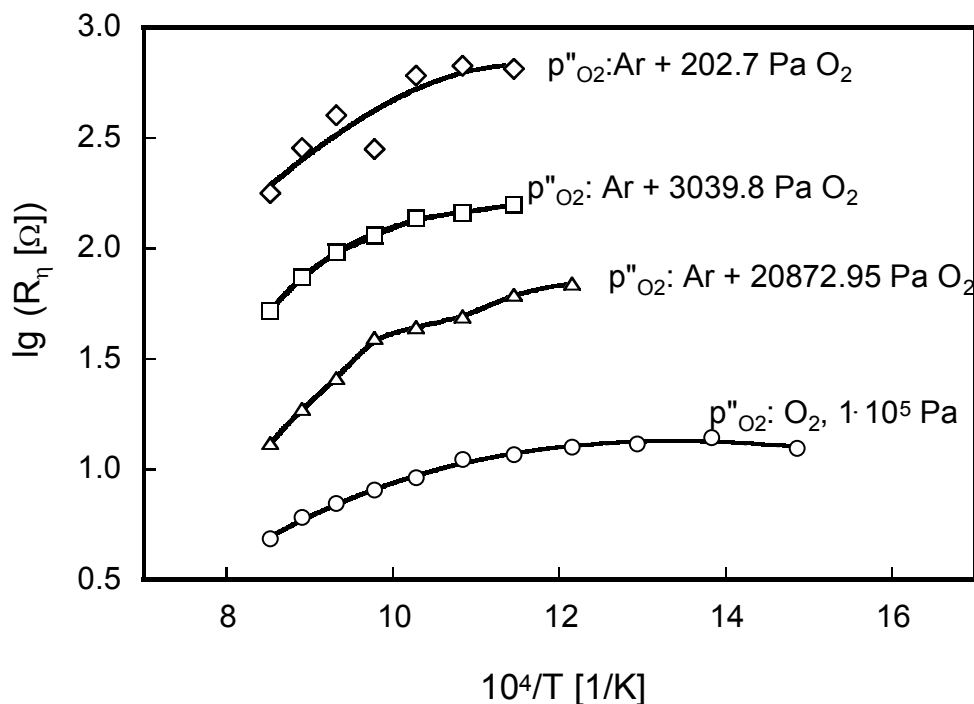


Abb. 6.36: Polarisationswiderstand in Abhängigkeit von der Temperatur bei unterschiedlichen Sauerstoffpartialdrücken p''_{O_2} im Katodengasraum

Aus dieser Abbildung ist ersichtlich, dass die Polarisationswiderstände wesentlich kleiner werden, wenn die Sauerstoffpartialdrücke größer werden. Der Polarisationswiderstand bei allen Sauerstoffpartialdrücken im Katodengasraum weist eine niedrige Aktivierungsenergie auf. Dies gibt einen Hinweis auf die Diffusionsprozesse in der Gasphase oder in den Poren der Keramik als eine mögliche limitierende Stufe des Elektrodenprozesses. Es ist bekannt, dass die Diffusionsprozesse eine niedrige Aktivierungsenergie aufweisen [41]. Eine Verkleinerung des Polarisationswiderstandes durch Erhöhung der Temperatur wurde

auch von den Autoren der Arbeiten [114] und [115] beobachtet. Sie haben außerdem festgestellt, dass der Polarisationswiderstand im Fall der gas- und volumendiffusionskontrollierten Permeation bei Änderung der Temperatur eine geringere Empfindlichkeit aufweist als der Permeationsprozess, der durch das Oberflächenelektrodenverfahren kontrolliert wird.

Der Polarisationswiderstand wurde auch bei Änderung des Sauerstoffpartialdruckes im Anodengasraum untersucht, bei konstant halten des p_{O_2}'' -Wertes des Katodengases ($p_{O_2}'' = 1 \cdot 10^5$ Pa). Das Ergebnis dieser Messung ist in Abb. 6.37 dargestellt.

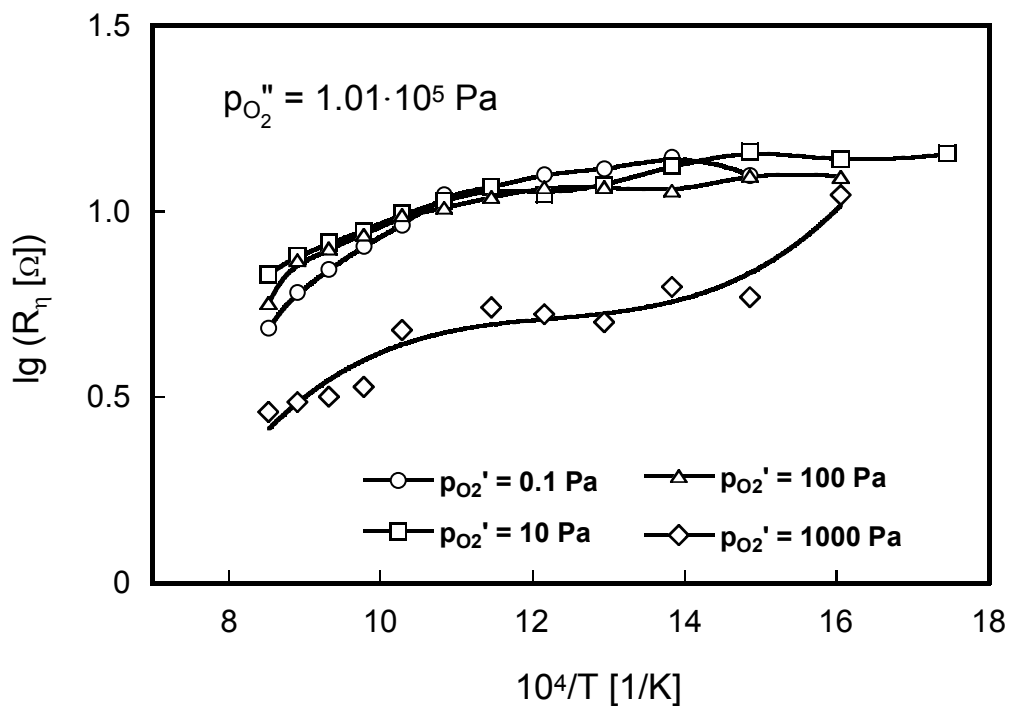


Abb. 6.37: Polarisationswiderstand bei verschiedenen Sauerstoffpartialdrücken im Anodengasraum (siehe Text).

Bei Erhöhung des p_{O_2}' -Wertes von 0.1 bis 100 Pa weist der Polarisationswiderstand in Abhängigkeit vom Sauerstoffpartialdruck im Anodengasraum keine große Veränderung auf. Eine weitere Vergrößerung des Sauerstoffgehalts des Anodengases bis zu einem p_{O_2}' -Wert von $1 \cdot 10^3$ Pa führte zur Reduzierung des Polarisationswiderstandes auf die Hälfte einer Zehnerpotenz. Dies kann durch zwei Gründe erklärt werden. Einmal hat die Verkleinerung des Sauerstoffpartialdruckes eine Verkleinerung des Gradienten des chemischen Potentials des Sauerstoffs zur Folge, was zu einer Reduzierung des Permeationsstroms führt. Zum anderen ist der Polarisationswiderstand umgekehrt proportional zum Wert des Gradienten des chemischen Potentials des Sauerstoffs. Dies

hat zur Folge, dass die Größe des Permeationstroms kleiner wird. Der Polarisationswiderstand ist aber eine komplexe Funktion des Sauerstoffpartialdruckes und weist keinen konstanten Wert auf.

Der zweite Grund für dieses Verhalten ist möglicherweise die Reduzierung des Einflusses der Elektrodenpolarisation durch Erhöhung der Sauerstoffkonzentration im Gas. Dadurch werden die Diffusionsschwierigkeiten kleiner. Diese Annahme wird auch durch Abb. 6.38 bestätigt.

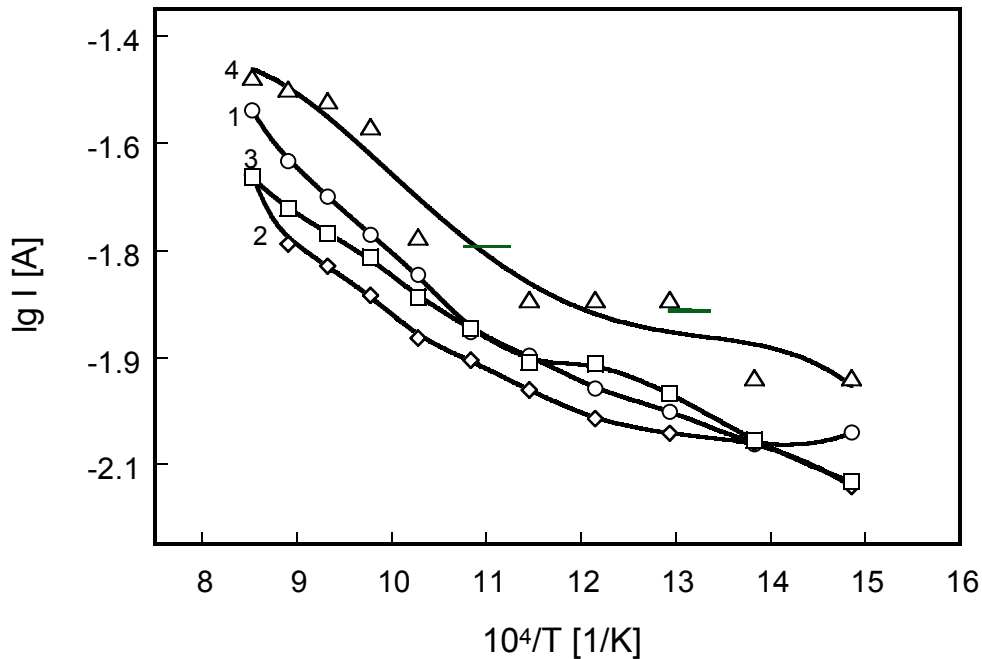


Abb. 6.38: Änderung des Sauerstoffpermeationsstroms bei Erhöhung des Sauerstoffpartialdruckes im Anodengas.

Untersuchte Anodengasatmosphären:

1: Ar mit 0.1 Pa O_2 ; 2: Ar mit 10 Pa O_2 ;

3: Ar mit 10^2 Pa O_2 ; 4: Ar mit 10^3 Pa O_2 .

Die Erhöhung des Sauerstoffs im Anodengasraum bis zu einem p_{O_2} -Wert von 10000 ppm (1000 Pa) führt zur Erhöhung des Permeationsstroms, obwohl der Gradient des Sauerstoffpartialdruckes dadurch kleiner wird. Selbst bei Erhöhung des Sauerstoffpartialdruckes im Anodengasraum auf 10 bis 100 Pa stieg der Permeationsstrom in Abhängigkeit der Temperatur leicht an.

Der Gradient des chemischen Sauerstoffpotenzials wird durch Erhöhung des Sauerstoffpartialdruckes im Anodengasraum kleiner, was ebenfalls zu einer Verringerung der Überspannung führt. Die Abhängigkeit der Überspannung von der Temperatur bei

unterschiedlichen Sauerstoffpartialdrücken im Anodengasraum wird in Abb. 6.39 dargestellt.

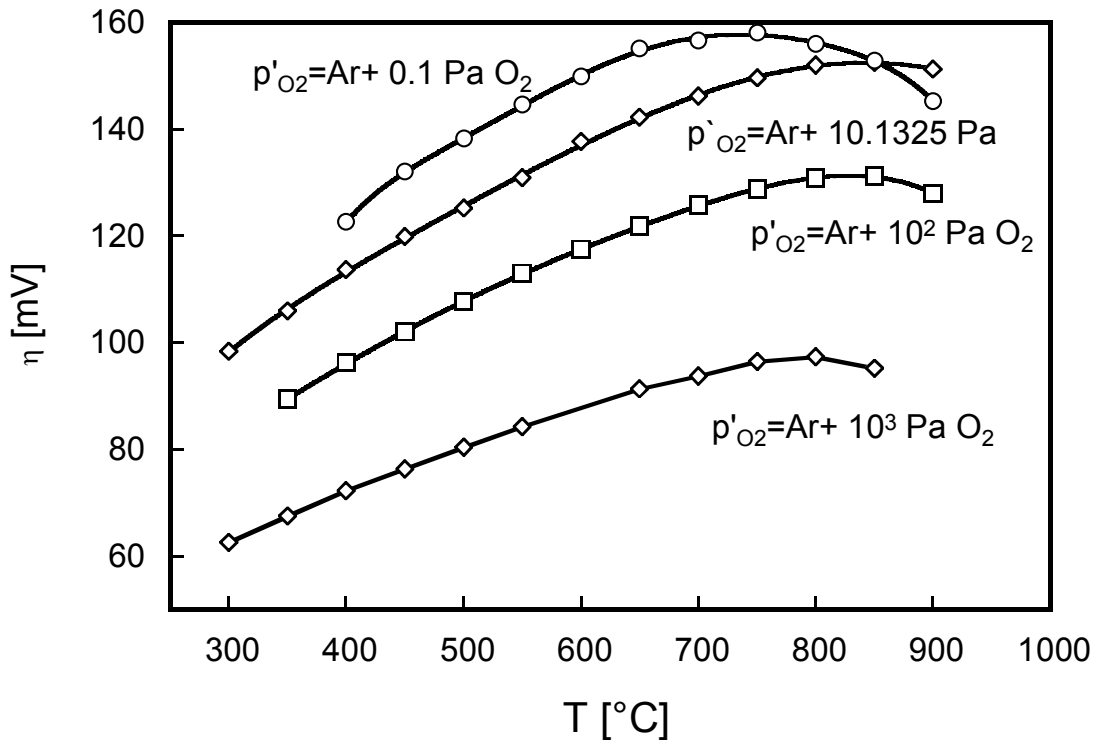


Abb. 6.39: Abhängigkeit der Überspannung von der Temperatur bei unterschiedlichen Sauerstoffpartialdrücken im Anodengasraum.

Um den Einfluss der Größe des Permeationstroms auf die Elektrodenpolarisation und nämlich auf die Größe des Polarisationswiderstandes besser zu verstehen, wurde die Überspannung η über dem Permeationsstrom aufgetragen. Abb. 6.40 zeigt die Abhängigkeit einer Probe mit einer Dicke von 4.1 mm für $p''_{O_2} = 2.1 \cdot 10^4 \text{ Pa}$ (Luft) und $p^0_{O_2} = 0.1 \text{ Pa}$. Wie aus dieser Abbildung ersichtlich ist, hat diese Abhängigkeit einen komplexen Charakter. Andere Probendicken und Sauerstoffpartialdrücke führten zu einem ähnlichen Verhalten. Daraus ist ersichtlich, dass die Überspannung und folglich auch die Elektrodenpolarisation von der Größe des Permeationsstromes abhängen und nicht zum Permeationsstrom direkt proportional sind, wie in der Literatur erwähnt [41]. Bei mittleren Werten der Elektrodenpolarisation weist der Permeationsstrom ein Maximum auf. Die Elektrodenpolarisation ist minimal bei den höchsten und bei den niedrigsten Permeationsströmen. Für alle untersuchten Probendicken zeigt diese Abhängigkeit eine Kurve mit einem Extremwert (siehe Abb. 6.40).

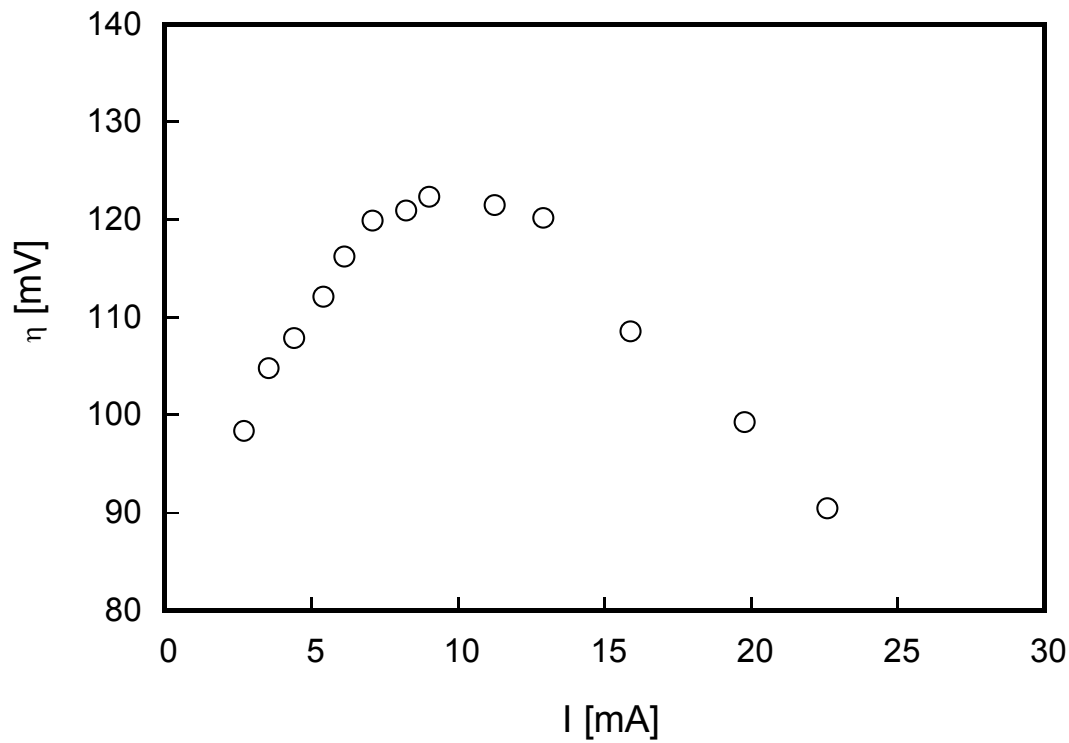


Abb. 6.40: Überspannung als eine Funktion des Permeationsstroms für eine Probe mit der Dicke $L = 4.1 \text{ mm}$; $p''_{\text{O}_2} = 0.206 \text{ bar}$, $p'^0_{\text{O}_2} = 1 \cdot 10^{-6} \text{ bar}$.

Wie aus der Abb. 6.41 zu sehen ist, ist die Größe der Überspannung am höchsten bei der größten Probendicke. Die Größe des Permeationsstroms ist in diesen Fällen sehr gering. Aus dieser Abbildung ist ersichtlich, dass die Auswirkungen der Elektrodenpolarisation überraschenderweise bei der mittleren untersuchten Probendicke von 4.1 mm am geringsten sind.

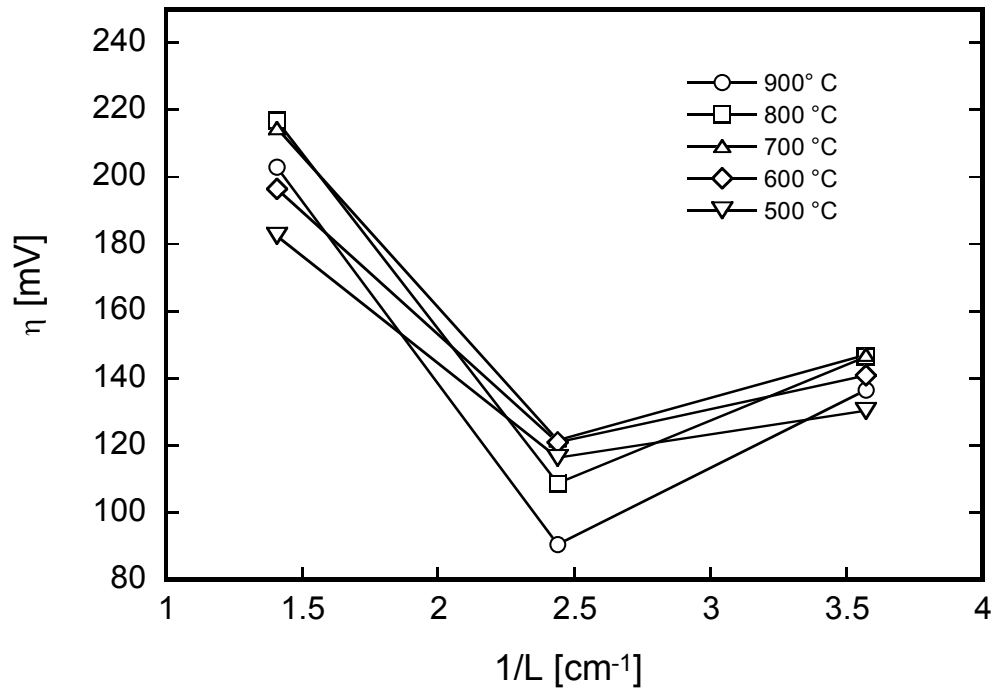


Abb. 6.41: Abhängigkeit der Überspannung vom Permeationsstrom.

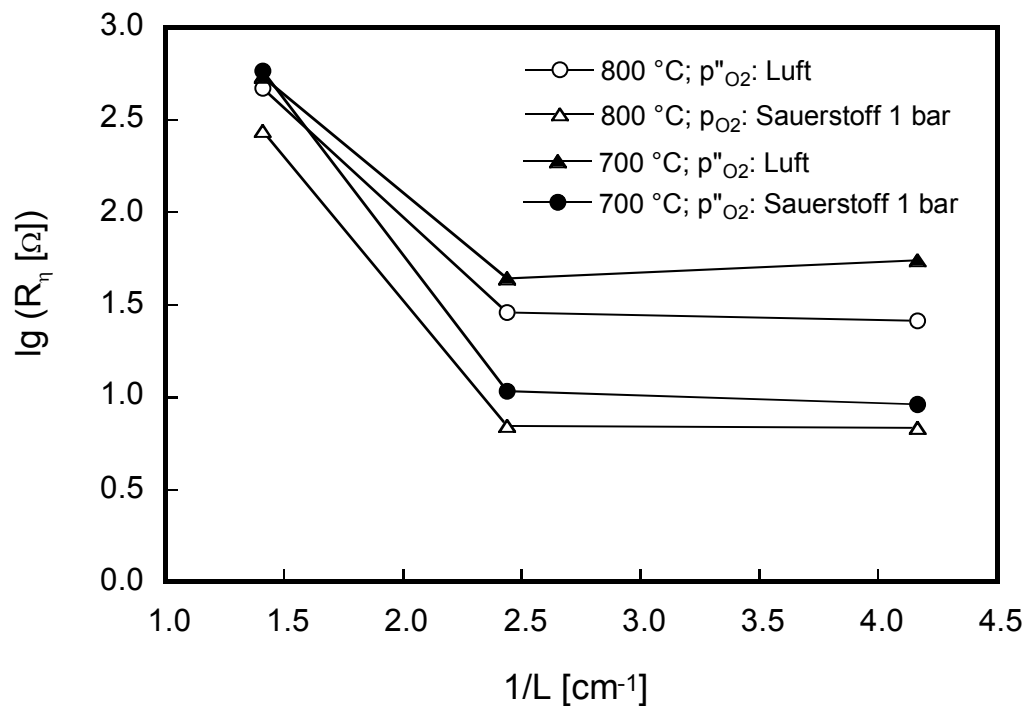


Abb. 6.42: Polarisationswiderstand in Abhängigkeit von der Probendicke.

Die graphische Darstellung in Abb. 6.42 bestätigt die Schlussfolgerung, dass die Proben der größten untersuchten Dicke durch die Elektrodenpolarisation am meisten beeinflusst werden. Daraus folgt, dass die Probe mit $L=4.1$ mm am wenigsten von der Elektrodenpolarisation betroffen ist.

6.4.6 Sauerstoffpermeationsmessung an der Probe $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Ga}_{0.65}\text{Mg}_{0.15}\text{Co}_{0.20}\text{O}_{3\pm\delta}$

Um den Einfluss der Änderung der Kobalt-Dotierungskonzentration auf die Größe der p-Elektronenleitfähigkeit zu verstehen, wurde die Sauerstoffpermeation einer LSGM-Probe mit 20 mol % Co dotiert gemessen. Wie die Ergebnisse der Untersuchung der Probe mit 10 mol % Co zeigten, weist diese Zusammensetzung einen hohen Elektrodenpolarisationseffekt auf. Die Elektronenleitfähigkeit der Perowskite hängt ihrerseits in starkem Maße von der Kobalt-Konzentration der zu untersuchenden Probe ab [2, 70, 105, 116, 117]. Deshalb wurde entschieden, eine LSGM-Probe anderer Kobalt-Dotierungskonzentration zu untersuchen. Da eine LSGM-Zusammensetzung mit 20 mol % Co eine große Permeationsrate besitzen kann, die durch eine hohe Elektronenleitfähigkeit verursacht wird, wurde diese eine Probe mit einer größeren Dicke von ($L=8.2$ mm) für die Permeationsmessung verwendet. Damit kann ein möglicher Elektrodenpolarisationseffekt verringert werden.

Um den Einfluss der Kobalt-Dotierungskonzentration auf den Elektrodenpolarisationseffekt zu erklären, wäre es aber sinnvoll eine Zusammensetzung mit einem kleineren Kobalt-Gehalt, als 10 mol % Co, mit Hilfe die Sauerstoffpermeationsmethode zu untersuchen. Die Resultate früherer Untersuchungen [118] haben gezeigt, dass Proben mit 5 mol % Co keinen messbaren Permeationsstrom aufweisen. Deshalb wurde in der vorliegenden Arbeit keine Probe mit einer Kobalt-Dotierungskonzentration weniger als 10 mol % untersucht.

Die Sauerstoffpermeationsströme der Proben mit 10 und 20 mol % Co und ähnlicher Probendicke sind in Abb. 6.43 zu sehen. Als Katodengasatmosphäre diente für diese Messung Luft ($p''_{\text{O}_2} = 2.1 \cdot 10^5$ Pa) und als Anodengasatmosphäre wurde Ar 6.0 (Ar mit 1 ppm O_2 ; $p'_{\text{O}_2} = 10^{-1}$ Pa) verwendet.

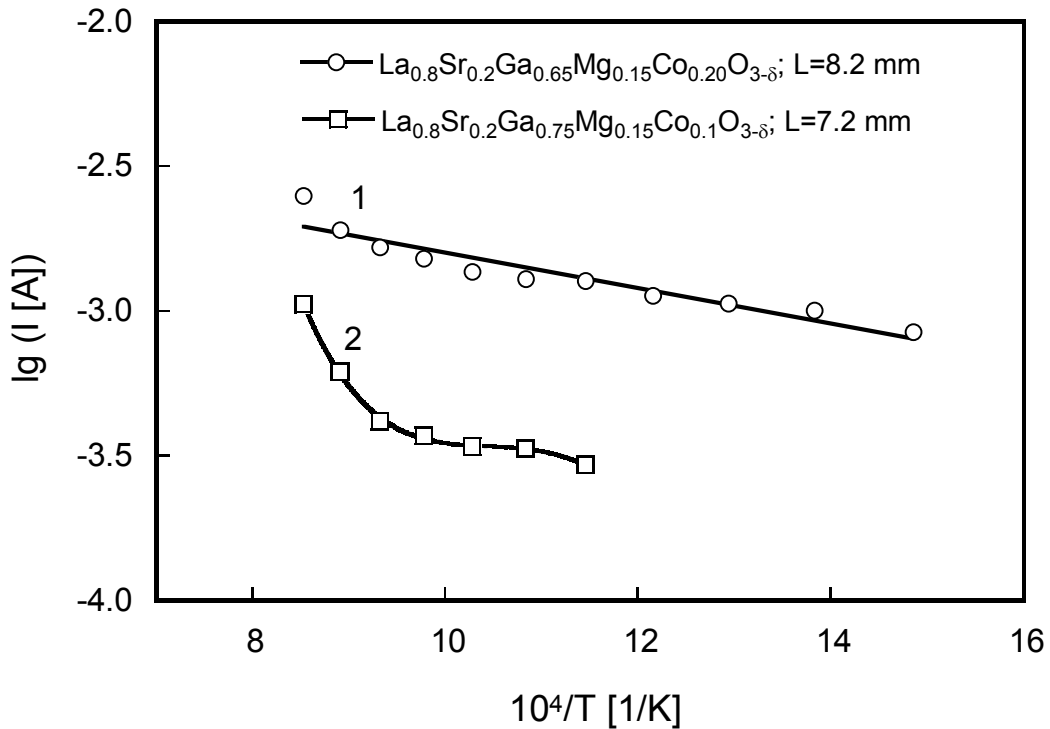


Abb. 6.43: Der Sauerstoffpermeationsstrom von Proben mit 20 mol. % Co und 10 mol % Co im Vergleich.

Es ist ersichtlich, dass die Erhöhung der Konzentration vom Kobalt von 10 mol % auf 20 mol % zur Vergrößerung des Permeationsstroms von einer halben bis ganzen Zehnerpotenz führt, obwohl die Probe mit höherem Kobalt-Gehalt etwas dicker war. Wie aus den theoretischen Gleichungen für den Permeationsstrom (Gln. (4.34), (4.39), (4.40), (4.41)) folgt, sollte aber der Permeationsstrom mit einer Erhöhung der Probendicke ansteigen. Das heißt, dass die Erhöhung der Sauerstoffpermeation durch eine Zunahme des Kobalt-Gehalts verursacht werden kann.

Wie man aus derselben graphischen Darstellung ersehen kann, führt die Erhöhung der Konzentration des Kobalts in den Ga-Positionen zur Verringerung der Aktivierungsenergie des Sauerstoffpermeationsprozesses (von 30,6 kJ/mol bei der Probe mit 10 mol % Co bis 11,5 kJ/mol bei der Probe mit 20 mol % Co). Derselbe Effekt einer Verkleinerung der Aktivierungsenergie der Sauerstoffpermeation bei der Erhöhung der Co-Dotierungskonzentration wurde in der Arbeit von [105] im System $\text{LaSr}_3\text{Fe}_{3-x}\text{Co}_x\text{O}_{10}$ ($0 \leq x \leq 1.5$) beschrieben.

Gleichzeitig zur Sauerstoffpermeationsmessung an $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Ga}_{0.65}\text{Mg}_{0.15}\text{Co}_{0.20}\text{O}_{3\pm\delta}$ wurde versucht, die Zellspannung der Zelle

Pt, O₂ (p''_{O₂}) / La_{0.8}Sr_{0.2}Ga_{0.65}Mg_{0.15}Co_{0.20}O_{3±δ} / Ar+O₂ (p'_{O₂})

zu messen. Die gemessenen Werte der Zellspannung waren klein (1 4 mV bei 1000 °C). Dies kann möglicherweise durch den Einfluss der Elektrodenpolarisation erklärt werden. Deshalb wurden die Ergebnisse der Zellspannungsmessungen an der Probe La_{0.8}Sr_{0.2}Ga_{0.65}Mg_{0.15}Co_{0.20}O_{3±δ} für die weitere Berechnungen nicht berücksichtigt.

6.4.7 Bestimmung der Größe der p-Elektronenleitfähigkeit

Mit Hilfe der Gleichung (4.34) wurde die Größe der p-Elektronenleitfähigkeit bei einem p_{O₂}-Wert von 1 bar aus der Größe des Permeationsstroms berechnet. Dabei wurde die Größe der Elektronenleitfähigkeit σ_n vernachlässigt. In Abb. 6.44 sind diese Werte für die Probe La_{0.8}Sr_{0.2}Ga_{0.65}Mg_{0.15}Co_{0.20}O_{3±δ} mit der Größe, der in dieser Arbeit durch die Impedanzmessungen der p_{O₂}-Abhängigkeit der Gesamtleitfähigkeit ermittelten p-Elektronenleitfähigkeiten und den Literaturdaten von Ghabrage [67] für eine sehr ähnliche Eisen-dotierte LSGM-Zusammensetzung La_{0.9}Sr_{0.1}Ga_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-δ}, verglichen.

Wie aus Abb. 6.44 ersichtlich ist, stimmen die durch die Permeationsmessungen und durch die Impedanzmessungen gewonnenen Daten gut überein. Die Aktivierungsenergien der beiden Temperaturabhängigkeiten sind ebenfalls vergleichbar: 13.9 kJ/mol für die mit Hilfe der Impedanzmessungen erhaltenen p_{O₂}-Abhängigkeiten von der Gesamtleitfähigkeit und 6.6 kJ/mol für die aus den Permeationsmessungen bestimmten Größen der Elektronenleitfähigkeit. Die Berechnung der Größe der Löcherleitfähigkeit liefert unwahrscheinliche Werte von σ_p , die Größen der Gesamtleitfähigkeit entsprechenden Proben überschreiten und von den Ergebnissen der Sauerstoffpermeation und Hebb-Wagner-Messmethode im starkem Maße abweichen. Aufgrund dieser Tatsache wurde angenommen, dass die Ergebnisse der Zellspannungsmessungen viel mehr durch die Elektrodenpolarisation verändert wurden als die Sauerstoffpermeationsmessungen. Deshalb wurden die Ergebnisse der Zellspannungsmessungen für die weiteren Auswertungen der Löcherleitfähigkeit nicht berücksichtigt.

Die Abb. 6.45 zeigt die durch Permeationsmessungen ermittelten Größen der Defektelektronenleitfähigkeit für Proben mit 10 und 20 mol % Co. Wie man sehen kann, bedeutet die Erhöhung der Kobalt-Dotierungskonzentration eine wesentliche Vergrößerung der Elektronenleitfähigkeit. Mit der Erhöhung des Kobalt-Gehalts wird die Aktivierungsenergie monoton kleiner, was mit den Resultaten der Impedanzmessungen und den Literaturdaten [105] übereinstimmt. Dies weist auf eine Änderung des

Mechanismus der Übertragung der elektronischen Ladungsträger mit Substitution der Kobalt-Ionen ins LSGM-Gitter hin.

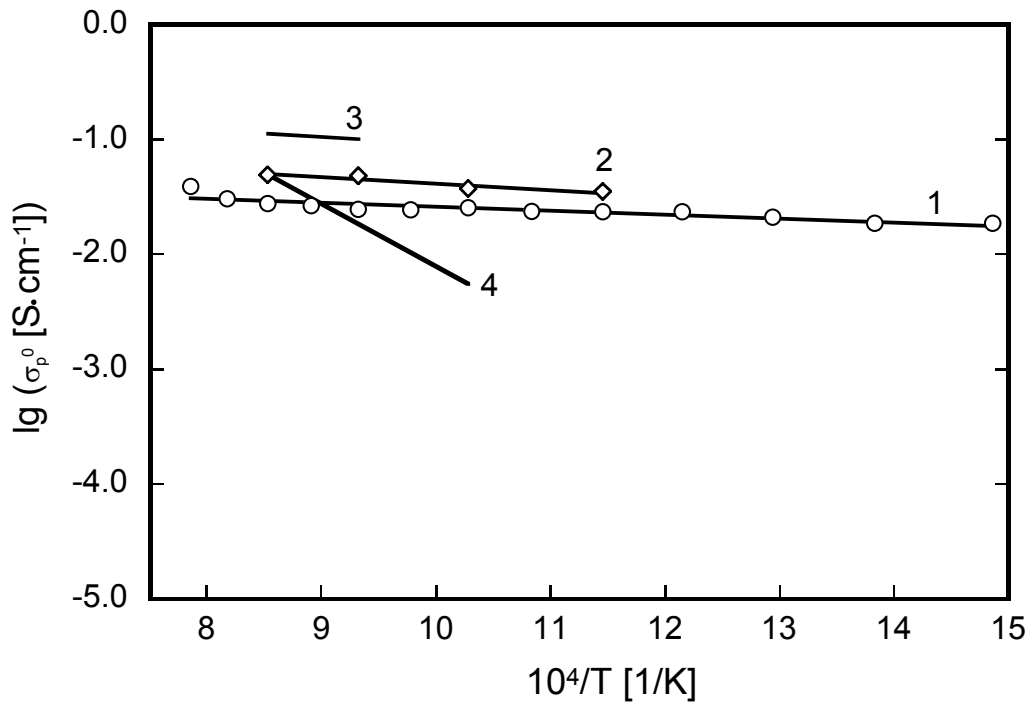


Abb. 6.44: *p*-Elektronenleitfähigkeit σ_p^0 bei einem p_{O_2} -Wert von 1 bar für die

Zusammensetzung $La_{0.8}Sr_{0.2}Ga_{0.65}Mg_{0.15}Co_{0.20}O_{3\pm\delta}$ verglichen mit den Ergebnissen der impedanzspektroskopischen Messungen und mit den Literaturdaten einer ähnlichen Zusammensetzung von Fe-dotierten LSG ($La_{0.9}Sr_{0.1}Ga_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-\delta}$):

- 1: Probe mit 20 mol. % Co, Permeationsmessungen, aus dieser Arbeit;
- 2: Probe mit 20 mol. % Co, Impedanzmessungen der Abhängigkeit von σ_{tot} vom p_{O_2} -Wert, aus dieser Arbeit;
- 3: Daten von [67] für $La_{0.9}Sr_{0.1}Ga_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-\delta}$, die durch die Sauerstoffpermeation bestimmt wurden;
- 4: Daten von [67] für $La_{0.9}Sr_{0.1}Ga_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-\delta}$, die mit Hilfe der Hebb-Wagner-Methode bestimmt wurden.

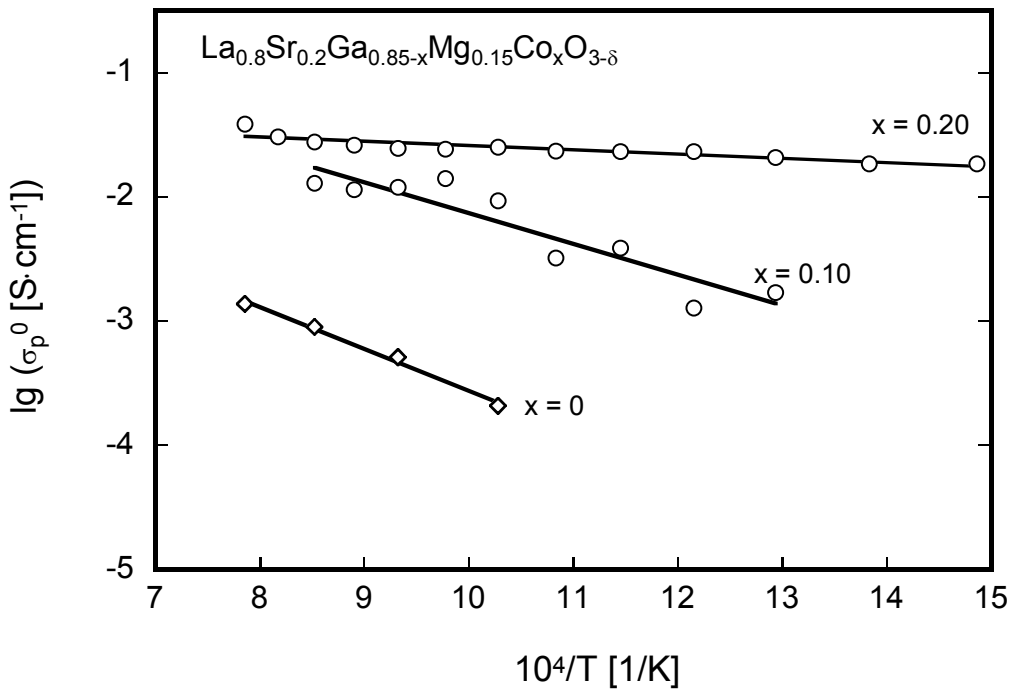


Abb. 6.45: Die durch die Sauerstoffpermeationsmessungen ermittelten Werte der p -Elektronenleitfähigkeiten für die Proben mit 10 und 20 mol % Co im Vergleich.

6.4.8 Bestimmung des p -Elektronenleitungsparameters p_{\oplus}

Als charakteristische Größe für das Verhältnis von Ionen- und Elektronenleitfähigkeit, im vorliegenden Fall Defektelektronenleitfähigkeit, wurde der Leitungsparameter p_{\oplus} bestimmt. Die Gleichungen (4.34) und (4.49) ermöglichen es, aus den Ergebnissen der Sauerstoffpermeationsmessungen und der Zellspannungsmessungen den p -Elektronenleitfähigkeitsparameter p_{\oplus} auszurechnen. Wie schon erwähnt wurde, werden die Ergebnisse der experimentellen Messungen von der Elektrodenpolarisation beeinflusst. Die Elektrodenpolarisation ist zu erwarten, da die hier untersuchten Keramiken relativ hohe Elektronenleitfähigkeiten aufwiesen.

Die Gln. (6.24) und (6.25) zeigen, wie der p_{\oplus} -Parameter aus dem Permeationsstrom ermittelt werden kann:

$$p_{\oplus}^{1/4} = \frac{p_{\text{O}_2}^{1/4} - \exp\left(\frac{\text{IFL}}{RT\sigma_{\text{ion}}A}\right) \cdot p_{\text{O}_2}^{1/4}}{\exp\left(\frac{\text{IFL}}{RT\sigma_{\text{ion}}A}\right) - 1}. \quad (6.24)$$

Mit den Werten der Zellspannung wird der p_{\oplus} -Wert wie folgt beschrieben:

$$p_{\oplus}^{1/4} = \frac{p_{\text{O}_2}''^{1/4} p_{\text{O}_2}'^{1/4} \left(\exp\left(\frac{FU}{RT}\right) - 1 \right)}{p_{\text{O}_2}''^{1/4} - \exp\left(\frac{FU}{RT}\right) \cdot p_{\text{O}_2}'^{1/4}}. \quad (6.25)$$

In beiden Fällen sind die Werte von p_{\oplus} von mehreren Parametern abhängig. Diese Parameter werden durch die Elektrodenpolarisation beeinflusst.

Die für die Probe mit einer Dicke $L=4.1$ mm mit 10 mol % Co erhaltenen Ergebnisse für p_{\oplus} , die aus den Permeations- und der Zellspannungsmessungen bei verschiedenen Sauerstoffpartialdrücken im Katodengasraum folgen, sind in Abb. 6.46 in Abhängigkeit von der Temperatur dargestellt.

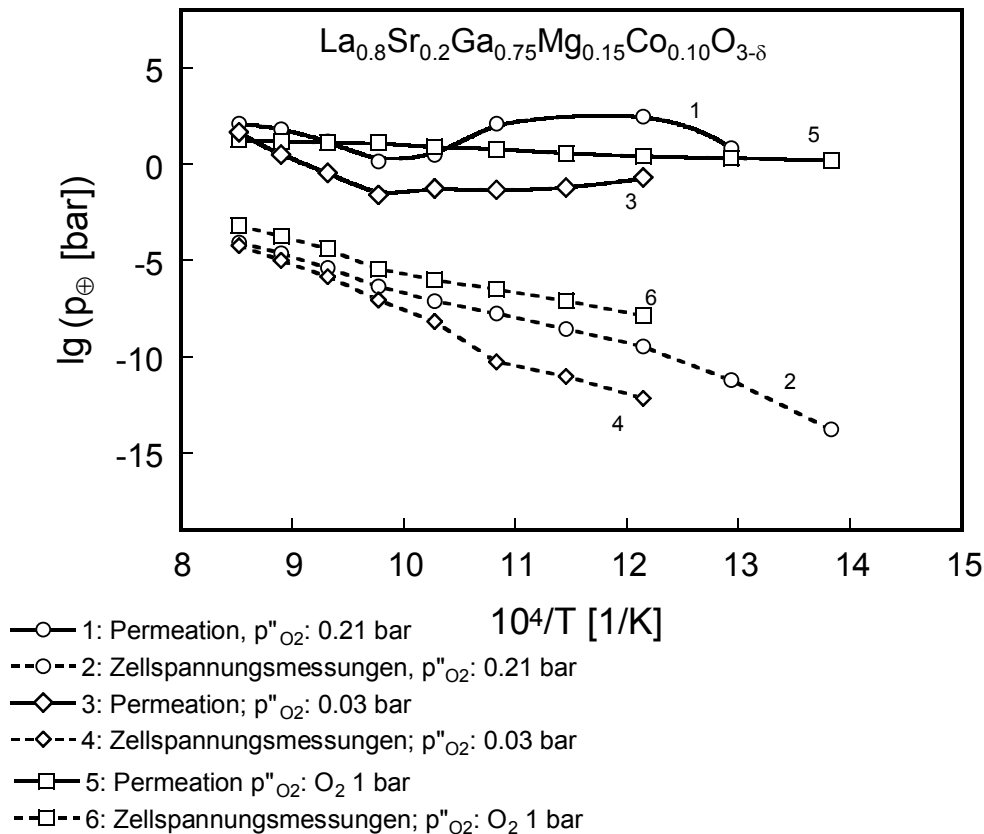


Abb. 6.46: Aus den Permeations- und Zellspannungsmessungen bestimmte p_{\oplus} -Parameter für die Probe $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Ga}_{0.75}\text{Mg}_{0.15}\text{Co}_{0.10}\text{O}_{3\pm\delta}$ einer Probendicke $L=4.1$ mm in Abhängigkeit von der Temperatur.

Die Ergebnisse weisen erhebliche Unterschiede zwischen den zwei Methoden auf. 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. Diese Unterschiede sind möglicherweise auf die Elektrodenpolarisation zurückzuführen.

Wie die Auswertung der Löcherleitfähigkeit zeigt, wurden die Ergebnisse der Zellspannungsmessungen viel mehr durch die Elektrodenpolarisation beeinflusst, als die der Sauerstoffpermeationsmessungen. Die Ergebnisse der Permeationsmessungen sind in guter Übereinstimmung mit den Daten, die aus den Impedanzmessungen ermittelten p_{O_2} -Abhängigkeiten der Gesamtleitfähigkeit bestimmt wurden. Die Resultate der Zellspannungsmessungen wiesen überhaupt keine Übereinstimmung mit den durch die andere Methode gewonnenen Daten auf. Das ist noch ein Hinweis dafür, dass die Sauerstoffpermeationsmessungen eine höhere Genauigkeit ergeben als die Zellspannungsmessungen. Fabry und Kleitz haben ebenfalls festgestellt, dass die Zellspannungen an Keramiken mit einem hohen Anteil an Elektronenleitfähigkeit, von den nach der Nernst-Gleichung erwarteten Werten in starkem Maße abweichen [95]. Besonders groß sind diese Abweichungen, wenn der für die Zellspannungsmessungen verwendete Gradient des chemischen Sauerstoffpotenzials hoch ist [26].

Ein möglicher Grund für die Unterschiede zwischen den Ergebnisse der beiden Messmethoden sind die in allen theoretischen Gleichungen vorgegebenen Sauerstoffpartialdruckabhängigkeiten der Löcherleitfähigkeit (siehe Gl. 6.12).

6.5 Polarisationsmessungen nach Hebb-Wagner

Abbildung 6.47 zeigt eine Strom-Spannungs-Kurve, die bei 700 °C an Luft aufgenommen wurde und im Prinzip nur mit kleinen Abweichungen das nach der Gleichung (4.63) erwartete Verhalten zeigte. Dabei wurde jeder Stromwert nur dann abgelesen, wenn er ein Gleichgewicht erreicht hatte. Diese Art von Strom-Spannungskurven wurden für eine Probe der Zusammensetzung $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Ga}_{0.75}\text{Mg}_{0.15}\text{Co}_{0.10}\text{O}_{3\pm\delta}$ in einem Temperaturbereich von 600 °C bis 700 °C in Schritten von 50 °C gemessen. Als Gasatmosphäre für die Messungen an dieser Probe diente Luft. Daraus konnten die Größen der Defektelektronenleitfähigkeit mit Hilfe der nichtlinearen Regression nach der Gl. (4.63) jeweils ausgerechnet werden.

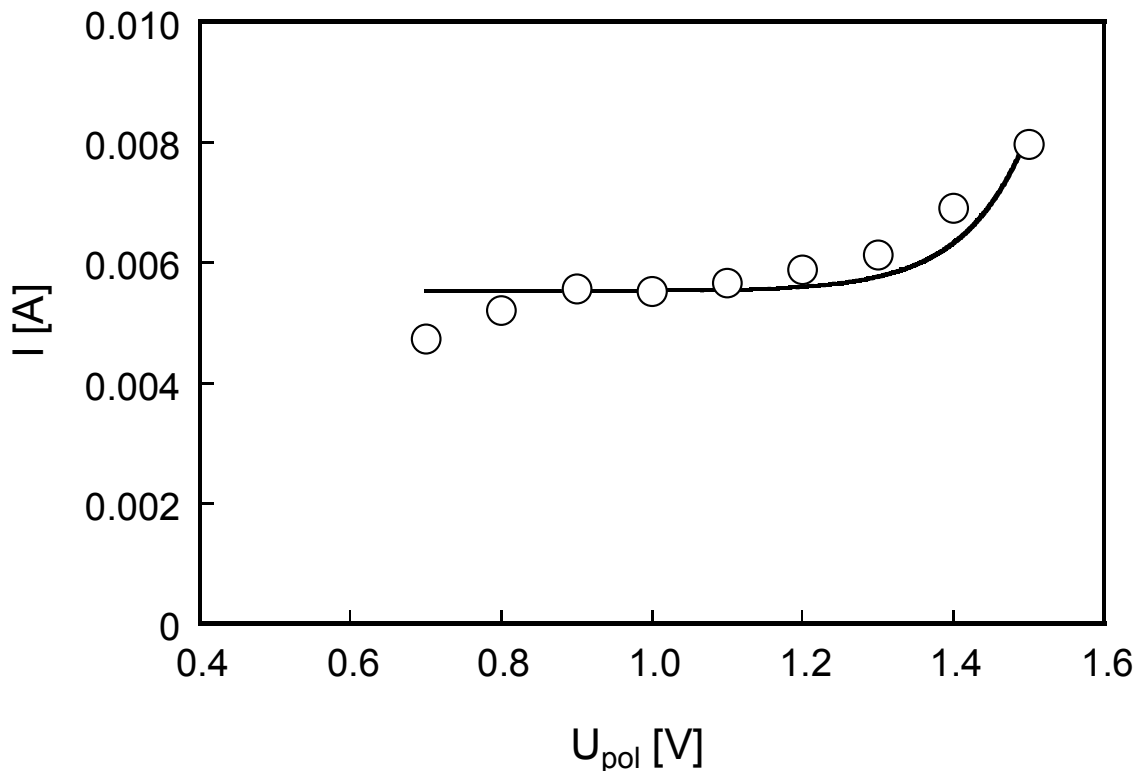


Abb. 6.47: Strom-Spannungs-Kurve einer mit 10 mol % Co dotierten LSGM-Probe aufgenommen bei 700 °C unter den Bedingungen der Hebb-Wagner-Polarisationsmethode mit einer blockierenden und einer reversiblen Elektrode. Der Sauerstoffpartialdruck an der reversiblen Elektrode – $2 \cdot 10^{-4}$ Pa.

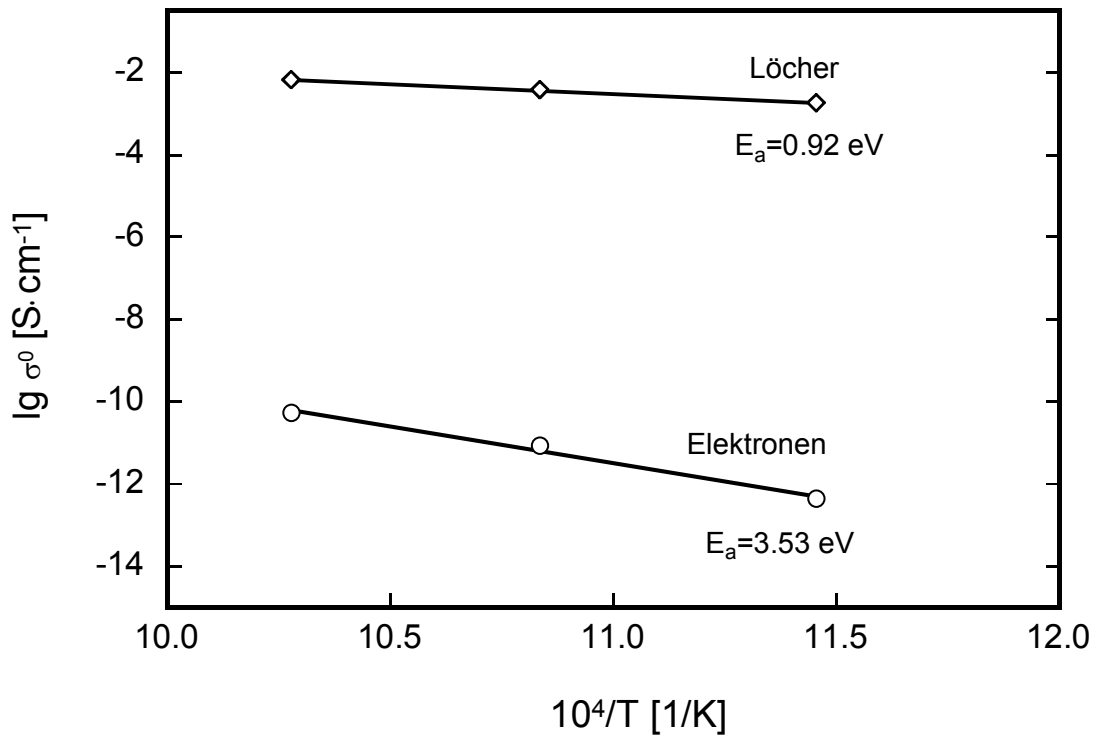


Abb. 6.48: Arrheniusauftragung der Löcher- und Elektronenleitfähigkeit von $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Ga}_{0.75}\text{Mg}_{0.15}\text{Co}_{0.10}\text{O}_{3\pm\delta}$, die aus den Strom-Spannungskurven (p_{O_2} an der reversiblen Elektrode = $21 \cdot 10^3 \text{ Pa}$) ermittelt wurden.

Abb. 6.48 zeigt die aus Hebb-Wagner-Polarisationsmessung ermittelten Größen der p- und n-Elektronenleitfähigkeiten von $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Ga}_{0.75}\text{Mg}_{0.15}\text{Co}_{0.10}\text{O}_{3\pm\delta}$ in Abhängigkeit von der Temperatur. Die Aktivierungsenergie der Defektelektronenleitfähigkeit betrug in diesem Fall 90.7 kJ/mol (0.92 eV), und die Aktivierungsenergie der Elektronenleitfähigkeit lag bei 3.53 eV im untersuchten Temperaturbereich. Es wurden keine Hinweise in der Literatur gefunden, die auf durch die Hebb-Wagner-Polarisationsmethode ermittelten Elektronenleitfähigkeiten zurückzuführen sind. Die Größe der Defektelektronenleitfähigkeit übersteigt die von [10] und [11] ermittelten Defektelektronenleitfähigkeiten von LSGM-Zusammensetzungen ohne Kobalt um mehr als ca. zwei Zehnerpotenzen. Die Werte der Aktivierungsenergie von beiden elektronischen Teilleitfähigkeiten liegen aber in guter Übereinstimmung zu den Literaturdaten von [9, 10, 11].

In der Abb. 6.49 sind die Werte der p-Elektronenleitfähigkeit für die Probe mit 10 mol % Co ($\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Ga}_{0.75}\text{Mg}_{0.15}\text{Co}_{0.10}\text{O}_{3\pm\delta}$), die mit diesen Messmethoden bestimmt wurden, aufgetragen. Alle Ergebnisse zeigten eine gute Übereinstimmung. Die Ergebnisse der Zellspannungsmessungen wurden dabei berücksichtigt, wie schon oben (S. 119, 123)

erwähnt wurde. In dieser Arbeit konnte gezeigt werden, dass Zellspannungsmessungen am meisten von der Elektrodenpolarisation beeinflusst werden.

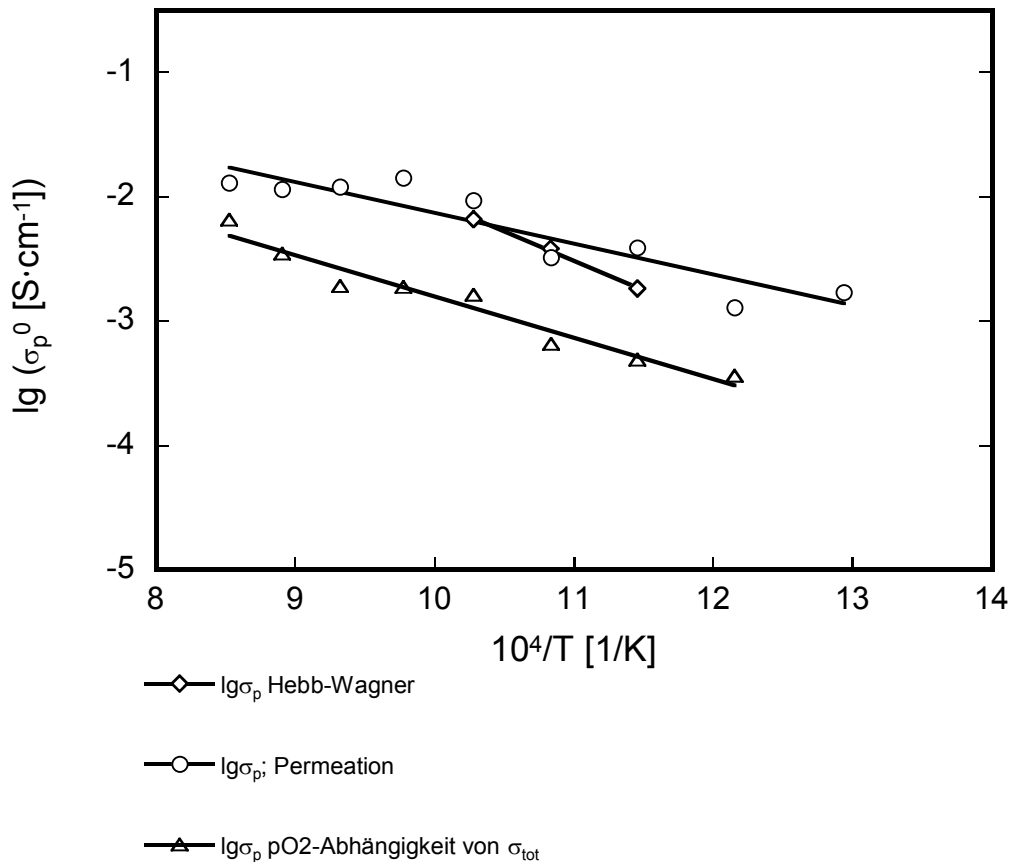


Abb. 6.49: Die Größe der durch drei verschiedene Messmethoden (Permeation, impedanzspektroskopisch ermittelte pO₂-Abhängigkeit von σ_{tot} und Hebb-Wagner-Polarisationsmethode) bestimmten Defektelektronenleitfähigkeiten von der Probe dotiert mit 10 mol % Co bei einem pO₂-Wert = 1 bar im Vergleich.

Auch die Ergebnisse der Messungen an der Probe mit einer Zusammensetzung $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Ga}_{0.65}\text{Mg}_{0.15}\text{Co}_{0.20}\text{O}_{3\pm\delta}$ gemessen mit der Permeationsmethode und mit der Impedanzspektroskopie wiesen eine gute Übereinstimmung auf (siehe Abb. 6.54).

6.6 Schlussfolgerungen

- Impedanzmessungen zeigen, dass die Substitution von Gallium durch Kobalt im LSGM-Gitter zu einer Erhöhung der Ionenleitfähigkeit führt. Diese Erhöhung ist aber nicht proportional zum Gehalt von Kobalt. Der Wert der Ionenleitfähigkeit steigt nur bis zu einem Kobalt-Gehalt von 10 mol % und ist bei 20 mol % Co wieder niedriger, aber höher als der von undotiertem LSGM.

- Die untersuchten Zusammensetzungen von kobalthaltigen Lanthangallaten zeigten relativ hohe Elektronenleitfähigkeiten im Vergleich zu traditionellen Festelektrolyten. Ebenfalls sind die Werte der Löcherleitfähigkeit der kobalthaltigen LSGM mindestens eine Zehnerpotenz höher als die kobaltfreier LSGM. Das heißt, die Dotierung durch Kobalt bedeutet im Fall von LSGM eine wesentliche Erhöhung der Defektelektronenleitfähigkeit, so dass sich die untersuchten Materialien nicht für die Anwendung als Festelektrolyten eignen. Durch eine Erhöhung der Kobalt-Dotierungskonzentration wurde eine Verringerung der Aktivierungsenergie der Löcherleitfähigkeit in unserer Arbeit beobachtet.
- Das Verhältnis von Ionen- und Elektronenleitfähigkeit, im vorliegenden Fall Defektelektronenleitfähigkeit, wurde mit Hilfe des Leitungsparameters p_{\oplus} charakterisiert. Die für diesen Parameter aus den Ergebnissen der Permeationsmessungen sowie denen der parallel verlaufenden Zellspannungsmessungen berechenbaren Werte unterscheiden sich für alle untersuchten Materialien in starkem Maße voneinander. Dies wird 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 beobachtet.

Da die beiden Messmethoden bei den stets identischen Messbedingungen angewendet wurden, sind die Ursachen für die unterschiedlichen p_{\oplus} -Werte eindeutig durch die methodenspezifische Einflüsse zu erklären. Diese Einflüsse sind die Folge der üblichen vereinfachenden Annahmen bei der Datenauswertung, die wegen der unterschiedlichen Natur des Messsignals beider Methoden unterschiedliche Konsequenzen haben. Dieses Phänomen, dessen Vernachlässigung für die beobachteten Differenzen von p_{\oplus} als wahrscheinlichste Ursache in Frage kommt, ist die Polarisierung der stromdurchflossenen Elektroden der galvanischen Zellen, die den Untersuchungen zugrunde liegen. Die Analyse der Ergebnisse erbringt den Hinweis, dass die Zellspannungsmessung einem stärker verfälschenden Einfluss durch die Elektrodenpolarisation unterliegt als die Messung der Permeationsrate. Daraus folgt, dass letztere Methode die vergleichsweise verlässlicheren Ergebnisse für p_{\oplus} ergibt. Die Auswirkungen der Elektrodenpolarisation auf p_{\oplus} sind bei mittleren untersuchten

Probendicken am geringsten, was den theoretischen Erwartungen widerspricht. Sie werden kleiner mit zunehmendem Sauerstoffpartialdruck auf der Katodenseite der Permeationszelle.

7 Literatur

- [1] C. Wagner, *Naturwissenschaften* **31** (1943) 265
- [2] F. M. Keppeler, N. M. Sammes, H. Näfe, F. Aldinger, *J. Aust. Ceram. Soc.* **34** (1998) 106
- [3] T. Ishihara, H. Matsuda, Y. Takita, *J. Electrochem. Soc.* **141** (1994) 3444
- [4] T. Ishihara, H. Matsuda, Y. Takita, *J. Am. Ceram. Soc.* **116** (1994) 3801
- [5] M. Feng, J. B. Goodenough, *J. Solid State Inorg. Chem.* **31** (1994) 663
- [6] T. Ishihara, T. Akbay, H. Furutani, Y. Takita, *Solid State Ionics* **113-115** (1998) 585
- [7] J. W. Stevenson, K. Hasinka, *J. Electrochem. Soc.* **147** (2000) 3213
- [8] K. Kuroda, I. Hashimoto, K. Adachi, *Solid State Ionics* **132** (2000) 199
- [9] J.-H. Kim, H.-I. Yoo, *Solid State Ionics* **140** (2001) 105
- [10] J. H. Jang, G. M. Choi, *Solid State Ionics* **154-155** (2002) 481
- [11] J. Weitkamp, H.-D. Wiemhöfer, *Solid State Ionics* **154-155** (2002) 597
- [12] H. Rickert, *Electrochemistry of Solids - An Introduction*, Springer, Berlin (1982) 110
- [13] T. H. Etsell, S. N. Flengas, *Chem. Rev.* **70** (1970) 339
- [14] F. A. Kröger, *J. Am. Ceram. Soc.* **49** (1966) 215
- [15] H. Schmalzried, *Z. phys. Chem.* **38** (1963) 87
- [16] E. C. Subbarao, H. S. Maiti, *Solid State Ionics* **11** (1984) 317
- [17] D. L. Douglass, C. Wagner, *J. Electrochem. Soc.* **113** (1966) 671
- [18] A. Kumar, D. Rajdev, D. L. Douglass, *J. Am. Ceram. Soc.* **55** (1972) 439
- [19] F. A. Kröger, H. J. Vink, in: *Solid State Physics*, Bd. 3, Hrsg. F. Seitz et al., Academic Press New York (1956) 310
- [20] H. –H. Möbius, *Z. Chem.* **2** (1965) 100
- [21] M. F. Lasker, R. A. Rapp, *Z. phys. Chem.* **49** (1966) 198
- [22] G. Brouwer, *Philips Res. Rep.* **9** (1954) 366
- [23] H. Näfe, *Dissertation, Zentralinstitut für Kernforschung der Akademie der Wissenschaften der DDR, Rossendorf 1986*

-
- [24] J. M. Wimmer, I. Bransky, in: *Electrical Conductivity in Ceramics and Glass, Part A*, Hrsg. N. M. Tallan, Marcel Dekker Inc., New York (1974) 268
- [25] H. Schmalzried, *Z. Elektrochem.* **66** (1962) 572
- [26] L. Heyne, in: *Solid Electrolytes*, Bd. 21, Hrsg. S. Geller, Springer-Verlag Berlin (1977) 169
- [27] J. E. Bauerle, *J. Phys. Chem. Solids* **30** (1969) 2657
- [28] N. Bonanos, B. C. H. Steele, E. P. Butler, in: *Impedance Spectroscopy - Emphasizing Solid Materials and Systems*, Hrsg. J. R. Macdonald, A Wiley-Interscience Publication, New York (1987) 246
- [29] J. A. Kilner, *Mater. Sci. Forum* **7** (1986) 205
- [30] D. J. Poulton, W. W. Smeltzer, *J. Electrochem. Soc.* **117** (1970) 378
- [31] M. Iwase, T. Mori, *Metall. Trans. B.* **9B** (1978) 365
- [32] M. Iwase, T. Mori, *Metall. Trans. B.* **9** (1978) 653
- [33] R. Hartung, H. H. Möbius, *Z. phys. Chem.* **243** (1970) 133
- [34] R. Hartung, *Z. phys. Chem.* **271** (1990) 151
- [35] J. Fouletier, P. Farby, M. Kleitz, *J. Electrochem. Soc.* **123** (1976) 204
- [36] S. F. Palguez, V. K. Gilderman, A. D. Neujmin, *J. Electrochem. Soc.* **122** (1975) 748
- [37] S. Dou, C. R. Masson, P. D. Pacey, *J. Electrochem. Soc.* **132** (1985) 1843
- [38] C. Wagner, *Z. phys. Chem.* **B21** (1933) 25
- [39] V. K. Gilderman, S. F. Palguez, *Wyssokotemperaturnaja kislorodopronizaemost oxidow*, in Russisch, Ural. Fil. der Akademie der Wissenschaften der UdSSR, Sverdlovsk (1978) 89
- [40] C. Wagner, in: *Advances in Electrochemistry and Electrochemical Engineering*, Bd. 4, Hrsg. P. Delahay, Wiley-Interscience New York (1966) 1
- [41] I. V. Murygin, *Elektrodnye procesy v tverdykh elektrolitakh*, in Russisch, Nauka, Moskau (1991) 351
- [42] S. Pizzini, in: *Fast ion transport in solids*, Hrsg. W. van Gool, Amsterdam (1973) 461
- [43] V. N. Tschebotin, M. V. Perfilov, *Elektrokhimija tverdykh elektrolitov*, in Russisch, Khimija, Moskau (1978) 312

-
- [44] B. C. Nguyen, L. M. Rincon-Rubio, D. M. Mason, *J. Electrochem. Soc.* **133** (1987) 1869
- [45] S. Pizzini, M. Bianchi, P. Colombo, *J. Appl. Electrochem.* **3** (1973) 159
- [46] H. Kaneko, A. Nagai, H. Taimatsu, *Solid State Ionics* **35** (1989) 262
- [47] J. Mizusaki, K. Amono, S. Yamauchi, *Solid State Ionics* **22** (1987) 330
- [48] M. Hebb *J. Chem. Physics* **20** (1952) 185
- [49] C. Wagner, Proc. 7th Meeting Intern. Committee on Electrochemical Thermodynamics and Kinetics, Lindau 1955, Butterworth Scientific Publ., London (1957) 361
- [50] J. W. Patterson, E. C. Borgen, R. A. Rapp, *J. Electrochem. Soc.* **114** (1967) 752
- [51] R. Hartung, *Z. Phys. Chem. Leipzig* **254** (1973) 393
- [52] M. V. Perfilov, A. K. Demin, B. L. Kuzin, A. S. Lipilin, *Wysokotemperaturnyj elektrolis gasov*, in Russisch, Nauka, Moskau (1988) 232
- [53] T. Takahashi, H. Iwahara, *Energy Convers.* **11** (1971) 105
- [54] K. Huang, A. Petric, *J. Electrochem. Soc.* **143** (1996) 1644
- [55] K. Huang, R. S. Tichy, J. Goodenough, *J. Am. Ceram. Soc.* **81** (1998) 2575
- [56] V. P. Gorelov, D. I. Bronin, Ju. V. Sokolova, H. Näfe, F. Aldinger, *J. Eur. Ceram. Soc.* **21** (2001) 2311
- [57] P. Majewski, M. Rozumek, F. Aldinger, *J. Alloys Compd.* **329** (2001) 253
- [58] P. Majewski, M. Rozumek, H. Schluckwerder, F. Aldinger, *J. Am. Ceram. Soc.* **84** (2001) 1093
- [59] P. R. Slater, J. T. S. Irvine, T. Ishihara, Y. Takita, *Solid State Ionics* **107** (1998) 319
- [60] N. M. Sammes, F. M. Kepeller, H. Näfe, F. Aldinger, *J. Am. Ceram. Soc.* **81** (1998) 3104
- [61] K. Huang, J. B. Goodenough, *J. Alloys Compd* **303-304** (2000) 454
- [62] H. T. Tuller, A. S. Nowick, *J. Electrochem. Soc.* **122** (1975) 255
- [63] H. Yahiro, Y. Eguchi, K. Eguchi, H. Arai, *J. Appl. Electrochem.* **18** (1988) 527
- [64] J. W. Stevenson, T. R. Armstrong, L.R. Pederson, J. Li, C. A. Lewinson, S. Baskaran, *Solid State Ionics* **113-115** (1998) 571

-
- [65] K. T. Lee, S. Kim, G. D. Kim, H. L. Lee, *J. Appl. Electrochem.* **31** (2001) 1243
- [66] P.S. Anderson, F. M. B. Marques, D. C. Sinclair, A. R. West, *Solid State Ionics* **118** (1999) 229
- [67] B. Gharbage, F. M. Figueiredo, R. T. Baker, F. M. B. Marques, *Electrochim. Acta* **45** (2000) 2095
- [68] T. Ishihara, T. Akbay, H. Furutani, Y. Takita, in 11th International Conference on Solid State Ionics, Extended Abstracts, Honolulu, Hawaii, USA (1997) 282
- [69] N. J. Long, F. Lecarpenter, H. L. Tuller, *J. Electroceram.* **3** (1999) 399
- [70] T. Ishihara, H. Yamada, H. Arakawa, H. Nishiguchi, Y. Takita, *Solid State Ionics* **135** (2000) 631
- [71] N. Trofimenko, H. Ullmann, *Solid State Ionics* **124** (1999) 263
- [72] N. Trofimenko, H. Ullmann, *Solid State Ionics* **118** (1999) 245
- [73] P. Majewski, M. Rozumek, C. A. Tas, F. Aldinger, *J. Electroceram.* **8** (2002) 65
- [74] L. Cong, T. He, Y. Ji, P. Guan, Y. Huang, W. Su, *J. Alloys Compd.* **348** (2003) 325
- [75] S. Zha, C. Xia, X. Fang, H. Wang, D. Peng, G. Meng, *Ceram. Int.* **27** (2001) 649
- [76] E. Djurabo, M. Labeau, *J. Eur. Ceram. Soc.* **18** (1998) 1397
- [77] W. Zipprich, S. Waschilewski, F. Rocholl, H.-D. Wiemhöfer, *Solid State Ionics* **101-103** (1997) 1015
- [78] S. Lübke, H.-D. Wiemhöfer, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **102** (1998) 642
- [79] R. Subasri, T. Mathews, O. M. Sreedharan, *Mater. Lett.* **57** (2003) 1792
- [80] Gmelins Handbuch der Anorganischen Chemie, 8. Auflage, Teil C1: Sc, Y, La und Lanthanide, Hrsg. von Gmelin-Institut für Anorganische Chemie und Grenzgebiete der Max-Planck-Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaften, Springer-Verlag, Berlin - Heidelberg - New York (1974) 437
- [81] Gmelins Handbuch der Anorganischen Chemie, Magnesium, Teil B- Lieferung 1, Verlag Chemie, GmbH, Berlin (1937) 549
- [82] K. Yamaji, H. Negishi, T. Horita, N. Sakai, H. Yokokawa, *Solid State Ionics* **135** (2000) 389
- [83] H. J. De Bruin, A. F. Moodie, C. E. Warble, *J. Mater. Sci.* **7** (1972) 909

-
- [84] L. Qui, T. H. Lee, L.-M. Liu, Y. L. Yang, A. J. Jacobson, *Solid State Ionics* **76** (1995) 321
- [85] H. Näfe, *J. Nucl. Mater.* **175** (1990) 67
- [86] H. Näfe, *Solid State Ionics* **59** (1993) 5
- [87] *Gmelins Handbuch der Anorganischen Chemie*, 8 Auflage, Kobalt, Verlag Chemie GmbH, Berlin (1930) 375
- [88] J. Y. Yi, G. M. Choi, *Solid State Ionics* **148** (2002) 557
- [89] JCPDS, Powder Diffraction Files, Int. Centre for Diffraction Data, Newtown Square, USA (1998)
- [90] D. I. Bronin, I. Y. Yaroslavtsev, H. Näfe, F. Aldinger, *Russ. J. Electrochem.* **39** (2003) 562
- [91] D. Lybye, F. W. Poulson, M. Mogensen, *Solid State Ionics* **128** (2000) 91
- [92] H. Ullmann, N. Trofimenko *Solid State Ionics* **119** (1999) 1
- [93] V. V. Kharton, A. A. Yaremchenko, A. P. Viskup, G. C. Mather, E. N. Naumovich, F. M. B. Marques, *Solid State Ionics* **128** (2000) 79
- [94] V. P. Gorelov, *Elektrokhimija* **24** (1998), 1380, in Russisch
- [95] P. Fabry, M. Kleitz, C. Depertes, *J. Solid State Chem.* **5** (1972) 1
- [96] M. J. Verkerk, M. W. J. Hammink, A. J. Burggraaf, *J. Electrochem. Soc.* **130** (1987) 70
- [97] H. Okamoto, K. Amano, Sh. Yamauchi, K. Fueki, *Solid State Ionics* **22** (1987) 313
- [98] K. Sakurai, H. Nagamoto, H. Inoue, *Solid State Ionics* **35** (1989) 405
- [99] C. Schwandt, W. Weppner, *J. Electrochem. Soc.* **144** (1997) 3728
- [100] S. N. Shkerin, B. L. Kuzin, D. I. Bronin, Yu. V. Sokolova, S. M. Beresnev, 5th Intern. Meeting, Fundamental Problems of Solid State Ionics, in Russian, Tschernogolovka (2000) 126
- [101] T. Horita, K. Yamaji, N. Sakai, H. Yokohawa, A. Weber, E. Ivers-Tiffée, *J. Electrochem. Soc.* **148** (2002) A456
- [102] Sh. Wang, X. Lu, M. Liu, *J. Solid State Electrochem.* **5** (2001) 375
- [103] I. Yaroslavtsev, Diplomarbeit, Staatliche Technische Universität des Urals, Jekaterinburg, 2002

-
- [104] W. T. Stephens, T. J. Mazanec, H. U. Anderson, *Solid State Ionics* **129** (2000) 271
- [105] T. Armstrong, F. Prado, A. Manthiram, *Solid State Ionics* **140** (2001) 89
- [106] C. H. Chen, H. J. M. Bouwmeester, R. H. Doorn, H. Kuidrof, A. J. Burggraaf, *Solid State Ionics* **98** (1997) 7
- [107] Y. Tsuruta, T. Todaka, H. Nisigushi, T. Ishihara, Y. Takita, *Electrochem. Solid State Lett.* **4** (2001) E13
- [108] K. Huang, J. B. Goodenough, *J. Electrochem. Soc.* **148** (2001) E203
- [109] H. Näfe, Festkörper-Ionenleitung, Praktikum für die Studenten des Faches Werkstoffwissenschaften der Universität Stuttgart
- [110] S. Kim, S. Wang, X. Chen, Y. L. Yang, N. Wu, A. Ignatiev, A. J. Jacobson, B. Abeles, *J. Electrochem. Soc.* **147** (2000) 2398
- [111] S. Kim, Y. L. Yang, A. J. Jacobson, B. Abeles, *Solid State Ionics* **106** (1998) 189
- [112] M. Kleitz, F. Petitbon, *Solid State Ionics* **92** (1996) 65
- [113] H. J. M. Bouwmeester, H. Kruidhof, A. J. Burggraaf, *Solid State Ionics* **72** (1994) 185
- [114] C. S. Chen, Z. Zhang, G. Jiang, C. Fan, W. Liu, *Chem. Mater.* **13** (2001) 2797
- [115] C. S. Chen, A. J. Burggraaf, *J. Appl. Electrochem.* **29** (1999) 355
- [116] V. V. Kharton., A. P. Viskup, E. N. Naumovich, N. M. Lapchuk, *Solid State Ionics* **104** (1997) 67
- [117] V. V. Kharton, A. A. Yaremcheko, *J. Electrochem. Soc.* **149** (2002) E125
- [118] P. Fabry, M. Kleitz, *J. Electroanal. Chem.* **57** (1974) 165
- [119] E. J. L. Schouler, *Solid State Ionics* **9/10** (1983) 945
- [120] V. V. Kharton, A. P. Viskup, A. A. Yaremchenko, R. T. Baker, B. Gharbage, G. C. Mather, E. N. Naumovich, *Solid State Ionics* **154-155** (2002) 120

Lebenslauf

Persönliche Daten

Name Bogdan Khorkounov
Geburtsdatum 10.09.1975
Geburtsort Jekaterinburg, Russland
Staatsangehörigkeit Russland
Familienstand ledig

Schul- und Hochschulausbildung

1982-1992 Gymnasium N9 mit erweitertem Chemieunterricht in Jekaterinburg, Russland. Abschluss in Juni 1992

1992-1996 Studium der Chemie an der Staatlichen Gorkij-Universität des Urals(Jekaterinburg, Russland)

Mai 1996: Abschluss des Studiums mit der Verleihung des wissenschaftlichen Grades „Bakkalaureus der Chemie“ (B. Sc. degree)

Thema der B. Sc. Arbeit:

„Solvatation der Lithiumsalze in Fest-Polymer-Elektrolyten auf der Basis von Akrylnitril- Copolymer“

1996-1999 Abschluss des Studiums mit der Verleihung des wissenschaftlichen Grades „Magister der Chemie“ (M. Sc. degree)

Thema der M. Sc. Arbeit: „Erforschung von Synthese und Eigenschaften der Niobate erdalkalischer Metalle mit den Strukturen des Kryolithes und der tetragonalen Wolframbronzen“

Promotion

seit 04/2000 am Max-Planck-Institut für Metallforschung, Stuttgart, Abteilung Aldinger (PML)

Thema: „Elektrochemische Charakterisierung der Leitfähigkeitseigenschaften von kobaltsubstituierten LaGaO₃-Keramiken“

