

Untersuchungen zum Einsatz neuer Werkstoffe für SOFC-Anwendungen

Von der Fakultät für Maschinenwesen
der Rheinisch-Westfälischen Technischen Hochschule Aachen
zur Erlangung des akademischen Grades eines
Doktors der Ingenieurwissenschaften
genehmigte Dissertation

vorgelegt von

Jürgen Wackerl

aus

Wangen im Allgäu, Baden-Württemberg

Berichter: Univ.-Prof. Dr.-Ing. L.Singheiser
Univ.-Prof. Jochen Schneider

Tag der mündlichen Prüfung: 4.5.2007

Diese Dissertation ist auf den Internetseiten der Hochschulbibliothek online verfügbar.

Kurzzusammenfassung

Brennstoffzellen basierend auf oxidischen Keramiken (solid oxide fuel cells, SOFCs) und betrieben bei hohen Temperaturen, d.h. oberhalb 600 °C, stellen eine Alternative für die effiziente Stromerzeugung dar. Nichtbewegliche Teile in der stromerzeugenden Zelle, und damit verbunden ein hoher Wirkungsgrad bei der Energiekonvertierung, ist nur einer der Vorteile gegenüber konventionellen Stromerzeugersysteme, die im Wesentlichen auf Turbomaschinen beruhen.

Ein Ziel dieser Dissertation ist die Untersuchung von alternativen Elektrolyt- und Kathodenmaterialien für den Einsatz in einer SOFC bei reduzierten Temperaturen, d.h. im Temperaturbereich zwischen 600 °C und 750 °C. Als erste wesentliche Aufgabe der Dissertation wurden dazu aus der Materialklasse der sauerstoffionenleitenden Elektrolyte verschiedene Strontium- und Magnesium- dotierte Lanthangallate (LSGM), welche zusätzlich mit Übergangsmetallen dotiert sind, ausgesucht und über zwei verschiedene Synthesemethoden hergestellt. Mittels thermischer Analyse wurden die optimalen Kalzinierungsbedingungen der herzustellenden Materialien bestimmt. Die strukturelle Analyse der gesinterten Elektrolytmaterialien führte zu einer engeren Auswahl an geeigneten Materialien, wobei LSGM und eisendotiertes LSGM (LSGMF) die aussichtsreichsten Kandidaten darstellten.

Weitergehende Untersuchungen wurden an zwei sich im Strontiumgehalt unterscheidende LSGMF Elektrolytmaterialien durchgeführt. Hierbei wurde der Einfluss von Kationen-Nichtstöchiometrie auf die Perovskite bezüglich Änderungen der Struktur, Morphologie, Elektrochemie und elektrische Leitfähigkeit untersucht. An einer ausgewählten Probe wurde unter Kombination der einzelnen durchgeführten Untersuchungen gezeigt, wie einzelne Einflüsse, beispielsweise die kristallographische Struktur, Auswirkungen auf die elektrische Leitfähigkeit des Elektrolyten haben. Dabei zeigte sich, dass sowohl die Thermochemie als auch die Kristallstruktur großen Einfluss auf die elektrische Leitfähigkeit besitzen.

Ein zweiter Schwerpunkt der Dissertation war die Auswahl und Herstellung geeigneter Kathodenmaterialien für die SOFC bei reduzierten Temperaturen. Die Auswahl erfolgte mit Schwerpunkt auf chemischer Kompatibilität mit LSGMF und Scandium dotiertem Yttriumoxid (ScSZ) basierten Elektrolytmaterialien. Dabei konnten die meisten Kathodenmaterialien einphasig hergestellt werden, mit Ausnahme von einem strontiumdotierten Lanthancuprat und einem strontiumdotierten Lanthannickelat.

Der dritte und letzte Teil der Dissertation behandelt die chemische Kompatibilität der hergestellten Kathodenmaterialien mit den Elektrolytmaterialien ScSZ und LSGM. Dazu wurden die einzelnen bei Sintertemperatur und verlängerter Sinterdauer ausgelagerten Elektrolyt/Kathodenpaarungen mittels Röntgendiffraktometrie (XRD) und Rasterelektronenmikroskopie (REM) untersucht. Aufgrund der identifizierten Phasen und Morphologie wird eine Bewertung der einzelnen Paarungen vorgenommen. Strontiumdotiertes Lanthanmanganit zeigte hierbei für beide Elektrolyte die geringste Reaktivität. Desweiteren scheint ein strontium- und kupferdotiertes Lanthanferrit ein geeignetes alternatives Kathodenmaterial für SOFC-Anwendungen bei reduzierten Temperaturen zu sein.

Abstract

Fuel cells based on solid oxides ('SOFC') are excellent alternative devices for power generation, when they are operated at high temperature, e.g. above 600 °C. Having only fixed parts for the power generating part of the device is only one advantage of the fuel cell. Due to their unique design, these devices offer a maximum of efficiency for energy conversion compared to conventional power generating systems, which are mainly based on turbines.

One aim of this thesis is the examination of alternative electrolyte and cathode materials for the SOFC applications at reduced temperatures, which means in the temperature range between 600 °C and 750 °C. For the first main task, several materials from the oxygen ion conducting electrolytes were selected. Different strontium and magnesium doped lanthanum gallate (LSGM) materials with additional transition metal doping were selected and prepared via two different preparation methods. The optimum calcining conditions were determined using thermal analysis methods. The results of the structural analysis of the sintered electrolyte materials were used to select the most suitable electrolyte materials. As a result, LSGM and iron doped LSGM (LSGMF) were the most promising materials.

Further investigations were carried out on LSGMF materials with different strontium content. The influence of chemical cation non-stoichiometry on the perovskite material was investigated. Therefore, measurements to gather information about the crystallographic structure, morphology, electrochemistry and electrical conductivity were carried out. For a selected sample, the correlations between single effects, such as the crystallographic structure, and the electrical properties are shown by combining the different analysis methods. It could be shown that both the electrochemistry and the crystallographic structure have a significant influence on the electrical conductivity of the LSGMF materials.

The second aim of the thesis was the selection and preparation of suitable cathode materials for the SOFC operated at reduced temperatures. The focus for this selection was laid on the chemical compatibility with LSGMF and Scandia doped yttria (ScSZ) based electrolyte materials. Most of the cathode materials could be prepared single phased, with the exception of a strontium doped lanthanumcuprate and a strontium doped lanthanumnickelate.

The third aim of the thesis was the investigation of the chemical compatibility between the prepared cathode materials and the electrolyte materials ScSZ and LSGM. The combinations of electrolyte-cathode materials were annealed at commonly used co-sintering temperatures but for extended sintering times. X-Ray diffraction patterns (XRD) and scanning electron microscopy (SEM) were used for the investigation. Based on the examination of the appearing primary and secondary phases and the morphology a ranking of the combinations is given. The least chemical reactions with both electrolyte materials were observed for a strontium doped lanthanum manganite. However, a strontium and copper doped lanthanum-ferrite seems to be the most promising cathode material for reduced temperatures.

Inhaltsverzeichnis

1. Einleitung	1
2. Grundlagen	2
2.1 Aufbau einer SOFC	4
2.2 Funktionsweise der SOFC-Komponenten	5
2.2.1 Eigenschaften des Elektrolyten	5
2.2.2 Eigenschaften der Kathode	8
2.2.3 Eigenschaften der Anode	9
2.2.4 Eigenschaften des Interkonnektors	9
2.2.5 Gemeinsame Eigenschaften der SOFC-Komponenten	10
2.3 Verwendete Messmethoden	10
2.3.1 Induktionsgekoppeltes Plasma mit optischer Emissionsspektroskopie (ICP/OES)	10
2.3.2 Röntgendiffraktometrie (XRD)	10
2.3.3 Rasterelektronenmikroskopie mit Energiedispersiver Röntgenanalyse (REM/EDX)	10
2.3.4 Dilatometrie	11
2.3.5 Dichte	11
2.3.6 Differentielle Thermoanalyse mit kombinierter Thermogravimetrie (DTA/TG)	11
2.3.7 Präzisions-Thermogravimetrie (Präzisions-TG)	11
2.3.8 Elektrochemische Impedanz-Spektroskopie (EIS)	15
2.4 Literatur	31
3. Elektrolytmaterialien	33
3.1 Vorauswahl der Elektrolytmaterialien	33
3.2 Bestimmung der am besten geeigneten Herstellungsmethode	34
3.3 Kalzinierungsverhalten der Pechini-präparierten Elektrolytmaterialien	34
3.4 Phasenzusammensetzung der kalzinierten Elektrolyte	36
3.4.1 Kalziniertes LSGM2020	36
3.4.2 Kalziniertes LSGMF3	36
3.4.3 Kalziniertes LSGMN5	37
3.4.4 Kalziniertes LSGMC5	37
3.4.5 Kalziniertes LSGMC8	37
3.4.6 Zusammenfassung der Ergebnisse zu den unterschiedlichen Herstellungsmethoden	38
3.5 Chemische Zusammensetzung der kalzinierten Pulver	38
3.6 Phasenreinheit der gesinterten Elektrolyte	39
3.6.1 Gesinterte Elektrolyte nach der Mischoxid-Methode	40
3.6.2 Gesinterte Elektrolyte nach der Pechini-Methode	42
3.6.3 Vergleich Mischoxid-/Pechini-Methode	43
3.7 Auswahl der Elektrolytmaterialien für weitere Untersuchungen	43
3.8 Einfluss der Nicht-Stöchiometrie auf die chemische Zusammensetzung der Perovskitphase	44
3.8.1 Einfluss auf die Kalzinierungstemperatur	45
3.8.2 Sinterdichte	46
3.8.3 Phasenreinheit und mittlere Korngröße	48
3.8.4 Dilatometermessungen	52
3.8.5 Gitterparameter der Perovskitmatrix	54
3.8.6 Elektrische Leitfähigkeit der Hauptphase	57
3.8.7 Schlussfolgerung	60

3.9	Einfluß der Temperatur auf die mikrostrukturelle und elektrische Eigenschaften am Beispiel von LSGMF 151703 mit A:B = 0.97	61
3.9.1	Untersuchungen mittels HT-XRD	61
3.9.2	Leitfähigkeit	67
3.9.3	Präzisions-TG zur Bestimmung der Sauerstoffstöchiometrie	74
3.9.4	Vergleich und Schlussfolgerung	76
3.10	Literatur	78
4.	Kathodenmaterialien	80
4.1	Auswahl	80
4.2	Präparation	81
4.3	Gravimetrische Untersuchung zur temperaturabhängigen Sauerstoffstöchiometrieänderung in 20% O ₂ + Ar Atmosphäre	89
4.3.1	Zusammenfassung	98
4.4	Thermoanalyse der kalzinierten Kathodenpulver unter reduzierenden Bedingungen	99
4.4.1	Reduktionsverhalten	100
4.4.2	Untersuchungen zur Stabilität der Kathodenmaterialien in Stickstoffatmosphäre	101
4.5	Literatur	103
5.	Kompatibilität Kathode / Elektrolyt	105
5.1	Kompatibilität LSGM 1520 / Kathode	106
5.2	Zusammenfassung der LSGM-Kathoden-Paarungen	114
5.3	Kompatibilität 19ScSZ / Kathode	115
5.4	Zusammenfassung ScSZ-Kathoden-Paarungen	126
5.5	LSGM-ScSZ-Elektrolyt-Paarung	127
5.6	Literatur	128
6.	Zusammenfassung	129
6.1	Elektrolyte	129
6.2	Kathodenmaterialien	132
6.3	Kompatibilität Kathode/Elektrolyt	133
6.4	Gesamtbetrachtung	135
6.5	Literatur	136
7.	Anhang	137
7.1	DTA/TG-Analyse der Kathodenmaterialien	137
7.1.1	Verhalten der oxidierten Kathodenmaterialien in Stickstoff-atmosphäre ...	137
7.1.2	Verhalten der in Stickstoffatmosphäre reduzierten Kathodenmaterialien in Stickstoffatmosphäre	141
7.2	HT-XRD an der Probe 15/097	149
7.3	Detaillierte REM und EDX – Untersuchungen zur Kompatibilität Kathode/Elektrolyt	152

1. Einleitung

Durch fortschreitende technologische Entwicklungen und gesellschaftlichen Wandel gewinnt die Verfügbarkeit von elektrischer Energie immer mehr an Bedeutung. So fordern nicht nur weltweit steigende Bevölkerungszahlen immer mehr elektrische Energie, sondern auch die zunehmende Industrialisierung der Entwicklungsländer. Hinzu kommen der Rückgang der fossilen Rohstoffreserven und eine zunehmende Belastung der Atmosphäre mit klimaschädlichen Treibhausgasen. Gefordert werden daher möglichst effiziente, schadstoffarme, kompakte und nicht zuletzt günstige Konvertersysteme, welche mit einem hochverfügbaren, billigen und möglichst erneuerbaren Brennstoff elektrische Energie erzeugen.

Alle Kriterien gleichzeitig können mit Brennstoffzellen nicht erfüllt werden, jedoch kann die Effizienz der Stromerzeugung deutlich gesteigert werden, verglichen mit konventionellen Kraftwerken, die auf Turbomaschinen als Antriebsquelle für Generatoren beruhen. So besitzen Brennstoffzellen einen inhärent hohen Wirkungsgrad bei der Umwandlung von Brennstoff in elektrische Energie; fehlende rotierende Komponenten prädestinieren diese Technik für langzeitigen Betrieb mit geringem Verschleiß. Die anfallende Wärme kann zudem bei der Hochtemperatur-Brennstoffzelle mit Festelektrolyt (engl. „Solid Oxide Fuel Cell“, SOFC) dafür verwendet werden, den Brennstoff für die chemische Reaktion intern aufzubereiten und von Schadstoffen zu befreien. Gegenüber anderen Brennstoffzelltypen, die auf externe, zusätzlich geheizte Reformer angewiesen sind, stellt dies einen großen Vorteil dar.

In der Vergangenheit stellten die hohen Betriebstemperaturen zwischen 800 °C und 1000 °C jedoch sehr hohe Anforderungen an alle in der SOFC verwendeten Materialien. Diese Temperaturen waren notwendig für röhrenförmige Designs, damit eine genügend hohe Leistungsdichte zur Verfügung steht, um wirtschaftlich Strom zu erzeugen. Verbesserungen im Aufbau einer SOFC, insbesondere die planare Bauweise mit substratgestützten dünnen Elektrolyten, und neue Materialien führten zu einer Senkung der Betriebstemperatur auf ungefähr 750 °C. Eine weitere Senkung der Betriebstemperatur auf Werte um 650 °C ist gewünscht, da in diesem Fall kostengünstigere Werkstoffe insbesondere für den strukturellen Teil der SOFC verwendet werden können. Zudem wird der Einfluss von Diffusionseffekten auf die Alterung – und somit auch die Degradation der Stacks selbst – der Brennstoffzellen aufgrund der herabgesetzten Temperaturen vermindert. Andererseits haben solche Temperaturabsenkungen auch Auswirkungen auf die Kinetik von Teilreaktionen, wie z.B. an Grenzflächen, oder Diffusionsprozesse von Sauerstoffionen in Elektrolyten, welche hierbei langsamer ablaufen. Deshalb werden Materialien benötigt, die bei niedrigen Temperaturen eine mindestens so leistungsfähige Stromerzeugung bieten wie vergleichbare bereits verfügbare Materialien bei höheren Arbeitstemperaturen.

An diesem Punkt setzt die vorliegende Arbeit an und stellt alternative Materialien mit Potential für höhere Leistungsdichten bei Kathode und Elektrolyt in den Vordergrund der Untersuchungen. Des Weiteren wird die chemische Verträglichkeit zwischen ausgewählten Elektrolyten und Kathodenmaterialien untersucht, um Hinweise auf beschleunigte Degradationsmechanismen durch Interdiffusionsprozesse zu erhalten.

2. Grundlagen

Brennstoffzellen nutzen den umgekehrten Effekt der Elektrolyse. Hierbei wird aus einer chemischen Reaktion elektrische Energie gewonnen, statt Strom zur elektrolytischen Zersetzung von thermodynamisch hochstabiler Verbindungen zu verbrauchen. Den unterschiedlichen Brennstoffzelltypen wie DMFC („direct methanol fuel cell“), MCFC („molten carbonate fuel cell“), AFC („alkaline fuel cell“) oder der SOFC („solid oxide fuel cell“) – um nur einige zu nennen –, liegt ein gemeinsames Funktionsprinzip zugrunde [1]. Eine elektronisch isolierende, aber ionisch leitende Membran – der Elektrolyt – trennt 2 Kammern von einander ab. Die eine Kammer stellt die Elektronensenke für eine externe elektrische Last dar. Dazu wird ein Reaktionsstoff reduziert, d.h. der Stoff nimmt ein oder mehrere Elektronen (e^-) auf. Diese Kammer stellt die Kathode dar. Im Falle der SOFC ist der Reaktionsstoff auf der Kathodenseite meistens Sauerstoff. Die chemische Reaktion hierfür lautet:



Dazu ist atomarer Sauerstoff (O) nötig, welcher zum Sauerstoffion (O^{2-}) durch Elektronenaufnahme reduziert wird. Somit ist die Kathode zusätzlich für die Trennung des normalerweise molekular vorkommenden Sauerstoffs (O_2) zuständig.



Diese Reaktion findet umso leichter statt, je höher die Temperatur ist. Katalytisch aktive Materialien wie Kobalt (Co) oder Kupfer (Cu) können den Ablauf dieser Reaktion begünstigen.

Der Elektrolyt sorgt im Falle der SOFC für den selektiven Transport der Sauerstoffionen zur anderen Kammer. Hier werden die Elektronen dem Sauerstoffion wieder entzogen.



Dieser Teil der SOFC wird Anode genannt und stellt die Elektronenquelle für einen externen elektrischen Verbraucher dar. Wird die Elektronenquelle mit der Senke verbunden, schließt sich der elektrische Stromkreis und ein elektrischer Strom kann fließen.

Damit dieser Prozess stattfinden kann, bedarf es einer Triebkraft. Diese hat ihre Ursache in der Differenz des Sauerstoffpartialdrucks zwischen dem Kathoden- (hoher Partialdruck) und dem Anodenraum (niedriger Partialdruck).

Jeder gasförmige Stoff besitzt ein chemisches Potential μ_i , welches idealerweise nur abhängig von seinem jeweiligen Partialdruck p_i ist:

$$\mu_i = \mu_i^0 + R \cdot T \cdot \ln(p_i/p_i^0) \quad \text{Formel 4}$$

Hierbei ist μ_i^0 das Standardpotential der Gaskomponente i, R die allgemeine Gaskonstante, T die absolute Temperatur und p_i^0 der Dampfdruck des Gases.

Der Kathodenraum mit dem Partialdruck $p_{O,K}$ ist durch den Elektrolyten vom Anodenraum mit dem Sauerstoffpartialdruck $p_{O,A}$ getrennt, Sauerstoffionen können von der einen zur anderen Seite übertragen werden. Dadurch ergibt sich eine Potentialdifferenz $\Delta\mu_O$ für den Sauerstoff und damit dessen Triebkraft zu:

$$\Delta\mu_O = R \cdot T \cdot \ln(p_{O,K}/p_{O,A}) \quad \text{Formel 5}$$

Je höher die Partialdruckdifferenz, umso größer ist auch die Triebkraft, und somit auch die maximal erreichbare Spannungsdifferenz zwischen Kathode und Anode. Die Partialdruckdifferenz wird dadurch erzeugt, dass der auf der Anodenseite anfallende Sauerstoff durch eine chemische Reaktion verbraucht wird. Dies kann beispielsweise durch die Reaktion mit Wasserstoff (H_2) geschehen:



Bei dieser Reaktion wird temperaturabhängig Energie in Form der freien Reaktionsenthalpie ΔG freigesetzt. Solange ΔG negativ ist, läuft diese Reaktion ab.

Mit der thermodynamischen Beziehung zwischen der freien Reaktionsenthalpie ΔG , der übertragenen Ladung je Reaktionseinheit z , der Faraday-Konstante F und der reversiblen Zellspannung E :

$$\Delta G = -z \cdot F \cdot E \text{ bzw. } E = -\Delta G / (z \cdot F) \quad \text{Formel 7}$$

ergibt sich die Nernst'sche Gleichung:

$$U(T,p) = -\Delta G(T)/(z \cdot F) - R \cdot T / z \cdot F \cdot \sum \ln(p_{\text{Produkte}} / p_{\text{Edukte}}). \quad \text{Formel 8}$$

Hierbei ist $U(T,p)$ die temperatur- und druckabhängige elektrische Spannung, p_{Produkte} die Partialdrücke der Produkte und p_{Edukte} die Partialdrücke der Edukte. Mithilfe dieser Gleichung kann die theoretische Zellspannung einer Brennstoffzelle für verschiedene Brenngase und Betriebsbedingungen berechnet werden.

In einer idealen Brennstoffzelle ist die Zellspannung unabhängig der Belastung. Unter realen Bedingungen haben jedoch die 3 Komponenten Anode, Kathode und Elektrolyt limitierende Eigenschaften auf die extern abgreifbare Zellspannung in Abhängigkeit von der verwendeten Stromstärke. Dies hat zur Folge, dass bei einem externen Kurzschluss die Stromstärke auf einen Grenzstrom I_{max} begrenzt wird.

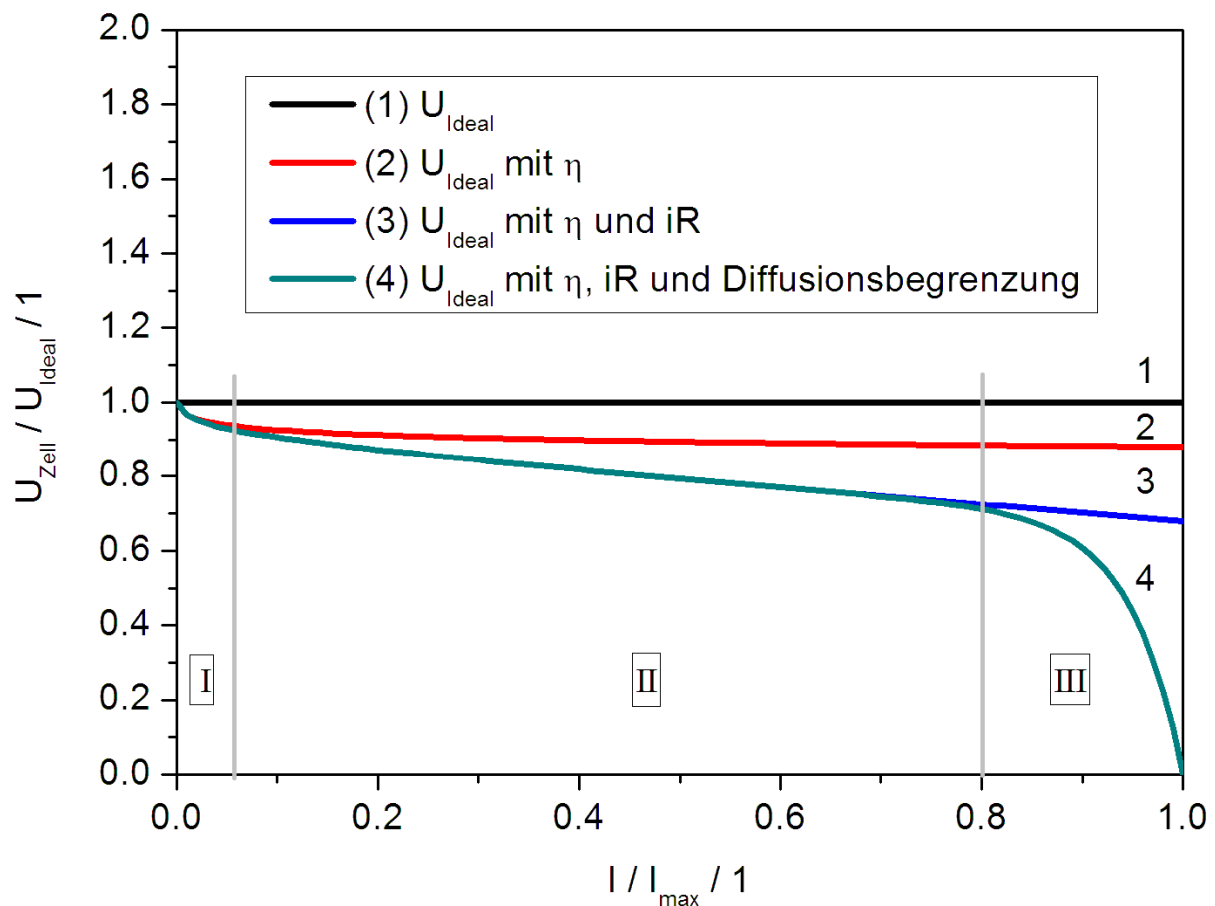


Abbildung 1. Schematische Darstellung der Einflüsse verschiedener limitierender Prozesse auf die extern abgreifbare Spannung einer Brennstoffzelle. In I: Überspannung, II: ohmsche Verluste, III: Diffusion als dominanter limitierender Prozess. Die Größe der einzelnen Effekte ist fiktiv gewählt.

In Abbildung 1 ist mit der Kurve 4 die Strom-Spannungskurve einer fiktiven Brennstoffzelle aufgetragen, der Kurvenverlauf entspricht jedoch weitestgehend der einer realen Zelle. Die Kurve kann in 3 Bereiche, gekennzeichnet mit römischen Ziffern, unterteilt werden. Diese

Bereiche sind auf verschiedene Effekte zurückzuführen, die mit der Funktion der einzelnen Komponenten Kathode, Elektrolyt und Anode zusammenhängen.

- Bereich I: Die Zellspannung wird hauptsächlich reduziert durch die Überspannung η . Diese tritt beispielsweise zwischen dem Übergang von Kathode zum Elektrolyten oder vom Elektrolyten zur Anode auf. Des Weiteren können Oberflächendiffusions- und Reaktionsprozesse zu signifikanten Überspannungen führen. Katalytisch aktivere Anoden- oder Kathodenmaterialien können diese Überspannung deutlich senken.
- Bereich II: Hier dominieren die Ohm'schen Widerstände der einzelnen Komponenten das Strom-Spannungs-Verhalten, deshalb wird dieser Bereich meist mit iR gekennzeichnet. Das i steht hierbei für den Strom und R für den Ohm'schen Widerstand. Je nach Zellaufbau resultiert dieser Einfluss hauptsächlich aus der Dicke des Elektrolyten, der Kathode oder der Anode.
- Bereich III: In diesem Bereich wird der maximal erreichbare Strom beispielsweise durch Diffusion begrenzt. So kann beispielsweise die Kathode möglicherweise noch genügend Sauerstoffionen zu Verfügung stellen und an der Anode könnte genügend Sauerstoff mit dem Brennstoff umgesetzt werden; aufgrund der begrenzten Anzahl an freien beweglichen Ladungsträgern im Elektrolyten verbunden mit einer limitierten Mobilität kann jedoch nicht die geforderte Menge an Sauerstoffionen durch den Elektrolyten transportiert werden. Andererseits kann auch ein Brennstoff- bzw. Sauerstoffmangel zu diesem Verhalten führen.

Je nach Temperatur und Materialwahl sind die Bereiche unterschiedlich groß und unterschiedlich stark ausgeprägt. Gewünscht ist ein möglichst kleiner Bereich, welcher von der Überspannung η oder der Diffusion dominiert ist. Zudem sollte der Bereich II, welcher durch die Ohm'schen Verluste bestimmt wird, eine möglichst geringe Stromabhängigkeit zeigen. Um die Strom-Spannungsabhängigkeit zu optimieren, müssen die einzelnen Vorgänge in den jeweiligen SOFC-Komponenten und der prinzipielle Aufbau einer SOFC bekannt sein.

2.1 Aufbau einer SOFC

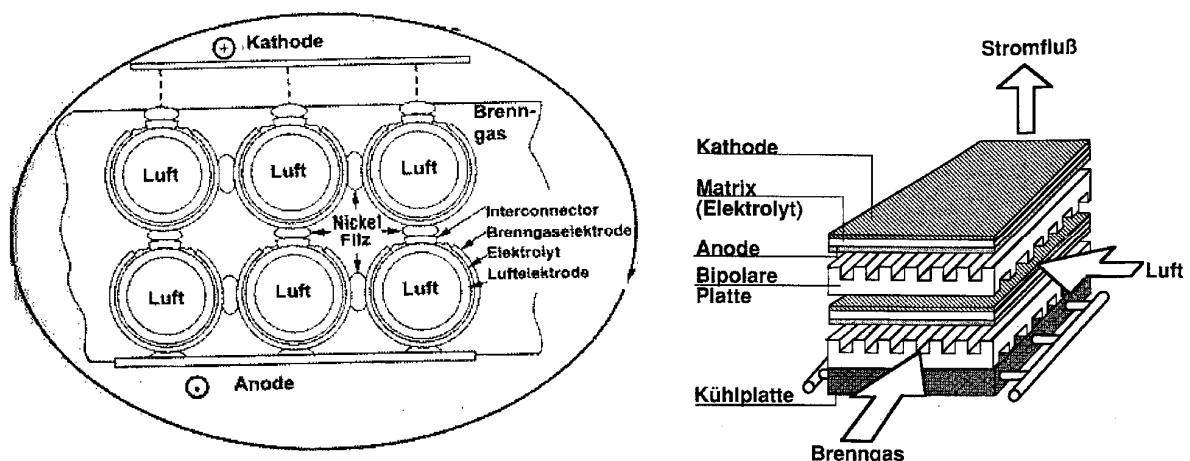


Abbildung 2. Vergleich des tubularen mit dem planarem Konzept. Entnommen von [2].

Die am häufigsten eingesetzten Konstruktionsweisen einer SOFC sind das planare und das Röhren-Design (engl. 'tubular'), wie in Abbildung 2 dargestellt. Je nach Anwendung haben beide Ausführungen ihre Vor- und Nachteile.

Beim tubularen Design bestehen die einzelnen Zellen aus Röhren. Diese können kostengünstig mittels Extruder-Technik hergestellt werden. Dabei wird meist das Kathoden- oder Anodenmaterial als Träger ausgelegt und die anderen Komponenten außen auf das Rohr als

Schicht aufgebracht. Ein Hauptproblem dieses Konzeptes entsteht, wenn mehrere Zellen zu einem Verbund (engl. 'stack') zusammengefasst und elektrisch verbunden werden. Hierbei muss ein Teil der Oberfläche der Röhre für die elektrische Kontaktierung verwendet werden und steht somit der eigentlichen Funktion der Stromerzeugung nicht mehr zur Verfügung. Dennoch können mit diesem Konzept hohe Packungsdichten erreicht werden. Als weiterer Vorteil kann gewertet werden, dass die Gasabdichtung gegen die normale Atmosphäre im 'Kalten', d.h. bei wesentlich geringeren Temperaturen als der Betriebstemperatur ausgeführt werden kann, was den Einsatz günstiger Dichtungsmaterialien ermöglicht. Jedoch reduziert sich dadurch ebenfalls die effektiv nutzbare Fläche der Röhre, da ein Teil der Röhre kälter ist als der für die Stromerzeugung genutzte. Zudem stellt sich eine unterschiedliche Stromdichte zwischen Rohrinne- und -äußeren ein, was bei der Auslegung des Rohres mit berücksichtigt werden muss. Dieses Problem wird umso größer, je kleiner die einzelnen Röhren sind ('micro-tubular cells').

Das planare Konzept dagegen zeichnet sich durch eine effektive Fläche für die Stromerzeugung aus, welche umso höher wird, je größer die Zelle ausgelegt wird. Denn beim planaren Design werden die Schichten Anode, Elektrolyt und Kathode wie bei einem Sandwich nahezu deckungsgleich übereinander gestapelt. Es wird nur ein kleiner Rand des Trägers mit ungenutzter Elektrolytfläche für die Gasdichtung benötigt. Hier liegt das Hauptproblem der planaren Ausführung. Alle Teile der SOFC befinden sich auf gleich hoher Betriebstemperatur. Dies ist insbesondere für den Interkonnektor ein Problem, welcher die einzelnen Zellen untereinander elektrisch verbindet (bipolare Platte in Abbildung 2) und dabei gasdicht abschließt. Meist wird ein metallischer Werkstoff eingesetzt, welcher oxidations- und reduktionsbeständig ist. Die hierzu eingesetzten ferritischen Chromstähle verlieren besonders bei Temperaturen $>800\text{ °C}$ ihre mechanische Stabilität (Kriechen), weshalb dieses Konzept nur für Temperaturen unterhalb 800 °C verwendet wird.

2.2 Funktionsweise der SOFC-Komponenten

Im Folgenden werden die speziellen Eigenschaften der einzelnen SOFC-Komponenten besprochen.

2.2.1 Eigenschaften des Elektrolyten

Im Falle der SOFC besteht der Elektrolyt aus einem Sauerstoffionenleiter. Eine wesentliche Eigenschaft dieser Materialien ist eine hohe Leitfähigkeit der Sauerstoffionen bei gleichzeitig vernachlässigbarer elektronischer Leitfähigkeit. Eine signifikante elektronische Leitfähigkeit bei diesen Materialien würde zu einem internen elektrischen Kurzschluss führen. Dadurch würden zwar immer noch Sauerstoffionen von der oxidierenden zur reduzierenden Seite transportiert, ein Teil der dabei entstehenden Elektronen fließen aber intern über den Elektrolyten den Sauerstoffionen entgegen und stünden einem externen Verbraucher somit nicht mehr zur Verfügung. Ein Maß für das Verhältnis von elektronischer (σ_e) zu ionischer Leitfähigkeit (σ_i) ist die sogenannte Überföhrungszahl (engl. 'transfer number') t :

$$t = \sigma_i / (\sigma_i + \sigma_e). \quad \text{Formel 9}$$

Für Elektrolytmaterialien sollte t den Wert 1 besitzen, da ein Material mit diesem Wert nur ionische, aber keine elektronische Leitfähigkeit aufweist.

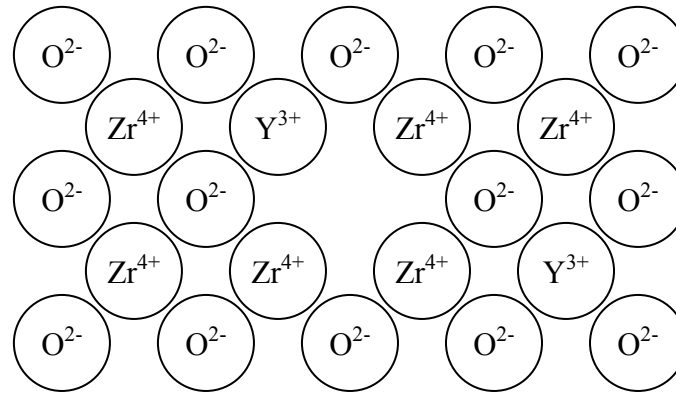


Abbildung 3. Schematische Darstellung einer dotierungsinduzierten Leerstelle in ZrO_2 , dargestellt in einer 110-Ebene.

Die Leitfähigkeit der Sauerstoffionen findet in diesen Materialien aufgrund von Leerstellen statt. Die Leerstellen sind unbesetzte Gitterplätze im Sauerstoffionenteilgitter, welche eine hohe Mobilität aufweisen. Die Kationen können dagegen als weitestgehend immobil betrachtet werden. Die Gesamtladung im Kristallgitter muss hierbei neutral bleiben, dies wird durch Zudotieren von verschiedenen Elementen erreicht. Dem allgemein gebräuchlichen Elektrolyten Zirkoniumoxid (ZrO_2) mit dem vierwertigen Zr^{4+} wird hierzu Y_2O_3 mit dem dreiwertigen Y^{3+} beigemischt (YSZ).

Dabei ist eine statistische Anordnung der Leerstellen gewünscht. Diese gewährleistet ein Maximum an freien beweglichen Ladungsträgern. Sind zu viele Leerstellen vorhanden, kann dies die Kristallstruktur destabilisieren und im Extremfall zur Zersetzung des Materials führen. Eine zunehmende Konzentration an Leerstellen kann zudem zur Bildung von Überstrukturen innerhalb des Sauerstoffgitters führen. Da solche Überstrukturen thermodynamisch stabiler sind als statistisch verteilte Leerstellen, benötigen Leerstellen in Überstrukturen eine höhere Aktivierungsenergie um zum Leitungsprozess beizutragen als statistisch verteilte. Somit kann die ionische Leitfähigkeit bei einer hohen Sauerstoff-Leerstellenkonzentration sogar niedriger sein, als bei einer niedrigen Sauerstoff-Leerstellenkonzentration.

Da die ionische Leitfähigkeit σ auf Leerstellen beruht, ist diese thermisch aktiviert und kann mithilfe eines Arrhenius-Ansatzes dargestellt werden:

$$\sigma = \sigma_0 \cdot \exp(-E_A/(R \cdot T)) \quad \text{Formel 10}$$

Dabei stellt σ_0 die Grenzleitfähigkeit und E_A die Aktivierungsenergie dar. Je niedriger E_A , umso temperaturunabhängiger ist die Leitfähigkeit.

Im Falle des ZrO_2 sorgt eine genügend hohe Dotierung mit Y_2O_3 zusätzlich zur Stabilisierung der kubischen Phase des Zirkoniumoxids. Diese besitzt eine höhere ionische Leitfähigkeit bei gleicher Temperatur als die tetragonale oder monokline Phase. Eine Zusammenfassung über die verschiedenen Umwandlungen von ZrO_2 findet sich beispielsweise bei Richard H. J. Hannink et al. [3].

Neben YSZ gibt es noch weitere oxidische Elektrolytmaterialien, wie beispielsweise dotiertes CeO_2 [4]. Dieses besitzt bei vergleichbarer Temperatur gegenüber YSZ eine höhere elektrische Leitfähigkeit. Allerdings tritt bei CeO_2 und Temperaturen oberhalb 600°C signifikante elektronische Leitfähigkeit auf, da das Cer seine Wertigkeit (Valenz) von Ce^{4+} nach Ce^{3+} wechseln kann. Dieser Prozess kann durch geeignete Zudotierung verzögert werden, d.h. zu höheren Temperaturen verschoben werden. Nach derzeitigem Stand der Technik kann das Auftreten signifikanter elektronischer Leitfähigkeit bis 650°C unterdrückt werden. Dies ist jedoch noch nicht ausreichend für den Einsatz in Hochtemperaturbrennstoffzellen.

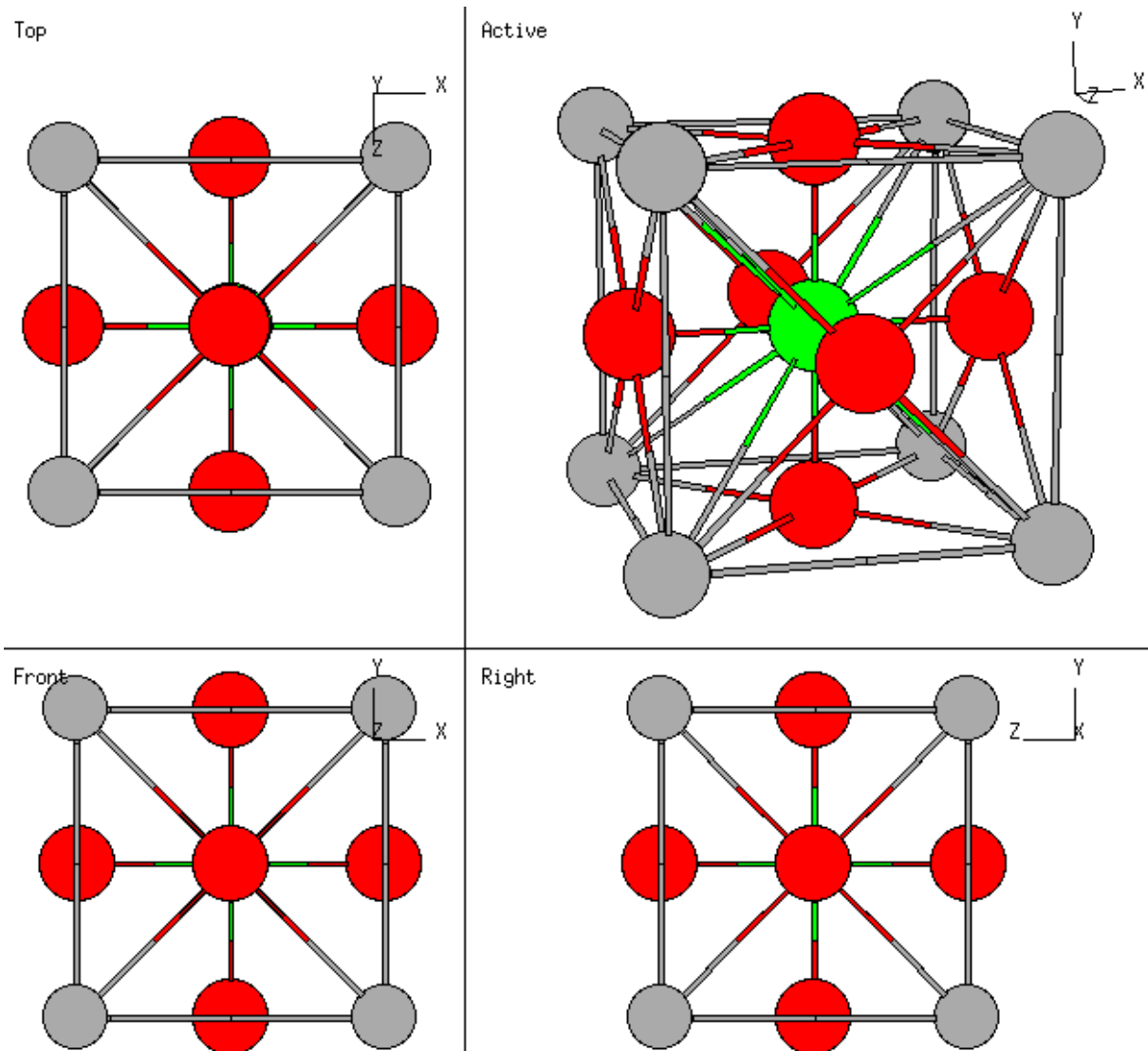


Abbildung 4. Schematische Darstellung einer kubischen Perovskit-Elementarzelle. Rot: Anionen, grün und grau: Kationenplätze. Entnommen von [5].

Neben vielen anderen oxidischen Materialien stellen dotierte Lanthangallate alternative Elektrolytmaterialien dar. Diese Lanthangallate gehören zur Materialklasse der Perovskite. Diese zeichnet sich durch ihre große Funktionsvielfalt aus, z.B. Piezoelektrika, „high- ϵ' “-Materialien für die Elektronik oder in geringer Abwandlung des strukturellen Aufbaus als Supraleiter.

Eine gute Beschreibung zum Aufbau der Perovskite für Brennstoffzellenanwendungen findet sich bei Mogensen et al. [6]. Eine Besonderheit der Perovskite besteht darin, dass es in dem Kristallgitter zwar nur eine Anionensorte gibt, aber zwei sich in der Größe unterscheidende Kationenplätze. Diese werden als A- und B-Plätze bezeichnet. In Abbildung 4 sind die A-Plätze grau, die B-Plätze grün dargestellt. Ein wichtiger Parameter hierbei ist der sogenannte Toleranzfaktor [7]. Ein Wert von 1 bedeutet, dass die Größe der Kationen der A- und B-Plätze ideale Werte bezogen auf die Anionengröße besitzen und damit die Bindungsverhältnisse in dem Kristallgitter optimal sind. Für den Elektrolyten ist dies in sofern wichtig, da unter diesen Bedingungen die Sauerstoffanionen am mobilsten sind [8]. Dies führt zu den höchsten Ionenleitfähigkeitswerten [6]. Die Lanthangallate (LaGaO_3) zeigen von den Perovskiten die höchste Mobilität der Sauerstoffionen, dabei nimmt das Lanthan die A- und das Gallium die B-Plätze ein. Zusätzliches Dotieren mit Strontium (Sr) und Magnesium (Mg) erhöht die Ionenleitfähigkeit weiter, wobei das Magnesium selektiv Lanthan auf den A-Plätzen und

Magnesium ebenso selektiv Gallium auf den B-Plätzen ersetzt. Aufgrund der unterschiedlichen Valenz von Sr (bzw. Mg) gegenüber La (bzw. Ga) entstehen dabei Sauerstoff-Leerstellen. LaGaO_3 besitzt zwar eine hohe Mobilität der O^{2-} -Ionen, dessen Ionenleitfähigkeit ist aber im Vergleich zu (Sr,Mg)-dotierten LaGaO_3 vergleichsweise niedrig [9]. Da alle Kationen (Ga, La, Mg und Sr) nur eine Valenz besitzen, welche sich auch mit der Temperatur nicht ändert wie bei Cer, besitzt diese Perovskitzusammensetzung so gut wie keine elektronische Leitfähigkeit.

2.2.2 Eigenschaften der Kathode

Wie bereits erwähnt, hat die Kathode die Aufgabe, den molekularen Sauerstoff aus der Gasphase in ionischen Sauerstoff unter Aufnahme von Elektronen zu wandeln und dem Elektrolyten zur Verfügung zu stellen. Die Haupteigenschaften lassen sich damit folgendermaßen zusammenfassen:

- Das Kathodenmaterial muss einen ausreichend hohen Austauschkoeffizienten für Sauerstoff aufweisen. Darunter versteht man die Fähigkeit, Sauerstoff an der Oberfläche zu binden. Ist er jedoch zu hoch, kann dies beim Einsatz in einer größeren SOFC-Zelle dazu führen, dass der Sauerstoff hauptsächlich am Gaseinlass gebunden wird. Dadurch können reduzierende Bedingungen am Gasauslass der Zelle entstehen, was wiederum zur Zersetzung des Kathodenmaterials führen kann.
- Das Kathodenmaterial muss eine ausreichende katalytische Aktivität aufweisen. Diese wird benötigt, um die Spaltung des molekularen adsorbierten Sauerstoffs zum atomaren Sauerstoff zu erleichtern. Erst über diesen Zwischenschritt kann ionischer Sauerstoff entstehen. Je leichter dieser Schritt abläuft, umso besser ist das Kathodenmaterial für Anwendungen auch bei reduzierten Temperaturen geeignet.
- Eine ausreichend hohe elektronische Leitfähigkeit muss vorhanden sein. Die Kathode muss Elektronen zur Umwandlung des atomaren Sauerstoffs zum Sauerstoffion bereitstellen. Zudem muss die Kathode die Entfernung bis zum Stromsammel (Interkonnektor) mit einem möglichst geringen ohmschen Widerstand überbrücken.
- Das Kathodenmaterial sollte einen hohen Diffusionskoeffizienten für Sauerstoff aufweisen. Hierbei ist Volumendiffusion der Oberflächendiffusion vorzuziehen. Im Falle der Volumendiffusion steht die gesamte Kontaktfläche zwischen Kathode und Elektrolyt für den Austausch des ionischen Sauerstoffs zur Verfügung. In diesem Fall wird von einem MIEC (‘mixed electronic and ionic conductor’) gesprochen. Überwiegt die Oberflächendiffusion der Sauerstoffionen, so findet dessen Austausch entlang der sogenannten ‘Drei-Phasen-Grenze’ zwischen Kathode, Elektrolyt und Gasphase statt. Dies reduziert die effektive Fläche für den Austausch gegenüber MIEC-Materialien drastisch.

Eine detailliertere Beschreibung zu den einzelnen Prozessen findet sich bei z.B. bei Stuart B. Adler [10].

Das üblicherweise verwendete Kathodenmaterial für SOFC-Anwendungen ist ein Strontium dotiertes Lanthanmanganit (LaSrMn , oder meist mit ‘LSM’ abgekürzt). Es ist ein Perovskit-Material, welches sich durch seine hohe chemische Stabilität auszeichnet. Zudem besitzt es eine hohe elektronische Leitfähigkeit [11]. Dafür hat LaSrMn den Nachteil, dass es keine signifikante Volumendiffusion besitzt und daher der Sauerstoffionenaustausch hauptsächlich entlang der 3-Phasen-Grenze stattfindet [12]. Deshalb ist dieses Material anfällig für Vorgänge, welche diese Grenzfläche blockieren wie beispielsweise die sogenannte Chrom-Vergiftung [13]. Mit der Blockierung dieser 3-Phasen-Grenze steigen auch die ohmschen Verluste an.

Ein alternativ verwendetes Kathodenmaterial stellt LaSrCoFe (in der Literatur meist nur ‘LSCF’ genannt) mit ebenfalls perovskitischer Gitterstruktur dar. Im Gegensatz zu LaSrMn

ist dies ein MIEC, d.h. es besitzt eine signifikante Volumendiffusion bzw. Mobilität für Sauerstoffionen [14]. Dadurch wird die effektive Fläche für die Sauerstoffadsorption und Konversion stark vergrößert. Zudem ist die katalytische Aktivität des LaSrCoFe gegenüber dem LaSrMn aufgrund des Kobalts stark erhöht [15].

2.2.3 Eigenschaften der Anode

Im Wesentlichen hat die Anode ähnliche Aufgaben wie die Kathode. So muss das Anodenmaterial in einer SOFC folgende Bedingungen erfüllen:

- o Die Sauerstoffionen, welche vom Elektrolyten geliefert werden, müssen zu Sauerstoffatomen durch Elektronenentzug umgesetzt werden.
- o Die dem Sauerstoffionen entzogenen Elektronen müssen an einen Stromsammeler weitergeführt werden, d.h. das Anodenmaterial muss elektronisch leitfähig sein.
- o Das Material muss unter reduzierenden Bedingungen chemisch stabil sein, gleichzeitig aber auch partielle Oxidation überstehen. Diese können bei starken elektrischen Belastungen oder beim Anfahren bzw. Abfahren einer SOFC auftreten.
- o Das Material sollte eine katalytische Aktivität für die Oxidation des Brenngases besitzen, um die anfallenden Sauerstoffatome möglichst schnell zu verbrauchen.

Die geforderten Eigenschaften werden mit dem zurzeit gebräuchlichen Anodenmaterial Nickel weitestgehend erfüllt [16, 17]. Dennoch gibt es auch hier noch ausstehende Probleme. So reagiert Nickel empfindlich auf Verunreinigungen des Brenngases wie beispielsweise Schwefel [18]. Diese ‚Schwefel-Vergiftung‘ ist meist mit einer permanenten Reduzierung der aktiv nutzbaren Nickel-Oberfläche verbunden und führt zu einer starken Degradation der SOFC. Ein weiteres Problem stellt die Reoxidation von Nickel dar. Die Anode liegt während der Fertigung als Nickeloxid vor, und erst für den Betrieb wird diese reduziert. Während dieses Vorgangs der Reduktion schrumpft das entstehende Nickel. Bei einer (unbeabsichtigten) späteren Oxidation des Nickels entsteht jedoch ein voluminöseres Nickeloxid als das im Fertigungszustand. Dadurch kann es zu Rissen im Elektrolyten durch dort lokal auftretende mechanische Zugspannungen kommen und somit zum Versagen der gesamten Zelle [19]. Dennoch gibt es derzeit noch keine vernünftige Alternative zu Nickel als Anodenmaterial, da die meisten alternativen Anodenmaterialien eine zu geringe elektrische Leitfähigkeit aufweisen [16].

2.2.4 Eigenschaften des Interkonnektors

Der Interkonnektor stellt das Gehäuse der Zelle dar. Seinen Namen hat er von der Hauptaufgabe, in einer SOFC die einzelnen Zellen zu einem Verbund (engl. ‚stack‘) zu verbinden (engl. ‚connect‘). Die Anforderungen an dieses Material sind:

- o Hohe elektronische Leitfähigkeit
- o Gasdichtigkeit, da es den Kathoden- vom Anodenraum trennt, bzw. die Abgrenzung zur normalen Atmosphäre bildet.
- o Oxidations- und Reduktionsbeständigkeit
- o Das Material muss bei den Betriebstemperaturen der SOFC mechanisch stabil sein, damit die strukturelle Integrität der Zelle auch über längere Betriebsdauer erhalten bleibt.

Für den Interkonnektor kommen in der Regel hochlegierte Chromstähle zum Einsatz, solange die Betriebstemperatur der SOFC unter 800 °C bleibt [20]. Unter oxidierenden Bedingungen bildet sich hierbei eine schützende Chromoxidschicht aus. Diese sorgt jedoch auch dafür, dass sich ein Durchtrittswiderstand zwischen dem eigentlichen Interkonnektor und der Kathode bildet. Je dünner demnach die Schutzschicht, umso niedriger sind die Verluste. Andererseits tritt in Verbindung mit Feuchtigkeit Verdampfung von Chrom auf, welches über die Gasphase zur Kathode transportiert werden kann. Dort kann es zur Bildung von elektrisch isolierenden

Phasen durch chemische Reaktionen kommen, welche die Leistungsfähigkeit der Kathode beeinträchtigen können.

2.2.5 Gemeinsame Eigenschaften der SOFC-Komponenten

Alle Komponenten, welche im direkten und indirekten, d.h. beispielsweise über die Gasphase, Kontakt stehen, müssen zueinander chemisch kompatibel sein. Je weniger die betreffenden Komponenten miteinander reagieren, d.h. je stabiler (chemisch bzw. thermodynamisch) die Komponenten sind, umso geringer ist die zu erwartende Alterung bzw. Degradation des Gesamtsystems. Deshalb stellt die chemische Kompatibilität in dieser Arbeit einen Hauptpunkt dar.

Des Weiteren müssen die thermischen Ausdehnungskoeffizienten weitestgehend aufeinander abgestimmt werden. Ansonsten kann es zu thermisch induzierten mechanischen Spannungen zwischen den Komponenten kommen, welche schlimmstenfalls zum Versagen des gesamten Stacks aufgrund von Rissen führen können.

2.3 Verwendete Messmethoden

2.3.1 Induktionsgekoppeltes Plasma mit optischer Emissionsspektroskopie (ICP/OES)

Zur chemischen Charakterisierung der hergestellten Materialien wurde optische Emissionsspektroskopie eingesetzt. Das verwendete ICP-OES-Gerät (Instrument 34000-459B, Fisons/ARL, Schweiz) lieferte eine relative Genauigkeit der einzelnen Element-Analysen von $\pm 3\%$ und $\pm 10\%$ für das Element Eisen bei niedrigen Konzentrationen. Die untersuchten Materialien wurden hierzu mit Salzsäure aufgelöst.

2.3.2 Röntgendiffraktometrie (XRD)

Die Ermittlung der vorhandenen Phasen in einem Material erfolgte an den jeweiligen Pulvern mittels Röntgendiffraktometrie (XRD). Die Muster wurden mit einem Siemens D500 Diffraktometer (Siemens AG, Karlsruhe, Deutschland) unter Verwendung von Cu-K α Röntgenstrahlung ($\lambda=0.154056$ nm) erfasst. Der Bragg-Winkelbereich von 2θ für die Aufnahmen betrug, soweit nicht anders vermerkt, zwischen 20° und 70° mit einer Winkelauflösung zu $1/100^\circ$ bei 1s Messzeit je Schritt. Die Diffraktogramme wurden anschließend mittels der Software „Diffrac-AT 3.3B“ unter Verwendung standardisierter Vergleichsmuster aus den Datenbanken „PDF“ (Powder Diffraction File, PDF-2, Ausgabe 2002) und der JCPDS („Joint Committee on Powder Diffraction Standards“) ausgewertet. Die Bestimmung der Gitterparameter erfolgte mittels Rietveld-Analyse. Dazu wurde die Software WIN-METRIC in der Version 3.04 eingesetzt.

Die Hochtemperatur-XRD-Messungen wurden mit einem Siemens D5000 Diffraktometer (Siemens AG, Karlsruhe, Deutschland) durchgeführt, welches mit einer HDRS1 Hochtemperaturkammer ausgestattet ist.

2.3.3 Rasterelektronenmikroskopie mit Energiedispersiver Röntgenanalyse (REM/EDX)

Die mikroskopische Gefügeanalyse der Proben mittels Rasterelektronenmikroskopie (REM) wurde mit einem Gerät vom Typ LEO440 (Stereoscan, Cambridge, Großbritannien) durchgeführt. Ihm angeschlossen ist ein energiedispersiver Röntgendetektor für die EDX-Analysen vom Typ ISIS 300 (Enysham, Großbritannien). Die Auswertung der hiermit erfassten Röntgenspektren wurde mittels der Software INCAEnergy/Wave durchgeführt.

Da in dieser Arbeit keramische Proben untersucht wurden, sind diese vor den elektronenmikroskopischen Untersuchungen mit Platin oder Graphit – je nach gewählter Untersuchung – mittels Sputter-Technik beschichtet worden. Dies verhindert statische Aufladungen auf der Probe während der Messung, was zu unscharfen Bildern hätte führen können.

2.3.4 Dilatometrie

Die Bestimmung des thermischen Ausdehnungskoeffizienten wurde über die Messung der thermischen Ausdehnung des jeweiligen Materials durchgeführt. Dazu wurde ein Dilatometer vom Typ ED402 (Netzsch Gerätebau GmbH, Deutschland) eingesetzt. Die Messungen der thermischen Ausdehnung erfolgte mit einer Standard-Heizrate von +3 K/min im Temperaturbereich von 20 °C bis 1100 °C. Dazu wurden gesinterte Stabproben mit einer Länge von 25 mm verwendet. Die Stirnflächen der Proben wurden vor der jeweiligen Messung planparallel poliert und eine eventuell vorhandene Sinterhaut durch Abschleifen entfernt.

2.3.5 Dichte

Die Dichte der gesinterten Materialien wurde nach der Archimedes Methode bestimmt. Diese Methode wurde gewählt, da hierfür das Volumen der jeweiligen Probe nicht bestimmt werden muss und die Form der Proben unerheblich ist. Als Messflüssigkeit wurde Ethanol verwendet, da dieser gegenüber vielen Ölen oder Wasser eine geringere Oberflächenspannung besitzt und somit offene Porosität besser mit erfasst wird. Die Dichte des Ethanols, welche für diese Methode von Bedeutung ist, wurde jeweils direkt am Anschluss jeder Messung mittels einer Quarzglas-Referenzprobe ermittelt. Somit wurden zuverlässig Temperatureffekte minimiert. Zudem erfolgte die Messung der Dichte für jede Probe mindestens 5x um größere Messabweichungen zu vermeiden.

2.3.6 Differentielle Thermoanalyse mit kombinierter Thermogravimetrie (DTA/TG)

Die Analyse der Materialien auf thermische induzierte Umwandlungen wurde mittels differentieller Thermoanalyse mit kombinierter Thermogravimetrie (DTA/TG) durchgeführt. Hierzu wurde ein Gerät vom Typ STA 429 der Firma Netzsch Gerätebau GmbH (Deutschland) verwendet. Für die Messungen wurde Pulvermaterial verwendet und der untersuchte Temperaturbereich war, soweit nicht anders angegeben, zwischen 20 °C und 1400 °C bei einer Heizrate von ± 5 K/min.

2.3.7 Präzisions-Thermogravimetrie (Präzisions-TG)

Die Erfassung kleinster Stöchiometrieänderungen stellt für herkömmliche DTA/TG-Geräte eine besondere Herausforderung dar. Ein kleines Beispiel soll dies verdeutlichen:

Im Kathodenmaterial $\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{FeO}_{2,9}$ liegt das Eisen bei Raumtemperatur hauptsächlich als 3-wertiges Ion vor (Fe^{3+}) [21, 22]. Dieses kann nun durch Erhitzen oder Reduktion partiell oder ganz in 2-wertiges Eisen (Fe^{2+}) gewandelt werden. Ändert nun 20% des Eisens seine Wertigkeit von +3 auf +2, beträgt die neue Stöchiometrie $\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{FeO}_{2,8}$. In Tabelle 1 ist die sich daraus ergebende relative Masseänderung aufgeführt.

Tabelle 1. Beispielhafte Massenänderung durch Stöchiometrieänderung an einem Kathodenmaterial.

Verbindung	Molmasse [g/mol]	Differenz [g/mol]	Relative Änderung [%]
$(\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2})\text{Fe}^{3+}\text{O}_{2,9}$	230,895	1,600	0,69
$(\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2})(\text{Fe}^{3+}_{0,8}\text{Fe}^{2+}_{0,2})\text{O}_{2,8}$	229,295		

Diese Änderung von knapp 0.7% ist noch sehr gut detektierbar. Anders verhält es sich, wenn die Stöchiometrieänderungen klein sind. Das Elektrolytmaterial $(\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2})(\text{Ga}_{0.8}\text{Mg}_{0.15}\text{Co}_{0.05})\text{O}_{3-\delta}$ (LSGMC) enthält nur wenige Mol-Prozent Kobalt, welches ähnlich dem Eisen seine Wertigkeit ändern kann.

Tabelle 2. Beispielhafte Massenänderung durch Stöchiometrieänderung an einem Elektrolytmaterial.

Verbindung	Molmasse [g/mol]	Differenz [g/mol]	Relative Änderung [%]
$(\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2})(\text{Ga}_{0.8}\text{Mg}_{0.15}\text{Co}_{0.05}^{3+})\text{O}_{2.825}$	236,221	0,400	0,17
$(\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2})(\text{Ga}_{0.8}\text{Mg}_{0.15}\text{Co}_{0.05}^{2+})\text{O}_{2.8}$	235,821		

In diesem Beispiel wurde in Tabelle 2 eine vollständige Umwandlung des Kobalts angenommen. Praktisch wird sich jedoch nur ein kleiner Teil des Kobalts umwandeln. Zudem soll die Masseänderung temperaturabhängig erfasst werden. Hierzu muss die Messauflösung der verwendeten Waage ausreichend hoch sein.

Messaufbau

Für die Präzisions-TG stand ein UMTS-5-Waagenmodul der Firma Mettler-Toledo (Gießen, Deutschland) zur Verfügung. Diese Waagen-Einheit kann Massen bis zu 5 g mit einer Genauigkeit von 0.1 µg erfassen [23]. Es ist ein Bestandteil von einem kommerziellen DTA/TG bzw. DSC/TG-Gerät. Tatsächlich ist die erreichbare Genauigkeit etwas geringer, da schon die Linearität mit $\pm 4 \mu\text{g}$ [23] angegeben wird.

Zu dem Waagenmodul gehört ein Hochtemperaturofen, welcher Probertemperaturen bis 1600 °C erlaubt. Zudem kann in der Probenkammer eine andere Gasatmosphäre eingestellt werden als im Waagenraum mit dem eigentlichen Waagenmodul.

Zur Atmosphäreneinstellung diente eine Gasmischvorrichtung mit Brooks Massenflussreglern, welche über ein Kontrollgerät WMV-4000 von Westphal gesteuert wurden. Dabei wurde eine zweistufige Anordnung gewählt. Im ersten Schritt wurde aus 3 Gasen – Sauerstoff (O_2), Argon (Ar) und einem 4% Wasserstoff/Argon-Gemisch (H_2) – die gewünschte Atmosphäre gemischt. Von diesem Gemisch wird eine konstante Flussrate für die eigentliche Messung entnommen. Diese Maßnahme soll einen schnellen Atmosphärenwechsel ermöglichen. Vor der Einleitung des Gases in die Probenkammer ist eine Sauerstoffpumpe der Firma Metrotec (Nabern, Deutschland) vorgeschaltet. Sie wird zur Überwachung des Sauerstoffpartialdrucks eingesetzt.

Die Flussrate des Waagenschutzgases (Ar) wurde ebenfalls kontrolliert. Da die Waage eigentlich für Kurzzeitmessungen (bis 6 h) vorgesehen ist, mussten einige Änderungen bezüglich der Gasströme vorgenommen werden. Durch Einstellen eines bestimmten Flussratenverhältnis von Probengas zu Waagenschutzgas (Ar) und einer bestimmten Verteilung der Flussraten an den beiden Gasausgängen konnte eine lineare Langzeitdrift von weniger als $\pm 100 \mu\text{g}$ je 14 Tagen eingestellt werden. Ohne diese Einstellungen betrug die Langzeitdrift bis zu $20 \mu\text{g}$ pro Stunde.

An einem Gasauslass, welcher direkt das Gas an der Probe erfasst, befindet sich ebenfalls ein Sauerstoffsensor, um nochmals den Sauerstoffpartialdruck zu überwachen. Dies ist vor allem bei Messungen mit extrem niedrigem O_2 -Partialdruck hilfreich.

Zudem wird durch den gesamten Aufbau gewährleistet, dass der Druck in der Probenkammer während der Messung stabil ist, was für genaue Messungen, insbesondere bei niedrigen Temperaturen ($< 300 \text{ °C}$), unerlässlich ist.

Mess-Einflüsse

Die verwendete Waagenart stellt eine asymmetrische Waage dar. Somit sind die Wäageergebnisse immer auftriebsbehaftet. Dieser Auftrieb (m_{Auftrieb}) ist vom Volumen (V_{Probe}) der Probe abhängig und somit von dessen Dichte.

$$m_{\text{Auftrieb}} = V_{\text{Probe}} \cdot \rho_{\text{Ga}} . \quad \text{Formel 11}$$

Unter Annahme eines idealen Gases kann das universelle Gasgesetz angewandt werden, um dessen Dichte zu berechnen:

$$p \cdot V = n \cdot R \cdot T \quad \text{Formel 12}$$

bzw.

$$p \cdot V_{\text{molar}} = N_A \cdot R \cdot T \quad \text{Formel 13}$$

Mit der Molaren Masse (M_{Gas}) des Gases errechnet sich die Dichte eines idealen Gases zu

$$\rho_{\text{Gas}} = M_{\text{Gas}} / V_{\text{molar}} = (p \cdot M_{\text{Gas}}) / (N_A \cdot R \cdot T) \quad \text{Formel 14}$$

Somit ist der Einfluss des Auftriebs bedingt durch das Messgas proportional zur reziproken Temperatur:

$$m_{\text{Auftrieb}} = f(T^{-1}). \quad \text{Formel 15}$$

Dies ist jedoch nur gültig, solange die Probe während einer Temperaturänderung keine Volumenänderung zeigt. Dies ist jedoch nur für sehr wenige Materialien und nur innerhalb bestimmter Temperaturbereiche möglich. Der Großteil aller Materialien besitzt einen positiven thermischen Ausdehnungskoeffizienten α , d.h. das Volumen nimmt mit zunehmender Temperatur ebenfalls zu. Setzt man einen konstanten (!) linearen thermischen Ausdehnungskoeffizienten α über den betrachteten Temperaturbereich voraus, so kann in erster Näherung angenommen werden, dass das Volumen der Probe bei einer bestimmten Temperatur T , welche sich um ΔT von der Raumtemperatur unterscheidet,

$$V(T) = V_0 \cdot (1 + \alpha \cdot \Delta T)^3 \quad \text{Formel 16}$$

beträgt. Hierbei ist V_0 das Volumen des Materials bei Raumtemperatur. Ein konstantes α , d.h. das untersuchte Material dehnt sich in jeder einzelnen Raumrichtung linear mit der Temperatur aus, ist jedoch nur in grober Näherung für chemisch inerte Materialien gegeben. Das bei zunehmender Temperatur entstehende Volumen und der damit verbundene erhöhte Auftrieb ist für weniger präzise Messungen meist vernachlässigbar. Wie jedoch in Abbildung 5 zu sehen ist, ist dieser Einfluss für die durchgeführten Messungen nicht mehr vernachlässigbar. Deshalb ist es für präzise Messungen der Änderung der Sauerstoffstöchiometrie, besonders wenn hierbei nur geringe Änderungen erwartet werden, die richtige Wahl des Referenzmaterials unerlässlich.

Zudem sollten die Proben ein der Referenz ähnliches Volumen besitzen. Diese Forderung ergibt sich direkt aus Formel 11 und Formel 15. Insbesondere im Falle von asymmetrischen Waagen können unterschiedliche Volumina bzw. deren unterschiedliche Positionierungen auf dem Probenhalter den Schwerpunkt des Lastarms der Waage verschieben, wodurch dieser gegenüber der Referenzmessung einen leicht veränderten Auftrieb erfährt.

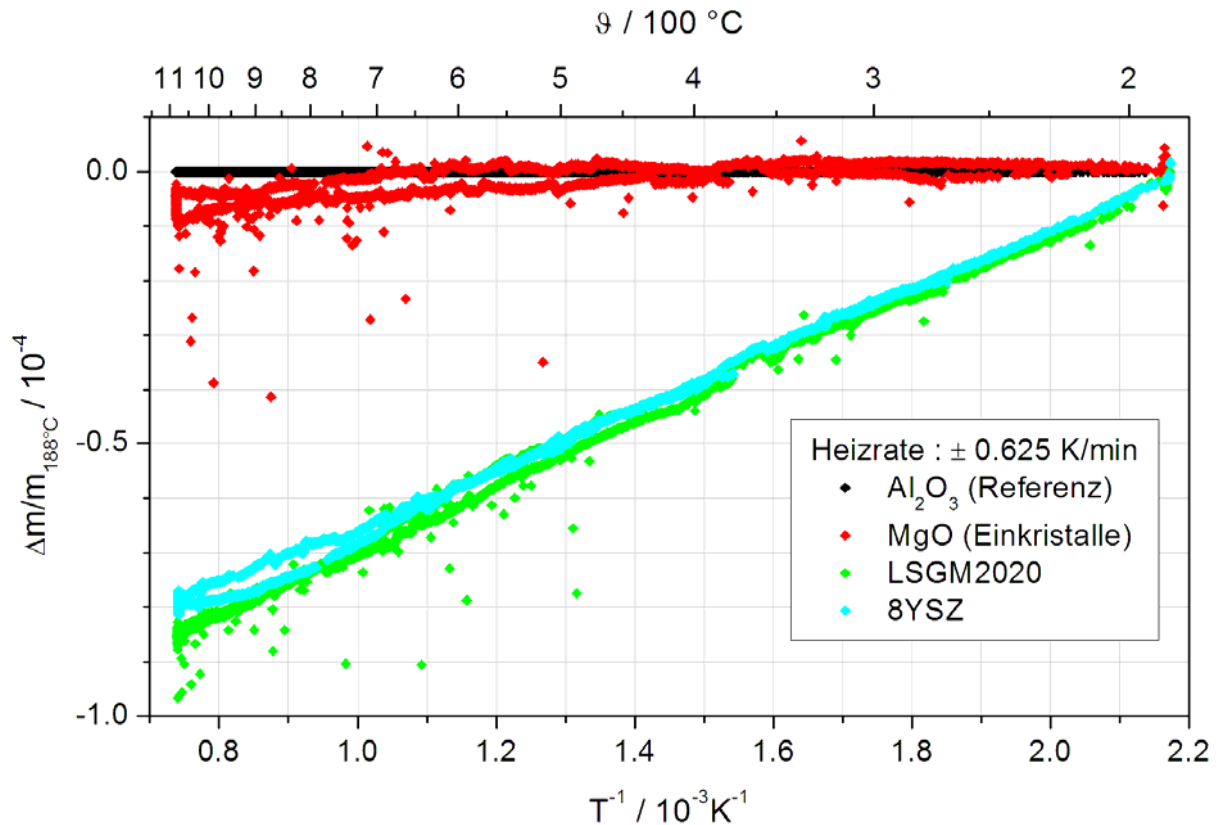


Abbildung 5. Auswirkungen der unterschiedlichen Volumina und thermischen Ausdehnungen der verschiedenen Materialien bezogen auf Al_2O_3 .

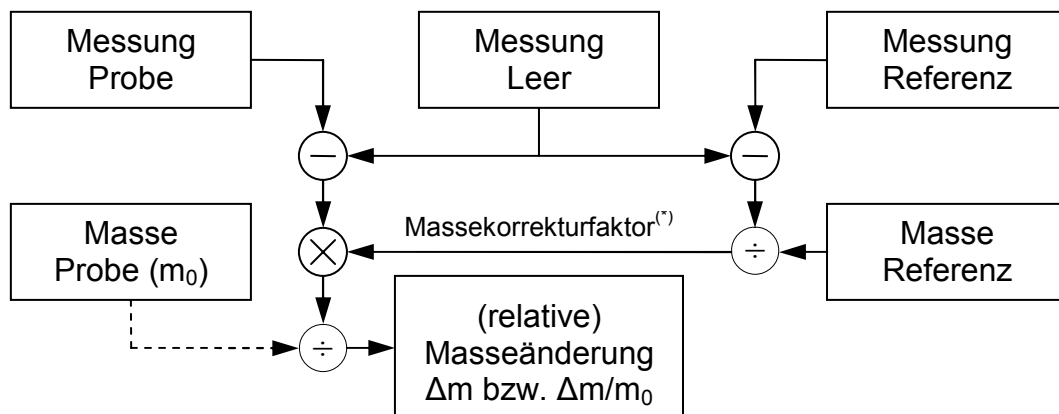


Abbildung 6. Berechnung der Masseänderung mithilfe einer Leer- und Referenz-Messung. (*) Der Massekorrekturfaktor ist abhängig von den jeweiligen Messbedingungen.

Aus der Masseänderung $\Delta m/m_0$ kann beispielsweise die Änderung der Sauerstoffstöchiometrie berechnet werden. Dazu sollte die Probe bei Erreichen derselben Messbedingungen (Druck, Temperatur und Gaszusammensetzung) und Einstellung des Gleichgewichtszustands dieselbe Masse aufweisen, da durch die Reversibilität und der Wahl der Messatmosphäre gewährleistet werden kann, dass nur Sauerstoff ein- bzw. ausgebaut werden kann. Unter Kenntnis der molaren Masse der Probe ($M(X)$) bei einer bestimmten Messbedingung kann somit die Änderung der Sauerstoffstöchiometrie $\Delta\delta$ aus der relativen Massenänderung ermittelt werden:

$$\Delta\delta = (\Delta m/m_0) \cdot (M(\text{O})/M(X))$$

Formel 17

mit $M(\text{O})$ der molaren Masse des Sauerstoffs zu 15.9994 g/mol.

Wie in Abbildung 6 deutlich wird, sind zur Bestimmung von $\Delta\delta$ mindestens 3 Messungen unter den gleichen Messbedingungen nötig. Die Leermessung dient, wie für die TG allgemein üblich, der Basisliniensubtraktion. Die Referenzmessung mit einem chemisch inerten Material stellt sicher, dass die systematischen Einflüsse aufgrund des Aufbaus und des Messprogramms korrigiert werden. Wie bereits erwähnt und in Abbildung 5 zu sehen ist, sollte zudem das Referenzmaterial entsprechend zum thermischen Ausdehnungskoeffizienten und Volumen der Probe angepasst sein.

2.3.8 Elektrochemische Impedanz-Spektroskopie (EIS)

Grundlagen

Die Leitfähigkeit eines Werkstoffes kann im einfachsten Fall mithilfe einer Widerstandsmessung über das Ohmsche Gesetz

$$U = R \cdot I \quad \text{Formel 18}$$

bestimmt werden. Dazu wird eine definierte Spannung U in Volt an die zu untersuchende Probe angelegt und der auftretende Strom I in Ampere gemessen (potentiostatische Messung). Alternativ kann auch der Probe ein definierter Strom I aufgeprägt werden, und der anfallende Spannungsabfall U über der Probe erfasst werden (galvanostatische Messung). Der Widerstand R der Probe wird dann über die Beziehung

$$R = U/I \quad \text{Formel 19}$$

berechnet und hat die Einheit Ohm (1Ω). Für kleine Widerstände ist es jedoch zweckmäßiger, mit dem Kehrwert des Widerstandes zu rechnen, dieser ist dann die Leitfähigkeit σ mit der Einheit Siemens ($1 S$). Anstelle der Einheit Siemens wird in der Literatur auch oft die Bezeichnung „mho“ verwendet.

Diese Definition des Widerstands ist nur für Gleichstrom bzw. Gleichspannung gültig. Wird eine Wechselspannung oder Wechselstrom mit einer bestimmten Frequenz f zur Messung verwendet, erhält man eine Impedanz Z . Diese Impedanz ist in den meisten Fällen frequenzabhängig, lediglich für einen ohmschen Widerstand ist diese konstant.

Zudem gibt es bei der Impedanz eine weitere wichtige Beziehung zwischen Strom und Spannung. Der Phasenwinkel ϕ gibt an, um welchen Betrag der Nulldurchgang der Spannung zu der des Stroms verschoben ist. Bei einer sinusförmigen Anregung eines Materials mit einem Strom

$$i = I_0 \cdot \sin(2 \cdot \pi \cdot f) \quad \text{Formel 20}$$

entsteht somit eine Spannung

$$u = U_0 \cdot \sin(2 \cdot \pi \cdot f + \phi) \quad \text{Formel 21}$$

mit I_0 dem Spitzenstrom, U_0 der Spitzenspannung, i dem zeitabhängigen Strom und u der zeitabhängigen Spannung und f der Frequenz zur Messung der Impedanz.

Der Term $2 \cdot \pi \cdot f$ wird hierbei meist als Kreisfrequenz ω abgekürzt:

$$\omega = 2 \cdot \pi \cdot f \quad \text{Formel 22}$$

Werden die Spannung und der Strom unabhängig voneinander erfasst, kann lediglich die Impedanz Z , oder genauer der Betrag der Impedanz $|Z|$ ermittelt werden. Eine der ersten Messungen dieser Art wurde von Kohlrausch [24] durchgeführt.

Die Phasenbeziehung wird hierbei jedoch nicht berücksichtigt. Dafür muss zeitgleich Strom und Spannung erfasst werden. Sind hierbei Strom und Spannung genau in Phase, d.h. ϕ ist 0, entspricht die Impedanz dem so genannten Realteil Z' . Beträgt der Phasenwinkel ϕ dagegen $+90^\circ$ bzw. -90° so entspricht die erhaltene Impedanz $|Z|$ dem Imaginärteil $|Z''|$. Basis dieser Auswertung ist die alternative Eulersche Darstellung zu

$$u = Z_0 \cdot i_0 \cdot \exp(j\omega t + \phi). \quad \text{Formel 23}$$

mit t der Zeit und j der komplexen Zahl

$$j = (-1)^{1/2}.$$

Formel 24

Darstellungsarten und Auswertemethoden

Die doppellogarithmische frequenzabhängige Auftragung der Gesamtimpedanz wird Bode-Plot genannt. Diese Auftragung geht zurück auf den US-amerikanischen Elektrotechniker Hendrik Wade Bode (1905-1982).

Gebräuchlich ist auch die getrennte Auftragung von Real- und Imaginärteil oder Phasenwinkel. Wird der Imaginärteil gegen den Realteil der Impedanz aufgetragen, entsteht der so genannte Cole-Cole-Plot. Er ist nach den Brüdern Cole [25] benannt. Dies ist eine gebräuchliche Methode, den frequenzabhängigen Verlauf der Impedanz darzustellen. Bekannter ist diese Auftragungsart jedoch unter dem Namen Nyquist-Plot. Für viele Anwendungen wird in der Darstellung die y-Achse negiert, wie in Abbildung 8, da hierbei die häufiger auftretenden kapazitiven Anteile in der Darstellung oben erscheinen und somit eventuell auftretende Halbkreise für den Betrachter besser erkennbar sind.

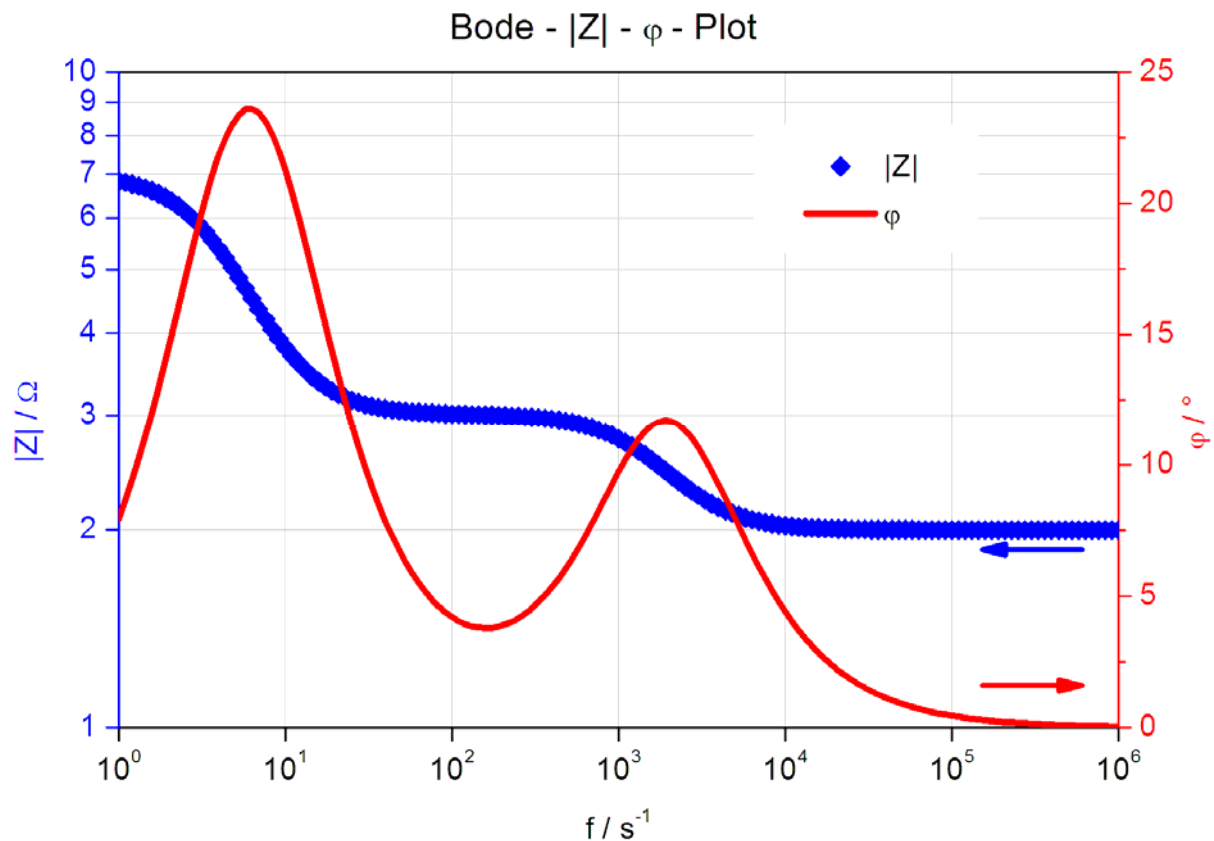


Abbildung 7. Beispiel einer Bode-Auftragung.

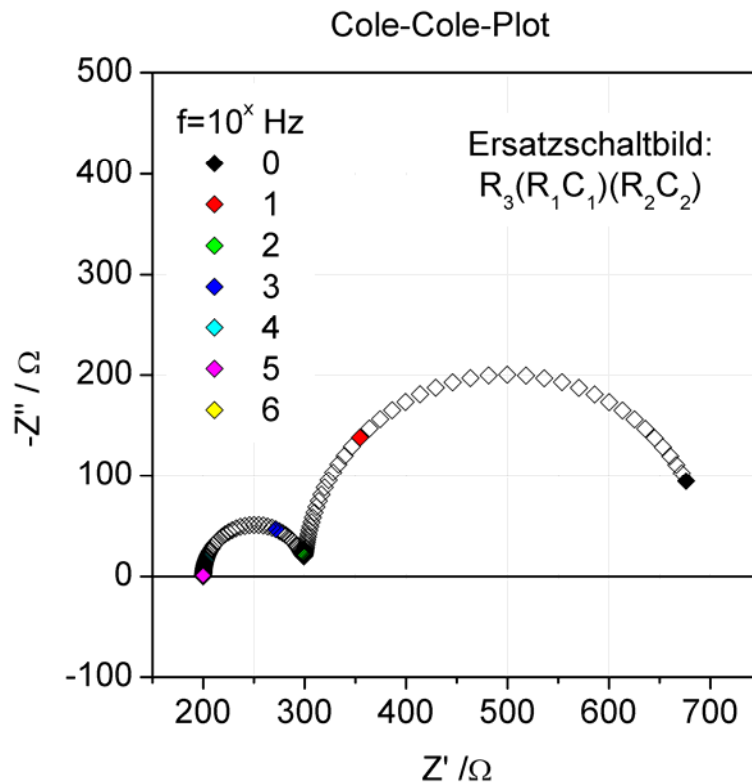


Abbildung 8. Beispiel einer Cole-Cole-Auftragung.

Spezifische Leitfähigkeit

Der nach oben erwähneter Methode ermittelte Widerstand bzw. die Impedanz ist jedoch nicht vergleichbar, da dieser noch von der Probengeometrie abhängig ist. Diese Abhängigkeit wird beseitigt, berücksichtigt man die Länge l (in cm) und den Querschnitt A (in cm^2) der Probe. Damit erhält man den spezifischen Widerstand R_{spez} (Ωcm) oder die spezifische Leitfähigkeit σ_{spez} (Scm^{-1}):

$$R_{\text{spez}} = R \cdot A / l \quad \text{Formel 25}$$

oder

$$\sigma_{\text{spez}} = \sigma \cdot l / A . \quad \text{Formel 26}$$

Aus diesen Beziehungen ergeben sich für die Probengeometrien verschiedene Forderungen. Die Fläche und die Länge der Probe sollten möglichst gleichmäßig sein. Damit sind einfache Geometrien wie Stäbe oder Zylinder vorteilhaft. Des Weiteren sollte die Probengeometrie an den zu messenden Widerstand angepasst sein. Gängige Messgeräte können Widerstände im Bereich von 0.01Ω bis $100 \text{ M}\Omega$ erfassen. Dabei nimmt die Genauigkeit zu den Randwerten jedoch stark ab, da hierbei das Rauschen entweder des Stromes (bei hohen Widerständen) oder der Spannung (bei kleinen Widerständen) immer mehr Einfluss auf das Messergebnis hat. Deshalb sollte die Probengeometrie so gewählt werden, dass der zu messende Widerstand im optimalen Messbereich des verwendeten Messgerätes liegt. Deshalb macht es wenig Sinn, ein Material mit hohem spezifischen Widerstand mit einer langen Stab-Geometrie zu untersuchen. Eine flache Scheibengeometrie dagegen verringert den effektiv messbaren Widerstand, wodurch er in diesem Fall genauer erfassbar wird.

Wahl der Widerstandsmessung

Neben der Probengeometrie hat der Messaufbau ebenso einen großen Einfluss auf das Messergebnis. Ein wichtiger Aspekt ist die Anordnung der Spannungs- und Strommessung.

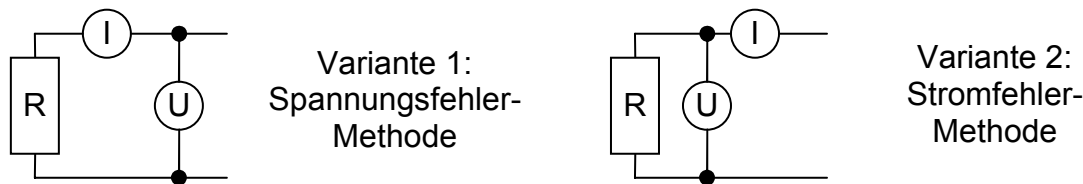


Abbildung 9. Prinzipielle Arten der Widerstandsmessung.

In Abbildung 9 sind zwei grundsätzliche Anordnungen zur Widerstandsmessung dargestellt. Bei Variante 1 entsteht ein Fehler bei der Spannungsmessung, da über dem Strommessgerät, welches nie ideal ist, eine Spannung entsteht. Die damit erhaltenen Widerstandswerte sind gegenüber dem tatsächlichen Wert deshalb immer zu hoch. Der entstehende Fehler wird immer größer, je höher der Strom durch den Widerstand ist. Bei Variante 2 dagegen entsteht bei der Strommessung ein Fehler. Das Spannungsmessgerät verursacht einen Strom, welcher zusätzlich zu dem des Widerstands erfasst wird. Dadurch ist hierbei der tatsächliche Widerstand R immer größer als der gemessene Widerstand. Die heutigen Spannungsmessgeräte weisen in der Praxis jedoch so hohe Widerstände auf ($>100 \text{ M}\Omega$), dass deren Einfluss meist vernachlässigt werden kann. Deshalb wird zur Widerstandsmessung in der Regel die Stromfehlermethode gewählt.

Wie im Weiteren gezeigt wird, liefert eine genauere Betrachtung des Messaufbaus weitere Fehlerquellen.

Wahl der Messbedingungen

Einen wichtigen Einfluss hat die Wahl des Mess-Stroms bzw. -Spannung. So erzeugt eine Spannung von 1 V an einer 10 mm langen Probe ein elektrisches Feld mit einer Stärke von 0.1 V/mm . Wäre die Probe dagegen nur $10 \text{ }\mu\text{m}$ stark, hätte das elektrische Feld eine Stärke von 100 V/mm . Solch hohe Feldstärken können problematisch sein, da hierbei schon elektrische Durchbrüche entstehen können. Im Vergleich dazu hat Luft eine Durchbruchspannung von etwa 1000 V/mm . Ferner können solch hohe Feldstärken auch die elektrischen Eigenschaften verändern, da die Elektronenhüllen um die Atome dabei stark deformiert werden können. Dieser Effekt wird beispielsweise bei elektrostriktiven Materialien wie Piezoelektrika ausgenutzt. Wird jedoch für dieselbe $10 \text{ }\mu\text{m}$ starke Probe eine Messspannung von 10 mV verwendet, beträgt die elektrische Feldstärke nur noch 1 V/mm . Für die 10 mm starke Probe beträgt die elektrische Feldstärke nur noch 1 mV/mm . Bei diesen Feldstärken wird das Probenmaterial durch das elektrische Feld kaum noch beeinflusst und die elektrischen Messungen sind somit weitestgehend frei von Nichtlinearitäten. Ist die Spannung jedoch zu niedrig gewählt, kann die Messung aufgrund von Rauschen, beispielsweise thermisch bedingt (Johnson-Rauschen) [26], oder externe elektromagnetischen Felder beeinträchtigt werden.

Ebenso kann eine zu hohe Stromstärke zu verfälschten Messergebnissen führen. Besonders wenn die Probe einen kleinen Querschnitt besitzt und bei hoher Stromstärke gemessen wird, kann es zu ungleichmäßiger Stromverteilung innerhalb der Probe kommen. Damit kann es ebenso zu Nichtlinearitäten bei den Messungen kommen. Ein weiteres Problem kann besonders bei hohen Frequenzen aufgrund des Skin-Effekts auftreten. Hierbei tritt eine frequenzabhängige Stromverdrängung zur äußeren Randschicht des Leiters auf.

Widerstandsmessung: 2-Punkt Messung

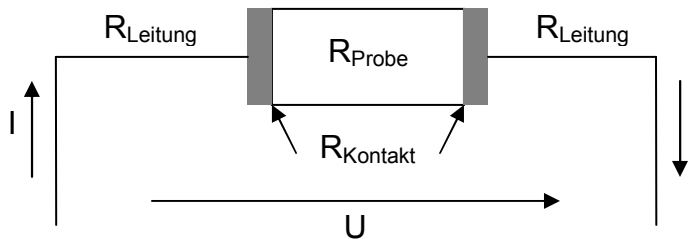


Abbildung 10. Schematischer Aufbau einer 2-Punkt-Messung.

In Abbildung 10 ist die einfache 2-Punkt-Messung dargestellt. Daraus wird ersichtlich, dass der durch die Widerstandsmessung ermittelte Wert aus verschiedenen Anteilen besteht. Die drei Hauptanteile sind im Einzelnen:

- Leitungswiderstand (R_{Leitung}). Dieser kann durch Verkürzung der Leitungslänge oder Vergrößern des Leitungsquerschnitts verringert werden. Auch eine geeignete Materialwahl kann dessen Einfluss verringern. Meist wird Platin verwendet, da dieses auch bei hohen Temperaturen ($>1000\text{ °C}$) in reduzierenden und oxidierenden Atmosphären beständig ist. Platin hat jedoch die negative Eigenschaft, dass bei hohen Temperaturen der Widerstand signifikant ansteigt.
- Kontaktwiderstand (R_{Kontakt}). Meist wird zum Kontaktieren ein Metallnetz verwendet. Dieses hat jedoch nicht an jeder Stelle gleich guten Kontakt. Somit verteilt sich der Strom lokal nicht gleichmässig. Dadurch kann es zu signifikanten Übergangswiderständen kommen. Das Aufsputtern einer Kontaktschicht oder der Einsatz flüssiger Metalle können diesen Übergangswiderstand stark senken. Außerdem kann es durch chemische Reaktion des Kontaktmaterials mit der Probe zur Bildung von zusätzlichen Verbindungen kommen. Diese Verbindungen haben meist schlechtere Leitfähigkeiten und können dadurch die Messung beeinflussen.
- Probenwiderstand (R_{Probe}). Dies ist die eigentlich gewünschte Messgröße.

Solange der Probenwiderstand wesentlich größer als die Summe der Leitungs- und Kontaktwiderstände ist, kann dieser einfache Aufbau verwendet werden.

Widerstandsmessung: Quasi-4-Punkt-Messung

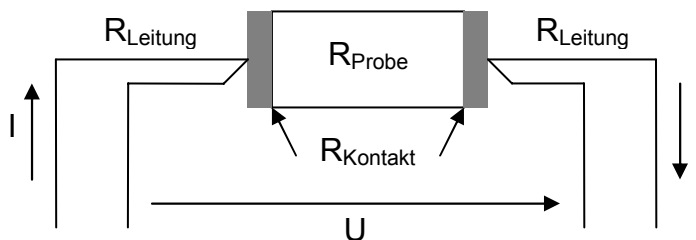


Abbildung 11. Schematischer Aufbau einer Quasi-4-Punkt-Messung.

Eine Verbesserung stellt die Quasi-4-Punkt-Messung dar, wie sie in Abbildung 11 schematisch dargestellt ist. In diesem Aufbau entfällt der Einfluss des Leitungswiderstands, da die Leitungen zur Spannungsmessung nahezu stromlos sind. Somit können hierfür sehr dünne Drähte verwendet werden. Da diese hierzu nur zusätzlich an der Kontaktierung angebracht werden müssen, ist dieser Aufbau meist leicht zu realisieren. Zudem ist der Leitungswiderstand meist signifikanter als der Kontaktwiderstand, wodurch der Hauptmessfehler bei den meisten Widerstandsmessungen beseitigt wird.

Widerstandsmessung: 4-Punkt-Messung

Dennoch ist bei der Quasi-4-Punkt Widerstandsmessung immer noch der Kontaktwiderstand vorhanden. Besonders bei Übergängen von Metall auf Keramik können sich hier große Widerstandswerte einstellen, da sich meist an diesen Grenzflächen die Art der Leitfähigkeit ändert (Elektrodenprozess).

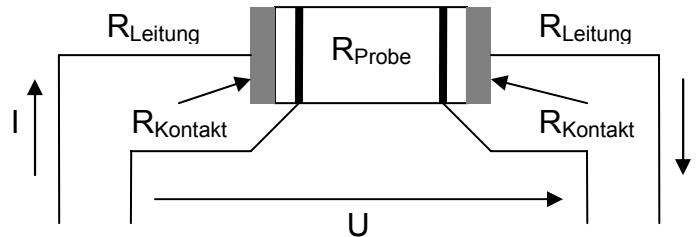


Abbildung 12. Schematischer Aufbau einer 4-Punkt-Messung.

Idealerweise wird mit diesem Aufbau nur die Probenleitfähigkeit erfasst, da die Kontakte für den Spannungsabgriff separat ausgeführt und damit idealerweise nicht stromführend sind. Wie jedoch in dem vorgehenden Kapitel erwähnt, ist die Spannungsmessung in den seltensten Fällen völlig stromlos, damit können auch hier Kontaktwiderstände auftreten. Da die Größenordnung dieses Fehlstroms meist einige Größenordnungen kleiner ist als die des Messstroms I , ist dieser Kontaktwiderstand meist vernachlässigbar. Jedoch ist er bei direkten Übergängen von überwiegend metallisch leitenden Materialien (Kontakt, z.B. Platin) und überwiegend ionisch leitenden Materialien (Elektrolytmaterial) immer vorhanden. Damit können auch bei diesem Aufbau Kontaktwiderstände gemessen werden.

Wie bereits erwähnt, ist es am sinnvollsten, unter Konstantspannungsbedingungen die Leitfähigkeit zu messen. Wird von dem Kontaktwiderstand der Spannungskontakte abgesehen, kann bei der 4-Punkt-Messung der Spannungsabfall am genauesten eingestellt werden. Dies ist der größte Vorteil dieser Messanordnung.

Messaufbau

Zur Messung der Impedanzwerte wurde ein vorhandener Messaufbau verwendet.

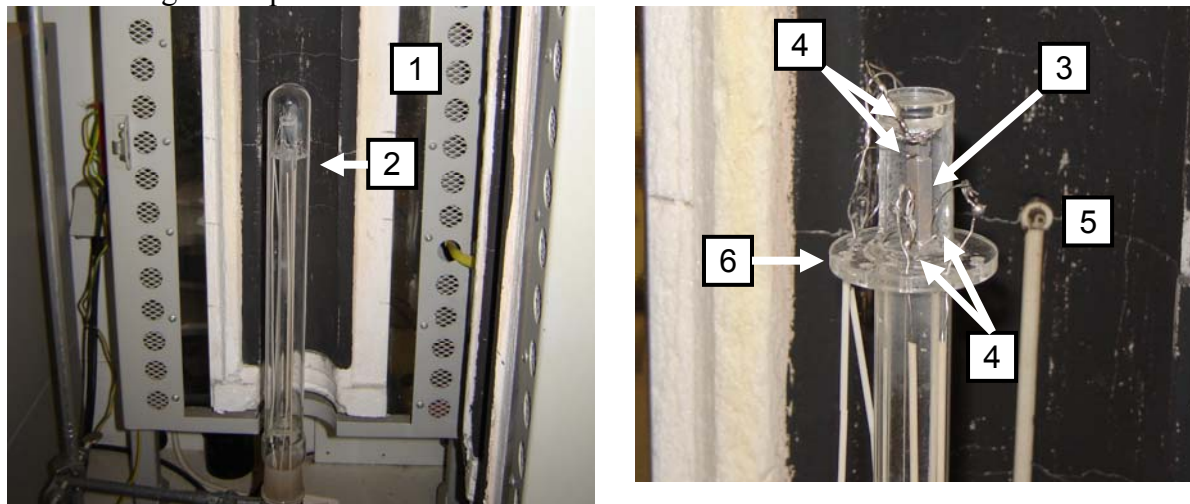


Abbildung 13. Fotos des verwendeten Messaufbaus mit eingesetzter Probe für eine 4-Punkt-Messung. 1: bifilar gewickelter elektrisch geregelter Ofen, 2: gasdichter Glaskörper, 3: Probe, 4: elektrische Kontakte, 5: Thermoelement zur Ofenregelung, 6: Glashalter mit Glasstempel.

In Abbildung 13 sind die einzelnen Teile des Messaufbaus abgebildet. Im linken Teil ist hierbei der Quarzglas-gekapselte Probenhalter im bifilar ausgeführten elektrischen Ofen zu sehen. Aufgrund des Quarzaufbaus sind damit Messungen bis knapp 1000 °C möglich. Durch

die bifilare Ausführung des Ofens werden Einflüsse durch die Netzfrequenz und Pulsweitenmodulation des Ofenreglers auf die Probe minimiert. Nicht abgebildet ist ein zusätzliches geerdetes Stahlnetz, welches sich während der Messungen zwischen dem Ofen und dem Glaskörper befindet. Dieses schirmt zusätzlich äußere elektromagnetische Störungen ab.

Der Glaskörper besitzt eine Gaszu- und -abführung außerhalb der beheizten Zone. Somit sind auch Messungen in verschiedenen Atmosphären und damit auch unter reduzierenden Bedingungen möglich. Im Inneren des Glaskörpers befindet sich der freistehende Probenhalter. Dieser besitzt einen innengeführten Stempel, welcher durch eine außerhalb der beheizten Zone liegende Feder die zu untersuchende Probe zwischen Platinnetze drückt. Die Platinnetze sind jeweils mit einem Platindraht zur Stromzufuhr verbunden, zusätzlich sind 2 weitere Platindrähte vorhanden, welche als Potentialabgriffe genutzt werden. Die Platindrähte sowie ein zusätzliches Thermoelement zur Messung der Probentemperatur werden ebenfalls außerhalb der beheizten Zone durch den Glaskörper geführt. Diese Maßnahmen sollen möglichst ungestörte Impedanzmessungen erlauben.

Auswertung der Impedanzspektroskopiedaten

Die Impedanzspektroskopie ist eine Messmethode, mit der verschiedene Prozesse aus der frequenzabhängigen Impedanz ermittelt werden können. Dazu werden in der Regel die Impedanzen für verschiedene Frequenzen bestimmt. Dies geschieht meist mit speziellen Geräten, den sogenannten Impedanzspektrometern. Diese erfassen zeitgleich den Strom und die Spannung und berechnen hieraus sofort die Absolutimpedanz und den Phasenwinkel bzw. den Real- und Imaginärteil der Impedanz. Zusätzlich besitzen diese Geräte oft die Möglichkeit, die Messbedingungen genau zu steuern. So kann bei einer 4-Punktmessung die Spannung auf einem bestimmten Wert gehalten werden.

An die so erhaltenen Impedanzwerte einer Probe bei einer definierten Messbedingung wird ein elektrisches Ersatzschaltbildmodell angepasst. Dieses Modell besteht aus elektrischen Grundschaltelementen wie ohmsche Widerstände oder Kondensatoren. Die Anpassung des Modells an die Messdaten geschieht meist mit numerischen Verfahren wie dem ‚Non-Linear-Least-Square‘ (NLLS). Dazu wird für die Probe ein geeignetes Modell angesetzt oder ausgewählt. Dieses Modell besteht aus einem elektrischen Ersatzschaltbild, welches wiederum aus einzelnen Modell-Elementen besteht. Zur Anpassung können Programme wie EquiVCRT von Boukamp [27, 28] oder ZView von Scribner Associates, Inc. (Southern Pines, NC 28387, USA) verwendet werden. Bei diesen Programmen können die Messdaten eingelesen und die einzelnen Modellparameter angepasst werden. Dazu ist es jedoch meistens nötig, dass eine grobe Vorgabe der einzelnen Werte gemacht wird.

Modell-Elemente

Zur Auswertung der Messdaten mittels Modellen stehen verschiedene Einzel-Elemente zur Verfügung. Neben den nachfolgend erklärten wesentlichen Elementen gibt es noch weitere, welche spezielle physikalische Effekte abbilden können.

Der Widerstand R



Abbildung 14. Ersatzschaltbild des ohmschen Widerstands R .

Der ohmsche Widerstand R stellt das einfachste und grundlegendste Element vor. Das – elektrotechnische – Ersatzschaltbild des Widerstands ist in Abbildung 14 gegeben. Die charakteristischen Eigenschaften dieses Elements sind:

- Die Impedanz dieses Elements besteht nur aus dem Realteil. Dies bedeutet, dass bei diesem Element Strom und Spannung immer in Phase sind.
- Dies ist das einzige Modell-Element, bei welchem die Impedanz frequenzunabhängig und damit konstant ist.

Der Zusammenhang zwischen der Impedanz Z und des Widerstands R lautet damit:

$$Z = R \neq f(\omega)$$

Formel 27

mit dem frequenzunabhängigen Phasenversatz $\varphi(\omega) = 0$.

Physikalisch gesehen stellt dies den unbehinderten spannungsinduzierten Ladungstransport dar.

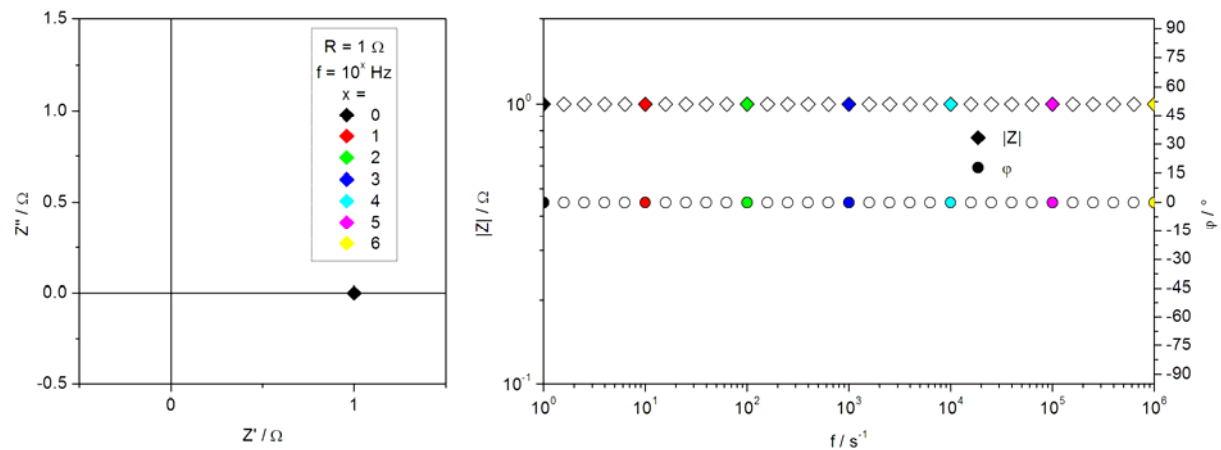


Abbildung 15. Cole-Cole- und Bode-Auftragung eines Widerstands mit $R = 1 \Omega$ im Frequenzbereich 1 Hz bis 1 MHz.

Die Induktivität L



Abbildung 16. Ersatzschaltbild der Induktivität L .

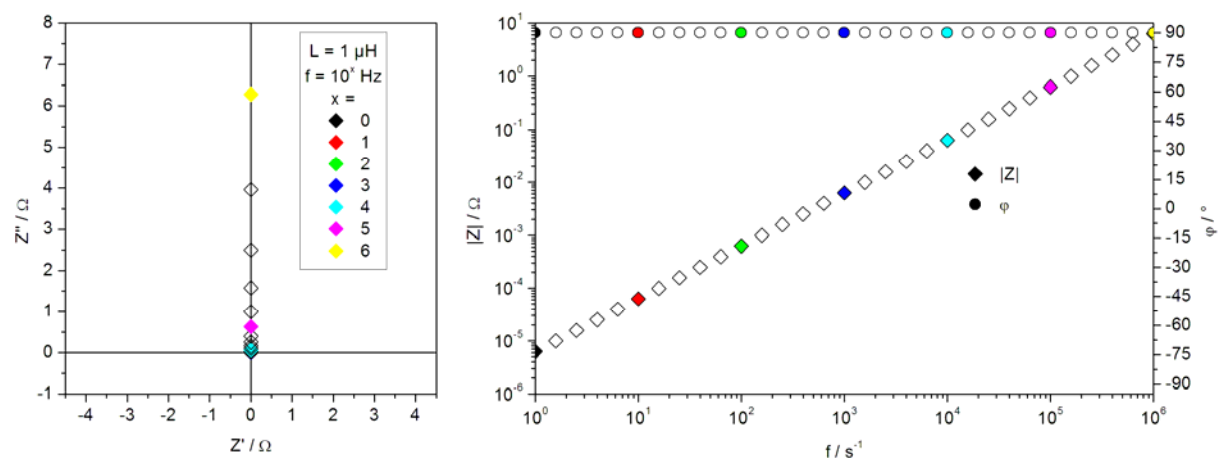


Abbildung 17. Cole-Cole- und Bode-Auftragung einer Induktivität mit $L = 1 \mu\text{H}$ im Frequenzbereich 1 Hz bis 1 MHz.

Das elektrotechnische Ersatzschaltbild der Induktivität L ist in Abbildung 16 gegeben. Die charakteristischen Eigenschaften dieses Elements sind:

- o Die Impedanz dieses Elements besteht nur aus einem Imaginärteil. Dies bedeutet, dass bei diesem Element Strom und Spannung immer phasenverschoben sind. Die Spannung eilt dem Strom voraus. Der Phasenverschub beträgt $\pi/2$ bzw. 90° .
- o Der Zusammenhang zwischen der frequenzabhängigen Impedanz Z und Induktivität L lautet

$$|Z| = (\omega \cdot L)^{-1} \quad \text{Formel 28}$$

bzw. in der komplexen Schreibweise

$$Z = i \cdot \omega \cdot L \quad \text{Formel 29}$$

Dies bedeutet, dass die Impedanz dieses Elements mit abnehmender Frequenz ebenso abnimmt. Physikalisch kann dies durch die magnetische Komponente des Stromflusses (Induktion) erklärt werden, daher auch der Name Induktivität.

Die Kapazität C

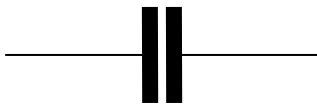


Abbildung 18. Ersatzschaltbild der Kapazität C .

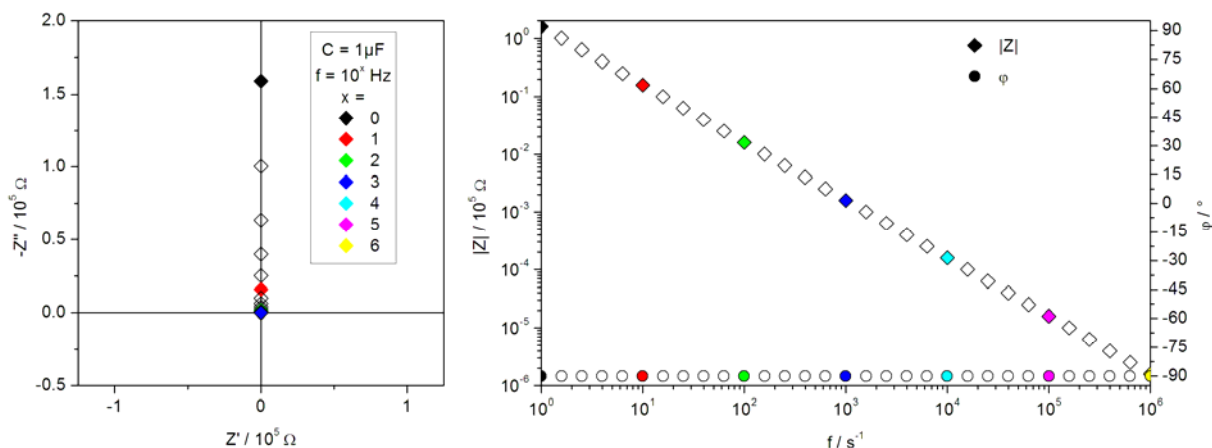


Abbildung 19. Cole-Cole- und Bode-Auftragung einer Kapazität mit $C = 1 \mu\text{F}$ im Frequenzbereich 1 Hz bis 1 MHz.

In Abbildung 18 ist das elektrotechnische Ersatzschaltbild der Kapazität C gegeben. Die charakteristischen Eigenschaften dieses Elements sind:

- Die Impedanz dieses Elements besteht nur aus einem Imaginärteil. Dies bedeutet, dass bei diesem Element Strom und Spannung immer phasenverschoben sind. Im Gegensatz zur Induktivität eilt bei diesem Element der Strom der Spannung voraus. Der Phasenverschub beträgt $-\pi/2$ bzw. -90° .
- Der Zusammenhang zwischen der frequenzabhängigen Impedanz Z und Kapazität C lautet

$$|Z| = (\omega \cdot C)^{-1} \quad \text{Formel 30}$$

bzw. in der komplexen Schreibweise

$$Z = (i \cdot \omega \cdot C)^{-1} \quad \text{Formel 31}$$

Dies bedeutet, dass die Impedanz dieses Elements mit abnehmender Frequenz zunimmt. Physikalisch kann dies durch Ladungsverschiebung erklärt werden. Die meisten Atome und Moleküle sind polarisierbar. D.h. dass zwar die Elektronenhülle gegenüber des Atomkerns oder des Moleküls etwas verschoben werden kann, die Elektronen aber dennoch gebunden bleiben. Ein weiterer Mechanismus kann das Verschieben eines Ions in einem Festkörper

darstellen. Hierbei werden ein oder mehrere Ionen von ihrem Gitterplatz aus ihrer Ruhelage verschoben, wechseln aber nicht ihren Platz. Dabei gilt, je schwerer die verschobenen Ladungsträger sind, umso langsamer der Prozess. Je größer die Verschiebung oder die Anzahl der Verschiebungen, umso größer die resultierende Kapazität.

Das Warburg-Element W :



Abbildung 20. Ersatzschaltbild des Warburg-Elements W .

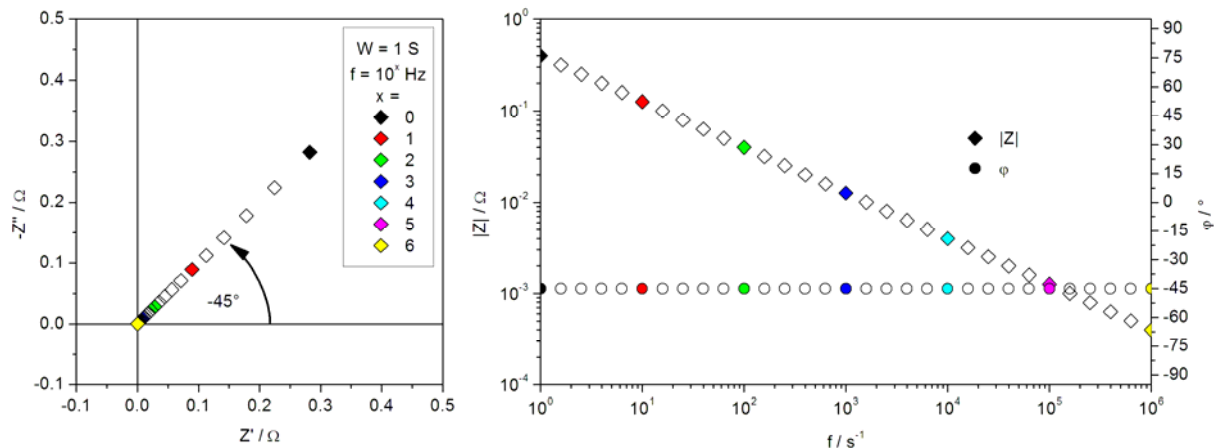


Abbildung 21. Cole-Cole- und Bode-Auftragung eines Warburg-Elements mit $R = 1 \, \Omega$ im Frequenzbereich 1 Hz bis 1 MHz.

In Abbildung 20 ist das elektrotechnische Ersatzschaltbild des Warburg-Elements W gegeben. Dessen Namensgebung geht auf Warburg [29] zurück. Er hatte den frequenzabhängigen Stromfluss bzw. die Überspannung an einer mit Wasserstoff-Ionen bedeckter Platinelektrode in Wasser untersucht. Die charakteristischen Eigenschaften dieses Elements sind:

- Die Impedanz dieses Elements besteht sowohl aus einem Real- als auch einem Imaginärteil. Der Phasenversatz φ ist frequenzunabhängig und beträgt $-\pi/4$ bzw. -45° . Damit ist der Betrag des Imaginärteils gleich dem Realteil.
- Der Zusammenhang zwischen der frequenzabhängigen Impedanz Z und Kapazität C lautet unter Annahme einer unendlich dicken Diffusionsschicht:

$$Z = R \cdot (i \cdot \omega)^{-0.5} \quad \text{Formel 32}$$

mit R dem Diffusionswiderstand. Er wird häufig auch als (Diffusions-)Leitwert in „mhO“ angegeben.

Eine mögliche physikalische Erklärung für dieses Element ist die unbehinderte Diffusion von einer Sorte von Ladungsträger. Dabei wird, wie oben bereits erwähnt, eine unendlich dicke Diffusionsschicht angenommen.

Das Konstant-Phasen-Element Q

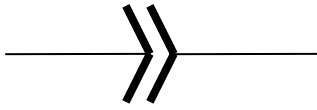


Abbildung 22. Ersatzschaltbild des Konstant-Phasen-Element Q.

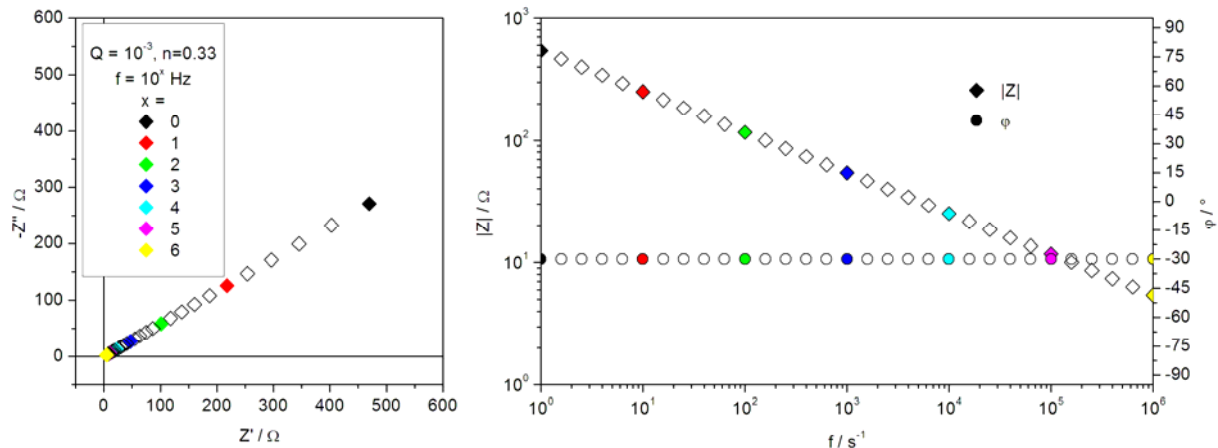


Abbildung 23. Cole-Cole- und Bode-Aufragung eines CPE mit $Q = 10^{-3} \text{ S}$ und $n = 0.33$ im Frequenzbereich 1 Hz bis 1 MHz.

Das elektrotechnische Ersatzschaltbild des Konstant-Phasen-Elements Q, oder in der englischsprachigen Literatur CPE (constant phase element), ist in Abbildung 22 gezeigt. Je nach verwendeter Literatur gibt es auch Abwandlungen dieses Symbols. Die charakteristischen Eigenschaften dieses Elements sind:

- Die Impedanz dieses Elements besteht aus einem Real- und Imaginärteil. Wie der Name des Elements bereits impliziert, ist der Phasenversatz zwischen Strom und Spannung konstant. Es stellt eine allgemeinere Form aller bisher genannten Elemente dar.
- Der Zusammenhang zwischen der Frequenz und der Impedanz Z lautet:

$$Z = Q^{-1} \cdot (i \cdot \omega)^{-n} \quad \text{Formel 33}$$

mit n im Bereich zwischen -1 und 1.

- Je nach Wert des Exponenten n können die verschiedenen bisher erwähnten Elemente dargestellt werden:
 - $n = 0$: Keine Frequenzabhängigkeit, damit stellt das Q in diesem Fall den Kehrwert von R, d.h. den Leitwert σ , dar.
 - $n = 1$: In diesem Fall ist das Q gleichbedeutend einer Kapazität C.
 - $n = -1$: In diesem Fall verhält sich das Q wie eine entsprechende Induktivität L.
 - $n = 1/2$: In diesem Fall ist das Q gleichbedeutend dem Warburg-Element W.

Physikalisch kann dieses Element nicht eindeutig erklärt werden. Wie bereits erwähnt, kommen hierfür verschiedene Prozesse, je nach Wert des Exponenten n, in Frage. So kann ein Q-Wert mit einem Exponenten n von *ungefähr* 1 mit einer Verteilung ähnlicher Kapazitätswerte erklärt werden.

Modelle zur Interpretation von Impedanzspektren

Ein Modell dient hier dazu, das frequenzabhängige elektrische Verhalten nachzubilden. Je genauer ein gewähltes Modell der Messung entspricht, umso wahrscheinlicher ist es, dass die gemachten Annahmen mit der Realität übereinstimmen.

Für die Impedanzspektroskopie gibt es je nach Anwendungsfall verschiedene Modelle. Es werden hier nur die verwendeten Modelle kurz angesprochen.

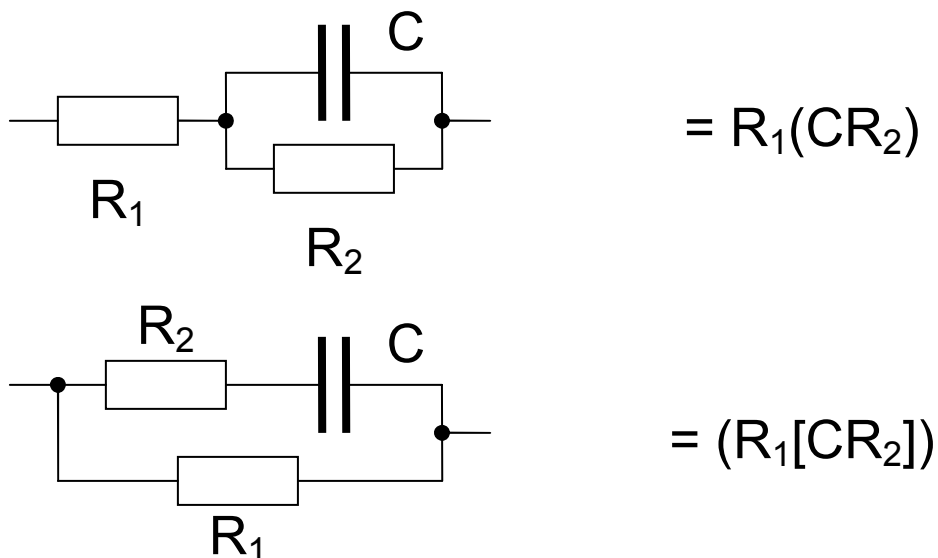


Abbildung 24. Beispiele für elektrische Ersatzschaltbilder und ihrer Schreibweisen.

In jedem Modell werden verschiedene Elemente kombiniert. Elemente, welche in runden Klammern („(“, „)“) zusammengefasst sind, sind parallel geschaltet. Elemente, welche in eckigen Klammern („[“, „]“) gesetzt sind, sind dagegen in Reihe geschaltet. Ist eine Reihenschaltung das äußerste Gerüst eines Modells, so entfallen die eckigen Klammern. Mithilfe dieser Notation lassen sich die verschiedenen Modelle darstellen.

Standard-Brick-Layer Modell

Dieses Modell wurde für Festkörper entwickelt [30]. Dabei wird angenommen, dass im Festkörper die einzelnen Körner wie bei einem Mauerwerk bestehend aus regelmäßig angeordneten Ziegeln und Mörtelschichten angeordnet sind. Die Korngrenzen sind dabei wesentlich kleiner, d.h. nehmen weniger Volumen ein, als die Körner. Mit dem Mauerwerk verglichen, stellen die Korngrenzen den Mörtel dar.

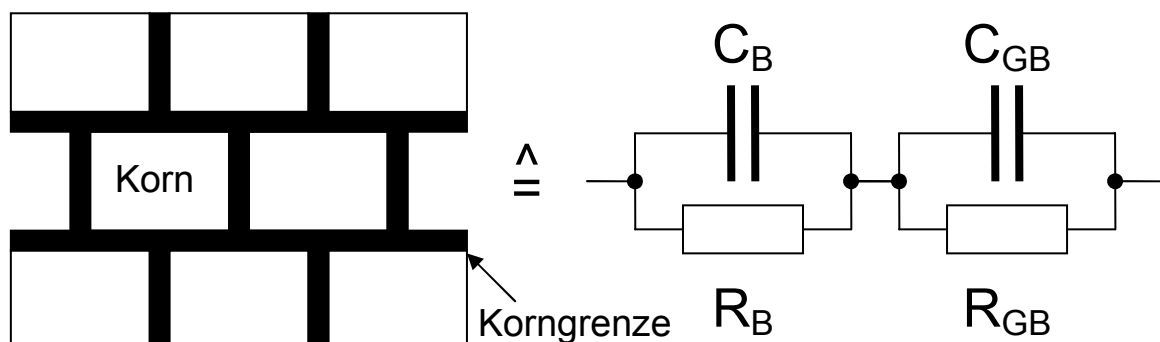


Abbildung 25. Schematische Darstellung des 'Standard-Brick-Modells'.

Eine weitere Annahme ist, dass alle Körner gleich groß sind und dieselbe Form besitzen. Zudem gibt es keine Unterschiede in der chemischen Zusammensetzung, d.h. die Körner sind homogen und uniform. Dadurch kann ein Korn-Widerstand R_B und eine Kornkapazität C_B angegeben werden. Der Index ‚B‘ gibt dabei an, dass es sich um den ‚bulk‘, also Korn-Anteil handelt.

Dieselben Annahmen werden für die Korngrenzen gemacht. Auch hier wird eine einheitliche Korngrenzendicke und Beschaffenheit angenommen. Die chemische Zusammensetzung der Korngrenze darf sich dabei von den Körnern unterscheiden. Dadurch kann auch hier ein Korngrenzen-Widerstand R_{GB} und eine Korngrenzen-Kapazität C_{GB} ermittelt werden. Das Indize ‚GB‘ ist vom englischen Begriff für Korngrenze, ‚grain boundary‘, entnommen.

Eine ausführlichere theoretische Beschreibung zu diesem Modell findet sich beispielsweise bei Joachim Maier, ‚Ionic conduction in space charge regions‘ [30].

Bei realen Werkstoffen sind jedoch einige Annahmen im ‚Standard-Brick-Modell‘ nicht realistisch. So ist eine einheitliche Korngrenzendicke äußerst unwahrscheinlich. Zudem variiert die chemische Zusammensetzung innerhalb der Korngrenze meist stark. Dies führt dazu, dass anstelle der Kapazität C_{GB} ein CPE zum Anpassen verwendet wird. Dessen Exponent n sollte jedoch nicht allzu stark vom Wert 1 – für einen Kondensator – abweichen. Eine stärkere Abweichung kann ein Hinweis auf einen anderen Leitungs-Mechanismus sein.

In [31] wird eine Erweiterung des Standard-Brick-Modells vorgeschlagen. Dazu wird dem Modellteil, welcher die Kornleitfähigkeit repräsentiert, ein CPE parallel geschaltet ‚ $(R_B C_B Q_B)$ ‘. Für die vorliegende Arbeit war dies jedoch nicht nötig, da der Anteil der Korngrenzen am Gesamtspektrum der Impedanzdaten nur einen kleinen Teil ausgemacht hat.

Randles-Elektrode

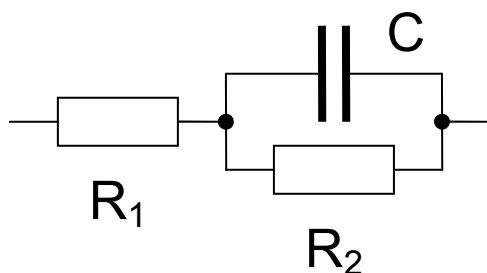


Abbildung 26. Einfaches Randles-Ersatzschaltbild für einen Elektrodenprozess.

John Edward Brough Randles [32] stellte für einfache Elektrodenprozesse, wie sie beispielsweise an der Grenzfläche zwischen Probe und Spannungsabgriff entstehen können, ein einfaches Modell auf. Dieses Modell wurde ursprünglich für Elektroden in wässrigen Lösungen entwickelt, ist aber auch auf andere Grenzflächen anwendbar. In Abbildung 26 ist das Ersatzschaltbild dargestellt. R_1 stellt hierbei den Widerstand der Materialien dar. Die Kapazität C repräsentiert eine Doppelschicht, welche sich zwischen den Materialien ausbildet. R_2 schließlich stellt den so genannten Durchtrittswiderstand dar. Meist tritt dieser aufgrund von Charge-Transfer-Effekten, d.h. Ladungsübertragungen zwischen verschiedenartigen Stoffen, auf.

Dieses Modell wurde in der Vergangenheit für unterschiedliche Werkstoffsysteme um zusätzliche Elemente erweitert [33].

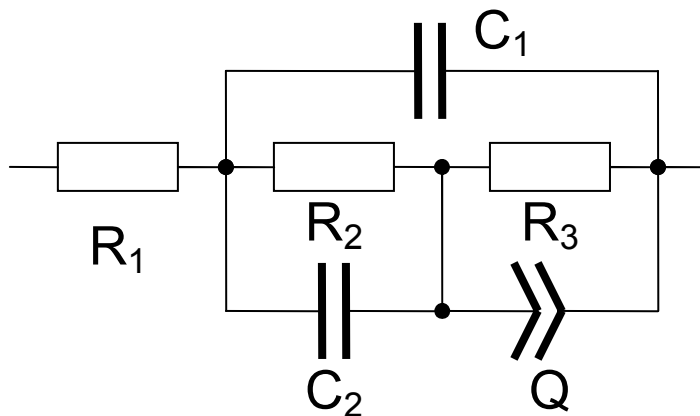


Abbildung 27. Erweitertes Randles-Modell.

Das erweiterte Modell, welches in dieser Arbeit hauptsächlich angewandt wurde, ist in Abbildung 27 dargestellt. R_1 stellt erneut den Widerstandsanteil der Probe dar, C_1 stellt die Doppelschichtkapazität der Grenzfläche dar. Die Parallelschaltung von R_2 und C_2 kann einem Charge-Transfer-Prozess zugeordnet werden. R_3 und Q stellen meist einen Diffusionsprozess dar. In den meisten hier durchgeführten Anpassungen hat der Exponent n des CPEs Q ein Wert von ungefähr 0.5, was auf diffusionskontrollierte Vorgänge hinweist. Da in den durchgeführten Experimenten Platin-Anschlüsse verwendet wurden, kann dies mit der Oberflächendiffusion von Sauerstoff-Ionen auf der Platinoberfläche erklärt werden [34].

Anpassungskriterien der Modelle und Paramter

Bei der Anpassung eines Modells an die Messdaten wurde für jeden Datensatz besonderen Wert darauf gelegt, dass die Anpassung des Modells gleichzeitig mehreren Kriterien entspricht:

- Überprüfung der Messdaten auf Kausalität und Plausibilität (Kramers-Kronig-Test)
- Wahl des jeweils optimalen Frequenzbereiches
- Übereinstimmung der Cole-Cole-Plots
- Übereinstimmung der Bode-Plots
- Konsistenz des Modells über den gesamten Temperaturbereich

Der Kramers-Kronig-Test (KK-Test) beruht auf dem Zusammenhang von Real- und Imaginärteil bei kausalen Systemen. Unter bestimmten Randbedingungen kann allein aus dem Realteil der Imaginärteil oder vice versa berechnet werden. Beim KK-Test wird dies nun jeweils für den Real- und Imaginärteil durchgeführt. Aus den berechneten und gemessenen Daten wird die Abweichung ermittelt. Je genauer die berechneten Daten mit den gemessenen übereinstimmen, d.h. je geringer die Abweichungen sind, umso verlässlicher sind die Messdaten.

Van de Leur et al. [35] und Diard et al. [36] zeigten jedoch auch, dass dieser Test keine Garantie für die Plausibilität und Konsistenz von Messdaten ist. Bei Vorhandensein von nichtlinearem Verhalten der Probe kann der KK-Test fehlschlagen. Nichtlineares Verhalten kann beispielsweise bei Verwendung von zu hohen Mess-Spannungen oder –Strömen auftreten.

Die Wahl des geeigneten Frequenzbereiches ist ebenso entscheidend für eine korrekte Auswertung wie der Aufbau selbst. Wie Hsieh et al. in der Reihe über experimentelle Beschränkungen bei Impedanzmessungen in [37],[38],[39] und [40] gezeigt hat, kann ein zu großer Frequenzbereich zu falschen Ergebnissen bei der Modell-Anpassung führen. Ein Grund hierfür ist die instrumentelle Beschränkung. Die Bandbreite des verwendeten

Impedanzspektrometers ist besonders bei hohen Frequenzen und hohen Proben-Impedanzen limitierend.

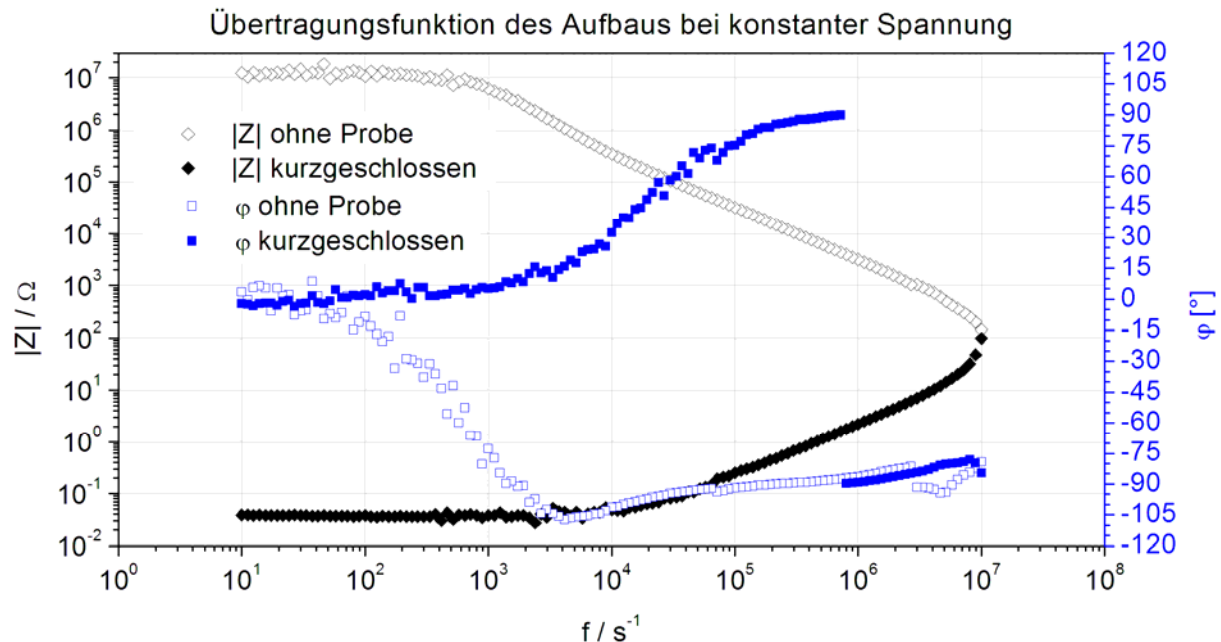


Abbildung 28. Maximal und minimal erfassbare Impedanzen und Phasengang des verwendeten Messaufbaus.

Durch Reduzierung des für die Anpassung verwendeten Frequenzbereiches können dennoch richtige Ergebnisse erhalten werden. Dabei wird jedoch in Kauf genommen, dass gewisse Modell-Elemente nicht mehr bestimmbar sind. Die obere Frequenzgrenze, welche für eine Modell-Anpassung an einen Datensatz verwendet wurde, ist hierzu immer wieder verändert worden. Dazu wurden die Modellparameter oder der KK-Test für verschiedene obere Frequenzengrenzen – beispielsweise 50 kHz, 100 kHz, 500 kHz und 1 MHz – miteinander verglichen. Die Wahl der oberen Grenzfrequenz erfolgte zum einen durch Vergleich der Genauigkeit der einzelnen Modellparameter für die verschiedenen Frequenzgrenzen.

Zum anderen wurde der Frequenzbereich so ausgewählt, dass mindestens eine Dekade zwischen der gemessenen maximalen absoluten Impedanz und der instrumentellen Bandbreitenlimitierung besteht (siehe Abbildung 28).

Zudem wurden aus den meisten Messdaten problematische Frequenzen wie 50 Hz oder 100 Hz ausmaskiert. Bei diesen Frequenzen sind trotz der getroffenen umfangreichen Abschirmungsmaßnahmen externe Störungen besonders präsent. Dies ist auf die Netzfrequenz und im Labor vorhandene Leuchtstoffröhren zurückzuführen.

Zur Anpassung der Modellparameter an die Messdaten wurde das Programm ‚EquiVCRT‘ für DOS von Boukamp [28] verwendet. Die Messdaten wurden hierzu zuerst mit dem Programm ‚ZPlot‘ von Scriber (Scribner Associates, Inc., Southern Pines, NC 28387, USA) von einem Impedanzspektrometer vom Typ Solartron SI1260 (Solartron Analytical, Farnborough, Hampshire, Großbritannien) aufgenommen. Die so erhaltenen Daten wurde mithilfe des Programms ‚KK-Test‘ (Version 1.01, mit freundlicher Genehmigung von Prof. Boukamp) auf Plausibilität geprüft und konvertiert, bevor sie für das Anpassen verwendet wurden.

Als Grundmodell zum Anpassen wurde eine Kombination des erweiterten ‚standard-brick-model‘ für den Probenanteil und eines modifizierten Randles-Modells für den vorhandenen Elektrodenanteil verwendet. Die Kapazitäten für den Korn- und Korngrenzenanteil wurden hierzu zuerst als CPEs mit einem Exponenten zu 1 ausgelegt. Blieb einer der Exponenten im Wertebereich um 1, so wurde das jeweilige CPE durch eine Kapazität ersetzt, was in den meisten Fällen zu einer Verbesserung der Anpassung führte.

Das Anpassen des Modells erfolgte unter Berücksichtigung der einzelnen zur Verfügung stehenden Darstellungsvarianten und Hilfwerte.

So wurde nicht nur überprüft, ob das Bestimmtheitsmaß χ^2 , d.h. das Quadrat des Pearsonkoeffizienten, der Anpassung minimiert ist. Dieses Bestimmtheitsmaß wird von dem Programm ‚EquiVCRT‘ als Summe der Fehlerquadrate zwischen Messung und Anpassung errechnet. Ebenso wurde die Anzahl der verwendeten Elemente stets minimiert. So kann ein überladenes Modell, d.h. ein Modell mit zu vielen bzw. unnötigen Elementen, zwar eine hervorragende Anpassung bezüglich χ^2 liefern, dennoch kann die Streuung der einzelnen Parameter aufgrund komplexer Abhängigkeiten untereinander stark ansteigen. In solch einem Fall ist es oft zweckmäßiger, das Modell mit geringerer Parameterzahl und damit geringerer Streuung der Parameter zu verwenden anstelle das Modell mit der besseren Anpassung bezüglich χ^2 .

Als hilfreiche subjektive Bewertungskriterien dienen die verschiedenen grafischen Spektrendarstellungen des EquiVCRT-Programms. Zur Beurteilung wurden der Impedanz- als auch der Admittanz-Cole-Cole-Plot verwendet. Des Weiteren wurden die Bode-Plots von $|Z|$, Z' , Z'' und der Phase α verwendet. Eine weitere Hilfe waren der Cole-Cole-Plot und der Bode-Plot vom Fehler (Abweichung der Anpassung von den Messdaten). Erst wenn alle Darstellungen subjektiv zufrieden stellende Übereinstimmungen zeigten, wurde das Anpassungsergebnis übernommen.

Im Folgenden ist aus Gründen der Einfachheit mit den Begriffen ‚Widerstand‘ oder ‚Leitfähigkeit‘ stets der spezifische Widerstand oder die spezifische Leitfähigkeit gemeint, sofern nicht anders vermerkt.

2.4 Literatur

1. Sossina M. Haile, Fuel cell materials and components. *Acta Materialia*, 2003, 51: 5981-6000
2. Aleksandra Joanna Matraszek, Bestimmung chemischer Aktivitäten in Werkstoffen von Hochtemperaturbrennstoffzellen (SOFC) durch massenspektroskopische Verdampfungsuntersuchungen, in Fakultät für Maschinenwesen. 2002, RWTH Aachen: Aachen.
3. Richard H. J. Hannink, Transformation Toughening in Zirconia-Containing Ceramics. *Journal of the American Ceramic Society*, 2000, 83(3): 461-487
4. Jeffry W. Fergus, Electrolytes for solid oxide fuel cells. *Journal of Power Sources*, 2006, 162(1): 30-40
5. The Crystal Lattice Structures Web page, <http://cst-www.nrl.navy.mil/lattice/>, Center for Computational Materials Science of the United States Naval Research Laboratory, 13.02.2007
6. Mogens Mogensen, Factors controlling the oxide ion conductivity of fluorite and perovskite structured oxides. *Solid State Ionics*, 2004, 174(1-4): 279-286
7. Harumi Yokokawa, Understanding Materials Compatibility. *Annual Review of Materials Research*, 2003, 33: 581-610
8. Svein Stølen, Oxygen-deficient perovskites: linking structure, energetics and ion transport. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2006, 8(38): 429-447
9. Keqin Huang, Superior Perovskite Oxide-Ion Conductor; Strontium- and Magnesium-Doped LaGaO₃: I, Phase Relationships and Electrical Properties. *Journal of the American Ceramic Society*, 1998, 81(10): 2565-2575
10. Stuart B. Adler, Factors Governing Oxygen Reduction in Solid Oxide Fuel Cell Cathodes. *Chemical Review*, 2004, 104(10): 4791-4844
11. Finn Willy Poulsen, Defect chemistry modelling of oxygen-stoichiometry, vacancy concentrations, and conductivity of (La_{1-x}Sr_x)_yMnO_{3±δ}. *Solid State Ionics*, 2000, 129(1-4): 145-162
12. Tatsuya Kawada, Microscopic observation of oxygen reaction pathway on high temperature electrode materials. *Solid State Ionics*, 2006, 177(35-36): 3081-3086
13. San Ping Jiang, Early interaction between Fe-Cr alloy metallic interconnect and Sr-doped LaMnO₃ cathodes of solid oxide fuel cells. *Journal of Materials Research*, 2005, 20(3): 747-758
14. San Ping Jiang, A comparison of O₂ reduction reactions on porous (La,Sr)MnO₃ and (La,Sr)(Co,Fe)O₃ electrodes. *Solid State Ionics*, 2002, 146(1-2): 1-22
15. Andreas Mai, Partial reduction and re-oxidation of iron-and cobalt-containing perovskites using catalyst characterisation measurements. *Solid State Ionics*, 2004, 173(1-4): 35-40
16. Keegan C. Wincewicz, Taxonomies of SOFC material and manufacturing alternatives. *Journal of Power Sources*, 2005, 140(2): 280-296
17. San Ping Jiang, A review of anode materials development in solid oxide fuel cells. *Journal of Materials Science*, 2004, 39: 4405-4439
18. Rangachary Mukundan, Sulfur Tolerant Anodes for SOFCs. *Electrochemical and Solid-State Letters*, 2004, 7(1): A5-A7
19. Jürgen Malzbender, Reduction and re-oxidation of anodes for solid oxide fuel cells. *Solid State Ionics*, 2005, 176(29-30): 2201-2203
20. Jeffrey W. Fergus, Metallic interconnects for solid oxide fuel cells. *Materials Science and Engineering*, 2005, A 397(1-2): 271-283

21. O. Bartels, In-situ Mössbauer spectroscopy and thermogravimetry of $\text{La}_{0.2}\text{Sr}_{0.8}\text{FeO}_{3-\delta}$ and $\text{La}_{0.4}\text{Sr}_{0.6}\text{FeO}_{3-\delta}$. *Solid State Ionics*, 2006, 177(19-25): 1677-1680
22. M.V. Patrakeev, p-Type electron transport in $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_{3-\delta}$ at high temperatures. *Journal of Solid State Chemistry*, 2005, 178: 921-927
23. Mettler-Toledo GmbH, Bedienungsanleitung Mettler Toledo MT/UMT-Waagen. 1999, Mettler-Toledo GmbH, Laboratory & Weighing Technologies, CH-8606 Greifensee.
24. F. Kohlrausch, Ueber die elektromotorische Kraft sehr dünner Gasschichten auf Metallplatten. *Annalen der Physik*, 1873, 148: 143-154
25. Kenneth S. Cole, Dispersion and Absorption in Dielectrics I. Alternating Current Characteristics. *Journal of Chemical Physics*, 1941, 9: 341-351
26. J.B. Johnson, Thermal Agitation of Electricity in Conductors. *Physical Review*, 1928, 32: 97-109
27. Bernard A. Boukamp, A Nonlinear Least Squares Fit procedure for analysis of immittance data of electrochemical systems. *Solid State Ionics*, 1985, 20(1): 31-44
28. Bernard A. Boukamp, Equivalent Circuit (EquiVCRT). 1989.
29. E. Warburg, Wiederholung der Annalen der Physik und Chemie, 1899, 67: 493
30. Joachim Maier, Ionic conduction in space charge regions. *Progress in Solid State Chemistry*, 1995, 23(3): 171-263
31. E.J. Abram, A Strategy for Analysis and Modelling of Impedance Spectroscopy Data of Electroceramics: Doped Lanthanum Gallate. *Journal of Electroceramics*, 2003, 10(3): 165-177
32. J.E.B. Randles, Discussions of the Faraday Society, 1947, 1: 11
33. J. Ross Macdonald, Impedance Spectroscopy. Emphasizing solid materials and systems. 1987: John Wiley & Sons.
34. D.I. Bronin, Identification of the reaction mechanism of the $\text{Pt}_2\text{O}_3/\text{La}(\text{Sr})\text{Ga}(\text{Mg})\text{O}_{3-\alpha}$ electrode system. *Electrochimica Acta*, 2004, 49: 2435-2441
35. R.H.M. van de Leur, A critical consideration on the interpretation of impedance plots. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 1991, 24: 1430-1435
36. J.-P. Diard, Kramers-Kronig transforms vs. coherence function. *Electrochimica Acta*, 1994, 39(17): 2585-2590
37. G. Hsieh, Experimental limitations in impedance spectroscopy: Part I - simulation of reference electrode artifacts in three-point measurements. *Solid State Ionics*, 1996, 91: 191-201
38. G. Hsieh, Experimental limitations in impedance spectroscopy: Part II - electrode artifacts in three-point measurements on Pt/YSZ. *Solid State Ionics*, 1996, 91: 203-212
39. G. Hsieh, Experimental limitations in impedance spectroscopy: Part III. Effect of reference electrode geometry/position. *Solid State Ionics*, 1997, 96: 153-172
40. G. Hsieh, Experimental limitations in impedance spectroscopy: Part VI. Four-point measurements of solid materials systems. *Solid State Ionics*, 1997, 100: 297-311

3. Elektrolytmaterialien

3.1 Vorauswahl der Elektrolytmaterialien

Wie bereits in der Einleitung beschrieben, gibt es für SOFC-Anwendungen zahlreiche Materialien für den sauerstoffionenleitenden Elektrolyten. Da ein wesentliches Ziel der Arbeit darin besteht, ein geeignetes Elektrolytmaterial zu finden, welches den Anforderungen einer SOFC mit verminderten Arbeitstemperaturen, d.h. Temperaturen unter 750 °C, gerecht werden könnte, musste eine Auswahl aus dieser Vielzahl der Materialien getroffen werden. Neben dem Aspekt der rein technischen Machbarkeit sollte auch die Wirtschaftlichkeit eine Rolle spielen [1]. Dies ist in sofern schwierig, da bei manchen Materialien die Rohstoffe günstig sind, aber die Herstellung kompliziert und damit unwirtschaftlich ist. Andererseits gibt es auch den umgekehrten Fall, wie es bei den Gallat-basierten Materialien der Fall ist. Hier ist insbesondere Gallium der kostenintensive Faktor, während die Herstellung durch etablierte Verfahren (Mischoxid, Sol-Gel, Sprühpyrolyse) meist günstig ist. Zudem spielte der Stand der Technik und Entwicklung bei der Auswahl ebenso eine Rolle. Elektrolyte, die bereits intensiv erforscht und daher etabliert sind, werden weniger Potential haben zur Senkung der Betriebstemperatur für die SOFC als jene, über die noch nicht so viel bekannt ist. So ist das Elektrolytmaterial YSZ hinreichend untersucht und technologisch etabliert, eine weitere Senkung der Arbeitstemperatur ist im wesentlichen nur noch durch Senkung der Elektrolytschichtdicke möglich [2].

Dennoch wurde solch ein Zirkonat-basierter Werkstoff für die Untersuchungen mit ausgewählt. Es handelt sich hierbei um ein Scandium-stabilisiertes Zirkonat mit Mangan-Dotierung. Dessen chemische Zusammensetzung lautet $(\text{ZrO}_2)_{0.89}(\text{Sc}_2\text{O}_3)_{0.1}(\text{MnO})_{0.01}$ und wurde vom Korea Institute of Energy Research (KIER, Daejon, Süd-Korea) zur Verfügung gestellt und nach der Pechini-Methode (Sol-Gel) hergestellt. Die Scandium-Dotierung erlaubt höhere Leitfähigkeiten gegenüber der konventionellen Yttrium-Dotierung des Zirkonats [3, 4]. Zudem wurde das ehemals teure Scandium, welches für die Dotierung benötigt wird, in den letzten Jahren aufgrund der zunehmenden wirtschaftlichen Globalisierung auch preislich interessant.

Die anderen Materialien wurden aus der Elektrolyt-Klasse der Lanthan-Gallate gewählt. Diese Materialien besitzen zwar nicht die höchste erreichbare Ionenleitfähigkeit aller bekannten Sauerstoffionenleiter für die angestrebten Betriebstemperaturen zwischen 600°C und 750 °C, diese ist jedoch deutlich höher als die elektrische Leitfähigkeit von YSZ [5] und im Gegensatz zu vielen anderen Materialien sind die Lanthan-Gallate auch unter reduzierenden Bedingungen stabil [6]. Leider sind die Kosten für die Rohstoffe wie bereits erwähnt recht hoch, insbesondere für das Gallium bzw. dessen Verbindungen. So kosten derzeit (Stand Januar 2007) 100 g reines Gallium (99.99% rein) 400 Euro. Jedoch ist die Herstellung des Ausgangsmaterials vergleichsweise einfach und die Verarbeitung zur fertigen Elektrolytkeramik benötigt gegenüber dem YSZ technologisch keine neuen Herstellungs- und Verarbeitungsprozesse. Zudem bieten die Lanthan-Gallate aufgrund ihres Vielstoffsystems eine große chemische Variationsvielfalt, womit sich diese Materialien je nach gewünschter Arbeitstemperatur und Lebensdauer in ihrer chemischen Zusammensetzung massgeschneidert herstellen lassen.

Aus diesem Grunde wurden Strontium und Magnesium dotierte Lanthan-Gallate (LSGM) ausgesucht. Um die Eigenschaft der elektrischen Leitfähigkeit zu verbessern, wurden einige zusätzliche LSGM-Materialien mit Kobalt, Eisen oder Nickel-Dotierung versehen. Dieser Effekt durch Zudotieren ist schon hinlänglich bekannt [7]. Die für die Voruntersuchung ausgesuchten Materialien sind in Tabelle 3 zusammengefasst.

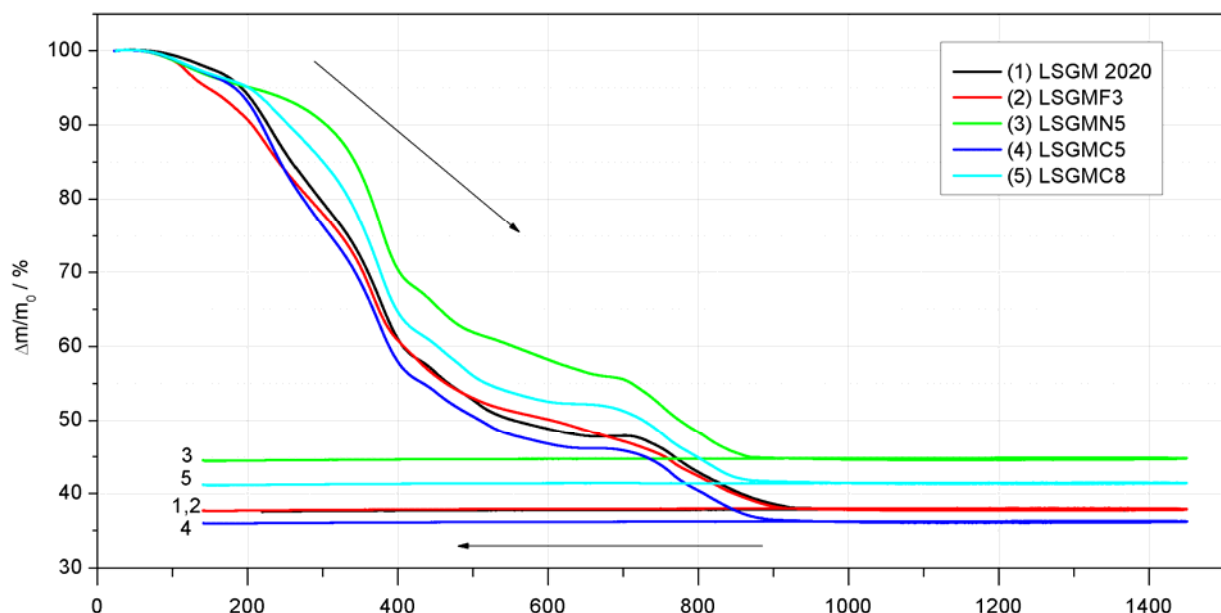
Tabelle 3. Chemische Zusammensetzungen und Kürzel der für die Voruntersuchung verwendeten Materialien.

Abkürzung (alternativ)	Chemische Zusammensetzung
LSGM 2020	$(\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2})(\text{Ga}_{0.8}\text{Mg}_{0.2})\text{O}_{2.8}$
LSGMF 201703 (LSGMF3)	$(\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2})(\text{Ga}_{0.8}\text{Mg}_{0.17}\text{Fe}_{0.03})\text{O}_{2.8-\delta}$
LSGMN 201505 (LSGMN5)	$(\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2})(\text{Ga}_{0.8}\text{Mg}_{0.15}\text{Ni}_{0.05})\text{O}_{2.8-\delta}$
LSGMC 201505 (LSGMC5)	$(\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2})(\text{Ga}_{0.8}\text{Mg}_{0.15}\text{Co}_{0.05})\text{O}_{2.8-\delta}$
LSGMC 201208 (LSGMC8)	$(\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2})(\text{Ga}_{0.8}\text{Mg}_{0.12}\text{Co}_{0.08})\text{O}_{2.8-\delta}$

3.2 Bestimmung der am besten geeigneten Herstellungsmethode

Die Homogenität und Phasenreinheit des Elektrolyten ist ein entscheidendes Kriterium für eine hohe Ionenleitfähigkeit. Daher wurden die Gallat-Materialien der Vorauswahl nach der klassischen Herstellungsmethode (Mischoxid, Kürzel „MOx“) und einer modifizierten Pechini-Methode [8] hergestellt. Aus den kalzinierten Pulvern wurden Pillen gefertigt, die bei 625 MPa kaltisostatisch verpresst wurden. Die so hergestellten Grünkörper wurden bei 1400 °C für 100 h an Luft gesintert. Damit sollte zum Einen geprüft werden, ob die technologisch einfachere und günstigere Herstellungsverfahren über die Oxide ausreichend ist, um phasenreine Materialien zu erhalten. Zum anderen sollte durch die lange Sinterdauer sichergestellt werden, dass die entstehenden Phasen weitgehend im thermodynamischen Gleichgewicht vorliegen.

3.3 Kalzinierungsverhalten der Pechini-präparierten Elektrolytmaterialien

**Abbildung 29. Thermogravimetrieergebnisse der Polymervorstufen für die Elektrolytmaterialien.**

Zur Festlegung der Kalzinierungstemperatur wurden an den Polymer-Vorstufen DTA/TG-Untersuchungen durchgeführt. Damit sollte die niedrigste Temperatur ermittelt werden, bei

der sich der gewünschte Perovskit bildet. Für die DTA/TG- Untersuchungen wurden je ungefähr 500 mg der Polymervorstufen mit +5 K/min bis 1400 °C an Luft erhitzt. Anhand der TG- Kurven in Abbildung 29 ist deutlich zu sehen, dass oberhalb von 900 °C der Kalzinierungsvorgang der einzelnen Polymervorstufen abgeschlossen ist. Oberhalb dieser Temperatur ist kein weiterer Gewichtsverlust auszumachen.

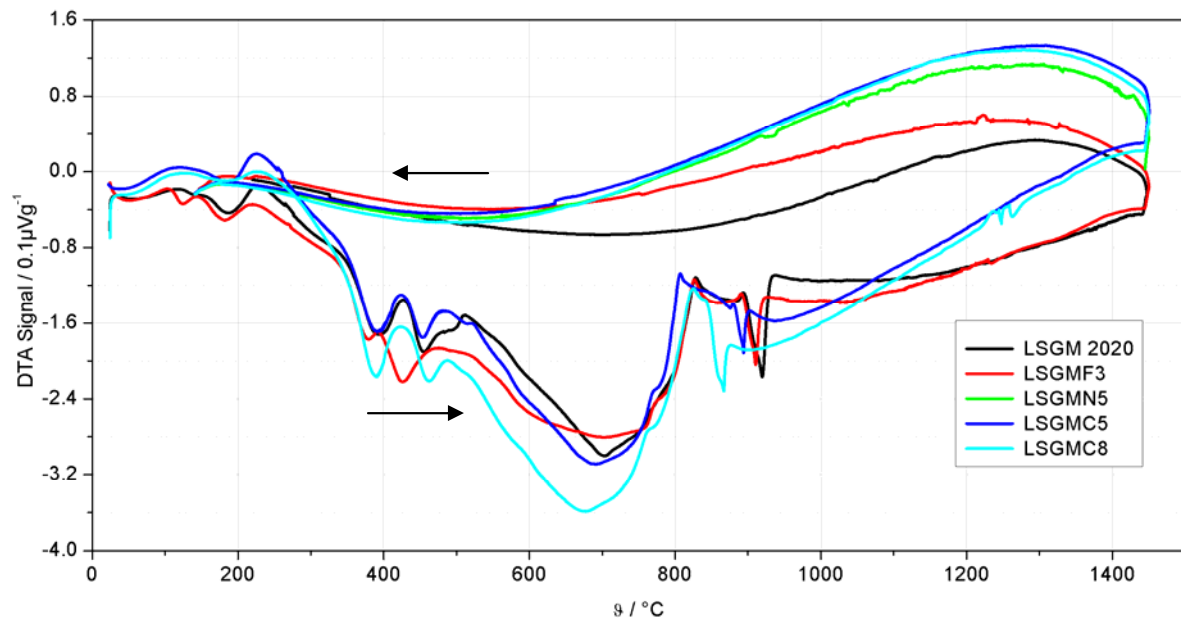


Abbildung 30. DTA-Ergebnisse der Polymervorstufen für die Elektrolytmaterialien.

Die DTA- Kurven in Abbildung 30 zeigen bis 700 °C hauptsächlich die Zersetzung des Polymers [9]. Bis 800 °C findet die Verdampfung von Kohlenstoff statt. Zwischen 800 °C und 950 °C findet die Bildung der keramischen Phase statt. Hierbei sind deutliche Unterschiede in der Bildungstemperatur feststellbar, was aufgrund der unterschiedlichen chemischen Zusammensetzung der Materialien auch zu erwarten ist (Abbildung 31).

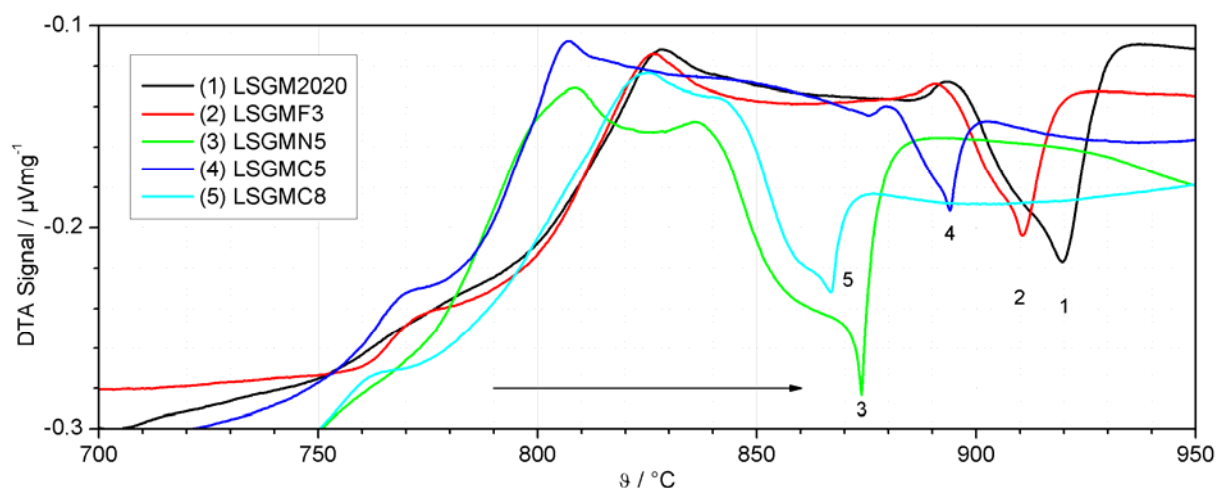


Abbildung 31. Vergrößerter Ausschnitt der DTA-Ergebnisse von den Elektrolyt-Polymervorstufen.

Die Bildungstemperatur ist für das einfach dotierte LSGM 2020 am höchsten und für das am stärksten dotierte LSGMC8 am niedrigsten. Bezüglich des molaren Anteils der Dotierung zeigt dagegen Nickel den stärksten Einfluss auf die vermutete Bildungstemperatur der Perovskitphase.

Aufgrund der DTA- Ergebnisse kann somit davon ausgegangen werden, dass eine Kalzinierungstemperatur oberhalb von 950 °C ausreichend ist zur Bildung der gewünschten Elektrolytzusammensetzungen. Für die weiteren Untersuchungen wurde deshalb für die Elektrolyte eine Kalzinierungstemperatur von 1000 °C und 6 Stunden an Luft gewählt, was auch gut mit den verfügbaren Literaturdaten [10-12] übereinstimmt.

3.4 Phasenzusammensetzung der kalziierten Elektrolyte

Für die Optimierung des Kalzinierungsprozesses ist es wichtig, die Phasenzusammensetzung in diesen Precursoren (Keramikvorstufen) zu identifizieren. Im Idealfall hat sich bereits ausschließlich der gewünschte Perovskit gebildet. Denn je mehr Sekundärphasen vorhanden sind, umso höher ist die Wahrscheinlichkeit für Schrumpfungseffekte aufgrund von chemischen Reaktionen während des Sinterns.

3.4.1 Kalziiertes LSGM2020

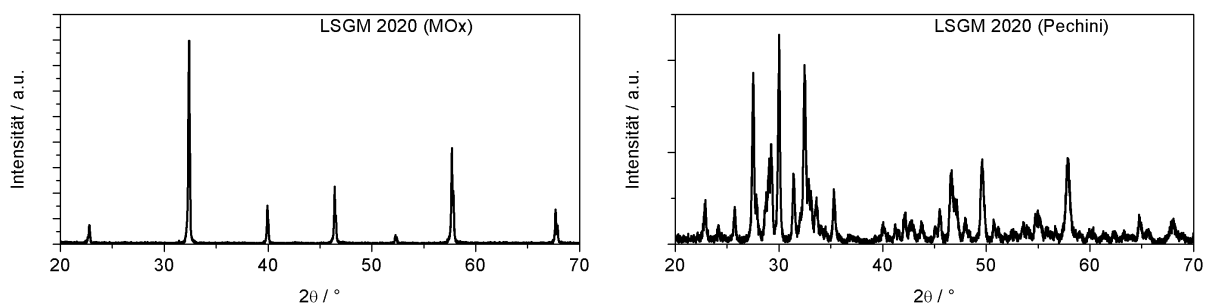


Abbildung 32. XRD-Spektren der kalziierten LSGM2020 Precursor.

Für das LSGM 2020 zeigt die Mischoxid-Methode deutliche Vorteile als Präparationsmethode, da hier der Perovskit schon nahezu einphasig vorliegt. Lediglich geringe Anteile von $\text{LaSrGa}_3\text{O}_7$ sind detektierbar. Das nach der Pechini-Methode präparierte Material zeigt dagegen nur geringe Anteile des gewünschten Perovskiten und besteht hauptsächlich aus unerwünschten Mischoxiden.

3.4.2 Kalziiertes LSGMF3

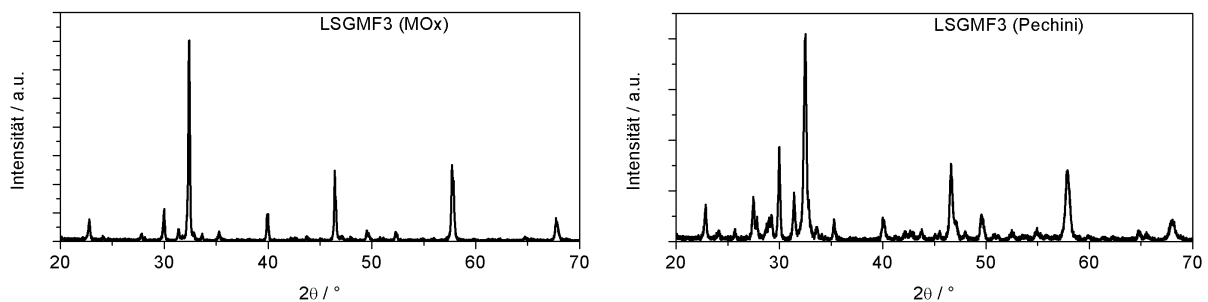


Abbildung 33. XRD-Spektren der kalziierten LSGMF3 Precursor.

Wie schon für LSGM 2020, ist der Anteil der Sekundärphasen für das LSGMF3-Material bei der Mischoxid-Methode geringer als bei der Pechini-Methode. Die Unterschiede sind jedoch deutlich geringer als beim LSGM 2020.

3.4.3 Kalziniertes LSGMN5

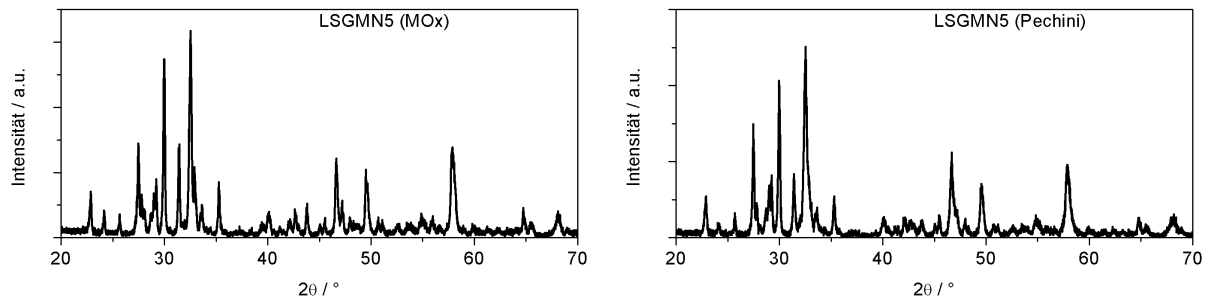


Abbildung 34. XRD-Spektren der kalzinierten LSGMN5 Precursor.

Die Unterschiede zwischen dem LSGMN5- Material, hergestellt nach der Mischoxid- oder Pechini-Methode, sind marginal. Beide kalzinierten Pulver zeigen erhebliche Anteile an weiteren Phasen neben dem gewünschten Perovskiten. Auffällig dabei ist, dass neben $\text{LaSrGa}_3\text{O}_7$ und LaSrGaO_4 als Sekundärphasen auch ein reines Lanthan-Gallat ($\text{La}_4\text{Ga}_2\text{O}_9$) gebildet wurde.

3.4.4 Kalziniertes LSGMC5

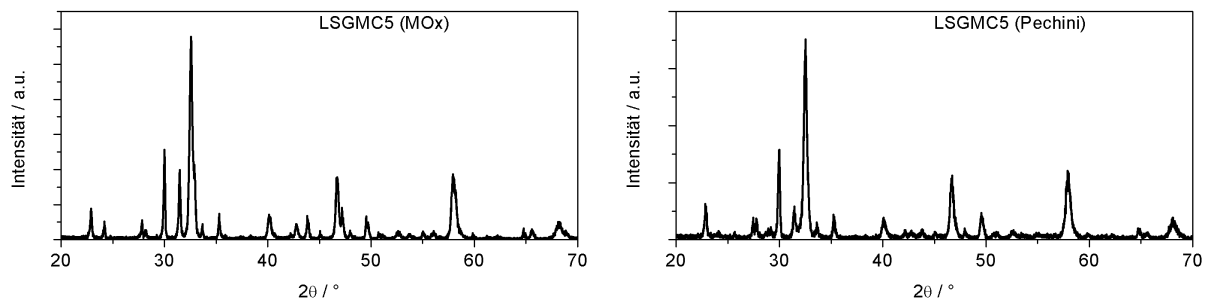


Abbildung 35. XRD-Spektren der kalzinierten LSGMC5 Precursor.

Wie schon für LSGMN5, zeigen sich auch bei LSGMC5, hergestellt nach der Mischoxid- oder Pechini-Methode, kaum Unterschiede. Beide kalzinierten Pulver weisen erhebliche Anteile an $\text{LaSrGa}_3\text{O}_7$, $\text{La}_4\text{Ga}_2\text{O}_9$ und LaSrGaO_4 auf. Lediglich im Anteil der letztgenannten Phase unterscheiden sich die beiden Methoden, das nach der Pechini-Methode hergestellte Material besitzt einen niedrigen Anteil an LaSrGaO_4 .

3.4.5 Kalziniertes LSGMC8

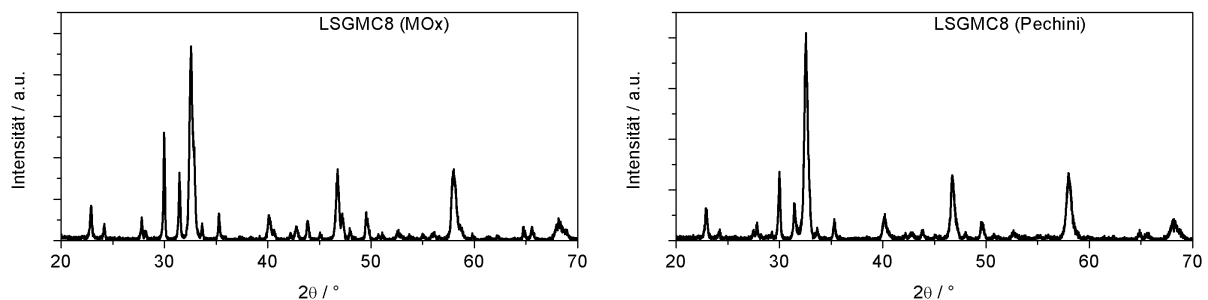


Abbildung 36. XRD-Spektren der kalzinierten LSGMC8 Precursor.

In beiden kalzinierten LSGMC8 Materialien sind erhebliche Anteile an Sekundärphasen wie $\text{LaSrGa}_3\text{O}_7$ und LaSrGaO_4 neben dem eigentlichen Perovskit vorhanden. Es gibt jedoch Unterschiede in den Phasenanteilen und –Zusammensetzungen zwischen den beiden Herstellungsmethoden. Während für das nach der Pechini-Methode hergestellte Pulver eine weitere Phase ($\text{La}_4\text{Ga}_2\text{O}_9$) vorhanden ist, ist hierfür der Gesamtanteil der Nicht-LSGMC-Phasen geringer als für die Mischoxid-Methode.

3.4.6 Zusammenfassung der Ergebnisse zu den unterschiedlichen Herstellungsmethoden

Lediglich das LSGM2020, hergestellt nach der Mischoxid-Methode, ist bereits nach der Kalzinierung nahezu einphasig. Alle anderen Pulver zeigen erhebliche Anteile an Nebenphasen. Hierbei gibt es einen gegenläufigen Trend zwischen der Mischoxid- und Pechini-Methode. Der Nebenphasenanteil nimmt mit zunehmender Dotierung bei der Pechini-Synthesemethode ab, während sie für die Mischoxid-Methode zunimmt. Dies kann auf die homogenere Verteilung der Elemente bei der Pechini-Methode zurückgeführt werden, welche insbesondere bei der Kalzinierung von Vorteil ist.

Der Vergleich der XRD-Ergebnisse mit den DTA/TG-Ergebnissen ergibt, dass sich die Absenkung der Perovskit-Bildungstemperatur hauptsächlich auf die Bildung der Nebenphasen zurückzuführen ist. Das Zudosieren mit Eisen, Kobalt oder Nickel scheint die Bildung von $\text{LaSrGa}_3\text{O}_7$ oder LaSrGaO_4 zu erleichtern bzw. deren Stabilität zu erhöhen. Diese Bildung findet bei umso niedrigeren Temperaturen statt, je höher die zusätzliche Dotierung ist.

3.5 Chemische Zusammensetzung der kalzinierten Pulver

Tabelle 4. Chemische Zusammensetzung der für die Voruntersuchung verwendeten kalzinierten Pulver, ermittelt mit ICP/OES und getrennt berechnet auf die A- und B-Plätze des resultierenden Perovskiten.

Bezeichnung	Chemische Zusammensetzung bezogen auf die Einwaage							Chemische Zusammensetzung nach ICP/OES						
	La	Sr	Ga	Mg	Fe	Ni	Co	La	Sr	Ga	Mg	Fe	Ni	Co
LSGM2020M	0,80	0,20	0,80	0,20				0,82	0,18	0,79	0,21			
LSGM2020P								0,80	0,20	0,80	0,20			
LSGMF3M	0,80	0,20	0,80	0,17	0,03			0,80	0,20	0,81	0,16	0,03		
LSGMF3P								0,81	0,19	0,80	0,17	0,03		
LSGMN5M	0,80	0,20	0,80	0,15		0,05		0,81	0,19	0,80	0,15		0,05	
LSGMN5P								0,81	0,19	0,79	0,16		0,05	
LSGMC5M	0,80	0,20	0,80	0,15			0,05	0,79	0,21	0,79	0,14			0,06
LSGMC5P								0,80	0,20	0,79	0,15			0,05
LSGMC8M	0,80	0,20	0,80	0,12			0,08	0,80	0,20	0,81	0,11			0,08
LSGMC8P								0,81	0,19	0,79	0,12			0,08

In Tabelle 4 ist die chemische Zusammensetzung der kalzinierten Pulver, welche mittels ICP/OES ermittelt wurden, zusammengefasst. Von jeder der angegebenen Pulvermischungen wurden jeweils ca. 75 g hergestellt. Diese relativ großen Mengen stellten für die Pechini-Methode (Endung ‚P‘ der Bezeichnung) größere Probleme bei der Synthese dar als für die Perovskitmaterialien, welche nach der Mischoxid-Methode (Endung ‚M‘ der Bezeichnung) hergestellt wurden. Der Grund hierfür liegt zum Teil im stark variierenden Wassergehalt der Ausgangsmaterialien, den Nitraten, und zum anderen in der hohen Kationenkonzentration der Lösung. Um die Eindampfzeit in Grenzen zu halten, wurden für je 75g Elektrolyt eine Lösung mit einem Volumen von maximal 2 Liter angesetzt. Dadurch ergeben sich zwangsweise hohe Kationen-Konzentrationen in der Lösung. Treten bei der Präparation Abweichungen von der gewünschten chemischen Zusammensetzung in der Lösung auf, sind diese dann aufgrund der hohen Ionenkonzentrationen und der Vielzahl der Elemente schwer nachkorrigierbar.

Dennoch entsprechen die chemischen Zusammensetzungen der kalzinierten Pulver in guter Näherung der gewünschten Zielzusammensetzung.

3.6 Phasenreinheit der gesinterten Elektrolyte

Eine wesentliche Voraussetzung für die Verwendung eines Materials als Elektrolyt in einer SOFC ist dessen Phasenreinheit. Besonders wenn dünne Elektrolytschichten angedacht sind, können vorhandene Sekundärphasen erhebliche Auswirkungen auf die elektrochemischen und mechanischen Eigenschaften der Schicht haben. Einige mögliche Auswirkungen sind:

- Bildung einer elektrisch isolierenden Phase: Dies ist der günstigste Fall, da hierbei ‚nur‘ die Gesamtleitfähigkeit der Schicht sinkt, und somit die maximal mögliche elektrische Leistungsdichte abnimmt.
- Bildung einer überwiegend elektronisch leitenden Phase: Dies kann im schlimmsten Fall zu einem lokalen Kurzschluss der Elektrolytschicht führen. Da hierbei schon im Elektrolyten partiell Strom fließt, sinkt ebenfalls die Leistungsdichte der Zelle.
- Bildung einer voluminöseren Phase: Hierbei kann der Elektrolyt unter zusätzliche mechanische Spannungen geraten, welche weitere mögliche Probleme wie beispielsweise Kriechen verursachen kann.
- Bildung einer dichteren Phase: Dies kann zu Poren- und schlimmstenfalls zur Rissbildung führen. In oder an solchen Rissen kann das Anoden- und Kathodengas direkt miteinander reagieren. Dies führt zu einer verminderten Zellspannung. Des Weiteren kann an solchen Stellen die Temperatur durch die Verbrennung so weit ansteigen, dass eine weitere Schädigung auftreten kann.

Für die LSGM-basierenden Elektrolytmaterialien ist bekannt, dass während des Sinterns sich insbesondere $\text{LaSrGa}_3\text{O}_7$ und LaSrGaO_4 als Sekundärphasen bilden oder verbleiben können [13]. Diese Sekundärphasen sind zum Teil schon im kalzinierten Ausgangspulver vorhanden, wie in einem der vorhergehenden Unterkapitel 3.4 gezeigt wurde. Für die hier verwendeten Lanthan-Gallate sollten aufgrund des Phasendiagramms jedoch nach dem Sinterschritt keine Sekundärphasen auftreten [13, 14]. Dennoch kann aufgrund mangelnder Homogenität der kalzinierten Pulver oder durch Abreicherung einiger Elemente während des Sinterns aufgrund von Verdampfung eine lokale Stöchiometrieänderung auftreten, welche die Bildung einer oder mehrerer Sekundärphasen begünstigt oder deren Auflösung verhindert.

$\text{LaSrGa}_3\text{O}_7$ ist hierbei die häufigste auftretende Sekundärphase. Sie besitzt eine um 3...4 Größenordnungen verminderte elektrische Leitfähigkeit. Diese ist zudem überwiegend elektronischer Natur [15]. Zudem besitzt $\text{LaSrGa}_3\text{O}_7$ laut PDF-Datenbank mit 4.4 g/cm^3 eine deutlich geringere Röntgendichte als LSGM, für welches die Dichte – je nach genauer chemischer Zusammensetzung – ungefähr 6.2 g/cm^3 beträgt. Dies ist ein Indiz hierfür, dass diese Phase einen höheren thermischen Ausdehnungskoeffizienten besitzt als LSGM.

Für die strukturellen und elektrochemischen Charakterisierungsmethoden wurden die einzelnen kalzinierten Elektrolytmaterialien zu Pillen mit ungefähr 8 mm Durchmesser und 20 mm Höhe verpresst. Dazu wurde kalziniertes Pulver in Silikonschlauchstücke gefüllt und mit Silikongummistopfen luftdicht verschlossen. Diese elastischen Pressformen wurden nochmals öldicht verpackt und für ungefähr 15 Minuten bei 625 MPa kaltisostatisch verpresst. Die so erhaltenen Grünkörper wurden in Al_2O_3 -Tiegel für 120 Stunden bei 1400°C gesintert. Die einzelnen Tiegel wurden dabei mit Al_2O_3 -Scheiben bedeckt, um Verdampfungseffekte zu reduzieren.

3.6.1 Gesinterte Elektrolyte nach der Mischoxid-Methode

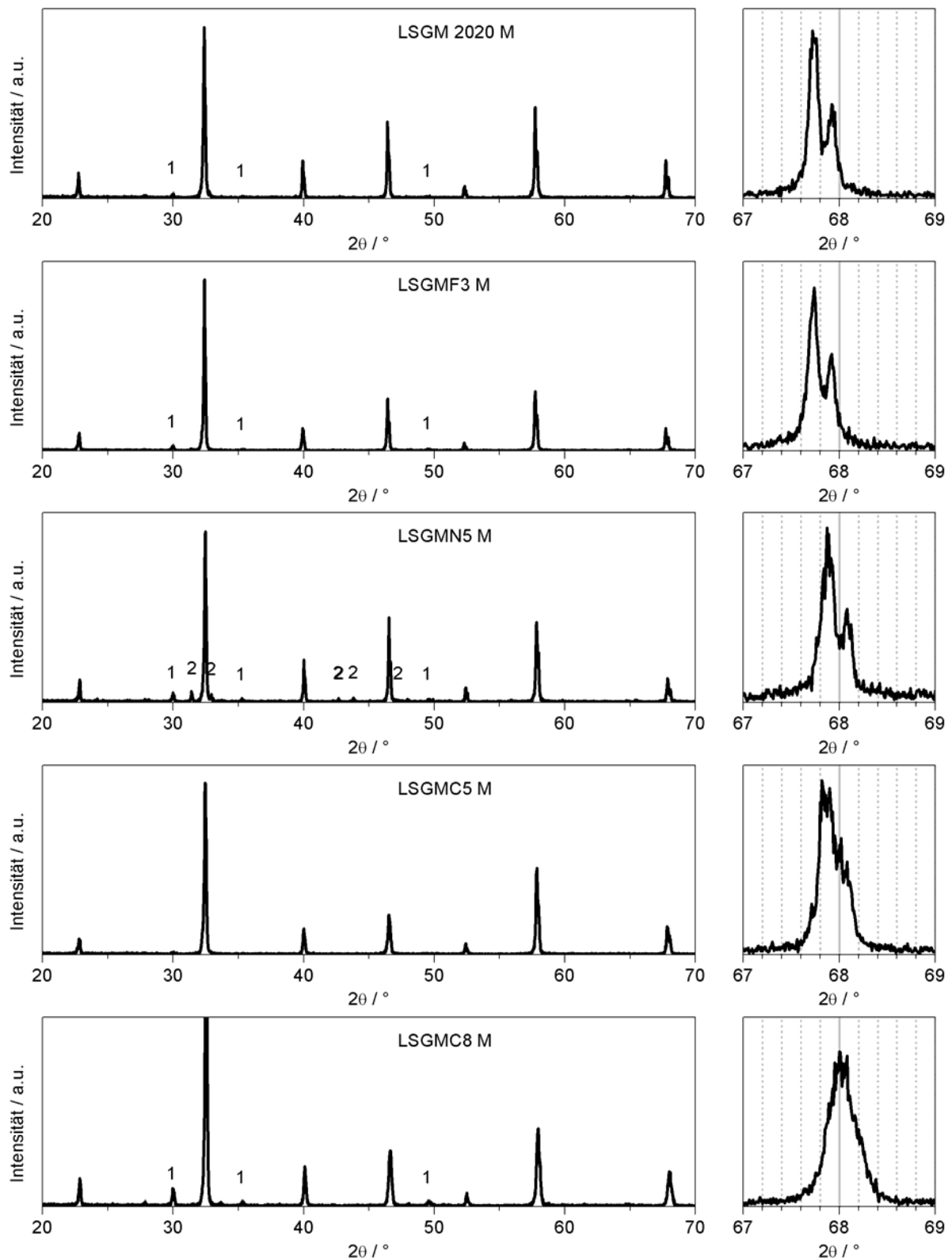


Abbildung 37. XRD der Lanthan-Gallate, hergestellt nach der Mischoxid-Methode. Die mit ,1' markierten Linien stammen von $\text{LaSrGa}_3\text{O}_7$, die mit ,2' markierten Linien von LaSrGaO_4 .

Alle Gallat-Materialien außer LSGMC5 besitzen nach der Sinterdauer von 120 Stunden einen geringen Anteil an $\text{LaSrGa}_3\text{O}_7$. Diese Sekundärphase konnte somit nicht zuverlässig abgebaut werden, oder ist durch Verdampfungseffekte einzelner Elemente wieder neu entstanden. Dasselbe ergibt sich für LaSrGaO_4 , welches im LSGMN5 vorhanden ist.

Die XRD Spektren zeigen den Einfluss der Zudotierung von Eisen, Nickel oder Kobalt zum LSGM auf die Phasenzusammensetzung. Mit zunehmendem Anteil der Übergangsmetalle nimmt der kubische Charakter des Perovskit-Gitters ab. Dies zeigt sich besonders am vergrößerten Ausschnitt der XRD-Spektren. Nur für LSGM2020 kann ein eindeutig kubisches Gitter identifiziert werden. Bereits das LSGMF3 zeigt leichte Veränderung der Linienform, was auf eine orthorhombische Verzerrung hinweist. Im Extremfall des Zudotierens hoher Anteile an Übergangsmetallionen kann das Vorhandensein eines kubischen Gitters nicht mehr bestätigt werden, wie beispielsweise beim LSGMC8. So wurde für LSGMC5 und LSGMC8, hergestellt nach der Mischoxid-Methode, eine orthorhombisch verzerrte Gitterstruktur angenommen.

An den vergrößerten Ausschnitten des XRD-Spektrums erkennt man auch den Einfluss der Dotierung auf die Gitterparameter des Kristallgitters. Dabei zeigt sich der Trend, dass bei zunehmender Dotierung die Gitterparameter kleiner werden, was an der Verschiebung der Linien zu größeren Winkeln erkennbar ist. Die Ursache hierfür kann im unterschiedlichen Ionenradius des Magnesiums gegenüber dem des Eisens, Kobalts oder Nickels liegen. Da Magnesium, welches partiell substituiert wird, dabei den größten Ionenradius in der 6fachen Koordination gegenüber den anderen Kationen aufweist [16], wird LSGM2020 auch die größten Gitterparameter und somit auch das größte Zellvolumen aufweisen. Deutlich zu sehen ist an diesem Reflex – besonders am Beispiel LSGM 2020 – zudem die Linienaufspaltung aufgrund der $K_{\alpha,1}$ und $K_{\alpha,2}$ – Strahlung der Cu-Anode der Röntgenquelle.

3.6.2 Gesinterte Elektrolyte nach der Pechini-Methode

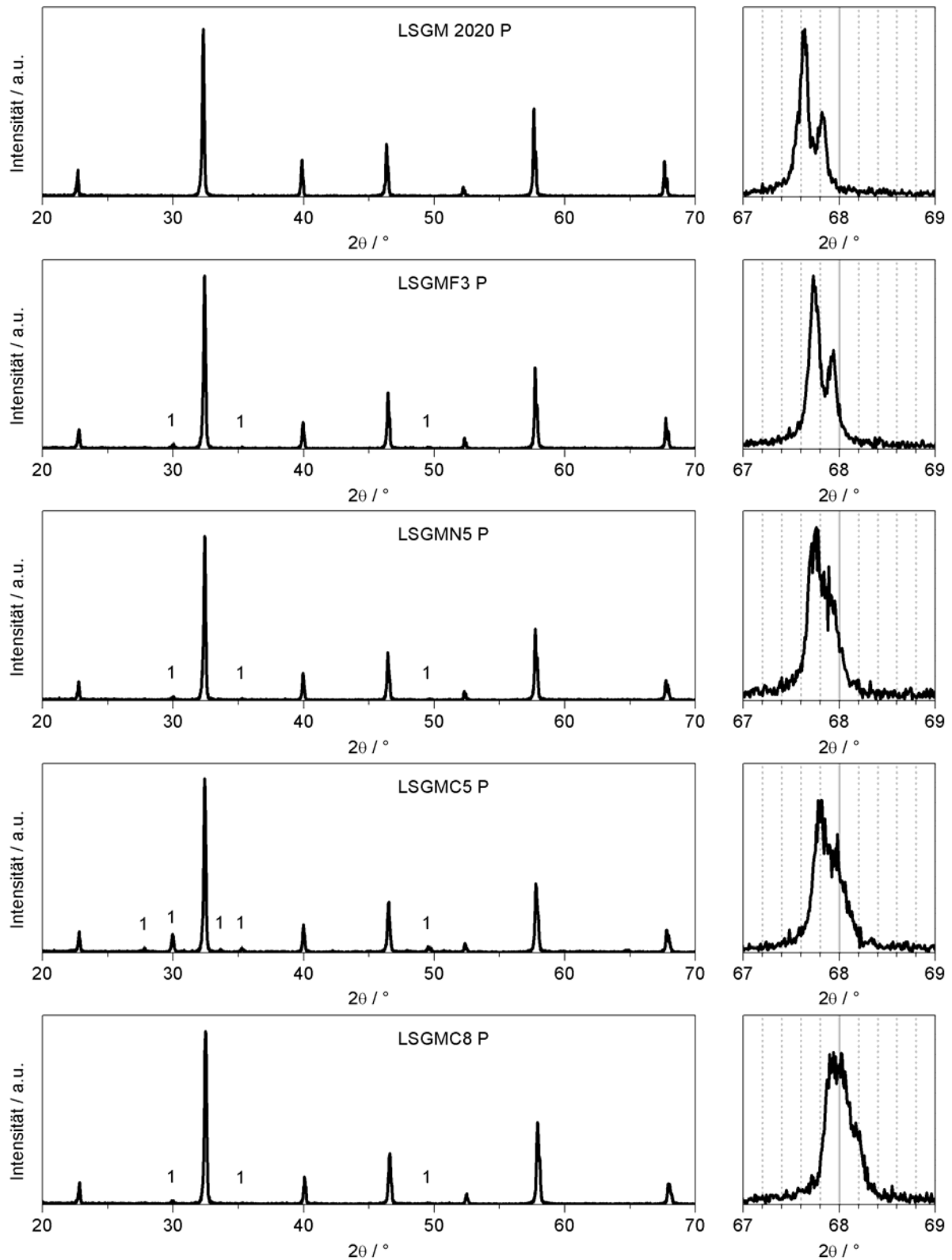


Abbildung 38. XRD der Lanthan-Gallate, hergestellt nach der Pechini-Methode. Die mit '1' markierten Linien stammen von LaSrGa₃O₇.

Außer für LSGM2020 zeigen sich in den gesinterten Materialien geringe Anteile der Sekundärphase $\text{LaSrGa}_3\text{O}_7$. Somit kann nur das LSGM2020 als einphasig bezeichnet werden. Die Linien der Perovskitphase besitzen für alle Materialien eine geringe Halbwertsbreite, was auf große Kristallite und somit hohes Kornwachstum hinweist. Das LSGMC5, welches bei der Mischoxid-Methode keine Sekundärphasen aufweist, besitzt bei der Pechini-Methode den höchsten Fremdphasenanteil.

3.6.3 Vergleich Mischoxid-/Pechini-Methode

Werden die XRD-Spektren der einzelnen Materialien verglichen, zeigt sich, dass es mit beiden Synthesemethoden nicht gelang, zuverlässig einphasiges Material herzustellen. Der Sekundärphasenanteil reduzierte sich stark durch das Sintern gegenüber den kalzinierten Pulvern. Die Fertigungsmethode nach der Mischoxid-Variante zeigt eher die Tendenz zur Ausbildung mehrphasiger Elektrolyte, hier wurden neben $\text{LaSrGa}_3\text{O}_7$ auch LaSrGaO_4 nachgewiesen. Abgesehen von LSGMC5, besitzen die Materialien hergestellt nach der Pechini-Methode zudem den geringeren Fremdphasenanteil. Wie schon erwähnt, könnte die bessere Homogenität in den unkalzinierten Vorstufen ein Grund hierfür sein.

LSGM2020 und LSGMF3 besitzen unabhängig der Synthesemethode eine kubische Perovskitstruktur, LSGMC5 und LSGMC8 eine orthorhombisch verzerrte Gitterstruktur. Das LSGMN5 zeigt beide Strukturen, abhängig von der Synthesemethode. Ein Vergleich der chemischen Zusammensetzung ergibt, dass es einen geringen Unterschied im Gallium zu Magnesium Verhältnis gibt. Andererseits ist dies ein Hinweis darauf, dass sich nahe der eingestellten chemischen Stöchiometrie des LSGMN5 eine Phasengrenze befindet.

3.7 Auswahl der Elektrolytmaterialien für weitere Untersuchungen

Im vorhergehenden Kapitel zeigte sich, dass für die gewählten Zusammensetzungen nur das LSGM2020 und das LSGMF3 eine kubische Perovskitstruktur aufweist. Da angenommen wird, dass nur Materialien mit der kubischen Kristallstruktur die höchste Ionenleitfähigkeit aufweisen [17], kamen diese beiden Gallate in die engere Auswahl für weitere Untersuchungen. Die zusätzliche Dotierung mit Eisen sollte eine noch höhere elektrische Leitfähigkeit liefern [7]. Deshalb wurden eisen-, strontium- und magnesiumhaltige Lanthangallate für die weiteren Untersuchungen ausgewählt.

Tabelle 5. Chemische Zusammensetzungen und Kürzel der als Elektrolyt verwendeten Materialien.

Abkürzung	Chemische Zusammensetzung
ScSZ	$(\text{ZrO}_2)_{0.89}(\text{Sc}_2\text{O}_3)_{0.1}(\text{MnO})_{0.01}$
LSGMF 151703	$(\text{La}_{0.75}\text{Sr}_{0.15})(\text{Ga}_{0.8}\text{Mg}_{0.17}\text{Fe}_{0.03})\text{O}_{2.8-\delta}$
LSGMF 201703	$(\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2})(\text{Ga}_{0.8}\text{Mg}_{0.17}\text{Fe}_{0.03})\text{O}_{2.8-\delta}$

Dazu wurden zwei weitere Lanthangallate hergestellt. Deren chemische Zusammensetzung und die nachfolgend verwendeten Kürzel sind in Tabelle 5 gegeben. Von den strontium- und magnesiumdotierten Lanthangallaten ist bekannt, dass die chemische Zusammensetzung variiert werden muss, um das elektrische Leitfähigkeitsmaximum für eine bestimmte Temperatur zu erreichen. So ist ein höherer Strontiumgehalt nötig, wenn die anvisierte Betriebstemperatur erhöht wird [17]. Ob und wie sich dies jedoch bei zusätzlicher Eisendotierung verhält, wurde bisher noch nicht systematisch untersucht. Es gibt zwar Untersuchungen zu Eisendotierungen mit weit höheren Anteilen, aber in diesen Materialien wurde auch signifikante elektronische Leitfähigkeit festgestellt, welche im Elektrolyten nicht gewünscht

ist [18, 19]. Deshalb wurden zwei Elektrolyte hergestellt, die sich im Strontiumgehalt unterscheidend, jedoch einen gleichen niedrigen Eisenanteil besitzen.

Aufgrund des niedrigen Eisengehalts – 1.5 mol% bezogen auf die Kationen oder knapp 0.6 mol% bezogen auf die Gesamtionenanzahl – und der zu erwartenden besseren Homogenität der kalzinierten Pulver wurden die Elektrolyte ausschließlich nach der Pechini-Methode hergestellt.

Darüber hinaus wurde ein Scandium-dotiertes Zirkonat, welches durch zusätzliche Dotierung mit Mangan stabilisiert wurde, für weitere Untersuchungen vom Korean Institute of Energy Research (KIER, Daejon, Südkorea) zur Verfügung gestellt. Es wurde nasschemisch nach Pechini hergestellt und bei 1200 °C kalziniert.

3.8 Einfluss der Nicht-Stöchiometrie auf die chemische Zusammensetzung der Perovskitphase

Ein weiterer wichtiger Faktor, welche die wichtigste Eigenschaft des Gallat-Elektrolyten, die elektrische bzw. ionische Leitfähigkeit beeinflusst, wird nicht nur durch die Höhe der Dotierung festgelegt. Auch das Verhältnis der A- zu B-Plätzen des Perovskits soll entscheidend sein [20]. Es wird angegeben, dass dieses A:B-Verhältnis möglichst genau 1 betragen sollte. Die Konsequenzen einer Nicht-Stöchiometrie, d.h. ein A:B-Verhältnis ungleich eins, auf die elektrochemischen und strukturellen Eigenschaften werden im nachfolgendem Teil eingehend diskutiert. So fand Stevenson et al. [20] für LSGM 2017 ($\text{La}_{0.80}\text{Sr}_{0.20}\text{Ga}_{0.83}\text{Mg}_{0.17}\text{O}_{3-\delta}$) heraus, dass die Bildung von Sekundärphasen bei zunehmender Nicht-Stöchiometrie begünstigt wird. Bei einem A-Seitendefizit, d.h. einem A:B-Verhältnis kleiner 1, entsteht hauptsächlich $\text{LaSrGa}_3\text{O}_7$ und MgO , ist das Verhältnis größer 1, entsteht hauptsächlich die Sekundärphase LaSrGaO_4 .

Der genaue Einfluss von Nicht-Stöchiometrie in Form eines abweichenden A:B-Verhältnis wird hier an den beiden Gallat-Elektrolyten LSGMF 151703 und 201703 untersucht. Die Verteilung der einzelnen Ionen auf die A- oder B-Plätze ist dabei aufgrund deren Ionenradien gegeben [18, 21, 22]. So finden sich auf den A-Plätzen aufgrund der Ionenradien fast ausschließlich Lanthan und Strontium, während Gallium, Magnesium und Eisen nahezu ausschließlich auf den B-Plätzen zu finden sind.

Tabelle 6. Chemische Zusammensetzung und Bezeichnung der kalzinierten Pulver ermittelt mit ICP/OES.

Probe	Chemische Zusammensetzung
15/093	$(\text{La}_{0.85}\text{Sr}_{0.15})_{0.93}(\text{Ga}_{0.80}\text{Mg}_{0.17}\text{Fe}_{0.03})\text{O}_{3-\delta}$
15/094	$(\text{La}_{0.85}\text{Sr}_{0.15})_{0.94}(\text{Ga}_{0.80}\text{Mg}_{0.17}\text{Fe}_{0.03})\text{O}_{3-\delta}$
15/097	$(\text{La}_{0.85}\text{Sr}_{0.15})_{0.97}(\text{Ga}_{0.80}\text{Mg}_{0.17}\text{Fe}_{0.03})\text{O}_{3-\delta}$
15/098	$(\text{La}_{0.85}\text{Sr}_{0.15})_{0.98}(\text{Ga}_{0.80}\text{Mg}_{0.17}\text{Fe}_{0.03})\text{O}_{3-\delta}$
15/101	$(\text{La}_{0.85}\text{Sr}_{0.15})_{1.01}(\text{Ga}_{0.80}\text{Mg}_{0.17}\text{Fe}_{0.03})\text{O}_{3-\delta}$
20/088	$(\text{La}_{0.80}\text{Sr}_{0.20})_{0.88}(\text{Ga}_{0.81}\text{Mg}_{0.16}\text{Fe}_{0.03})\text{O}_{3-\delta}$
20/094	$(\text{La}_{0.80}\text{Sr}_{0.20})_{0.94}(\text{Ga}_{0.80}\text{Mg}_{0.17}\text{Fe}_{0.03})\text{O}_{3-\delta}$
20/096	$(\text{La}_{0.80}\text{Sr}_{0.20})_{0.96}(\text{Ga}_{0.80}\text{Mg}_{0.17}\text{Fe}_{0.03})\text{O}_{3-\delta}$
20/100	$(\text{La}_{0.81}\text{Sr}_{0.19})_{1.00}(\text{Ga}_{0.80}\text{Mg}_{0.17}\text{Fe}_{0.03})\text{O}_{3-\delta}$
20/104	$(\text{La}_{0.81}\text{Sr}_{0.19})_{1.04}(\text{Ga}_{0.80}\text{Mg}_{0.17}\text{Fe}_{0.03})\text{O}_{3-\delta}$

Für die eigenen Untersuchungen wurden Gallat-Materialien mit fünf verschiedenen A:B-Verhältnissen je Elektrolyt synthetisiert. Hierzu wurde für beide Reihen eine gemeinsame Lösung mit Gallium-, Magnesium- und Eisennitrat im genauen stöchiometrischen Verhältnis zueinander angesetzt. Zwei weitere Lösungen wurden angesetzt mit passendem Lanthan- zu Strontiumnitratverhältnis für die beiden Reihen. Die verschiedenen A:B-Verhältnisse wurden durch Mischen der einzelnen Lösungen eingestellt. Die chemische Zusammensetzung der einzelnen kalzinierten Pulver ist in Tabelle 6 angegeben.

3.8.1 Einfluss auf die Kalzinierungstemperatur

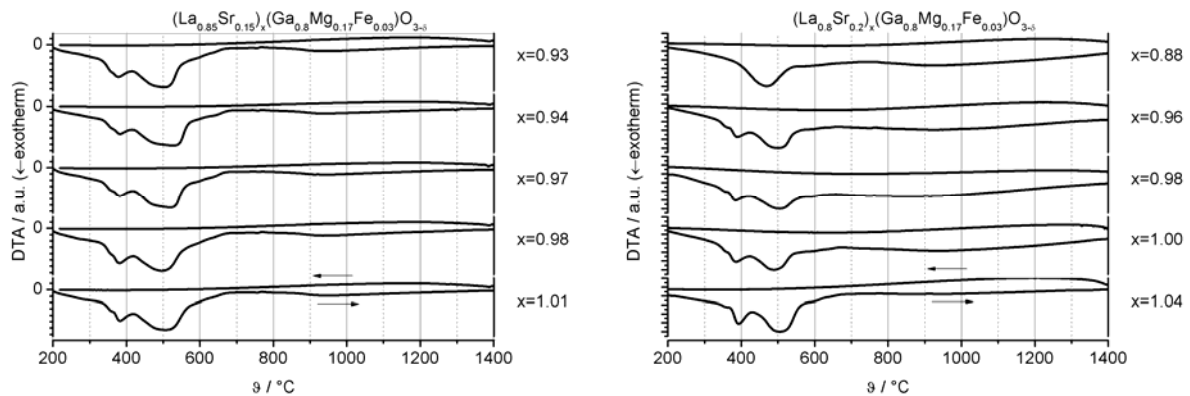


Abbildung 39. Einfluss verschiedener A:B-Verhältnisse auf das DTA-Signal der unkalzinierten Elektrolyte LSGMF 151703 und 201703.

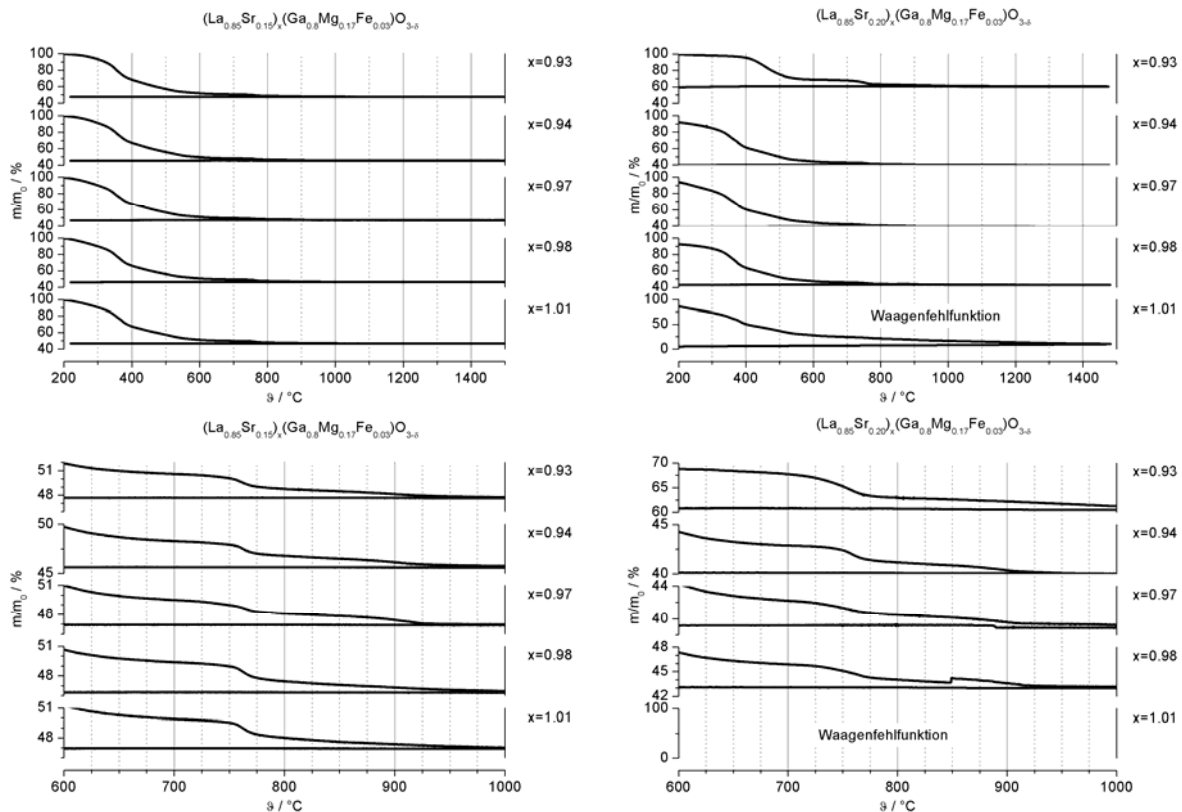


Abbildung 40. Einfluss verschiedener A:B-Verhältnisse auf das TG-Signale der unkalzinierten Elektrolyte LSGMF 151703 und 201703.

Vor der Kalzinierung wurden Teile der Polymervorstufen mittels DTA/TG untersucht. Damit sollte sichergestellt werden, dass die angenommene Kalzinierungstemperatur bei 1000 °C ausreichend hoch ist, um das Material von Resten an Kohlenstoff zu befreien. Die DTA/TG-Messungen wurden mit Heiz- und Kühlraten von 5 K/min durchgeführt. Die Höchsttemperatur betrug hierbei 1450 °C. Damit sollte überprüft werden, ob bei einer technologisch relevanten Sintertemperatur von 1400 °C bereits Schmelzphasen auftreten. Dieses Auftreten müsste im DTA-Signal sichtbar sein und wäre für den späteren Sintervorgang signifikant. Das partielle Auftreten einer Schmelzphase ist meist begleitet von Entmischungen, was beim Abkühlen häufig in Sekundärphasen resultiert. Zudem sind Aufschmelz- und Erstarrungsvorgänge meist mit Volumenänderungen verbunden, wobei starke mechanische Spannungen während des Abkühlens auftreten können.

Alle DTA-Kurven von LSGM 151703 und 201703 in Abbildung 39 zeigen Zersetzungsvorgänge der organischen Bestandteile bis ungefähr 700 °C. Es gibt keine Hinweise auf das Auftreten irgendwelcher Schmelzphasen oberhalb von 1000 °C, welche als Spitzen während des Aufheizens und des Abkühlens erkennbar wären. Es gibt ebenfalls keine Anzeichen von chemischen Reaktionen, welche ebenfalls als Spitzen zumindest während des Aufheizens erkennbar wären.

Das Zersetzen der organischen Komponenten ist, ausgehend von den TG-Kurven in Abbildung 40, bei 950 °C weitestgehend abgeschlossen. Dies ist in guter Übereinstimmung mit den Angaben von Majewski et al. [9].

Die Probe 20/088 unterscheidet sich dennoch von den anderen Materialien. Der Gewichtsverlust zwischen 600 °C und 1000 °C beträgt meist ungefähr 5%. Für das 20/088 Material beträgt er jedoch knapp 10%. Zudem ist bei diesem Material die Temperatur für den ersten Zersetzungsschritt zu höheren Temperaturen hin verschoben. Dies kann ein Hinweis darauf sein, dass hier ein anderes Material entstanden ist als der gewünschte Perovskit.

3.8.2 Sinterdichte

Aufgrund der DTA/TG-Ergebnisse wurden die LSGMF 151703 und LSGMF 21703-Materialien bei 1000 °C für 6 Stunden kalzinieren. Die so erhaltenen Pulver wurden mit einem Mörser zerkleinert und anschließend in Zylinder- und Stäbchenform verpresst. Für die XRD- und REM-Untersuchungen wurden Zylinder mit 8 mm Durchmesser und 10 mm Höhe hergestellt. Der Pressdruck hierfür betrug 400 MPa. Für die Leitfähigkeits- und Dilatometer-Messungen wurden Stäbchen mit einer Probengeometrie von ungefähr (5x5x40) mm³ hergestellt. Der maximale Pressdruck hierfür betrug 125 MPa. Die so hergestellten Grünkörper wurden für 6 Stunden bei 1400 °C an Luft gesintert.

Tabelle 7. Sinterdichte in Abhängigkeit des A:B-Verhältnisses für LSGMF 15170 und 201703.

Probe	Stäbchen		Zylinder	
	ρ [g/cm ³]	$\Delta\rho$ [g/cm ³]	ρ [g/cm ³]	$\Delta\rho$ [g/cm ³]
15/093	6.19	0.04	6.03	0.04
15/094	6.31	0.05	6.20	0.05
15/097	6.30	0.05	6.14	0.04
15/098	6.34	0.04	6.12	0.04
15/101	6.37	0.05	6.24	0.06
20/088	6.08	0.04	5.96	0.11
20/094	6.05	0.04	5.76	0.04
20/096	6.20	0.05	6.07	0.05
20/100	6.04	0.05	5.78	0.06
20/104	5.53	0.05	4.91	0.05

Tabelle 7 gibt die Sinterdichte der einzelnen Materialien gemessen in Ethanol nach der Archimedesmethode wieder. Für beide Messreihen ist deutlich der Einfluss des verwendeten Pressdrucks erkennbar. Die Proben mit dem höheren Pressdruck besitzen durchweg eine geringere Dichte als die vergleichbaren Proben mit niedrigerem Pressdruck. Dies ist insofern verwunderlich, da die Porosität in den Grünkörpern bei höherem Pressdruck niedriger sein sollte. Möglicherweise spielen jedoch Umlagerungsprozesse und chemische Umwandlungen während des Sinterns eine größere Rolle als das vorhergehende Verpressen. Möglicherweise war aber auch die Druckverteilung während des Pressens in der Stäbchenform besser gegenüber der Zylinderform, was letztendlich in einer besseren Kompaktierung der Grünkörper resultierte.

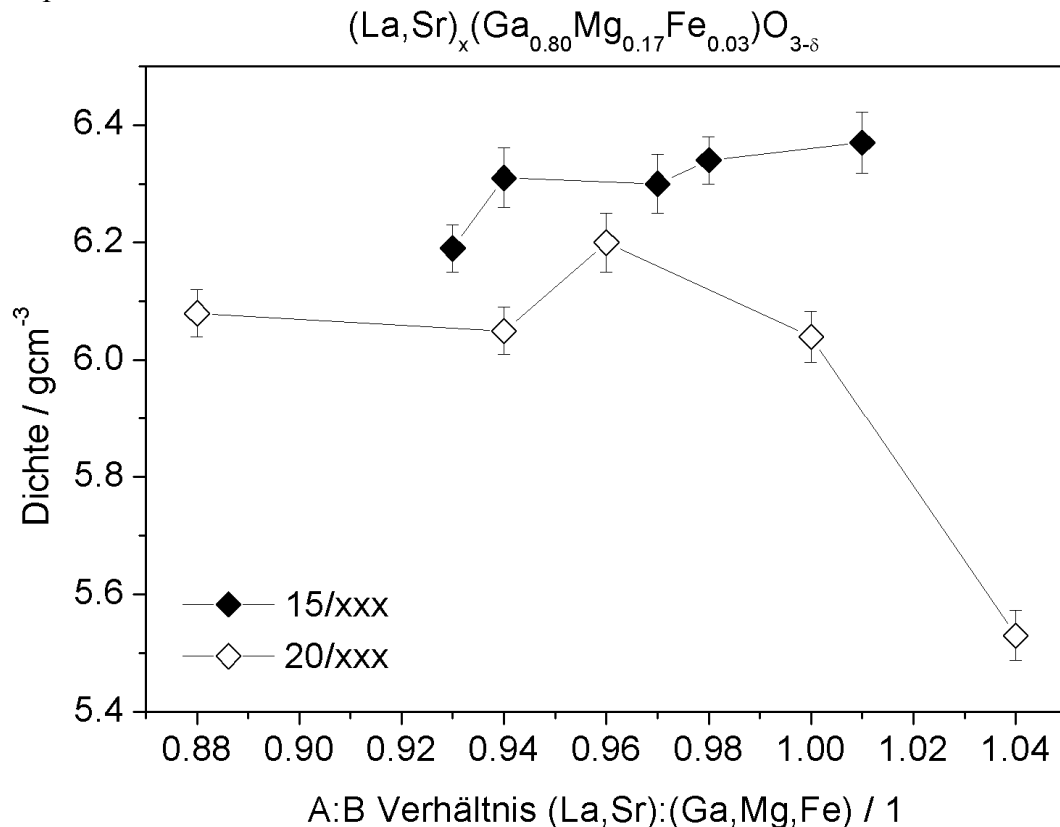


Abbildung 41. Graphische Darstellung der Sinterdichten für LSGMF 151703 und 201703 für verschiedene A:B-Verhältnisse.

In Abbildung 41 sind die ermittelten Sinterdichten der in Stäbchenform hergestellten Proben graphisch dargestellt. Innerhalb der einzelnen Reihen LSGMF 151703 und LSGMF 201703 sind dabei Tendenzen auszumachen.

So besitzen die 15/xxx Proben innerhalb der angegebenen Messunsicherheit ähnliche Dichtewerte, welche weitestgehend unabhängig vom A:B-Verhältnis sind. Lediglich die Probe 15/093 macht hierbei eine Ausnahme – ihre Dichte ist signifikant niedriger als die Dichte der anderen Materialien dieser Reihe.

Die Dichte der 20/xxx Proben zeigen dagegen eine deutliche Abhängigkeit von dem eingestellten A:B-Verhältnis. Interessanterweise zeigt hierbei nicht die Probe mit dem idealen A:B-Verhältnis von 1 die höchste Dichte, sondern die Probe 20/096 mit einem geringem Defizit auf den A-Plätzen. Obwohl ein Abnehmen der Sinterdichte mit zunehmender Nicht-Stöchiometrie aufgrund zunehmender Sekundärphasen zu erwarten wäre, ist dies für die Probe 20/088 nicht der Fall. Die Dichte der 20/088 Proben ist hierbei geringfügig höher als die Dichte der 20/094 Probe. Somit scheint die starke Abweichung vom idealen A:B-Verhältnis von 1 die Bildung anderer Phasen zu begünstigen, was auch die starke Gewichtsabnahme während der DTA/TG-Messung erklären könnte.

3.8.3 Phasenreinheit und mittlere Korngröße

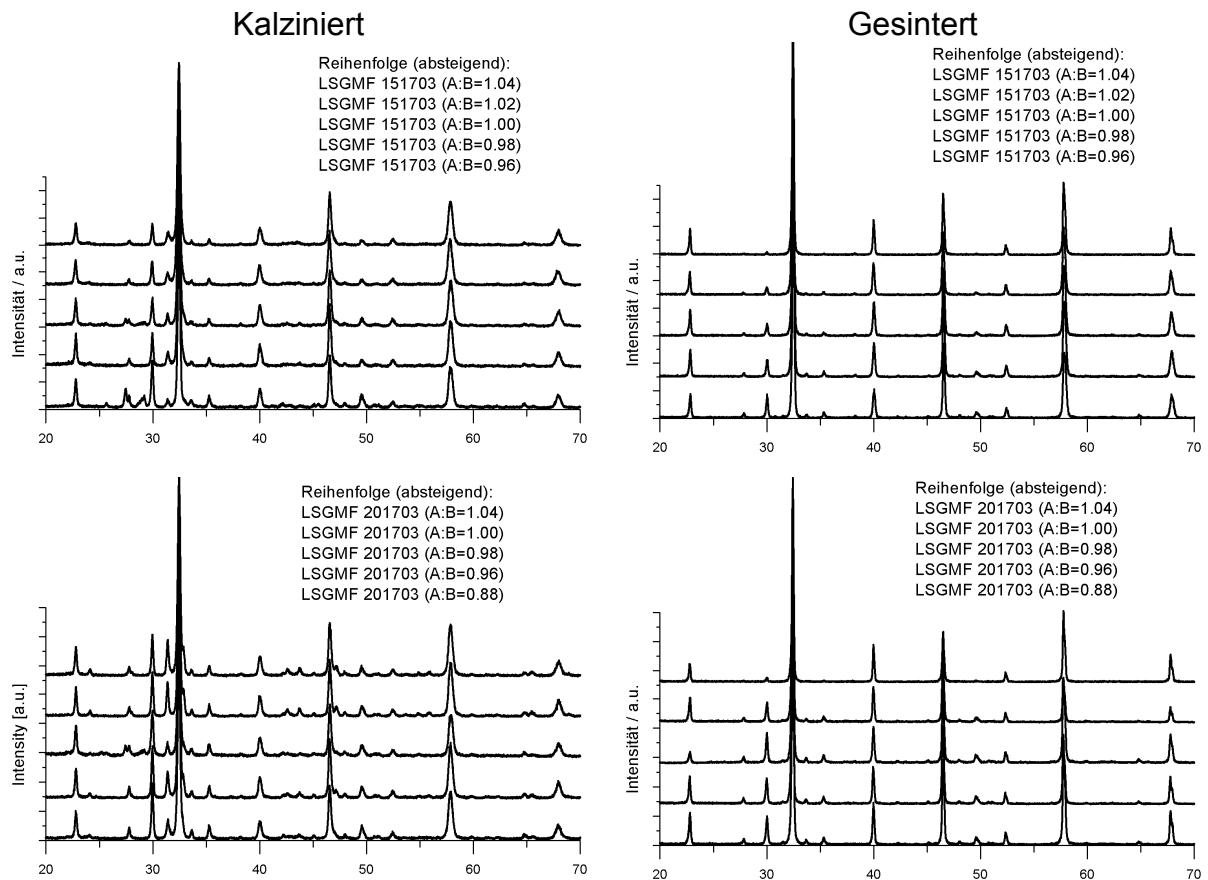


Abbildung 42. Vergleich der XRD Diffraktogramme der unkalzinierten und gesinterten LSGMF 151703 und LSGMF 201703 Materialien.

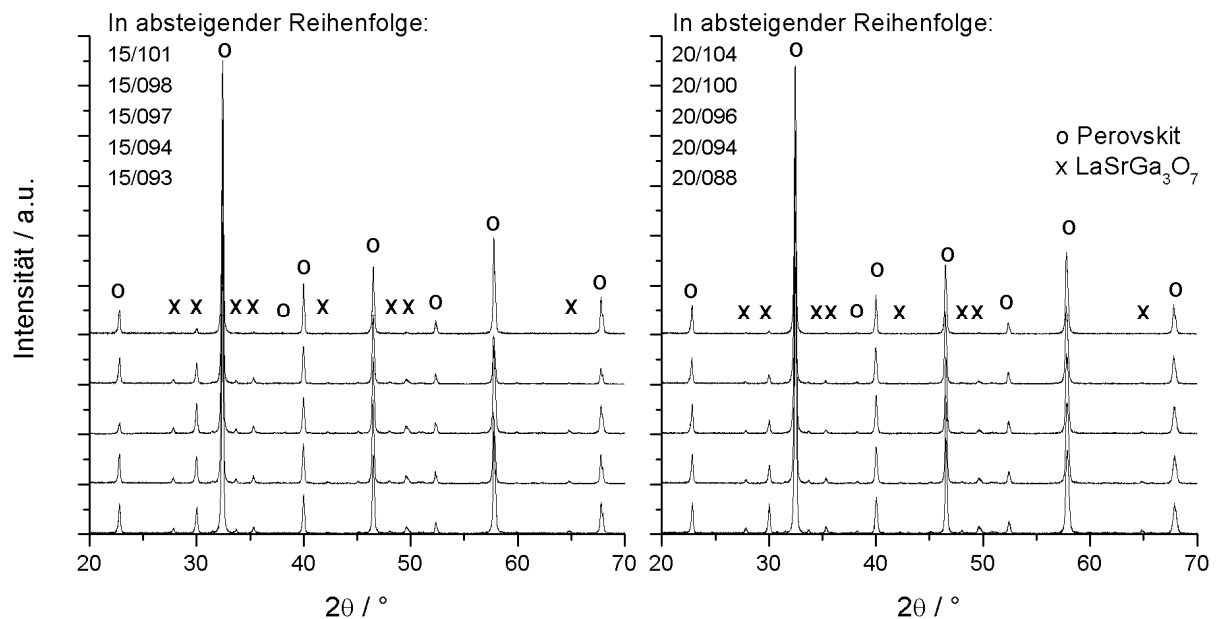


Abbildung 43. Direkter Vergleich der Diffraktogramme für die gesinterten LSGMF-Materialien.

In Abbildung 42 sind die Diffraktogramme der kalzinierten und gesinterten LSGMF-Materialien dargestellt. Deutlich ist die Reduktion der im kalzinierten Zustand vorhandenen Sekundärphasen beobachtbar. Auffällig ist zudem, dass die LSGMF 201703 Materialien im

kalzinierten Zustand einen wesentlich höheren Anteil an Sekundärphasen aufweisen als die LSGMF 151703 Materialien.

Auch nach dem Sintern ist kein Material phasenrein. Obwohl die Proben 15/101 und 20/104 im jeweiligen XRD-Spektrum kaum Anzeichen an Sekundärphasen zeigen, bedeutet dies lediglich, dass der Volumenanteil an Sekundärphasen kleiner 5% ist. Dies ist auf die systematische Detektionsgrenze bei der Röntgenbeugung zurückzuführen.

Innerhalb einer Serie ist dagegen der Einfluss der unterschiedlichen A:B-Verhältnisse deutlich erkennbar. Je größer die Abweichung vom idealen Wert 1 ist, umso höher ist auch der Fremdphasenanteil. Dies zeigt, dass diese Perovskite möglichst stöchiometrisch hergestellt werden müssen, um Fremdphasenanteile zu minimieren. Jede Abweichung des A:B-Verhältnisses vom idealen Wert 1 führt zur Ausscheidung von einer oder mehreren Sekundärphasen. Die Hauptsekundärphase ist hierbei $\text{LaSrGa}_3\text{O}_7$. Diese Ausscheidungen führen vermutlich dazu, dass das A:B-Verhältnis auf den idealen Wert von 1 verschoben wird.

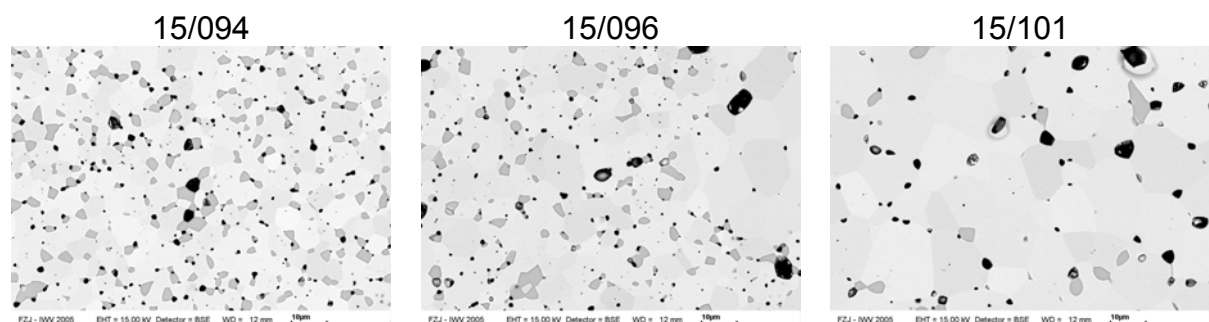


Abbildung 44. REM-Aufnahmen von LSGMF 151703 mit unterschiedlichen A:B-Verhältnissen. (Schwarz: Poren, dunkelgrau: $\text{LaSrGa}_3\text{O}_7$, Rest: LSGMF)

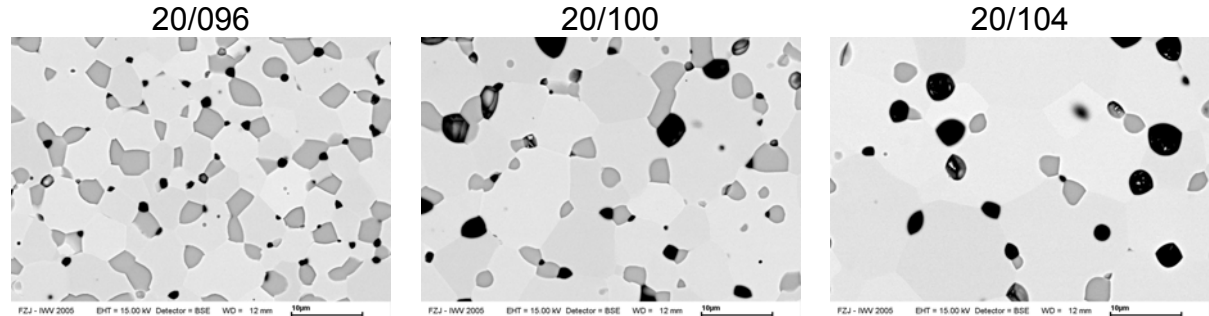


Abbildung 45. REM-Aufnahmen von LSGMF 201703 mit unterschiedlichen A:B-Verhältnissen. (Schwarz: Poren, dunkelgrau: $\text{LaSrGa}_3\text{O}_7$, Rest: LSGMF)

Die Abbildung 44 zeigt REM-Aufnahmen von LSGMF 151703, Abbildung 45 von LSGMF 201703 im Querschliff. Die Aufnahmen wurden zur besseren Visualisierung stärker kontrastiert. Hiermit kann der Einfluss des A:B-Verhältnisses auf die Mikrostruktur erklärt werden:

- o Je größer die Abweichung des A:B-Verhältnisses vom Idealwert 1, umso größer ist der Anteil an $\text{LaSrGa}_3\text{O}_7$. Dies bestätigen die XRD-Ergebnisse.
- o Je geringer das A-Seitendefizit im Perovskiten, umso größere Poren werden gebildet. Die Ursache hierfür könnte der Dichteunterschied von $\text{LaSrGa}_3\text{O}_7$ und LSGMF sein. $\text{LaSrGa}_3\text{O}_7$ besitzt eine Röntgendichte von ungefähr 4.4 g/cm^3 , LSGMF dagegen von 6.4 g/cm^3 . Die Umwandlung des $\text{LaSrGa}_3\text{O}_7$ in den Perovskiten während des Sinterns führt dadurch zu einer Volumenreduktion, was die Porenbildung erklären könnte.
- o Je geringer das A-Seitendefizit, umso größer wachsen die Körner. Dies könnte eine direkte Folge des Sekundärphasenanteils sein, da hierdurch Hindernisse für das Kornwachstum gegeben sind. Dies ist daran erkennbar, dass sich die Sekundärphasen

grundsätzlich an den Korngrenzen finden und nicht in die Körner eingeschlossen werden. Poren scheinen bis zu einer gewissen Größe dagegen kein Hindernis für das Kornwachstum darzustellen, da diese auch innerhalb der Körner zu finden sind. Dies ist besonders bei der Probe 15/101 zu beobachten.

Eine EDX-Analyse der für die REM-Aufnahmen ausgewählten Proben ergibt, dass sich die chemische Zusammensetzung der Gallate-Phase mit variierendem A:B-Verhältnis ebenfalls ändert.

Tabelle 8. Chemische Zusammensetzung der LSGMF-Phase und Sekundärphasen sofern identifizierbar ermittelt aus den EDX Daten. Nicht identifizierbare Phasen (*) werden mit ihrer chemischen Summenformel angegeben.

Probe	Hauptphase (LSGMF)	Sekundärphase
15/094	$(\text{La}_{0.89}\text{Sr}_{0.11})_{1.20}(\text{Ga}_{0.82}\text{Mg}_{0.14}\text{Fe}_{0.04})\text{O}_{3.17}$	$\text{La}_{1-x}\text{Sr}_{1+x}\text{Ga}_3\text{O}_{7-\delta}$, $\text{La}_{0.23}\text{Ga}_{0.09}\text{Mg}_{0.01}\text{Fe}_{0.01}\text{O}_{0.66}$ (*)
15/097	$(\text{La}_{0.89}\text{Sr}_{0.11})_{1.18}(\text{Ga}_{0.81}\text{Mg}_{0.15}\text{Fe}_{0.04})\text{O}_{3.26}$	$\text{La}_{1-x}\text{Sr}_{1+x}\text{Ga}_3\text{O}_{7-\delta}$, $\text{La}_{0.29}\text{Ga}_{0.06}\text{Mg}_{0.01}\text{Fe}_{0.01}\text{O}_{0.63}$ (*), $\text{La}_{0.29}\text{Ga}_{0.06}\text{Mg}_{0.04}\text{Fe}_{0.01}\text{O}_{0.60}$ (*)
15/101	$(\text{La}_{0.87}\text{Sr}_{0.13})_{1.22}(\text{Ga}_{0.81}\text{Mg}_{0.15}\text{Fe}_{0.03})\text{O}_{3.04}$	$\text{La}_{1-x}\text{Sr}_{1+x}\text{Ga}_3\text{O}_{7-\delta}$
20/096	$(\text{La}_{0.86}\text{Sr}_{0.14})_{1.23}(\text{Ga}_{0.80}\text{Mg}_{0.16}\text{Fe}_{0.04})\text{O}_{3.01}$	MgO , $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_{1+x}\text{Ga}_3\text{O}_{7-\delta}$
20/100	$(\text{La}_{0.84}\text{Sr}_{0.16})_{1.19}(\text{Ga}_{0.80}\text{Mg}_{0.17}\text{Fe}_{0.03})\text{O}_{3.16}$	$\text{La}_{1-x}\text{Sr}_{1+x}\text{Ga}_3\text{O}_{7-\delta}$
20/104	$(\text{La}_{0.83}\text{Sr}_{0.17})_{1.20}(\text{Ga}_{0.81}\text{Mg}_{0.16}\text{Fe}_{0.03})\text{O}_{3.13}$	$\text{La}_{1-x}\text{Sr}_{1+x}\text{Ga}_3\text{O}_{7-\delta}$

Die EDX-Ergebnisse zeigen hierbei eine Besonderheit. Das A:B-Verhältnis ist demzufolge für jede Probe scheinbar stark zu einen B-Seiten angereicherten Perovskiten verschoben. Dies scheint jedoch ein systematischer Fehler zu sein, denn Vergleichsmessungen mit LSGM Materialien, d.h. ohne Eisen, ergaben jeweils die korrekte chemische Stöchiometrie und auch das A:B-Verhältnis betrug hierbei stets ungefähr eins. Auffällig dabei ist auch, dass die Ionen der B-Seite zueinander im korrekten stöchiometrischen Verhältnis stehen, es aber bei den Ionen der A-Seite eine starke Abweichung zur Ausgangskonzentration der kalziierten Pulver gibt. Dies ist einerseits auf die Bildung der Sekundärphasen zurückzuführen, andererseits könnte aber auch das Eisen in der Perovskitsstruktur die EDX-Analyse beeinflussen. So befindet sich eine Emissionslinie des Eisens (L-Serie) auf nahezu demselben Energieniveau wie die von Lanthan (K-Serie) und somit kann es einer Überhöhung des Signals auf diesem Energieniveau aufgrund von Resonanzanregung kommen. Dies wurde jedoch bis jetzt noch nicht verifiziert. Desweiteren kann die Messunsicherheit bei leichten Elementen sowie bei geringen Konzentrationen bis zu 20 Atom- % betragen kann.

Innerhalb der Serien nimmt die Strontiumkonzentration auf den Perovskit-A-Plätzen mit zunehmender Nicht-Stöchiometrie ab. Dies kann auf den zunehmenden Anteil der Sekundärphase $\text{LaSrGa}_3\text{O}_7$ zurückgeführt werden, da hierbei verhältnismäßig mehr Strontium aus dem Perovskiten ausgebaut wird als Lanthan.

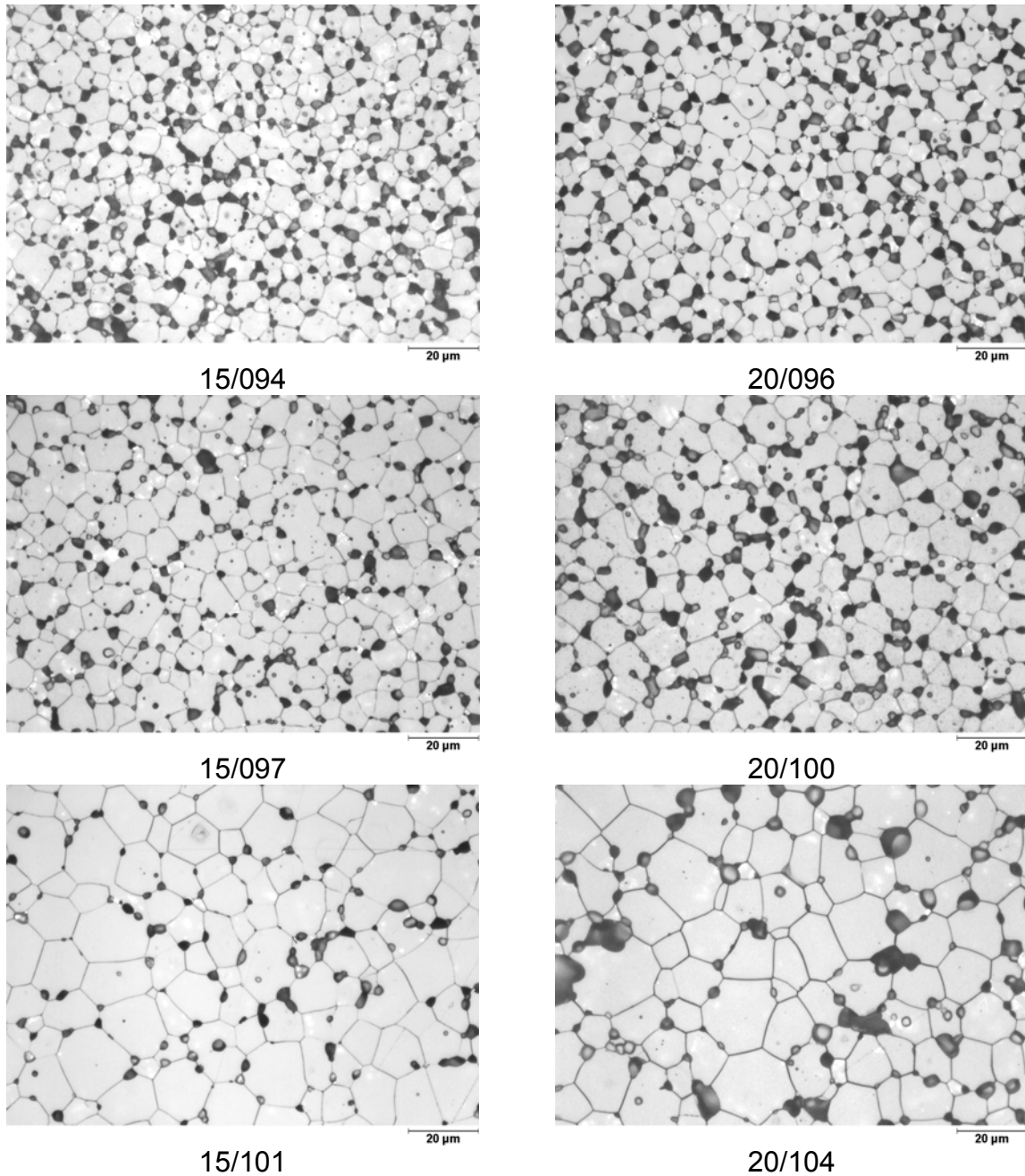


Abbildung 46. Lichtmikroskopische Aufnahmen der chemisch geätzten Schlitte.

Tabelle 9. Volumenanteil und die mittlere kreisäquivalente Korngröße der Perovskitphase.

Probe	15/094	15/097	15/101		20/096	20/100	20/104
Perovskit-Anteil [vol%]	81.1	88.7	93.6		78.0	80.6	85.1
Mittlere Korngröße [µm]	4.6	5.6	9.8		4.7	6.3	9.7

Um den tatsächlichen Anteil der Hauptphase quantitativ zu bestimmen, wurden gezielt die anderen Phasen durch Ätzen aufgelöst. Es zeigte sich, dass erwärmte V2A-Beize nur die Sekundärphasen auflöst, nicht jedoch die Perovskitphase. Die Schliffbilder in Abbildung 46 zeigen somit nur noch die Perovskit-Phase. Mithilfe von Linienanalyse wurde hieraus der Perovskit-Phasenanteil bestimmt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 9 wiedergegeben.

Es ist deutlich zu erkennen, dass der Perovskitphasenanteil stark mit zunehmender Nichtstöchiometrie abnimmt. Zusätzlich fällt die mittlere kreisäquivalente Korngröße auf

nahezu die Hälfte ab. Korngrenzen erhöhen lediglich den elektronischen Anteil, welcher unerwünscht ist.

Die Linienanalyse zeigt zudem, dass, wie schon aus den XRD-Messungen ermittelt, die Probe 15/101 nur einen sehr geringen Fremdphasenanteil besitzt. Überraschend dagegen ist der doch recht niedrige Hauptphasenanteil von nur 85% für die 20/104-Probe. Da aufgrund der XRD-Ergebnisse ein Sekundärphasenanteil von nur 5% angenommen werden kann, können die restlichen knappen 10% der herstellungsbedingten Porosität zugeordnet werden. Dies ist ein recht hoher Anteil, kann jedoch wieder damit erklärt werden, dass während des Sinterns ein beträchtlicher Anteil der voluminöseren $\text{LaSrGa}_3\text{O}_7$ -Phase in die kompaktere Perovskitphase umgewandelt wurde.

3.8.4 Dilatometermessungen

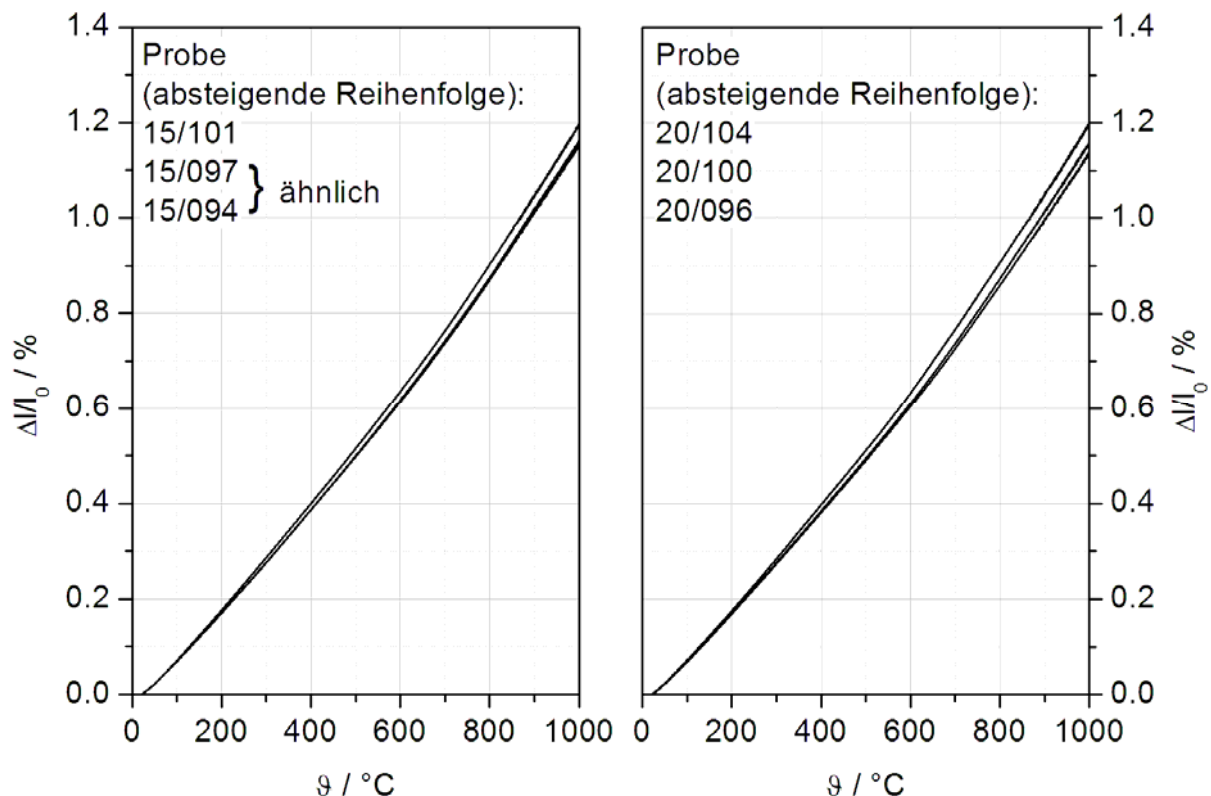


Abbildung 47. Relative Ausdehnung der LSGMF 151703 und 201703 Proben.

Die relative Ausdehnung der LSGMF-Proben zeigt, wie in Abbildung 47 dargestellt, keine Unstetigkeiten. Dies weist darauf hin, dass keine Phasenumwandlungen auftreten, wie schon aufgrund der DTA/TG-Messungen angenommen wurde. In der relativen Ausdehnung sind geringfügige Unterschiede aufgrund der unterschiedlichen A:B-Verhältnisse erkennbar. So zeigen die Proben mit der geringsten Nichtstöchiometrie die größten relativen Längenänderungen.

Dies zeigt sich noch deutlicher beim linearen thermischen Ausdehnungskoeffizienten (TEC) in Abbildung 48. Bemerkenswert ist jedoch, dass der unterschiedliche Strontiumgehalt der 15/xxx- und 20/xxx-Reihe kaum einen Einfluss auf den TEC hat.

Oberhalb von 800 °C bzw. 1073 K ist ein Rauschen den Messdaten überlagert, welches vom Thermoelement des Dilatometers stammt. Deshalb werden im nachfolgenden diese Daten für die weitere Auswertungen vernachlässigt.

Zwischen 350 °C und 650 °C zeigen alle Proben eine Auffälligkeit, besonders deutlich ist dies für die 20/xxx-Reihe. Innerhalb dieses Temperaturintervalls nimmt der TEC nicht so stark zu wie außerhalb dieses Bereichs.

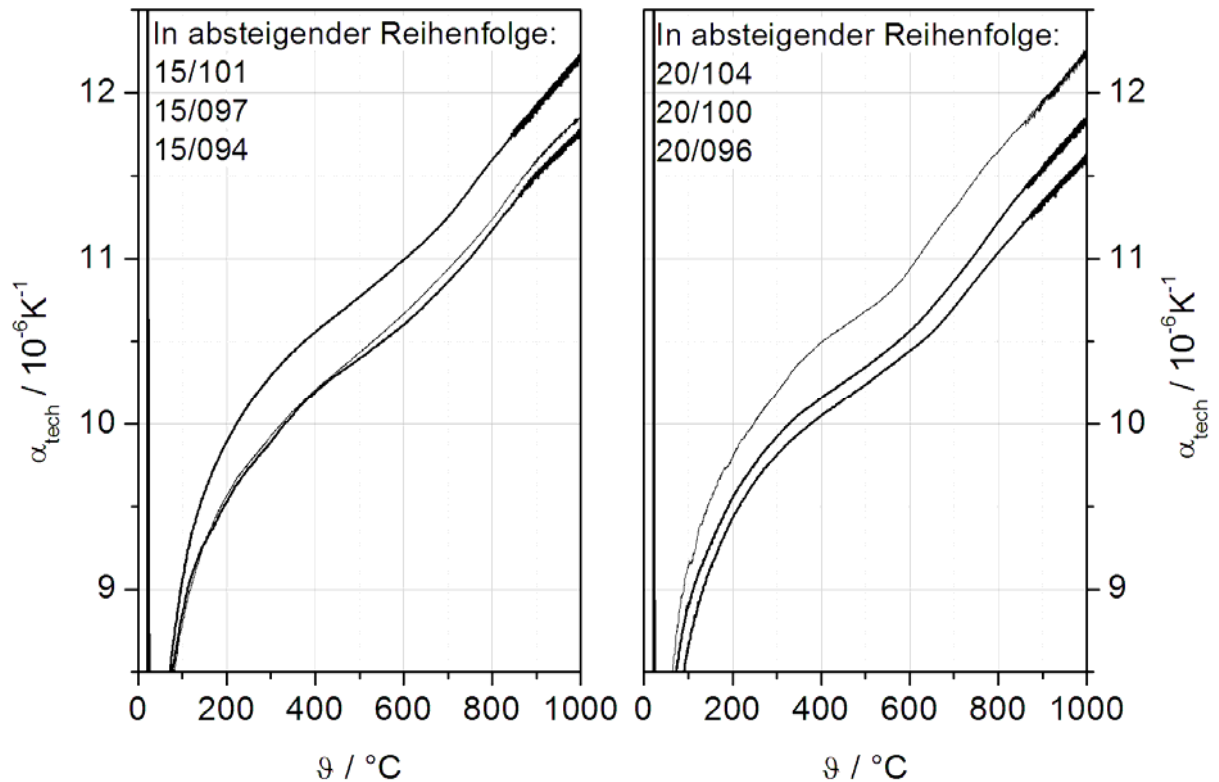


Abbildung 48. Technischer Ausdehnungskoeffizient der LSGMF Proben.

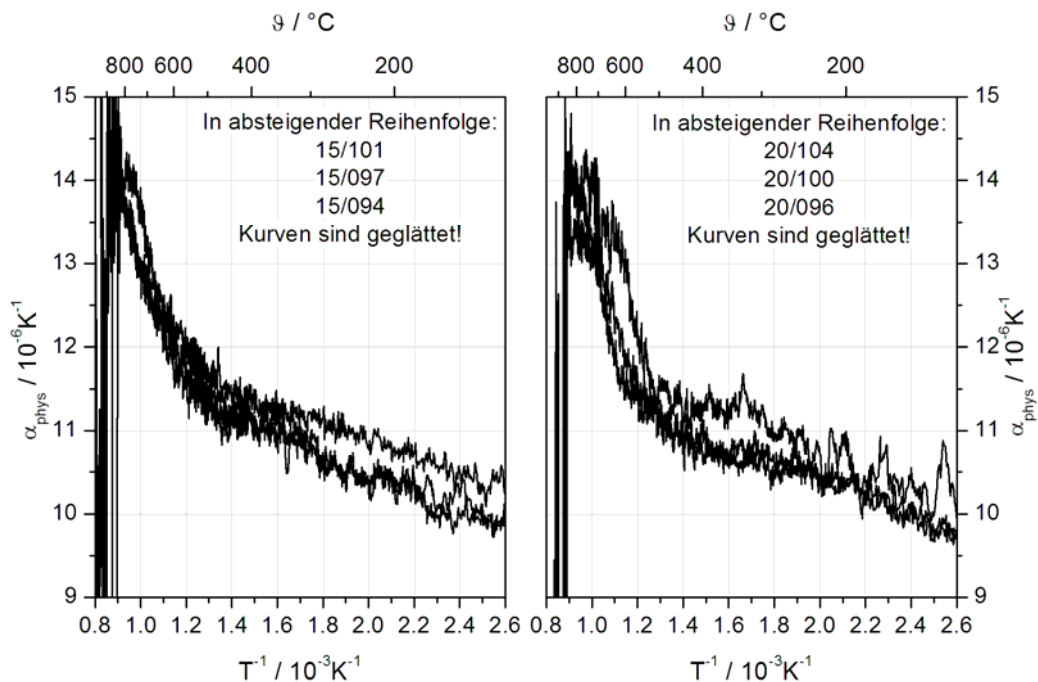


Abbildung 49. Physikalischer thermischer Ausdehnungskoeffizient von LSGMF 151703 und 201703 in Abhängigkeit des A:B-Verhältnisses.

Dies zeigt sich noch deutlicher für den wahren bzw. physikalischen thermischen Ausdehnungskoeffizienten (α_{phys}). In Abbildung 49 ist dieser für die 15/xxx und 20/xxx Reihe wiedergegeben. Dafür wurden die berechneten Punkte mit dem ‚15-Punkte gleitenden Mittelwert‘ gemittelt, um das Rauschen zu minimieren.

Die Kurvenverläufe der physikalischen Ausdehnungskoeffizienten sind weitestgehend identisch innerhalb einer Probenreihe. Ebenso gibt es kaum Unterschiede für den α_{phys} zwischen den beiden Elektrolytreihen 15/xxx und 20/xxx. Auch die durch die Nicht-

Stöchiometrie verursachten Sekundärphasen scheinen kaum Einfluss darauf zu haben. Dennoch ist die Tendenz hin zu geringeren Werten bei größerer Nicht-Stöchiometrie erkennbar.

Die Kurven an sich zeigen einen nahezu linearen Anstieg von α_{phys} mit der reziproken Temperatur bis $T^{-1} \approx 1.2 \cdot 10^{-3} \text{ K}^{-1}$ – entsprechend ungefähr 550 °C. Oberhalb dieser Temperatur ist eine starke Zunahme von α_{phys} zu beobachten.

Bei Temperaturen > 800 °C lassen sich die Daten jedoch aufgrund des Untergrundrauschens nicht weiter zuverlässig auswerten.

3.8.5 Gitterparameter der Perovskitmatrix

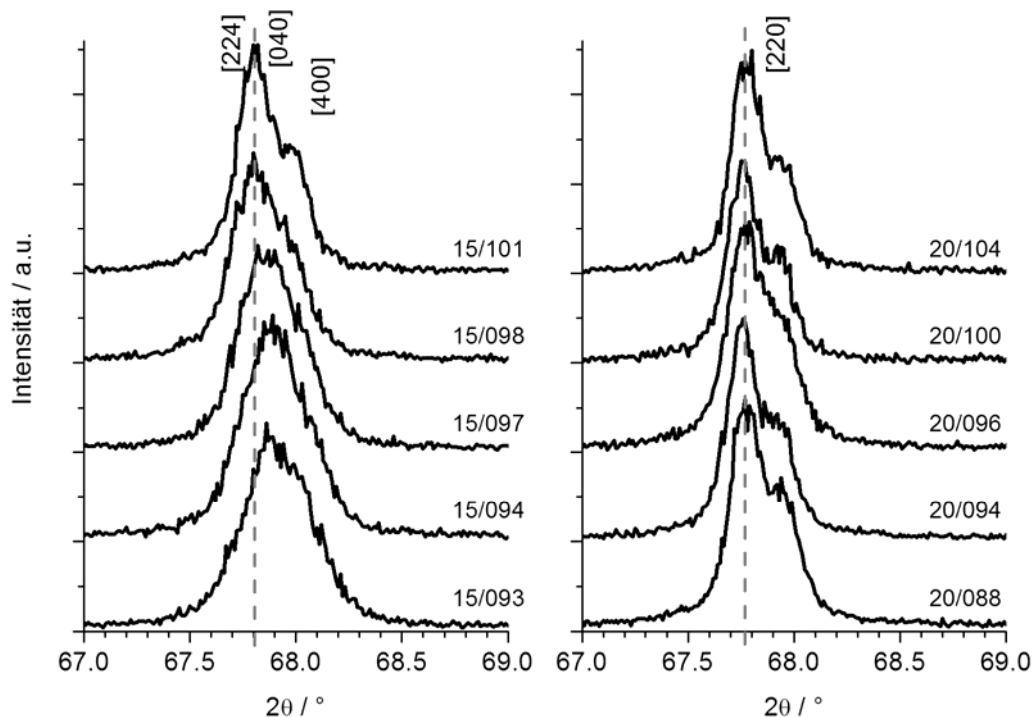


Abbildung 50. Abhängigkeit der Gitterstruktur vom A:B-Verhältnis für LSGMF 151703 und LSGMF 201703.

Obwohl die untersuchten Materialien nicht einphasig waren, wurden die XRD Messungen genauer ausgewertet. Da mit zunehmender Nicht-Stöchiometrie die chemische Zusammensetzung der Perovskitphase verändert wurde – siehe Kapitel 3.8.3 – ist anzunehmen, dass sich dies auch auf die Gitterparameter auswirkt. Da diese Änderung jedoch nur sehr minimal – falls überhaupt vorhanden – ist, sind die Auswirkungen nur bei höherindizierten Reflektionen bzw. bei großen Winkeln von 2θ beobachtbar.

In Abbildung 50 sind die Linien bei großen Braggwinkeln der XRD-Messungen für die verschiedenen Proben gegenübergestellt. Für die 20/xxx-Reihe zeigt sich in dem vergrößerten Winkelbereich von 2θ zwischen 67° und 69° eine Linie. Diese kann unter Einbeziehung der anderen Linien aus anderen Braggwinkelbereichen einer kubischen Perovskitstruktur zugewiesen werden. Die betrachtete Linie gehört hierbei zu einer [220]-Reflektion der verwendeten Cu-K α -Strahlung. Die Aufspaltung der Linie stammt von der Röntgenquelle, die neben der Cu-K α_1 -Strahlung auch noch einen geringen Anteil an Cu-K α_2 -Strahlung enthält.

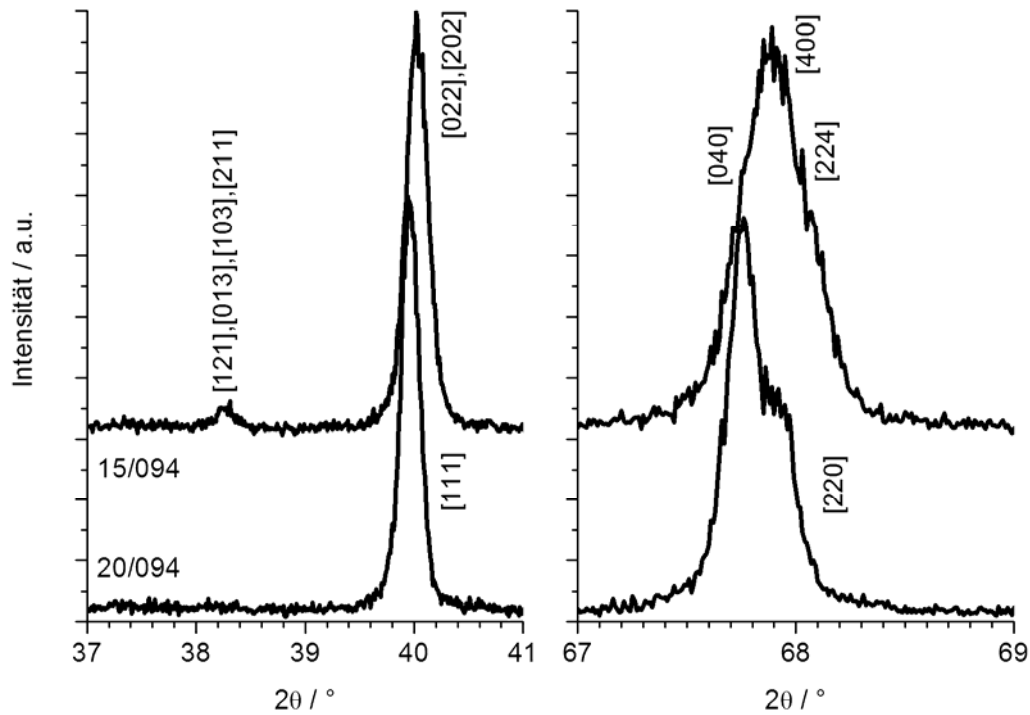


Abbildung 51. Gegenüberstellung des orthorhombischen 15/094 und des kubischen 20/094.

Tabelle 10. Aus den XRD-Messungen errechnete Gitterkonstanten, Elementarzellvolumen und Röntgendichte der gesinterten Proben. (BCO = 'body centred orthorhombic', raumzentrierte orthorhombische Struktur; Kub = Kubische Struktur)

Probe	Perovskitphase (+ Sekundärphase)	Gitterparameter			Elementar- zellvolumen $V [10^{-3} \text{ nm}^3]$	Röntgen- dichte $\rho_{\text{XRD}} [\text{g/cm}^3]$	Ref.
		a [pm]	b [pm]	c [pm]			
15/093	BCO + LaSrGa ₃ O ₇	551.11 ± 0.35	553.17 ± 0.35	780.35 ± 0.54	237.899 ± 0.445	6.36 ± 0.01	
15/094	BCO + LaSrGa ₃ O ₇	551.47 ± 0.35	552.93 ± 0.35	780.48 ± 0.54	237.984 ± 0.445	6.38 ± 0.01	
15/097	BCO + LaSrGa ₃ O ₇	551.50 ± 0.34	552.87 ± 0.34	780.94 ± 0.73	238.113 ± 0.497	6.49 ± 0.01	
15/098	BCO + LaSrGa ₃ O ₇	551.83 ± 0.34	553.07 ± 0.34	781.34 ± 0.73	238.469 ± 0.498	6.55 ± 0.01	
15/101	BCO + LaSrGa ₃ O ₇	552.03 ± 0.30	552.91 ± 0.35	781.01 ± 0.54	238.385 ± 0.446	6.61 ± 0.01	
LSGM 1520	Kub	391.16	-	-	59.850		[41]
LSGM 1517	Kub	391.7 ± 0.1	-	-	-		[42]
LSGM 1520	Kub + LaSrGaO ₄	391.3 ± 0.0	-	-	-		[42]
20/088	Kub + LaSrGa ₃ O ₇	390.63 ± 0.14	-	-	59.609 ± 0.65	6.06 ± 0.01	
20/094	Kub + LaSrGa ₃ O ₇	390.80 ± 0.14	-	-	59.685 ± 0.65	6.29 ± 0.01	
20/096	Kub + LaSrGa ₃ O ₇	390.68 ± 0.14	-	-	59.629 ± 0.65	6.38 ± 0.01	
20/100	Kub + LaSrGa ₃ O ₇	390.71 ± 0.20	-	-	59.644 ± 0.91	6.56 ± 0.01	
20/104	Kub + LaSrGa ₃ O ₇	390.62 ± 0.14	-	-	59.602 ± 0.65	6.47 ± 0.01	
LSGM 2015	Kub	390.92	-	-	59.741		[41]
LSGM 2015	Kub + LaSrGa ₃ O ₇	391.2 ± 0.1	-	-	-		[42]
LSGM 2017	Kub	391.4 ± 0.0	-	-	-		[42]
LSGM 2020	Kub	392.0 ± 0.1	-	-	-		[42]

Interessant hierbei ist, dass sich die Position der Linie, trotz sich änderndem A:B-Verhältnis, nicht verschiebt. Auch zeigen die anderen Linien der 20/xxx-Reihe keine Abweichungen. Dies bedeutet, dass auch das Zellvolumen innerhalb der Messgenauigkeit konstant bleibt.

Im Gegensatz hierzu verhält sich innerhalb desselben Winkelbereichs die 15/xxx-Reihe anders. Während das Diffraktogramm der 15/101-Probe augenscheinlich noch einer kubischen Perovskitstruktur zuzuordnen ist, zeigt eine genauere Analyse unter Einbeziehung der anderen Linien, dass hier eine raumzentrierte orthorhombische Gitterstruktur (BCO, 'body-centred orthorhombic') vorliegt. Diese Struktur wurde auch schon für nicht-eisendotiertes LSGM 1020 vorgeschlagen [5, 14, 23-25].

Die Unterschiede in der Gitterstruktur werden besonders in Abbildung 51 deutlich. Hier werden die beiden Proben 15/094 und 20/094 gegenübergestellt. Für das 20/094 sind deutlich die einfachen Linien der kubischen Gitterstruktur erkennbar, während die Linien des orthorhombischen 15/094 – Elektrolyten durch die Reflektionen der unterschiedlichen Gitterebenen, welche leicht unterschiedliche Abstände aufweisen, verwischt erscheinen.

Desweiteren zeigt sich in der Abbildung 51 deutlich die Verschiebung der Linien. Die Linien sind für die 15/094-Probe gegenüber der 20/094-Probe zu einem größeren Winkel hin verschoben. Dies bedeutet, dass einige Gitterparameter kleiner wurden und damit auch das Zellvolumen V_{EZ} einer Elementarzelle.

Tabelle 10 fasst die errechneten Gitterparameter zusammen. Die Angabe der Röntgengichte basiert auf der mittleren chemischen nominalen Zusammensetzung der Matrix mit den Nebenphasen.

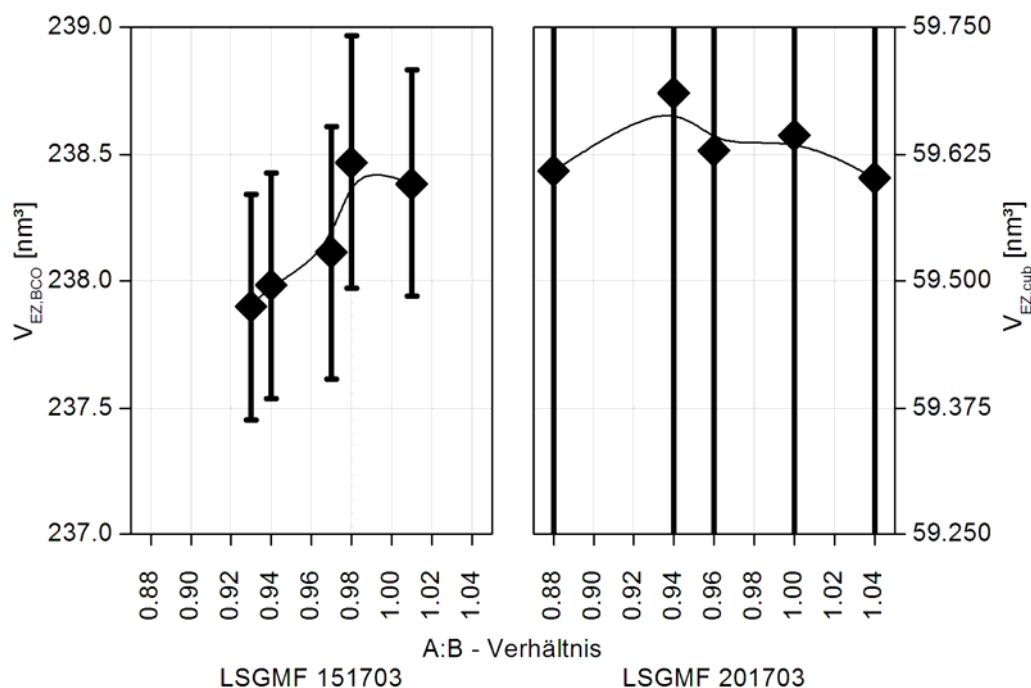


Abbildung 52. Elementarzellvolumen der verschiedenen LSGMF 151703 und LSGMF 201703 Proben.

In Abbildung 52 sind die Elementarzellvolumina aller untersuchten Proben graphisch dargestellt. Obwohl die 15/xxx-Reihe eine andere Kristallstruktur als die 20/xxx-Reihe aufweist, können sie dennoch verglichen werden. Das Elementarzellvolumen einer kubischen Zelle entspricht einem Viertel der entsprechenden orthorhombischen Struktur.

In dieser Auftragsung wird die Tendenz des abnehmenden Elementarzellvolumens für die 15/xxx-Reihen deutlich, während das Zellvolumen innerhalb der 20/xxx-Reihe nahezu konstant bleibt.

Aus diesem Verhalten kann geschlossen werden, dass für das mit B-seitig mit 3 mol% Eisen und 17 mol% Magnesium dotierte LSGM eine Grenze zwischen dem kubischen und orthorhombischen Perovskiten bei 15 mol% Strontium (A-seitig) liegt.

3.8.6 Elektrische Leitfähigkeit der Hauptphase

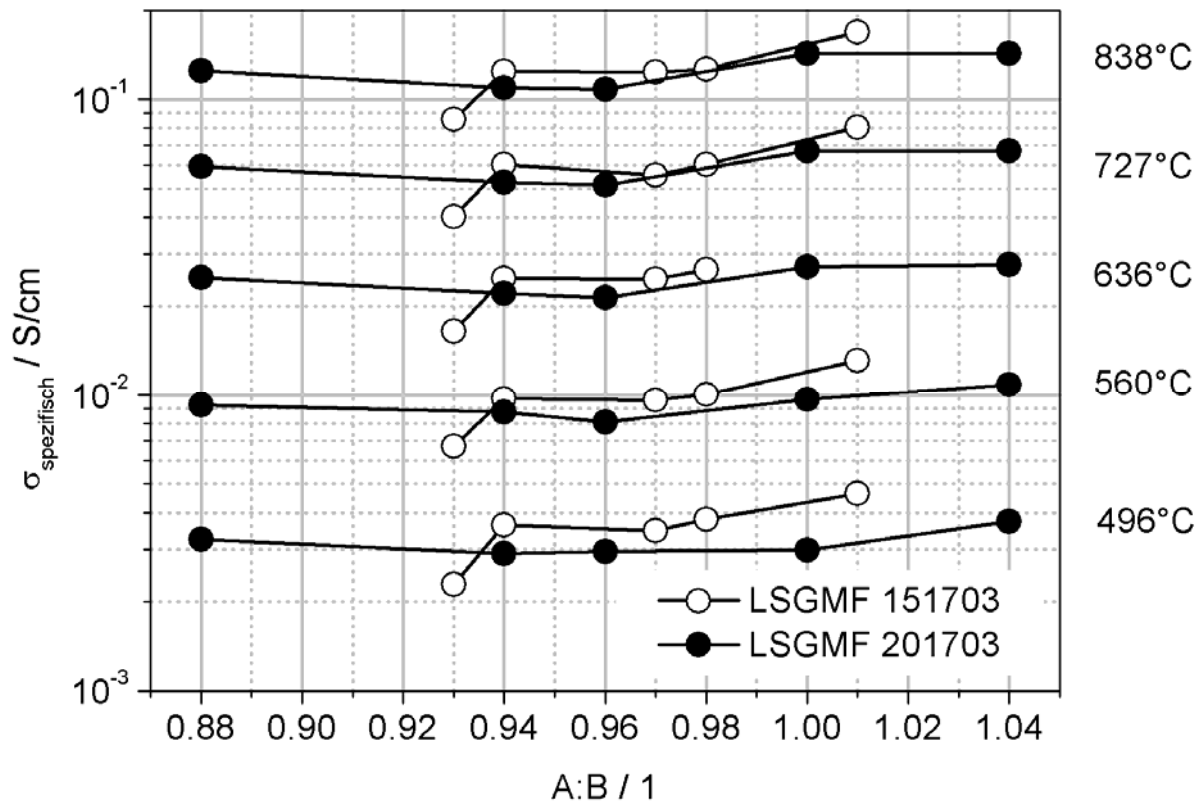


Abbildung 53. Elektrische Gesamtleitfähigkeit der LSGMF 151703 und 201703 Proben.

Die elektrische Leitfähigkeit der Proben wurde anhand der gesinterten Stäbchenproben ermittelt. Es wurde hierzu die Quasi-4-Punkt-Methode angewandt. Die elektrische Gesamtleitfähigkeit wurde aus den Impedanzspektren errechnet. Auf eine Korrektur bezüglich der Porosität und des Fremdphasenanteils wurde verzichtet, da dieser Anteil für einige Proben zu hoch ist für einfache Korrekturen. Der Grund hierfür ist, dass bei Fremdphasenanteilen größer 5 Volumenprozent nicht einfach nur der Volumenanteil, sondern auch die Geometrie und Orientierung der Fremdphasen für die Korrektur berücksichtigt werden muss. Deshalb können die tatsächlichen Leitfähigkeiten der reinen Perovskitphase in den einzelnen Proben noch höher sein als die in Abbildung 53 angegebenen.

Generell liegen alle Leitfähigkeitswerte bei einer bestimmten Temperatur innerhalb derselben Größenordnung. Die Leitfähigkeitswerte der 20/xxx-Reihe sind dennoch meist niedriger als diejenigen der 15/xxx-Reihe bei gleicher Temperatur. Dies wird umso ausgeprägter, je niedriger die betrachtete Temperatur ist.

Innerhalb einer Reihe besitzen die Proben mit der geringsten Nichtstöchiometrie die höchsten Leitfähigkeitswerte. Dies kann mit dem zunehmenden Sekundärphasenanteil bei zunehmender Nichtstöchiometrie erklärt werden. Das $\text{LaSrGa}_3\text{O}_7$ besitzt eine um etwa 3 Dekaden niedrigere elektrische Leitfähigkeit [15] als LSGM 1520, welches bei zunehmendem Volumenanteil die Gesamtleitfähigkeit beeinflusst.

Eine Ausnahme hiervon stellt die Probe 20/088 dar. Trotz erhöhtem Fremdphasenanteil zeigt diese Probe eine ähnlich hohe Leitfähigkeit wie die Probe 20/104. Eine mögliche Erklärung dafür ist die unterschiedliche Mikrostruktur dieser Probe. Wie schon in 'Phasenreinheit und mittlere Korngröße' erwähnt, nimmt die mittlere Korngröße deutlich mit steigendem Sekundärphasenanteil ab. Damit sind auch mehr Korngrenzen vorhanden. Wie im Nachfolgenden noch erläutert wird, ist die Korngrenzenleitfähigkeit deutlich höher als die Kornleitfä-

higkeit. Damit kann eine kleinere mittlere Korngröße aufgrund der erhöhten Anzahl an Korngrenzen zu einer höheren elektrischen Leitfähigkeit führen. Welcher Art – ionisch oder elektronisch – diese Leitfähigkeit ist, kann jedoch aufgrund der durchgeführten Impedanzmessungen nicht unterschieden werden.

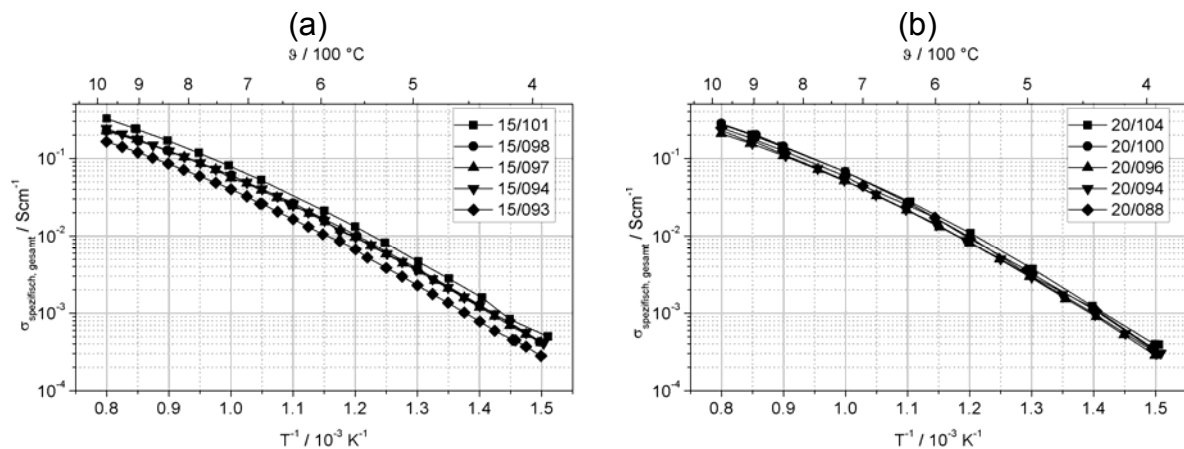


Abbildung 54. Temperaturabhängigkeit der elektrischen Gesamtleitfähigkeit für LSGMF 151703 (a) und 201703 (b).

Die Temperaturabhängigkeit der elektrischen Gesamtleitfähigkeit im Temperaturbereich zwischen 400 °C und 1000 °C ist in Abbildung 54 dargestellt. Augenfällig ist die unterschiedliche A:B-Abhängigkeit der elektrischen Gesamtleitfähigkeit für die beiden Reihen 15/xxx und 20/xxx. Die 15/xxx-Reihe wird stärker von der Nichtstöchiometrie beeinflusst als die 20/xxx-Reihe. Dies ist insofern interessant, da der Perovskitphasenanteil, wie in Tabelle 9 angegeben, für die 20/xxx-Reihe stärker abnimmt mit zunehmender Nichtstöchiometrie als für die 15/xxx-Reihe. Damit müsste die 20/xxx-Reihe stärkere Abweichungen zeigen als die 15/xxx-Reihe. Wie jedoch im Unterkapitel 3.8.5 gezeigt wurde, ändert sich:

- o das Elementarzellvolumen für die 20/xxx-Reihe kaum, während die 15/xxx-Reihe hierbei variiert.
- o die kristallographische Gitterstruktur für die 20/xx-Reihe nicht, während es innerhalb der 15/xxx-Reihe zu einem Wechsel zwischen orthorhombisch verzerrter und kubischer Perovskitstruktur kommt.

Somit hat die Änderung der Gitterstruktur einen größeren Einfluss auf die elektrische Gesamtleitfähigkeit als der Perovskitphasenanteil.

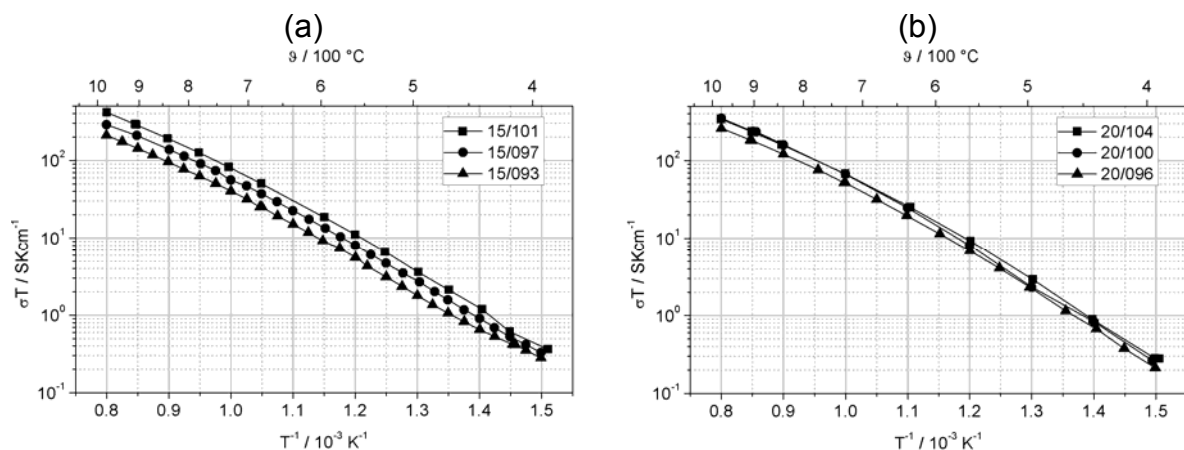


Abbildung 55. Arrhenius-Auftragungen der elektrischen Kornleitfähigkeiten der 15/xxx-Serie (a) und der 20/xxx-Serie (b). Die einzelnen Messpunkte sind zur besseren Unterscheidbarkeit miteinander verbunden.

Allen Kurven gemeinsam ist jedoch der Lanthan-Gallat-typische Verlauf [25-27] der elektrischen Leitfähigkeit. Die Leitfähigkeitskurven lassen sich in zwei Temperaturbereiche unterteilen, welche in der Arrhenius-Auftragung wie in Abbildung 54 unterschiedliche Steigungen mit der reziproken Temperatur aufweisen. Somit verändert die Eisendotierung nichts grundsätzlich am Leitungsmechanismus des LSGMFs gegenüber vergleichbaren LSGM Materialien.

In Abbildung 55 ist die spezifische elektrische Kornleitfähigkeit der einzelnen Proben als Arrhenius-Auftragung abgebildet. Aus den oben genannten Gründen wurde auch hierbei auf eine Korrektur bezüglich des tatsächlichen Perovskitphasenanteils verzichtet. Die Messpunkte für jeweils eine Probe liegen nicht auf einer Geraden, wie es für einen einheitlich thermisch aktivierten Prozess zu erwarten wäre. Bei Temperaturen oberhalb 700 °C ergibt sich aus der Steigung der Arrheniusgerade eine geringere Aktivierungsenergie als aus der für Temperaturen kleiner als 500 °C. Dieser Effekt wurde schon für eisenfreies LSGM von beispielsweise Haavik et al. [28] beschrieben. Die unterschiedlichen Steigungen werden durch unterschiedliche Energiebeiträge zur Sauerstoffionenbeweglichkeit erklärt. Unterhalb einer bestimmten Temperatur muss eine Migrations- und Defektassoziations-Enthalpie für die Beweglichkeit überwunden werden, oberhalb dieser Temperatur wird angenommen, dass nur noch die Migrationsenthalpie eine Rolle spielt. Die Auswertung der Steigungen aus Abbildung 55 (nicht eingezeichnet) ergibt die jeweiligen Energiewerte und sind in Tabelle 11 angegeben. Diese decken sich insbesondere für die Gesamtleitfähigkeit weitestgehend mit den in der Literatur gegebenen Werten [18, 29, 30]. Zusätzlich wurden die Aktivierungsenergien für die Korn- und Korngrenzleitfähigkeit berechnet. Diese sind insbesondere für die Korngrenzen mit einem hohen Fehler behaftet. Dies lässt sich auf die Separierung des Korngrenzenanteils von der Gesamtleitfähigkeit mithilfe der Modellanpassung an die Impedanzspektroskopiedaten erklären. Da die Korngrenzen meist einen geringen Anteil – siehe nachfolgendes Kapitel – beitragen, sind diese Daten schon mit einer gewissen Unsicherheit versehen. Dennoch stimmen auch diese Werte weitestgehend mit denen aus der Literatur überein [28, 31].

Tabelle 11. Mithilfe des Standard-Arrhenius-Models berechnete Aktivierungsenergien E_a für die elektrische Gesamtleitfähigkeit bei hohen Temperaturen (HT). Für die niedrigen Temperaturen (LT) sind zusätzlich die Aktivierungsenergien der Korn- und Korngrenzleitfähigkeit angegeben.

Probe	$E_{a,HT}$ [eV] Gesamt	$E_{a,LT}$ [eV]		
		Gesamt	Korn	Korngrenze
15/093	0.56 ±0.01	0.89 ±0.01	0.74 ±0.01	1.56 ±0.09
15/094	0.57 ±0.01	0.92 ±0.01	0.85 ±0.01	2.40 ±0.03
15/096	0.62 ±0.02	0.93 ±0.01	0.87 ±0.01	2.04 ±0.16
15/097	0.57 ±0.02	0.93 ±0.02	0.88 ±0.01	1.23 ±0.01
15/101	0.61 ±0.01	0.94 ±0.03	0.91 ±0.03	1.71 ±0.10
20/088	0.62 ±0.02	0.99 ±0.02	0.93 ±0.01	2.01 ±0.20
20/094	0.63 ±0.02	0.95 ±0.01	0.88 ±0.01	2.14 ±0.05
20/096	0.61 ±0.01	1.01 ±0.02	0.96 ±0.01	1.48 ±0.18
20/100	0.58 ±0.03	0.95 ±0.03	0.90 ±0.02	1.70 ±0.22
20/104	0.61 ±0.01	0.96 ±0.02	0.94 ±0.02	1.36 ±0.19

3.8.7 Schlussfolgerung

Eine nichtstöchiometrische Zusammensetzung der untersuchten Gallate wirkt sich hauptsächlich auf die Phasenzusammensetzung und die Morphologie des Elektrolyten aus. So entstehen bei zunehmender Nichtstöchiometrie, d.h. A:B-Verhältnissen ungleich 1, zunehmend Fremdphasen. In dieser Arbeit wurde hauptsächlich $\text{LaSrGa}_3\text{O}_7$ als Fremdphase beobachtet, jedoch kein LaSrGaO_4 wie bei Matraszek et al. [13]. Dies kann darauf zurückgeführt werden, dass meist A:B-Verhältnisse kleiner 1 eingestellt wurden. Des Weiteren nimmt die mittlere Korngröße mit zunehmender Nicht-Stöchiometrie ab. Dies lässt sich durch die entstehenden Fremdphasen erklären, welche das Kornwachstum behindern. Für höhere A:B-Verhältnisse wurde dagegen eine Zunahme der Porosität beobachtet. Alle diese Effekte wirken sich hauptsächlich auf die physikalischen Eigenschaften wie Sinterdichte oder thermischen Ausdehnungskoeffizienten (TEC) aus. So nimmt der TEC der Proben ab, je höher der Anteil an $\text{LaSrGa}_3\text{O}_7$ ist. Da die anderen Komponenten der SOFC höhere thermische Ausdehnungskoeffizienten aufweisen (siehe Abbildung 56) [32, 33] kann dies zu Zugspannungen im Elektrolyten führen, wodurch Rissbildung begünstigt wird.

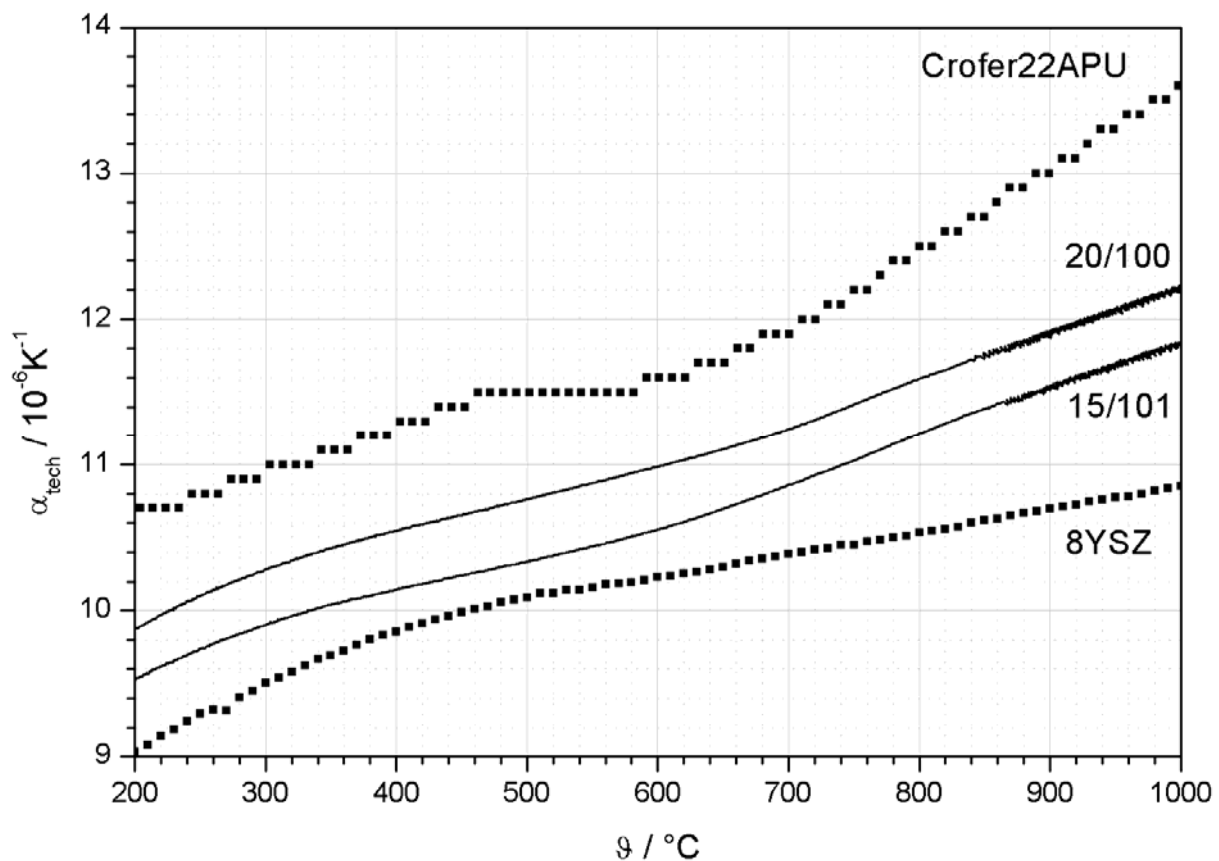


Abbildung 56. Vergleich des linearen, technischen thermischen Ausdehnungskoeffizienten zwischen den Proben 15/100, 20/100, 8YSZ [32] und CroFer22 [33].

Dagegen wird die elektrische Leitfähigkeit von der Nichtstöchiometrie kaum beeinflusst, auch wenn der Perovskitphasenanteil zum Teil unter 80 Volumenprozent liegt.

Durch das Entstehen von Fremdphasen wird aber auch die chemische Zusammensetzung des Perovskiten geändert. Dieser Einfluss führte bei den hier untersuchten Proben zu einer kristallographischen Strukturänderung innerhalb der LSGMF 151703-Serie. Der Wechsel erfolgt hierbei von kubisch nach orthorhombisch. Besonders deutlich ist hierbei die Änderung des Zellvolumens, welches mit zunehmender chemischer Abweichung tendenziell kleiner

wird. Innerhalb der LSGMF 201703-Serie bleibt die kubische Struktur trotz Änderung der chemischen Zusammensetzung stabil. Interessanterweise ändert sich auch das Zellvolumen nicht. Die Änderung der Kristallstruktur spiegelt sich auch in den elektrischen Eigenschaften wie der Leitfähigkeit wieder. So beeinflusst innerhalb der LSGMF 201703-Serie vermutlich nur der Perovskitphasenanteil die Leitfähigkeit, während in der 151703-Serie noch der Einfluss der Strukturänderung hinzukommt.

Eine weitere Schlussfolgerung aus diesen Untersuchungen ist, dass möglichst die kubische Kristallstruktur angestrebt werden soll, da diese höhere Leitfähigkeitswerte aufweist als die orthorhombische. Obwohl die elektrische Leitfähigkeit hauptsächlich ionischer Natur sein wird [26], sind ebenfalls große Körner von Vorteil. Diese reduzieren Korngrenzen, welche mögliche Leitungspfade für elektronische Leitfähigkeit darstellen. Somit sollte auch ein möglichst ideales A:B-Verhältnis von 1 eingehalten werden.

3.9 Einfluß der Temperatur auf die mikrostrukturelle und elektrische Eigenschaften am Beispiel von LSGMF 151703 mit A:B = 0.97

Unabhängig der Nicht-Stöchiometrie treten für die Elektrolytmaterialien LSGMF 151703 und LSGMF 251703 einige temperaturabhängige Effekte auf, wie beispielsweise für den TEC in Abbildung 48 oder der elektrischen Leitfähigkeit in Abbildung 54. Diese Änderungen können Rückschlüsse darauf erlauben, welchen Effekt Sauerstoffleerstellen oder die Zudosierung mit Eisen auf das Elektrolytmaterial hat.

3.9.1 Untersuchungen mittels HT-XRD

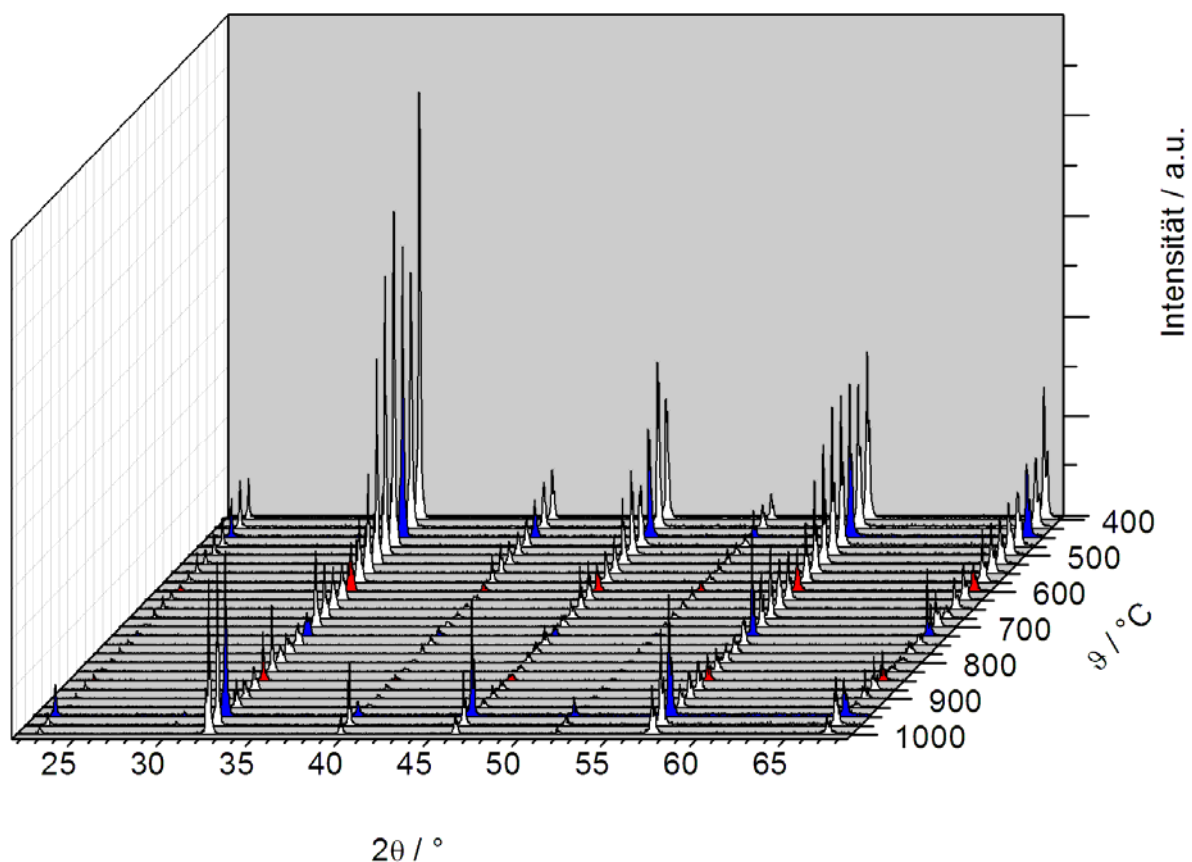


Abbildung 57. XRD-Spektren der HT-XRD der Probe 15/097 im Temperaturbereich von 400 °C bis 1000 °C. Markante Spektren wurden zusätzlich in rot bzw. blau gefärbt.

Um zu klären, ob strukturelle Änderungen des Perovskiten für die Änderungen des physikalischen thermischen Ausdehnungskoeffizienten verantwortlich sind, wurden Hochtemperatur-XRD-Untersuchungen an dem Material im Temperaturbereich von 400 °C bis 1000 °C in 25 °C-Schritten durchgeführt. Dazu wurde Pulver des Elektrolytmaterials auf eine dünne Platinfole gegeben, welche durch elektrischen Strom beheizt wird. Nach einem Temperaturwechsel soll durch eine gewisse Verweilzeit sichergestellt werden, dass die Probe sich im thermischen Gleichgewicht befindet, erst danach wurde die jeweilige XRD-Messung gestartet. Die Verweildauer betrug hier 15 min.

In Abbildung 57 sind die einzelnen XRD-Spektren im Vergleich wiedergegeben. Da jede einzelne XRD-Messung unter denselben Bedingungen – abgesehen von der Temperatur – durchgeführt wurde, sind die einzelnen Spektren somit vergleichbar. Zudem wurden die Intensitäten in Abbildung 57 nicht normiert, um die Diffraktogramme miteinander vergleichen zu können. Intensitätsschwankungen aufgrund des Messaufbaus (Verschiebung des Röntgenbrennpunkts aus der Probe heraus) konnten ausgeschlossen werden.

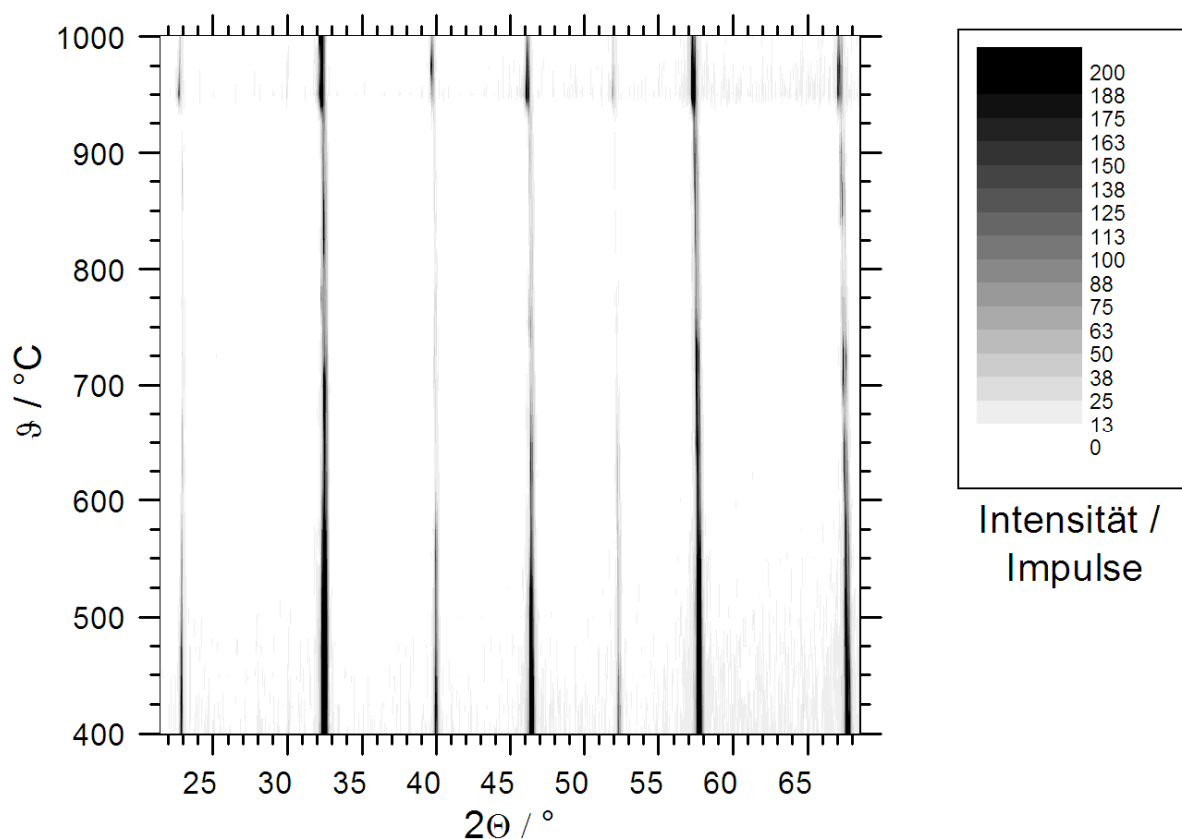


Abbildung 58. 2D-Darstellung des Intensitätsverlaufs der Linien von der Probe 15/097.

Dabei fällt auf, dass die Intensitäten der einzelnen Spektren scheinbar willkürlich zu- bzw. abnehmen. Zu erwarten wäre jedoch eine stetige Abnahme der Intensitäten verbunden mit einer Verbreiterung der einzelnen Linien mit zunehmender Temperatur aufgrund der erhöhten thermisch bedingten Bewegung der einzelnen Ionen um ihre Ruhelage im Kristallgitter. Stattdessen ist für die Intensität der Linien über das gesamte XRD-Spektrum nahe 450 °C ein Maximum vorhanden, welches mit zunehmender Temperatur immer weiter abnimmt. Bei 600 °C ist ein lokales Minimum der Intensitäten erreicht. Mit zunehmender Temperatur nehmen die Intensitäten der Linien wieder zu, und erreichen nahe 725 °C ein lokales Maximum. Zwischen 725 °C und 925 °C besitzen die Linien des Perovskiten kaum noch Intensität, wobei bei ungefähr 850 °C ein weiteres lokales Maximum angenommen werden kann. Zwischen 925 °C und 950 °C findet jedoch ein signifikanter Anstieg der Intensitäten für diese Linien statt. Diese Intensitäten nehmen dann mit weiter steigender Temperatur wieder

ab. Obwohl dieses scheinbar chaotische Verhalten Übergänge zwischen einzelnen Gitterstrukturen vermuten lässt, waren signifikante Änderungen mit der Temperatur kaum auszumachen. Abbildung 58 zeigt eine andere Darstellung der XRD-Daten als zweidimensionale Graphik. Die temperaturabhängige Änderung der Linienintensitäten ist hierbei nicht so deutlich, dafür ist die temperaturabhängige Änderung des Bragg-Winkels der Intensitätsmaxima besser erkennbar. Insbesondere die Linien der größeren Bragg-Winkel-Reflektionen des Perovskiten zeigen eine Verschiebung von $2\theta \approx 68^\circ$ bei 400°C nach $2\theta \approx 67^\circ$ bei 1000°C . Dies ist mit der auf mikroskopischer Ebene thermisch bedingten Expansion der Elementarzelle zu erklären, welche im Makroskopischen zu einem positiven thermischen Ausdehnungskoeffizienten α führt.

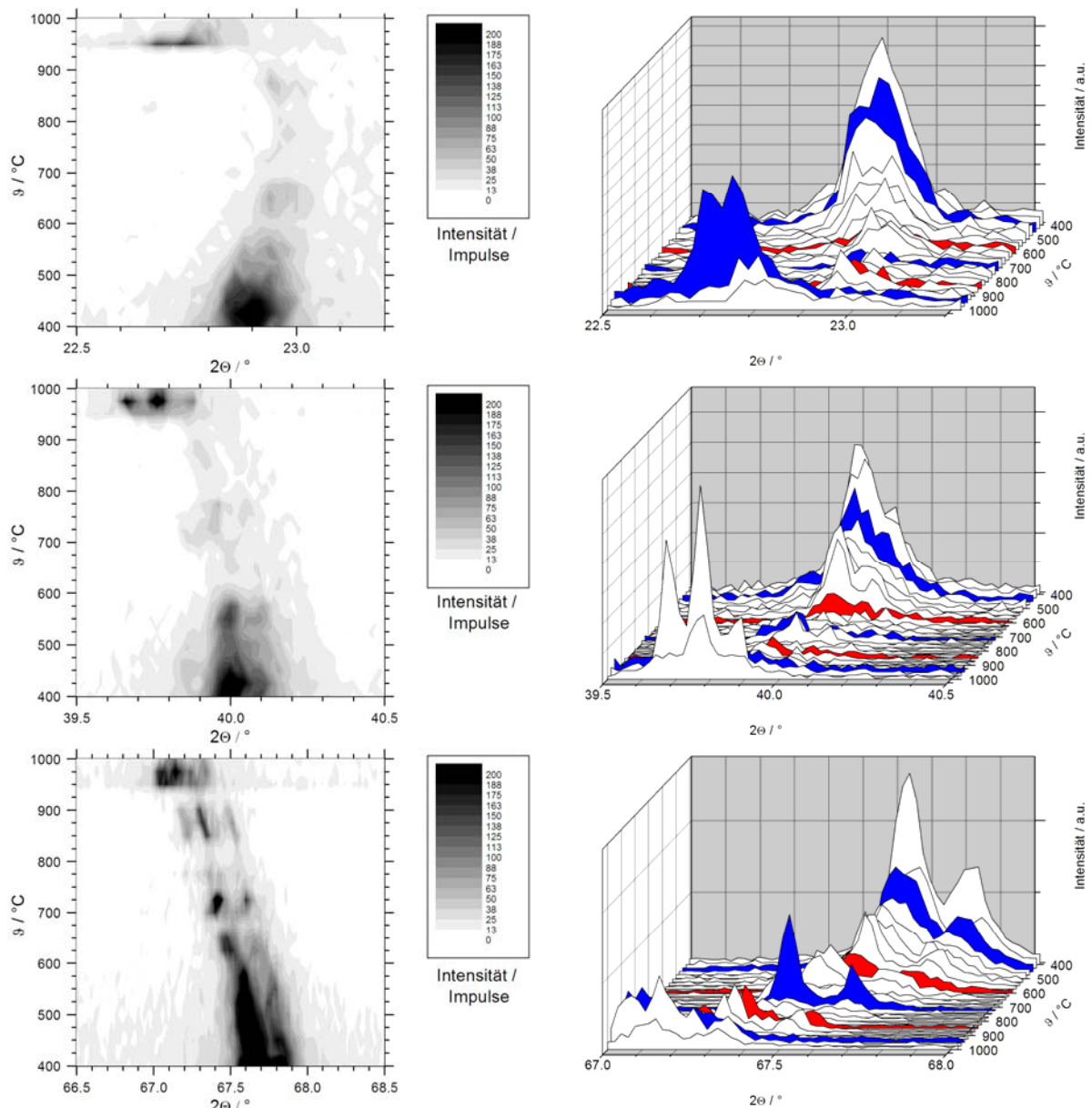


Abbildung 59. 2D- und 3D-Darstellungen von vergrößerten Ausschnitten der temperaturabhängigen XRD-Spektren der Probe 15/097.

In Abbildung 59 sind exemplarisch einige vergrößerte Ausschnitte der HT-XRD-Spektren dargestellt, weitere sind im Anhang zu finden. Dabei zeigt sich, dass die Verweilzeit von 15 Minuten nach den einzelnen Temperaturwechseln wahrscheinlich zu kurz war. Die Linien für kleine Bragg-Winkel, welche bei einer Messung zuerst erfasst werden, zeigen ein

atypisches temperaturabhängiges Verhalten. So scheinen diese bei zunehmender Temperatur auf größere Winkel und damit kleiner werdende Abstände hinzuweisen. Erst bei höheren Temperaturen folgen diese Linien dem allgemeinen Trend der anderen, bei größeren Bragg-Winkeln auftretenden Linien, welche mit zunehmender Temperatur auch zunehmende Gitterebenenabstände andeuten.

Mithilfe der Rietveld-Analyse kann jedoch ein monoklines Gitter sehr gut an die XRD-Spektren angepasst werden. Eine genaue Auswertung der Linien bei den Braggwinkeln um 40° und 68° ergibt hierbei, dass es zu einem kristallographischen Strukturwandel zwischen 400°C und 1000°C kommt. Während die Linien an diesen Winkelpositionen bei 1000°C typische Anzeichen eines monoklinen Gitters zeigen, so kann bei 400°C anstelle des monoklinen Gitters auch ein kubisches Gitter angepasst werden. Dies bestätigten auch die erhaltenen Gitterparameter für das angepasste monokline Gitter bei 400°C . Die einzelnen Gitterparameter allein sind jedoch nicht direkt vergleichbar mit anderen makroskopischen Größen, deshalb wurden daraus die temperaturabhängigen Elementarzellvolumen berechnet.

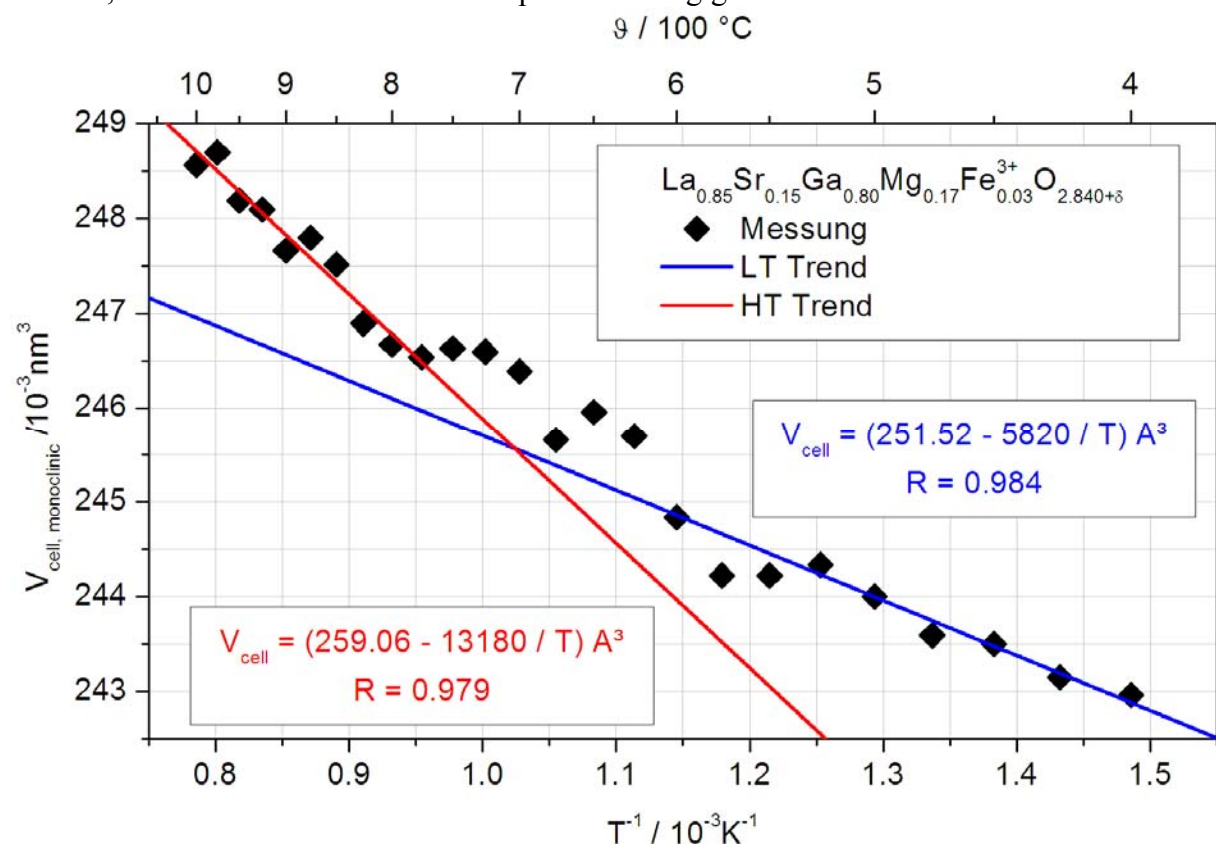


Abbildung 60. Berechnetes temperaturabhängiges Elementarzellvolumen des Elektrolyten 15/097 basierend auf einer monoklinen Gitterstruktur.

In Abbildung 49 zeigte der physikalische thermische Ausdehnungskoeffizient in bestimmten Temperaturbereichen ein Arrhenius-Verhalten. Da α_{phys} das makroskopische Gegenstück zum mikroskopischen Elementarzellvolumen (V_{cell}) darstellt, wurde dieses in Abbildung 60 ebenso gegen die reziproke Temperatur aufgetragen. Auch hierbei zeichnen sich zwei Bereiche mit nahezu linearer Änderung von V_{cell} ab. Der Temperaturbereich mit der geringeren linearen Abhängigkeit von der reziproken Temperatur reicht von 400°C bis 525°C . Der zweite Bereich mit der größeren Steigung reicht von etwa 775°C bis 1000°C . In dem Temperaturbereich dazwischen, von 525°C bis 775°C , zeigt das Zellvolumen eine nicht-triviale Abhängigkeit von der Temperatur.

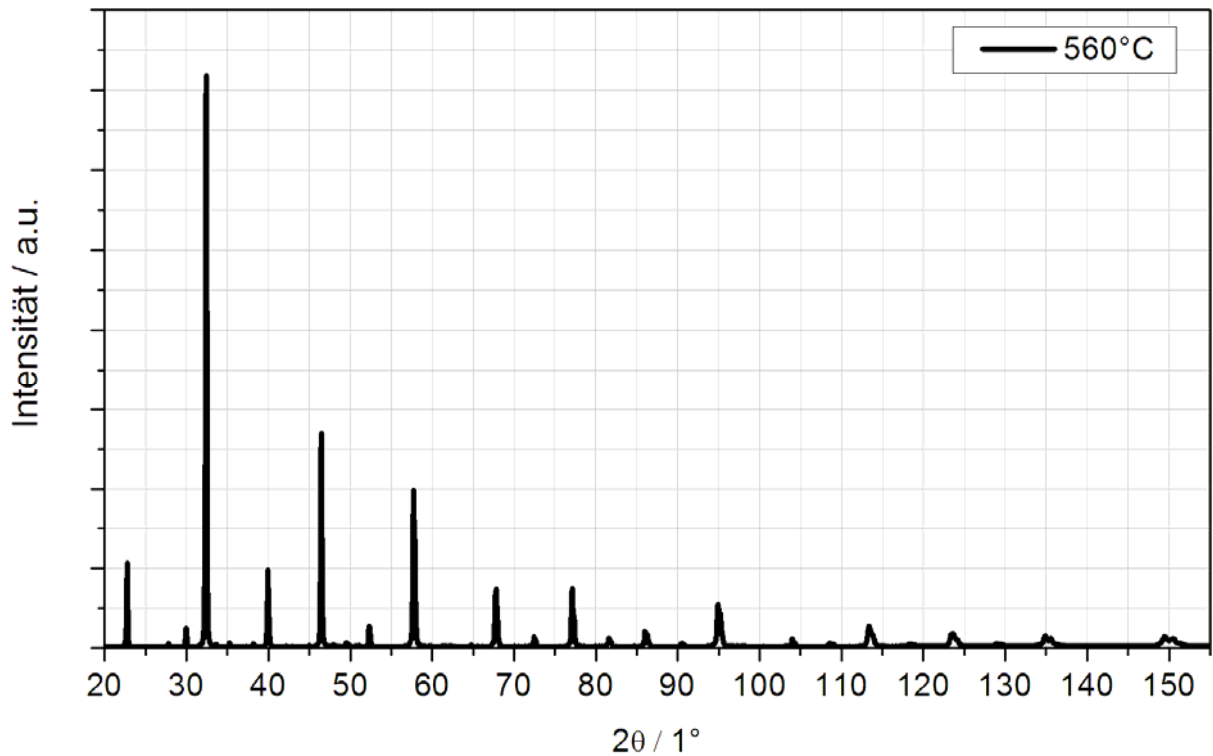


Abbildung 61. Exemplarisches XRD-Spektrum für eine abgeschreckte 15/097-Probe.

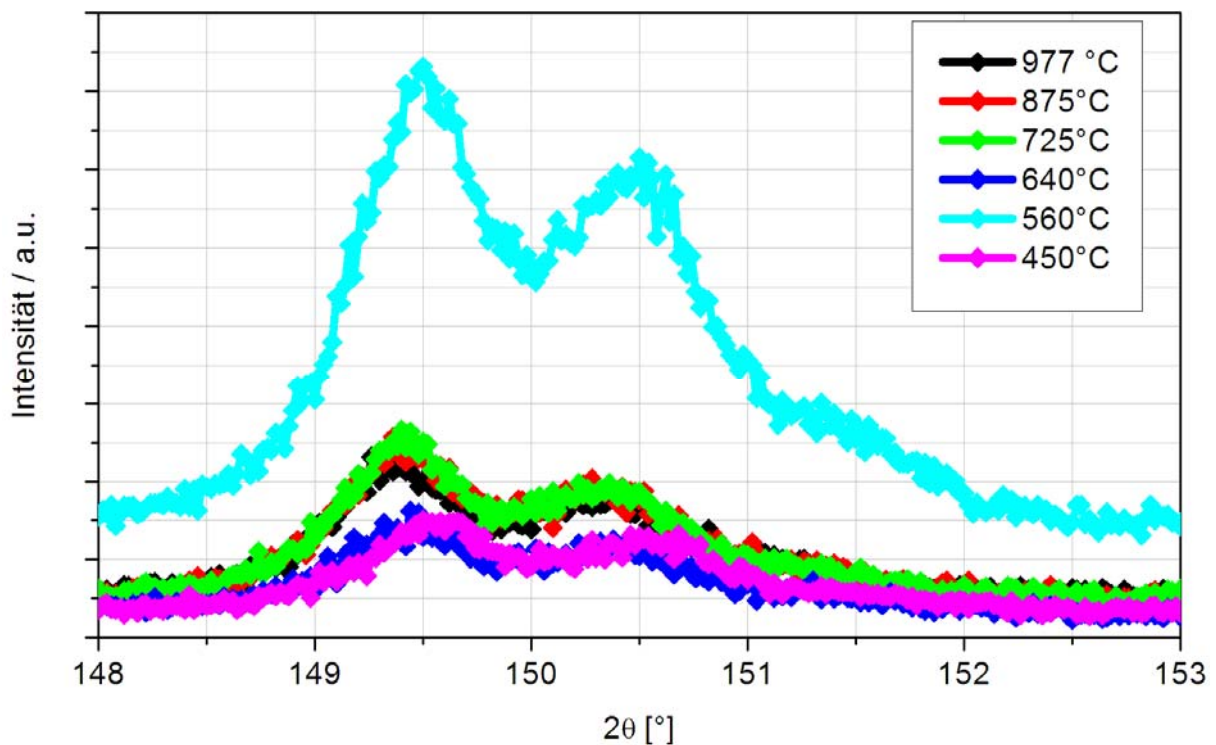


Abbildung 62. Vergrößerter Ausschnitt der XRD-Spektren der abgeschreckten 15/097-Proben.

Neben den in-situ-Untersuchungen wurden zusätzlich XRD-Messungen an Proben durchgeführt, welche bei erhöhten Temperaturen ausgelagert und anschließend auf Raumtemperatur abgeschreckt wurden (ex-situ). Damit soll der Einfluss von eventuell auftretender Änderung der Sauerstoffstöchiometrie erfasst werden. Eine geänderte Leerstellenkonzentration müsste durch das Abschrecken aufgrund reduzierter Kinetik erhalten bleiben und eine Änderung des Elementarzellvolumens hervorrufen. Valenzänderungen des Eisens, z.B. zwischen $\text{Fe}^{4+} + \text{e}^- \leftrightarrow \text{Fe}^{3+}$, lassen sich durch das Abschrecken dagegen nicht

unterdrücken. Effekte aufgrund geänderter Ionenradien sollten somit keine Auswirkungen haben.

Für diese Messungen wurden je 500 mg Elektrolytmaterial zu Pillen verpresst und für mindestens 12 Stunden bei verschiedenen Temperaturen in einem Muffelofen an Luft ausgelagert. Die Proben wurden beim Entnehmen aus dem Ofen schnellstmöglich in Eiswasser abgeschreckt. Anschließend wurden die Proben für die XRD Messungen zu Pulver vermahlen. Um die Genauigkeit der errechneten Gitterparameter zu erhöhen, wurde hierzu der Bereich des Bragg-Winkels für diese Messungen auf $2\theta = 20 \dots 155^\circ$ erweitert.

In Abbildung 61 ist ein XRD-Spektrum für eine abgeschreckte Probe dargestellt. Deutlich sind noch Linien bei einem Bragg-Winkel von ungefähr 150° erkennbar. Die Linien dieser Bragg-Reflektionen bei großen Winkeln werden hierbei wesentlich stärker beeinflusst als diejenigen bei kleineren Winkeln. Somit eignen sich solche Linien besonders gut für die Bestimmung der Gitterparameter mittels Rietveld-Analyse.

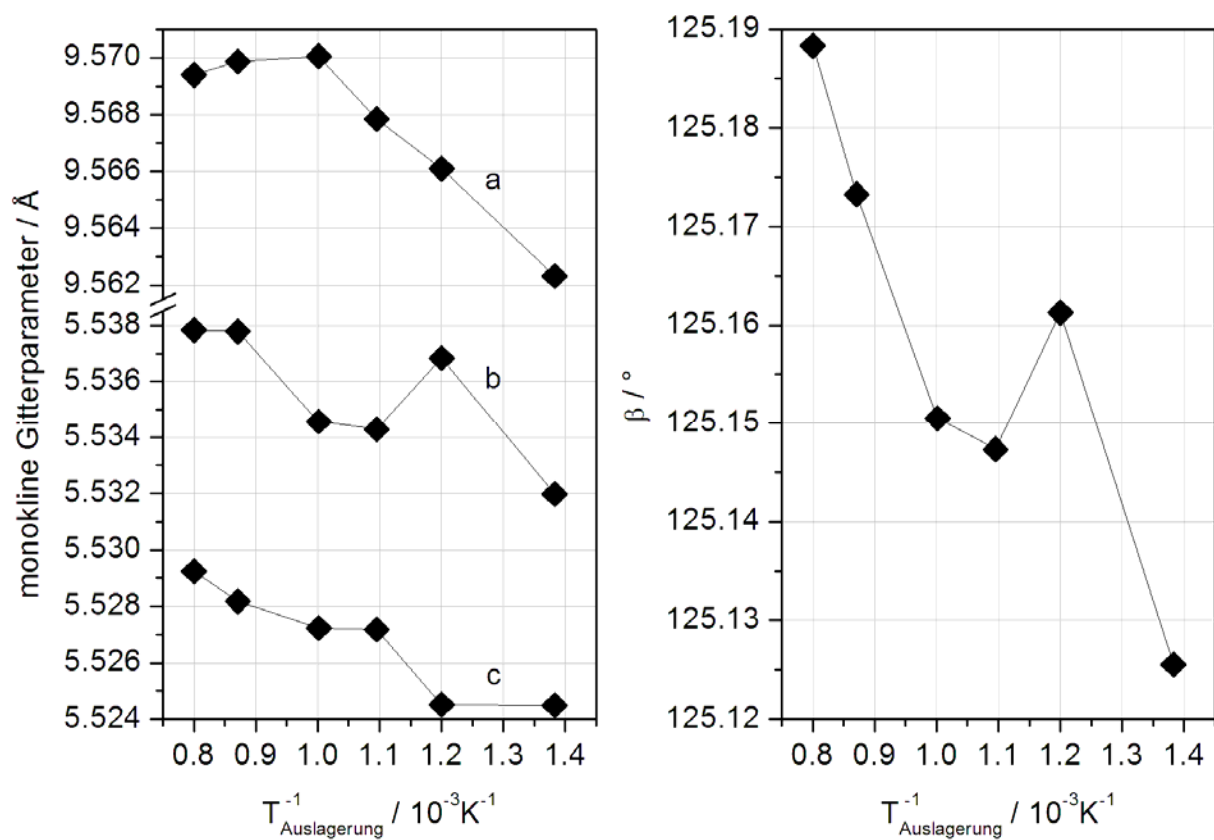


Abbildung 63. Berechnete monokline Gitterparameter der abgeschreckten 15/097-Proben.

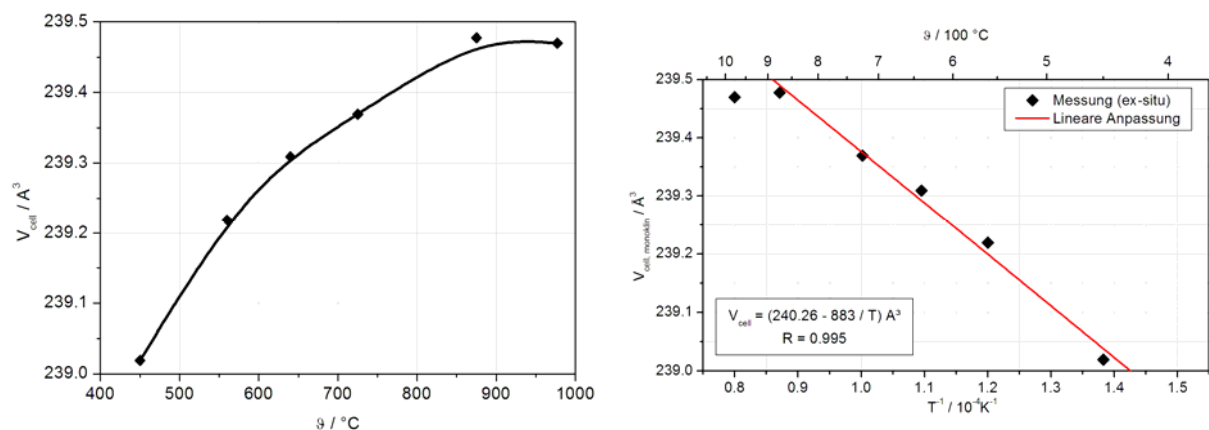


Abbildung 64. Elementarzellvolumen der abgeschreckten 15/097-Proben.

Die Abbildung 62 zeigt die Linien für verschiedene Abschrecktemperaturen im Bragg-Winkelbereich zwischen 148° und 153° . Deutlich ist zu erkennen, dass die Positionen der Intensitätsmaxima kaum mit der Temperatur verschoben werden. Die Auswertung aller Linien und die Berechnung der Gitterparameter zeigen dagegen deutliche Änderungen, wie in Abbildung 63 eindeutig ersichtlich ist. Dabei zeigt sich, dass auch hier Abhängigkeiten von der Auslagerungstemperatur vorhanden sind. Zu Vergleichszwecken ist das Elementarzellvolumen, welches aus den Gitterparametern berechnet werden kann, besser geeignet.

Wie aus Abbildung 64 hervorgeht, ist die Auftragung des Elementarzellvolumens gegen die Temperatur jedoch nur bedingt aussagekräftig. Eine Auftragung des Zellvolumens gegen die reziproke Temperatur zur Überprüfung auf thermisch aktiviertes Verhalten ergibt dabei eine bessere Korrelation. So kann ein linearer Zusammenhang zwischen Zellvolumen und reziproker Temperatur hergestellt werden, die mit der Bildung thermischer Sauerstoffionen-leerstellen erklärt werden kann. Des Weiteren zeigt Abbildung 64 aber auch, dass dieser Effekt das Elementarzellvolumen kaum beeinflusst, was mit einer Valenzänderung des Eisens korreliert werden kann.

3.9.2 Leitfähigkeit

Im Kapitel 3.8 wurde als elektrische Eigenschaft für die verschiedenen Elektrolytmaterialien lediglich die Gesamtleitfähigkeit angegeben, welche durch die Nicht-Stöchiometrie und kristallographische Struktur beeinflusst wird. In diesem Kapitel wird exemplarisch am Elektrolytmaterial 15/097 die Gesamtleitfähigkeit in deren einzelnen Anteile von Korn und Korngrenze aufgeteilt und analysiert.

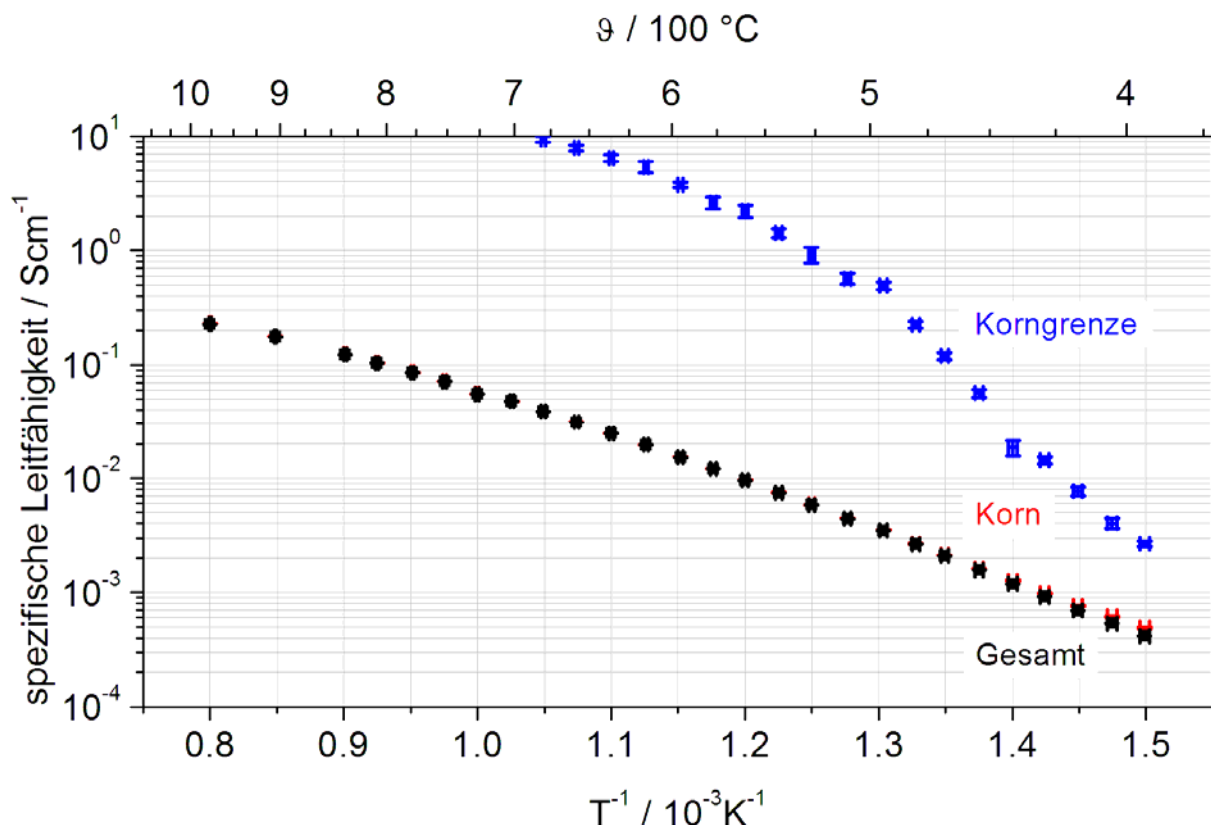


Abbildung 65. Temperaturabhängige Gesamt-, Korn- und Korngrenzenleitfähigkeiten der Probe 15/097.

In Abbildung 65 sind die temperaturabhängigen spezifischen elektrischen Leitfähigkeiten der Probe 15/097 angegeben. Deutlich ist zu erkennen, dass die Kornleitfähigkeit über den gesamten betrachteten Temperaturbereich die Gesamtleitfähigkeit dominiert. Unterhalb von 500°C nimmt der Einfluss der Korngrenzenleitfähigkeit zu und beginnt unterhalb von 450°C

signifikant zu werden. Dies deckt sich mit den Befunden, welche für LSGM in der Literatur angegeben sind [26].

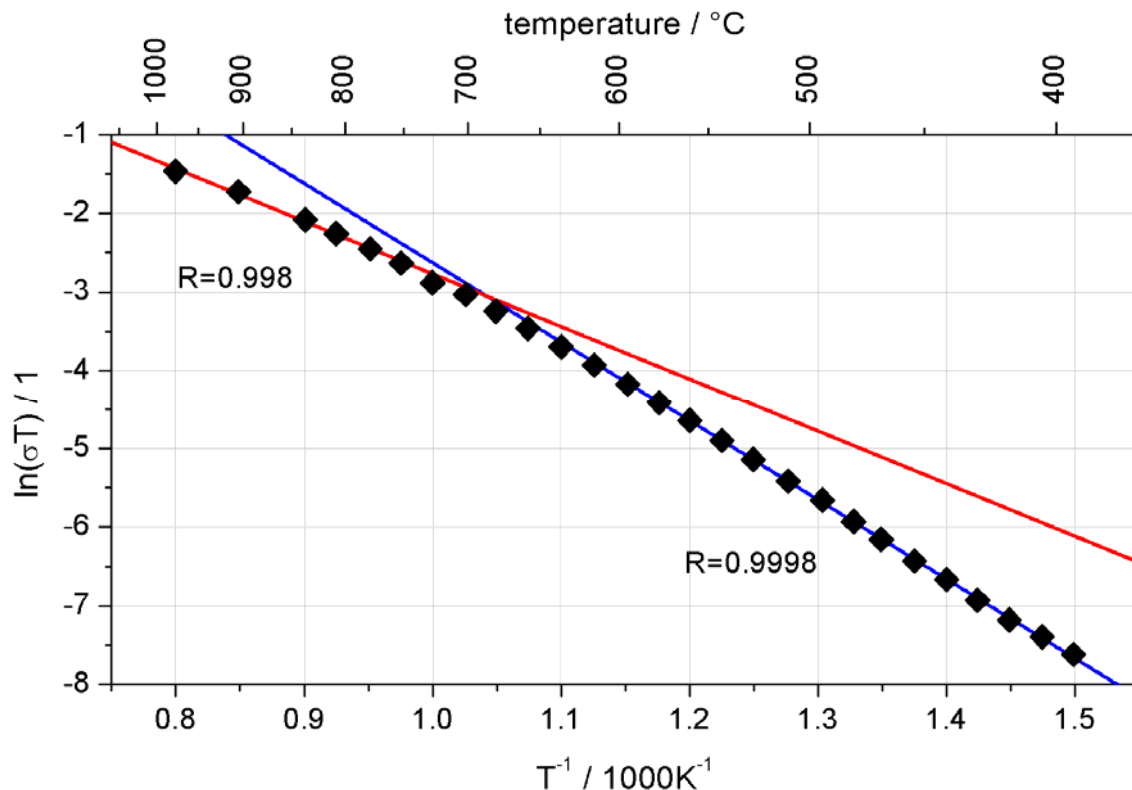


Abbildung 66. Nernst-Einstein-Auftragung der elektrischen Kornleitfähigkeit der 15/097-Probe.

Für die Bewertung, ob die elektrische Leitfähigkeit hauptsächlich ionischer Natur ist, wird die Nernst-Einstein-Auftragung verwendet. In dieser Auftragung sind, wie in Abbildung 66 zu sehen, zwei verschiedene Steigungen vorhanden. Die linearen Anpassungen zeigen hierbei eine sehr gute Übereinstimmung mit den Messpunkten, wie an dem Bestimmtheitsmaß R der jeweiligen Anpassung zu sehen ist. Das Bestimmtheitsmaß stellt das Quadrat des Pearson-Koeffizienten dar, und ist ein Maß für die Übereinstimmung der angepassten Kurve an die Messpunkte, wobei ein Wert von 1 einer vollständigen Übereinstimmung entspricht. Die Linearisierung für die Temperaturen oberhalb 750 °C zeigt dabei stärkere Abweichungen, was aber auch auf die geringe Anzahl an Messpunkten zurückzuführen ist. Zudem ist der Übergangsbereich zwischen den zwei Steigungen schwer bestimmbar, was zusätzlich zu Streuungen und damit zur Verschlechterung des Bestimmtheitsmaßes führen kann. Das Auftreten von zwei verschiedenen Steigungen wird von Haavik et al. [28] durch das Vorhandensein von Defektlustern, d.h. Zusammenschluss von 2 oder mehr Sauerstoffleerstellen erklärt, welche mit zunehmender Temperaturen instabiler werden. Bei genügend hohen Temperaturen wird die ionische Leitfähigkeit dann nur noch von der Migrationsenthalpie der freien, einzelnen Sauerstoffleerstellen bestimmt.

Grundsätzlich muss angemerkt werden, dass lineares Verhalten in den Nernst-Einstein-Auftragungen keineswegs nur durch ionische Leitfähigkeit hervorgerufen werden kann, sondern auch durch andere spezielle elektronische Leitfähigkeitsmechanismen. Aufgrund der geringen Eisendotierung und den Literaturangaben [19, 26, 34, 35] kann jedoch mit hoher Wahrscheinlichkeit reine ionische Leitfähigkeit angenommen werden bzw. elektronische Leitfähigkeit vernachlässigt werden.

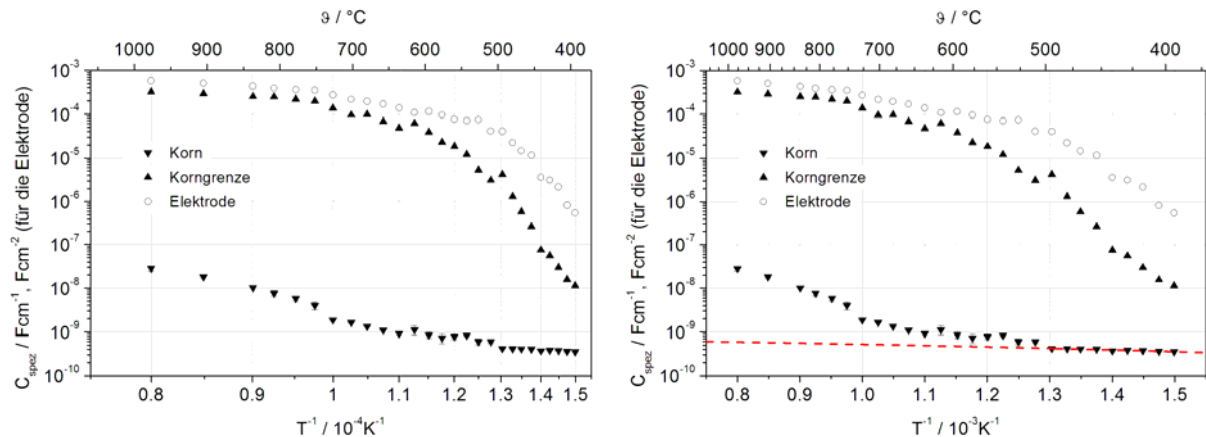


Abbildung 67. Berechnete temperaturabhängige spezifische Kapazitäten der 15/097-Probe. Die Hilfslinie dient zur besseren Visualisierung. Darstellung ist einmal bezogen auf die Temperatur und die reziproke absolute Temperatur.

Ein Modellparameter, welcher bisher nicht berücksichtigt wurde, ist die Kapazität. Für die Berechnung der spezifischen Kapazität des Korns wurde die Kapazität aus der Modell-Anpassung der Impedanzspektroskopiedaten verwendet und auf die Probengeometrie bezogen. Für die spezifische Korngrenzenkapazität wurde in den meisten Fällen nicht die Kapazität, sondern der Q-Wert der CPE-Elemente verwendet. Da deren Exponent jedoch meist zwischen 1 und 0,9 liegt, kann der Q-Wert in guter Näherung einer Kapazität gleichgesetzt werden. Für die Kapazität der Elektrode wurde die Doppelschichtkapazität verwendet und auf den doppelten Probenquerschnitt (beidseitige Kontaktierung) bezogen. Das Ergebnis ist in Abbildung 67 dargestellt. Die Korngrenzenkapazität scheint in den Darstellungen linear mit der Temperatur bis ungefähr 500 °C anzusteigen.

Die Kapazitätswerte der Körner zeigen unterhalb von 500 °C dagegen nur eine geringe Temperaturabhängigkeit. Eine Linearisierung in diesem Temperaturbereich zeigt für die Auftragung gegen die reziproke Temperatur eine bessere Anpassung als bei der Auftragung gegen die Temperatur. Dies deutet wieder auf einen thermisch aktivierten Prozess hin.

Oberhalb von 500 °C nimmt die Kornkapazität deutlich zu, was auf eine Änderung der dielektrischen Eigenschaften in den Körnern hinweist. Es liegt die Vermutung nahe, dass das im LSGMF vorhandene Eisen, welches seine Wertigkeit als einziges Element in dieser Verbindung ändern kann, temperaturabhängig andere Valenzzustände besitzt. Da eine Valenzänderung die dielektrischen Eigenschaften des Materials direkt beeinflusst, spiegelt sich dies auch in der makroskopischen Größe Kapazität wider. Eine andere mögliche Ursache für dieses Verhalten können die oben erwähnten Cluster der Sauerstoffionenleerstellen darstellen, welche unterhalb einer bestimmten Temperatur stabil sind. Jedoch wird ihr Einfluss zweitrangig sein, da sich Cluster von einzelnen Leerstellen dielektrisch kaum unterscheiden. Diese Cluster müssen erst eine gewisse Größe überschreiten, um einen merklichen Effekt zu verursachen.

Ein besseres Kriterium zur Analyse der Impedanzmessungen stellt die Auswertung der Zeitkonstanten τ aus den Modellparametern dar:

$$\tau = R \cdot C \quad \text{Formel 34}$$

mit R dem spezifischen Widerstand und C der spezifischen Kapazität des Korns oder der Korngrenze. Diese Zeitkonstante hat zudem den Vorteil, dass sie frei von geometrischen Einflüssen ist. Dies bedeutet, dass τ eine intensive Eigenschaft des Materials darstellt und damit direkt auf Prozesse, welche im Material stattfinden, angewandt werden kann. Als Beispiel kann solch eine Zeitkonstante als Relaxationszeit für elektrische Dipole gedeutet werden, was aus den einzelnen Modellparametern Widerstand bzw. Leitfähigkeit und Kapazität alleine nicht ohne weiteres ersichtlich ist. Deshalb werden im Folgenden, sofern möglich, die Zeitkonstanten temperaturabhängig betrachtet.

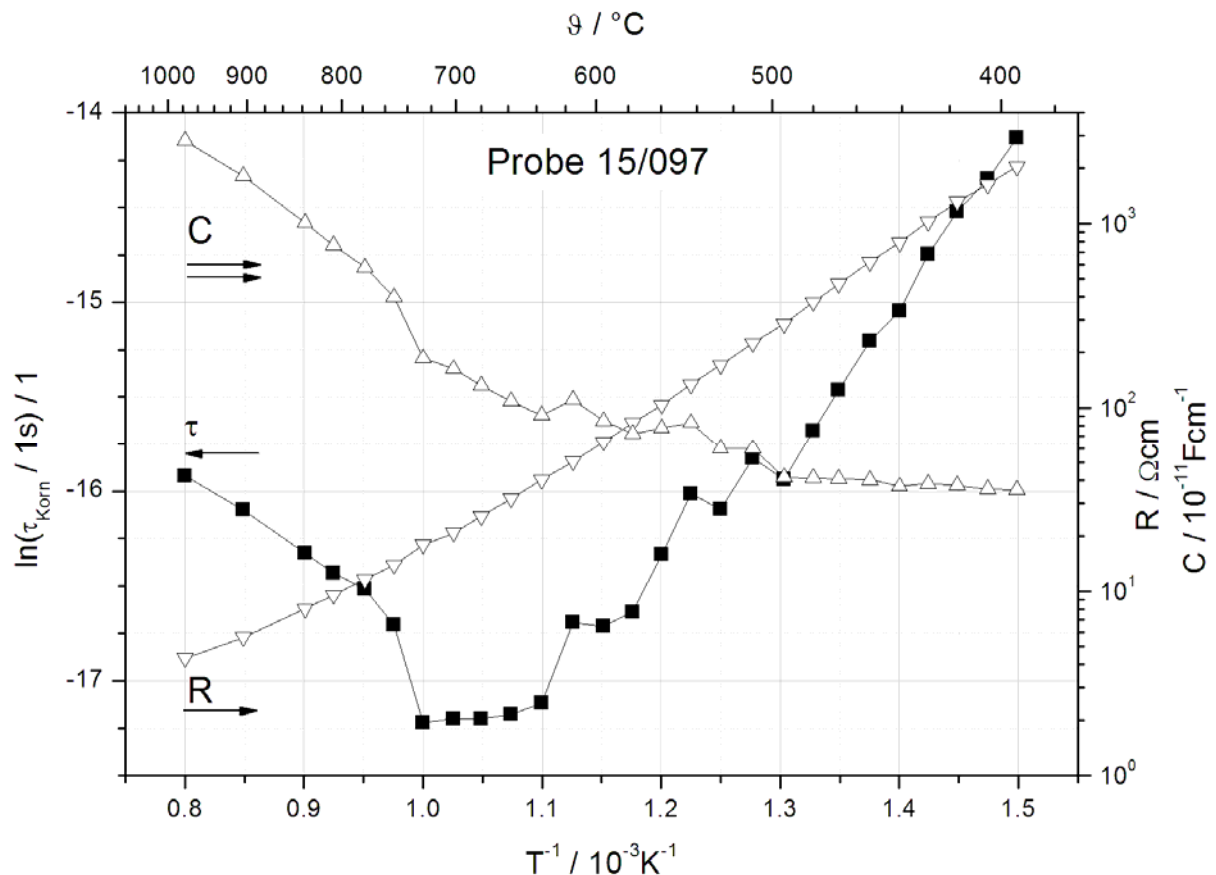


Abbildung 68. Berechnete temperaturabhängige Zeitkonstante für den Korn-Anteil an den Impedanzdaten der Probe 15/097.

In Abbildung 68 ist der temperaturabhängige Verlauf der Zeitkonstante für das Kornmaterial im Vergleich mit dem spezifischen Korn-Widerstand und der spezifischen Korn-Kapazität dargestellt. Deutlich ist ein Minimum der Zeitkonstante τ bei einer Temperatur von knapp 725 °C erkennbar. Da die Zeitkonstante aus Impedanzmessungen stammt, gibt sie die mittlere Zeit wieder, welche ein Ladungsträger für eine gerichtete Bewegung in Richtung des Stromflusses für eine bestimmte Temperatur benötigt. Der Verlauf von τ lässt sich nun in zwei prinzipiell unterschiedliche Bereiche zerlegen. So sinkt die Zeitkonstante für steigende Temperaturen bis 725 °C, oberhalb von 725 °C steigt τ mit steigender Temperatur. Dies deutet auf unterschiedliche dominierende Leitungsmechanismen hin. Eine mit steigender Temperatur sinkende Zeitkonstante kann meist mit ionischer Leitfähigkeit verbunden werden, da diese thermisch aktiviert ist. Eine abnehmende Zeitkonstante mit steigender Temperatur ist dagegen ein Hinweis auf dominierende elektronische Leitfähigkeit, da Elektronen von der thermischen Bewegung der Atomrümpfe gestreut werden, und dies umso häufiger geschieht, je höher die Temperatur ist. So könnte für Temperaturen oberhalb 725 °C eine signifikante elektronische Leitfähigkeit angenommen werden. Kontinuierliche Strukturübergänge können aber ebenfalls solches Verhalten verursachen.

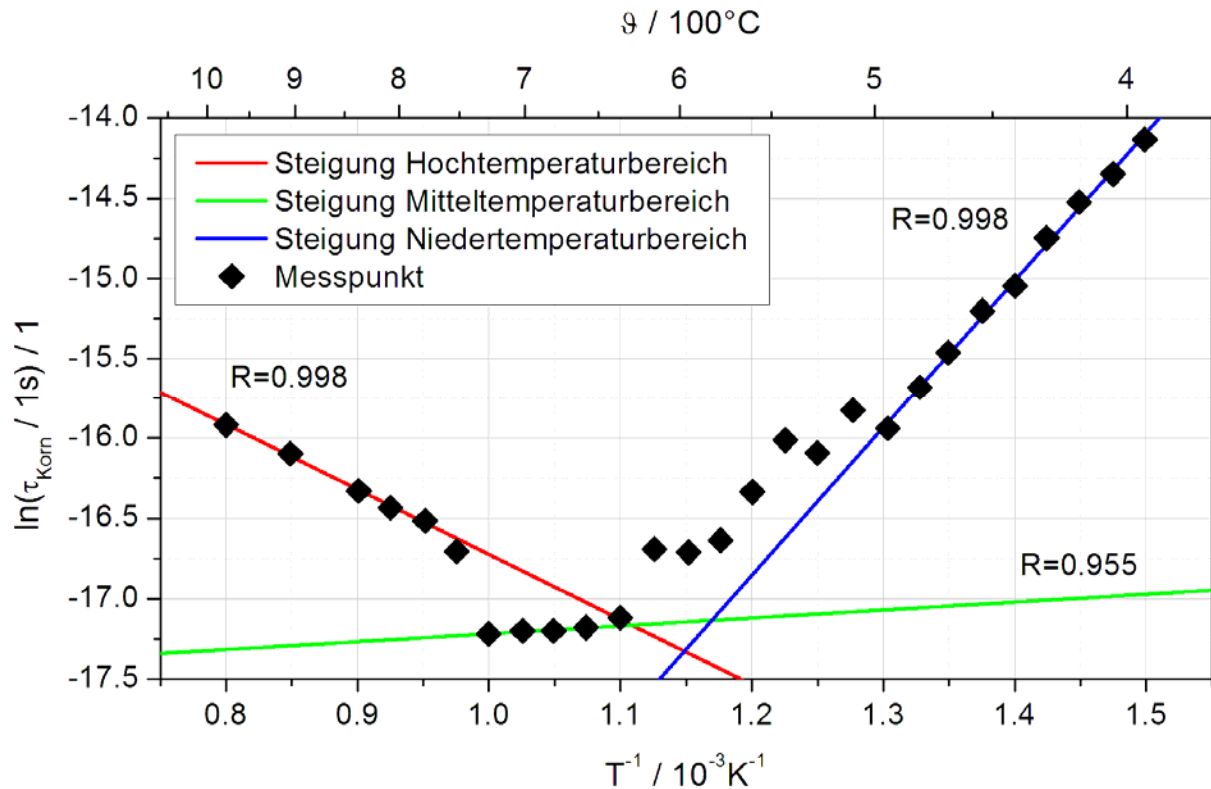


Abbildung 69. Zeitkonstante der Kornleitfähigkeit der Probe 15/097 mit Hilfsgeraden.

In Abbildung 69 sind drei Bereiche mit Arrhenius-Verhalten erkennbar, welche mithilfe der eingezeichneten Geraden hervorgehoben werden. Damit lässt sich der Verlauf in 4 verschiedene Temperaturbereiche aufteilen. Der erste Bereich erstreckt sich von 400 °C bis knapp 500 °C. In diesem Temperaturintervall besitzt τ die größte Temperaturabhängigkeit. Zudem deutet das Vorzeichen der linearen Steigung – sinkendes τ mit steigender Temperatur – auf ionische Leitfähigkeit hin. Diesem Temperaturbereich schließt sich ein weiterer Bereich von knapp 500 °C bis ungefähr 650 °C an, in dem die Werte stark streuen. In diesem Temperaturbereich gab es auch die größten Probleme bei der Modellanpassung an die Impedanzspektroskopiedaten. Im Temperaturbereich von ungefähr 650 °C bis knapp 750 °C folgt die Zeitkonstante wieder einem Arrhenius-Verhalten, d.h. die Zeitkonstante besitzt eine lineare Abhängigkeit von der reziproken Temperatur. Die Steigung hierbei ist jedoch sehr flach. Oberhalb 750 °C erfolgt ähnlich einem diskontinuierlichen Übergang ein Sprung zu größeren Zeitkonstanten, welche wieder einem Arrhenius-Verhalten folgen.

Aufgrund des ausgeprägten Arrhenius-Verhaltens können Aktivierungsenergien für die Kornleitfähigkeit ermittelt werden.

Tabelle 12. Aktivierungsenergien der Zeitkonstante der Kornleitfähigkeit für die Probe 15/097.

Bereich [°C]	Anzahl Messwerte [1]	Bestimmtheitsmaß [1]	Aktivierungsenergie mit Fehler	
			[kJ/mol]	[eV]
400...500	9	0.998	-76.5 ± 1.6	-0.79 ± 0.02
650...750	4	0.955	-4.1 ± 0.9	-0.04 ± 0.01
750...1000	5	0.998	33.7 ± 0.9	0.35 ± 0.01

Ein Vergleich der berechneten Aktivierungsenergien in Tabelle 12 ergibt lediglich für den Niedertemperaturbereich eine befriedigende Übereinstimmung mit den Werten, welche sich direkt aus den Leitfähigkeitswerten in Tabelle 11 ergeben. Hierbei ist zu beachten, dass für

den Vergleich nur das Vorzeichen der Aktivierungsenergie gewechselt werden muss, da die Ionenleitfähigkeit zwar proportional einer mittleren Sprungfrequenz ($\sigma \sim f$), damit jedoch reziprok proportional einer mittleren Verweilzeit ist ($\sigma \sim \tau^{-1}$) ist. Die auftretende Diskrepanz der Aktivierungsenergie für die Hochtemperaturleitfähigkeit kann damit erklärt werden, dass sich die leicht ändernde Gitterstruktur oder Änderungen der Eisenvalenz einen großen Einfluss auf die Beweglichkeit der Ladungsträger – repräsentiert durch τ – und auf die zur Verfügung stehende Ladungsträgerkonzentration haben. Zum Vergleich sind die Aktivierungsenergien der Zeitkonstanten für die Probe 20/100 in Tabelle 13 aufgeführt. Bei dieser Probe gab es keinen Übergangsbereich.

Tabelle 13. Aktivierungsenergien der Zeitkonstante der Kornleitfähigkeit für die Probe 20/100.

Bereich [°C]	Anzahl Messwerte [1]	R [1]	Aktivierungsenergie mit Fehler	
			[kJ/mol]	[eV]
400...550	4	0.994	-93.5 ± 5.1	-0.97 ± 0.05
550...1000	4	0.980	9.3 ± 0.9	0.10 ± 0.01

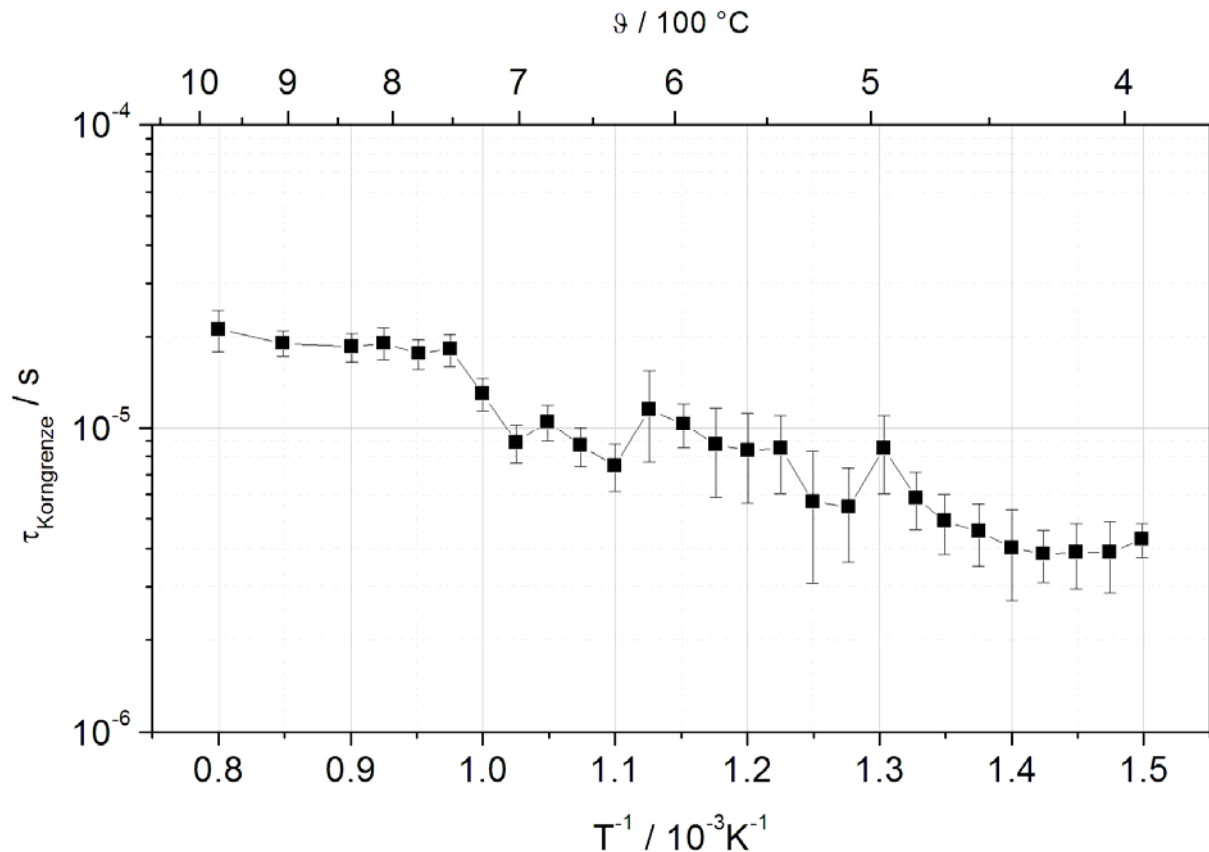


Abbildung 70. Zeitkonstante der Korngrenzenleitfähigkeit der Probe 15/097.

Die berechnete Zeitkonstante der Korngrenzenleitfähigkeit der Probe 15/097 ist in Abbildung 70 dargestellt. Eine Einteilung in verschiedene Temperaturbereiche ist aufgrund der zum Teil großen Fehlerbalken nicht empfehlenswert. Lediglich für Temperaturen oberhalb 750 °C kann ein Arrhenius-Verhalten angenommen werden, wobei τ hierbei einen nahezu konstanten Wert von $2 \cdot 10^{-5}$ s besitzt. Dies ist in guter Übereinstimmung mit Werten, welche von Kurumada et al. [29] für LSGM 1010 ebenfalls für die Korngrenzenleitfähigkeit ermittelt wurden.

Das Verhalten der Zeitkonstanten zeigt innerhalb des untersuchten Bereichs die generelle Tendenz zu abnehmendem τ mit zunehmender Temperatur. Unterhalb von 425 °C scheint sich

dieser Trend umzukehren, für eine verlässliche Aussage fehlen hierfür jedoch zusätzliche Werte. Jedoch kann aus diesem temperaturabhängigen Verhalten geschlossen werden, dass hier besonders bei hohen Temperaturen elektronische Leitfähigkeit entlang der Korngrenzen auftreten kann. Jedoch ist die Zeitkonstante der Korngrenzleitfähigkeit wesentlich größer ($\tau \approx 10^{-5}$ s entspricht $\ln(\tau) \approx -11.5$) als die der Kornleitfähigkeit ($\ln(\tau) = -16$ entspricht $\tau \approx 10^{-7}$ s). Dies bedeutet, dass der Leitungsmechanismus entlang der Korngrenzen langsamer abläuft als in den Körnern. Da die spezifische Leitfähigkeit für die Korngrenzen höher ist als die des Korns, müssen hier somit mehr Ladungsträger zur Verfügung stehen.

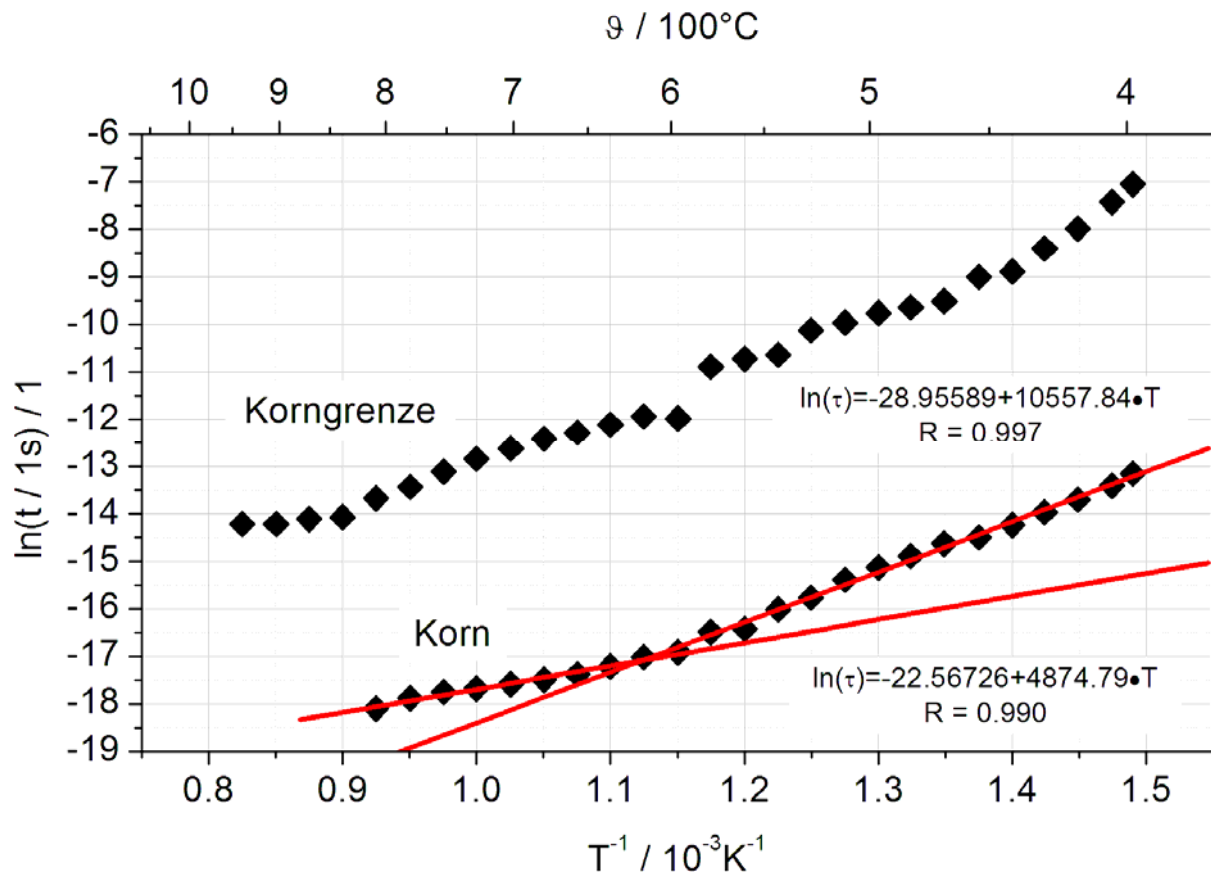


Abbildung 71. Berechnete Zeitkonstanten für die Korn- und Korngrenzenleitfähigkeit eines LSGM 2020 Elektrolyten. Zusätzlich zu den berechneten Daten sind Ausgleichsgeraden eingezeichnet.

Zu Vergleichszwecken wurde eine Probe mit dem nasschemisch hergestellten LSGM 2020 Elektrolyten ebenfalls mittels Impedanzspektroskopie untersucht. Die berechneten Zeitkonstanten sind in Abbildung 71 wiedergegeben. Deutlich sind Unterschiede zur Probe 15/097 im temperaturabhängigen Verlauf der Zeitkonstanten (Abbildung 69 und Abbildung 70) erkennbar. Die Zeitkonstanten nehmen für den LSGM 2020 Elektrolyten sowohl für das Korn als auch für die Korngrenzen stetig mit steigender Temperatur ab. Zudem folgt die Zeitkonstante der Korngrenze weitestgehend der des Korns. Weiterhin lässt sich die Zeitkonstante der Kornleitfähigkeit in zwei Temperaturbereiche mit unterschiedlichen Steigungen aufteilen. Dabei gibt es im Gegensatz zur 15/097-Probe einen recht scharfen Übergang zwischen den Temperaturbereichen bei knapp 600 °C.

3.9.3 Präzisions-TG zur Bestimmung der Sauerstoffstöchiometrie

Wie schon in der Beschreibung des experimentellen Teils erwähnt, waren einige Vormessungen nötig, um die Änderung der Sauerstoffstöchiometrie für die 15/097-Probe zu bestimmen. Dazu wurde je eine dichtgesinterte Al_2O_3 Keramik, verschieden große MgO -Einkristalle, eine dichtgesinterte 8YSZ-Elektrolytkeramik, dichtgesintertes LSGM 2020-Elektrolytmaterial und die gesinterte 15/097-Probe in 20% O_2 + Ar einem Thermozyklus unterzogen. In einzelnen Fällen wurden zur Kontrolle die Messungen wiederholt. Dabei sind nur messtechnisch bedingte Unterschiede aufgetreten.

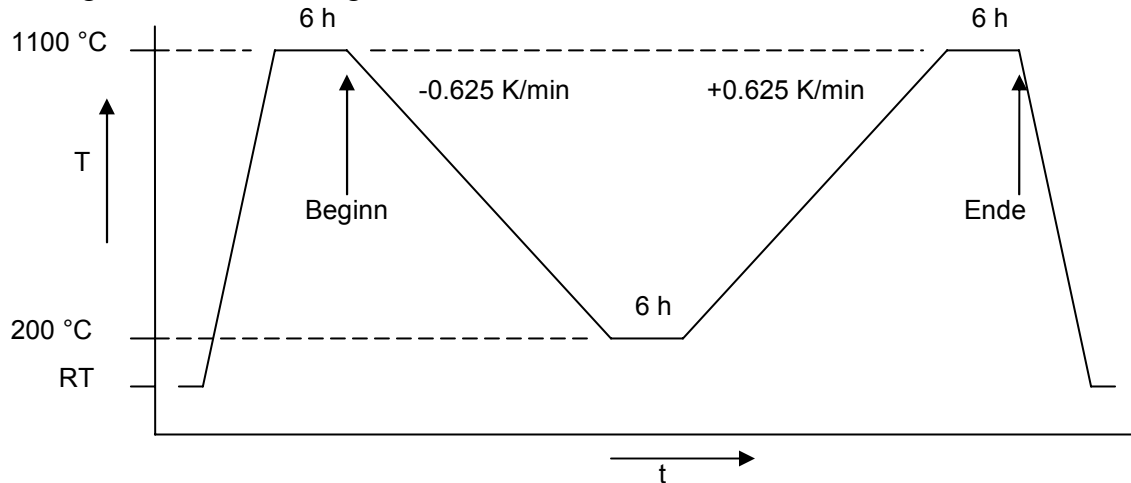


Abbildung 72. Schematische Darstellung des verwendeten Temperaturprogramms.

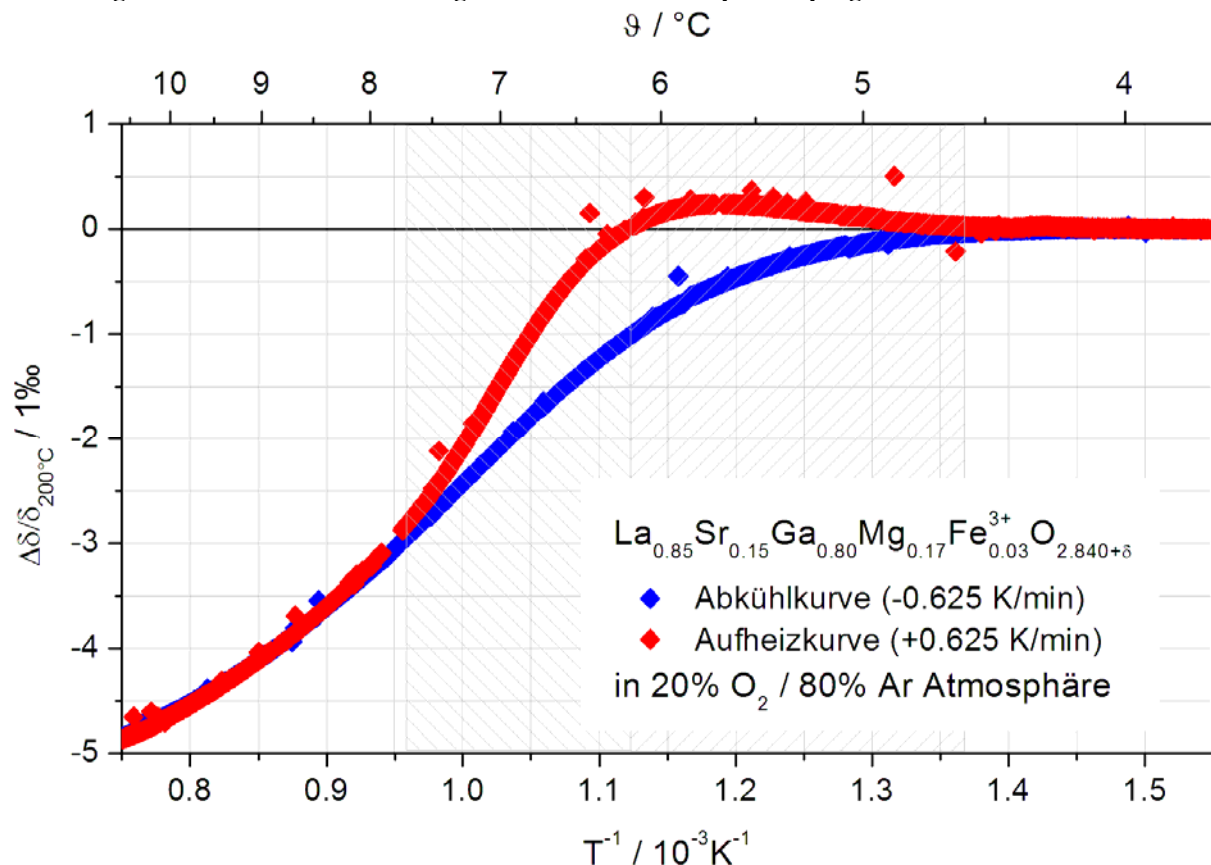


Abbildung 73. Temperaturabhängige Änderung der Sauerstoffstöchiometrie der 15/097-Probe in 20% O_2 +Ar bezogen auf LSGM 2020.

In Abbildung 72 ist das verwendete Temperaturprogramm schematisch dargestellt. Die 6 Stunden Haltezeiten sind so gewählt, dass die Proben und der Messaufbau ins thermische Gleichgewicht kommen können und damit stabile Werte liefern.

Für die Berechnung der Stöchiometrieänderung muss zumindest für eine Temperatur die genaue (Sauerstoff-)Stöchiometrie bekannt sein. Diese ist jedoch für die 15/097 –Probe nicht bekannt. Laut Mori et al. [36] liegt Eisen unter Standardbedingungen in LaGaO_3 -Verbindungen als Fe^{3+} im High-Spin-Zustand vor. Dies wurde als Grundlage für die Berechnung der Änderung der Sauerstoffstöchiometrie zugrunde gelegt. Das Ergebnis der Korrekturen ist in Abbildung 73 dargestellt. Der dargestellte Temperaturbereich wurde unterhalb $380\text{ }^{\circ}\text{C}$ beschnitten, da hier keine Stöchiometrieänderung zu beobachten war. Der Thermozyklus war mit keiner permanenten Massenänderung verbunden, was darauf hindeutet, dass nur Sauerstoff ein- bzw. ausgebaut wurde, und dass die Verdampfung von einzelnen Elementen aus dem Elektrolyten vernachlässigbar war.

Auffällig ist das Vorhandensein einer Hysterese zwischen Aufheiz- und Abkühlkurve. Der Temperaturbereich zwischen $460\text{ }^{\circ}\text{C}$ und $775\text{ }^{\circ}\text{C}$, in dem die Hysterese auftritt, ist hierzu zusätzlich schraffiert hinterlegt.

Während des Aufheizens ist jedoch eine weitere Besonderheit zu beobachten. Im Temperaturbereich zwischen $460\text{ }^{\circ}\text{C}$ und ungefähr $620\text{ }^{\circ}\text{C}$ nimmt die Probe 15/097 nochmals Sauerstoff auf. Dafür gibt es zwei mögliche Erklärungsansätze. Für den ersten wird angenommen, dass die Abkühlgeschwindigkeit zu hoch gewählt war und deshalb die Probe bei $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ nicht im Gleichgewichtszustand war. Dagegen spricht jedoch, dass der gemessene Effekt umso ausgeprägter wird, je kleiner die Abkühlrate gewählt wird. Zudem kann aufgrund der gemessenen elektrischen Leitfähigkeitswerte darauf geschlossen werden, dass die Mobilität der Sauerstoffionen schon bei $400\text{ }^{\circ}\text{C}$ ausreichend hoch ist, um das Gleichgewicht herzustellen. Dennoch ist es nicht völlig auszuschließen, dass eine kinetische Hemmung bei der Einstellung des Gleichgewichts bei diesen Temperaturen vorhanden ist. Der zweite Erklärungsansatz geht davon aus, dass während des Aufheizens ein gewisser Anteil der Fe^{3+} -Ionen zu Fe^{4+} -Ionen oxidiert wird. In diesem Fall werden zum Ladungsausgleich Sauerstoff-Ionen aufgenommen. Eine Erhöhung der Temperatur führt jedoch dazu, dass diese Oxidationsstufe thermodynamisch zunehmend instabil wird, was eine Reduktion der entstandenen Fe^{4+} -Ionen zu Fe^{3+} zur Folge hat.

Weitere Erwärmung führt thermodynamisch bedingt zur partiellen Reduktion von Fe^{3+} zu Fe^{2+} , was eine Abgabe von Sauerstoff zur Folge hat. Nun sollte beim Abkühlen der umgekehrte Vorgang stattfinden. Es wird aber nur die Oxidation von Fe^{2+} zu Fe^{3+} beobachtet. Interessant an dem Kurvenverlauf ist zudem, dass bei $1100\text{ }^{\circ}\text{C}$ gerade einmal $\frac{1}{3}$ der möglichen Sauerstoffstöchiometrieänderung erreicht wird, welche bei einer vollständigen Valenzänderung des Eisens von +3 nach +2 möglich wäre. Dies deutet auf eine sterische Stabilisierung, d.h. bedingt durch die Kristallstruktur, der Oxidationsstufe des Eisens hin.

3.9.4 Vergleich und Schlussfolgerung

Eine zusammenfassende Aus- und Bewertung der Messergebnisse ergibt:

- 1) Unterhalb von 460 °C tritt keine Änderung der Sauerstoffstöchiometrie auf. In diesem Temperaturbereich besitzt der physikalische thermische Ausdehnungskoeffizient die geringste Temperaturabhängigkeit. Dabei kann in guter Näherung eine lineare Abhängigkeit von T^{-1} angenommen werden. Dies spiegelt sich auch in dem temperaturabhängigen Verhalten des Elementarzellvolumens wider, welches ebenfalls diese lineare T^{-1} -Abhängigkeit zeigt. Die elektrische Leitfähigkeit zeigt in diesem Temperaturbereich die höchste Aktivierungsenergie, dies gilt ebenso für die Kornleitfähigkeit. In grober Näherung stimmen diese Werte mit der Aktivierungsenergie für die Zeitkonstante der Kornleitfähigkeit überein. Damit kann davon ausgegangen werden, dass die elektrische Leitfähigkeit in diesem Temperaturbereich durch eine konstante Sauerstoff-Leerstellenkonzentration geprägt und thermisch aktiviert ist.
- 2) Oberhalb von 460 °C ändert sich die Sauerstoffstöchiometrie des Perovskiten aufgrund der Eisendotierung. Zusätzlich muss im Temperaturintervall zwischen 460 °C und 775 °C zwischen dem Verhalten während des Abkühlens und des Aufheizens unterschieden werden. Interessanterweise finden sich in den elektrischen Leitfähigkeitswerten kaum Hinweise für dieses Verhalten. Dies kann bedeuten, dass die Beweglichkeit der Sauerstoffleerstellen, welche für den Leitungstransport mit verantwortlich ist, in diesem Temperaturbereich einen größeren Einfluss besitzt, als die Sauerstoffleerstellenkonzentration. Dennoch können gewissen Korrelationen hergestellt werden:
 - a. Wird Fe^{3+} als Grundzustand für alle Eisenionen bei niedrigen Temperaturen (<450 °C) angenommen, so zeigt das LSGMF 151703 eine partielle Oxidation dieser Eisenionen von Fe^{3+} zu Fe^{4+} im Temperaturbereich von 460 °C bis 620 °C laut Messung der Sauerstoffstöchiometrieänderung. Da hierbei der Ionenradius zu kleineren Werten geändert wird – Fe^{3+} besitzt einen Ionenradius von 0.785 nm (high spin) und Fe^{4+} einen Ionenradius von 0.725 nm [16] – äußert sich dies auch im Elementarzellvolumen, welches in diesem Temperaturbereich eine Stagnation zeigt. Ebenfalls in diesem Temperaturbereich streuen die Werte für die Zeitkonstante der Kornleitfähigkeit signifikant. Der physikalische thermische Ausdehnungskoeffizient zeigt in diesem Temperaturbereich jedoch keine Stagnation, was auf die erhöhte Heizrate der Dilatometermessung zurückgeführt werden kann.
 - b. Oberhalb von 620 °C bis 770 °C nimmt die Konzentration der Sauerstoffleerstellen mit steigender Temperatur stark zu. Somit findet während des Aufheizens eine partielle Reduktion von Fe^{3+} zu Fe^{2+} statt. Dieser Prozess hat keinen signifikanten Einfluss auf die elektrische Kornleitfähigkeit, diese besitzt in diesem Temperaturbereich dieselbe Aktivierungsenergie wie unterhalb 620 °C. Die Betrachtung der Zeitkonstanten dagegen, welche die dielektrischen Eigenschaften mit beinhaltet, zeigt in diesem Temperaturbereich dagegen ein Arrhenius-Verhalten mit geringer Aktivierungsenergie, d.h. kaum Temperaturabhängigkeit. Es kann somit davon ausgegangen werden, dass die elektrische Leitfähigkeit in diesem Temperaturbereich stark von der Leerstellenkonzentration bzw. deren Änderung beeinflusst wird, während die Mobilität, wofür die Zeitkonstante als Maß gedeutet werden kann, stagniert. Dafür spricht zudem, dass der wahre bzw. physikalische thermische Ausdehnungskoeffizient in diesem Temperaturbereich deutlich mit der Temperatur steigt. Dies spiegelt sich auch in der Änderung des Elementarzellvolumens wider. Zudem gibt es noch die Besonderheit, dass zum oberen Ende des Temperaturbereichs die Intensität der Linien bei den HT-XRD-Messungen ein lokales Maximum erreicht.

- c. Bei der Übergangstemperatur von 620 °C kommt es für die Kornleitfähigkeit zu einem Übergang zwischen hoher und niedriger Aktivierungsenergie. Dieser Übergang tritt auch bei nicht-eisenhaltigen LSGM-Elektrolytmaterialien auf. In der Literatur wird dies mit einem Übergang von freien, einzelnen Sauerstoffleerstellen bei hoher Temperatur mit niedriger Aktivierungsenergie und assoziierten Sauerstoffleerstellen (Cluster) mit höherer Aktivierungsenergie gedeutet. Scheinbar trifft dies auch auf das eisenhaltige LSGMF zu.
 - d. Während des Abkühlens kommt es anscheinend nicht zur Bildung von Fe^{4+} Ionen. Für eine Interpretation dieses Verhaltens fehlen leider die HT-XRD Daten für einen Abkühlvorgang. Dennoch kann aus diesem Verhalten vermutet werden, dass das Ausgangselementarzellvolumen und/oder die Ausgangsgitterstruktur einen Einfluss auf die mögliche Valenzänderung des Eisens besitzt.
- 3) Oberhalb von 775 °C bis 1100 °C ist eine weitergehende Änderung der Sauerstoffstöchiometrie zu beobachten, welche keine triviale Abhängigkeit von der Temperatur besitzt. Somit wird mit zunehmender Temperatur Fe^{3+} zu Fe^{2+} partiell reduziert bzw. bei abnehmender Temperatur Fe^{2+} zu Fe^{3+} oxidiert. Die Kornleitfähigkeit zeigt in diesem Temperaturbereich die geringste Temperaturabhängigkeit, d.h. die niedrigste Aktivierungsenergie. Interessanterweise stimmt deren Wert aber nicht mit der Aktivierungsenergie der zugehörigen Zeitkonstante überein. Während die Zeitkonstante mit zunehmender Temperatur ebenfalls zunimmt, entsprechend einer reduzierten Mobilität der Ladungsträger, steigt die Leitfähigkeit dabei weiter an. Dies lässt sich nur damit erklären, dass die mit der Temperatur zunehmende Sauerstoffleerstellenkonzentration die rückgehende Mobilität mehr als kompensiert. Denkbar ist aber auch das Auftreten von signifikanter elektronischer Leitfähigkeit, welche der ionischen Leitfähigkeit entgegenwirkt. Die HT-XRD Messungen ergeben in diesem Temperaturbereich eine lineare Abhängigkeit des Elementarzellvolumens von T^{-1} . Das LSGM 151703 zeigt in diesem Temperaturbereich eine weitere Besonderheit, welche jedoch nur in den XRD Daten vorhanden ist. So tritt bei knapp 950 °C ein Intensitätsmaximum für die Linien auf, wobei die Intensitäten der einzelnen Linien von 925 °C zu 950 °C sprunghaft ansteigen. Dabei ist für einige Bragg-Winkelbereiche – z.B. zwischen 39.5° bis 40.5° – eine Veränderung der Kurvenform zu beobachten, was auf eine Phasenumwandlung hindeutet. Das bemerkenswerte hierbei ist jedoch, dass diese scheinbare Umwandlung keinerlei Auswirkungen auf die Kornleitfähigkeit bzw. deren Zeitkonstante zu haben scheint.
- 4) Unter Annahme einer Valenz von +3 für alle Eisen-Ionen bei niedrigen Temperaturen (<450 °C), ergibt sich aufgrund der Sauerstoffstöchiometrieänderung ein Umsatz von etwa $\frac{1}{3}$ der Fe^{3+} Ionen zu Fe^{2+} bei 1100 °C. Aufgrund des Kurvenverlaufs der Stöchiometrieänderung ist dieser Vorgang jedoch noch nicht abgeschlossen, d.h. es wird eine weitergehende Änderung bei höheren Temperaturen erwartet.

Somit hat das Dotieren des LSGM-Elektrolyten mit Eisen keinen trivialen Einfluss auf das strukturelle und elektrochemische thermische Verhalten des Materials.

3.10 Literatur

1. Keegan C. Wincewicz, Taxonomies of SOFC material and manufacturing alternatives. *Journal of Power Sources*, 2005, 140(2): p. 280-296
2. Chang-Jui Li, Influence of YSZ electrolyte thickness on the characteristics of plasma-sprayed cermet supported tubular SOFC. *Solid State Ionics*, 2006, 177(19-25): p. 2065-2069
3. Osamu Yamamoto, Electrical conductivity of stabilized zirconia with ytterbia and scandia. *Solid State Ionics*, 1995, 79: p. 137-142
4. Masayuki Dokiya, SOFC system and technology. *Solid State Ionics*, 2002, 152-153: p. 383-392
5. John Drennan, Characterisation, conductivity and mechanical properties of the oxygen-ion conductor $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Ga}_{0.8}\text{Mg}_{0.2}\text{O}_{3-x}$. *Journal of Materials Chemistry*, 1997, 7(1): p. 79-83
6. Tatsumi Ishihara, Intermediate Temperature Solid Oxide Fuel Cells Using a New LaGaO_3 Based Oxide Ion Conductor: I. Doped SmCoO_3 as a New Cathode Material. *Journal of The Electrochemical Society*, 1998, 145(9): p. 3177-3183
7. Tatsumi Ishihara, Improved oxide ion conductivity of Co doped $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Ga}_{0.8}\text{Mg}_{0.2}\text{O}_3$ perovskite type oxide. *Solid State Ionics*, 1998, 113-115: p. 585-591
8. Maggio P. Pechini, Barium Titanium Citrate, Barium Titanate and Processes for producing same. 1962: US. p. 6.
9. Peter Majewski, Processing of $(\text{La,Sr})(\text{Ga,Mg})\text{O}_3$ Solid Electrolyte. *Journal of Electroceramics*, 2002, 8: p. 65-73
10. Tatsumi Ishihara, Doped LaGaO_3 Perovskite Type Oxide as a New Oxide Ionic Conductor. *Journal of the American Chemical Society*, 1994, 116: p. 3801-3803
11. Keqin Huang, Wet Chemical Synthesis of Sr- and Mg-Doped LaGaO_3 , a Perovskite-Type Oxide-Ion Conductor. *Journal of Solid State Chemistry*, 1998, 136(2): p. 274-283
12. Olaf Schulz, Preparation and characterisation of $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Ga}_{1-y}\text{Mg}_y\text{O}_{3-(x+y)/2}$ for the investigation of cation diffusion processes. *Solid State Ionics*, 2000, 2000: p. 549-555
13. Aleksandra Joanna Matraszek, Bestimmung chemischer Aktivitäten in Werkstoffen von Hochtemperaturbrennstoffzellen (SOFC) durch massenspektroskopische Verdampfungsuntersuchungen, in Fakultät für Maschinenwesen. 2002, RWTH Aachen: Aachen.
14. Peter Majewski, Phase diagram studies in the systems La_2O_3 - SrO - MgO - Ga_2O_3 at 1350-1400°C in air with emphasis on Sr and Mg substituted LaGaO_3 . *Journal of Alloys and Compounds*, 2001, 329: p. 253-258
15. Edwin S. Raj, Electrical conductivity, oxygen diffusion and surface exchange studies on a melilite-type $\text{La}_{1.05}\text{Sr}_{0.95}\text{Ga}_3\text{O}_{7+\delta}$. *Solid State Ionics*, 2005, 176(11-12): p. 1097-1101
16. R.D. Shannon, Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides. *Acta Crystallographica Section A*, 1976, 32(5): p. 751-767
17. Keqin Huang, Superior Perovskite Oxide-Ion Conductor; Strontium- and Magnesium-Doped LaGaO_3 : I, Phase Relationships and Electrical Properties. *Journal of the American Ceramic Society*, 1998, 81(10): p. 2565-2575
18. N. Trofimenko, Transition metal doped lanthanum gallates. *Solid State Ionics*, 1999, 118: p. 215-227

19. Helmut Ullmann, Ionic/electronic Mixed Conduction Relations in Perovskite-type Oxides by Defect Structure. *Journal of the European Ceramic Society*, 1999, 19: p. 791-796
20. J. W. Stevenson, Effect of A-site cation nonstoichiometry on the properties of doped lanthanum gallate. *Solid State Ionics*, 1998, 113-115: p. 571-583
21. M. Saiful Islam, Atomistic study of dopant site-selectivity and defect association in the lanthanum gallate perovskite. *Journal of Materials Chemistry*, 2004, 14(1): p. 86-93
22. Mogens Mogensen, Factors controlling the oxide ion conductivity of fluorite and perovskite structured oxides. *Solid State Ionics*, 2004, 174(1-4): p. 279-286
23. Tomoya Shibasaki, Crystal structure and phase transition behavior of $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Ga}_{1-y}\text{Mg}_y\text{O}_{3-\delta}$. *Solid State Ionics*, 2004, 174(1-4): p. 193-203
24. P.R. Slater, High-Temperature Powder Neutron Diffraction Study of the Oxide Ion Conductor $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Ga}_{0.8}\text{Mg}_{0.2}\text{O}_{2.85}$. *Journal of Solid State Chemistry*, 1998, 139(1): p. 135-143
25. Masahiro Kajitani, Neutron Diffraction Study on Lanthanum Gallate Perovskite Compound Series. *Chemistry of Materials*, 2003, 15(18): p. 3468-3473
26. V.V. Kharton, Electron-hole transport in $(\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1})_{0.98}\text{Ga}_{0.8}\text{Mg}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ electrolyte: effects of ceramic microstructure. *Electrochimica Acta*, 2003, 48: p. 1817-1828
27. S.N. Shkerin, Structure and phase transitions of $(\text{La}, \text{Sr})(\text{Ga}, \text{Mg})\text{O}_{3-\alpha}$ solid electrolyte. *Solid State Ionics*, 2004, 171: p. 129-134
28. Camilla Haavik, Temperature dependence of oxygen ion transport in Sr+Mg-substituted LaGaO_3 (LSGM) with varying grain sizes. *Solid State Ionics*, 2004, 174(1-4): p. 233-243
29. M. Kurumada, Electric conductions in $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{GaO}_{3-\delta}$ and $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Ga}_{0.9}\text{Mg}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$. *Solid State Ionics*, 2005, 176(3-4): p. 245-251
30. Jin Ho Jang, Partial electronic conductivity of Sr and Mg doped LaGaO_3 . *Solid State Ionics*, 2002, 154-155: p. 481-486
31. Tatsumi Ishihara, Intermediate Temperature Solid Oxide Fuel Cells Using LaGaO_3 Electrolyte: II. Improvement of Oxide Ion Conductivity and Power Density by Doping Fe for Ga Site of LaGaO_3 . *Journal of the Electrochemical Society*, 2000, 147(4): p. 1332-1337
32. Frank Tietz, Thermal expansion of SOFC Materials. *Ionics*, 1999, 5(1-2): p. 129-139
33. J.Pirón Abellán. Ferritic steel interconnect for reduced temperature SOFC. in 7th International Symposium Solid Oxide Fuel Cells (SOFC-VII). 2001: The Electrochemical Society, Inc.
34. V.V. Kharton, Ionic conductivity of $\text{La}(\text{Sr})\text{Ga}(\text{Mg}, \text{M})\text{O}_{3-\delta}$ (M=Ti, Cr, Fe, Co, Ni): effects of transition metal dopants. *Solid State Ionics*, 2000, 132: p. 119-130
35. A.A. Yaremchenko, Oxygen-ionic conductivity of perovskite-type $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Ga}_{1-y}\text{Mg}_y\text{M}_{0.20}\text{O}_{3-\delta}$ (M = Fe, Co, Ni). *Materials Chemistry and Physics*, 2003, 82: p. 684-690
36. Kazuhiro Mori, Structural properties of Fe-doped lanthanum gallate. *Physica B: Condensed Matter*, 2004, 352(1-4): p. 147-155

4. Kathodenmaterialien

4.1 Auswahl

Für den Einsatz in der SOFC wird standardmässig als Kathodenmaterial LaSrMn verwendet, in der Literatur meist als LSM bezeichnet. Es zeichnet sich durch eine geringe Reaktivität mit dem Elektrolyten YSZ aus. Dies bedeutet, dass auf der Kathodenseite der SOFC in der Regel bei dieser Kombination keine Kathodenfunktionsschicht nötig ist, welche als Diffusionssperre dient. Ein Hauptnachteil dieses Kathodenmaterials ist jedoch, dass es kein gemischt leitendes Material (MIEC, „mixed ionic and electronic conductor“) darstellt. Es besitzt zwar eine geringe, aber vernachlässigbare Sauerstoffionenleitfähigkeit [1-3]. Dadurch reduzieren sich die bei der Kombination des LaSrMn mit einem Elektrolyten aktiven Zonen des Sauerstoffumsatzes auf die Dreiphasengrenzen. Dies kann die Leistungsfähigkeit der gesamten Zelle begrenzen. Da dieses Material jedoch eines der am häufigsten eingesetzten ist und in der Vergangenheit schon von zahlreichen Gruppen untersucht wurde, wird es als Referenzmaterial untersucht.

In den vergangenen Jahren konzentrierte sich die Forschung und Entwicklung darauf, die Kathode aus einem Perovskiten zu fertigen, welcher aus Lanthan, Strontium, Kobalt und Eisen besteht [4-7]. In der Literatur wird dieses Material oft mit LSCF abgekürzt, aufgrund möglicher Verwechslungen wurde in dieser Arbeit jedoch auf diese Abkürzung verzichtet. Dieses Kathodenmaterial ist im Gegensatz zum LaSrMn ein Mischionenleiter. Dadurch hat die Kathode eine größere aktive Fläche für den Sauerstoffumsatz. Zudem hat das Kathodenmaterial eine ausreichend hohe elektronische Leitfähigkeit. In Verbindung mit YSZ benötigt dieses Kathodenmaterial jedoch meist eine als Diffusionssperre für Lanthan wirkende Kathodenfunktionsschicht. Denn dieses Kathodenmaterial ist thermodynamisch nicht so stabil gegenüber YSZ und es können sich voluminösere und/oder elektrisch schlechter leitende Sekundärphasen wie $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ oder SrZrO_3 bilden [8-12]. In Verbindung mit den Lanthan-Gallaten ist jedoch keine oder kaum eine chemische Reaktion aufgrund der Ähnlichkeit der Materialien zu erwarten [13]. Somit stellt das LaSrCoFe das zweite Referenzmaterial für eingehende Kompatibilitätsuntersuchungen dar.

Tabelle 14. Bezeichnung und chemische Zusammensetzung der untersuchten Kathodenmaterialien.

Bezeichnung	Zusammensetzung	Referenzen
LaSrMn	$\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.35}\text{MnO}_{3-x}$	[14]
SmSrMn	$\text{Sm}_{0.65}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_{3-x}$	[15]
SmSrCo	$\text{Sm}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{CoO}_{3-x}$	[16], [17]
LaSrCoFe	$\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-x}$	[5], [18], [19], [20]
LaSrFe	$\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.35}\text{FeO}_{3-x}$	[21], [22], [23], [24], [25]
LaSrCuFe	$\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Cu}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-x}$	[25], [26]
LaSrCu	$\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.35}\text{CuO}_{3-x}$	[27], [28], [29], [30], [31]
LaSrNi	$\text{La}_{1.4}\text{Sr}_{0.6}\text{NiO}_{4+x}$	[32]

Einige Kathodenmaterialien in Tabelle 14, wie beispielsweise LaSrMn, besitzen eine nicht angepasste Stöchiometrie der Perovskit-A-Plätze. Diese Materialien sind für den Einsatz mit zirkonatbasierenden Elektrolytmaterialien gedacht. Der Mangel an Lanthan und Strontium sollte die Bildung von Sekundärphasen mit beispielsweise ScSZ reduzieren, bestenfalls unterdrücken. Zusätzlich ist die elektrische Leitfähigkeit bei LaSrMn erhöht, wenn das (La,Sr):Mn-Verhältnis nicht ausgeglichen, d.h. ungleich 1, ist [3]. Diese Maßnahme sollte bei LSGM als Elektrolyt nicht nötig sein. Deshalb wurde bei den anderen Kathodenmaterialien

eine ausgeglichene Kationen-Stöchiometrie verwendet. Hieraus ergibt sich auch die in Tabelle 15 aufgeführten angestrebten Verwendungszwecke der einzelnen Kathodenmaterialien.

Tabelle 15. Angestrebter Verwendungszweck der einzelnen Kathodenmaterialien.

Material	Hauptverwendung ...		
	... als Referenz	... für Zirkonatelektrolyt	... für Gallatelektrolyt
LaSrMn	√	√	
SmSrMn		√	
SmSrCo			√
LaSrCoFe	√	√	√
LaSrFe		√	
LaSrCuFe			√
LaSrCu			√
LaSrNi		√	√

4.2 Präparation

Die Kathodenmaterialien wurden, sofern möglich, nach der klassischen Mischoxid-Methode hergestellt. Dazu werden die jeweiligen Oxide der Komponenten stöchiometrisch gemischt und zum Endprodukt kalziniert. Vor der Wärmebehandlung wurden die Pulvergemische jeweils über 100 Stunden in einer Kugelmühle gemahlen um ein möglichst homogenes Gemisch zu erhalten.

Ausnahmen hiervon stellten das LaSrMn, LaSrCu und LaSrNi dar. Das LaSrMn wurde vom Institut für Energieforschung, Werkstoffsynthese und Herstellungsverfahren, Forschungszentrum Jülich (IEF I, FZJ, Deutschland) als sprühgetrocknetes Pulver zur Verfügung gestellt.

Die beiden anderen Materialien, LaSrCu und LaSrNi, wurden nach der modifizierten Pechini-Methode hergestellt. Die verwendeten Ausgangsmaterialien sind in Tabelle 16 gegeben.

Tabelle 16. Verwendete Edukte der Kathodenmaterialien.

Material	Reinheit	Hersteller	Charge, Zusatz
Sm ₂ O ₃	99.99%	ChemPur	21397
SrCO ₃	rein	Merck	k.a.
La ₂ O ₃	99.98%	Fluka Chemie GmbH	1091906
Fe(III) ₂ O ₃	>99%	Merck	K32491724, pro analysi
Co(II)O	>99%	ABCR	112-7116-SS
Ni(II)(NO ₃) ₂ 6H ₂ O	>99%	Merck	A672221, pro analysi
Mn(IV)O ₂	>99.99%	Merck	K22200173, SelectiPur®
La(III)(NO ₃) ₃	99.99%	ChemPur	k.a.
Sr(II)(NO ₃) ₂ 6H ₂ O	>99.99%	Riedel-de-Haën	k.a.

Kalziniertes LaSrMn

Das sprühgetrocknete LaSrMn-Pulver wurde aufgrund der alternativen Herstellungsverfahren nicht weiter behandelt, da es schon als fertiges Perovskitpulver vorlag.

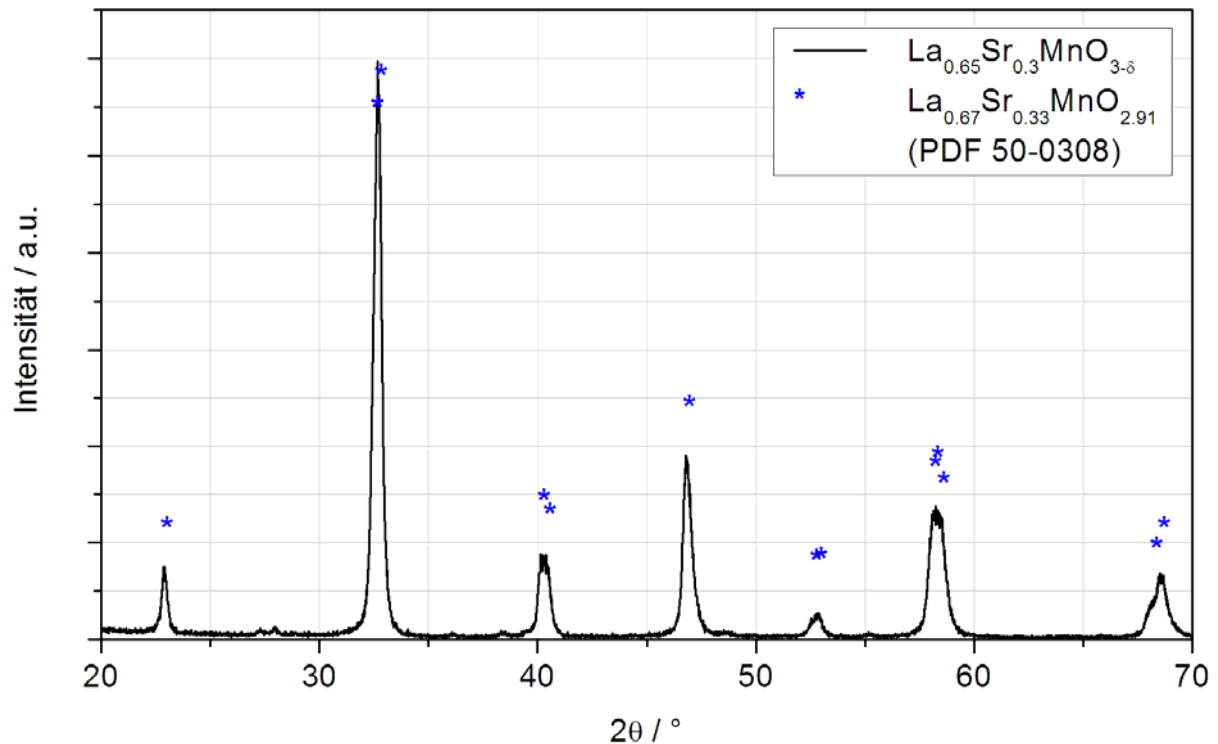


Abbildung 74. XRD des sprühgetrockneten LaSrMn.

Das XRD-Spektrum des LaSrMn zeigt nahezu keine Sekundärphasen. Lediglich bei den Bragg-Winkeln $2\theta = 28^\circ$ und $2\theta = 38^\circ$ weisen die XRD – Linien auf die Anwesenheit von Fremdphasen hin. Die Intensität dieser Linien ist jedoch nicht ausreichend, um die Phasen zweifelsfrei zu identifizieren.

Kalziniertes SmSrMn

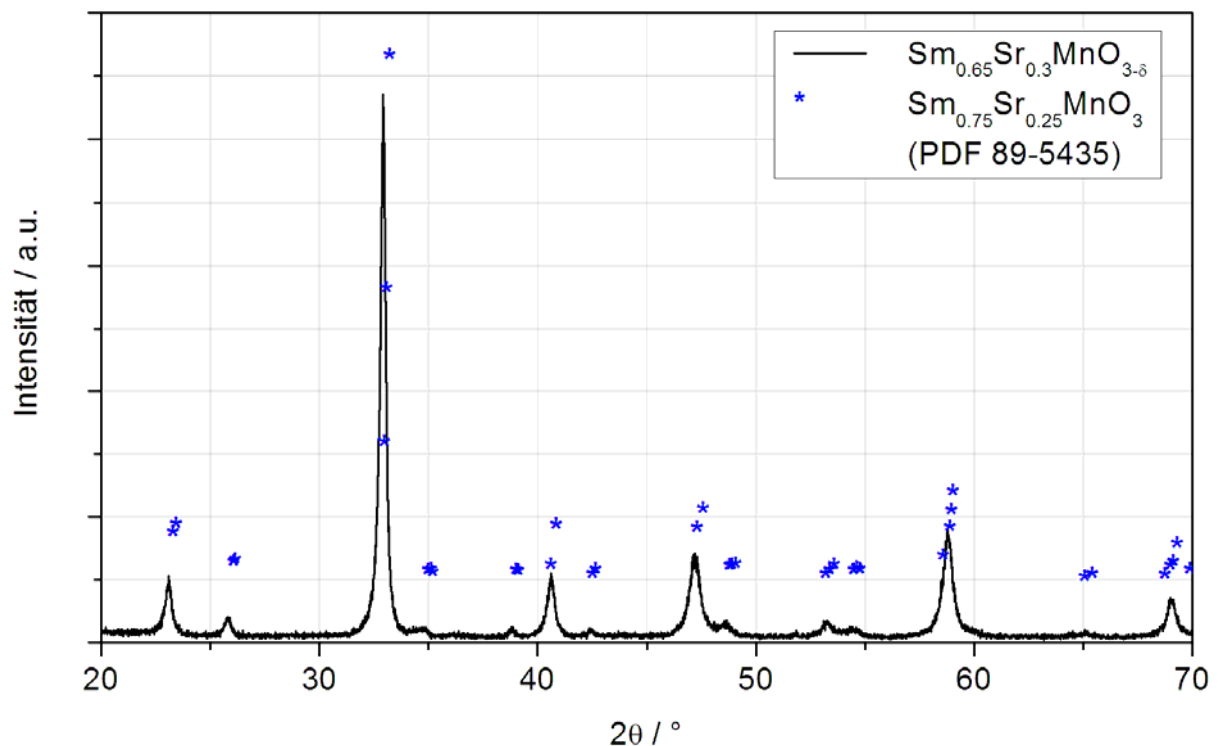


Abbildung 75. XRD des kalzinierten SmSrMn.

Dieses Material wurde nach der klassischen Mischoxid-Methode hergestellt. Es wurde 6h bei 1000 °C an Luft kalziniert. Das Kathodenmaterial zeigt im XRD-Spektrum (Abbildung 75) keine Anzeichen von Sekundärphasen oder Anteile der Ausgangsmaterialien. Die Gitterparameter stimmen sehr gut mit denen der verwendeten Datenbank überein, trotz der leicht abweichenden Stöchiometrie.

Kalziniertes SmSrCo

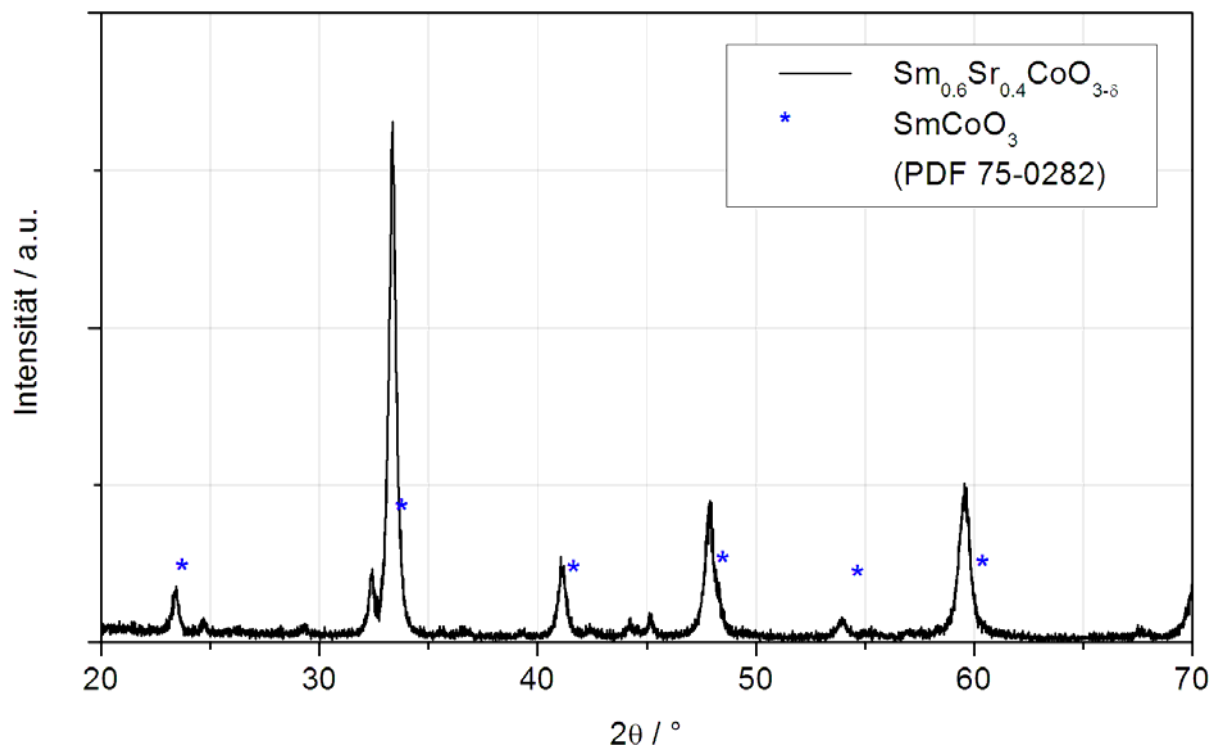


Abbildung 76. XRD des kalzinierten SmSrCo.

Dieses Material wurde nach der klassischen Mischoxid-Methode hergestellt. Es wurde 6 h bei 1000 °C an Luft kalziniert. Das in Abbildung 76 gezeigten XRD-Spektrum zeigt neben dem perovskitischen SmSrCo noch Linien einer Sekundärphase. Diese konnte nicht eindeutig bestimmt werden, da das ternäre System Sm_2O_3 -SrO-CoO-System konstitutionell bisher nicht umfassend untersucht wurde. Dies wird auch dadurch deutlich, dass das SmSrCo mit einem Strontium-freien Samarium-Kobaltit verglichen wurde. Deshalb sind auch die Linien des SmSrCo aufgrund der unterschiedlichen chemischen Zusammensetzung gegenüber dem reinen Samarium-Kobaltit verschoben.

Möglicherweise war die Auslagerungszeit zu kurz, um Gleichgewichtseinstellungen zu erhalten, oder die Kalzinierungstemperatur müsste angehoben werden, um ein einphasiges Material zu erhalten.

Kalziniertes LaSrCoFe

Dieses Material wurde nach der klassischen Mischoxid-Methode hergestellt. Es wurde 20 h bei 1000 °C an Luft kalziniert. Das XRD-Spektrum in Abbildung 77 zeigt keine Anzeichen von Sekundärphasen. Obwohl die chemische Zusammensetzung gegenüber dem LaSrFe abweicht, zeigen die Linienpositionen des LaSrCoFe-Perovskit gute Übereinstimmung mit dem LaSrCoFe-Material. Dies deutet auf gleiche Gitterstruktur und ähnliches Zellvolumen hin.

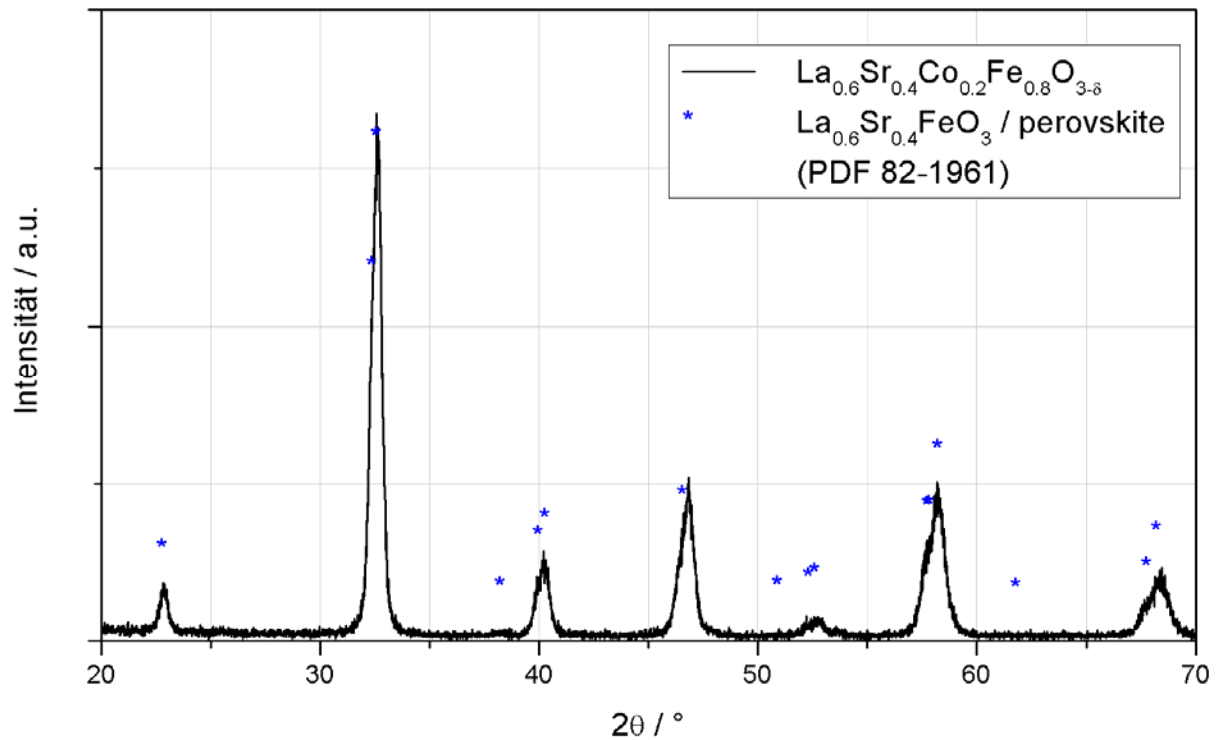


Abbildung 77. XRD des kalzinierten LaSrCoFe-Pulver.

Kalziniertes LaSrFe

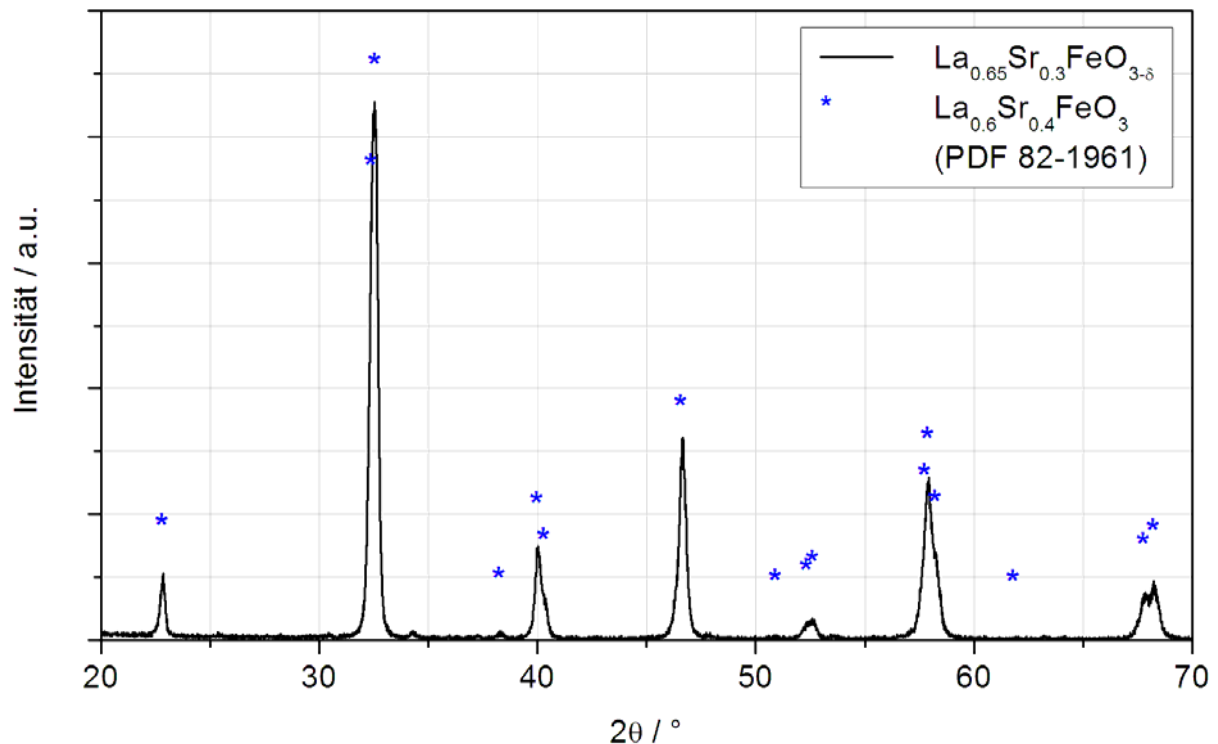


Abbildung 78. XRD des kalzinierten LaSrFe-Pulver.

Dieses Material wurde nach der klassischen Mischoxid-Methode hergestellt. Die Angaben in der Literatur für eine Kalzinierungstemperatur variieren stark je nach Quelle und verwendeter Herstellungsmethode. Die Kalzinierung für dieses Material erfolgte bei 1200 °C und 2 h Haltezeit an Luft. Das XRD-Spektrum des LaSrFe in Abbildung 78 zeigt neben der

Hauptphase nur bei $2\theta = 34^\circ$ Anzeichen der Bildung einer Sekundärphase. Die Intensität dieser Linie ist jedoch zu gering, um eine zweifelsfreie Zuordnung zu erreichen.

Kalziniertes LaSrCuFe

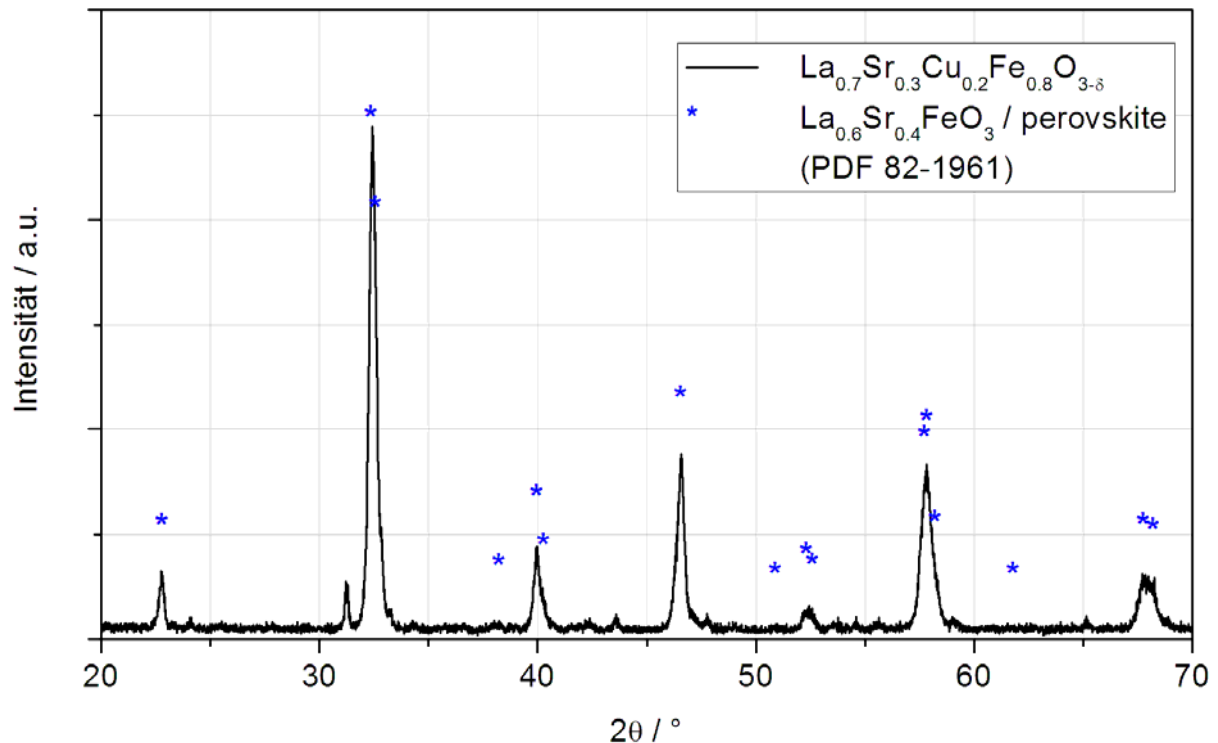


Abbildung 79. XRD des kalzinierten LaSrCuFe-Pulver.

Dieses Material wurde nach der klassischen Mischoxid-Methode hergestellt. Da es für dieses Material in der Literatur zum Zeitpunkt der Herstellung nur wenige Angaben über die Herstellungsbedingungen gab, wurde eine dem LaSrFe ähnliche Kalzinierung gewählt. Das LaSrCuFe wurde daher bei 1200°C für 2 h an Luft kalziniert.

Das XRD-Spektrum in Abbildung 79 zeigt weitestgehend dieselben Linien wie das LaSrFe, auch die Bragg-Winkel sind unwesentlich anders. Es ist jedoch bei $2\theta = 31^\circ$ eine ausgeprägte zusätzliche Linie vorhanden. Mit weiteren vorhandenen Linien konnten diese La_2CuO_4 zugewiesen werden. Die Kalzinierungstemperatur kann ein möglicher Grund für die Bildung dieser Phase sein. Coffey et al. [25] berichten von der Bildung einer Flüssigphase bei Sintertemperaturen oberhalb 1000°C . Diese Flüssigphase könnte die Bildung der Sekundärphase unterstützen. Ein anderer Grund könnte die verwendete Herstellungsverfahren sein. So wurde in [25] eine nasschemische Herstellungsverfahren angewandt, welche schon vor der Kalzinierung ein wesentlich homogeneres Ausgangsprodukt mit geringerer Partikelgröße erzeugt.

Kalziniertes LaSrCu

Zunächst wurde das LaSrCu nach der klassischen Mischoxid-Methode hergestellt. Nach der Kalzinierung bei 900°C und 6 h an Luft wurde ein mehrphasiges Gemisch bestehend aus $\text{La}_{0.75}\text{Sr}_{0.25}\text{CuO}_{2.5}$, LaSrCuO_4 , $\text{La}_2\text{SrCu}_2\text{O}_6$ und $\text{La}(\text{OH})_3$ analysiert. In Abbildung 80 sind im XRD-Spektrum neben der perovskitischen Hauptphase noch einige andere Linien vorhanden. Mögliche Zweitphasen sind hierbei SrCuLaO_4 und $\text{La}_2\text{SrCuO}_6$.

Da der Anteil der Sekundärphasen zu hoch war, und eine Anhebung der Kalzinierungstemperatur wegen eines möglicherweise irreversiblen Phasenübergangs nicht in Betracht kam, wurde die Herstellungsverfahren geändert. Das LaSrCu wurde somit nach der modifizierten

Pechini-Methode hergestellt. Die Kalzinierung an Luft wurde weiterhin bei 900 °C durchgeführt, die Kalzinierungsdauer aber um weitere 6 Stunden auf insgesamt 12 Stunden verlängert. Dies sollte den Fremdphasenanteil senken.

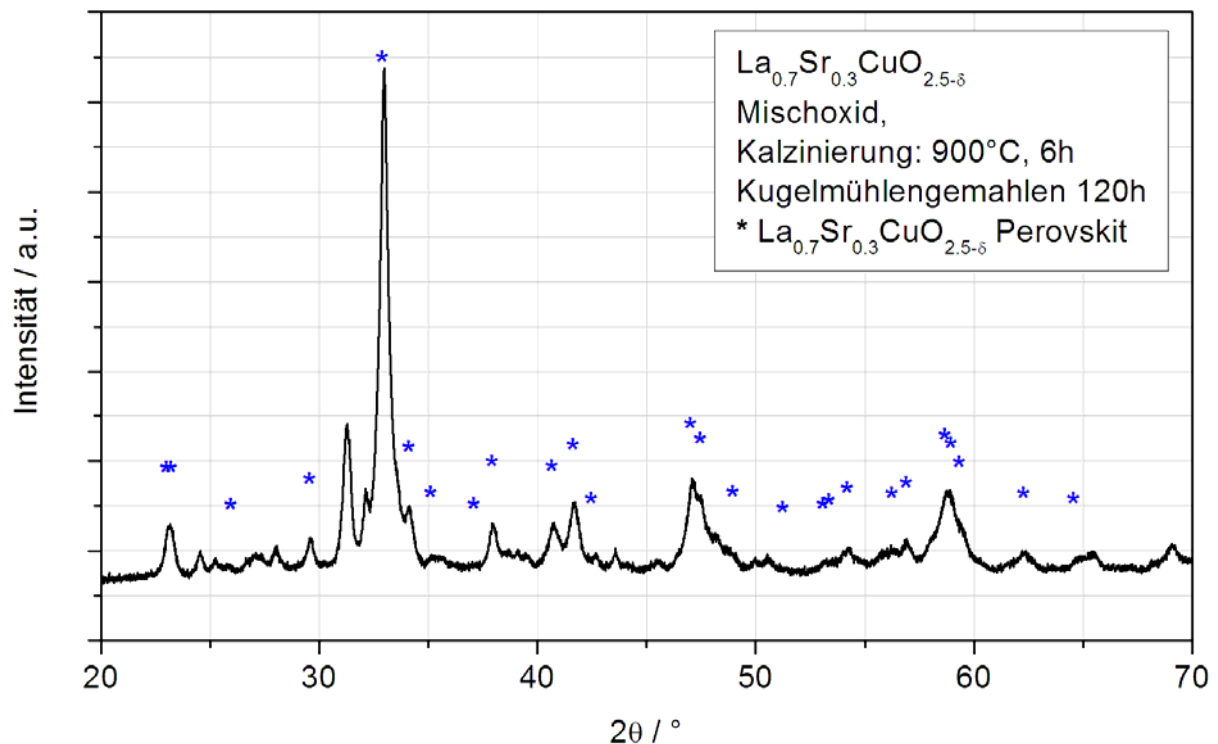


Abbildung 80. XRD des kalzinierten LaSrCu, hergestellt nach klassischer Mischoxid-Methode.

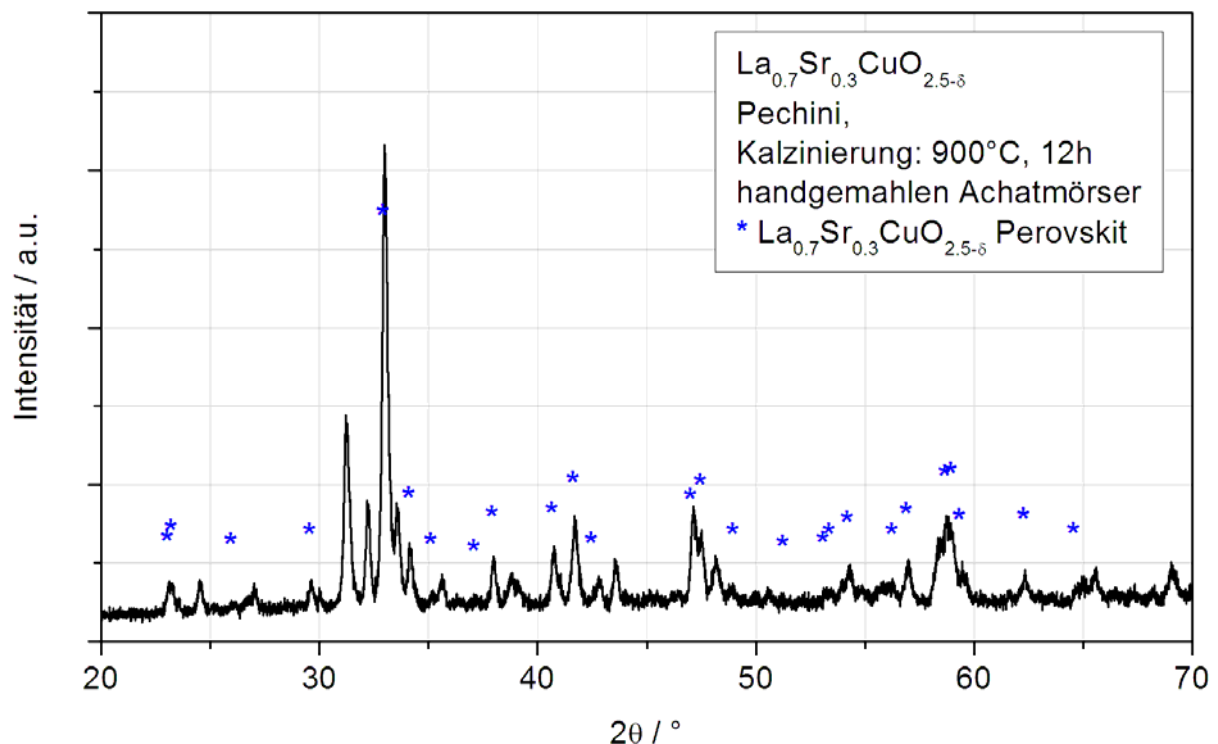


Abbildung 81. XRD des 12 h kalzinierten LaSrCu, hergestellt nach der modifizierten Pechini-Methode.

Das XRD-Spektrum des nasschemisch hergestellten LaSrCu in Abbildung 81 zeigt immer noch deutliche Anteile von Sekundärphasen. Gegenüber Abbildung 80 sind die Linien deutlicher ausgeprägt, was auf eine Teilchenvergrößerung deutet.

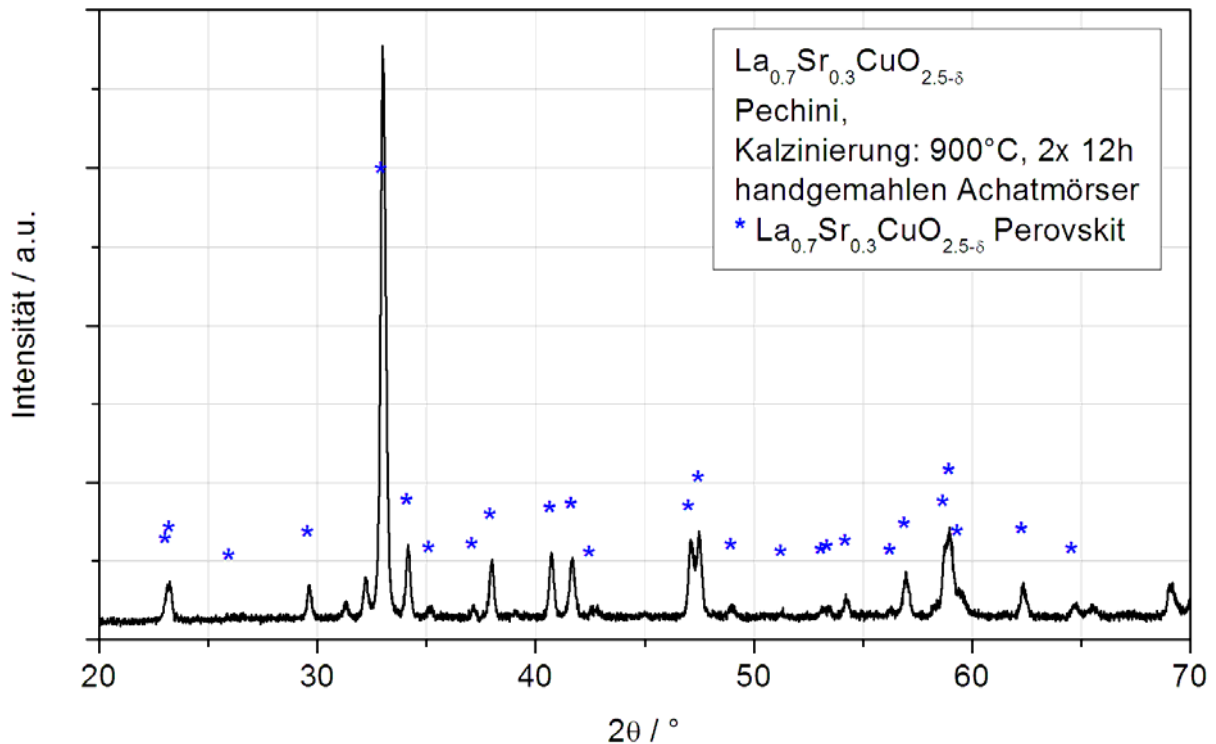


Abbildung 82. XRD des 24 h kalzinierten LaSrCu, hergestellt nach der modifizierten Pechini-Methode.

Erst eine weitere Kalzinierung bei 900 °C an Luft für nochmals 12 h brachte eine Reduzierung der Sekundärphasen, wie das XRD-Spektrum in Abbildung 82 zeigt. Eine genauere Auswertung ergab, dass hauptsächlich SrCuLaO_4 abgebaut wurde und die verbliebenen zusätzlichen Linien hauptsächlich von $\text{La}_2\text{SrCuO}_6$ stammen.

Kalziniertes LaSrNi

Aufgrund der Erfahrungen bei der Herstellung des LaSrCu und den in der Literatur verfügbaren Ergebnissen für verschiedene Herstellungsverfahren des $\text{La}_2\text{NiO}_{4+x}$ wurde von der nasschemischen Herstellungsverfahren gewählt. Da für das LaSrNi, welches hier hergestellt wurde, bis dato noch keine Angaben für eine Kalzinierung verfügbar war, wurde vom getrockneten Sol zuerst eine DTA/TG-Analyse angefertigt.

Die DTA/TG-Kurve in Abbildung 83 wurde an Luft mit +5 K/min durchgeführt. Ohne auf die einzelnen Schritte der Kalzinierung einzugehen, erreicht der Gewichtsverlust seinen Endwert oberhalb von 863 °C. Basierend auf diesem Ergebnis wurde eine Kalzinierungstemperatur von 875 °C für 5 h an Luft gewählt.

Das XRD-Spektrum des so kalzinierten LaSrNi, gezeigt in Abbildung 84, zeigt ein Gemisch aus Nickel, Nickeloxid, Lanthanoxid, Strontiumoxid und Strontiumcarbonat. Die gewünschte K_2NiF_4 Gitterstruktur des LaSrNi ist nicht zu erkennen.

Daraufhin wurde eine weitere Kalzinierung bei 950 °C für 36 h an Luft durchgeführt. Diese Temperatur wurde aufgrund des DTA-Signalverlaufs in Abbildung 83 gewählt. Zwischen 850 °C und 1000 °C ist hier eine Abflachung erkennbar. Dabei findet die Bildung der gewünschten Lanthan-Nickelat-Phase mit K_2NiF_4 Gitterstruktur statt.

Das XRD-Spektrum des LaSrNi in Abbildung 85 zeigt auch deutlich die Bildung des gewünschten LaSrNi unter Elimination der meisten Sekundärphasen. Dennoch ist ein signifikanter Anteil an Lanthanoxid und Nickeloxid im kalzinierten Pulver verblieben. Dies deutet darauf hin, dass die Kalzinierungstemperatur immer noch zu niedrig gewählt war.

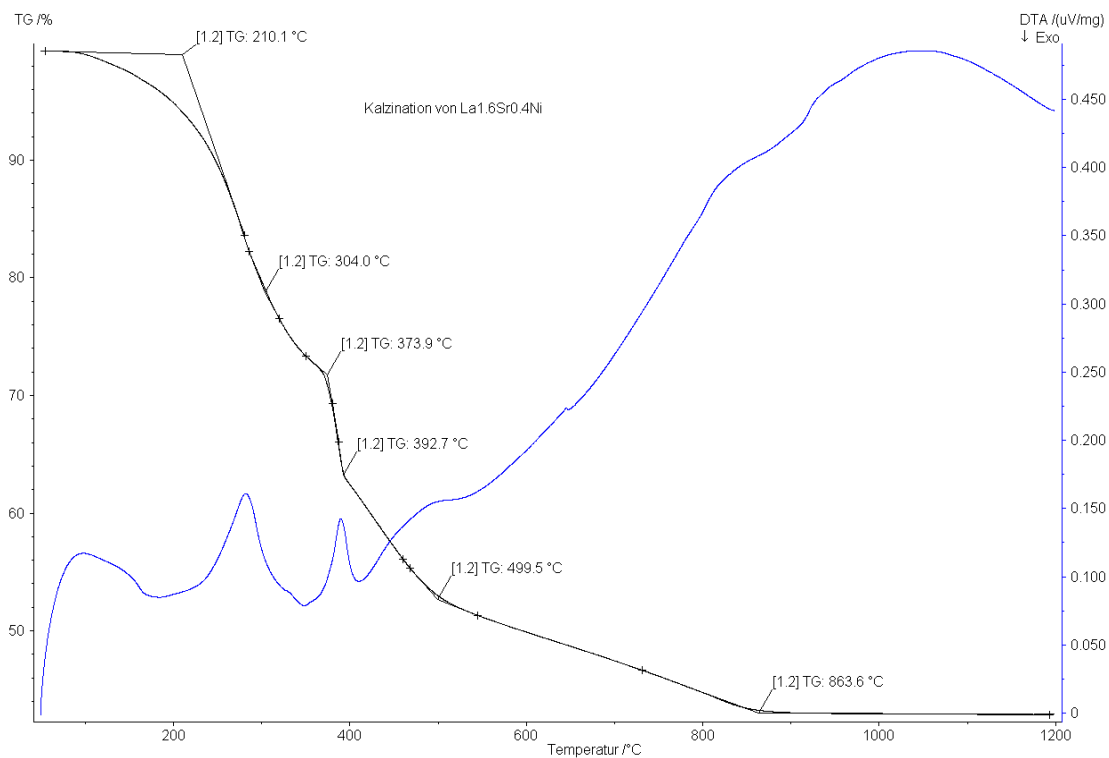


Abbildung 83. DTA/TG des LaSrNi -Sols vor der Kalzinierung.

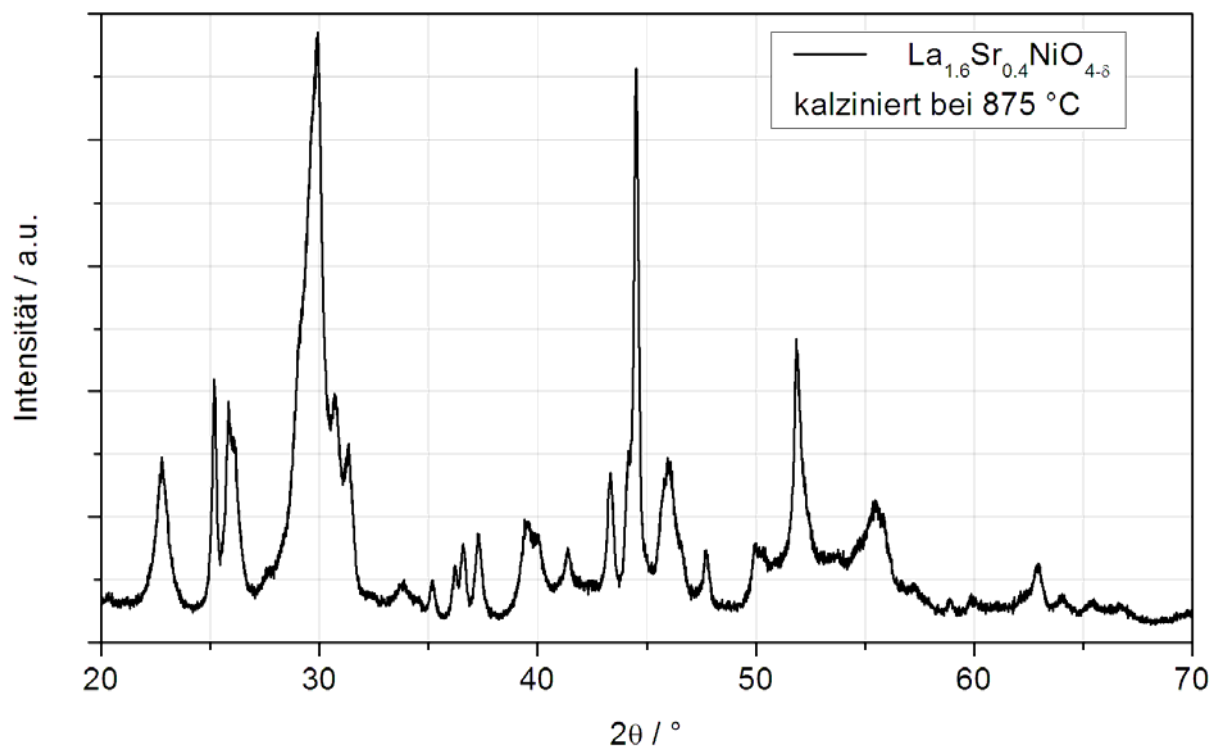


Abbildung 84. XRD des bei 875 °C kalzinierten LaSrNi .

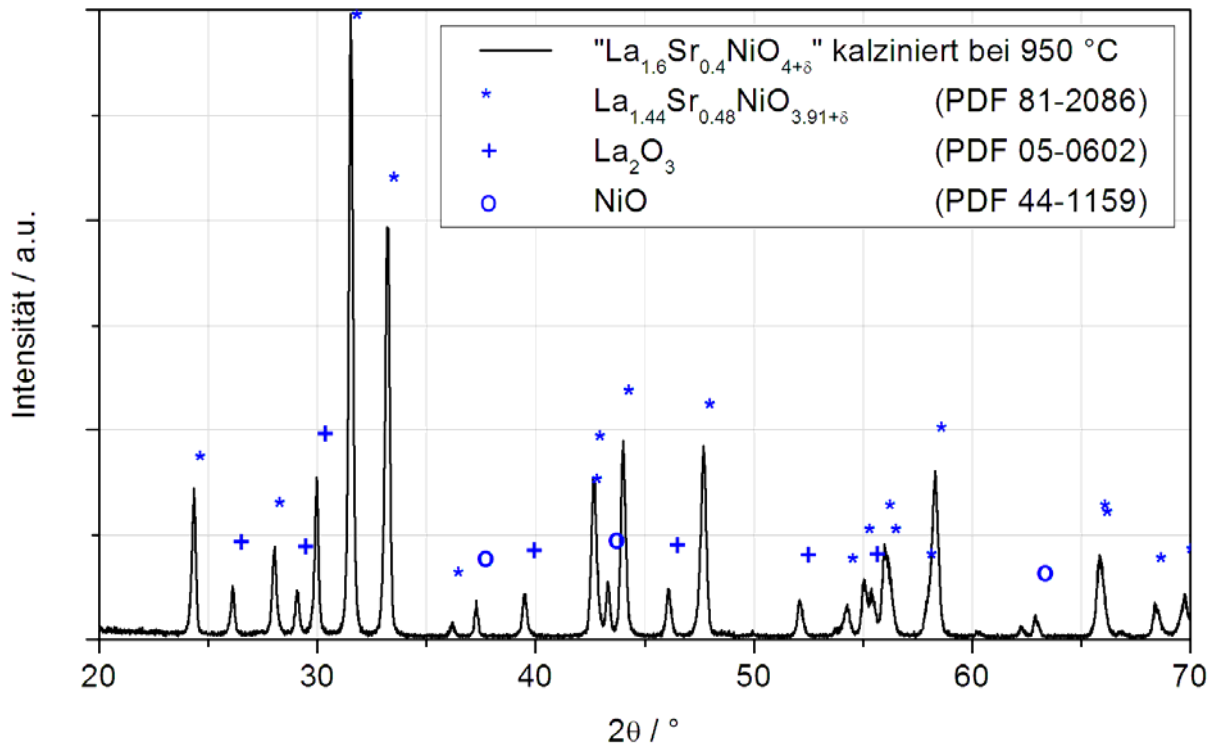


Abbildung 85. XRD des bei 950 °C kalzinierten LaSrNi.

4.3 Gravimetrische Untersuchung zur temperaturabhängigen Sauerstoffstöchiometrieänderung in 20% O₂ + Ar Atmosphäre

Änderungen der Fehlordnung durch Sauerstoffein- bzw. Ausbau in der Kathode lassen sich durch gravimetrische Methoden bestimmen. Diese Messungen sollten dabei nur eine veränderliche Größe besitzen. In den hier durchgeführten Messungen wurde der Sauerstoffpartialdruck konstant gehalten und nur die Temperatur verändert. Sofern gewährleistet ist, dass Sauerstoff die einzige Spezies ist, welche ein- bzw. ausgebaut wird, kann die Änderung der Sauerstoffstöchiometrie aus den Gravimetriekurven unter Kenntnis der molaren Masse des untersuchten Materials berechnet werden.

Aus diesem Grund wurden die Messungen in einer Atmosphäre aus 20% Sauerstoff und 80% Argon durchgeführt, da hierbei andere Gasspezies (Verunreinigungen) nur in Spuren vorhanden sind. Zudem ist es unwahrscheinlich, dass Argon in die Kathodenmaterialien eingebaut wird.

Die hier durchgeführten Messungen wurden im Temperaturbereich zwischen 400 °C und 1100 °C durchgeführt. Die verwendeten Heizraten wurde zu +0.625 K/min bzw. -0.625 K/min gewählt. Dies sollte gewährleisten, dass die Messungen unter Quasi-Gleichgewichts-Bedingungen stattfinden. Zudem wurden die Materialien zuerst bis 1100 °C aufgeheizt und für 6 Stunden auf dieser Temperatur gehalten. Dies sollte die Einstellung des Gleichgewichtszustands bezüglich der Sauerstoffstöchiometrie gewährleisten. Dies wurde auch durch Auswertung dieses isothermen Segments kontrolliert und bestätigt. Aus demselben Grund wurde ein isothermes Haltesegment von 6 Stunden nach dem Abkühlen auf 400 °C und nach erneutem Aufheizen auf 1100 °C eingefügt. Die Gewichtskonstanz nach einem Thermozyklus, und somit die Reversibilität des Sauerstoffein- bzw. Ausbaus, wurde ebenso bei 1100 °C geprüft.

Sauerstoffstöchiometrieänderung bei LaSrMn

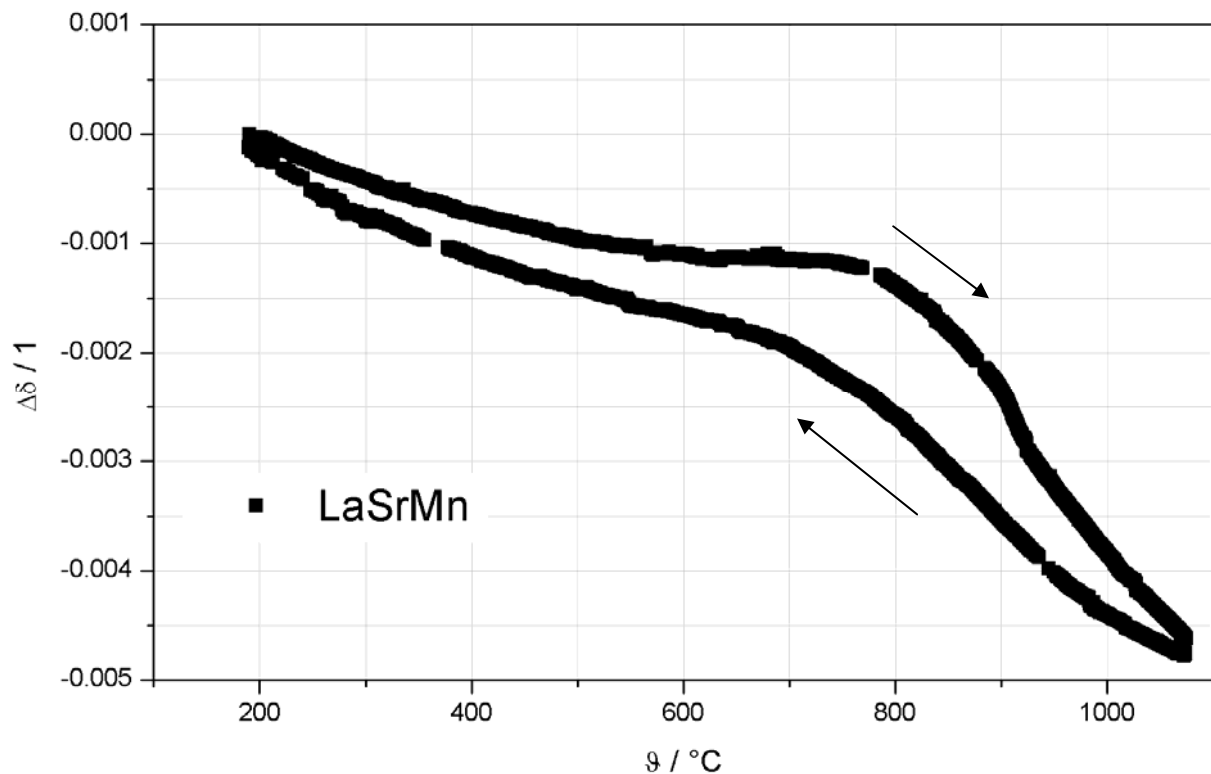


Abbildung 86. Temperaturabhängige Änderung der Sauerstoffstöchiometrie von LaSrMn in 20%O₂+Ar.

Das LaSrMn zeigt in der $\Delta\delta$ -Kurve in Abbildung 86 über den gesamten betrachteten Temperaturbereich eine Hysterese zwischen Abkühl- und Aufheizkurve. Dies deutet auf einen niedrigen Austauschkoefizienten des Sauerstoffs und/oder eine sehr niedrige Sauerstoffdiffusion in dem Kathodenmaterial hin. Als Grundzustand des Mangans bei 200 °C wurde eine Valenz von 3+ angenommen.

Aufgrund der niedrigen Stöchiometrieänderung muss darauf hingewiesen werden, dass diese Änderung aufgrund des unterschiedlichen Probenvolumens oder der unterschiedlichen thermischen Ausdehnungskoeffizienten zwischen LaSrMn und Al₂O₃, welches zur Korrektur verwendet wurde, leicht verfälscht sein kann.

Dennoch ist eine geringe Sauerstoffabgabe beim Aufheizen oberhalb von 800 °C beobachtbar.

Sauerstoffstöchiometrieänderung bei SmSrMn

Wie schon für das Kathodenmaterial LaSrMn muss bei der $\Delta\delta$ -Kurve des SmSrMn in Abbildung 87 darauf hingewiesen werden, dass die Stöchiometrieänderung wahrscheinlich durch die Unterschiede im thermischen Ausdehnungskoeffizienten zwischen SmSrMn und dem Referenzmaterial Al₂O₃ zu größeren Werten hin verfälscht ist. Ebenso wie bei LaSrMn wurde für das SmSrMn eine Valenz von 3+ bei 200 °C angenommen. Bemerkenswert ist jedoch, dass die $\Delta\delta$ -Kurve des SmSrMn im Gegensatz zum LaSrMn kein deutliches Abknicken zeigt. Dies kann damit gedeutet werden, dass für das SmSrMn die Abgabe bzw. Aufnahme von Sauerstoff schon bei niedrigeren Temperaturen geschieht oder dass die Struktur stabiler ist als LaSrMn und somit noch keine Sauerstoffauf- bzw. -Abgabe zeigt.

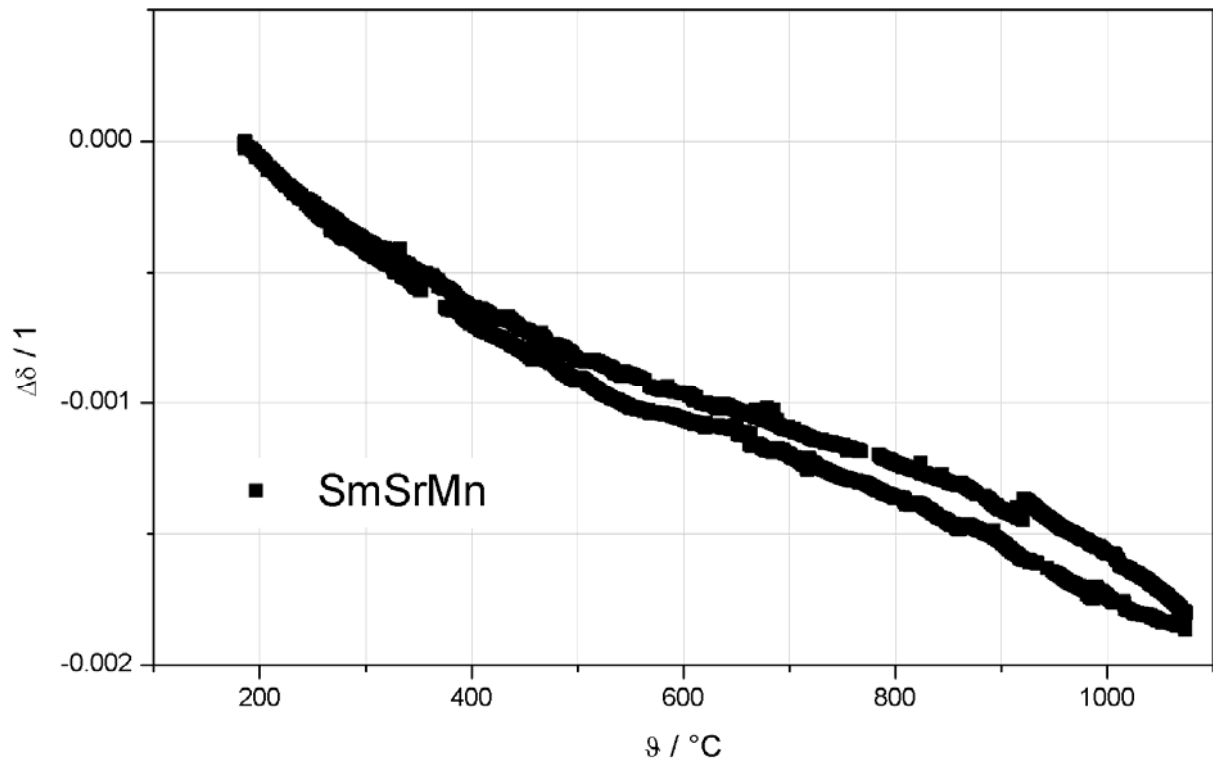


Abbildung 87. Temperaturabhängige Änderung der Sauerstoffstöchiometrie von SmSrMn in 20%O₂+Ar.

Sauerstoffstöchiometrieänderung bei SmSrCo

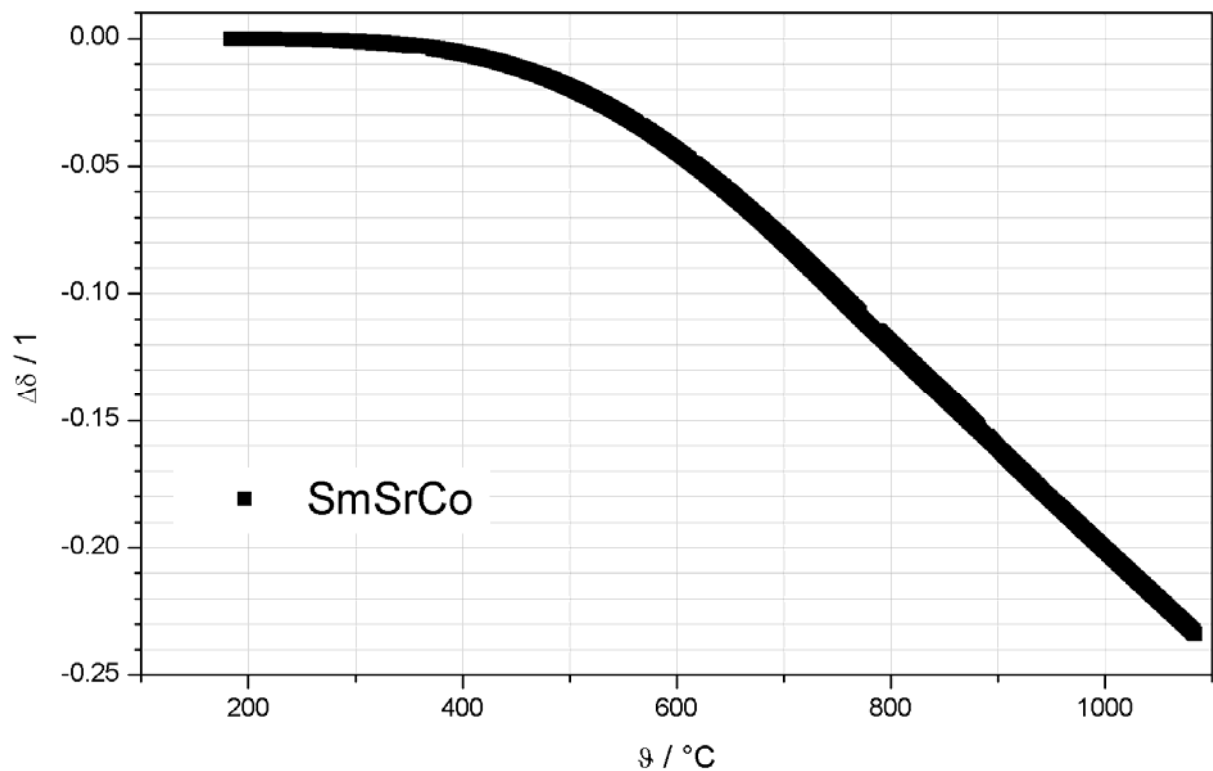


Abbildung 88. Temperaturabhängige Änderung der Sauerstoffstöchiometrie von SmSrCo in 20%O₂+Ar.

Das SmSrCo zeigt im Gegensatz zu den vorhergehenden SmSrMn eine deutliche Aufnahme bzw. Abgabe von Sauerstoff. Als Valenz für das Kobalt bei 200 °C wurde hierbei 3+ angenommen. Wie in Abbildung 88 zu sehen, beträgt die Sauerstoffstöchiometrieänderung in

dem betrachteten Temperaturbereich $|\Delta\delta| = 0.23$. Für ein perovskitisches Material ist dies eine sehr hohe Änderung. Bemerkenswert dabei ist, dass die Abgabe bei knapp 1100 °C noch nicht beendet ist und es bei dieser Temperatur auch noch keine Anzeichen für ein Limit – erkennbar an einem Abflachen der Kurve – gibt. Zudem finden sich im Verlauf der Kurve keine Anzeichen von Phasenumwandlungen, welche als Sprung, Knick oder Hysterese erkennbar wäre.

Ein genauer Vergleich der Aufheiz- und Abkühlkurve ergibt zudem, dass selbst bei den niedrigen Temperaturen, bei denen die Sauerstoffaufnahme endet bzw. die –Abgabe beginnt, keine erkennbare Hysterese vorhanden ist. Dies deutet auf einen hohen Sauerstoffaustauschkoeffizienten hin, d.h. Umsatz von molekularem Sauerstoff an der Oberfläche zu atomaren Sauerstoffionen bzw. umgekehrt, und eine hohe Sauerstoffdiffusion, d.h. Transport der Sauerstoffionen innerhalb des Materials.

Sauerstoffstöchiometrieänderung bei LaSrCoFe

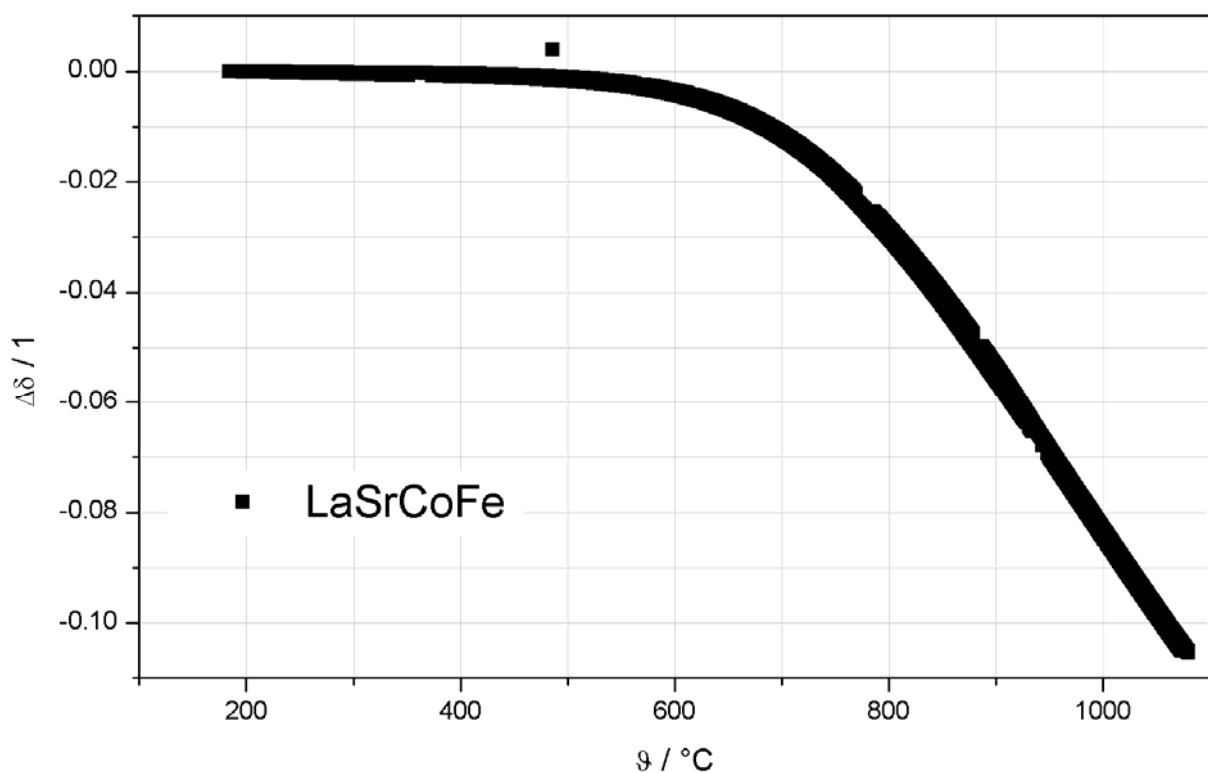


Abbildung 89. Temperaturabhängige Änderung der Sauerstoffstöchiometrie von LaSrCoFe in 20%O₂+Ar.

Die Änderung der Sauerstoffstöchiometrie $\Delta\delta$ des LaSrCoFe in Abbildung 89 zeigt wie beim SmSrCo keine augenscheinliche Auffälligkeiten. Die Stöchiometrieänderung $\Delta\delta$ setzt für dieses Material erst oberhalb von 500 °C ein, welche bei 1050 °C noch nicht beendet ist.

Als Berechnungsgrundlage für $\Delta\delta$ wurden hierzu für Kobalt und Eisen die Valenzen 3+ als Ausgangszustand bei niedrigen Temperaturen angenommen.

Im Gegensatz zum SmSrCo fällt die maximale beobachtete Sauerstoffstöchiometrieänderung $|\Delta\delta|$ mit knapp 0.1 wesentlich geringer aus. Zudem ergibt der genauere Vergleich von Abkühl- und Aufheizkurve eine kleine Hysterese im Temperaturbereich zwischen 800 °C und 950 °C. Wie in Abbildung 90 dargestellt, besitzt die Hysterese einen Knickpunkt während des Aufheizens bei einer Temperatur von 880 °C $\pm$ 5 °C. Hierbei ist der Unterschied für $\Delta\delta$ zwischen Aufheizen und Abkühlen am größten und die Aufheizkurve besitzt bei dieser Temperatur – innerhalb des betrachteten Temperaturintervalls – die stärkste Krümmung. Eine mögliche Erklärung hierfür wäre entweder ein Wechselwirken der unterschiedlichen Co-

Valenzen mit denen des Eisens. Eine andere mögliche Erklärung wäre das Auftreten einer strukturellen Änderung des Sauerstoffionenuntergitters. Aufgrund der Leerstellen kann es hier zu einer Bildung bzw. zu einem Abbau einer geordneten Struktur kommen.

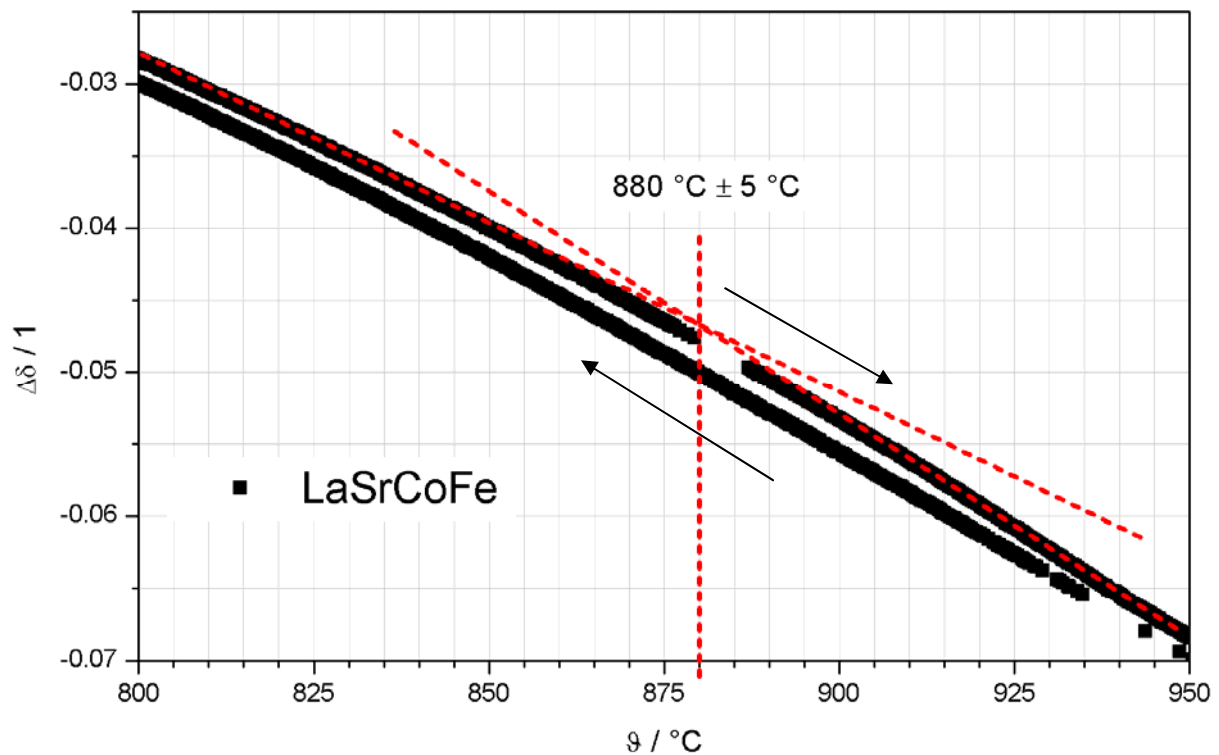


Abbildung 90. Vergrößerter Ausschnitt der TG von LaSrCoFe in 20%O₂+Ar.

Sauerstoffstöchiometrieänderung bei LaSrFe

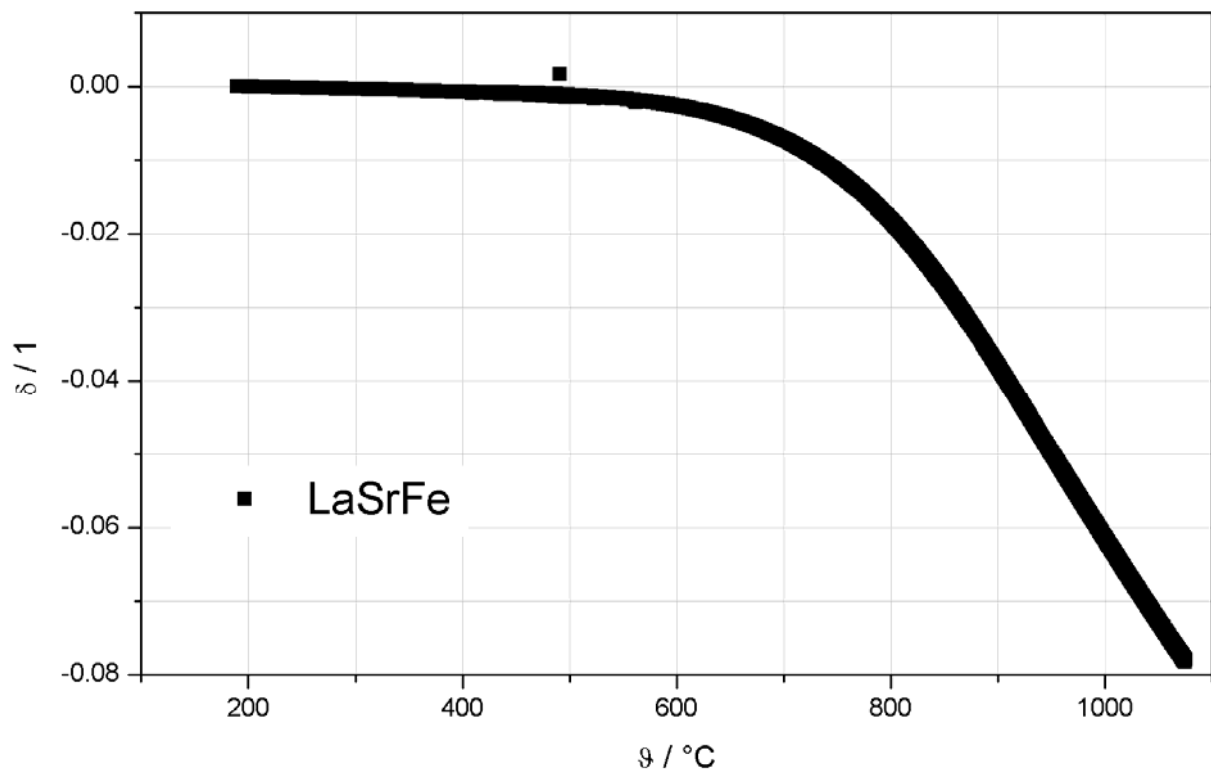


Abbildung 91. Temperaturabhängige Änderung der Sauerstoffstöchiometrie von LaSrFe in 20%O₂+Ar.

Das LaSrFe zeigt für die $\Delta\delta$ -Kurve in Abbildung 91 wie das LaSrCoFe keine Auffälligkeiten. Hierbei wurde für das Eisen eine Valenz von 3+ bei Raumtemperatur bzw. 200 °C angenommen, was einer theoretischen chemischen Zusammensetzung zu $\text{La}^{3+}_{0.60}\text{Sr}^{2+}_{0.35}\text{Fe}^{3+}\text{O}_{2.75}$ entspricht. Die Sauerstoffabgabe beginnt beim Aufheizen ebenfalls wie für das LaSrCoFe bei etwa 500 °C. Die dazugehörige Kinetik ist ebenfalls so schnell, dass die Heizrate von ± 0.625 K/min ausreichend langsam war, um keine Hysterese zu erzeugen. Die maximal erreichte Stöchiometrieabweichung innerhalb des beobachteten Temperaturbereiches ist niedriger als die für LaSrCoFe. Dies kann mit der leichteren Reduzierbarkeit/Oxidierbarkeit des Kobalts gegenüber des Eisens erklärt werden. Im Unterschied zum LaSrCoFe wurde jedoch keine Hysterese zwischen Aufheiz- und Abkühlkurve gefunden.

Sauerstoffstöchiometrieänderung bei LaSrCuFe

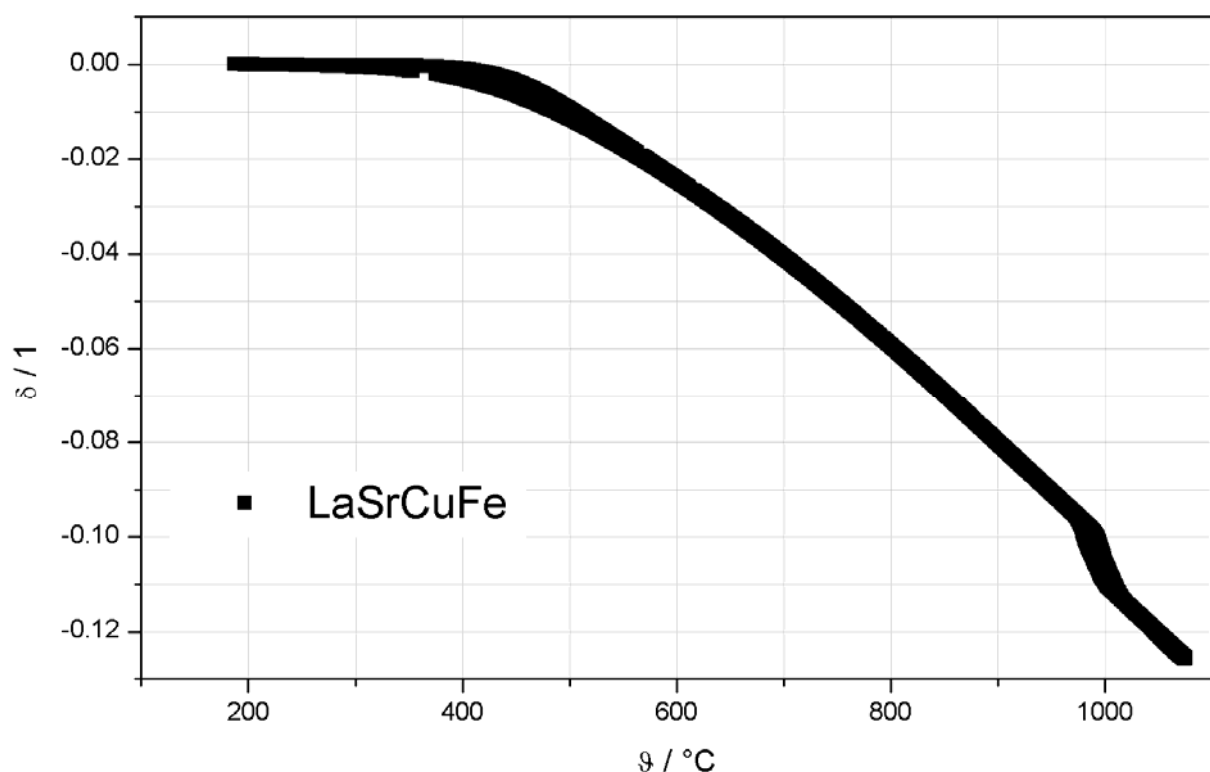


Abbildung 92. Temperaturabhängige Änderung der Sauerstoffstöchiometrie von LaSrCuFe in 20% O_2 + Ar.

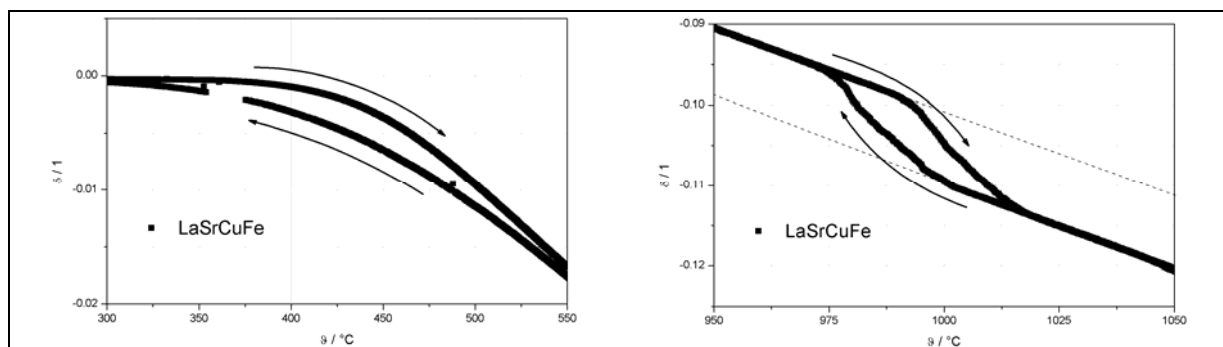


Abbildung 93. Vergrößerte Ausschnitte der TG von LaSrCuFe in 20% O_2 + Ar.

Als Berechnungsgrundlage für die Änderung der Sauerstoffstöchiometrie $\Delta\delta$ wurden die Valenzen 2+ für Kupfer und 3+ für Eisen bei Raumtemperatur bzw. 200 °C angenommen. Die

$\Delta\delta$ -Kurve des LaSrCuFe in Abbildung 92 und in der Vergrößerung (Abbildung 93) zeigt bei zunehmenden Temperaturen ab ungefähr 400 °C eine Abnahme der Sauerstoffstöchiometrie. Trotz der niedrigen Heizraten von ± 0.625 K/min ist bis ungefähr 550 °C eine Hysterese zwischen Abkühl- und Aufheizkurve erkennbar. Dies weist darauf hin, dass die verwendete Kühlrate zu hoch war für die Kombination aus Sauerstoffaustauschkoeffizient und -Diffusion des LaSrCuFe, um in diesem Temperaturbereich das thermische Gleichgewicht zu erreichen. Mit einer maximalen Stöchiometrieänderung zu $\Delta\delta = -0.12$ besitzt dieses Kathodenmaterial neben SmSrCo und LaSrCu eine der höchsten Stöchiometrieänderungen im Bereich von 200 °C bis 1050 °C.

Weiterhin besitzt das LaSrCuFe ähnlich wie LaSrCoFe eine ausgedehnte Hysterese zwischen Aufheiz- und Abkühlkurve. Diese Hysterese findet sich im Temperaturbereich zwischen 975 °C und 1012 °C und ist wesentlich ausgeprägter als beim LaSrCoFe. Eine genauere Auswertung ergibt eine Übergangstemperatur von $995 \text{ °C} \pm 5 \text{ °C}$. Das Interessante an diesem Übergang ist die Stöchiometrieabweichung, bei der sie auftritt. Diese Abweichung beträgt $|\Delta\delta| = 0.1$. In Verbindung mit der chemischen Zusammensetzung des LaSrCuFe, $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Cu}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-x}$, ergibt dies genau die Stöchiometrieänderung des Sauerstoffs, wenn das gesamte Kupfer seine Wertigkeit um eine Oxidationsstufe ändert. Ob das Kupfer nun von Cu^{3+} nach Cu^{2+} oder von Cu^{2+} nach Cu^{+} ändert, konnte nicht überprüft werden. Zudem wird bei dieser Annahme vernachlässigt, dass auch Eisen seine Wertigkeit wie bei LaSrFe oder LaSrCoFe ändert. Möglicherweise verhindert das leichter reduzierbare Kupfer wie ein Puffer zuerst die Reduktion des Eisens, welches erst oberhalb von 995 °C reduziert wird. Denkbar ist aber auch eine Änderung der Struktur des Sauerstoffionenuntergitters aufgrund der hohen Sauerstoffleerstellenkonzentration, welche sich aus der Stöchiometrieänderung ergibt. Dies wäre ein ähnliches Szenario wie schon bei LaSrCoFe, nur ausgeprägter.

Sauerstoffstöchiometrieänderung bei LaSrCu

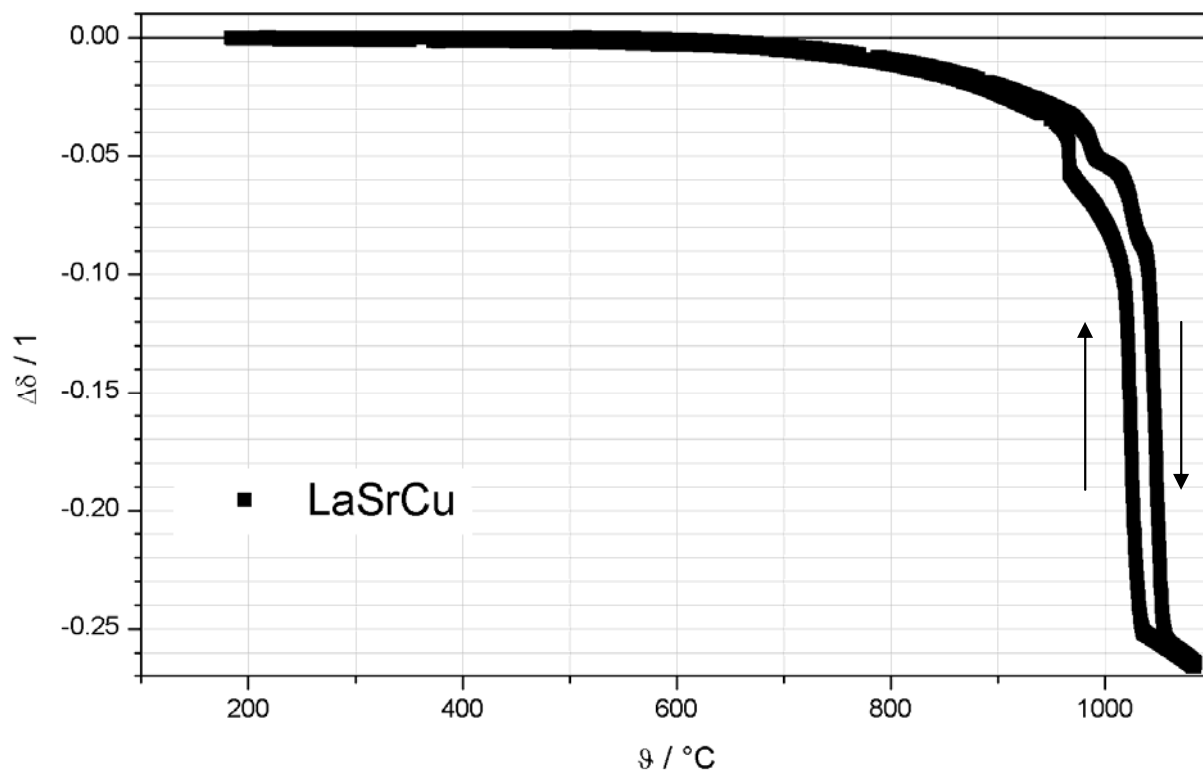


Abbildung 94. Temperaturabhängige Änderung der Sauerstoffstöchiometrie von LaSrCu in 20% O_2 + Ar.

Das LaSrCu zeigt im betrachteten Temperaturintervall die größte Änderung der Sauerstoffstöchiometrie, wie in Abbildung 94 zu sehen ist. Hierbei wurde der Einfachheit halber Cu^{2+} als Grundzustand bei Raumtemperatur angenommen, da es in der Literatur nur wenige Angaben zur Wertigkeit des Kupfers in Lanthancupraten bei Raumtemperatur gibt [27, 28, 33]. Die theoretische chemische Zusammensetzung des Materials wäre hiermit $\text{La}^{3+}_{0.60}\text{Sr}^{2+}_{0.35}\text{Cu}^{2+}\text{O}_{2.25}$. Dies wäre somit ein stark sauerstoffarmer Perovskit.

Augenfällig ist hierbei das Auftreten einer großen Hysterese zwischen Aufheiz- und Abkühlkurve der Sauerstoffstöchiometrieänderung $\Delta\delta$.

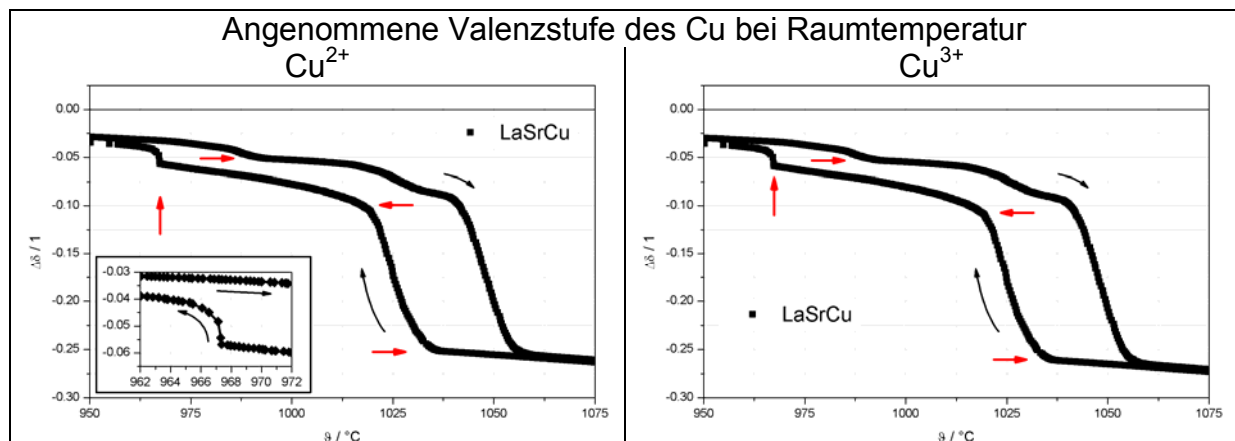


Abbildung 95. Hysterese in der Sauerstoffstöchiometrie für LaSrCu im Temperaturbereich von 950 °C bis 1075 °C unter Berücksichtigung unterschiedlicher Ausgangsvalenzen von Kupfer bei Raumtemperatur. Schwarze Pfeile zeigen den Temperaturverlauf, rote Pfeile signifikante Übergänge.

Das Verhalten des LaSrCu in dem betreffenden Temperaturbereich zwischen 950 °C und 1075 °C ist in Abbildung 95 vergrößert dargestellt. Auffällig ist der unterschiedliche Verlauf der Abkühl- und Aufheizkurve. Während die Hysterese für die Abkühlkurve in zwei unterschiedliche erkennbare Übergänge aufgeteilt werden kann, sind dies 3 Bereiche für die Aufheizkurve. Dabei finden die Übergänge der Aufheizkurve, ähnlich wie für LaSrCuFe, bei bestimmten $\Delta\delta$ -Werten statt.

Der erste Übergang findet bei ungefähr 980 °C statt, endet mit einem Wert für $\Delta\delta = -0,05$ und ist nicht sonderlich ausgeprägt, aber erkennbar. Der zweite Übergang tritt bei ungefähr 1030 °C auf und endet mit einem Wert für $\Delta\delta = -0,1$. Der dritte Übergang findet schließlich im Temperaturintervall zwischen 1035 °C und 1060 °C und bildet einen Übergang von $\Delta\delta = -0,1$ nach $\Delta\delta = -0,25$.

Die Übergänge der Abkühlkurve finden bei ähnlichen $\Delta\delta$ -Werten statt. So findet der erste Übergang bei Erreichen von $\Delta\delta = -0,25$ bei ungefähr 1030 °C statt. Dabei sinkt die Sauerstoffstöchiometrieänderung $\Delta\delta$ stark mit abnehmender Temperatur, was einer großen Sauerstoffaufnahme entspricht, und besitzt ein Abknicken in der Kurve bei Erreichen von $\Delta\delta = -0,1$ bei ungefähr 1020 °C. Der zweite Übergang tritt schließlich bei 967 °C auf, wobei $\Delta\delta$ rasch unter einen Wert zu -0,05 fällt. Während die anderen Übergänge kontinuierlich zu sein scheinen, ist dieser Übergang diskontinuierlich. Dieses Verhalten ist ungewöhnlich, da kein diskontinuierlicher Übergang für die Aufheizkurve erkennbar ist. Erklärbar ist es dennoch als eine Art Unterkühlung bei einer Strukturänderung. Die verzögerte Sauerstoffaufnahme während des Abkühlens sorgt für diese ‚Unterkuhlung‘, welche zu einer schlagartigen Strukturumwandlung bei einer bestimmten Temperatur führt. Während des Aufheizens dagegen führt der Sauerstoffüberschuss durch verzögerte Abgabe desselben zu einer schrittweisen Umwandlung einzelner Domänen, welche als kontinuierlicher Übergang erscheint.

Die $\Delta\delta$ -Werte sind in Abbildung 95 zusätzlich für zwei verschiedene Ausgangsvalenzen des Kupfers berechnet. Hierbei wird deutlich, dass die ursprüngliche Annahme von reinem Cu^{2+}

als Grundzustand eher zutrifft, als von reinem Cu^{3+} . Die Änderung von $|\Delta\delta|$ zu 0.25 im beobachteten Temperaturbereich wird für Cu^{2+} besser getroffen als für die Annahme von Cu^{3+} . Hiermit lässt sich auch die große Hysterese besser erklären. So führt das Absinken der Sauerstoffstöchiometrie im LaSrCu von ursprünglich 2.25 auf 2.00 zu einer vollständigen Destabilisierung der perovskitischen Struktur. Die Stabilitätsgrenze scheint hierbei das Erreichen der zweiten Stufe während des Aufheizens zu sein, da in der anschließenden Stufe eine große Änderung von $\Delta\delta$ auftritt. Die Grenzstöchiometrie für Sauerstoff scheint hierbei bei ungefähr $\delta = 2.15$ zu sein. Dieselbe Stöchiometrie führt beim Abkühlen zu einer Änderung der Steigung in der $\Delta\delta$ -Kurve des LaSrCu. Erst die zweite Stufe während des Abkühlens, der diskontinuierliche Übergang, gibt damit die Bildung des Perovskiten wieder. Die Sauerstoffstöchiometrie ABO_x hierfür kann mit ungefähr $x = 2.20$ angegeben werden.

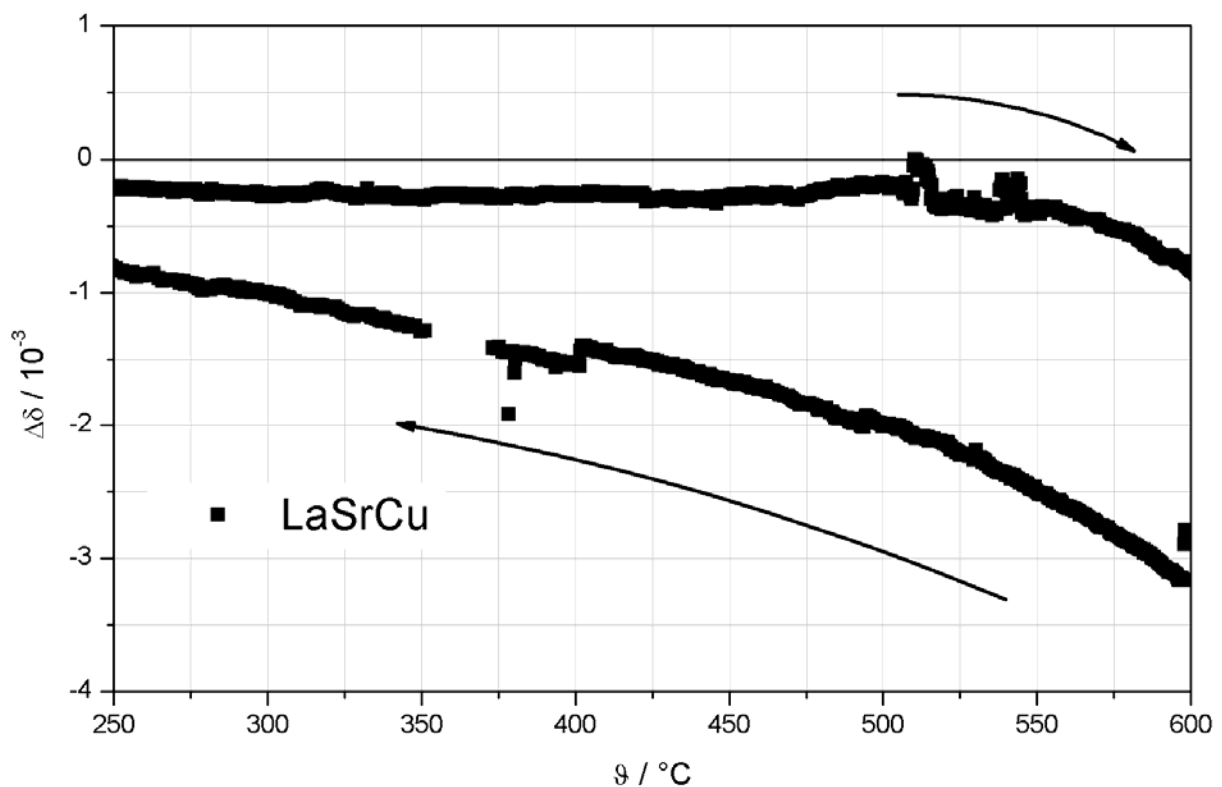


Abbildung 96. Vergleich der Aufheiz- und Abkühlkurve der temperaturabhängigen Änderung der Sauerstoffstöchiometrie von LaSrCu in 20% $\text{O}_2 + \text{Ar}$.

In Abbildung 96 ist noch eine weitere Hysterese zwischen Aufheiz- und Abkühlkurve abgebildet, welche aufgrund des Maßstabs in Abbildung 94 nicht sichtbar ist. Die hier auftretende Hysterese kann mithilfe eines reduzierten Sauerstoffaustauschkoeffizienten oder reduzierter Sauerstoffdiffusion erklärt werden, welche trotz der verwendeten niedrigen Heizrate zu einer verzögerten Aufnahme von Sauerstoff geführt hat. Ein weiteres Indiz hierfür ist die gegenüber des Abkühlens temperaturversetzte Abgabe des Sauerstoffs während des Aufheizens, welche erst ab ungefähr 525 °C einsetzt.

Sauerstoffstöchiometrieänderung bei LaSrNi

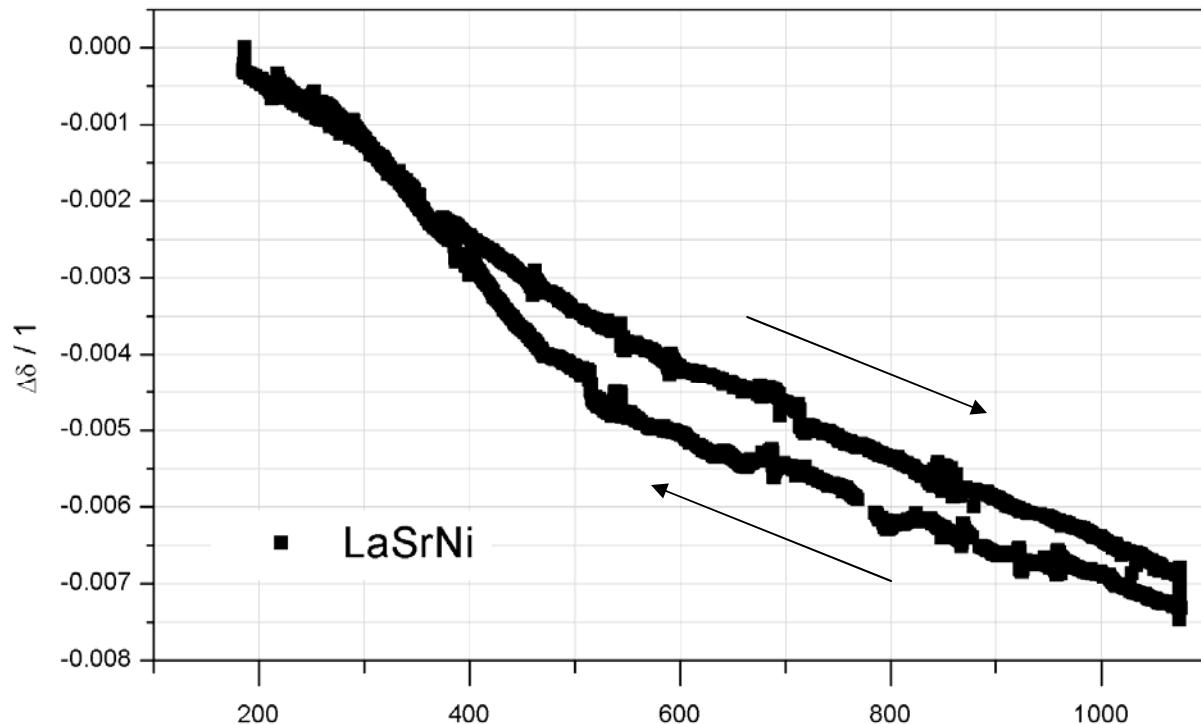


Abbildung 97. Temperaturabhängige Änderung der Sauerstoffstöchiometrie von LaSrNi in 20% O₂+Ar.

Das LaSrNi besitzt neben LaSrMn und SmSrMn eine der niedrigsten Änderungen in der Sauerstoffstöchiometrie. Zur Berechnung von $\Delta\delta$ wurde eine Valenz des Nickels bei 200 °C von 2+ angenommen.

Obwohl eine Hysterese zwischen Aufheiz- und Abkühlkurve erkennbar ist, könnte diese auch ein Artefakt bei der Messung sein. Des Weiteren wird die Kurve zusätzlich von den unterschiedlichen thermischen Ausdehnungskoeffizienten zwischen dem LaSrNi und dem Referenzmaterial Al₂O₃ überlagert sein.

Dennoch sind keine Anzeichen von Strukturumwandlungen in der $\Delta\delta$ -Kurve erkennbar. Dies lässt auf ein gegen Reduktion stabiles Material schließen.

4.3.1 Zusammenfassung

Die Materialien mit der geringsten Änderung der Sauerstoffstöchiometrie ($\Delta\delta$) sind LaSrMn, SmSrMn und LaSrNi. Dies ist auch ein Hinweis auf die Stabilität der jeweiligen Perovskite. So ist bekannt, dass LaSrMn und LaSrNi auch unter anodischen Bedingungen in einer SOFC stabil sein können. Dies wird somit auch von SmSrMn angenommen.

Über die Art der elektrischen Leitfähigkeit kann jedoch keine verlässliche Aussage getroffen werden, da hierzu Leitfähigkeitsmessungen nötig wären. So ist LaSrMn hauptsächlich elektronisch leitend und besitzt kaum ionische Leitfähigkeit. LaSrNi dagegen besitzt neben der elektronischen auch eine signifikante ionische Leitfähigkeit [34]. Der Grund hierfür liegt wahrscheinlich in der unterschiedlichen Gitterstruktur. Während LaSrMn zu den Perovskiten zählt, besitzt LaSrNi eine K₂NiF₄-Struktur. Da SmSrMn eine Perovskit-Struktur aufweist, ist ein ähnliches elektrisches Verhalten wie bei LaSrMn zu erwarten. Die ionische Leitfähigkeit könnte für das SmSrMn sogar noch niedriger sein als bei LaSrMn, da es bei der gravimetrischen Messung der Sauerstoffstöchiometrie eine geringere Abweichung zeigte.

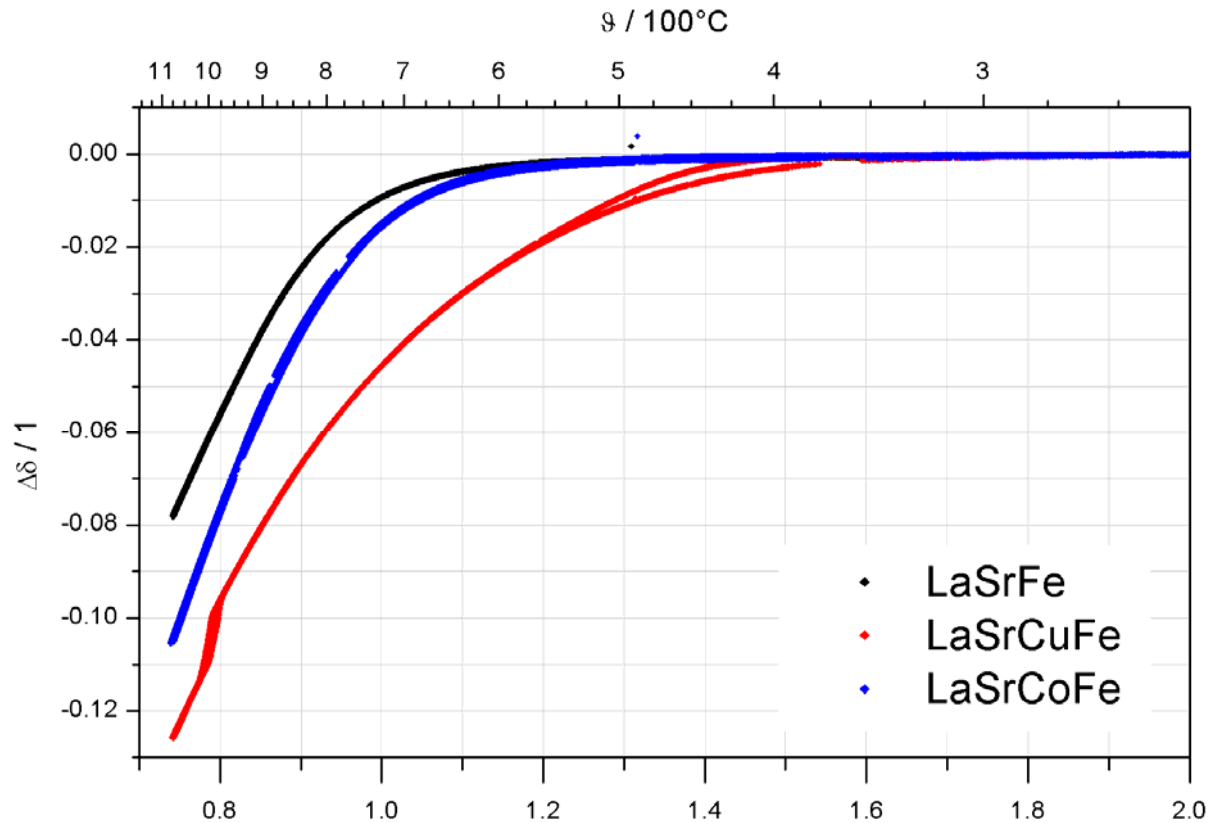


Abbildung 98. Vergleich der temperaturabhängige Änderung der Sauerstoffstöchiometrie der ferritischen Kathodenmaterialien in 20%O₂+Ar.

Aufgrund der ähnlichen chemischen Zusammensetzungen der ferritischen Kathodenmaterialien sind deren TG-Kurven in Abbildung 98 gegenübergestellt. Deutlich ist die stärkere Sauerstoffstöchiometrieänderung durch die partielle Substitution des Eisens durch Kobalt oder Kupfer erkennbar. Das partielle Ersetzen von Eisen durch Kupfer bewirkt zusätzlich eine starke Reduzierung der Temperatur, ab der die Stöchiometrieabweichung eintritt. Inwiefern dies beispielsweise die elektrische Leitfähigkeit beeinflusst, müssen weitergehende Untersuchungen zeigen.

Allgemein muss bei der Bestimmung der elektrischen Leitfähigkeit die Änderung der Sauerstoffstöchiometrie mitberücksichtigt werden. Denn eine zunehmende Sauerstoff-Leerstellenkonzentration, als Ursache dieser Änderung, kann je nach Ausmaß die elektrische Mischleitfähigkeit begünstigen oder behindern. Außerdem wird der thermische Ausdehnungskoeffizient ebenfalls durch die Änderung beeinflusst.

4.4 Thermoanalyse der kalzinierten Kathodenpulver unter reduzierenden Bedingungen

Eine wichtige Voraussetzung für den Einsatz eines Kathodenmaterials in einer SOFC ist dessen Stabilität auch unter leicht reduzierenden Bedingungen. So kann es bei hohem Sauerstoffverbrauch oder an der Grenzschicht zum Elektrolyten zu einem verminderten Sauerstoffpartialdruck kommen. Unter derartigen Bedingungen sollte das Kathodenmaterial immer noch stabil sein. Deshalb wurden DTA/TG-Messungen in reinem Stickstoff mit den Kathodenmaterialien durchgeführt. Der Sauerstoffpartialdruck betrug hierbei ungefähr 10^{-4} Pa.

Teile der an Luft kalzinierten Pulver wurden hierzu in Stickstoffatmosphäre in der DTA/TG-Anlage auf 400 °C erhitzt und 60 min gehalten. Eventuell absorbiertes Wasser sollte hiermit

entfernt werden. Darauf folgte ein Aufheizsegment mit +5 K/min bis 1050 °C. Aus diesem Segment kann abgeleitet werden, ab welcher Temperatur in reinem Stickstoff eine mögliche Zersetzung stattfindet. Anschließend wurde die Temperatur für 30 min gehalten, um die Proben ins thermische Gleichgewicht zu bringen.

Es folgte ein Abkühlsegment auf 400 °C mit -5 K/min, gefolgt von einer Haltezeit von 30 min mit einem folgenden Heizsegment auf 1050 °C, ebenfalls mit 5 K/min. Dieser Thermozyklus sollte zeigen, wieviel Sauerstoff ab- bzw. aufgenommen wird. Diese Auf- bzw. Abnahme kann sich auf den thermischen Ausdehnungskoeffizienten auswirken und zu chemisch induzierten Spannungen im Material führen. Ebenso kann die elektrische Leitfähigkeit davon beeinflusst werden. An einigen Proben wurde zur Verifikation der Reproduzierbarkeit noch ein zweiter Thermozyklus durchgeführt.

4.4.1 Reduktionsverhalten

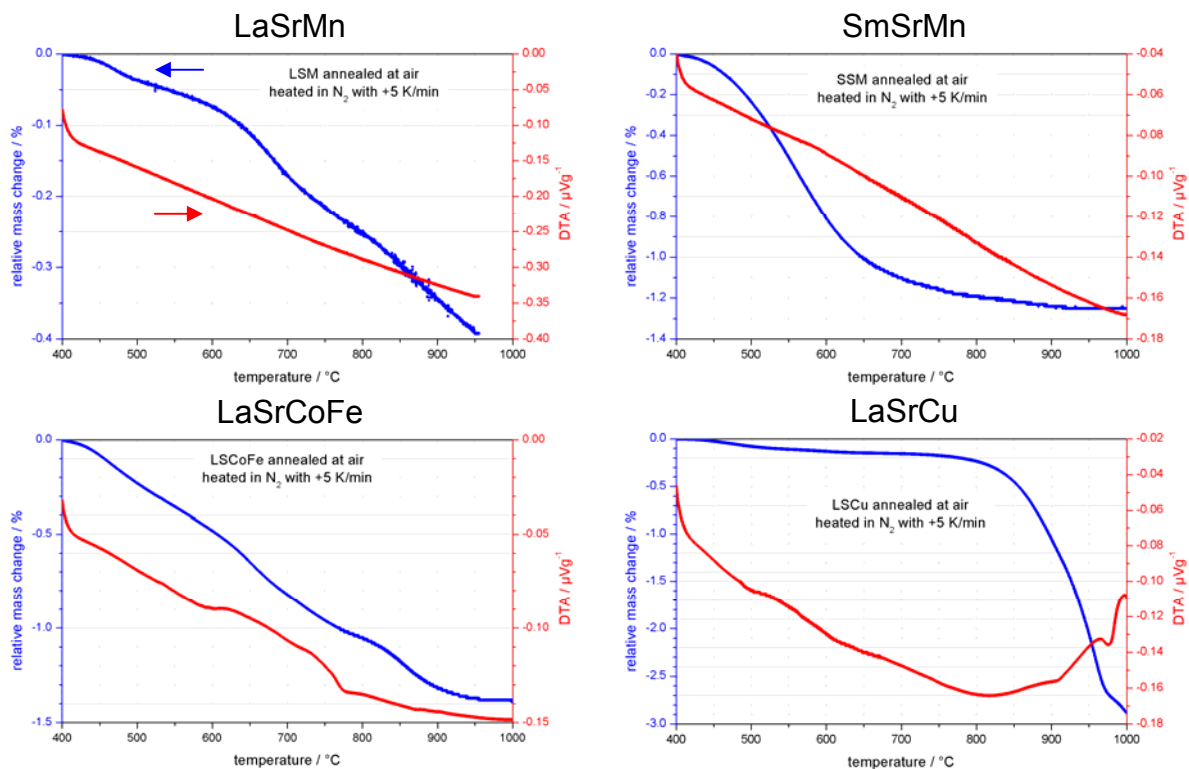


Abbildung 99. Vergleich des Reduktionsverhalten ausgewählter Kathodenmaterialien in Stickstoff bis 1000 °C.

Abbildung 99 zeigt das unterschiedliche Reduktionsverhalten ausgewählter Kathodenmaterialien, welche zuvor an Luft gesintert wurden und in Stickstoffatmosphäre erhitzt wurden. Die DTA/TG-Kurven aller hergestellten Kathodenmaterialien sind im Anhang dargestellt.

Alle untersuchten Materialien scheinen keine Zersetzung während der Reduktion zu erfahren. Lediglich bei LaSrCu findet sich ein Hinweis auf eine Phaseumwandlung, erkennbar am Knick in der TG-Kurve bei ungefähr 970 °C, verbunden mit einem Peak in der DTA-Kurve.

Die geringste Masseänderung ist bei den Kathodenmaterialien LaSrMn und LaSrNi zu beobachten. Somit stellen diese beiden Kathodenmaterialien die stabilsten Materialien unter reduzierenden Bedingungen dar.

Interessant in diesem Zusammenhang ist der Vergleich von LaSrMn und SmSrMn. Obwohl die beiden Materialien nahezu dasselbe Lanthan- zu Strontium- bzw. Samarium- zu Strontium-Verhältnis besitzen, gibt es deutliche Unterschiede im Reduktionsverhalten. Das SmSrMn gibt während der Reduktion deutlich mehr Sauerstoff ab.

Für das SmSrCo ist interessant anzumerken, dass dieses eine Massekonstanz zwischen 700 °C und 800 °C aufweist.

Von den hergestellten Ferriten LaSrFe, LaSrCuFe und LaSrCoFe weist das LaSrFe die geringste Masseänderung auf. Das LaSrFe weist hierbei eine Besonderheit gegenüber den anderen Kathodenmaterialien auf. Es scheint bei zunehmender Temperatur in Stickstoff oberhalb von 750 °C wieder Sauerstoff aufzunehmen. Dieses Verhalten ist zurzeit nicht erklärbar. Deutlich ist bei den Ferriten jedoch der Einfluss des Kobalt oder des Kupfers zu erkennen. Die Masseänderung ist für das LaSrCuFe mit dem leicht reduzierbaren Kupfer am größten, gefolgt vom LaSrCoFe mit dem schwerer reduzierbaren Kobalt. Die niedrigste Masseänderung erfährt das LaSrFe.

4.4.2 Untersuchungen zur Stabilität der Kathodenmaterialien in Stickstoffatmosphäre

Abkühlkurven der Kathodenmaterialien in Stickstoffatmosphäre

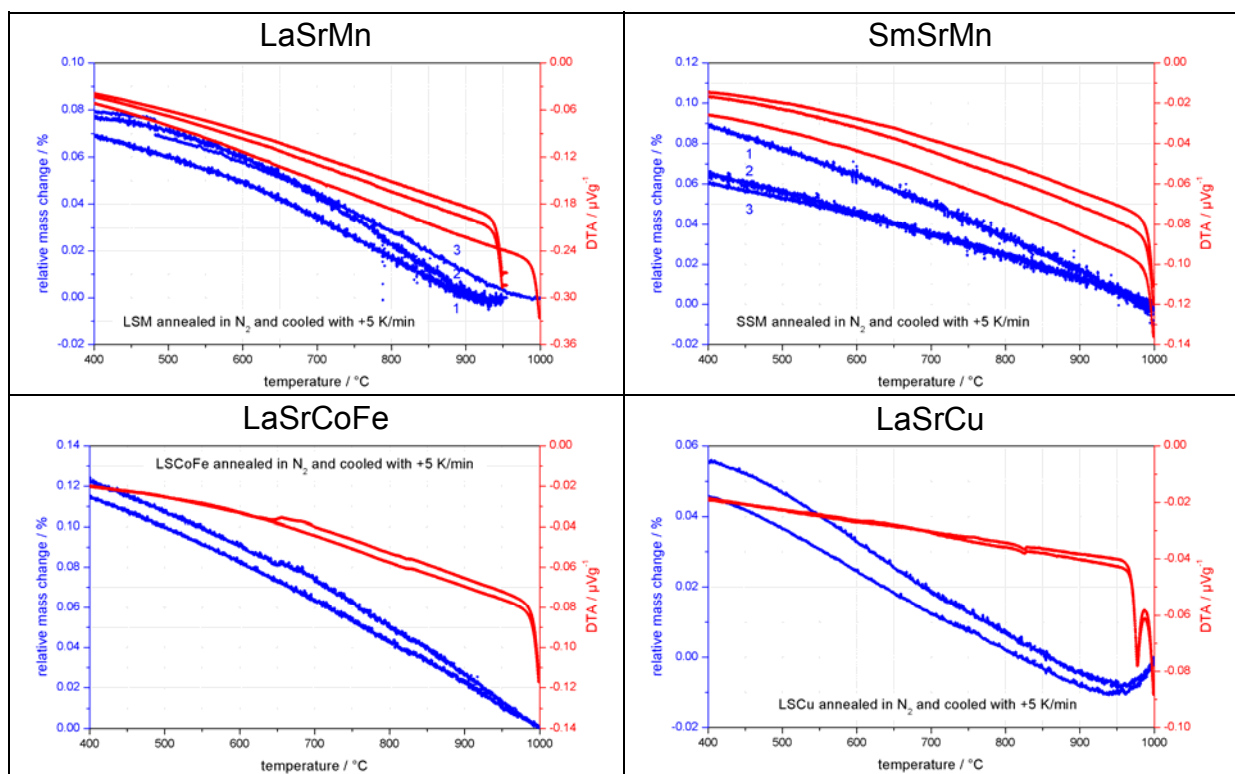


Abbildung 100. Verhalten ausgewählter Kathodenmaterialien in Stickstoffatmosphäre während des Abkühlens. Ziffern geben den jeweiligen Thermozyklus an.

Alle Kathodenmaterialien zeigen eine gewisse Massenzunahme durch Sauerstoffaufnahme während des Abkühlens. Dies ist deutlich in Abbildung 100 für ausgewählte Kathodenmaterialien zu sehen; die DTA/TG-Kurven aller Kathodenmaterialien sind im Anhang zu finden. Das LaSrCu zeigt dabei eine Auffälligkeit. Zuerst tritt während des Abkühlens eine Massenabnahme auf. Bei ungefähr 970 °C findet eine Phaseumwandlung statt, erkennbar an einem Peak in der DTA-Kurve. Erst danach tritt wie für die anderen Kathodenmaterialien die Massenzunahme ein.

Aufheizkurve der Kathodenmaterialien in Stickstoffatmosphäre

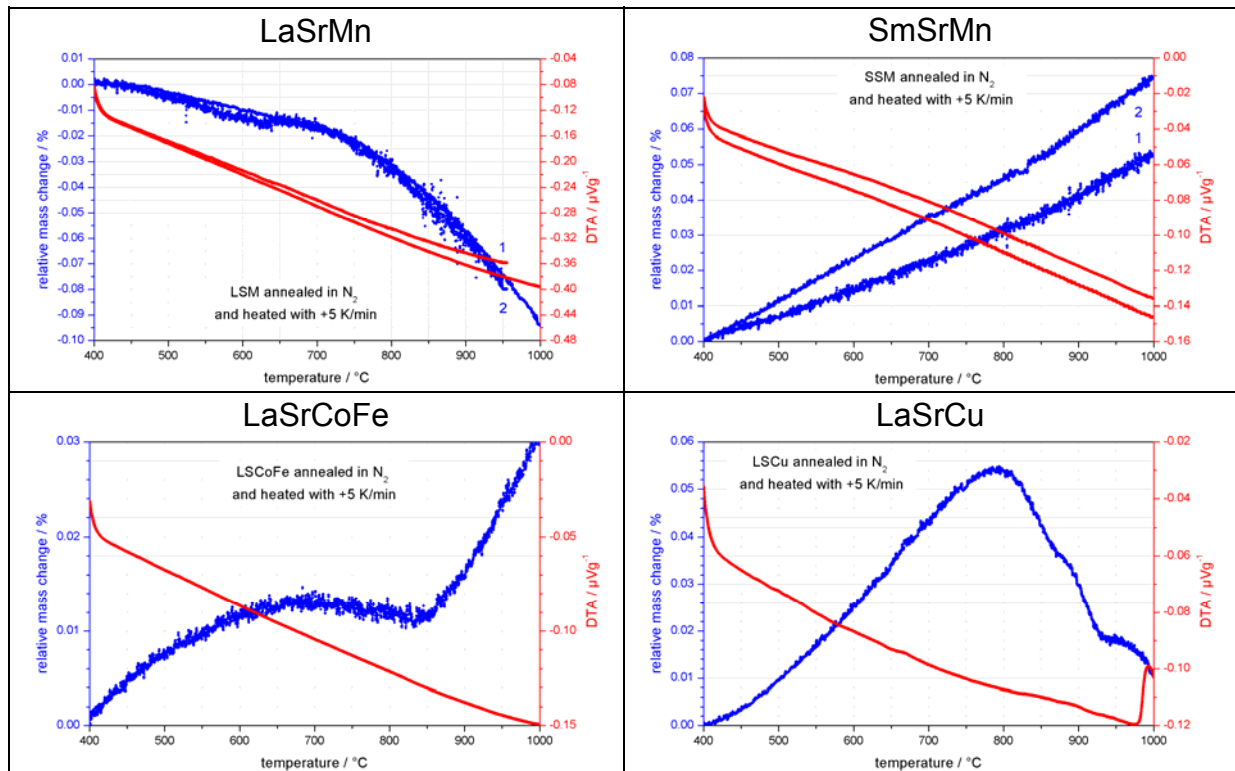


Abbildung 101. Verhalten der Kathodenmaterialien in Stickstoffatmosphäre während des Aufheizens. Ziffern geben den jeweiligen Thermozyklus an.

Die Aufheizkurven der Kathodenmaterialien, wie sie für einige ausgewählte in Abbildung 101 dargestellt sind, zeigen im Allgemeinen nur eine geringe temperaturabhängige Masseänderung. Dabei zeigen die meisten Materialien sogar eine Massezunahme, was darauf hinweist, dass die Proben während des Abkühlens nicht das thermische Gleichgewicht erreichten. Lediglich LaSrMn und LaSrNi zeigen vom Kurvenverlauf und von der Größe der Masseänderung eine Übereinstimmung zwischen Abkühl- und Aufheizkurve.

Zusammenfassung

Die Kathodenmaterialien, welche sich am wenigsten durch Ein- und Ausbau von Sauerstoff bei variablen Sauerstoffpartialdrücken gravimetrisch verändern sind LaSrMn und LaSrNi. Dennoch scheinen alle Kathodenmaterialien in Stickstoffatmosphäre bis 950 °C stabil zu sein. Nur LaSrCu zeigt oberhalb 950 °C eine Phasenumwandlung, die aufgrund der vorliegenden Untersuchungen reversibel ist.

Weiterhin zeigen die DTA/TG-Messungen in Stickstoffatmosphäre, dass die Heizrate einen entscheidenden Einfluss auf die Erfassung des Sauerstoffaus- bzw. -einbaus hat. So ist eine Heiz- bzw. Kühlrate von 5 K/min für die meisten Kathodenmaterialien zu hoch, um Gleichgewichtsbedingungen bei Temperaturänderungen zu gewährleisten.

Jedoch kann aus den DTA/TG-Kurven ohne ergänzende Messungen, wie z.B. mit Impedanzspektroskopie (elektrochemisches Verhalten), keine Aussage über die elektrische Leitfähigkeit und damit deren Eignung für SOFC- Anwendungen getroffen werden.

4.5 Literatur

1. Akira Endo, Cathodic reaction mechanism for dense Sr-doped lanthanum manganite electrodes. *Solid State Ionics*, 1996, 86-88(2): p. 1191-1195
2. J.H. Kuo, Oxidation-reduction behavior of undoped and Sr-doped LaMnO_3 : Defect structure, electrical conductivity, and thermoelectric power. *Journal of Solid State Chemistry*, 1990, 87(1): p. 55-63
3. Finn Willy Poulsen, Defect chemistry modelling of oxygen-stoichiometry, vacancy concentrations, and conductivity of $(\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x)_y\text{MnO}_{3\pm\delta}$. *Solid State Ionics*, 2000, 129(1-4): p. 145-162
4. San Ping Jiang, A comparison of O_2 reduction reactions on porous $(\text{La,Sr})\text{MnO}_3$ and $(\text{La,Sr})(\text{Co,Fe})\text{O}_3$ electrodes. *Solid State Ionics*, 2002, 146(1-2): p. 1-22
5. Anthony Petric, Evaluation of La-Sr-Co-Fe-O perovskites for solid oxide fuel cells and gas separation membranes. *Solid State Ionics*, 2000, 135: p. 719-725
6. Andreas Mai, Partial reduction and re-oxidation of iron-and cobalt-containing perovskites using catalyst characterisation measurements. *Solid State Ionics*, 2004, 173(1-4): p. 35-40
7. A.L. Shaula, Phase interaction and oxygen transport in $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_3$ - $(\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1})_{0.98}\text{Ga}_{0.8}\text{Mg}_{0.2}\text{O}_3$ composites. *Journal of the European Ceramic Society*, 2004, 24: p. 2631-2639
8. Akihiro Ota, Formation and sintering of 8 mol % Y_2O_3 -substituted $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ by the hydrazine method. *Journal of Materials Science Letters*, 1997, 17(3): p. 199-201
9. Hee Y. Lee, Origin of cathodic degradation and new phase formation at the $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{MnO}_3/\text{YSZ}$ interface. *Solid State Ionics*, 1996, 90(1-4): p. 133-140
10. Peng-nian Huang, Electrical conduction of yttrium-doped strontium zirconate. *Journal of Materials Chemistry*, 1995, 5(1): p. 53-56
11. Lennart Carlsson, High-Temperature Phase Transitions in SrZrO_3 . *Acta Crystallographica Section A*, 1967, 23: p. 901-906
12. Koho Yang, Formation of $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ or SrZrO_3 on cathode-supported solid oxide fuel cells. *Journal of Power Sources*, 2006, 159(1): p. 63-67
13. Natsuko Sakai, Interface Stability among Solid Oxide Fuel Cell Materials with Perovskite Structure. *Journal of The Electrochemical Society*, 2006, 153(3): p. A621-A625
14. Andreas Mai, Katalytische und elektrochemische Eigenschaften von eisen- und kobalthaltigen Perowskiten als Kathoden für die oxidkeramische Brennstoffzelle (SOFC), in Forschungszentrum Jülich, IWV-1. 2004: Jülich. p. 117.
15. Y. Sakaki, $\text{Ln}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ ($\text{Ln}=\text{Pr, Nd, Sm and Gd}$) as the cathode material for solid oxide fuel cells. *Solid State Ionics*, 1999, 118(3-4): p. 187-194
16. Shizhong Wang, Kinetics of Oxygen Reduction over $\text{Sm}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{CoO}_3$ Supported on $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Ga}_{0.8}\text{Mg}_{0.2}\text{O}_3$. *Journal of The Electrochemical Society*, 2004, 151(9): p. A1461-A1467
17. H.Y. Tu, $\text{Ln}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$ ($\text{Ln} = \text{Sm, Dy}$) for the electrode of solid oxide fuel cells. *Solid State Ionics*, 1997, 100(3-4): p. 283-288
18. Wenquan Gong, Materials System for Intermediate-Temperature (600-800°C) SOFCs Based on Doped Lanthanum-Gallate Electrolyte. *Journal of The Electrochemical Society*, 2005, 152(9): p. A1890-A1895
19. Tatsumi Ishihara, Mixed electronic-oxide ionic conductivity and oxygen permeating property of Fe-, Co- or Ni-doped LaGaO_3 perovskite oxide. *Solid State Ionics*, 2000, 135: p. 631-636

20. Andreas Mai, Ferrite-based perovskites as cathode materials for anode-supported solid oxide fuel cells. Part I. Variation of composition. *Solid State Ionics*, 2005, 176(15-16): p. 1341-1350
21. A.A. Yaremchenko, Oxygen ionic and electronic conductivity of $\text{La}_{0.3}\text{Sr}_{0.7}\text{Fe}(\text{Al})\text{O}_{3-\delta}$ perovskites. *Solid State Sciences*, 2004, 6: p. 357-366
22. Steven P. Simner, $\text{La}(\text{Sr})\text{FeO}_3$ SOFC Cathodes with Marginal Copper Doping. *Journal of the American Ceramic Society*, 2004, 87(8): p. 1471-1476
23. Julia A. Bahteeva, High-temperature ion transport in $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_{3-\delta}$. *Journal of Solid State Electrochemistry*, 2004, 8(9): p. 578-584
24. M. Alifanti, Methane and propane combustion over lanthanum transition-metal perovskites: role of oxygen mobility. *Applied Catalysis A: General*, 2004, 262: p. 167-176
25. Gregory W. Coffey, Copper doped lanthanum strontium ferrite for reduced temperature solid oxide fuel cells. *Solid State Ionics*, 2004, 175(1-4): p. 73-78
26. Chan Young Park, The oxygen non-stoichiometry and electrical conductivity of $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Cu}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$. *Journal of Materials Chemistry*, 2006, 16: p. 3624-3628
27. Ho-Chieh Yu, $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_{2.5-\delta}$ as new cathode materials for intermediate temperature solid oxide fuel cells. *Materials Research Bulletin*, 2003, 38: p. 231-239
28. Ho-Chieh Yu, Electrode properties of $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_{2.5-\delta}$ as new cathode materials for intermediate-temperature SOFCs. *Journal of Power Sources*, 2004, 133
29. Minzhang Zheng, Preparation and performance of $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_{3-\delta}$ as cathode material in IT-SOFCs. *Journal of Alloys and Compounds*, 2005, 395(1-2): p. 300-303
30. Ho-Chieh Yu, Role of Sr addition on the structure stability and electrical conductivity of Sr-doped lanthanum copper oxide perovskites. *Journal of Materials Research*, 2004, 19(3): p. 943-949
31. G.N. Mazo, Synthesis of $\text{LaSrCuO}_{3-\delta}$ at reduced temperatures. *International Journal of Inorganic Materials*, 2001, 3(2001): p. 31-35
32. R. Chiba, Properties of $\text{La}_{1-y}\text{Sr}_y\text{Ni}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ as a cathode material for a low-temperature operating SOFC. *Solid State Ionics*, 2002, 152-153: p. 575-582
33. R. Genouel, Ordered Substitution of Iron for Copper in the Tetragonal Perovskite $\text{La}_{6.4}\text{Sr}_{1.6}\text{Cu}_8\text{O}_{20}$. *Journal of Solid State Chemistry*, 1995, 115(2): p. 469-475
34. E. Böhm, Oxygen diffusion and transport properties in non-stoichiometric $\text{Ln}_{2-x}\text{NiO}_{4+\delta}$ oxides. *Solid State Ionics*, 2005, 176(37-38): p. 2717-2735

5. Kompatibilität Kathode / Elektrolyt

Dieses Kapitel behandelt die chemische Kompatibilität zwischen Elektrolyt- und Kathodenmaterial. An der Grenzfläche zwischen diesen beiden Funktionsschichten können sich durch Sintervorgänge oder den anschließenden Betrieb der SOFC-Zelle Sekundärphasen bilden. Diese sind meist nicht erwünscht, da sie entweder die elektrischen oder mechanischen Eigenschaften negativ beeinflussen. So besitzen die Fremdphasen meist eine geringe elektrische Leitfähigkeit, was zu Verlusten in der Zelle und somit zu einer verminderten elektrischen Leistung führt. Aber es sind auch Unterschiede im thermischen Ausdehnungsverhalten zu erwarten. Diese können mechanische Spannungen erzeugen, welche besonders beim Abkühlen oder Aufheizen zu Rissen führen. In der Realität lassen sich die Fremdphasen jedoch nicht vermeiden, und damit ist es eine Frage, welche Phasen wie schnell gebildet werden, welche Schichtdicke sie erreichen und wie sie die ursprünglichen Materialien verändern.

Durch das Entstehen von neuen Phasen oder durch Diffusion von bestimmten Elementen kann es zudem zu Phasenumwandlungen des Elektrolyts kommen. Derartige Effekte können Hinweise auf bekannte Degradationsprobleme der SOFC im Langzeitbetrieb geben. So ist insbesondere das Eindiffundieren bestimmter Elemente in ScSZ unerwünscht, da bei diesem Material nur die kubische Konfiguration die gewünschte hohe ionische Leitfähigkeit besitzt und diese hierdurch destabilisiert werden kann.

Für die Kompatibilitätsuntersuchungen wurden Pulvermischungen von vorgesintertem Elektrolytmaterial mit den kalzinierten Kathodenmaterialien hergestellt. Das Elektrolytmaterial wurde hierzu nach einem Sintervorgang in einem Elektromörser zerkleinert. Das so erhaltene Pulver hat damit eine hohe Oberfläche, und damit auch viel Kontaktfläche, um mit dem Kathodenmaterial reagieren zu können. Die einzelnen Elektrolyt-Teilchen sollten hiermit groß genug sein, um bei auftretenden Reaktionen nicht vollständig durchzureagieren. Für das Kathodenmaterial wurden kalzinierte Pulver verwendet.

Die Pulvermischungen wurden zuerst im Gewichtsverhältnis von Elektrolyt- zu Kathodenmaterial mit 1:1 gemischt. Diese Mischungen wurden mit 125 MPa uniaxialen Druck und Ethanol als Binder zu kleinen Pillen verpresst und anschließend bei 1200 °C für 100 h ausgelagert. Eine Ausnahme bildeten die Mischungen mit dem Kathodenmaterial LaSrCu. Die Auslagerungstemperatur betrug hierfür nur 950 °C. Die Temperatur wurde deshalb gewählt, da sie unterhalb der Schmelztemperatur des Cuprats und unterhalb der Phasenumwandlungstemperatur von ungefähr 975 °C liegt. Die verlängerte Auslagerungszeit bei der Sintertemperatur soll Interdiffusionsreaktionen, welche durch das Sintern entstehen, verstärken. Dadurch sollen entstehende Reaktionsprodukte zuverlässig identifiziert werden. Zudem kann die Auslagerung bei erhöhten Temperaturen beschleunigt Tendenzen für Reaktionen liefern, welche bei niedrigeren Temperaturen wesentlich langsamer auftreten und zu Zelldegradation führen können.

Als Elektrolyt wurden zwei verschiedene Materialien ausgewählt. Für den Lanthangallat-Elektrolyt wurde ein LSGM 1520 verwendet. Das Fehlen von Eisen sollte einen größeren Gradienten für Eisendiffusion aus der Kathode verursachen und somit das Entstehen von Fremdphasen begünstigen. Diffusionseffekte sollten damit verstärkt werden. Als Zirkonat-Elektrolyt wurde das Mn-dotierte ScSZ von KIER verwendet.

In den REM-Bildern sind die Elektrolytphase mit ‚E‘, das Kathodenmaterial mit ‚K‘ und Poren mit ‚P‘ markiert, um die jeweiligen Phasen besser zu identifizieren.

5.1 Kompatibilität LSGM 1520 / Kathode

LSGM mit LaSrMn

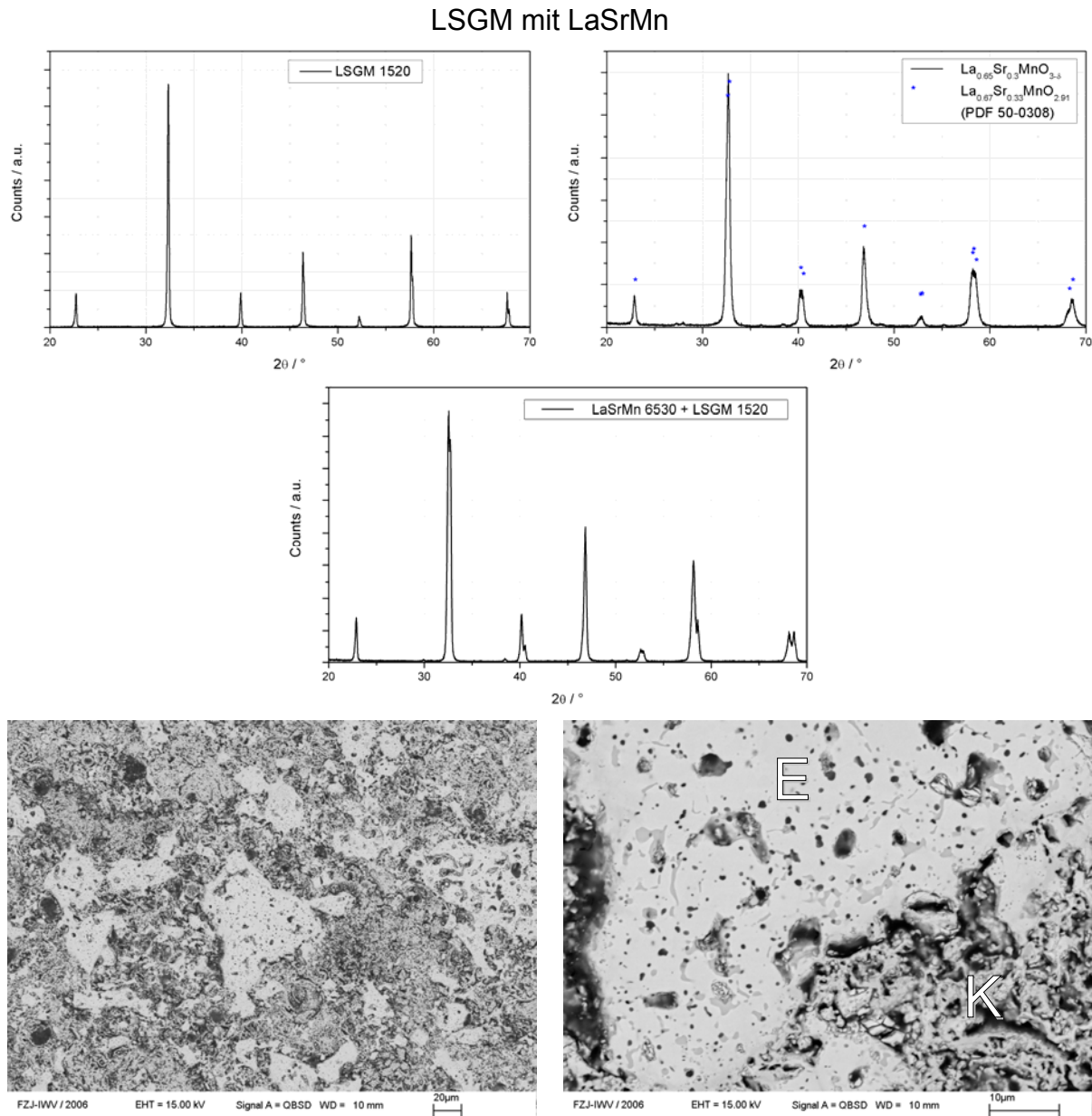


Abbildung 102. XRD-Spektren und REM-Bilder des LSGM-LaSrMn-Gemisches.

Das XRD-Spektrum der Mischung zeigt keine nennenswerten Sekundärphasen. Die EDX-Auswertung der dunkelgrauen Phase in den REM-Aufnahmen ergab, dass dies LaSrGa₃O₇ Ausscheidungen entlang der Korngrenzen des LSGM sind.

An der Grenzschicht zwischen LSGM und LaSrMn konnte ein manganhaltiges LSGM identifiziert werden (LSGMMn 120510). Diese Schicht ist jedoch nur wenige Mikrometer breit. Des Weiteren wurde eine geringe Diffusion von Gallium in das LaSrMn gefunden.

Die REM-Aufnahmen zeigen kaum eine Vergrößerung des Kathodenmaterials.

LSGM mit SmSrMn

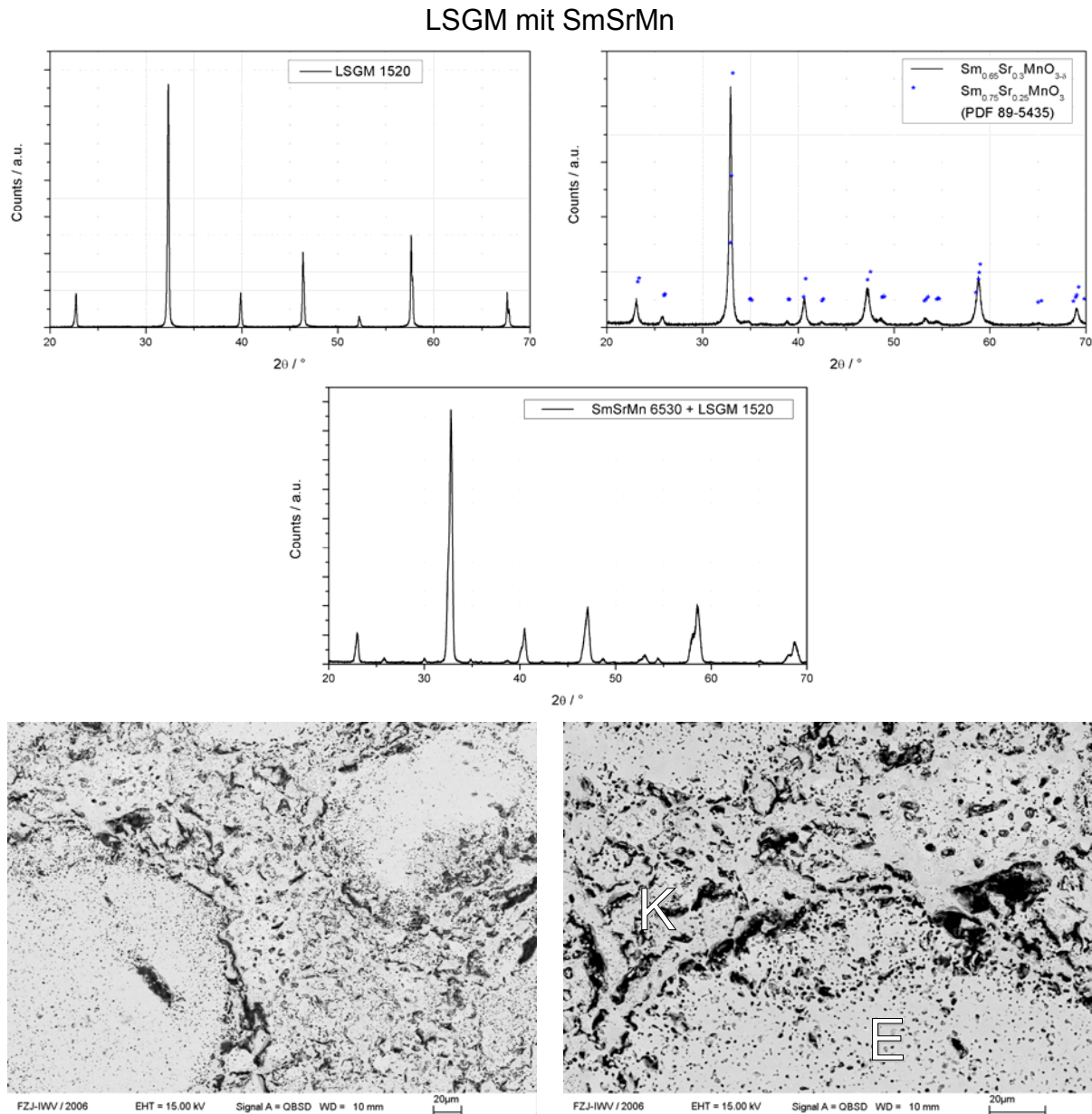


Abbildung 103. XRD-Spektren und REM-Bilder des LSGM-SmSrMn-Gemisches.

Das XRD-Spektrum der Mischung zeigt eine geringe Menge einer Sekundärphase, erkennbar beispielsweise an einer Linie bei $2\theta = 30^\circ$. Die EDX-Auswertung der REM-Aufnahmen ergibt jedoch kein $\text{LaSrGa}_3\text{O}_7$, sondern eine andere Sekundärphase, dessen chemische Zusammensetzung mit $([\text{La}_{0.50}\text{Sm}_{0.50}]\text{Sr}_{0.75})\text{(Ga}_{0.33}\text{Mn}_{0.67})\text{O}_{3-x}$ beschrieben werden kann. Diese Phase hat Ähnlichkeiten mit bekannten Membranmaterialien vom Typ LaSrGaCo oder LaSrGaFe [1-5], welche ebenfalls gemischte Ionen- und Elektronenleiter (MIEC) sind. Des Weiteren wurden Spuren von Mangan von bis zu 3 mol% im LSGM gefunden. Umgekehrt wurden bis zu 0.1 mol% (bezogen auf die Kationen) Gallium im Kathodenmaterial nachgewiesen.

Im Gegensatz zu der LSGM-LaSrMn-Kombination zeigt dieses Kathodenmaterial eine ausgeprägte Sinterneigung. Dabei scheint keine gute Haftung zwischen dem Elektrolyten und der Kathode zu bestehen.

LSGM mit SmSrCo

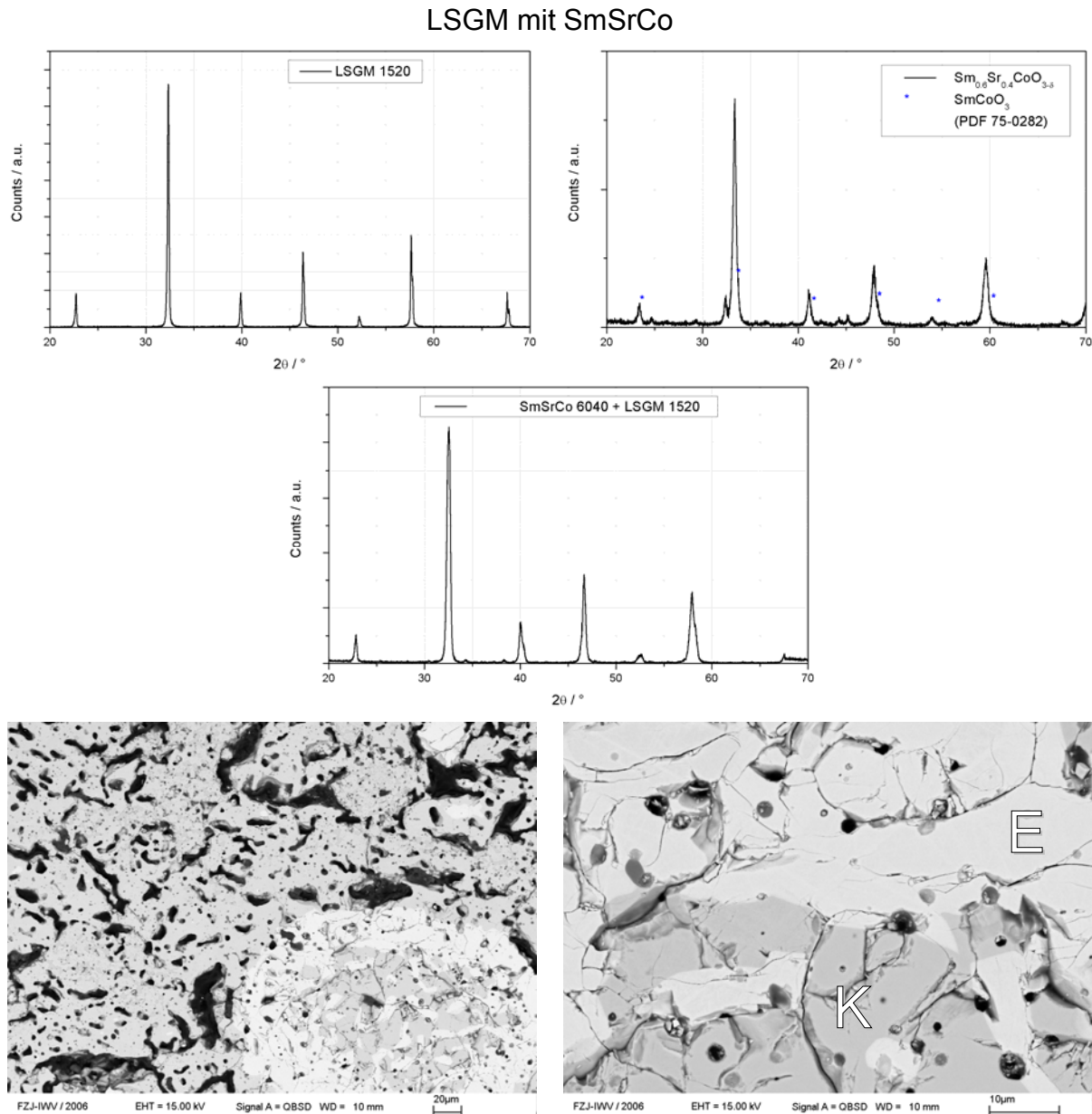


Abbildung 104. XRD-Spektren und REM-Bilder des LSGM-SmSrCo-Gemisches.

Das XRD-Spektrum dieser Mischung zeigt gegenüber den XRD-Spektren der Ausgangsmaterialien einige Besonderheiten. Zum einen sind die meisten Linien zu kleineren Winkeln hin verschoben. Zum anderen befindet sich bei $2\theta \sim 70^\circ$ eine sehr stark verbreiterte Linie, welche vermutlich durch eine Überlagerung mehrerer verschiedenen Linien verursacht wird.

Die EDX-Analyse ergibt, dass die Materialien während des Sinterns stark verändert wurden. So fand eine signifikante Diffusion von Lanthan und Gallium in das Kathodenmaterial (helle Phase) statt. Die neue Zusammensetzung entspricht hier $((\text{La}, \text{Sm})_{0.6}\text{Sr}_{0.4})(\text{Ga}_{0.2}\text{Co}_{0.8})\text{O}_{3-x}$. Dabei variiert das Lanthan/Samarium-Verhältnis innerhalb der Diffusionszone.

Die Reaktionsschicht, welche mehrere 10 μm stark ist, besteht aus mehreren Phasen. Beginnend bei dem galliumangereicherten perovskitischen Kathodenmaterial SmSrCo wurde eine Phase $(\text{Sm}, \text{Sr})_2(\text{Ga}, \text{Co})\text{O}_{4+x}$ mit möglicherweise K_2NiF_4 -Struktur analysiert. Dabei erfolgt der Übergang von $(\text{Sm}, \text{Sr})(\text{Co}, \text{Ga})\text{O}_{3-x}$ zu $(\text{Sm}, \text{Sr})_2(\text{Ga}, \text{Co})\text{O}_{4+x}$ bei $\sim 0.1 \text{ mol\%}$

Gallium (bezogen auf die Kationen). Des Weiteren wurden $\text{MgCoO}_{2.5}$ -Ausscheidungen identifiziert.

Am LSGM wurde eine weitere Phase gebildet, welche eine ungefähre chemische Zusammensetzung entsprechend $(\text{La}_{0.5}\text{Sm}_{0.25}\text{Sr}_{0.25})(\text{Ga}_{0.33}\text{Co}_{0.67})\text{O}_{3-x}$ besitzt. Zusätzlich wurden im LSGM mit Kobalt dotierte $\text{LaSrGa}_3\text{O}_7$ -Ausscheidungen gefunden. Trotz der vielen Phasen und den damit verbundenen Grenzflächen scheint die Verbindung am Übergang Kathode/Elektrolyt ohne Risse und Poren zu sein. Lediglich im Kathodenmaterial sind Risse erkennbar, welche aber von der Präparation stammen können oder sich aufgrund der unterschiedlichen thermischen Ausdehnungskoeffizienten während des Abkühlens gebildet haben.

LSGM mit LaSrCoFe

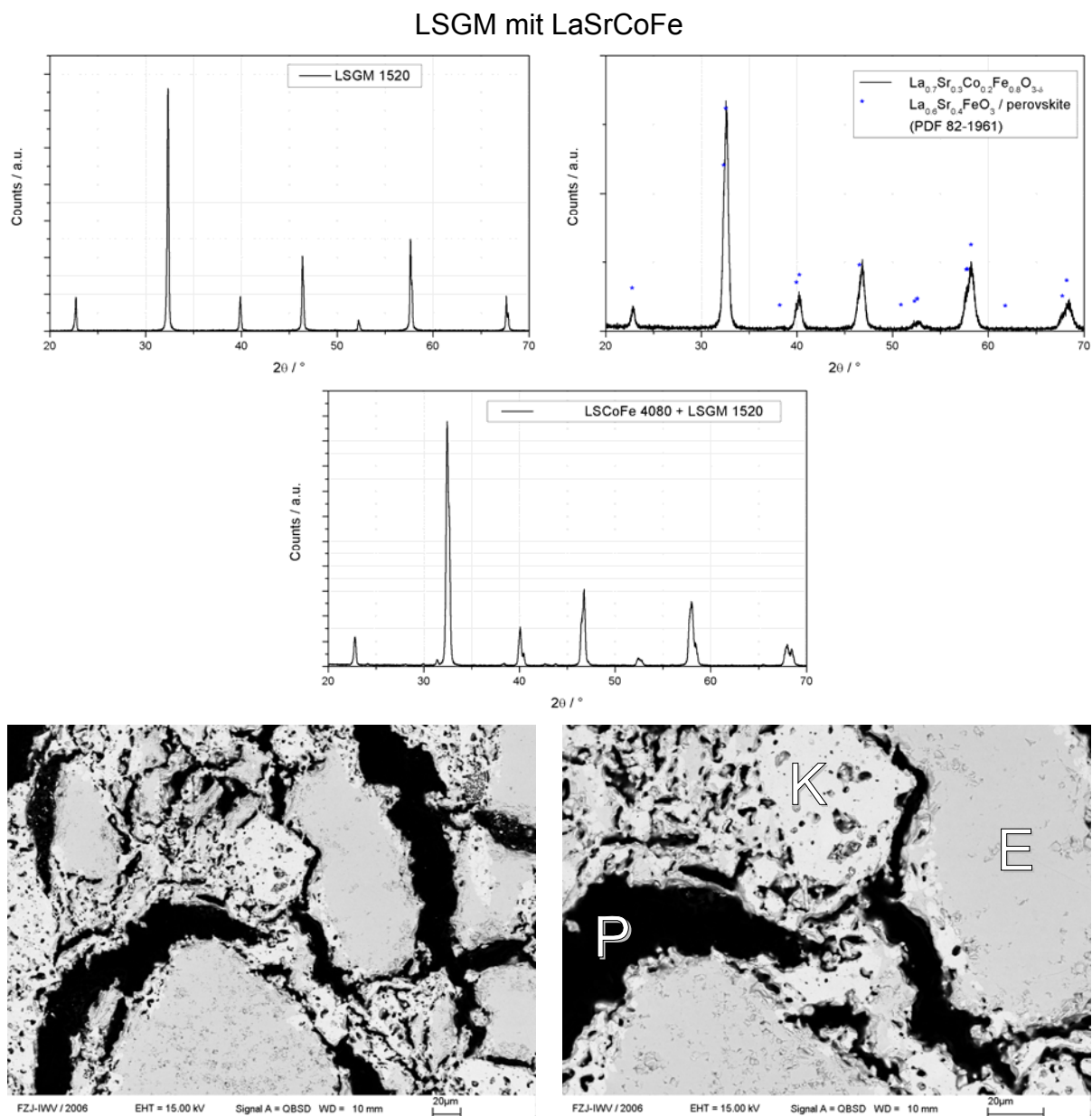


Abbildung 105. XRD-Spektren und REM-Bilder des LSGM-LaSrCoFe-Gemisches.

Bei dieser Kombination bleiben beide Phasen weitestgehend erhalten. Es diffundiert zwar Kobalt und Eisen in den Elektrolyten, aber nicht signifikant. Dabei erreicht Kobalt einen höheren Gehalt im LSGM als Eisen.

In der Nähe der Grenzfläche reichert sich im Kathodenmaterial LaSrCoFe Gallium im Schnitt bis zu 5 mol% (bezogen auf die Kationen) an. Ebenso findet eine Anreicherung von Magnesium im LaSrCoFe statt, dessen Konzentration erreicht bis zu 2 mol% (bezogen auf die Kationen). Dies könnte die Linie im XRD-Spektrum bei $2\theta \sim 31^\circ$ erklären. Die sonst übliche Sekundärphase $\text{LaSrGa}_3\text{O}_7$ wurde auch mittels REM/EDX nicht gefunden.

Die REM-Aufnahmen zeigen aber meist Risse zwischen Elektrolyt- und Kathodenmaterial. Die Risse befinden sich jedoch nicht exakt in der Grenzfläche zwischen Elektrolyt und Kathode, sondern verlaufen meist parallel hierzu im Kathodenmaterial. Daher ist es wahrscheinlich, dass die Risse aufgrund von Schrumpfung entstanden sind.

LSGM mit LaSrFe

LSGM mit LaSrFe

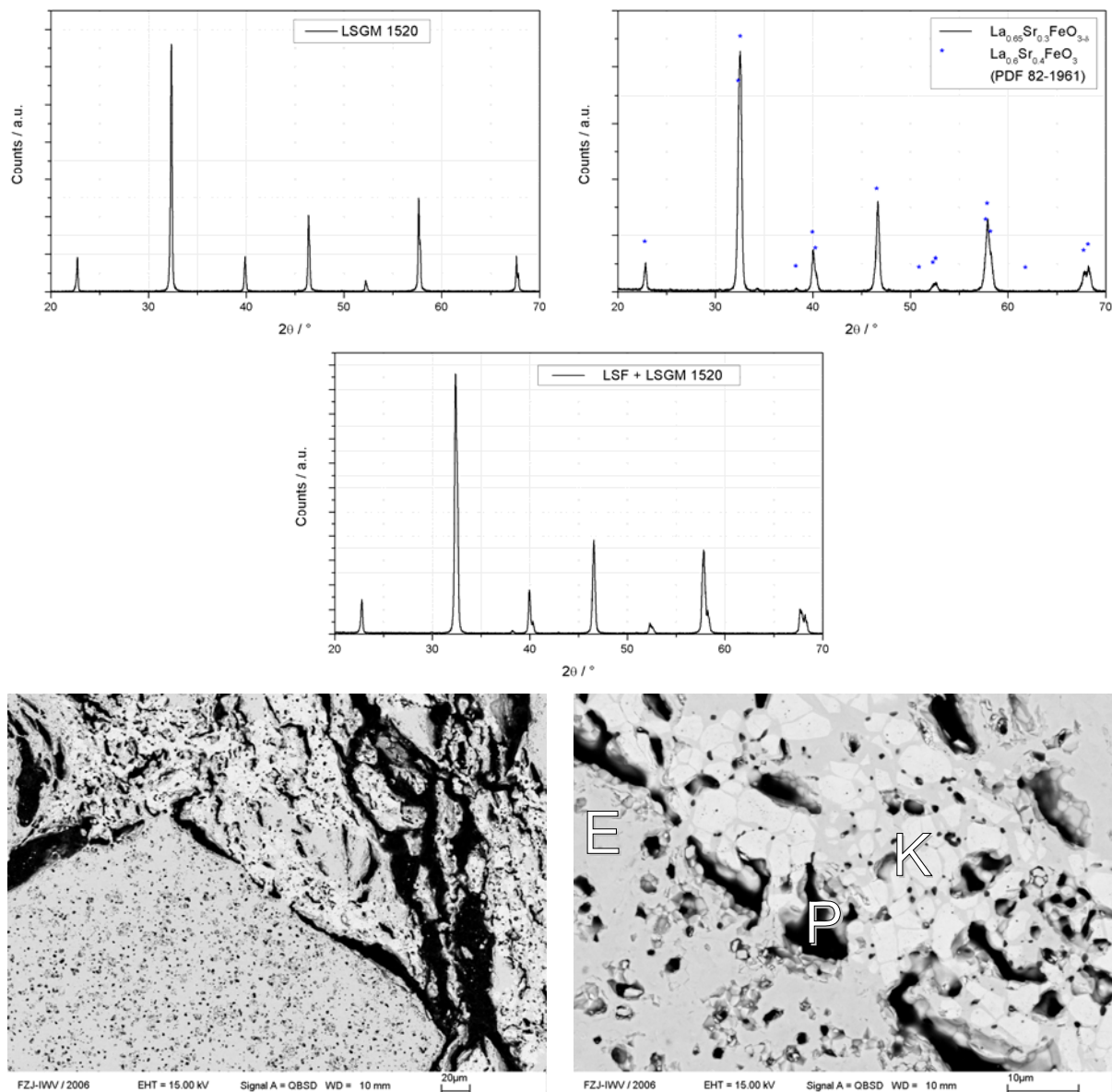


Abbildung 106. XRD-Spektren und REM-Bilder des LSGM-LaSrFe-Gemisches.

Das XRD-Spektrum dieser Mischung zeigt keine Anzeichen von Sekundärphasen. Die EDX-Analysen ergeben ebenfalls nur die 2 Hauptphasen der Ausgangsmaterialien.

Im Elektrolytmaterial konnte kein $\text{LaSrGa}_3\text{O}_7$ nachgewiesen werden. Dafür erfolgte eine geringe Gallium-Diffusion in das Kathodenmaterial bis zu einem mittleren Gehalt von 5 mol% (bezogen auf die Kationen). Im Gegenzug fand eine Anreicherung von Eisen im LSGM statt. Die maximale Konzentration in den LSGM-Körnern war 6 mol%, bezogen auf die B-Plätze des Perovskiten. Dieser Wert könnte aufgrund der geringen Größe der Körner jedoch überhöht sein. In den REM-Bildern sind nur sehr wenige Kontaktstellen zwischen den großen Elektrolytkörnern (dunkle Phase) und dem Kathodenmaterial (helle Phase) erkennbar. In der Vergrößerung zeigt sich jedoch, dass an den Kontaktflächen der beiden Materialien insbesondere bei kleinen Körnern eine gute Verbindung zwischen Elektrolyt und Kathode. Poren finden sich dabei meist an Zwickelpunkten.

LSGM mit LaSrCuFe

LSGM mit LaSrCuFe

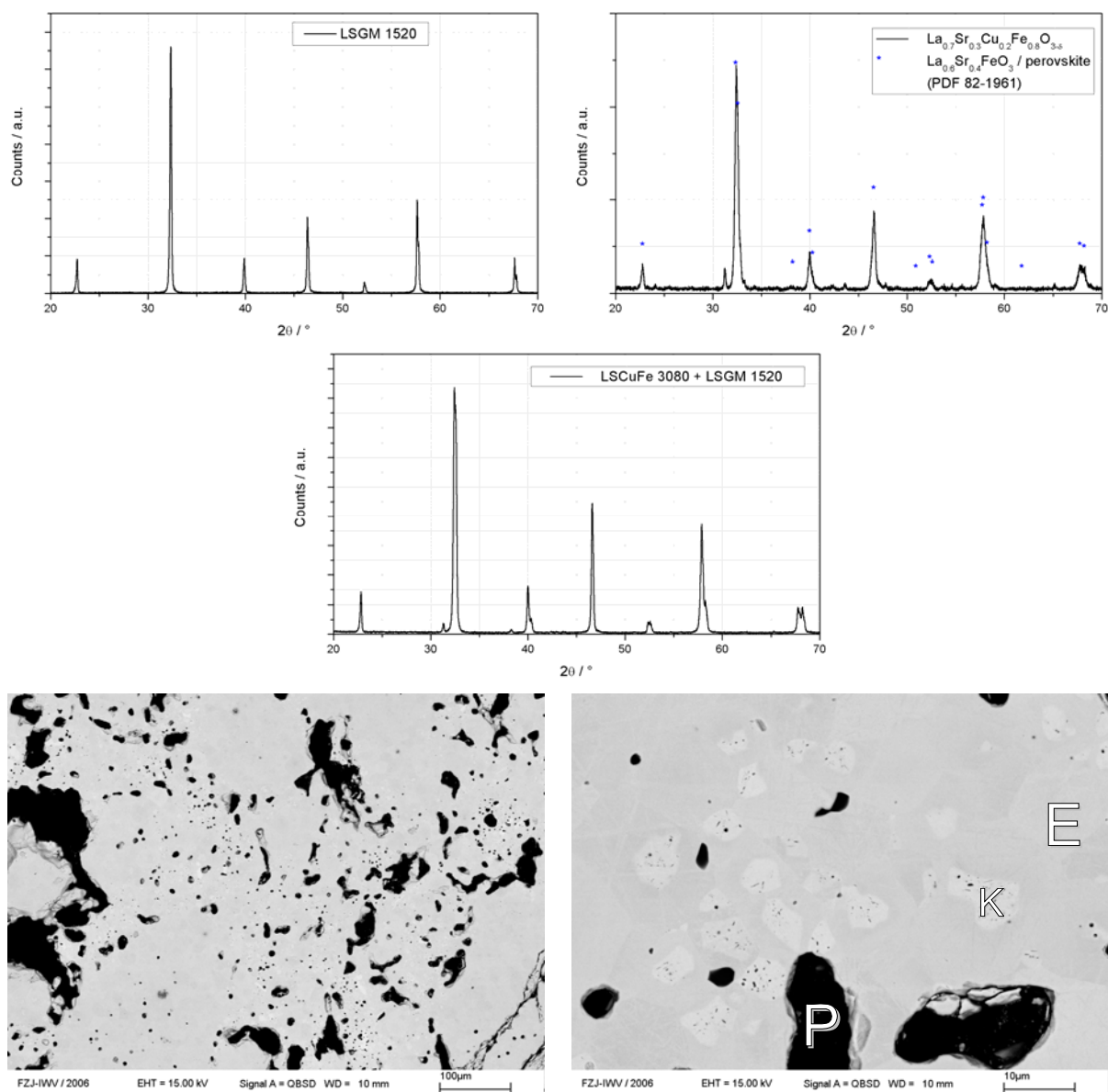


Abbildung 107. XRD-Spektren und REM-Bilder des LSGM-LaSrCuFe-Gemisches.

Das XRD-Spektrum dieser Mischung scheint aufgrund einer Linie bei 2θ von ungefähr 31° auf eine Sekundärphase hinzuweisen. Ein Vergleich mit dem XRD-Spektrum des Ausgangskathodenmaterials zeigt jedoch, dass diese Linie auch noch dem Kathodenmaterial zugeordnet werden kann. Mit den EDX-Analysen wurden auch nur die beiden Hauptphasen ermittelt. Im LSGM konnte kein $\text{LaSrGa}_3\text{O}_7$ ermittelt werden, auch eine Sekundärphase entlang der Grenzfläche war nicht nachweisbar.

Jedoch ist eine Stöchiometrieabweichung sowohl im Elektrolyten (helle Phase) als auch im Kathodenmaterial (dunkle Phase) zu beobachten. Im Elektrolyten nimmt die Galliumkonzentration auf den B-Plätzen des Perovskiten ab und es wird dort dafür bis zu 10 mol% Kupfer und im Schnitt 5 mol% Eisen eingebaut.

Das ausgebaute Gallium findet sich im Gegenzug im Kathodenmaterial wieder. Das im LSGM eingebaute Kupfer senkt dessen Konzentration im LaSrCuFe von 20 mol% (bezogen auf die B-Plätze des Perovskiten) auf knapp 10 mol%.

Die REM-Aufnahmen zeigen zudem, dass das Kathodenmaterial schon sehr stark gesintert ist. Wie schon bei der Kathodenpräparation besprochen, können sich oberhalb von 1000°C bei LaSrCuFe Flüssigphasen bilden [6]. Demnach wäre eine Senkung der Sintertemperatur möglich und empfehlenswert. Dies würde dann wieder zu einer offenporigen Kathodenschicht führen. Zusätzlich müsste dadurch auch die Kupferdiffusion reduziert werden.

Trotz der für dieses Kathodenmaterial hohen Sintertemperatur zeigt die Grenzfläche zwischen Kathode und Elektrolyt keine Bildung von Rissen oder Poren.

LSGM mit LaSrCu

Das XRD-Spektrum dieser Mischung zeigt sehr viele Linien, welche nicht eindeutig zugewiesen werden konnten. In den REM-Bildern sind auch viele verschiedene Phasen aufgrund des Massenkontrasts erkennbar.

Die EDX-Analyse der einzelnen Phasen ergibt, dass das LSGM mit bis zu 4 mol% (bezogen auf die B-Plätze des Perovskiten) Kupfer angereichert wurde. Es konnte allerdings keine $\text{LaSrGa}_3\text{O}_7$ -Sekundärphase nachgewiesen werden.

Im Kathodenmaterial LaSrCu reichert sich Gallium an und führt zu einer 10...20 μm starken Grenzschicht bestehend aus zwei LSGCu-Materialien. Das LSGCu im Kontakt mit dem LSGM besitzt einen Gallium-Gehalt $>80\%$ und einen Kupfer-Gehalt von ungefähr 10%. Für das andere LSGCu, welches weiter entfernt vom LSGM auftritt, sind die Verhältnisse vertauscht, d.h. hier überwiegt der Kupferanteil gegenüber dem Galliumanteil.

Des Weiteren finden sich große CuO -Ausscheidungen erkennbar als dunkelgraue Phase in den REM-Aufnahmen. Diese Kupferoxid-Ausscheidungen umgibt ein breiter Spalt. Innerhalb dieser Kupferoxid-Ausscheidungen sind noch einzelne Körner mit der Ausgangszusammensetzung des LSCu identifizierbar.

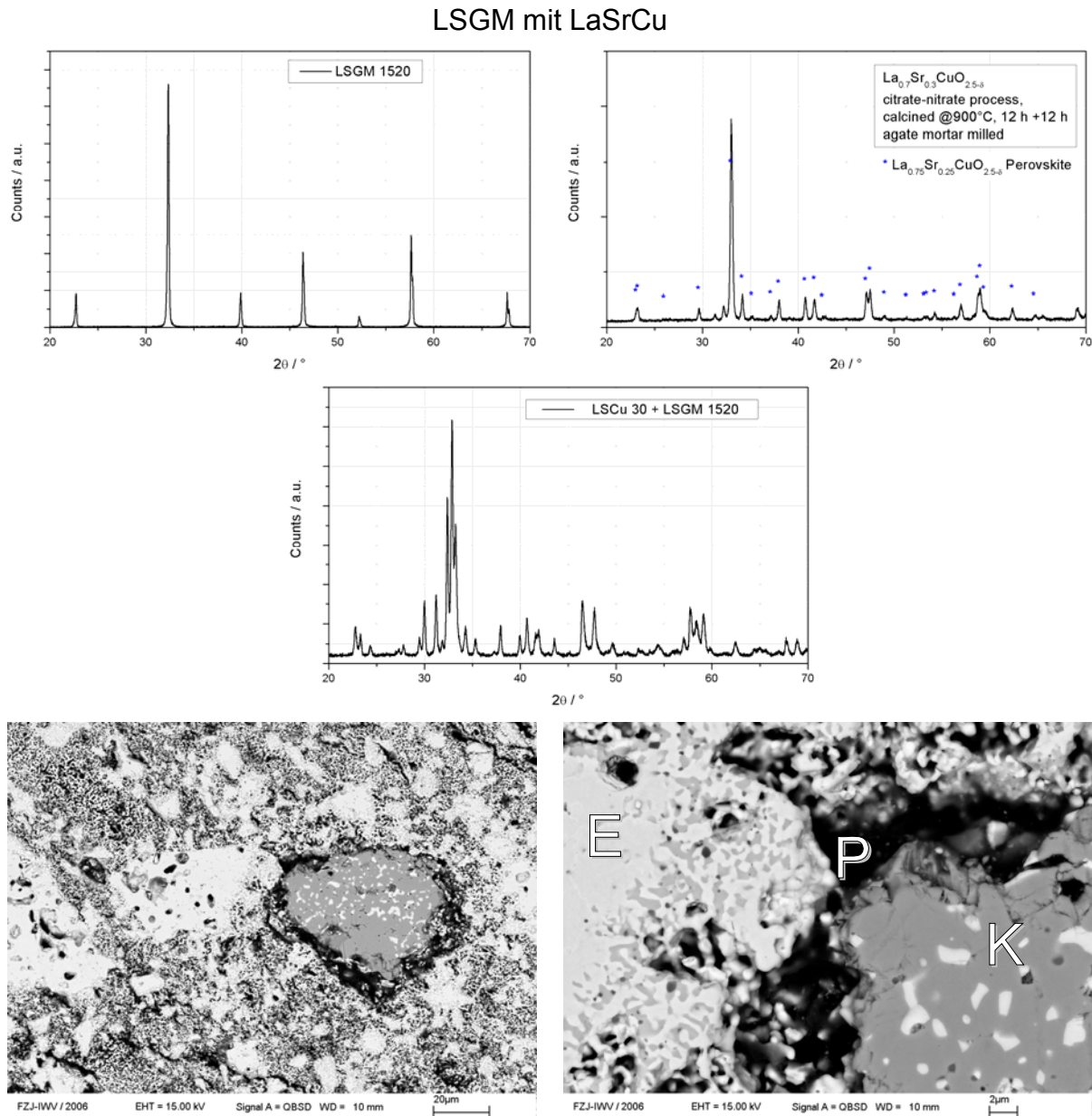


Abbildung 108. XRD-Spektren und REM-Bilder des LSGM-LaSrCu-Gemisches.

LSGM mit LaSrNi

Wie schon bei der Kombination des LSGM mit LaSrCu zeigt diese Mischung viele Linien im XRD-Spektrum. Einige Linien konnten nicht eindeutig zugeordnet werden. Im Vergleich mit den XRD-Spektren der Ausgangspulver fällt jedoch auf, dass der Anteil an NiO und La₂O₃ stark abgenommen hat. Die Analyse mittels EDX zeigt, dass ein Teil des Nickels im LSGM angereichert wurde und zu einer neuen mittleren Zusammensetzung des Elektrolyten entsprechend einem LSGM_{Ni} 110810 führte. An der Grenzfläche zur Kathode wurde eine Sekundärphase identifiziert, welche einem LSGN 1010 entspricht. Im Kathodenmaterial wurde zudem Gallium in nennenswertem Maße angereichert und führte zu einer neuen Verbindung der Zusammensetzung zu (La_{1.6}Sr_{0.4})₂(Ni_{0.6}Ga_{0.3}Mg_{0.1})O_{4+x}.

Auffällig in den REM-Aufnahmen ist zudem die hohe Porosität. Diese ist auf das spröde Kathodenmaterial zurückzuführen, welches sich trotz Verwendung eines Binders schlecht kompaktieren ließ.

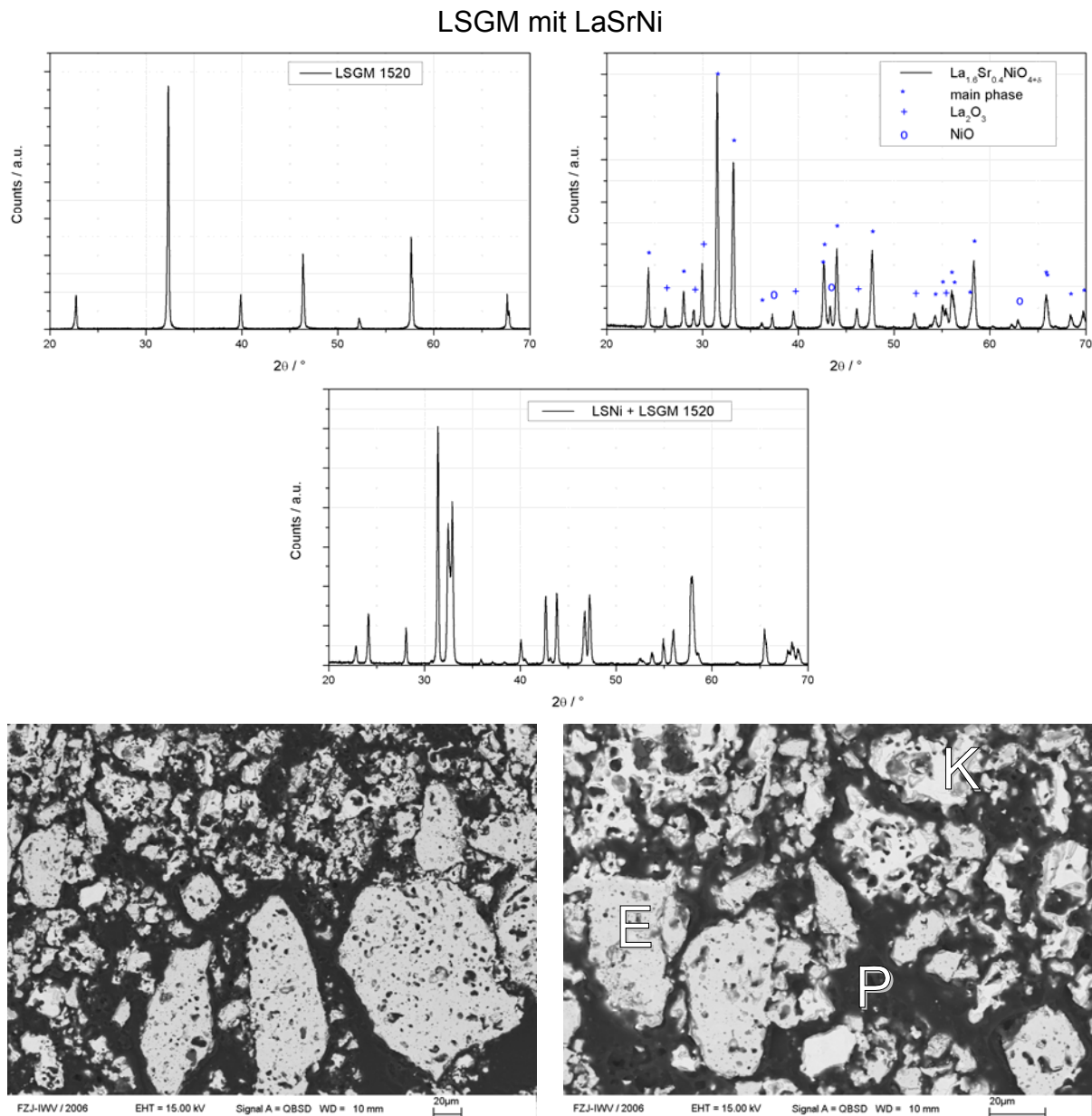


Abbildung 109. XRD-Spektren und REM-Bilder des LSGM-LaSrNi-Gemisches.

5.2 Zusammenfassung der LSGM-Kathoden-Paarungen

In Verbindung mit dem hier verwendeten LSGM 1520 eignen sich aus der Sicht der chemischen Kompatibilität mit Kathodenmaterialien einige Kombinationen. So zeigen die Kathodenmaterialien LaSrMn, SmSrMn und LaSrFe am wenigsten Sekundärphasen. SmSrMn und LaSrFe scheinen zusätzlich die Sekundärphase $\text{LaSrGa}_3\text{O}_7$ im LSGM zu unterdrücken. Das SmSrCo zeigte zwar im XRD-Spektrum keine offensichtlichen Sekundärphasen. Die EDX-Analysen deckten dagegen eine Vielzahl an Zweitphasen auf. In wie weit diese jedoch die Leitfähigkeit bzw. Leistungsfähigkeit von SOFCs verändern, lässt sich aus diesem Versuch nicht vorhersagen.

Die beiden dotierten Ferrite, LaSrCuFe und LaSrCoFe, zeigen zwar eine Diffusion der Elemente Co, Fe und Cu in den Elektrolyten. Ebenso wird dem Elektrolyten Gallium entzogen, welches im Kathodenmaterial eingebaut wird. Jedoch ergibt sich hierdurch keine grundlegende Gefügeänderung der eingesetzten Kathode oder des Elektrolyten. Zudem wird scheinbar die Sekundärphase LaSrGa₃O₇ effektiv unterdrückt. Dies wirkt sich beim Einsatz in einer SOFC vorteilhaft auf die Leitfähigkeit des Elektrolyten aus. Für die Verwendung des LaSrCuFe als Kathodenmaterial sollte die Bildung der Flüssigphase vermieden werden, da sie vermutlich die Kupferdiffusion stark begünstigt.

Dagegen zeigen die beiden verbleibenden Kathodenmaterialien LaSrCu und LaSrNi sehr viele Sekundärphasen und Veränderungen der Hauptphasen. Für einen Einsatz in einer LSGM-basierten SOFC sind sie deshalb nicht zu empfehlen.

5.3 Kompatibilität 19ScSZ / Kathode

Für das ScSZ-Elektrolytmaterial sind je nach Dotierung unterschiedliche Kristallstrukturen möglich. Zudem kann ein Wechsel der Struktur auch bei hohen Temperaturen auftreten [7].

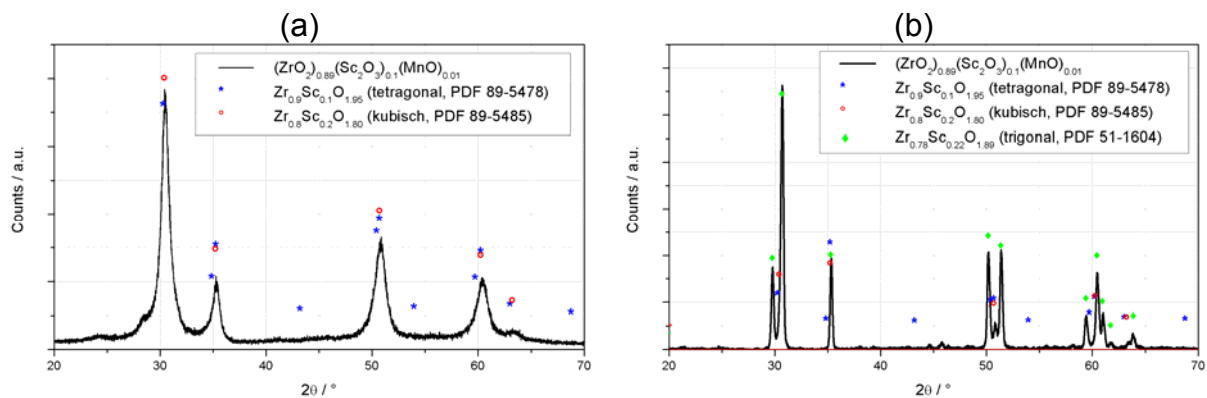


Abbildung 110. Vergleich des kalzinierten (a) und gesinterten (b) ScSZ.

Dies zeigt auch Abbildung 110. Das kalzinierte Ausgangspulver zeigt sehr breite Linien, welches auf ein feines Pulver mit kleinen Körnern hinweist. Im gesinterten Zustand sind die Linien dagegen deutlich ausgeprägt. Dies deutet auf gut ausgebildete, große Körner hin. Es zeigt sich aber auch, dass durch das Sintern nicht nur eine kubische, sondern auch eine trigonale ScSZ-Phase entstanden ist. Dies kann auf zu rasches Abkühlen oder ungenügend hohe Sintertemperaturen hindeuten [7]. Da die trigonale Phase in keiner Elektrolyt-Kathoden-Paarung durch Diffusion gebildet wird, scheint das Vorhandensein dieser Phase keinen weiteren Einfluss zu haben.

Der besseren Vergleichbarkeit wegen wird im Folgenden immer das XRD-Spektrum des kalzinierten ScSZ mit dem des jeweiligen Kathodenmaterials gegenüber gestellt.

ScSZ mit LaSrMn

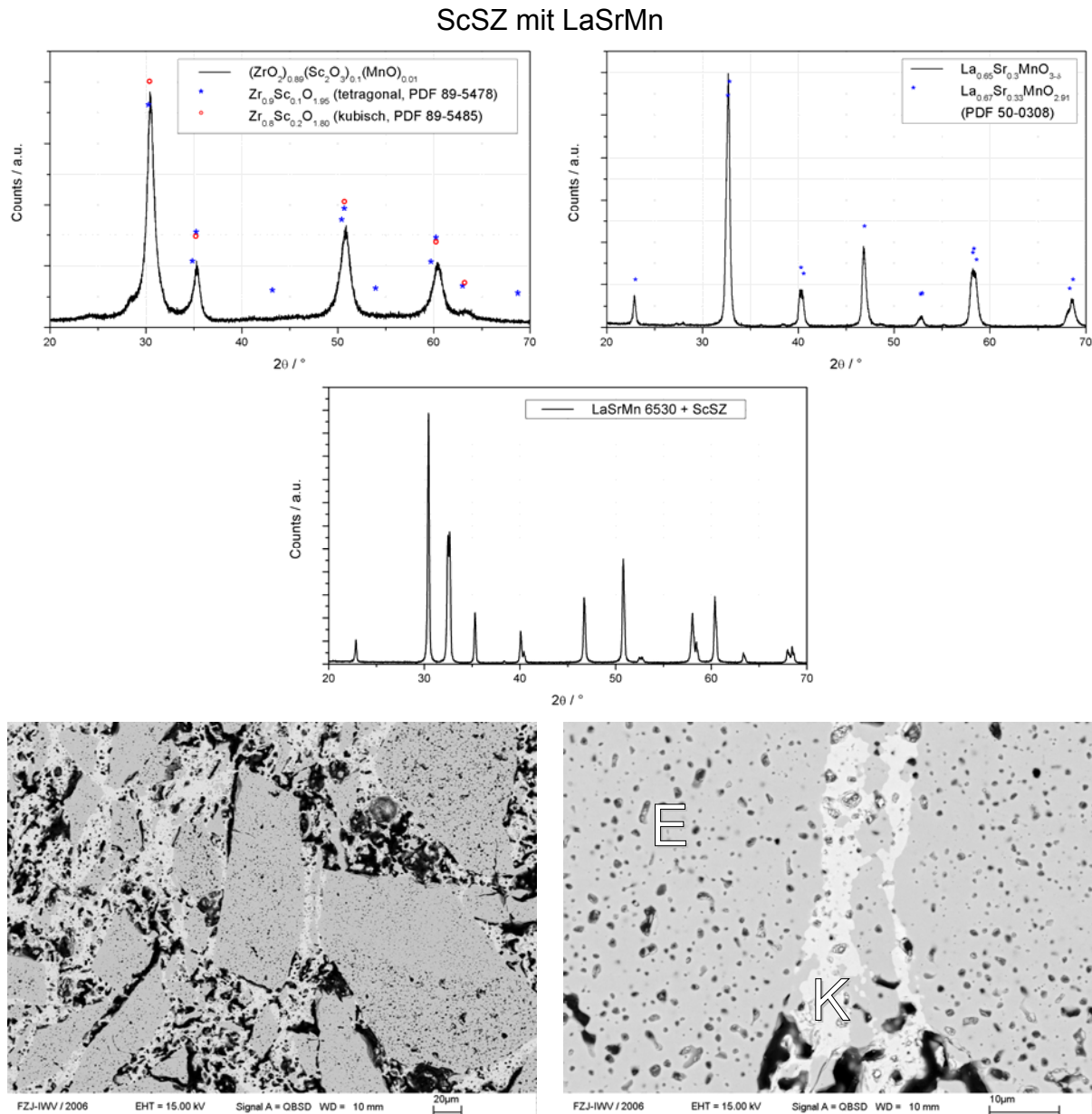


Abbildung 111. XRD-Spektren und REM-Bilder des ScSZ-LaSrMn-Gemisches.

Das XRD-Spektrum der ScSZ-LaSrMn-Mischung zeigt keine Anzeichen von Sekundärphasen. Es gibt auch keine Anzeichen für das Auftreten von tetragonalem ScSZ. In den REM-Bildern zeigt sich zusätzlich, dass die Verbindung zwischen dem ScSZ (dunkle Phase) und dem LaSrMn (helle Phase) nicht zur Bildung von Fremdphasen führt. Die EDX-Analysen ergeben selbst für die schmalen LaSrMn-Schichten nur sehr geringe chemische Stöchiometrieänderungen. Der Lanthangehalt steigt dort etwas an, so dass die chemische Zusammensetzung $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{FeO}_{3-x}$ beträgt. Das ScSZ wird ebenfalls kaum verändert. So sinkt zwar der Scandium-Gehalt zur Grenzfläche hin von 19ScSZ auf 17ScSZ ab, im Gegenzug steigt der Mangan-Anteil auf maximal 5 mol% an. Dies scheint jedoch keine Auswirkungen auf die Stabilität des ScSZ zu haben. Eine Häufung von Poren und Spalten entlang der Grenzschicht kann nicht ausgemacht werden.

ScSZ mit SmSrMn

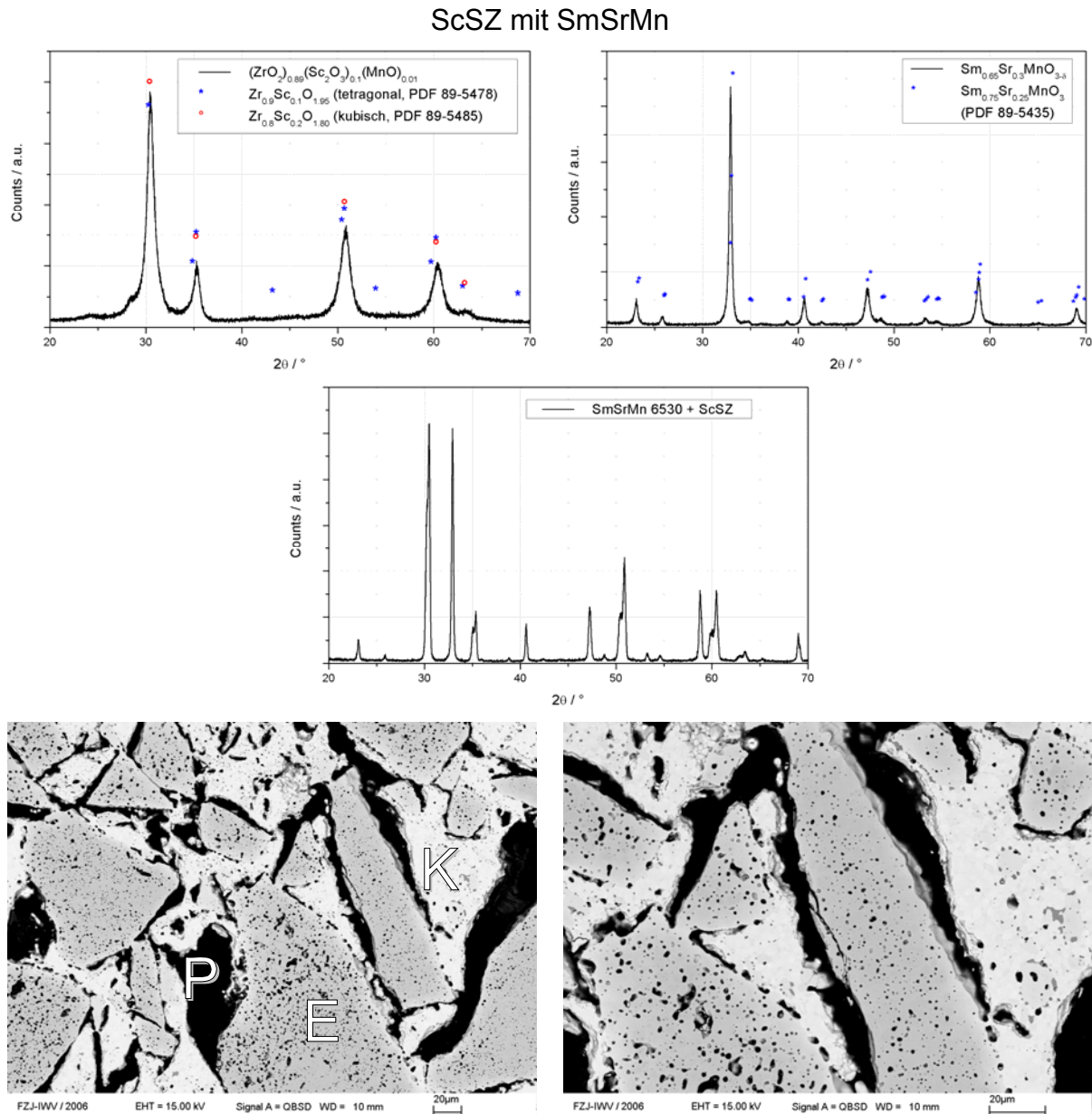


Abbildung 112. XRD-Spektren und REM-Bilder des ScSZ-SmSrMn-Gemisches.

Die ScSZ-SmSrMn-Mischung zeigt im XRD-Spektrum ebenfalls keine Anzeichen einer Sekundärphase. Es finden sich ebenfalls keine Anzeichen für das Auftreten einer tetragonalen ScSZ-Phase. Die REM-Bilder zeigen jedoch, dass im Gegensatz zur ScSZ-LaSrMn-Kombination die Kontaktfläche zwischen Elektrolyt (dunkle Phase) und Kathode (helle Phase) porös ist und dabei zum Teil breite Spalten auftreten. An den vorhandenen direkten Kontaktstellen ist auch kein scharfer Übergang wie bei der ScSZ-LaSrMn-Kombination erkennbar. Vielmehr scheint hier eine Vermischung stattgefunden zu haben.

Die EDX-Analysen ergaben keine nennenswerte Anreicherung der Elektrolytkomponenten in der Kathode. Es ist jedoch eine Strontiumanreicherung in der Kathode messbar, wodurch die chemische Zusammensetzung der Kathodenphase durchschnittlich in Richtung $\text{Sm}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{MnO}_{3-\delta}$ geändert wurde.

Zusätzlich konnte ein Eindiffundieren von Samarium ins Elektrolytmaterial festgestellt werden. Wegen der hohen molaren Masse des Samariums kann durch starke Kontrastierung der REM-Bilder dies sichtbar gemacht werden. In Abbildung 113 ist zu sehen, dass diese Diffusion nur entlang der Kathoden-Elektrolyt-Grenzschicht stattfindet. Für die gewählten Auslagerungsbedingungen kann damit eine ungefähre Eindringtiefe des Samariums bis zu 5 μm angegeben werden.

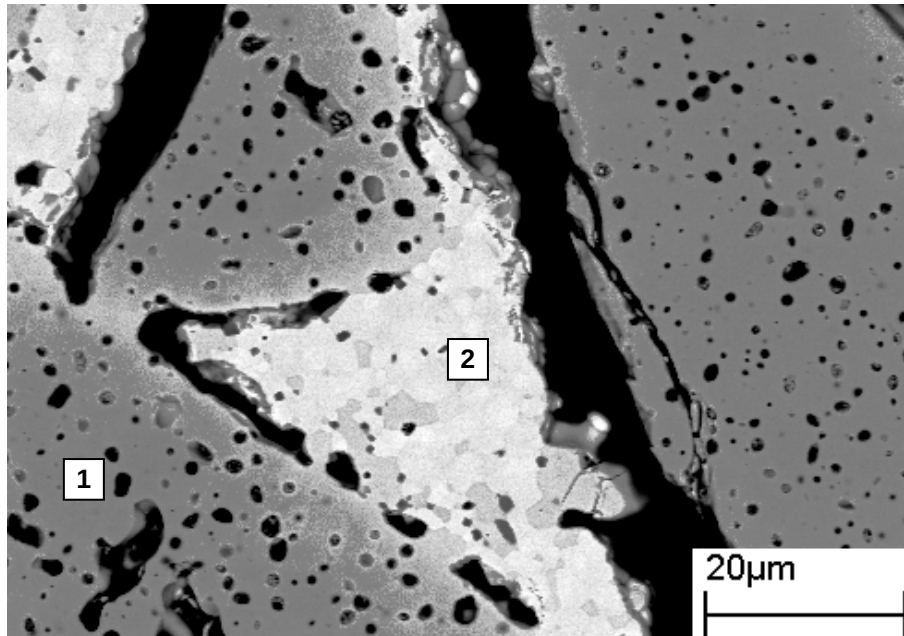


Abbildung 113. Samariumdiffusion in ScSZ. (1): ScSZ, (2): SmSrMn

Daneben fand eine starke Anreicherung des Mangans im Elektrolyten ScSZ statt. Im Gegensatz zur ScSZ-LaSrMn-Paarung hat sich das Mangan bei dieser Paarung in weiten Bereichen und bis tief in die einzelnen Elektrolyt-Körner auf durchschnittlich 8 mol% angereichert. Dies kann auch die aufgespaltenen Linienformen für Bragg-Winkel 2θ bei ungefähr 35° , 51° und 60° im XRD-Spektrum, welche dem ScSZ zugeordnet werden können, erklären. Ein Vergleich mit der PDF-Datenbank ergibt, dass es sich hierbei hauptsächlich um die tetragonale Gitterstruktur des ScSZ handelt. Damit wird eine Verschlechterung der elektrischen Eigenschaften gegenüber der ScSZ-LaSrMn-Paarung erwartet, da das kubische ScSZ eine höhere elektrische Leitfähigkeit besitzt als das tetragonale ScSZ.

Auffällig ist auch die verstärkte Poren- und Spaltenbildung entlang der Kontaktfläche zwischen Elektrolyt und Kathode als Ergebnis der Samarium- und Mangandiffusion in den Elektrolyten und der Strontiumdiffusion in die Kathode. Dabei bleiben Poren zurück. Somit kann es Haftungsprobleme geben aufgrund der reduzierten Kontaktstellen zwischen Kathode und Elektrolyt, welche beim Betrieb einer SOFC insbesondere nach langer Betriebsdauer oder nach Thermozyklen zu Delaminationen führen könnten.

ScSZ mit SmSrCo

Das XRD-Spektrum der ScSZ-SmSrCo-Mischung zeigt deutlich das Auftreten vieler Sekundärphasen. Aufgrund der auftretenden Linien ist es wahrscheinlich, dass ein Teil oder sogar das gesamte kubische ScSZ in das tetragonale ScSZ umgewandelt wurde. Dies lässt darauf schließen, dass das ScSZ durch An- oder Abreicherung destabilisiert wurde. Ein weiteres Indiz hierfür ist die starke Reduzierung der Linien des SmSrCo. Dies deutet ebenfalls darauf, dass zumindest ein Teil des Kathodenmaterials mit dem Elektrolyten reagiert hat. Dies

wird auch in den REM-Bildern sichtbar. Neben großen Kobaltoxid-Ausscheidungen (dunkelgraue Phase) bildete sich $\text{Sm}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ [8], SrZrO_3 und eine Phase, welche nicht eindeutig bestimmt werden konnte, aber möglicherweise $\text{Sm}_2\text{Zr}_4\text{O}_{11}$ darstellt. Das ursprüngliche SmSrCo konnte nicht mehr nachgewiesen werden. An der Grenzschicht der ScSZ-Körner fand eine starke Abreicherung des Scandiums statt. So fand sich ein 7ScSZ, d.h. ScSZ mit 7 mol% Sc, welches aufgrund des niedrigen Scandiumgehalts keine kubische, sondern eine tetragonale Gitterstruktur aufweist. Somit fand an der Kathoden-Elektrolyt-Grenzschicht eine partielle Destabilisierung des ScSZ statt.

ScSZ mit SmSrCo

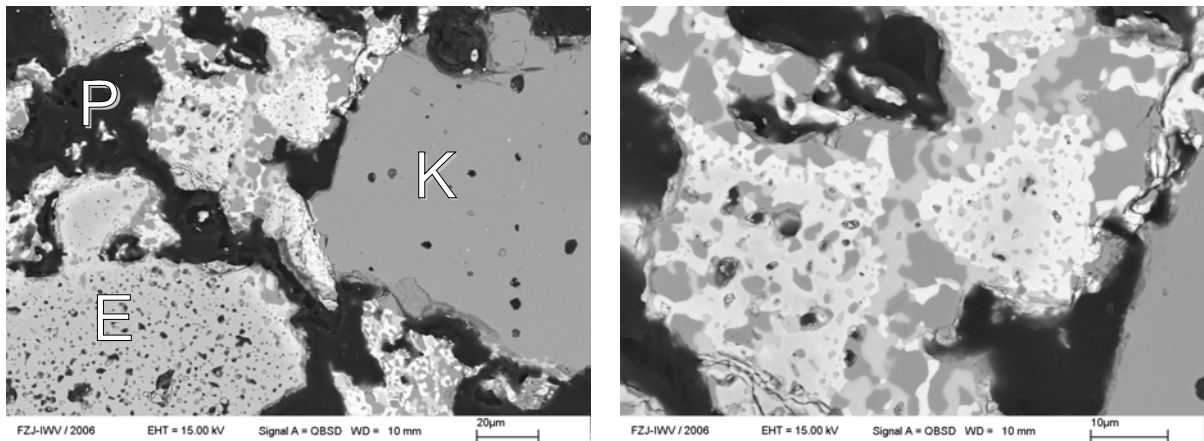
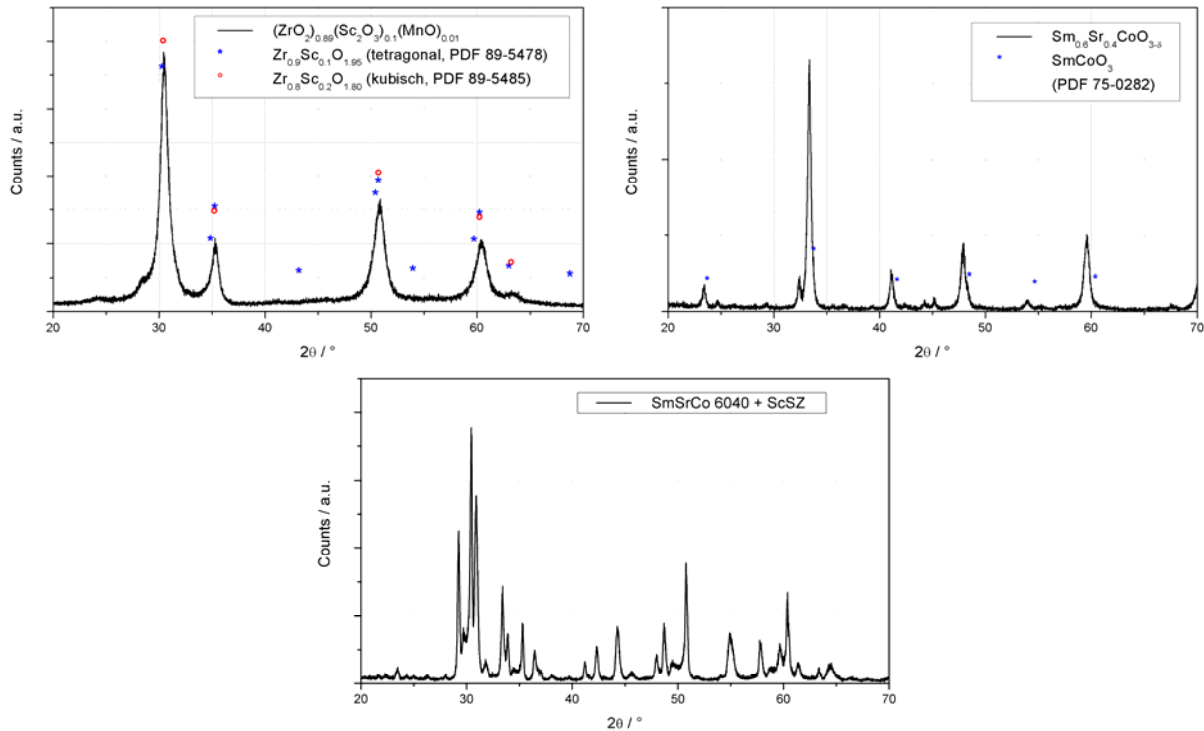


Abbildung 114. XRD-Spektren und REM-Bilder des ScSZ-SmSrCo-Gemisches.

ScSZ mit LaSrCoFe

Das XRD-Spektrum der ScSZ-LaSrCoFe-Mischung zeigt im Vergleich zu den Einzelspektren der Ausgangsmaterialien zusätzliche Linien. So gibt es einen Hinweis für das Auftreten einer tetragonalen ScSZ-Phase durch dessen charakteristische Linien, wie beispielsweise bei $2\theta \sim 43^\circ$. Die Linien für das LaSrCoFe sind zu kleineren Winkeln verschoben, entsprechend einer Zunahme der Gitterparameter. Dies kann durch den Ausbau einer Komponente und dadurch einer Stöchiometrieänderung erklärt werden. Dafür spricht, dass die zusätzlichen Linien, wie sie beispielsweise bei $2\theta \sim 45^\circ$ auftreten, einem CoFe_2O_4 -Spinell zugewiesen werden können. Die EDX-Analysen bestätigen die CoFe_2O_4 -Ausscheidungen, welche als dunkelgraue Flecken in der hellgrauen Phase erkennbar sind. Diese Ausscheidungen befinden sich hauptsächlich entlang der Korngrenzen des LaSrCoFe.

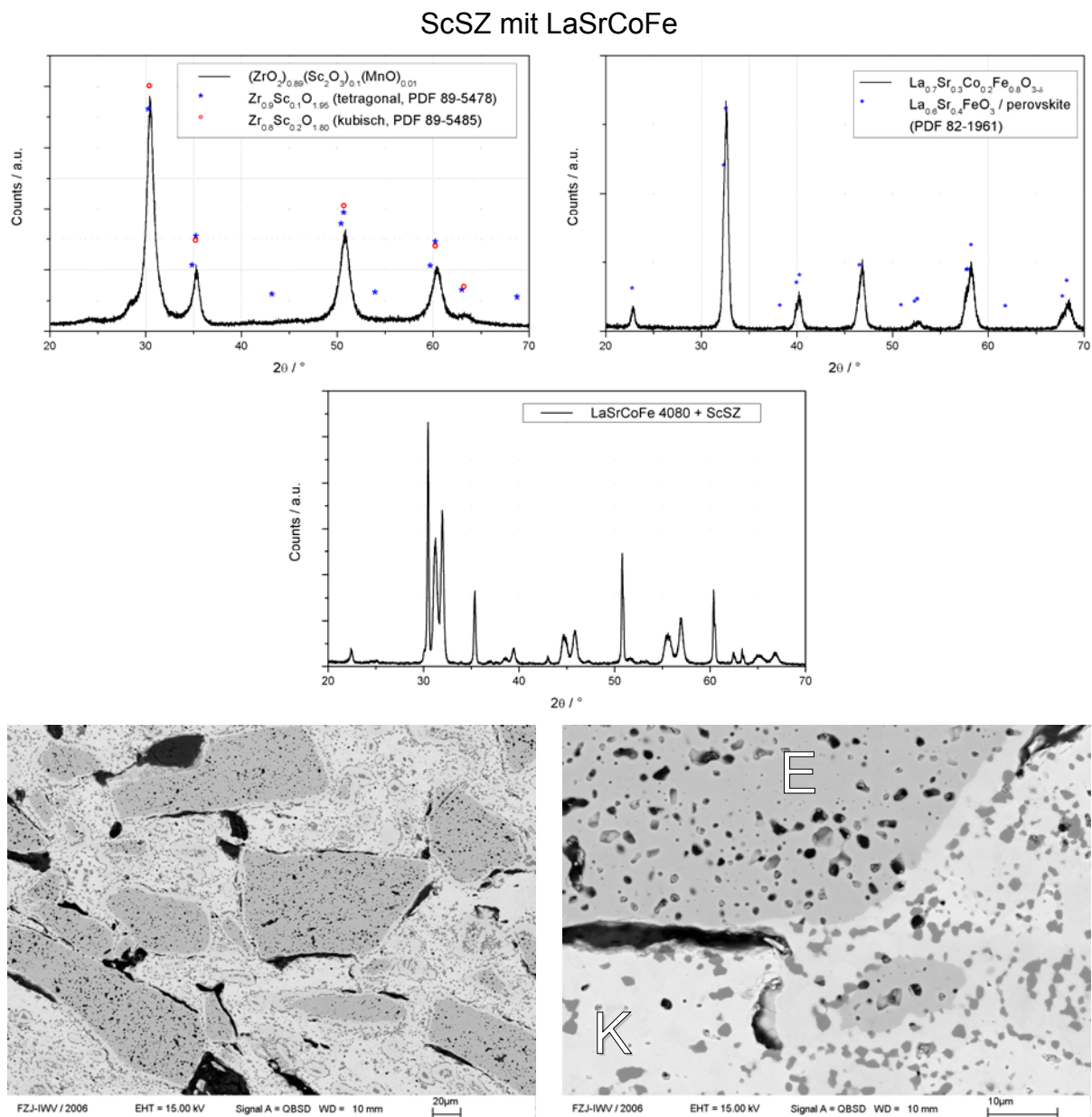


Abbildung 115. XRD-Spektren und REM-Bilder des ScSZ-LaSrCoFe-Gemisches.

Die Grenzschicht zwischen der Kathode und dem Elektrolyten scheint dabei scharf abgegrenzt zu sein im Gegensatz zu beispielsweise der ScSZ-SmSrMn-Kombination. Eine genauere Betrachtung der REM-Bilder, wie beispielsweise in Abbildung 116, und die EDX-Analysen ergeben jedoch einen mehrere Mikrometer breiten Saum um die ScSZ-Körner. Die chemische Zusammensetzung kann als $(\text{La,Fe,Co,Sc})_2\text{Sr}_2\text{Zr}_2\text{O}_9$ interpretiert werden. An der Grenze zwischen dem Kathodenmaterial und dieser Sekundärphase befinden sich meist Poren oder Spalten und der Hauptteil des CoFe_2O_4 -Spinells. Dies deutet darauf hin, dass bei mechanischer oder thermischer Belastung eine Delamination am wahrscheinlichsten an dieser Grenzfläche auftreten wird. Zudem ergab die EDX-Analyse der verbleibenden LaSrCoFe-Phase, dass diese stark Zirkonium-angereichert ist. Dabei zeigt sich auch, dass hauptsächlich das Kobalt substituiert wurde. Die ermittelte durchschnittliche chemische Zusammensetzung – insbesondere in der Nähe der Elektrolyt-Kathoden-Grenzfläche – kann mit $(\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2})(\text{Fe}_{0,8}\text{Zr}_{0,18}\text{Co}_{0,02})\text{O}_{3-\delta}$ angegeben werden. Aufgrund der geänderten chemischen Stöchiometrie des Kathodenmaterials stimmen auch die zugehörigen Linien im XRD-Spektrum nicht mehr mit denen der PDF-Datenbank überein.

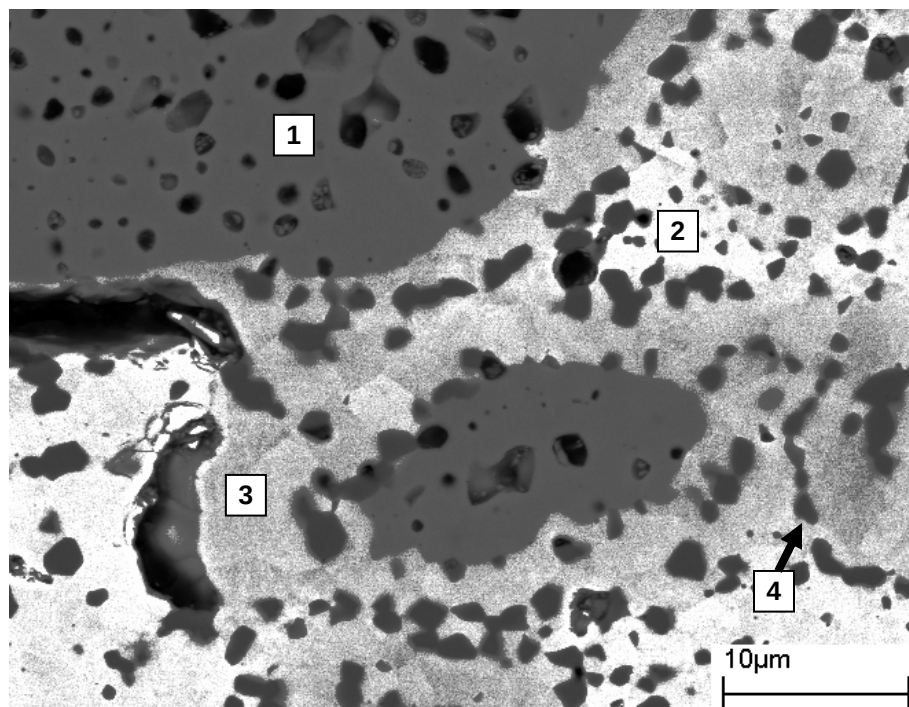


Abbildung 116. ScSZ-LaSrCoFe-Grenzfläche. (1): ScSZ, (2): ehemals LaSrCoFe, (3): $(\text{La,Sc,Fe})_2\text{Sr}_2\text{Zr}_2\text{O}_9$, (4): CoFe_2O_4

ScSZ mit LaSrFe

Das XRD-Spektrum der ScSZ-LaSrFe-Mischung zeigt einige Auffälligkeiten. Zwar gibt es augenscheinlich keinen Hinweis auf die Bildung von tetragonalem ScSZ. Dafür scheinen die Linien für das LaSrFe dreifach aufgespaltet zu sein. Dies kann auf verschiedene chemische Stöchiometrien, Überstrukturen oder auf zusätzliche Phasen hinweisen. Die REM-Aufnahmen zeigen auch Ausscheidungen im LaSrFe (helle Phase). Gemäß der EDX-Analyse entspricht die chemische Zusammensetzung dieser Ausscheidungen am ehesten der von Fe_2O_3 . Die Zusammensetzung des Kathodenmaterials LaSrFe veränderte sich leicht zu einem Material, welches am besten durch $\text{La}_{0,66}\text{Sr}_{0,33}\text{FeO}_{3-x}$ mit einem geringen Anteil an Zirkonium beschrieben werden kann. Die EDX-Analysen ergaben zudem, dass die ScSZ-Körner von einem Saum einer Sekundärphase (hell) umgeben sind. Diese Phase kann am Besten mit

$(\text{La,Fe})_2\text{Sr}_2\text{Zr}_2\text{O}_9$ beschrieben werden. Dabei beträgt das Verhältnis von Lanthan zu Eisen ungefähr 1. Das Auftreten dieser Phase kann die aufgespalteten Linien im XRD-Spektrum erklären.

Der Elektrolyt entspricht weitestgehend dem Ausgangsmaterial 18ScSZ, jedoch reichte sich darin das Eisen mit bis zu 4 mol% an. Im Gegensatz zur ScSZ-SmSrMn-Paarung führt dieser zusätzliche Eisenanteil anscheinend jedoch nicht zur Destabilisierung der kubischen ScSZ-Phase.

Wie schon bei der ScSZ-LaSrCoFe-Mischung bilden sich die Poren und Spalten hauptsächlich zwischen der Kathode und der Sekundärphase, was zu Delaminationsproblemen führen kann.

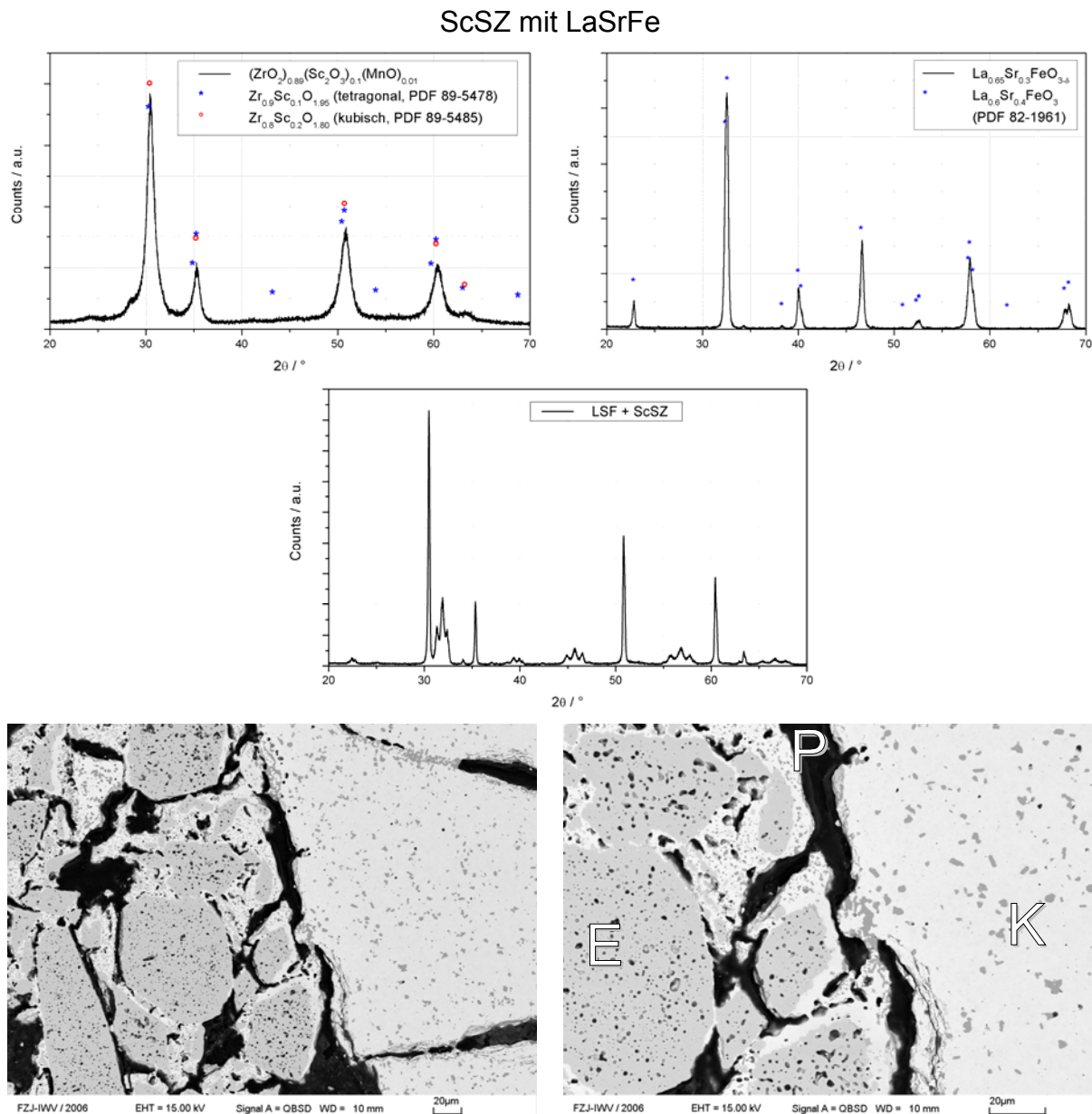


Abbildung 117. XRD-Spektren und REM-Bilder des ScSZ-LaSrFe-Gemisches.

ScSZ mit LaSrCuFe

Die ScSZ-LaSrCuFe-Mischung zeigt im XRD-Spektrum keine Anzeichen von tetragonalem ScSZ. Die Linien des Kathodenmaterials zeigen jedoch starke Verbreiterungen. Zudem sind die Linien zu kleineren Winkeln verschoben – beispielsweise von $2\theta = 40^\circ$ bei reinem LaSrCuFe bei $2\theta = 39^\circ$ im Gemisch – was auf eine Vergrößerung der Gitterparameter hinweist. Dies kann durch eine Stöchiometrieänderung verursacht sein.

Die REM-Aufnahmen zeigen ein stark versintertes Elektrolytmaterial (dunkle Phase). An der Grenzfläche zum gut anhaftenden Kathodenmaterial (helle Phase) befinden sich kleine Ausscheidungen, welche mithilfe der EDX-Analyse als Kupfer-Eisen-Spinell (CuFe_2O_4) identifiziert wurden. Dieser Spinell könnte auch die zusätzlich auftretende Linie bei $2\theta = 63^\circ$ erklären. Dies ist insofern interessant, da im verbleibenden Kathodenmaterial kein Kupfer mehr nachweisbar ist. Dies bedeutet, dass bei dieser Mischung zumindest an der Grenzfläche kein LaSrCuFe, sondern ein LaSrFe vorhanden ist.

ScSZ mit LaSrCuFe

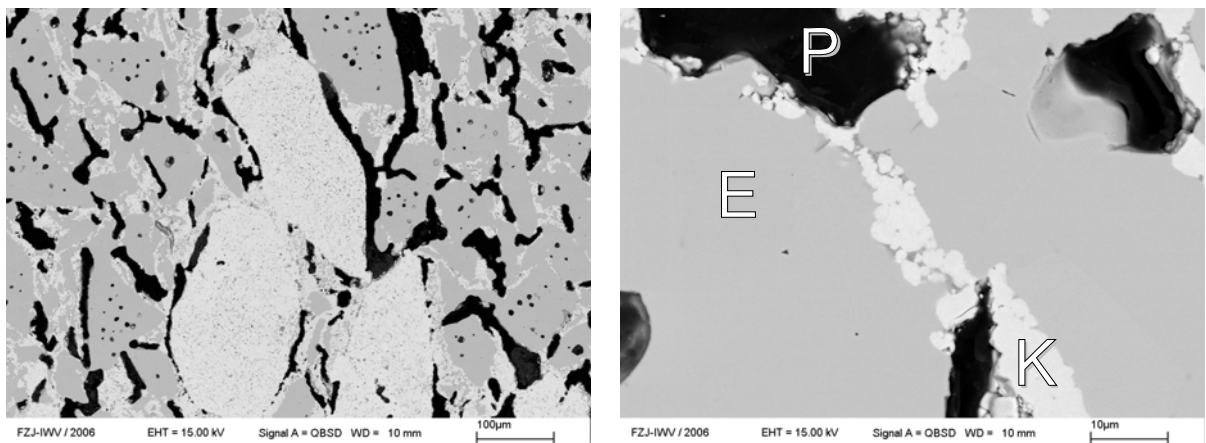
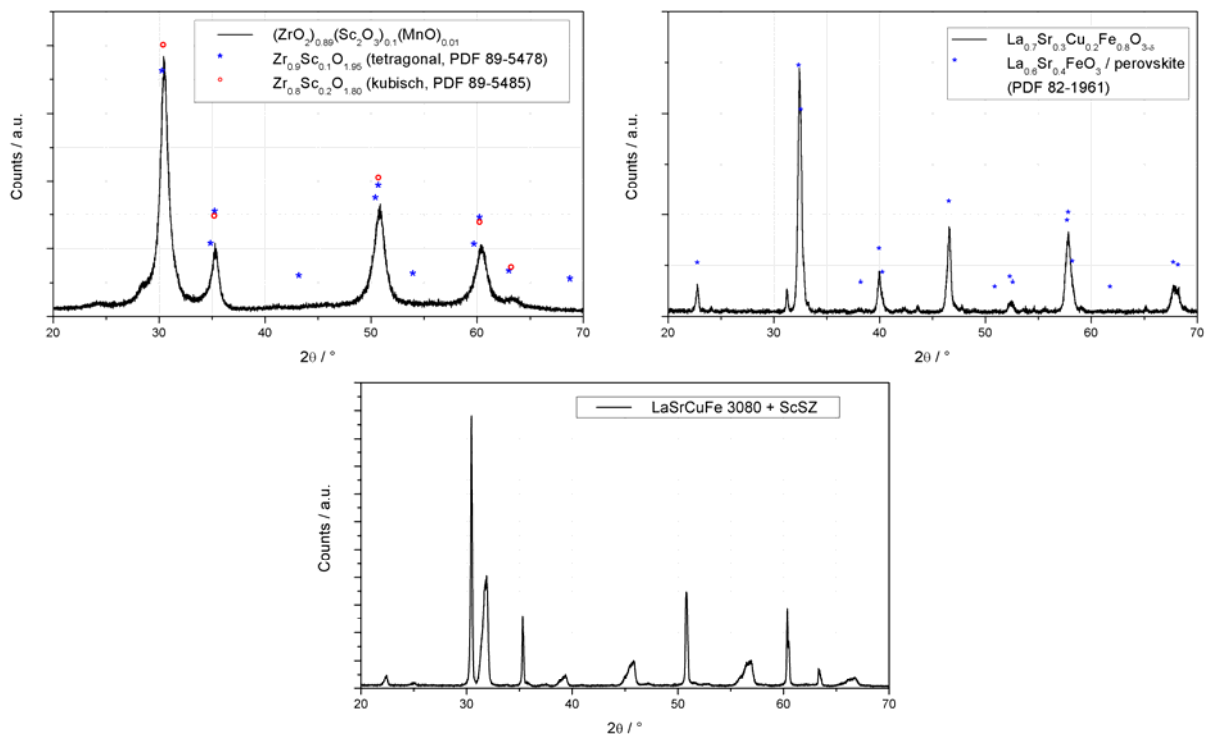


Abbildung 118. XRD-Spektren und REM-Bilder des ScSZ-LaSrCuFe-Gemisches.

Die EDX-Untersuchungen ergaben zudem für das ScSZ keine Anreicherung von Kupfer, lediglich Eisen konnte in geringen Mengen nachgewiesen werden.

Dieses Dichtsintern des ScSZ, erkennbar an der fehlenden feinen Porosität des Elektrolyten, ist aber nur bei dieser ScSZ-Paarung zu beobachten was möglicherweise auf Spuren von Kupfer im Elektrolyten zurückzuführen ist. Andererseits könnte auch eine angefallene Flüssigphase des LaSrCuFe dieses Dichtsintern begünstigt haben.

In der hellen Phase wurde neben dem Kathodenmaterial noch eine weitere Phase nachgewiesen. Dessen chemische Zusammensetzung lässt sich am Besten mit $(\text{LaSr})(\text{ZrFe})\text{O}_3$ beschreiben und dürfte den Linien im XRD-Spektrum zufolge einen Perovskit darstellen.

Wie schon bei den anderen ScSZ-Ferrit-Mischungen bilden sich die Spalten meist zwischen dieser Sekundärphase und dem Kathodenmaterial. Dies kann aber auch mit einer starken Schrumpfung durch die Bildung der Sekundärphase erklärt werden.

ScSZ mit LaSrCu

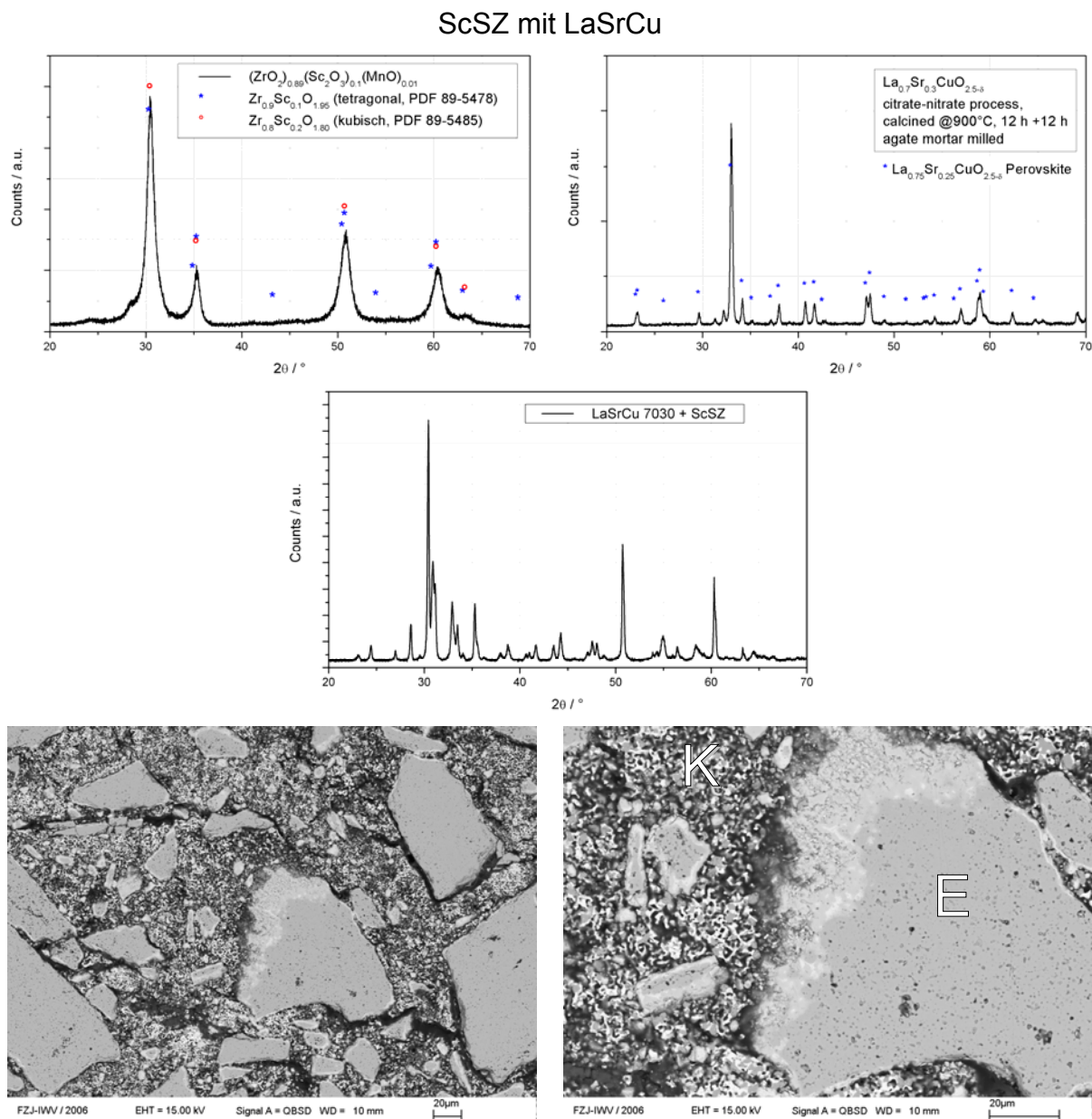


Abbildung 119. XRD-Spektren und REM-Bilder des ScSZ-LaSrCu-Gemisches.

Das XRD-Spektrum der ScSZ-LaSrCu-Mischung zeigt einige zusätzliche Linien gegenüber den Spektren der Ausgangsmaterialien. Insbesondere im Winkelbereich von 2θ zwischen 20° und 30° sind einige Linien hinzugekommen. Tetragonales ScSZ könnte in der Mischung vorhanden sein, eine eindeutige Zuordnung ist jedoch aufgrund der vielen Linien nicht möglich.

In den REM-Aufnahmen sind auch breite Reaktionsfronten zwischen dem Elektrolyten (dunkle Phase) und der Kathode (helle Phase) erkennbar. In dieser Reaktionsfront wurde mittels EDX-Analyse die Sekundärphase SrZrO_3 nachgewiesen. Daneben wurde in dieser Reaktionsschicht auch eine $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ -ähnliche Phase detektiert. Da das LaSrCu keine großen Körner gebildet hat, lässt sich keine Aussage über die Haftung zwischen der Kathode und der Sekundärphase machen.

In den Körnern des ScSZ blieb die chemische Zusammensetzung erhalten, es wurde auch keine Diffusion von Kupfer in den Elektrolyten beobachtet.

ScSZ mit LaSrNi

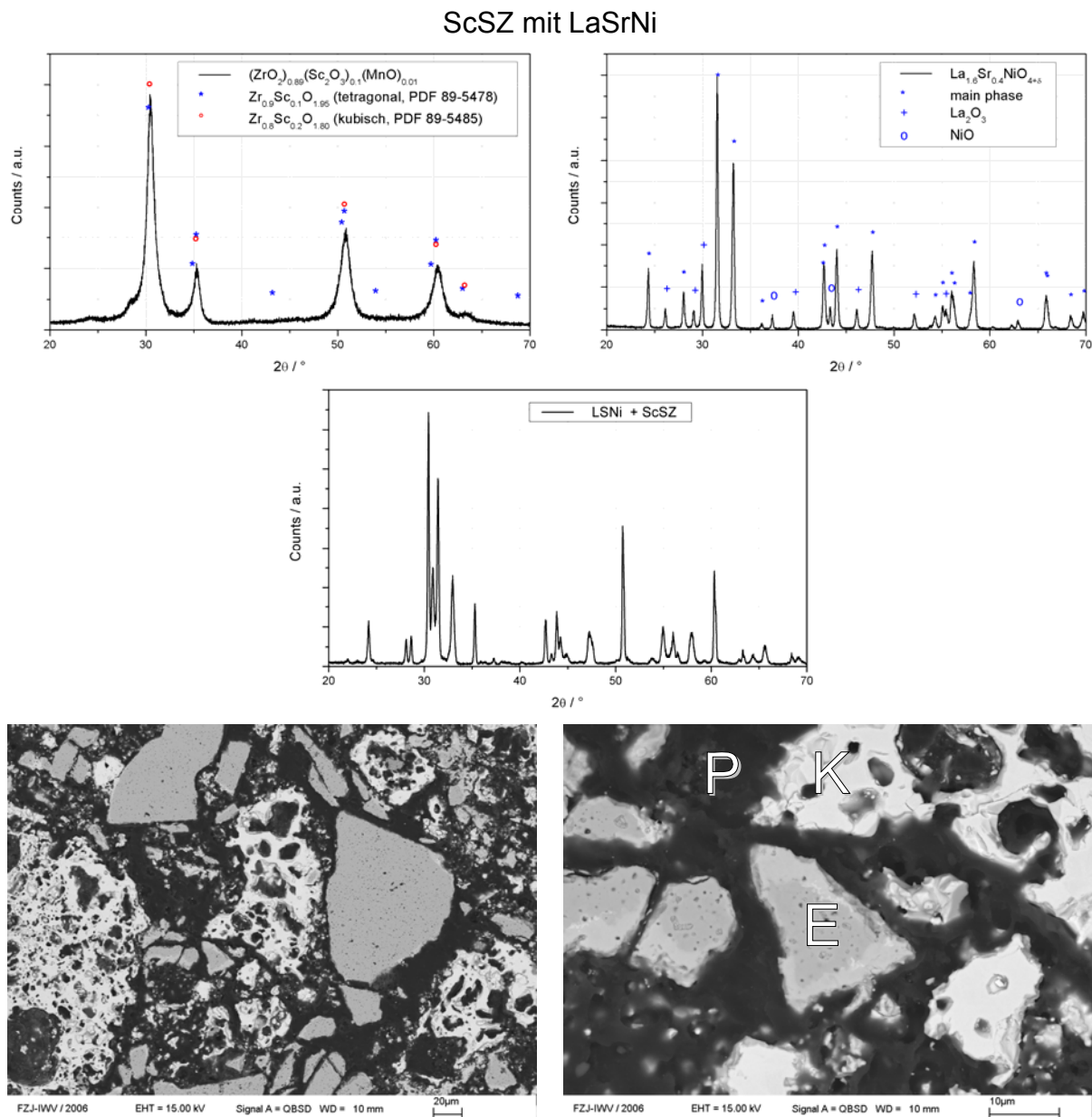


Abbildung 120. XRD-Spektren und REM-Bilder des ScSZ-LaSrNi-Gemisches.

Die ScSZ-LaSrNi-Mischung zeigt im XRD-Spektrum viele zusätzliche Linien. Einige davon konnten nicht eindeutig zugewiesen werden. Es gibt Anzeichen für die Bildung von tetragonalem ScSZ, aufgrund der Vielzahl der Linien ist dies jedoch nicht gesichert. Die Linien des im Kathodenmaterial ursprünglich noch vorhandenen Nickeloxids sind nach dem Sintern in der Intensität stark reduziert. Dies deutet darauf hin, dass es entweder im ScSZ oder weiter im Kathodenmaterial eingebaut wurde. Des Weiteren wurde das ebenfalls im Kathodenausgangsmaterial noch vorhandene La_2O_3 vollständig abgebaut.

Die REM-Aufnahmen zeigen neben dem Kathodenmaterial (helle Phase) und dem Elektrolyten (dunkle Phase) eine weitere Phase. Diese umgibt die Elektrolytkörner. Zudem ist keine Haftung zwischen dem Kathodenmaterial und dem Elektrolyten erkennbar. Den EDX-Analysen zufolge fand keine Nickel- oder Lanthan-Diffusion in das ScSZ statt. Lediglich eine geringe Anreicherung von Strontium war detektierbar.

Der Saum um das ScSZ konnte als nickelfreies SrZrO_3 identifiziert werden. Im Kathodenmaterial wurden keine Spuren der Elektrolytelemente gefunden. Dafür ergab sich eine Stöchiometrieänderung hin zu einem lanthanreicheren Material mit einer mittleren Zusammensetzung von $\text{La}_{1,8}\text{Sr}_{0,2}\text{NiO}_{4+x}$.

5.4 Zusammenfassung ScSZ-Kathoden-Paarungen

Die meisten Kombinationen von Kathode und ScSZ zeigen die Bildung von Sekundärphasen. Insbesondere die Kombinationen von ScSZ mit LaSrNi, LaSrCu und SmSrCo zeigen viele Sekundärphasen und eine geringe Haftung. Zudem führen diese Paarungen meist zur Destabilisierung des kubischen ScSZ, was dessen Ionenleitfähigkeit reduziert. Somit können diese Materialkombinationen für eine SOFC nicht ohne ausreichende Diffusionssperrschichten verwendet werden.

Die ScSZ-Ferrit-Paarungen zeigen weit weniger Sekundärphasenanteile. Den XRD-Spektren zufolge zeigte sich für das LaSrCoFe der höchste, für das LaSrCuFe der niedrigste Sekundärphasenanteil. Bei beiden Materialpaarungen bildet sich an den Kontaktstellen zwischen Elektrolyt und Kathode eine Sekundärphase. Für das LaSrCoFe und LaSrFe besteht diese Phase vermutlich aus einem $(\text{La,Fe})_2\text{Sr}_2\text{Zr}_2\text{O}_{11}$, während beim LaSrCuFe dies vermutlich ein $(\text{La,Sr})(\text{Zr,Fe})\text{O}_{3-x}$ darstellt. Gemeinsam ist diesen Paarungen ebenfalls, dass sich Poren und Spalten hauptsächlich an dieser Grenzschicht zwischen Kathode und Sekundärphase bilden. Dies kann für den Betrieb einer SOFC mit diesen Paarungen bedeuten, dass aufgrund von mechanischen und/oder thermischen Belastungen gerade an diesen Stellen Delaminationen auftreten können, die dann zum Versagen bzw. Ausfall der Zelle führen können. Die in den REM-Aufnahmen sichtbaren Spalten und Risse können aber auch aufgrund der Bildung der Sekundärphase durch die Separation der Elemente entstanden sein. Denkbar ist auch eine Spaltbildung aufgrund unterschiedlicher thermischer Ausdehnungskoeffizienten.

Ein interessanter Effekt ist bei der Paarung ScSZ-LaSrCuFe zu beobachten. Hier fand eine Dichtsinterung des Elektrolyten unter Elimination fast aller Poren statt. Obwohl kein Kupfer im ScSZ nachgewiesen werden konnte, könnten Spuren des Kupfers Sintervorgänge beschleunigt haben. Warum dies jedoch beim LaSrCu nicht aufgetreten ist, kann an der Bildung der Sekundärphase SrZrO_3 liegen, welche beim Kathodenmaterial LaSrCuFe nicht auftrat. Eine mögliche Anwendung dieses Effekts wäre die Zugabe von geringen Anteilen an Kupfer zum Elektrolyten, um dessen Dichtsinterung bei niedrigeren Sintertemperaturen zu begünstigen. Andererseits könnte auch das Dichtsintern des ScSZ-Elektrolyten durch die Bildung einer Flüssigphase begünstigt werden.

Das Kathodenmaterial SmSrMn zeigt – nach LaSrMn – die geringste Neigung zur Bildung von Sekundärphasen, dafür jedoch eine deutliche Diffusion von Samarium in das ScSZ. Damit wird vermutlich auch die Mangandiffusion erhöht, was zu der deutlichen und

gleichmäßigen Erhöhung des Mangananteils auf ca. 8 mol% von 1 mol% erkennbar ist. Dadurch wird anstelle des kubischen ScSZ das tetragonale ScSZ erzeugt. Zudem ist wie bei den Ferriten eine Porenbildung entlang der Grenzfläche beobachtbar, welche ebenfalls aufgrund von Elementenseparation erfolgt sein kann. Deshalb stellt in Hinblick auf gute chemische Kompatibilität das LaSrMn die beste Wahl für ScSZ dar.

5.5 LSGM-ScSZ-Elektrolyt-Paarung

LSGM mit ScSZ

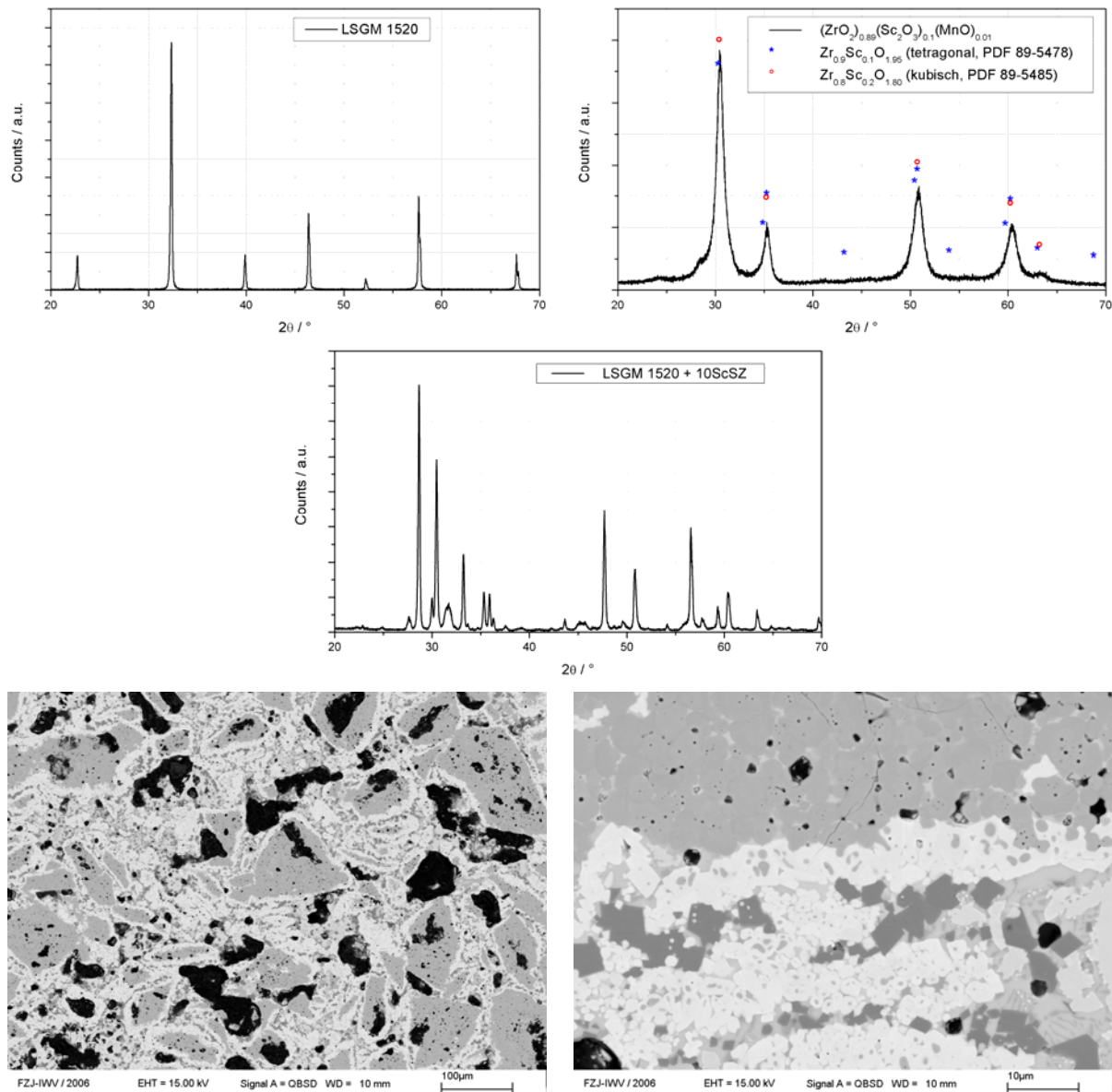


Abbildung 121. XRD-Spektren und REM-Bilder des LSGM-ScSZ-Gemisches.

Eine LSGM-ScSZ-Mischung stellt keine Kathoden/Elektrolytmischung sondern eine Elektrolytpaarung dar. Dennoch wurde diese Kombination untersucht, um die mögliche Eignung dieser Paarung für einen geschichteten Elektrolyten zu testen. Dahinter steckt die Überlegung, das ScSZ auf der Anodenseite und das LSGM für die Kathodenseite zu nutzen. Das ScSZ benötigt auf der Anodenseite aufgrund der geringen Reaktivität mit Nickel, welches meist als Anodenmaterial verwendet wird, keine Schutzschicht. Das LSGM dagegen sollte auf

der Kathodenseite eingesetzt werden, um hier andere auf Lanthan basierte Kathodenmaterialien mit guter chemischer Verträglichkeit zu verwenden. Dazu muss zuerst untersucht werden, ob und wie die beiden Elektrolytmaterialien bei direktem Kontakt miteinander reagieren.

Das XRD-Spektrum der LSGM-ScSZ-Mischung zeigt viele zusätzliche Linien gegenüber den XRD-Spektren der Ausgangsmaterialien. Dies deutet auf die Bildung zusätzlicher Sekundärphasen hin. Die REM-Aufnahmen belegen dies insbesondere bei starken Vergrößerungen aufgrund der zahlreich auftretenden verschiedenen Massenkongtraste.

Die EDX-Analysen ergeben eine große Ansammlung verschiedenster Sekundärphasen. Die großen ScSZ-Körner haben im Kern ihre chemische Zusammensetzung weitestgehend erhalten. Eine geringe Menge an Strontium hat sich hier angereichert. Zum Rand der ScSZ-Körner reicherte sich Lanthan und Gallium an.

Die helle Phase direkt um die ScSZ-Körner herum lässt sich am ehesten mit $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ beschreiben. Diese Phase stellt zudem den Hauptteil der Sekundärphasen.

Daran grenzt eine weitere Schicht, welche teils aus einem Mg-Ga-Spinell MgGa_2O_4 [9] besteht und teils aus $(\text{La},\text{Sr},\text{Zr})\text{GaO}_{3-x}$.

In den betrachteten Ausschnitten konnten keine Reste des ursprünglich vorhandenen LSGM-Elektrolyten nachgewiesen werden. Somit scheidet eine solche Kombination ohne Diffusionssperre für den Einsatz in einer SOFC aus.

5.6 Literatur

1. Helmut Ullmann, Ionic/electronic Mixed Conduction Relations in Perovskite-type Oxides by Defect Structure. Journal of the European Ceramic Society, 1999, 19: p. 791-796
2. Tatsumi Ishihara, $\text{La}(\text{Sr})\text{Ga}(\text{Fe})\text{O}_3$ Perovskite Oxide as a New Mixed Ionic-Electronic Conductor for Oxygen Permeating Membrane. Journal of The Electrochemical Society, 2003, 150(1): p. E17-E23
3. Tatsumi Ishihara, Oxide ion conductivity in $\text{La}(\text{Sr})\text{Ga}(\text{Fe},\text{Mg})\text{O}_3$ and its application for solid oxide fuel cells. Journal of Alloys and Compounds, 2006, 408-412: p. 507-511
4. V.V. Kharton, Perovskite-like system $(\text{Sr},\text{La})(\text{Fe},\text{Ga})\text{O}_{3-\delta}$: structure and ionic transport under oxidizing conditions. Solid State Ionics, 2002, 150(3-4): p. 229-243
5. A.A. Yaremchenko, Mixed electronic and ionic conductivity of $\text{LaCo}(\text{M})\text{O}_3$ ($\text{M}=\text{Ga}, \text{Cr}, \text{Fe}$ or Ni). V. Oxygen permeability of Mg-doped $\text{La}(\text{Ga}, \text{Co})\text{O}_{3-\delta}$ perovskites. Solid State Ionics, 1999, 120(1-4): p. 65-74
6. Gregory W. Coffey, Copper doped lanthanum strontium ferrite for reduced temperature solid oxide fuel cells. Solid State Ionics, 2004, 175(1-4): p. 73-78
7. F. Tietz, Structural evolution of SC-containing zirconia electrolytes. Solid State Ionics, 1997, 100: p. 289-295
8. A.V. Shlyakhtina, Effect of non-stoichiometry and synthesis temperature on the structure and conductivity of $\text{Ln}_{2+x}\text{M}_{2-x}\text{O}_{7-x/2}$ ($\text{Ln} = \text{Sm}-\text{Gd}$; $\text{M} = \text{Zr}, \text{Hf}$; $x = 0-0.286$). Solid State Ionics, 2006, doi:10.1016/j.ssi.2006.11.001: p. in press
9. J.E. Weidenborner, Cation distribution and oxygen parameter in magnesium gallate, MgGa_2O_4 . Acta Crystallographica, 1966, 20(6): p. 761-764

6. Zusammenfassung

Ein Hauptziel dieser Arbeit war es, geeignete Materialien und Materialkombinationen für SOFC - Anwendungen zu untersuchen und zu entwickeln, die für den Betrieb im Temperaturbereich zwischen 600 °C und 750 °C geeignet sind.

6.1 Elektrolyte

Im ersten Hauptteil dieser Dissertation wurden hierzu aus der Materialklasse der sauerstoffionenleitenden Elektrolyte fünf Lanthangallate mit unterschiedlicher Dotierung mit Übergangsmetallen ausgewählt und mittels zweier verschiedener Synthesemethoden hergestellt. Die ausgewählten Materialien sind im einzelnen $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Ga}_{0.8}\text{Mg}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ (LSGM 2020), $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Ga}_{0.8}\text{Mg}_{0.17}\text{Fe}_{0.03}\text{O}_{3-\delta}$ (LSGMF3), $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Ga}_{0.8}\text{Mg}_{0.15}\text{Ni}_{0.05}\text{O}_{3-\delta}$ (LSGMN5), $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Ga}_{0.8}\text{Mg}_{0.15}\text{Co}_{0.05}\text{O}_{3-\delta}$ (LSGMC5) und $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Ga}_{0.8}\text{Mg}_{0.12}\text{Co}_{0.08}\text{O}_{3-\delta}$ (LSGMC8). Synthetisiert wurden die Elektrolytmaterialien zum einen klassisch über die Mischoxid-Methode, zum anderen nach einer Sol-Gel-Methode ausgehend von den Nitraten der Elemente (Pechini). Nach einer Kalzinierung bei 1000 °C und 6 Stunden an Luft zeigten sich bei allen Elektrolytmaterialien außer dem LSGM 2020 nennenswerte Anteile an Sekundärphasen. Der Anteil an Sekundärphasen ist hierbei umso höher, je höher der Dotierungsanteil mit Übergangsmetallen im LSGM ist. Anhand durchgeführter DTA/TG Messungen zeigte sich, dass die gewünschte Perovskitphase oberhalb 950 °C gebildet wird, wobei zusätzliches Dotieren mit Übergangsmetallionen die Bildungstemperatur weiter senkt. Die Bildung des Perovskiten konkurriert jedoch mit der von $\text{LaSrGa}_3\text{O}_7$ und LaSrGaO_4 . Das anschließende Sintern bei 1400 °C reduziert den Fremdphasenanteil, dennoch ist kein Elektrolytmaterial absolut phasenrein.

Die perovskitische Gitterstruktur wird ebenfalls durch die Dotierung beeinflusst. So bildete sich je nach dotiertem Übergangsmetall entweder die kubische (LSGM 2020 und LSGMF3) oder eine orthorhombisch verzerrte Perovskitstruktur (LSGMC5 und LSGMC8). Für das LSGMN5 kann hierzu keine genaue Aussage getroffen werden. Nasschemisch hergestelltes LSGMN5 zeigt eine kubische Gitterstruktur; LSGMN5 hergestellt über die Mischoxid-Methode zeigt dagegen eine orthorhombische Gitterstruktur. Dies wird durch geringe chemische Zusammensetzungsunterschiede der beiden Materialien hervorgerufen.

Für die weiteren Untersuchungen wurden zwei Serien von eisenhaltigem LSGM (LSGMF) hergestellt. An diesen Materialien wurde der Einfluss von unterschiedlichen A:B-Verhältnissen auf die kristallographische Struktur und die elektrische Leitfähigkeit untersucht. Die verwendeten Materialien waren hierbei im Einzelnen $(\text{La}_{0.85}\text{Sr}_{0.15})_x(\text{Ga}_{0.80}\text{Mg}_{0.17}\text{Fe}_{0.03})\text{O}_{3-\delta}$ (15/xxx) und $(\text{La}_{0.80}\text{Sr}_{0.20})_x(\text{Ga}_{0.80}\text{Mg}_{0.17}\text{Fe}_{0.03})\text{O}_{3-\delta}$ (20/xxx). Hierbei stellt „x“ das A:B-Verhältnis dar (xxx = 100·x in der Bezeichnung) und wird bei einem Wert ungleich 1 auch Nichtstöchiometrie bezeichnet, da hierbei die Kationenplätze des Perovskiten nicht mehr vollständig besetzt sind. So steigt der Fremdphasenanteil signifikant mit zunehmender Nichtstöchiometrie an. Durch diese Fremdphasen, welche hier hauptsächlich aus $\text{LaSrGa}_3\text{O}_7$ bestehen, wird das A:B-Verhältnis der Perovskitphase wieder auf den idealen Wert von 1 verschoben. Es konnte auch gezeigt werden, dass die Bildung der Fremdphasen die chemische Zusammensetzung der Perovskitphase verändert und damit auch Auswirkungen auf die kristallographische Struktur des Perovskiten haben kann.

So änderte sich das Elementarzellvolumen des kubischen Perovskiten innerhalb der 20/xxx-Reihe unwesentlich und beträgt bei Raumtemperatur ungefähr 59.625 nm³ (entsprechend 238.5 nm³ einer äquivalenten orthorhombische Elementarzelle). Innerhalb der 15/xxx – Materialien kam es jedoch aufgrund der Veränderung der chemischen Zusammensetzung der Perovskitphase zu einem Phasenübergang zwischen kubischer und orthorhombischer Perovskitstruktur. Zusätzlich änderte sich auch das Elementarzellvolumen innerhalb der

15/xxx Reihe. Das Elementarzellvolumen nimmt hierbei mit zunehmender Nichtstöchiometrie ab.

Somit werden die Leitfähigkeitswerte bei einer bestimmten Temperatur innerhalb der 20/xxx Reihe hauptsächlich von dem unterschiedlichen Fremdphasenanteil beeinflusst. Da die Fremdphasen eine reduzierte elektrische Leitfähigkeit gegenüber der Perovskitphase aufweisen, sinkt die elektrische Leitfähigkeit mit zunehmender Nichtstöchiometrie. Innerhalb der 15/xxx Reihe wird die elektrische Leitfähigkeit noch zusätzlich durch das sich ändernde Elementarzellvolumen geprägt. Dabei ist der Einfluss des Elementarzellvolumens auf die elektrische Leitfähigkeit größer als der Einfluss der Nichtstöchiometrie. Dennoch sind die erzielten elektrischen Leitfähigkeitswerte bei bestimmten Temperaturen innerhalb der 15/xxx-Reihe höher als für die 20/xxx-Reihe. Zudem zeigen die Materialien der 20/xx-Reihe eine stärkere Temperaturabhängigkeit der elektrischen Leitfähigkeit als die Materialien der 15/xxx Reihe, was besonders bei niedrigen Temperaturen auffällig ist.

Des Weiteren wurde in dieser Arbeit der Einfluss der Eisendotierung auf das elektrochemische und strukturelle Verhalten des Lanthangallats untersucht. Dies wurde an einer Probe mit der chemischen Zusammensetzung zu $(\text{La}_{0.85}\text{Sr}_{0.15})_{0.97}(\text{Ga}_{0.80}\text{Mg}_{0.17}\text{Fe}_{0.03})\text{O}_{3-\delta}$ (15/097) eingehend untersucht.

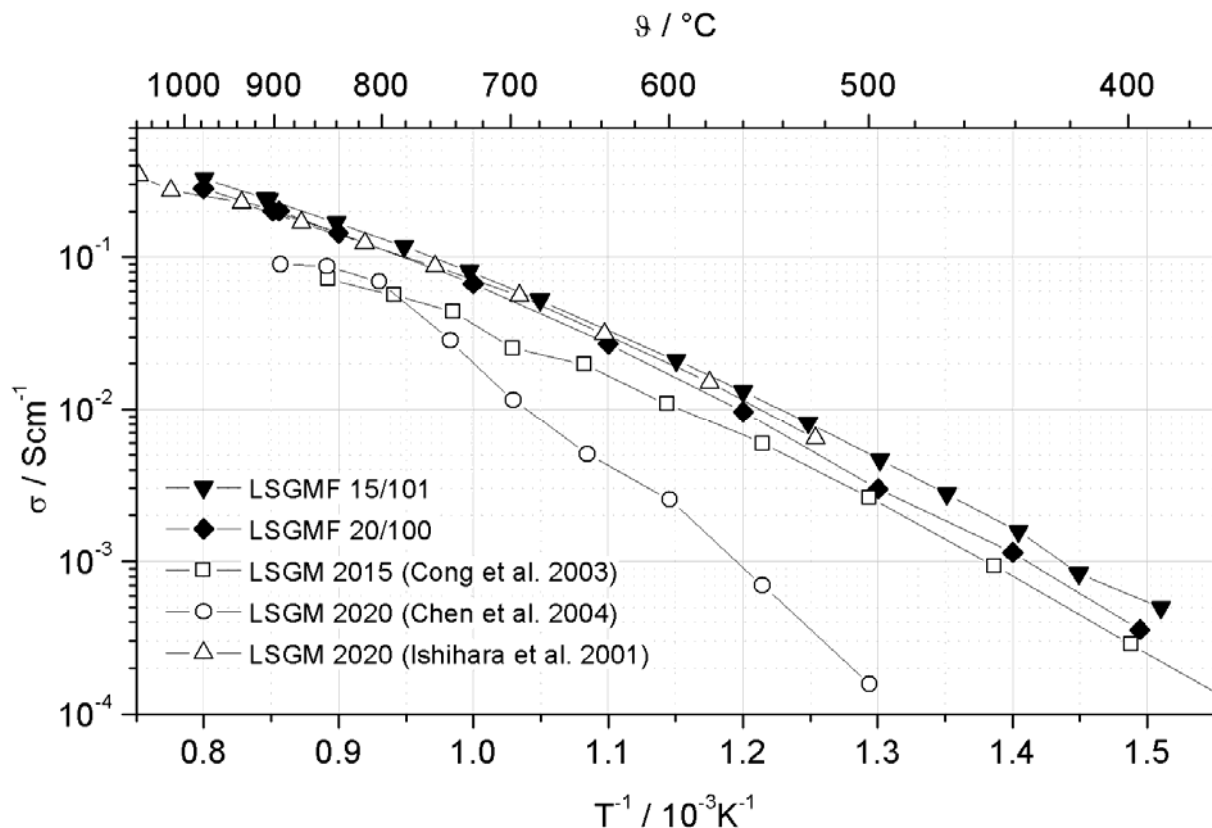


Abbildung 122. Vergleich der erzielten spezifischen elektrischen Leitfähigkeit der untersuchten Elektrolytmaterialien mit Literaturwerten [1-3].

Mittels Hochtemperatur-Röntgendiffraktometrie (HT-XRD) konnte gezeigt werden, dass im Temperaturbereich zwischen 400 °C und 1000 °C das LSGMF 151703 Material mehrere kleine strukturelle Umwandlungen erfährt und die kristallographische Struktur hierbei von der kubischen Perovskitstruktur bei 400 °C zur Orthorhombischen bei 1000 °C übergeht. Dieser Übergang findet jedoch nicht bei einer definierten Temperatur statt, sondern in dem Temperaturintervall zwischen 500 °C und 800 °C. Mithilfe gravimetrischer Messungen

konnte zudem eine Sauerstoffstöchiometrieänderung des Elektrolytmaterials oberhalb 500 °C nachgewiesen werden, welche aufgrund von Valenzänderung des zudosierten Eisens auftritt. Diese Veränderungen beeinflussen die elektrische Leitfähigkeit kaum, dafür haben sie Einfluss auf die dielektrischen Eigenschaften des Elektrolyten, hauptsächlich aufgrund der Valenzänderung des Eisens. Deshalb wurde zur weiteren Auswertung die Zeitkonstante τ betrachtet, welche aus einigen Modellparametern bei der Auswertung der Impedanzspektren errechnet wurde. Da die geometrieunabhängige Größe τ beide geometrisch abhängige Größen elektrische Leitfähigkeit und Kapazität beinhaltet, stellt sie einen empfindlichen Indikator für strukturelle und elektrochemische Änderungen dar. So konnten diese Änderungen auch durch die Messung der elektrischen Impedanz bestätigt werden.

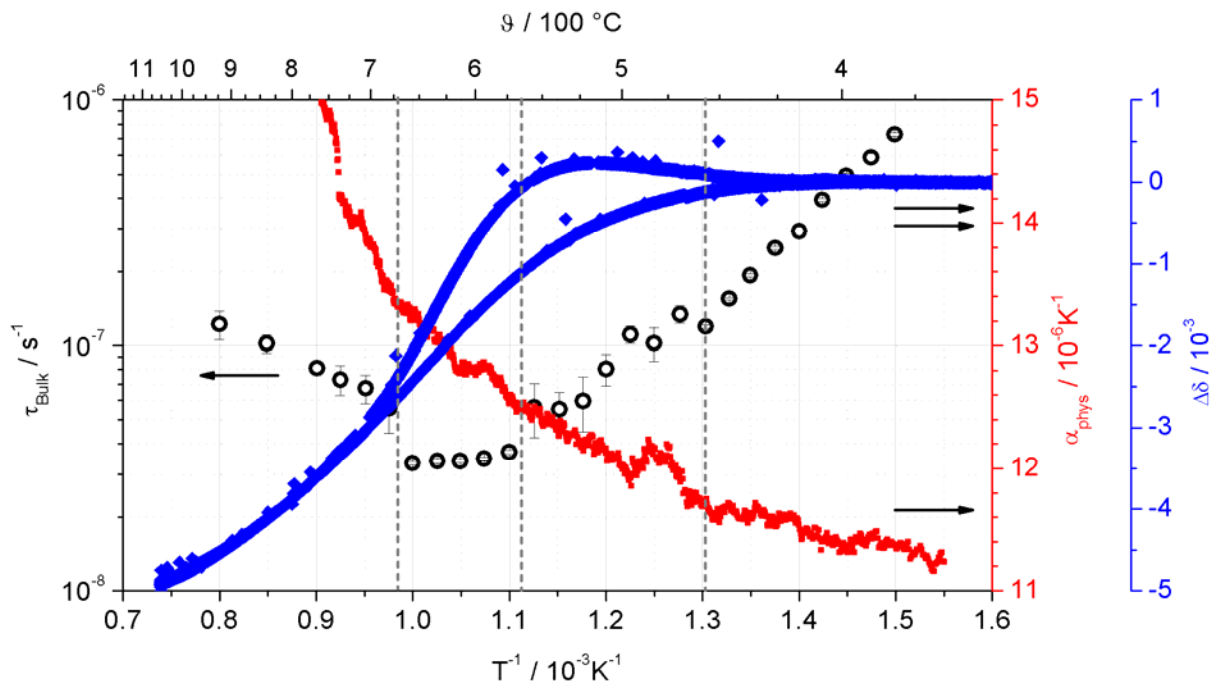


Abbildung 123. Korrelationen zwischen physikalischen thermischen Ausdehnungskoeffizienten, Zeitkonstante der Kornleitfähigkeit und Änderung der Sauerstoffstöchiometrie.

Mithilfe der ermittelten Aktivierungsenergien der elektrischen Leitfähigkeitswerte und den Ergebnissen der strukturellen und elektrochemischen Untersuchungen können folgende Aussagen über den Einfluss der Eisendotierung auf die elektrische Leitfähigkeit gemacht werden, wenn die Zeitkonstante als Maß für die Mobilität der Ladungsträger gedeutet wird:

- Unterhalb von 500 °C wird die elektrische Leitfähigkeit von der thermischen Aktivierung der Ladungsträger und somit deren Mobilität dominiert. Die Zahl der freien Ladungsträger, respektive Leerstellen, bleibt hierbei konstant.
- Oberhalb von 750 °C wird die Leitfähigkeit von der Änderung der Zahl der freien Ladungsträger dominiert. Die Mobilität der Ladungsträger scheint dabei leicht mit zunehmender Temperatur abzunehmen. Dies könnte ein Hinweis auf zunehmende elektronische Leitfähigkeit sein.
- In dem Temperaturbereich zwischen 500 °C und 750 °C kommt es zu einem Maximum der Mobilität, welche kaum Temperaturabhängigkeit zeigt. Dies scheint damit der optimale Temperaturbereich für die elektrische Leitfähigkeit dieses Materials zu sein, welcher auch der angestrebte Temperaturbereich für den Betrieb einer SOFC darstellt.

Tabelle 17. Zusammenfassung der Aktivierungsenergien für die Leitfähigkeitswerte und berechneten Zeitkonstanten der Kornleitfähigkeit.

Material	Aktivierungsenergie der elektrischen Leitfähigkeit [eV]			
	Hochtemperatur (>750 °C)		Niedertemperatur (<500 °C)	
	σ	τ	σ	τ
15/xxx	0.57 ± 0.02	0.35 ± 0.01	0.88 ± 0.01	-0.79 ± 0.02
20/xxx	0.61 ± 0.01	0.10 ± 0.01	0.94 ± 0.02	-0.97 ± 0.05

6.2 Kathodenmaterialien

Im zweiten Hauptteil der Dissertation wurden nach dem derzeitigen Stand der Technik geeignete Kathodenmaterialien ausgesucht, hergestellt und charakterisiert. Dabei wurde der Schwerpunkt auf das elektrochemische Verhalten gelegt. Die Phasenreinheit wurden mittels XRD Messungen an den kalzinierten Materialien überprüft. Das elektrochemische Verhalten wurde anhand des temperaturabhängigen Sauerstoffein- bzw. -ausbaus in 20% O₂+Ar, während der Reduktion in Stickstoffatmosphäre und in Stickstoffatmosphäre bewertet. Diese Untersuchungen wurden im Temperaturbereich von 400 °C bis 1050 °C durchgeführt. La_{0,65}Sr_{0,3}MnO_{3-δ} (LaSrMn) und La_{0,6}Sr_{0,4}Co_{0,2}Fe_{0,8}O_{3-δ} (LaSrCoFe) wurden hier als Referenzmaterialien ausgewählt, da diese etablierte Kathodenmaterialien bei gegenwärtigen SOFC- Anwendungen sind. Des Weiteren wurden die Samarium-basierenden Perovskite Sm_{0,65}Sr_{0,3}MnO_{3-δ} (SmSrMn) und Sm_{0,6}Sr_{0,4}CoO_{3-δ} (SmSrCo), die Lanthanferrite La_{0,6}Sr_{0,35}FeO_{3-δ} (LaSrFe) und La_{0,7}Sr_{0,3}Cu_{0,2}Fe_{0,8}O_{3-δ} (LaSrCuFe), ein Lanthancuprat La_{0,7}Sr_{0,3}CuO_{3-δ} (LaSrCu) und Lanthannickelat La_{1,6}Sr_{0,4}NiO_{4+δ} (LaSrNi) als alternative Kathodenmaterialien ausgewählt.

Tabelle 18. Berechnete maximale Änderung der Sauerstoffstöchiometrie der Kathodenmaterialien im Temperaturbereich von 400 °C bis 1050 °C. Wert mit (*) ist nur bis 950 °C ermittelt.

Kathode	Änderung der Sauerstoffstöchiometrie $ \Delta\delta $ im Temperaturbereich zwischen 400 °C und 1050 °C		
	in 20% O ₂ +Ar	von 20% O ₂ nach N ₂	in N ₂
LaSrMn	≈ 0.005	≈ 0.05 (*)	≈ 0.01
SmSrMn	≈ 0.002	0.17	≈ 0.01
SmSrCo	0.230	0.30	≈ 0.01
LaSrCoFe	0.105	0.19	≈ 0.02
LaSrFe	≈ 0.080	0.07	≈ 0.01
LaSrCuFe	0.125	0.29	< 0.01
LaSrCu	0.260	0.39	< 0.01
LaSrNi	≈ 0.007	≈ 0.03	≈ 0.01

Das LaSrNi stellt hierbei eine Ausnahme von den untersuchten perovskitischen Materialien dar, da es eine K₂NiF₄-Gitterstruktur besitzt. Leider konnte dieses Material trotz nasschemischer Präparation und eingehender Analyse des Kalzinierungsprozesses nicht phasenrein

hergestellt werden. Zudem führt die zusätzliche Strontium-Dotierung des Lanthannickelats zu einer hohen Empfindlichkeit gegenüber Feuchtigkeit, was zum strukturellen Versagen der gesinterten Proben innerhalb weniger Tage bei Raumtemperatur an Luft zur Folge hat, und möglicherweise eine Folge der noch vorhandenen Fremdphasen ist. Elektrochemisch zeigt dieses Material jedoch die geringste Änderung der Sauerstoffstöchiometrie, sowohl in oxidierender Atmosphäre, beim Wechsel zu leicht reduzierenden Bedingungen in Stickstoffatmosphäre als auch in Stickstoff. Dies deutet auf eine hohe chemische Stabilität des Materials auch unter stärker reduzierenden Bedingungen wie wasserstoffangereicherten Atmosphären.

Ähnliche Probleme bei der Herstellung wie bei LaSrNi sind für das LaSrCu zu beobachten. Dieses ebenfalls nasschemisch hergestellte Material konnte ebenfalls nicht phasenrein hergestellt werden, trotz verlängerter Kalzinierungsdauer. Zudem treten bei diesem Material oberhalb 1050 °C Schmelzphasen auf, die Bildung der Perovskitphase findet jedoch erst oberhalb von 900 °C in nennenswertem Maße statt. Somit steht nur ein kleiner Temperaturbereich für die Verarbeitung des Materials zur Verfügung. Weiterhin kommt erschwerend hinzu, dass dieses Material aufgrund von Sauerstoffabgabe bei ungefähr 975 °C an Luft eine komplexe Phasenumwandlung durchläuft. Da dies ebenso beim Wechsel in Stickstoffatmosphäre auftritt, kann dieses Material für den Einsatz in einer SOFC nicht empfohlen werden.

Die restlichen Materialien konnten phasenrein hergestellt werden. Die Manganite LaSrMn und SmSrMn zeigen ähnlich wie LaSrNi einen geringen temperaturinduzierten Ein- bzw. Ausbau von Sauerstoff unter allen untersuchten Bedingungen. Damit dürften diese Materialien ebenfalls unter reduzierenden Bedingungen chemisch stabil bleiben.

Das SmSrCo zeigt dagegen neben dem LaSrCu eine der höchsten Änderungen der Sauerstoffstöchiometrie sowohl unter oxidierenden Bedingungen als auch beim Wechsel zu niedrigeren Sauerstoffpartialdrücken in Stickstoffatmosphäre. Somit ist zu erwarten, dass dieses Material beim Einsatz in einer SOFC als Kathodenmaterial aufgrund der zu erwartenden Destabilisierung der perovskitischen Struktur nicht geeignet ist.

Von den Lanthanferriten LaSrFe, LaSrCoFe und LaSrCuFe besitzt das LaSrFe die höchste chemische Stabilität und LaSrCuFe die Geringste, wird die Änderung der Sauerstoffstöchiometrie hierzu als Maß benutzt. Dennoch zeigt das LaSrCuFe keine Anzeichen von Zersetzung unter reduzierenden Bedingungen.

6.3 Kompatibilität Kathode/Elektrolyt

Im dritten Hauptteil dieser Dissertation wurde die chemische Kompatibilität mit vorgesintertem Elektrolytmaterial und kalziniertem Kathodenmaterial eingehend untersucht. Die Pulvermischungen aus je einem Masseteil Kathoden- und einem Masseteil Elektrolytmaterial wurden bei 1200 °C und 100 Stunden an Luft ausgelagert. Lediglich die Mischungen mit LaSrCu wurden bei 950 °C ausgelagert, da das Auftreten von Schmelzphasen und Effekte durch Zersetzung des LaSrCu vermieden werden sollten.

Als Elektrolytmaterialien wurden ein eisenfreies LSGM 1520 und ein mit 1 mol% Manganoxid dotiertes 19ScSZ verwendet, welche, wie zuvor erwähnt, vorgesintert und anschließend gemahlen wurden. Dies sollte die Herstellungsbedingungen möglichst realistisch wiedergeben, bei gleichzeitiger Maximierung der Kontaktfläche zwischen Elektrolyt und Kathode. Zudem ist durch die verlängerte Auslagerungszeit eine verstärkte Bildung von Fremdphasen zu erwarten, welche während des Sintervorgangs auftreten können. Des Weiteren können diese Bedingungen Tendenzen für diffusionsbedingte Degradationsprozesse liefern, welche bei reduzierten Temperaturen über einen deutlich längeren Zeitraum auftreten und zur Verringerung der Zellleistung beim Betrieb einer SOFC beitragen können.

Tabelle 19. Einschätzung der chemischen Verträglichkeit für die verschiedenen Kathoden/Elektrolyt-Paarungen nach Auslagerung bei 1200 °C und 100 Stunden an Luft.

Kathode	Chemische Zusammensetzung	Chemische Verträglichkeit mit	
		... LSGM	... ScSZ
LaSrMn	$\text{La}_{0,65}\text{Sr}_{0,3}\text{MnO}_{3-\delta}$	++	++
SmSrMn	$\text{Sm}_{0,65}\text{Sr}_{0,3}\text{MnO}_{3-\delta}$	+	+
SmSrCo	$\text{Sm}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{CoO}_{3-\delta}$	++	--
LaSrCoFe	$\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{Co}_{0,2}\text{Fe}_{0,8}\text{O}_{3-\delta}$	+	-
LaSrFe	$\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,35}\text{FeO}_{3-\delta}$	++	+
LaSrCuFe	$\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{Cu}_{0,2}\text{Fe}_{0,8}\text{O}_{3-\delta}$	+	++
LaSrCu	$\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{CuO}_{3-\delta}$	--	-
LaSrNi	$\text{La}_{1,6}\text{Sr}_{0,4}\text{NiO}_{4+\delta}$	--	-

In Tabelle 19 ist eine Bewertung der chemischen Kompatibilität der einzelnen Kathoden/Elektrolyt-Mischungen auf Basis der durchgeführten Untersuchungen gegeben. Dabei wurde berücksichtigt:

- Die Anzahl der auftretenden Fremdphasen und deren Eigenschaften; je weniger davon auftreten, umso besser ist die Kombination geeignet.
- Die Veränderung der Gitterstruktur; insbesondere für das Elektrolytmaterial, da die elektrische Leitfähigkeit besonders stark von der jeweiligen kristallographischen Gitterstruktur abhängig ist.
- Auftreten von Rissen zwischen Elektrolyt und Kathode; diese führen zu reduzierten Kontaktflächen und somit zu erhöhten Übergangswiderständen im Betrieb der SOFC.
- Chemische Veränderung bzw. Anreicherung einzelner Elemente in den jeweiligen Materialien; je geringer diese Veränderungen sind, umso länger bleiben die ursprünglichen Materialeigenschaften vorhanden.

Somit bedeutet in Tabelle 19 die Bewertung:

- ,++': Gute Kompatibilität mit keinen oder nur geringen Auswirkungen auf die chemische Zusammensetzung der einzelnen Komponenten. Es ist eine geringe Degradation beim Betrieb in einer SOFC aufgrund chemischer Reaktionen zu erwarten.
- ,+': Bedingte Kompatibilität. Es wurden Sekundärphasen, signifikante Diffusionsprozesse oder Ablösungen beobachtet. Deren Einfluss ist ohne weitergehende Untersuchungen jedoch nicht auf Betriebsbedingungen bei deutlich niedrigeren Temperaturen übertragbar. Durch Einführen einer dünnen Haft- oder Diffusionssperrschicht kann die chemische Kompatibilität oder Haftung verbessert werden.
- ,-' : Schlechte Kompatibilität. Es treten beträchtliche Mengen an Fremdphasen, starke Diffusionsprozesse oder starke Ablösungen auf. Eine Verwendung solch einer Kombination ohne eine Haft- oder Diffusionssperrschicht ist aus chemischer Sicht nicht empfehlenswert.
- ,--': Keine Kompatibilität. Die Struktur oder chemische Zusammensetzung eines oder beider Materialien ist stark verändert, so dass eine Verwendung dieser Kombination ohne dichte Zwischenschicht nicht möglich ist.

Aus dieser Bewertung geht LaSrMn als eindeutiger Favorit für beide Elektrolytmaterialien hervor. Dies ist auf die geringe chemische Reaktivität bzw. die hohe chemische Stabilität des LaSrMn zurückzuführen.

LaSrNi und LaSrCu zeigen ausgeprägte chemische Reaktionen mit beiden Elektrolytmaterialien und sind somit nicht direkt verwendbar für SOFC-Anwendungen.

Für ScSZ zeigt LaSrCuFe trotz des Auftretens einer Sekundärphase eine gute Kompatibilität. Die Haftung der Sekundärphase ist zwischen Elektrolyt und Kathode recht gut und die ermittelte Porosität scheint nur auf Sinterschrumpfung zu beruhen. Zudem fand nur bei dieser Materialpaarung eine nachträgliche Dichtsinterung des ScSZ-Elektrolyten statt, wobei auch kleine Poren im Elektrolyt abgebaut werden. Dies kann die Leistungsfähigkeit einer SOFC zusätzlich steigern.

Weitere mögliche Kathodenmaterialien für die Verwendung mit dem ScSZ Elektrolyten sind SmSrMn und LaSrFe.

Für den LSGM-Elektrolyten stellen neben dem LaSrMn die Kathoden SmSrCo und LaSrFe gute alternative Materialien dar.

6.4 Gesamtbetrachtung

Das Ziel der vorliegenden Dissertation war es, neue Materialien für den Einsatz in oxidischen Hochtemperatur-Brennstoffzellen zu untersuchen und zu bewerten. Dabei wurde ein Schwerpunkt auf den in Zukunft interessanten Temperaturbereich zwischen 600 °C und 750 °C gelegt. Als alternativen Elektrolyten zum bisherigen Standard 8YSZ wurden mit Eisen, Strontium und Magnesium dotierte Lanthangallate (LSGMF) untersucht. Eine optimale chemische Zusammensetzung für den Elektrolyten bezüglich der elektrischen Leitfähigkeit ist hierbei $\text{La}_{0.85}\text{Sr}_{0.15}\text{Ga}_{0.80}\text{Mg}_{0.17}\text{Fe}_{0.03}\text{O}_{3-\delta}$. Dieser Elektrolyt sollte mit den Kathodenmaterialien $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.35}\text{MnO}_{3-x}$ (LaSrMn), $\text{Sm}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{CoO}_{3-x}$ (SmSrCo) und $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.35}\text{FeO}_{3-x}$ (LaSrFe) kaum chemische Reaktionen zeigen und somit eine geringe Degradation im Langzeitbetrieb aufweisen. Da LaSrMn und LaSrFe bei den gewünschten reduzierten Betriebstemperaturen geringe katalytische Aktivität aufweisen, stellt SmSrCo somit eine gute Wahl als Kathodenmaterial dar. Dennoch tritt bei der LSGMF-SmSrCo-Paarung ein starker Gradient insbesondere für Lanthan an der Grenzschicht auf, welcher über längere Zeit gesehen zu Diffusionseffekten und somit wahrscheinlich zur Degradation der SOFC-Leistung führt. Zudem ist die chemische Stabilität des SmSrCo unter reduzierenden Bedingungen aufgrund des leichten und mengenmäßig großen Sauerstoffein- bzw. -ausbaus besonders beim Betrieb einer SOFC gefährdet. Somit sind weitere aussichtreiche Kandidaten als Kathodenmaterialien in Verbindung mit LSGMF die Kathodenmaterialien $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-x}$ (LaSrCoFe) und $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Cu}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-x}$ (LaSrCuFe). Hier ist jedoch das LaSrCuFe vorzuziehen, da hierbei zum Einen das bei der Herstellung der Kathode teure und wegen seiner Toxizität mit entsprechend hohem Sicherheitsaufwand zu verarbeitende Kobalt vermieden wird. Zum Anderen scheint Kupfer einen positiven Einfluss auf eine dichte Versinterung des Elektrolyten zu haben.

6.5 Literatur

1. T Ishihara, Oxide ion conductivity in $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Ga}_{0.8}\text{Mg}_{0.2-x}\text{Ni}_x\text{O}_3$ perovskite oxide and application for the electrolyte of solid oxide fuel cells. *Journal of Materials Science*, 2001, 36: 1125-1131
2. Ligong Cong, Synthesis and characterization of IT-electrolyte with perovskite structure $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Ga}_{0.85}\text{Mg}_{0.15}\text{O}_{3-\delta}$ by glycine-nitrate combustion method. *Journal of Alloys and Compounds*, 2003, 348: 325-331
3. Te-Yuan Chen, Comparison of dissolution behavior and ionic conduction between Sr and/or Mg doped LaGaO_3 and LaAlO_3 . *Journal of Power Sources*, 2004, 132: 1-10

7. Anhang

Im folgenden Anhang werden detailliert die Ergebnisse von

- o DTA /TG – Untersuchungen
- o HT-XRD- Diffraktometrischen Untersuchungen sowie
- o Ergebnissen der chemischen Kompatibilitätsuntersuchungen

zusammengefasst, die im Hauptteil der Arbeit nur exemplarisch gezeigt und diskutiert werden konnten.

7.1 DTA/TG-Analyse der Kathodenmaterialien

Die DTA/TG Messungen sollen Hinweise zur Stabilität der Kathodenmaterialien in Stickstoffatmosphäre liefern. Dabei wird unterschieden zwischen dem oxidierten oder schon reduzierten Zustand der Materialien. Da die Sauerstoffstöchiometrie der Materialien nicht genau bekannt ist, wird für jedes Material ein Umrechnungsfaktor zwischen relativer Masseänderung und Änderung der Sauerstoffstöchiometrie gegeben. Zur Umrechnung benötigten Valenzen der Übergangsmetalle in den Kathodenmaterialien finden sich im Kapitel 4.

7.1.1 Verhalten der oxidierten Kathodenmaterialien in Stickstoffatmosphäre

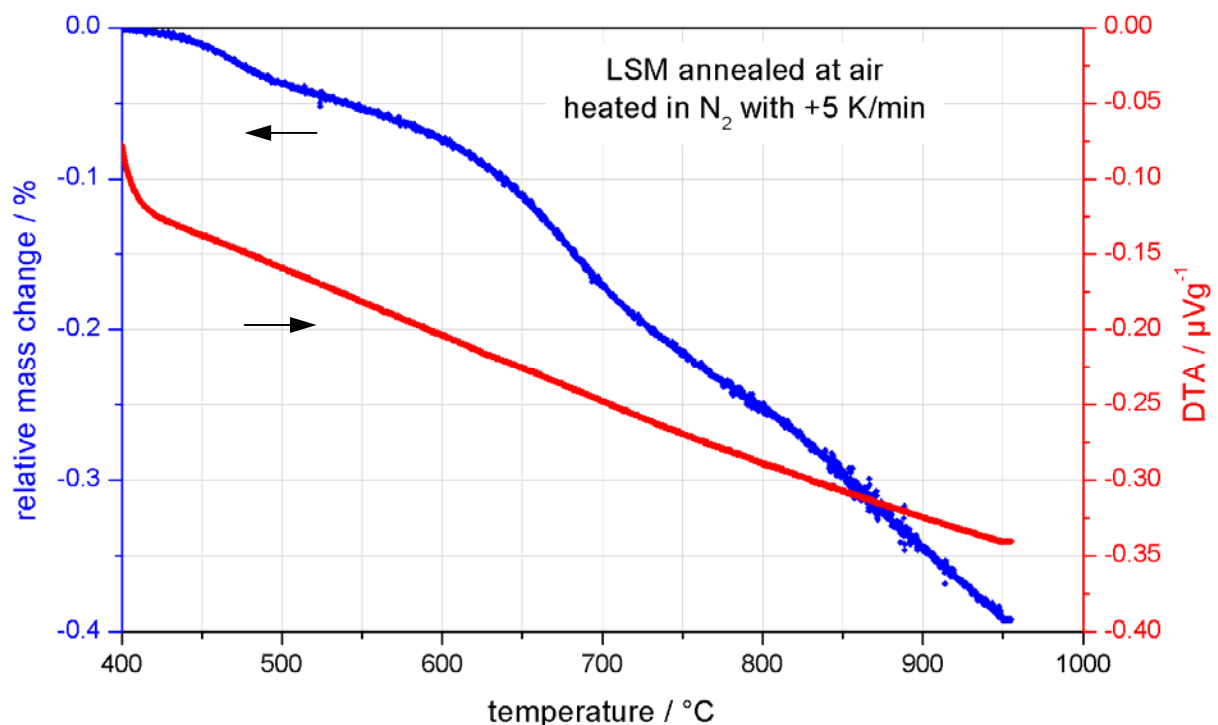


Abbildung 124. DTA/TG – Untersuchung von an Luft oxidiertem LaSrMn während des Erhitzens in Stickstoffatmosphäre.

Eine relative Masseänderung von $|\Delta m/m_0| = 1\%$ entspricht einer Änderung der Sauerstoffstöchiometrie $|\Delta \delta|$ von 0.01337.

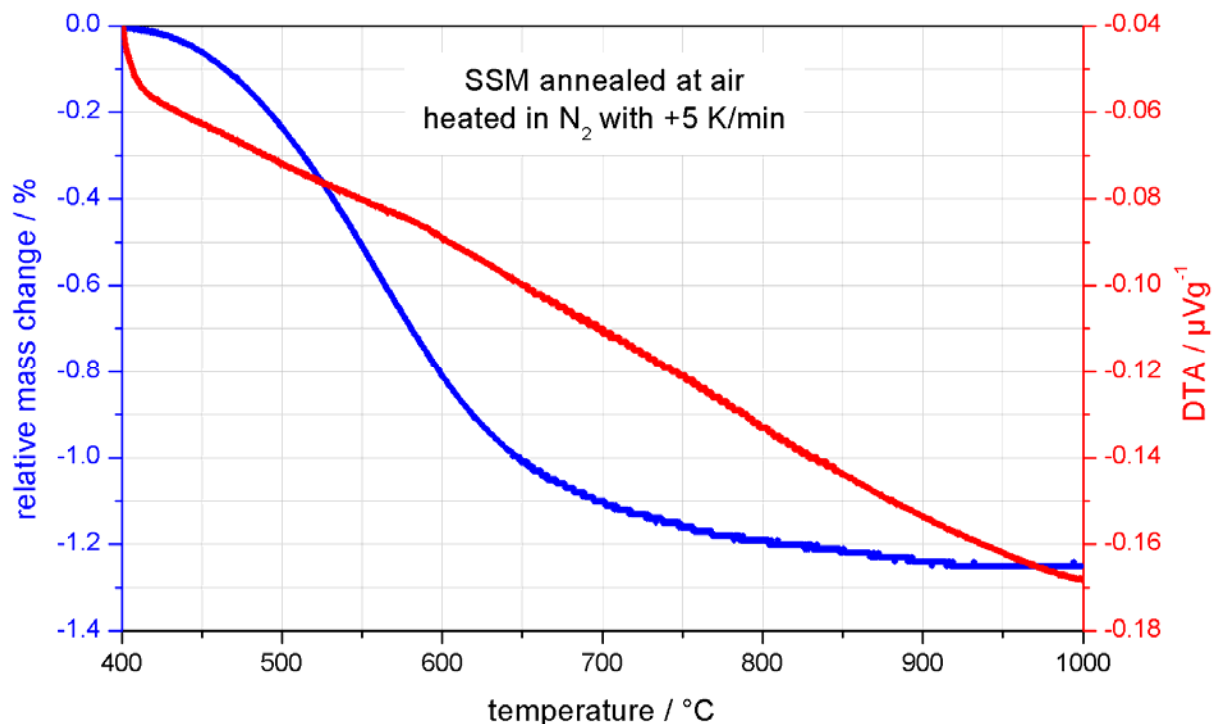


Abbildung 125. DTA/TG – Untersuchung von an Luft oxidiertem SmSrMn während des Erhitzens in Stickstoffatmosphäre.

Eine relative Masseänderung von $|\Delta m/m_0| = 1\%$ entspricht einer Änderung der Sauerstoffstöchiometrie $|\Delta \delta|$ von 0.01337.

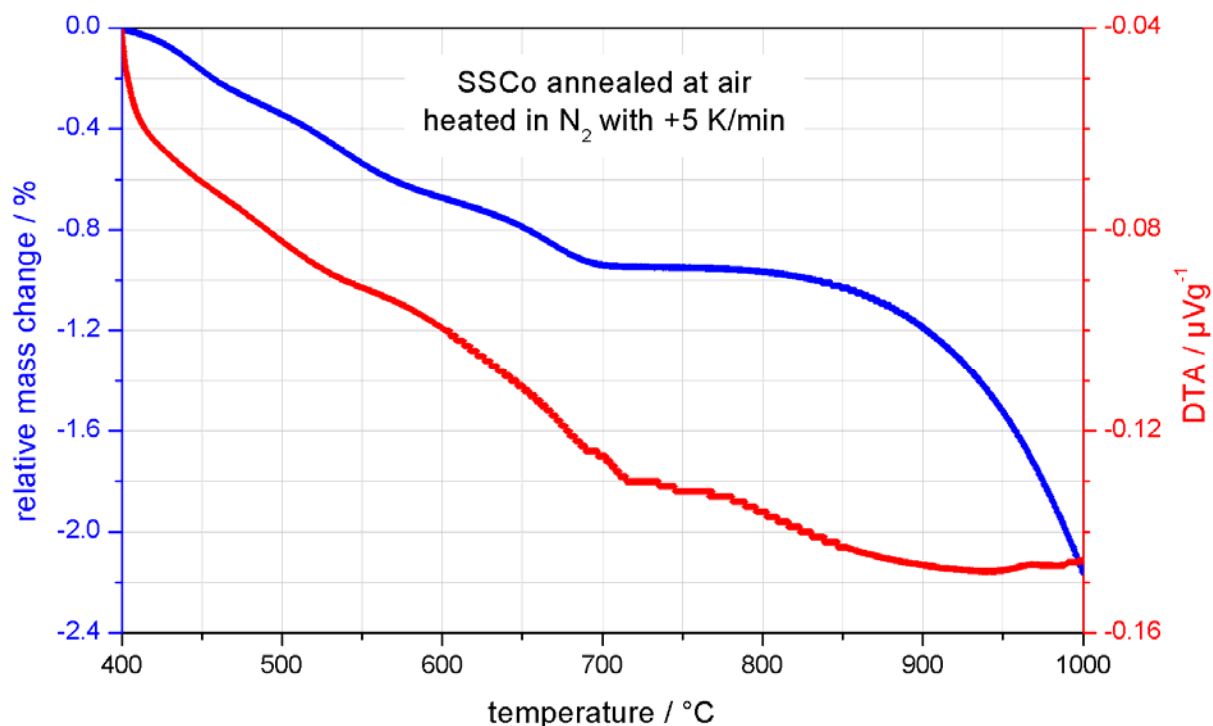


Abbildung 126. DTA/TG – Untersuchung von an Luft oxidiertem SmSrCo während des Erhitzens in Stickstoffatmosphäre.

Eine relative Masseänderung von $|\Delta m/m_0| = 1\%$ entspricht einer Änderung der Sauerstoffstöchiometrie $|\Delta \delta|$ von 0.01381.

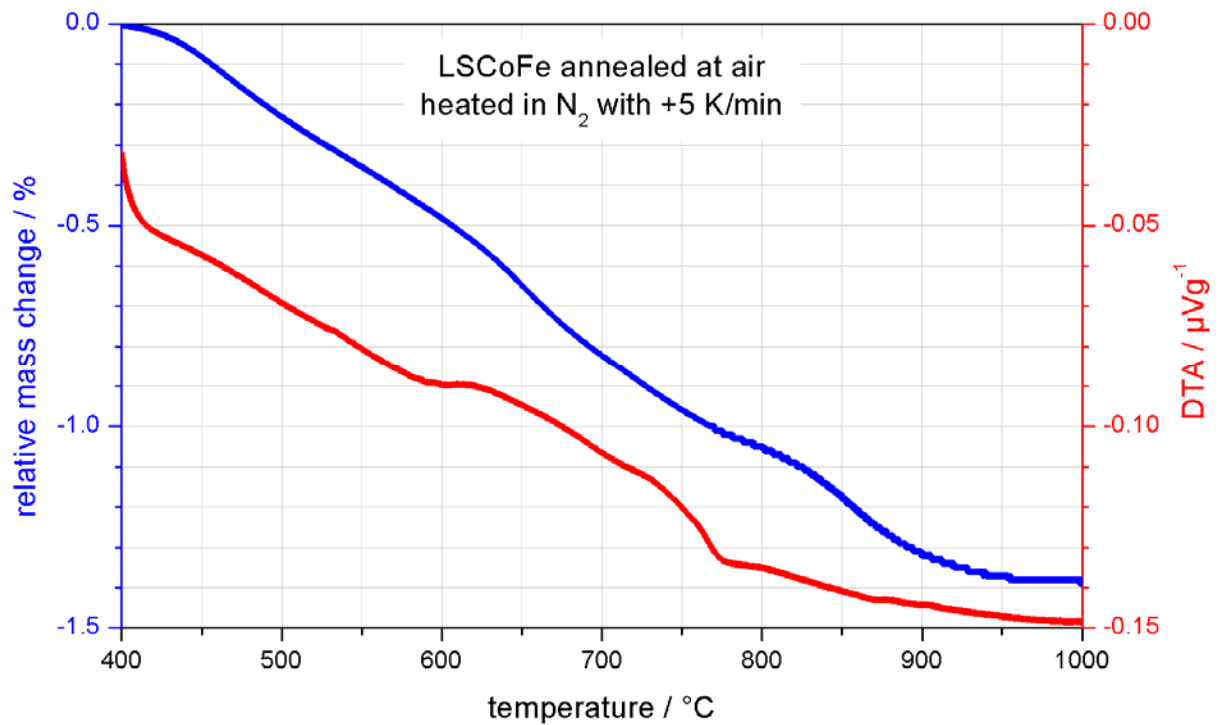


Abbildung 127. DTA/TG – Untersuchung von an Luft oxidiertem LaSrCoFe während des Erhitzens in Stickstoffatmosphäre.

Eine relative Masseänderung von $|\Delta m/m_0| = 1\%$ entspricht einer Änderung der Sauerstoffstöchiometrie $|\Delta\delta|$ von 0.01373.

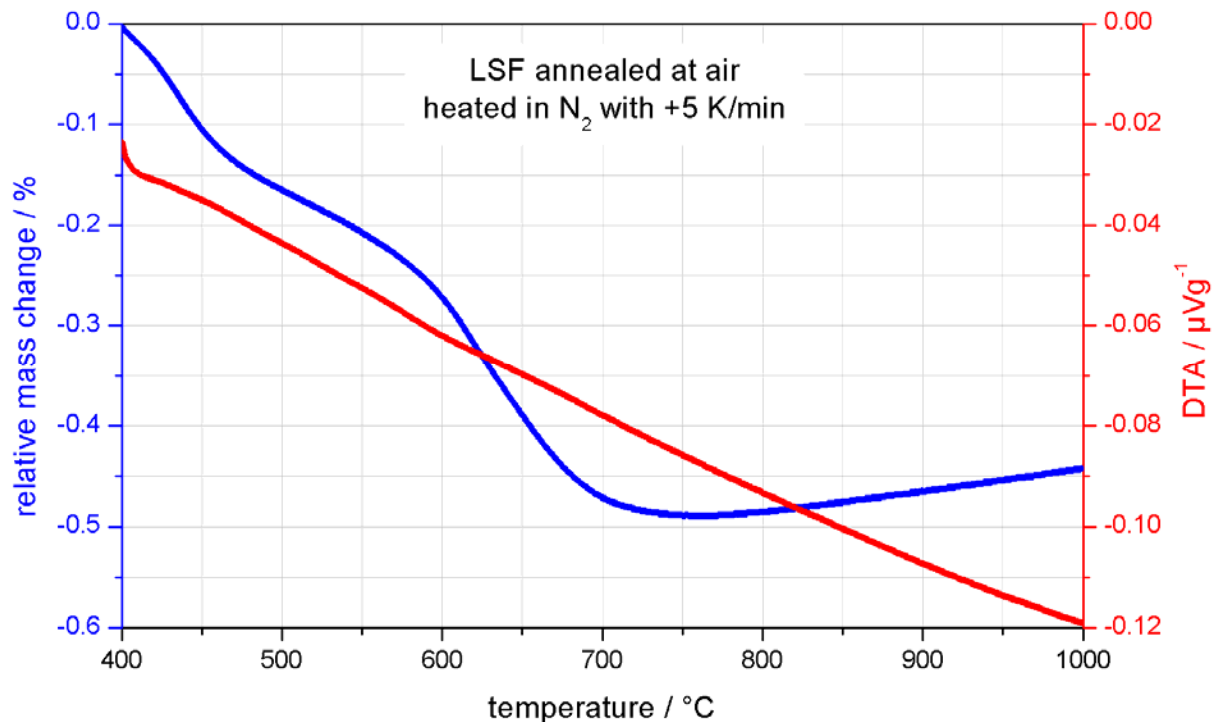


Abbildung 128. DTA/TG – Untersuchung von an Luft oxidiertem LaSrFe während des Erhitzens in Stickstoffatmosphäre.

Eine relative Masseänderung von $|\Delta m/m_0| = 1\%$ entspricht einer Änderung der Sauerstoffstöchiometrie $|\Delta\delta|$ von 0.01337.

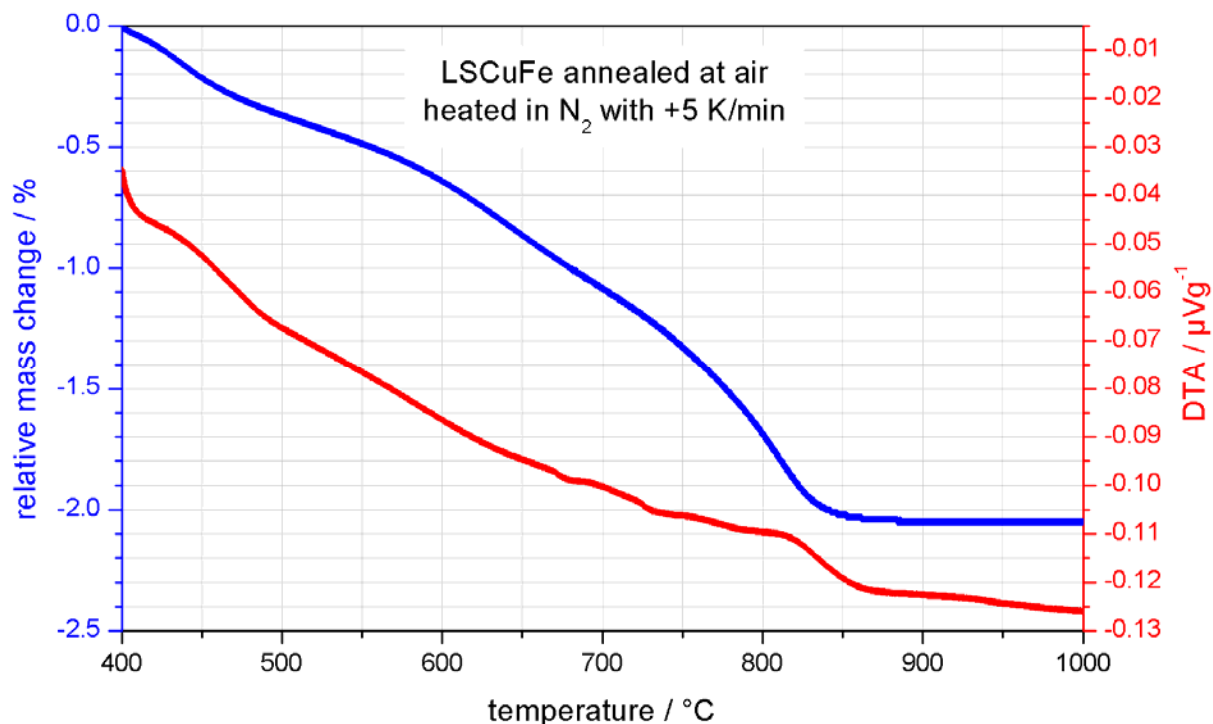


Abbildung 129. DTA/TG – Untersuchung von an Luft oxidiertem LaSrCuFe während des Erhitzens in Stickstoffatmosphäre.

Eine relative Masseänderung von $|\Delta m/m_0| = 1\%$ entspricht einer Änderung der Sauerstoffstöchiometrie $|\Delta\delta|$ von 0.01406.

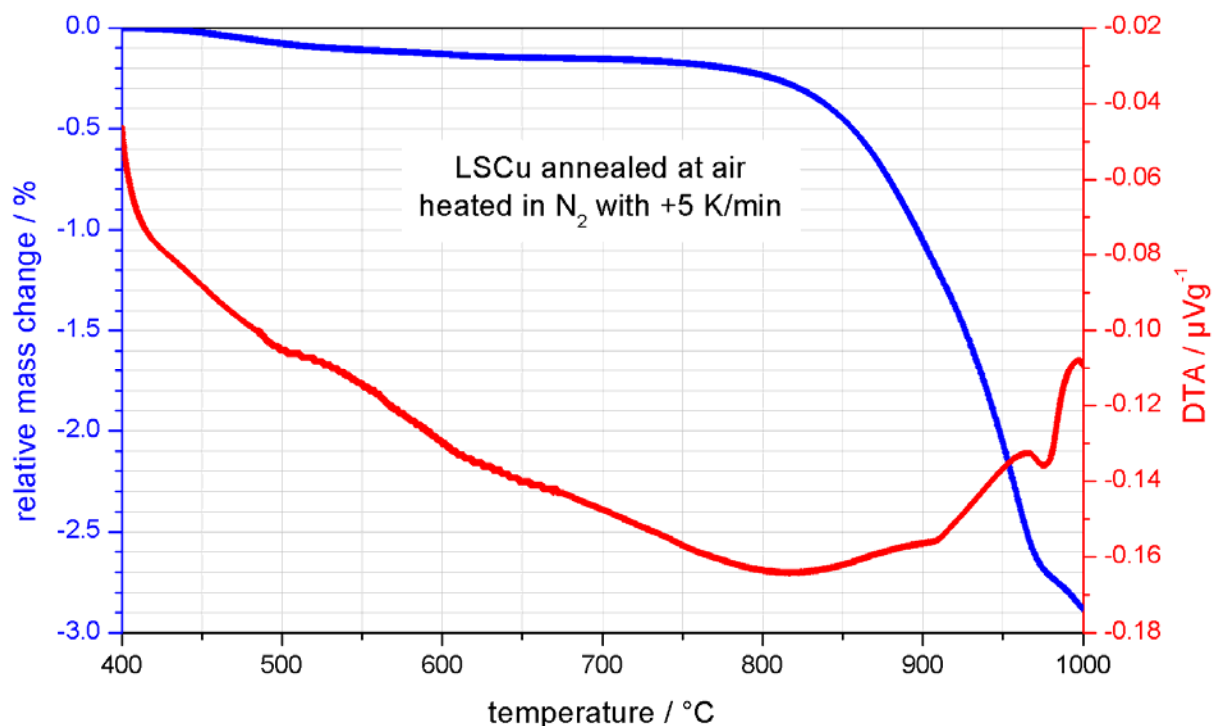


Abbildung 130. DTA/TG – Untersuchung von an Luft oxidiertem LaSrCu während des Erhitzens in Stickstoffatmosphäre.

Eine relative Masseänderung von $|\Delta m/m_0| = 1\%$ entspricht einer Änderung der Sauerstoffstöchiometrie $|\Delta\delta|$ von 0.01335.

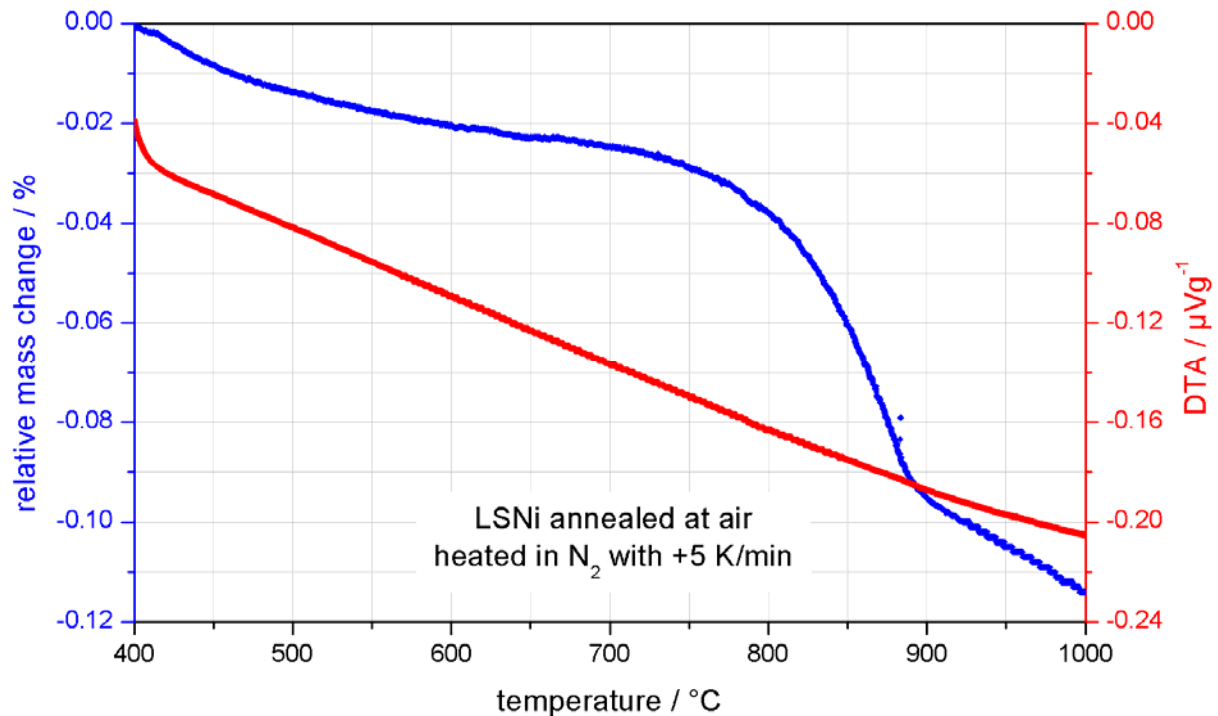


Abbildung 131. DTA/TG – Untersuchung von an Luft oxidiertem LaSrNi während des Erhitzens in Stickstoffatmosphäre.

Eine relative Masseänderung von $|\Delta m/m_0| = 1\%$ entspricht einer Änderung der Sauerstoffstöchiometrie $|\Delta \delta|$ von 0.02355.

7.1.2 Verhalten der in Stickstoffatmosphäre reduzierten Kathodenmaterialien in Stickstoffatmosphäre

Abkühlphase

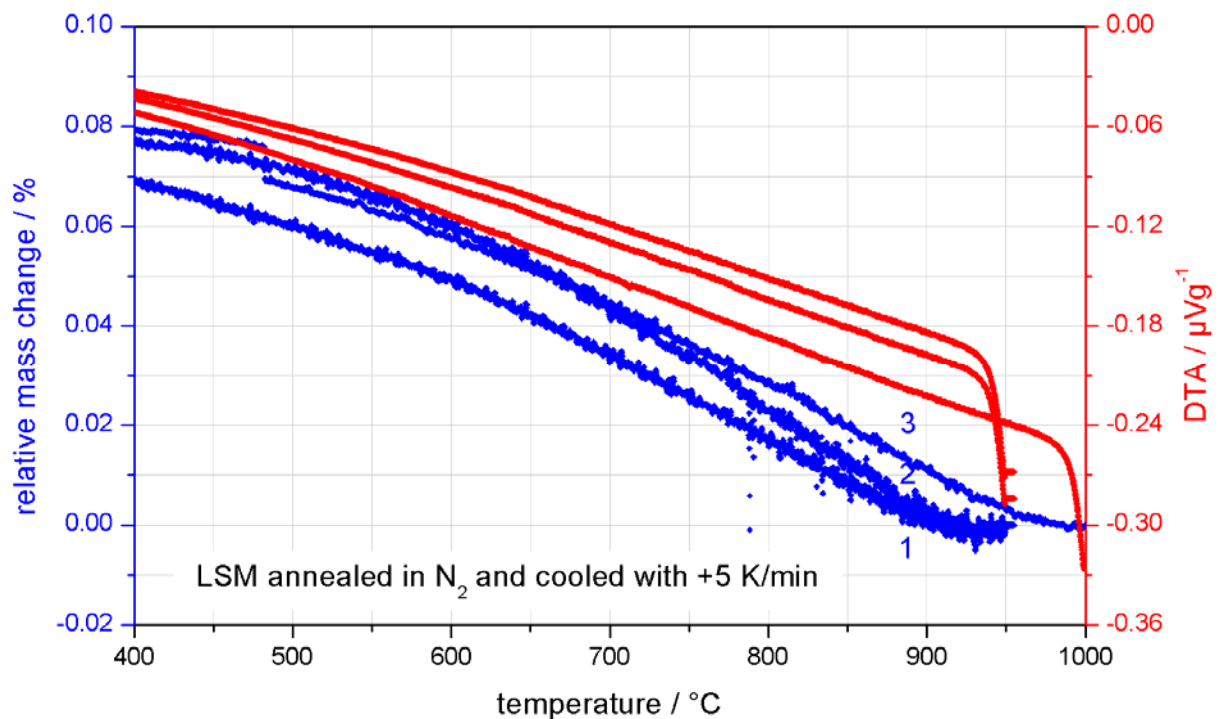


Abbildung 132. Abkühlsegment der DTA/TG-Messung des LaSrMn in Stickstoffatmosphäre.

Eine relative Masseänderung von $|\Delta m/m_0| = 1\%$ entspricht einer Änderung der Sauerstoffstöchiometrie $|\Delta\delta|$ von 0.01337.

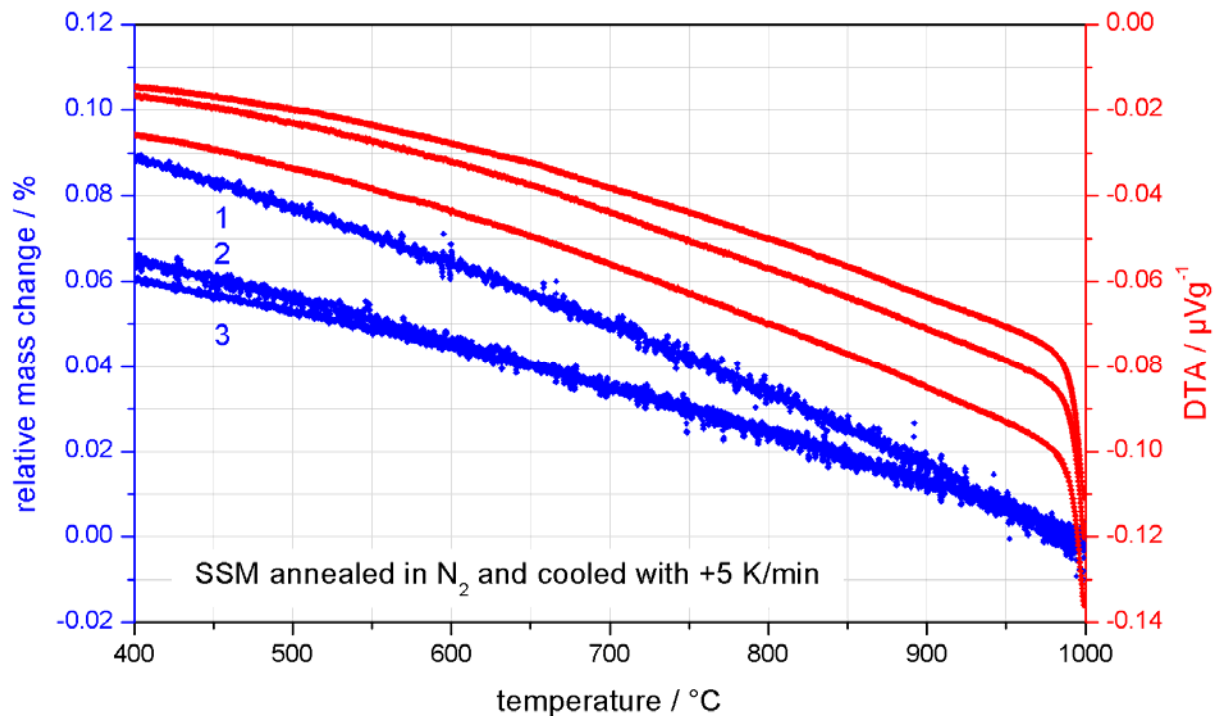


Abbildung 133. Abkühlsegment der DTA/TG-Messung des SmSrMn in Stickstoffatmosphäre.

Eine relative Masseänderung von $|\Delta m/m_0| = 1\%$ entspricht einer Änderung der Sauerstoffstöchiometrie $|\Delta\delta|$ von 0.01337.

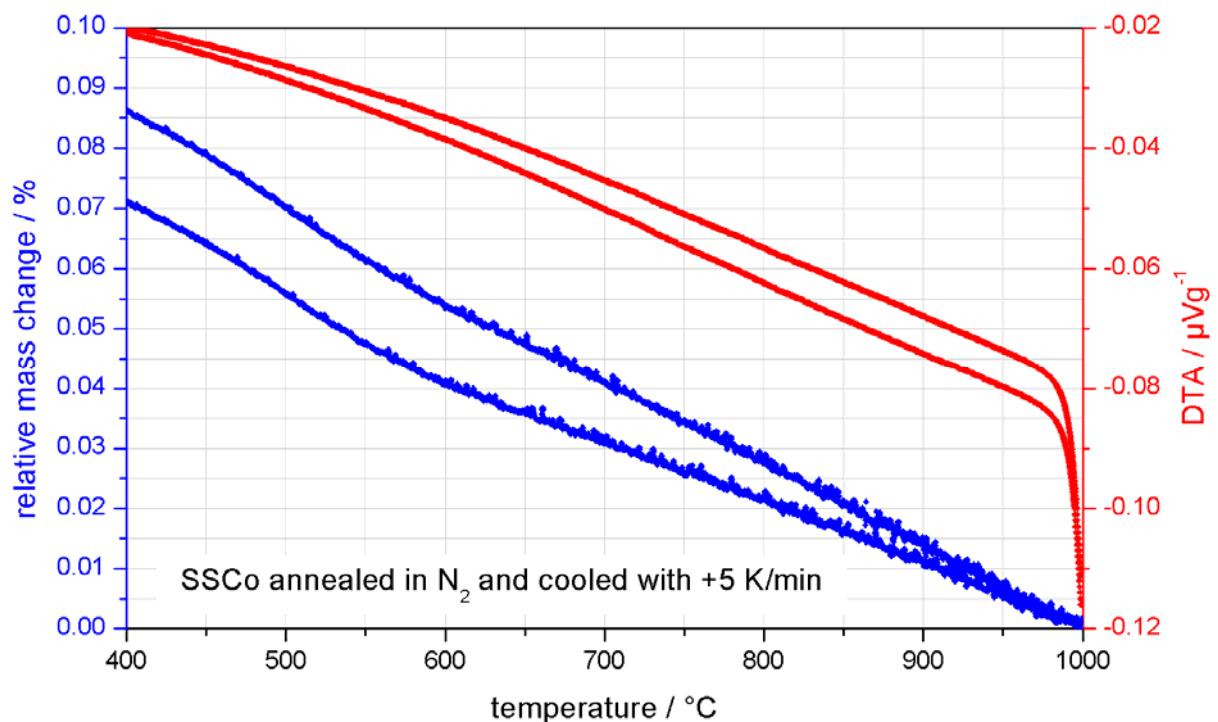


Abbildung 134. Abkühlsegment der DTA/TG-Messung des SmSrCo in Stickstoffatmosphäre.

Eine relative Masseänderung von $|\Delta m/m_0| = 1\%$ entspricht einer Änderung der Sauerstoffstöchiometrie $|\Delta\delta|$ von 0.01381.

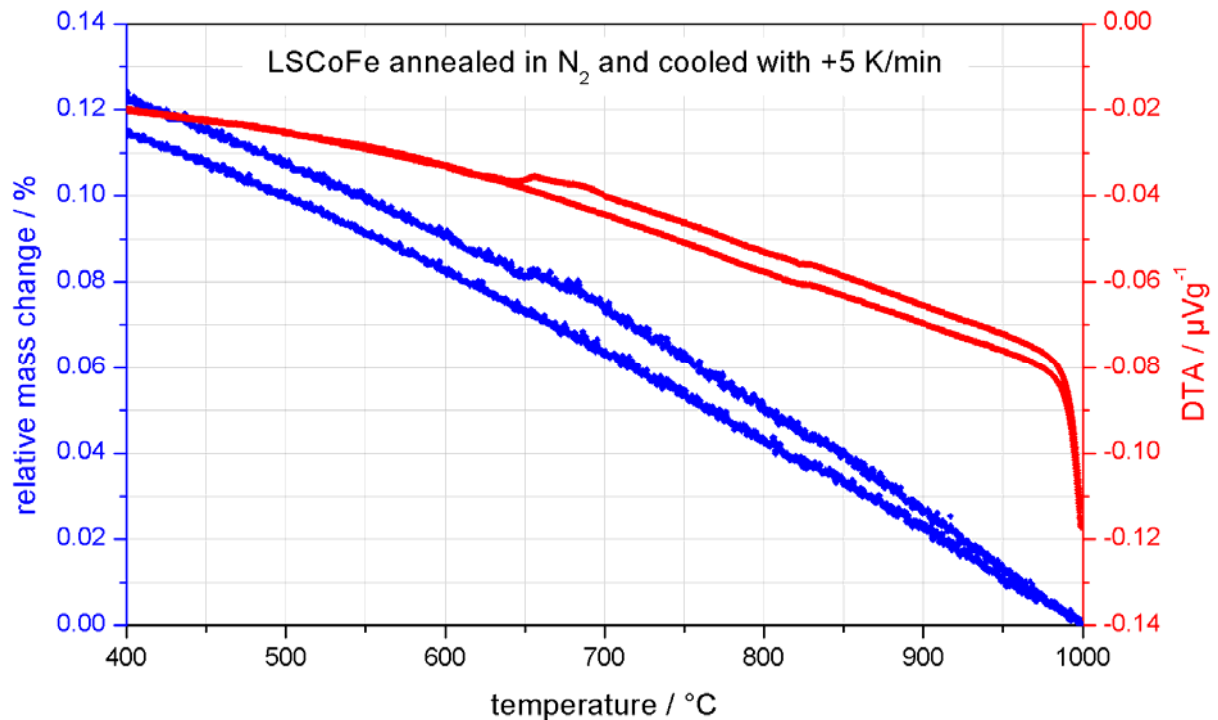


Abbildung 135. Abkühlsegment der DTA/TG-Messung des LaSrCoFe in Stickstoffatmosphäre.

Eine relative Masseänderung von $|\Delta m/m_0| = 1\%$ entspricht einer Änderung der Sauerstoffstöchiometrie $|\Delta \delta|$ von 0.01373.

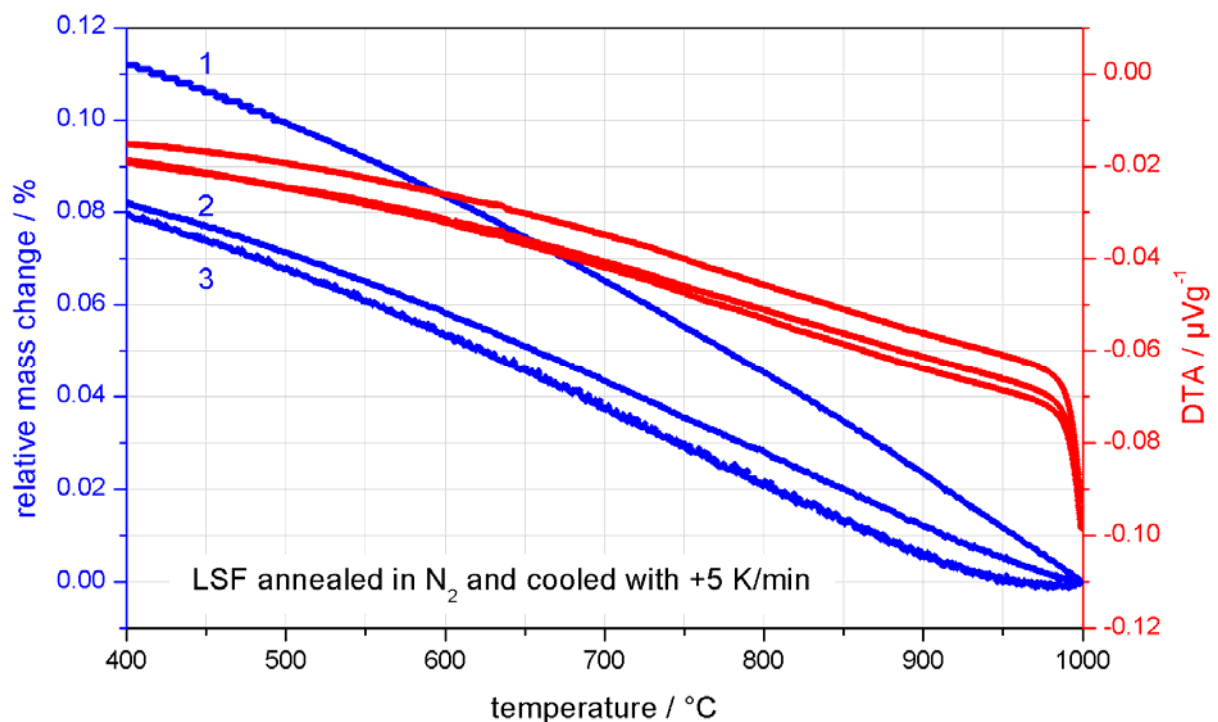


Abbildung 136. Abkühlsegment der DTA/TG-Messung des LaSrFe in Stickstoffatmosphäre.

Eine relative Masseänderung von $|\Delta m/m_0| = 1\%$ entspricht einer Änderung der Sauerstoffstöchiometrie $|\Delta \delta|$ von 0.01337.

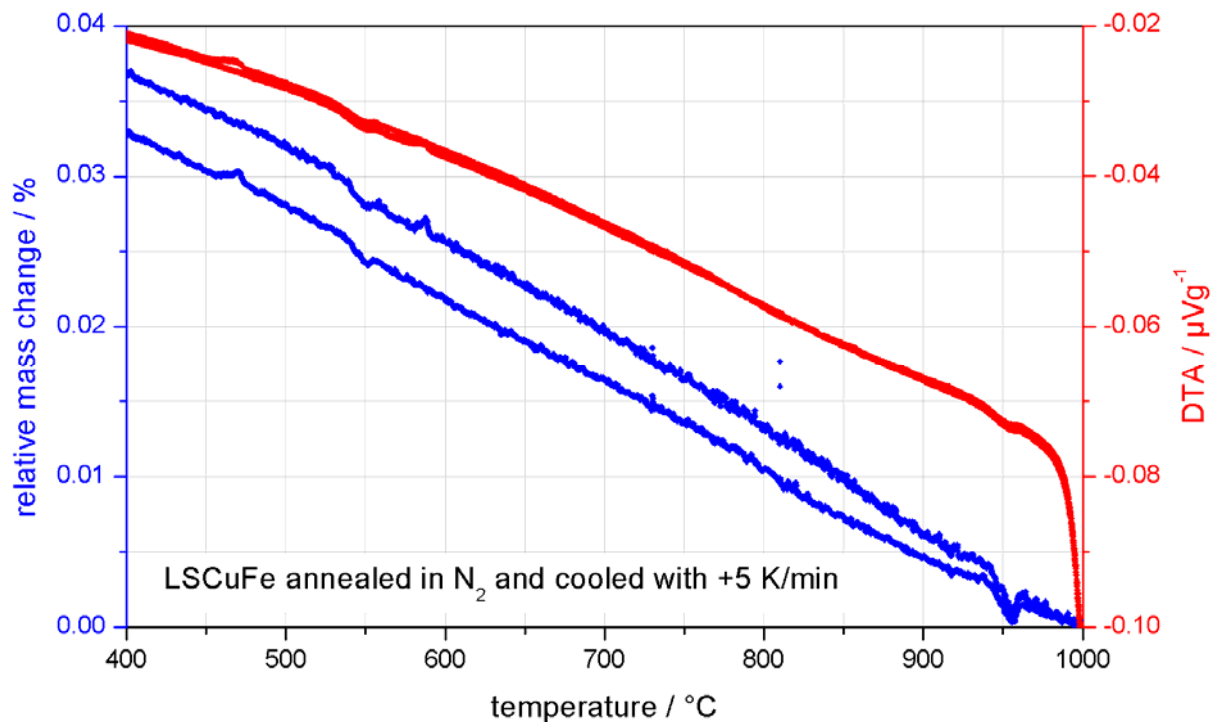


Abbildung 137. Abkühlsegment der DTA/TG-Messung des LaSrCuFe in Stickstoffatmosphäre.

Eine relative Masseänderung von $|\Delta m/m_0| = 1\%$ entspricht einer Änderung der Sauerstoffstöchiometrie $|\Delta\delta|$ von 0.01406.

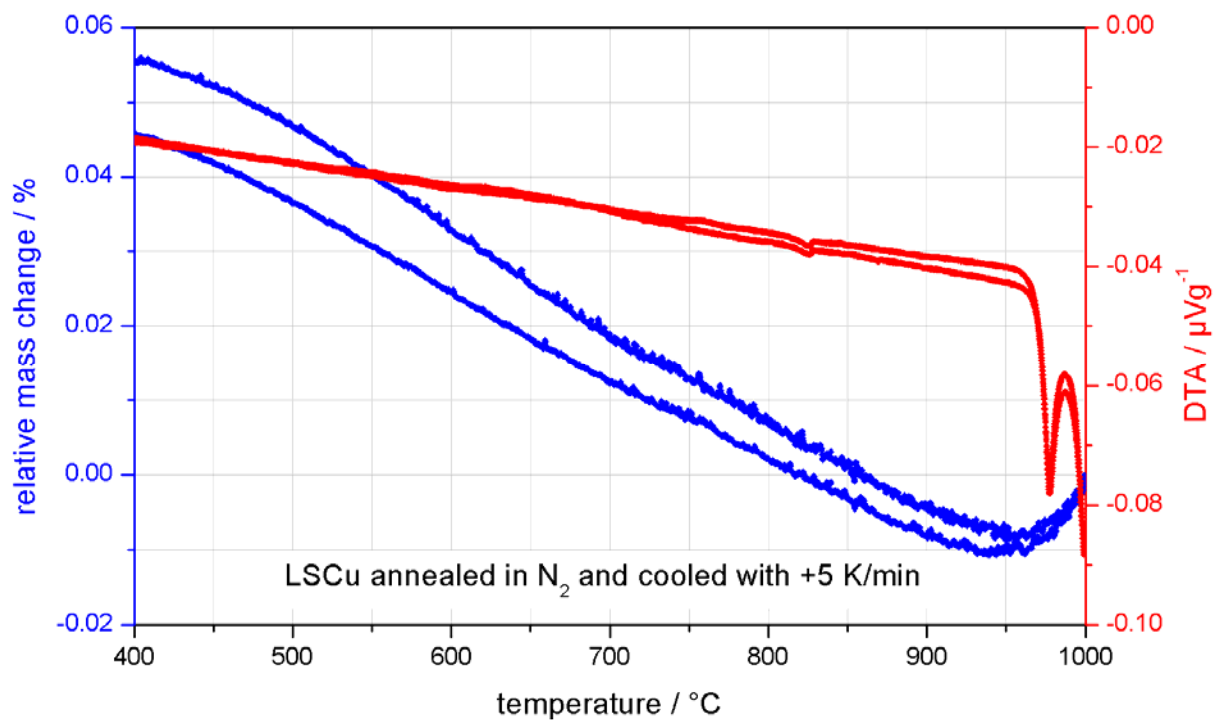


Abbildung 138. Abkühlsegment der DTA/TG-Messung des LaSrCu in Stickstoffatmosphäre.

Eine relative Masseänderung von $|\Delta m/m_0| = 1\%$ entspricht einer Änderung der Sauerstoffstöchiometrie $|\Delta\delta|$ von 0.01335.

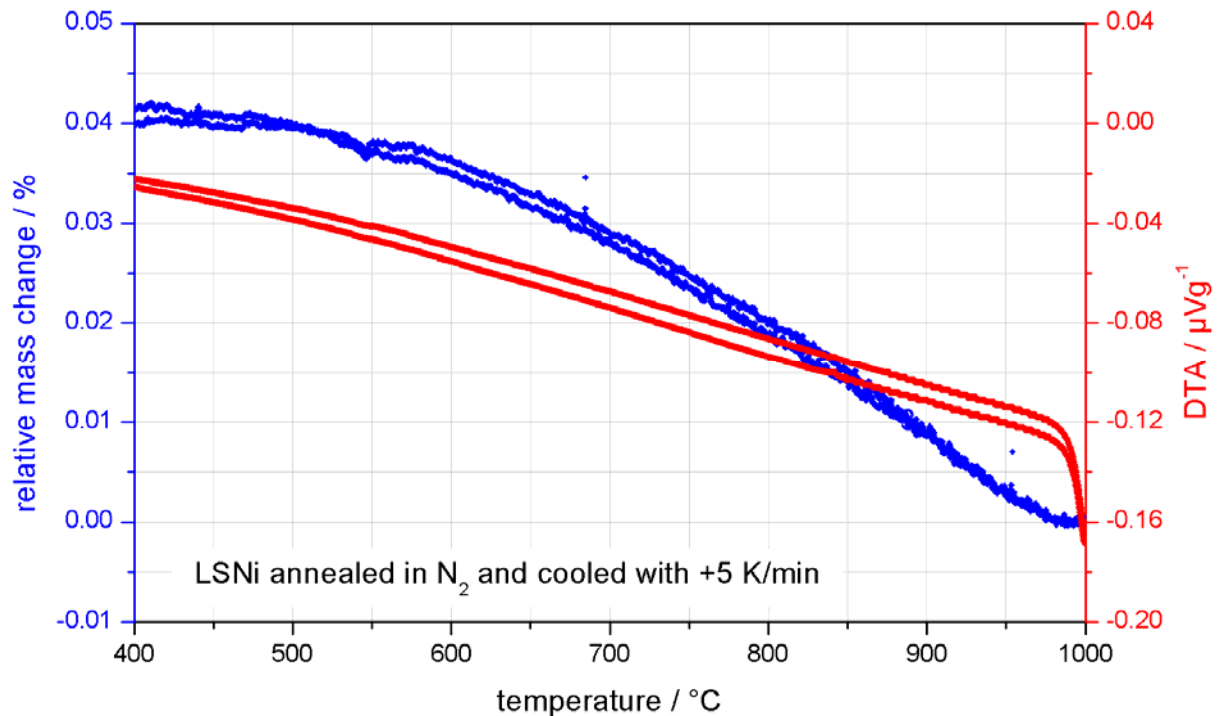


Abbildung 139. Abkühlsegment der DTA/TG-Messung des LaSrNi in Stickstoffatmosphäre.

Eine relative Masseänderung von $|\Delta m/m_0| = 1\text{‰}$ entspricht einer Änderung der Sauerstoffstöchiometrie $|\Delta \delta|$ von 0.02355.

Aufheizphase

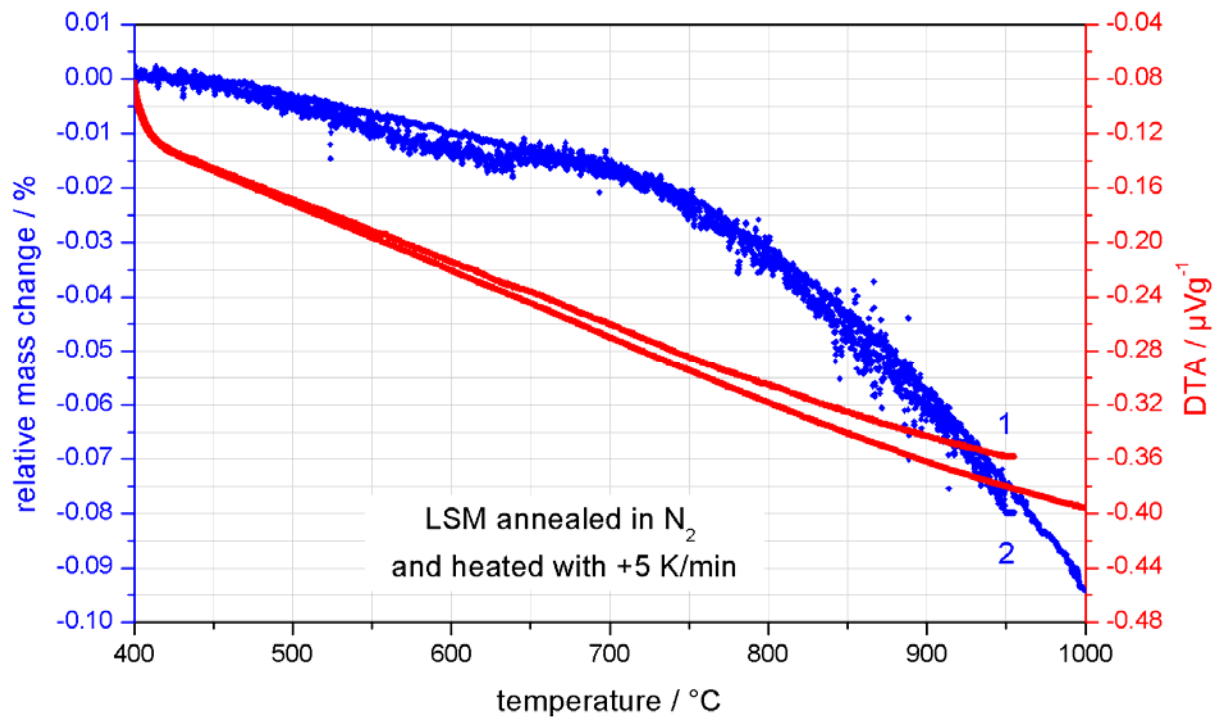


Abbildung 140. Aufheizsegment der DTA/TG-Messung des LaSrMn in Stickstoffatmosphäre.

Eine relative Masseänderung von $|\Delta m/m_0| = 1\text{‰}$ entspricht einer Änderung der Sauerstoffstöchiometrie $|\Delta \delta|$ von 0.01337.

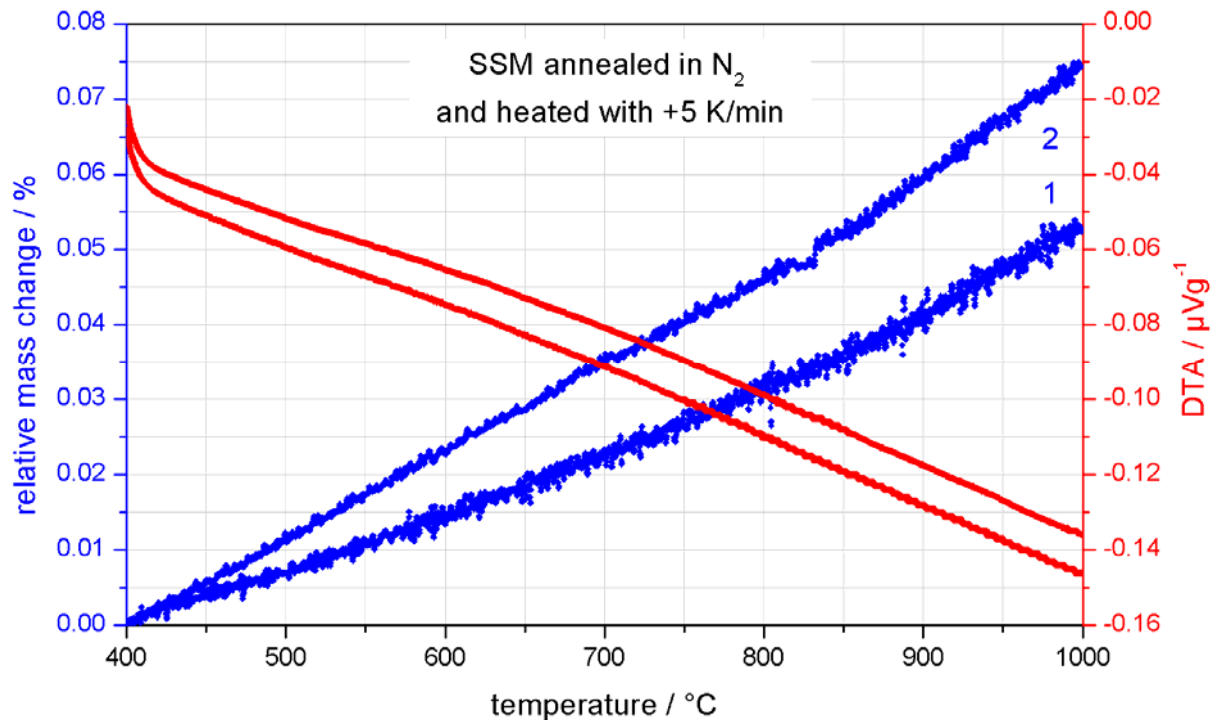


Abbildung 141. Aufheizsegment der DTA/TG-Messung des SmSrMn in Stickstoffatmosphäre.

Eine relative Masseänderung von $|\Delta m/m_0| = 1\%$ entspricht einer Änderung der Sauerstoffstöchiometrie $|\Delta\delta|$ von 0.01337.

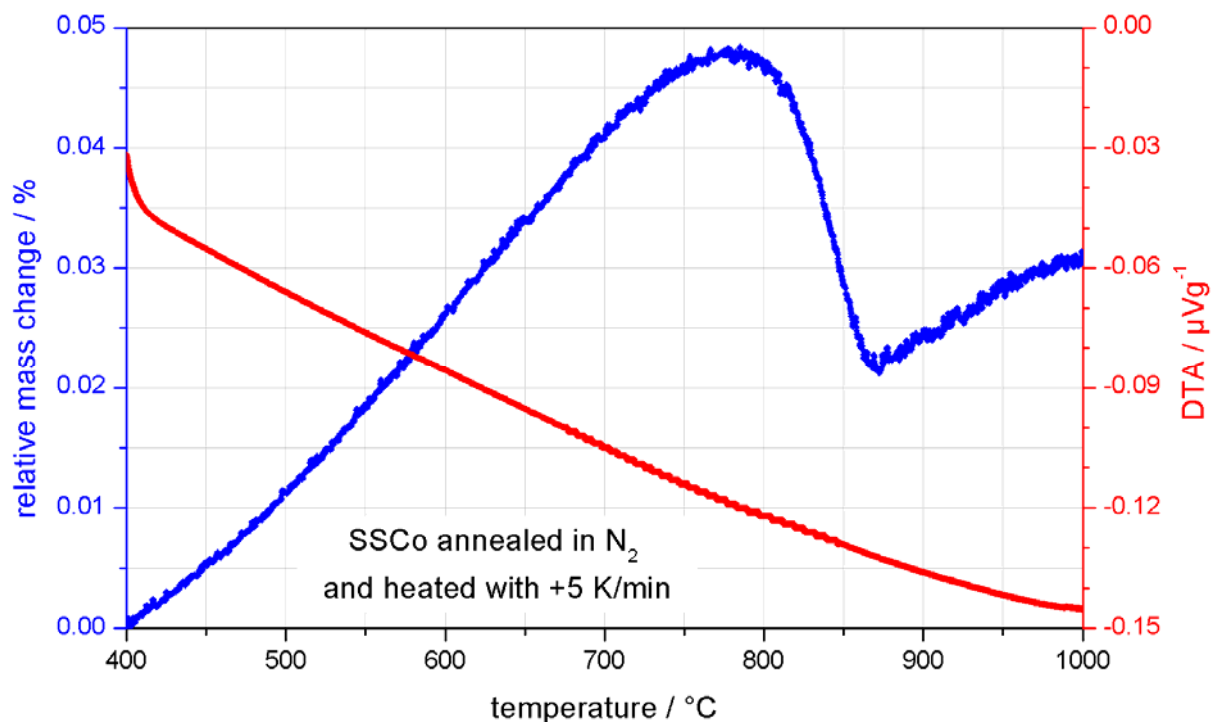


Abbildung 142. Aufheizsegment der DTA/TG-Messung des SmSrCo in Stickstoffatmosphäre.

Eine relative Masseänderung von $|\Delta m/m_0| = 1\%$ entspricht einer Änderung der Sauerstoffstöchiometrie $|\Delta\delta|$ von 0.01381.

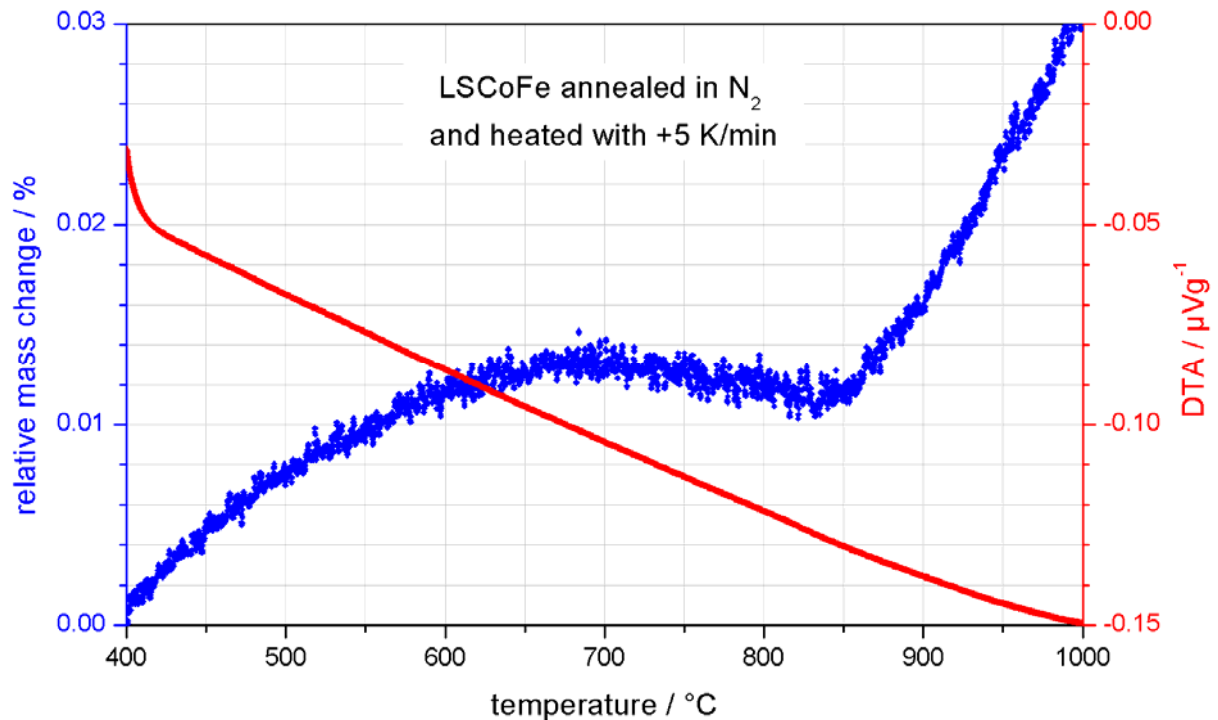


Abbildung 143. Aufheizsegment der DTA/TG-Messung des LaSrCoFe in Stickstoffatmosphäre.

Eine relative Masseänderung von $|\Delta m/m_0| = 1\%$ entspricht einer Änderung der Sauerstoffstöchiometrie $|\Delta\delta|$ von 0.01373.

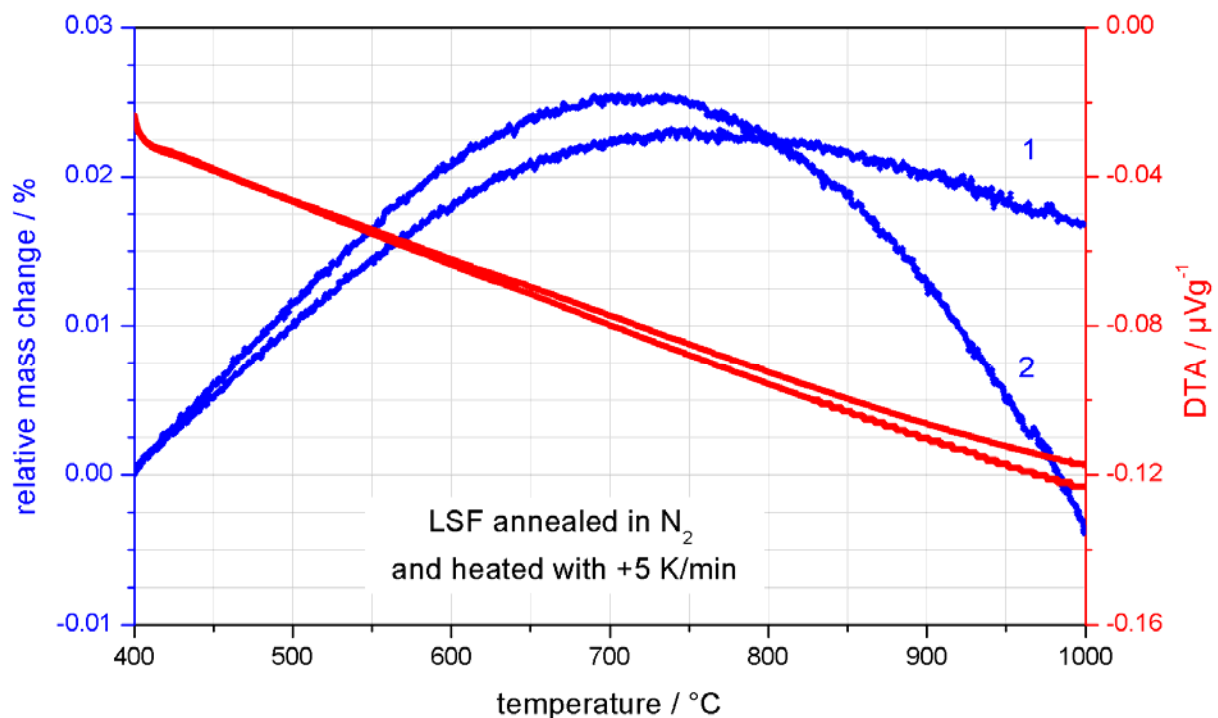


Abbildung 144. Aufheizsegment der DTA/TG-Messung des LaSrFe in Stickstoffatmosphäre.

Eine relative Masseänderung von $|\Delta m/m_0| = 1\%$ entspricht einer Änderung der Sauerstoffstöchiometrie $|\Delta\delta|$ von 0.01337.

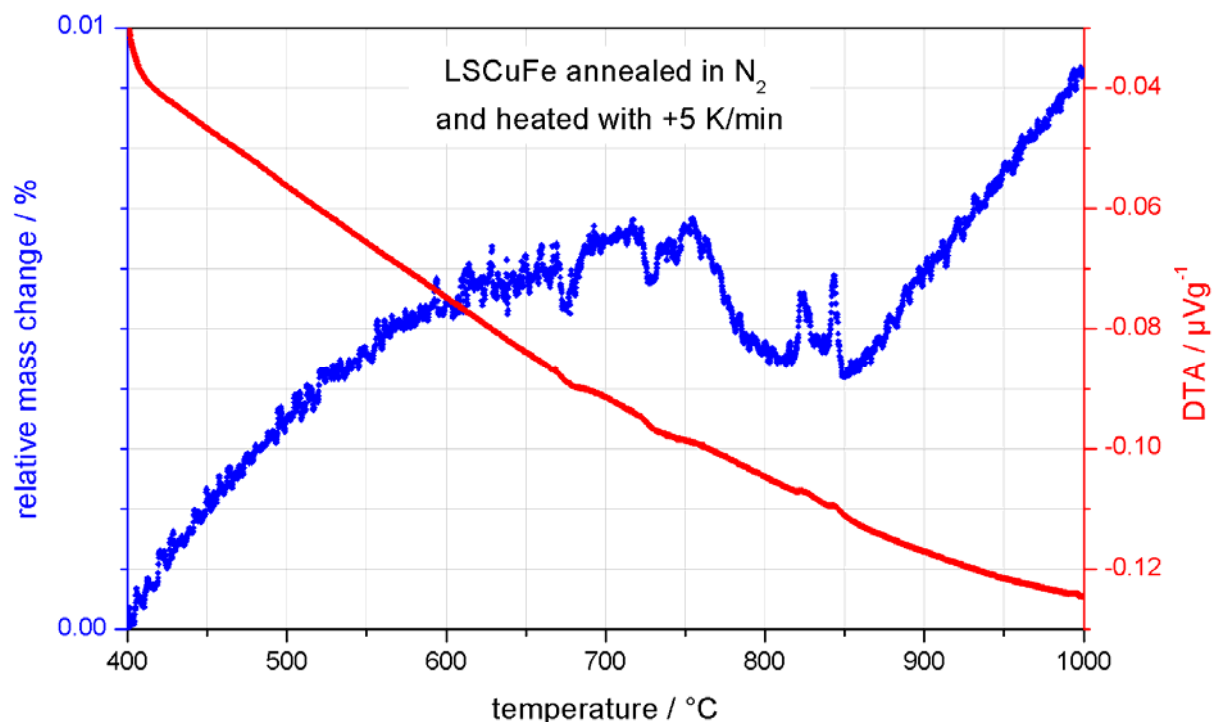


Abbildung 145. Aufheizsegment der DTA/TG-Messung des LaSrCuFe in Stickstoffatmosphäre.

Eine relative Masseänderung von $|\Delta m/m_0| = 1\%$ entspricht einer Änderung der Sauerstoffstöchiometrie $|\Delta\delta|$ von 0.01406.

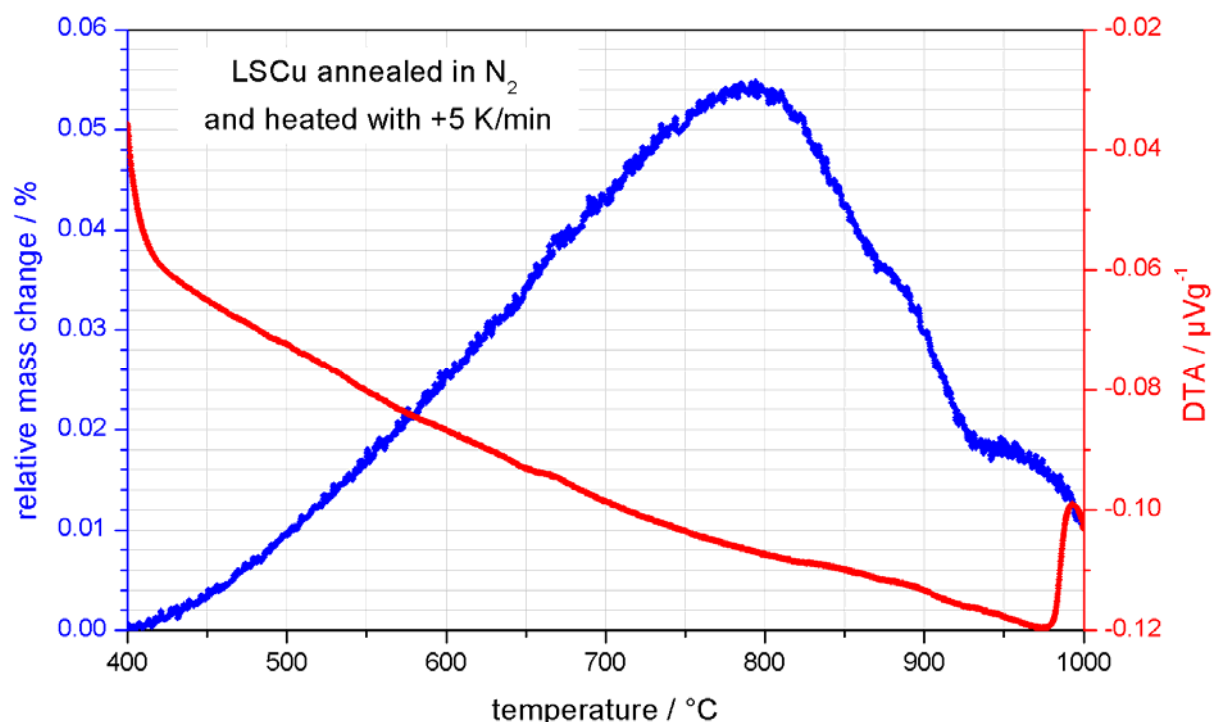


Abbildung 146. Aufheizsegment der DTA/TG-Messung des LaSrCu in Stickstoffatmosphäre.

Eine relative Masseänderung von $|\Delta m/m_0| = 1\%$ entspricht einer Änderung der Sauerstoffstöchiometrie $|\Delta\delta|$ von 0.01335.

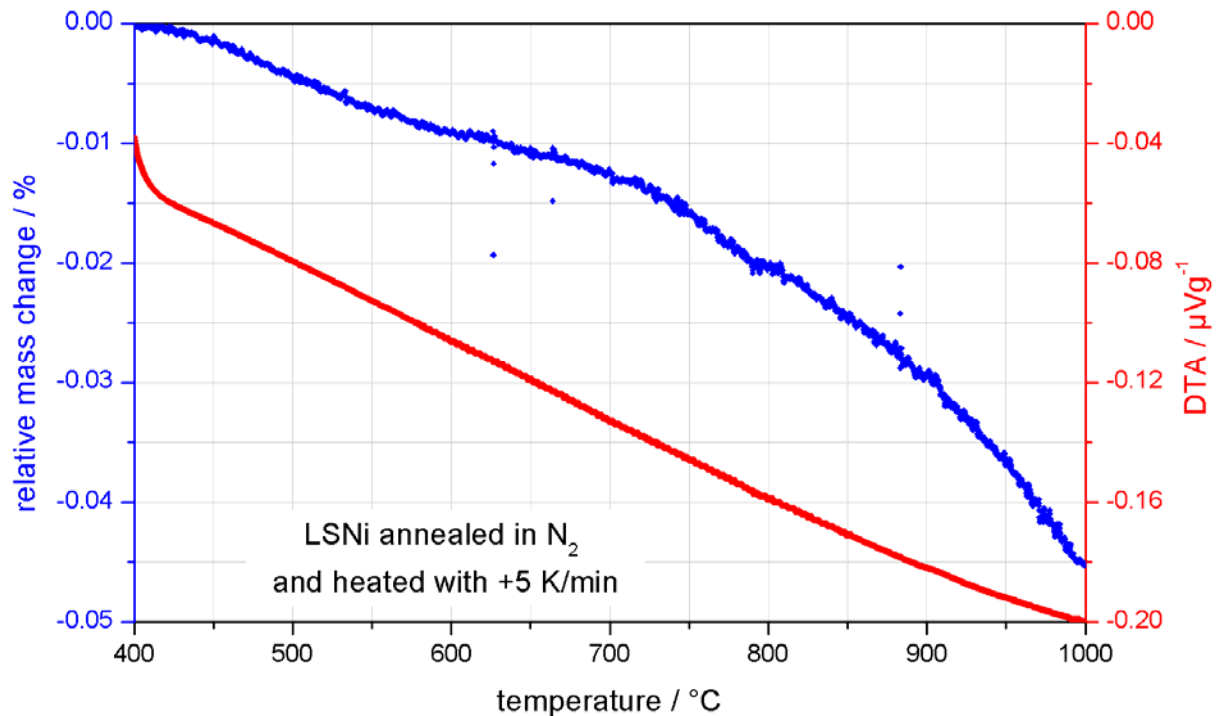


Abbildung 147. Aufheizsegment der DTA/TG-Messung des LaSrNi in Stickstoffatmosphäre.

Eine relative Masseänderung von $|\Delta m/m_0| = 1\text{‰}$ entspricht einer Änderung der Sauerstoffstöchiometrie $|\Delta \delta|$ von 0.02355.

7.2 HT-XRD an der Probe 15/097

Im Folgenden sind alle erfassten HT-XRD-Muster aufgeführt. Im Hauptteil sind diese wegen der Übersichtlichkeit nur teilweise dargestellt. Die einzelnen vergrößerten Bereiche, insbesondere bei kleinen Bragg-Winkeln, zeigen deutlich, dass die Haltezeit vor der Auswertung zu kurz war. Dennoch ist deutlich der Übergang von der kubischen zur monoklinen Gitterstruktur mit zunehmender Temperatur erkennbar.

Der Einfachheit halber werden die Linien der HT-XRD mit dem kubischen Perovskitkristallgitter indiziert.

Übersicht

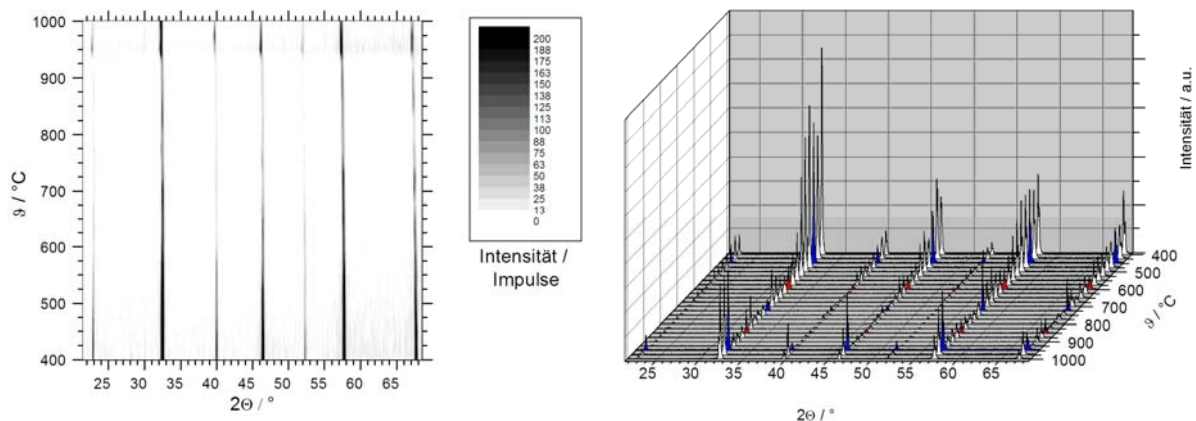


Abbildung 148. 2D- und 3D-Darstellung der HT-XRD-Spektren der Probe 15/097.

Linien der {100}-Ebenen

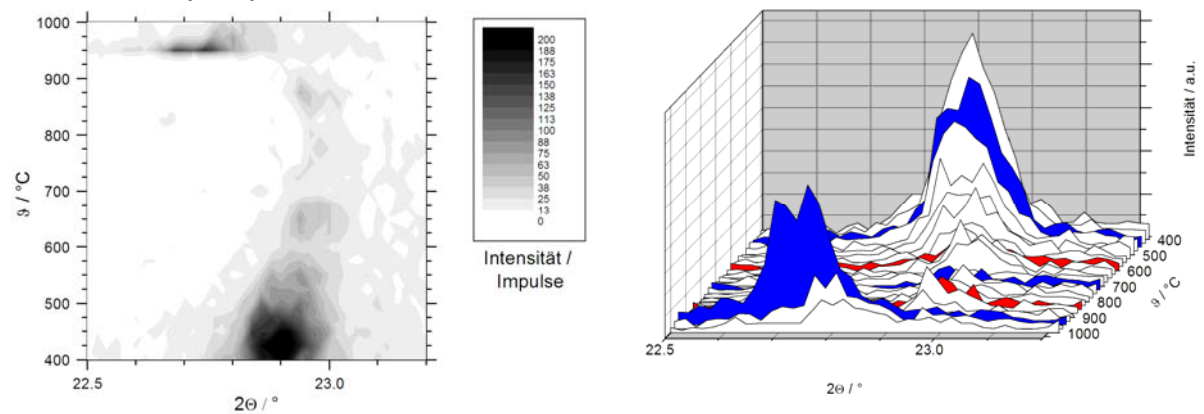


Abbildung 149. Vergrößerte 2D- und 3D-Darstellung der XXX-Linien der HT-XRD-Spektren der Probe 15/097.

Alternative Netzebenen basierend auf einem monoklinen Gitter: {110}/{002}

Linien der {110}-Ebenen

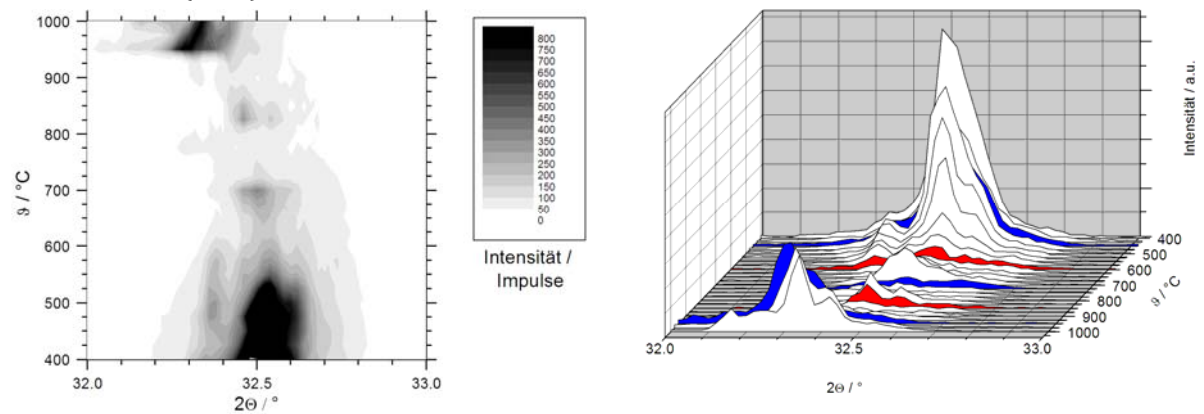


Abbildung 150. Vergrößerte 2D- und 3D-Darstellung der XXX-Linien der HT-XRD-Spektren der Probe 15/097.

Alternative Netzebenen basierend auf einem monoklinen Gitter: {020}/{112}, {200}

Linien der {111}-Ebenen

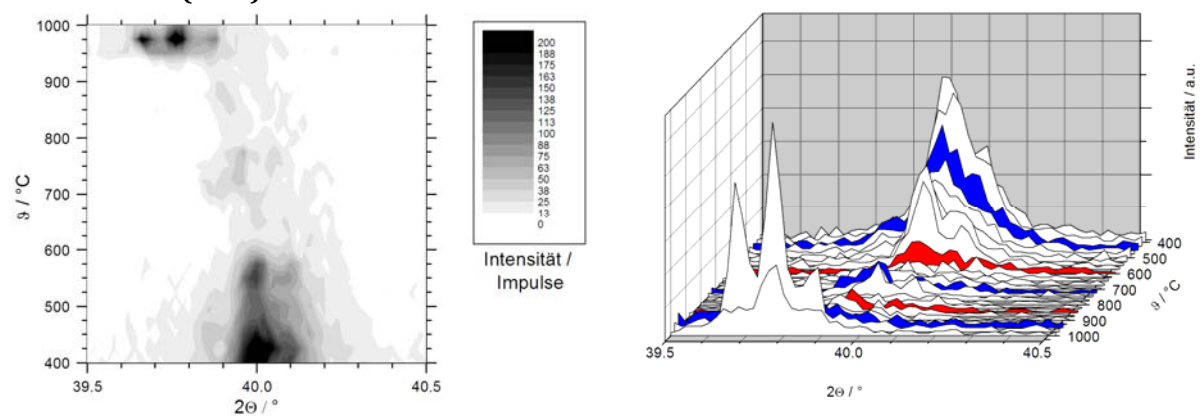


Abbildung 151. Vergrößerte 2D- und 3D-Darstellung der XXX-Linien der HT-XRD-Spektren der Probe 15/097.

Alternative Netzebenen basierend auf einem monoklinen Gitter: {022}, {202}

Linien der {200}-Ebenen

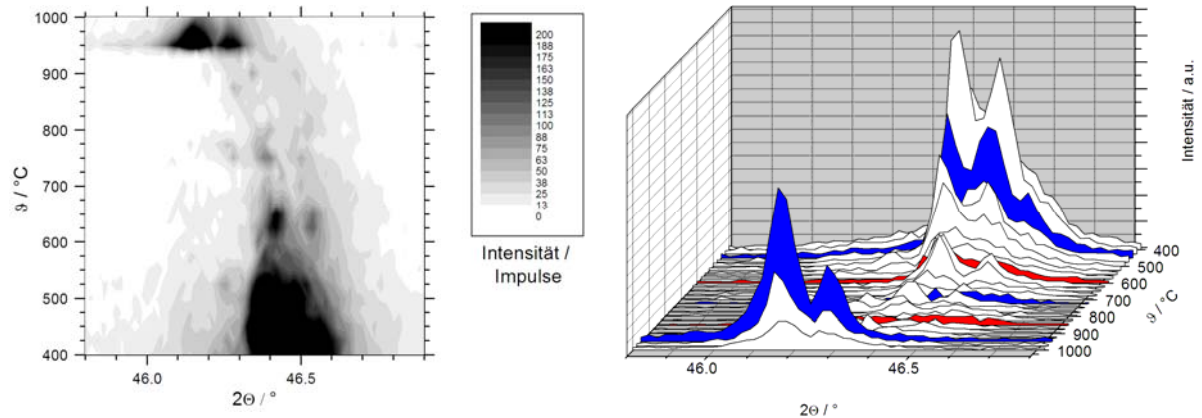


Abbildung 152. Vergrößerte 2D- und 3D-Darstellung der XXX-Linien der HT-XRD-Spektren der Probe 15/097.

Alternative Netzebenen basierend auf einem monoklinen Gitter: {220}/{004}

Linien der {210}-Ebenen

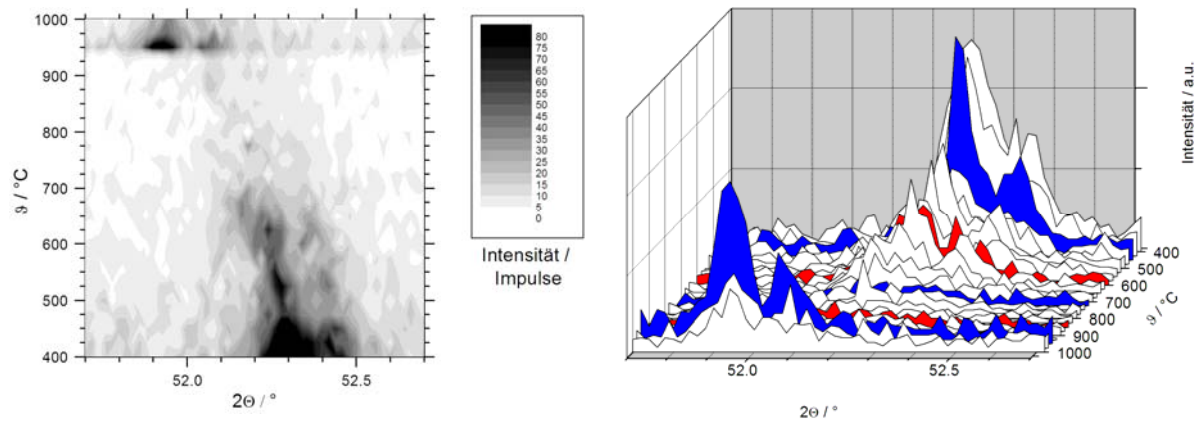


Abbildung 153. Vergrößerte 2D- und 3D-Darstellung der XXX-Linien der HT-XRD-Spektren der Probe 15/097.

Alternative Netzebenen basierend auf einem monoklinen Gitter: {130}/{310}, {222}/{114}

Linien der {211}-Ebenen

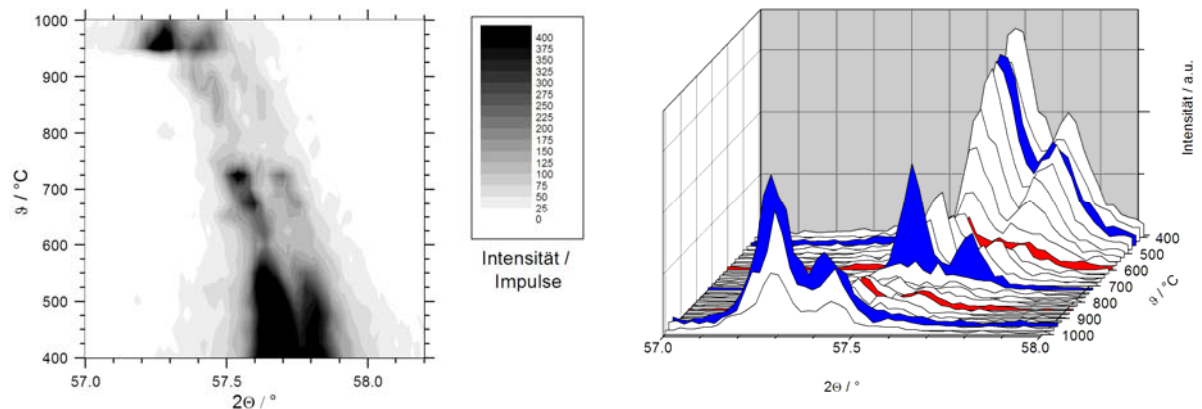


Abbildung 154. Vergrößerte 2D- und 3D-Darstellung der XXX-Linien der HT-XRD-Spektren der Probe 15/097.

Alternative Netzebenen basierend auf einem monoklinen Gitter: {024}/{204}, {132}/{312}

Linien der {220}-Ebenen

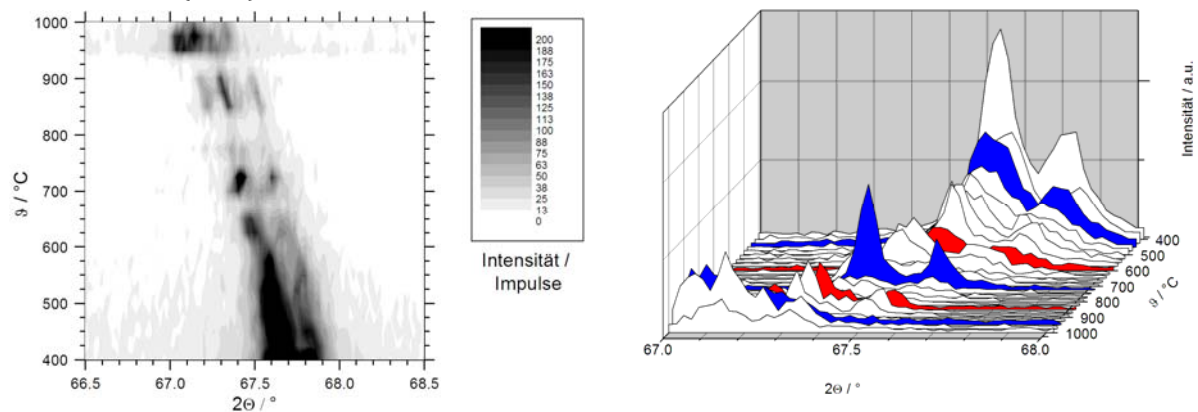


Abbildung 155. Vergrößerte 2D- und 3D-Darstellung der XXX-Linien der HT-XRD-Spektren der Probe 15/097.

Alternative Netzebenen basierend auf einem monoklinen Gitter: {040}, {224}, {400}

7.3 Detaillierte REM und EDX – Untersuchungen zur Kompatibilität Kathode/Elektrolyt

Im Folgenden werden die einzelnen EDX-Analysen dargestellt. Gesicherte Phasen werden direkt angegeben. Spuren anderer Komponenten werden hierbei vernachlässigt, sofern diese nicht signifikant sind, ansonsten werden diese separat angegeben. Bei Analysen, zu denen es mehrere Möglichkeiten gibt, oder deren tatsächliche Existenz nicht gesichert ist, wird die wahrscheinlichste Möglichkeit angegeben und mit einem Stern (*) versehen. Ist eine Analyse nicht eindeutig oder erklärbar, werden die chemischen Komponenten mit deren Anteil in at% angegeben.

LSGM – LaSrMn: REM-Aufnahmen

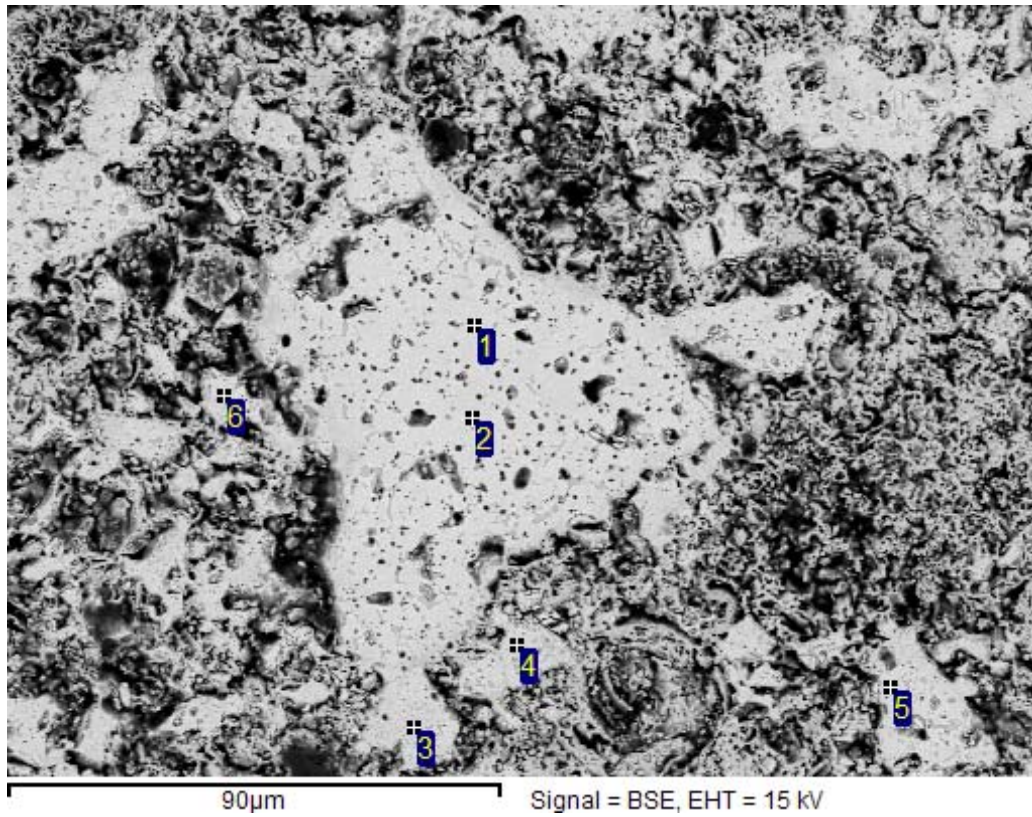


Abbildung 156. LSGM-LaSrMn-Mischung.

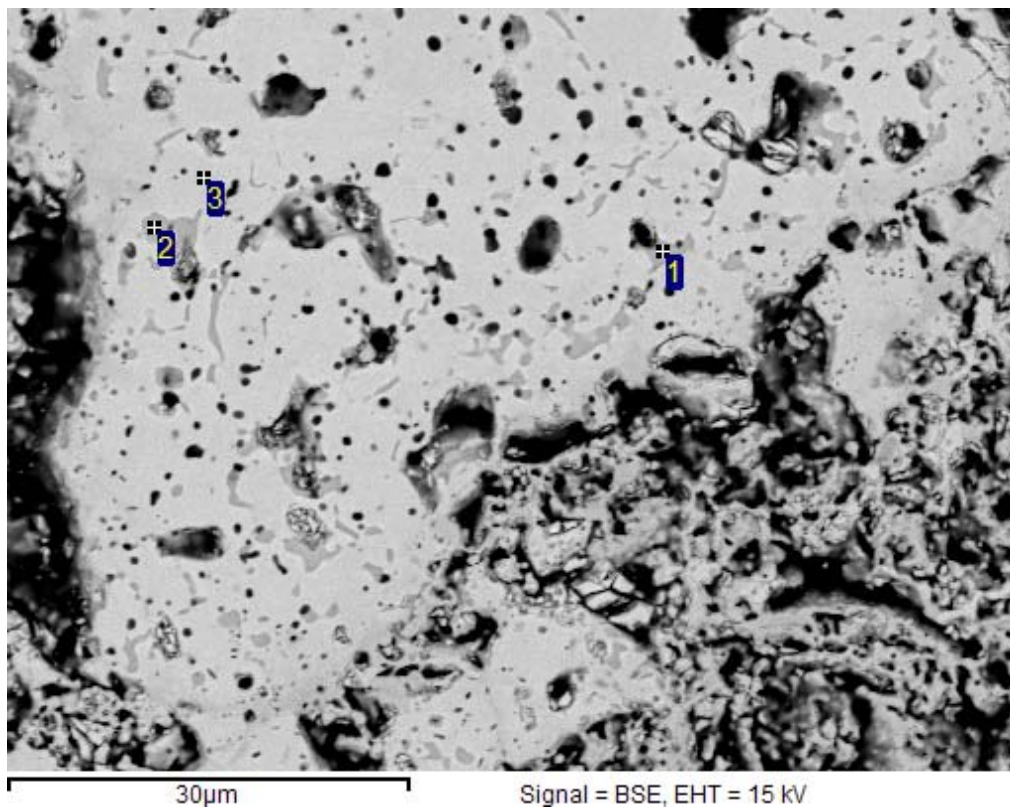


Abbildung 157. LSGM-LaSrMn-Mischung.

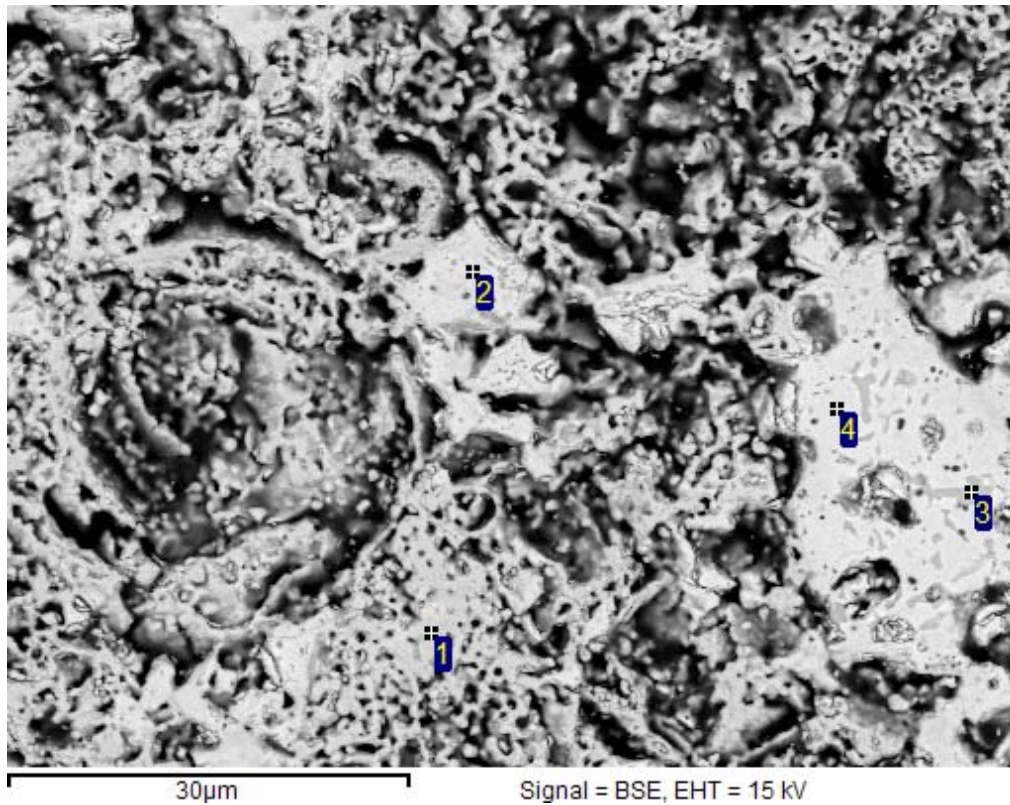


Abbildung 158. LSGM-LaSrMn-Mischung.

LSGM – LaSrMn: EDX-Analysen

Auswertung zu Abbildung 156:

Punkt	Phase
1	LSGM 1010
2	LSGM 1008
3	LSGMMn 130510
4	LSGM 1516
5	LSGM 1323
6	LSGMMn 100611

Auswertung zu Abbildung 157:

Punkt	Phase
1	LaSrGa ₃ O ₇
2	LaSrGa ₃ O ₇
3	LSGM 1514

Auswertung zu Abbildung 158:

Punkt	Phase
1	LaSrMn 7030
2	LSGMMn 141318
3	LSGM 1208

LSGM – SmSrMn: REM-Aufnahme

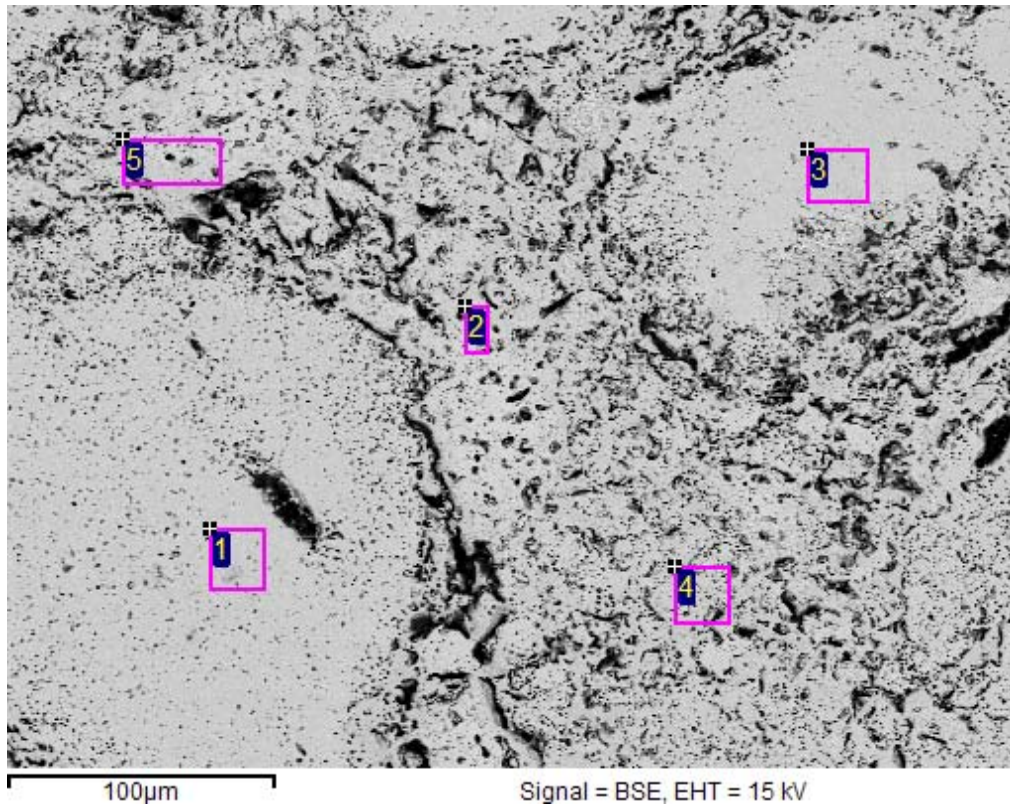


Abbildung 159. LSGM-SmSrMn-Mischung.

LSGM – SmSrMn: EDX-Analysen

Auswertung zu Abbildung 159:

Punkt	Phase
1	$(\text{Sm}_{0.65}\text{Sr}_{0.35})(\text{Mn}_{0.9}\text{Ga}_{0.1})\text{O}_{3-x}$
2	LSGMMn 102003
3	$(\text{Sm}_{0.65}\text{Sr}_{0.35})(\text{Mn}_{0.9}\text{Ga}_{0.1})\text{O}_{3-x}$
4	(*) $([\text{LaSm}]_{0.75}\text{Sr}_{0.25})(\text{Ga}_{0.3}\text{Mn}_{0.6}\text{Mg}_{0.1})\text{O}_{3-x}$
5	LSGMMn 141518

LSGM – SmSrCo: REM-Aufnahmen

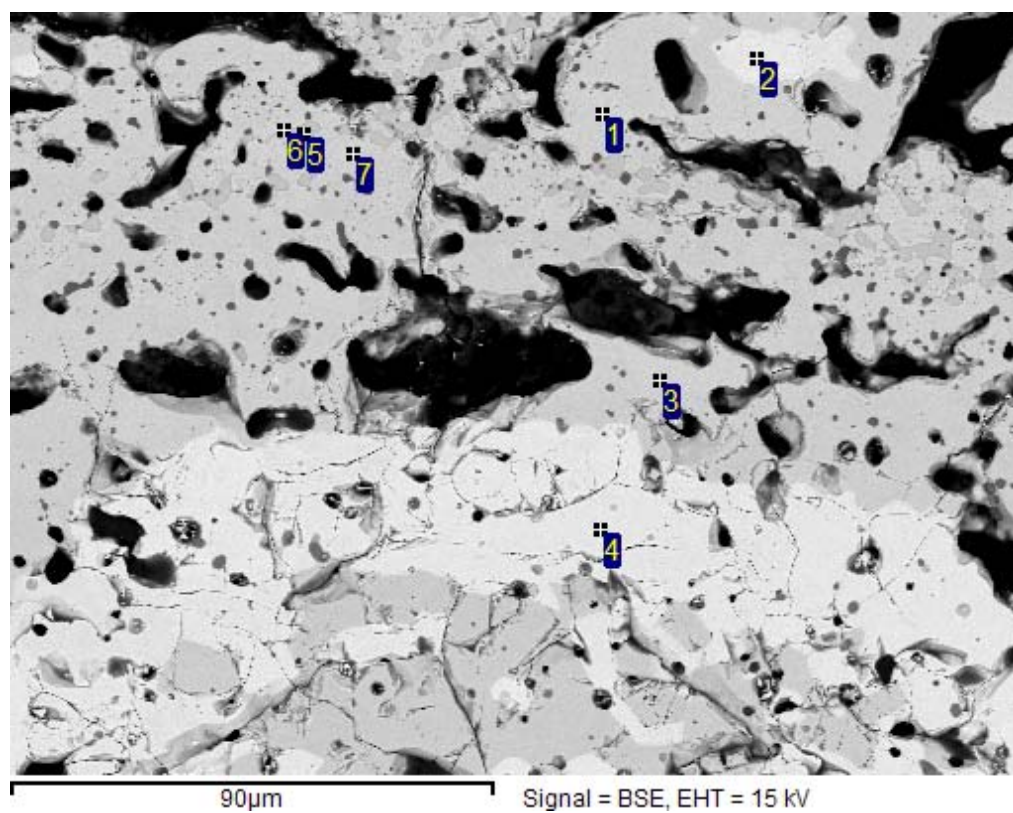


Abbildung 160. LSGM-SmSrCo-Mischung.

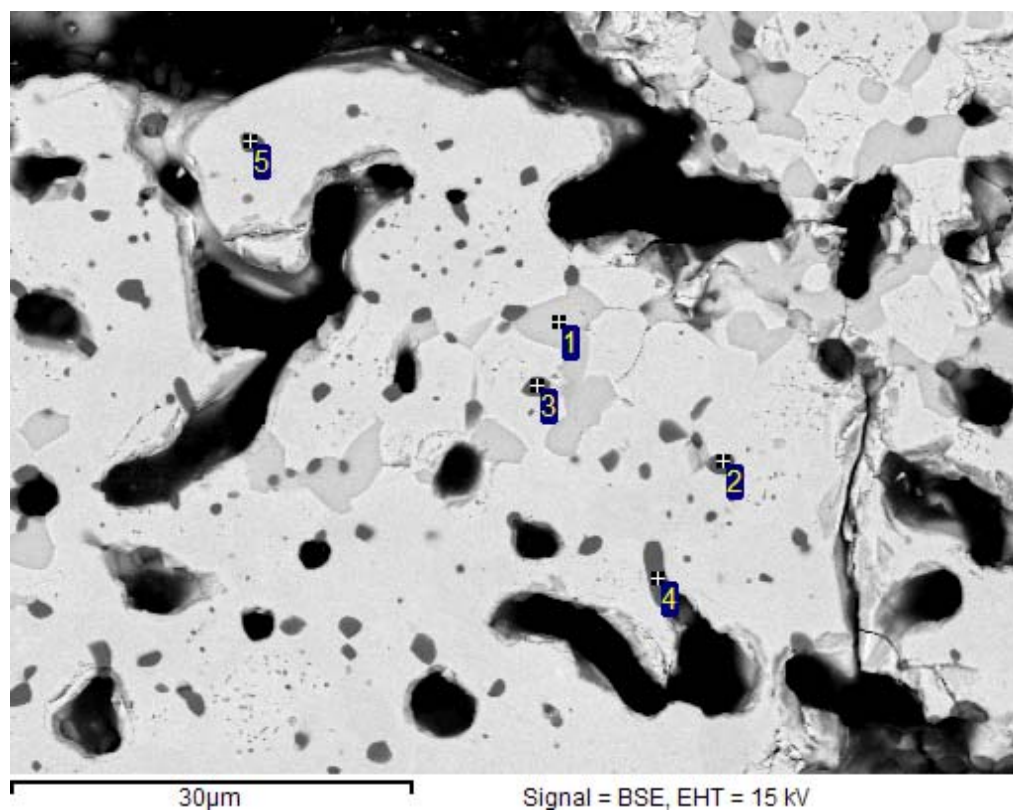


Abbildung 161. LSGM-SmSrCo-Mischung.

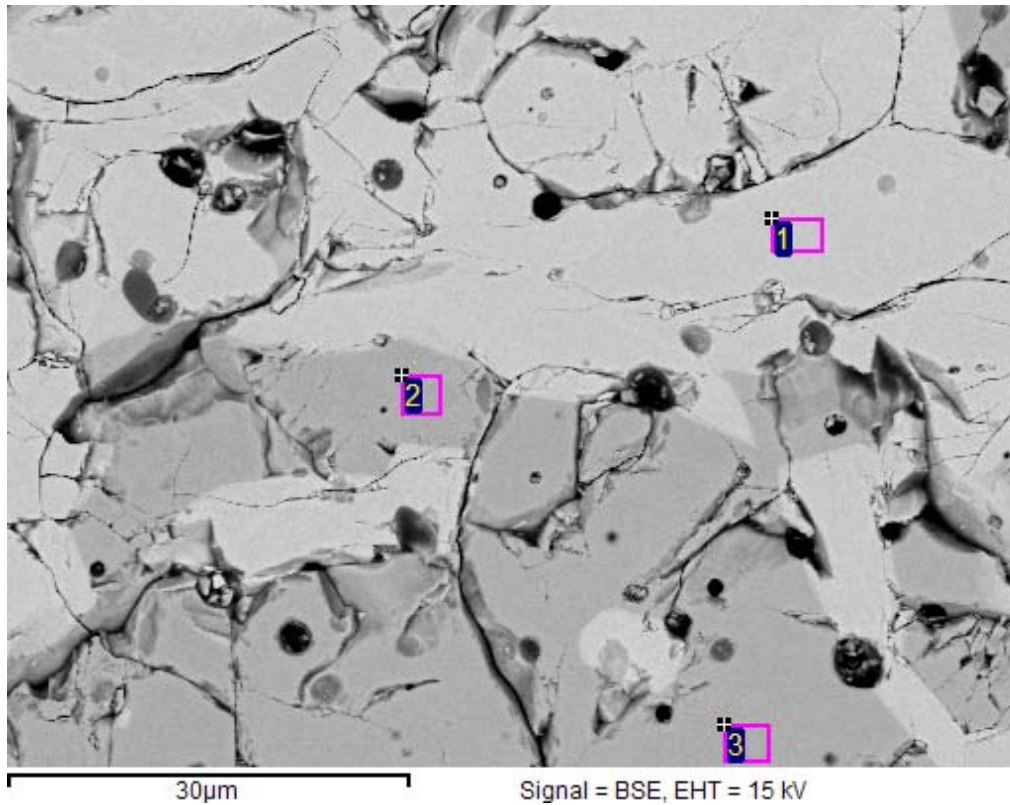


Abbildung 162. LSGM-SmSrCo-Mischung.

LSGM – SmSrCo: EDX-Analysen

Auswertung zu Abbildung 160:

Punkt	Phase
1	(*) $(\text{La}_{0.5}\text{Sm}_{0.25}\text{Sr}_{0.25})(\text{Ga}_{0.33}\text{Co}_{0.66})\text{O}_{3-x}$
2	(*) $(\text{La}_{0.1}\text{Sm}_{0.5}\text{Sr}_{0.4})(\text{Ga}_{0.3}\text{Co}_{0.6}\text{Mg}_{0.1})\text{O}_{3-x}$
3	(*) $(\text{La}_{0.33}\text{Sm}_{0.33}\text{Sr}_{0.33})(\text{Ga}_{0.2}\text{Co}_{0.3})\text{O}_{3-x}$
4	(*) $\text{La}(\text{Sm}_{0.6}\text{Sr}_{0.4})(\text{Ga}_{0.12}\text{Co}_{0.8})\text{O}_{4+x}$
5	$(\text{La}_{0.66}\text{Sm}_{0.33})\text{SrGa}_3\text{O}_7$
6	$\text{MgCoO}_{2.5}$
7	(*) $(\text{La}_{0.5}\text{Sm}_{0.25}\text{Sr}_{0.25})(\text{Ga}_{0.33}\text{Co}_{0.66})\text{O}_{3-x}$

Auswertung zu Abbildung 161:

Punkt	Phase
1	$(\text{La}_{0.33}\text{Sm}_{0.66})\text{SrGa}_3\text{O}_7$
2	$\text{MgCoO}_{2.5}$
3	$\text{MgCoO}_{2.5}$
4	$\text{MgCoO}_{2.5}$
5	$\text{MgCoO}_{2.5}$

Auswertung zu Abbildung 162:

Punkt	Phase
1	(*) $(\text{Sm}_{0.6}\text{Sr}_{0.4})_2(\text{Co}_{0.85}\text{Ga}_{0.15})\text{O}_{4+x}$
2	$(\text{Sm}_{0.6}\text{Sr}_{0.4})(\text{Co}_{0.9}\text{Ga}_{0.1})\text{O}_{3-x}$
3	$(\text{Sm}_{0.6}\text{Sr}_{0.4})(\text{Co}_{0.95}\text{Ga}_{0.05})\text{O}_{3-x}$

LSGM – LaSrCoFe: REM-Aufnahme

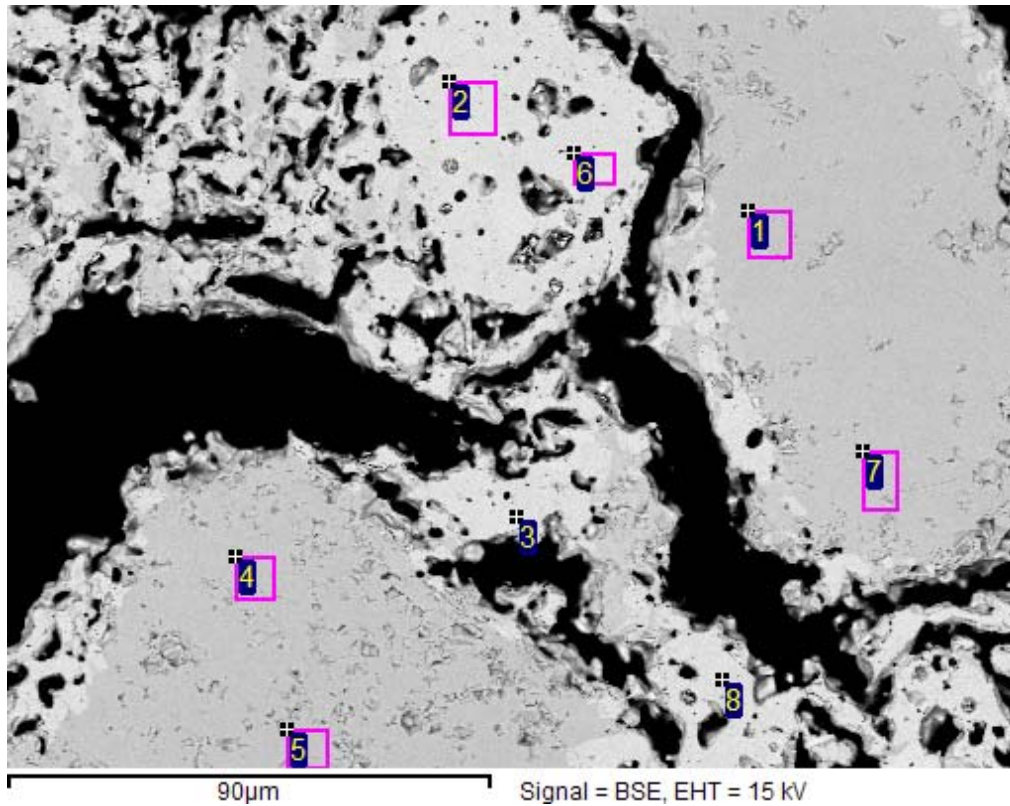


Abbildung 163. LSGM-LaSrCoFe-Mischung.

LSGM – LaSrCoFe: EDX-Analysen

Auswertung zu Abbildung 163:

Punkt	Phase
1	$\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.15}\text{Fe}_{0.76}\text{Ga}_{0.06}\text{Mg}_{0.02}\text{O}_{3-x}$
2	LSGM 1619
3	LSGMCoFe 16120908
4	$\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.17}\text{Fe}_{0.79}\text{Ga}_{0.05}\text{O}_{3-x}$
5	$\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.18}\text{Fe}_{0.80}\text{Ga}_{0.02}\text{O}_{3-x}$
6	LSGM 1519
7	$\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.16}\text{Fe}_{0.74}\text{Ga}_{0.08}\text{Mg}_{0.02}\text{O}_{3-x}$
8	LSGMCo 161704

LSGM – LaSrFe: REM-Aufnahme

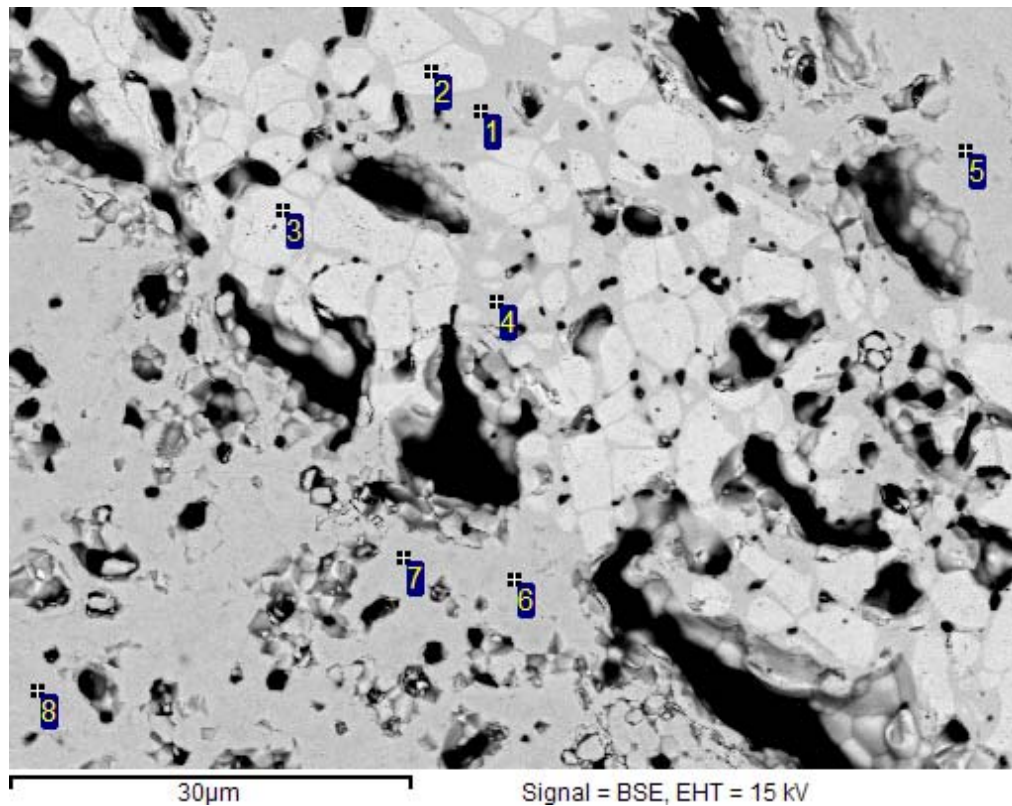


Abbildung 164. LSGM-LaSrFe-Mischung.

LSGM – LaSrFe: EDX-Analysen

Auswertung zu Abbildung 164:

Punkt	Phase
1	$\text{La}_{0.66}\text{Sr}_{0.33}\text{Fe}_{0.92}\text{Ga}_{0.08}\text{O}_{3-x}$
2	LSGMF 161116
3	LSGMF 161603
4	$\text{La}_{0.65}\text{Sr}_{0.35}\text{Fe}_{0.83}\text{Ga}_{0.13}\text{Mg}_{0.04}\text{O}_{3-x}$
5	$\text{La}_{0.63}\text{Sr}_{0.37}\text{Fe}_{0.94}\text{Ga}_{0.06}\text{O}_{3-x}$
6	$\text{La}_{0.63}\text{Sr}_{0.37}\text{Fe}_{0.96}\text{Ga}_{0.04}\text{O}_{3-x}$
7	$\text{La}_{0.62}\text{Sr}_{0.38}\text{Fe}_{0.90}\text{Ga}_{0.10}\text{O}_{3-x}$
8	$\text{La}_{0.63}\text{Sr}_{0.37}\text{Fe}_{0.98}\text{Ga}_{0.02}\text{O}_{3-x}$

LSGM – LaSrCuFe: REM-Aufnahmen

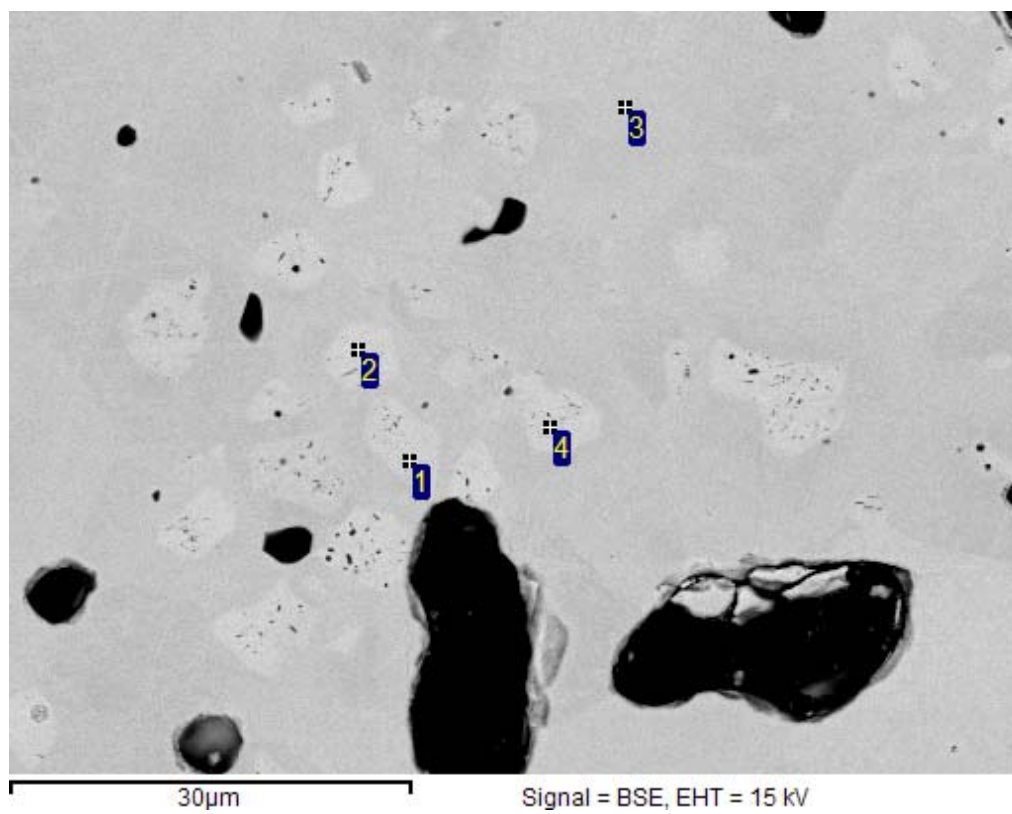
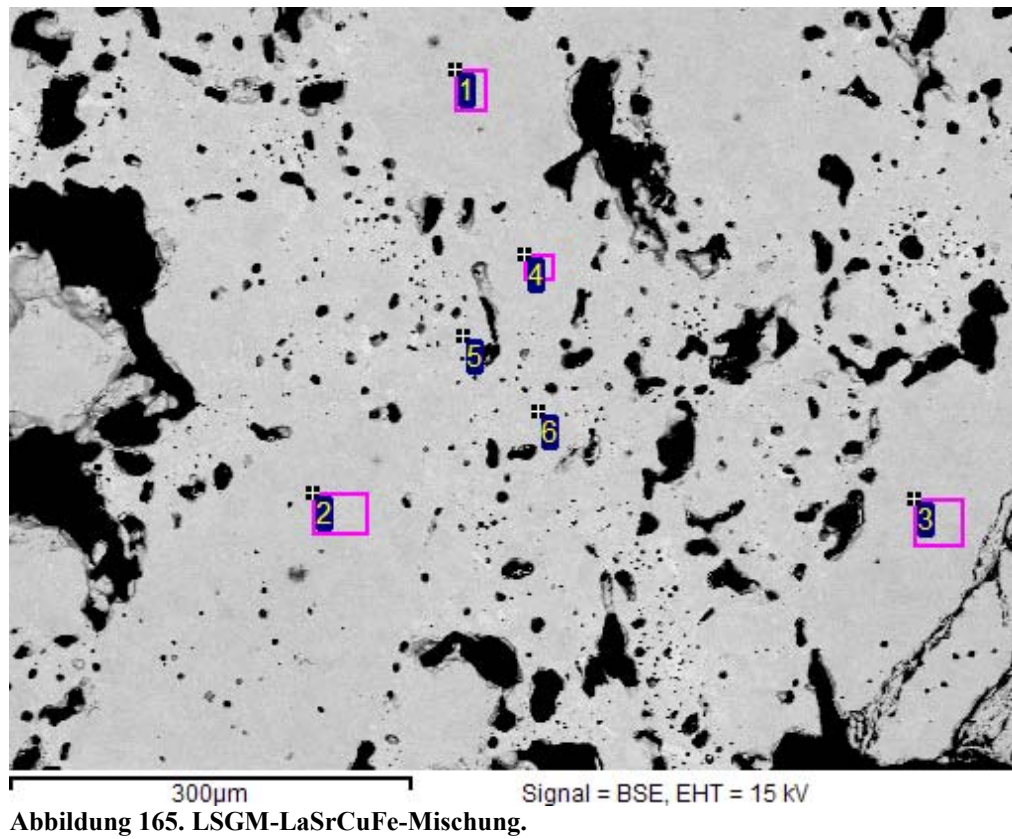


Abbildung 166. LSGM-LaSrCuFe-Mischung.

LSGM – LaSrCuFe: EDX-Analysen

Auswertung zu Abbildung 165:

Punkt	Phase
1	$\text{La}_{0.74}\text{Sr}_{0.26}\text{Cu}_{0.10}\text{Fe}_{0.51}\text{Ga}_{0.33}\text{Mg}_{0.07}\text{O}_{3-x}$
2	$\text{La}_{0.75}\text{Sr}_{0.25}\text{Cu}_{0.10}\text{Fe}_{0.50}\text{Ga}_{0.32}\text{Mg}_{0.05}\text{O}_{3-x}$
3	$\text{La}_{0.75}\text{Sr}_{0.25}\text{Cu}_{0.10}\text{Fe}_{0.60}\text{Ga}_{0.26}\text{Mg}_{0.05}\text{O}_{3-x}$
4	$\text{La}_{0.76}\text{Sr}_{0.24}\text{Cu}_{0.12}\text{Fe}_{0.38}\text{Ga}_{0.42}\text{Mg}_{0.08}\text{O}_{3-x}$
5	$\text{La}_{0.79}\text{Sr}_{0.21}\text{Cu}_{0.12}\text{Fe}_{0.32}\text{Ga}_{0.48}\text{Mg}_{0.07}\text{O}_{3-x}$
6	$\text{La}_{0.77}\text{Sr}_{0.23}\text{Cu}_{0.12}\text{Fe}_{0.35}\text{Ga}_{0.45}\text{Mg}_{0.09}\text{O}_{3-x}$

Auswertung zu Abbildung 166:

Punkt	Phase
1	LSGMCuFe 17150704
2	LSGMCuFe 16140602
3	$\text{La}_{0.78}\text{Sr}_{0.22}\text{Cu}_{0.10}\text{Fe}_{0.30}\text{Ga}_{0.50}\text{Mg}_{0.09}\text{O}_{3-x}$
4	LSGMCuFe 17151006

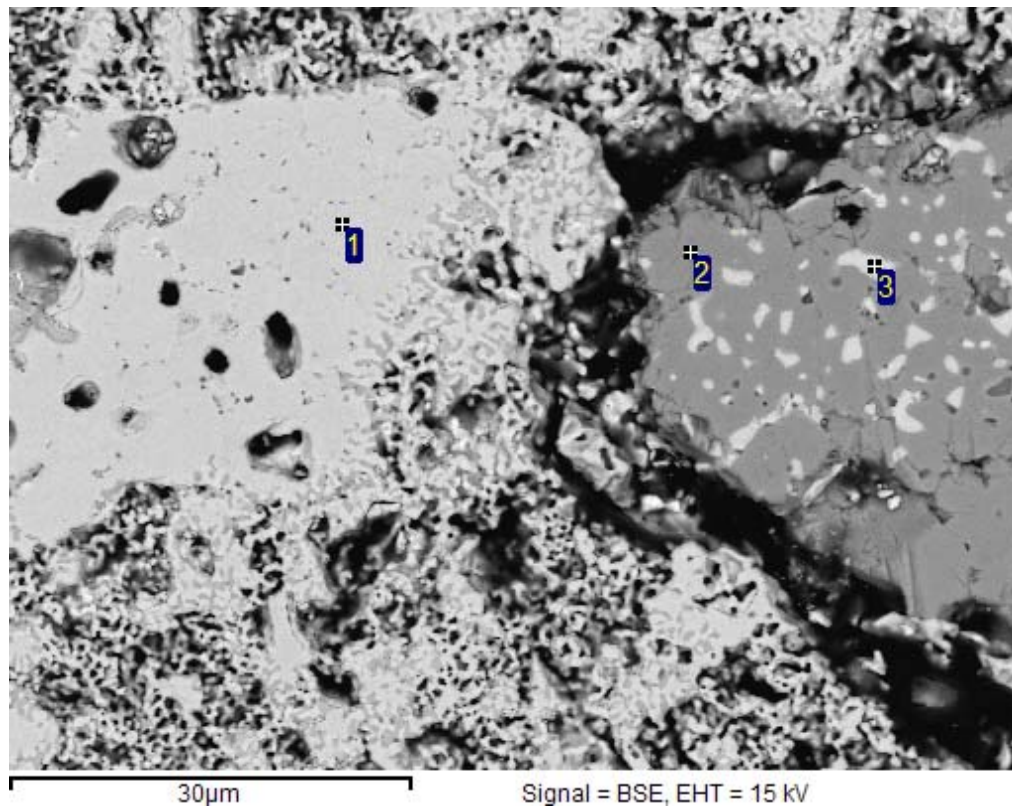
LSGM – LaSrCu: REM-Aufnahmen:

Abbildung 167. LSGM-LaSrCu-Mischung.

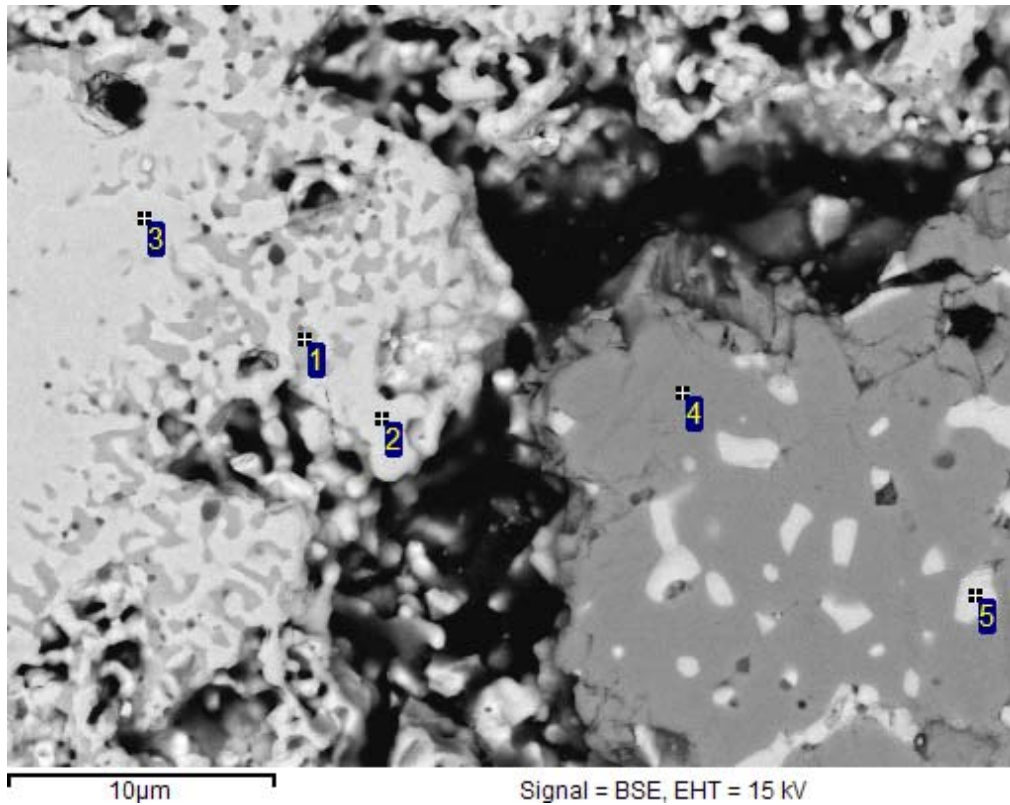


Abbildung 168. LSGM-LaSrCu-Mischung.

LSGM – LaSrCu: EDX-Analysen

Auswertung zu Abbildung 167:

Punkt	Phase
1	LSGM 1520
2	CuO
3	(*) LaSrCu 8515

Auswertung zu Abbildung 168:

Punkt	Phase
1	(*) $(\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5})(\text{Ga}_{0.86}\text{Cu}_{0.11}\text{Mg}_{0.04})\text{O}_{3-x}$
2	$(\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2})(\text{Cu}_{0.83}\text{Ga}_{0.13}\text{Mg}_{0.05})\text{O}_{3-x}$
3	LSGMCu 151504
4	(*) LaSrCu 8614

LSGM – LaSrNi: REM-Aufnahmen

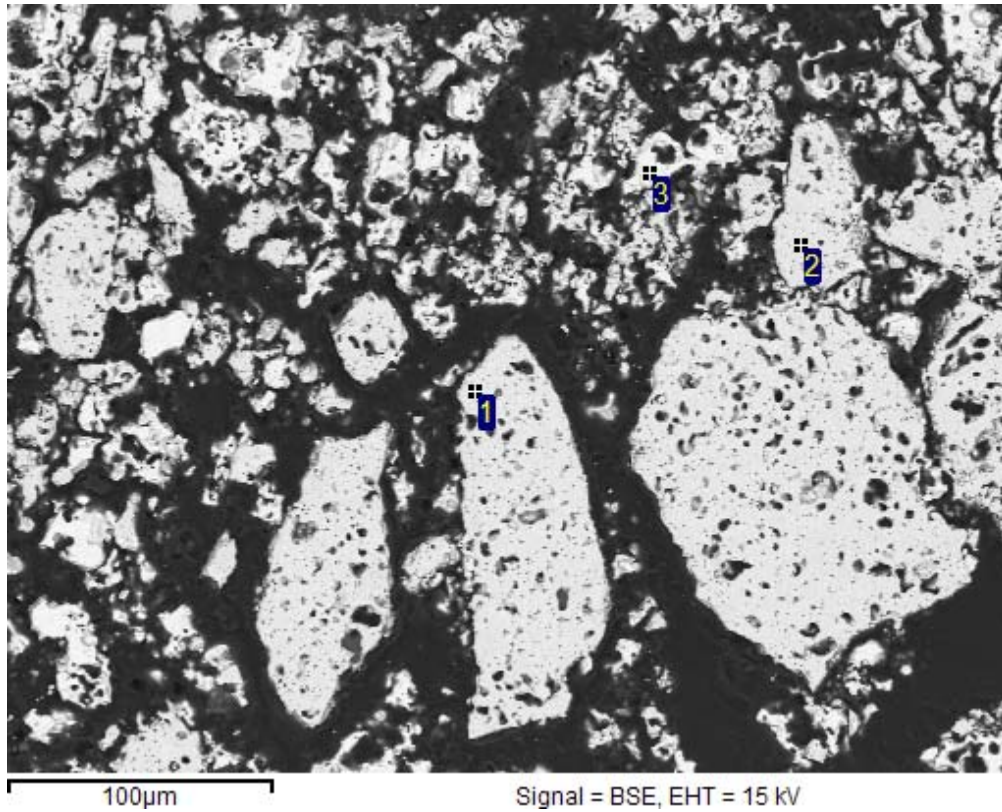


Abbildung 169. LSGM-LaSrNi-Mischung.

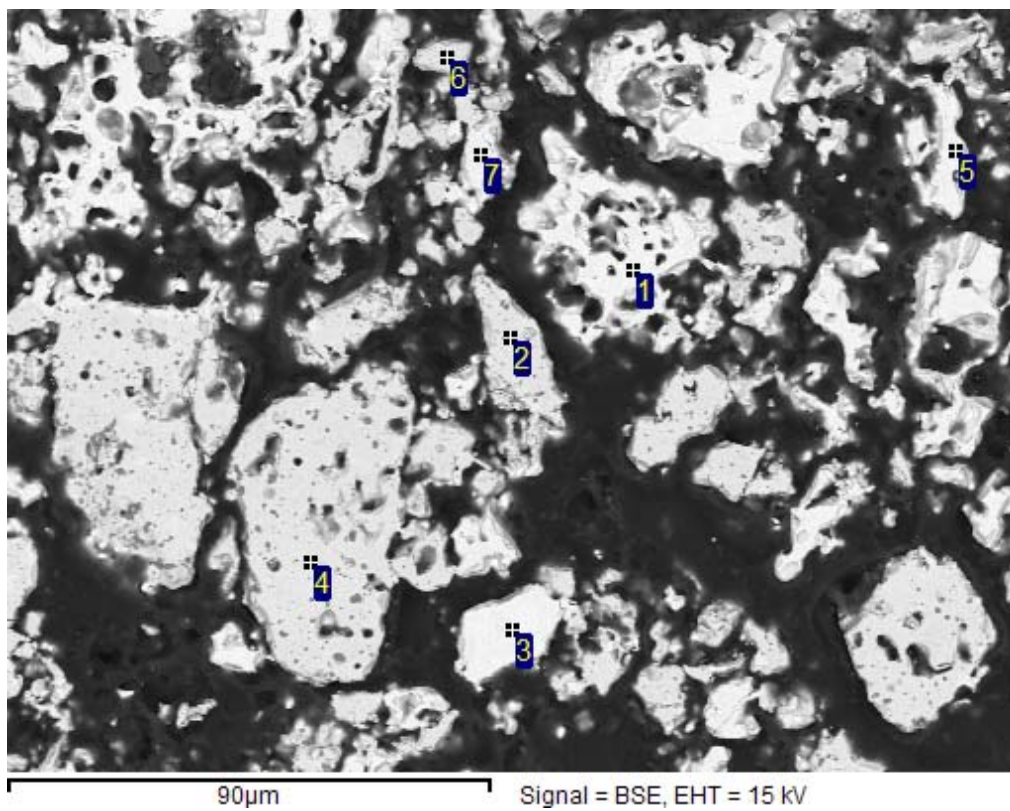


Abbildung 170. LSGM-LaSrNi-Mischung.

LSGM – LaSrNi : EDX-Analysen

Auswertung zu Abbildung 169:

Punkt	Phase
1	LSGMNi 110808
2	LSGMNi 100609
3	$\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Ga}_{0.9}\text{Ni}_{0.1}\text{O}_{3-x}$

Auswertung zu Abbildung 170:

Punkt	Phase
1	(*) $(\text{La}_{1.6}\text{Sr}_{0.4})(\text{Ni}_{0.7}\text{Ga}_{0.3})\text{O}_{4+x}$
2	LSGMNi 131010
3	$(\text{La}_{1.6}\text{Sr}_{0.4})(\text{Ni}_{0.6}\text{Ga}_{0.3}\text{Mg}_{0.1})\text{O}_{4+x}$
4	LSGMNi 100911
5	$(\text{La}_{1.5}\text{Sr}_{0.5})(\text{Ni}_{0.6}\text{Ga}_{0.33}\text{Mg}_{0.07})\text{O}_{4+x}$
6	LSGMNi 130711
7	$(\text{La}_{1.5}\text{Sr}_{0.5})(\text{Ni}_{0.5}\text{Ga}_{0.4}\text{Mg}_{0.1})\text{O}_{4+x}$

ScSZ – LaSrMn: REM-Aufnahmen

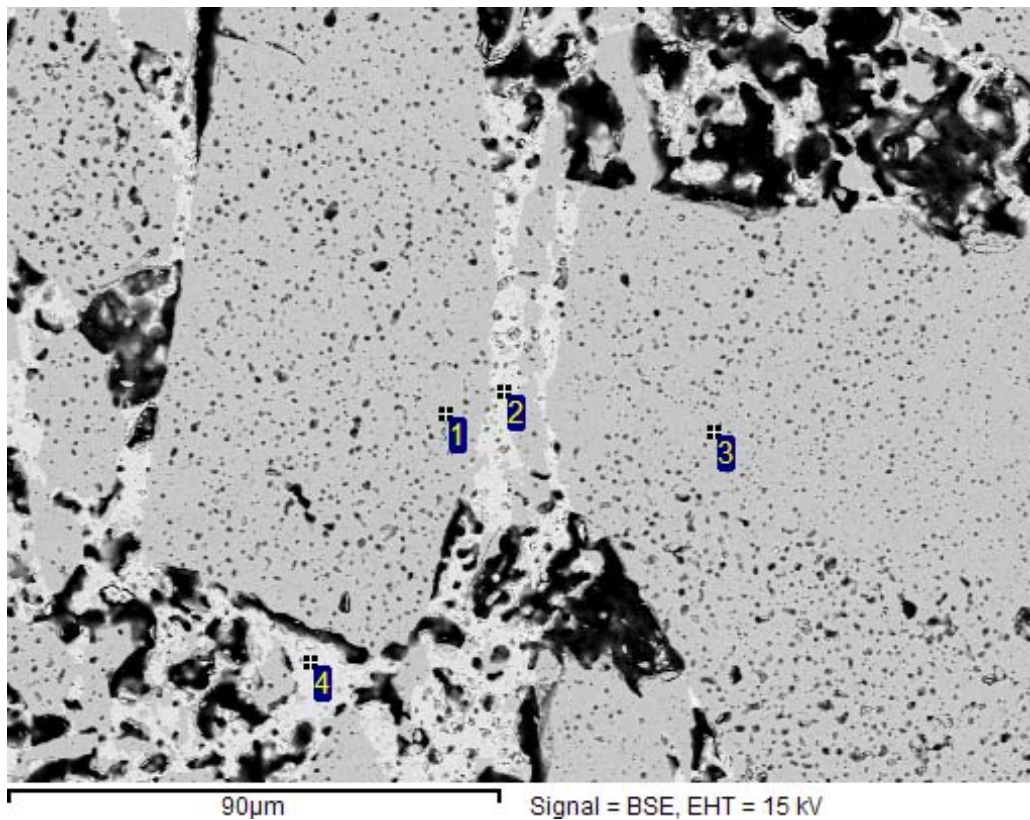


Abbildung 171. ScSZ-LaSrMn-Mischung.

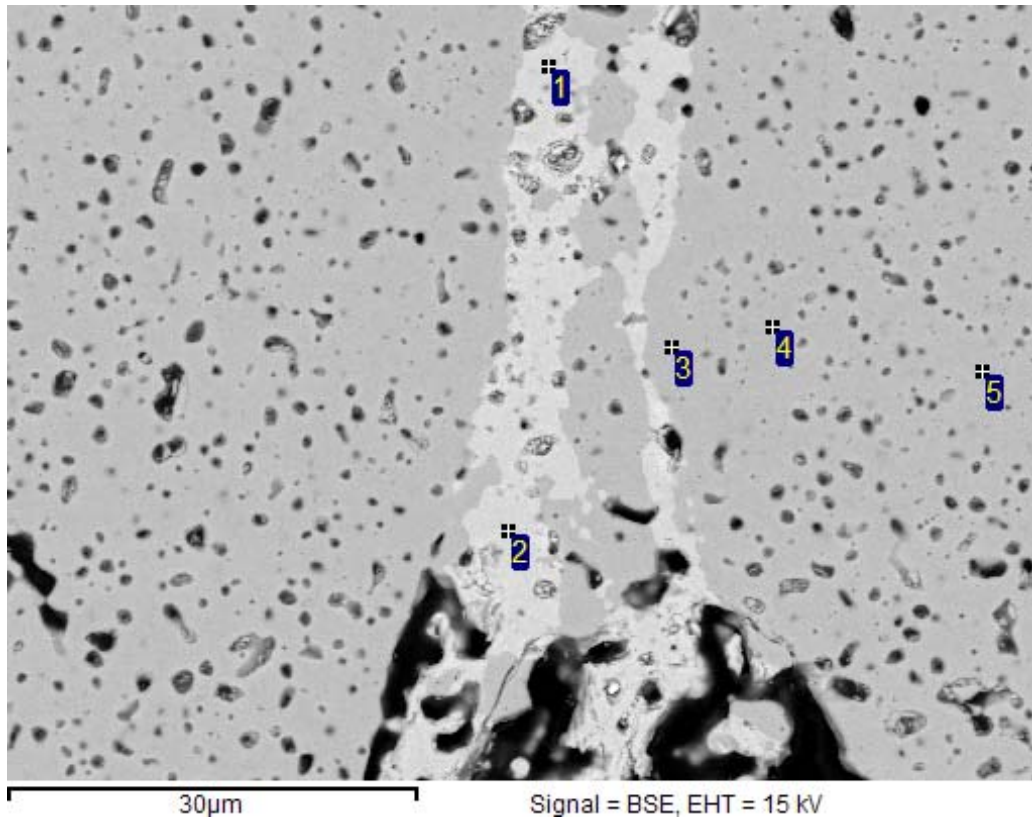


Abbildung 172. ScSZ-LaSrMn-Mischung.

ScSZ – LaSrMn: EDX-Analyse

Auswertung zu Abbildung 171:

Punkt	Phase
1	17ScSZ
2	LaSrMn 7030
3	19ScSZ
4	LaSrMn 8218

Auswertung zu Abbildung 172:

Punkt	Phase
1	LaSrMn 7030
2	LaSrMn 7030
3	17ScSZ+5Mn
4	18ScSZ+5Mn
5	19ScSZ+3Mn

ScSZ – SmSrMn: REM-Aufnahme

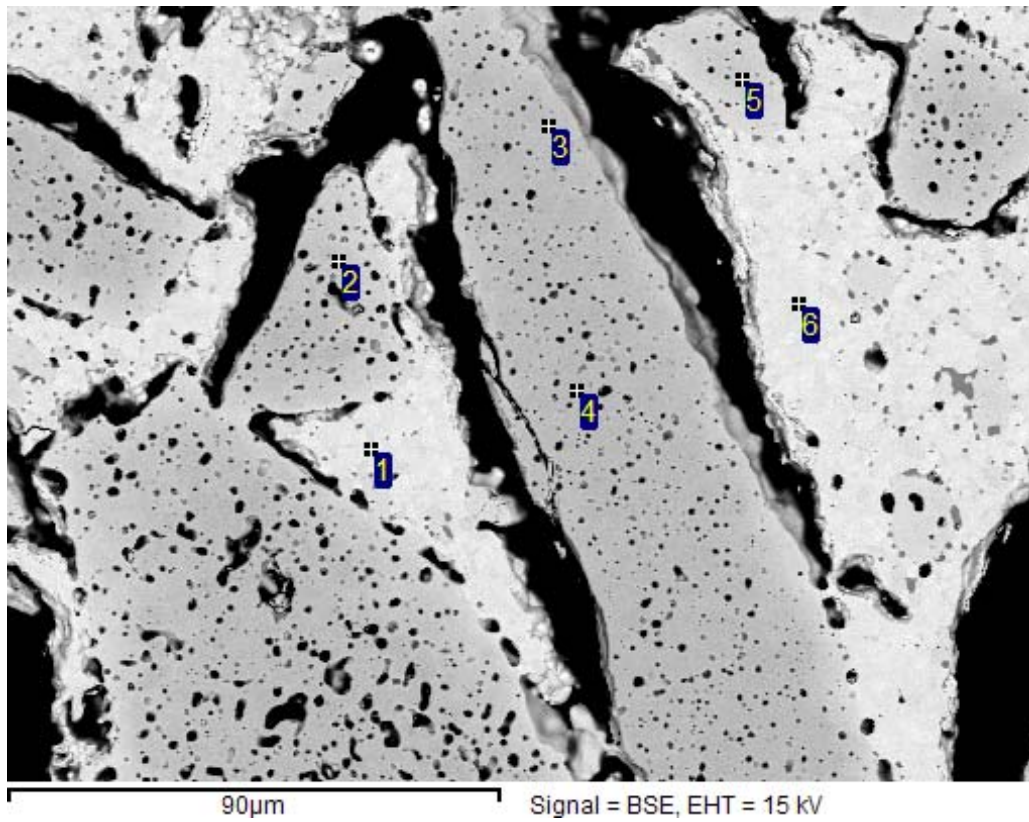


Abbildung 173. ScSZ-SmSrMn-Mischung.

ScSZ – SmSrMn: EDX-Analysen

Auswertung zu Abbildung 173:

Punkt	Phase
1	SmSrMn 6040
2	17ScSZ + 8Mn
3	16ScSZ + 8 Mn
4	16ScSZ + 8Mn
5	SmSrMn 6040

ScSZ – SmSrCo: REM-Aufnahmen

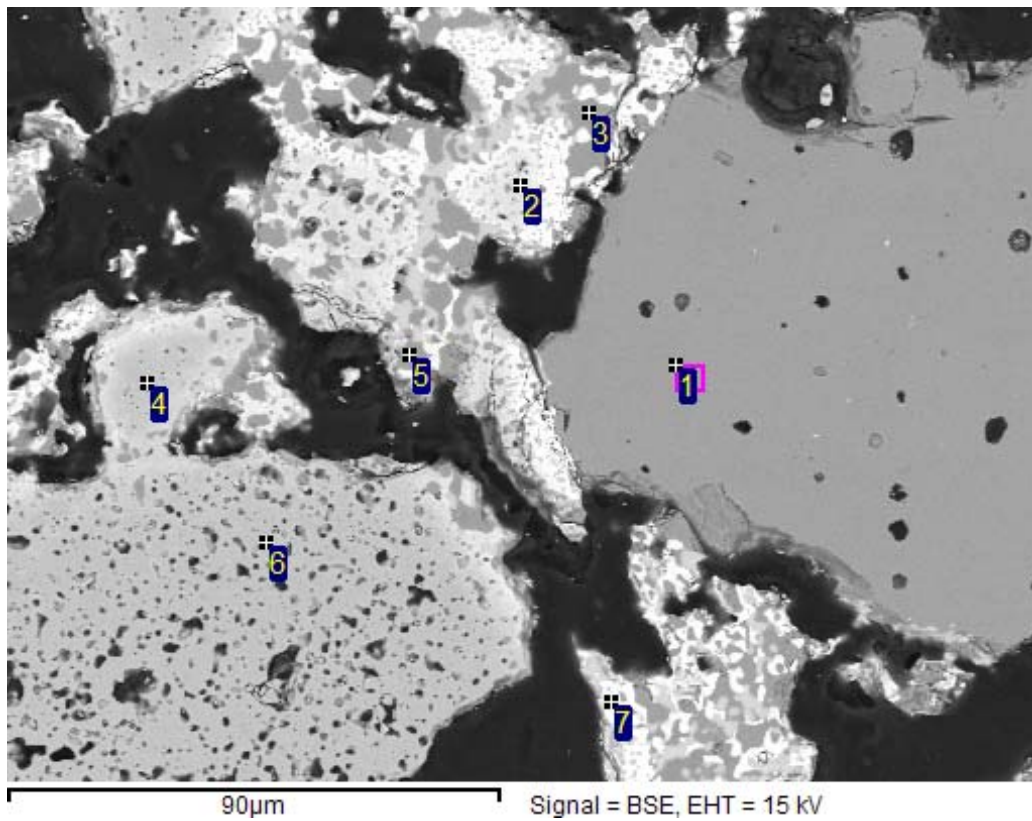


Abbildung 174. ScSZ-SmSrCo-Mischung.

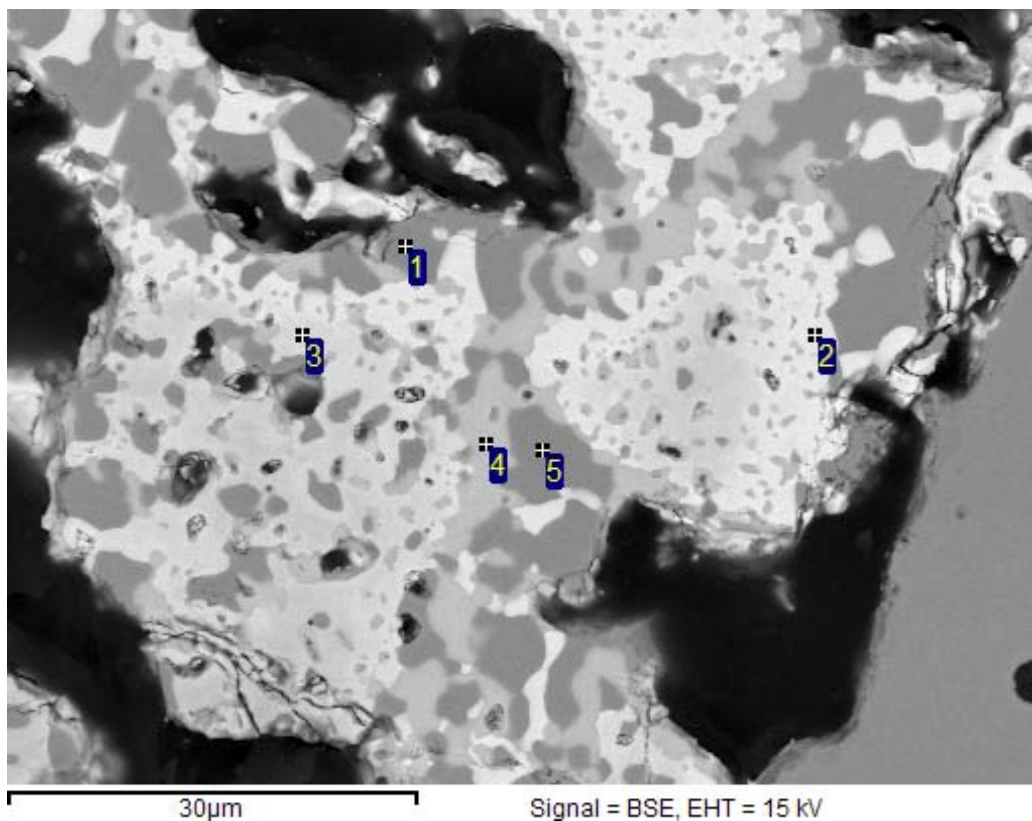


Abbildung 175. ScSZ-SmSrCo-Mischung.

ScSZ – SmSrCo: EDX-Analysen

Auswertung zu : Abbildung 174

Punkt	Phase
1	CoO
2	(*) Zr/Hf/Sc/Sm/Co/Sr = 0.61/0.01/0.13/0.22/0.02/0.01
3	CoO
4	21ScSZ
5	$\text{Co}_{0.97}\text{Sc}_{0.03}\text{O}_{2+x}$
6	16ScSZ
7	$\text{Sm}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$

Auswertung zu Abbildung 175:

Punkt	Phase
1	$\text{Co}_{0.96}\text{Sc}_{0.04}\text{O}_{2+x}$
2	$\text{Sm}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$
3	(*) Zr/Hf/Sc/Sm/Co/Sr = 0.58/0.01/0.08/0.29/0.03/0.03
4	ZrSrO3
5	$\text{Co}_{0.96}\text{Sc}_{0.04}\text{O}_{2+x}$

ScSZ – LaSrCoFe: REM-Aufnahme

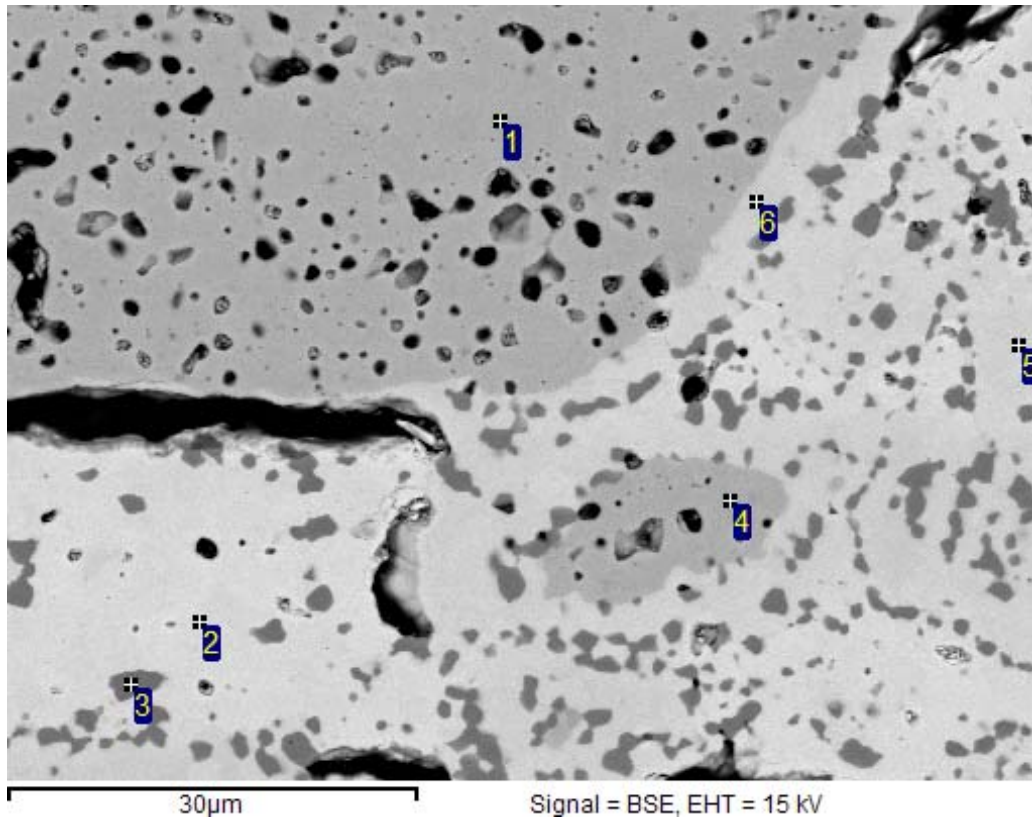


Abbildung 176. ScSZ-LaSrCoFe-Mischung.

ScSZ – LaSrCoFe: EDX-Analysen

Auswertung zu Abbildung 176:

Punkt	Phase
1	18ScSZ + 1Co + 3Fe
2	(*) La/Fe/Zr/Sr/Sc/Co = 0.40/0.36/0.09/0.12/0.01/0.02
3	CoFe ₂ O ₄
4	19ScSZ + 1Co + 2Fe
5	(*) (La _{0.54} Sc _{0.12} Fe _{0.34}) ₂ Sr ₂ Zr ₂ O ₉
6	(*) (La _{0.52} Sc _{0.15} Fe _{0.30} Co _{0.03}) ₂ Sr ₂ Zr ₂ O ₉

ScSZ – LaSrFe: REM-Aufnahme

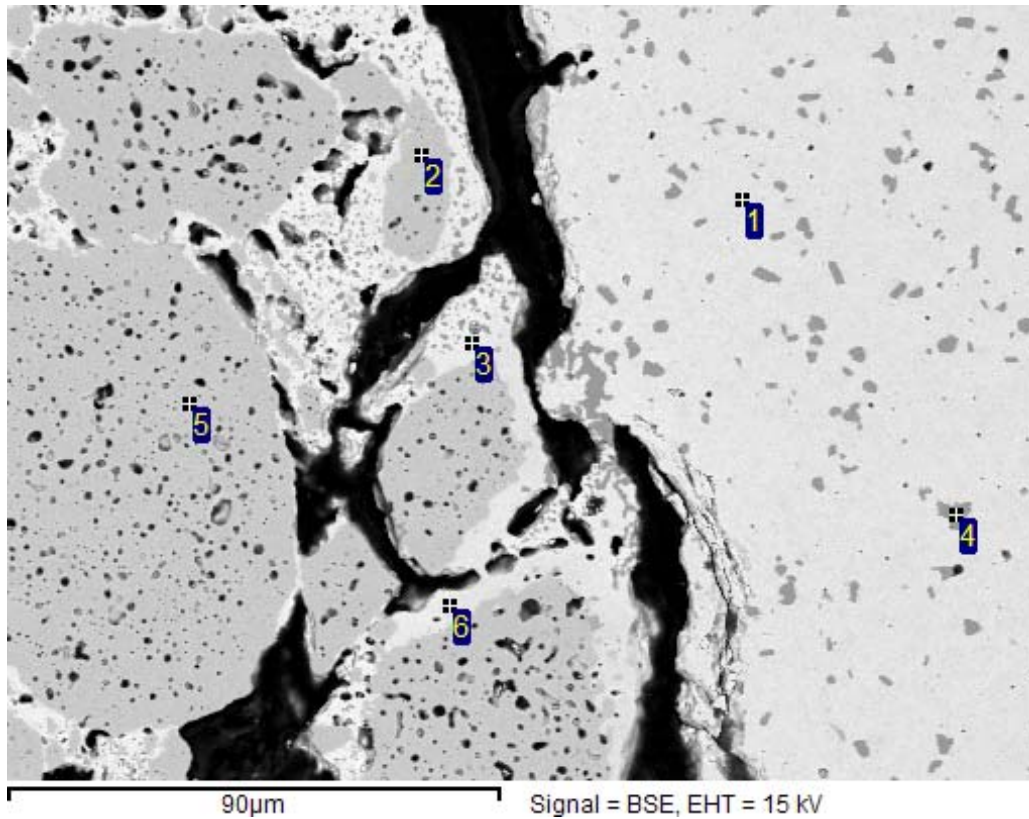


Abbildung 177. ScSZ-LaSrFe -Mischung.

ScSZ – LaSrFe: EDX-Analysen

Auswertung zu Abbildung 177:

Punkt	Phase
1	LaSrFe 6535
2	20ScSZ + 2Fe
3	(*) $(\text{La}_{0.51}\text{Fe}_{0.44}\text{Sc}_{0.05})_{1.6}\text{Sr}_2\text{Zr}_2\text{O}_{9-x}$
4	(*) Fe_2O_3
5	18ScSZ + 1.5Fe
6	(*) $(\text{La}_{0.53}\text{Fe}_{0.40}\text{Sc}_{0.07})_{1.75}\text{Sr}_2\text{Zr}_2\text{O}_{9-x}$

ScSZ – LaSrCuFe: REM-Aufnahme

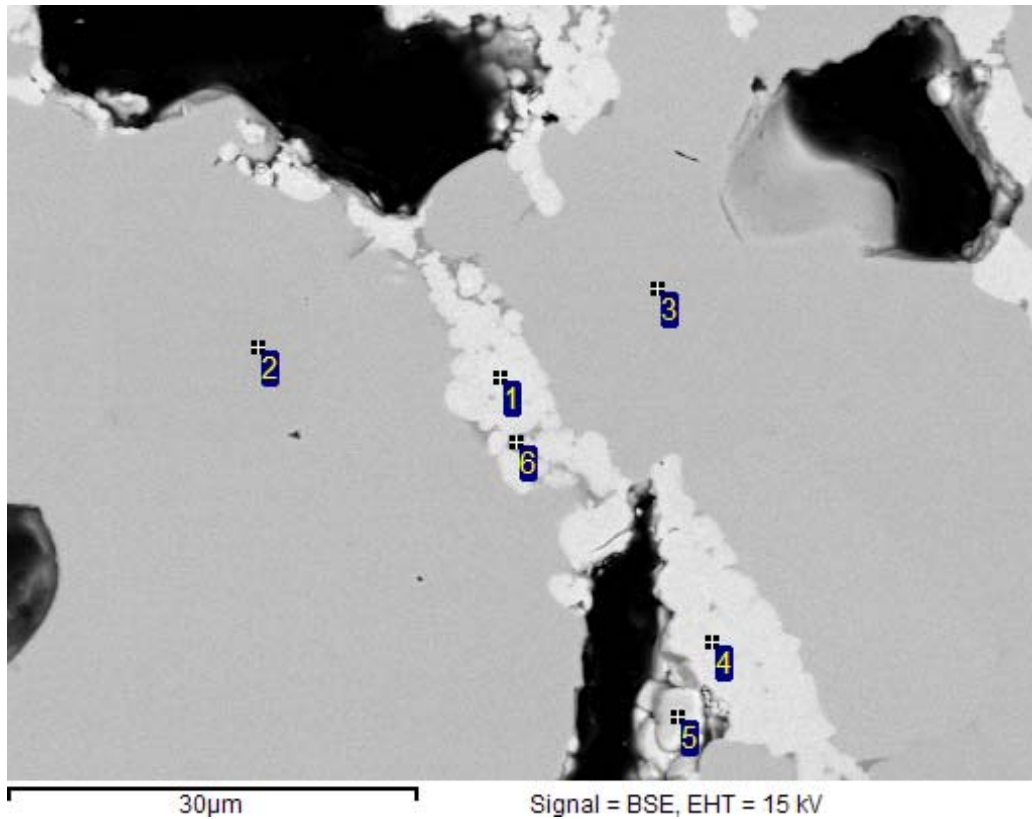


Abbildung 178. ScSZ-LaSrCuFe -Mischung.

ScSZ – LaSrCuFe: EDX-Analysen

Auswertung zu Abbildung 178:

Punkt	Phase
1	(*) $(\text{La}_{0.63}\text{Sr}_{0.37})_{1.86}\text{FeO}_{4+x} + 12\text{ScSZ}$
2	19ScSZ
3	19ScSZ
4	(*) $\text{La/Sr/Zr/Fe/Sc/Hf} = 0.26/0.26/0.26/0.19/0.03/0.01$ $(\text{LaSr})(\text{ZrFe})\text{O}_{7+x}$
5	(*) $\text{Cu/Fe/La/Sr/Zr/Sc} = 0.51/0.33/0.04/0.04/0.04/0.03$

ScSZ – LaSrCu: REM-Aufnahme

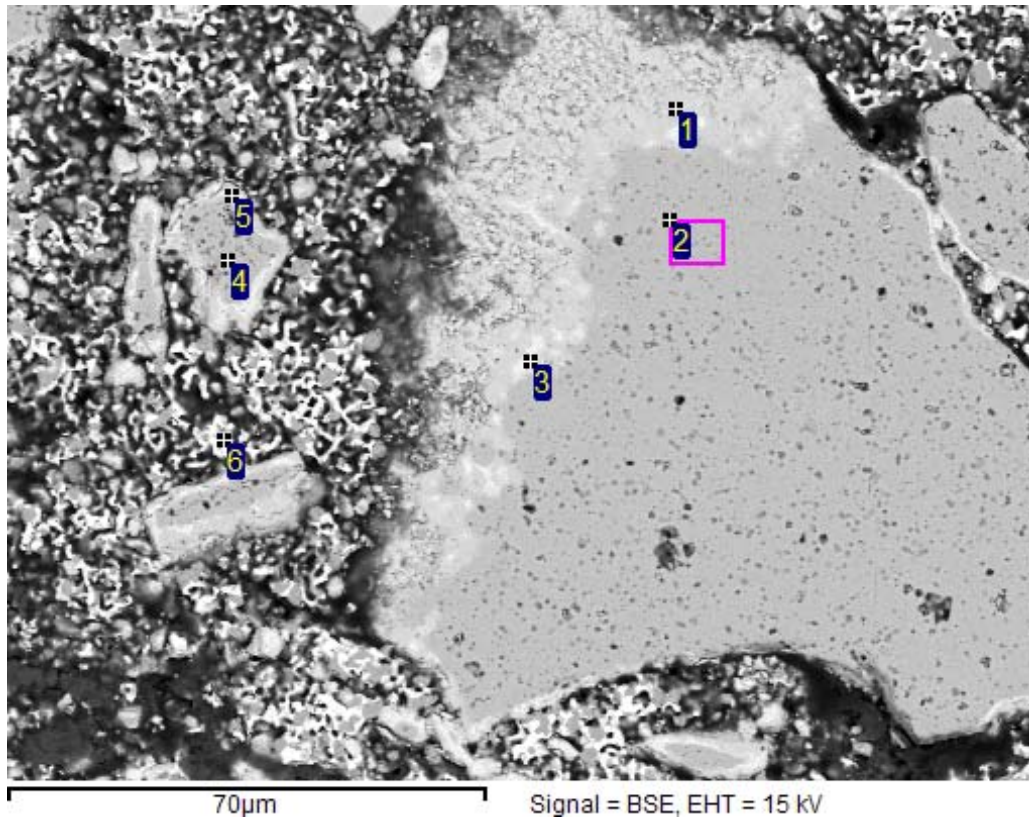


Abbildung 179. ScSZ-LaSrCu -Mischung.

ScSZ – LaSrCu: EDX-Analysen

Auswertung zu Abbildung 179:

Punkt	Phase
1	SrZrO_3
2	19ScSZ
3	$(\text{La,Sr})_2\text{Zr}_2\text{O}_7$
4	18ScSZ
5	$(\text{La,Sr})_2\text{Zr}_2\text{O}_7$
6	$\text{La}_2\text{CuO}_{4+x}$

ScSZ – LaSrNi: REM-Aufnahmen

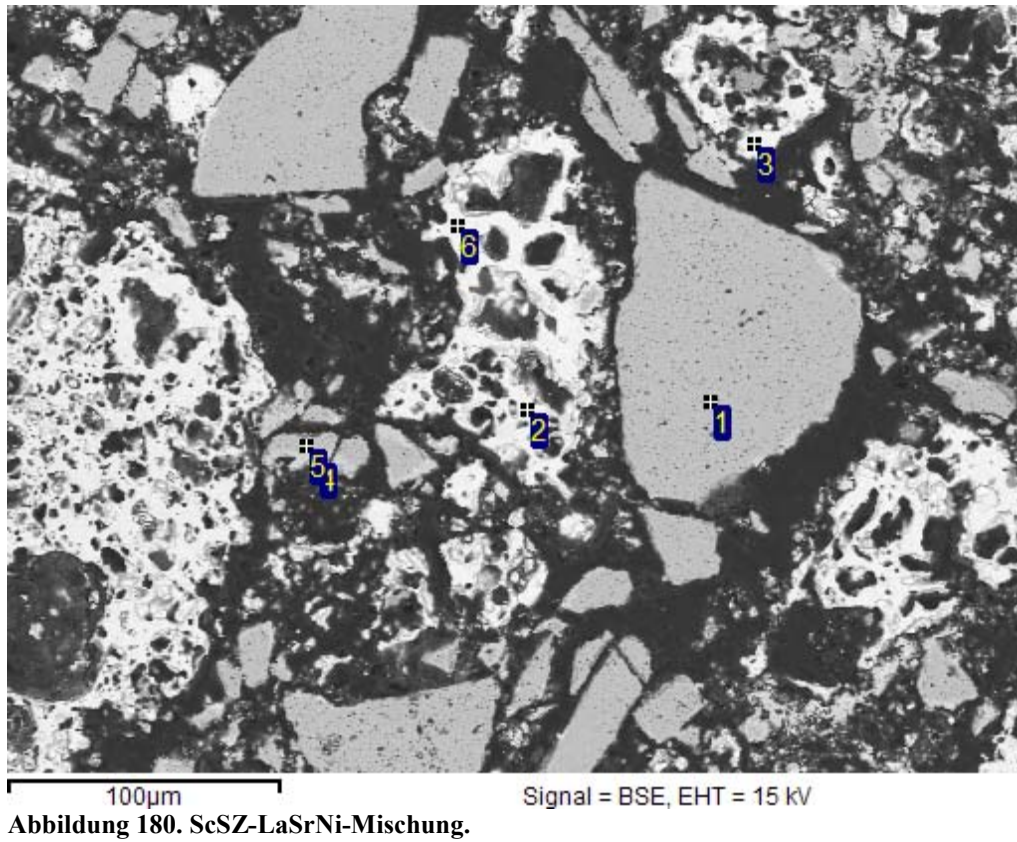


Abbildung 180. ScSZ-LaSrNi-Mischung.

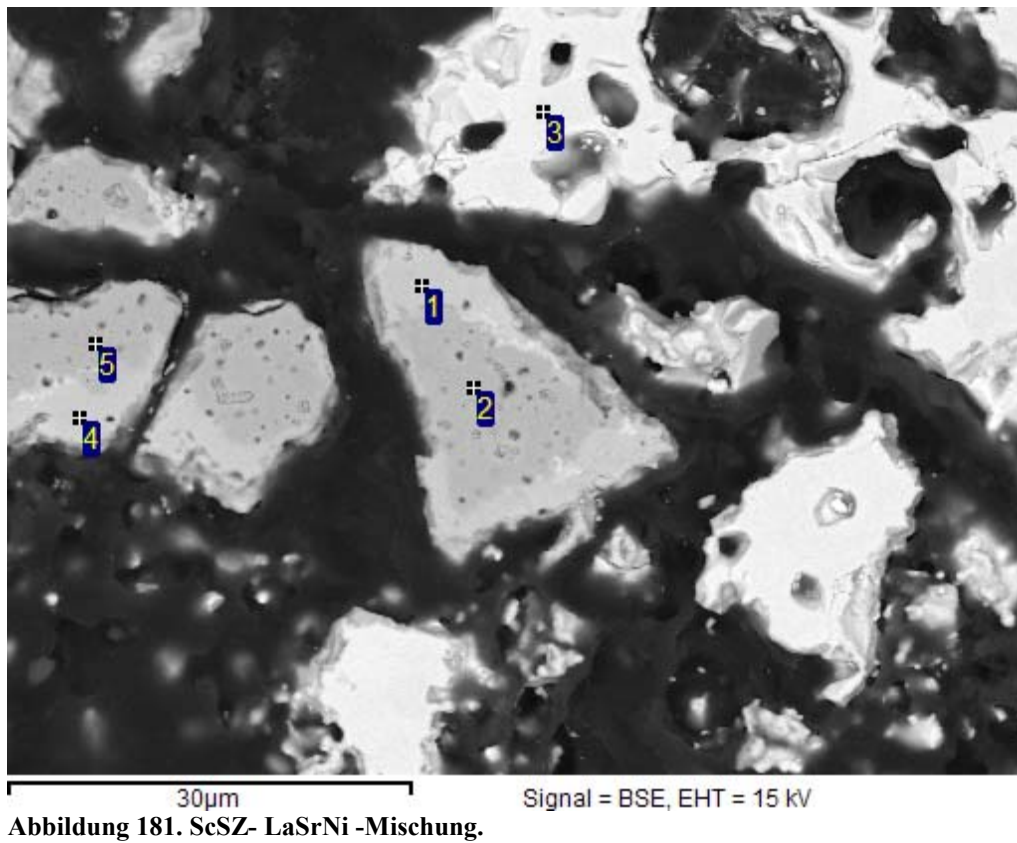


Abbildung 181. ScSZ- LaSrNi -Mischung.

ScSZ – LaSrNi: EDX-Analysen

Auswertung zu Abbildung 180:

Punkt	Phase
1	16ScSZ
2	$\text{La}_{1.8}\text{Sr}_{0.2}\text{NiO}_{4+x}$
3	$\text{La}_{1.9}\text{Sr}_{0.1}\text{NiO}_{4+x}$
4	16ScSZ
5	20ScSZ
6	$\text{La}_{1.9}\text{Sr}_{0.1}\text{NiO}_{4+x}$

Auswertung zu Abbildung 181:

Punkt	Phase
1	SrZrO_3
2	18ScSZ
3	$\text{La}_{1.8}\text{Sr}_{0.2}\text{NiO}_{4+x}$
4	SrZrO_3
5	20ScSZ

Danksagung

An dieser Stelle möchte ich mich bei Univ.-Prof. Dr.-Ing. L. Singheiser für die Möglichkeit bedanken, an dem von ihm geführten Institut für Energieforschung: Werkstoffstruktur und Eigenschaften (IEF-2) des Forschungszentrums Jülich (FZJ) diese Dissertation anfertigen zu können. Desweiteren bei Prof. K. Hilpert, welcher im Ruhestand verstarb, für die Betreuung der Arbeit und Dr. T. Markus für die Fortführung der Betreuung.

Bei D. Kobertz bedanke ich mich für die Einführung in die DTA/TG und die fachlichen Gespräche.

Ferner möchte ich mich bei Herrn P. Lersch und Dr. W. Fischer für die rasche und sorgfältige Bearbeitung der Röntgenanalyseaufträge bedanken.

Ein besonderer Dank geht an Dr. E. Wessel, erstens für die sorgfältigen Analysen der Proben und Anfertigung der Bilder mittels Elektronenmikroskopie, zweitens aber auch für die hilfreichen Anregungen zur Lösung zahlreicher technischer Probleme.

Herrn P. Joeken danke ich für die Bereitstellung der IT, des weiteren Herrn P. Zillikens (Elektrik und Elektronik), Herrn W. Dank (Sicherheit) und natürlich Herrn G. Pütz (Mechanik).

An das Schwesterinstitut IEF-1 geht mein Dank insbesondere an Dr. B. Coenen für das kaltisostatische Pressen von Proben und Herrn G. Blaß für die Hilfen bei der Präparation der Perovskitpulver.

An das Schwesterinstitut IEF-3 geht mein Dank an Dr. I. Vinke für die Einführung in die Impedanzspektroskopie und außerdem an Herrn H. Wesemeier für die Bereitstellung der Messapparatur. Des Weiteren geht mein Dank an Dr. M.J. Smith.

Für die Hilfe bei der nasschemischen Präparation der Perovskitmaterialien und der chemischen Analyse in der ZCH bedanke ich mich bei Frau H. Lippert und Frau N. Merki.

Für die Bestimmung der thermischen Ausdehnung danke ich Herrn T. Koppitz von der ZAT.

Für die finanzielle Unterstützung des Vorhabens im Rahmen eines gemeinschaftlichen Forschungsvorhabens bedanke ich mich beim Korean Institute of Energy Research (KIER), und hier insbesondere bei Dr. D.-H. Peck.

Abschliessend danke ich noch allen ungenannten KollegInnen aus dem Forschungszentrum Jülich, die ebenfalls zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben. Herausheben möchte ich hierbei meinen langjährigen Kollegen Dr. M. Stanislawski.

Ein besonderer Dank geht an meine Frau Reni, ohne deren Unterstützung und Verständnis vieles schwerer machbar gewesen wäre.

Lebenslauf

Name: Jürgen Wackerl
 Geburtsdatum: 23.01.1973
 Geburtsort: Wangen im Allgäu, Baden-Württemberg, Deutschland
 Staatsangehörigkeit: deutsch
 Familienstand: verheiratet

Werdegang:

10/79 – 07/83	Grundschule Notzingen, Kreis Esslingen.
10/83 – 07/89	Ludwig-Uhland-Gymnasium, Kirchheim unter Teck, allgemein bildendes Gymnasium, Abschluss: Mittlere Reife.
10/89 – 02/93	Berufsausbildung zum Kommunikationselektroniker Fachrichtung Informationstechnik, Firma Nokia Display Technics GmbH, Esslingen am Neckar.
02/93 – 10/94	Beschäftigung als Kommunikationselektroniker bei Nokia Display Technics GmbH in der Qualitätssicherung.
10/94 – 07/97	Max-Eyth-Schule, Kirchheim unter Teck, technisches Gymnasium, Abschluss: Abitur.
10/97 – 11/03	Studium der Werkstoffwissenschaften an der Universität Stuttgart, Abschluss: Diplom-Ingenieur, Diplomarbeit: „Anwendungsmöglichkeiten nichtlinearer Akustik für die zerstörungsfreie Prüfung faserverstärkter Materialien“.
11/03 – 03/04	Wissenschaftliche Hilfskraft am Institut für Kunststoffprüfung und Kunststoffkunde (IKP), Abteilung Zerstörungsfreie Prüfung bei Prof. G. Busse, Universität Stuttgart.
04/04 – 02/07	Doktorand mit Thema ‚Untersuchungen zu Einsatz neuer Werkstoffe für SOFC-Anwendungen‘ am Institut für Energieforschung, Werkstoffstruktur und Eigenschaften (IEF-2), Forschungszentrum Jülich (FZJ).
02/07 -	Wissenschaftlicher Mitarbeiter am Institut für Energieforschung, Werkstoffstruktur und Eigenschaften (IEF-2), Forschungszentrum Jülich (FZJ).