



Max-Planck-Institut für Metallforschung
Stuttgart

**Elektrochemische Charakterisierung der
elektronischen Leitung in polykristallinem
Na-beta-Aluminiumoxid**

Stephanie Gollhofer

Dissertation
an der
Universität Stuttgart

Bericht Nr. 128
Dezember 2002

Elektrochemische Charakterisierung
der elektronischen Leitung
in polykristallinem Na-beta-Aluminiumoxid

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

Vorgelegt von
Stephanie Gollhofer
aus Waiblingen

Hauptberichter: Prof. Dr.rer.nat. F. Aldinger
Mitberichter: Prof. Dr.rer.nat. Dr. h.c. mult. G. Petzow

Tag der mündlichen Prüfung: 16. Dezember 2002

Max-Planck-Institut für Metallforschung
Abteilung Aldinger (PML)

2002

„Das Ende alles Lernens ist kein Schlusspunkt sondern ein Fragezeichen.“

(Hermann Hesse)

Vorwort

Die vorliegende Arbeit entstand von April 1996 bis September 2002 am Max-Planck-Institut für Metallforschung, Abteilung Aldinger (PML) in Stuttgart und wurde im Rahmen des aus Fördermitteln des Landes Baden-Württemberg finanzierten Keramikverbundes Karlsruhe-Stuttgart (KKS) durchgeführt.

Herrn Prof. Dr. Fritz Aldinger möchte ich für die Möglichkeit danken, diese Arbeit am PML auch nach Beendigung des KKS durchzuführen.

Herrn Dr. Helfried Näfe danke ich für die Initiierung und Themenstellung dieser Arbeit und die ausgezeichnete wissenschaftliche Betreuung. Viele wertvolle, lebhaft Diskussionen und Hilfestellungen waren nicht nur fachlich sondern auch persönlich bereichernd.

Herrn Prof. Dr. Eric J. Mittemeijer danke ich für die freundliche Übernahme des Prüfungsvorsitzes und Herrn Prof. Dr. Dr. h. c. mult. Günter Petzow für die freundliche Übernahme des Mitberichtes.

Mein besonderer Dank gilt Frau Gisela Feldhofer, die gute Seele des wissenschaftlichen Arbeitskreises „Funktionskeramik“, für ihre Unterstützung beim Aufbau und der Durchführung der experimentellen Arbeiten. Ihre diplomatische Art bei der Vermittlung zwischen Lehrmeister und Lehrling habe ich besonders zu schätzen gelernt.

Weiterhin gilt mein Dank allen Technikern der Servicegruppen des MPI für Metallforschung und des MPI für Festkörperforschung Stuttgart, auf deren Beitrag auch diese Arbeit angewiesen war. Im Besonderen danke ich Birgit Lembke für das Bedampfen zahlreicher Proben, Vroni Carle, Ute Schäfer und Helmut Labitzke für die Unterstützung bei der keramographischen Charakterisierung sowie Gerhard Kaiser für die chemischen Analysen.

Bei den Gruppenmitgliedern des WAK „Funktionskeramik“ und allen Mitarbeiterinnen und Mitarbeitern des PML möchte ich mich für die stete Hilfsbereitschaft und die angenehme Arbeitsatmosphäre bedanken. Besonderer Dank gilt den Kolleginnen, Kollegen und Ehemaligen, die über das kollegiale Miteinander am Institut hinaus zur Bereicherung meines Lebens beigetragen haben.

Verwendete Symbole und Abkürzungen

a_j	...	Aktivität der Komponente j
a_{\ominus}	...	n-Elektronenleitungsparameter
a_{\oplus}	...	p-Elektronenleitungsparameter
aBR	...	Anti-Beevers-Ross-Platz
BR	...	Beevers-Ross-Platz
c_k	...	Konzentration des Ladungsträgers k
d	...	Probendicke
D	...	Probendurchmesser
e	...	Elektronisch
e'	...	Elektron (einfach negativ geladen)
E_g	...	Energie der Bandlücke
ELP	...	Elektronenleitungsparameter
F	...	Faraday-Konstante
FE	...	Festelektrolyt
h'	...	Defektelektron (einfach positiv geladen)
i	...	Ionisch, interstitiell
i_k	...	Stromdichte des Ladungsträgers k
j	...	Komponente, Teilchenart allgemein
k	...	Ladungsträgerart allgemein
K, K^*	...	Gleichgewichtskonstante der Reaktion
Me	...	Metall allgemein
ME	...	Messelektrode
Mg'_{Al}	...	Magnesiumion auf Al-Gitterplatz (einfach negativ geladen)
mO	...	Mid-Oxygen-Platz
Na_{Na}	...	Natrium auf Gitterplatz im Na-Untergitter
Na_i'	...	Natriumion auf Zwischengitterplatz (einfach positiv geladen)
NBA	...	Natrium-beta-Aluminiumoxid
O_i''	...	Sauerstoffion auf Zwischengitterplatz (zweifach negativ geladen)
p_j	...	Partialdruck der Komponente j
R	...	Ideale Gaskonstante
RE	...	Referenzelektrode

t	...	Zeit
T	...	Absolute Temperatur
t_k	...	Überföhrungszahl des Ladungsträgers k
U	...	Zellspannung
U_N	...	Zellspannung nach Nernst
u_k	...	Elektrische Beweglichkeit des Ladungsträgers k
V_{Al}'''	...	Leerstelle auf Al-Gitterplatz (dreifach geladen)
V_i	...	Interstitielle Leerstelle
V'_{Na}	...	Leerstelle im Na-Untergitter (einfach negativ geladen)
x	...	Variable für den Si-Gehalt
$[X]$...	Konzentration der Spezies X
y	...	Variable für den MgO-Gehalt in NBA
YSZ	...	Y_2O_3 -stabilisiertes ZrO_2
z_k	...	Ladungszahl des Teilchens k
ZSM	...	Zellspannungsmessung
$\Delta_B G_j^0$...	Freie Standard-Bildungsenthalpie der Komponente j
$\Delta_R G_j^0$...	Freie Standard-Reaktionsenthalpie der Komponente j
η_k	...	Elektrochemisches Potential des Teilchens k
φ	...	Elektrisches Potential
λ	...	Wellenlänge
μ_k	...	Chemisches Potential des Teilchens k
θ	...	Streuungswinkel
σ_k	...	Leitfähigkeit des Ladungsträgers k
σ_n	...	Leitfähigkeit der Elektronen
σ_p	...	Leitfähigkeit der Defektelektronen
σ_t	...	Gesamtleitfähigkeit

Die im Anhang verwendeten Symbole und Abkürzungen sind nicht aufgeführt. Diese werden bei den entsprechenden Gleichungen erklärt.

Inhalt

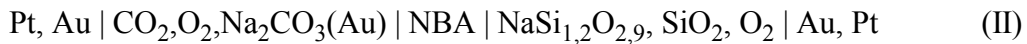
Vorwort	1
Verwendete Symbole und Abkürzungen	3
Inhalt	5
1 Zusammenfassung	8
2 Summary	11
3 Einleitung	22
3.1 Motivation	22
3.2 Zielsetzung	22
4 Theoretischer Hintergrund	24
4.1 Defektchemie im Na-beta-Al ₂ O ₃ -Festelektrolyten	25
4.1.1 Struktur der Leitungsebenen des NBA	25
4.1.2 Fehlordnung und Ladungstransport	26
4.1.2.1 Ladungsträgerkonzentration	26
4.1.2.1.1 Ionische Fehlordnung	27
4.1.2.1.2 Elektronische Fehlordnung	28
4.1.2.2 Elektrische Beweglichkeit der Ladungsträger	31
4.1.2.2.1 Ionischer Leitungsmechanismus	31
4.1.2.2.2 Elektronischer Leitungsmechanismus	32
4.1.3 Ionen- und Elektronenleitfähigkeit	33
4.1.3.1 Literaturübersicht zur ionischen Leitfähigkeit	35
4.1.3.2 Literaturübersicht zur elektronischen Leitung	37
4.2 Zellspannung nach Wagner	38
4.3 Prinzip der Zellspannungsmessung	42
4.4 Zellen	43
4.5 Elektrodensysteme	44
4.5.1 Messelektroden	44
4.5.2 Referenzelektroden	46
4.6 Ermittlung des p-Elektronenleitungsparameters a_{\oplus}	47
4.7 Zelle zur Bestimmung des Referenzelektrodenpotentials	48

5	Experimentelle Arbeiten	52
5.1	Untersuchungsmethoden	52
5.2	Festelektrolytmaterialien	53
5.2.1	NBA-Materialien	53
5.2.1.1	Chemische Zusammensetzung	53
5.2.1.2	Struktur	53
5.2.1.3	Gefüge	54
5.2.1.4	Präparation für die Messungen	55
5.2.2	ZrO ₂ -Festelektrolyt (YSZ)	59
5.3	Elektrodenmaterialien	59
5.3.1	Na ₂ CO ₃ -Elektrode	59
5.3.2	Metall-Glas-Elektrode	59
5.3.3	Natriumsilikat-Elektrode	60
5.4	Zellspannungsmessungen	61
5.4.1	Messzellen	61
5.4.2	Messaufbau	61
5.4.3	Übersicht über durchgeführte Zellspannungsmessungen	65
6	Ergebnisse und Diskussion	68
6.1	Metall-Glas-Elektrode	68
6.1.1	Bestimmung der Natriumaktivität	68
6.1.2	Elektrodenmechanismus	69
6.2	Zellspannungsmessungen an Zellen vom Typ I	71
6.2.1	Aktivitäts- und Temperaturabhängigkeit der Zellspannung	71
6.2.1.1	Ceramatec-Material	71
6.2.1.2	Ionotec-Material	73
6.2.2	Zeitlicher Verlauf der Zellspannung	75
6.2.3	Stabilität der Metall-Glas-Elektrode	77
6.2.4	p-Elektronenleitungsparameter	77
6.2.4.1	Bestimmung von a_{\oplus}	77
6.2.4.2	Temperaturabhängigkeit von a_{\oplus}	81
6.2.4.3	Aktivitätsabhängigkeit von a_{\oplus}	84
6.2.4.3.1	Zeitlicher Verlauf der Zellspannung	85
6.2.4.3.2	Zellspannungsverhalten bei tiefen Temperaturen	88

6.3	Natriumsilikat-Elektrode	91
6.3.1	Bestimmung der Freien Standard-Bildungsenthalpie	91
6.3.2	Bestimmung der Natriumaktivität	93
6.4	Zellspannungsmessungen an Zellen vom Typ II	95
6.4.1	Aktivitäts- / CO ₂ - und Temperaturabhängigkeit der Zellspannung	95
6.4.1.1	Ceramtec-Material	95
6.4.1.2	Ionotec- und ABB-Material	97
6.4.2	Zeitlicher Verlauf der Zellspannung	100
6.4.3	p-Elektronenleitungsparameter	100
6.4.3.1	Bestimmung von a_{\oplus}	101
6.4.3.2	Temperaturabhängigkeit von a_{\oplus}	102
6.4.3.3	Aktivitätsabhängigkeit von a_{\oplus}	104
6.4.3.3.1	Zellspannungsverhalten des Ionotec-Materials unterhalb 500 °C	106
6.4.3.3.2	Zeitabhängigkeit der Zellspannung bei tiefen Temperaturen	107
6.4.4	Vergleich mit der Literatur	111
6.5	p-elektronische Leitung in Na-beta-Al₂O₃	112
6.5.1	Aktivitätsabhängigkeit von a_{\oplus} in Na-beta-Al ₂ O ₃	112
6.5.2	Folgen der Aktivitätsabhängigkeit von a_{\oplus}	113
6.5.2.1	Ausmaß der p-Leitfähigkeit in galvanischen Zellen mit NBA-FE	114
6.5.2.2	Einschätzung der Literaturdaten	116
6.5.2.3	Anwendung von NBA als FE	116
7	Anhang	117
7.1	Röntgenreflexlagen	117
7.2	Umrechnungsfaktor für Durchflussregler	118
7.3	Partialdrücke der Gasmischungen	119
7.4	Bestimmung der Na ₂ O-Aktivität	119
7.5	Fe- und Ni-Aktivität in FeNi48	121
8	Literatur	122

1 Zusammenfassung

Zur Charakterisierung der elektronischen Leitung in polykristallinem Na-beta-Al₂O₃ (NBA), einem Natriumionen leitenden Festelektrolyten, wurde der p-Elektronenleitungsparameter a_{\oplus} mit Hilfe von Zellspannungsmessungen im Temperaturbereich zwischen 320 und 620 °C ermittelt. Hierfür wurden folgende galvanische Zellen mit verschiedenen kommerziell hergestellten NBA-Festelektrolytmaterialien verwendet:



Die Auswahl der Elektrodensysteme erfolgte so, dass deren Na-Aktivität über einen großen Bereich ($1,5 \cdot 10^{-25} \leq a_{\text{Na}} \leq 1,9 \cdot 10^{-12}$) variiert werden konnte. Für die Messelektrode wurde dies durch eine kontinuierliche Variation einer CO₂/O₂-Atmosphäre im Partialdruckbereich $1,8 \text{ Pa} \leq p_{\text{CO}_2} \leq 15,9 \text{ MPa}$ bzw. $1,8 \text{ Pa} \leq p_{\text{O}_2} \leq 85,4 \text{ MPa}$ realisiert.

Die Bestimmung von a_{\oplus} aus den experimentellen Daten erfolgte nach zwei voneinander unabhängigen Varianten. In der ersten Variante lag der Auswertung der Zellspannungsmessungen mit elektronischer Leitung die Aktivitätsabhängigkeit der Zellspannung ohne Kenntnis der Nernst'schen Spannung zugrunde. Die Auswertung nach der zweiten Variante beruht auf dem Vergleich der Messung mit elektronischer Leitung mit der von elektronischer Leitung unbeeinflussten Nernst'schen Spannung. Für die experimentelle Bestimmung der zur Berechnung der Nernst'schen Spannung erforderlichen Na-Aktivität der Referenzelektroden wurden die Zellen III bzw. IV entwickelt. Diese ermöglichen die Messung der RE-Aktivität ohne den störenden Einfluss elektronischer Leitung unter Verwendung des gleichen Festelektrolytmaterials und den gleichen Elektroden, die in Zelle I und II elektronische Leitung im Festelektrolyten erzeugten.



Für Temperaturen zwischen 350 und 600 °C liegen im zuvor beschriebenen Partialdruckbereich folgende Referenzelektrodenaktivitäten vor: $\lg a'_{\text{Na}}(\text{FeNi48}) = 2,5321 - 14967,0 / T$ und $\lg a'_{\text{Na}}(\text{NaSi}_{1,2}\text{O}_{2,9}) = 3,7949 - 0,25 \lg p_{\text{O}_2} - 16285,67 / T$.

Mit den Messungen an den Zellen I und II wurde der Nachweis erbracht, dass der Anteil an p-elektronischer Leitung in NBA entgegen der in der Literatur vertretenen Auffassung nicht vernachlässigbar ist. Das Ausmaß der p-Leitfähigkeit kann in Abhängigkeit von den äußeren

Bedingungen, d.h. der Na-Aktivität, sehr groß werden, wodurch die Zellspannung in erheblichem Maße beeinflusst wird.

Das Spannungssignal der Zelle vom Typ I zeigt ein Verhalten, das eindeutig durch das Auftreten p-elektronischer Leitung im Festelektrolyten beeinflusst ist und fast bis zum Kurzschluss der Zelle führt. Nur durch Berücksichtigung des elektronischen Leitungsanteils in Form des p-Elektronenleitungsparameters a_{\oplus} in der Wagner'schen Gleichung kann die Aktivitätsabhängigkeit der Zellspannung quantitativ beschrieben werden. Die a_{\oplus} -Werte wurden in Abhängigkeit von der Temperatur bestimmt und sind in guter Übereinstimmung mit den wenigen bisher bekannten Literaturdaten. Auffällig ist der Wechsel in der Temperaturabhängigkeit der a_{\oplus} -Werte, die bei Temperaturen oberhalb 460 °C der Referenzelektrode und unterhalb der Messelektrode entspricht. Aus dem zeitabhängigen Verhalten der Zellspannung und der Temperaturabhängigkeit des p-Leitungsparameters ergeben sich Hinweise darauf, dass a_{\oplus} von der Na-Aktivität der Elektroden abhängt, was im Gegensatz zu den defektchemischen Betrachtungen ist.

In Zellen vom Typ II tritt ebenfalls p-elektronische Leitung auf, deren Ausmaß ist jedoch entgegen den aus defektchemischen Betrachtungen ableitbaren Erwartungen und im Vergleich zu dem in Zellen vom Typ I geringer. Der Zellspannungsverlauf im oberen Temperaturbereich lässt darauf schließen, dass sich ausschließlich der referenzelektrodenbedingte Einfluss der p-Leitung auf das aktivitätsabhängige Zellspannungsverhalten auswirkt. Der messelektrodenbedingte Einfluss der p-Leitung wirkt sich erst bei niedrigeren Temperaturen auf die Zellspannung aus. Die Aktivitätsabhängigkeit der a_{\oplus} -Werte wurde für die Zelle vom Typ II nachgewiesen und quantitativ bestimmt. Bei hohen Temperaturen hängt die Zellspannung bestimmende a_{\oplus} -Wert ausschließlich von der Referenzelektrodenaktivität ab. Bei geringen Temperaturen deutet sich eine Abhängigkeit von der Messelektrodenaktivität an.

Für die Zellen vom Typ I und II mit dem gleichen Festelektrolytmaterial unterscheiden sich die a_{\oplus} -Werte um $2\frac{1}{2}$ Größenordnungen. Diese Tatsache ist dadurch zu erklären, dass der p-Leitungsparameter a_{\oplus} keine konstante, sondern eine von der Na-Aktivität der Umgebung des Elektrolyten abhängige Materialgröße ist. Der a_{\oplus} -Wert ändert sich nicht nur innerhalb einer Messreihe aktivitätsabhängig, sondern wird grundsätzlich von den Elektrodenaktivitäten einer Zelle fixiert. Das bestätigt die bereits beobachtete Erscheinung, dass $a_{\oplus} = f(a_{\text{Na}})$ ist. Der a_{\oplus} -Wert des Festelektrolyten wird im Fall der Zellen vom Typ I und Typ II durch die sich in der Na-Aktivität unterscheidenden Referenzelektroden bestimmt. Es ist $a_{\oplus}(\text{II}) < a_{\oplus}(\text{I})$. Die Verschiebung des a_{\oplus} -Wertes führt dazu, dass das Ausmaß der p-Leitung des Festelektrolyten der Zelle vom Typ I größer ist als im Fall der Zelle vom Typ II. Der Festelektrolyt ist auf der Re-

ferenzelektrodenseite in beiden Zellen wenn auch in unterschiedlichem Maße p-leitend. Auf der Messelektrodenseite ist der Festelektrolyt der Zelle vom Typ I gemischtleitend, während im Fall der Zelle vom Typ II die ionische Leitung dominiert. Die Referenzelektrode, die Auswirkungen auf den mittleren a_{\oplus} -Wert des Festelektrolyten hat, bestimmt das Leitfähigkeitsverhalten, d.h. das Ausmaß der p-Leitung auf der Messelektrodenseite des Festelektrolyten.

Die Aktivitätsabhängigkeit des a_{\oplus} -Wertes erklärt die widersprüchlichen Angaben bzw. die große Streuung der Literaturdaten und hat Konsequenzen für die Anwendung des Na-beta- Al_2O_3 als Festelektrolyt in potentiometrischen CO_2 Sensoren. Die Aktivitäten beider Elektroden und die daraus resultierende Lage des a_{\oplus} -Wertes bestimmen die Größe des „ionic domain“ und damit den zu erwartenden Anteil an elektronischer Leitung und möglichen Einsatzbereich eines Sensors.

2 Summary

Introduction

The existing p-electron conduction parameter data on the sodium ion conductor Na-beta-alumina (NBA) let expect that the solid electrolyte under the conditions of a potentiometric solid state CO₂ sensor [1-5] is influenced by a non-negligible electronic transference [6]. However, the conductivity data known to date do considerably scatter, which could be a consequence of the findings [2] that the p-electron conduction parameter of NBA exhibits a finite chemical potential dependence. This contradicts [7] to what is expected from conventional defect chemical considerations of electronic transport in mixed-ionic-electronic materials

The aim of this work is to characterise the p-electron conduction in polycrystalline NBA using the method of cell voltage measurements. Of particular interest is the determination of the dependence of the p-electron conduction parameter on the Na-activity in the surroundings. Galvanic cells with NBA as solid electrolyte and suitable electrode systems have been prepared, where the electrode systems allow to vary the electrode potential within a broad activity range. The measurements aim at finding evidence for the dependence of the p-electronic conduction parameter on the surrounding Na-activity as was first described by Näfe [2].

Theoretical Considerations

The voltage U of a galvanic cell comprising an electrolyte with non-negligible electronic conduction is given by the Wagner equation [8, 9].

$$U = -\frac{RT}{F} \int_{a'_{\text{Na}}}^{a''_{\text{Na}}} t_i d \ln a_{\text{Na}} \quad (2.1)$$

In the integrated form of this equation, the impact of the electronic transference is quantitatively expressed by the electron conduction parameters a_{\ominus} and a_{\oplus} [7, 10]. These parameters denote the limits of the Na-activity region within which the electrolyte is a predominant ion conductor in the presence of partial n- and p-type electronic conductivity, respectively. Though a_{\oplus} and a_{\ominus} have the meaning of a sodium activity, their values do not represent real thermodynamic activities. These parameters should rather be understood as a conductivity ratio with $a_{\oplus}/a_{\text{Na}} = \sigma_p/\sigma_i$ and $a_{\ominus}/a_{\text{Na}} = \sigma_i/\sigma_n$ respectively.

Compared to the sodium chemical potentials occurring at the electrodes of the cells investigated in this work, the magnitudes of a_{\ominus} and a_{\oplus} fulfill the conditions (cf. [4]) that $a_{\ominus} \gg a'_{\text{Na}}, a''_{\text{Na}}$; $a_{\oplus} \cong a'_{\text{Na}}, a''_{\text{Na}}$. As a consequence, the cell voltage of the sodium concentration cells is described by the relationship ($a_{\ominus}/a_{\oplus} \ll 1/4$):

$$U = -\frac{RT}{F} \ln \left[\frac{a''_{\text{Na}} + a_{\oplus}}{a'_{\text{Na}} + a_{\oplus}} \right] \quad (2.2)$$

If the parameter a_{\oplus} was negligible compared with a''_{Na} and a'_{Na} , eq. 2.2 would be reduced to the Nernst equation.

Galvanic cells

The galvanic cells used for the investigation of the p-electron conduction are as follows:



$$a''_{\text{Na}} \quad a'_{\text{Na}}$$

The quantities a''_{Na} and a'_{Na} denote the Na-activities at the two interfaces between the solid electrolyte (SE) and the measuring electrode (ME, left hand side) and SE and reference electrode (RE, right hand side), respectively.

The Na-activity a''_{Na} of the ME, at the interface between the gas sensitive layer Na_2CO_3 and the SE, results from the dissociation of Na_2CO_3 into Na and the gas components CO_2 and O_2

$$\ln a''_{\text{Na}} = \frac{\Delta_f G_{\text{Na}_2\text{CO}_3}^\circ - \Delta_f G_{\text{CO}_2}^\circ}{2 RT} - \frac{1}{2} \ln p_{\text{CO}_2} - \frac{1}{4} \ln p_{\text{O}_2} \quad (2.3)$$

The Na-activity of the metal-glass RE [11] a'_{Na} results from the equilibrium between the FeNi alloy with 48 wt% Ni and the oxides of this alloy which are formed on the surface of the metallic component and are dissolved in the adjacent glass phase. As a consequence, an oxygen partial pressure is established. Due to the presence of Na_2O dissolved in the electrolyte and resulting from the phase equilibrium between Na- β - and Na- β'' - Al_2O_3 , the oxygen chemical potential fixes the Na-potential according to ($a_{\text{MeO}} = 1$):

$$\ln a'_{\text{Na}} = \frac{\Delta_f G_{\text{Na}_2\text{O}} - \Delta_f G_{\text{MeO}}}{2 RT} + \frac{1}{2} \ln a_{\text{Na}_2\text{O}} + \frac{1}{2} \ln a_{\text{Me}} \quad (2.4)$$

The Na-activity of the RE of cell (II) results from the equilibrium between $\text{NaSi}_{1.2}\text{O}_{2.9}$, SiO_2 and the surrounding oxygen gas ($a_{\text{SiO}_2} = 1$):

$$\ln a'_{\text{Na}} = \frac{\Delta_f G_{\text{NaSi}_{1.2}\text{O}_{2.9}} - 1.2 \cdot \Delta_f G_{\text{SiO}_2}}{RT} - \frac{1}{4} \ln p_{\text{O}_2} \quad (2.5)$$

$\Delta_f G_{\text{Na}_2\text{CO}_3}^\circ$, $\Delta_f G_{\text{CO}_2}^\circ$, $\Delta_f G_{\text{Na}_2\text{O}}^\circ$, $\Delta_f G_{\text{MeO}}^\circ$, $\Delta_f G_{\text{NaSi}_{1.2}\text{O}_{2.9}}^\circ$ and $\Delta_f G_{\text{SiO}_2}^\circ$ denote the standard free enthalpies of formation of Na_2CO_3 , CO_2 , Na_2O , MeO (Me = Ni, Fe), $\text{NaSi}_{1.2}\text{O}_{2.9}$ and SiO_2 . R , T , p_{CO_2} and p_{O_2} are, respectively, the gas constant, the absolute temperature, the CO_2 and the O_2 partial pressure of the gas atmosphere. $a_{\text{Na}_2\text{O}}$, a_{Me} and a_{SiO_2} are, respectively, the activity of Na_2O , the metal activity (Me = Ni, Fe) in the alloy and the activity of SiO_2 .

In gaining information on a_{\oplus} from the experimental data two independent ways were followed up. One is based on the Na-activity dependence of the experimental cell voltage influence by electronic conduction. The Wagner eq. (2.2) is fitted to the experimental data by non-linear regression where a_{\oplus} is the optimisation parameter. The second determination of a_{\oplus} underlies the comparison of the cell voltage data influenced by electronic transference with the Nernstian cell voltage without electronic transference. The a_{\oplus} -value is calculated according to eq. (2.2) as a function of the ME and RE activity. Due to deficient information on the chemical equilibrium fixing the RE activity of cell (I) and the unknown thermodynamic data for the RE of cell (II), the experimental determination of the RE potentials is indispensable. To measure the RE potentials without the influence of electronic transference using the same SE and the same electrode materials as in cell (I) and (II) an oxygen concentration cell with Y_2O_3 -stabilised ZrO_2 (YSZ) as SE is established. The measuring principle is based on the transfer of the Na-potentials of the electrodes (a''_{Na} , a'_{Na}) into O_2 -potentials (p''_{O_2} , p'_{O_2}) according to $\text{Na}_2\text{O(NBA)} \rightleftharpoons 2\text{Na} + \frac{1}{2} \text{O}_2$ by extending the electrodes with short-circuited NBA:



$$a''_{\text{Na}} \quad p''_{\text{O}_2} \quad p'_{\text{O}_2} \quad a'_{\text{Na}}$$

The cell voltage expression for cells (III) and (IV) is as follows:

$$U = \frac{RT}{F} \ln \left[\frac{a'_{\text{Na}}}{a''_{\text{Na}}} \right] + \frac{RT}{2F} \ln \left[\frac{a''_{\text{Na}_2\text{O}}}{a'_{\text{Na}_2\text{O}}} \right] \quad (2.6)$$

The likewise unknown Na_2O -activity in NBA was determined according to [12].

Experimental

As sodium ion conducting SE, a mixture of Na- β - and Na- β'' - Al_2O_3 is utilised where the β'' -phase dominates according to the X-ray diffraction analysis of the SE materials. The NBA pellets were obtained from different manufacturers (table 2.1) and are stabilised by MgO or Li_2O . As oxygen ion conducting SE in cells (III) and (IV), polished ZrO_2 pellets of 10 mm in diameter and 1 mm in thickness stabilised by 8.0 wt% Y_2O_3 (Friatec AG, D) were used.

The ME was made by isostatic pressing (625 MPa, 1 min) of Na_2CO_3 powder to a pellet of about 10 mm in diameter and a thickness of 1 – 2 mm. Within the pellet, gold wires were randomly distributed which ensured an electrical short-circuit.

Manufacturer	Dimensions of sample	Content of oxide [wt%]			
		Na ₂ O	Al ₂ O ₃	Li ₂ O	MgO
Ceramatec Inc., USA	d = 16 mm, t = 0.5 mm	8.73	85.40	0.631	—
Ionotec Inc., UK	d = 16 mm, t = 0.5 mm	8.63	88.47	0.725	—
ABB, D	5 × 10 mm, t = 0.7 mm	9.00	87.01	—	3.28

Table 2.1: Chemical composition of Na-(β + β'')- Al_2O_3 -SE materials and sample dimensions (*d*: diameter, *t*: thickness)

For the metal-glass RE, the NBA pellet was encapsulated into a FeNi48 crucible (Krupp VDM GmbH, D) [11] by means of a special solder glass [13]. The glass serves as a hermetical seal between the RE side of the electrolyte and the measuring gas in the ambience. By dissolving the oxides formed at the surface of the metallic crucible and by providing an intimate contact to the electrolyte and the metal, the glass simultaneously acts as the main component of the sodium RE.

Prior to the $\text{NaSi}_{1.2}\text{O}_{2.9}$ waterglass deposition on the NBA pellet, a thin gold layer was sputtered onto the surface of the electrolyte in form of a net surrounded by a ring. A gold net contacted with platinum wire was fixed with a quartz glass spring on the surface. Directly after the deposition of the water glass a sufficient amount of coarse SiO_2 grains (quartz sand, 0.2-0.8 mm, Merck, D) was distributed on the surface.

The cells were heated in a quartz glass sample holder whose temperature was kept constant by an electronic controller (Eurotherm 902 S/903 P, D) within ± 0.5 K. The ME compartment was flushed with CO_2 - O_2 -(Ar) gas mixtures. The gas compositions were established by suc-

cessively diluting premixed CO₂-O₂-(Ar) gas mixtures with pure Ar ($p_{O_2} \leq 2$ ppm) using calibrated mass flow controllers (FC 2900, Tylan General Corp., D). The premixed gases had the compositions (i) Ar with 200 ppm O₂ and 200 ppm CO₂, (ii) Ar with 10000 ppm O₂ and 10000 ppm CO₂ and (iii) 84 vol% O₂ and 16 vol% CO₂. The total gas flow through the ME compartment was kept constant at a rate of 36 ml/min. The sensor signal was recorded by means of a high impedance electrometer (Keithley 614, Keithley Instr. Inc., USA).

The set-up of the sensor components is schematically illustrated in fig. 2.1 to fig. 2.4.

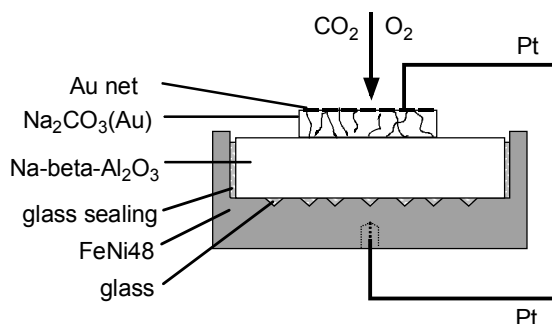


Fig. 2.1: Cell (I)

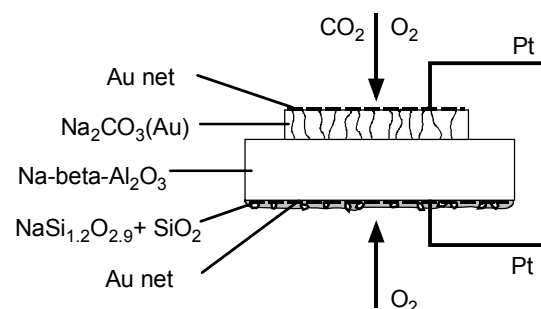


Fig. 2.2: Cell (II)

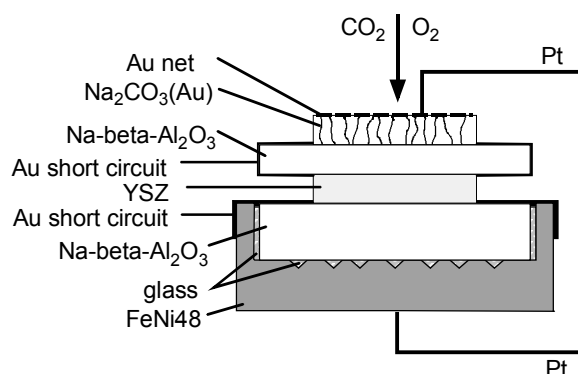


Fig. 2.3: Cell (III)

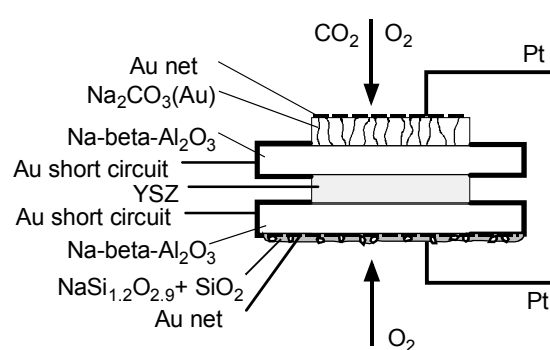


Fig. 2.4: Cell (IV)

Results and Discussion

Reference electrode potentials

The Na-potential for the metal-glass RE and the sodium silicate RE was determined according to eq. (2.6) from the cell voltages measured with cell (III) and (IV) (Ceramatec-SE):

$$\lg a'_{Na}(\text{FeNi48, glass}) = 2.5321 - 14967.0 / T \quad (2.7)$$

$$\lg a'_{Na}(\text{NaSi}_{1.2}\text{O}_{2.9}) = 2.5435 - 0.25 \lg p_{O_2} - 16285.67 / T \quad (2.8)$$

As a result, the standard free enthalpy of formation for $\text{NaSi}_{1.2}\text{O}_{2.9}$ was determined to be:

$$\Delta_f G^\circ_{\text{NaSi}_{1.2}\text{O}_{2.9}} = -1402039.5 + 262.993 T \text{ [J/mol]} \quad (350 \dots 600 \text{ }^\circ\text{C}) \quad (2.9)$$

Cell voltage behaviour

Fig. 2.5 illustrates the voltage response of cell (I) at 420, 500 and 600 °C to changes of the Na-activity of the ME. The U vs. $\lg a''_{\text{Na}}$ relationship qualitatively follows the tendency of the Nernst equation, the plot is, however, non-linear with the slope of even the steepest part of the curve being substantially smaller than the theoretical value. The deviation from linearity is most extensive in the region of the lowest Na-activity. Essentially the same applies to all of the isothermal U vs. $\lg a''_{\text{Na}}$ plots within the whole temperature interval from 320 to 620 °C. Trying to simulate the experimental data according to eq. (2.2), reasonable fitting curves are achieved as demonstrated by the solid lines in fig. 2.5. Thus the non-Nernstian slope of the quasi-linear part of the U vs. $\lg a''_{\text{Na}}$ plot as well as the curve bending at decreasing $\lg a''_{\text{Na}}$ can be consistently explained by the effect of a finite magnitude of a_{\oplus} [4].

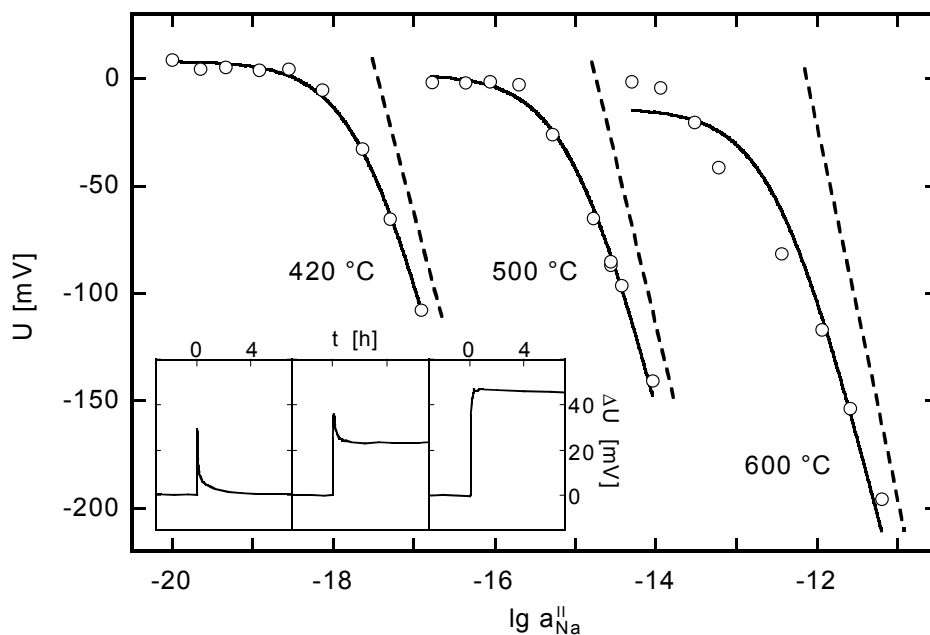


Fig. 2.5: Isothermal voltage response of cell (I) (Ceramatec SE) to changes of the Na activity of the ME (---- $\ln 10 (RT/F)$, curve slope according to Nernst's law), insertion: time dependence of cell voltage at 500 °C

The interpretation of the behaviour of cell (I) is consistent with the time dependent response after stepwise changing the gas composition (insertion fig. 2.5). At high Na-activities, there is a normal response (right part of insertion). However, the time-dependence of the voltage progressively changes with a decrease in the absolute level of the Na-activity of the ME.

There is again a voltage increase immediately after the alteration of the measuring conditions, but subsequently the cell voltage breaks down with time. The extent and the rapidity of the break down become larger as the Na-activity level of the ME decreases. The reason of this behaviour is the interplay of two processes. At first, there is the response of the ME to the change of the gas composition which lets the voltage increase. After each change of the Na-potential, the p-conduction begins to rise since the electrolyte gets adapted to the new experimental conditions. As a result, the extent of the internal partial short-circuit through the cell increases and thus the voltage more and more tends to break down and counteracts the effect of the first process (middle and left part of insertion). Since the second process is comparatively slower than the first one a characteristic transient behaviour of the cell voltage is observed.

The voltage response of cell (II), in the temperature range of 320 to 620 °C, to changes of the Na-activity of the ME is illustrated in fig. 2.6. Since here the Na-activity of the RE itself is a function of the oxygen partial pressure in the surrounding gas atmosphere (cf. eq. 2.5), the Na-activity response of the voltage reduces to a response to the CO₂ partial pressure.

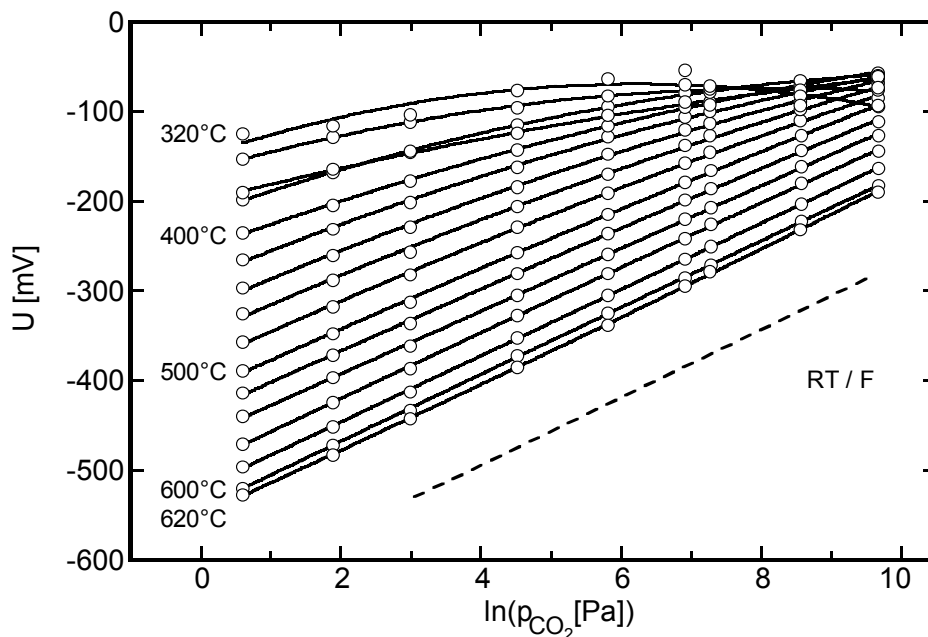


Fig. 2.6: Isothermal voltage response of cell (II) (Ceramatec SE) to changes of the CO₂ partial pressure (---- curve slope according to Nernst's law)

In contrast to cell (I), the isothermal U vs. $\ln p_{\text{CO}_2}$ curves from 500 to 600 °C are linear with the curve slope corresponding to the theoretical one, indicating a Nernstian behaviour that seems not to be influenced by electronic transference. A bending of the curves occurs at temperatures lower than 500 °C and high CO₂ partial pressures which is related to an upcoming

electronic transference. Basically the same cell voltage behaviour is observed independent of which of the SE materials with MgO or Li₂O as stabilising components is employed. The time dependent response of the cell voltage to changes of the gas composition at high temperatures shows apparently no influence of electronic transference.

At low temperatures however, the time dependent behaviour of cell (I) and (II) as well as the Na activity dependence of the cell voltage of cell (II) gives first indications for a change of the a_{\oplus} -value within an isothermal measurement.

p-electron conduction parameter a_{\oplus}

As described earlier, quantitative results for a_{\oplus} of cell (I) were determined from two different methods. Comparing the a_{\oplus} -values of both methods (insertion in fig. 2.7) no obvious difference is observed. This indicates in addition that electrode polarisation has no fundamental influence on the measurements. The a_{\oplus} -values of cells (II) were determined according to the second method. Plotting the logarithm of a_{\oplus} as a function of the inverse temperature, a sufficient agreement is obtained with former results on the p-electron conduction parameter of NBA (fig. 2.7).

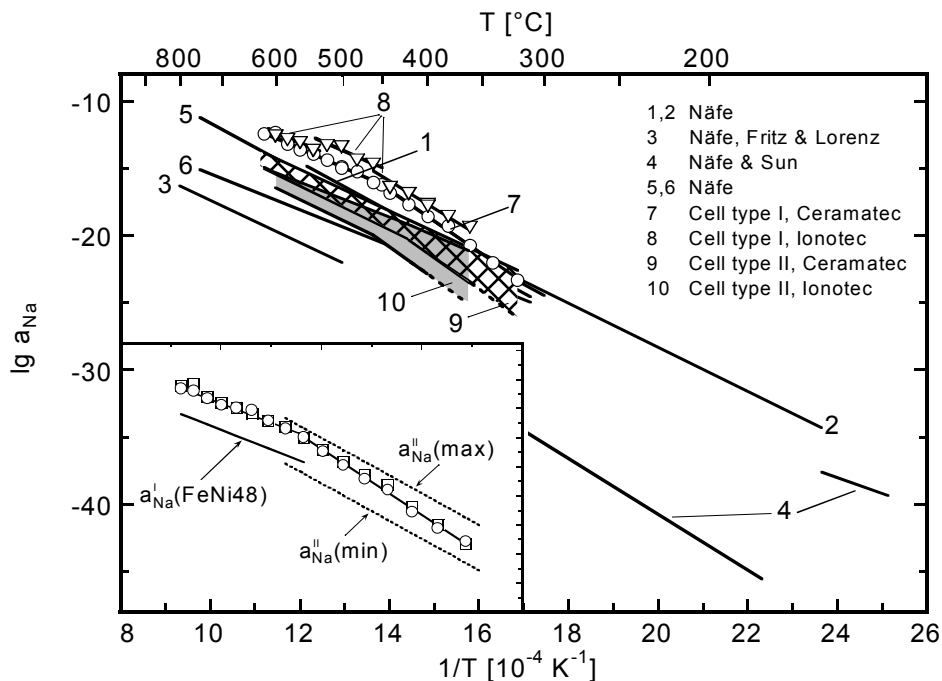


Fig. 2.7: Temperature dependence of the logarithm of the p-conduction parameter a_{\oplus} of cell (I) and (II), Ceramatec and Ionotec SE (Comparison with literature data: 1, 2 [2]; 3 [1]; 4 [3]; 5, 6 [4]), insertion: change of T-dependence of a_{\oplus} (I)-values

The T-dependence of the a_{\oplus} -values clearly states that a_{\oplus} depends on the Na-activity, since the T-dependence of a_{\oplus} corresponds to the T-dependence of the electrode activities (insertion

fig. 2.7). In the higher temperature region the T-dependence of $a_{\oplus}(\text{I})$ is similar to that of the Na-activity of the RE of cell (I) whereas at temperatures below 460 °C the T-dependence corresponds to that of the Na-activity of the ME (insertion fig. 2.7). In case of cell (II) the change of the T- and therefore activity dependence is observed at the same temperature but lower Na-activities. The a_{\oplus}/a_{Na} -ratios as a function of the electrode activity for cell (II) verify these findings. The Na-activity dependence of the a_{\oplus} -values of cell (II) in the high activity and T-region ($T \geq 480$ °C) is determined as $\lg a_{\oplus} = 0.3442 + 0.9759 \lg a'_{\text{Na}}$.

p-electron conduction in NBA

The a_{\oplus} -values of cell (I) and (II) are different, with $a_{\oplus}(\text{II}) < a_{\oplus}(\text{I})$, although the same ME and SE material was used. This finding is in contradiction to what is expected from defect chemical considerations. The difference can only be explained if the dependence of a_{\oplus} on the Na-activity that was discussed before has general validity. It means that the a_{\oplus} -value of NBA is dependent on the Na activity and changes in accordance with the surrounding conditions fixed by the electrodes. Since in cell (I) and (II), different Na-activities exist at the RE, the p-electron conduction parameter a_{\oplus} is influenced by and adjusted according to the RE activities of each cell. The difference of the a_{\oplus} -values is comparable to the difference of the RE activities as it is $\Delta(\lg a_{\oplus}(\text{II,I})) \cong \Delta(\lg a'_{\text{Na}}(\text{II,I}))$. As a consequence, the selection of the RE which influences the mean a_{\oplus} -value of the SE decides the conductivity behaviour of the ME side of the SE.

Fig. 2.8 shows schematically two different a_{\oplus} -values, $a_{\oplus}(\text{I})$ and $a_{\oplus}(\text{II})$, and their influence on the p-electron and ionic conductivity of NBA. Additionally, the position of the electrode activities for cell (I) and (II) are given. The RE-activity dependence of a_{\oplus} manifests itself in a different extent of p-electronic transference at the ME side of the NBA SE although the same ME and SE material was used.

According to the definition of a_{\oplus} , the a_{\oplus}/a_{Na} -ratio is equal to the $\sigma_{\text{p}}/\sigma_{\text{i}}$ -ratio which defines the p-electron conduction σ_{p} in comparison to the ionic conduction σ_{i} at the ME and RE side of the SE, respectively. Plotting the $\sigma_{\text{p}}''/\sigma_{\text{i}}$ -ratio as a function of the ME activity, the ME side of the SE exhibits a strongly different electronic transference (fig. 2.9). Whereas in case of cell (I) the ME side shows p-electronic or ionic conductivity ($\sigma_{\text{p}}''/\sigma_{\text{i}} \geq 0$) depending on the ME activity, the ME side of cell (II) is predominately ionically conductive ($\sigma_{\text{p}}''/\sigma_{\text{i}} < 0$). The RE side of the SE in both cells is predominantly p-conductive ($\sigma_{\text{p}}'/\sigma_{\text{i}} > 0$) although to a different degree.

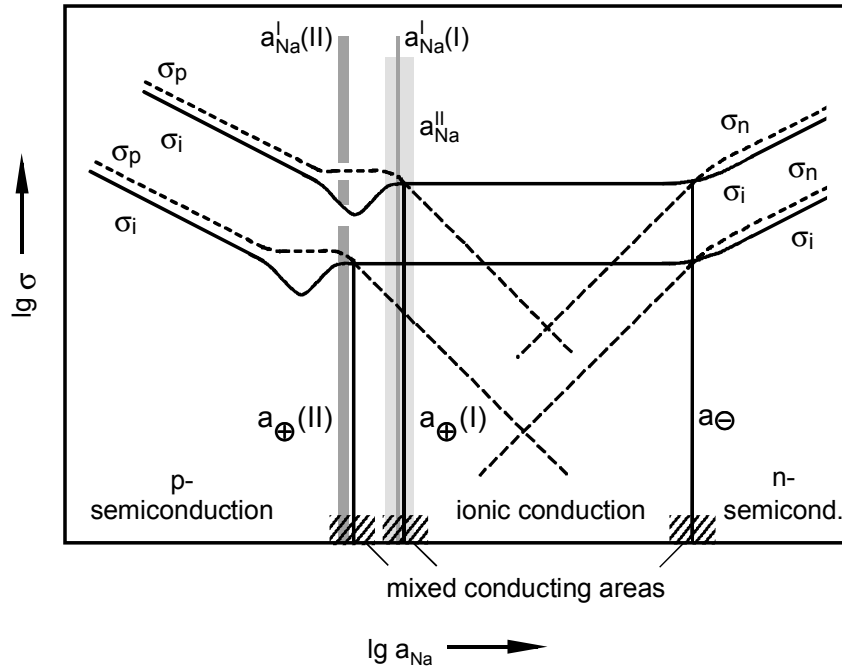


Fig. 2.8: Electronic and ionic conductivity of NBA for different a_{\oplus} -values ($a_{\oplus}(\text{I})$: cell (I), $a_{\oplus}(\text{II})$: cell(II)), the position of the electrode activities is given schematically

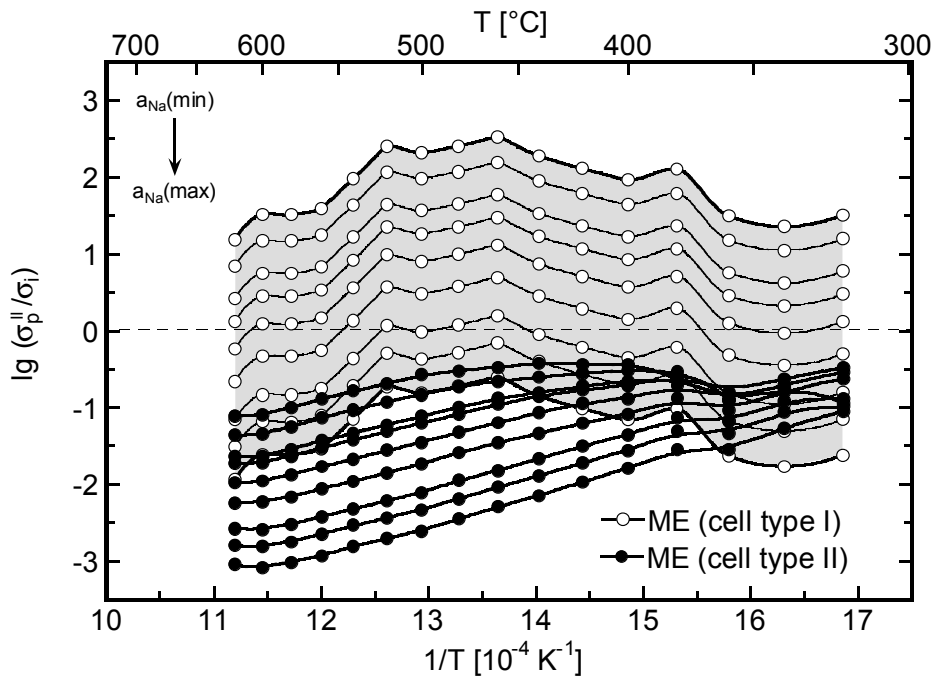


Fig. 2.9: Comparison of the extent of p-conduction at the ME side of the SE as a function of inverse temperature for cell (I) and (II) (Ceramatec SE)

In the light of an a_{\oplus} -value depending on the Na activity of the surrounding, the scattering of the literature data (fig. 2.7) becomes understandable. The scattering reflects different a_{\oplus} -

values of the NBA-SE used for the investigations due to different electrode activities and/or different manufacturing conditions.

The fact that the electronic transference through the NBA-SE depends on the surrounding Na-activity needs to be taken into consideration for the application of NBA as a SE in galvanic cells such as potentiometric CO₂ sensor. The a_{\oplus} -value and, therefore, the extent of the ionic domain which is the relevant area for sensor operation depends on the relative position of the electrode activities and is thus a function of the set-up of the sensor.

Literature

- [1] H. Näfe, *Solid State Ionics* **68** (1994) 249
- [2] H. Näfe, M. Fritz und W. J. Lorenz, *Solid State Ionics* **74** (1994) 275
- [3] H. Näfe, C. Sun, *Solid State Ionics* **86-88** (1996) 773
- [4] H. Näfe, *Solid State Ionics* **113-115** (1998) 205
- [5] H. Näfe, *J. Electrochem. Soc.* **143** (1996) 943
- [6] H. Näfe, *Sensors and Actuators B* **21** (1994) 79
- [7] H. Näfe, M. Steinbrück, *J. Electrochem. Soc.* **141** (1994) 2779
- [8] C. Wagner, *Z. Phys. Chem. B* **21** (1933) 25
- [9] C. Wagner, in: *Advances in Electrochemistry and Electrochemical Engineering*, Bd. 4, Hrsg. P. Delahay, Wiley-Interscience New York (1966) 1
- [10] H. Schmalzried, *Z. Elektrochem.* **66** (1962) 572
- [11] H. Näfe, C. Schwandt und M. Schmäh, U.S.-Patent, 5954930 (1994)
- [12] H. Näfe, F. Meyer und F. Aldinger, *Electrochim. Acta* **45** (1999) 1631
- [13] H. Näfe, *J. Nucl. Mat.* **173** (1990) 67

3 Einleitung

3.1 Motivation

Lange Zeit stand nur die ionische Leitfähigkeit des Natrium-beta-Aluminiumoxids (NBA) im Mittelpunkt des Interesses. Die Elektronenleitung wurde in der Literatur nicht erwähnt. Durch Entwicklungsarbeiten [14] an thermoelektrischen Konvertern wurden erste Untersuchungen zur n-elektronischen Leitung in NBA angeregt [15-19]. Im Zusammenhang mit Untersuchungen an Natriumschwefel-Batterien haben De Jonghe [20, 21] und Virkar [22] auf mögliche n-elektronische Leitung hingewiesen.

Erste Hinweise darauf, dass auch in potentiometrischen Gassensoren mit NBA als Festelektrolyt unter praxisrelevanten Bedingungen p-elektronische Leitung in einem nicht vernachlässigbaren Umfang auftritt, gehen auf Näfe [6] zurück. Die bisher bekannten Literaturdaten der p-Elektronenleitfähigkeit von NBA stützen diese Beobachtung [1-5], zeigen aber auch Unterschiede in den Absolutwerten. Obwohl in der Literatur sehr viele Untersuchungen zu Gassensoren unter vergleichbaren Bedingungen durchgeführt wurden, wird über Beeinträchtigungen durch elektronische Leitungsanteile nicht berichtet. Angesichts dieses Widerspruchs ist die Frage zu klären, inwieweit die von Näfe [2] aufgestellte Hypothese der Na-Aktivitätsabhängigkeit des p-elektronischen Leitungsparameters gültig ist und eine Erklärung für die widersprüchlichen Beobachtungen zum Einfluss der elektronischen Leitung bietet. Würde diese Hypothese bestätigt, so wäre eine Revision der konventionellen defektchemischen Betrachtungen [7] erforderlich.

3.2 Zielsetzung

Ziel der vorliegenden Arbeit ist die Charakterisierung der elektronischen Leitung in polykristallinem Na-beta- Al_2O_3 , insbesondere der p-elektronischen Leitfähigkeit. Für die experimentellen Untersuchungen, die mittels Zellspannungsmessungen erfolgen, ist der Aufbau einer Messeinrichtung erforderlich, die Messungen an galvanischen Zellen in Abhängigkeit von verschiedenen Umgebungsparametern, insbesondere der Temperatur und der Na-Aktivität, ermöglicht.

Die galvanischen Zellen mit Na-beta- Al_2O_3 als Festelektrolyt und geeigneten, variierenden Elektrodenanordnungen sind zu präparieren. Dabei sind die Elektrodensysteme so zu wählen, dass die Elektrodenpotentiale über einen großen Aktivitätsbereich eingestellt werden können.

Neben der Bestimmung des p-Elektronenleitungsparameters von NBA ist zu überprüfen, inwieweit sich die von Näfe [2] diskutierte Abhängigkeit dieses Parameters von Umgebungsbedingungen, insbesondere von der Na-Aktivität bestätigen lässt. Daraus folgend sind die Auswirkungen auf den Einsatz des Materials als Festelektrolyt in Gassensoren zu betrachten. Im Speziellen ist zu diskutieren, in welchem Maße die elektronische Leitfähigkeit unter den Bedingungen, wie sie in einem potentiometrischen CO₂-Sensor herrschen, Einfluss auf das Sensorverhalten hat.

4 Theoretischer Hintergrund

Na-beta-Aluminiumoxid ist ein Natriumionen leitender Festelektrolyt, der aus einer zweidimensionalen Schichtstruktur aufgebaut ist. Dicht gepackte spinellähnliche Al_2O_3 -Blöcke sind durch lose gepackte Na-O-Schichten getrennt, die die Leitungsebenen bilden (Abb. 4.1) [23-26]. NBA zeigt bereits bei relativ niedrigen Temperaturen ($T < 500\text{ }^\circ\text{C}$) eine hohe ionische Leitfähigkeit, die aus der hohen Konzentration der Na-Ionen und der Diffusivität der Ladungsträger in den Leitungsebenen resultiert und das Material als festen Elektrolyten für verschiedene Anwendungen interessant macht [26-28].

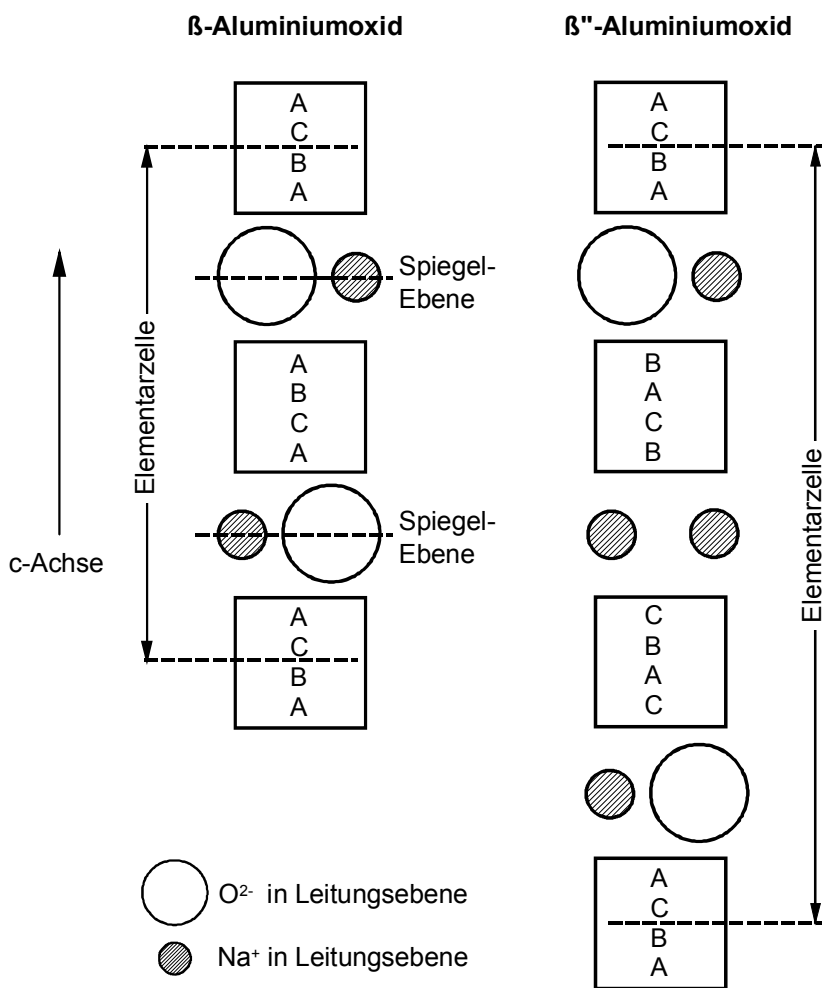
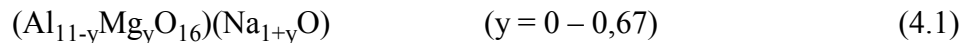


Abb. 4.1: Schematischer Aufbau der Elementarzellen (EZ) des β - und β'' -Aluminiumoxids [26] (Schichtfolgen im Spinnell: ABC : kubisch-flächenzentriert, $ABAB$: hexagonal)

NBA tritt in verschiedenen Modifikationen auf. Die für Anwendungen bedeutsamen Phasen sind die β -Phase mit hexagonaler Struktur [23] und die β'' -Phase mit rhomboedrischer Struktur [23, 25, 29]. Diese unterscheiden sich strukturell durch die Stapelfolge in den Spinnellblö-

cken und durch eine zusätzliche Leitungsebene in der Elementarzelle der β'' -Phase aufgrund eines höheren Na₂O-Gehalts. Weitere Modifikationen der Stapelfolge des Spinellblocks werden als β''' -Phase und β'''' -Phase [30] bezeichnet.

Der Homogenitätsbereich des NBA beginnt mit der stöchiometrischen Verbindung Na₂O · 11 Al₂O₃ ($y = 0$), die als β -Phase vorliegt, und reicht bis zur Na-Ionen reichen Verbindung mit $y = 0,67$, wenn mit



die für die vorliegende Arbeit relevante MgO-Dotierung berücksichtigt wird.

Für Na₂O-reiche Verbindungen ($0,56 \leq y \leq 0,67$) kommt es zu einer Überlappung der Homogenitätsbereiche und Ionen reiche β - und β'' -Phase sind koexistent [31], wobei letztere stabiler ist, jedoch einen engen Konzentrationsbereich ($0,56 \leq y \leq 0,67$) besitzt. Bei einem sehr hohen Na-Überschuss ($y = 0,67$) wird die stark nichtstöchiometrische defektreiche β -Struktur instabil und es erfolgt eine Phasenumwandlung zur β'' -Phase. Die hohen Na-Gehalte können jedoch nur durch verschiedene Ladungskompensationsmechanismen stabilisiert werden, auf die im nachfolgenden Kapitel eingegangen wird.

4.1 Defektchemie im Na-beta-Al₂O₃-Festelektrolyten

Die Defektchemie in NBA trägt nicht nur zum Verständnis der ionischen und elektronischen Leitung bei, sondern steht auch im engen Zusammenhang mit der Nichtstöchiometrie, dem Homogenitätsbereich und der Stabilität der β - und β'' -Phase des Materials.

4.1.1 Struktur der Leitungsebenen des NBA

In den Leitungsebenen stehen drei kristallographisch verschiedene Gitterplätze zur Verfügung [23, 32, 33], die von den Na-Ionen besetzt werden können. Die in Abb. 4.2 schematisch dargestellten Gitterplätze werden als Beevers-Ross-Plätze (BR) [23], Anti-Beevers-Ross- (aBR) und Mid-Oxygen-Plätze (mO) [32, 33] bezeichnet und werden abhängig von ihrer Größe und Koordinationszahl [26] besetzt. Die Koordinaten dieser Gitterplätze sind in β und β'' verschieden und es werden durch die strukturbedingten geometrischen und energetischen Unterschiede in β und β'' unterschiedliche Positionen besetzt. Dabei sind die BR- und aBR-Plätze der β'' -Phase energetisch gleichwertig.

Im Fall der stöchiometrischen Zusammensetzung der β -Phase (Na₂O · 11 Al₂O₃) sind alle regulären BR-Gitterplätze besetzt [23]. Wird überschüssiges Na in die Struktur eingebracht, ist die Besetzung weiterer Gitterplätze erforderlich. In nichtstöchiometrischen β -Verbindungen

sind dies die mO-Zwischengitterplätze [32]. Nichtstöchiometrische β "-Verbindungen weisen zusätzlich zu den BR-Plätzen besetzte aBR-Positionen auf [25], was zu einer reduzierten Ordnung der Na-Ionen in der Leitungsebene führt. Zudem sitzen die Na-Ionen nicht exakt auf ihren Positionen. Es wird eine Verschmierung der Besetzungsdichten um die Gitterplätze herum beobachtet [32, 33], was auf die elektrischen Felder der Gegenionen bzw. Defekte zurückzuführen ist [32]. Daher wird auch von einer flüssigkeitsähnlichen Verteilung der Na-Ionen in der Leitungsebene gesprochen [34-36].

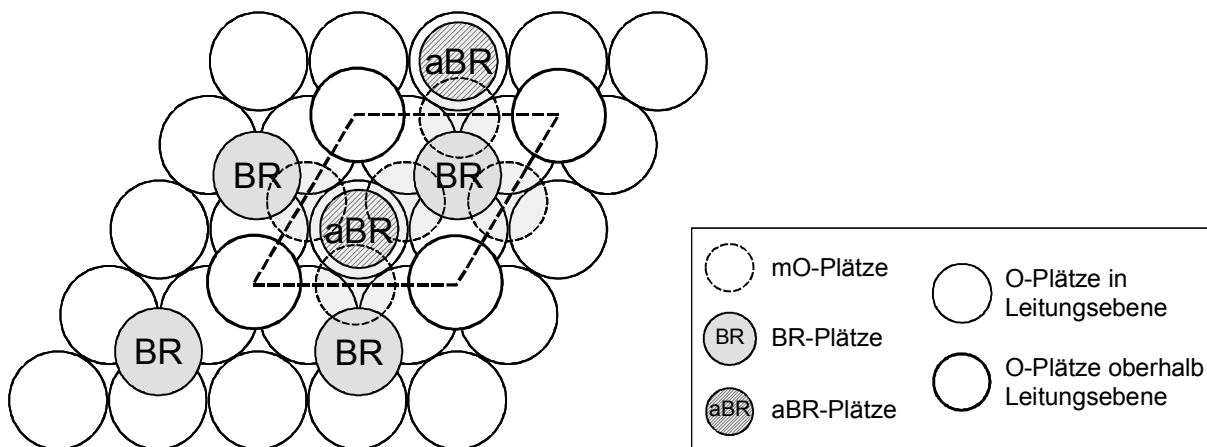


Abb. 4.2: Von Na-Ionen besetzbare Gitterplätze in der Leitungsebene von NBA

4.1.2 Fehlordnung und Ladungstransport

Ein Maß für den Ladungstransport in festen wie in wässrigen Elektrolytlösungen ist die elektrische Leitfähigkeit. Die Größe der Leitfähigkeit σ_k eines Ladungsträgers k wird im Wesentlichen durch dessen Konzentration c_k und dessen elektrische Beweglichkeit u_k bestimmt.

$$\sigma_k = |z_k| F c_k u_k \quad (4.2)$$

4.1.2.1 Ladungsträgerkonzentration

Die endliche Konzentration an beweglichen Ladungsträgern in Festkörpern wird durch die thermodynamisch bedingte Fehlordnung verursacht. In jedem realen Kristall kommt es bei Temperaturen über 0 K zu Abweichungen vom idealen, periodisch wohlgeordneten Kristallgitter, die als Störstellen oder Punktdefekte im Gitter bezeichnet werden. Der Ladungs- und Stofftransport durch den Festelektrolyten erfolgt durch die Wanderung der für die Leitung relevanten Punktdefekte relativ zum ungestörten Gitter. Neben den Gitterstörstellen bestimmen auch die durch intrinsische und/oder extrinsische Fehlordnung verursachten elektronischen Defekte das thermodynamische Verhalten und den Ladungstransport eines Festelektrolyten.

4.1.2.1.1 Ionische Fehlordnung

Die Ladungskompensation der überschüssigen Na-Ionen in der Leitungsebene nichtstöchiometrischer Zusammensetzungen erfordert zusätzliche Defekte, die die Fehlordnung und damit auch die Ladungsträgerkonzentration beeinflussen. Im Folgenden wird am Beispiel der für die vorliegende Arbeit relevanten MgO-Dotierung von NBA auf drei verschiedene Defekte eingegangen, die in der Literatur [25, 31, 32, 35-40] für die Ladungskompensation diskutiert werden. Die Schreibweise der Defekte erfolgt gemäß der Kröger-Vink-Notation [41].

- Al-Leerstellen im Spinellblock V_{Al}'' [25, 32, 35, 36, 40]
- Al-Substitution durch Mg im Spinellblock Mg'_{Al} [25, 32, 35, 36, 40]
- Interstitieller Sauerstoff in der Leitungsebene O_i'' [32, 33, 35, 36, 42]

Welche dieser Defekte teilweise auch kombiniert auftreten, hängt mit dem Gehalt an überschüssigem Natrium zusammen.

Die β -Phase wird nur bis zu einem bestimmten Überschuss an Na-Ionen ($y \leq 0,56$) durch Kompensationsmechanismen stabilisiert [35, 39]. Über die Kompensation durch interstitiellen Sauerstoff O_i'' in der Leitungsebene der β -Phase finden sich in der Literatur allerdings widersprüchliche Angaben. Während Wolf [39], Roth [33] und McWhan [42] O_i'' in der Leitungsebene nachweisen konnten, ergaben Untersuchungen von Peters [32] dagegen nur schwache Hinweise auf O_i'' . Nach Collin [40] ist interstitieller Sauerstoff weniger effektiv als ein Defekt im Spinellblock, weshalb die Na-Konzentration in ausschließlich durch O_i'' stabilisierten Materialien geringer ist als in Mg-stabilisierten. In Mg²⁺-dotierten β'' -Verbindungen wird O_i'' nicht mehr detektiert.

Die höchste Konzentration an überschüssigem Na ($y = 0,67$) kann ausschließlich durch Dotierungskationen Mg²⁺ oder Li⁺ stabilisiert werden [25, 35, 36, 40]. Es werden Al-Ionen Al_{Al} im Spinellblock durch Mg²⁺ substituiert. Die treibende Kraft der Substitution ist der Abbau lokaler Spannungen durch die Bildung Mg[Al₂]O₄-ähnlicher Bereiche [33]. Die entstehenden Defekte Mg'_{Al} sind energetisch günstiger als V_{Al}'' . Im Vergleich zur β -Phase liegen in der Mg²⁺-dotierten β'' -Verbindung relativ wenig Al-Leerstellen oder interstitielle Al-Atome im Spinellblock vor [33]. Während Bettman [25] eine Kombination der Kompensation durch Mg²⁺-Substitution und V_{Al}'' diskutiert, ist das gleichzeitige Auftreten dieser polaren Defekte in realen Materialien nach Collin [31] auszuschließen. Reale Strukturen zeigen eine Zusammensetzung von Na_{1,67}Al_{10,33}Mg_{0,67}O₁₇, was darauf hindeutet, dass das überschüssige Na ausschließlich durch die Mg²⁺-Substitution stabilisiert wird.

Eine Ladungskompensation durch Elektronen, die reduziertes Na oder Al im Gitter erfordern würde, wird in der Literatur nicht diskutiert. Es ist davon auszugehen, dass sowohl Na als auch Al im Gitter als Na^+ und Al^{3+} vorliegen [32].

Fehlordnungsgleichgewichte

Nachfolgend werden mögliche Fehlordnungen und deren Gesetzmäßigkeiten mit Hilfe von Defektgleichgewichten am Beispiel der MgO-dotierten β'' -Phase dargestellt.

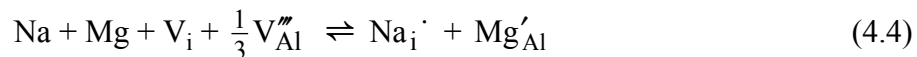
1. Intrinsischer Fall

Als eine mögliche ionische Fehlordnung, die die Ladungsträgerkonzentration bestimmt, kann die Frenkel-Fehlordnung im Na-Teilgitter angenommen werden. Dabei stehen Na-Ionen auf regulären Gitterplätzen (BR, aBR) mit Na-Ionen auf Zwischengitterplätzen (mO-Plätze) im Gleichgewicht:



2. Extrinsischer Fall: Einfluss der Dotierung mit MgO

Nach der Summenformel (4.1) entspricht die Konzentration der überschüssigen, an der Leitung beteiligten Na-Ionen im Material der Mg-Dotierkonzentration [36]. Al-Leerstellen müssen nicht berücksichtigt werden. Die Mg^{2+} -Substitution und der Einbau von überschüssigem Na können nach folgendem Gleichgewicht ablaufen:



Das Einbringen von ein- oder zweiwertigen Ionen wirkt sich ausschließlich auf die ionische Fehlordnung (Na^+ -Ionen) und damit auf die Ionenleitfähigkeit aus. Über einen Einfluss auf die elektronische Fehlordnung und damit auf die elektronische Leitung ist aufgrund der wenigen bisher vorliegenden Informationen keine Aussage möglich.

4.1.2.1.2 Elektronische Fehlordnung

1. Intrinsische Elektronenfehlordnung

Die thermisch angeregte Bildung von Defekt- und Überschusselektronen im Valenz- bzw. Leitungsband wird durch folgendes Gleichgewicht beschrieben:



Aufgrund der relativ großen Bandlücke ($E_g \geq 2 \text{ eV}$) in kovalent gebundenen Festkörpern ist für diesen Vorgang eine hohe Aktivierungsenergie erforderlich. Die intrinsische Ladungsträ-

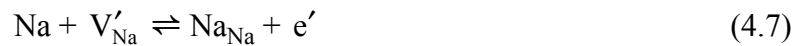
gerkonzentration ist daher sehr gering und der Beitrag intrinsischer Leitung daher verhältnismäßig klein.

2. Extrinsische Elektronenfehlordnung: Einfluss der Umgebung auf die Fehlordnung

Durch zusätzlichen Energieniveaus in der Bandlücke, die durch Defekte erzeugt werden und die Aktivierungsenergie für die Bildung der Ladungsträger im Vergleich zum intrinsischen Fall verringern, wird die Konzentration an extrinsischen elektronischen Ladungsträger erhöht. Liegt in der Umgebung des FE eine niedrige Na-Aktivität bzw. ein geringes Na-Potential vor, wird Na aus dem FE herausgelöst. Zur Aufrechterhaltung der Elektroneutralität im Kristallverband werden Defektelektronen gebildet.



Bei hohen Na-Potentialen wird Na in das Kristallgitter des Elektrolyten eingebaut. Um die Elektroneutralität im Kristallverband aufrecht zu erhalten, steigt die Konzentration der Überschusselektronen an.



Die thermodynamischen Aktivitäten der Fehlstellen sind näherungsweise mit deren Konzentrationen identisch [43], wenn eine feste Lösung von Defekten im Kristallgitter in erster Näherung als eine hinsichtlich der Defekte ideal verdünnte Lösung angesehen wird. Aufgrund der stark fehlgeordneten Struktur liegen vergleichsweise hohe Defektkonzentrationen vor. In einem bestimmten Temperatur- und Aktivitätsbereich kann daher angenommen werden, dass relativ kleine Änderungen der Na-Aktivität keine Konzentrationsänderung der Defekte $[\text{Na}_{\text{Na}}]$ und $[\text{V}_i]$ bewirken. Deshalb können deren Konzentrationen als konstant angenommen werden.

Für die Defektgleichgewichte (4.3) – (4.7) ergeben sich mit den genannten Voraussetzungen aus den Massenwirkungsgesetzen folgende Beziehungen ($[\text{Na}_{\text{Na}}], [\text{V}_i] = \text{konstant}$):

$$K_{\text{F}}^* = [\text{Na}_i^{\cdot}] \cdot [\text{V}'_{\text{Na}}] \quad (4.8)$$

$$K_{\text{e}} = [\text{e}'] \cdot [\text{h}^{\cdot}] \quad (4.9)$$

$$K_{\text{p}}^* = a_{\text{Na}} \cdot [\text{V}'_{\text{Na}}] \cdot [\text{h}^{\cdot}] \quad (4.10)$$

$$K_{\text{n}}^* = \frac{[\text{e}']}{a_{\text{Na}} \cdot [\text{V}'_{\text{Na}}]} \quad (4.11)$$

$$[\text{Mg}'_{\text{Al}}] = [\text{Na}_i \cdot] = \text{konstant} \quad (4.12)$$

3. Elektroneutralitätsbedingung

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

$$[\text{Mg}'_{\text{Al}}] + [\text{V}'_{\text{Na}}] + [e'] = [\text{Na}_i \cdot] + [h \cdot] \quad (4.13)$$

Entsprechend Gl. (4.6) und (4.7) sind die Defektkonzentrationen von der umgebenden Na-Aktivität abhängig, wobei die Mg'_{Al} -Konzentration durch die Dotierung festgelegt ist. Werden die Gln. (4.8) bis (4.12) mit der Elektroneutralitätsbedingung Gl. (4.13) kombiniert, ergibt sich die Na-Aktivitätsabhängigkeit der Konzentration aller im Festelektrolyt auftretenden Ladungsträger. Zur quantitativen Beschreibung werden in Abhängigkeit von der Na-Aktivität jeweils bestimmte Defektkonzentrationen in der Elektroneutralitätsbedingung vernachlässigt, die zu den in Tabelle 4.1 angegebenen Grenzfällen führen. Die Konzentrationen der Ladungsträger sind in Abhängigkeit von der Na-Aktivität angegeben.

Grenzfall Gl. (4.13)	$\lg a_{\text{Na}}$	$\lg [\text{V}'_{\text{Na}}]$	$\lg [\text{Na}_i \cdot]$	$\lg [h \cdot]$	$\lg [e']$
$[\text{V}'_{\text{Na}}] = [h \cdot]$	niedrig	$\propto -\frac{1}{2} \lg a_{\text{Na}}$	$\propto \frac{1}{2} \lg a_{\text{Na}}$	$\propto -\frac{1}{2} \lg a_{\text{Na}}$	$\propto \frac{1}{2} \lg a_{\text{Na}}$
$[\text{Mg}'_{\text{Al}}] = [h \cdot]$	mittel	$\propto -\lg a_{\text{Na}}$	$\propto \lg a_{\text{Na}}$	= konstant	= konstant
$[\text{Mg}'_{\text{Al}}] = [\text{Na}_i \cdot]$	mittel	= konstant	= konstant	$\propto -\lg a_{\text{Na}}$	$\propto \lg a_{\text{Na}}$
$[e'] = [h \cdot]$	mittel	–	–	$= \frac{1}{2} \lg K_e$	$= \frac{1}{2} \lg K_e$
$[e'] = [\text{Na}_i \cdot]$	hoch	$\propto -\frac{1}{2} \lg a_{\text{Na}}$	$\propto \frac{1}{2} \lg a_{\text{Na}}$	$\propto -\frac{1}{2} \lg a_{\text{Na}}$	$\propto \frac{1}{2} \lg a_{\text{Na}}$

Tabelle 4.1: Abhängigkeit der Defektkonzentrationen von der Na-Aktivität in der Umgebung

Die in Tabelle 4.1 zusammengefassten Beziehungen zwischen den Defektkonzentrationen und der Na-Aktivität sind nach Brouwer [44] in einem Fehlordnungdiagramm graphisch darstellbar. Abb. 4.3 zeigt ein solches Diagramm für die defektchemischen Verhältnisse in MgO-dotiertem NBA. Es wird ersichtlich, dass die im jeweiligen Aktivitätsbereich gültige Elektroneutralitätsbedingung die Na-Aktivitätsabhängigkeit der Defektkonzentration in charakteristischer Weise bestimmt.

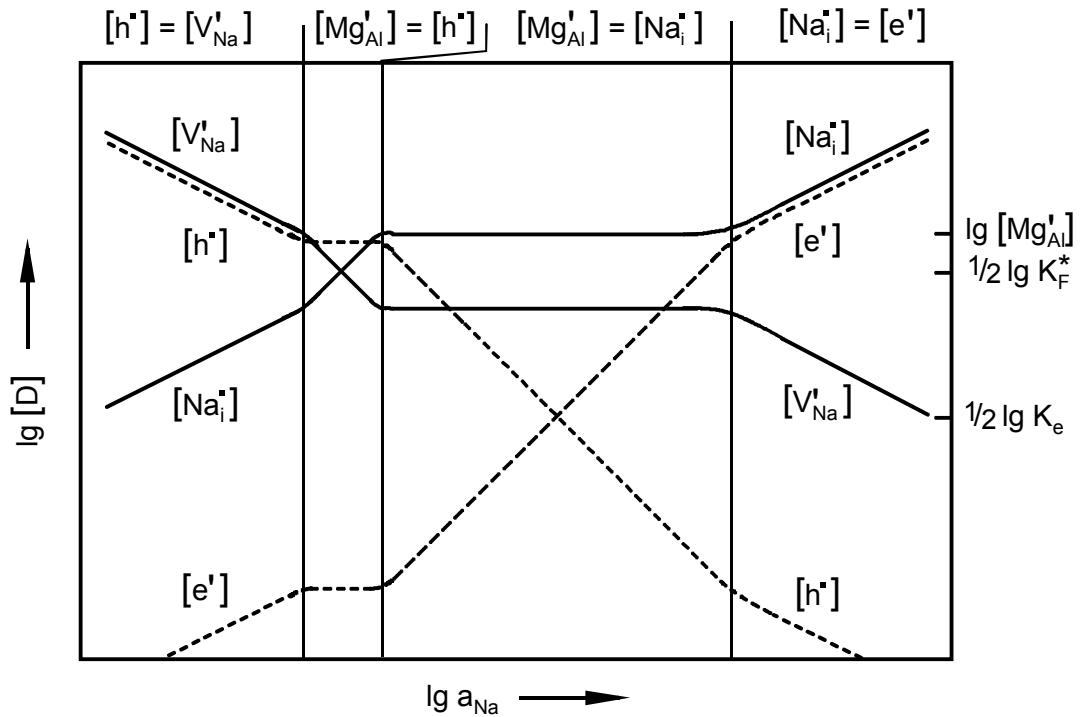


Abb. 4.3: Fehlordnungdiagramm nach Brouwer für die defektchemischen Verhältnisse in MgO-dotiertem NBA

4.1.2.2 Elektrische Beweglichkeit der Ladungsträger

4.1.2.2.1 Ionischer Leitungsmechanismus

Der ionische Leitungsmechanismus beruht auf der Diffusion der ionischen Ladungsträger unter dem Einfluss eines elektrischen Feldes. Diese Diffusion wird im Wesentlichen durch die geometrischen und energetischen Bedingungen der Kristallstruktur bestimmt und kann bei geringer Dotierung in erster Näherung als ausschließlich temperaturabhängig angenommen werden. Die Diffusion der Na-Ionen in NBA ist in der β -Phase strikt auf die BR-Plätze begrenzt, in der β'' -Phase liegen durch die Besetzung der BR- und aBR-Plätze Leitungs Kanäle ohne sterische Begrenzung vor [31, 45]. Hinsichtlich des Leitungsmechanismus in NBA wird in der

Literatur im Zusammenhang mit Überschuss-Na ausschließlich ein indirekter interstitieller (engl.: interstitialcy) Mechanismus diskutiert [37, 39, 46-52].

Eine einheitliche Literaturmeinung hinsichtlich der am Diffusionsmechanismus beteiligten Gitterplätze in der Leitungsebene gibt es nicht. Die zunächst von Whittingham [37, 47] und Wang [49] vorgeschlagenen Diffusionsmechanismen, wonach Na-Ionen auf benachbarten Gitterplätzen paarweise diffundieren, beschreiben die Besetzungsverhältnisse nur unzureichend und lassen weitere besetzte Plätze unberücksichtigt. Erst durch die von Wolf [39] eingeführte Berücksichtigung aller in der Leitungsebene möglichen Gitterpositionen, BR, aBR und mO, konnten die vorliegenden experimentellen Ergebnisse und Berechnungen übereinstimmend erklärt werden. Na-Ionen auf benachbarten BR-aBR-, aBR-BR-Plätzen und mO-mO-Plätzen springen paarweise von BR-aBR-Plätzen auf mO-mO-Positionen und umgekehrt (BR-aBR \rightarrow mO-mO \rightarrow aBR-BR \rightarrow mO-mO \rightarrow usw.). Kim [45] diskutiert das Konzept eines flüssigkeitsähnlichen Na-Untergitters, das Na in den Leitungsebenen als eine Art Gittergas ansieht, wobei die Diffusion auf Sprünge zwischen BR- und aBR-Plätzen zurückgeführt wird.

Bei der Diskussion des Leitungsmechanismus ist zu berücksichtigen, dass auch die Besetzungsdichte der Gitterplätze und eine mögliche Clusterbildung von Defekten in der Leitungsebene (V_{Al}''' bindet Na elektrostatisch) die Leitungspfade und damit die ionische Leitfähigkeit beeinflussen [26, 31, 33].

4.1.2.2.2 Elektronischer Leitungsmechanismus

Über den elektronischen Leitungsmechanismus in NBA ist bisher nichts bekannt. Allgemein werden für den Mechanismus der Löcher- und Elektronenleitung in Keramiken verschiedene Modelle diskutiert, die im Folgenden kurz wiedergegeben sind.

1. Bändermodell

Quasifreie Elektronen bzw. Defektelektronen (Löcher) bewegen sich im Leitungs- bzw. Valenzband (n- bzw. p-Leitung). Die Ladungsträger besitzen eine hohe Beweglichkeit. Zu unterscheiden ist zwischen intrinsisch und extrinsisch erzeugten Ladungsträgern (vgl. Kapitel 4.1.2.1.2).

2. Polaronen-Modell (Narrow-Band)

Polaronen sind Pseudoteilchen aus lokal durch Gitterpolarisation oder –verzerrung gebundenen (self-trapped) Elektronen oder Löcher. Die Kombination zwischen Ladungsträger und Verzerrungsfeld führt zu energetisch günstigeren Zuständen, weshalb bei einer Bewegung des elektronischen Ladungsträgers auch das Verzerrungsfeld mitgezogen wird. Die Polaronenbildung verlangsamt bzw. behindert demnach die Bewegung der elektronischen Ladungsträger

durch die Erhöhung der effektiven Masse des Ladungsträgers. Entsprechend der Reichweite der Gitterstörung wird von „Large Polarons“ oder „Small Polarons“ gesprochen.

Im Fall von „Large Polarons“ reicht die Gitterstörung über mehrere Atome hinweg, ist aber zu schwach, um ein Elektron oder Defektelektron vollständig zu binden. Dadurch kann es zu einer Band ähnlichen Ausdehnung der eigentlich lokalisierten Zustände kommen.

Im Fall von „Small Polarons“ ist die Gitterstörung und lokal begrenzt, d.h. die Elektronen oder Defektelektronen sind stark an Atomrümpfe gebunden (trapped). Als Wanderungsmechanismus dieser Art von Teilchen wird das Tunneln oder das sogenannte „Hopping“ diskutiert. Beim Hopping springen, thermisch aktiviert, gebundene Polaronen aufgrund von Gitterschwingungen von einem Atomrumpf zum nächsten.

4.1.3 Ionen- und Elektronenleitfähigkeit

Bei Kenntnis der Defektkonzentrationen lässt sich, ausgehend von Gl. (4.2), aus dem in Abb. 4.3 dargestellten Fehlordnungendiagramm das entsprechende Leitfähigkeitsdiagramm ableiten. Dabei ist davon auszugehen, dass die Beweglichkeiten aller Defekte in erster Näherung unabhängig von der Na-Aktivität sind. Die Beweglichkeit der Elektronen ist um Größenordnungen höher als die der ionischen Defekte. Zur Vereinfachung werden für die verschiedenen ionischen Ladungsträger einerseits wie auch für die Defekt- und Überschusselektronen andererseits gleich große Beweglichkeiten angenommen [53]. Abb. 4.4 zeigt das Leitfähigkeitsdiagramm für MgO-dotiertes NBA.

Die Gesamtleitfähigkeit σ_t des Elektrolyten ist die Summe aus der Na-Ionenleitfähigkeit σ_i und den elektronischen Teilleitfähigkeiten σ_p und σ_n :

$$\sigma_t = \sigma_i + \sigma_p + \sigma_n \quad (4.14)$$

Das Verhältnis der Teilleitfähigkeit σ_k des Ladungsträgers k zur Gesamtleitfähigkeit entspricht der Überföhrungszahl t_k dieses Ladungsträgers:

$$t_k = \frac{\sigma_k}{\sigma_t} \quad (4.15)$$

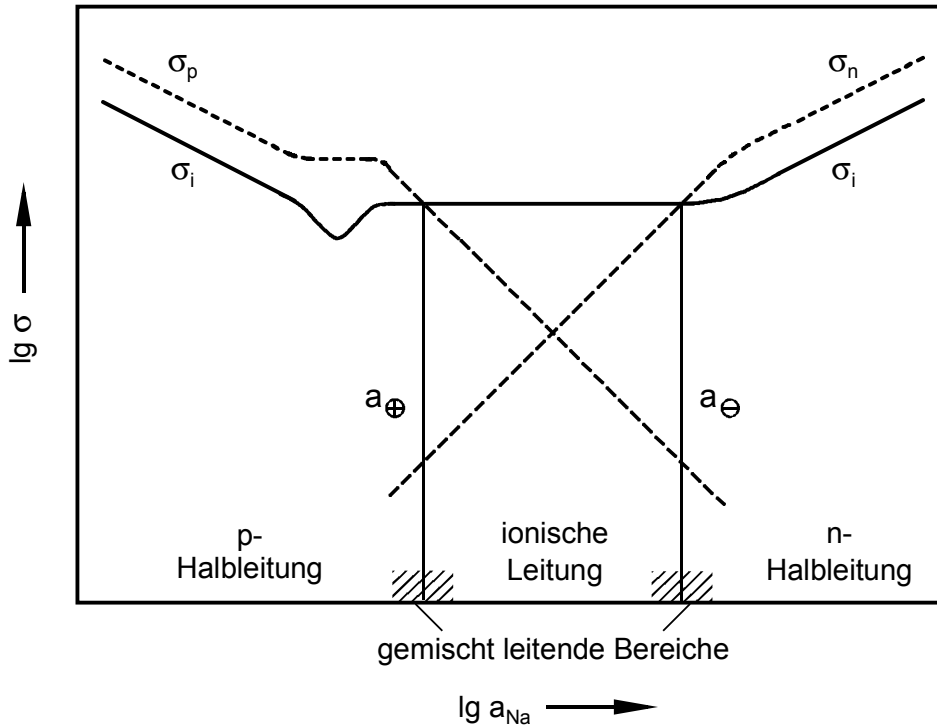


Abb. 4.4: Abhängigkeit der ionischen und elektronischen Leitfähigkeiten in Na-beta-Al₂O₃ von der Na-Aktivität

Festkörper werden nur unter solchen Bedingungen als Elektrolyte verwendet, bei denen das Leitfähigkeitsdiagramm ein ausgedehntes Plateau dominierender Ionenleitung aufweist. Dieses Gebiet entspricht Gl. (4.15) zufolge dem Na-Aktivitätsbereich, innerhalb dessen $t_i \geq 0,5$ ist. Es wird nach Patterson [54] als „ionic domain“ bezeichnet. Begrenzt wird dieses Gebiet durch Bereiche, in denen Mischleitung auftritt und denen sich solche mit dominierender p- bzw. n-elektronischer Leitung bei niedrigen bzw. hohen Na-Aktivitäten anschließen. Die Grenzen zwischen den Bereichen unterschiedlicher Leitungstypen werden durch die Elektrotenleitungsparameter (ELP) a_{\oplus} und a_{\ominus} bestimmt. Definitionsgemäß sind a_{\oplus} und a_{\ominus} die Na-Aktivitäten, bei denen die elektronische Teilleitfähigkeit der jeweiligen ionischen Leitfähigkeit des FE entspricht. Die Größen sind laut Definition temperaturabhängige Konstanten. Analog zu Schmalzried [10] gilt für a_{\oplus} bzw. a_{\ominus} nach Näfe [7]:

$$\frac{a_{\oplus}}{a_{\text{Na}}} = \frac{\sigma_p}{\sigma_i} \qquad a_{\oplus} = a_{\text{Na}} (\sigma_i = \sigma_p) \qquad (4.16)$$

$$\frac{a_{\ominus}}{a_{\text{Na}}} = \frac{\sigma_i}{\sigma_n} \qquad a_{\ominus} = a_{\text{Na}} (\sigma_i = \sigma_n) \qquad (4.17)$$

Die Abhängigkeit der elektronischen Teilleitfähigkeiten von der Na-Aktivität nach Gln. (4.16) und (4.17) führt dazu, dass die elektronische bzw. ionische Überföhrungszahl eine Funktion der Na-Aktivität ist. Es ergibt sich für die ionische Überföhrungszahl:

$$t_i = \left(1 + \frac{a_{\oplus}}{a_{\text{Na}}} + \frac{a_{\text{Na}}}{a_{\ominus}} \right)^{-1} \quad (4.18)$$

4.1.3.1 Literaturübersicht zur ionischen Leitfähigkeit

In Abb. 4.5 sind Literaturdaten für die ionische Leitfähigkeit von polykristallinem Na- β -Al₂O₃ [26, 28, 55-59] und Na- β'' -Al₂O₃ [16, 28, 38, 57, 60-66] angegeben. Der Übersichtlichkeit halber sind jeweils nur die oberen und unteren Grenzen dieser Werte eingetragen. Zusätzlich sind die Leitfähigkeitsdaten der Materialien angegeben, die in der vorliegenden Arbeit verwendet wurden. Tabelle 4.2 gibt Einzelheiten zu den in der Literatur verwendeten Materialien und Messmethoden.

Die Leitfähigkeitsdaten streuen sowohl für die β'' - (Abb. 4.5, graue Fläche) als auch für die β -Phase (Abb. 4.5, schraffierte Fläche) über mehrere Größenordnungen. Für keine der beiden Phasen existiert ein allgemein gültiger Leitfähigkeitswert. Die höchste ionische Leitfähigkeit, die für die β'' -Phase gemessen wurde, ist um Faktor Fünf größer als die der β -Phase. Auch die geringste Leitfähigkeit für β'' weist einen höheren Wert auf als im Fall der β -Phase. Im Mittel besitzt die β'' -Phase demnach eine größere Leitfähigkeit als die β -Phase. Die Temperaturabhängigkeit besitzt sowohl für die β'' - als auch für die β -Phase dieselbe Tendenz. Die Leitfähigkeit nimmt mit sinkender Temperatur ab.

Die Ursachen für die Streuung sind vielfältig. Neben dem Einfluss der unterschiedlichen Stabilisierungskationen (MgO und/oder Li₂O) [15-17, 38, 66-68] sowie den unterschiedlichen Gefügen und Korngrößen, sind die bei den Messungen verwendeten Elektroden eine wesentliche Ursache. Die Einfögrung in Abb. 4.5 zeigt den Unterschied im Leitfähigkeitsverhalten beim Einsatz verschiedener Elektroden [65]. Diese Ergebnisse deuten darauf hin, dass die Elektroden, d.h. deren elektrisch leitende Phasen und das Niveau des elektrochemischen Potentials, einen Einfluss auf die Leitfähigkeitmessung haben.

Leitfähigkeitsdaten für einkristallines Na-beta-Aluminiumoxid finden sich in [28, 38, 47, 48, 67, 69-74]. Auf deren Darstellung wurde aus Gründen der Übersichtlichkeit verzichtet.

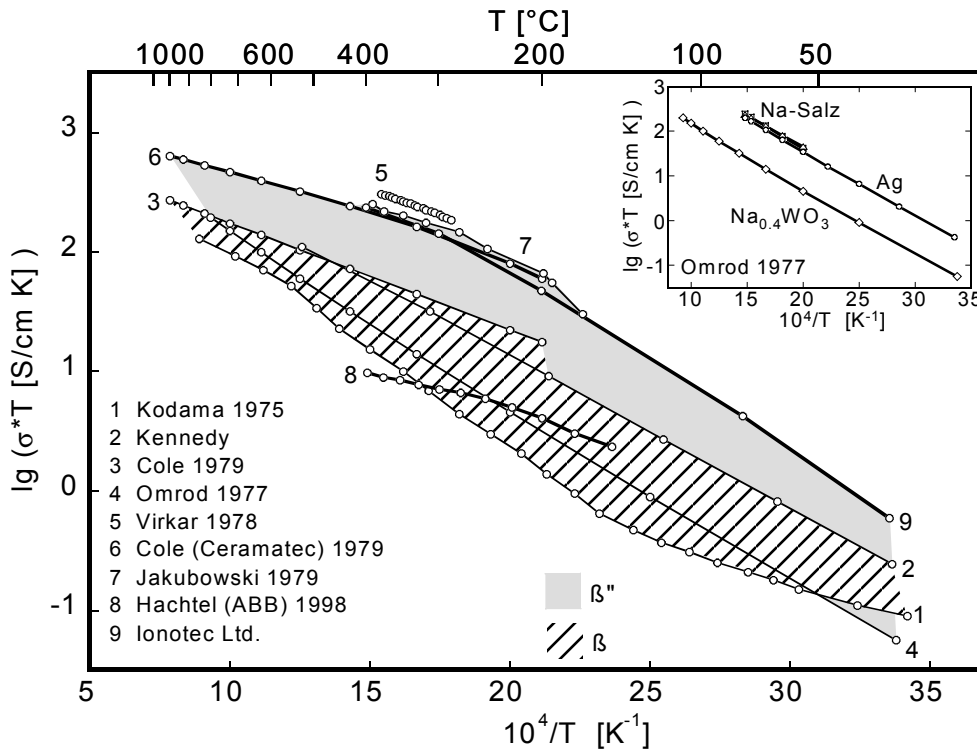


Abb. 4.5: Ionische Leitfähigkeit in polykristallinem Na-β- und Na-β''-Al₂O₃ als Funktion der Temperatur (Einfügung: Einfluss der Elektroden; Legende, s. Tabelle 4.2)

Literatur	Phase	Na ₂ O [Gew-%]	Stabilisator	Methode	Elektroden
Kodama [55]	β	—	—	AC, 0,5-20 kHz	—
Kennedy [26]	β	—	—	—	—
Cole [56]	β	6,62	—	DC	Mo, Na-Dampf
Omrod [75]	β''	—	MgO+Li ₂ O	AC, 500 kHz	Na _{0,4} WO ₃
Virkar [66]	β'' grob	8,80	Li ₂ O	AC, 30 kHz	NaNO ₂ /NaNO ₃
Cole [56]	β''	8,89	Li ₂ O	DC	Mo, Na-Dampf
Jakubowski [64]	β''	—	Li ₂ O	AC, 1-10 ⁴ kHz	—
Hachtel [62]	β''	—	MgO	AC	Pt
Ionotec [63]	β''	—	Li ₂ O	—	—

Tabelle 4.2: Einzelheiten zu den in Abb. 4.5 dargestellten Leitfähigkeitsdaten (AC: Impedanzmessung, DC: 4-Punkt-Methode)

4.1.3.2 Literaturübersicht zur elektronischen Leitung

Die Literaturdaten für die p- und n-elektronische Leitung in polykristallinem NBA sind in Abb. 4.6 als ELP dargestellt. Wurden in den Originalarbeiten p- und n-elektronische Teilleitfähigkeiten bestimmt, sind diese in ELP umgerechnet. Das untersuchte Material, die Messmethode und die verwendeten Messzellen sind in Tabelle 4.3 angegeben.

Die Literaturdaten für den n-Leitungsparameter a_{\ominus} weisen kaum eine Streuung auf. Die aus der Literatur bekannten Daten für den p-Leitungsparameters a_{\oplus} zeigen tendenziell vergleichbare Temperaturabhängigkeiten, die Absolutwerte streuen jedoch erheblich. Während sich die Werte im Bereich hoher Temperaturen um etwa 6 Größenordnungen unterscheiden, beträgt der Unterschied bei geringen Temperaturen bis zu 25 Größenordnungen (Abb. 4.6). Teilweise ist der Unterschied auf eine falsche Interpretation der Messdaten zurückzuführen, wie von Näfe [3] für die Daten der gestrichelten Kurven 2 und 3 in Abb. 4.6 gezeigt wurde.

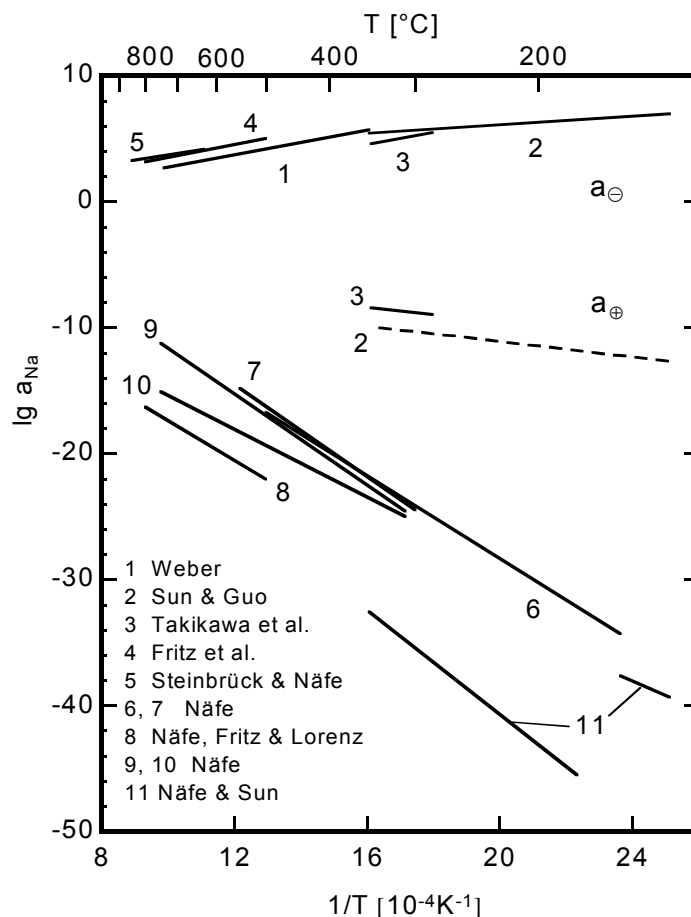


Abb. 4.6: Literaturdaten für n- und p-ELP in NBA als Funktion der Temperatur (1: [14], 2: [18], 3: [19], 4: [15], 5: [17], 6, 7: [2], 8: [1], 9, 10: [4], 11: [3])

Literatur	Phase	Stabil.	Methode	Messzelle
Weber [14]	β''	—	AMTEC	(-) Na NBA Na (+)
Sun [18]	β	MgO	HW	(-) Na NBA C (+)
Takikawa [19]	β	MgO	HW	(-) Na NBA Ni (+)
Fritz [15]	β''	MgO	HW	(-) Na NBA Mo (+)
Steinbrück [17]	β''	MgO Li ₂ O	Permeation	(-) Na NBA Na (+)
Näfe [2]	β	—	ZSM	CO ₂ , O ₂ , Na ₂ CO ₃ NBA Na
Näfe [1]	β''	MgO	HW	(-) Na NBA Mo (+)
Näfe [3]	β	MgO	HW	(-) Na NBA C (+)
Näfe [4]	β''	—	ZSM	CO ₂ , O ₂ , Na ₂ CO ₃ NBA Na ₂ Ti ₆ O ₁₃ , TiO ₂ , O ₂

Tabelle 4.3: Einzelheiten zu den in Abb. 4.6 dargestellten *n*- und *p*-ELP (ZSM: Zellspannungsmethode, HW: Hebb-Wagner-Polarisationsmethode)

Das elektronische Leitungsvermögen in einkristallinem Material wurde von Whittingham [47, 76] an Ag-beta-Al₂O₃-Einkristallen durch Bestimmung der elektronischen Überföhrungszahl untersucht. Von Semkow [77] sind Polarisationsmessungen an polykristallinem Ca-beta-Al₂O₃ bekannt, dessen elektronische Leitfähigkeit in derselben Größenordnung liegt wie die von beta-Al₂O₃ mit einwertigen Kationen. Die elektronische Leitfähigkeit in Fe-dotiertem Na-beta-Al₂O₃ wurde von Kennedy [78, 79] untersucht. Diese läuft nach dem „electron hopping“-Mechanismus ab, der auf der Reduktion der Fe³⁺- zu Fe²⁺-Ionen basiert [80].

4.2 Zellspannung nach Wagner

Betrachtet wird NBA als Festelektrolyt in einer galvanischen Zelle. Beide Seiten des Festelektrolyten werden mit Elektrodenmaterialien definierter Na-Aktivität ins Gleichgewicht gebracht. An den Oberflächen und im Inneren des Festelektrolyten stellen sich die im vorangegangenen Kapitel behandelten Fehlordnungsgleichgewichte ein. Für das Gesamtsystem gilt aus Elektroneutralitätsgründen unter der Bedingung, dass dem System kein Strom entnommen wird und die ionischen und elektronischen Teilstromdichten i_{Na^+} und i_e gleich groß sind.

$$\bar{i}_{\text{Na}^+} = -\bar{i}_e \quad (4.19)$$

Kommt es nach Gl. (4.19) im Inneren des Festelektrolyten zwischen den Elektroden bzw. FE-Oberflächen zu einem Ladungs- und Stofftransport, so sind die beiden Teilstromdichten bei diesem partiellen internen Kurzschluss einander entgegengerichtet. Das heißt, dass die Stromdichte der jeweiligen Minoritätsladungsträger die Größe der Strombilanz bestimmt.

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

$$\bar{i}_k = -\frac{\sigma_k}{z_k \cdot F} \cdot \text{grad } \eta_k \quad (4.20)$$

Aus den Gleichungen (4.19) und (4.20) folgt ($z_e = -1$, $z_{\text{Na}^+} = 1$):

$$\sigma_{\text{Na}^+} \cdot \text{grad } \eta_{\text{Na}^+} = \sigma_e \cdot \text{grad } \eta_e \quad (4.21)$$

Die elektrochemischen Potentiale der Na-Ionen η_{Na^+} und der Elektronen η_e stehen über die Defektgleichgewichte (4.6) bzw. (4.7) miteinander in Verbindung. Durch die Kombination der Spezies Na_{Na} und $[\text{V}'_{\text{Na}}]$ zum Gitterbauelement Na^+ kann das elektrochemische Gleichgewicht im gesamten FE wie folgt formuliert werden ($\eta_{\text{Na}} \equiv \mu_{\text{Na}}$):

$$\eta_{\text{Na}} = \eta_{\text{Na}^+} + \eta_e \quad (4.22)$$

In Abhängigkeit von den Teilleitfähigkeiten und dem Gradienten des chemischen Potentials μ_{Na^+} stellt sich ausgehend von Gl. (4.20) das elektrochemische Potential der Elektronen η_e (NBA) über den FE ein. Für den Gradienten dieses Potentials ergibt sich aus (4.21) und (4.22):

$$\text{grad } \eta_e = t_i \cdot \text{grad } \mu_{\text{Na}} \quad (4.23)$$

Der FE steht mit den elektrisch leitenden metallischen Phasen (Me) der Elektroden im Gleichgewicht. Das elektrochemische Potential der Elektronen in NBA ist (μ_e : chemisches Potential der Elektronen, φ : elektrisches Potential):

$$\eta_e^{\text{NBA}} = \eta_e^{\text{Me}} = \mu_e^{\text{Me}} - F \cdot \varphi \quad (4.24)$$

Sind die metallischen Kontakte aus demselben Material ($\mu'_e(\text{Me}) = \mu''_e(\text{Me})$) gilt:

$$\text{grad } \eta_e = -F \cdot \text{grad } \varphi \quad (4.25)$$

Mit Gl. (4.23) ergibt sich folgender Zusammenhang zwischen dem Gradienten des elektrischen und dem Gradienten des chemischen Potentials:

$$\text{grad } \varphi = -\frac{t_i}{F} \cdot \text{grad } \mu_{\text{Na}} \quad (4.26)$$

Die beschriebenen Verhältnisse entsprechen denen einer galvanischen FE-Zelle bei stromloser Messung der Zellspannung. Gl. (4.26) kann für den eindimensionalen Fall auf einfache Weise integriert werden. Mit der Aktivitätsabhängigkeit des chemischen Potentials

$$\mu_{\text{Na}} = \mu_{\text{Na}}^{\circ} + RT \ln a_{\text{Na}} \quad (4.27)$$

liefert die Integration zwischen den beiden FE-Seiten die Zellspannung U:

$$U = -\frac{RT}{F} \int_{a'_{\text{Na}}}^{a''_{\text{Na}}} t_i d \ln a_{\text{Na}} \quad (4.28)$$

Gl. (4.28) ist die von Wagner [8, 9] abgeleitete und nach ihm benannte Zellspannungsgleichung.

Mit dem Ausdruck für die ionische Überföhrungszahl der Na-Ionen nach Gl. (4.18) und der Randbedingung:

$$\frac{a_{\oplus}}{a_{\ominus}} \ll \frac{1}{4} \quad (4.29)$$

kann das Integral von Gl.(4.28) gelöst werden. Es ergibt sich die allgemeine integrierte Form der Wagner'schen Gleichung, die für eine Na-Konzentrationskette in dem durch Bedingung (4.29) begrenzten Aktivitätsbereich gilt:

$$U = -\frac{RT}{F} \ln \left[\frac{(a''_{\text{Na}} + a_{\oplus}) \cdot (a'_{\text{Na}} + a_{\ominus})}{(a''_{\text{Na}} + a_{\ominus}) \cdot (a'_{\text{Na}} + a_{\oplus})} \right] \quad (4.30)$$

In dieser wird der Einfluss der elektronischen Überföhrung auf die Spannung einer galvanischen Zelle, d.h. der Spannungsverlust innerhalb des FE quantitativ durch die Elektronenleitungsparameter a_{\oplus} und a_{\ominus} erfasst, die im Zusammenhang mit den für die Integration erforderlichen Konstanten stehen.

Liegen die Na-Potentiale beider Elektroden im p-leitenden Bereich, ist mit folgenden Bedingungen zu rechnen: $a_{\ominus} \gg a'_{\text{Na}}, a''_{\text{Na}}; a_{\oplus} \cong a'_{\text{Na}}, a''_{\text{Na}}$

$$U = -\frac{RT}{F} \ln \left[\frac{a''_{\text{Na}} + a_{\oplus}}{a'_{\text{Na}} + a_{\oplus}} \right] \quad (4.31)$$

Für den idealen Fall eines rein ionisch leitenden FE ($a_{\oplus} \rightarrow 0$, $a_{\ominus} \rightarrow \infty$) oder für den Fall, dass a''_{Na} und a'_{Na} im Gebiet reiner Ionenleitung liegen ($a_{\oplus} \ll a'_{\text{Na}}$, $a''_{\text{Na}} \ll a_{\ominus}$) wird die Zellspannung identisch mit der Gleichgewichtszellspannung:

$$U_{\text{N}} = -\frac{RT}{F} \ln \left[\frac{a''_{\text{Na}}}{a'_{\text{Na}}} \right] \quad (4.32)$$

und Gl. (4.29) geht in die Nernst'sche Gleichung für eine Na-Konzentrationszelle über.

Die Beobachtungen aus experimentellen Untersuchungen [1, 2, 4, 6] lassen, wie in Kapitel 3.1 erörtert, darauf schließen, dass die elektronischen Transporteigenschaften eines FE unter bestimmten Bedingungen mit den defektchemischen Erwartungen nicht übereinstimmen. Der elektronische Leitungsparameter kann sich an das chemische Potential in der Umgebung des FE anpassen. Um diese Abhängigkeit des p-Leitungsparameters vom chemischen Potential quantitativ zu erfassen wird ein p-Leitungsparameter empirisch in Gl. (4.31) eingeführt, der nur innerhalb eines begrenzten Aktivitätsbereiches konstant ist und sich schrittweise von Bereich zu Bereich ändert. Ausgehend von dieser Näherung folgt, dass sich der p-Leitungsparameter, der vom chemischen Potential der ME bestimmt wird, von dem, der durch das chemische Potential der RE beeinflusst wird, unterscheidet. Die Zellspannung kann somit, ausgehend von Gl. (4.31) und Gl. (4.32), wie folgt beschrieben werden:

$$U = U_{\text{N}} - \frac{RT}{F} \cdot \ln \left(1 + \frac{a''_{\oplus}}{a''_{\text{Na}}} \right) + \frac{RT}{F} \cdot \ln \left(1 + \frac{a'_{\oplus}}{a'_{\text{Na}}} \right) \quad (4.33)$$

Da die Größen a''_{\oplus} und a'_{\oplus} nicht notwendigerweise miteinander im Zusammenhang stehen, können die Verhältnisse $a'_{\oplus}/a'_{\text{Na}}$ und $a''_{\oplus}/a''_{\text{Na}}$ beliebige Größenordnungen annehmen. Aus diesem Grund kann z.B. der zweite logarithmische Term in Gl. (4.31) die Abweichung von der Nernst'schen Spannung teilweise ausgleichen. Das bedeutet, dass der Unterschied zwischen der experimentellen und der Nernst'schen Zellspannung sehr gering sein kann, obwohl a''_{\oplus} und a'_{\oplus} auch nicht näherungsweise vernachlässigbar sind. Daraus ist abzuleiten, dass der Vergleich der experimentellen Zellspannung mit der Nernst'schen Zellspannung kein objektives Maß für das Ausmaß der p-Leitfähigkeit in einem FE ist.

Der effektiv wirksame a_{\oplus} -Wert des FE ergibt sich über die gesamte FE-Breite, d.h. als Integral zwischen der ME-Seite mit a''_{\oplus} und der RE-Seite mit a'_{\oplus} .

Elektrodenpolarisation

Neben dem zuvor betrachteten Spannungsabfall innerhalb des FE kann es als Folgeerscheinung der elektronischen Leitung zur Polarisation der Elektroden kommen, die zu einem Spannungsabfall innerhalb der Elektroden führt. Die treibende Kraft für die Elektrodenpolarisation ist der Gradient im chemischen Potential zwischen den beiden Elektroden bedingt durch einen Aktivitätsunterschied. Dessen Ausgleich wird vom System angestrebt, was zu einer Erhöhung bzw. Erniedrigung der Elektrodenaktivität führt. Die Nivellierung der Elektrodenaktivitäten ist nur dann möglich, wenn durch elektronische Leitung auch die ionische Leitung zum Aktivitätsausgleich ermöglicht wird (vgl. Gl. (4.19)).

4.3 Prinzip der Zellspannungsmessung

In der vorliegenden Arbeit wurde die Zellspannung von potentiometrischen galvanischen Zellen gemessen. Eine galvanische Zelle ist grundsätzlich aus der Messelektrode (ME), der Referenzelektrode (RE) und dem Festelektrolyten (NBA) aufgebaut (Abb. 4.7). Die hier betrachtete Zelle ist eine Natrium-Konzentrationszelle, wobei a'_{Na} und a''_{Na} die Aktivitäten an den beiden Phasengrenzen ' und ' ' zwischen dem FE und der RE bzw. ME darstellen. Die beiden Na-Aktivitäten bestimmen entsprechend Gln. (4.30) – (4.32) die Größe der Zellspannung.

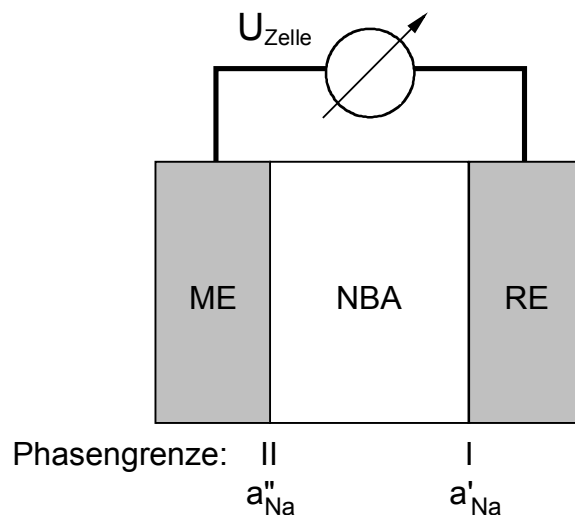


Abb. 4.7: Schematische Darstellung einer potentiometrischen galvanischen Zelle

Den Aufbau der galvanischen Zelle gibt die im Folgenden verwendete Schreibweise wieder:



Durch den Transfer eines Ladungsträgers (vgl. Gleichgewichte (4.6) und (4.7)) im vorliegenden Fall Na-Ionen und Elektronen, zwischen zwei miteinander in Kontakt stehenden Phasen, hier der ME und NBA (Phasengrenze II) bzw. RE und NBA (Phasengrenze I) entsteht ein elektrochemisches Gleichgewicht, für das gilt:

$$\eta_i^{\text{ME}} = \eta_i^{\text{NBA}} \quad \text{und} \quad \eta_i^{\text{NBA}} = \eta_i^{\text{RE}} \quad (4.35)$$

Ursache für die Entstehung ist der Unterschied im chemischen und im elektrischen Potential der Ladungsträger innerhalb der Phasen, so dass mit Gl. (4.35) und $\eta_i = \mu_i + z_i F \phi$ folgender Zusammenhang gilt:

$$\Delta \mu_i^{\text{II,I}} = -F \cdot \Delta \phi^{\text{II,I}} \quad (4.36)$$

Der Unterschied des chemischen Potentials an den Phasengrenzen I und II $\Delta \mu_i^{\text{II,I}}$, dessen Ausgleich das System anstrebt, resultiert aus der Aktivitätsdifferenz $a''_{\text{Na}} \neq a'_{\text{Na}}$ (vgl. Gl. (4.27)) und wird aufgrund der Einstellung des elektrochemischen Gleichgewichts durch die elektrische Potentialdifferenz $\Delta \phi^{\text{II,I}}$ ausgeglichen. Es findet kein Aktivitätsausgleich statt. Die elektrische Potentialdifferenz führt, wie in Kapitel 4.2 beschrieben, zur Zellspannung.

Verändert sich die elektrische Potentialdifferenz $\Delta \phi$ durch inneren oder äußeren Kurzschluss (Störung des elektrochemischen Gleichgewichts), ändert sich der Unterschied des chemischen Potentials durch Ionenwanderung (Aktivitätsangleichung).

4.4 Zellen

Die zur Charakterisierung der p-Leitung verwendeten Zellen sind wie folgt aufgebaut:



Die Schreibweise ist so gewählt, dass die Polarität der links stehenden Elektrode das Vorzeichen der Zellspannung festlegt. Da im vorliegenden Fall jeweils die ME auf der linken und die RE auf der rechten Seite steht, ist die Polarität der ME jeweils identisch mit dem Vorzeichen der Zellspannung.

4.5 Elektrodensysteme

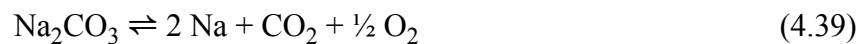
Auswahlkriterien

Grundsätzlich muss gewährleistet sein, dass das Elektrodenpotential reversibel ist und über die Dauer der Messung konstant bleibt. An der Grenzfläche zwischen Elektrode und FE muss ein Austausch der Na-Ionen stattfinden. Für die vorliegende Arbeit wurden zusätzliche Anforderungen an die Elektroden gestellt:

- ⇒ Die Na-Aktivität der ME soll über einen möglichst großen a_{Na} -Bereich kontinuierlich einstellbar sein.
- ⇒ Um einen unterschiedlich starken Einfluss der p-elektronischen Leitung auf das FE-Verhalten untersuchen zu können, sollen unterschiedliche Aktivitätsbereiche abgedeckt werden (vgl. Abb. 4.4). Wünschenswert sind Aktivitäten nahe am a_{\oplus} -Wert des Materials (vgl. Abb. 4.4), d.h. an der Grenze zwischen p- und ionischer Leitung bei relativ niedrigen Na-Aktivitäten.

4.5.1 Messelektroden

Elektroden mit chemischen Gleichgewichtssystemen aus Natriumsalzen, die mit den entsprechenden Säure-Anhydriden im Gleichgewicht stehen, erfüllen die genannten Anforderungen. Für die vorliegende Arbeit wurde folgendes Natriumsalz-Gas-System ausgewählt.



In Abhängigkeit von der Temperatur und den jeweiligen Partialdrücken der Gase stellt sich nach Gleichung (4.39) an der ME eine definierte Na-Aktivität ein. Diese kann aus dem Zusammenhang zwischen der freien Standard-Reaktionsenthalpie $\Delta_{\text{R}}G^{\circ}$

$$\Delta_{\text{R}}G^{\circ} = -RT \cdot \ln K \quad (4.40)$$

und der Gleichgewichtskonstanten K der Reaktion (4.39) berechnet werden:

$$K = \frac{a_{\text{Na}}^2 \cdot p_{\text{CO}_2} \cdot p_{\text{O}_2}^{1/2}}{a_{\text{Na}_2\text{CO}_3}} \quad (4.41)$$

Es ergibt sich für das Karbonat-System ($a''_{\text{Na}_2\text{CO}_3} = 1$)

$$\ln a''_{\text{Na}} = \frac{\Delta_B G^\circ_{\text{Na}_2\text{CO}_3} - \Delta_B G^\circ_{\text{CO}_2}}{2 RT} - \frac{1}{2} \ln p_{\text{CO}_2} - \frac{1}{4} \ln p_{\text{O}_2} \quad (4.42)$$

wobei $\Delta_B G^\circ_{\text{Na}_2\text{CO}_3}$ und $\Delta_B G^\circ_{\text{CO}_2}$ die freien Standard-Bildungsenthalpien für Na_2CO_3 , und CO_2 bezeichnen. R , T , p_{CO_2} und p_{O_2} stehen für die Gaskonstante, die absolute Temperatur und den CO_2 - und O_2 -Partialdruck der Gasatmosphäre.

Die mit der gewählten Elektrode einstellbaren Aktivitätsbereiche sind in Abb. 4.8 im Vergleich mit Literaturdaten des p -Leitungsparameters dargestellt. Das Elektrodensystem für $\text{Na}_2\text{CO}_3 \mid \text{CO}_2, \text{O}_2$ erlaubt isotherme Aktivitätsänderungen über $3\frac{1}{2}$ Größenordnungen.

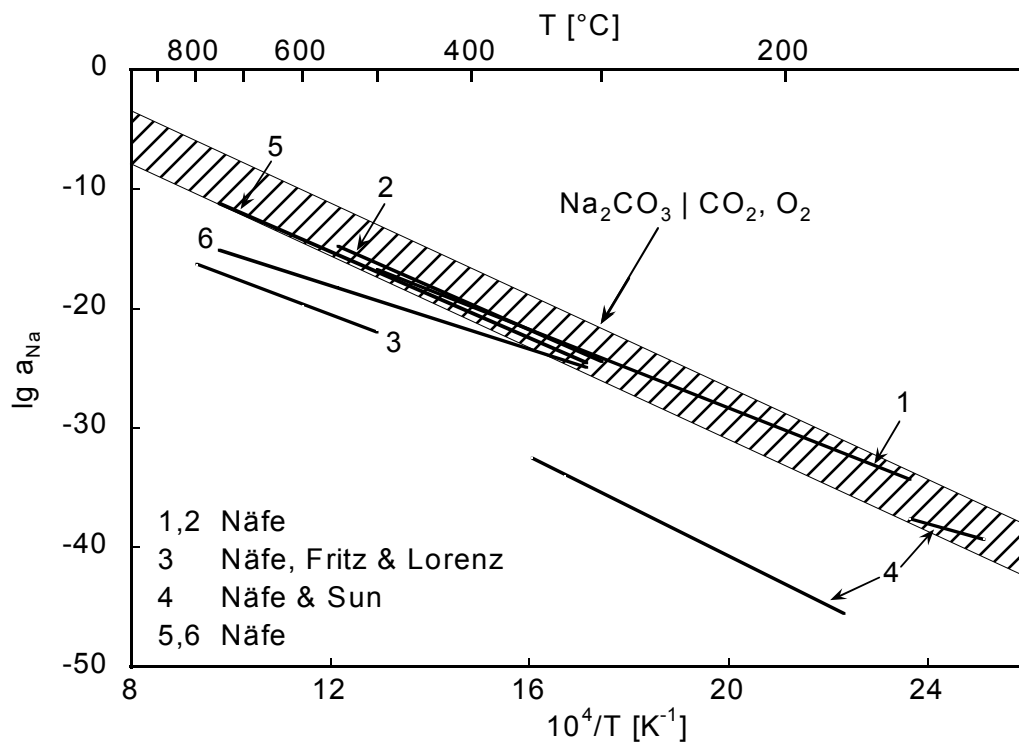


Abb. 4.8: Realisierbare Na-Aktivitäten (Partialdruckgrenzen: 1ppm / 50 Vol-%) im Vergleich mit Literaturdaten für den p -Leitungsparameter a_{\oplus} von NBA (1, 2: [2], 3: [1], 4: [3] 5, 6: [4])

4.5.2 Referenzelektroden

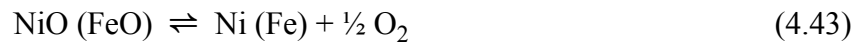
Für die Referenzelektroden werden zwei unterschiedliche Elektrodensysteme ausgewählt, die Na-Aktivitäten in verschiedenen Bereichen einstellen:

Metall-Glas-Elektrode: Fe,Ni (FeNi48), FeO,NiO (Glas) | NBA

Natriumsilikat-Elektrode: $\text{NaSi}_x\text{O}_{2x+1/2}$, SiO_2 | O_2

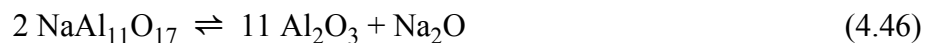
Metall-Glas-Elektrode [11]

Das chemische Potential dieser RE wird durch ein komplexes Gleichgewicht bestimmt. Mit Hilfe der Oxide einer FeNi-Legierung mit 48 Gew-% Ni (FeNi48), die an der Oberfläche der metallischen Komponente gebildet und in einer angrenzenden Glasphase gelöst werden [11], wird ein Sauerstoffpotential fixiert:



$$\frac{1}{2} \ln p_{\text{O}_2} (\text{FeNi48}) = \frac{\Delta_B G_{\text{MeO}}}{RT} + \ln a_{\text{MeO}} - \ln a_{\text{Me}} \quad (4.44)$$

Dieses Sauerstoffpotential steht im Gleichgewicht mit dem Natriumoxid, welches im Elektrolyten gelöst ist und aus dem Phasengleichgewicht zwischen β'' - und β - Al_2O_3 (Gl. (4.47)) oder β - und α - Al_2O_3 (Gl. (4.48)) resultiert:



Auf diese Weise wird eine Na-Aktivität eingestellt:



$$\ln a'_{\text{Na}} = \frac{\Delta_B G_{\text{Na}_2\text{O}}}{2RT} + \frac{1}{2} \ln a_{\text{Na}_2\text{O}} - \frac{1}{4} \ln p_{\text{O}_2} \quad (4.48)$$

und mit Gl. (4.44) ergibt sich für die Na-Aktivität der Metall-Glas-Elektrode:

$$\ln a'_{\text{Na}} = \frac{\Delta_B G_{\text{Na}_2\text{O}} - \Delta_B G_{\text{MeO}}}{2RT} + \frac{1}{2} \ln a_{\text{Na}_2\text{O}} - \frac{1}{2} \ln a_{\text{MeO}} + \frac{1}{2} \ln a_{\text{Me}} \quad (4.49)$$

bzw. mit der Annahme, dass $a_{\text{MeO}} = 1$ ist:

$$\ln a'_{\text{Na}} = \frac{\Delta_{\text{B}}G_{\text{Na}_2\text{O}} - \Delta_{\text{B}}G_{\text{MeO}}}{2RT} + \frac{1}{2} \ln a_{\text{Na}_2\text{O}} + \frac{1}{2} \ln a_{\text{Me}} \quad (4.50)$$

Natriumsilikat-Elektrode [81]

Steht Natriumsilikat mit der Zusammensetzung $\text{NaSi}_x\text{O}_{2x+1/2}$ mit Sauerstoff der Umgebung, und SiO_2 im Gleichgewicht, so wird nach:



eine Na-Aktivität in Abhängigkeit vom Sauerstoffpartialdruck eingestellt.

$$\ln a'_{\text{Na}} = \frac{\Delta_{\text{B}}G_{\text{NaSi}_x\text{O}_{2x+1/2}} - x \cdot \Delta_{\text{B}}G_{\text{SiO}_2}}{RT} - \frac{1}{4} \ln p_{\text{O}_2} \quad (4.52)$$

Dabei sind $\Delta_{\text{B}}G_{\text{SiO}_2}^\circ$ und $\Delta_{\text{B}}G_{\text{NaSi}_x\text{O}_{2x+1/2}}^\circ$ die freien Standard-Bildungsenthalpien für SiO_2 und $\text{NaSi}_x\text{O}_{2x+1/2}$. SiO_2 muss in ausreichender Menge vorliegen, damit eine Aktivität gleich eins gewährleistet ist. Im Gegensatz zur Metall-Glas-Elektrode hängt die Aktivität der Natriumsilikat-Elektrode vom Sauerstoffpartialdruck der umgebenden Gasatmosphäre ab.

Aus den Gln. (4.32), (4.42) und (4.52) ergibt sich für die theoretische Zellspannung folgender Zusammenhang:

$$U = \frac{R \cdot T}{2 \cdot F} \cdot \ln p_{\text{CO}_2} - \frac{\Delta_{\text{B}}G_{\text{Na}_2\text{CO}_2} - \Delta_{\text{B}}G_{\text{CO}_2} - 2 \cdot (\Delta_{\text{B}}G_{\text{NaSi}_{1,2}\text{O}_{2,9}} - 1,2 \cdot \Delta_{\text{B}}G_{\text{SiO}_2})}{2 \cdot F} \quad (4.53)$$

4.6 Ermittlung des p-Elektronenleitungsparameters a_{\oplus}

Die Ermittlung des p-Elektronenleitungsparameters a_{\oplus} aus den experimentellen Daten erfolgt durch zwei voneinander unabhängigen Varianten.

Variante A: Die Auswertung basiert auf dem Vergleich der Messung mit elektronischer Überführung mit der von elektronischer Leitung unbeeinflussten Nernst'schen Spannung. Es wird für jeden Zellspannungswert der Messreihe der a_{\oplus} -Wert, im Folgenden als \bar{a}_{\oplus} bezeichnet, in Abhängigkeit von der ME- und RE-Aktivität mit der Wagner'schen Gleichung berechnet. Es ist:

$$\lg \bar{a}_{\oplus} = \lg \left(a''_{\text{Na}} \cdot \exp \left(\frac{F \cdot U}{R \cdot T} \right) - a'_{\text{Na}} \right) - \lg \left(1 - \exp \left(\frac{F \cdot U}{R \cdot T} \right) \right) \quad (4.54)$$

Variante B: Der Auswertung der Zellspannungsmessungen mit elektronischer Leitung liegt die Aktivitätsabhängigkeit der Zellspannung ohne Kenntnis der Nernst'schen Spannung zugrunde. Die Wagner'sche Gleichung wird durch eine nicht-lineare Regression an die Daten einer isothermen Messung angepasst. Der a_{\oplus} -Wert resultiert aus dem Optimierungsparameter und wird nachfolgend als $\bar{\bar{a}}_{\oplus}$ bezeichnet.

Während der $\bar{\bar{a}}_{\oplus}$ -Wert ein über den Aktivitätsbereich einer isothermen Messung gemittelter Wert ist, berücksichtigt der \bar{a}_{\oplus} -Wert die Aktivitätsänderung innerhalb einer Messung. Der effektiv wirksame a_{\oplus} -Wert des FE kann mit Hilfe des $\bar{\bar{a}}_{\oplus}$ - bzw. \bar{a}_{\oplus} -Wertes und den empirisch eingeführten Größen a''_{\oplus} und a'_{\oplus} (vgl. Gl. (4.33)) beschrieben werden.

4.7 Zelle zur Bestimmung des Referenzelektrodenpotentials

Die Berechnung der RE-Aktivität nach Variante A erfordert, wie aus Gleichung (4.50) bzw. (4.52) ersichtlich ist, die Kenntnis der thermodynamischen Daten der beteiligten Substanzen. Im Fall der Metall-Glas-Elektrode ist nicht bekannt, welches der beiden Me/MeO-Gleichgewichte (4.43) die Einstellung des Sauerstoffpartialdruckes bestimmt oder ob es zu einer Überlagerung dieser Gleichgewichte kommt. Deshalb muss die Na-Aktivität auf experimentellem Wege bestimmt werden. Dasselbe trifft auf die Natriumsilikat-Elektrode zu. Hier ergibt sich das Problem aus der Tatsache, dass die Stöchiometrie des Natriumsilikats unbekannt ist, und demzufolge die erforderlichen thermodynamischen Daten nicht verfügbar sind.

Aus diesen Gründen wurde eine Messzelle entwickelt, die es ermöglicht, mit dem gleichen Festelektrolytmaterial und den gleichen Elektroden, die in Zelle I und II elektronische Leitung im Festelektrolyten erzeugten, die RE-Aktivität ohne den störenden Einfluss elektronischer Leitung zu bestimmen. Anders als bei der zuvor vorgestellten Messmethode, die auf einer Na-Konzentrationszelle basiert, wird in diesem Fall eine Sauerstoffkonzentrationszelle mit Y_2O_3 -stabilisiertem ZrO_2 als FE zur Messung verwendet (Gl. (4.55) bzw. (4.56)), die in Abb. 4.9 schematisch dargestellt ist.

Die Elektroden sind aus zwei Schichten aufgebaut. Die äußeren Elektrodenschichten bilden die in Kapitel 4.5.1 bzw. 4.5.2 vorgestellten Elektrodensystemen der ME bzw. RE, die für die Zellspannungsmessung zur Charakterisierung der p-Leitung verwendet werden. Die innere Schicht ist kurzgeschlossenes NBA, das in Kontakt mit der äußeren Schicht und dem YSZ-FE ist (vgl. Abb. 4.9). An der Phasengrenze wird jeweils zwischen der äußeren und der inneren Schicht entsprechend den in Kapitel 4.5.1 bzw. 4.5.2 angegebenen Gleichgewichten eine Na-Aktivität in Abhängigkeit von den äußeren Bedingungen (Druck, Temperatur) eingestellt (Gln. (4.42) bzw. (4.50) bzw. (4.52)).

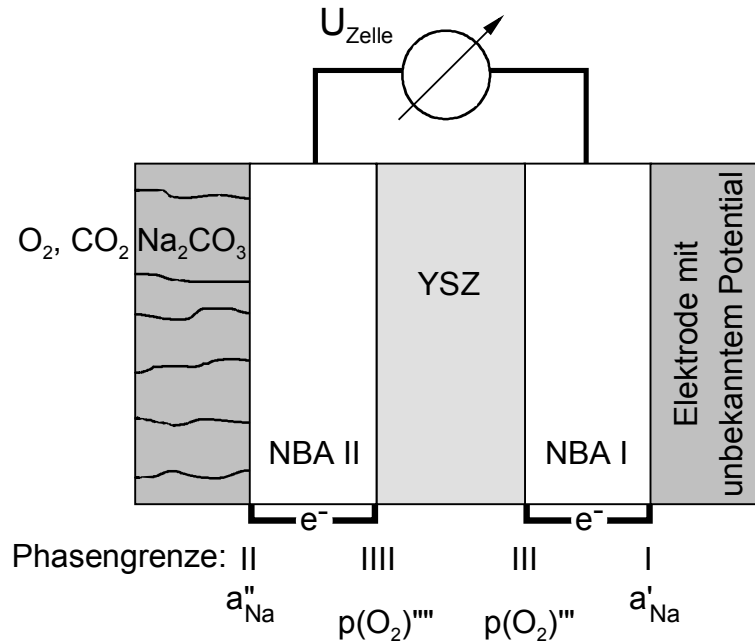
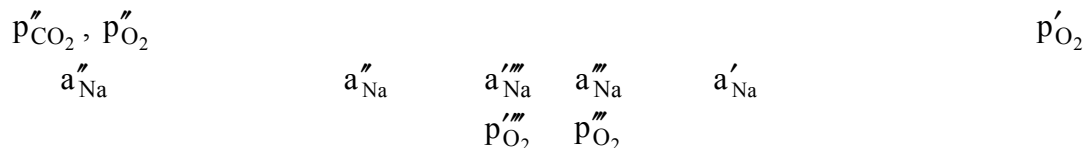


Abb. 4.9: Schematische Darstellung der Zelle zur Bestimmung der Elektrodenaktivität

Die zur Bestimmung der unbekanntenen Elektrodenaktivität verwendeten Zellen sind wie folgt aufgebaut (Typ III (4.55) und Typ IV (4.56))



Der elektronische Kurzschluss der NBA-Schichten führt dazu, dass das chemische Potential des Natriums innerhalb des NBA gleich ist, d.h. auch an der Phasegrenze III und III (NBA | YSZ) vorliegt. Daraus folgt für die Na-Aktivitäten a'''_{Na} und a''_{Na} an der Phasegrenze NBA | YSZ:

$$a''_{\text{Na}} = a'''_{\text{Na}} \quad \text{bzw.} \quad a'_{\text{Na}} = a''_{\text{Na}} \quad (4.57)$$

Diese Na-Aktivitäten und die Na₂O-Aktivität im NBA I bzw. II, die aus dem Phasengleichgewicht zwischen β''- und β-Al₂O₃ (Gl. (4.47)) bzw. β- und α-Al₂O₃ (Gl. (4.48)) resultiert, bestimmen entsprechend Gleichgewicht (4.47) das Sauerstoffpotential an den Phasegrenzen III und III. Es stellt sich folgender Sauerstoffpartialdruck ein:

$$\ln p'''_{\text{O}_2} = \frac{2 \cdot \Delta_B G_{\text{Na}_2\text{O}}}{RT} + 2 \cdot \ln a'_{\text{Na}_2\text{O}} - 4 \ln a'_{\text{Na}} \quad (4.58)$$

$$\ln p_{\text{O}_2}''' = \frac{2 \cdot \Delta_B G_{\text{Na}_2\text{O}}}{RT} + 2 \cdot \ln a_{\text{Na}_2\text{O}}'' - 4 \ln a_{\text{Na}}'' \quad (4.59)$$

Mit der Gleichgewichtszellspannung einer Sauerstoff-Konzentrationszelle ohne elektronische Überführung:

$$U = \frac{RT}{4F} \ln \left[\frac{p_{\text{O}_2}'''}{p_{\text{O}_2}''} \right] \quad (4.60)$$

und den Gleichungen (4.58) und (4.59) ergibt sich folgender Ausdruck für die Zellspannung der vorliegenden Zelle:

$$U = \frac{RT}{F} \ln \left[\frac{a_{\text{Na}}'}{a_{\text{Na}}''} \right] + \frac{RT}{2F} \ln \left[\frac{a_{\text{Na}_2\text{O}}''}{a_{\text{Na}_2\text{O}}'} \right] \quad (4.61)$$

wobei $\ln a_{\text{Na}_2\text{O}}'' = f(a_{\text{Na}}'')$ und $\ln a_{\text{Na}_2\text{O}}' = f(a_{\text{Na}}')$ ist [12].

Ermittlung der Elektrodenaktivität

Die Zellspannung wird in Abhängigkeit von a_{Na}'' gleich Null, wenn die unbekannte Elektrodenaktivität a_{Na}' gleich der bekannten ME-Aktivität a_{Na}'' ist:

$$U = 0 \quad \text{für} \quad a_{\text{Na}}' = a_{\text{Na}}'' \quad (4.62)$$

Unabdingbare Voraussetzung für die Gültigkeit dieser Aussage ist, dass die Na_2O -Aktivitäten durch Verwendung von identischem Material für NBA I und NBA II dieselbe a_{Na} -Abhängigkeit besitzen. Es ist dann bei $a_{\text{Na}}'' = a_{\text{Na}}'$ auch $a_{\text{Na}_2\text{O}}'' = a_{\text{Na}_2\text{O}}'$.

a_{Na}'' wird während einer Messung so lange variiert, bis die Zellspannung gleich Null ist. Wird der Nulldurchgang während einer Messung nicht erreicht, erfolgt die Bestimmung dieses Wertes durch die Extrapolation der Messdaten mit Hilfe von Gl. (4.62) auf $U = 0$.

Ist die unbekannte Na-Aktivität a_{Na}' jedoch partialdruckabhängig wie im Fall der Natriumsilikat-Elektrode, so kann für den Nulldurchgang entsprechend Gl. (4.62) zwar ein a_{Na}' -Wert bestimmt werden. Dieser Wert lässt jedoch keine Aussage über die Partialdruckabhängigkeit der Na-Aktivität zu, da die Partialdrücke für den Nulldurchgang, im vorliegenden Fall p_{CO_2} und p_{O_2} im Gegensatz zur Aktivität nicht eindeutig festgelegt sind.

Für die Natriumsilikat-Elektrode wird aus diesem Grund aus den Messdaten die unbekannte freie Standard-Bildungsenthalpie des Natriumsilikats $\Delta_B G^\circ_{\text{NaSi}_x\text{O}_{2x+1/2}}$ bestimmt. Mit den Gln. (4.42) und (4.52) wird Gl. (4.61) zu:

$$U = \frac{RT}{2F} \ln p_{\text{CO}_2} - \frac{\Delta_B G_{\text{Na}_2\text{CO}_3} - \Delta_B G_{\text{CO}_2} - 2 \cdot (\Delta_B G_{\text{NaSi}_x\text{O}_{2x+1/2}} - x \cdot \Delta_B G_{\text{SiO}_2})}{2F} + \frac{RT}{2F} \ln \left(\frac{a''_{\text{Na}_2\text{O}}}{a'_{\text{Na}_2\text{O}}} \right) \quad (4.63)$$

Die Extrapolation der Messdaten mit Gl. (4.63) auf $U = 0$ führt unter Berücksichtigung der freien Standard-Bildungsenthalpie des Na_2CO_3 und CO_2 , $\Delta_B G^\circ_{\text{Na}_2\text{CO}_3}$ und $\Delta_B G^\circ_{\text{CO}_2}$, auf die freie Standard-Reaktionsenthalpie $\Delta_R G_{\text{Silikat}}$ der Reaktion (4.51). Aus dieser wird unter Verwendung der freien Standard-Bildungsenthalpie des SiO_2 $\Delta_B G_{\text{SiO}_2}$ die freie Standard-Bildungsenthalpie des Natriumsilikats $\Delta_B G_{\text{NaSi}_x\text{O}_{2x+1/2}}$ berechnet:

$$\Delta_B G_{\text{NaSi}_x\text{O}_{2x+1/2}} = \Delta_R G_{\text{Silikat}} + x \Delta_B G^\circ_{\text{SiO}_2} \quad (4.64)$$

Die Na_2O -Aktivität bzw. deren Aktivitätsabhängigkeit wird durch eine weitere von Näfe [12] beschriebene Messung ermittelt. Die Grundlagen dieser Messung und die Messzelle vom Typ V sind im Anhang (Kapitel 7.4) dargestellt. Sind die Werte für die freie Standard-Bildungsenthalpie bekannt, kann die Na-Aktivität a'_{Na} in Abhängigkeit vom O_2 -Partialdruck berechnet werden (Gl. (4.52)).

5 Experimentelle Arbeiten

5.1 Untersuchungsmethoden

Analyse der chemischen Zusammensetzung

Die Zusammensetzung der Materialien wurde mit Hilfe der optischen Emissionsspektroskopie (OES-ICP) in einem JY70 Plus (Jobin Yvon Instruments) bestimmt, wobei jeweils die Gehalte der Hauptbestandteile Na, Al, Mg und Li sowie die möglicher Verunreinigungen wie Fe, K und Ca ermittelt wurden. Die Proben wurden hydrothermal in konzentrierter Schwefelsäure bei 250 °C im Autoklaven aufgeschlossen. Die so hergestellten Lösungen wurden mit OES-ICP analysiert und mit Standardlösungen verglichen.

Die Zusammensetzung des Natriumsilikats wurde mit dem EDX-System INCA-Energy (Oxford Inc., Oxford, UK) bei einer Beschleunigungsspannung von 20 kV in einem DSM 982 GEMINI (Fa. Zeiss, Oberkochen) mit thermischem Schottky Feldemitter ermittelt.

Keramographische Präparation

Die NBA-Proben wurden zur Präparation nach Trippel [82] in Cu-haltigem Thermoplast warm eingebettet und trocken auf SiC-Papier bis zur Körnung von 1200 geschliffen. Poliert wurde mit Diamantspray bis zur Körnung 1 µm, danach wurde bis zur Körnung 0,25 µm geläppt. Aufgrund der Wasserempfindlichkeit des NBA wurde Butandiol als Schmiermittel verwendet. Die Endpolitur erfolgte mit kolloidalem SiO₂. Zur Sichtbarmachung des Gefüges wurden die ausgebetteten Proben thermisch an Luft bei 1400 °C 20 – 35 min geätzt.

Rasterelektronenmikroskopie

Für Gefügeaufnahmen wurde ein Stereocam 200 (Cambridge Instruments, GB) und ein DSM 982 GEMINI (Fa. Zeiss, Oberkochen) mit thermischem Schottky Feldemitter verwendet. Die Proben wurden zuvor mit einer Kohlenstoffschicht (~ 100 nm) bedampft.

Röntgendiffraktometrie

Die Röntgendiffraktometrie wurde mit einem Kristalloflex-Diffraktometer D5000 (Fa. Siemens, München) an NBA-Pulver durchgeführt. Für die Messung wurde Ni-gefilterte Cu-K_{α1+α2}-Strahlung ($\lambda = 1,54056 \text{ \AA}$) verwendet, wobei der Winkelbereich 2θ zwischen 10° und 80° mit einer Schrittweite von 0,02° und 10s je Messschritt durchfahren wurde. Die ermittelten Diffraktogramme wurden mit der JCPDS-Kartei [83] mit Hilfe des Programms Diffrac plus, EVA 5.0 (Bruker Analytic X-Ray Systems, USA) ausgewertet.

5.2 Festelektrolytmaterialien

5.2.1 NBA-Materialien

5.2.1.1 Chemische Zusammensetzung

Für die Messungen wurde kommerziell hergestelltes Li₂O- oder MgO-stabilisiertes Na-beta-Aluminiumoxid verschiedener Hersteller verwendet (s. Tabelle 5.1). Die Herstellung der Materialien erfolgte entweder durch isostatisches Trockenpressen (Ceramatec [84]) oder durch elektrophoretische Abscheidung (Ionotec [63], ABB [85]).

Hersteller		Ceramatec Inc., USA	Ionotec Inc., UK	ABB, Heidelberg
Oxidanteil ^a [Gew-%]	Al ₂ O ₃	85,97	88,99	87,48
	Na ₂ O	9,14	8,49	9,14
	Li ₂ O	0,65	0,71	—
	MgO	—	—	3,32
	Rest	4,24	1,81	0,06
Lieferform		Tablette ^b	Tablette ^b	Einseitig geschl. Rohr

Tabelle 5.1: Chemische Zusammensetzung und Lieferform der Na-(β+β'')-Al₂O₃-Ausgangsmaterialien (^aBestimmung durch chemische Analyse, ^bD = 16 mm, d = 3 mm)

Die Li₂O-stabilisierten Materialien von Ceramatec und Ionotec unterscheiden sich geringfügig in ihrem Na₂O- und Li₂O-Gehalt. Das Ceramatec-Material weist allerdings einen mit 3 Gew-% geringeren Al₂O₃-Gehalt auf, 4,2 Gew-% Oxidanteil sind unbekannt. Möglicherweise befinden sich im Ceramatec-Material weitere Zusätze, die als Sinterhilfsmittel o.ä. dienen. Die chemische Analyse ergab jedoch keine Hinweise auf die Art dieser Zusätze. Die zusätzlich analysierten Elemente K, Ca und Fe lagen im Fall von K und Ca in Konzentrationen unter der Nachweisgrenze vor. Fe wurden mit einem Anteil von 0,04 Gew-% bestimmt. Die Nachweisgrenze liegt bei 0,01 Gew-%.

5.2.1.2 Struktur

Die β- und die β''-Phase besitzen ähnliche Reflexlagen (vgl. Tabelle 7.1 im Anhang 7.1), wobei die Reflexe der β-Phase eine vergleichsweise geringe Intensität aufweisen. Die Unterscheidung der Röntgenspektren ist nur durch einen für die β-Phase charakteristischen Reflex

möglich, der bei $2\theta = 33,493^\circ$ bzw. $d = 2,67363 \text{ \AA}$ liegt (vgl. Anhang). In Abb. 5.1 ist das Ergebnis der Messung für das ABB-Material dargestellt. Das ABB-Material besteht überwiegend aus β'' -Phase ($\text{Na}_{1,67}\text{Mg}_{0,6}\text{Al}_{10,33}\text{O}_{17}$), β -Phase ist nicht nachzuweisen (fehlender Reflex). Im Ionotec-Material liegen 95 % β'' - und 5 % β -Phase vor [63].

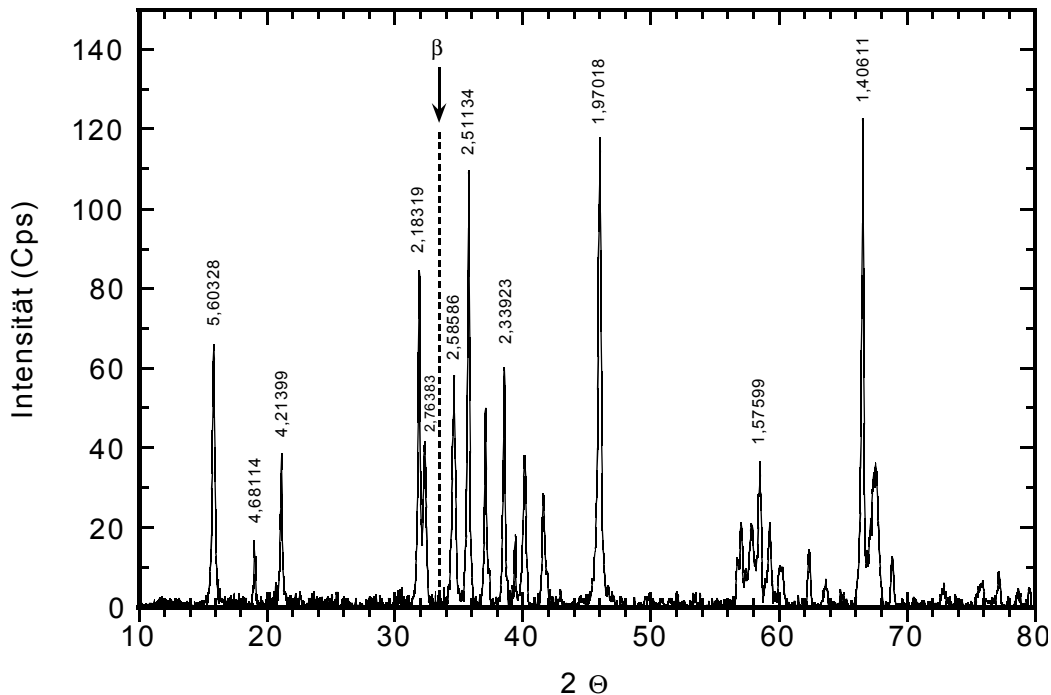


Abb. 5.1: Röntgendiffraktogramm von ABB-Material (Indizierung, s. Tabelle 7.1, erfolgte nur für Reflexe mit Intensitäten größer 10 %)

5.2.1.3 Gefüge

In den Abb. 5.3 bis Abb. 5.8 ist jeweils ein charakteristischer Ausschnitt aus dem Gefüge der drei verwendeten Materialien dargestellt. Während das Ionotec-Material mit einer mittleren Korngröße von $5,0 \mu\text{m}$ (maximale Korngröße $150 \mu\text{m}$) und das ABB-Material vergleichbare Gefüge mit sehr einheitlichen Korngrößen besitzen (Abb. 5.5 und Abb. 5.7), weist das Gefüge des Ceramtec-Materials einen hohen Anteil an großen platten- oder stäbchenförmigen Körnern mit Korngrößen $\geq 10 \mu\text{m}$ auf (Abb. 5.3). In den Bereichen zwischen den plattenförmigen Körnern sind sehr kleine Körner vorhanden, deren Korngröße um ein Vielfaches geringer ist als die der Platten. Poren treten im Ionotec- und ABB-Material nur zwischen den Körnern auf. Die Körner selbst sind porenfrei. Die Porosität des Ionotec-Gefüges liegt den Herstellerangaben zufolge bei 1 - 2 %, wobei die mittlere Porengröße $1,5 \mu\text{m}$ und die maximale Porengröße $8,0 \mu\text{m}$ beträgt [63]. Ähnliche Werte können auch für das Gefüge des ABB-Materials ange-

nommen werden. Dem gegenüber besitzt das Ceramtec-Material eine höhere Porosität. Die Poren treten insbesondere in den großen plattenförmigen Körnern auf.

Aus den Gefügeuntersuchungen kann geschlossen werden, dass die Einstellung des Gefüges im Ionotec- und ABB-Material deutlich besser, d.h. homogener erfolgte als im Ceramtec-Material. In letzterem scheint es zu einem stark inhomogenen Kornwachstum gekommen zu sein. Die Materialien unterscheiden sich auch deutlich im Ätzverhalten. Im Fall des Ceramtec-Materials war die Zeitdauer für das thermische Ätzen sehr viel höher als für Ionotec und ABB.

5.2.1.4 Präparation für die Messungen

Aus den NBA-Materialien wurden Proben folgender Geometrie herausgearbeitet:

Hersteller	Geometrie	Dimensionen
Ceramtec	Scheibe	D = 16 mm, d = 0,5 mm
Ionotec	Scheibe	D = 16 mm, d = 0,5 mm
ABB	Plättchen	5 × 10 mm, d = 0,7 mm

Tabelle 5.2: Probengeometrien

Die NBA-Tabletten für die Messungen mit Zellen vom Typ III und IV wurden durch Bedampfung mit Au kurzgeschlossen. Nur die jeweils erforderliche Kontaktfläche zur Elektrode bzw. zum YSZ-FE wurde nicht bedampft (Abb. 5.2).

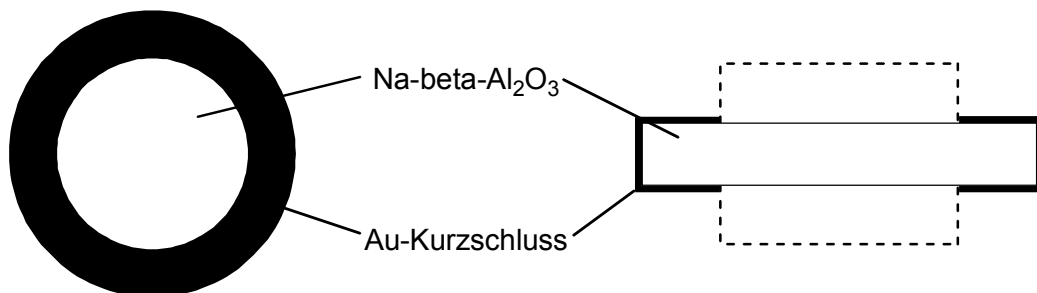


Abb. 5.2: Kurzschluss der NBA-Tabletten für Messungen mit Zellen vom Typ III und IV

Das Aufbringen der Au-Schichten erfolgte durch thermisches Verdampfen von Au aus Wolfram-Schiffchen in einer Bedampfungsanlage (VE-770, Fa. Veeco, Plainview, USA). Vor dem Bedampfen wurde die Oberfläche der NBA-Tabletten durch Abglimmen mit Argon (10 min) gereinigt. Die Aufdampftrate lag zwischen 0,5 und 2 nm/s, der Basisdruck bei $1,5 \cdot 10^{-2}$ Pa.

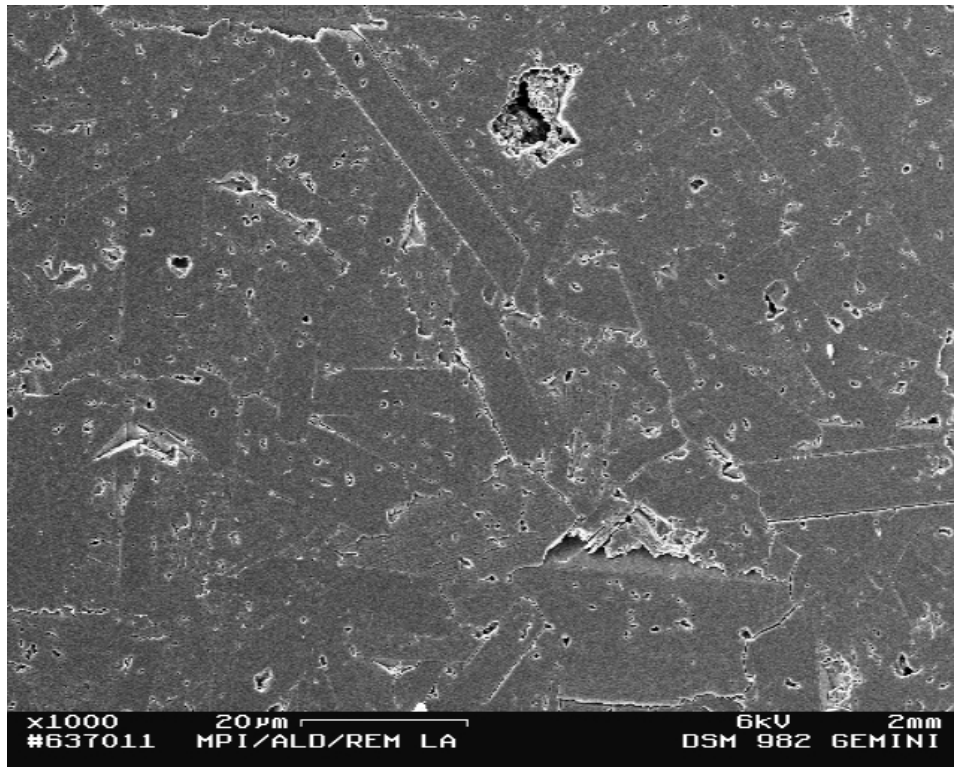


Abb. 5.3: Gefüge Ceramatec (REM 1000-fache Vergrößerung)

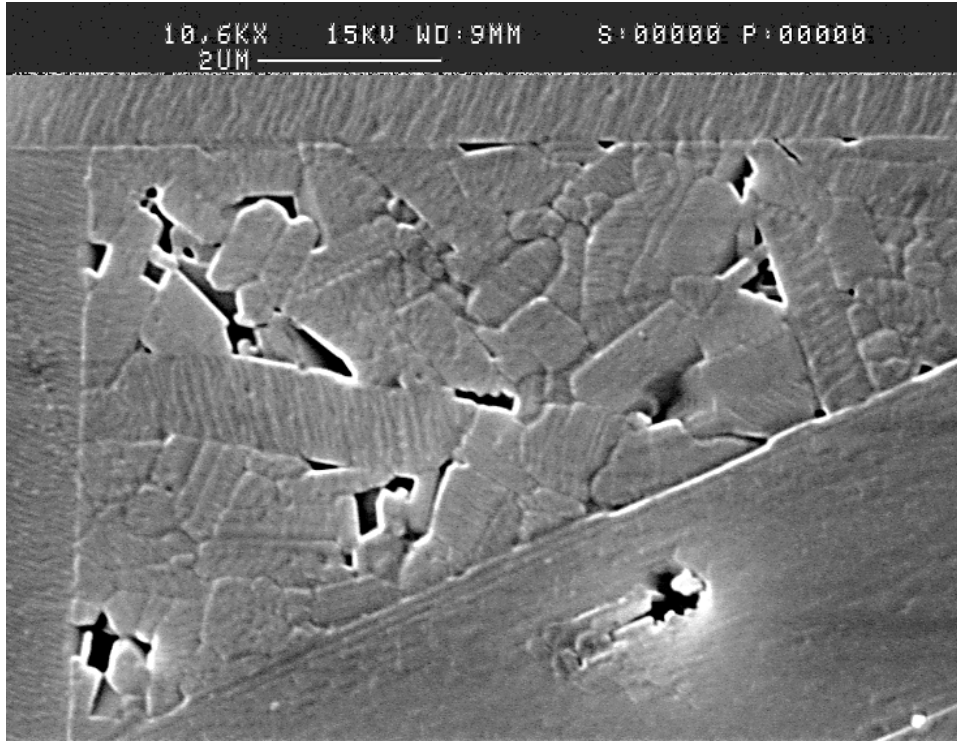


Abb. 5.4: Gefüge Ceramatec (REM, 10600-fache Vergrößerung)

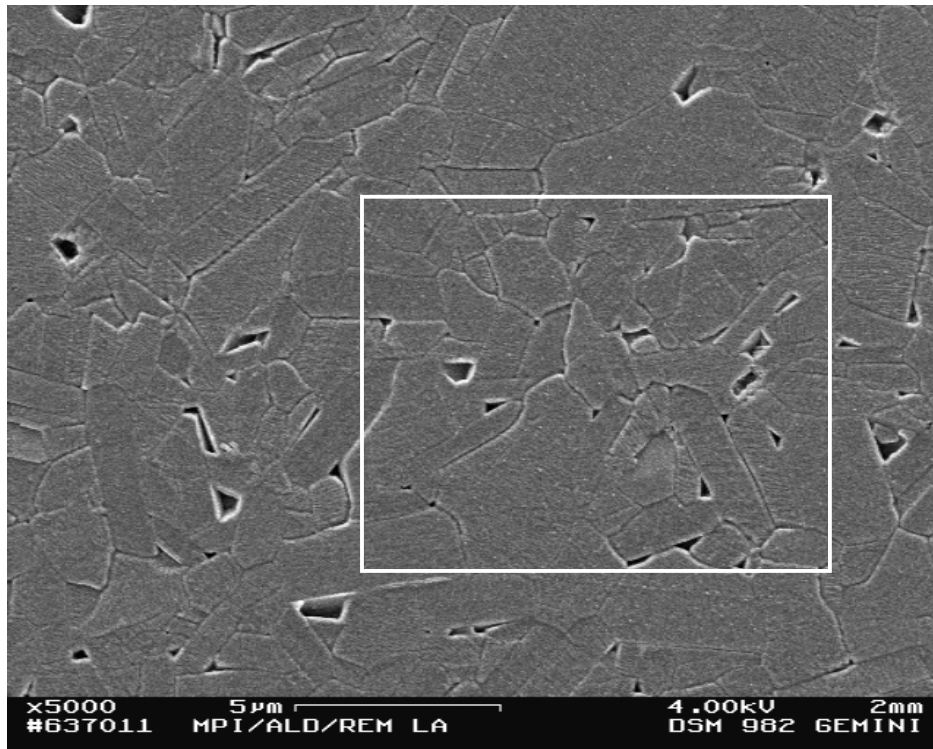


Abb. 5.5: Gefüge Ionotec (REM 5000-fache Vergrößerung)

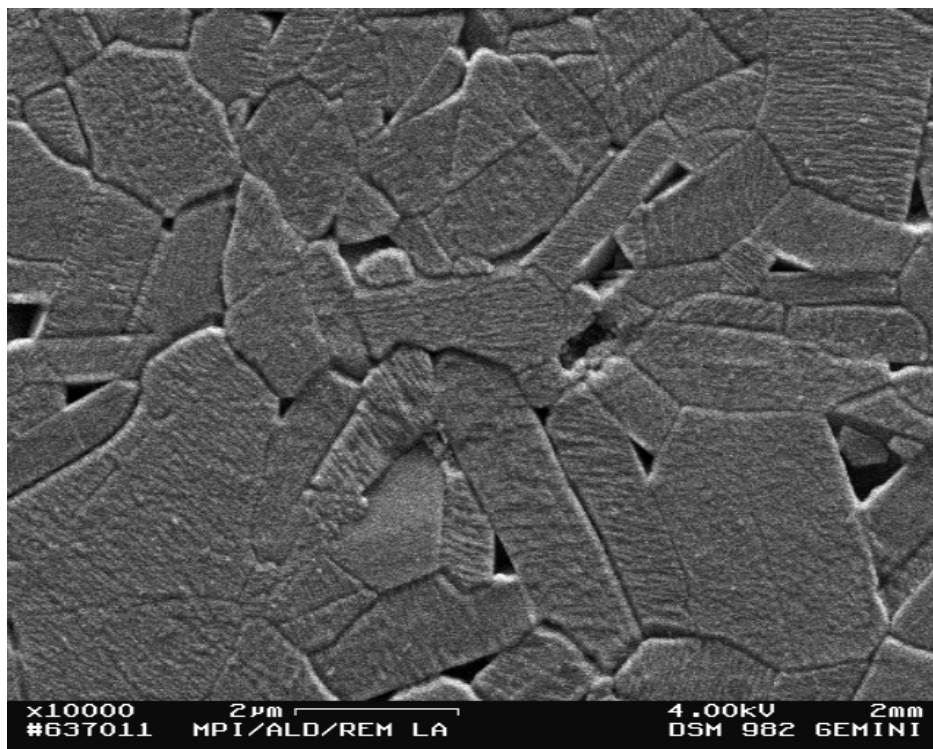


Abb. 5.6: Gefüge Ionotec (10 000-fache Vergrößerung), Detail aus Abb. 5.5

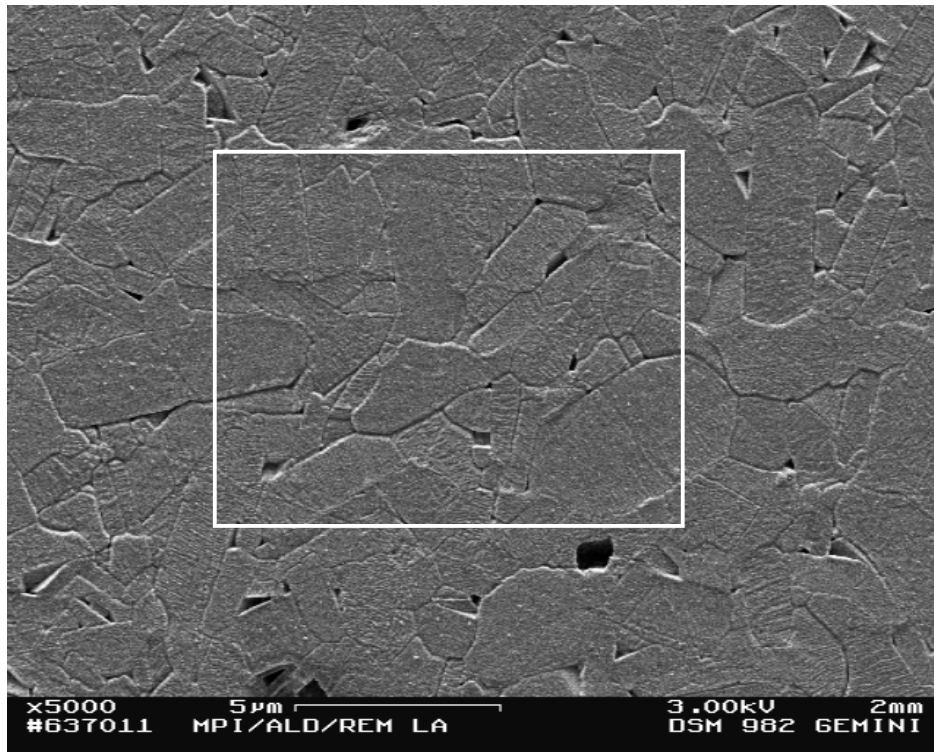


Abb. 5.7: Gefüge ABB (REM 5000-fache Vergrößerung)

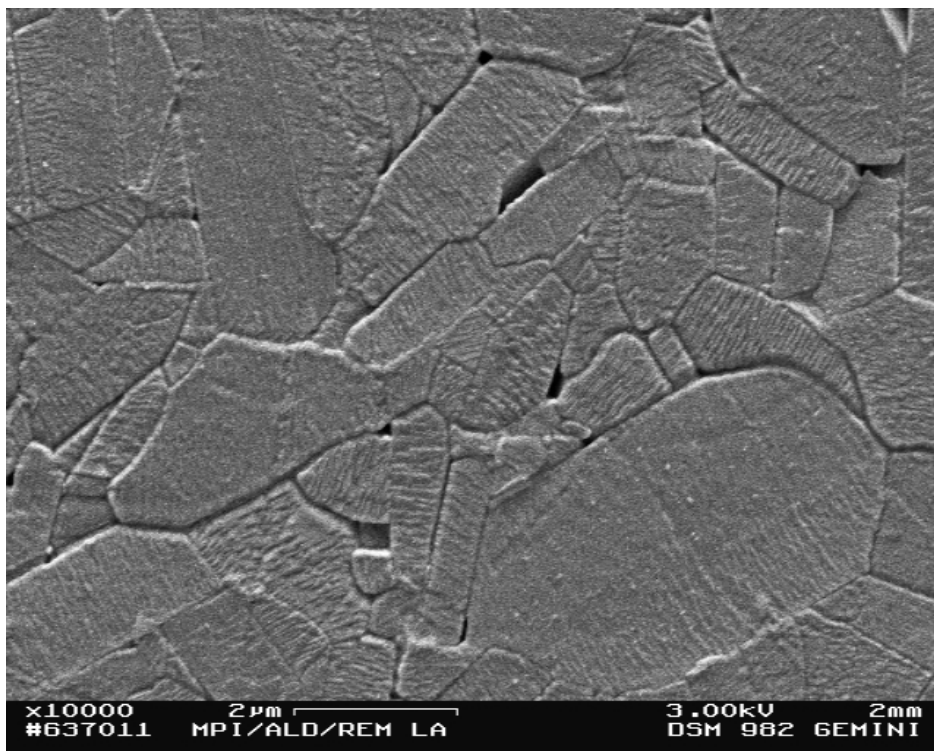


Abb. 5.8: Gefüge ABB (REM 10 000-fache Vergrößerung), Detail aus Abb. 5.7

5.2.2 ZrO_2 -Festelektrolyt (YSZ)

Für die Bestimmung der RE-Aktivität wurde als Festelektrolyt eine mit 8 Gew-% Y_2O_3 stabilisierte ZrO_2 -Tablette (Fa. Friatec AG, Mannheim) verwendet. Die YSZ-Tablette hat einen Durchmesser von 10 mm und ist planparallel auf eine Dicke von 1 mm geschliffen und beidseitig geläppt.

5.3 Elektrodenmaterialien

5.3.1 Na_2CO_3 -Elektrode

Die ME wurde auf unterschiedliche Weise hergestellt. Das einfachste Verfahren war das Aufbringen von Na_2CO_3 (Fa. Merck, Darmstadt) auf den Elektrolyten durch Trocknung einer wässrigen Na_2CO_3 -Suspension. Zuvor wurde auf die Oberfläche des Elektrolyten eine dünne Goldschicht ($d \sim 250 \text{ nm}$) in Form eines Netzes aufgedampft.

Im Verlauf der Experimente stellte sich heraus, dass ein größeres Na_2CO_3 -Reservoir von Vorteil ist. Aus diesem Grund wurden planparallel präparierte Na_2CO_3 -Tabletten von etwa 10 mm Durchmesser und einer Dicke von 1-2 mm verwendet. Diese wurden durch kalisostatisches Pressen des Na_2CO_3 -Pulvers (625 MPa, 1 min) und anschließendes Sintern ($750 \text{ }^\circ\text{C}$, 30 min) an Luft hergestellt. Innerhalb der Grünlinge waren 100 nm dicke Golddrähte verteilt, so dass bei Raumtemperatur ein elektrischer Widerstand kleiner als $1 \text{ } \Omega$ gewährleistet war.

5.3.2 Metall-Glas-Elektrode

Die NBA-Tabletten wurden mit Hilfe eines speziellen Na-freien Lötglases [13 114] in einen FeNi48-Tiegel (Magnifer 50 F3, Fa. Krupp VDM GmbH, Werdohl) eingekapselt [11]. Die Probe wurde zum Aufschmelzen des Glases auf $1060 \text{ }^\circ\text{C}$ aufgeheizt (5 K/min, 5 Min. Haltezeit) und anschließend mit einem Zwischenschritt zur Relaxation mechanischer Spannungen bei $640 \text{ }^\circ\text{C}$ (40 Min. Haltezeit) auf Raumtemperatur abgekühlt (5 K/min).

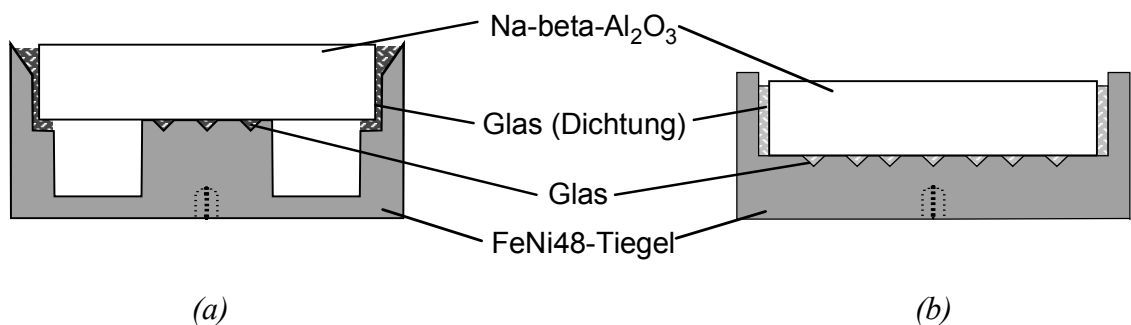
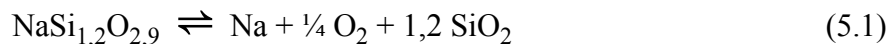


Abb. 5.9: Metall-Glas-Elektrode, (a) Variante 1, (b) Variante 2

Das Glas dient einerseits als hermetische Abdichtung der RE-Seite des Elektrolyten gegenüber dem Messgas, andererseits ist das Glas Lösungsmittel für die an der Elektrodenreaktion beteiligten Komponenten, vgl. Kapitel 4.5.2. Der in [11] beschriebene Metalltiegel (Abb. 5.9a) wurde im Verlauf der Messungen durch eine vereinfachte Geometrie des Tiegels (Abb. 5.9b) ersetzt, die eine größere Kontaktfläche zwischen Metalltiegel, Glas und NBA bietet.

5.3.3 Natriumsilikat-Elektrode

Zur Herstellung des Natriumsilikat-Wasserglases wurden Na_2CO_3 und SiO_2 (Merck, Darmstadt) im molaren Verhältnis von 1:3 bei $1400\text{ }^\circ\text{C}$ in einem Pt-Tiegel zusammen geschmolzen, das entstehende Glas wurde anschließend pulverisiert und in destilliertem Wasser bei $200\text{ }^\circ\text{C}$ im Autoklaven aufgelöst. Die der Einwaage entsprechende Zusammensetzung des Wasserglases liegt bei $\text{Na}_2\text{Si}_3\text{O}_7$. Die tatsächliche Zusammensetzung des Natriumsilikats wurde mittels EDX bestimmt. Um der EDX-Analyse einen Zustand des Natriumsilikats zugrunde zu legen, der dem der Zellspannungsmessungen ähnelt, wurde das Wasserglas an Luft getrocknet und für 2 Stunden bei $600\text{ }^\circ\text{C}$ an Luft erwärmt. Das Na- zu Si-Verhältnis wurde mit $\text{Na}:\text{Si} = 1:1,2$ ermittelt, was der Verbindung $\text{NaSi}_{1,2}\text{O}_{2,9}$ entspricht. Das Gleichgewicht (4.51) bestimmt mit $x = 1,2$ die Na-Aktivität der RE wie folgt:



Die gesamte Oberfläche der NBA-Tablette wurde mit einer dünnen Goldschicht ($d \sim 250\text{ nm}$) in Form eines Netzes mit umgebendem Ring (4 mm Breite) bedampft (Abb. 5.10a). Das Wasserglas wurde als dünne Schicht auf die Tablette aufgetragen. Gleichzeitig wurden ein mit einer Quarzglasklammer fixiertes und mit Pt-Draht kontaktiertes Goldnetz und eine ausreichende Menge SiO_2 -Körner (Quarzsand, $0,2\text{-}0,8\text{ mm}$, Fa. Merck, Darmstadt) aufgebracht (Abb. 5.10b).

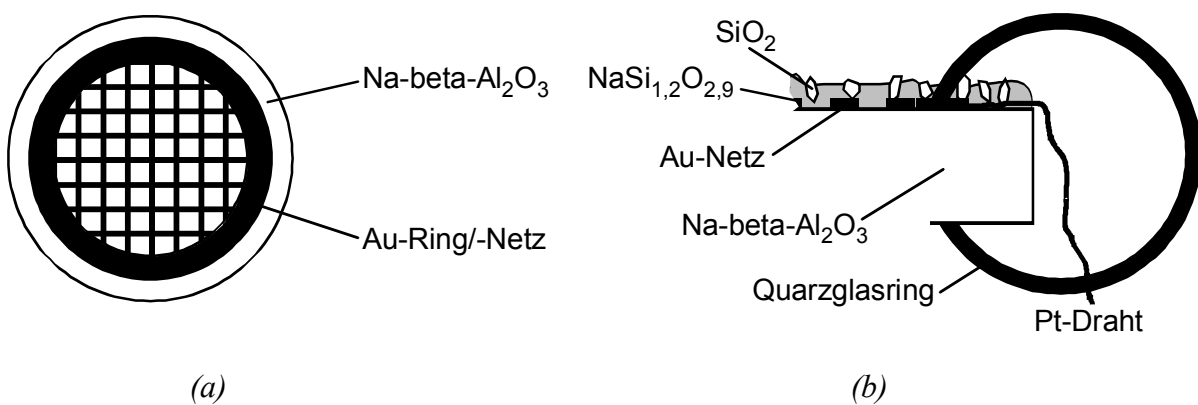


Abb. 5.10: Präparation der Natriumsilikat-Elektrode

5.4 Zellspannungsmessungen

5.4.1 Messzellen

Der Aufbau der verwendeten Messzellen ist für Typ I in Abb. 5.11, für Typ II in Abb. 5.12, für Typ III in Abb. 5.13 und für Typ IV in Abb. 5.14 dargestellt.

5.4.2 Messaufbau

Probenhalter

Die Messzelle wurde in einen gasdichten Probenhalter aus Quarzglas eingebaut, der in Abb. 5.15 dargestellt ist. Mit Hilfe von speziell ausgefrästen und mit Gaskanälen versehenen Al_2O_3 -Stempeln wurde die Messzelle mit den Gold- bzw. Platinnetzen zum Abgreifen des elektrischen Potentials eingespannt. Die Elektrodenzuleitungen bestanden aus 0,3 mm dickem Platindraht (Fa. Heraeus, Hanau) der an der Messzelle mit den Gold- bzw. Platinnetzen verbunden wurde. Die Pt-Drähte wurden in Al_2O_3 -Schutzrohren und in Durchführungen nach außen geführt und bündig zum Glasschliff mit Steckern verlötet. Die Abdichtung der Durchführungen nach außen erfolgte mit Apiezon (Apiezon Products Limited, London, UK). Sämtliche Glasschliffe wurden mit dem Schliff fett Lithelen (Fa. Leybold AG, Köln) abgedichtet.

Messgasatmosphäre

Es wurden drei Gasmischungen mit unterschiedlicher CO_2 - O_2 -(Ar)-Zusammensetzung so ausgewählt, dass durch Zumischen von Argon der Bereich einstellbarer Na-Aktivitäten so groß wie möglich wird. Die vorgemischten Gase hatten nachfolgende Zusammensetzung (Tabelle 5.3).

Gas Nr.	Argon	$p(\text{O}_2)$ [Pa]	$p(\text{CO}_2)$ [Pa]
Gas I	Ar 5.0 (≤ 2 ppm O_2)	20,27 (200 ppm)	20,27 (200 ppm)
Gas II	Ar 5.0 (≤ 2 ppm O_2)	$1,01 \cdot 10^3$ (10000 ppm)	$1,01 \cdot 10^3$ (10000 ppm)
Gas III	—	$85,11 \cdot 10^3$ (84 Vol-%)	$16,21 \cdot 10^3$ (16 Vol-%)

Tabelle 5.3: CO_2 - O_2 -(Ar)-Gase

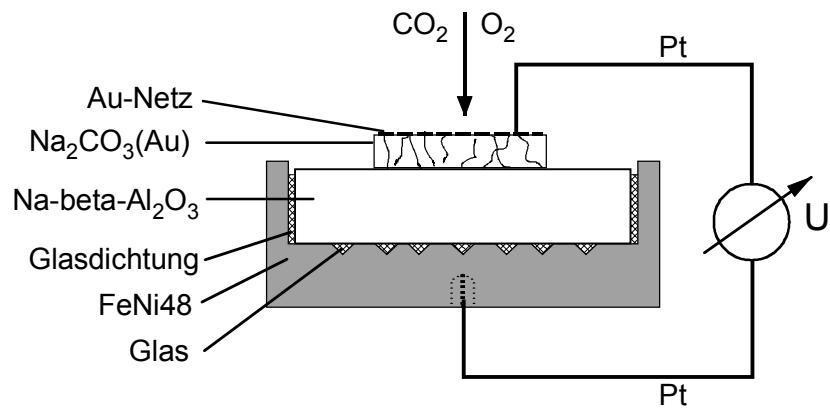


Abb. 5.11: Zelle Typ I (Tiegel-Variante 2)

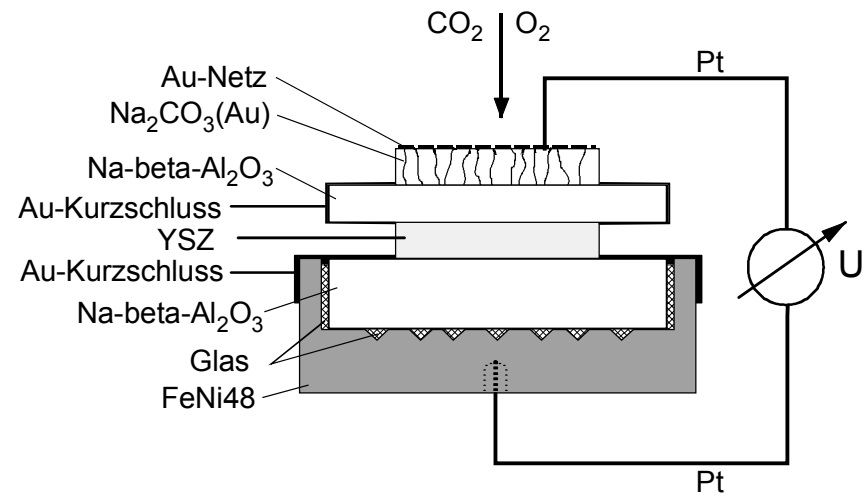


Abb. 5.13: Zelle Typ III (Tiegel-Variante 2)

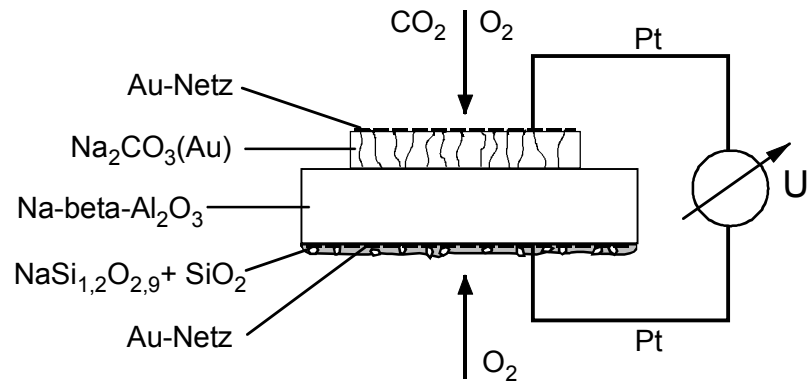


Abb. 5.12: Zelle Typ II

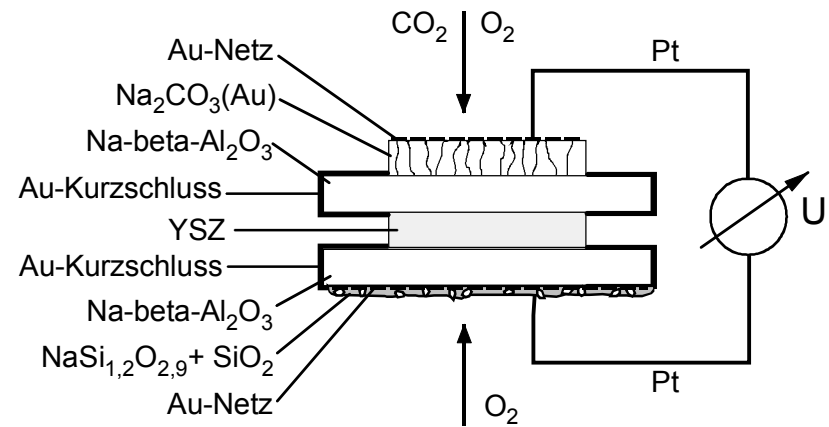


Abb. 5.14: Zelle Typ IV

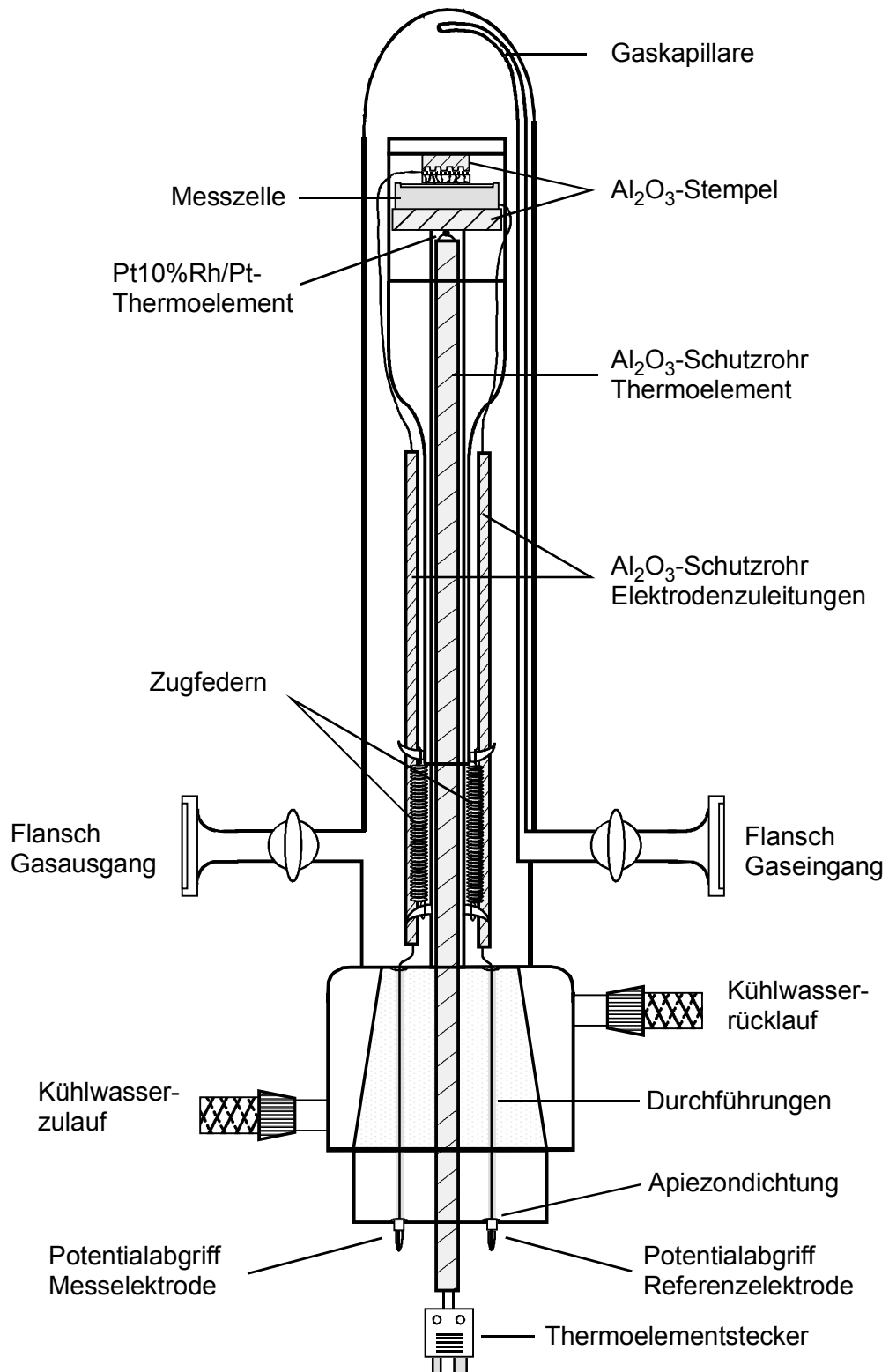


Abb. 5.15: Schematische Darstellung des Probenhalters aus Quarzglas

Gasmischapparatur

Das Mischen der Gase erfolgte mit Hilfe der in Abb. 5.16 dargestellten Apparatur. Die Gasmischanlage ist so aufgebaut, dass ein kontinuierlicher Übergang zwischen den verschiedenen Gaskonzentrationen möglich ist. Zur Einstellung der Gaskonzentrationen wurden kalibrierte Durchflussregler (FC 2900, Tylan General Corp., Eching) mit maximal 100 ml/min Durchflussrate verwendet. Aufgrund der Regelgenauigkeit, die $\pm 0,2\%$ des Maximalwertes beträgt, ist für hohe Verdünnungen die Verwendung eines Durchflussreglers mit einer maximalen Durchflussrate von 10 ml/min empfehlenswert. Die Durchflussregler wurden mit dem Steuergerät RO 7030/7031 (Tylan General Corp., Eching) gesteuert und waren mit Viton abgedichtet.

Mit Hilfe von Vier-Wege-Hähnen (Whitey, Ohio, USA) wurde zwischen den vorgemischten Gasen gewechselt. Die einzelnen Komponenten der Gasmischanlage waren durch 6 mm-Kupferrohre über Swagelok-Verbindungen (Whitey, Ohio, USA) miteinander verbunden. Die Hähne und Verbindungen waren aus Messing. Der Gesamtfluss war auf 36 ml/min begrenzt. Dem Argon-Durchflussregler war zusätzlich ein Zwei-Wege-Hahn als Absperrventil vorgeschaltet. Die Dichtheit der Gasmischapparatur wurde mittels Helium-Lecktest kontrolliert.

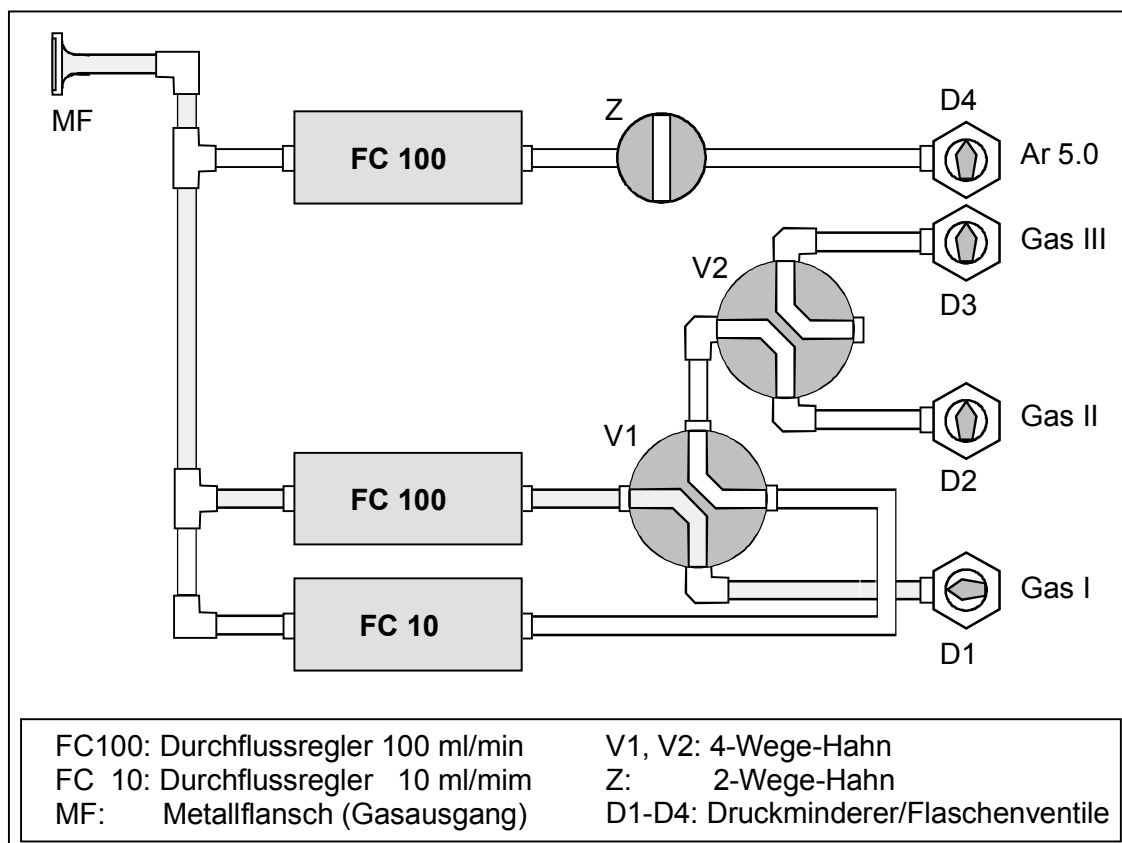


Abb. 5.16: Gasmischapparatur

Alle eingesetzten Durchflussregler waren für Argon kalibriert. Die für die Gasmischungen notwendigen Umrechnungsfaktoren wurden entsprechend Gln. (7.1) und (7.2) (s. Anhang) nach [86] berechnet und sind im Anhang in Tabelle 7.3 angegeben. Die CO₂- und O₂-Partialdrücke sind im Anhang in Tabelle 7.4 angegeben.

Gesamtaufbau

Die gesamte Messeinrichtung ist in Abb. 5.17 dargestellt. Der Probenhalter mit der Messzelle wurde in einem Widerstandsofen (Institutseigene Konstruktion) auf die Versuchstemperatur aufgeheizt. Die Größe der konstanten Temperaturzone im Ofen betrug $h \cong 20$ mm. Um den Einfluss elektrischer Störungen durch die Regelung des Ofens auf die Spannungsmessung zu unterdrücken, wurde der Probenhalter mit einer geerdeten, hochtemperaturbeständigen Metallfolie umhüllt. Die Temperatur des Ofens wurde mit Hilfe eines elektronischen Reglers (Typ 902 S/903 P, Fa. Eurotherm, Limburg) über ein Pt10%Rh/Pt-Thermoelement innerhalb von $\pm 0,5$ K konstant gehalten.

Der Gaseingang (Kapillare) des Probenhalters (Abb. 5.15) war mit der Gasmischapparatur über Flansche und O-Ring-Dichtungen (Viton) verbunden. Zur Kontrolle des Gasflusses strömte das Gas durch ein geeichtes Rotameter.

Das Spannungssignal der Messzelle wurde mit Hilfe eines hochohmigen digitalen Elektrometers (Keithley 614, Keithley Instruments Inc., USA, Eingangswiderstand größer 10^{14} Ω ,) gemessen und mit einem Zweikanal-Schreiber (BD 122, Kipp+Zonen, Delft, NL) in Abhängigkeit von der Zeit aufgezeichnet. Die Temperatur wurde parallel dazu erfasst.

5.4.3 Übersicht über durchgeführte Zellspannungsmessungen

Die in Tabelle 5.4 zusammengestellten Zellspannungsmessungen wurden so durchgeführt, dass bei jeweils einer Temperatur alle Gasmischungsverhältnisse nacheinander eingestellt wurden.

Für die Messreihe an der Zelle vom Typ I mit Ceramatec-Material wurde die Na-Aktivität zunächst für jede Temperatur jeweils vom höchsten bis zum niedrigsten Wert eingestellt und die Zellspannung ermittelt. Ab Temperaturen unterhalb 400 °C wurde abwechselnd in Richtung steigender und fallender Na-Aktivität gemessen. Die Zellspannung der weiteren Messreihen wurden dagegen von Beginn an abwechselnd in Richtung steigender und fallender Na-Aktivität ermittelt.

Für die Messreihen zur Bestimmung der RE-Aktivität wurde die Zellspannung für jede Temperatur in Richtung steigender und fallender Na-Aktivität gemessen.

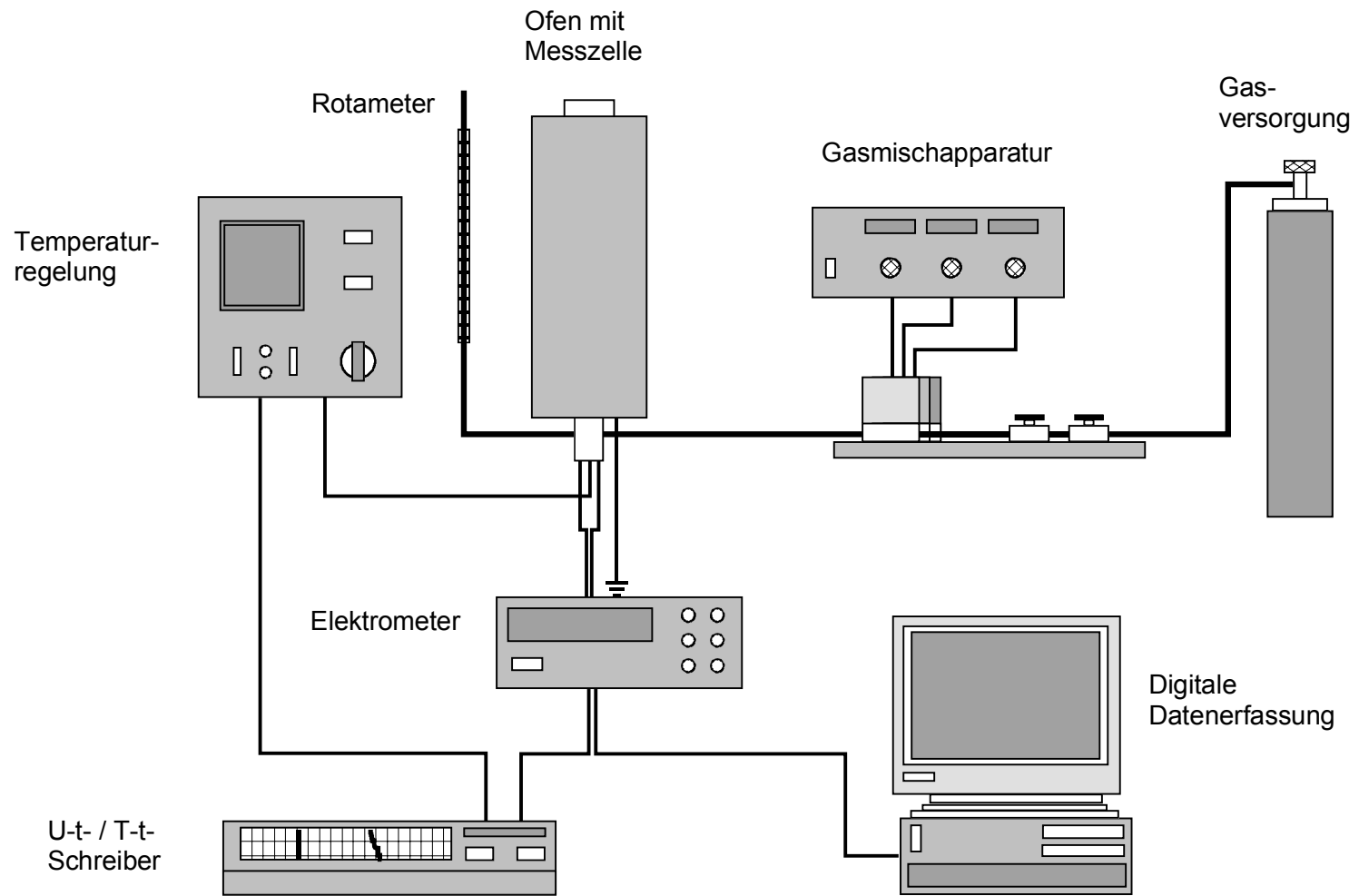


Abb. 5.17: Aufbau der Messapparatur

<i>Versuch</i>	<i>Hersteller</i>	<i>Zelle</i>	<i>T-Bereich</i>	<i>Bemerkung</i>
I-1 (C)	Ceramatec	Pt, Au CO ₂ ,O ₂ ,Na ₂ CO ₃ (Au) NBA FeNi48,Glas, Ni+NiO Pt	320 – 620 °C	G1
I-2 (C)	Ceramatec	Pt, Au CO ₂ ,O ₂ ,Na ₂ CO ₃ (Au) NBA FeNi48,Glas, NiO Pt	400 – 620 °C	G1
I-3 (C)	Ceramatec	Pt, Au CO ₂ ,O ₂ ,Na ₂ CO ₃ (Au) NBA FeNi48,Glas, Ni+NiO Pt	500 – 600 °C	G2
I-4 (C)	Ceramatec	Pt, Au CO ₂ ,O ₂ ,Na ₂ CO ₃ (Au) NBA FeNi48,Glas Pt	500 – 600 °C	G2, angel.
I-5 (I)	Ionotec	Pt, Au CO ₂ ,O ₂ ,Na ₂ CO ₃ (Au) NBA FeNi48,Glas Pt	360 – 600 °C	G2, angel.
II-1 (C)	Ceramatec	Pt, Au CO ₂ ,O ₂ ,Na ₂ CO ₃ (Au) NBA NaSi _{1,2} O _{2,9} ,SiO ₂ ,O ₂ Au, Pt	320 – 620 °C	
II-2 (I)	Ionotec	Pt, Au CO ₂ ,O ₂ ,Na ₂ CO ₃ (Au) NBA NaSi _{1,2} O _{2,9} ,SiO ₂ ,O ₂ Au, Pt	360 – 600 °C	
II-3 (A)	ABB	Pt, Au CO ₂ ,O ₂ ,Na ₂ CO ₃ (Au) NBA NaSi _{1,2} O _{2,9} ,SiO ₂ ,O ₂ Au, Pt	360 – 600 °C	
III (C)	Ceramatec	Pt, Au CO ₂ ,O ₂ ,Na ₂ CO ₃ (Au) NBA(Au) YSZ NBA(Au) FeNi48,Glas Pt	400 – 600 °C	G2, angel.
IV (C)	Ceramatec	Pt,Au CO ₂ ,O ₂ ,Na ₂ CO ₃ (Au) NBA(Au) YSZ NBA(Au) NaSi _{1,2} O _{2,9} ,SiO ₂ ,O ₂ Pt	400 – 600 °C	
V (C)	Ceramatec	Pt, Au CO ₂ , O ₂ , Na ₂ CO ₃ (Au) NBA(Au) YSZ O ₂ (CO ₂) Pt	400 – 650 °C	

Tabelle 5.4: Übersicht über Versuche (C = Ceramatec, I = Ionotec, A = ABB; G1: Geometrie 1, G2: Geometrie 2, angel. = FeNi48 angelassen)

6 Ergebnisse und Diskussion

6.1 Metall-Glas-Elektrode

6.1.1 Bestimmung der Natriumaktivität

Die ermittelten Zellspannungswerte der Zelle vom Typ III mit Ceramatec-FE für den Temperaturbereich von 400 – 600 °C sind in Abb. 6.1 als Funktion der Na-Aktivität der ME dargestellt. Mit abnehmender ME-Aktivität und sinkender Temperatur nimmt die Zellspannung auch positive Werten an. Ab $T \leq 500$ °C wird bei den Messungen der Nullwert der Zellspannung durchlaufen.

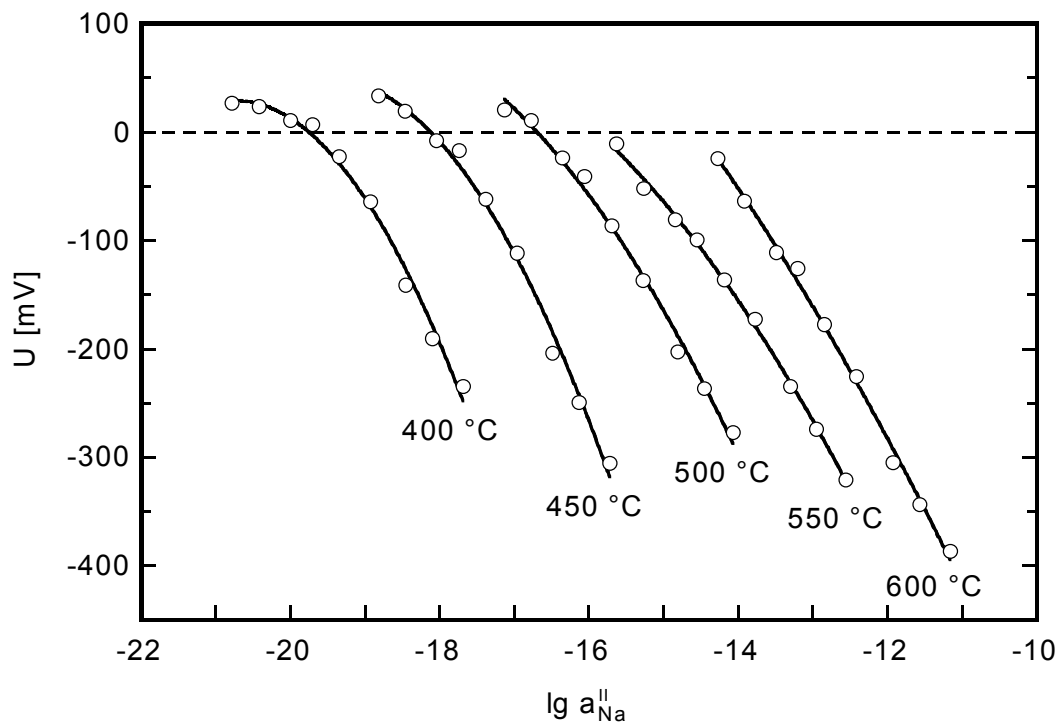


Abb. 6.1: Änderung der Zellspannung der Zelle vom Typ III (Ceramatec-FE) in Abhängigkeit von der Na-Aktivität der ME

Die Messwerte wurden mit einem Polynom zweiten Grades gefittet. Aus dem Nulldurchgang der Zellspannung jeder Temperatur wurde der zugehörige RE-Aktivitätswert entsprechend Gl. (4.61) und (4.63) berechnet. Die ermittelten Werte sind in Abb. 6.2 im Vergleich mit den ME-Aktivitäten als Funktion der Temperatur dargestellt. Es ergibt sich folgende Temperaturabhängigkeit:

$$\lg a'_{\text{Na}} (\text{FeNi48, Glas, Ceramatec-FE}) = 2,5321 - 14967,0 / T \quad (6.1)$$

Bei Temperaturen oberhalb 540 °C liegt die RE-Aktivität unter dem von der ME überstrichenen Bereich. Mit abnehmender Temperatur liegen die Aktivitätswerte der RE im Bereich derjenigen der ME.

$$T > 540 \text{ °C} \quad a'_{\text{Na}}(\text{FeNi48, Glas}) < a''_{\text{Na}}(\text{min}) \quad (6.2)$$

$$T = 540 \text{ °C} \quad a'_{\text{Na}}(\text{FeNi48, Glas}) \equiv a''_{\text{Na}}(\text{min}) \quad (6.3)$$

$$T < 540 \text{ °C} \quad a''_{\text{Na}}(\text{min}) < a'_{\text{Na}}(\text{FeNi48, Glas}) < a''_{\text{Na}}(\text{max}) \quad (6.4)$$

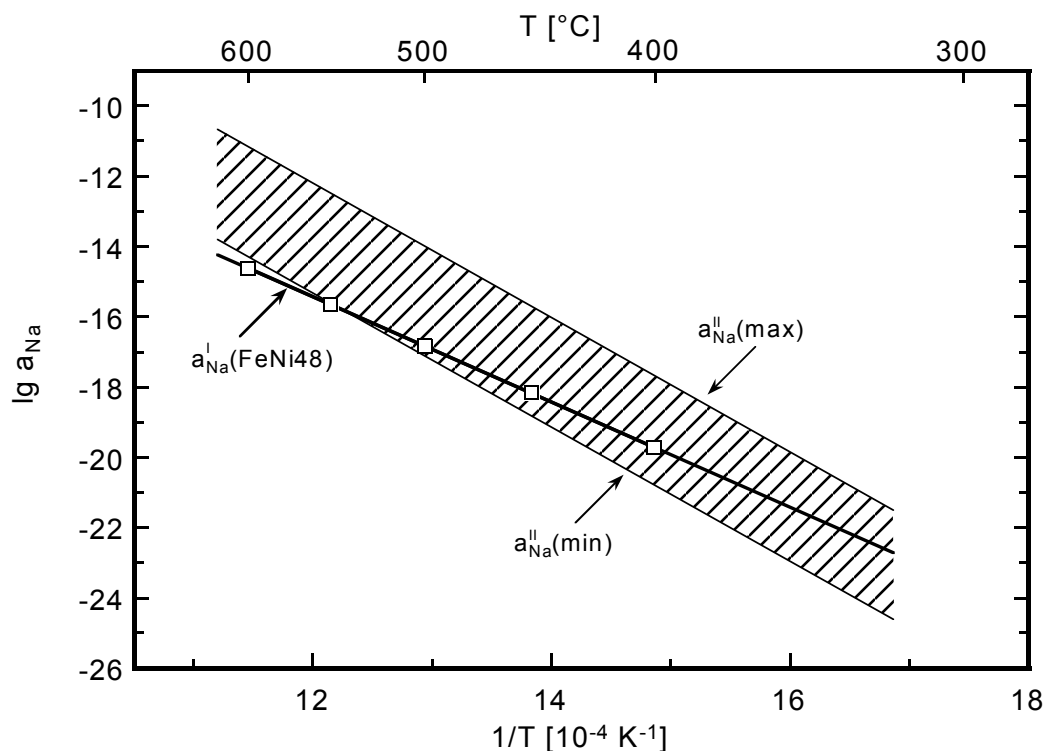


Abb. 6.2: Temperaturabhängigkeit der Na-Aktivität der Metall-Glas-RE im Vergleich mit der ME-Aktivität

Werden diese Elektroden in einer galvanischen FE-Zelle verwendet, die nicht durch elektronische Leitung gestört ist, so ist entsprechend Gl. (4.32) bei Temperaturen unterhalb 540 °C ein Vorzeichenwechsel der Zellspannung zu erwarten.

6.1.2 Elektrodenmechanismus

In Kapitel 4.5.2 wurden die möglichen in der Metall-Glas-Elektrode ablaufenden Elektrodenreaktionen behandelt. Einen Hinweis darauf, welches der Gleichgewichte die Elektrodenreaktion bestimmt, ergibt der Vergleich der theoretisch nach Gl. (4.50) für Ni/NiO bzw. Fe/FeO berechneten RE-Aktivität mit der experimentell bestimmten Aktivität, die in Abb. 6.3 als Funktion der Temperatur aufgetragen sind. Für die Berechnung der Na-Aktivitäten wurden

die Fe- und Ni-Aktivität, a_{Fe} und a_{Ni} , mit Hilfe der Angaben aus [87] als Funktion der Temperatur berechnet (Abb. 7.3 im Anhang). Die FeO- bzw. NiO-Aktivität wurde näherungsweise gleich eins angenommen ($a_{\text{MeO}} = 1$). Die Na_2O -Aktivitäten der Phasengleichgewichte $\beta+\beta''$ bzw. $\alpha+\beta$ wurden mit den von Näfe [12] bestimmten Beziehungen berechnet. Die Werte der freien Standard-Bildungsenthalpien wurden [88] bzw. für NiO [89] entnommen.

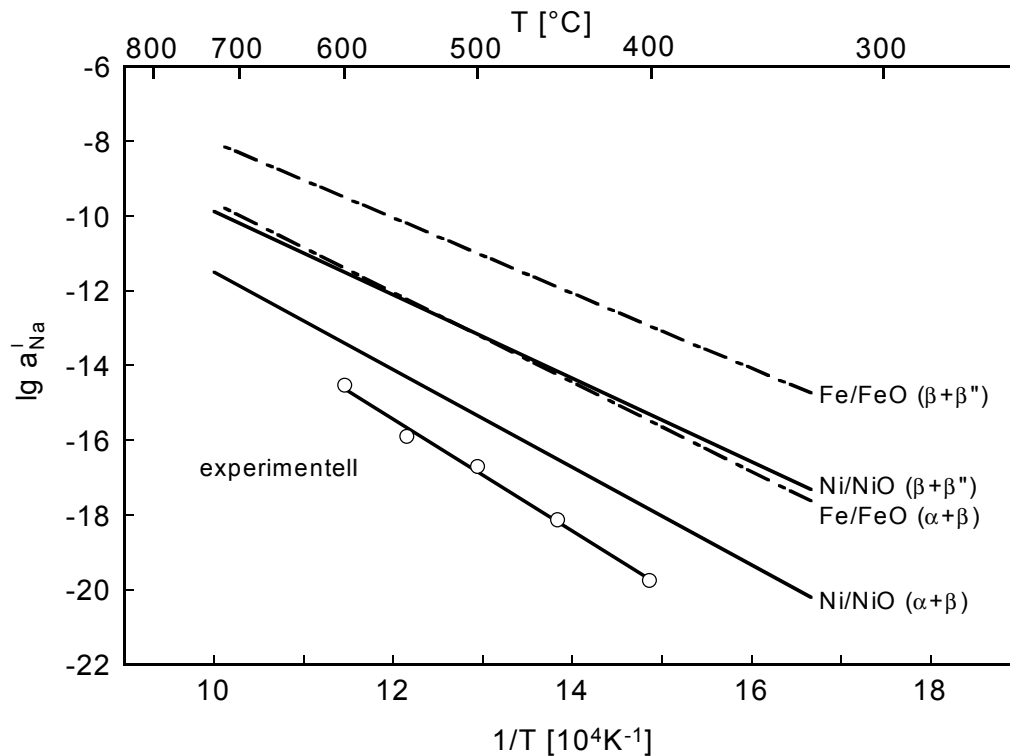


Abb. 6.3: Temperaturabhängigkeit der Na-Aktivität der Metall-Glas-Elektrode im Vergleich mit theoretisch berechneten Werten.

Die berechneten Na-Aktivitäten des Fe/FeO-System sind sowohl für das $\beta+\beta''$ - als auch für $\alpha+\beta$ -Phasengleichgewicht um $1\frac{1}{2} - 2\frac{1}{2}$ Größenordnungen größer als die für das Ni/NiO-System bestimmten Werte. Die experimentell ermittelten Na-Aktivitäten sind bis zu 6,5 Größenordnungen kleiner als die berechneten Werte, die geringste Abweichung mit ca. $1/2$ Größenordnung besteht zu der Na-Aktivität des Ni/NiO/ $(\alpha+\beta)$ -Systems. Diese Beobachtungen deuten darauf hin, dass das Ni/NiO-Gleichgewicht die Elektrodenreaktion der Metall-Glas-Elektrode dominiert. Die Differenz zwischen den experimentellen und den theoretisch berechneten Na-Aktivitätswerten wird auf die den Berechnungen zugrunde liegenden Annahmen zurückgeführt. Sind die tatsächlichen Werte für die Na_2O - und die Ni-Aktivität kleiner als angenommen, verringert sich diese Differenz (vgl. Gl. (4.50)). Die für die Berechnung verwendete $a_{\text{Na}_2\text{O}}$ -T-Beziehung wurde nicht für Ceramatec-Material ermittelt. Auch die berechnete Ni-Aktivität ist nur als eine Näherung der realen Verhältnisse anzusehen.

6.2 Zellspannungsmessungen an Zellen vom Typ I

6.2.1 Aktivitäts- und Temperaturabhängigkeit der Zellspannung

6.2.1.1 Ceramtec-Material

Abb. 6.4 zeigt für die Messreihe mit der Zelle vom Typ I und Ceramtec-FE die Reaktion der Zellspannung auf Änderungen der Na-Aktivität bei 420, 500 und 600 °C. Die U - $\lg a_{\text{Na}}^{\text{II}}$ -Beziehung folgt qualitativ der Tendenz des Nernst'schen Anstiegs (Gl. (4.32)), d.h. die Zellspannung U fällt mit steigender Na-Aktivität $a_{\text{Na}}^{\text{II}}$. Allerdings ist die Steigung der Kurve im Gegensatz zum Nernst'schen Gesetz nicht linear. Selbst im Bereich der größten Steigung ist der Wert kleiner als der nach der Nernst'schen Gleichung. Die Abweichung vom linearen Verhalten ist im Bereich der geringsten Na-Aktivität am größten.

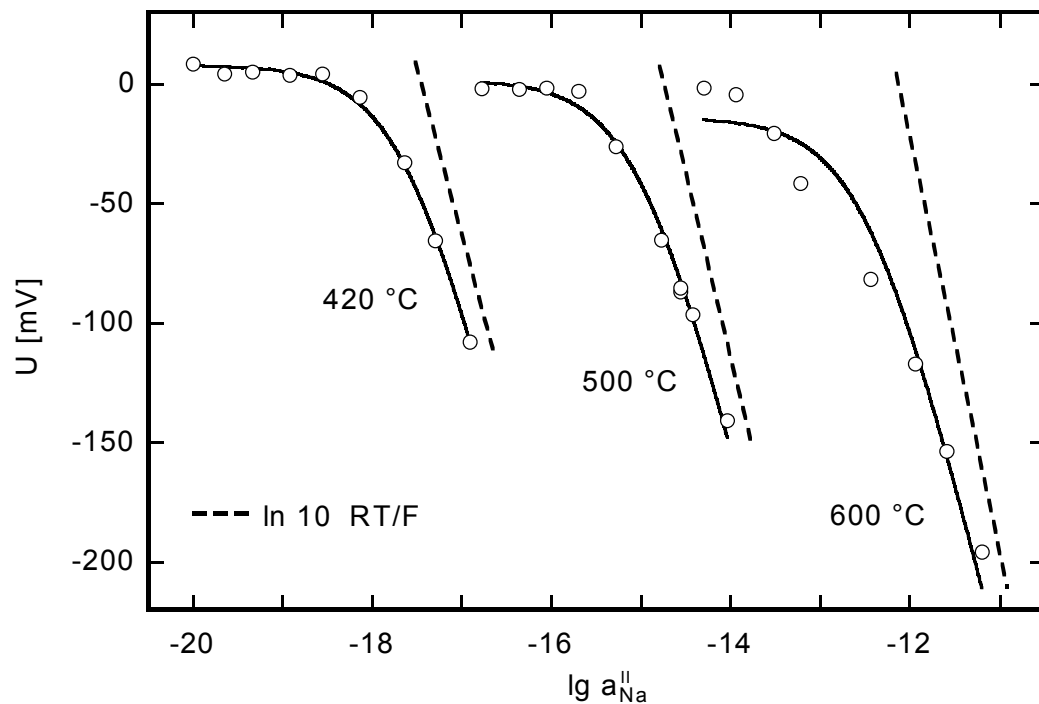


Abb. 6.4: Zellspannung als Funktion der Na-Aktivität der ME, Ceramtec-FE, bei 420, 500 und 600 °C (---- Nernstsche Steigung)

Dieses Verhalten tritt bei allen U - $\lg a_{\text{Na}}^{\text{II}}$ -Kurven im gesamten Temperaturintervall zwischen 620 und 320 °C auf. Wird die Wagner'sche Gl. (4.31) mit Hilfe einer nicht-linearen Regression an die experimentellen Daten angepasst, ergeben sich sinnvolle Ausgleichskurven, wie die durchgezogenen Linien in den Abb. 6.4 und Abb. 6.5 beweisen.

Bei Temperaturen unterhalb 420 °C besteht ein Unterschied im Zellspannungsverlauf zwischen den Messungen mit fallender oder steigender Na-Aktivität (Abb. 6.5). Eine Anpassung der Wagner'schen Gleichung an die Daten der Messungen mit steigender Na-Aktivität bei 360 und 400 °C ist nicht möglich. Auf die Ursachen dieses Sachverhalts wird in einem nachfolgenden Kapitel eingegangen.

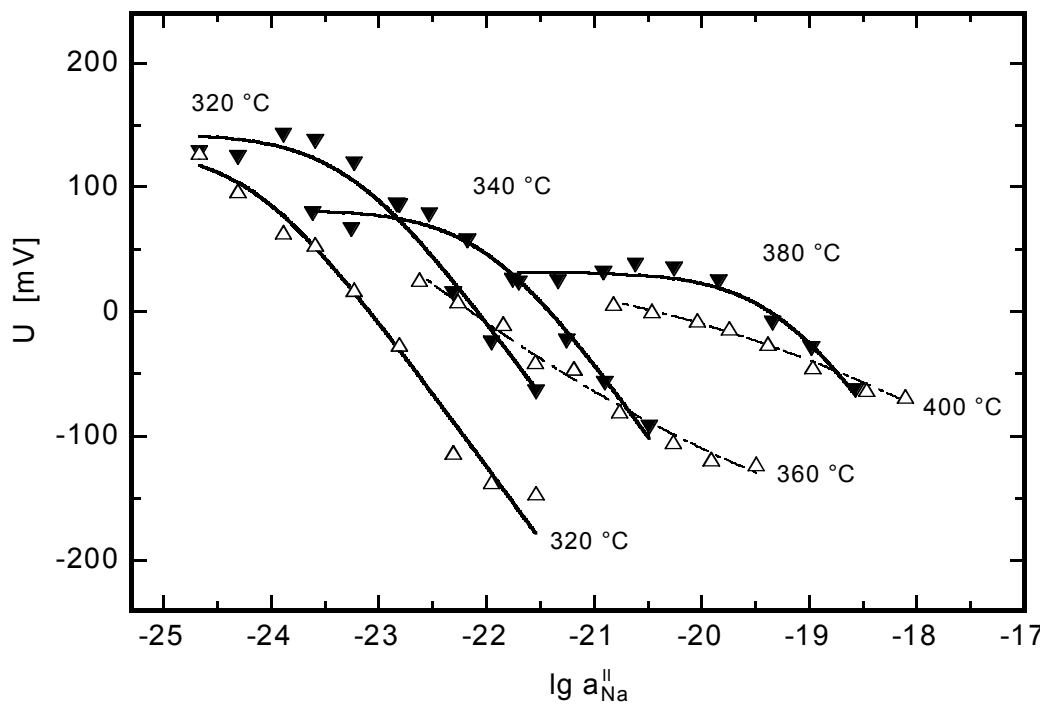


Abb. 6.5: Zellspannung als Funktion der ME-Aktivität, Ceramatec-FE, 320 – 400 °C

(▼ / △ : Messung mit fallender / steigender Na-Aktivität)

Die Auftragung der Spannung für konstante Messgaszusammensetzungen in Abhängigkeit von der Temperatur führt zu stark nichtlinearen Kurven (Abb. 6.6). Wäre das Nernst'sche Gesetz erfüllt, müsste die U-T-Auftragung Geraden ergeben, deren Steigungen mit zunehmenden O₂- und CO₂-Partialdrücken geringer werden.

Die bisher beschriebenen Beobachtungen weisen darauf hin, dass die Ergebnisse nicht mit dem Nernst'schen Gesetz sondern vielmehr mit der Theorie nach Wagner übereinstimmen, die den Einfluss p-elektronischer Leitung auf die Zellspannung berücksichtigt. Demnach tritt bei der Messreihe mit Zellen vom Typ I elektronische Leitung auf, die mit abnehmender Na-Aktivität und sinkender Temperatur zunimmt.

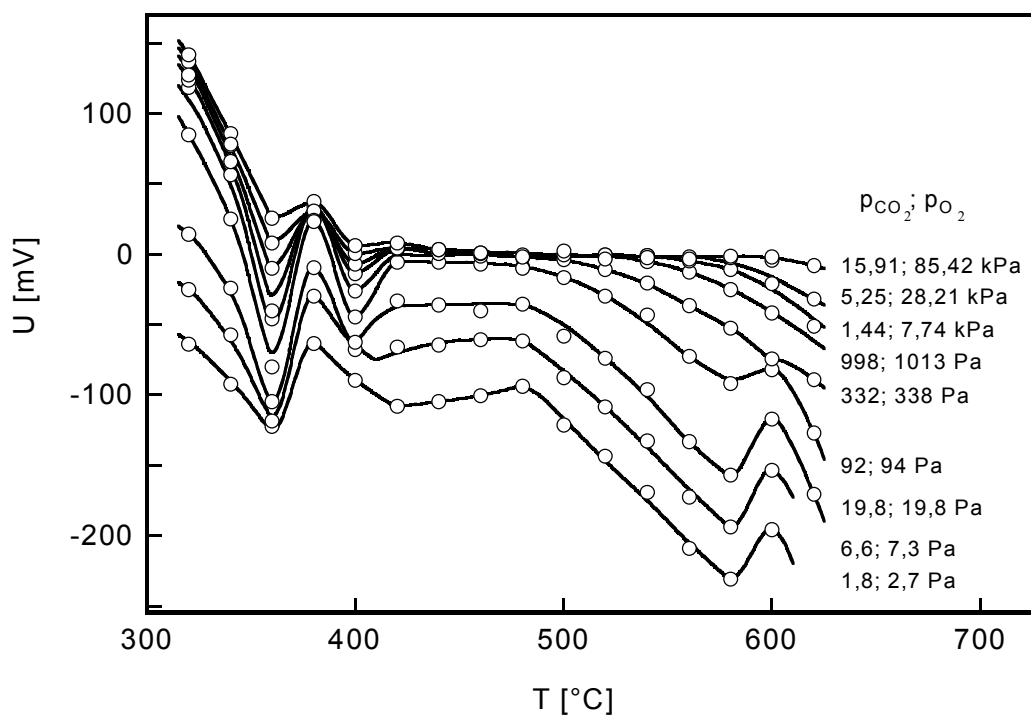


Abb. 6.6: Temperaturabhängigkeit der Spannung bei konstanter Messgas-Zusammensetzung, Ceramtec-FE

6.2.1.2 Ionotec-Material

Der Verlauf der Zellspannung der Messreihe mit Ionotec-FE I-5 (I) ist für Messungen mit fallender Na-Aktivität für 400 und 580 °C in Abb. 6.7 und für Messungen mit steigender Na-Aktivität für 400 und 440 °C in Abb. 6.8 als Funktion der ME-Aktivität dargestellt. Die Zellspannung steigt mit sinkender Na-Aktivität, die Aktivitätsabhängigkeit ist jedoch wie im Fall des Ceramtec-Materials nicht mit dem Nernst'schen Gesetz beschreibbar. Mit abnehmender Aktivität wird die Abweichung vom theoretischen Anstieg nach Nernst größer. Oberhalb von 520 °C und unterhalb von 440 °C liegen die absoluten Zellspannungswerte der Messungen mit Ionotec-FE im selben Bereich wie die der Messungen mit Ceramtec-FE. Im Temperaturbereich zwischen 520 °C und 440 °C sind die absoluten Spannungswerte der Ionotec-Messungen bis zu 100 mV geringer als die der Ceramtec-Messungen (vgl. auch Abb. 6.9). Der Unterschied zwischen den Messungen mit fallender und steigender Na-Aktivität wird besonders bei tiefen Temperaturen deutlich, eine Beschreibung der Messdaten mit der Wagner'schen Gleichung ist wie im Fall der Messungen mit Ceramtec-FE nicht mehr möglich.

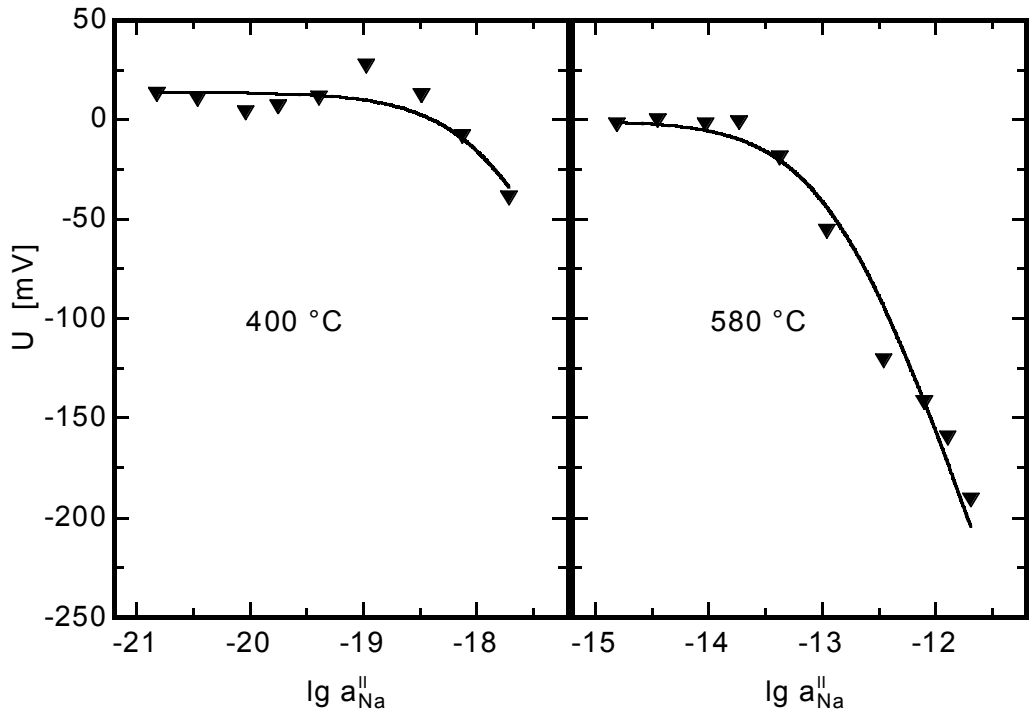


Abb. 6.7: Zellspannung als Funktion der Na-Aktivität der ME, Ionotec-FE, 400 und 580 °C (▼: Messung mit fallender Na-Aktivität)

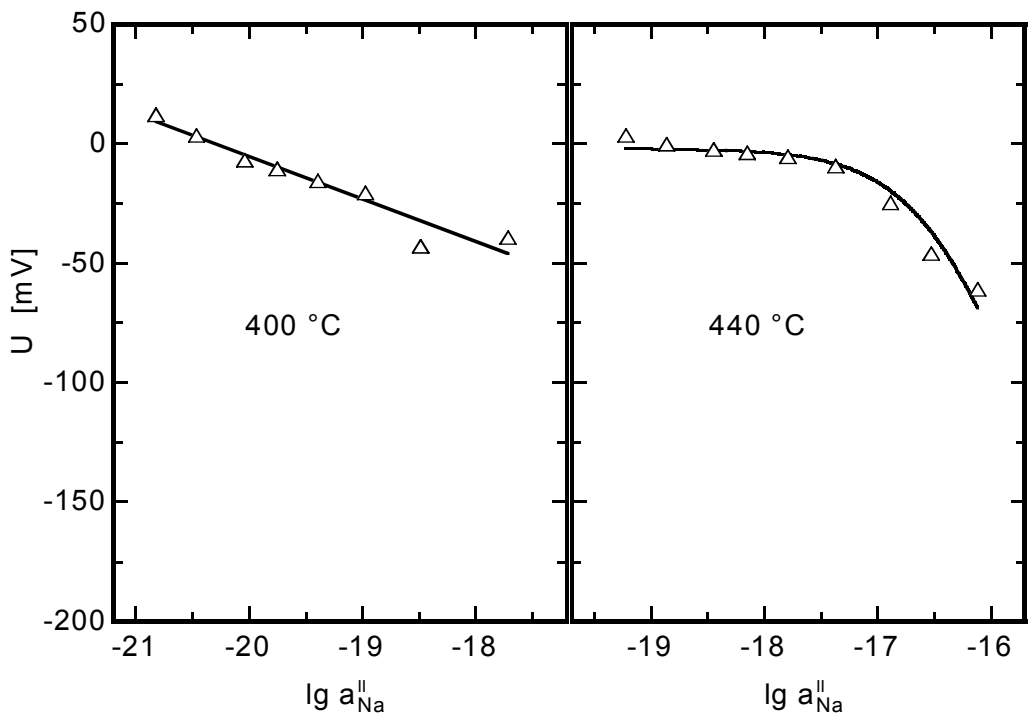


Abb. 6.8: Zellspannung als Funktion der Na-Aktivität der ME, Ionotec-FE, 400 und 440 °C (△: Messung mit steigender Na-Aktivität)

Die Temperaturabhängigkeit der Zellspannung des Ionotec-FE ist wie im Fall des Ceramatec-FE stark nichtlinear (Abb. 6.9), es liegt kein Nernst'sches Verhalten vor. Bei 520 °C tritt ein sprunghafter Rückgang der Zellspannung um ca. 100 mV auf. Zwischen 520 und 440 °C besitzt die Zellspannung sehr viel geringere Absolutwerte als dies die Tendenz der Werte ober- und unterhalb dieses Temperaturbereich erwarten lässt.

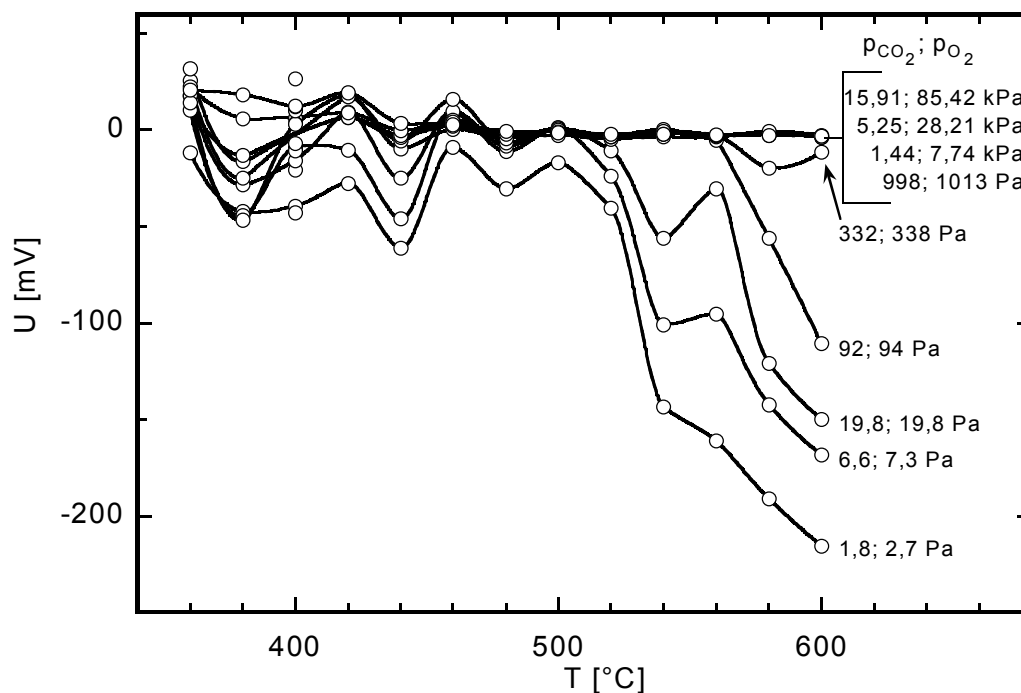


Abb. 6.9: Zellspannung in Abhängigkeit von der Temperatur, Ionotec-FE

Bei einem Vergleich der Messungen mit der Metall-Glas-RE und verschiedenen NBA-FE ist zu berücksichtigen, dass die gleiche RE nicht notwendigerweise zur Einstellung derselben Na-Aktivität führt. Grund dafür ist, dass die Na_2O -Aktivität im FE, die entsprechend Gl. (4.50) die Na-Aktivität der Elektrode mitbestimmt, unterschiedlich sein kann. Obwohl beide FE-Materialien Li_2O -stabilisiert sind und einen vergleichbaren Na_2O -Gehalt besitzen, können z.B. durch unterschiedliche Herstellungsbedingungen bereits im Ausgangsmaterial verschiedenen große Na_2O -Aktivitäten vorliegen. Folglich kann die Na-Aktivität der RE verschieden groß sein, obwohl das gleiche Elektrodenmaterial verwendet wurde. Damit ist nicht mit denselben Absolutwerten der Zellspannung beider Zellen zu rechnen.

6.2.2 Zeitlicher Verlauf der Zellspannung

Die in Abb. 6.10 dargestellte zeitabhängige Veränderung der Zellspannung für Ceramatec-Material bei schrittweiser Änderung der Na-Aktivität durch den Wechsel der Messgaszusammensetzung unterstützt die Behauptung, dass das Verhalten der galvanischen Zelle durch die

elektronische Überführung bestimmt ist. Bei vergleichsweise hohen Na-Aktivitäten zeigt die Zelle eine normale Reaktion, d.h. die Zellspannung ändert sich bei einem Gaswechsel nahezu augenblicklich auf den neuen Wert. Sie steigt, wenn p_{O_2} und p_{CO_2} ansteigen (rechter Teil in Abb. 6.10). Wird das Niveau der Na-Aktivität der ME kleiner, ändert sich die Zeitabhängigkeit der Spannung.

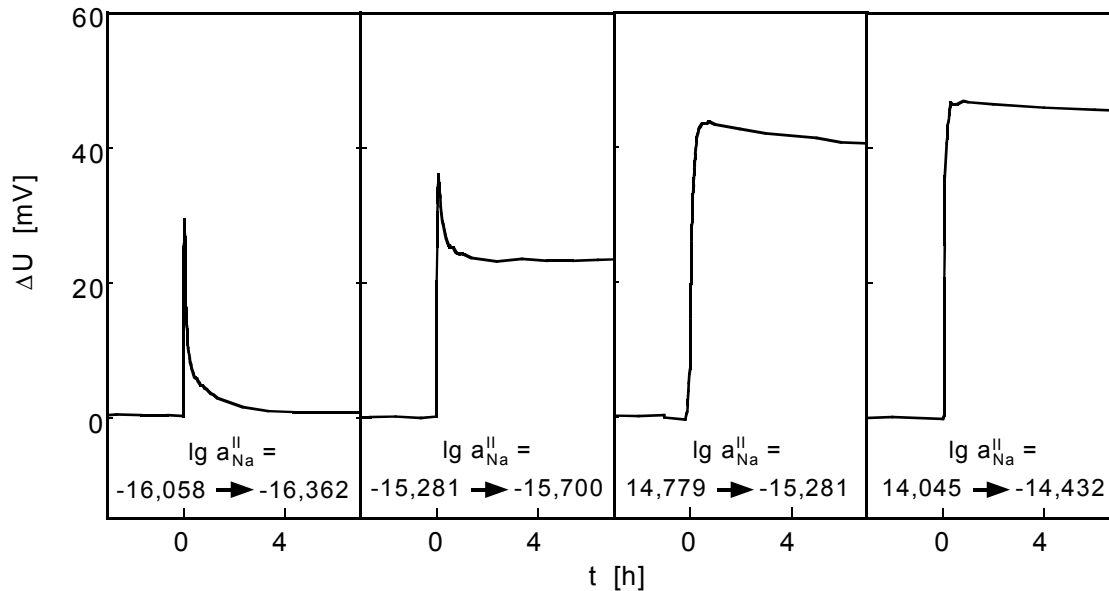


Abb. 6.10: Zeitabhängigkeit der Spannung nach Änderung der Gasatmosphäre, die den angegebenen Sprüngen in der ME-Aktivität entsprechen ($T=500\text{ °C}$, Ceramatec-FE)

Die Zellspannung steigt zunächst, wie erwartet, nach Änderung der Messbedingungen an, bricht aber anschließend wieder zusammen (mittlerer und linker Teil in Abb. 6.10). Das Ausmaß und die Geschwindigkeit des Zusammenbruchs nehmen mit sinkender Na-Aktivität an der ME zu. Das zeitabhängige Spannungsverhalten der Zelle mit Ionotec-Material ist dem der Messung mit Ceramatec-Material vergleichbar. Dieses Verhalten wird durch zwei miteinander in Wechselwirkung stehende Prozesse verursacht. Zum einen reagiert die ME auf die Änderung der Gaszusammensetzung, wodurch es in Übereinstimmung mit dem Nernst'schen Gesetz in allen in Abb. 6.10 gezeigten Fällen zunächst zu einem Anstieg der Spannung kommt. Dieser Vorgang spielt sich vor allem an der ME ab und ist relativ schnell. Mit der Veränderung der Messbedingungen ändert sich das Ausmaß des durch elektronische Leitung bedingten Kurzschlussstromes durch die Zelle. Das bedeutet, dass die p-Leitfähigkeit nach jedem Gaswechsel ansteigt (in Abb. 6.10 von rechts nach links). Als Folge hiervon nimmt das Ausmaß des internen partiellen Kurzschlusses in der Zelle zu, wodurch die Spannung immer mehr zusammenbricht. Mit größer werdendem partiellen internen Kurzschluss in der Zelle bricht die Zellspannung sukzessive zusammen. Dieses Zusammenbrechen wirkt dem Effekt

des ersten Prozesses entgegen. Da die Angleichung des FE an die neuen Bedingungen und folglich auch der Aufbau des neuen Wertes der elektronischen Leitfähigkeit Zeit benötigen, ist der zweite Prozess langsamer als der erste. Daraus resultiert das charakteristische Transienten-Verhalten der Spannung bei Änderung der Na-Aktivität. Besonders im Bereich niedriger Temperaturen dauert die zeitabhängige Änderung über viele Stunden hinweg an, was aus der bei tiefen Temperaturen gehemmten Kinetik resultiert.

6.2.3 Stabilität der Metall-Glas-Elektrode

Tritt wie im vorliegenden Fall elektronische Überführung im FE auf, könnte auch eine Instabilität der RE durch Elektrodenpolarisation vermutet werden, die ebenfalls als Ursache für das Verhalten der Zelle diskutiert werden könnte. Diese kann jedoch aufgrund der vorliegenden Messdaten als alleinige Ursache ausgeschlossen werden. Die Triebkraft für die Elektrodenpolarisation wäre der Gradient im chemischen Potential zwischen den beiden Elektroden. Diese wäre am größten, wenn die Differenz der elektrischen Potentiale maximal ist. Da jedoch, wie Abb. 6.10 und Abb. 6.18 zeigen, die Abweichung der Zelle von der Nernst'schen Gleichgewichtsspannung dann größer ist, wenn die Zellspannung klein ist, scheidet eine Polarisation der RE als mögliche Ursache für das beschriebene Verhalten der Zelle aus.

6.2.4 p-Elektronenleitungsparameter

Die quantitative Bestimmung des a_{\oplus} -Wertes aus den Messdaten erfolgte mit Hilfe der Wagner'schen Gleichung (4.31) durch die in Kapitel 4.6 beschriebenen, voneinander unabhängigen Varianten.

6.2.4.1 Bestimmung von a_{\oplus}

Variante A

In Abb. 6.11 sind die nach Variante A für Ceramatec-FE berechneten \bar{a}_{\oplus} -Werte als Funktion der ME-Aktivität aufgetragen. Die berechneten \bar{a}_{\oplus} -Werte jeder Temperatur zeigen einen von der Na-Aktivität abhängigen Verlauf (Abb. 6.11). In wie weit der in Abb. 6.11 gezeigte aktivitätsabhängige isotherme Verlauf das reale Verhalten des FE der Zelle wiedergibt, bleibt ungeklärt, da die berechneten \bar{a}_{\oplus} -Werte durch Messfehler und eine große numerische Instabilität fehlerbehaftet sind. Letztere macht sich insbesondere bei mittleren und geringen Aktivitätswerten bemerkbar, worauf zurückzuführen ist, dass nicht für alle Zellspannungswerte einer isothermen Messung der \bar{a}_{\oplus} -Wert berechnet werden kann (vgl. Abb. 6.12) und eine Interpretation des isothermen Verlaufs erschwert wird. Auf die Interpretation des aktivitätsabhängigen isothermen Verlaufs der $\lg \bar{a}_{\oplus}$ -Werte wird aus diesen Gründen verzichtet. Als aus-

sagekräftige Information für die nachfolgende Diskussion wird der Mittelwert $\overline{a_{\oplus}}$ aus den $\overline{a_{\oplus}}$ -Werten jeder isothermen Messung gebildet (Abb. 6.12), wodurch sich der Einfluss der Messfehler ausgleicht.

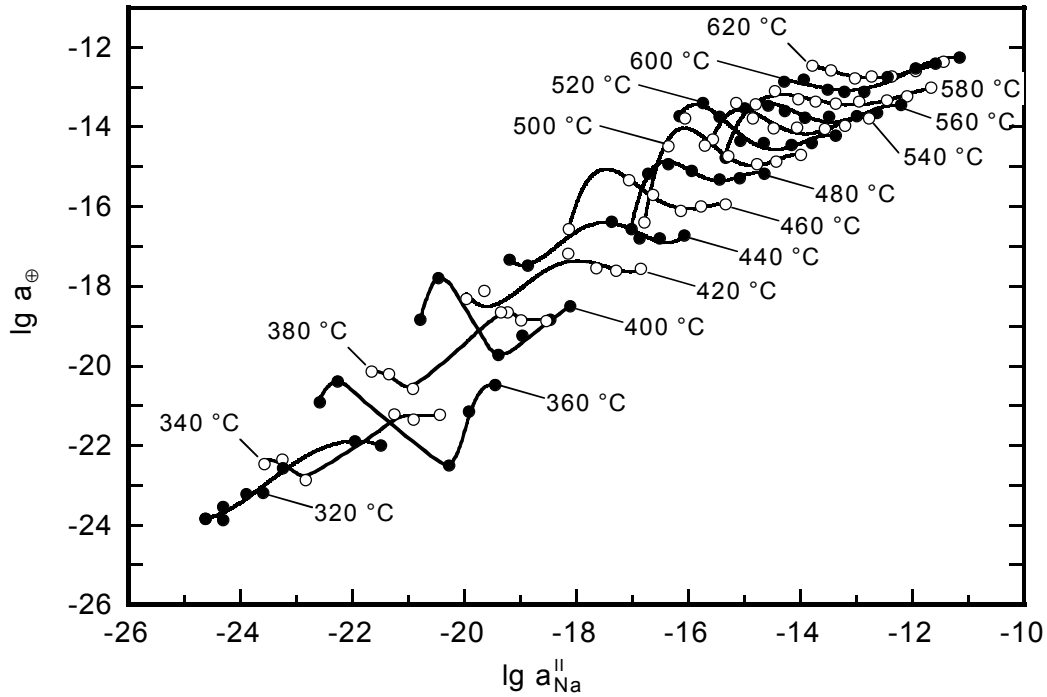


Abb. 6.11: Nach Variante A bestimmte a_{\oplus} -Werte der Zelle vom Typ I (Ceramatec-FE) als Funktion der ME-Aktivität

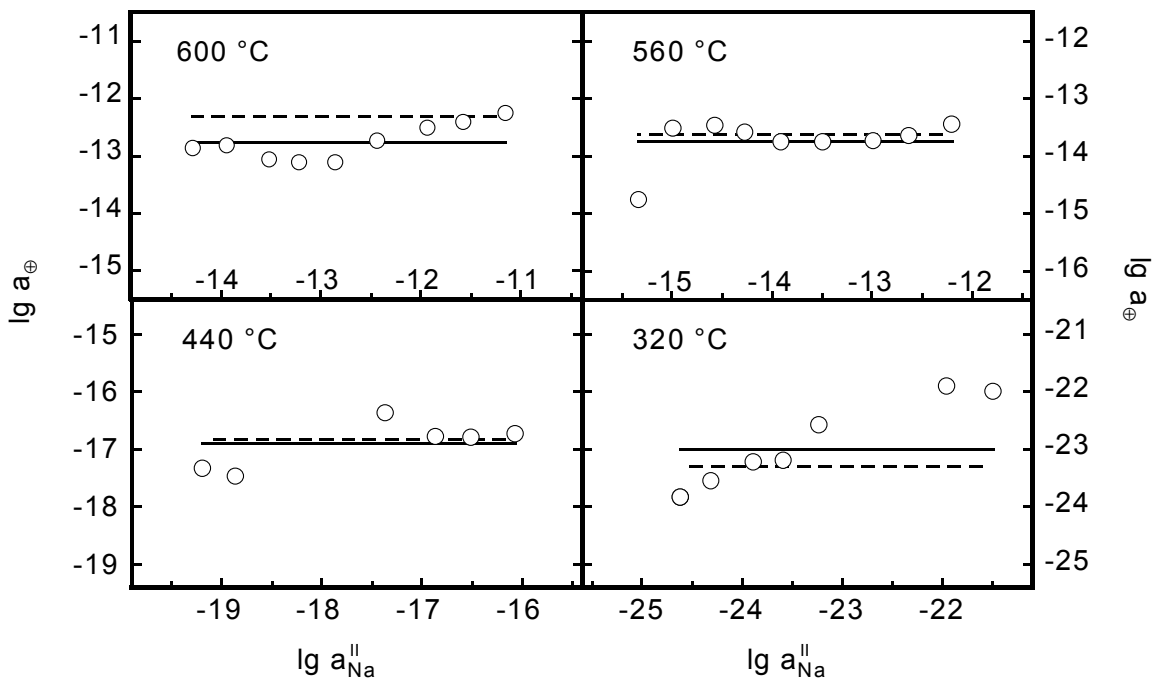


Abb. 6.12: Mittelwerte der nach Variante A bestimmten a_{\oplus} -Werte

Variante B

In Abb. 6.13 sind die aus den Messdaten nach Variante B für Ceramtec-FE ermittelten \bar{a}_{\oplus} -Werte (vgl. Abb. 6.4, Abb. 6.5, Abb. 6.7 und Abb. 6.8) im Vergleich mit den nach Variante A berechneten Mittelwerten \bar{a}_{\oplus} als Funktion der reziproken Temperatur aufgetragen.

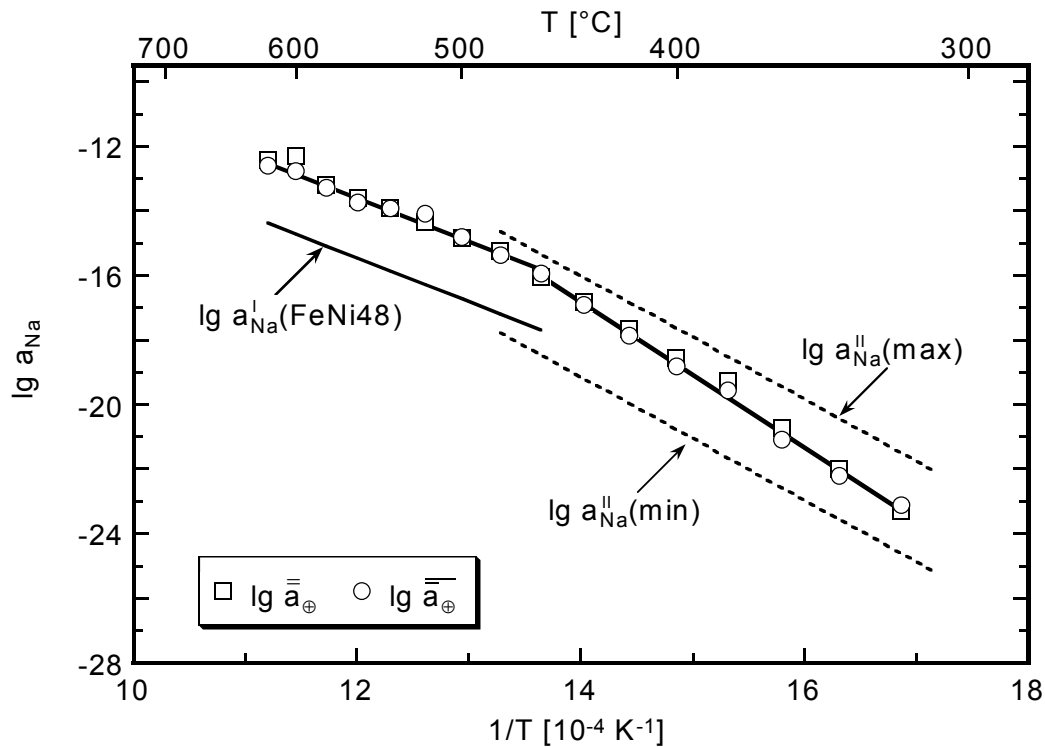


Abb. 6.13: Nach Variante B (\square) und A (\circ) bestimmte a_{\oplus} -Werte der Zelle vom Typ I (Ceramtec-FE) als Funktion der Temperatur im Vergleich mit den ME- und RE-Aktivitäten

Der nach Variante B ermittelte \bar{a}_{\oplus} -Wert und der Mittelwert \bar{a}_{\oplus} aus den nach Variante A berechneten \bar{a}_{\oplus} -Werten stimmen sehr gut überein (Abb. 6.13). Da die Bestimmung, wie in Kapitel 6.2.4 beschrieben, durch zwei unterschiedliche und voneinander unabhängige Methoden erfolgte, kann aus der Übereinstimmung der Werte gefolgert werden, dass Elektrodenpolarisation keinen entscheidenden Einfluss auf das Zellspannungsverhalten der Zelle vom Typ I hat. Elektrodenpolarisation kann als alleinige Ursache für das Zellspannungsverhalten der Zelle vom Typ I ausgeschlossen werden.

Die aus den Messdaten ermittelten \bar{a}_{\oplus} - bzw. \bar{a}_{\oplus} -Werte für die Zellen mit Ceramtec- und Ionotec-FE (vgl. Abb. 6.4, Abb. 6.5, Abb. 6.7 und Abb. 6.8) sind in Abb. 6.14 als Funktion der reziproken Temperatur aufgetragen. Die Werte zeigen eine gute Übereinstimmung mit einigen der bisherigen Ergebnisse für den a_{\oplus} -Wert von NBA. Die \bar{a}_{\oplus} -Werte des Ionotec-FE sind geringfügig größer als die des Ceramtec-FE.

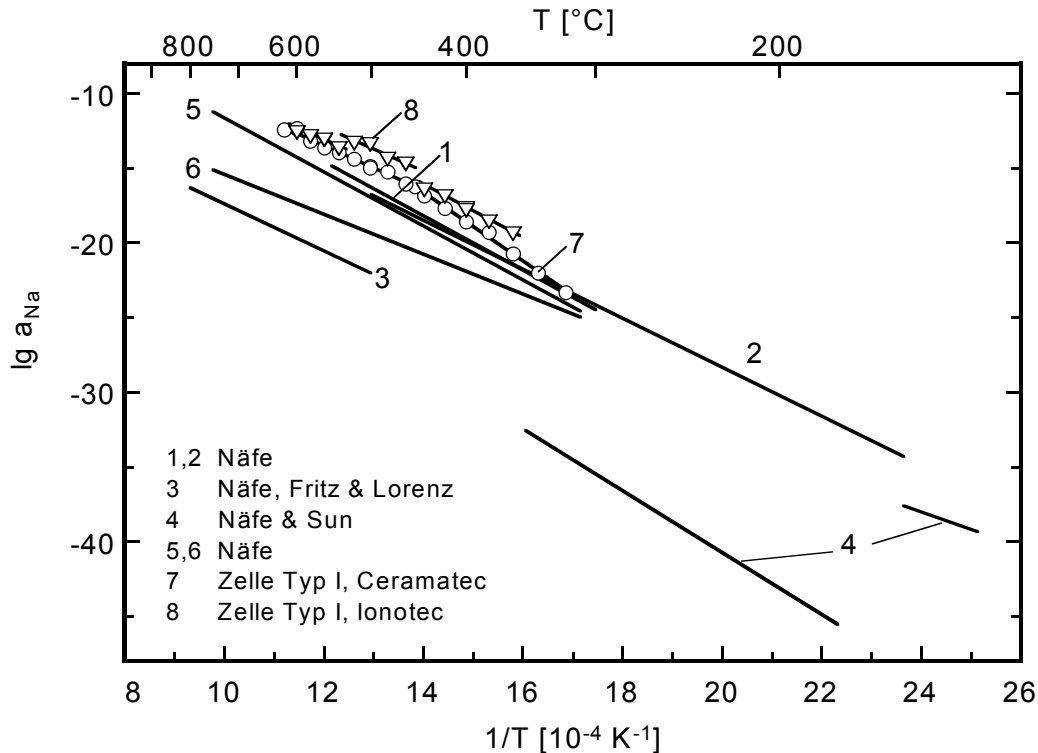


Abb. 6.14: Temperaturabhängigkeit von a_{\oplus} der Zelle vom Typ I mit Ceramtec- bzw. Ionotec-FE im Vergleich mit Literaturdaten (1, 2 [2]; 3 [1]; 4 [3]; 5, 6 [4])

Vor einer ausführlichen Betrachtung des a_{\oplus} -Wertes wird mit Hilfe von Abb. 6.15 gezeigt, wie sich die p-Leitung in Form von a_{\oplus} auf die Zellspannung auswirkt. Ausgehend von der Nernst'schen Gl. (4.32) werden die verschiedenen sich überlagernden elektrodenbedingten Beiträge der p-Leitung betrachtet, die zur Beschreibung der Messdaten mit der Wagner'schen Gl. (4.31) führen.

Kurve 1 in Abb. 6.15 zeigt die theoretische, von elektronischer Leitung unbeeinflusste Zellspannung nach Nernst (Gl. (4.32)). Der RE-bedingte Einfluss der p-Leitung wirkt sich auf den Absolutwert der Zellspannung aus (Kurve 2 in Abb. 6.15), die Nernst'sche Steigung bleibt erhalten. Der ME-bedingte Beitrag der p-Leitung führt zur Krümmung des Zellspannungsverlaufs (Kurve 3 in Abb. 6.15) und damit zur Wagner'schen Gleichung Gl. (4.31). Sowohl der im Vergleich zur Nernst'schen Geraden höhere Absolutwert der Zellspannung als auch die Krümmung der Kurve können durch einen endlichen a_{\oplus} -Wert mit Hilfe der Wagner'schen Gleichung schlüssig erklärt werden.

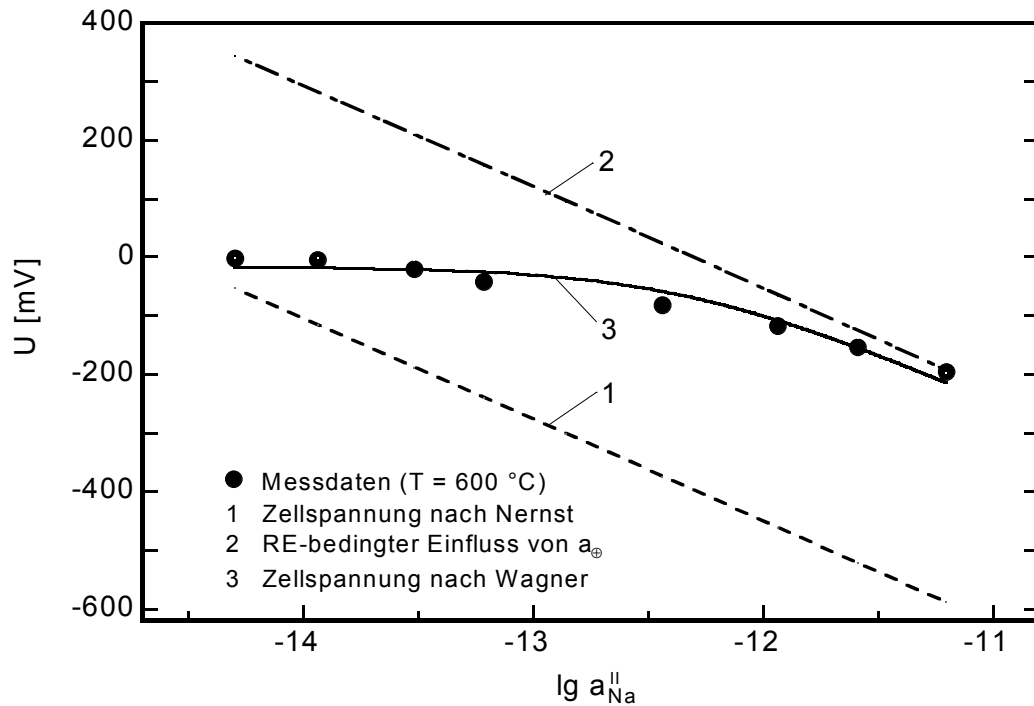


Abb. 6.15: Experimenteller und simulierter Zellspannungsverlauf (Ceramtec-FE, 600 °C, 1: Zellspannung nach Nernst, Gl. (4.32), 2: Zellspannung mit RE-bedingtem Einfluss von a_{\oplus} , 3: Zellspannung nach Wagner, Gl. (4.31))

6.2.4.2 Temperaturabhängigkeit von a_{\oplus}

Ceramtec-Material

Wird die Temperaturabhängigkeit des p-Leitungsparameters betrachtet (Abb. 6.13), so fällt auf, dass bei $T \cong 460$ °C ein Knick im temperaturabhängigen Verlauf auftritt. In Abb. 6.13 sind die a_{\oplus} -Werte der Zelle vom Typ I mit Ceramtec-FE sowie die Aktivitäten der ME und RE dargestellt. Im oberen Temperaturbereich ($T \geq 460$ °C) verläuft die $\lg a_{\oplus}$ -T-Kurve parallel zur Temperaturabhängigkeit der RE-Aktivität. Im unteren Temperaturbereich ($T \leq 460$ °C) entspricht das $\lg a_{\oplus}$ -T-Verhalten dem temperaturabhängigen Verhalten der ME-Aktivität.

$$\frac{d \lg a_{\oplus}}{d \lg(1/T)} = \begin{cases} \frac{d \lg a'_{\text{Na}}}{d \lg(1/T)} & T > 460 \text{ °C} & (6.5) \\ \frac{d \lg a''_{\text{Na}}}{d \lg(1/T)} & T < 460 \text{ °C} & (6.6) \end{cases}$$

Der Wechsel in der Temperaturabhängigkeit des a_{\oplus} -Wertes tritt auf, wo die RE-Aktivität im Bereich der Aktivitätswerte der ME liegt ($a'_{\text{Na}} \cong a''_{\text{Na}}$) und a_{\oplus} den Bereich der oberen Grenze der Na-Aktivität der ME erreicht ($a_{\oplus} \cong a''_{\text{Na}}(\text{max})$).

Aus der Temperaturabhängigkeit des a_{\oplus} -Wertes ergibt sich ein erster Hinweis darauf, dass a_{\oplus} aktivitätsabhängig ist. Auf die Aktivitätsabhängigkeit des a_{\oplus} -Wertes wurde erstmalig von Nägele [2] hingewiesen. Der a_{\oplus} -Wert wird im oberen Temperaturbereich ($T > 460 \text{ }^{\circ}\text{C}$), wo $a'_{\text{Na}} < a''_{\text{Na}}$ ist, stärker von der RE-Aktivität und im unteren Temperaturbereich ($T < 460 \text{ }^{\circ}\text{C}$), wo $a''_{\text{Na}} < a'_{\text{Na}}$ ist, stärker von der ME-Aktivität beeinflusst. Der a_{\oplus} -Wert wird demnach von der Elektrode bestimmt, die den geringeren Aktivitätswert besitzt:

$$a_{\oplus} = f(a'_{\text{Na}}) \quad \text{für } a'_{\text{Na}} < a''_{\text{Na}} \quad (T > 460 \text{ }^{\circ}\text{C}) \quad (6.7)$$

$$a_{\oplus} = f(a''_{\text{Na}}) \quad \text{für } a''_{\text{Na}} < a'_{\text{Na}} \quad (T < 460 \text{ }^{\circ}\text{C}) \quad (6.8)$$

Darüber hinaus liegt der a_{\oplus} -Wert zwischen den Aktivitäten der ME und RE.

$$a'_{\text{Na}} \lesssim a_{\oplus} \lesssim a''_{\text{Na}} \quad (6.9)$$

Die Abweichung unterhalb $400 \text{ }^{\circ}\text{C}$ wird auf die bei tiefen Temperaturen gehemmte Kinetik zurückgeführt.

Ionotec-Material

Im Temperaturverlauf der \bar{a}_{\oplus} -Werte der Zelle mit Ionotec-FE tritt ähnlich wie bei der Zelle mit Ceramatec-FE ein Knick bei $460 \text{ }^{\circ}\text{C}$ auf (Abb. 6.16). Im Temperaturbereich oberhalb $460 \text{ }^{\circ}\text{C}$ entspricht die Temperaturabhängigkeit von \bar{a}_{\oplus} der RE-Aktivität, bei Temperaturen unterhalb $460 \text{ }^{\circ}\text{C}$ der ME-Aktivität. Der Wechsel der Temperaturabhängigkeit tritt wie im Fall der Zelle mit Ceramatec-FE dort auf, wo die RE-Aktivität im Bereich der ME-Aktivität liegt und der \bar{a}_{\oplus} -Wert auf die obere Grenze der ME-Aktivität trifft.

Im Bereich zwischen 520 und $460 \text{ }^{\circ}\text{C}$ sind die \bar{a}_{\oplus} -Werte des Ionotec-Materials stark erhöht (Abb. 6.16). Als Ursache wird vermutet, dass sich bei $540 \text{ }^{\circ}\text{C}$ durch eine kurzzeitig vorliegende Argon-Atmosphäre (Argon 5.0, $t = 7 \text{ h}$) eine sehr hohe ME-Aktivität einstellte, die aufgrund der Aktivitätsabhängigkeit von \bar{a}_{\oplus} auch zu einer starken Erhöhung des \bar{a}_{\oplus} -Wertes führte. Diese \bar{a}_{\oplus} -Überhöhung bleibt bestehen, obwohl die ME-Aktivität im weiteren Verlauf der Messung bzw. Messreihe wieder auf geringere Werte zurückgeht. Erst bei $440 \text{ }^{\circ}\text{C}$ hat die Zelle hinsichtlich des \bar{a}_{\oplus} -Wertes relaxiert. Nach einer technisch bedingten Unterbrechung der Messreihe wurde die Zelle bei $440 \text{ }^{\circ}\text{C}$ erneut aufgeheizt und über mehrere Tage bei der für diese Messung geringsten Na-Aktivität betrieben, bis sich ein stationärer Spannungszustand einstellte. Der FE konnte sich so den neuen Aktivitätsverhältnissen anpassen, was in einem entsprechend der Na-Aktivität geringeren \bar{a}_{\oplus} -Wert resultierte. Die Auswirkung der

überhöhten \bar{a}_{\oplus} -Werte auf das Zellspannungsverhalten ist in Abb. 6.8 zu sehen. Der U- $\lg a_{\text{Na}}^{\text{r}}$ -Verlauf ist sehr flach, was darauf schließen lässt, dass der ME-bedingte Einfluss von \bar{a}_{\oplus} auf die Zellspannung sehr groß ist.

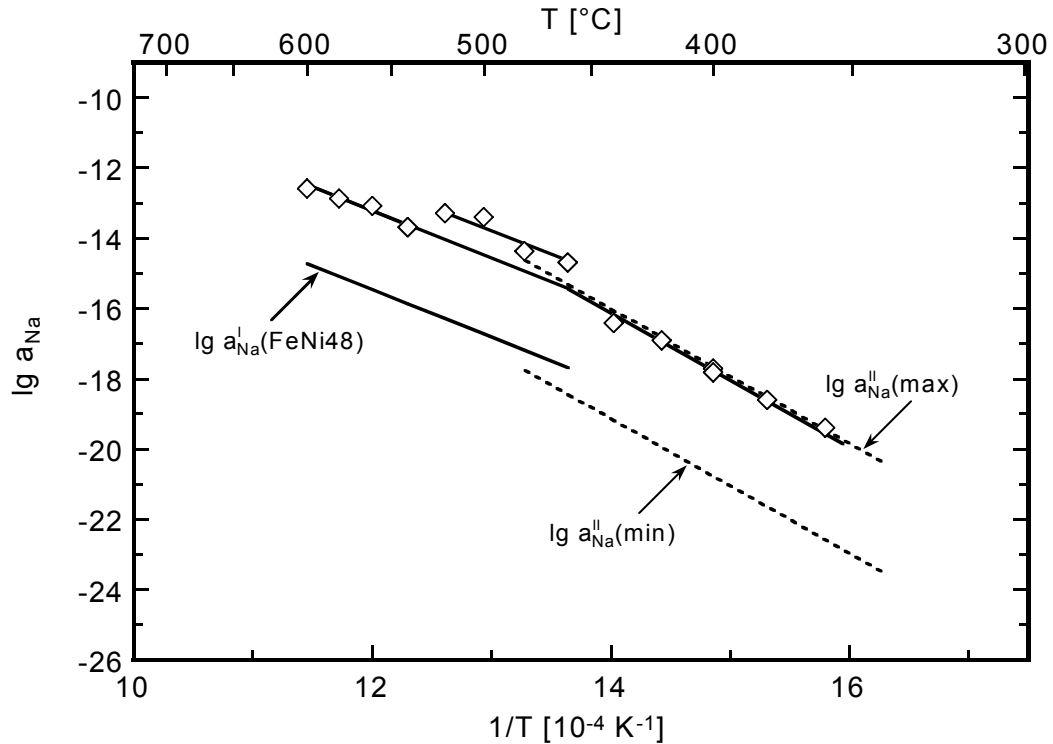


Abb. 6.16: Temperaturabhängigkeit des a_{\oplus} -Wertes für die Zelle vom Typ I mit Ionotec-FE im Vergleich mit den ME- und RE-Aktivitäten

Die Temperaturabhängigkeit des a_{\oplus} - bzw. \bar{a}_{\oplus} -Wertes für Zellen vom Typ I mit Ceramatec- bzw. Ionotec-FE sind in Tabelle 6.1 aufgeführt.

Messung	FE	Temperaturabhängigkeit a_{\oplus}	Bedingung
Typ I(C)	Ceramatec	$\lg a_{\oplus} = -1,6019 - 9630,8 \text{ K} / T$	$T \geq 460 \text{ }^{\circ}\text{C}$ (6.10)
		$\lg a_{\oplus} = 12,7536 - 20483,3 \text{ K} / T$	$T \leq 460 \text{ }^{\circ}\text{C}$ (6.11)
Typ I(I)	Ionotec	$\lg \bar{a}_{\oplus} = 3,5090 - 14221,1 \text{ K} / T$	$T \geq 460 \text{ }^{\circ}\text{C}$ (6.12)
		$\lg \bar{a}_{\oplus} = 15,0729 - 22671,1 \text{ K} / T$	$T \leq 460 \text{ }^{\circ}\text{C}$ (6.13)

Tabelle 6.1: Temperaturabhängigkeit des p -Leitungsparameters der Zellen vom Typ I

6.2.4.3 Aktivitätsabhängigkeit von a_{\oplus}

Zur quantitativen Beschreibung der Aktivitätsabhängigkeit des a_{\oplus} -Wertes wurden die Größen a_{\oplus}'' und a_{\oplus}' empirisch in die Wagner'sche Gleichung eingeführt (Gl. (4.33), Kapitel 4.2). Für die Messreihe mit Ceramtec-FE wurden die a_{\oplus}'' - und a_{\oplus}' -Werte nach Variante B mittels Gl. (4.33) ermittelt und in Abb. 6.17 im Vergleich mit den zuvor bestimmten \bar{a}_{\oplus} - bzw. \bar{a}_{\oplus}'' -Werten dargestellt.

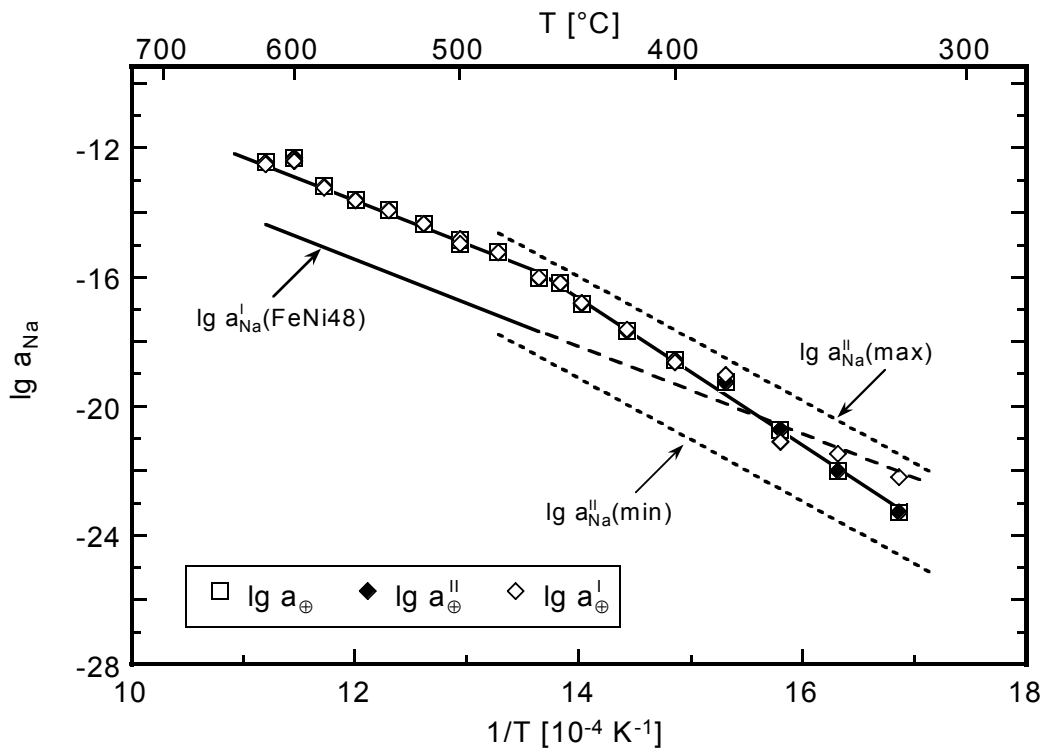


Abb. 6.17: Temperaturabhängigkeit der a_{\oplus}'' - und a_{\oplus}' -Werte der Zelle mit Ceramtec-FE im Vergleich mit den Elektrodenaktivitäten

Bei Temperaturen oberhalb 400 °C weisen die a_{\oplus}'' - und a_{\oplus}' -Werte keine nennenswerten Abweichungen voneinander und von \bar{a}_{\oplus} bzw. \bar{a}_{\oplus}'' auf. Demnach gibt es entweder tatsächlich keinen Unterschied zwischen a_{\oplus}'' und a_{\oplus}' oder dieser Unterschied kann ungeachtet der Differenzierung des a_{\oplus} -Wertes mit Variante B nicht bestimmt werden. Die Temperaturabhängigkeit der ermittelten a_{\oplus}'' - und a_{\oplus}' -Werte entspricht bei hohen Temperaturen der der RE-Aktivität und bei tiefen Temperaturen der der ME-Aktivität.

Bei Temperaturen unterhalb 360 °C ($a_{\oplus} \cong a_{Na}'$) kommt es zu Abweichungen zwischen a_{\oplus}' und a_{\oplus}'' . Es ist $a_{\oplus}'' < a_{\oplus}'$. Der a_{\oplus}'' -Wert behält das der ME-Aktivität ähnliche Temperaturverhalten bei, während der a_{\oplus}' -Wert dem Temperaturverhalten der RE-Aktivität folgt. Der Unterschied kann allerdings auch daraus resultieren, dass der a_{\oplus}' -Wert aufgrund der bei diesen

Temperaturen gehemmt Kinetik noch nicht ausreichend an die neuen Bedingungen angepasst ist.

6.2.4.3.1 Zeitlicher Verlauf der Zellspannung

Der Zellspannungswert, der nach der Einstellung des stationären Spannungszustandes vorliegt, und das Zellspannungsverhalten nach einem Gaswechsel bei hohen Na-Aktivitäten können mit der Wagner'schen Gleichung (4.31) sehr gut beschrieben werden (Abb. 6.18).

Der zeitliche Verlauf der Zellspannung unmittelbar nach der Verringerung der ME-Aktivität durch einen Gaswechsel bei mittleren und geringen Na-Aktivitäten kann damit jedoch nicht korrekt beschrieben werden (vgl. Abb. 6.18), obwohl der Einfluss der p-Elektronenleitung durch Gl. (4.31) berücksichtigt ist. Die Zellspannung wird nach dem Gaswechsel wider Erwarten positiv und fällt erst dann auf den negativen Wert ab ($t \approx 16$ h), der aufgrund der nach Wagner berechneten Zellspannung zu erwarten ist (s. auch Detaildarstellung in Abb. 6.18).

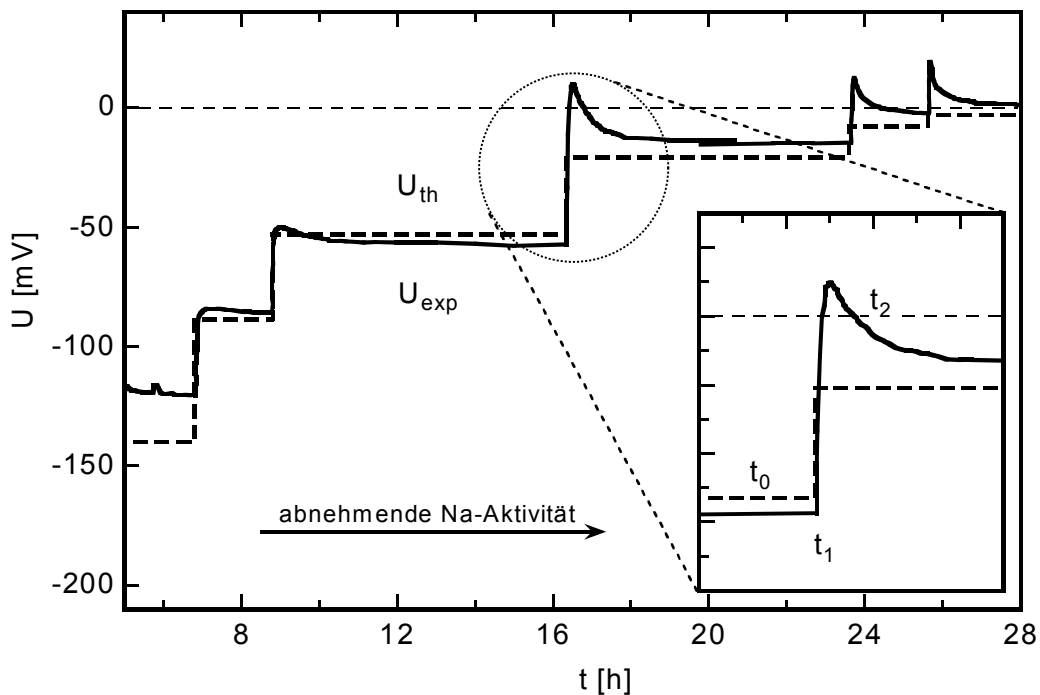


Abb. 6.18: Zeitabhängigkeit der experimentellen und theoretischen Zellspannung (U_{th} nach Gl. (4.31)) nach Änderung der ME-Aktivität ($T = 500$ °C, Ceramtec-FE, Detaildarstellung: $\lg a_{Na}(t_0) = -14,778$, $\lg a_{Na}(t_1) = -15,2798$)

Die Zellspannung nach Wagner (Gl.(4.33)) geht nur dann von negativen zu positiven Werten über, wenn die Summe der RE-Seite ($a'_{\text{Na}} + a'_{\oplus}$) größer wird als die Summe der ME-Seite ($a''_{\text{Na}} + a''_{\oplus}$):

$$\begin{array}{ccc} & \text{ME} & \text{RE} \\ U > 0: & a''_{\text{Na}} + a''_{\oplus} < a'_{\text{Na}} + a'_{\oplus} & \end{array} \quad (6.14)$$

$$U < 0: \quad a''_{\text{Na}} + a''_{\oplus} > a'_{\text{Na}} + a'_{\oplus} \quad (6.15)$$

Die relative Lage der Elektrodenaktivitäten bzw. deren Änderung erfüllt die Bedingung (6.14) für einen positiven Zellspannungswert nicht, da im vorliegenden Fall die RE-Aktivität stets kleiner ist als die ME-Aktivität ($a'_{\text{Na}} < a''_{\text{Na}}$).

Den Bedingungen (6.14) und (6.15) zufolge ist der unmittelbar nach dem Gaswechsel auftretende positive Zellspannungswert und das erneute Absinken auf einen negativen Wert nur dadurch zu erklären, wenn neben einer Änderung der ME-Aktivität und dem Einfluss der elektronischen Leitung (1) eine ME-bedingte Änderung des a_{\oplus} -Wertes selbst auftritt und (2) der FE an ME- und RE-Seite unabhängig auf die Aktivitätsänderung reagiert, d.h. die a_{\oplus} -Änderung an ME und RE unabhängig voneinander und unterschiedlich schnell abläuft.

Diese Änderung wird im Folgenden mit Hilfe der Größen a''_{\oplus} und a'_{\oplus} (vgl. Gl. (4.33)) beschrieben. Zur Veranschaulichung sind in Abb. 6.19 die Aktivitätsverhältnisse und die a_{\oplus} -Werte schematisch dargestellt und jeweils den einzelnen Bereichen des Spannungsverlaufes aus Abb. 6.18 (Detaildarstellung) zugeordnet, wobei für die Elektrodenaktivitäten die berechneten a''_{Na} - und die gemessenen a'_{Na} -Werte angegeben sind.

Die Na-Aktivität ändert sich beim Gaswechsel t_1 vom Wert des stationären Zustandes t_0 auf den neuen Wert $a''_{\text{Na}}(t_1)$ (Abb. 6.19, Tabelle 6.2). Die RE-Aktivität a'_{Na} bleibt konstant. Der FE passt sich ausgehend von der ME-Seite sukzessive den neuen Aktivitätsbedingungen an. Das heißt, der a_{\oplus} -Wert verringert sich auf der ME-Seite ME-bedingt und unabhängig von dem der RE-Seite. Es ist kurzzeitig $a''_{\oplus} < a'_{\oplus}$, wodurch Bedingung (6.14) erfüllt ist und die Zellspannung einen positiven Wert annimmt (Tabelle 6.2). Zeitlich verzögert (t_2) stellt sich auch auf der RE-Seite der neue a_{\oplus} -Wert ein (Abb. 6.19), sodass wieder $a'_{\oplus} = a''_{\oplus} = a_{\oplus}$ gilt und Bedingung (6.15) erfüllt ist. Die Zellspannung fällt auf einen negativen Wert ab (Tabelle 6.2).

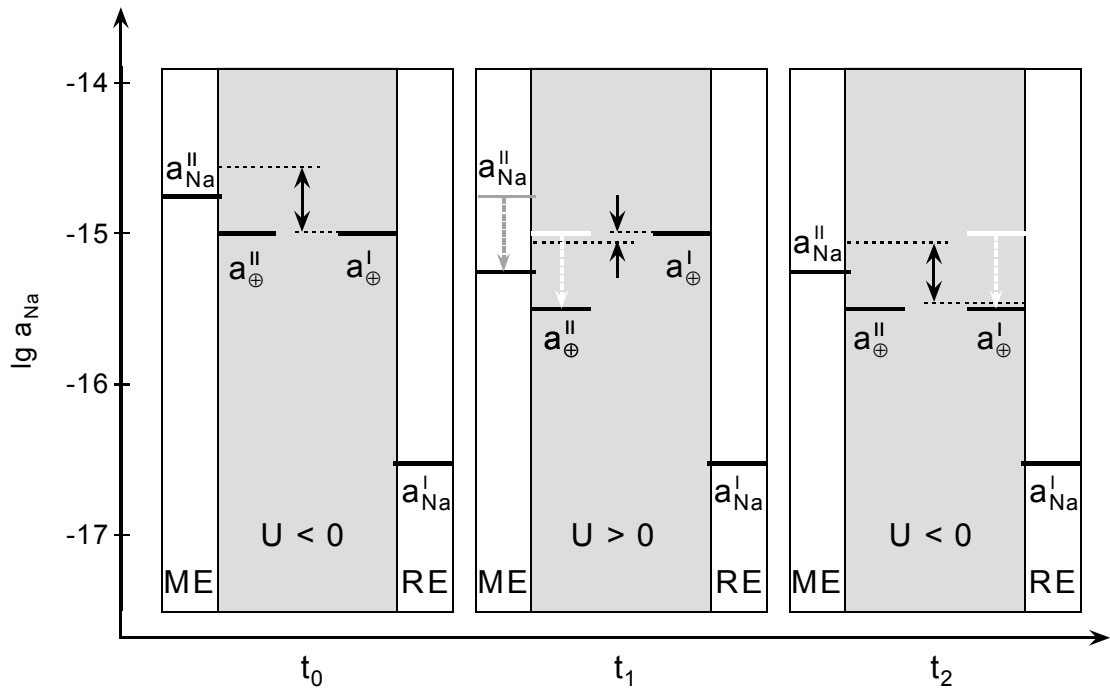


Abb. 6.19: Schematische Darstellung der Änderung der Elektrodenaktivitäten und der ME-bedingten Änderung von a_{\oplus} als Erklärung für den Zellspannungsverlauf nach dem Gaswechsel in Abb. 6.18 (----- Summe der RE- bzw. ME-Größen)

Der a_{\oplus} -Wert bleibt von einer Änderung der Aktivität solange unbeeinflusst, wie die ME-Aktivität sehr viel größer ist als der a_{\oplus} -Wert ($a'_{\text{Na}} \ll a_{\oplus} \ll a''_{\text{Na}}$). Wird die Na-Aktivität a''_{Na} so klein, dass sie in der Größenordnung des a_{\oplus} -Wertes ($a''_{\text{Na}} \cong a_{\oplus}$) liegt (Abb. 6.19), ist mit einem ME-bedingten Einfluss auf a_{\oplus} zu rechnen.

	t_0	t_1	t_2
a_{Na}	$a'_{\text{Na}} < a''_{\text{Na}}$	$a'_{\text{Na}} < a''_{\text{Na}}(t_1) < a''_{\text{Na}}(t_0)$	$a'_{\text{Na}} < a''_{\text{Na}}$
a_{\oplus}	$a''_{\oplus} = a'_{\oplus}$	$a''_{\oplus} < a'_{\oplus}$	$a''_{\oplus} = a'_{\oplus}$
U	< 0 Bed. (6.15)	> 0 Bed. (6.14)	< 0 Bed. (6.15)

Tabelle 6.2: Aktivitätsverhältnisse und a_{\oplus} -Werte während des in Abb. 6.18 gezeigten Gaswechsels

Bei der Berechnung der theoretischen Zellspannung in Abb. 6.18 wurde die aktivitätsabhängige Änderung des a_{\oplus} -Wertes nicht berücksichtigt, wodurch die bei abnehmender ME-

Aktivität auftretende Differenz zwischen experimenteller und berechneter Zellspannung erklärt werden kann.

Für eine quantitative Auswertung, die die Aktivitätsabhängigkeit der a_{\oplus} -Werte berücksichtigt, war die Menge an Messpunkten trotz der vielen Messungen nicht ausreichend. Dennoch können die bestimmten a_{\oplus} -Werte als gute Näherung für die realen Verhältnisse im FE betrachtet werden. Die gute Beschreibung der experimentellen Zellspannungsdaten als Funktion der ME-Aktivität in Abb. 6.4 und Abb. 6.7 rechtfertigt dieses Vorgehen.

Die Differenz zwischen der experimentellen und der berechneten Zellspannung im stationären Zustand in Abb. 6.18 kann auch aus einer Verringerung der experimentellen Zellspannung durch Elektrodenpolarisation resultieren. Die Messung bzw. die Auswertung der Messdaten liefert allerdings keine Unterscheidungsmöglichkeit hinsichtlich des Einflusses durch p-Leitung und des Beitrags durch Elektrodenpolarisation. Eine Erklärung für das diskutierte Zellspannungsverhalten beim Gaswechsel ist die Elektrodenpolarisation jedoch nicht. Die Elektrodenpolarisation führt im ungünstigsten Fall nur zu einem Absinken der Zellspannung auf Null, eine darüber hinausgehende erneute Änderung auf positive oder negative Zellspannungswerte ist aufgrund der fehlenden Triebkraft nicht zu erklären.

Auszuschließen ist, dass der Anstieg auf positive Zellspannungswerte nach dem Gaswechsel auf die messtechnische Gasumstellung zurückzuführen ist. Messtechnische Effekte, die zu einer positiven Zellspannung führen, heben sich deutlich von den zuvor Beschriebenen durch ein sehr scharfes U-t-Signal ab. Zudem zeigen weitere unabhängige Messungen, die parallel mit derselben Gasatmosphäre durchgeführt wurden, keinen vergleichbaren Anstieg der Zellspannung.

6.2.4.3.2 Zellspannungsverhalten bei tiefen Temperaturen

Bei tiefen Temperaturen ($T \leq 400 \text{ °C}$) treten Unterschiede im U-Ig a_{Na} -Verhalten zwischen den Messungen mit steigender und mit fallender Na-Aktivität unabhängig vom FE-Material auf. Das Zellspannungsverhalten der Messungen mit fallender Na-Aktivität kann wie das bei höheren Temperaturen gut mit der Wagner'schen Gleichung beschrieben werden (Abb. 6.5 und Abb. 6.8).

Bei den Messungen mit steigender Na-Aktivität ist jedoch keine ausgeprägte Krümmung des Zellspannungsverlaufs zu erkennen. Die Beschreibung dieser experimentellen Daten ist mit der Wagner'schen Gleichung nur unzureichend bzw. nicht mehr möglich (vgl. Abb. 6.5 und Abb. 6.8). Die 400 °C -Messungen mit Ionotec-FE und die 320 °C -Messungen mit Ceramatec-

FE verdeutlichen den Unterschied, da für diese Temperaturen sowohl mit fallender als auch mit steigender Na-Aktivität gemessen wurde (Abb. 6.20).

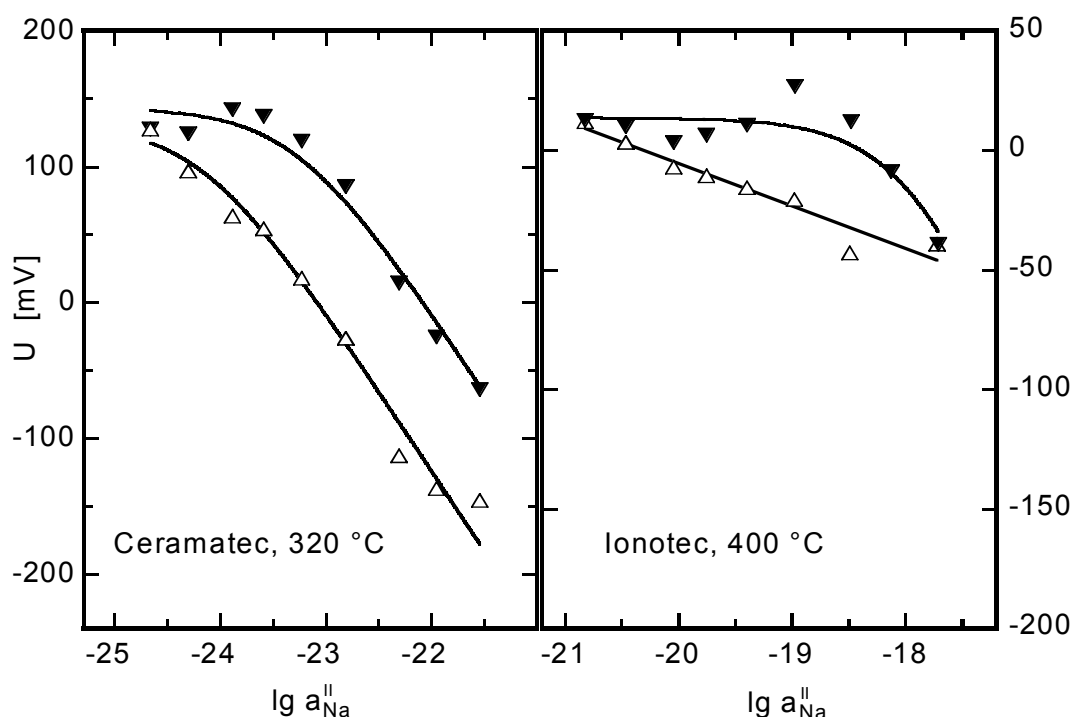


Abb. 6.20: Unterschied der Zellspannung als Funktion der ME-Aktivität bei Messungen mit steigender und fallender Na-Aktivität (Ceramtec-FE: 320 °C, Ionotec-FE: 400 °C)

Aus dem nahezu linearen Zellspannungsverlauf wird gefolgert, dass der ME-bedingte Einfluss der p-Leitung auf die Zellspannung bei den Messungen mit steigender Na-Aktivität geringer ist als bei den Messungen mit fallender Na-Aktivität (vgl. Diskussion in Kapitel 6.2.4.1). Die Messung mit steigender Na-Aktivität beginnt mit der niedrigsten ME-Aktivität dieser Messung. Der a_{\oplus} -Wert, der bei $T < 460$ °C von der ME-Aktivität abhängt (vgl. Kapitel 6.2.4.2), ist ebenfalls gering. Die ME-Aktivität wird durch die Gaswechsel schrittweise erhöht. Der a_{\oplus} -Wert des FE passt sich den neuen Aktivitätsbedingungen jedoch nur sehr langsam an, was auf die bei tiefen Temperaturen gehemmte Kinetik zurückzuführen ist. Eine vollständige Anpassung des a_{\oplus} -Wertes wird durch die relativ schnell aufeinander folgenden Gaswechsel abgebrochen, wie der zeitliche Verlauf der Zellspannung in Abb. 6.21 zeigt. Es wurde offensichtlich nicht ausreichend lange, d.h. bis zur Einstellung des stationären Spannungszustandes gewartet. Es wird eine neue höhere Aktivität eingestellt, ohne dass der a_{\oplus} -Wert relaxieren, d.h. den neuen Wert entsprechend der eingestellten Na-Aktivität annehmen konnte. Es liegt so ein im Vergleich zur ME-Aktivität zu geringer a_{\oplus} -Wert vor ($a_{\oplus} \ll a''_{\text{Na}}$), wodurch der

Einfluss der p-Leitung auf die Zellspannung im Vergleich zur Messung mit fallender Na-Aktivität geringer ist.

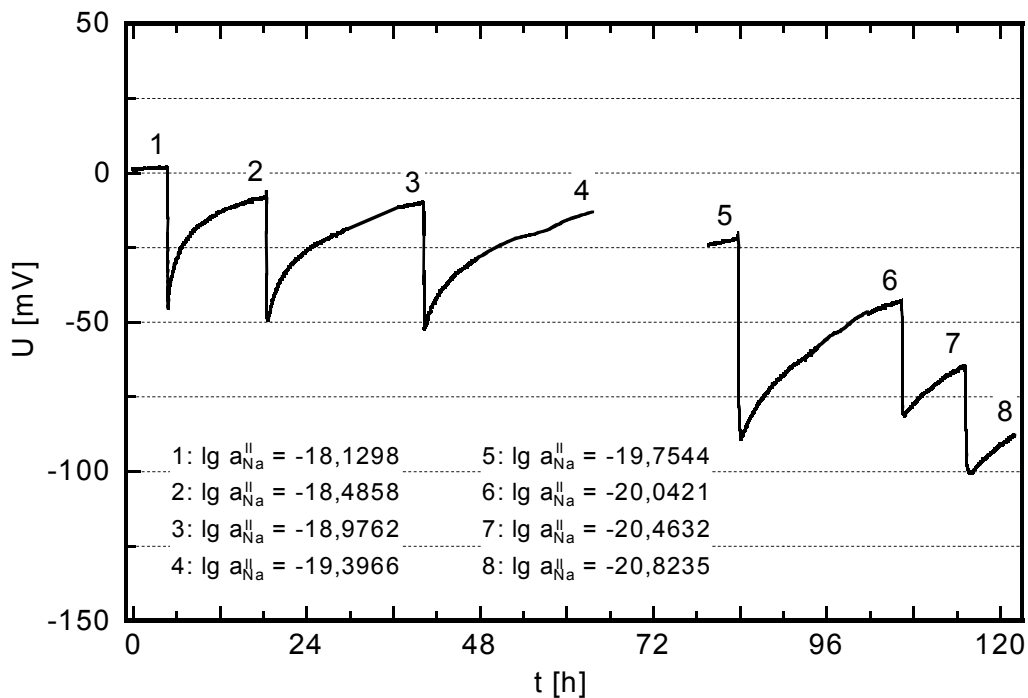


Abb. 6.21: Zeitabhängigkeit der Zellspannung bei 400 °C mit steigender Na-Aktivität (Ceramatec-FE)

Die Auswertung beider 320 °C-Messungen mit Ceramatec-FE (Abb. 6.20) bestätigt, dass der a_{\oplus} -Wert bei Messungen mit steigender Na-Aktivität tatsächlich bei geringeren Werten liegt. Sowohl die Messung mit fallender als auch die Messung mit steigender Na-Aktivität konnte mit Hilfe der Wagner'schen Gleichung angepasst werden. Die daraus resultierenden \bar{a}_{\oplus} -Werte weisen eine Differenz von einer Größenordnung ($\lg \bar{a}_{\oplus}(320^{\circ}\text{C}, \text{fallend}) = -23,2845$, $\lg \bar{a}_{\oplus}(320^{\circ}\text{C}, \text{steigend}) = -24,1732$) auf.

Durch die vorhergehende Messung ist die Zelle zu Beginn der Messung mit steigender Na-Aktivität über einen langen Zeitraum unter einem relativ großen Einfluss der p-Leitung. Demnach kann auf der RE-Seite zusätzlich Elektrodenpolarisation auftreten. Wie sich jedoch das Zusammenspiel von p-elektronischer Leitung, Elektrodenpolarisation und zu frühen Gaswechseln tatsächlich auf das Zellspannungsverhalten auswirkt, kann nicht geklärt werden.

6.3 Natriumsilikat-Elektrode

Für die Zusammensetzung des verwendeten Wasserglases $\text{NaSi}_{1,2}\text{O}_{2,9}$ sind die thermodynamischen Daten unbekannt. Es ist deshalb die experimentelle Bestimmung der Na-Aktivität dieser Elektrode erforderlich.

In Abb. 6.22 sind die im Temperaturbereich zwischen 350 und 600 °C als Funktion der Na-Aktivität gemessenen Zellspannungswerte der Zelle des Typs IV dargestellt. Die Zellspannung nimmt mit abnehmender ME-Aktivität und sinkender Temperatur weniger negative Werte an.

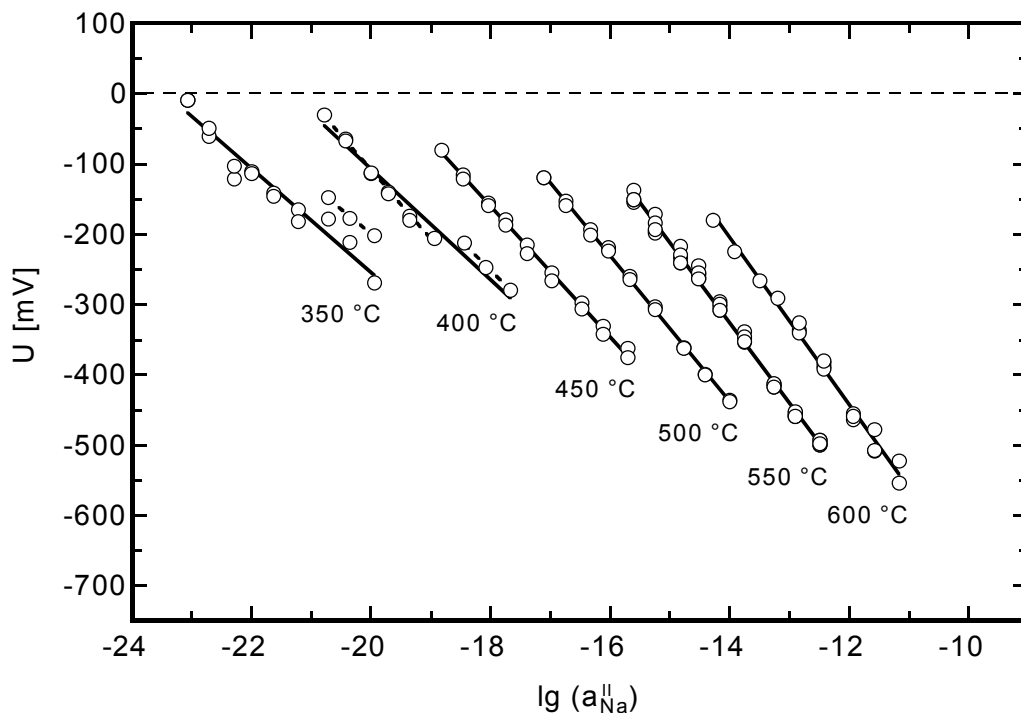


Abb. 6.22: Änderung der Zellspannung der Zelle vom Typ IV als Funktion der Na-Aktivität

6.3.1 Bestimmung der Freien Standard-Bildungsenthalpie

Aus den Zellspannungsdaten wird, wie in Kapitel 4.6 beschrieben, die freie Standard-Reaktionsenthalpie des Gleichgewichts (5.1) durch die Extrapolation von Gl. (4.63) ermittelt. Die $\Delta_{\text{R}}G_{\text{Silikat}}$ -Werte sind in Abb. 6.23 als Funktion der Temperatur dargestellt. Die experimentell ermittelten Werte der Na_2O -Aktivität des FE sind als Funktion der Na-Aktivität im Anhang (Abb. 7.2) angegeben und wurden für die Berechnung mit einem Polynom dritten Grades angenähert.

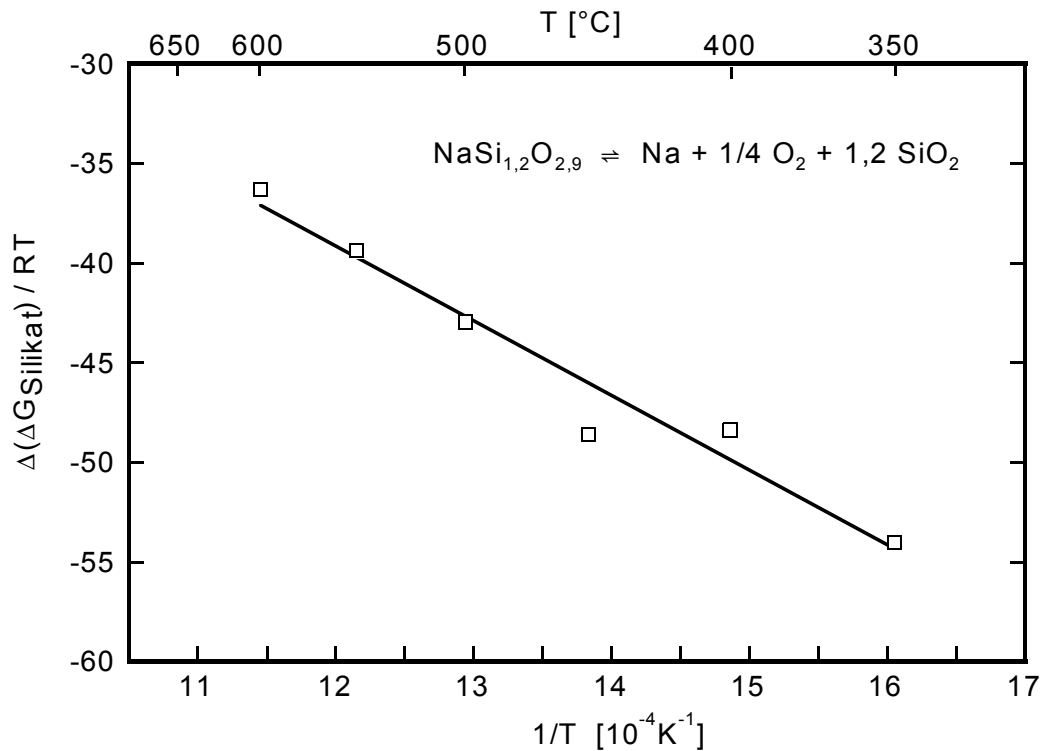


Abb. 6.23: Temperaturabhängigkeit der freien Standard-Reaktionsenthalpie von $\text{NaSi}_{1,2}\text{O}_{2,9}$

Für die freie Standard-Reaktionsenthalpie ergibt sich folgende Temperaturabhängigkeit:

$$\Delta_{\text{R}}G_{\text{Silikat}} = -37499,16 R + 5,8567 R T \quad [350 \dots 600 \text{ }^{\circ}\text{C}] \quad (6.16)$$

Die freie Standard-Bildungsenthalpie $\Delta_{\text{B}}G_{\text{NaSi}_{1,2}\text{O}_{2,9}}^{\circ}$ des $\text{NaSi}_{1,2}\text{O}_{2,9}$ wird entsprechend Gleichung (4.64) ($x = 1,2$; vgl. Kapitel 5.3.3) mit Gl. (6.16) und den $\Delta_{\text{B}}G_{\text{SiO}_2}^{\circ}$ -Werten ([88]) berechnet. Es ergibt sich folgende Temperaturabhängigkeit:

$$\Delta_{\text{B}}G_{\text{NaSi}_{1,2}\text{O}_{2,9}}^{\circ} = -1402039,5 + 262,993 T \quad [350 \dots 600 \text{ }^{\circ}\text{C}] \quad (6.17)$$

Abb. 6.24 zeigt die Temperaturabhängigkeit der ermittelten $\Delta_{\text{B}}G_{\text{NaSi}_{1,2}\text{O}_{2,9}}^{\circ}$ -Werte im Vergleich mit den Werten der freien Standard-Bildungsenthalpie $\Delta_{\text{B}}G_{\text{Na}_2\text{SiO}_3}^{\circ}$ und $\Delta_{\text{B}}G_{\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5}^{\circ}$ der stöchiometrischen Natriumsilikate Na_2SiO_3 und $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ ([88]).

Die $\Delta_{\text{B}}G$ -Werte des verwendeten Na-Wasserglases liegen im Bereich derer des NaO-reicheren Na_2SiO_3 . Das Disilikat $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ weist jedoch um etwa 1000 kJ geringere Werte auf. Die Temperaturabhängigkeiten sind vergleichbar.

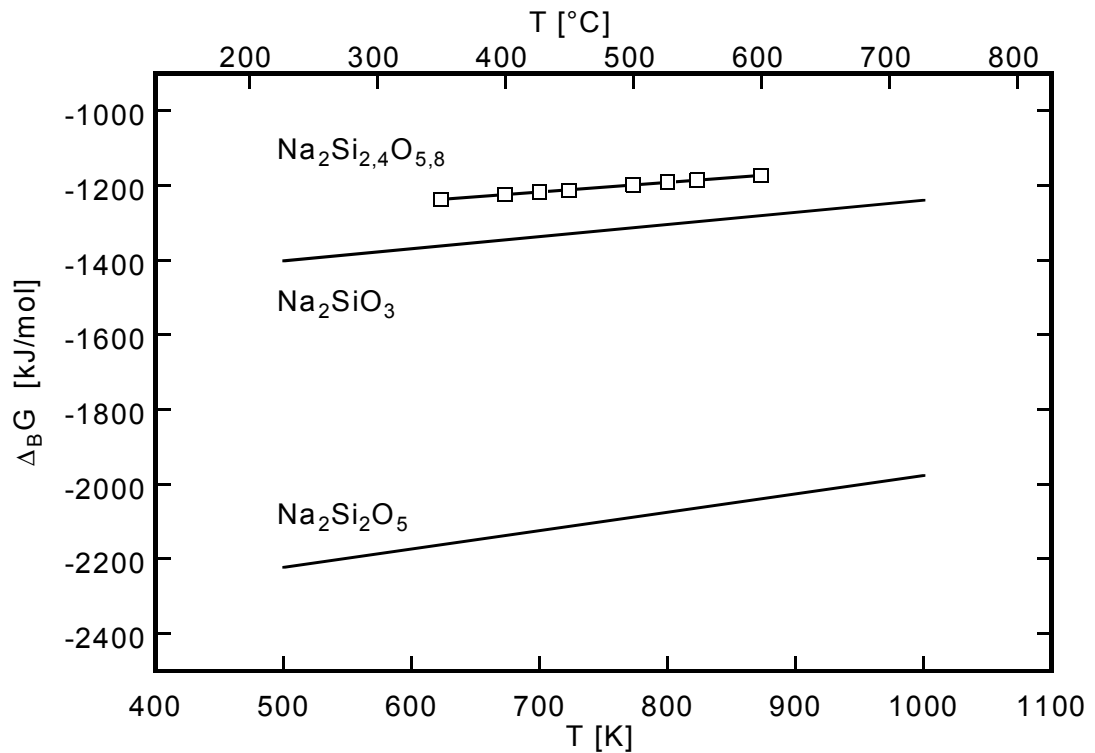


Abb. 6.24: Temperaturabhängigkeit der freien Standard-Bildungsenthalpie für $\text{NaSi}_{1,2}\text{O}_{2,9}$

6.3.2 Bestimmung der Natriumaktivität

Die Na-Aktivität lässt sich entsprechend Gl. (4.52) aus den ermittelten Werten für die freie Standard-Bildungsenthalpie in Abhängigkeit von der Temperatur und dem Sauerstoffpartialdruck berechnen. In Abb. 6.25 sind die Aktivitätswerte für den geringsten und höchsten Sauerstoffpartialdruck sowie die Aktivitäten der ME und der Metall-Glas-Elektrode angegeben.

Für die Na-Aktivität der Natriumsilikat-Elektrode gilt im Temperaturbereich zwischen 350 und 600 °C folgende Temperaturabhängigkeit:

$$\lg a'_{\text{Na}} (\text{NaSi}_{1,2}\text{O}_{2,9}), \text{ max} = 3,6842 - 16285,67 / T \quad (6.18)$$

$$\lg a'_{\text{Na}} (\text{NaSi}_{1,2}\text{O}_{2,9}), \text{ min} = 2,5627 - 16285,67 / T \quad (6.19)$$

Aus Gl. (4.52) ergibt sich nachfolgende Beziehung für die Na-Aktivität, die zusätzlich die O_2 -Partialdruck-Abhängigkeit berücksichtigt (p_{O_2} in [Pa]):

$$\lg a'_{\text{Na}} (\text{NaSi}_{1,2}\text{O}_{2,9}) = 3,7949 - 0,25 \lg p_{\text{O}_2} - 16285,67 / T \quad (6.20)$$

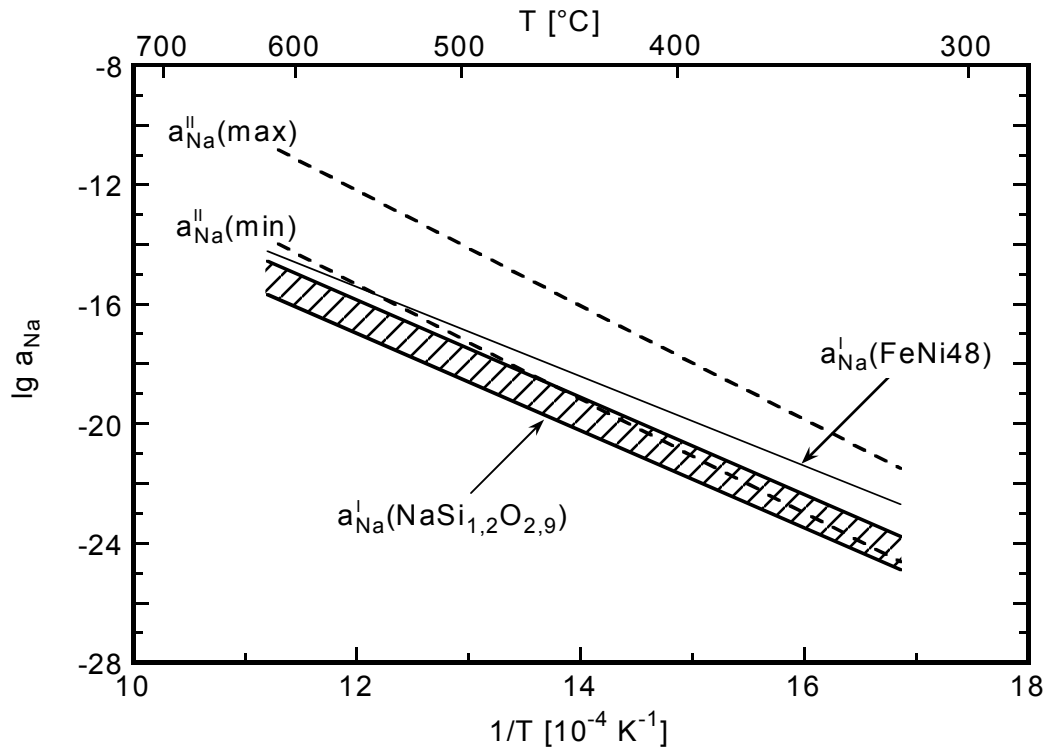


Abb. 6.25: Na-Aktivität der Natriumsilikat-Elektrode im Vergleich mit den Aktivitäten der ME und der Metall-Glas-Elektrode

Im oberen Temperaturbereich bis 440 °C liegt die Na-Aktivität der Natriumsilikat-Elektrode unterhalb der der ME. Ab 440 °C liegen die RE-Aktivitäten im Bereich der ME-Aktivitäten.

$$T > 440 \text{ °C} \quad a'_{\text{Na}}(\text{NaSi}_{1,2}\text{O}_{2,9}, \text{SiO}_2, \text{O}_2) < a''_{\text{Na}} \quad (6.21)$$

$$T \leq 440 \text{ °C} \quad a'_{\text{Na}}(\text{NaSi}_{1,2}\text{O}_{2,9}, \text{SiO}_2, \text{O}_2) \leq a''_{\text{Na}} \quad (6.22)$$

Die Na-Aktivität der Natriumsilikat-Elektrode ist, wie erwartet, geringer als die der Metall-Glas-Elektrode: Es ist:

$$\lg a'_{\text{Na}}(\text{NaSi}_{1,2}\text{O}_{2,9}, \text{SiO}_2, \text{O}_2) < \lg a'_{\text{Na}}(\text{FeNi48}, \text{Glas}) \quad (6.23)$$

Bei hohen Temperaturen variiert der Unterschied beider RE-Aktivitäten aufgrund der O₂-Abhängigkeit der Natriumsilikat-Elektrode zwischen ¼ und 1 Größenordnung. Durch eine unterschiedliche Temperaturabhängigkeit nimmt der Unterschied zu tiefen Temperaturen hin auf maximal 1 – 2½ Größenordnungen zu.

6.4 Zellspannungsmessungen an Zellen vom Typ II

6.4.1 Aktivitäts- / CO_2 - und Temperaturabhängigkeit der Zellspannung

6.4.1.1 Ceramatec-Material

Die in Abb. 6.26 dargestellte Zellspannung steigt mit zunehmendem CO_2 -Partialdruck (abnehmende ME-Aktivität). Die Zellspannung zeigt im Bereich hoher Temperaturen ($T < 460^\circ\text{C}$) einen linearen Verlauf, ist jedoch durch den RE-bedingten Einfluss der p-Leitung zu weniger negativen Werten verschoben. Dieses Verhalten lässt darauf schließen, dass der a_{\oplus} -Wert und damit die p-Leitung so klein ist, dass diese sich nur auf die RE-Seite des FE auswirkt, die ME-Seite des FE davon jedoch unbeeinflusst bleibt. Erst bei Temperaturen unterhalb 460°C ist eine Krümmung der $U-\ln p_{\text{CO}_2}$ -Kurven ähnlich der der Zellen vom Typ I zu erkennen, was auf den zunehmenden ME-bedingten Einfluss der p-Leitung zurückgeführt wird. Auch die Temperaturabhängigkeit der Zellspannung in Abb. 6.27 zeigt im niedrigen Partialdruckbereich (hohe Na-Aktivitäten) einen linearen Verlauf.

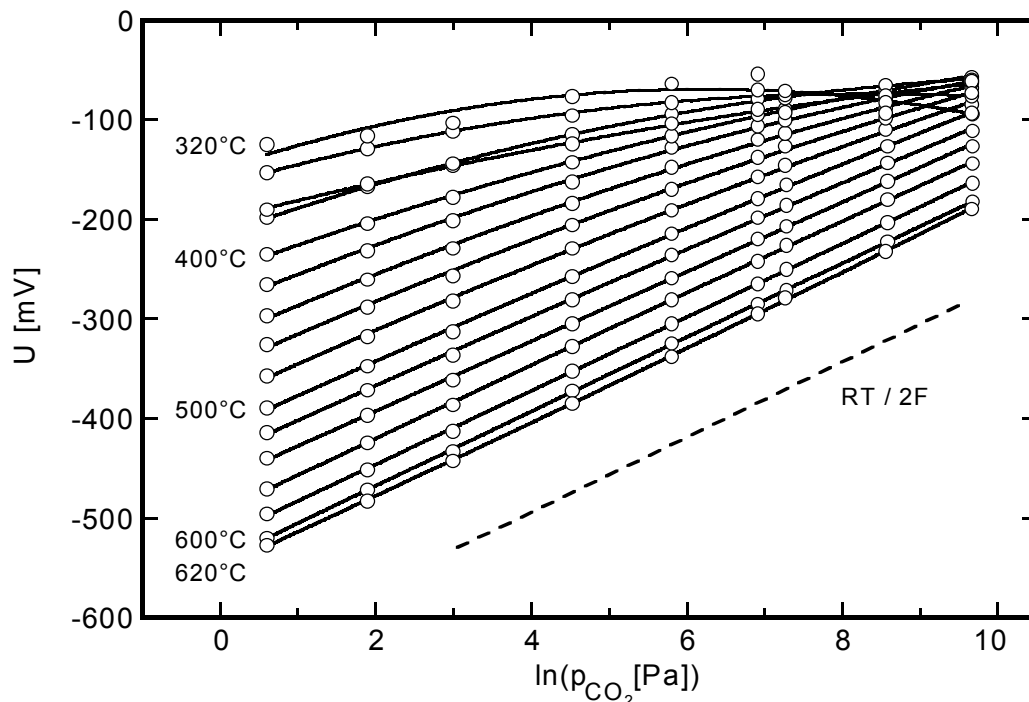


Abb. 6.26: Zelle vom Typ II, Ceramatec-FE, Zellspannung als Funktion des CO_2 -Partialdrucks

Die Zellspannung in Abhängigkeit von der Temperatur und dem CO_2 -Partialdruck in Abb. 6.28 verdeutlicht die Abweichung vom linearen Verhalten, die mit sinkender Temperatur und zunehmendem Partialdruck größer wird.

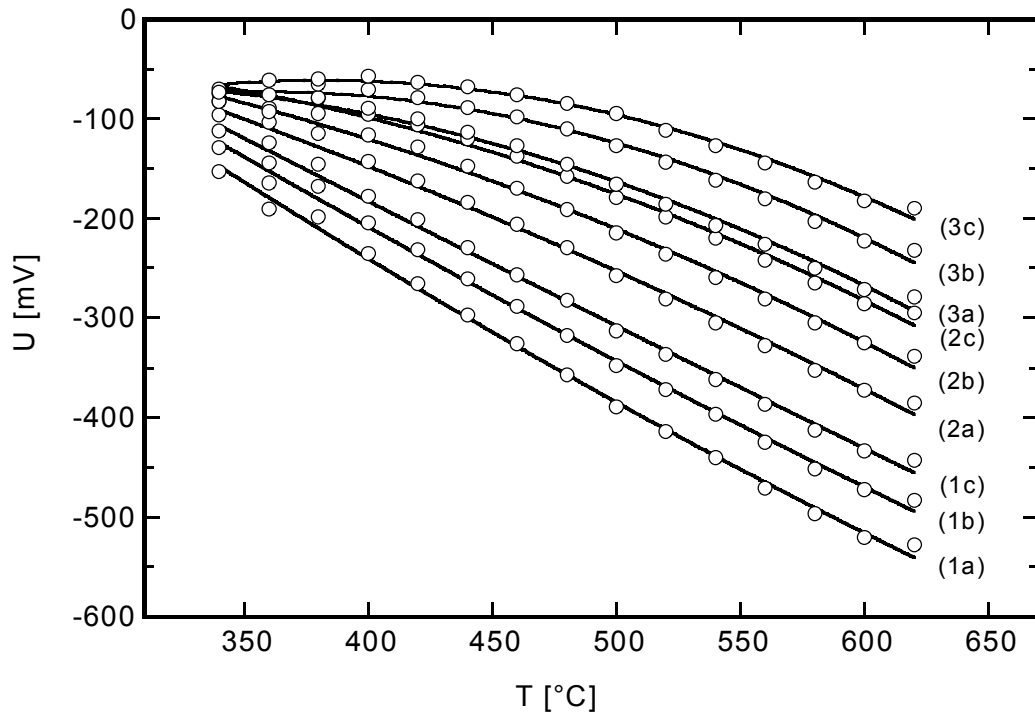


Abb. 6.27: Zelle vom Typ II, Ceramatec-FE, Temperaturabhängigkeit der Zellspannung

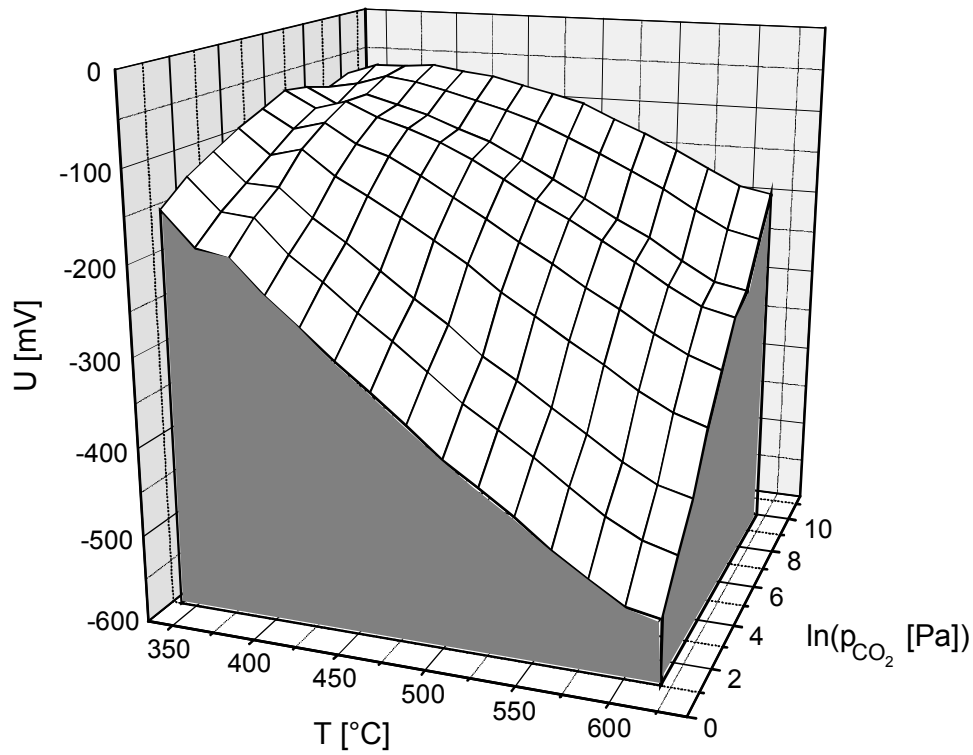


Abb. 6.28: Zelle vom Typ II, Ceramatec-FE, CO_2 - und Temperaturabhängigkeit der Zellspannung

6.4.1.2 Ionotec- und ABB-Material

Neben dem Ceramtec-Material wurden für die Messungen mit Zellen vom Typ II auch das ebenfalls Li_2O -stabilisierte Ionotec-Material und das MgO -stabilisiertes ABB-Material als FE verwendet. Die Zellspannungswerte dieser Messreihen sind als Funktion des CO_2 -Partialdrucks in Abb. 6.29 und Abb. 6.30 angegeben. In Abb. 6.31 sind die Zellspannungen der Messreihen mit Zellen vom Typ II als Funktion des CO_2 -Partialdrucks für 400, 500 und 600 °C vergleichend dargestellt.

Die Spannung aller Zellen ist unabhängig vom FE-Material geringer als die Nernst'sche Spannung. Die maximale Abweichung der Zellspannung der Messungen mit verschiedenen FE beträgt bei isothermen Bedingungen $\Delta U \cong 100 \text{ mV}$.

Die Zelle mit Ionotec-FE stellt bei allen Temperaturen durchweg größere absolute Spannungswerte ein als die Zelle mit Ceramtec- oder ABB-FE. Während die Spannungswerte der Zelle mit Ionotec-FE bereits ab 500 °C vom linearen Verhalten abweichen, zeigen die Zellen mit Ceramtec- und ABB-FE erst bei geringeren Temperaturen diese Abweichung. Bei 400 °C tritt bei allen Zellen unabhängig vom FE-Materialien eine gravierende Abweichung vom linearen Verlauf auf. Die absoluten Spannungswerte der Zelle mit Ionotec-FE sind größer als die theoretischen (Abb. 6.31).

Der in Abb. 6.32 dargestellte Vergleich der Zellspannungen der Messreihen mit Zellen vom Typ II als Funktion der Temperatur lässt erkennen, dass bei geringen CO_2 -Partialdrücken eine lineare Temperaturabhängigkeit existiert. Bei mittleren Partialdrücken kommt es erst bei tiefen Temperaturen ($T \leq 400 \text{ °C}$) zu einer Abweichung vom linearen Verhalten. Selbst bei hohen Partialdrücken ist für alle Materialien über einen relativ großen Temperaturbereich eine lineare Abhängigkeit der Spannung festzustellen. Mit zunehmendem Partialdruck (geringer werdende Na-Aktivität) nimmt die Steigung der linear verlaufenden Kurven ab.

Aus dem Vergleich der Messreihen mit Zellen vom Typ II und unterschiedlichen FE-Materialien ist kein Zusammenhang zwischen der Zellspannung und dem Einfluss des Stabilisators MgO oder Li_2O und/oder des Gefüges des verwendeten FE-Materials abzuleiten. Die Zellspannungswerte des im Gegensatz zum Ceramtec- und Ionotec-Material MgO -stabilisierten ABB-Materials liegen zwischen den Li_2O -stabilisierten Materialien und zeigen in Bezug auf die CO_2 - und Temperaturabhängigkeit keine spezifischen Unterschiede zu den anderen Materialien.

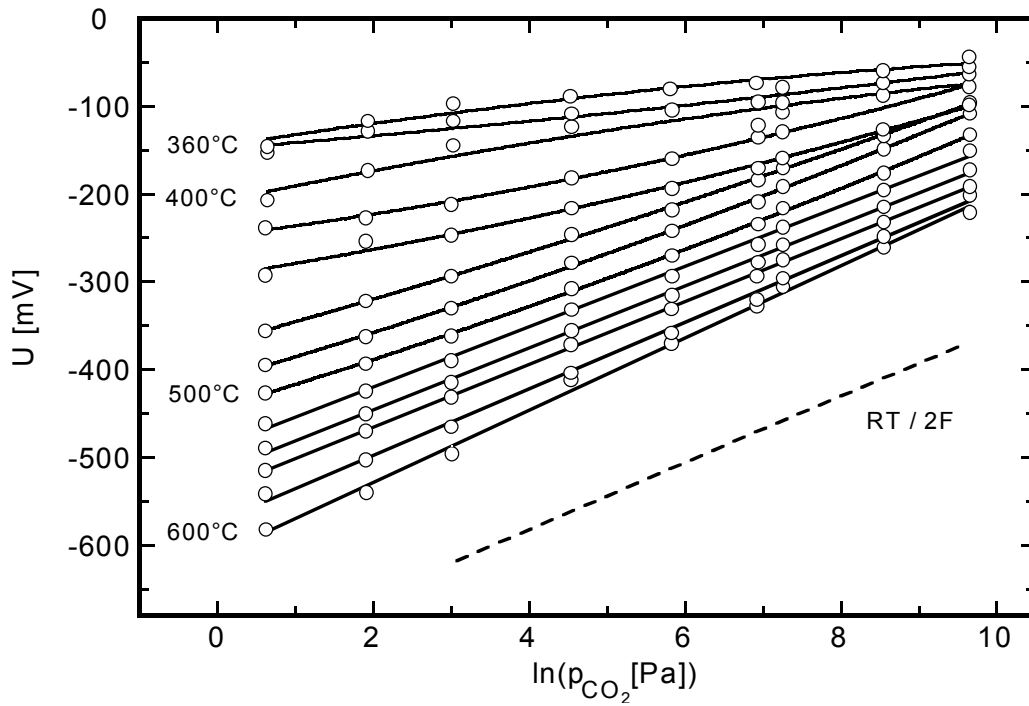


Abb. 6.29: Zelle vom Typ II, ABB-FE, Zellspannung als Funktion des CO_2 -Partialdrucks

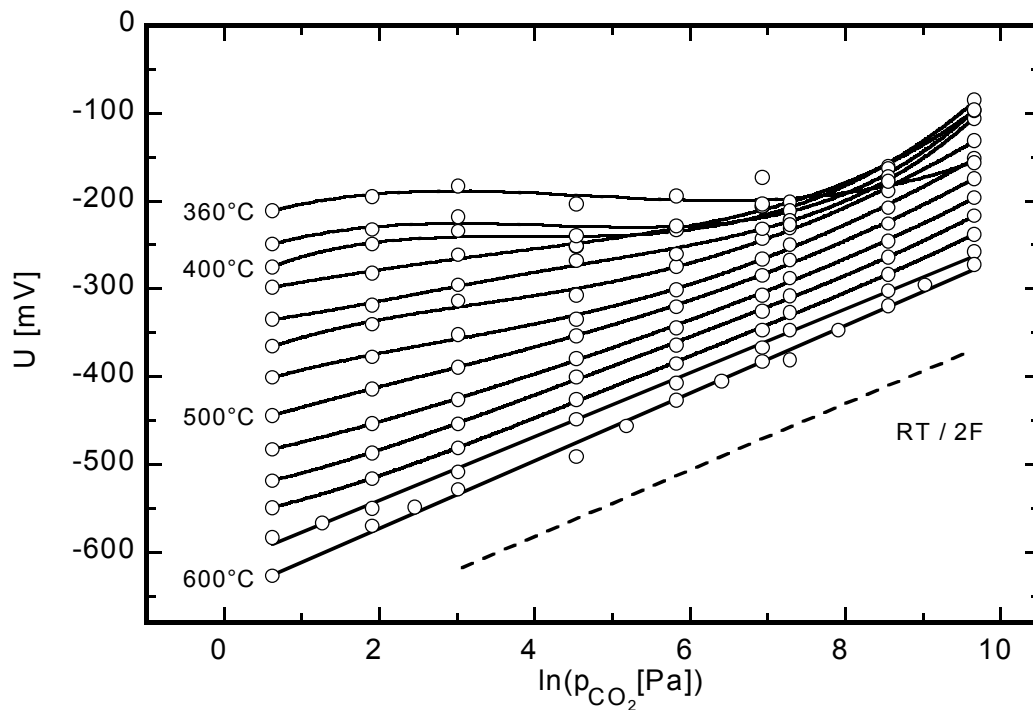


Abb. 6.30: Zelle vom Typ II, Ionotec-FE, Zellspannung als Funktion des CO_2 -Partialdrucks

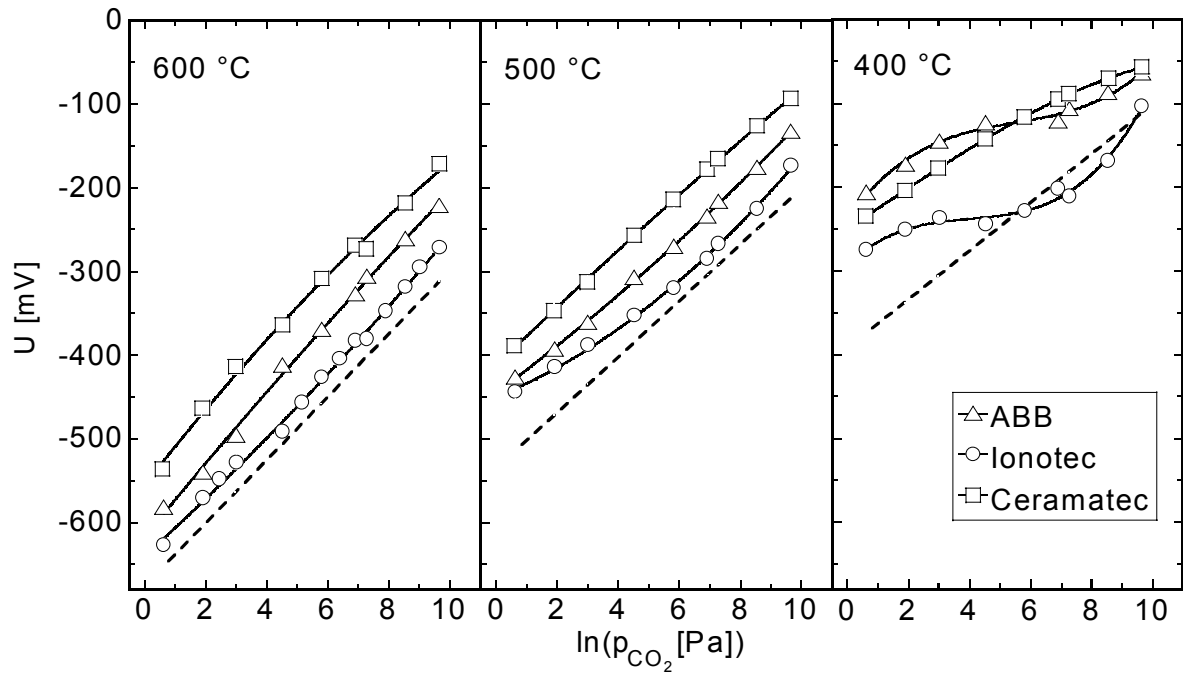


Abb. 6.31: Zellspannungen der Zellen vom Typ II mit NBA verschiedener Hersteller als Funktion der ME-Aktivität für 400, 500 und 600 °C (---- Nernstspannung)

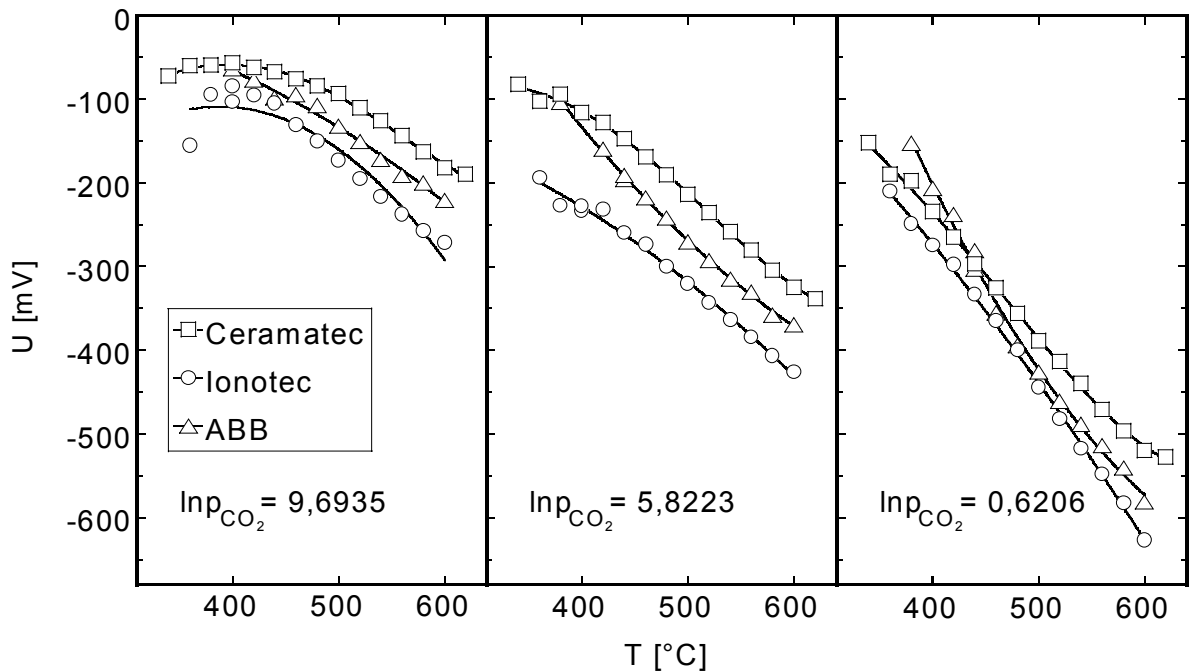


Abb. 6.32: Zellspannungen der Zellen vom Typ II mit NBA verschiedener Hersteller als Funktion der Temperatur bei konstanter Messgaszusammensetzung

6.4.2 Zeitlicher Verlauf der Zellspannung

Die zeitabhängige Reaktion der Zelle auf einen Gaswechsel (Abb. 6.33) verdeutlicht, dass der Zellspannungsverlauf nicht so wie im Fall der Metall-Glas-Elektrode von elektronischer Leitung beeinflusst zu sein scheint.

Die Zelle stellt unmittelbar nach jedem Gaswechsel den neuen Zellspannungswert mehr oder weniger schnell ein. Das Ausmaß der Zellspannungsänderung ist in Übereinstimmung mit den Erwartungen nach der Nernst'schen Gleichung.

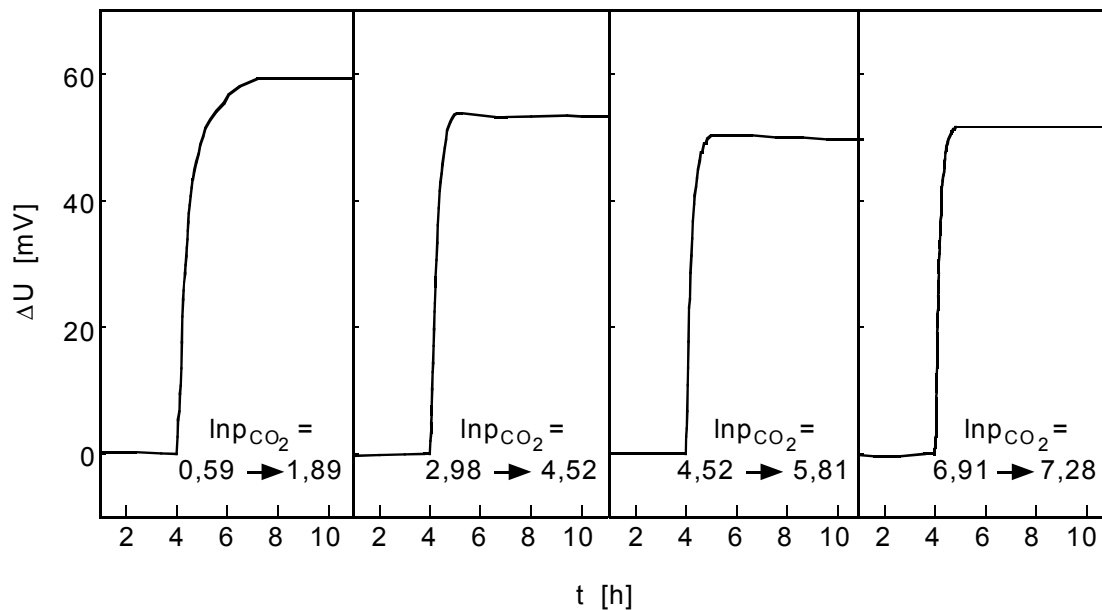


Abb. 6.33: Zeitabhängige Reaktion der Zellspannung (relative Änderung) nach Änderung der Gasatmosphäre ($T = 520 \text{ }^\circ\text{C}$, Ceramtec-FE)

6.4.3 p-Elektronenleitungsparameter

Der p-Leitungsparameter für die Zelle vom Typ II wurde mit Hilfe der Wagner'schen Gleichung (4.31) aus den Elektrodenaktivitäten und der Zellspannung nach Variante A berechnet.

Die Bestimmung des a_{\oplus} -Wertes nach Variante B ist für die Zellen vom Typ II (Natriumsilikat-Elektrode) nicht sinnvoll. Im Gegensatz zur Zellspannung der Zelle vom Typ I ist die Zellspannung der Zelle vom Typ II nicht nur von der Na-Aktivität der ME abhängig, sondern ist zusätzlich eine Funktion der RE-Aktivität. Aus diesem Grund ist für die Optimierung eine multivariate Regression erforderlich. Eine solche Regression ist für jede isotherme Messung separat durchführbar, der Fehler des daraus resultierenden a_{\oplus} -Wertes ist jedoch sehr groß. Werden alle isothermen Messungen für den Berechnungsprozess berücksichtigt, wird der Feh-

ler minimiert. Die Anzahl der Messdaten reicht allerdings für die eindeutige Lösung einer derartigen multivariaten Regression nicht aus.

6.4.3.1 Bestimmung von a_{\oplus}

Im Gegensatz zu den \bar{a}_{\oplus} -Werten der Zelle vom Typ I zeigt der aktivitätsabhängige isotherme $\lg \bar{a}_{\oplus}$ -Verlauf der Zelle vom Typ II eine einheitliche Tendenz (Abb. 6.34 für Ceramtec-FE). Der \bar{a}_{\oplus} -Wert einer isothermen Messung wird mit sinkender Elektrodenaktivität geringer.

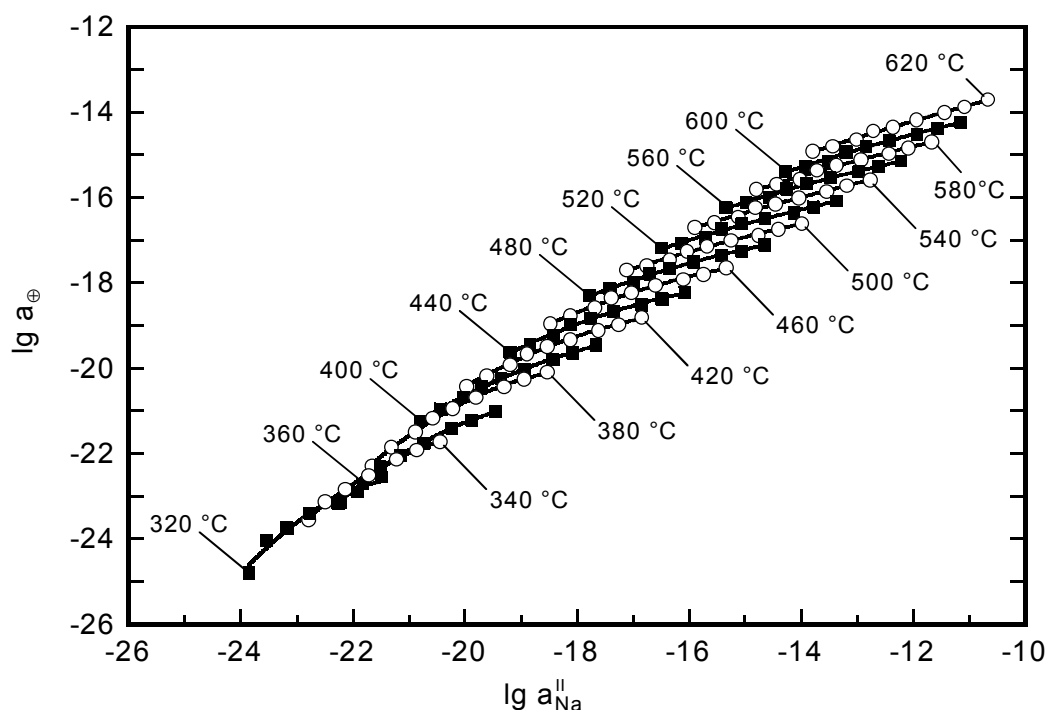


Abb. 6.34: Nach Variante A bestimmte a_{\oplus} -Werte der Zelle vom Typ II (Ceramtec-FE) als Funktion der ME-Aktivität

Abb. 6.35 zeigt die für die Zellen vom Typ II mit Ceramtec- und Ionotec-FE nach Gl. (4.54) berechneten p-Leitungsparameter \bar{a}_{\oplus} als Funktion der Temperatur und im Vergleich mit denen der Zellen vom Typ I und Literaturwerten. Der Übersichtlichkeit halber sind jeweils nur die obere und untere Grenze der \bar{a}_{\oplus} -Werte eingetragen, der gesamte \bar{a}_{\oplus} -Wertebereich wird durch die schraffierten Flächen wiedergegeben. Die \bar{a}_{\oplus} -Werte für ABB-Material liegen innerhalb des \bar{a}_{\oplus} -Wertebereichs des Ceramtec- bzw. Ionotec-FE und sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt. Die berechneten \bar{a}_{\oplus} -Werte sind in sehr guter Übereinstimmung mit den Literaturdaten. Die \bar{a}_{\oplus} -Werte einer isothermen Messung der Zellen vom Typ II variieren um 1 – 3 Größenordnungen.

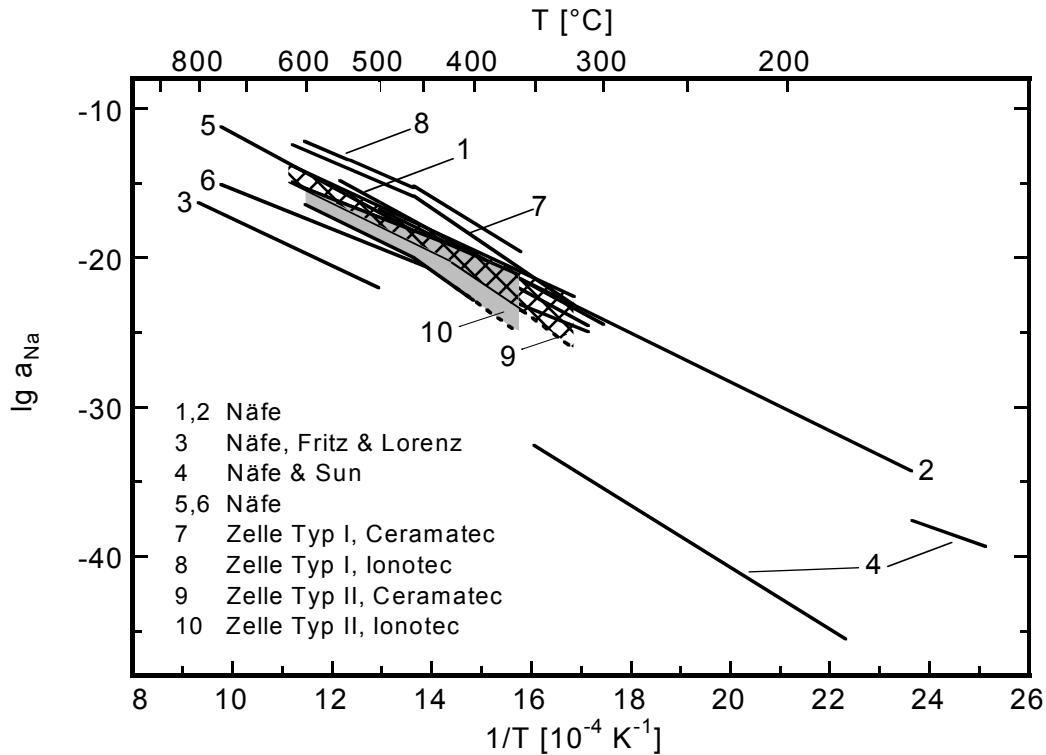


Abb. 6.35: a_{\oplus} -Werte für die Zellen vom Typ II (schraffierter Bereich: Ceramatec-FE, grauer Bereich: Ionotec-FE) im Vergleich mit den für Zellen vom Typ I bestimmten a_{\oplus} -Werten und Literaturdaten

Im Vergleich zu den \bar{a}_{\oplus} -Werten der Zellen vom Typ I ist ein gravierender Unterschied festzustellen. Die für die gleichen FE-Materialien (Ceramatec, Ionotec) ermittelten \bar{a}_{\oplus} -Werte der Zellen vom Typ I und Typ II stimmen nicht überein. Die \bar{a}_{\oplus} -Werte der Zelle vom Typ II sind um etwa 2 Größenordnungen geringer als die der Zelle vom Typ I:

$$\bar{a}_{\oplus} (\text{II}) < \bar{a}_{\oplus} (\text{I}) \tag{6.24}$$

Dieses Ergebnis widerspricht den defektchemischen Betrachtungen, aufgrund derer ein konstanter a_{\oplus} -Wert zu erwarten ist. Nur unter Berücksichtigung der Aktivitätsabhängigkeit des a_{\oplus} -Wertes ist dieses Ergebnis zu erklären, was jedoch aufgrund der allgemeinen Relevanz der Aussage in einem nachfolgenden Kapitel gesondert diskutiert wird.

6.4.3.2 Temperaturabhängigkeit von a_{\oplus}

In Abb. 6.36 sind die \bar{a}_{\oplus} -Werte für Ceramatec-Material sowie die ME- und RE-Aktivitäten als Funktion der Temperatur dargestellt. Der Vergleich mit den Elektrodenaktivitäten ergibt, dass die a_{\oplus} -Werte um mehrere Größenordnungen unter den Aktivitätswerten der ME liegen. Bei Temperaturen oberhalb 420 °C sind die \bar{a}_{\oplus} -Werte um eine Größenordnung höher als die RE-Aktivitätswerte.

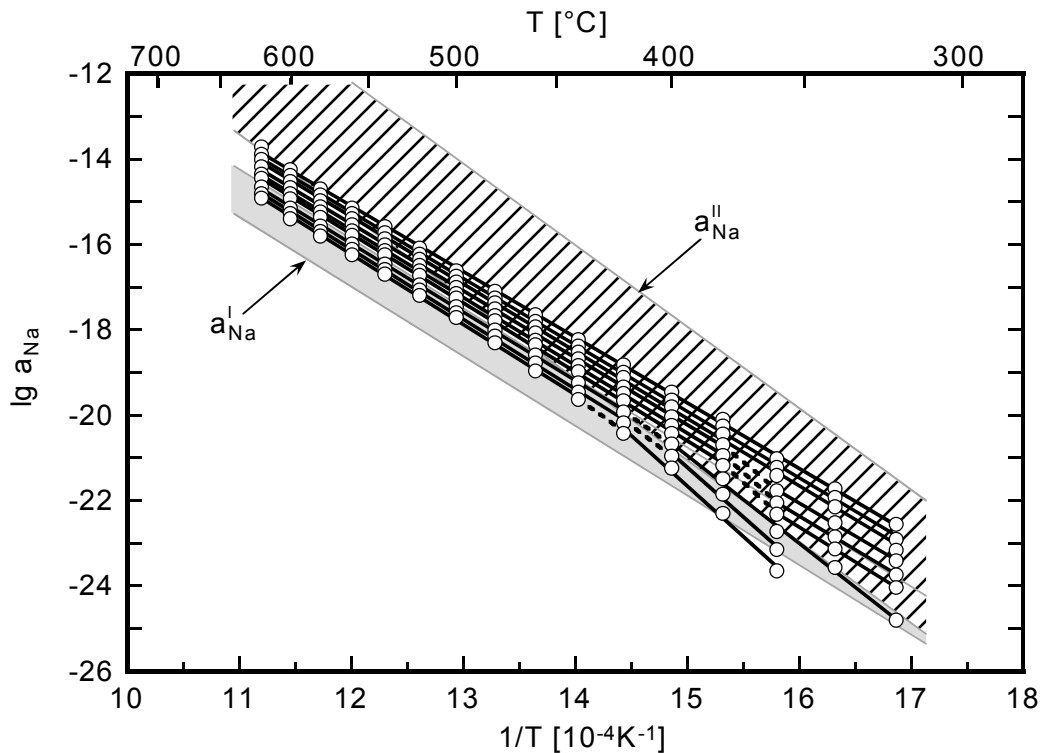


Abb. 6.36: Temperaturabhängigkeit des p -Leitungsparameters der Zelle vom Typ II mit Ceramatec-Material im Vergleich mit den Na-Aktivitäten der ME und RE

Die \bar{a}_{\oplus} -Werte besitzen eine der RE-Aktivität vergleichbare Temperaturabhängigkeit, die für hohe Na-Aktivitäten über den gesamten Temperaturbereich gilt. Unterhalb von 460 °C ändert sich insbesondere bei geringen Na-Aktivitäten die Temperaturabhängigkeit der \bar{a}_{\oplus} -Werte. Sie folgt tendenziell der der ME-Aktivität. Der Wechsel der Temperaturabhängigkeit tritt wie im Fall der Zellen vom Typ I dort auf, wo die Werte der ME- und RE-Aktivität im selben Bereich liegen. Die Temperaturabhängigkeit wird ausgehend von den Erkenntnissen der Messungen mit den Zellen vom Typ I darauf zurückgeführt, dass die \bar{a}_{\oplus} -Werte von den Elektrodenaktivitäten beeinflusst werden.

Für die a_{\oplus} -Werte der FE-Materialien wurden folgende temperaturabhängige Grenzen ermittelt (Tabelle 6.3). Der obere Grenzwert (max) gilt entsprechend Gl. (4.54) für die höchsten Elektrodenaktivitäten und der untere Grenzwert (min) für die geringsten Elektrodenaktivitäten.

Messung	FE	Temperaturabhängigkeit	T-Bereich
Typ II(C)	Ceramatec	Max	$\lg \bar{a}_{\oplus} = 3,3726 - 15385,5 \text{ K} / T$ [320-620 °C] (6.25)
		Min	$\lg \bar{a}_{\oplus} = 3,5240 - 16456,0 \text{ K} / T$ [460-620 °C] (6.26)
			$\lg \bar{a}_{\oplus} = 13,816 - 23651,9 \text{ K} / T$ [320-460 °C] (6.27)
Typ II(I)	Ionotec	Max	$\lg \bar{a}_{\oplus} = 0,7578 - 13833,8 \text{ K} / T$ [320-600 °C] (6.28)
		Min	$\lg \bar{a}_{\oplus} = 3,0216 - 16790,0 \text{ K} / T$ [460-600 °C] (6.29)
			$\lg \bar{a}_{\oplus} = 11,567 - 23149,0 \text{ K} / T$ [360-460 °C] (6.30)
Typ II(A)	ABB	Max	$\lg \bar{a}_{\oplus} = 0,1672 - 13133,8 \text{ K} / T$ [360-600 °C] (6.31)
		Min	$\lg \bar{a}_{\oplus} = 3,7647 - 16923,1 \text{ K} / T$ [360-600 °C] (6.32)

Tabelle 6.3: Temperaturabhängigkeit von a_{\oplus} für Zellen vom Typ II

6.4.3.3 Aktivitätsabhängigkeit von a_{\oplus}

Allein die Tatsache, dass für jede isotherme Messung nicht ein konstanter a_{\oplus} -Wert ermittelt wurde, sondern \bar{a}_{\oplus} -Werte, die sich in Abhängigkeit von der Elektrodenaktivität verändern (Kapitel 6.4.3.1, Abb. 6.34), deuten auf die Aktivitätsabhängigkeit des a_{\oplus} -Wertes hin. Weiterführende Hinweise ergeben sich aus der Temperaturabhängigkeit des \bar{a}_{\oplus} -Wertes (vgl. Kapitel 6.4.3.2, Abb. 6.36), wonach der \bar{a}_{\oplus} -Wert in unterschiedlich starkem Maße von der RE- bzw. ME-Aktivitäten bestimmt wird. Verdeutlicht und bestätigt wird diese Beobachtung durch das $\bar{a}_{\oplus}/a_{\text{Na}}$ -Verhältnis ($a_{\text{Na}} = a'_{\text{Na}}, a''_{\text{Na}}$), das in Abb. 6.37 und Abb. 6.38 als Funktion der Elektrodenaktivität exemplarisch für Ceramatec-FE aufgetragen ist.

Der Verlauf der $\lg(\bar{a}_{\oplus}/a'_{\text{Na}})$ -Werte als Funktion der ME-Aktivität (Abb. 6.37) weist bei hohen ME-Aktivitäten ($T \geq 480 \text{ °C}$) einen Bereich nahezu konstanter Werte (Plateau) auf. Ein konstantes $\bar{a}_{\oplus}/a'_{\text{Na}}$ -Verhältnis bei abnehmender RE-Aktivität a'_{Na} ist nur dann gegeben, wenn der \bar{a}_{\oplus} -Wert nicht konstant ist, sondern sich im selben Maße wie die RE-Aktivität verringert (vgl. Gl. (4.16)), d.h. $\Delta \bar{a}_{\oplus} \cong \Delta a'_{\text{Na}}$ ist. Die RE ist bei hohen bis mittleren Elektrodenaktivitäten a_{\oplus} -bestimmend, d.h. der \bar{a}_{\oplus} -Wert ist von der RE-Aktivität abhängig. Es gilt (vgl. Einfügung in Abb. 6.37):

$$\lg \bar{a}_{\oplus} (\text{II}) = 0,3442 + 0,9759 \lg a'_{\text{Na}} \quad (T \geq 480 \text{ °C}) \quad (6.33)$$

Bei Temperaturen unterhalb 480 °C kommt es trotz sinkender a'_{Na} zu einem Abfall des isothermen $\bar{a}_{\oplus}/a'_{\text{Na}}$ -Verhältnisses (Abb. 6.37). Diese Abnahme ist zu erklären, wenn die \bar{a}_{\oplus} -Änderung größer als die a'_{Na} -Änderung, d.h. $\Delta \bar{a}_{\oplus} > \Delta a'_{\text{Na}}$ ist, und resultiert aus dem zunehmenden Einfluss der ME auf die \bar{a}_{\oplus} -Änderung (vgl. Kapitel 6.4.3.2).

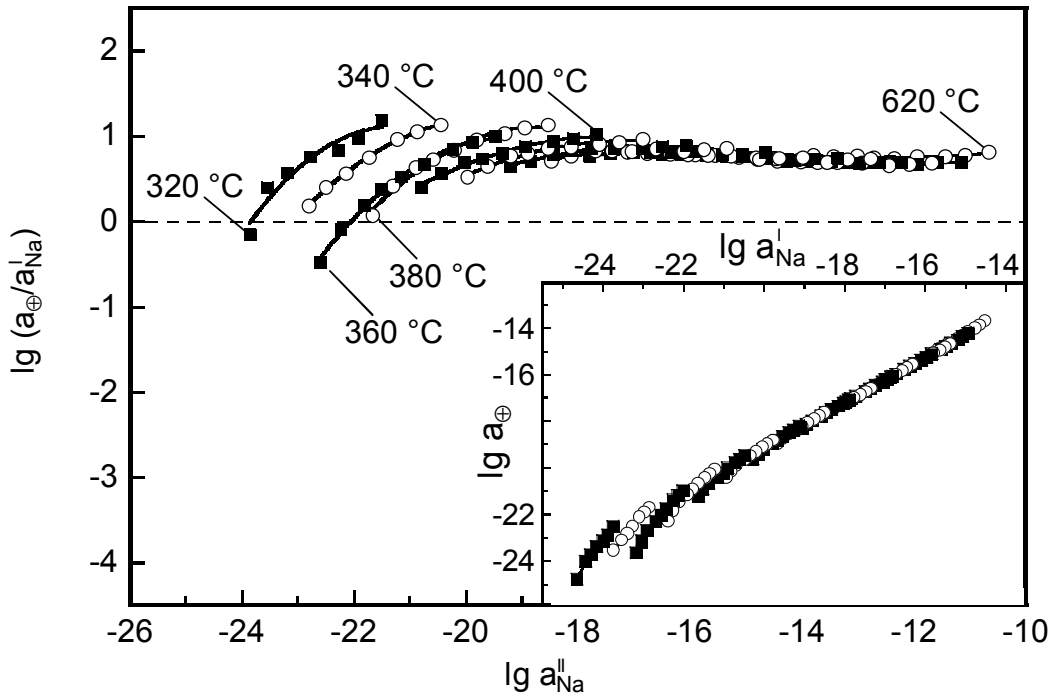


Abb. 6.37: $a_{\oplus}/a'_{\text{Na}}$ -Verhältnis der RE-Seite des FE einer Zelle vom Typ II (Ceramatec-FE) als Funktion der ME-Aktivität, Einfügung: a_{\oplus} als Funktion der RE-Aktivität

Das isotherme $\bar{a}_{\oplus}/a''_{\text{Na}}$ -Verhältnis steigt mit abnehmender ME-Aktivität a''_{Na} an (Abb. 6.38). Die Steigung der $\lg(\bar{a}_{\oplus}/a''_{\text{Na}})$ -Kurven ist kleiner als eins, was daraus resultiert, dass neben der Verringerung der ME-Aktivität auch der von der RE-Aktivität abhängige \bar{a}_{\oplus} -Wert kleiner wird, wobei $\Delta \bar{a}_{\oplus} < \Delta a''_{\text{Na}}$ ist. Die Kurvensteigung wird mit abnehmender Aktivität und Temperatur kleiner. Bei sehr geringen Aktivitäten und tiefen Temperaturen deutet sich der Übergang in einen Bereich konstanter $\bar{a}_{\oplus}/a''_{\text{Na}}$ -Werte an (Abb. 6.38), was darauf schließen lässt, dass sich der \bar{a}_{\oplus} -Wert in gleichem Maße wie die ME-Aktivität ändert. Das heißt, der \bar{a}_{\oplus} -Wert ist im Bereich geringer Aktivitäten und Temperaturen ausschließlich von der ME-Aktivität abhängig.

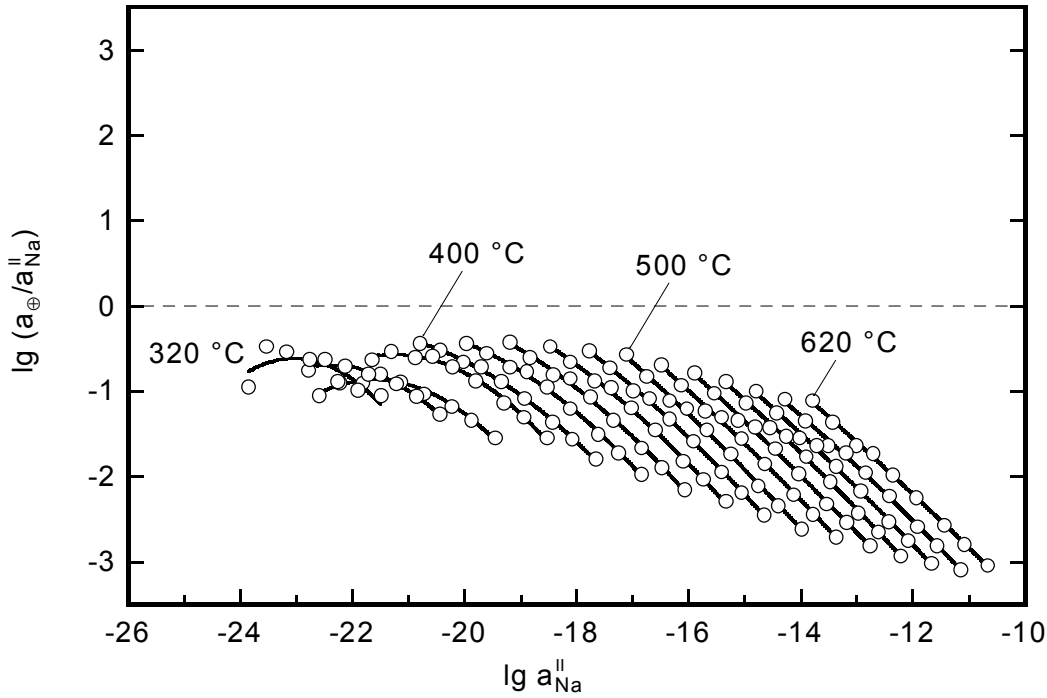


Abb. 6.38: a_{\oplus}/a_{Na} -Verhältnis der ME-Seite des FE einer Zelle vom Typ II (Ceramatec-FE) als Funktion der ME-Aktivität

Demzufolge ist bei hohen und mittleren Elektrodenaktivitäten die RE \bar{a}_{\oplus} -bestimmend, bei geringen Na-Aktivitäten bestimmt dagegen die ME den \bar{a}_{\oplus} -Wert.

6.4.3.3.1 Zellspannungsverhalten des Ionotec-Materials unterhalb 500 °C

Im Fall der Messung mit Ionotec-Material ist ein Abweichen der Kurven bei hohen CO₂-Partialdrücken zu einer größeren als der theoretischen Steigung nach Nernst zu beobachten. Dies auf einen Einfluss der elektronischen Leitung zurückzuführen erscheint zunächst nicht sinnvoll. Das Auftreten elektronischer Leitung führt zu einem Verlust, d.h. zu einer Verringerung der Zellspannung, woraus eine kleinere Steigung resultieren sollte, wie im Fall der Zelle vom Typ I und anderen Messungen mit Zellen vom Typ II zu beobachten ist.

Eine Steigung größer als die theoretische lässt sich konform zu den bisherigen Ergebnisse erklären, wenn die Abhängigkeit des a_{\oplus} -Wertes von der ME-Aktivität und damit der ME-bedingte Einfluss von a_{\oplus} auf die Zellspannung berücksichtigt wird. Nach Gl. (4.33) gilt für die Aktivitätsabhängigkeit der Zellspannung mit der Annahme, dass der a_{\oplus} -Wert auf der RE-Seite nicht unmittelbar von der ME-Aktivität beeinflusst wird:

$$\frac{\partial U}{\partial \ln a''_{Na}} = -\frac{RT}{F} \left[1 + \frac{1}{1 + a''_{Na} / a''_{\oplus}} \cdot \left(\frac{\partial \ln a''_{\oplus}}{\partial \ln a''_{Na}} - 1 \right) \right] \quad (6.34)$$

Diese Steigung wird größer als die Nernst'sche ($-RT/F$), wenn folgende Bedingung gilt:

$$\frac{\partial \ln a_{\oplus}''}{\partial \ln a_{\text{Na}}''} > 1. \quad (6.35)$$

Bedingung (6.35) ist erfüllt, wenn der a_{\oplus} -Wert auf der ME-Seite von der ME-Aktivität a_{Na}'' abhängt, d.h. a_{\oplus} -Wert eine Funktion der Elektrodenaktivität ist.

$$a_{\oplus}'' = f(a_{\text{Na}}''(p_{\text{CO}_2}, p_{\text{O}_2}, T)) \quad (6.36)$$

Das Zellspannungsverhalten bei tiefen Temperaturen und hohen CO_2 -Partialdrücken kann im Fall des Ionotec-Materials demnach auf die CO_2 - bzw. Na-Aktivitätsabhängigkeit von a_{\oplus} von der ME-Aktivität zurückgeführt werden.

6.4.3.3.2 Zeitabhängigkeit der Zellspannung bei tiefen Temperaturen

Neben dem Abweichen von der linearen CO_2 -Abhängigkeit fällt bei niedrigen Temperaturen auch der zeitliche Verlauf der Zellspannung nach einem Gaswechsel auf. Dieser ist in Abb. 6.39 im Vergleich mit dem der Zelle vom Typ I (Metall-Glas-Elektrode) dargestellt und weist einen dem der Zelle vom Typ I scheinbar ähnlichen zeitlichen Verlauf auf. Die Zellspannung reagiert auf den Gaswechsel mit einem Anstieg auf weniger negative Werte (t_1 in Abb. 6.39), geht dann aber wieder zu stärker negativen Werten zurück (t_2 in Abb. 6.39).

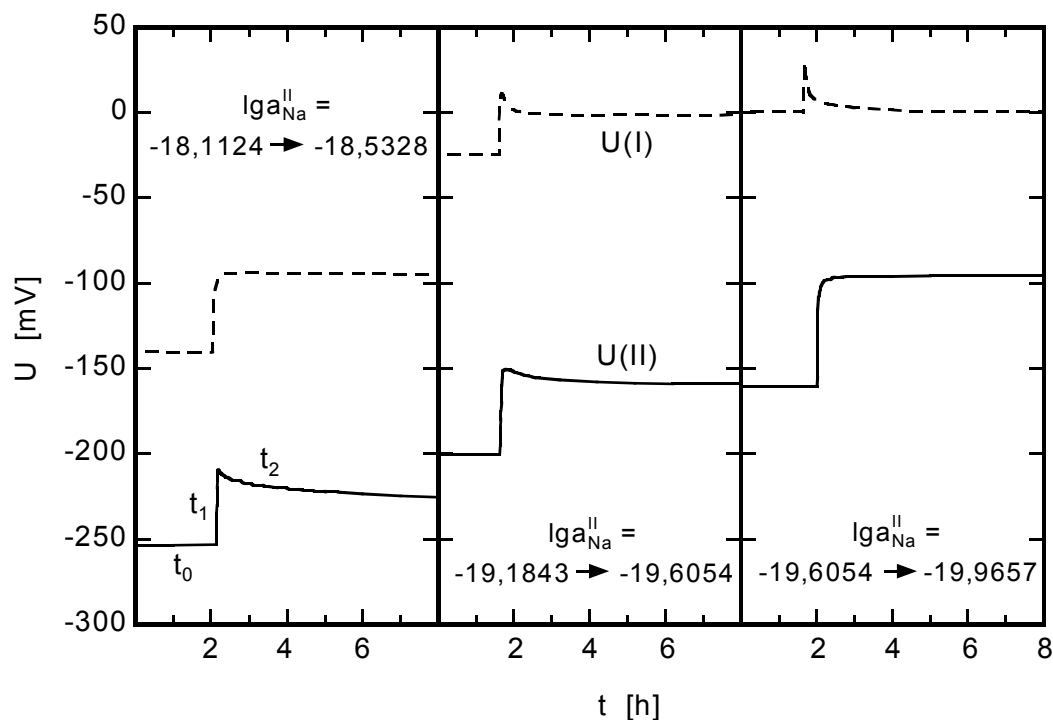


Abb. 6.39: Zeitabhängigkeit der Zellspannung des Typ II (Ionotec-FE, $T = 420\text{ °C}$, Messungen mit fallender Na-Aktivität) im Vergleich mit Typ I

Dieses Verhalten tritt im Fall der Zelle vom Typ II bei hohen Na-Aktivitäten auf, bei niedrigen Na-Aktivitäten ist kein derartiger Effekt mehr zu erkennen. Die Zelle vom Typ I zeigt den in Kapitel 6.2.2 beschriebenen Effekt, der auf den zunehmenden Einfluss der elektronischen Leitung zurückzuführen ist, ausschließlich bei geringen Aktivitäten. Nach der Reaktion auf den Gaswechsel kommt es zu einem Absinken der Zellspannung auf Null.

Das beschriebene Spannungsverhalten der Zelle vom Typ II wird darauf zurückgeführt, dass Elektroden und FE unterschiedlich schnell, d.h. zeitlich versetzt auf die durch den Gaswechsel veränderten Bedingungen reagieren. Die daraus resultierende unterschiedliche Änderung der Aktivitäts- und a_{\oplus} -Werte ist in Abb. 6.40 schematisch dargestellt und jeweils den in Abb. 6.39 gekennzeichneten Bereichen des Spannungsverlaufes zugeordnet. Es sind die berechneten a''_{Na} - und a_{\oplus} -Werte sowie die gemessenen a'_{Na} -Werte angegeben.

Beim Gaswechsel ändern sich zunächst die Elektrodenaktivitäten (t_1 in Abb. 6.40), was zu einer Abnahme der Zellspannung entsprechend Gl. (4.31) führt (t_1 in Abb. 6.39). Da jedoch $a'_{\text{Na}} \ll a_{\oplus}$ ist (vgl. Abb. 6.40), hat die Änderung der RE-Aktivität keinen wesentlichen Einfluss auf die Größe bzw. Änderung der Zellspannung (vgl. Gl. (4.31)). Die Änderung der Zellspannung wird ausschließlich durch die Änderung der ME-Aktivität a''_{Na} (ME-Seite) bestimmt (vgl. ME- und RE-Summe in Abb. 6.40).

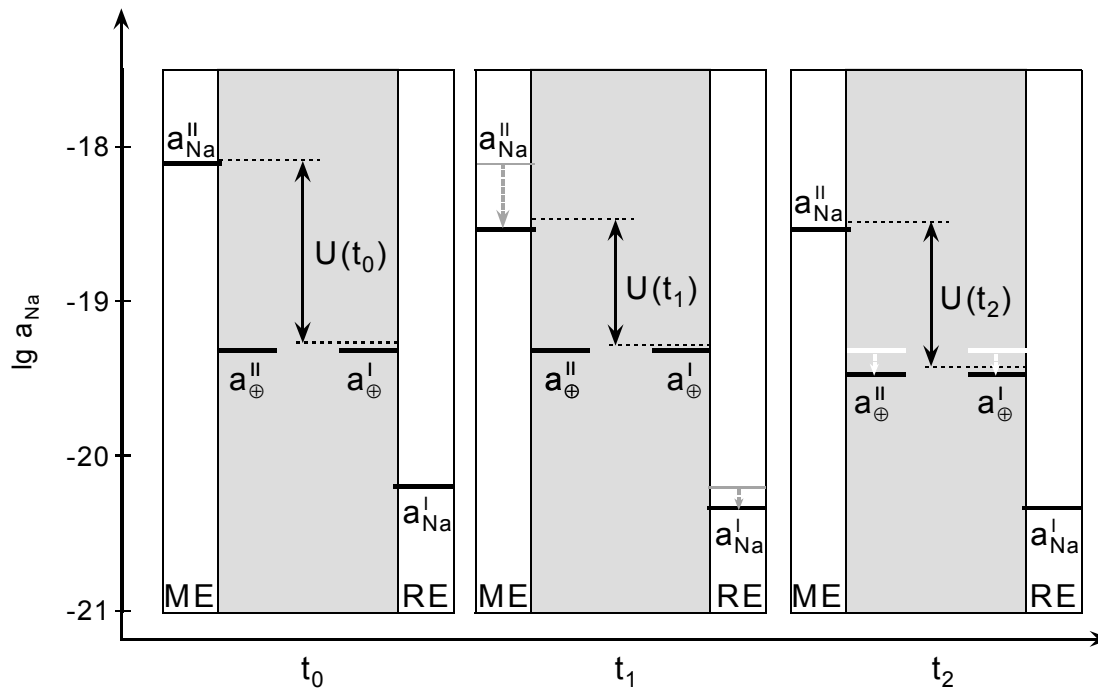


Abb. 6.40: Schematische Darstellung der Änderung der Elektrodenaktivitäten und der ME-bedingten Änderung von a_{\oplus} als Erklärung für den Zellspannungsverlauf nach dem Gaswechsel in Abb. 6.39 (---- Summe der RE- bzw. ME-Größen, Aktivitäts- und a_{\oplus} -Werte gelten für den linken Teil in Abb. 6.39)

Durch die Anpassung des FE bzw. des aktivitätsabhängigen a_{\oplus} -Wertes an die neuen Aktivitätsbedingungen, die aufgrund der bei tiefen Temperaturen gehemmten Kinetik zeitlich verzögert erfolgt, kommt es zu einer weiteren RE-bedingten Änderung der Zellspannung. Der a_{\oplus} -Wert geht auf einen geringeren Wert zurück (t_2 in Abb. 6.40), wodurch die Zellspannung wieder negativer wird (t_2 in Abb. 6.39), d.h. es ist $|U(t_1)| < |U(t_2)|$. Die Spannungsdifferenz mit $\Delta U = U(t_2) - U(t_1) \cong 20 \text{ mV}$ entspricht dabei der Änderung des a_{\oplus} -Wertes mit $\Delta \lg a_{\oplus} = 0,14$ (linker Teil in Abb. 6.39).

Der Effekt im Zellspannungsverhalten ist mit abnehmender Na-Aktivität nicht mehr so stark ausgeprägt wie bei höheren Aktivitäten (mittlerer Teil in Abb. 6.39). Bei geringen Aktivitäten zeigt der zeitabhängige Verlauf der Zellspannung einen scheinbar unbeeinflussten Verlauf (rechter Teil in Abb. 6.39). Dieses Verhalten wird darauf zurückgeführt, dass die Werte der ME-Aktivität in die Größenordnung der a_{\oplus} -Werte kommen, wodurch der ME-bedingte Einfluss der p-Leitung wie im Fall der Zelle vom Typ I (Metall-Glas-Elektrode) zunimmt und dem durch die Trägheit des FE bzw. a_{\oplus} -Wertes verursachten Absinken der Zellspannung entgegen wirkt. Es kommt zu einer Überlagerung beider Effekte.

In der vorangegangenen Diskussion wurde entsprechend den defektchemischen Betrachtungen ein einheitlicher a_{\oplus} -Wert für beiden Elektrodenseiten betrachtet ($a_{\oplus}'' = a_{\oplus}' = a_{\oplus}$). Es ist jedoch anzunehmen (vgl. [4]), dass der von den Elektrodenaktivitäten beeinflusste a_{\oplus} -Wert auf der ME- und RE-Seite des FE unabhängig von der jeweils anderen Elektrode auf die Änderung der Elektrodenaktivität reagiert und darüber hinaus auf der ME- und RE-Seite des FE unterschiedlich groß ist ($a_{\oplus}'' \neq a_{\oplus}'$).

Der a_{\oplus} -Wert auf der ME-Seite kann von der Änderung der ME-Aktivität zunächst unbeeinflusst bleiben, da $a_{\oplus}'' \ll a_{\text{Na}}''$ ist, und erst dann eine ME-bedingte Änderung erfahren, wenn a_{Na}'' in die Größenordnung des a_{\oplus} -Wertes gelangt. Auch die RE-bedingte Änderung des a_{\oplus} -Wertes (vgl. t_2 in Abb. 6.39) kann sich zunächst nur auf der RE-Seite auswirken, d.h. es kann der a_{\oplus} -Wert auf der RE-Seite (a_{\oplus}') unabhängig vom a_{\oplus} -Wert auf der ME-Seite (a_{\oplus}'') reagieren und $a_{\oplus}' < a_{\oplus}''$ sein, vgl. [4]. Eine Aussage darüber, wie sich a_{\oplus} -Wert auf der ME-Seite hinsichtlich der Aktivitätsänderungen tatsächlich verhält, kann aus dem Zellspannungsverhalten nicht gemacht werden. Ein größerer a_{\oplus}'' -Wert mit $a_{\oplus}' < a_{\oplus}''$ ändert jedoch nichts an der vorangegangenen Argumentation. Bisher wurden mit Hilfe der empirisch eingeführten Größen a_{\oplus}'' und a_{\oplus}' die unterschiedlich schnellen und unabhängig voneinander ablaufenden Reaktionen dargestellt und diskutiert. Strenggenommen sind diese Größen durch die Wagner'sche Gleichung nicht erfasst, da die Gleichung nur für einen identischen a_{\oplus} -Wert integrierbar ist.

Eine zeitlich verzögerte Reaktion der RE kann ebenfalls als Ursache diskutiert werden. Im vorliegenden Fall ist die RE-Aktivität jedoch sehr viel kleiner als der a_{\oplus} -Wert ($a'_{\text{Na}} \ll a_{\oplus}$). Die möglicherweise vorliegende verzögerte Reaktion der RE kann stattfinden, das Zellspannungsverhalten wird aber durch die überlagerte Anpassung des a_{\oplus} -Wertes dominiert (vgl. Summe der RE-Seite). Ursächlich für eine im Vergleich zur ME verlangsamte Reaktion der RE auf den Gaswechsel wäre die geringere Triebkraft im Fall der RE. Die Aktivitätsänderung $\Delta(a'_{\text{Na}})$ beim Gaswechsel ist im Fall der RE wesentlich kleiner (etwa 1 Größenordnung) die der ME. Die verzögerte Änderung der RE-Aktivität während eines Gaswechsels ist im Spannungsverlauf nur dann zu erkennen, wenn die RE-Aktivität a'_{Na} in der Größenordnung des a_{\oplus} -Wertes liegt ($a'_{\text{Na}} \cong a_{\oplus}$), was erst bei tiefen Temperaturen eintritt. Ob dann jedoch die verzögerte Anpassung des a_{\oplus} -Wertes oder die verzögerte Änderung der RE-Aktivität Ursache des Verhaltens ist, ist auch dann nicht eindeutig zu klären, da die Änderung beider Größen vergleichbar groß ist ($\Delta \lg a'_{\text{Na}} \cong \Delta \lg a_{\oplus}$). Treten beide Änderungen zeitlich verzögert auf, so ist mit einer Änderung der Zellspannung in zwei aufeinanderfolgenden Schritten zu rechnen.

Elektrodenpolarisation

Als eine weitere mögliche Ursache für den Zellspannungsverlauf nach dem Gaswechsel ist die Elektrodenpolarisation zu diskutieren, da der zuvor beschriebene Effekt bei hohen ME-Aktivitäten auftritt (linker Teil in Abb. 6.39), d.h. dort, wo die Differenz zwischen ME- und RE-Aktivität und damit die Triebkraft für die Elektrodenpolarisation relativ groß ist. Mit sinkender ME-Aktivität die Elektrodenpolarisation ab, sodass der Zellspannungsverlauf bei geringen ME-Aktivitäten effektfrei ist.

Der Einfluss der Elektrodenpolarisation führt allerdings zu einem Abfall der Zellspannung auf geringere Absolutwerte. Im Gegensatz dazu zeigt der reale Zellspannungsverlauf in Abb. 6.39 nach dem ersten Effekt, der aus der Reaktion der Zelle auf die Änderung der ME-Aktivität resultiert, einen erneuten Anstieg der Zellspannung auf einen höheren Absolutwert. Es ist demnach auszuschließen, dass das Zellspannungsverhalten auf den Einfluss der Elektrodenpolarisation zurückzuführen ist. Unabhängig davon kann diese einen Beitrag zur Verringerung der Zellspannung liefern, der jedoch für den hier diskutierten Effekt nicht von Bedeutung ist. Eine Trennung zwischen einem Beitrag der Elektrodenpolarisation $\Delta(a'_{\text{pol}})$ und der Änderung des a_{\oplus} -Wertes $\Delta(a_{\oplus})$ bzw. der RE-Aktivität $\Delta(a'_{\text{Na}})$ ist nicht möglich.

6.4.4 Vergleich mit der Literatur

In der Literatur wurden Zellspannungsmessungen in CO₂-Atmosphäre mit bezüglich der Na-Aktivität vergleichbaren RE durchgeführt. Ein Einfluss elektronischer Leitung wie im vorliegenden Fall wurde jedoch nicht diskutiert. In Tabelle 6.4 sind die in der Literatur verwendeten RE aufgelistet.

Messelektrode	Festelektrolyt	Referenzelektrode	
Na ₂ CO ₃ , CO ₂ , O ₂	Na-β"-Al ₂ O ₃	Na _x CoO ₂	[90]
	Na-β"-Al ₂ O ₃	Na _x NiO	
Na ₂ CO ₃ , CO ₂ , O ₂	Na-β"-Al ₂ O ₃	Na ₂ Ti ₆ O ₁₃ , TiO ₂ , O ₂	[91]
	Na-β"-Al ₂ O ₃	Na ₂ Ti ₃ O ₇ , Na ₂ Ti ₆ O ₁₃ O ₂	
Na ₂ CO ₃ , CO ₂ , O ₂	Na-β"-Al ₂ O ₃	Na ₂ Si ₂ O ₅ , SiO ₂ , O ₂	[92-94]

Tabelle 6.4: Übersicht zu Zellspannungsmessungen aus der Literatur mit vergleichbaren RE

Es stellt sich die Frage, ob bei den in Tabelle 6.4 angegebenen Messungen tatsächlich keine elektronische Leitung auftrat oder ob diese bei der Auswertung nicht berücksichtigt wurde. Ist das Ausmaß der p-Leitung auf der ME-Seite wie im Fall der Zelle vom Typ II aufgrund einer niedrigen RE-Aktivität sehr gering, so muss der Zellspannungsverlauf keine Anzeichen (Krümmung) für einen Einfluss elektronischer Leitung aufweisen, obwohl die p-Leitung durchaus einen Beitrag zur Zellspannung liefert. Auch aus einer sehr geringen Differenz zwischen experimenteller und Nernst'scher Zellspannung kann nicht abgeleitet werden, dass keine elektronische Leitung auftritt (vgl. Kapitel 4.2 und [4]).

6.5 p-elektronische Leitung in Na-beta-Al₂O₃

Ausgehend von den Ergebnissen der vorangegangenen Kapitel werden weitergehende Schlussfolgerungen und verallgemeinerungswürdige Aspekte hinsichtlich der Aktivitätsabhängigkeit des p-Leitungsparameters a_{\oplus} entwickelt.

6.5.1 Aktivitätsabhängigkeit von a_{\oplus} in Na-beta-Al₂O₃

Zusammenfassend ist über die bisherigen Hinweise und Erkenntnisse zur Aktivitätsabhängigkeit des a_{\oplus} -Wertes, die nahezu ausschließlich auf Effekten und Betrachtungen innerhalb isothermer Messungen bzw. einer Messreihe beruhen, festzuhalten:

- ✗ Im zeitlichen Verlauf der Zellspannung nach einem Gaswechsel treten Effekte auf (Kapitel 6.2.4.3.1 für Zellen vom Typ I (Metall-Glas-RE) bzw. Kapitel 6.4.3.3.2 für Zellen vom Typ II (Natriumsilikat-RE)), die durch eine Änderung des a_{\oplus} -Wertes, die an der ME- und RE-Seite des FE unabhängig voneinander abläuft, erklärt werden können. Auch das Verhalten der Zellspannung als Funktion der Na-Aktivität bzw. des CO₂-Partialdrucks bei tiefen Temperaturen (Kapitel 6.2.4.3.2 bzw. Kapitel 6.4.3.3.1) deutet auf eine Veränderung des a_{\oplus} -Wertes innerhalb einer isothermen Messung hin, die aus der Änderung der Na-Aktivität resultiert.
- ✗ Die Temperaturabhängigkeit des a_{\oplus} -Wertes lässt darauf schließen, dass der a_{\oplus} -Wert in unterschiedlich starkem Maße von der RE- bzw. ME-Aktivität bestimmt wird (Abb. 6.13 und Abb. 6.16 in Kapitel 6.2.4.2 für die Zelle vom Typ I bzw. Abb. 6.36 in Kapitel 6.4.3.2 für die Zelle vom Typ II). Bei hohen Temperaturen ist die RE-Aktivität a_{\oplus} -bestimmend, bei tiefen Temperaturen dagegen die ME-Aktivität.
- ✗ Für jede isotherme Messung der Zelle vom Typ II wurde kein konstanter a_{\oplus} -Wert ermittelt, sondern in Abhängigkeit von der Elektrodenaktivität verschieden große a_{\oplus} -Werte (Abb. 6.34 in Kapitel 6.4.3.1). Das a_{\oplus}/a_{Na} -Verhältnis ($a_{\text{Na}} = a'_{\text{Na}}, a''_{\text{Na}}$) als Funktion der Elektrodenaktivität bestätigt die Hinweise aus der T-Abhängigkeit, dass bei hohen Temperaturen die RE-Aktivität und bei tiefen Temperaturen die ME-Aktivität den a_{\oplus} -Wert bestimmt (Abb. 6.37 und Abb. 6.38 in Kapitel 6.4.3.3). Für die Aktivitätsabhängigkeit des a_{\oplus} -Wertes in einer Zelle vom Typ II gilt im Temperaturbereich oberhalb 480 °C:

$$\lg a_{\oplus} = 0,3442 + 0,9759 \lg a'_{\text{Na}} \quad (\text{Gl. (6.33), Kapitel 6.4.3.3})$$

Demnach wurde die Aktivitätsabhängigkeit des a_{\oplus} -Wertes innerhalb isothermer Messung und Messreihe nachgewiesen. Der a_{\oplus} -Wert wird bei hohen Temperaturen von der RE-Aktivität und bei tiefen Temperaturen von der ME-Aktivität bestimmt.

Das Ergebnis mit den weitreichendsten Konsequenzen ist die Tatsache, dass für die Zellen vom Typ I und Typ II unterschiedlich große a_{\oplus} -Werte mit $a_{\oplus}(\text{II}) < a_{\oplus}(\text{I})$ ermittelt wurden, obwohl das gleiche FE-Material und die gleiche ME verwendet wurde (Abb. 6.35 in Kapitel 6.4.3.1).

Ein bei gleichem FE-Material unterschiedlicher a_{\oplus} -Wert steht im Widerspruch zu der aus den defektchemischen Betrachtungen abgeleiteten Theorie. Der Unterschied ist nur dann zu erklären, wenn die zuvor diskutierte Aktivitätsabhängigkeit des p-Leitungsparameters a_{\oplus} allgemeine Gültigkeit besitzt. Das heißt, der a_{\oplus} -Wert von NBA ist nicht nur innerhalb einer isothermen Messung oder einer Messreihe sondern grundsätzlich aktivitätsabhängig und verändert sich entsprechend den äußeren Bedingungen, d.h. der umgebenden Na-Aktivität, die durch Elektroden eingestellt wird.

Unterschiedliche Aktivitätsverhältnisse liegen im Fall der Zellen vom Typ I und Typ II an den RE vor, sodass sich der a_{\oplus} -Wert des NBA entsprechend der RE-Aktivität einstellt und der Unterschied der a_{\oplus} -Werte von der Differenz der RE-Aktivitäten bestimmt wird. Die Differenz der a_{\oplus} -Werte ist mit der Differenz der RE-Aktivitäten $a'_{\text{Na}}(\text{I})$ und $a'_{\text{Na}}(\text{II})$ vergleichbar (Kapitel 6.3.2, I: Metall-Glas-RE, II: Natriumsilikat-RE):

$$\Delta(\lg a_{\oplus}(\text{II}, \text{I})) \cong \Delta(\lg a'_{\text{Na}}(\text{II}, \text{I})) \quad (6.37)$$

6.5.2 Folgen der Aktivitätsabhängigkeit von a_{\oplus}

In einem Leitfähigkeitsdiagramm (Abb. 6.41) ist die Auswirkung zweier unterschiedlicher a_{\oplus} -Werte, $a_{\oplus}(\text{I})$ und $a_{\oplus}(\text{II})$, auf den aktivitätsabhängigen Verlauf der elektronischen Teilleitfähigkeiten und der ionischen Leitfähigkeit schematisch dargestellt. Zusätzlich ist die Lage der Elektrodenaktivitäten für die Zelle vom Typ I und die Zelle vom Typ II schematisch eingezeichnet.

Die Verhältnisse auf der RE-Seite des FE sind in beiden Zellen vergleichbar. Die RE-Seite des FE beider Zellen liegt im p-halbleitenden bzw. gemischt leitenden Bereich (Abb. 6.41). Folglich verändert nicht ein entsprechend der Theorie zu erwartender konstanter a_{\oplus} -Wert die Bedingungen auf der RE-Seite des FE (höhere p-Leitfähigkeit), sondern die RE selbst bedingt eine Verringerung des a_{\oplus} -Wertes, woraus die Veränderung der Leitfähigkeitsverhältnisse auf der ME-Seite des FE resultiert. Der geringere $a_{\oplus}(\text{II})$ -Wert führt zu einer sehr viel geringeren p-elektronischen Leitfähigkeit auf der ME-Seite des FE der Zelle vom Typ II (Abb. 6.41), es dominiert die ionische Leitfähigkeit. Demgegenüber ist die ME-Seite des FE einer Zelle vom Typ I aufgrund eines höheren a_{\oplus} -Wert $a_{\oplus}(\text{I})$ gemischt leitend (Abb. 6.41).

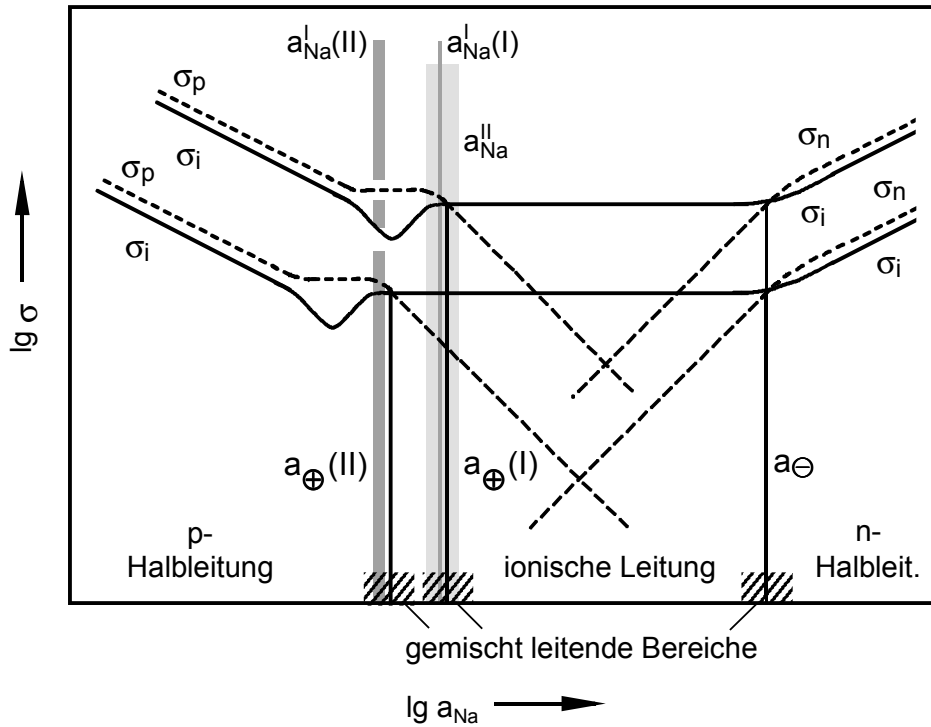


Abb. 6.41: Leitfähigkeitsdiagramm für NBA unter Berücksichtigung der Aktivitätsabhängigkeit des a_{\oplus} -Wertes ($a_{\oplus}(I)$: Wert für Zellen vom Typ I, $a_{\oplus}(II)$: Wert für Zellen vom Typ II), die Lage der Elektrodenaktivitäten ist schematisch eingetragen

Die Aktivitätsabhängigkeit des a_{\oplus} -Wertes äußert sich folglich darin, dass das Ausmaß der p-elektronischen Leitfähigkeit an den Elektrodenseiten des NBA-FE und damit die elektronische Überführung im NBA-FE – trotz gleicher ME und gleichem FE-Material – verschieden groß ist. Die Referenzelektrode, die Auswirkungen auf den mittleren a_{\oplus} -Wert des Festelektrolyten hat, bestimmt das Leitfähigkeitsverhalten, d.h. das Ausmaß der p-Leitung auf der Messelektrodenseite des Festelektrolyten.

6.5.2.1 Ausmaß der p-Leitfähigkeit in galvanischen Zellen mit NBA-FE

Eine Aussage über das Ausmaß der p-elektronischen Leitfähigkeit im Vergleich zur ionischen ist entsprechend Gl. (4.16) mit Hilfe des in Kapitel 6.4.3.3 diskutierten a_{\oplus}/a_{Na} -Verhältnis möglich. Dabei ist:

$$\sigma_p > \sigma_i \quad \text{für} \quad \sigma_p / \sigma_i > 0 \quad (6.38)$$

$$\sigma_p < \sigma_i \quad \text{für} \quad \sigma_p / \sigma_i < 0 \quad (6.39)$$

Abb. 6.42 zeigt das σ'_p/σ_i -Verhältnis für die RE-Seite des NBA-FE in Zellen vom Typ I und Typ II als Funktion der Temperatur. Für die Zelle vom Typ I wird die temperaturabhängige Tendenz des σ'_p/σ_i -Verhältnisses durch den Mittelwert jeder Temperatur verdeutlicht, da die Streuung der σ'_p/σ_i -Daten, wie in Kapitel 6.2.4.1 diskutiert, nicht notwendigerweise auf die

Aktivitätsabhängigkeit des a_{\oplus} -Wertes zurückzuführen ist. Für die ME-Seite des FE ist das σ_p''/σ_i -Verhältnis in Abb. 6.43 als Funktion der Temperatur aufgetragen.

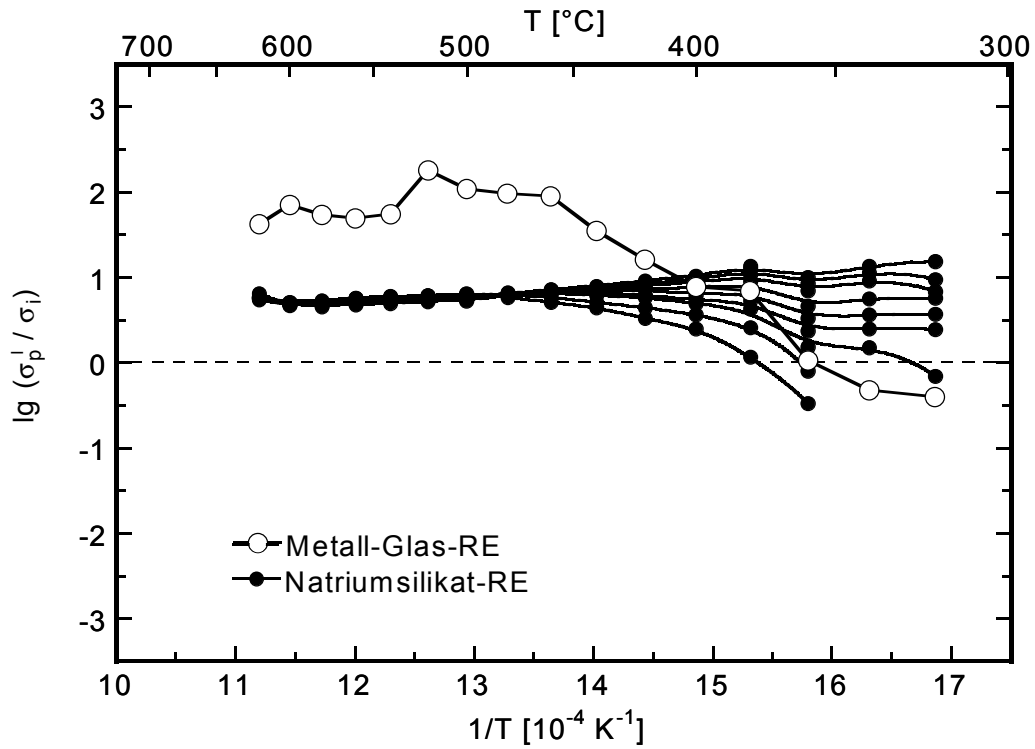


Abb. 6.42: Ausmaß der p-Leitung auf der RE-Seite des FE (σ_p'/σ_i -Verhältnis)

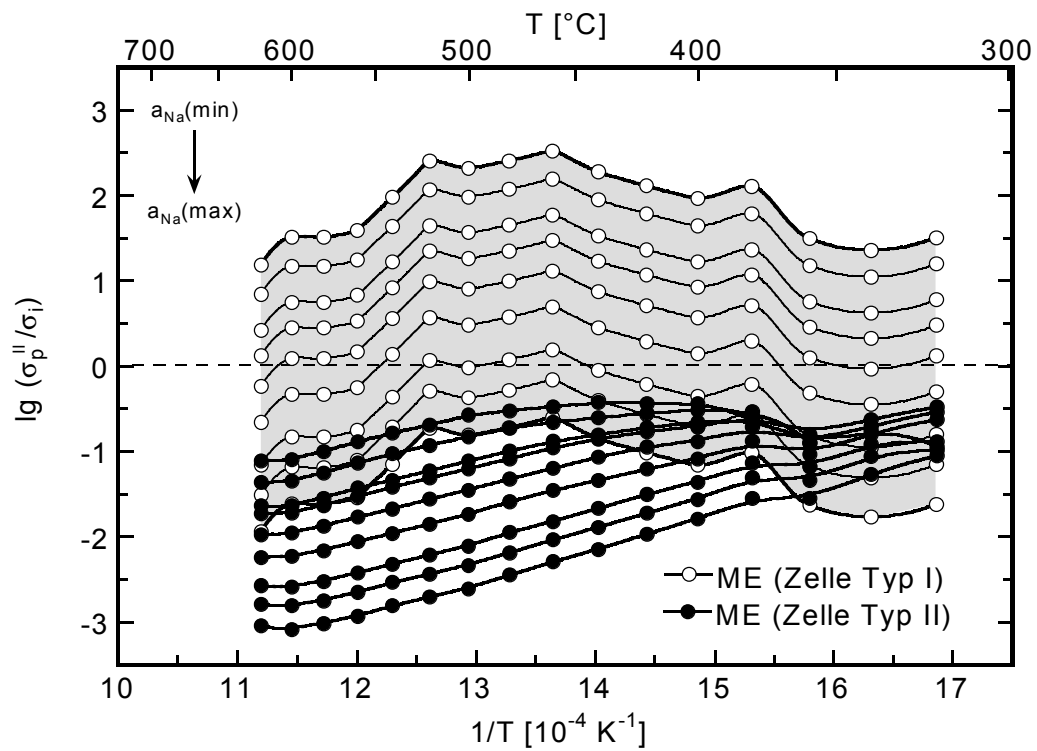


Abb. 6.43: Ausmaß der p-Leitung auf der ME-Seite des FE (σ_p''/σ_i -Verhältnis)

Während die RE-Seite des FE in beiden Zellen p-leitend ist ($\sigma'_p/\sigma_i > 0$), wenn auch in unterschiedlich starkem Ausmaß (Abb. 6.42), zeigt der FE auf der ME-Seite eine stark unterschiedliche elektronische Überführung (Abb. 6.43). Im Fall der Zelle vom Typ II ist der FE auf der ME-Seite ausschließlich ionisch leitend ($\sigma''_p/\sigma_i < 0$), dem gegenüber überwiegt auf der ME-Seite des FE in der Zelle vom Typ I vor allem mittleren und geringen Na-Aktivitäten die p-Leitfähigkeit, nur bei sehr hohen Aktivitätswerten dominiert die ionische Leitfähigkeit.

Die experimentellen Daten bestätigen die aus der Aktivitätsabhängigkeit des a_{\oplus} -Wertes resultierende Schlussfolgerung, wonach es trotz gleichem FE-Material zu unterschiedlicher elektronischer Überführung auf den (Mess-)Elektrodenseiten des FE kommt.

6.5.2.2 Einschätzung der Literaturdaten

Die Streuung der Literaturwerte für a_{\oplus} ist nachvollziehbar, wenn die Aktivitätsabhängigkeit des p-Leitungsparameters berücksichtigt wird, die sich in zweierlei Hinsicht auswirkt. Zum einen besitzen die für die Messungen verwendeten FE durch unterschiedliche Herstellungsbedingungen (Na-Aktivitäten) schon als Ausgangsmaterial – unabhängig von der Messmethode – verschiedene a_{\oplus} -Werte. Zum zweiten wurden zur Bestimmung der p-Leitungsparameter Zellspannungsmessungen und Hebb-Wagner-Polarisationsmessungen durchgeführt (vgl. Tabelle 4.3), wodurch unterschiedliche Mess- und damit Umgebungsbedingungen vorlagen. Es wurden sowohl für die Zellspannungsmessungen als auch für die Hebb-Wagner-Messungen verschiedene ME und RE mit unterschiedlich großen Na-Aktivitäten verwendet. Da die Elektrode mit der jeweils geringeren Na-Aktivität den a_{\oplus} -Wert bestimmt, liegen entsprechend dem Unterschied der Elektrodenaktivitäten verschieden große a_{\oplus} -Werte vor. Die Streuung der a_{\oplus} -Werte der Literatur spiegelt folglich die Verwendung unterschiedlicher Elektroden(systeme) wider.

6.5.2.3 Anwendung von NBA als FE

Die in der vorliegenden Arbeit gewonnenen Erkenntnisse, wonach für NBA kein materialspezifischer konstanter a_{\oplus} -Wert vorliegt, sondern ein von der Na-Aktivität der Umgebung, d.h. von den gewählten Elektrodensystemen abhängiger Wert, sind bei dem Einsatz des NBA als FE z.B. in potentiometrischen Gassensoren zu berücksichtigen. Die Beurteilung des Einflusses der elektronischen Überführung erfordert, das Gesamtsystem, d.h. die Aktivitäten beider Elektroden und den daraus resultierenden a_{\oplus} -Wert zu betrachten. Die Größe des a_{\oplus} -Wertes und damit der für Anwendungen relevante „ionic domain“ (vgl. Abb. 6.41) wird von der relativen Lage der Elektrodenaktivitäten zueinander bestimmt und ist demzufolge abhängig von dem Aufbau der Zelle bzw. des Sensors.

7 Anhang

7.1 Röntgenreflexlagen

Die in Tabelle 7.1 angegebenen Werte sind der JCPDS-Datei [83] entnommen.

JCPDS, Nr. 35-438		JCPDS, Nr. 72-587	
Na _{1,67} Mg _{0,67} Al _{10,33} O ₁₇ (β'')		NaAl ₁₁ O ₁₇ (β)	
d [Å]	I/I ₀	d [Å]	I/I ₀
11,19126	100	11,22192	100
5,60328	50	5,61096	18
4,68114	10	4,44252	8
4,21399	20		
2,81319	24		
2,76383	18		
		2,67363	15
2,58586	23		
2,51134	25	2,49908	14
2,42798	15		
2,33923	20		
2,24561	10		
2,17179	10		
1,97018	25		
1,58945	11		
1,57599	14		
1,40611	25		
1,38192	15	1,39605	10

Tabelle 7.1: Reflexlagen und -intensitäten für β'' - und β -Phase

7.2 Umrechnungsfaktor für Durchflussregler

Die Umrechnungsfaktoren für die Durchflussregler lassen sich entsprechend [86] aus folgender Beziehung berechnen ($X = C, S$).

$$C = \frac{0,31075 \cdot \left(\frac{W_{XO_2}}{W_t} N_{XO_2} + \frac{W_{O_2}}{W_t} N_{O_2} + \frac{W_{Ar}}{W_t} N_{Ar} \right)}{\frac{W_{XO_2}}{W_t} \rho_{XO_2} C_p(XO_2) + \frac{W_{O_2}}{W_t} \rho_{O_2} C_p(O_2) + \frac{W_{Ar}}{W_t} \rho_{Ar} C_p(Ar)} \quad (7.1)$$

Dabei bezeichnen W_n den Gasfluss des Gases n bzw. W_t den Gesamtfluss. N_n ist ein molekularer Korrekturfaktor, ρ_n die Dichte und $C_p(n)$ die spezifische Wärme des Gases n .

Gas	N	ρ [kg/cm ³]	C_p [J/mol K]
Ar	1,01	1,7820	20,79
O ₂	1,00	1,4270	29,36
CO ₂	0,94	1,9640	37,11

Tabelle 7.2: Werte zur Bestimmung des Umrechnungsfaktors aus [86]

Der Umrechnungsfaktor C gilt bezüglich N_2 . Werden Durchflussregler verwendet, die für andere Gase kalibriert sind, so ist der Faktor C auf diese Kalibrierung C_k umzurechnen.

$$C_k = \frac{C}{C_{kal.Gas}} \quad (7.2)$$

Gas(e)	Gasmischung	Kalib. Gas FC	C	C_k
Ar	–	–	1,415	–
CO ₂ , O ₂	III	Ar	–	0,667

Tabelle 7.3: Umrechnungsfaktoren für verwendete Gasmischungen bzw. Durchflussregler

7.3 Partialdrücke der Gasmischungen

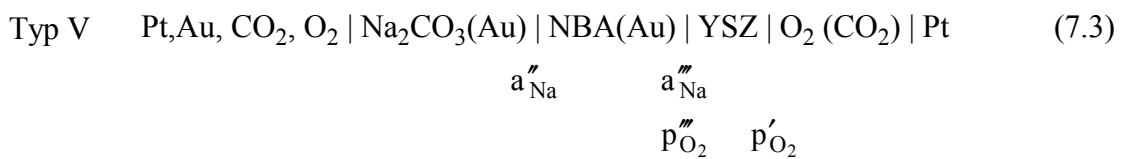
CO₂-O₂-Gasmischungen

Gas Nr.	Mischungsverhältnis (Gas:Argon)	p(O ₂) [Pa]	p(CO ₂) [Pa]
I-1	1 : 10	2,78	1,86
I-2	1 : 2	7,43	6,76
I-3	1 : 0	20,27	20,27
II-1	1 : 10	93,80	92,88
II-2	1 : 2	338,43	337,75
II-3	1 : 0	1013,25	1013,25
III-1	1 : 10	7729,86	1472,18
III-2	1 : 2	28158,09	5363,32
III-3	1 : 0	85113,00	16212,00

Tabelle 7.4: CO₂- und O₂-Partialdrücke bei idealer Messgas-Zusammensetzung

7.4 Bestimmung der Na₂O-Aktivität

Zur Bestimmung der Na₂O-Aktivität $a''_{\text{Na}_2\text{O}}$ (a''_{Na}) bzw. $a'_{\text{Na}_2\text{O}}$ (a'_{Na}) der NBA-Materialien wird folgende von Näfe [12] eingeführte Sauerstoffkonzentrationszelle verwendet:



An der Phasengrenze III liegt die an der Phasengrenze II entsprechend Gleichgewicht (4.42) eingestellte Na-Aktivität vor (elektronischer Kurzschluss des NBA). Nach Gleichgewicht (4.47) stellt sich an der Phasengrenze III ein Sauerstoffpotential ein. Für dieses gilt:

$$\ln p''_{\text{O}_2} = \frac{2 \cdot \Delta_B G_{\text{Na}_2\text{O}}}{RT} + 2 \cdot \ln a'_{\text{Na}_2\text{O}} - 4 \ln a'_{\text{Na}} \quad (7.4)$$

Ausgehend von der Gleichgewichtszellspannung einer Sauerstoffkonzentrationszelle (Gl. (4.60)) gilt für die Na₂O-Aktivität folgende Abhängigkeit von der Na-Aktivität:

$$\ln a''_{\text{Na}_2\text{O}} = \frac{2 \cdot F}{R \cdot T} \cdot U - \frac{\Delta_B G_{\text{Na}_2\text{O}}}{R \cdot T} + \frac{1}{2} \ln p'_{\text{O}_2} + 2 \cdot \ln a''_{\text{Na}} \quad (7.5)$$

Die verwendete Messzelle ist in Abb. 7.1 dargestellt. Die Na_2CO_3 -Elektrode und die NBA- und YSZ-FE wurden wie in Kapitel 5.2.2 beschrieben präpariert. Auf einer Oberfläche des YSZ-FE wurde ein Pt-Kontakt durch Aufbringen einer Pt-Paste (Demetron 308 A) hergestellt, die bei 1000°C an Luft eingebrannt wurde.

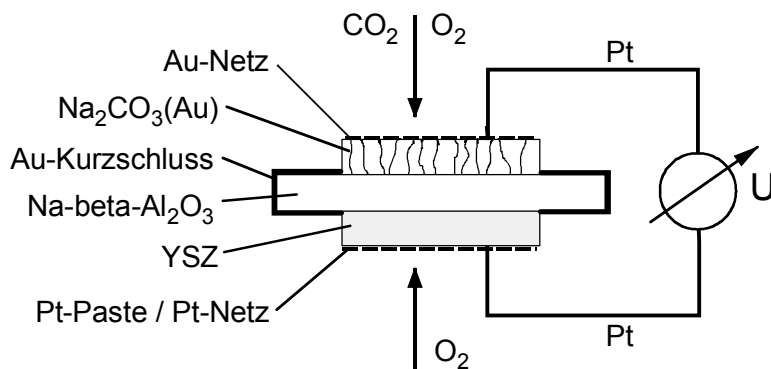


Abb. 7.1: Messzelle vom Typ V zur Bestimmung der Na_2O -Aktivität in NBA

Die ermittelten Zellspannungswerte wurden entsprechend Gl. (7.5) in Na_2O -Aktivitäten umgerechnet und als Funktion der Na-Aktivität aufgetragen (Abb. 7.2).

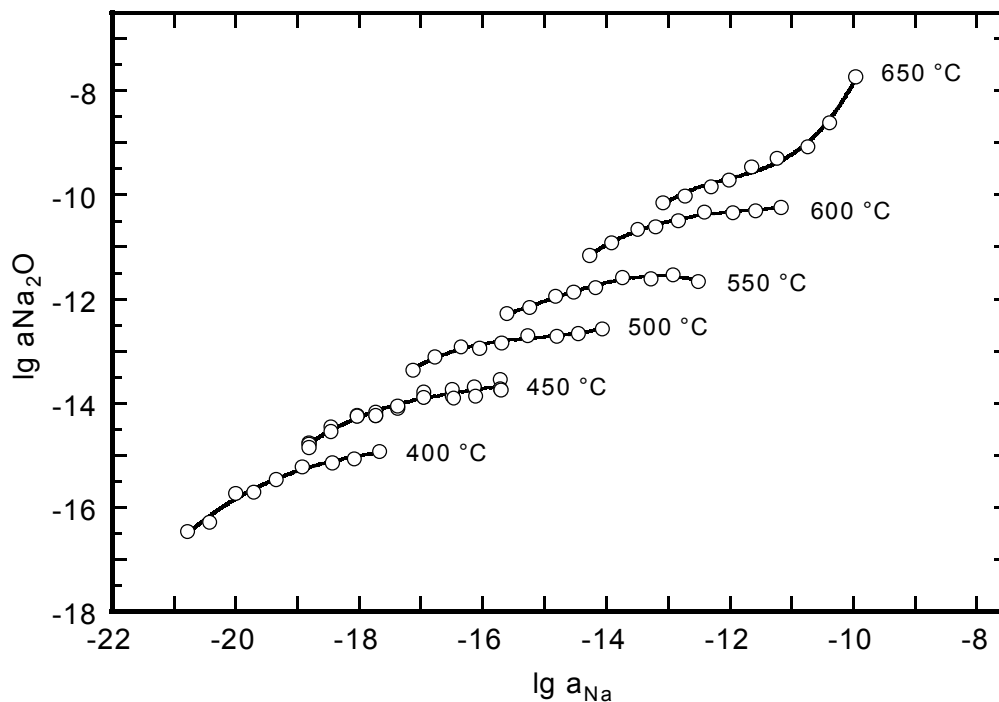


Abb. 7.2: Na_2O -Aktivität in Ceramtec-NBA als Funktion der Na-Aktivität ($400 - 650^\circ\text{C}$)

7.5 Fe- und Ni-Aktivität in FeNi48

Die nach [87] berechnete Fe- und Ni-Aktivität in FeNi48 sind in Abb. 7.3 als Funktion der Temperatur aufgetragen.

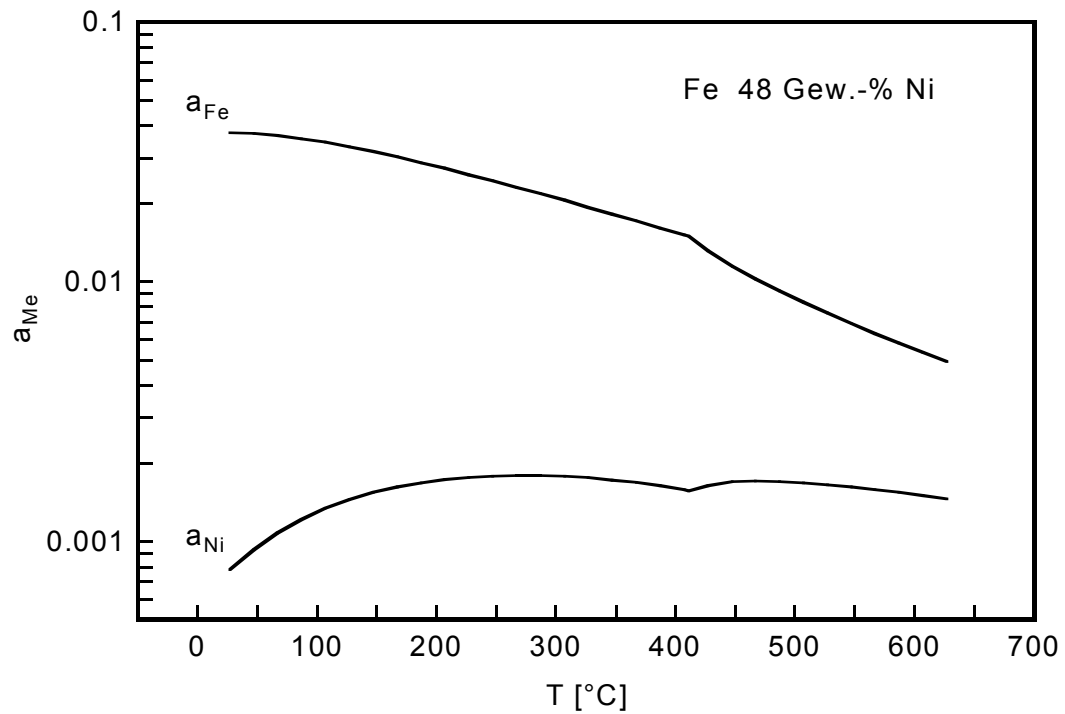


Abb. 7.3: Temperaturabhängigkeit der Fe- und Ni-Aktivität in einer FeNi-Legierung mit 48 Gew.-% Ni (Berechnung nach [87])

8 Literatur

- [1] H. Näfe, M. Fritz und W. J. Lorenz, *Solid State Ionics* **74** (1994) 275
- [2] H. Näfe, *Solid State Ionics* **68** (1994) 249
- [3] H. Näfe, C. Sun, *Solid State Ionics* **86-88** (1996) 773
- [4] H. Näfe, *Solid State Ionics* **113-115** (1998) 205
- [5] H. Näfe, *J. Electrochem. Soc.* **143** (1996) 943
- [6] H. Näfe, *Sensors and Actuators B* **21** (1994) 79
- [7] H. Näfe, M. Steinbrück, *J. Electrochem. Soc.* **141** (1994) 2779
- [8] C. Wagner, *Z. Phys. Chem. B* **21** (1933) 25
- [9] C. Wagner, in: *Advances in Electrochemistry and Electrochemical Engineering*, Bd. 4, Hrsg. P. Delahay, Wiley-Interscience New York (1966) 1
- [10] H. Schmalzried, *Z. Elektrochem.* **66** (1962) 572
- [11] H. Näfe, C. Schwandt und M. Schmäh, U.S.-Patent, 5954930 (1994)
- [12] H. Näfe, F. Meyer und F. Aldinger, *Electrochim. Acta* **45** (1999) 1631
- [13] H. Näfe, *J. Nucl. Mat.* **173** (1990) 67
- [14] N. Weber, *Energy Conv.* **14** (1974) 1
- [15] M. Fritz, M. R. Barbosa, G. Staikov, W. J. Lorenz, M. Steinbrück und R. Knödler, *Solid State Ionics* **62** (1993) 273
- [16] M. Steinbrück, V. Heinzl, F. Huber, W. Peppeler, H. Will und M. Voss, *Proc. 28th Intersoc. Energy Conv. Eng. Con.*, Bd. 1, American Chemical Society, Washington DC, Atlanta, Georgia (1993) 282
- [17] M. Steinbrück, H. Näfe, *Solid State Ionics* **67** (1994) 271
- [18] C. Sun, Z. Guo, *Guisuanyan Xuebao* **9** (1981) 444
- [19] O. Takikawa, A. Imai und M. Harata, *Solid State Ionics* **7** (1982) 101
- [20] L. C. De Jonghe, L. Feldman und A. Beuchele, *J. Mater. Sci.* **16** (1981) 780
- [21] L. C. De Jonghe, *J. Electrochem. Soc. Techn.* **129** (1982) 752
- [22] A. V. Virkar, *J. Mater. Sci.* **20** (1985) 552

-
- [23] C. A. Beevers, M. A. S. Ross, *Z. Krist.* **97** (1937) 59
- [24] J. Felsche, *Z. Krist.* **127** (1967) 94
- [25] M. Bettman, C. R. Peters, *J. Phys. Chem.* **73** (1969) 1774
- [26] J. H. Kennedy, in: *Solid Electrolytes*, Bd. 21, Hrsg. S. Geller, Springer-Verlag Berlin (1977) 105
- [27] A. P. De Kroon, Dissertation, Universität Stuttgart (1996)
- [28] J. T. Kummer, in: *Progress in Solid State Chemistry*, Bd. 7, Hrsg. H. Reiss et al., Pergamon Press Oxford (1972) 141
- [29] G. Yamaguchi, *J. Jpn. Electrochem. Soc.* **11** (1943) 260
- [30] M. Bettman, L. L. Turner, *Inorg. Chem.* **10** (1971) 1442
- [31] G. Collin, R. Comes, J. P. Boilot und P. Colomban, *Solid State Ionics* **28-30** (1988) 324
- [32] C. R. Peters, M. Bettman, J. W. Moore und M. D. Glick, *Acta Cryst. B* **27** (1971) 1826
- [33] W. L. Roth, F. Reidinger und S. LaPlaca, in: *Superionic Conductors*, Bd. 2, Hrsg. G. D. Mahan et al., Plenum Press New York (1976) 223
- [34] M. J. Rice, W. L. Roth, *J. Solid State Chem.* **4** (1972) 294
- [35] G. Collin, R. Comes, J. P. Boilot und P. Colomban, *Solid State Ionics* **1** (1980) 59
- [36] G. Collin, J. P. Boilot, P. Colomban und R. Comes, *Proc. Studies in Inorganic Chemistry, Solid State Chemistry*, Bd. 3, Hrsg. R. Metselaar et al., Elsevier Scientific Publishing Company, Amsterdam, Veldhoven, Niederlande (1982) 279
- [37] Y. Y. Yao, J. T. Kummer, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **29** (1967) 2453
- [38] I. Wynn-Jones, L. J. Miles, *Proc. Mass Transport in Non-metallic Solids*, Bd. 19, British Ceramic Society, Stoke-on-Trent (1971) 161
- [39] D. Wolf, *J. Phys. Chem. Solids* **40** (1979) 757
- [40] G. Collin, P. Colomban, J. P. Boilot und R. Comes, *Proc. Fast Ion Trans. Solids*, Hrsg. Vashishta et al. (1979) 309
- [41] F. A. Kröger, H. J. Vink, in: *Solid State Physics*, Bd. 3, Hrsg. F. Seitz et al., Academic Press New York (1956) 310
- [42] D. B. McWhan, P. D. Dernier, C. Vettier, A. S. Cooper und J. P. Remeika, *Phys. Rev. B* **17** (1978) 4043

-
- [43] M. F. Lasker, R. A. Rapp, *Z. phys. Chem. NF* **49** (1966) 198
- [44] G. Brouwer, *Philips Res. Rep.* **9** (1954) 366
- [45] K. K. Kim, J. N. Mundy und W. K. Chen, *J. Phys. Chem. Solids* **40** (1979) 743
- [46] H. Sato, R. Kikuchi, *J. Chem. Phys.* **55** (1971) 677
- [47] M. S. Whittingham, R. A. Huggins, *J. Chem. Phys.* **54** (1971) 414
- [48] J. C. Wang, M. Gaffari und S. Choi, *J. Chem. Phys.* **63** (1975) 772
- [49] J. C. Wang, D. F. Pickett, Jr., *J. Chem. Phys.* **65** (1976) 5378
- [50] G. E. Murch, R. J. Thorn, *Phil. Mag.* **36** (1977) 517
- [51] T. Hattori, H. Kurokawa und A. Mitsuishi, *Solid State Ionics* **9-10** (1983) 215
- [52] P. H. Sutter, L. Cratty, M. Saltzberg und G. C. Farrington, *Solid State Ionics* **9-10** (1983) 295
- [53] L. Heyne, in: *Solid Electrolytes*, Bd. 21, Hrsg. S. Geller, Springer-Verlag Berlin (1977) 169
- [54] J. W. Patterson, E. C. Bogren und R. A. Rapp, *J. Electrochem. Soc.* **114** (1967) 752
- [55] T. Kodama, I. Ogino, O. Nakamura und Y. Miyake, *Osaka Kogyo Gijutsu Shikensho Kiho* **26** (1975) 113
- [56] T. Cole, N. Weber und T. K. Hunt, *Proc. Int. Conf. Fast Ion Trans. Solids*, Hrsg. P. Vashishta et al., Elsevier North-Holland, Inc., Lake Geneva, Wisconsin, U.S.A. (1979) 277
- [57] J. Fally, C. Lasne, Y. Lazennec, Y. LeCars und P. Margotin, *J. Electrochem. Soc.* **120** (1973) 1296
- [58] R. W. Powers, S. P. Mitoff, *J. Electrochem. Soc.* **122** (1975) 226
- [59] D. S. Demott, P. Hancock, *Proc. Brit. Ceram. Soc.* **19** (1971) 193
- [60] R. D. Armstrong, T. Dickinson und J. Turner, *Electroanal. Chem. Interf. Electrochem.* **44** (1973) 157
- [61] M. W. Breiter, H. Durakpasa, G. Dorner und P. Linhardt, *Mater. Sci. Eng.* **B3** (1989) 125
- [62] A. Hachtel, Dissertation, Universität Stuttgart (1998)
- [63] Ionotec Ltd., Internet-Homepage (1999)

-
- [64] W. Jakubowski, D. H. Whitmore, *J. Am. Ceram. Soc.* **62** (1979) 381
- [65] S. E. Ormrod, D. L. Kirk, *J. Phys. D* **10** (1977) 1769
- [66] A. V. Virkar, G. R. Miller und R. S. Gordon, *J. Am. Ceram. Soc.* **61** (1978) 250
- [67] A. Imai, M. Harata, Proc. 137th Meeting of the Electrochem. Soc., Bd. Abstract No. 277, Los Angeles (1970) 673
- [68] J. H. Kennedy, A. F. Sammells, *J. Electrochem. Soc.* **119** (1972) 1609
- [69] D. P. Almond, A. R. West und R. J. Grant, *Solid State Commun.* **44** (1982) 1277
- [70] H. Engstrom, J. B. Bates und J. C. Wang, *Solid State Commun.* **35** (1980) 543
- [71] H. Engstrom, J. B. Bates, W. E. Brundage und J. C. Wang, *Solid State Ionics* **2** (1981) 265
- [72] F. C. Farrington, J. L. Briant, Proc. Fast Ion Trans. Solids, Hrsg. P. Vashishta et al., Elsevier North Holland Inc., Lake Geneva, Wisconsin, USA (1979) 395
- [73] W. L. Fielder, H. E. Kautz, J. S. Fordyce und J. Singer, *J. Electrochem. Soc.* **122** (1975) 528
- [74] J. Köhler, W. Umland, *Solid State Ionics* **86-88** (1996) 93
- [75] S. E. Ormrod, D. L. Kirk, *J. Phys. D* **10** (1977) 1497
- [76] M. S. Whittingham, R. A. Huggins, *J. Electrochem. Soc.* **118** (1971) 1
- [77] D. W. Semkow, A. F. Sammells, *J. Electrochem. Soc.* **135** (1988) 244
- [78] J. H. Kennedy, A. F. Sammells, *J. Electrochem. Soc.* **121** (1974) 1
- [79] J. H. Kennedy, N. Kimura und S. M. Stuber, *J. Electrochem. Soc.* **129** (1982) 1968
- [80] A. T. Howe, G. J. Dudley, *J. Solid State Chem.* **18** (1976) 149
- [81] H. Näfe, S. Gollhofer und F. Aldinger, Deutsches Patent, DE 198 41 707 (1998)
- [82] B. Trippel, U. Schäfer, A. Hachtel, G. Schäfer und T. Eschner, *Prakt. Metall.* **35** (1998) 646
- [83] JCPDS, Powder Diffraction Files, Int. Centre for Diffraction Data Newtown Square, USA (1998)
- [84] G. E. Youngblood, A. V. Virkar, W. R. Cannon und R. S. Gordon, *Am. Ceram. Soc. Bull.* **56** (1977) 206
- [85] F. Harbach, H. Nienburg, *J. Eur. Ceram. Soc.* **18** (1998) 685

- [86] G. C. Tylan, Instruction Manual FC-2900 Series, Mass Flow Controllers and Flowmeters Torrance, USA (1994)
- [87] A. Fernandez Guillermet, *Z. Met.* **79** (1988) 524
- [88] M. W. Chase, NIST-JANAF Thermochemical Tables Part II, Cr-Zr, Am. Chem. Soc., Am. Inst. for Phys. Gaithersburg, Maryland, USA (1998)
- [89] I. Barin, Thermodynamical Data of Pure Substances - Part II La-Zr, Verlag Chemie, 3. Aufl. Weinheim (1993)
- [90] H. Schettler, J. Liu, W. Weppner und R. A. Huggins, *Appl. Phys. A* **57** (1993) 31
- [91] M. Holzinger, J. Maier und W. Sitte, *Solid State Ionics* **86-88** (1996) 1055
- [92] H.-H. Möbius, P. Shuk und W. Zastrow, *Fresen. J. Analyt. Chem.* **356** (1996) 221
- [93] V. Brüser, W. Klinger, H.-H. Möbius und U. Guth, *Proc. Sensors 97*, 8th Int. Congress, Hrsg. W. ACS Organisations GmbH, Nürnberg, D (1997)
- [94] T. Widmer, V. Brüser, O. Schäf und U. Guth, *Ionics* **5** (1999) 86

Lebenslauf

Persönliche Daten

Stephanie Brigitte Gollhofer

geboren am 14. Dezember 1969 in Waiblingen

Staatsangehörigkeit: deutsch

Familienstand: ledig

Schulbildung

1976 – 1980 Albert-Schweitzer-Grundschule, Fellbach-Schmiden

1980 – 1989 Gustav-Stresemann-Gymnasium, Fellbach-Schmiden

Hochschulausbildung

10/1989 – 05/1995 Studium der Metallkunde an der Universität Stuttgart

Diplomarbeit am Max-Planck-Institut für Metallforschung Stuttgart,
Abteilung Arzt,

Thema: „Gefügeuntersuchungen zur Rolle des Diffusionskriechens in
ODS-Superlegierungen“

Abschluss: Diplom-Ingenieurin

Promotion

04/1996 – 12/2002 am Max-Planck-Institut für Metallforschung Stuttgart, Abteilung
Aldinger (PML),

Thema: „Elektrochemische Charakterisierung der elektronischen Lei-
tung in polykristallinem Na-beta-Al₂O₃“

Teilprojekt im Rahmen des Keramikverbundes Karlsruhe/Stuttgart
(KKS) von 1996 – 1999