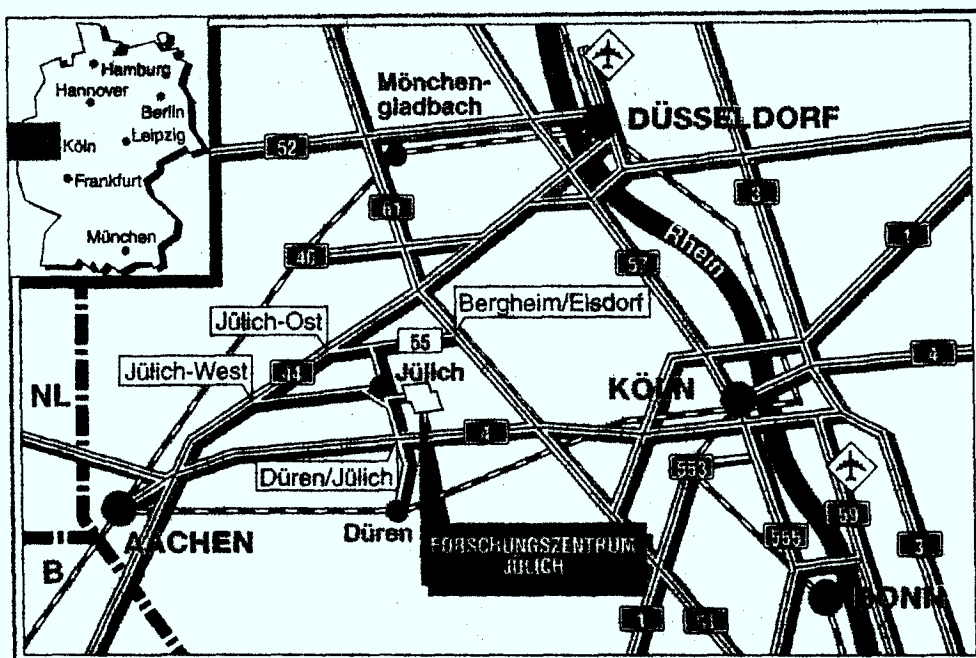


Institut für Werkstoffe der Energietechnik

**Einfluß der chemischen Festkörper-
reaktionen auf die Funktion von
Kathoden- und Elektrolytmaterialien
der Hochtemperatur-Brennstoffzelle
(SOFC)**

G. Stochniol A. Naoumidis H. Nickel



Berichte des Forschungszentrums Jülich ; 3226

ISSN 0944-2952

Institut für Werkstoffe der Energietechnik Jül-3226

D82 (Diss. RWTH Aachen)

Zu beziehen durch: Forschungszentrum Jülich GmbH · Zentralbibliothek

D-52425 Jülich · Bundesrepublik Deutschland

Telefon: 024 61/61-61 02 · Telefax: 024 61/61-61 03 · Telex: 833 556-70 kfa d

Einfluß der chemischen Festkörperreaktionen auf die Funktion von Kathoden- und Elektrolytmaterialien der Hochtemperatur-Brennstoffzelle (SOFC)

G. Stochniol* A. Naoumidis H. Nickel

Influence of Solid State Reactions on the Function of Cathode and Electrolyte Materials for Solid Oxide Fuel Cells (SOFC)

by

G. Stochniol*, A. Naoumidis, H. Nickel

Abstract

For solid oxide fuel cells, the high processing temperatures ($>1200^{\circ}\text{C}$) necessary in the production and the prolonged service lives of more than 40.000h at operating temperatures around 950°C require a high degree of chemical compatibility between anode, electrolyte and cathode. The currently used cathode materials are modified LaMnO_3 -based perovskites and the electrolyte is ZrO_2 stabilized by 8 mol% Y_2O_3 (YSZ). Interdiffusion processes that occur during operation lead to changes in the material properties and to the formation of reaction layers, which may cause deterioration in the efficiency and service life.

The investigated cathode materials were perovskites based on LaMnO_3 produced by a spray-drying technique. In order to improve material properties, different partial replacements of La by Ca or Sr and of Mn by Co and Fe were tested. Furthermore the A-site stoichiometry was varied. It was shown that the partial replacement of La by Ca decreased the perovskite reactivity with regard to $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ -formation more than a partial replacement by Sr, but at the same time a considerable diffusion of Ca into the electrolyte material took place. The partial substitution of Mn by Co increased the reactivity of the perovskite materials, but also here compositions such as $\text{La}_{0.75}\text{Sr}_{0.2}\text{Mn}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{O}_3$ exist which demonstrate a high chemical compatibility with the electrolyte material. The partial replacement of Mn by Fe increased the chemical compatibility of the perovskites but was accompanied by a decrease in the electrical conductivity.

To investigate the influence of possible interdiffusion processes on the electrolyte material, the elements Ca, Mn, Co and Fe were added by solid state reactions and their solubility limits in YSZ were determined by X-ray diffraction. The different influences of these elements on the electrical conductivity of YSZ were investigated. Additions of Ca decreased, and additions of Mn and Co increased the electrical conductivity, although the contribution of electronic conductivity could not be excluded. Electron paramagnetic resonance measurements were carried out to determine the oxidation states of the d-elements in YSZ.

*Dissertation

Einfluß der chemischen Festkörperreaktionen auf die Funktion von Kathoden- und Elektrolytmaterialien der Hochtemperatur-Brennstoffzelle (SOFC)

von

G. Stochniol*, A. Naoumidis, H. Nickel

Kurzfassung

Hohe Fertigungstemperaturen ($>1200^{\circ}\text{C}$) in Verbindung mit Betriebstemperaturen von etwa 950°C bei Betriebszeiten von über 40.000h führen bei Hochtemperatur-Brennstoffzellen zu extremen Anforderungen an die chemische Kompatibilität der Komponenten Kathode und Elektrolyt. Die derzeit verwendeten Kathoden basieren auf modifizierte LaMnO_3 -Perowskite, als Festkörperelektrolyt kommt das mit 8mol% Y_2O_3 stabilisierte ZrO_2 (YSZ) zum Einsatz. Im Betrieb auftretende Interdiffusionsprozesse führen zu Veränderungen der Materialeigenschaften sowie zur Ausbildung von Reaktionsschichten, die eine Beeinträchtigung der Leistungsfähigkeit und der Lebensdauer zur Folge haben können.

Bei den untersuchten Kathodenwerkstoffen handelte es sich um Perowskite auf LaMnO_3 -Basis, die mittels Sprühtrocknungsverfahren hergestellt wurden. Verschiedene Teilsubstitutionen des La durch Ca oder Sr sowie des Mn durch Co oder Fe wurden im Hinblick auf verbesserte Materialeigenschaften untersucht. Zusätzlich wurde die Stöchiometrie der A-Lage variiert. Es konnte gezeigt werden, daß die Teilsubstitution des La durch Ca das Reaktionsvermögen in bezug auf die $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ -Phasenbildung stärker erniedrigte als bei einer Teilsubstitution durch Sr, gleichzeitig aber eine erhebliche Diffusion des Ca in das Elektrolytmaterial eintrat. Die Teilsubstitution des Mn durch Co führte zu einer allgemeinen Steigerung des Reaktionsvermögens der Perowskitmaterialien, aber auch hier existieren Zusammensetzungen, wie beispielsweise das $\text{La}_{0,75}\text{Sr}_{0,2}\text{Mn}_{0,9}\text{Co}_{0,1}\text{O}_3$, die eine hohe chemische Kompatibilität zum Elektrolyt aufweisen. Die Teilsubstitution von Mn durch Fe führte zu einer Verbesserung der chemischen Kompatibilität der Perowskite, jedoch unter Reduzierung der elektrischen Leitfähigkeit.

Um den Einfluß der möglichen Interdiffusionsprozesse auf das Elektrolytmaterial zu untersuchen, wurden dem Elektrolytmaterial mittels Festkörperreaktionen die Elemente Ca, Mn, Co und Fe zugeführt und röntgenographisch deren Löslichkeitsgrenzen in YSZ bestimmt. Der unterschiedliche Einfluß dieser Elemente auf die elektrische Leitfähigkeit des Elektrolytmaterials wurde untersucht. Ca führte zu einer deutlichen Herabsetzung, die Zugaben von Mn und Co führten zu einer Erhöhung der elektrischen Leitfähigkeit, wobei unerwünschte Beiträge einer Elektronenleitfähigkeit jedoch nicht ausgeschlossen werden konnten. Elektronenspinresonanzuntersuchungen wurden zur Bestimmung der Oxidationsstufen der d-Gruppenelemente in YSZ durchgeführt.

*Dissertation

Inhaltsverzeichnis

Inhaltsverzeichnis.....	I
Abkürzungsverzeichnis.....	IV
1. Einleitung und Aufgabenstellung.....	1
2. Theoretische Grundlagen und Literaturübersicht.....	3
2.1 Die derzeitige Brennstoffzellentechnologie	3
2.2 Aufbau und Funktion der Hochtemperatur-Brennstoffzelle.....	4
2.3 Die Perowskitstruktur.....	7
2.3.1 Die Struktur von LaMnO_3	10
2.4 Das Kathodenmaterial der HTBZ, $\text{La}_{y-x}\text{L}_x\text{Mn}_{1-u}\text{MuO}_3$ (L=Ca, Sr; M=Co, Fe)	11
2.4.1 Die thermodynamische Stabilität der zu untersuchenden Perowskite auf $\text{LaMn}(\text{Co})\text{O}_3$ - Basis gegenüber YSZ.....	13
2.4.2 Die elektrische Leitfähigkeit der SOFC-Kathodenmaterialien.....	18
2.5 Der Festkörperelektrolyt ZrO_2 -8 Mol% Y_2O_3 (YSZ)	20
2.5.1 Das System ZrO_2 - Y_2O_3 - MO_x	24
2.5.1.1 Das System ZrO_2 - Y_2O_3 -CaO	24
2.5.1.2 Der Einfluß von Ca auf die elektrische Leitfähigkeit von YSZ.....	26
2.5.2 Das System MnO_x - ZrO_2 - Y_2O_3	26
2.5.2 Das System ZrO_2 - Y_2O_3 - FeO_x	29
2.5.3 Das System ZrO_2 - Y_2O_3 - CoO_x	30
3. Experimenteller Teil	31
3.1 Darstellung der Perowskitpulver.....	31
3.1.1 Untersuchte Perowskitzusammensetzungen.....	31
3.2 Darstellung von $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$	32
3.3 Darstellung der Zusammensetzungen $(\text{Zr}_{0.85}\text{Y}_{0.15})_{1-x}\text{M}_x\text{O}_{1.93-d}$	33
3.4 Probenherstellung.....	33
3.4.1 Pelletherstellung für Auslagerungsversuche.....	33
3.4.2 Herstellung von Siebdruckproben	34
3.4.3 Probenherstellung für Messungen der elektrischen Leitfähigkeit	34
3.5 Röntgenographische Untersuchungen.....	35
3.5.1 Probenvorbereitung für die Röntgenbeugungsanalysen	35
3.5.2 Erstellen von Kalibrierungskurven zur quantitativen Auswertung der $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ -Phasenbildung.....	35
3.6 Untersuchungen mit Hilfe des Rasterelektronenmikroskops und der Elektronenstrahlmikrosonde	35
3.6.1 Mesungen mit dem Rasterelektronenmikroskop	35
3.6.2 Messungen mit der Elektronenstrahlmikrosonde	36
3.7 Untersuchungen der elektrischen Leitfähigkeit.....	37
3.7.1 Bestimmung der elektrischen Leitfähigkeit an Perowskitproben mittels 4-Punkt Gleichstrommessung.....	37
3.7.2 Messung an YSZ-Proben mittels Impedanzspektroskopie.....	38
3.8 Elektronenspinresonanzmessungen.....	39
3.8.1 Grundlagen der Elektronenspinresonanz-Spektroskopie.....	39
3.8.2 Durchführung der Messungen	40
3.9 Messungen der magnetischen Suszeptibilität.....	41
3.9.1 Grundlagen der magnetischen Suszeptibilität	41
4. Ergebnisse und Diskussion	43
4.1 Charakterisierung der Perowskitpulver	43
4.1.1 Betrachtung der Pulvermorphologie.....	43

Inhaltsverzeichnis

4.1.2 Ergebnisse der chemischen Analysen.....	44
4.1.3 Röntgenographische Ergebnisse der hergestellten Perowskitpulver	46
4.2 Kalibrierungskurven zur quantitativen Auswertung der röntgenographischen Untersuchungen	48
4.3 Ergebnisse der Untersuchungen der chemischen Wechselwirkungen	50
4.3.1 Ergebnisse der Untersuchungen an Pulvermischungen für Auslagerungszeiten bis 200h.....	50
4.3.1.1 Ergebnisse der Sr-haltigen Perowskitzusammensetzungen	50
4.3.1.2 Die chemische Kompatibilität von YSZ und $\text{La}_{y-x}\text{Sr}_x\text{Mn}_{1-u}\text{Co}_u\text{O}_3$	58
4.3.1.3 Ergebnisse der Ca-haltigen Perowskitzusammensetzungen	62
4.3.1.4 Die chemische Kompatibilität von YSZ und $\text{La}_{y-x}\text{Ca}_x\text{Mn}_{1-u}\text{Co}_u\text{O}_3$	63
4.3.1.5 Ergebnisse der Fe-haltigen Perowskite.....	64
4.3.1.5 Die chemische Kompatibilität von YSZ und $\text{La}_{y-x}\text{Sr}_x\text{Mn}_{1-u}\text{Fe}_u\text{O}_3$	66
4.3.2 Ergebnisse der Untersuchungen an Pulvermischungen - Langzeitversuche	66
4.3.3 Ergebnisse der Untersuchungen an zweilagigen Schichten nach Auslagerung bis 200h	70
4.3.3.1 Untersuchungen an Grenzschichten zweilagiger Pellets	70
4.3.3.2 Line-scan Untersuchungen der Grenzflächen und der Diffusionsbereiche.....	71
4.3.3.3 Step-scan im Bereich der Reaktionszone	76
4.3.3.4 Folgerungen aus den Untersuchungen an zweilagigen Pellets, Sr-haltige Manganite.....	78
4.3.3.5 Untersuchungen an siebdruckbeschichteten Proben.....	80
4.3.3.6 Ergebnisse der Diffusionsprofilmessungen an siebgedruckten Proben.....	88
4.3.3.7 Die Kompatibilität siebgedruckter Sr- und Ca-haltiger Perowskite in Verbindung mit YSZ	92
4.3.4 Ergebnisse der Untersuchungen an zweilagigen Schichten - Langzeitversuche	93
4.3.4.1 Untersuchungen mit Hilfe der Elektronenstrahlmikrosonde.....	93
4.3.4.2 Untersuchungen mit Hilfe des Rasterelektronenmikroskops	98
4.4 Löslichkeitsverhalten von Ca, Mn und Co in YSZ	100
4.4.1 Bestimmung der Löslichkeitsgrenze im System Ca-YSZ	101
4.4.2 Bestimmung der Löslichkeitsgrenze im System Mn-YSZ	101
4.4.3 Bestimmung der Löslichkeitsgrenze im System Fe-YSZ.....	103
4.4.4 Bestimmung der Löslichkeitsgrenze im System Co-YSZ	105
4.4.5 Das Löslichkeitsverhalten von MO_x (M=Ca, Mn, Fe, Co) in YSZ.....	105
4.5 Ergebnisse zu Messungen der elektrischen Leitfähigkeit.....	107
4.5.1 Elektrische Leitfähigkeit der Perowskite.....	107
4.5.1.1 Elektrische Leitfähigkeit der LSMC-Perowskite.....	107
4.5.1.2 Elektrische Leitfähigkeit der LSMF-Perowskite	110
4.5.1.3 Elektrische Leitfähigkeit der LCMC-Perowskite	112

Inhaltsverzeichnis

4.5.1.4 Diskussion der elektrischen Leitfähigkeit der Perowskite	113
4.5.2 Elektrische Leitfähigkeiten im System $\text{MO}_x\text{-ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$	116
4.5.3 Der Einfluß von Ca, Mn, Fe und Co auf die elektrische Leitfähigkeit des YSZ.....	119
4.5.4 Elektronenspinresonanz-Messungen im System $\text{MO}_x\text{-ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$	120
4.5.5 Messung der magnetischen Suszeptibilität für Mn-YSZ.....	122
4.5.6 Elektronenkonfiguration der d-Elemente in YSZ.....	123
5. Zusammenfassung und Ausblick	124
6. Literaturverzeichnis.....	127
7. Anhang	132

Abkürzungsverzeichnis

Abkürzungsverzeichnis

A	präexponentieller Faktor; Fläche
$A_{(i)}$	Peakfläche eines Röntgenreflexes der Verbindung i
A_{rel}	relativer Flächenquotient
a	kristallographische a-Achse
B	Induktionsflußdichte
Bad.	Baddelyit
C	Curiekonstante
Ca''_{Zr}	substituiertes Zr^{4+} -Kation durch ein Ca^{2+} -Kation
D	Diffusionskoeffizient
d	Netzebenenabstand; Probendicke
$D_{\text{Tr}}(\text{O})$	Koeffizient der Sauerstofftracerdiffusion
$D_{\text{Tr}}(i)$	Koeffizient der Selbstdiffusion für das Kation i
ΔG	Gibbsche Reaktionsenthalpie
ΔH	Reaktionsenthalpie
ΔS	Reaktionsentropie
E	Energie
E_a	Aktivierungsenergie
EMF	ElectroMotoric Force
g	Aufspaltungsfaktor
H	magnetisches Feld
HTBZ	Hochtemperatur-Brennstoffzelle (engl. SOFC = Solid Oxide Fuel Cell)
h	Plancksche Konstante; Probenhöhe
IS	Impedanzspektroskopie
J	Gesamtmoment eines Elektrons
k_b	Boltzmann-Konstante
L	Orbitalquantenzahl
l	Probenlänge
LCM	$\text{La}_{y-x}\text{Ca}_y\text{MnO}_3$
LCMC	$\text{La}_{y-x}\text{Ca}_y\text{Mn}_{1-u}\text{Co}_u\text{O}_3$
LSM	$\text{La}_{y-x}\text{Sr}_y\text{MnO}_3$
LSMC	$\text{La}_{y-x}\text{Sr}_y\text{Mn}_{1-u}\text{Co}_u\text{O}_3$
LSMF	$\text{La}_{y-x}\text{Sr}_y\text{Mn}_{1-u}\text{Fe}_u\text{O}_3$
LZ	$\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$
M	Molmasse

Abkürzungsverzeichnis

N	Avogadro-Konstante
O_o^x	Sauerstoffion im Sauerstoffteigitter
P	magnetisches Moment
PEN	positive Elektrode/Elektrolyt/negative Elektrode = eine HTBZ-Einheit
$p(O_2)$	Sauerstoffpartialdruck
R	Widerstand
r_i	Radius des Iones i
S	Spinquantenzahl
Sr'_{La}	substituiertes La^{3+} -Kation durch ein Sr^{2+} -Kation
SZ	$SrZrO_3$
T	Temperatur
t	Toleranzfaktor
V	Volumen
V_o^-	Sauerstoffleerstelle
Y'_{Zr}	substituiertes Zr^{4+} -Kation durch ein Y^{3+} -Kation

β	Bohrsches Magneton
ϑ	Beugungswinkel
Θ	Weißsche Temperaturkonstante
η_{th}	theoretischer Wirkungsgrad
χ	Suszeptibilität
χ_g	Grammsuszeptibilität
χ_{mol}	Molsuszeptibilität
λ	Wellenlänge
μ	magnetisches Moment
μ_0	magnetisches Moment des Vakuums
σ	elektrische Leitfähigkeit
ϱ	Dichte
ν	Frequenz
ω	Kreisfrequenz

CN	Coordination Number
EDX	Energy Dispersive X-ray Spectroscopy
ESR	Elektronenspinresonanz

Abkürzungsverzeichnis

EXAFS	Extended X-ray Absorption Fine-structure Spectroscopy
PSZ	Partially Stabilized Zirconia
REM	Rasterelektronenmikroskopie
WDX	Wavelength Dispersive X-ray Spectroscopy
XANES	X-ray Absorption Near Edge Spectroscopy
YSZ	mit Y_2O_3 kubisch stabilisiertes ZrO_2

1. Einleitung und Aufgabenstellung

Brennstoffzellen ermöglichen die direkte Umwandlung von chemischer Energie in Elektrizität ohne Begrenzungen durch den Carnotzyklus. Schon 1839 veröffentlichte *Sir William Grove* /1/ einen Bericht in der Zeitschrift *Philosophical Magazine* über ein Brennstoffzellensystem, das auf der Umkehrbarkeit der Wasserelektrolyse beruht. Werden Platinelektroden, die in verdünnter Schwefelsäure getaucht sind, mit Wasserstoff und Sauerstoff umspült, kann zwischen diesen Elektroden ein elektrischer Strom fließen, Bild 1. Schon drei Jahre später berichtete er, daß ein Dreiphasen Kontakt für die Funktion dieser Zelle von Bedeutung ist /2/.

Bis in die 50er Jahre gab es kaum Fortschritte in der Entwicklung dieses Systems. Durch die damals entstehende Raumfahrt erwachte neues Interesse an der Brennstoffzelle, da hierbei zwei Vorteile genutzt werden konnten: Die Erzeugung von Elektrizität bei niedriger Temperatur und die gleichzeitige Nutzung des Reaktionsprodukts Wasser für die Besatzung.

Inzwischen sind verschiedene Brennstoffzellentypen bekannt. Mit Ausnahme der Hochtemperatur-Brennstoffzellen, die das jüngste Glied in der Entwicklung der Brennstoffzellentechnologie sind und eine direkte Zufuhr von Kohlenwasserstoffen auf der Anodenseite ermöglichen, wird der sonst benötigte Wasserstoff zumeist aus Kohlenwasserstoffen wie Erdgas gewonnen. Der Kathodenseite wird in der Regel Sauerstoff, bzw. Luft zugeführt. Allen Systemen gemein ist der hohe Wirkungsgrad und damit verbunden ein geringer CO_2 -Ausstoß. Trotz der hohen Betriebstemperatur von etwa 1123K kann bei Hochtemperatur-Brennstoffzellen kein NO_x gebildet werden, da kein Verbrennungsprozeß stattfindet. Diesen Aspekten kommt aufgrund der gegenwärtig weltweit steigenden Abgasaufkommen erhöhte Bedeutung zu. Die einsetzbaren Brennstoffe Erdgas oder Wasserstoff sind gereinigt und führen eine vernachlässigbare Grundlast an S-haltigen Verbindungen mit. Zudem sind diese gasförmigen Brennstoffe leichter von diesen den Emissionswert erhöhenden Verbindungen zu reinigen.

Schon heute sind erste Brennstoffzelleneinheiten kommerziell erhältlich und werden im Bereich der dezentralen Energieversorgung getestet. Sogar für den Antrieb von Kraftfahrzeugen werden Brennstoffzellensysteme erprobt. Andere Systeme, in einer Größenordnung von mehreren MW, sind zur Zeit in Planung.

Die Brennstoffzellentypen unterscheiden sich u. a. hinsichtlich ihrer Arbeitstemperatur. Die höchste Temperaturbeanspruchung erfährt momentan die Hochtemperatur-Brennstoffzelle (HTBZ, engl. SOFC) bei einer Arbeitstemperatur von etwa 1223K und Fertigungstemperaturen von über 1473K.

Die zum Einsatz kommenden Bauteile eines solchen HTBZ-Systems bestehen überwiegend aus keramischen Werkstoffen. Neben den elektrochemischen Materialeigenschaften ist die chemische Stabilität in den Temperaturbereichen des Betriebes und der Herstellung von großer Bedeutung. Ein wichtiger Ansatzpunkt für die Langlebigkeit der HTBZ, geplant sind Betriebszeiten von 50.000 h, ist die chemische Kompatibilität der Komponenten Kathode und Elektrolyt. Chemische Reaktionen wie Interdiffusionsprozesse und die Ausbildung von schlecht leitenden Reaktionsprodukten, unter Arbeitsbedingungen oder schon während der Herstellung, können die Funktionsweise stark herabsetzen oder sogar zu einem Betriebsversagen führen.

Das Ziel dieser Arbeit ist es, die auftretenden chemischen Prozesse in Abhängigkeit von stöchiometrischen Veränderungen des Kathodenmaterials, Temperatur und Zeit zu untersuchen und dabei zu helfen, Materialzusammensetzungen zu optimieren.

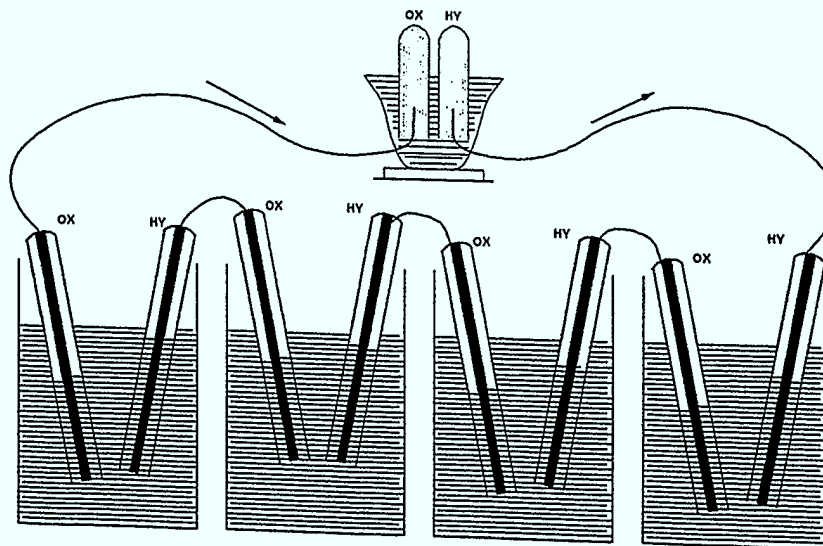


Bild 1: Modell der ersten Brennstoffzelle nach Grove [2/]

2. Theoretische Grundlagen und Literaturübersicht

2.1 Die derzeitige Brennstoffzellentechnologie

Es wird zwischen verschiedenen Brennstoffzellentypen unterschieden. Die Einteilung kann anhand der Betriebstemperatur oder der Elektrolytart vorgenommen werden:

-Niedertemperatur-BZ

Hierbei werden Arbeitstemperaturen von 353–473K betrachtet. In diesen Bereich fallen Polymerelektrolyt-BZ (PMBZ, engl. PEMFC) mit einer protonenleitenden Membran als Elektrolyt, Alkalische-BZ (ABZ, engl. AFC) mit einem alkalischen Elektrolyt und die Phosphorsäure-BZ mit einem phosphorsäurehaltigen Elektrolyten. Diese Systeme benötigen Wasserstoff als Brenngas.

-Mitteltemperatur-BZ

Bei Temperaturen von 873–923K kommen Karbonatschmelze-BZ zum Einsatz (KSBZ, engl. MCFC). Diese verwenden ein eutektisches Gemisch aus Li_2CO_3 und K_2CO_3 als Elektrolyt und benötigen eine CO_2 -Zufuhr auf der Kathodenseite. Als Brenngas muß Wasserstoff zugeführt werden.

-Hochtemperatur-BZ

Hochtemperatur-BZ (HTBZ, engl. SOFC) arbeiten in einem Temperaturbereich von 1073–1273K. Es handelt sich hierbei um überwiegend aus oxidkeramischen Komponenten gefertigte Systeme, die zumeist einen sauerstoffionenleitenden Festkörperelektrolyt besitzen. Ein Vorteil dieses Systems liegt in der Verwendbarkeit von sowohl H_2 , CO und Erdgas als auch anderen Wasserstoffträgergasen als Brenngas.

Ein großer Vorteil der Brennstoffzellen ist, daß kein Umweg über eine Umwandlung der chemischen Energie in mechanische oder thermische Energie erfolgen muß und der Carnotfaktor außer acht bleibt. Der thermodynamische Wirkungsgrad η_{th} einer Brennstoffzelle definiert sich gemäß der direkten Umwandlung wie folgt /3/:

$$\eta_{th} = \frac{\Delta G}{\Delta H} = \frac{\Delta H - T\Delta S}{\Delta H} = 1 - T \frac{\Delta S}{\Delta H} \quad (1)$$

Hieraus ergibt sich, daß eine niedrige Einsatztemperatur einen günstigen Einfluß auf den Wirkungsgrad nimmt. Niedrige Temperaturen führen jedoch zu einer Herabsetzung der

kinetisch wichtigen Vorgänge bei HTBZ. Zudem können kohlenwasserstoffhaltige Brenngase bei direktem Einsatz zu Verkokungsprozessen auf der Anodenseite führen, die zu einer Beeinträchtigung der Funktion dieser Elektrode führen.

Der Wirkungsgrad einer HTBZ wird mit $\eta_{\text{HTBZ}} = 50\text{-}60\%$ angegeben /4/, gegenüber einem Wirkungsgrad von $\eta_{\text{WKA}} = 40\text{-}50\%$ für fortgeschrittene konventionelle Wärme-Kraft Anlagen mit Dampfkreislauf.

Die hohe Arbeitstemperatur ermöglicht zudem die Nutzung der Abwärme für die Elektrizitätserzeugung in angekoppelten Gas- oder Dampfturbinen, was zu einem Systemwirkungsgrad von über 60% führen kann.

Die vorliegende Arbeit befaßt sich mit dem jüngsten Typ der Brennstoffzellenfamilie der HTBZ und soll deshalb im folgenden Abschnitt genauer beschrieben werden.

2.2 Aufbau und Funktion der Hochtemperatur-Brennstoffzelle

Bild 2 zeigt den schematischen Aufbau und die Funktionsweise einer HTBZ. Die zentrale Komponente ist der gasdichte keramische Sauerstoffionenleiter, der aus einem mit 8Mol% Y_2O_3 stabilisierten ZrO_2 besteht. Er trennt das Brenngas (H_2 oder Erdgas) auf der Anodenseite vom Luftsauerstoff auf der Kathodenseite. Die Kathode besteht normalerweise aus einem Perowskit auf LaMnO_3 -Basis. Die La-Gitterplätze werden teilweise durch Ca oder Sr ersetzt, während die Mn-Gitterplätze zum Teil durch andere Elemente der 3d Übergangsreihe, wie Co oder Fe, ersetzt werden können.

Bei geschlossenem Stromkreis wird an der Kathode der (Luft-)Sauerstoff zu Sauerstoffionen reduziert. Die Sauerstoffionen werden durch das Elektrolytmaterial zur Anode transportiert und oxidieren dort das Brenngas. Die im letzten Teilschritt freigesetzten Elektronen können dann über einen Verbraucher wieder der Kathodenseite zugeführt werden.

Die lieferbare Spannung eines solchen Dreikomponentensystems bei 1273K beträgt etwa 1V, die mögliche Stromdichte liegt bei circa $1\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$. Reale Systeme erreichen je nach Bauart zwischen 250 und $500\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$. Um eine mit anderen stromerzeugenden Systemen vergleichbare Leistung zu erbringen, müssen viele Zellen in Serie geschaltet werden. Zur Verbindung der einzelnen sogenannten PENs (positive Elektrode, Elektrolyt, Negative Elektrode) werden gasdichte Interkonnektoren, auch Bipolare Platten genannt, verwendet. Diese können aus einem Perowskit auf LaCrO_3 -Basis oder einer Legierung auf Cr-Basis bestehen. In Europa wird das Konzept der sogenannten planaren Bauweise beispielsweise durch die Firmen Siemens und Dornier verfolgt, wie in Bild 3 dargestellt. Neben dem europäischen Flachzellenkonzept seien auch das tubulare Konzept der Firma Westinghouse

(USA) und das monolithische System des Argonne National Laboratory (USA) erwähnt. Eine gute Übersicht über die gegenwärtigen Konzepte und Materialaspekte werden von Minh /4/ gegeben.

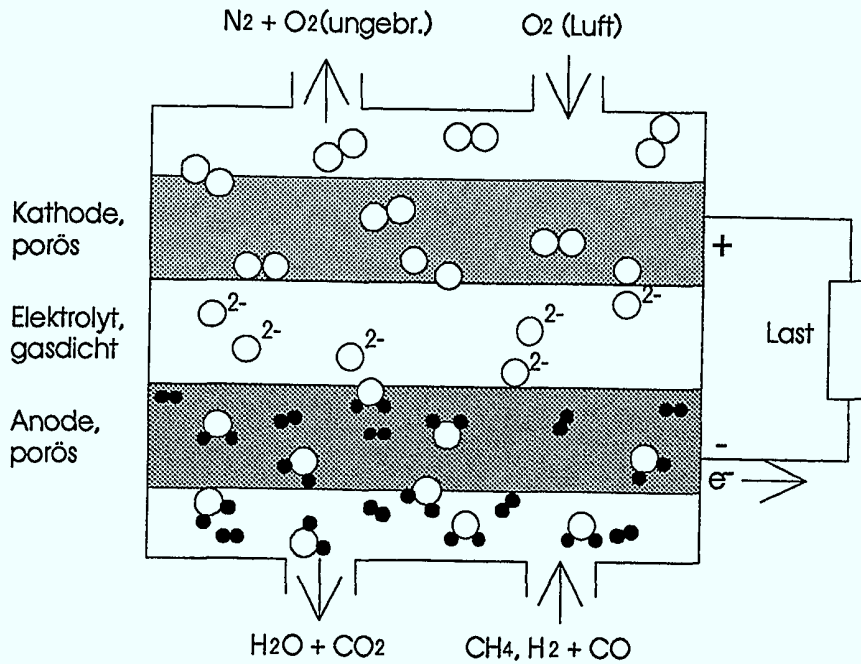


Bild 2: Schematischer Aufbau einer HTBZ

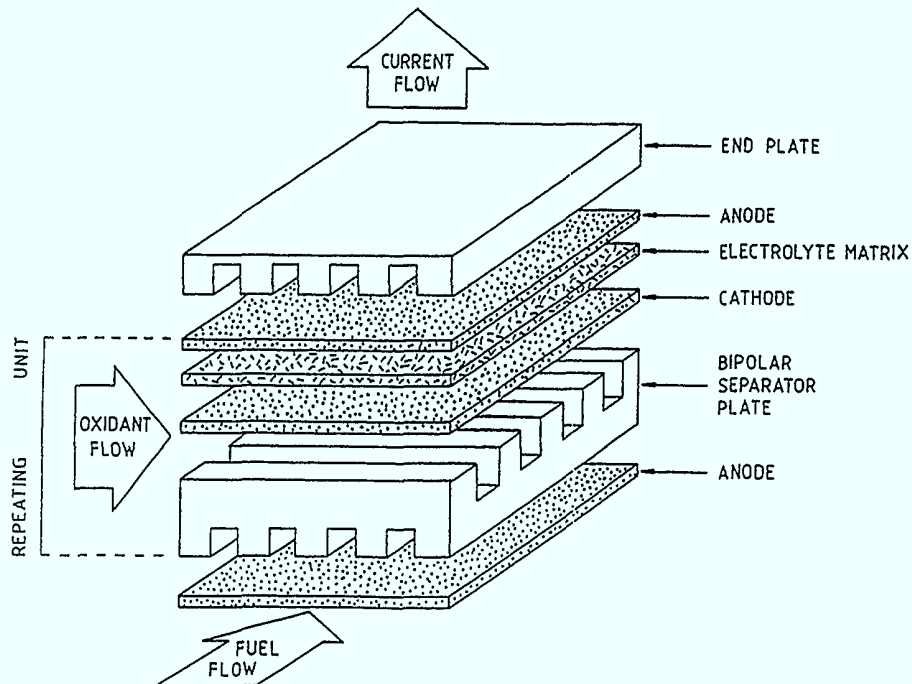


Bild 3: Darstellung einer HTBZ in planarer Bauweise /5/

Tatsächlich spielen für die Funktion der Brennstoffzelle viele weitere Faktoren eine erhebliche Rolle wie beispielsweise Volumendiffusion, Adsorption der Gase, Dissoziation zu atomaren Spezies, Oberflächendiffusion, Elektronentransport, Bildung von Defektelektronen, Sauerstoffleerstellen und -transport sowie der Einbau von

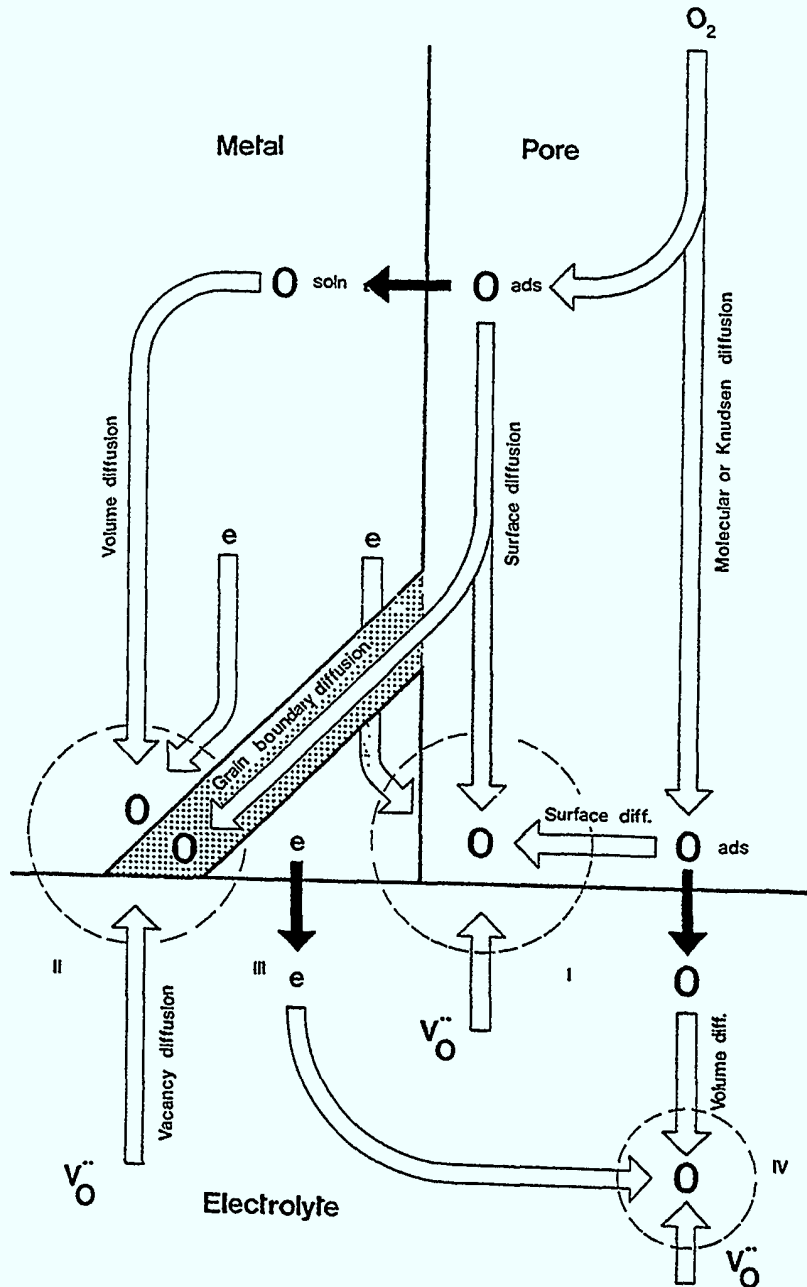


Bild 4: Schematische Darstellung des Sauerstoffübergangs in das Elektrolytmaterial /6/

Sauerstoff in die Gitter der Festkörper. Ein Schema der möglichen Sauerstofftransportwege zum Elektrolyten ist in Bild 4 wiedergegeben. Allgemein wird vermutet, daß der Übergang an der Dreiphasengrenze (Perowskit/Elektrolyt/Gasraum) den dominierenden Teilschritt des Sauerstoffübergangs darstellt. Die Knudsen Diffusion kann aufgrund des sehr niedrigen Beitrags zur Sauerstoffreduktion als vernachlässigbar betrachtet werden. Die Fähigkeit der Kathode zur Sauerstoffreduktion und die Überführung der Sauerstoffionen in das Elektrolytmaterial unter Betriebsbedingungen kennzeichnen die elektrokatalytische Eigenschaft des Perowskits.

2.3 Die Perowskitstruktur

Für die Kathode der Hochtemperatur-Brennstoffzelle werden perowskitartige Verbindungen auf LaMnO_3 -Basis eingesetzt. Die ursprüngliche Zuordnung der Perowskitstruktur geht auf das Mineral CaTiO_3 zurück. Tatsächlich liegt das Mineral in einer orthorhombischen Verzerrung der kubischen Idealstruktur vor. Inzwischen ist eine Vielzahl von Verbindungen des allgemeinen Typs ABX_3 bekannt, die dieser Struktur oder einer Überstruktur entsprechen und auch nichtoxidischer Art sein können, wie es bei KNiF_3 der Fall ist. Im Idealfall versteht man unter der Perowskitstruktur eine kubisch dichteste Kugelpackung, die durch die Atome der A- und X-Lage mit einer Verteilung analog dem AuCu_3 [7] gebildet wird. Das große Zentralatom der A-Lage wird 12fach koordiniert. Die Atome der B-Lage besetzen die Würfecken der Elementarzelle und sind somit oktaedrisch umgeben. Die Oktaeder der Elementarzellen sind über Ecken miteinander verknüpft. Durch geeignete Verdrehung der Oktaeder kann eine Anpassung an die unterschiedlichen Ionengrößen im Perowskit erfolgen. Die unterschiedliche Verkipfung der Oktaeder erlaubt zudem eine Variation von Koordinationszahl und Koordinationspolyeder. Die ideale kubische Perowskitstruktur ist in Bild 5 dargestellt, Verzerrungen orthorhombischer und hexagonaler Geometrie in Bild 5a.

Das Ausmaß der Verzerrung kann in etwa durch den *Goldschmidt* Toleranzfaktor t [10] mit Hilfe der Ionenradien über die folgende Formel berechnet werden:

$$t = \frac{r_A + r_X}{\sqrt{2} \cdot (r_B + r_X)} \quad (2)$$

t = Toleranzfaktor

r_A = Radius des A-Lagen Kations

r_B = Radius des B-Lagen Kations

r_X = Radius des Anions

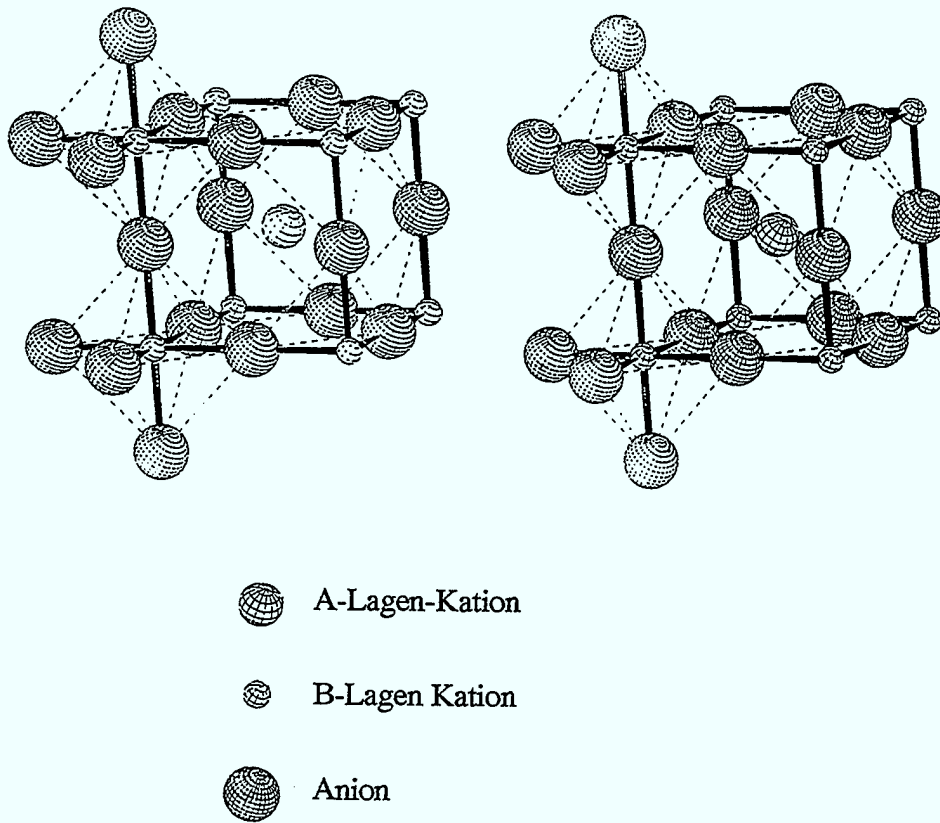


Bild 5: Die ideale Perowskitstruktur, Stereopaar /8/

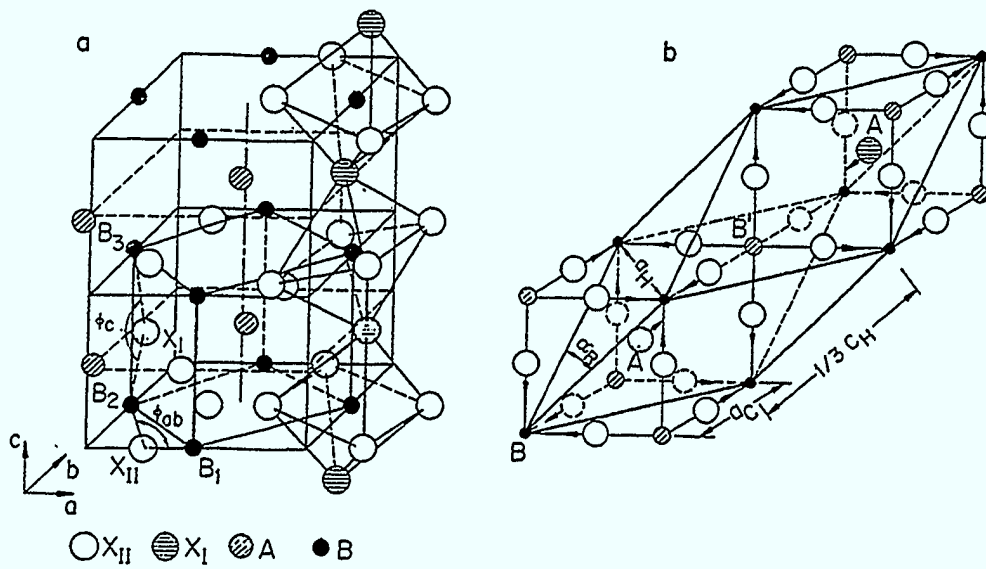


Bild 5a: Verzerzte Perowskitstrukturen /9/

Für $0,9 < t < 1$ beobachtet man die kubische Geometrie, für $0,8 < t < 0,9$ treten verzerrte Perowskitstrukturen auf. Werte unter $t < 0,8$ führen zur Ilmenit-Struktur (FeTiO_3), hexagonale Stapelvarianten besitzen in der Regel den Faktor $t > 1$.

Der Toleranzfaktor ist jedoch nur eine grobe Richtgröße. Es müssen auch die Kombinationsmöglichkeiten der Kationenzusammensetzungen betrachtet werden. So sind $\text{A}^{1+}\text{B}^{5+}\text{O}_3$ -, $\text{A}^{2+}\text{B}^{4+}\text{O}_3$ -, $\text{A}^{3+}\text{B}^{3+}\text{O}_3$ -Perowskite bekannt (Beispiele: LiNbO_3 , CaTiO_3 und LaCrO_3) sowie gemischte Varianten. Eine gute Übersicht über den Zusammenhang zwischen Ionenradien und Oxidationsstufenkombinationen wird von Galasso /11/ gegeben und in Bild 6 gezeigt.

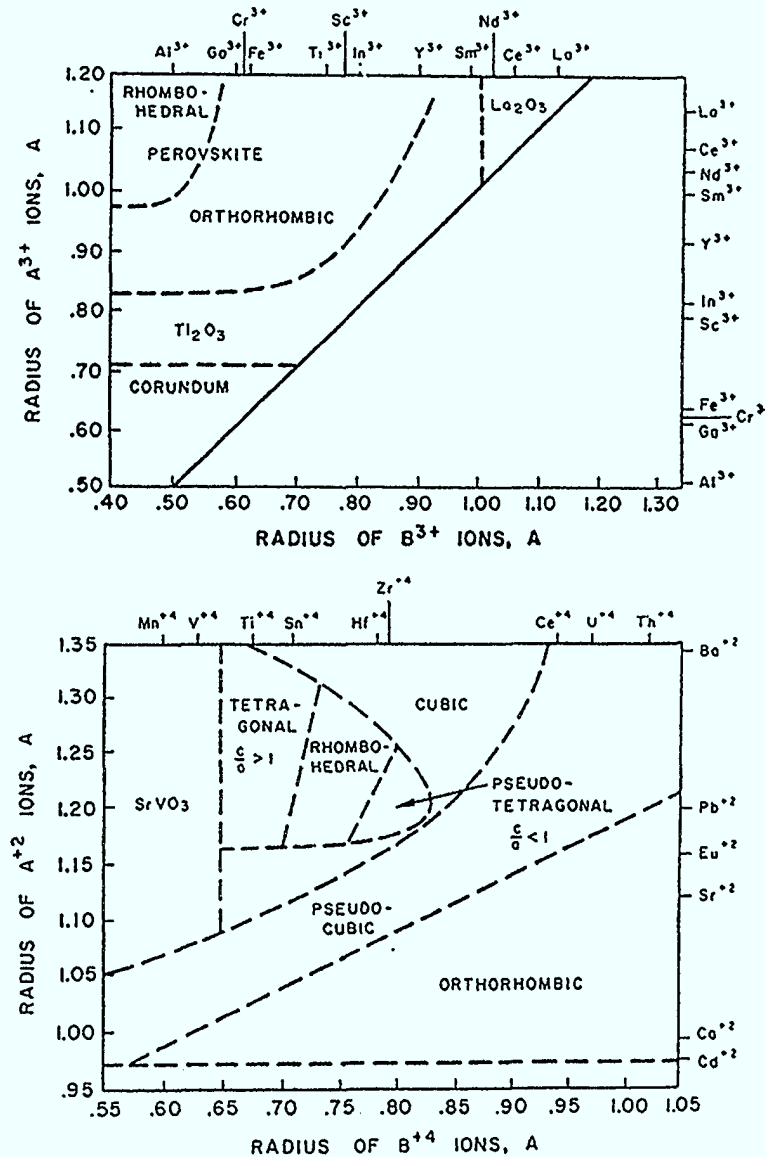


Bild 6: Perowskitstrukturen in Abhängigkeit von Ionenradien und Oxidationsstufen /11/

2.3.1 Die Struktur von LaMnO_3

Für das LaMnO_3 sind ausgeprägte Abweichungen von der kubischen Idealstruktur beobachtet worden. *Yakel* /12/, *Wollan* und *Koehler* /13/ haben gezeigt, daß bis zu einem Mn^{4+} -Gehalt von 9% die orthorhombische Struktur vorliegt. Bei höherem Gehalt an Mn^{4+} von bis zu 25% wurde eine orthorhombische oder monokline Symmetrie festgestellt. Proben mit 35% Mn^{4+} wiesen rhomboedrische Symmetrie auf. *Wold* und *Arnott* /14/ finden ab 20% Mn^{4+} die rhomboedrische Modifikation.

Der Grund der Verzerrungen ist in den unterschiedlichen Besetzungen der d_{z^2} und $d_{x^2-y^2}$ Orbitale durch die d-Elektronen des Mn zu suchen. Das Auftreten einer Jahn-Teller Verzerrung bei Mn^{3+} -Ionen führt zu einer Abstoßung der Sauerstoffatome im oktaedrischen Ligandenfeld und somit zu einer Gittererweiterung. Da neben Mn^{3+} - auch Mn^{4+} -Ionen im LaMnO_3 vorliegen und diese keine Jahn-Teller Verzerrung bewirken, reduziert sich mit zunehmendem Mn^{4+} -Anteil die Abweichung des orthorhombischen Systems, bis es schließlich zur Ausbildung der rhomboedrischen bzw. der hexagonalen Modifikation kommt¹.

Die durch verschiedenartige Herstellungsverfahren bedingten unterschiedlichen Verhältnisse von Mn^{3+} und Mn^{4+} im LaMnO_3 spiegeln sich in der unterschiedlichen Sauerstoffstöchiometrie wieder. Gemäß den Neutralitätsbedingungen ist ein erhöhter Sauerstoffgehalt auf eine Erhöhung des Mn^{4+} -Anteils zurückzuführen. Weiterhin sind auch unterstöchiometrische Zusammensetzungen bekannt /16 bis 18/, die einen Kationendefizit auf der A-Lage aufweisen. Das Defizit an positiven Ladungsträgern kann sowohl zu einer Änderung des $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$ -Verhältnisses führen als auch zu einer Änderung der Sauerstoffstöchiometrie. Dementsprechend müßte die korrekte Schreibweise $\text{La}_{1-y}\text{Mn}^{3+}_{1-x}\text{Mn}^{4+}_x\text{O}_{3+\delta}$ lauten. In dieser Arbeit soll darauf aber zur Vereinfachung verzichtet werden.

In Bild 7 sind die Zusammenhänge zwischen den Einheitszellen der rhomboedrischen und orthorhombischen Perowskitmodifikation des LaMnO_3 nach *Wold* und *Arnott* dargestellt /14/.

¹Da sich jede rhomboedrische Zelle in eine hexagonale transformieren läßt, werden häufig nur sechs verschiedene Kristallsysteme angegeben, und das rhomboedrische System als Spezialfall des hexagonalen angesehen /15/.

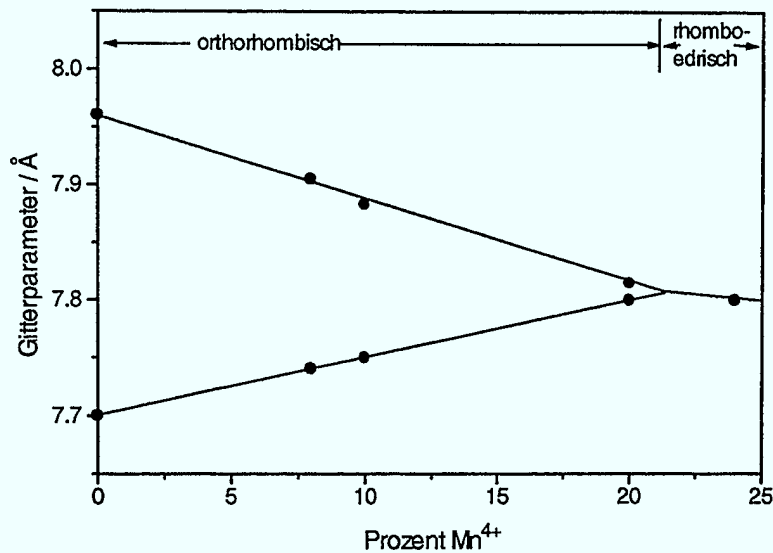


Bild 7: Zusammenhang der unterschiedlichen Perowskitmodifikationen des LaMnO_3 /14/

2.4 Das Kathodenmaterial der HTBZ, $\text{La}_{y-x}\text{L}_x\text{Mn}_{1-u}\text{M}_u\text{O}_3$ ($\text{L}=\text{Ca}, \text{Sr}$; $\text{M}=\text{Co}, \text{Fe}$)

In HTBZ werden üblicherweise Perowskite als Kathodenwerkstoffe verwendet. An die Kathode werden folgende Anforderungen gestellt: Neben der ausreichend hohen elektrischen Leitfähigkeit ist eine hohe katalytische Aktivität zur Sauerstoffreduktion erforderlich. Der thermische Ausdehnungskoeffizient muß dem der anderen Zellkomponenten, besonders dem des Elektrolyten und des Interkonnektors, gleichen. Der Perowskit muß chemisch kompatibel sowohl zum Elektrolyt als auch zum Interkonnektor sein und die Zusammensetzung muß gleichfalls an Luft als auch in reduzierender Atmosphäre bei Temperaturen über 1473K stabil sein. Oxidische Perowskite der Übergangsmetallreihe erfüllen diese Anforderungen in hohem Maße. Besonders auf Verbindungen mit der allgemeinen Formel $\text{La}_{y-x}\text{L}_x\text{Mn}_{1-u}\text{M}_u\text{O}_3$ ($\text{L}=\text{Ca}, \text{Sr}$; $\text{M}=\text{Co}, \text{Fe}$) treffen diese Anforderungen in geeigneter Weise zu, weshalb sie eine große Beachtung in der Entwicklung eines langzeitstabilen HTBZ-Systems erfahren.

Die ähnlichen Ionenradien von La^{3+} (136 pm), Ca^{2+} (134 pm) und Sr^{2+} (144 pm) /19/ für die Koordinationszahl 12 im Perowskitgitter ermöglichen eine partielle Substitution des La, wobei das Mn zur Wahrung der Elektroneutralität, wie bei Ca- und Sr-freien Manganiten, die Oxidationsstufe ändern muß und die Sauerstoffstöchiometrie einen anderen Wert annehmen kann /18, 20/.

Die Unterschiede in den vorliegenden Ionenradien und die Veränderungen aufgrund des Jahn-Teller Effekts beim Mn^{3+} nehmen auch Einfluß auf die Struktur der jeweiligen Elementarzellen.

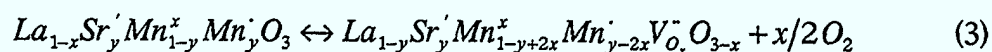
Das relativ große Sr^{2+} -Ion, das auf der A-Lage das La ersetzt, führt zu einer Volumenvergrößerung der Elementarzelle. Das La^{3+} -Ion und das Ca^{2+} -Ion besitzen dagegen annähernd gleiche Ionenradien, so daß bei einer Teilsubstitution von La^{3+} durch Ca^{2+} keine wesentliche Veränderung der Elementarzellenparameter aufgrund der Ionenradien zu erwarten wäre. Wegen des Ladungsausgleichs tritt jedoch, wie auch bei der Substitution durch Sr^{2+} , ein erhöhter Mn^{4+} -Anteil auf. Die Mn^{4+} -Ionen führen zwar nicht zu einer Jahn-Teller Verzerrung, besitzen aber mit 53 pm [19] einen deutlich kleineren Ionenradius gegenüber den Mn^{3+} -Ionen mit 65 pm (high spin). Außerdem zeichnen sich die Mn^{4+} -Ionen durch eine höhere Ladungsdichte als die größeren dreiwertigen Mn^{3+} -Ionen aus. Demzufolge findet sich für die Ca-substituierten Verbindungen die orthorhombische Modifikation.

Im Vergleich zu La^{3+} -Ionen besitzen die Ca^{2+} - und besonders die Sr^{2+} -Ionen geringere Ladungsdichten. Aus diesem Grund folgert eine weniger starken Coulomb-Wechselwirkung zu den umgebenden Sauerstoffionen. Demgegenüber steht der zunehmende ionische Bindungsanteil in der Reihenfolge $Ca < Sr < La$ aufgrund der fallenden Elektronegativität, was zu einer Abschwächung der Kation-Sauerstoffbindung in der Reihenfolge $La-O < Sr-O < Ca-O$ führt. Außerdem ist anzunehmen, daß die Substitution des La^{3+} zu einer erhöhten Zahl von Sauerstoffleerstellen führt.

Die aufgezählten Effekte führen dazu, daß das Zellvolumen mit steigender Substitution des La^{3+} abnimmt [21, 22].

Bei einer Substitution auf Seiten des Mn, z. B. durch den Einsatz von Co oder Fe, ist auch hier eine Veränderung der Sauerstoffstöchiometrie zu erwarten, da auch diese Ionen in unterschiedlichen Oxidationsstufen vorliegen können.

Das Gleichgewicht aus dem Oxidationsstufenwechsel des Mn und des Sauerstoffdefizits kann gemäß der *Kröger-Vink* Notation [23] als Defektmechanismus wie folgt beschrieben werden:



y präsentiert hierbei die Konzentration der Sr-Kationen und x die Sauerstoffleerstellenkonzentration.

2.4.1 Die thermodynamische Stabilität der zu untersuchenden Perowskite auf $\text{LaMn}(\text{Co})\text{O}_3$ - Basis gegenüber YSZ

Die Zusammensetzung LaMnO_3 wird nicht als Kathodenmaterial eingesetzt, da die notwendigen Materialeigenschaften wie hohe chemische Kompatibilität zum Elektrolytmaterial YSZ, elektrische Leitfähigkeit und elektrochemische Aktivität nicht gewährleistet werden. Hierbei berühren die Kriterien chemische Kompatibilität und elektrokatalytisches Verhalten einen gemeinsamen Problembereich, nämlich die Grenzfläche zwischen Kathode und Elektrolyt, die für die Sauerstoffüberführung in Form der Sauerstoffanionen einen sensiblen Bereich der HTBZ darstellt. Unsubstituiertes LaMnO_3 zeigt eine ausgeprägte Reaktionsfähigkeit mit YSZ. Das dabei gebildete $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ hat eine elektrische Leitfähigkeit, die um mehrere Größenordnungen kleiner ist als die des YSZ /24/. Das entsprechende SrMnO_3 dagegen reagiert mit YSZ zu SrZrO_3 , das ebenfalls eine sehr schlechte elektrische Leitfähigkeit besitzt. Die Zusammensetzung wird aber für Verständnisfragen besonders in bezug auf die chemische Kompatibilität zum YSZ herangezogen.

Yokokawa et al. /25/ zeigten anhand von thermodynamischen Modellrechnungen, daß ein stabiler Koexistenzbereich für das System LaMnO_3 -YSZ existieren muß. Aus den Berechnungen ergab sich, daß unterstöchiometrisches La_yMnO_3 in Verbindung mit YSZ kein $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ bildet, wenn $y < 0.86$ ist, siehe Bild 8. Für $y > 0.86$ tritt $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ -Bildung auf, für $y < 0.86$ wird die Mn-Diffusion erwartet. Bei $y < 0.825$ wird die Perowskitzusammensetzung instabil und es treten Mn_3O_4 -Ausscheidungen auf. Diese theoretischen Modellrechnungen konnten durch praktische Versuche bestätigt werden /16, 26/.

Um die chemische Kompatibilität zum Elektrolytmaterial zu verbessern und die elektrochemischen Eigenschaften zu erhöhen, führt man partielle Substitutionen sowohl auf Seiten des La als auch auf Seiten des Mn durch. Gängige Perowskitzusammensetzungen sind hierbei $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$, $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Mn}_{1-u}\text{Co}_u\text{O}_3$ und $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$. Eine ganze Reihe von Untersuchungen der chemischen Kompatibilität sind hierzu durchgeführt worden /16, 26 bis 33 und dortige Referenzangaben/. Zumeist wurden dabei stöchiometrische Perowskitzusammensetzungen untersucht.

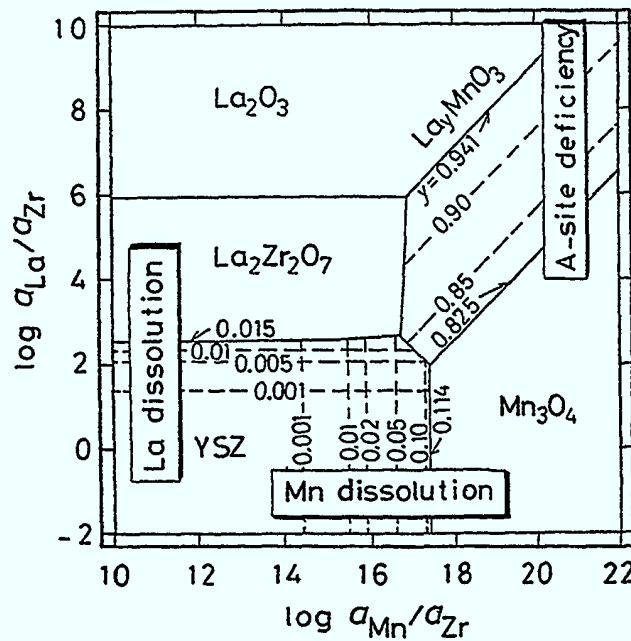


Bild 8: Chemisches Potentialdiagramm für LaMnO_3 und ZrO_2 bei 1573 K und $p(\text{O}_2) = 1 \text{ bar}$ /25/

Die günstigen Eigenschaften des Unterstöchiometrieprinzips der Perowskite in Bezug auf geringe Zirkonatphasenbildung konnte auch bei Sr-haltigen Verbindungen des Typs $\text{La}_{0,95-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ nachgewiesen werden /26/. Dabei zeigte sich, daß sowohl die Bildung des $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ für Perowskite mit geringem Sr-Gehalt ($x < 0,3$) als auch die Bildung des SrZrO_3 für Sr reiche Zusammensetzungen ($x > 0,3$) durch das Unterstöchiometrieprinzip erfolgreich unterdrückt werden können. Die unterstöchiometrische Verbindung $\text{La}_{0,65}\text{Sr}_{0,3}\text{MnO}_3$ bewies dabei die größte Inhärenz bezüglich einer Zirkonatbildung. Selbst nach extremen Auslagerungsbedingungen von 200h bei 1673K konnten an Pulvermischungsexperimenten mit Hilfe der Röntgenbeugungsanalyse keinerlei Zirkonatphase nachgewiesen werden.

Die Substitution von La durch Ca zeigt ähnliche Effekte in Bezug auf die Bildung von Zirkonatphasen zwischen Perowskit und YSZ /28, 32/, jedoch wurden diese Zusammensetzungen bisher weniger intensiv untersucht.

Substitutionen auf Seiten des Mn sollen in erster Linie eine Verbesserung der elektrischen Leitfähigkeit und vor allem eine Steigerung der elektrokatalytischen Eigenschaften herbeiführen. Hierbei ist jedoch zu beachten, daß durch Substitutionen auf der B-Lage des Perowskites durchaus die chemische Kompatibilität zum Elektrolytmaterial beeinflusst wird. Eine thermodynamische Modellrechnung von Yokokawa *et al.* /25/ zeigt beispielsweise, Bild 9, daß es keinen Koexistenzbereich von LaCoO_3 und ZrO_2 gibt.

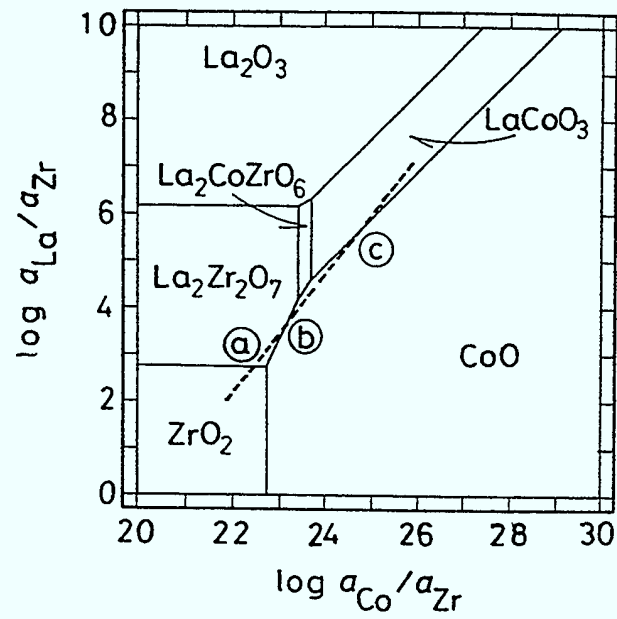


Bild 9: Chemisches Potentialdiagramm für LaCoO_3 und ZrO_2 bei 1573 K und $p(\text{O}_2) = 1 \text{ bar}$ /25/

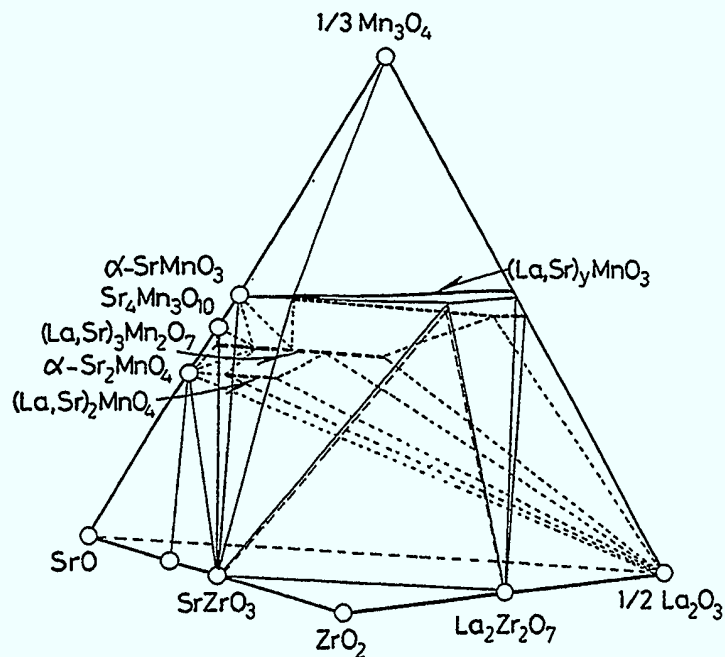
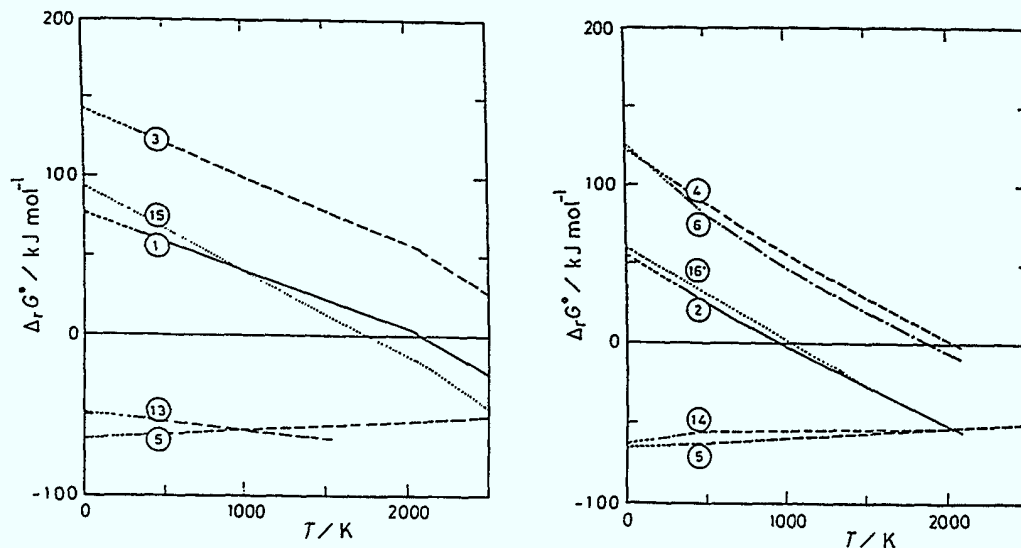


Bild 10: Berechnete Phasenbeziehungen im System La-Sr-Mn-Zr-O bei 1573 K /34/

Die Phasenbeziehungen im La-Sr-Mn-Zr-O System wurden von *Yokokawa et al.* /34/ ebenfalls berechnet. Hierbei wurden ebenfalls die mögliche Unterstöchiometrie des Perowskits (La,Sr)MnO₃ sowie mögliche Überstrukturen und Fremdphasen berücksichtigt, was zu dem pseudoternären Phasendiagramm in Bild 10 führt.

Experimentelle Untersuchungen mit La_{1-x}Sr_xMn_{1-u}Co_uMnO₃ und YSZ haben gezeigt, daß die Zirkonatphasenbildung Co-haltiger Perowskite mit dem Gehalt an Co zunimmt /29/. Theoretische Modellrechnungen hierzu sind bisher jedoch nicht bekannt.

Modellrechnungen von *Yokokawa et al.* /35/ für die chemischen Einzelreaktionen, die zu den Reaktionen von YSZ mit LaMnO₃ bzw. LaCoO₃ führen, zeigen die unterschiedlichen Reaktionsenthalphien.



a)

- 1) $\text{LaMnO}_3 + \text{ZrO}_2 = 1/2\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7 + \text{MnO} + 1/4\text{O}_2$
- 3) $\text{LaMnO}_3 = 1/2\text{La}_2\text{O}_3 + \text{MnO} + 1/4\text{O}_2$
- 5) $1/2\text{La}_2\text{O}_3 + \text{ZrO}_2 = \text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$
- 13) $1/2\text{La}_2\text{O}_3 + 1/2\text{Mn}_2\text{O}_3 = \text{LaMnO}_3$
- 15) $1/2\text{Mn}_2\text{O}_3 = \text{MnO} + 3/4\text{O}_2$

b)

- 2) $\text{LaCoO}_3 + \text{ZrO}_2 = 1/2\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7 + \text{CoO} + 1/4\text{O}_2$
- 4) $\text{LaCoO}_3 = 1/2\text{La}_2\text{O}_3 + \text{CoO} + 1/4\text{O}_2$
- 5) $1/2\text{La}_2\text{O}_3 + \text{ZrO}_2 = \text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$
- 6) $2\text{LaCoO}_3 = 1/2\text{La}_4\text{Co}_3\text{O}_{10} + 1/2\text{CoO} + 1/4\text{O}_2$
- 14) $1/2\text{La}_2\text{O}_3 + 1/3\text{Co}_3\text{O}_4 + 1/12\text{O}_2 = \text{LaCoO}_3$
- 16) $1/3\text{Co}_3\text{O}_4 = \text{CoO} + 1/6\text{O}_2$

Bild 11: Thermodynamische Stabilität von LaMnO₃ (a) und LaCoO₃ (b). Dargestellt sind die Gibbs'schen Energien der aufgeführten Reaktionen als Funktion der Temperatur /35/

Hierbei errechnete sich eine niedrigere Gibbs'sche Reaktionsenthalpie für die Reaktion zwischen YSZ mit LaCoO_3 , was eine erhöhte $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ -Bildung zur Folge hat. Die durchgezogenen Linien in Bild 11 stellen dies dar.

Analoge Betrachtungen zum System YSZ/ LaFeO_3 liegen bisher nicht vor.

Die Reaktionen der Zirkonatphasenbildung aus Perowskit und ZrO_2 werden als resultierende Gesamtreaktion betrachtet, im Gegensatz zu den in Konkurrenz stehenden Reaktionen des La_2O_3 mit ZrO_2 bzw. La_2O_3 mit dem jeweiligen d-Elementoxid.

Demgegenüber stehen die Reaktionen der hypothetischen Perowskite SrMnO_3 bzw. CaMnO_3 mit ZrO_2 . Analoge thermodynamische Betrachtungen werden in Bild 12 gezeigt.

Hieraus wird eine höhere chemische Kompatibilität eines stöchiometrischen Perowskits mit Ca als A-Lagen Kation gegenüber dem Sr-haltigen Perowskit erwartet.

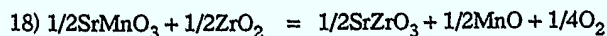
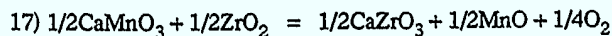
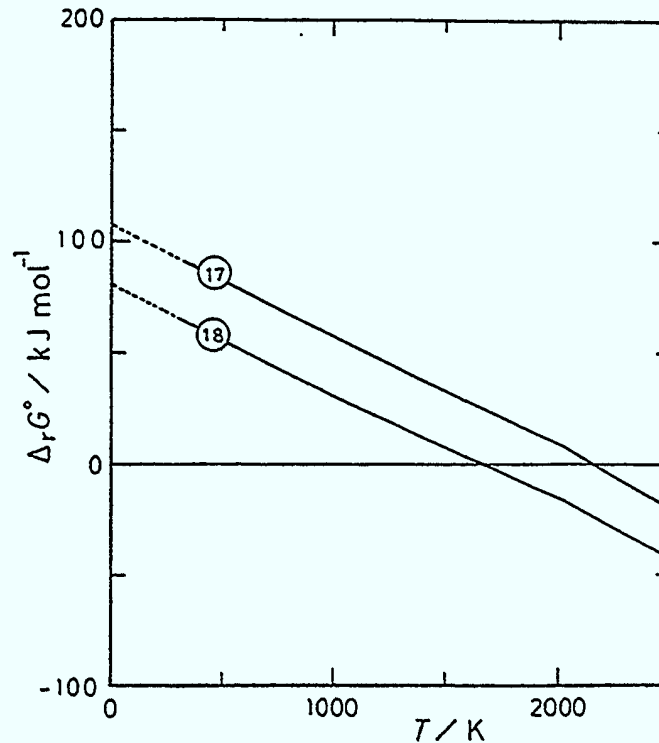


Bild 12: Reaktion zwischen ZrO_2 und LMnO_3 (L = Ca, Sr) /35/

2.4.2 Die elektrische Leitfähigkeit der SOFC-Kathodenmaterialien

Die elektrische Leitfähigkeit Sr-haltiger Lanthanmanganite und Lanthancobaltite ist ausgiebig untersucht worden. Diese Perowskite der Zusammensetzungen $(\text{La,L})\text{MO}_3$ mit $\text{L} = \text{Ca}, \text{Sr}$ und $\text{M} = \text{Mn}, \text{Co}, \text{Fe}$ zeigen im allgemeinen die Eigenschaften eines p-Halbleiters /16, 36 bis 44/. In Abhängigkeit von der Perowskitzusammensetzung, des Sauerstoffpartialdruckes und den Sinterbedingungen können bei verschiedenen Perowskiten metallische Leitfähigkeitseigenschaften erzielt werden /45 bis 48/.

Perowskite des Typs $(\text{La,L})\text{MO}_3$ zeigen Sauerstoffionen- und vor allem Elektronenleitfähigkeit. Die Elektronenleitfähigkeit mit Halbleitercharakteristik wird dem Mechanismus des thermisch aktivierten "Kleinen Polarons" /49/ zugeschrieben. Ein Elektron, das durch thermische Anregung oder auf andere Art aus seinem normalen Orbital herausgelöst wird, verursacht eine Polarisierung in seinem umgebenden Gitter. Diese Polarisierung betrifft auch das zurückbleibende ionisierte Atom. Bewegt sich das Elektron durch das Gitter, d. h. springt es beispielsweise von einem Mn^{3+} - zu einem Mn^{4+} -Ion, dann zieht es diesen Zustand der Polarisierung mit sich. Neue Regionen im Gitter werden polarisiert, andere kehren in ihren Grundzustand zurück. Der wandernde Ladungsträger in Verbindung mit dem Polarisationsfeld wird Polaron genannt. Als "Große Polaronen" werden, ähnlich dem Elektronengasmodell für Metalle, wandernde Elektronen ohne lokale Polarisierung bezeichnet.

Die mathematische Beschreibung für die Elektronenbewegung auf Basis des Mechanismus des "Kleinen Polarons" erfolgt über die Gleichung:

$$\sigma T = A \cdot e^{(E_a/k_b T)} \quad (5)$$

σ bezeichnet die elektrische Leitfähigkeit, T die absolute Temperatur, k_b die Boltzmann-Konstante und E_a die Aktivierungsenergie. Der präexponentielle Faktor A ist von der Polaronkonzentration abhängig und beinhaltet Parameter für die Dynamik des Sprungmechanismus.

Die Daten der elektrischen Leitfähigkeit von Perowskiten gleicher Zusammensetzungen sind nicht immer einheitlich. Sie hängen stark von der Art der Präparation ab. Es ist daher schwer die Daten verschiedener Veröffentlichungen miteinander zu vergleichen. Bild 13 zeigt die Werte der elektrischen Leitfähigkeit, die von *Takeda et al.* /42/ aus Messungen an gesputterten Perowskiten ermittelt wurden. *Sasaki et al.* /44/ zeigen in Bild 14 zusammengefaßte Literaturwerte für verschiedene Perowskite.

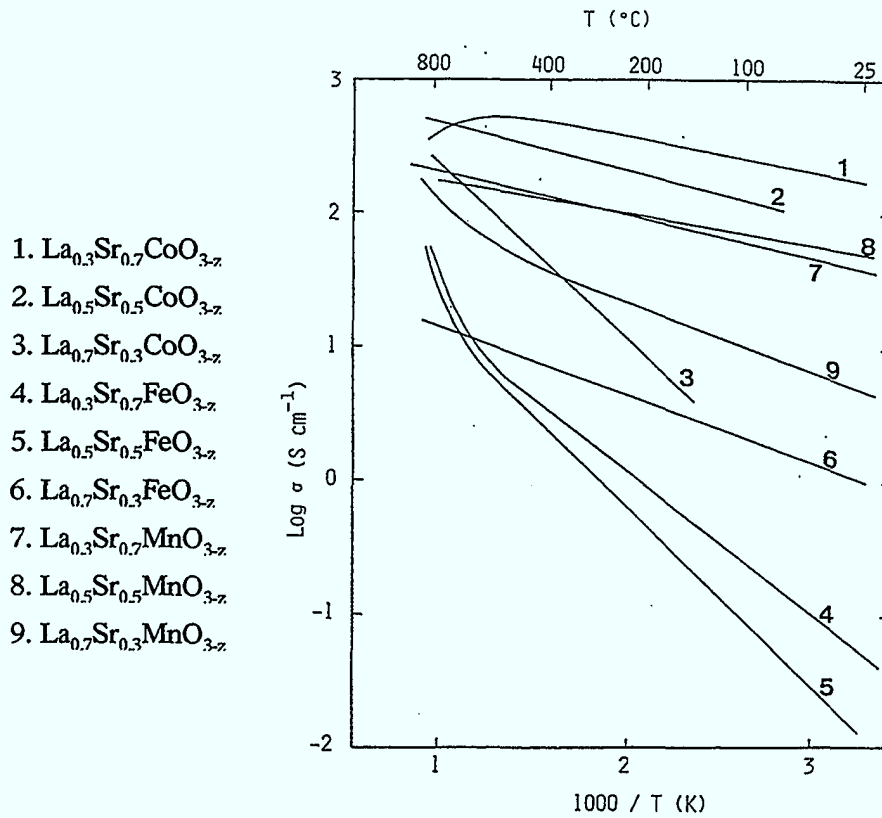


Bild 13: Elektrische Leitfähigkeiten von gesputterten Perowskiten /42/

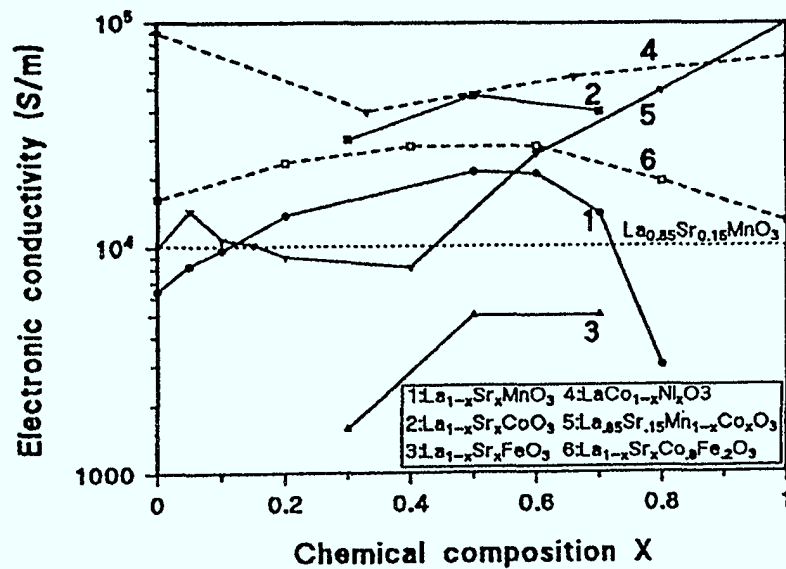


Bild 14: Elektrische Leitfähigkeiten verschiedener Perowskitzusammensetzungen /44/ für $T = 1223\text{K}$

2.5 Der Festkörperelektrolyt ZrO_2 -8 Mol% Y_2O_3 (YSZ)

Unter Normalbedingungen besitzt ZrO_2 die monokline Kristallstruktur. Bei etwa 1423K wandelt sie sich in die tetragonale Phase um, bei weiterem Aufheizen erreicht man bei 1643K die höchste Kristallsymmetrie in der kubischen Modifikation des Fluorittyps. Diese bleibt bis zum Schmelzpunkt von 2973K stabil /50/. Durch die Zugabe von anderen di-, tri- oder sogar tetravalenten Oxiden, wie CaO , MgO , Y_2O_3 , Sc_2O_3 oder CeO_2 kann die kubische Fluoritstruktur auch bei Raumtemperatur stabilisiert werden. Ausgangspunkt hierbei ist, daß die Stabilisierung der kubischen Phase durch die Kombination aus Größe, Ladung und Konzentration erreicht wird /51/. Diese Mischoxide finden aufgrund ihrer Sauerstoffionenleitfähigkeit große Beachtung. Die mit 8Mol% Y_2O_3 stabilisierte Form ist als guter Ionenleiter bekannt und findet ihre Anwendung beispielsweise als λ -Sonde in der PKW Abgaskatalysator-technologie oder als Festkörperelektrolyt in der Hochtemperatur-Brennstoffzelle. Für das System ZrO_2 - Y_2O_3 gibt es für den Übergang zur kubischen Phase keine übereinstimmenden Untersuchungen. Allgemein wird davon ausgegangen, daß mit 8Mol% Y_2O_3 die kubische Stabilität bei Raumtemperatur gewährleistet werden kann.

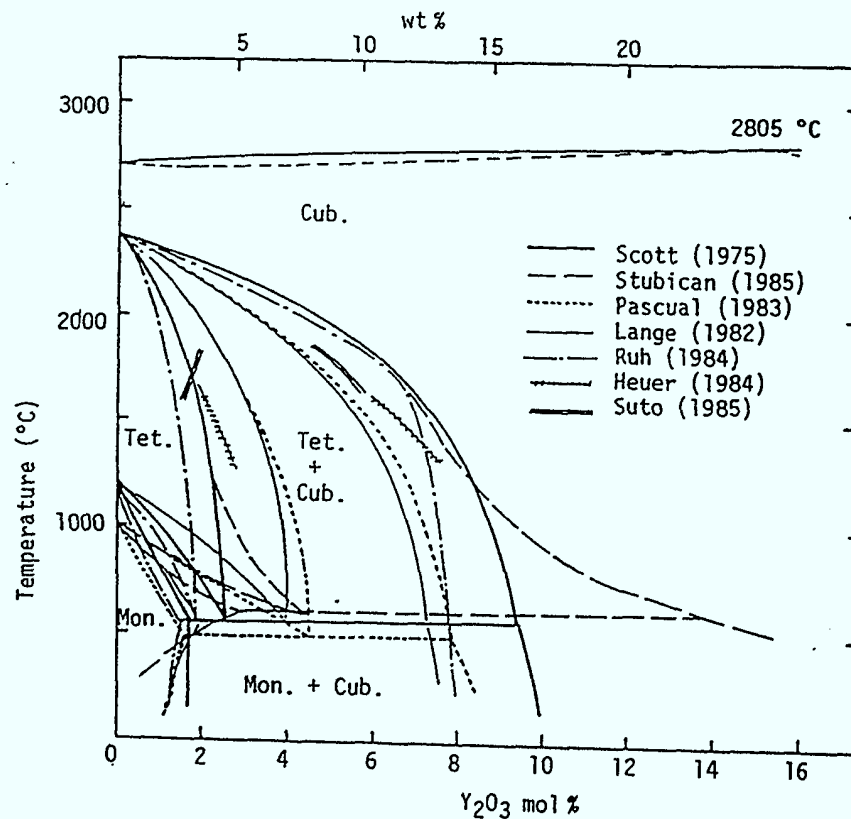


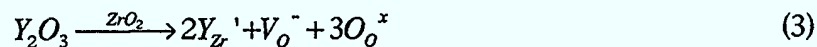
Bild 15: Ausschnitt aus dem Phasendiagramm ZrO_2 - Y_2O_3 /52/

Andere Untersuchungen hingegen zeigen einen metastabilen Bereich. In Bild 15 werden die mit Y_2O_3 auftretenden Phasen mit Bezug auf die Temperatur für den relevanten, Y_2O_3 armen Bereich mit unterschiedlichen Ergebnissen aus verschiedenen Untersuchungen /52/ dargestellt.

Der Grund für die Zugabe von anderen Oxiden zur Stabilisierung der kubischen Struktur ist in der Ionenleitfähigkeit zu suchen, die bei allen Substituenten den höchsten Wert erreicht, wenn die kubische Struktur ausgebildet wird. Die Zahl der Sauerstoffleerstellen erhöht sich proportional mit der Zugabe eines Oxids geringerer Wertigkeit (z. B.: Ca^{2+} , Y^{3+} , Yb^{3+} , Sc^{3+}) /53, 54/, solange die Löslichkeitsgrenze nicht überschritten ist.

Der höchste Wert der elektrischen Leitfähigkeit wird mit der Zugabe von Sc_2O_3 erreicht /53, 55/. Aus Kostengründen kommt jedoch vornehmlich das mit Y_2O_3 stabilisierte ZrO_2 als Elektrolytmaterial zum Einsatz.

Allgemein gilt, daß mit zunehmender Substitution die Leerstellenbildung im Sauerstoffteilgitter erhöht wird, um damit Ladungsunterschiede auszugleichen. Nach Kröger und Vink /23/ läßt sich dies folgendermaßen beschreiben:



Die Y^{3+} -Kationen substituieren je ein Zr^{4+} -Kation (Y_{Zr}') und erzeugen eine Sauerstoffleerstelle (V_O'') zur Ladungskompensation. Diese Leerstelle besitzt in Relation zum neutralen Gitter eine effektiv zweifach positive Ladung (") und das hinzugefügte Kation eine effektiv negative Ladung ('). Die Sauerstoffionen des Y_2O_3 nehmen die Gitterplätze der Sauerstoffionen des ZrO_2 ein und verhalten sich neutral (O_O^x).

Die Zusammensetzung des durch Y_2O_3 stabilisierten ZrO_2 wird gewöhnlich durch die Angabe des Y_2O_3 -Gehalts in Mol% und dem Kürzel YSZ beschrieben, wie beispielsweise bei 8YSZ. Die tatsächliche stöchiometrische Zusammensetzung kann durch die Formeln (4) und (5) ermittelt werden.

$$(1-x)\text{Mol}\%ZrO_2 \cdot x\text{Mol}\%Y_2O_3 = Zr_{(1-y)}Y_yO_{(2-y/2)} \quad \text{mit} \quad (y = 2x/(1+2x)) \quad (4)$$

so daß für 8YSZ beispielsweise formell gilt:

$$ZrO_2 \cdot 8\text{Mol}\%Y_2O_3 = Zr_{0,852}Y_{0,148}O_{1,926} \quad (5)$$

Die Mol% Angabe für das ZrO_2 wird nicht aufgeführt, dies beruht auf der Annahme, daß die Formel normalisiert ist. Für den weiteren Gebrauch wird für die kubische Zusammensetzung mit 8Mol% Y_2O_3 die Bezeichnung YSZ verwendet. Für partial

stabilisiertes ZrO_2 mit beispielsweise 3Mol% Y_2O_3 verwendet man die Bezeichnung 3Y-TZP oder auch PSZ.

Die Anwesenheit der Sauerstoffleerstellen im ZrO_2 -Gitter spiegelt sich in der Sauerstoffstöchiometrie der aufgeführten Formel wieder. So sind im Standardmaterial 3,7% der Sauerstoffgitterplätze nicht besetzt, das heißt, es liegen Leerstellen vor.

Die Leitfähigkeit von YSZ beruht auf dem Transport der Sauerstoffleerstellen (Sauerstoff-Tracerdiffusion bei 1173K: $D_{\text{Tr}}(\text{O}) \leq 10^{-8} \text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ /56, 57/; verglichen dazu ist die Kationenselbstdiffusion ($D_{\text{Tr}}(\text{Zr}) \gg D_{\text{Tr}}(\text{Y}) = 10^{-19} \text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$), extrapoliert auf 1173K /58, 59/, vernachlässigbar. Der Beitrag der Minoritenladungsträger (Elektronen und Löcher) ist über einen weiten Bereich des Sauerstoffpartialdrucks nur sehr gering /60/.

Die Abhängigkeit der isothermen Ionenleitfähigkeit vom Y_2O_3 -Gehalt wird in Bild 16 deutlich /61/. Es zeigt das Maximum der Leitfähigkeit für 8Mol% Y_2O_3 . Unterhalb 4Mol% Y_2O_3 ist monoklinisches und tetragonales ZrO_2 anwesend und die Ionenleitfähigkeit ist sehr gering. Liegt der Gehalt des Y_2O_3 über 8Mol%, so verringert sich die Ionenleitfähigkeit wieder, trotz Erhöhung der Sauerstoffleerstellen.

Dieser scheinbare Widerspruch wird als "Trapping" definiert. Der genaue Mechanismus des "Trapping" ist nicht bekannt. Es wird vermutet, daß hierbei eine komplexähnliche Verbindung vorliegt. Leerstellen, die beweglichen Spezies des Ladungstransports, bilden dabei Assoziate mit den Substituenten, hier den Y^{3+} -Kationen, aufgrund elektrostatischer Anziehungskräfte. Die Sauerstoffionleerstellen tragen eine effektiv "positive" und die Substituenten eine "negative" Ladung /62/.



Die Bindung der Leerstellen im Sauerstoffteilgitter durch die Y^{3+} -Kationen kann mit Hilfe der relativen Ladungszuordnung von Leerstelle und Y^{3+} -Kation über die Kröger-Vink Notation, wie in Gl. (3) beschrieben werden.

Ein anderer Erklärungsvorschlag postuliert den "Trapping"-Effekt als eine Bindung der Leerstelle an das Zr^{4+} -Ion, da das kleinere Kation schwieriger acht Sauerstoffanionen koordinieren kann als das größere Y^{3+} -Ion. Die Sauerstoffleerstelle im Koordinationspolyeder des Zr^{4+} reduziert demnach die Koordinationszahl auf sieben. Diese Erklärungsweise begründet sich ebenfalls in der Stabilisierung der kubischen Modifikation aus der ursprünglichen monoklinen Phase heraus, wenn geeignete Metalloxide zugeführt werden.

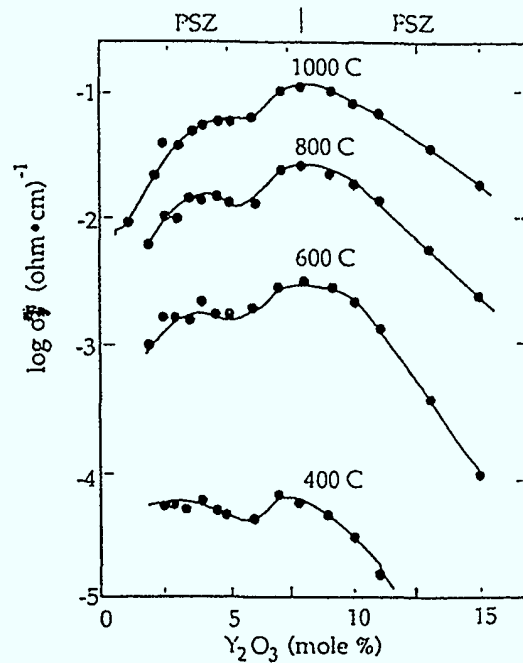


Bild 16: Ionische Leitfähigkeit des ZrO_2 in Abhängigkeit vom Y_2O_3 -Anteil /61/

In verschiedenen Publikationen wurde versucht herauszufinden, welches Kation die Leerstellen bindet. Die hierzu verwendeten Methoden sind EXAFS (extended X-ray absorption fine-structure spectroscopy) und XANES (X-ray absorption near-edge spectroscopy), im absorptionskantennahen (EXAFS) bzw. -fernen (XANES) Energiebereich. Mit diesen Techniken können lokale Strukturen ermittelt werden. Die Spektren ermöglichen recht genaue Aussagen über die chemische Umgebung eines Gitteratoms. Auf diese Weise können Bindungsabstände und Anzahl der nächsten Nachbarn bestimmt werden /63/. Tatsächlich konnte mit diesen Methoden nachgewiesen werden, daß der Bindungsabstand $Zr-O$ kürzer ist als der Bindungsabstand $Y-O$ und daß mit zunehmender Leerstellenkonzentration eine weitere Kontraktion stattfindet, die der Gittervergrößerung mit zunehmendem Y_2O_3 -Anteil entgegenwirkt. Die Bestimmung der jeweiligen Koordinationszahl ist jedoch uneinheitlich.

Ausführliche EXAFS-Studien an ZrO_2 mit verschiedenen Oxiden wurden von *Li et al.* /64-66/ durchgeführt.

2.5.1 Das System $\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-MO}_x$

Eine weitere Problematik, die sich aus den chemischen Wechselwirkungsprozessen zwischen Kathodenmaterial und YSZ ergibt, ist die Diffusion von Fremdkationen in das YSZ-Gitter. Kationen können aus dem Perowskitmaterial heraus in das stabilisierte ZrO_2 hineindiffundieren und umgekehrt. Diese Vorgänge können einen erheblichen Einfluß auf die Materialeigenschaften der beteiligten Komponenten nehmen. Verschiedene Untersuchungen zu chemischen Wechselwirkungen [27, 30, 67] zeigen insbesondere die Diffusion des Mn in das Elektrolytmaterial auf. *Lau und Singhal* [27] waren die ersten, die sowohl für YSZ-Einkristalle ($D = 10^{-13} \text{ cm}^2/\text{s}$) als auch für YSZ-Material aus polykristallinem Material ($D = 10^{-9} \text{ cm}^2/\text{s}$) Diffusionskoeffizienten von Mn in YSZ veröffentlichten.

Die Substitution von Mn durch Fe oder Co kann ebenfalls zu einer entsprechenden Diffusion der Mn-Substituenten führen. Bisher sind jedoch keine allgemein veröffentlichten Daten über diesen Diffusionskoeffizienten zu erhalten.

Die Diffusion von Mn, Fe und Co kann in mehrerer Hinsicht von Bedeutung für die Langlebigkeit einer HTBZ sein. Die eindiffundierten Kationen können zunächst den Gitterparameterwert des YSZ verändern. Andere mechanische Eigenschaften und Änderungen des thermischen Ausdehnungskoeffizienten könnten eintreten. Die Elemente Mn, Fe und Co führen zudem ungebundene Elektronen der 3d-Schale mit sich, die einen Beitrag zu einer Elektronenleitfähigkeit leisten könnten. Diese sind im Elektrolytmaterial jedoch unerwünscht, da sie unter Umständen einen Systemkurzschluß herbeiführen könnten. So wurde elektronische Leitfähigkeit im System $\text{ZrO}_2\text{-12Mol\%Y}_2\text{O}_3\text{-5Mol\%TiO}_2$ beobachtet, wobei 4,46% der Kationenplätze von Titan besetzt wurden, obwohl die Perkulationstheorie dies erst bei einem Anteil von 11,9% Titan im YSZ erklären kann [68]. Die variablen Oxidationsstufen der 3d-Elemente führen zudem zu einer veränderten Zahl der Sauerstoffstellen und nehmen somit Einfluß auf die Ionenleitfähigkeit des Elektrolytmaterials.

2.5.1.1 Das System $\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-CaO}$

Während SrO keinerlei Löslichkeit in YSZ oder ZrO_2 aufweist, ist die Löslichkeit von CaO in YSZ bekannt [69 bis 72]. Es gibt bisher kein experimentelles Phasendiagramm für das System $\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-CaO}$. Lediglich das Zweiphasensystem CaO-ZrO_2 wurde bereits eingehend untersucht. CaO führt über eine tetragonale Phase zu einer kubisch stabilisierten Modifikation des ZrO_2 , siehe Bild 17. *Yokokawa et al.* [73] zeigen in einer

thermodynamischen Modellrechnung die mögliche CaO-Löslichkeit in YSZ auf und stellen sie in einem Dreiphasendiagramm dar, wie Bild 18 zeigt.

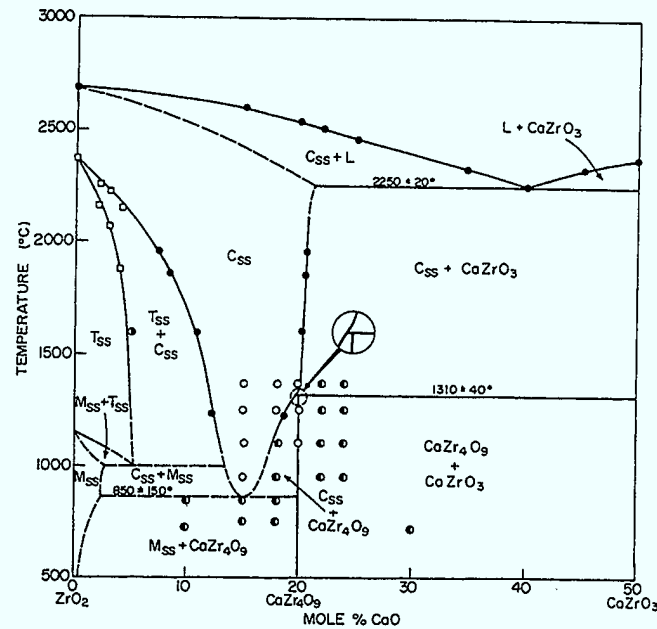


Bild 17: CaO-ZrO₂-Phasendiagramm /69/

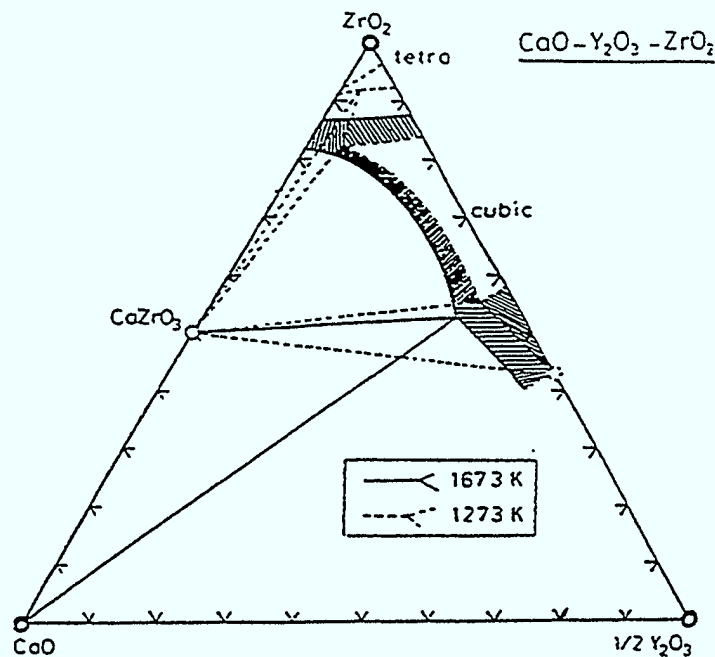


Bild 18: Thermodynamisch errechnetes Dreiphasendiagramm im System CaO-ZrO₂-Y₂O₃ für 1673 und 1273 K /73/. Schraffierungen zeigen Gebiete, die eine CaZrO₃-Ausscheidung aufweisen sollen.

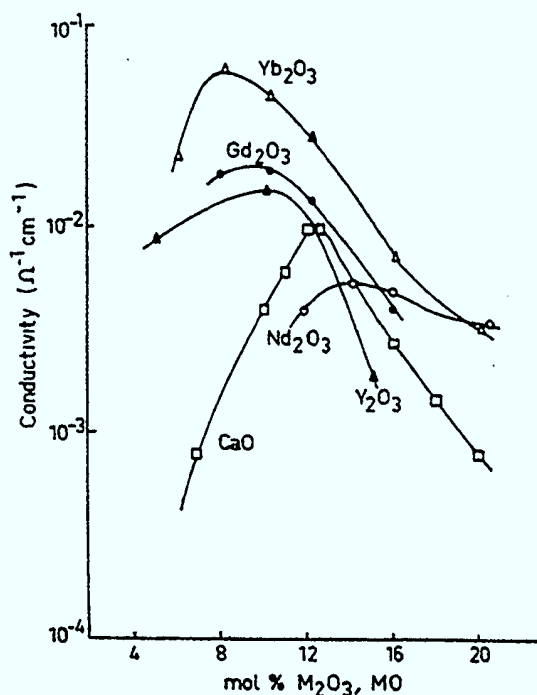


Bild 19: Elektrische Leitfähigkeiten im System $\text{ZrO}_2\text{-M}_2\text{O}_3$ [74/]

2.5.1.2 Der Einfluß von Ca auf die elektrische Leitfähigkeit von YSZ

Die ionische Leitfähigkeit des Systems $\text{ZrO}_2\text{-CaO}$ ist ausführlich untersucht worden. *Etsell* und *Flengas* [53/] listen in einer Übersicht verschiedene Literaturwerte für den einphasig-kubischen Löslichkeitsbereich (etwa 12-20 Mol% CaO) auf. Einen guten Vergleich zu anderen $\text{ZrO}_2\text{-M}_2\text{O}_3$ -Systemen zeigen *Takashi et al.* [74/] in Bild 19. Dieses Diagramm verdeutlicht den unterschiedlichen Verlauf der elektrischen Leitfähigkeit von Y_2O_3 - und CaO-haltigem ZrO_2 . Die verbesserte Leitfähigkeit des ersten Systems kann mit schwächeren Wechselwirkungen zwischen den Sauerstoffleerstellen, $\text{V}_{\text{O}}^{\bullet\bullet}$, (effektive Ladung: +2) und den Y-Kationen, Y_{Zr}' , (effektive Ladung -1) gegenüber den Ca-Kationen, Ca_{Zr}'' , (effektive Ladung: -2) erklärt werden.

2.5.2 Das System $\text{MnO}_x\text{-ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$

Die Löslichkeit des Mn in YSZ wurde zum ersten Mal von *Kawada et al.* [75/] untersucht. Bild 20 zeigt die Abnahme des Gitterparameters a in Abhängigkeit von der Mn Konzentration und die Löslichkeitsgrenzen in Abhängigkeit von der Temperatur.

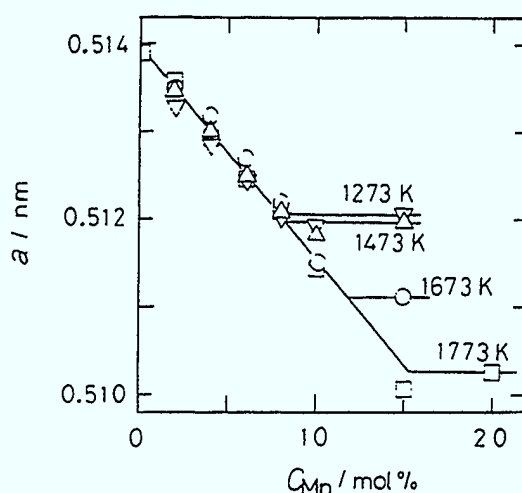


Bild 20: Gitterparameteränderung der kubischen Mn-YSZ Phase nach *Kawada et al.* /75/. C_{Mn} bezeichnet den Atomanteil des Mn,
 $C_{Mn} = 100[Mn]/([Mn] + [Zr] + [Y])$

Die Diffusion von Mn aus dem Perowskitmaterial der HTBZ in das Elektrolytmaterial kann neben Veränderungen des Gitterparameters natürlich auch zur Veränderung der elektrischen Leitfähigkeit des YSZ führen. Grundsätzlich gilt für Mn wie für Ca das gleiche. Bei Oxidationsstufen kleiner als vier, erhöht sich die Zahl der Sauerstoffleerstellen im ZrO_2 -Gitter. Im Gegensatz zum Ca^{2+} besitzt das Mn, abgesehen vom Mn^{7+} , Elektronen in der 3d-Schale, die keine Bindung mit den Sauerstoffionen eingehen. Die Oxidationsstufen des Mn im Perowskitmaterial betragen gemäß ersten Veröffentlichungen drei und vier /14/, teilweise wird auch die Oxidationsstufe zwei diskutiert /76/.

Die Frage nach der Oxidationsstufe des Mn in YSZ ist nicht eindeutig geklärt. *Kawada et al.* /75, 77/ diskutieren die Valenzen zwei und drei in Abhängigkeit vom Sauerstoffpartialdruck, wie er auch im realen Einsatz in der SOFC zu finden ist.

Aus der Mn-Diffusion ergibt sich die Frage nach einem eventuellen Beitrag einer Elektronenleitfähigkeit des Mn-haltigen YSZ. Das Ergebnis der Untersuchungen von *Kawada et al.* /75, 77/ zeigt, daß bei einem Sauerstoffpartialdruck der Luftatmosphäre Mn^{3+} vorliegt, bei Sauerstoffpartialdruckerniedrigung von $p(O_2) < 10^{-10}$ Pa eine Reduktion zum Mn^{2+} zu erwarten ist. Insgesamt zeigte sich, daß die Leitfähigkeit des YSZ bis zu einem Mn-Gehalt von etwa 4Mol% leicht gesteigert werden konnte, der Beitrag zur Elektronenleitfähigkeit dabei aber vernachlässigbar klein bleibt.

Die Reduktion des Mn zur Oxidationsstufe zwei zeigte eine deutliche Reduktion der Ionenleitfähigkeit des Mn-haltigen YSZ, wie in Bild 21 deutlich wird, da es vermutlich zu Assoziaten von Mn-Ionen und vermehrt auftretenden Sauerstoffleerstellen kommt.

Die Bestimmung der Aktivierungsenergie zeigte eine Erhöhung des Wertes mit zunehmendem Mn-Anteil. Bei einem Mn-Anteil von 2Mol% errechnete sich ein Wert von $E_a = 0,96\text{eV}$, bei 6 Mol% Mn der Wert $E_a = 1,08\text{eV}$ und bei 10Mol% Mn lag der Wert bei $1,19\text{eV}$.

Die Bestimmung der Überföhrungszahl mittels EMF-Messungen [77] ergab einen durchschnittlichen Wert der Überföhrungszahl $t = 1$, was auf einen ionenleitenden Mechanismus schließen läßt.

Bei den Untersuchungen von *Bohac et al.* [78] zeigte sich dagegen, daß verschiedene Übergangsmetalle, wie auch Mn in YSZ die elektrische Leitfähigkeit herabsetzte. Außerdem wurde aufgrund der sich ändernden Werte für die Aktivierungsenergie diskutiert, daß für Temperaturen bis 973K die Elektronenleitfähigkeit dominiert, darüber hinaus die Ionenleitfähigkeit bestimmend ist.

Es stellt sich jedoch die Frage, ob Veränderungen der YSZ Eigenschaften durch d-Elementdiffusion auch dann unerheblich sind, wenn die Elektrolytschicht auf Werte unter $40\text{ }\mu\text{m}$ reduziert wird, um den elektrischen Gesamtwiderstand zu senken. Langzeitauslagerungen und damit verbundene hohe Mn-Diffusionswerte in Zusammenhang mit der vorliegenden Sauerstoffpartialdruckdifferenz zwischen Kathoden- und Anodenseite können dann einen deutlichen Einfluß auf die Ladungstransporteigenschaften des Elektrolytmaterials haben.

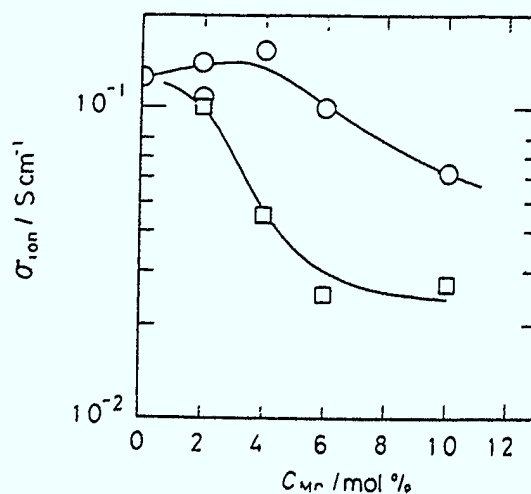


Bild 21: Elektrische (ionische) Leitfähigkeit von Mn-haltigem YSZ (8Mol% Y_2O_3) für zwei Sauerstoffpartialdrucke: $p(\text{O}_2) = 2 \cdot 10^{-4} \text{ Pa}$ (O) und $2 \cdot 10^{-10} \text{ Pa}$ (□) [77].

Außerdem wird der Mechanismus der Mangandiffusion in Zusammenhang mit perowskitischen Kathodenmaterialien als eine stabilisierende Reduktionsreaktion beschrieben /35/, was auf eine Oxidationsstufe von Mn^{2+} schließen lassen könnte. Im Perowskit kann die Oxidationsstufe drei für Mn und Co stabilisiert werden. Da die Oxidationsstufe zwei jedoch für Mn und für Co die generell stabilere Valenz darstellt, vollzieht sich beim Übergang der d-Elemente vom Perowskit zum YSZ die Reduktionsreaktion.

2.5.3 Das System $\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-FeO}_x$

Bestimmungen des Löslichkeitsverhaltens in ZrO_2 , stabilisiert mit 8-9Mol% Y_2O_3 , sind in der Literatur beschrieben worden. *Wilhelm et al.* /79/ zeigten eine Löslichkeit von 5Mol% Fe_2O_3 in 8YSZ, *Matsui et al.* /80/ zeigten für 9YSZ eine Löslichkeitsgrenze von 4Mol% Fe_2O_3 . *Verkerk et al.* /81/ untersuchten jedoch den Einfluß von Fe_2O_3 auf das Sinterverhalten und die elektrische Leitfähigkeit von ZrO_2 , stabilisiert mit 8,5Mol% Y_2O_3 . Sie fanden eine Abnahme der Gitterkonstanten mit zunehmendem Fe-Gehalt. Für langsam abgekühlte Proben fanden sie eine Löslichkeitsgrenze von 1,1Mol% Fe_2O_3 , für abgeschreckte Proben ($T = 1475\text{K}$) eine Löslichkeit bis zur untersuchten Konzentration von 2,1Mol%. Die Untersuchung der elektrischen Leitfähigkeit ergab eine geringfügige Verschlechterung (Faktor zwei) gegenüber dem Ausgangsmaterial.

Der Ionenradius für Fe^{3+} wird für die Koordinationszahl acht nach *Shannon* /19/ mit $0,78\text{\AA}$ angegeben und ist damit kleiner als bei Zr^{4+} ($0,84\text{\AA}$). Für Fe^{2+} wird der Wert $0,92\text{\AA}$ angegeben. Eine Pyrochlor- oder Perowskitphasenausscheidung kann demnach nicht erwartet werden, vielmehr eine relativ hohe Löslichkeit.

Van Hassel et al. /82/ untersuchten den Einfluß des Sauerstoffreduktions- und Transportmechanismus auf Fe-ionenimplantiertes YSZ. Hierzu wurde festgestellt, daß die aufgebrachte Fe-haltige YSZ Schicht zu größeren elektrischen Leitfähigkeiten und erhöhten Sauerstoffaustauschstromdichten gegenüber YSZ führten.

Bohace al. /78/ stellten, wie auch bei Mn, eine Reduzierung der elektrischen Leitfähigkeit und unterschiedliche Ladungsträgereigenschaften fest.

Hartmanova et al. /83/ untersuchten den Einfluß von 0,3Gew.% Fe auf YSZ (15Mol% Y_2O_3). Hierbei wurde ebenfalls eine höhere elektrische Leitfähigkeit von Fe-haltigem YSZ gegenüber dem Ausgangsmaterial festgestellt. Die Untersuchung des Gitterparameters für 15YSZ nach Zugabe von 0,3Gew.% Fe ergab eine Vergrößerung der Gitterkonstanten.

2.5.4 Das System $\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-CoO}_x$

Co-haltige Perowskite wie $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Mn}_{1-u}\text{Co}_u\text{MnO}_3$ oder $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Mn}_{1-u}\text{Co}_u\text{MnO}_3$ können in Kontakt mit YSZ durchaus zu einer Diffusion von Co in den Elektrolyten führen. Die thermodynamischen Berechnungen von *Yokokawa et al.* /25/ werden durch die EPMA line scan Analysen von *Echigoya et al.* /84/ an $\text{LaCoO}_3\text{-ZrO}_2$ -Grenzflächen bestätigt. Demnach existiert bei hohen Temperaturen von 1573K kein Koexistenzbereich im System $\text{LaCoO}_3\text{-ZrO}_2$. Es kommt zur Ausbildung der isolierenden $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ -Schicht und zusätzlich zur Ausscheidung einer weiteren La-angereicherten CoO-Phase.

Die Löslichkeit von Co_2O_3 in YSZ, mit 12Mol% Y_2O_3 stabilisiert, wurde von *Hartmanova et al.* /85/ gezeigt. Dabei wurde eine Abnahme des Gitterparameters a bis zu einem Co_2O_3 -Anteil von 0,2Gew.% festgestellt. Eine weitere Erhöhung des Co_2O_3 -Anteils ergab eine Zunahme der Gitterkonstanten. Hierbei wurde angenommen, daß zwei Arten einer festen Lösung des Co_2O_3 in 12YSZ gebildet wurden. Diskutiert wurde hierzu, daß zum einen die Co-Ionen auf Zr^{4+} -Gitterplätzen liegen, zum anderen können sie Zwischengitterplätze besetzen. Diese Annahme wird durch eine Berechnung des Gitterparameters unter Einbeziehung von Co-Ionen auf Zwischengitterplätzen bestätigt. Die Oxidationsstufe wurde dabei gleich drei angenommen, jedoch nicht experimentell nachgewiesen. Der Einfluß der Ionenradien kann daher nicht bewertet werden.

Die am Bulkmaterial mit Hilfe der Impedanzspektroskopie bestimmte elektrische Leitfähigkeit zeigte nach *Hartmanova et al.* /85/ keinen linearen Verlauf mit der Zugabe des Co_2O_3 . Die beobachtete Streuung der elektrischen Leitfähigkeit wird ebenso wie bei dem ungewöhnlichen Verlauf der Gitterkonstanten bei Co_2O_3 -Zugabe dem Vorhandensein zweier fester Lösungen zugeschrieben. Die Verteilung der Co^{3+} -Ionen wird in diesem Zusammenhang mit einer Besetzung der Co-Ionen auf Zwischengitterplätze ab einem Anteil von etwa 10Gew.% Co_2O_3 beschrieben. Gleichzeitig wird eine Reduktion von Co^{3+} zu Co^{2+} beschrieben.

Die Berechnung der Aktivierungsenergie in Abhängigkeit vom Co_2O_3 -Anteil zeigte ebenfalls einen nichtlinearen Verlauf. Reines 12YSZ zeigte einen Wert von 1,18eV. Mit stetiger Zugabe von 0,1 bis 0,3Gew.% errechneten sich die Werte zu 1,196, 1,183 und 1,20eV.

Bohac et al. /78/ fanden für Co-haltiges YSZ eine reduzierte Ionenleitfähigkeit und unterschiedliche Werte der Aktivierungsenergie für verschiedene Temperaturbereiche.

3. Experimenteller Teil

3.1 Darstellung der Perowskitpulver

Alle untersuchten Perowskitpulver wurden mit Hilfe des Sprühtrocknungsverfahrens synthetisiert. Hierbei wurden Nitratsalze (Merck, p. A.) der benötigten Kationen im entsprechenden Kationenverhältnis eingewogen und in wäßrige Lösung gebracht. Die Salzlösung wird über eine Zerstäuberdüse von unten in einen Kessel eingesprüht. Den fein zerstäubten Tropfen strömt ein Heißluftstrom von etwa 600 K entgegen, wobei die Wasseranteile spontan verdampfen und die Salze teilweise zersetzt werden. Das entstandene homogene Gemisch ist amorph und wird über einen Abscheider gesammelt und anschließend unter einem Luftstrom bei 1173K für fünf Stunden calciniert.

3.1.1 Untersuchte Perowskitzusammensetzungen

Tabelle 1 gibt die Zusammensetzungen der hergestellten und untersuchten Perowskitzusammensetzungen wieder. Zur Vereinfachung werden die folgenden Abkürzungen eingeführt:

LSM:	Sr-haltig/ Co-frei
LSMC:	Sr-haltig/Co-haltig
LSMF:	Sr-haltig/Fe-haltig
LCM:	Ca-haltig/Co-frei
LCMC:	Ca-haltig/Co-haltig

LS = La mit partieller Substitution durch Sr

LC = La mit partieller Substitution durch Ca

MC = Mn mit partieller Substitution durch Co

MF = Mn mit partieller Substitution durch Fe

<u>LSM</u>	<u>LMC</u>	<u>LSMF</u>
$\text{La}_{0,84}\text{Sr}_{0,16}\text{MnO}_3$	$\text{La}_{0,95}\text{Mn}_{0,9}\text{Co}_{0,1}\text{O}_3$	$\text{La}_{0,75}\text{Sr}_{0,2}\text{Mn}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_3$
$\text{La}_{0,80}\text{Sr}_{0,2}\text{MnO}_3$	$\text{La}_{0,95}\text{Mn}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{O}_3$	$\text{La}_{0,75}\text{Sr}_{0,2}\text{Mn}_{0,5}\text{Fe}_{0,5}\text{O}_3$
$\text{La}_{0,79}\text{Sr}_{0,16}\text{MnO}_3$		$\text{La}_{0,75}\text{Sr}_{0,2}\text{Mn}_{0,2}\text{Fe}_{0,8}\text{O}_3$
$\text{La}_{0,75}\text{Sr}_{0,2}\text{MnO}_3$	<u>LSMC</u>	$\text{La}_{0,70}\text{Sr}_{0,3}\text{Mn}_{0,5}\text{Fe}_{0,5}\text{O}_3$
$\text{La}_{0,70}\text{Sr}_{0,3}\text{MnO}_3$	$\text{La}_{0,84}\text{Sr}_{0,16}\text{Mn}_{0,9}\text{Co}_{0,1}\text{O}_3$	$\text{La}_{0,65}\text{Sr}_{0,3}\text{Mn}_{0,5}\text{Fe}_{0,5}\text{O}_3$
$\text{La}_{0,65}\text{Sr}_{0,3}\text{MnO}_3$	$\text{La}_{0,80}\text{Sr}_{0,20}\text{Mn}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{O}_3$	
	$\text{La}_{0,79}\text{Sr}_{0,16}\text{Mn}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{O}_3$	
	$\text{La}_{0,75}\text{Sr}_{0,2}\text{Mn}_{0,9}\text{Co}_{0,1}\text{O}_3$	
<u>LCM</u>	$\text{La}_{0,75}\text{Sr}_{0,2}\text{Mn}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{O}_3$	
$\text{La}_{0,80}\text{Ca}_{0,2}\text{MnO}_3$	$\text{La}_{0,65}\text{Sr}_{0,3}\text{Mn}_{0,9}\text{Co}_{0,1}\text{O}_3$	
$\text{La}_{0,75}\text{Ca}_{0,2}\text{MnO}_3$	$\text{La}_{0,65}\text{Sr}_{0,3}\text{Mn}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{O}_3$	
	$\text{La}_{0,55}\text{Sr}_{0,4}\text{Mn}_{0,9}\text{Co}_{0,1}\text{O}_3$	
<u>LCMC</u>	$\text{La}_{0,55}\text{Sr}_{0,4}\text{Mn}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{O}_3$	
$\text{La}_{0,80}\text{Ca}_{0,2}\text{Mn}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{O}_3$		
$\text{La}_{0,75}\text{Ca}_{0,2}\text{Mn}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{O}_3$		

Tab. 1: Hergestellte und untersuchte Perowskitzusammensetzungen

3.2 Darstellung von $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$

Die Präparation des $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ -Pulvers erfolgte ebenfalls über das Sprühtrocknungsverfahren. Da kein Nitratsalz des Zr in definierter Zusammensetzung käuflich zu erwerben ist, bedurfte es einer vorhergehenden Umfällungsreaktion zur Herstellung der benötigten Nitratverbindung. Hierzu wurde der benötigte Zr-Anteil in Form des $\text{ZrOCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ in Wasser gelöst und mittels ammoniakalischer Lösung als Hydroxyoxid

gefällt. Der Niederschlag wurde chloridfrei gewaschen (Silbernitratfällung als Testreaktion) und anschließend mit verdünnter Salpetersäure gelöst. Diese Lösung konnte in Verbindung mit der entsprechenden Menge an $\text{La}(\text{NO}_3)_3$ -Lösung, wie unter 3.1 beschrieben, zur Darstellung des $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ -Pulvers verwendet werden.

3.3 Darstellung der Zusammensetzungen $(\text{Zr}_{0.85}\text{Y}_{0.15})_{1-x}\text{M}_x\text{O}_{1.93-\delta}$

Die Präparationen zur Untersuchung des Löslichkeitsverhaltens von MO_x in YSZ erfolgte aus YSZ-Pulver (Tosoh) und den entsprechenden Nitratsalzen (Merck, p. A.) der zu untersuchenden Kationen. Die Ausgangssubstanzen wurden in einem Mörser vermischt und bei zwischenzeitlicher erneuter Homogenisierung in einem Mörser stufenweise bei 473K und 1073K gegläht. Im Anschluß wurden die Pulver in Form von Pellets (10^8Pa , 30s, H_2O als Preßadditiv) bei 1723K für 5h gegläht.

3.4 Probenherstellung

3.4.1 Pelletherstellung für Auslagerungsversuche

Zur Auslagerung kamen zwei Arten von Sinterkörpern. Pulvermischungen aus Perowskit und YSZ wurden in einem molaren Verhältnis von 1:1 als Pellets hergestellt. Außerdem wurden zweilagige Pellets, bestehend aus einer Lage YSZ und einer Lage Perowskit, gefertigt. Zur Herstellung beider Pelletarten wurden den Pulvern wenige Tropfen destilliertes Wasser als Adhäsionshilfe zugegeben. Die Formgebung erfolgte uniaxial bei durchschnittlich 10^8Pa für 30s. Bei der Herstellung der Pellets kam ein konventionelles Preßgesenk zum Einsatz. Die zweilagigen Pellets wurden mit Hilfe eines speziell angefertigten Preßstempels hergestellt. Dieser Stempel besitzt eine dornartige Verlängerung, die sich zum Ende hin verjüngt. So konnte eine Vertiefung in die untere YSZ-Pulverschicht eingebracht werden, die anschließend mit dem Kathodenpulver verpreßt wurde. Die dornartige Vertiefung im YSZ begünstigt die Haftung zwischen den beiden Pellethälften während des Sintervorgangs und verhindert eine Trennung aufgrund unterschiedlicher thermischer Ausdehnungskoeffizienten. Das Preßgesenk ist in Bild 22 dargestellt.

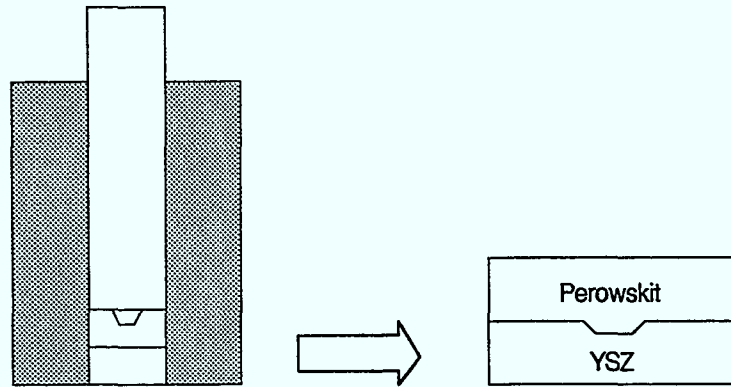


Bild 22: Preßgesenk zur Pelletherstellung und Querschliffbild des zweilagigen Pellets

3.4.2 Herstellung von Siebdruckproben

Zur Untersuchung von Schichten, die möglichst realitätsnah dem Aufbau einer Kathoden-/Elektrolytschicht einer SOFC sein sollten, wurden Proben von ausgewähltem Perowskitmaterial mit Hilfe des Siebdruckverfahrens auf YSZ Substrate aufgebracht. Für diese Versuche wurden die Perowskit-zusammensetzungen $\text{La}_{0,75}\text{Sr}_{0,2}\text{MnO}_3$ und $\text{La}_{0,75}\text{Ca}_{0,2}\text{MnO}_3$ ausgewählt. Diese Zusammensetzungen ähneln den Kathodenmaterialien, die in verschiedenen SOFC-Testanlagen zur Anwendung kommen. Das Siebdruckverfahren stellt dabei ein gängiges Verfahren zum Aufbringen von Kathoden- auf Elektrolytmaterial dar. Hierzu wurde das Kathodenmaterial pastenförmig durch ein 25 cm^2 großes Gitternetz auf vorgesintertes Elektrolytmaterial gepreßt. Die Proben konnten nach einer Vorsinterungsstufe ausgelagert werden.

3.4.3 Probenherstellung für Messungen der elektrischen Leitfähigkeit

Es wurden barrenförmige Sinterkörper ($2 \times 2 \times 20\text{ mm}$) zur Messung der elektrischen Leitfähigkeit nach der Vier-Punkt Gleichstrommethode und runde Sinterkörper für die Messung der Impedanz hergestellt. Die Pulver wurden mit wenigen Tropfen destilliertem Wasser vermischt und uniaxial bei 10^8 Pa für 30s gepreßt.

Die Sinterkörper wurden dann bei 1673 K für 5h an Luft ausgelagert. Anschließend erfolgte die Kontaktierung. Hierzu wurden die barrenförmigen Meßkörper für die Gleichstrommessung mit Silberdraht und Silberpaste und die runden Pellets für impedanzspektroskopische Messungen mit Platinpaste und Platindraht kontaktiert.

3.5 Röntgenographische Untersuchungen

3.5.1. Probenvorbereitung für die Röntgenbeugungsanalysen

Sowohl die eingesetzten Pulver als auch die zerpulverten Proben der Mischungspellets wurden mit Hilfe der Röntgenbeugungsanalyse untersucht, um die Phasen und gegebenenfalls die Gitterparameter zu bestimmen. Hierfür wurden die zu untersuchenden Proben in Pulverform auf einen Glasträger mit doppelseitiger Klebefolie als Dünnschichtpräparat aufgebracht. Die röntgenographische Messung erfolgte in einem Winkelbereich 2θ von $20-70^\circ$ (Siemens D5000 und Philips PW1710/1830, Cu- $K\alpha$ -Strahlung, Stepscan: $2\theta=0,01^\circ/\text{s}$). Die qualitative Zuordnung der Gitterstrukturen erfolgte durch Vergleich mit analogen Strukturen, die in der JCPDS (Joint Committee on Powder Diffraction Standards) zu finden sind.

3.5.2 Erstellen von Kalibrierungskurven zur quantitativen Auswertung der $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ -Phasenbildung

Das häufigste Reaktionsprodukt, das zwischen den Kathodenmaterialien und dem Elektrolytmaterial YSZ nachgewiesen wurde, war $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$, wie später gezeigt wird. Um eine quantitative Auswertung des während der Glühungen der Mischungspellets entstandenen $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ durchführen zu können, wurden Kalibrierungskurven erstellt. Hierfür wurden zunächst Perowskitpulver und YSZ-Pulver im molaren Verhältnis 1:1 vermischt. Diese Ausgangsmischung wurde mit $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ -Anteilen von 1 bis 20 Mol% versetzt. Die Pulvermischungen wurden in einem Mörser homogen vermischt und als Dünnschichtpräparat für Röntgenbeugungsanalysen vorbereitet. Auf Basis der erhaltenen Meßergebnisse wurden die entsprechenden Eichkurven erstellt.

3.6 Untersuchungen mit Hilfe des Rasterelektronenmikroskops und der Elektronenstrahlmikrosonde

3.6.1 Messungen mit dem Rasterelektronenmikroskop

Ein fein fokussierter Elektronenstrahl mit einer Energie von 10 bis 50 keV wird über die zu untersuchende Probe gerastert. Ein Detektor mißt die Intensität der Sekundärelektronen, die durch den Primärstrahl erzeugt werden. Das erzeugte Sekundärelektronensignal wird

simultan auf einem Bildschirm sichtbar gemacht wird. Ebenso werden Rückstreuelektronen und Röntgenstrahlung emittiert. Sekundärelektronen liefern Bilder der Oberflächentopographie mit hoher Auflösung, Rückstreuelektronen liefern Kontrastbilder von Stellen unterschiedlicher Atomordnungszahl. Elemente hoher Ordnungszahl werden dabei hell, Elemente niedriger Ordnungszahl dunkel dargestellt. Das emittierte Röntgenspektrum dient dem Nachweis der chemischen Zusammensetzung des untersuchten Werkstoffs. Die Analyse erfolgt über EDX-Analyse (electron dispersive X-ray oder EDA), einem energiedispersiven Röntgenanalyseverfahren.

3.6.2 Messungen mit der Elektronenstrahlmikrosonde

Prinzipiell liegt die gleiche Funktionsweise wie beim Rasterelektronenmikroskop vor, jedoch ist die Analysenmethode eine andere. Nach dem Planck'schen Gesetz ist die Energie eines Röntgenspektrums mit der Wellenlänge verknüpft. Erfolgt die Auswertung der emittierten Röntgenstrahlung über die emittierten Wellenlängen, spricht man von einer wellenlängendispersiven Analyse WDX (oder WDA). Da zwischen der Ordnungszahl eines Elements und der Wellenlänge der charakteristischen Röntgenstrahlung gemäß dem Moseley-Gesetz ein direkter Bezug besteht, kann die Bestimmung der emittierten Röntgenstrahlung zur Identifizierung der zugehörigen Elemente dienen. Die Aussonderung der gesuchten charakteristischen Röntgenstrahlung aus dem Wellenlängenbereich erfolgt mittels eines Kristallmonochromators in Rowland-Kreis-Anordnung unter vollfokussierenden Bedingungen. Entsprechend der Bragg'schen Beziehung

$$n\lambda = 2d \cdot \sin\vartheta \quad (7)$$

λ : Wellenlänge der Röntgenstrahlung, d : Netzebenenabstand, ϑ : Beugungswinkel, (einfallender Strahl gegenüber der Netzebenenschar)

muß der entsprechende Spektrometerkristall auf die gewünschte Wellenlänge eingestellt werden. Die Intensität der monochromatisierten Röntgenstrahlung kann dann mit einem Proportionalzählrohr gemessen werden.

Die Messungen wurden mit drei Kristallspektrometern simultan durchgeführt. Waren mehr als drei Elemente zu bestimmen, so wurde die Meßstrecke ein zweites Mal analysiert. Die als line-scan bezeichneten Messungen, bezeichnen Messungen mit Schrittweiten von $0,1\mu\text{m}$.

3.7 Untersuchungen der elektrischen Leitfähigkeit

3.7.1 Bestimmung der elektrischen Leitfähigkeit an Perowskitproben mittels 4-Punkt Gleichstrommessung

Verschiedene Methoden zur Messung der elektrischen Leitfähigkeit an keramischen Materialien sind bekannt. Sowohl Gleichstrom- als auch Wechselstrommessungen sind in Gebrauch. Der Vorteil der Vier-Punkt Gleichstrommessung liegt darin, daß der Widerstand der Kontaktierungsdrähte nicht mitgemessen wird. Dies ist dann von Bedeutung, wenn der zu messende Widerstand der Probe selbst relativ hoch liegt, wie es beispielsweise für Untersuchungen an sehr dünnen Schichten oder Filmen der Fall sein kann. Der Nachteil ist, daß es experimentell aufwendiger ist, die Kontaktierung so anzubringen, daß ein einheitlicher Strom fließen kann. Zudem muß die Stromrichtung während der Messung geändert werden, um Fehler aus Polarisationswiderständen mitteln zu können. Das Aussehen und die Kontaktierung sind aus Bild 23 zu ersehen.

Der Widerstand R ergibt sich zu:

$$R = \frac{l}{\sigma \cdot A} = \frac{l}{\sigma \cdot d \cdot h} \quad (8)$$

wobei l den Abstand zwischen den Elektroden, d die Probendicke, σ die elektrische Leitfähigkeit und A die Stromdurchgangsfläche bedeuten, die sich wiederum aus den Kantenlängen der Durchgangsfläche errechnen. Gemessen wird die Spannung V über den Weg l bei

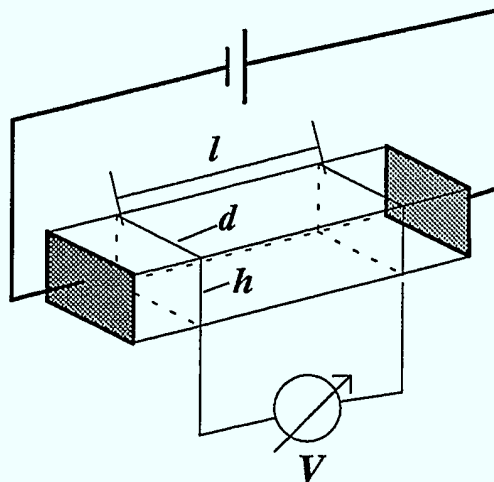


Bild 23: Probe zur Bestimmung der elektrischen Leitfähigkeit mittels Vier-Punkt Gleichstrommessung

konstantem Strom A . Nach dem Ohmschen Gesetz kann die gemessene Spannung in den Widerstandswert und anschließend über Gleichung (8) in die spezifische Leitfähigkeit umgerechnet werden. Diese Meßmethode wurde zur Bestimmung der elektrischen Leitfähigkeit von Perowskitproben verwendet.

3.7.2 Messung an YSZ-Proben mittels Impedanzspektroskopie

Die Messungen an den Ca-, Mn- und Co-haltigen YSZ Proben erfolgte mittels Impedanzspektroskopie (IS). Die Impedanzspektroskopie wird gewöhnlicherweise für Leitfähigkeitbestimmungen bei ionischen Leitern, Dielektrika und anderen elektrisch leitfähigen Materialien verwendet /86/. Der Hauptvorteil der IS besteht darin, daß die Anteile der verschiedenen Einzelbeiträge zur Gesamtleitfähigkeit unterschieden werden können und der Polarisationswiderstand an der Elektrode leicht gemessen werden kann. Bei mit Y_2O_3 stabilisiertem ZrO_2 setzt sich der gemessene elektrische Gesamtwiderstand beispielsweise aus den unterscheidbaren Widerständen zusammen. Diese werden durch die Sauerstoffionen im Material selbst, Korngrenzenwiderständen und dem Übergangswiderstand zu den Elektroden verursacht. Jeder dieser Bereiche kann modellhaft einem kapazitivem Einzelwiderstand zugeordnet werden /87/, der sich bei der Meßaufzeichnung in Form von Nyquist oder Cole-Cole Plots als Halbkreis darstellt. Diese Halbkreise werden im Modell einer Parallelschaltung von Kondensator und Widerstand dargestellt (Bild 24). Ein weiterer Vorteil der IS liegt darin, daß eine einfache 2-Punkt Messung zum gleichen Ergebnis der Gesamtleitfähigkeit führt, wie die 4-Punkt Gleichstrommessung.

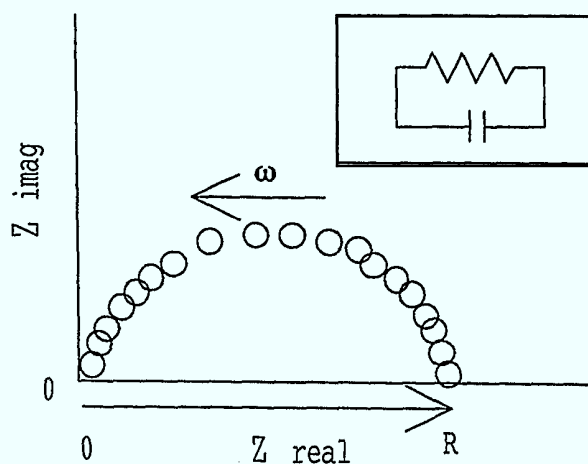


Bild 24: Beispiel eines Impedanzplots, Kreisfrequenz $\omega = 2\pi\nu$ (ν = Frequenz)

3.8 Elektronenspinresonanzmessungen

3.8.1 Grundlagen der Elektronenspinresonanz-Spektroskopie

Mit Hilfe der Elektronenspinresonanz-Spektroskopie (ESR) können paramagnetische Zentren in nichtmetallischen Materialien untersucht werden /88/. Die Methode beruht auf den magnetischen Eigenschaften der Elektronen und steht der NMR Technik nahe. Ungepaarte Elektronen, wie sie beispielsweise bei organischen Radikalen, Farbzentren, nicht abgesättigten Verbindungen aufgrund von Dotierungen oder Verunreinigungen und den d- und f-Schalen der Übergangsmetalle zu finden sind, können so detektiert werden. Im allgemeinen ist die Energie, E , eines Teilchens, i , in einem magnetischen Feld, H , proportional zu seinem magnetischen Moment, μ .

$$E_i = -\mu_i \cdot H \quad (9)$$

Der Spin eines Elektrons führt zu einem magnetischen Dipol. Elektronen mit entgegengesetztem Spin, die ein Orbital besetzen, führen zu einem magnetischem Gesamtspinmoment von Null.

Jedem Elektron wird eine Spinquantenzahl von $+1/2$ oder $-1/2$ zugeordnet. Wird ein magnetisches Feld, H , angelegt, spaltet der Energiegrundwert auf (Zeeman Effekt), und den Elektronen stehen zwei diskrete Energieniveaus zur Verfügung, wie in Bild 25 gezeigt.

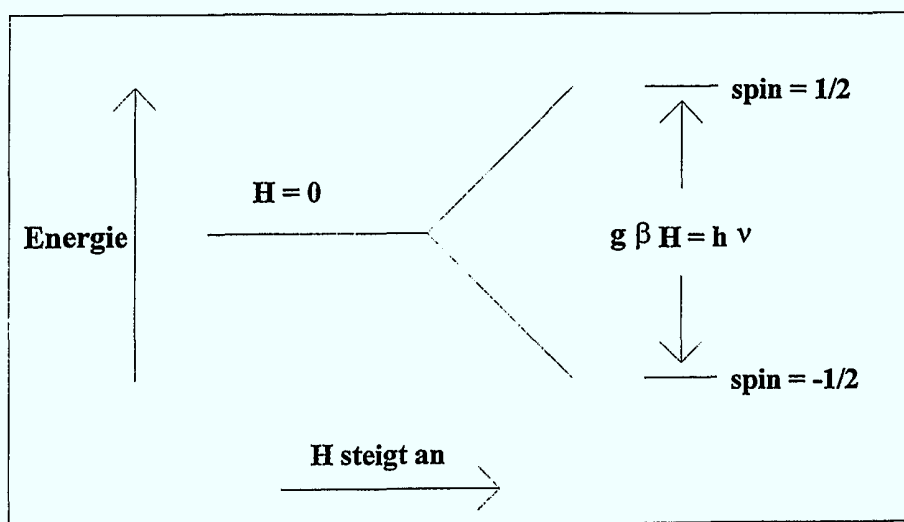


Bild 25: Die Energie eines Elektrons im angelegten Magnetfeld

Die Aufspaltungsenergie, ΔE , ist eine Funktion der Planckschen Konstante, h , und der Frequenz, ν . Ein Elektron kann in einen nicht besetzten Spinzustand angeregt werden, wenn die Anregung durch die geeignete Frequenz erfolgt. In diesem Fall ist die Resonanzbedingung erfüllt und entspricht dem spektroskopischen Aufspaltungsfaktor, g , dem Bohrschen Magneton, β , und dem Magnetfeld, H , entsprechend der Gleichung

$$\Delta E = h \cdot \nu = g \cdot \beta \cdot H \quad (10)$$

Das magnetische Moment eines ungepaarten Elektrons wird durch $1/2g\mu_B$ beschrieben. Hierbei ist g der spektroskopische Aufspaltfaktor. Für ein freies Elektron ohne Bahnmoment beträgt der Wert $g_S = 2,0023$ (Landé Faktor). Die Elektronenübergänge werden durch die quantenmechanischen Auswahlregeln beschrieben, wonach Übergänge nur zwischen den $(2J+1)$ Energieniveaus einer Spezies erlaubt sind. Hierbei ist J das Gesamtmoment aus der Spinquantenzahl, S , und der Orbitalquantenzahl, L . Wird die Resonanzbedingung erfüllt, kann eine paramagnetische Spezies die Energie des angelegten Magnetfeldes absorbieren und es kommt zum Übergang zwischen den Energieniveaus der Spinzustände. Um die thermischen Effekte auf die Energieverteilung zu unterdrücken, werden ESR Messungen oft bei tiefen Temperaturen durchgeführt, z. B. stickstoffgekühlt. Der g Wert kann durch das umgebende Kristallfeld einer paramagnetischen Spezies beeinflusst werden. Detailliertere Informationen hierzu werden von *Pake /88/ Carrington* und *McLachlin /89/* sowie *Alger /90/* gegeben.

3.8.2 Durchführung der Messungen

Die Messungen wurden mittels eines Bruker Spektrometers von 20K bis Raumtemperatur durchgeführt. Die angelegte Radiowellenfrequenz betrug etwa 9,4GHz (X-Band), das Magnetfeld wurde von 0 bis 10000G variiert. Die Standardisierung erfolgte mittels DDPH (Diphenylpicrylhydrazin).

3.9 Messungen der magnetischen Suszeptibilität

3.9.1 Grundlagen der magnetischen Suszeptibilität

Im Vakuum gilt folgender Zusammenhang zwischen der magnetischen Feldstärke H und der Induktionsflußdichte B :

$$B = \mu_0 \mu \cdot H \quad (11)$$

wobei $\mu_0 = 1,26 \cdot 10^{-6} \text{Vs A}^{-1} \text{m}^{-1}$ die magnetische Feldkonstante ist und für die magnetische Permeabilität des Vakuums steht.

Die magnetische Suszeptibilität χ ist eine dimensionslose Größe und beschreibt die Magnetisierung M einer Substanz im Magnetfeld H .

$$M = \frac{P}{V} = \chi \cdot H \quad (12)$$

mit P = magnetisches Moment und V = Volumeneinheit.

Oftmals wird die magnetische Suszeptibilität auf die Dichte oder die Molmasse bezogen:

$$\chi_g = \chi \cdot \rho \quad (13)$$

$$\chi_{\text{mol}} = \chi \cdot M \quad (14)$$

mit χ_g = Grammsuszeptibilität, χ_{mol} = Molsuszeptibilität, ρ = Dichte, M = Molmasse

Substanzen, die ohne äußeres Magnetfeld kein magnetisches Moment besitzen, werden als diamagnetisch bezeichnet. Substanzen, die ein magnetisches Moment besitzen, das unabhängig vom äußeren angelegten Feld ist, nennt man paramagnetisch. Substanzen mit sehr hohem magnetischen Eigenmoment heißen ferromagnetisch.

Die Einteilung des magnetischen Charakters einer Substanz richtet sich nach der Größenordnungen von χ .

diamagnetische Stoffe: $\chi \approx 10^{-10}$ bis $10^{-4} \text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$

paramagnetische Stoffe: $\chi = 10^{-7}$ bis $10^{-2} \text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$

ferromagnetische Stoffe: χ bis $10^6 \text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$

Es wird deutlich, daß die Grenzen zwischen den Größen nicht scharf definiert sind. Beim Anlegen eines Magnetfeldes kommt es zur makroskopisch beobachtbaren, temperaturabhängigen Orientierungspolarisation, die mit dem Curie'schen Gesetz:

$$\chi = \frac{C}{T} \quad (15)$$

oder dem Curie-Weiß'schem Gesetz:

$$\chi = \frac{C}{T - \Theta_p} \quad (16)$$

mit der Curie-Konstanten

$$C = \mu_0 \cdot N \cdot \frac{P^2}{3k} \quad (17)$$

beschrieben werden kann mit:

C: Curiekonstante, μ_0 : Magnetische Permeabilität des Vakuums, N: Avogadro-Konstante, P: Magnetisches Moment, k: Boltzmann-Konstante

Die Weiß'sche Temperaturkonstante Θ_p ist durch die Austauschwechselwirkung und die Anzahl direkt benachbarter Momente bestimmt.

4. Ergebnisse und Diskussion

4.1 Charakterisierung der Perowskitpulver

Alle hergestellten Perowskitpulver wurden mittels chemischer Analyse auf ihre Zusammensetzung und mittels Röntgenbeugungsanalyse auf Phasenreinheit untersucht. Zudem wurden Rasterelektronenbilder aufgenommen, um Informationen über die Pulvermorphologie zu erhalten.

4.1.1 Betrachtung der Pulvermorphologie

Die Pulvermorphologie wurde mittels der Rasterelektronenmikroskopie untersucht. Die Bilder 24 und 25 liefern zwei Beispiele der untersuchten Pulver nach der Calcinierung.

In Bild 24 erkennt man die häufig auftretenden kugel- bis schalenartigen Partikelmorphologien der teilweise agglomeriert vorliegenden Pulverteilchen. Die weiße Linie am unteren Bildrand und die darunter stehende Zahlenangabe (weiße Linie in μm) lassen die Teilchengrößen abschätzen.

Bild 25 zeigt ein Beispiel einer anderen Pulvermorphologie. Hierbei handelt es sich mehr um feine Agglomerationen mit geringeren Teilchengrößen als in Bild 24. Die Morphologie zeigt sich hier eher unregelmäßig und weniger schalenartig.

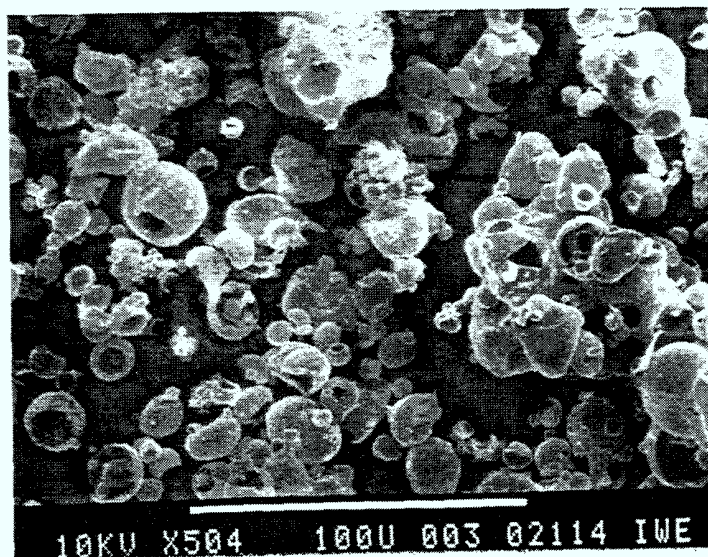


Bild 24: Sekundärelektronenbild des calcinierten Perowskitpulvers $\text{La}_{0.8}\text{Ca}_{0.2}\text{MnO}_3$

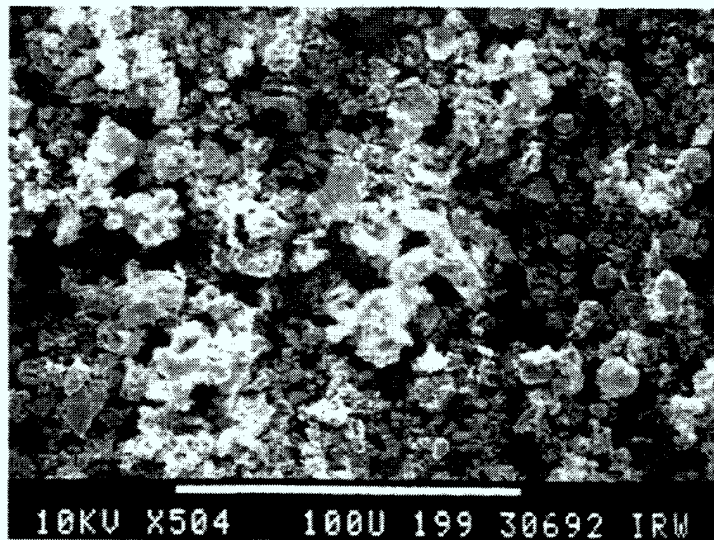


Bild 25: Sekundärelektronenbild des calcinierten Perowskitpulvers $\text{La}_{0,65}\text{Sr}_{0,3}\text{MnO}_3$

Die gefundenen Morphologien ließen eine direkte Verwendung der Perowskitpulver für weitere Untersuchungen zu, mit Ausnahme der siebdruckbeschichteten Proben. Hierzu war es erforderlich, die verwendeten Pulver einem Mahlprozeß zu unterziehen, um eine mittlere Korngrößenverteilung von $< 10\mu\text{m}$ zu erreichen.

4.1.2 Ergebnisse der chemischen Analysen

Mit Hilfe der chemischen Analysen konnten die Perowskitpulver auf ihre Zusammensetzung hin überprüft werden, um einen Vergleich mit den vorgegebenen Stöchiometriewerten zu ermöglichen. Die vorgegebenen Zusammensetzungen beruhen auf der Formelvorgabe $\text{La}_{y-x}\text{L}_x\text{Mn}_{1-u}\text{M}_u\text{O}_3$ ($\text{L}=\text{Ca}, \text{Sr}; \text{M}=\text{Co}, \text{Fe}$). Aus den Analyseergebnissen wurden die Ist-Zusammensetzungen der Perowskitpulver berechnet. Die Normierung der Analysenwerte auf die Kationen der B-Lage ($\text{Mn} + \text{M} = 1$) ergibt die A/B-Verhältnisse im Vergleich.

Der relative Fehler der Kationenanalyse beträgt $\pm 3\%$. Bei Fe-haltigen Perowskiten beträgt der relative Fehler $\pm 0,5\%$, da hierbei den Proben eine Zn-Eichlösung als interner Standard zugegeben wurde.

Tendenziell liegen die Analysewerte für das La über den Sollvorgaben. Daraus errechnen sich A/B-Verhältnisse, die teilweise zu Verschiebungen der Stöchiometrie bis hin zu scheinbar überstöchiometrischen Verhältnissen führen. Überstöchiometrien mit einem A/B-

4. Ergebnisse und Diskussion

Verhältnis >1 sind jedoch nicht stabil, da die großen Kationen der A-Lage auf Zwischengitterplätzen keinen Platz finden.

<u>Soll-Zusammensetzung</u>	<u>Ist-Zusammensetzung</u>	<u>A/B-Verhältnis</u>
$\text{La}_{0,84}\text{Sr}_{0,16}\text{MnO}_3$	$\text{La}_{0,84}\text{Sr}_{0,16}\text{MnO}_3$	1,00
$\text{La}_{0,80}\text{Sr}_{0,2}\text{MnO}_3$	$\text{La}_{0,82}\text{Sr}_{0,20}\text{Mn}_{0,98}\text{O}_3$	1,04
$\text{La}_{0,79}\text{Sr}_{0,16}\text{MnO}_3$	$\text{La}_{0,79}\text{Sr}_{0,16}\text{MnO}_3$	0,95
$\text{La}_{0,75}\text{Sr}_{0,2}\text{MnO}_3$	$\text{La}_{0,76}\text{Sr}_{0,20}\text{Mn}_{0,99}\text{O}_3$	0,97
$\text{La}_{0,70}\text{Sr}_{0,3}\text{MnO}_3$	$\text{La}_{0,70}\text{Sr}_{0,30}\text{MnO}_3$	1,00
$\text{La}_{0,65}\text{Sr}_{0,3}\text{MnO}_3$	$\text{La}_{0,64}\text{Sr}_{0,30}\text{MnO}_3$	0,94
$\text{La}_{0,95}\text{Mn}_{0,9}\text{Co}_{0,1}\text{O}_3$	$\text{La}_{0,95}\text{Mn}_{0,9}\text{Co}_{0,1}\text{O}_3$	0,95
$\text{La}_{0,95}\text{Mn}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{O}_3$	$\text{La}_{0,95}\text{Mn}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{O}_3$	0,95
$\text{La}_{0,84}\text{Sr}_{0,16}\text{Mn}_{0,9}\text{Co}_{0,1}\text{O}_3$	$\text{La}_{0,84}\text{Sr}_{0,16}\text{Mn}_{0,9}\text{Co}_{0,1}\text{O}_3$	1,00
$\text{La}_{0,80}\text{Sr}_{0,20}\text{Mn}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{O}_3$	$\text{La}_{0,82}\text{Sr}_{0,20}\text{Mn}_{0,78}\text{Co}_{0,20}\text{O}_3$	1,04
$\text{La}_{0,79}\text{Sr}_{0,16}\text{Mn}_{0,9}\text{Co}_{0,1}\text{O}_3$	$\text{La}_{0,79}\text{Sr}_{0,16}\text{Mn}_{0,90}\text{Co}_{0,10}\text{O}_3$	0,95
$\text{La}_{0,79}\text{Sr}_{0,16}\text{Mn}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{O}_3$	$\text{La}_{0,78}\text{Sr}_{0,17}\text{Mn}_{0,80}\text{Co}_{0,20}\text{O}_3$	0,95
$\text{La}_{0,75}\text{Sr}_{0,2}\text{Mn}_{0,9}\text{Co}_{0,1}\text{O}_3$	$\text{La}_{0,76}\text{Sr}_{0,2}\text{Mn}_{0,9}\text{Co}_{0,1}\text{O}_3$	0,96
$\text{La}_{0,75}\text{Sr}_{0,2}\text{Mn}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{O}_3$	$\text{La}_{0,77}\text{Sr}_{0,20}\text{Mn}_{0,79}\text{Co}_{0,20}\text{O}_3$	0,98
$\text{La}_{0,65}\text{Sr}_{0,3}\text{Mn}_{0,9}\text{Co}_{0,1}\text{O}_3$	$\text{La}_{0,65}\text{Sr}_{0,31}\text{Mn}_{0,9}\text{Co}_{0,1}\text{O}_3$	0,96
$\text{La}_{0,65}\text{Sr}_{0,3}\text{Mn}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{O}_3$	$\text{La}_{0,66}\text{Sr}_{0,3}\text{Mn}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{O}_3$	0,96
$\text{La}_{0,55}\text{Sr}_{0,4}\text{Mn}_{0,9}\text{Co}_{0,1}\text{O}_3$	$\text{La}_{0,55}\text{Sr}_{0,40}\text{Mn}_{0,9}\text{Co}_{0,1}\text{O}_3$	0,95
$\text{La}_{0,55}\text{Sr}_{0,4}\text{Mn}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{O}_3$	$\text{La}_{0,55}\text{Sr}_{0,40}\text{Mn}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{O}_3$	0,95
$\text{La}_{0,80}\text{Ca}_{0,2}\text{MnO}_3$	$\text{La}_{0,82}\text{Ca}_{0,20}\text{Mn}_{0,98}\text{O}_3$	1,04
$\text{La}_{0,75}\text{Ca}_{0,2}\text{MnO}_3$	$\text{La}_{0,76}\text{Ca}_{0,20}\text{Mn}_{0,99}\text{O}_3$	0,97
$\text{La}_{0,80}\text{Ca}_{0,2}\text{Mn}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{O}_3$	$\text{La}_{0,82}\text{Ca}_{0,20}\text{Mn}_{0,78}\text{Co}_{0,20}\text{O}_3$	1,02
$\text{La}_{0,75}\text{Ca}_{0,2}\text{Mn}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{O}_3$	$\text{La}_{0,76}\text{Ca}_{0,20}\text{Mn}_{0,79}\text{Co}_{0,20}\text{O}_3$	0,97
$\text{La}_{0,75}\text{Sr}_{0,2}\text{Mn}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_3$	$\text{La}_{0,77}\text{Sr}_{0,21}\text{Mn}_{0,80}\text{Fe}_{0,20}\text{O}_3$	0,98
$\text{La}_{0,75}\text{Sr}_{0,2}\text{Mn}_{0,5}\text{Fe}_{0,5}\text{O}_3$	$\text{La}_{0,77}\text{Sr}_{0,21}\text{Mn}_{0,50}\text{Fe}_{0,50}\text{O}_3$	0,98
$\text{La}_{0,75}\text{Sr}_{0,2}\text{Mn}_{0,2}\text{Fe}_{0,8}\text{O}_3$	$\text{La}_{0,77}\text{Sr}_{0,21}\text{Mn}_{0,20}\text{Fe}_{0,80}\text{O}_3$	0,98
$\text{La}_{0,70}\text{Sr}_{0,3}\text{Mn}_{0,5}\text{Fe}_{0,5}\text{O}_3$	$\text{La}_{0,72}\text{Sr}_{0,31}\text{Mn}_{0,50}\text{Fe}_{0,50}\text{O}_3$	1,03
$\text{La}_{0,65}\text{Sr}_{0,3}\text{Mn}_{0,5}\text{Fe}_{0,5}\text{O}_3$	$\text{La}_{0,67}\text{Sr}_{0,31}\text{Mn}_{0,50}\text{Fe}_{0,50}\text{O}_3$	0,98

Tab. 2: Vergleich der Ist-Soll Zusammensetzungen

Tatsächlich sind in einigen Röntgendiffraktogrammen schwache Reflexe zu erkennen, die nicht der Perowskitphase zuzuordnen sind, sondern auf La_2O_3 -Ausscheidungen schließen lassen, die die Analysenwerte somit bestätigen. Die Ursache könnte in einem systematischen Fehler bei der Herstellung der Perowskite liegen oder auf einen produktionsbedingten Fehler bei der Herstellung der Ausgangsmaterialien zurückzuführen sein, die beispielsweise zu fehlerhaften Herstellerangaben bezüglich des Kristallwassergehalts führen können.

4.1.3 Röntgenographische Ergebnisse der hergestellten Perowskitpulver

Bild 26 liefert Beispiele dreier Röntgendiffraktogramme von calcinierten Perowskitpulvern. Die Reflexe können je nach Perowskitzusammensetzung hexagonal oder orthorhombisch indiziert werden. Die Zuordnung des Gittertyps erfolgt anhand von Vergleichsmustern der JCPDS (Joint Committee of Powder Diffraction Standards) Datei (hexagonaler Perowskit: File 32-484 [$\text{LaMnO}_{3,15}$], orthorhombischer Perowskit File 24-1016 [LaCrO_3]). Die Linien geben die zu erwartenden Reflexlagen des Strukturtyps wieder und müssen nicht den gefundenen Reflexlagen entsprechen, da diese eine andere Zusammensetzung besitzen.

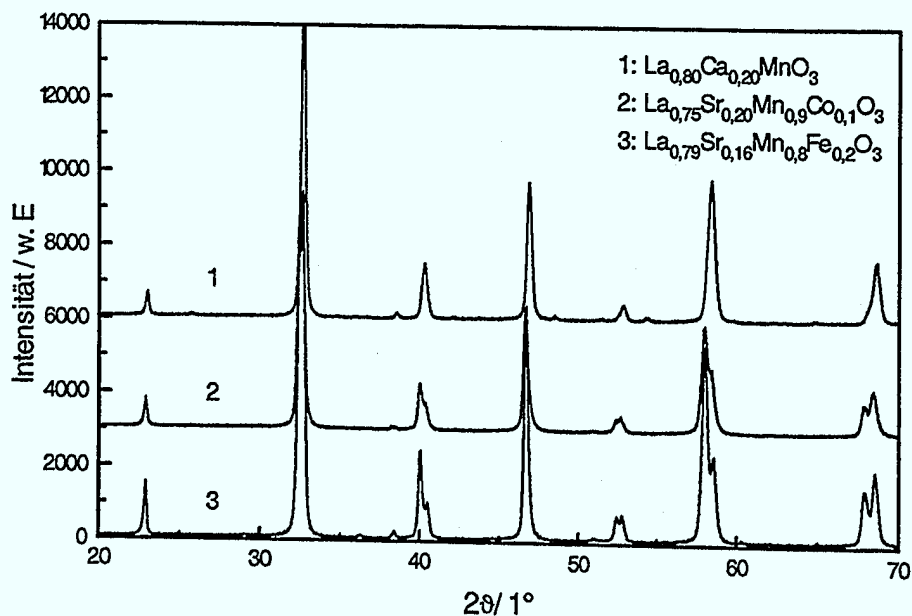


Bild 26: Röntgendiffraktogramme verschiedener Perowskitzusammensetzungen
1: orthorhombisch, 2 und 3: hexagonal

4. Ergebnisse und Diskussion

In Tabelle 3 wird eine Übersicht über die zugeordnete Kristallmetrik der untersuchten Perowskitpulver gegeben.

Analoge Co-haltige und Co-freie Perowskitzusammensetzungen sind jeweils gegenübergestellt.

<u>Zusammensetzung</u> (Co-frei)	<u>Indizierung</u>	<u>Zusammensetzung</u> (Co-haltig)	<u>Indizierung</u>
-		$\text{La}_{0,95}\text{Mn}_{0,9}\text{Co}_{0,1}\text{O}_3$	hex
-		$\text{La}_{0,95}\text{Mn}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{O}_3$	hex
$\text{La}_{0,84}\text{Sr}_{0,16}\text{MnO}_3$	hex	$\text{La}_{0,84}\text{Sr}_{0,16}\text{Mn}_{0,9}\text{Co}_{0,1}\text{O}_3$	hex
$\text{La}_{0,80}\text{Sr}_{0,2}\text{MnO}_3$	hex	$\text{La}_{0,80}\text{Sr}_{0,20}\text{Mn}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{O}_3$	ortho/hex
$\text{La}_{0,79}\text{Sr}_{0,16}\text{MnO}_3$	hex	$\text{La}_{0,79}\text{Sr}_{0,16}\text{Mn}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{O}_3$	hex
$\text{La}_{0,75}\text{Sr}_{0,2}\text{MnO}_3$	hex	$\text{La}_{0,75}\text{Sr}_{0,2}\text{Mn}_{0,9}\text{Co}_{0,1}\text{O}_3$	hex
-		$\text{La}_{0,75}\text{Sr}_{0,2}\text{Mn}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{O}_3$	hex
$\text{La}_{0,70}\text{Sr}_{0,3}\text{MnO}_3$	hex	-	
$\text{La}_{0,65}\text{Sr}_{0,3}\text{MnO}_3$	hex	$\text{La}_{0,65}\text{Sr}_{0,3}\text{Mn}_{0,9}\text{Co}_{0,1}\text{O}_3$	hex
-		$\text{La}_{0,65}\text{Sr}_{0,3}\text{Mn}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{O}_3$	hex
-		$\text{La}_{0,55}\text{Sr}_{0,4}\text{Mn}_{0,9}\text{Co}_{0,1}\text{O}_3$	hex
-		$\text{La}_{0,55}\text{Sr}_{0,4}\text{Mn}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{O}_3$	hex
$\text{La}_{0,80}\text{Ca}_{0,2}\text{MnO}_3$	ortho	$\text{La}_{0,80}\text{Ca}_{0,2}\text{Mn}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{O}_3$	ortho
$\text{La}_{0,75}\text{Ca}_{0,2}\text{MnO}_3$	ortho	$\text{La}_{0,75}\text{Ca}_{0,2}\text{Mn}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{O}_3$	ortho
$\text{La}_{0,75}\text{Sr}_{0,2}\text{Mn}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_3$	ortho	-	
$\text{La}_{0,75}\text{Sr}_{0,2}\text{Mn}_{0,5}\text{Fe}_{0,5}\text{O}_3$	ortho	-	
$\text{La}_{0,75}\text{Sr}_{0,2}\text{Mn}_{0,2}\text{Fe}_{0,8}\text{O}_3$	ortho	-	
$\text{La}_{0,70}\text{Sr}_{0,3}\text{Mn}_{0,5}\text{Fe}_{0,5}\text{O}_3$	ortho	-	
$\text{La}_{0,65}\text{Sr}_{0,3}\text{Mn}_{0,5}\text{Fe}_{0,5}\text{O}_3$	hex	-	

Tab. 3: Zugeordnete Indizierung ortho: orthorhombisch
hex: hexagonal

4.2 Kalibrierungskurven zur quantitativen Auswertung der röntgenographischen Untersuchungen

Da die Sr- und Ca-haltigen Perowskitpulver unterschiedliche Strukturen und somit unterschiedliche Röntgenreflexlagen besitzen, wurden zwei Eichkurven für die zwei Perowskitmodifikationen erstellt. Zur quantitativen Auswertung der röntgenographischen Ergebnisse wurde wie folgt vorgegangen:

In Tabelle 4a und b sind die ausgewählten Reflexe der drei Komponenten Perowskit, YSZ und Zirkonat aufgeführt. Die Flächen dieser ausgewählten Reflexe wurden durch Anlegen einer Basislinie definiert. Die jeweilige Fläche gibt die Intensität des Röntgenbeugungsreflexes wieder, die in direkter Abhängigkeit vom Anteil der zu bestimmenden Phase steht. Die Flächenbestimmung erfolgte mit Hilfe eines Fit-Programms. Die so erhaltenen Werte sind unabhängig von der Kristallitgröße des Pulvers.

Zur Bestimmung des relativen Flächenquotienten A_{rel} wurde die folgende Gleichung herangezogen:

$$A_{rel} = \frac{A(La_2Zr_2O_7)}{A(La_2Zr_2O_7) + A(Per) + A(YSZ)} \quad (18)$$

$A(La_2Zr_2O_7)$: Peakfläche für Lanthanzirkonat

$A(Per)$: Peakfläche für Perowskit

$A(YSZ)$: Peakfläche für YSZ

Tabelle 4 gibt eine Übersicht über die ausgewählten Reflexe, die zur Flächenbestimmung herangezogen wurden. Die Eichkurven sind in Bild 27a und 27b dargestellt.

Verbindung	$d_{hkl} / \text{\AA}$ (nach JCPDS)	(h k l) - Wert
$La_2Zr_2O_7$	1,907	4 4 0
Perowskit	1,937	2 0 4
YSZ	1,818	2 2 0

a) hexagonal

Verbindung	$d_{hkl} / \text{\AA}$ (nach JCPDS)	(h k l) - Wert
$La_2Zr_2O_7$	1,907	4 4 0
Perowskit	1,94	0 0 4
	1,884	2 2 1
YSZ	1,818	2 2 0

b) orthorhombisch

Tab. 4: Ausgewählte Röntgenreflexe zur Intensitätsbestimmung

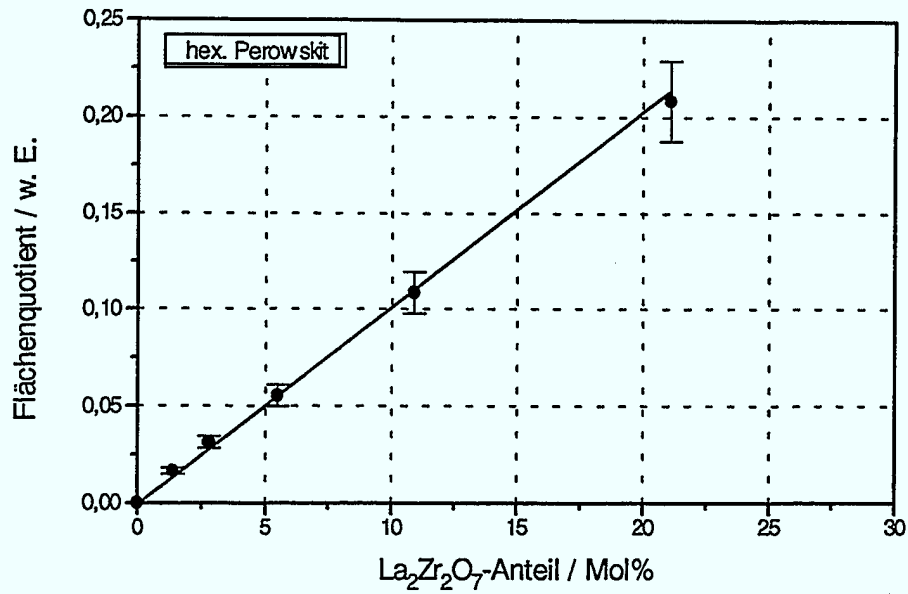


Bild 27a: Kalibrierungskurve für hexagonale Perowskite

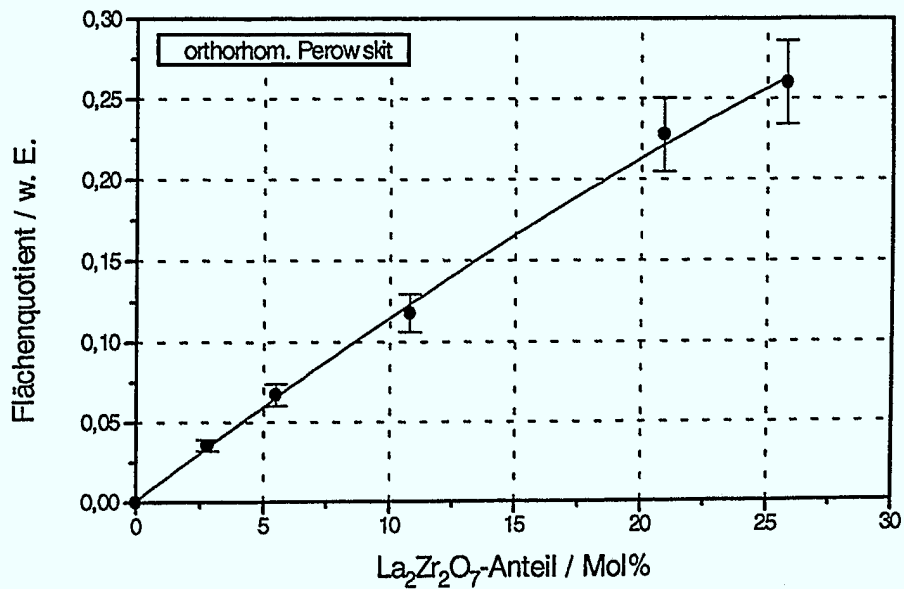


Bild 27b: Kalibrierungskurve für orthorhombische Perowskite

4.3 Ergebnisse der Untersuchungen der chemischen Wechselwirkungen

4.3.1 Ergebnisse der Untersuchungen an Pulvermischungen für Auslagerungszeiten bis 200h

Alle Proben wurden nach der Auslagerung zu Pulver zermahlen und anschließend röntgenographisch analysiert. Die Zuordnung der Röntgenbeugungsreflexe erfolgte mit Hilfe der JCPDS-Datei. Generell zeigten alle auftretenden Zirkonatphasen Verschiebungen der Röntgenreflexe im Vergleich zu den Reflexlagen, die in der entsprechenden JCPDS-Datei (File-Nr. 17-450: $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ und Nr. 44-161: SrZrO_3) angegeben werden. Diese Verschiebungen können Interdiffusionserscheinungen zugeschrieben werden, wie die später erläuterten EPMA Untersuchungen an Grenzflächen Perowskit/YSZ erwiesen haben. Diese Effekte treten ebenfalls bei den YSZ-Röntgenreflexen nach Auslagerung auf.

4.3.1.1 Ergebnisse der Sr-haltigen Perowskitzusammensetzungen

Die Ergebnisse der Röntgenbeugungsanalysen für die Perowskite des Typs $\text{La}_{y-x}\text{Sr}_x\text{Mn}_{1-u}\text{Co}_u\text{O}_3$ mit $u = 0,1; 0,2$ sind für die 1473K/200 h Reihe in den Bildern 24-26 dargestellt.

Alle folgenden Diagramme zeigen zwei parallel verlaufende Linien. Die obere gibt die stöchiometrische Grenzzusammensetzung ($y=1$) des Perowskits wieder. Die untere Linie entspricht der unterstöchiometrischen Zusammensetzungen dem ($y=0,95$).

Ein Vergleich der Ergebnisse für die Reaktionsprodukte der Materialien $\text{La}_{0,95-x}\text{Sr}_x\text{Mn}_{1-u}\text{Co}_u\text{O}_3$ mit YSZ nach 200h bei 1473K wird in den Bildern 28 und 29 gegeben. Die Perowskite mit 10at% Co auf den Mn-Gitterplätzen bewiesen sich insgesamt als weniger reaktiv im Vergleich zu den Perowskiten mit 20at% Co. Bei niedrigem Co-Gehalt bildeten drei der untersuchten unterstöchiometrischen Perowskite keine nachweisbare Zirkonatphase. Die Röntgenbeugungsanalysen der höher substituierten Perowskite zeigten dagegen, daß nur eine Perowskitzusammensetzung zu keinerlei nachweisbarem Zirkonat führte. Einzig $\text{La}_{0,75}\text{Sr}_{0,2}\text{Mn}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{O}_3$ reagierte nicht mit dem beigemischten YSZ. Lediglich Verschiebungen der Röntgenbeugungsreflexe für das YSZ aufgrund der immer auftretenden Kationeninterdiffusion waren festzustellen. Die analoge stöchiometrische Verbindung $\text{La}_{0,80}\text{Sr}_{0,2}\text{Mn}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{O}_3$ wurde ebenfalls auf ein mögliches Inertverhalten untersucht. Hierbei zeigten sich jedoch deutlich Reflexe der gebildeten $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ -Phase. Für die Perowskite mit 10at% Co auf den Mn-Gitterplätzen ergab sich für die La-Substitution durch Sr ein "Inertbereich" von $0,16 \geq x \geq 0,3$. Dieser Bereich verschmälert sich bei höherem Co-Gehalt drastisch zu $x = 0,2$.

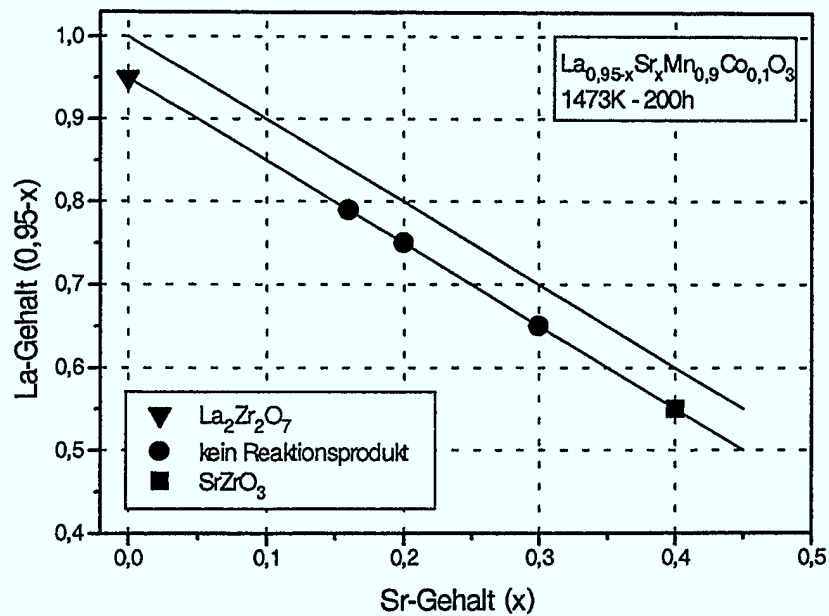


Bild 28: Reaktionsprodukte zwischen $\text{La}_{0,95-x}\text{Sr}_x\text{Mn}_{0,9}\text{Co}_{0,1}\text{O}_3$ und YSZ nach 200h bei 1473 K

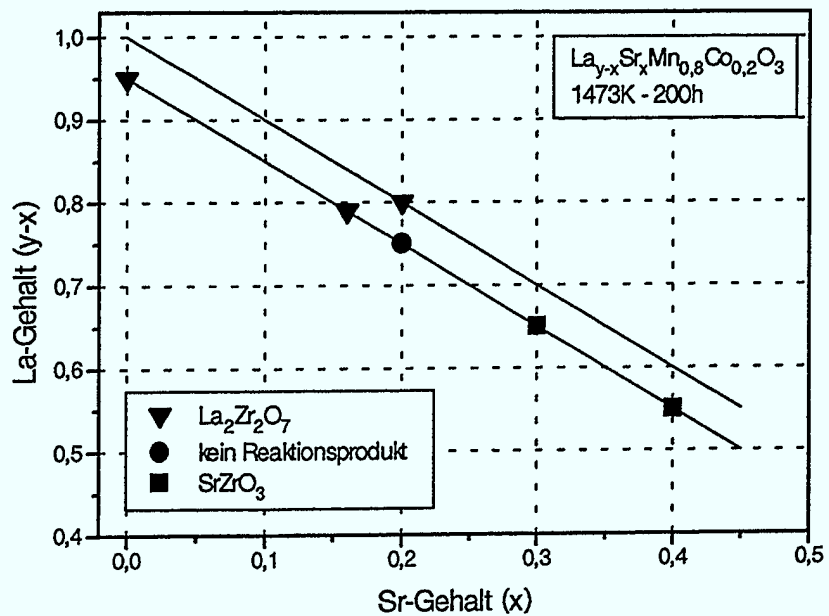


Bild 29: Reaktionsprodukte zwischen $\text{La}_{0,95-x}\text{Sr}_x\text{Mn}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{O}_3$ und YSZ nach 200h bei 1473 K

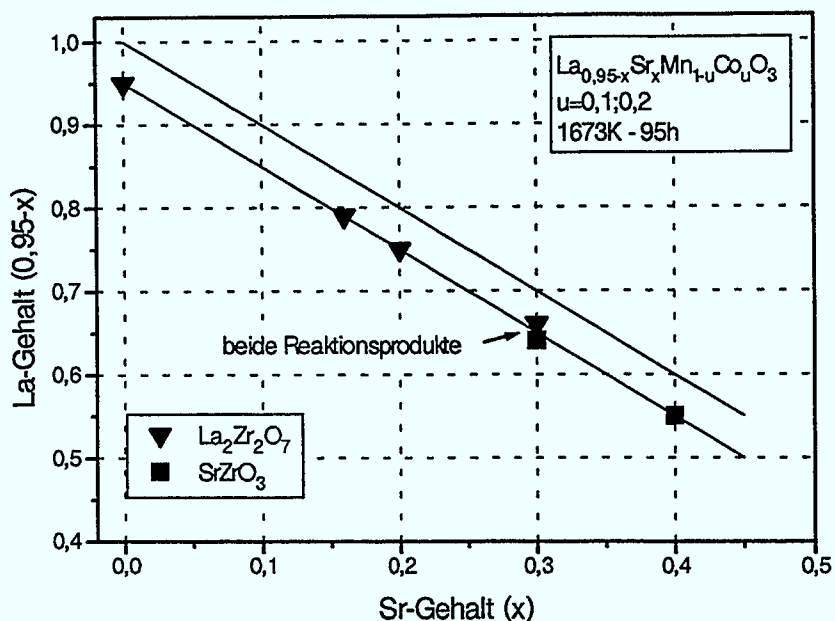


Bild 30: Reaktionsprodukte zwischen $\text{La}_{0,95-x}\text{Sr}_x\text{Mn}_{1-u}\text{Co}_u\text{O}_3$ und YSZ nach 95h bei 1673 K

Die Auswertung der Röntgendiffraktogramme der Pulvermischungen von gleichen Perowskitzusammensetzungen nach Auslagerung bei 1673 K für 95 h ergab, daß alle Perowskitzusammensetzungen mit YSZ zu Zirkonatphasen reagierten. Bild 30 zeigt eine qualitative Übersicht über die gebildeten Zirkonatphasen in Abhängigkeit von der La- und Sr-Zusammensetzung.

Die Co-haltigen Perowskite mit einem Sr-Gehalt von $x = 0,3$ zeigten in unterschiedlicher Intensität $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ - (LZ) und SrZrO_3 - (SZ) Phasenbildung, (Bild 31). Während ein Co-Anteil von 10 at% auf den Mn-Gitterplätzen zu etwa gleichstarken Intensitäten der beiden Zirkonatphasen führte, überwog bei 20 at% Co-Anteil die SrZrO_3 -Phasenbildung deutlich. Die Röntgenbeugungsreflexe der $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ -Phase waren deutlich schwächer. Für das Reaktionsgemisch mit 20% Co auf den Mn-Gitterplätzen sind auch Reflexe einer Spinellphase MnCo_2O_4 (MC) zu erkennen.

Co-haltige Perowskite, die zu SrZrO_3 -Phasen führten, zeigten in vielen Fällen weitere Röntgenreflexe, die mit Hilfe der JCPDS-Datei (File-Nr.: 23-1237) der Spinellphase MnCo_2O_4 zugeordnet wurden. Die gefundenen Peaks zeigten jedoch eine Verschiebung zu höheren 2θ -Werten gegenüber den Vergleichsintensitäten der Standarddatei. Nach 20h Reaktionszeit wurden die stärksten Peakhöhen dieser Spinellphase in Zusammenhang mit

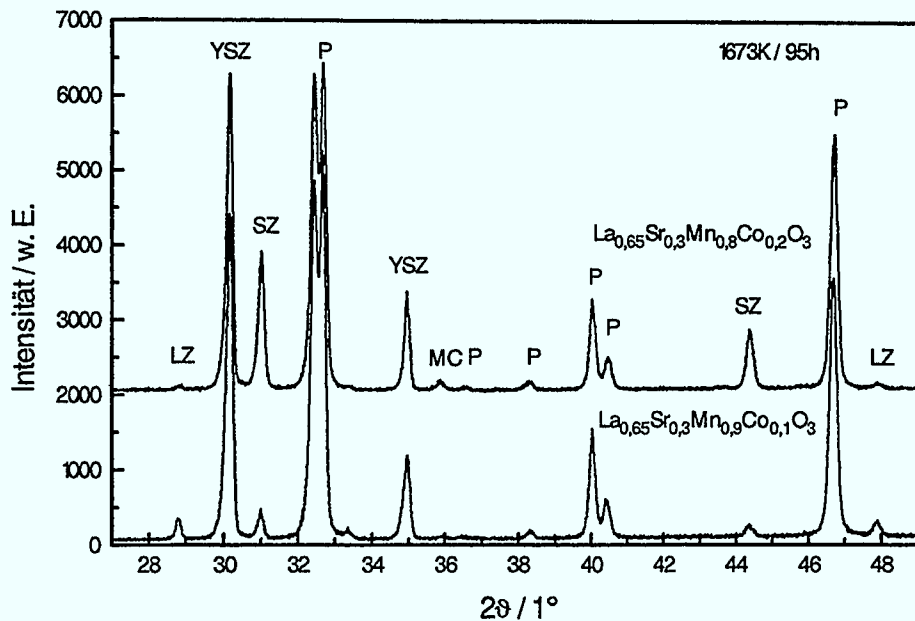


Bild 31: Röntgendiffraktogramme für YSZ/La_{0,65}Sr_{0,3}Mn_{1-u}Co_uO₃ mit u = 01; 0,2

der Perowskitzusammensetzung gefunden, die die höchsten Sr und Co Anteile besaß: La_{0,55}Sr_{0,4}Mn_{0,8}Co_{0,2}O₃. Auffälligerweise reduzierten sich die Peakhöhen der Spinellphase mit zunehmender Auslagerungszeit wieder. Nach 95h waren die Röntgenreflexe nicht mehr so intensiv.

Das Röntgendiffraktogramm der Paarung YSZ/La_{0,8}Sr_{0,2}Mn_{0,8}Co_{0,2}O₃ zeigte neben der dominierenden Reaktionsproduktphase La₂Zr₂O₇ (LZ) auch Peaks, die dem SrZrO₃ (SZ) zuzuordnen sind, Bild 32. Diese Reflexe sind jedoch extrem schwach und erreichen nur knapp die Nachweisgrenze.

Auffällig sind auch die Peakhöhen der SrZrO₃-Phasen für die unterschiedlichen Co-Anteile bei sonst gleicher Perowskitzusammensetzung. Die Peakhöhen der SrZrO₃-Phase liegen für Co-reichere Perowskite deutlich höher als bei Perowskiten mit niedrigerem Co-Anteil, wie in Bild 33 zu sehen ist.

Vergleicht man die Peakhöhen der Diffraktogramme für die Auslagerungsexperimente der Pulvermischung YSZ/La_{0,65}Sr_{0,3}Mn_{0,8}Co_{0,2}O₃ (Bild 31) mit der Kombination YSZ/La_{0,55}Sr_{0,4}Mn_{0,9}Co_{0,1}O₃ (Bild 33), so wird deutlich, daß die SrZrO₃-Phasen etwa in gleicher Menge gebildet wurden.

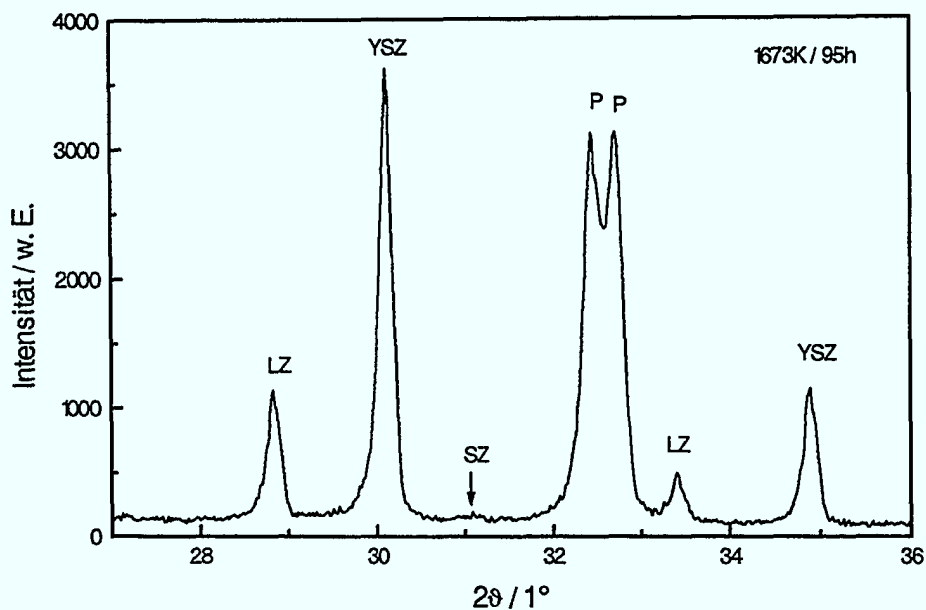


Bild 32: Röntgendiffraktogramm für YSZ/ $\text{La}_{0,80}\text{Sr}_{0,2}\text{Mn}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{O}_3$

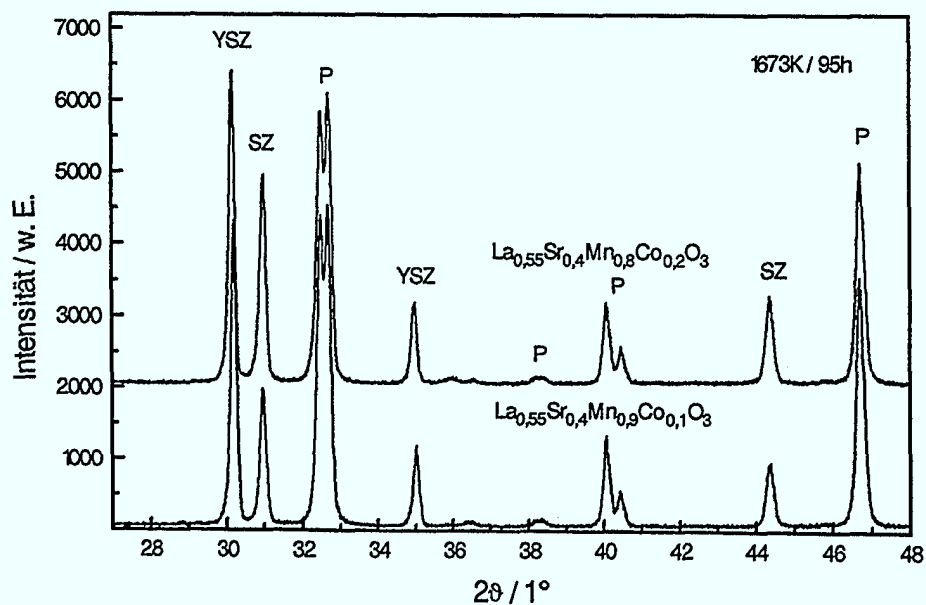


Bild 33: Röntgendiffraktogramme der SrZrO_3 -bildenden Experimente, 1673 K-95h

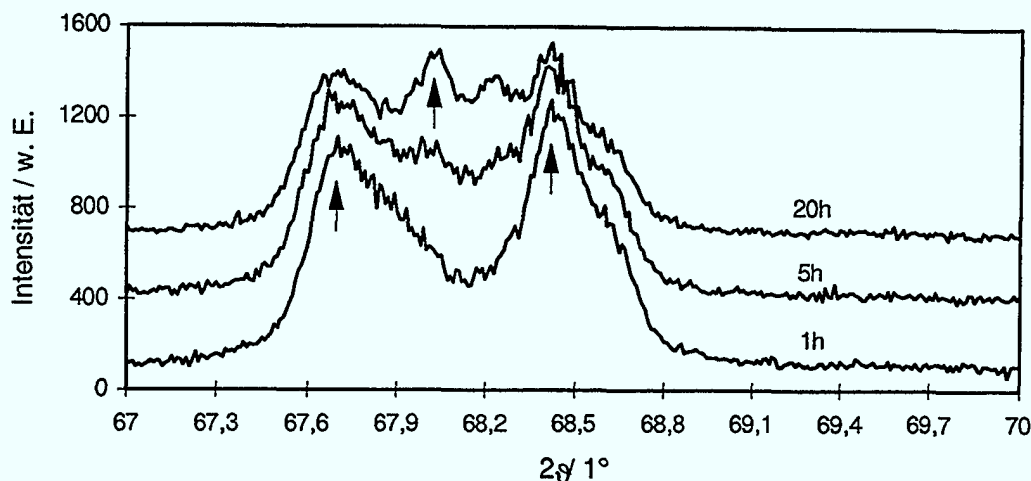


Bild 34: Gitterstrukturänderung des Perowskits $\text{La}_{0,79}\text{Sr}_{0,16}\text{Mn}_{0,9}\text{Co}_{0,1}\text{O}_3$ nach Auslagerung mit YSZ bei 1673 K

Ein Beispiel der Veränderung der Gittermodifikation wird in Bild 34 für den Perowskit $\text{La}_{0,79}\text{Sr}_{0,16}\text{Mn}_{0,9}\text{Co}_{0,1}\text{O}_3$ gegeben. Nach der Sprühtrocknung und der Calcinierung konnte der Perowskit hexagonal indiziert werden. Durch die Reaktion mit YSZ und der Bildung des $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ erfolgte die Phasenumwandlung zur orthorhombischen Symmetrie.

Die quantitative Bestimmung der Reaktionsprodukte nach Auswertung der Röntgenbeugungsanalysen wird in den folgenden Bildern beschrieben.

Bild 35 zeigt zunächst die Ergebnisse der $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ -Phasenbildung für die Perowskitzusammensetzung $\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{Mn}_{1-u}\text{Co}_u\text{O}_3$ mit $u = 0; 0,2$ der bei 1473 und 1673K erfolgten Auslagerung. Das Diagramm verdeutlicht den starken Einfluß der Temperatur auf die $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ -Bildungsrate. Fehlerbalken wurden zur besseren Übersicht nicht eingetragen. Während nach 200h bei 1473K ein Ende der $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ -Bildung erkennbar wird, zeigen die Kurvenverläufe für die Auslagerungsversuche bei 1673K bis 95h noch eine große Steigung. Der Einfluß des 20%igen Co-Anteils auf den Mn-Gitterplätzen zeigt sich besonders bei hoher Auslagerungstemperatur. Die Reaktivität der Co-haltigen Perowskitzusammensetzung nimmt gegenüber der Co-freien Zusammensetzung deutlich zu. Zudem läßt sich tendenziell ein früheres Ende der $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ -Bildung für die Co-freie Zusammensetzung erkennen.

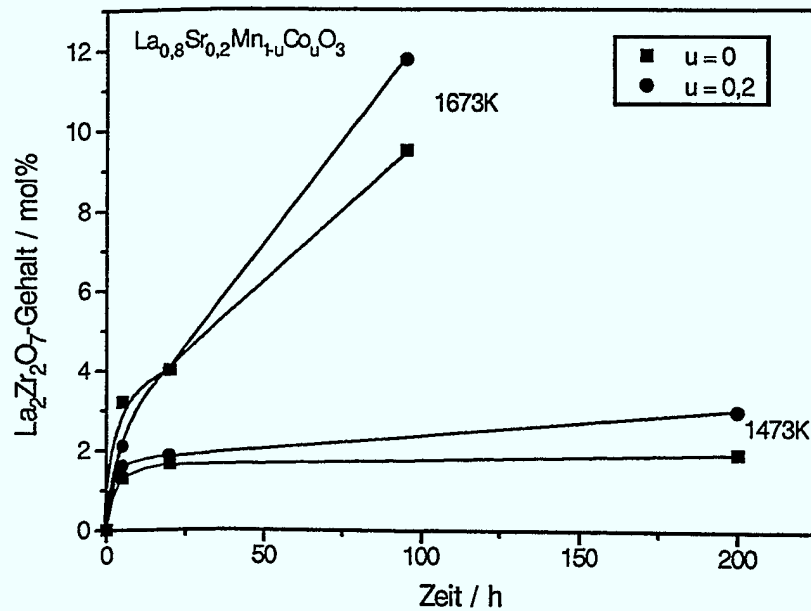


Bild 35: Quantitative Ergebnisse der La₂Zr₂O₇-Phasenbildung für die Kombination YSZ/La_{0,8}Sr_{0,2}Mn_{1-u}Co_uO₃ mit $u = 0; 0,2$

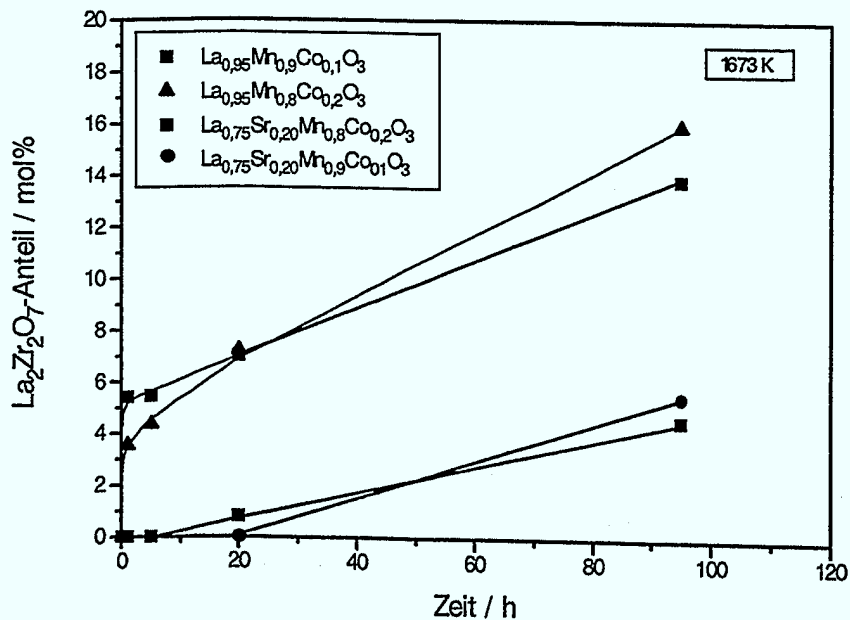


Bild 36: Quantitative Ergebnisse der La₂Zr₂O₇-Phasenbildung für die Kombinationen YSZ/La_{0,95}Mn_{1-u}Co_uO₃ und YSZ/La_{0,75}Sr_{0,2}Mn_{1-u}Co_uO₃ mit $u = 0; 0,2$ bei 1673 K

Der Einfluß der La-Substitution durch Sr wird besonders gut deutlich, wenn man in Bild 36 die Ergebnisse der quantitativen Röntgenbeugungsversuche für die unterstöchiometrischen Perowskite $\text{La}_{0,95}\text{Mn}_{1-u}\text{Co}_u\text{O}_3$ und $\text{La}_{0,75}\text{Sr}_{0,16}\text{Mn}_{1-u}\text{Co}_u\text{O}_3$ mit $u = 0,1$ und $0,2$ vergleicht. Die La-Substitution durch Sr führte zu einer deutlich herabgesetzten $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ -Bildung. Im Gegensatz zu allen anderen LSMC-Perowskiten führte die Auslagerung von YSZ mit $\text{La}_{0,75}\text{Sr}_{0,20}\text{Mn}_{0,9}\text{Co}_{0,1}\text{O}_3$ zu geringfügig größeren Mengen an $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ (5,5Mol%) als die analoge Zusammensetzung mit einem Co-Gehalt von $u = 0,2$ (4,5Mol%). Die stöchiometrische Zusammensetzung $\text{La}_{0,80}\text{Sr}_{0,20}\text{Mn}_{0,9}\text{Co}_{0,1}\text{O}_3$ (Bild 35) zeigte demgegenüber bei gleichem Sr-Gehalt eine deutlich höhere La-Aktivität mit Bildung von etwa 12Mol % Zirkonat.

Der kinetische Verlauf der SrZrO_3 -Bildung unterscheidet sich deutlich von der Kinetik der $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ -Bildung. Bild 37 zeigt die halbquantitativen Ergebnisse der SrZrO_3 -Bildungen. Die Auswertung erfolgte über die Peakmaxima der Röntgenreflexe im Winkelbereich 2θ von $43\text{--}51^\circ$. Die entsprechenden hkl-Werte für den Perowskit und das YSZ sind in Tabelle 4a zu finden, der hkl-Wert des SrZrO_3 ist 040 ($2\theta = 48^\circ$). Die Berechnung der relativen Peakhöhe erfolgte analog zur Gleichung (5).

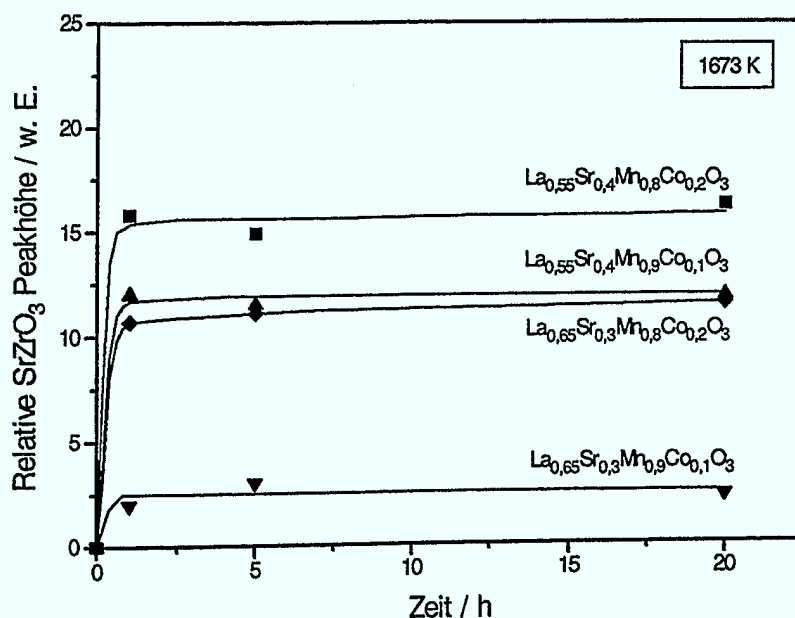


Bild 37: Halbquantitative Ergebnisse der SrZrO_3 -Phasenbildung bei 1673K.

4.3.1.2 Die chemische Kompatibilität von YSZ und $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Mn}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_3$

Im Vergleich zu Co-freien Perowskiten /26/ zeigte sich bei LSMC-Perowskiten mit einer Mn-Substitution von 10 at% ein deutlich verringerter Bereich chemisch kompatibler Zusammensetzungen in Verbindung mit YSZ. Während unterstöchiometrische ($y=0,95$), Co-freie Perowskite bei 1473 K in einem Bereich der La-Substitution von $0,2 \leq x \leq 0,4$ /26/ zu keinerlei Zirkonat führten, wurde mittels XRD für $x=0,4$ ($\text{La}_{0,55}\text{Sr}_{0,4}\text{Mn}_{0,9}\text{Co}_{0,1}\text{O}_3$) in der Reaktion mit dem Elektrolytmaterial YSZ das Reaktionsprodukt SrZrO_3 nachgewiesen. Im Zusammensetzungsbereich der höher Mn-substituierten Verbindungen ($\text{Co}_{0,2}$) erwies sich lediglich der Perowskit $\text{La}_{0,75}\text{Sr}_{0,2}\text{Mn}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{O}_3$ als chemisch inert gegenüber einer Zirkonatbildung. Hierdurch wird auch deutlich, daß neben der drastischen Reduzierung des Bereichs der chemisch inerten Perowskite die Substitution von Mn durch Co zu einer Verschiebung des "Inertbereichs" und dies zu einem geringeren Sr-Gehalt führte.

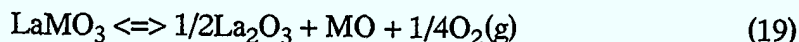
Bei allen untersuchten Perowskiten bildeten sich bei einer Auslagerungstemperatur von 1673K/95h $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$, SrZrO_3 oder beide Zirkonatphasen aus, während die Co-freie Zusammensetzung $\text{La}_{0,65}\text{Sr}_{0,3}\text{MnO}_3$ unter gleichen Versuchsbedingungen keinerlei Zirkonat bildete /26/.

Vergleicht man die quantitativen Auswertungen der röntgenographischen Analysen, so erkennt man, daß die Produktmengen mit steigendem Co-Gehalt zunahmen. Dies gilt sowohl für die Bildung von $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ als auch für die SrZrO_3 . Eine derartige Erhöhung der La-, bzw. Sr-Aktivitäten im Perowskit könnte auf einer Schwächung der Bindung des La_2O_3 bzw. des SrO in Perowskit mit zunehmenden Co-Gehalt beruhen. Die einzige Ausnahme waren die Perowskite $\text{La}_{0,75}\text{Sr}_{0,2}\text{Mn}_{0,9}\text{Co}_{0,1}\text{O}_3$ und $\text{La}_{0,75}\text{Sr}_{0,2}\text{Mn}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{O}_3$. Hierbei konnte nach langer Auslagerungszeit (1673K, 95h) mit höherem Co-Gehalt eine geringere $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ -Bildung nachgewiesen werden. Zu beachten ist jedoch, daß die Unterschiede der Zirkonatphasenbildung nach 95h Reaktionszeit mit 4,5Mol%, bzw. 5,5Mol% $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ sehr gering ausfallen und die Zirkonatphasenbildungen bei längerer Reaktionszeit noch weiter verlaufen würden. Eine absolute Aussage über die Reaktionsfähigkeit der beiden Perowskite kann daher noch gegeben werden.

Eine Ursache für die höhere Reaktionsfreudigkeit Sr-haltiger Zusammensetzungen könnte die stärkere Bindung der Sauerstoffatome an die Co-Atome auf den B-Gitterplätzen bei Mn-Substitution sein. Der Grund der stärkeren Co-O Bindung gegenüber der Mn-O Bindung läßt sich aus dem höheren kovalenten Bindungsanteil der Co-O Bindung im Zusammenhang mit der höheren Elektronegativität des Co erklären.

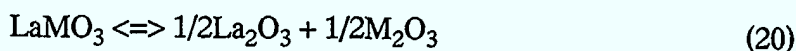
Hinzu kommt die größere thermodynamische Stabilität des nichtsubstituierten Perowskites LaMnO_3 gegenüber LaCoO_3 /35/. Die Erklärung hierfür wird in der relativ höheren

Valenzstabilität der Mn^{3+} -Ionen gesehen. Als Ausgangspunkt für diese Betrachtung dient die Gleichgewichtsreaktion:

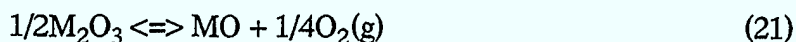


mit $\text{M}=\text{Mn}, \text{Co}$

Diese Reaktion kann in zwei weitere Reaktionen unterteilt werden:



und



Gleichung (21) spiegelt die relative Valenzstabilität der Oxidationsstufen M^{3+} und M^{2+} Ionen wieder. In Perowskiten des Typs LaMO_3 können die ungünstigen Oxidationsstufen Co^{3+} und Mn^{3+} stabilisiert werden. In Kontakt mit ZrO_2 , bzw. YSZ zeigt sich jedoch die Instabilität dieser Oxidationsstufen, wie durch die thermodynamischen Berechnungen (Bilder 8, 9, 11 in Kapitel 2) nach *Yokokawa et al.* /35/ deutlich wird. Hierdurch erklärt sich die höhere Reaktionsfreudigkeit der Co-haltigen Perowskite in Verbindung mit YSZ zur Bildung der Pyrochlorstruktur $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$.

Die beobachtete höhere Stabilität der Sr-freien Zusammensetzungen steht im Gegensatz zu diesen Diskussionspunkten. Möglicherweise ist bei Sr-freien Verbindungen ein Teil der Co-Ionen in der Lage, günstige niedrige Oxidationsstufen anzunehmen. Im Zusammenhang mit den variablen Ionen und einer Sauerstoffstöchiometrieänderung wären Oxidationsstufenkombinationen von Mn und Co denkbar, die diesen Effekt in einem begrenzten Stöchiometriebereich ermöglichen. Zur genauen Klärung dieses Phänomens sind jedoch Untersuchungen nötig, die die Oxidationsstufen und möglicherweise auch Spinzustände der B-Lagen Kationen unter Versuchsbedingungen aufklären.

Analoge Überlegungen wie für die Bildung des $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ führen zur Erklärung der erhöhten Reaktivität der Co-haltigen Perowskite in bezug auf die Ausbildung der perowskitischen Phase SrZrO_3 in der Reaktion zwischen $\text{La}_{y-x}\text{Sr}_x\text{Mn}_{1-u}\text{Co}_u\text{O}_3$ und YSZ gegenüber $\text{La}_{y-x}\text{Sr}_x\text{Mn}_{1-u}\text{O}_3$. Die Betrachtung geht von den Stabilitäten der Oxidationsstufen M^{4+} im Perowskit SrMO_3 im Vergleich zur Stabilisierungsenergie des SrZrO_3 aus. Die größere Stabilität der Mn^{4+} -Ionen (stabile d^3 -Konfiguration im Oktaederfeld) in der Verbindung SrMnO_3 im Gegensatz zu der analogen Co-haltigen

Verbindung mit der ungewöhnlich hohen Oxidationsstufe Co^{4+} verdeutlicht ², daß eine Reduktionsreaktion nach (22) bis (24) für den Co-haltigen Perowskit begünstigt wäre, was die stabile Oxidationsstufe Co^{2+} zur Folge hätte.



mit $\text{M} = \text{Mn}$ bzw. Co

Zu beachten ist hierbei, daß die Metalloxidphasen normalerweise nicht in Erscheinung treten, sondern gelöst im verbleibenden ZrO_2 vorliegen.

Zusammen mit der Koexistenzfähigkeit des unterstöchiometrischen Perowskits La_yMnO_3 gegenüber YSZ läßt sich, im Gegensatz zu LaCoO_3 , feststellen, daß die Substitution von Mn durch Co allgemein zu einer Herabsetzung der Perowskitstabilität führt. Eine zusätzliche Substitution von La durch Sr erhöht die Wahrscheinlichkeit dieser Reduktionsreaktion. Eine Konsequenz ist die Bildung von Zirkonatphasen, die bei Co-haltigen Perowskiten eher als bei Co-freien Perowskitzusammensetzungen auftritt. Zudem führt die Substitution von La durch Sr im Zusammenhang mit Co schon bei niedrigem Substitutionsgrad zur SrZrO_3 -Bildung. Diese Destabilisierung des Perowskits zeigte sich außerdem in Ausscheidungen der Spinellphase MnCo_2O_4 , die in den obigen Betrachtungen der Reaktionsgleichungen nicht diskutiert wurde.

Bei hohen Substitutionsgraden von La durch Sr, im Zusammenhang mit der Bildung von SrZrO_3 , ist zu erkennen, inwieweit eine La-Substitution mit einer Mn-Substitution durch Co gleichzusetzen ist. Die Auslagerungen der Pulvermischungen von $\text{YSZ}/\text{La}_{0,55}\text{Sr}_{0,4}\text{Mn}_{0,9}\text{Co}_{0,1}\text{O}_3$ und $\text{YSZ}/\text{La}_{0,65}\text{Sr}_{0,3}\text{Mn}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{O}_3$ zeigten im Röntgenbeugungsmuster gleiche Peakhöhen, was unter der Annahme gleicher Kristallitgrößen die Bildung gleicher Mengen von SrZrO_3 bedeutet.

Weiterhin ist zu beachten, daß sich sowohl mit zunehmender Diffusion der Perowskitkationen als auch durch die Ausbildungen der Zirkonatphasen eine Verschiebung der Perowskitstöchiometrien zumindest im Phasengrenzbereich Perowskit/YSZ einsetzt. Schematisch ist dies in Bild 38 dargestellt. Dabei ist zwischen den Punkten 1 und 2 zu

² Obwohl Co^{4+} eine stabile d^5 -Elektronenkonfiguration aufweist, ist diese Oxidationsstufe normalerweise nur mit sehr elektronegativen Elementen, z. B. Fluor zu stabilisieren und entspricht damit dem allgemeinen Trend in der Periodizität der d-Elemente.

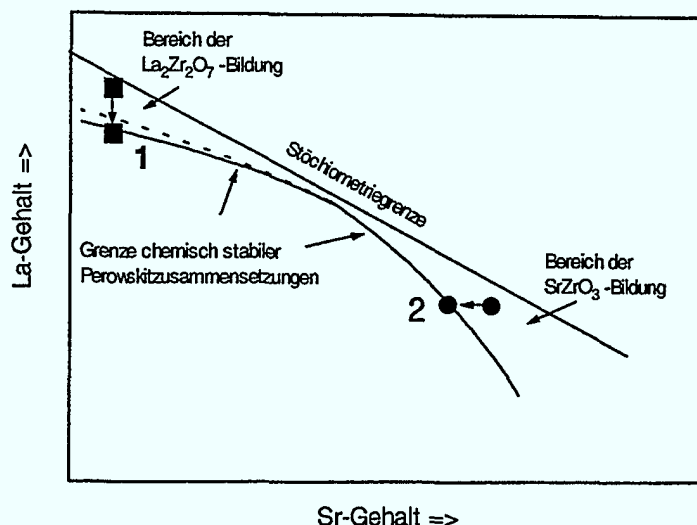
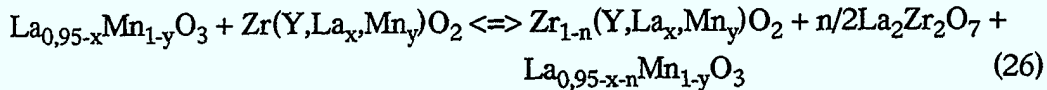
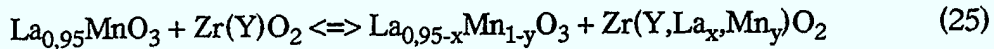


Bild 38: Veränderungen der Perowskitzusammensetzung durch Bildung der Zirkonatphasen

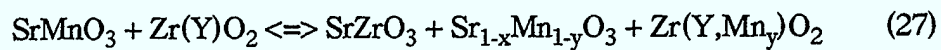
unterscheiden. Punkt 1 zeigt die Verschiebung der Stöchiometrie Sr-armer Perowskitzusammensetzungen bei Bildung des $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$. Da das Elektrolytmaterial in der Lage ist, einen gewissen Anteil La aufzunehmen, erhöht sich die Unterstöchiometrie des Perowskits zusätzlich. Die chemisch stabile Zusammensetzung wird daher nicht an der gestrichelten Stabilitätsgrenze erreicht, sondern erst an der gezeigten durchgezogenen Linie. Anders ist dagegen das Verhalten betreffend Punkt 2. Hier liegt keine Sr-Diffusion vor. Erreicht die Perowskitzusammensetzung den Bereich kompatibler Stöchiometrie, aufgrund des durch Zirkonatbildung geringeren Sr Gehalts im Perowskit, gelangt die Zirkonatbildung in einen stationären Zustand.

In diesem Zusammenhang ist auch die unterschiedliche Kinetik der $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ - bzw. SrZrO_3 -Bildung zu betrachten. So fällt das schnelle Erreichen des Reaktionsendes der SrZrO_3 -Bildung auf (Bild 37). Das unterschiedliche Verhalten kann über das aufgezeigte unterschiedliche Löslichkeitsverhalten von La_2O_3 und SrO in YSZ erklärt werden. Aus den Grenzflächenuntersuchungen und der Bestimmung der Löslichkeitsgrenze von Mn in YSZ wurde deutlich, daß La_2O_3 , CaO und Mn_2O_3 in gewissen Grenzen in YSZ löslich sind, nicht jedoch das SrO . Somit erklärt sich auch die teilweise zeitlich verzögerte Ausbildung der $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ -Phase (Bild 36). Diffundiert La vom Perowskitmaterial in das Elektrolytmaterial, kommt es erst zur Ausbildung des $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$, wenn die Löslichkeitsgrenze von La_2O_3 im YSZ überschritten wird, was eine zeitliche Verzögerung

der Pyrochlorphasenbildung zur Folge hat und eine langsamere Kinetik bedingt. Es gelten als Beispiele:



und für die SrZrO_3 -Bildung:



mit $x < y$

Zur Vereinfachung wurde die Löslichkeit von Mn in SrZrO_3 und Mn und Y in $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ nicht bewertet.

Bei hohem Sr-Gehalt im LSMC-Perowskit und entsprechend hoher Sr-Aktivität führt eine auftretende Diffusionsneigung von Sr zur direkten Bildung der SrZrO_3 -Phase. Erreichen die La- und Sr-Aktivitäten durch die Bildung des SrZrO_3 ein gleiches Niveau, stoppt die Reaktion, die zur Bildung dieser Phase führt.

4.3.1.3 Ergebnisse der Ca-haltigen Perowskitzusammensetzungen

Untersucht wurden Zusammensetzungen mit einem Ca-Gehalt von $x = 0,2$. Zusätzlich wurde das Verhalten von Co-freien mit Co-haltigen Perowskiten ($u = 0,2$) verglichen.

Die Auslagerungstemperatur von 1473 K führte auch nach 200 h bei keiner der untersuchten Perowskite zu einer röntgenographisch nachweisbaren Bildung der Zirkonatphase. Es konnten lediglich Peakverschiebungen der YSZ-Phase zu höheren Beugungswinkeln aufgrund von Interdiffusionsprozessen festgestellt werden.

Eine Temperaturerhöhung auf 1673 K führte nach einer Auslagerungszeit von 95 h dagegen bei allen Ca-Perowskiten zu $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$.

Der stöchiometrische Perowskit $\text{La}_{0,8}\text{Ca}_{0,2}\text{Mn}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{O}_3$ führte im Gegensatz zur analogen Sr-Verbindung nicht zu SrZrO_3 als weitere Reaktionsphase.

Ein Vergleich der quantitativen Ergebnisse der Röntgenbeugungsanalyse nach Auslagerung bei 1673 K für Ca- und Sr-haltige Perowskitzusammensetzungen wird in Bild 39 wiedergegeben.

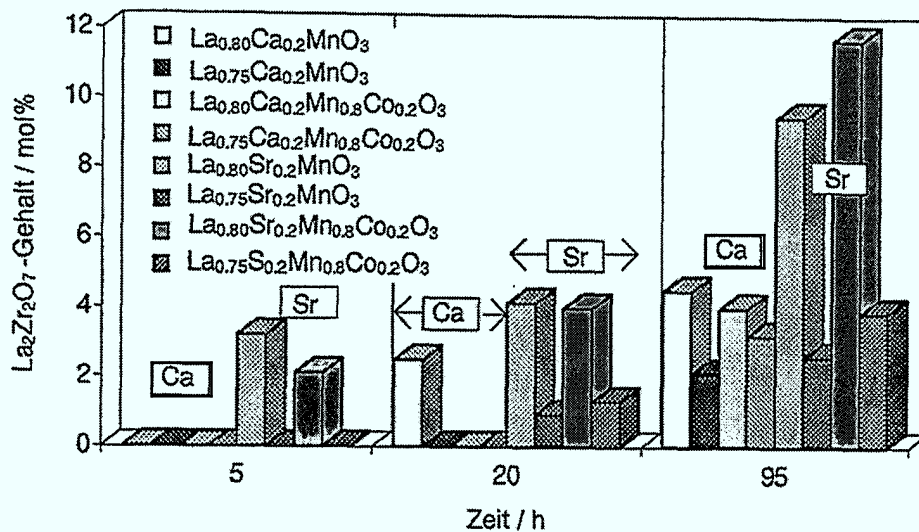


Bild 39: Quantitative Ergebnisse von Ca- und Sr-haltigen Perowskitzusammensetzungen im Vergleich. T = 1673K

4.3.1.4 Die chemische Kompatibilität von YSZ und $\text{La}_{y-x}\text{Ca}_x\text{Mn}_{1-u}\text{Co}_u\text{O}_3$

Prinzipiell gelten für die chemische Kompatibilität Ca-haltiger Perowskite gegenüber YSZ die gleichen Überlegungen wie für Sr-haltige Verbindungen. Aus diesem Grund müßte die Bildung von $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ bei Ca-haltigen Perowskiten mit YSZ bei einer Substitution von Mn durch Co stärker auftreten als bei Co-freien Perowskiten. Tatsächlich konnte jedoch bei den getesteten stöchiometrischen Perowskiten ($\text{La}_{0,8}\text{Ca}_{0,2}\text{MnO}_3$ und $\text{La}_{0,8}\text{Ca}_{0,2}\text{Mn}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{O}_3$) kein Unterschied in der gebildeten $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ -Menge festgestellt werden. Die beiden unterstöchiometrischen Verbindungen ($\text{La}_{0,75}\text{Ca}_{0,2}\text{MnO}_3$ und $\text{La}_{0,75}\text{Ca}_{0,2}\text{Mn}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{O}_3$) zeigten in ihrem Reaktionsverhalten nur geringfügige Unterschiede zugunsten der Co-freien Zusammensetzung. Deutlich unterschieden sich die Ca-haltigen Perowskite jedoch im Vergleich zu den analogen Sr-haltigen Verbindungen: Die Ca-haltigen Perowskite führten alle zu erheblich geringerer Ausbildung der Pyrochlorphase.

Die Erklärung hierfür konnte aufgrund der Pulverexperimente nicht gegeben werden. Die sich anschließenden Untersuchungen an zweilagigen Reaktionspaarungen zeigten jedoch die hohe Diffusionsfähigkeit des Ca in das Elektrolytmaterial. Diese Diffusion auf Seiten des Perowskits führt zu einer Erniedrigung der Kationenaktivität auf den A-Gitterplätzen durch die herbeigeführte Unterstöchiometrie. Somit wurde eine geringere

Reaktionsfähigkeit der Perowskite, unabhängig von einer partiellen Substitution des Mn durch Co, deutlich.

4.3.1.5 Ergebnisse der Fe-haltigen Perowskite

Die Fe-haltigen Perowskite wurden analog zu den Mn- und Co-haltigen Perowskiten für 200h bei 1473K und für 95h bei 1673K mit YSZ in Form von Mischungspellets an Luft ausgelagert. Die Perowskitzusammensetzungen wurden so ausgewählt, daß eine Aussage sowohl über den Einfluß des Fe-Gehalts als auch über die Teilsubstitution des La durch Sr in bezug auf die chemische Kompatibilität der Fe-haltigen Materialien gegenüber YSZ gemacht werden konnte.

Die Auswertung der röntgenographischen Pulveraufnahmen ergab, daß die Auslagerungstemperatur von 1473K zu keiner nachweisbaren Zirkonatphase führte. Eine Perowskitverbindung, nämlich $\text{La}_{0.75}\text{Sr}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_3$, ließ sehr schwache Beugungsmuster von La_2O_3 erkennen, die jedoch gerade an der Nachweisgrenze lagen.

Die röntgenographischen Untersuchungen nach 95stündiger Auslagerung bei 1673K ergaben nur für die Reaktionspaarung YSZ/ $\text{La}_{0.75}\text{Sr}_{0.2}\text{Mn}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_3$ eine nachweisbare $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ -Phasenbildung, mit Verschiebung der Beugungsmuster zu höheren 2θ Werten, wie Bild 40 zeigt. Alle anderen Pulvermischungen zeigten schwache Beugungsmuster von La_2O_3 , wie schon aus der 1473K Versuchsreihe bekannt ist. Ein weiteres Merkmal dieser Versuchsreihe ist, daß nach der Auslagerung alle Perowskite ausschließlich in orthorhombischer Metrik vorlagen.

Eine Übersicht über die qualitativen Reaktionsprodukte zwischen den Fe-haltigen Perowskiten LSMF und YSZ nach Auslagerung bei 1673 K nach 95h ist in Bild 41 gegeben.

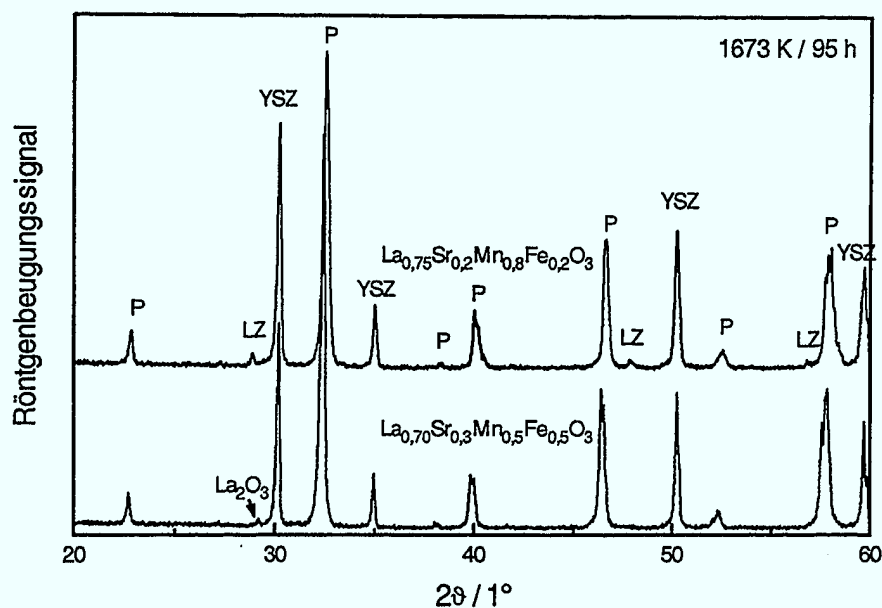


Bild 40: Röntgendiffraktogramm von YSZ/ $\text{La}_{0.75}\text{Sr}_{0.2}\text{Mn}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_3$ nach 95h bei 1673K

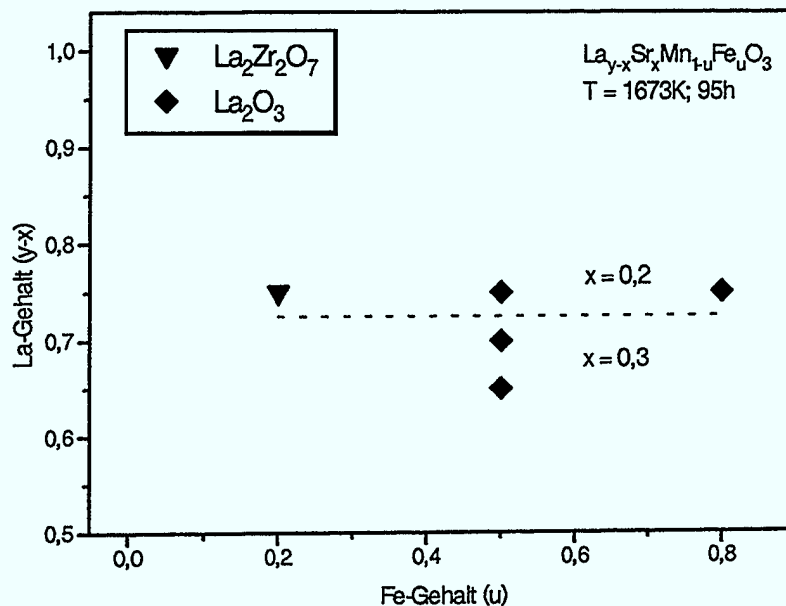


Bild 41: Reaktionsprodukte zwischen $\text{La}_{y-x}\text{Sr}_x\text{Mn}_{1-u}\text{Fe}_u\text{O}_3$ und YSZ nach 95 h bei 1673K.
 Die Linie unterteilt den Bereich für x = 0,2 und x = 0,3

4.3.1.6 Die chemische Kompatibilität von YSZ und $\text{La}_{0,75}\text{Sr}_{0,2}\text{Mn}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_3$

Lediglich die Zusammensetzung $\text{La}_{0,75}\text{Sr}_{0,2}\text{Mn}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_3$ führte bei extremen Auslagerungsbedingungen (1673K, 95h) zu einer geringen Bildung von $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$. Alle anderen Zusammensetzungen zeigten Spuren von La_2O_3 . Die Ursache für das Auftreten des La_2O_3 konnte nicht geklärt werden. Die Reaktionsbedingungen lassen keine Koexistenz der zwei Phasen YSZ und La_2O_3 zu. Diffusion in das YSZ und Bildung der Pyrochlorstruktur wären zu erwarten gewesen. Eine Erklärung wäre, daß das nachgewiesene La_2O_3 nicht an den Korngrenzen zum YSZ hin, sondern innerhalb der Perowskitkörner freigesetzt wurde, und dies möglicherweise aus einer Stabilisierungsreaktion der ferritischen Perowskitzusammensetzungen resultierte. Diese Stabilisierung resultiert aus der Diffusion der B-Gitterplatzionen (Mn und Fe) in das YSZ. Wurde durch diese Diffusion die Stöchiometriegrenze überschritten ($y > 1$), wäre eine Perowskitinstabilität und La_2O_3 -Ausscheidung die Folge. Außerdem zeigte sich, daß im Falle der Reaktionspaarung YSZ/ $\text{La}_{0,75}\text{Sr}_{0,2}\text{Mn}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_3$, die La_2O_3 -Bildung ein intermediärer Schritt zur Bildung der $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ -Phase war, welche bei der 1673K Auslagerung entstand. Da alle anderen Fe-haltigen Perowskite nach 95h bei 1673K ebenfalls La_2O_3 -Bildung aufwiesen, ist eine Zirkonatbildung als Folgereaktion bei längerer Reaktionszeit zu erwarten.

Die hohe chemische Kompatibilität der untersuchten Ferrite läßt sich in gleicher Weise erklären, wie zuvor die Instabilität der Cobaltite. Fe liegt im Perowskitsystem als Fe^{3+} in einer stabilen Oxidationsstufe (d^5 -Konfiguration) vor. Eine stabilisierende Reduktionsreaktion ist also, im Gegensatz zu den Cobaltiten und reinen Manganiten, nicht zu erwarten. Dies ist auch anhand der Bildung des $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ bei der Reaktionspaarung YSZ/ $\text{La}_{0,75}\text{Sr}_{0,2}\text{Mn}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_3$ zu erkennen. Mit zunehmendem Fe-Gehalt gewinnt die Perowskitzusammensetzung an Stabilität.

4.3.2 Ergebnisse der Untersuchungen an Pulvermischungen - Langzeitversuche

Die Langzeitversuche mit Pellets aus Pulvermischungen wurden bei 1223 K für 2300 h an Luft durchgeführt. In Tab. 6 sind die Einzelergebnisse aufgelistet.

Zum Vergleich wurde auch eine Probe aus reinem YSZ-Pulver unter gleichen Bedingungen ausgelagert.

Die aufgeführte Baddeleyit-Phase kennzeichnet monoklines ZrO_2 , das insbesondere bei Auslagerungen mit unterstöchiometrischen Perowskiten aufgetreten ist. Die Baddeleyit-Phase ließ sich bei reinem YSZ nicht nachweisen.

$\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ konnte lediglich in Zusammenhang mit der Sr-haltigen und Co-freien Zusammensetzung $\text{La}_{0,84}\text{Sr}_{0,16}\text{MnO}_3$ festgestellt werden. Die quantitative Bestimmung der Zirkonatphase ergab 1,6Mol%.

Zwei Perowskite bildeten kein Reaktionsprodukt. Zum einen die stöchiometrische Sr-haltige Verbindung $\text{La}_{0,70}\text{Sr}_{0,30}\text{MnO}_3$, zum anderen die Ca-haltige Verbindung $\text{La}_{0,80}\text{Ca}_{0,20}\text{MnO}_3$.

<u>Zusammensetzung</u>	<u>gebildete Phasen</u>	<u>Halbwertbreite YSZ</u> (h k l = 2 2 0) in 2 θ
$\text{La}_{0,84}\text{Sr}_{0,16}\text{MnO}_3$	$\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$	0,27
$\text{La}_{0,79}\text{Sr}_{0,16}\text{MnO}_3$	Baddeleyit	0,24
$\text{La}_{0,70}\text{Sr}_{0,30}\text{MnO}_3$	keine Phase	0,27
$\text{La}_{0,65}\text{Sr}_{0,30}\text{MnO}_3$	Baddeleyit	0,24
$\text{La}_{0,79}\text{Sr}_{0,16}\text{Mn}_{0,9}\text{Co}_{0,1}\text{O}_3$	Baddeleyit	0,24
$\text{La}_{0,79}\text{Sr}_{0,16}\text{Mn}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{O}_3$	Baddeleyit	0,24
$\text{La}_{0,75}\text{Sr}_{0,20}\text{Mn}_{0,9}\text{Co}_{0,1}\text{O}_3$	Baddeleyit	0,26
$\text{La}_{0,75}\text{Sr}_{0,20}\text{Mn}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{O}_3$	Baddeleyit	0,25
$\text{La}_{0,80}\text{Ca}_{0,20}\text{MnO}_3$	keine Phase	0,25
$\text{La}_{0,75}\text{Ca}_{0,20}\text{MnO}_3$	Baddeleyit	0,23
$\text{La}_{0,80}\text{Ca}_{0,20}\text{Mn}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{O}_3$	Baddeleyit	0,21
$\text{La}_{0,75}\text{Ca}_{0,20}\text{Mn}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{O}_3$	Baddeleyit	0,21
reines YSZ	keine Phase	0,33

Tab. 6: Ergebnisse der Langzeitversuche

Betrachtet man die YSZ-Halbwertsbreiten der Röntgenreflexe, so stellt man deutliche Unterschiede zwischen den einzelnen Halbwertsbreiten fest. Die größte Halbwertsbreite wies reines YSZ auf, gefolgt von den Proben, bei denen keine Baddeleyitausscheidung auftrat oder aber $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ als Reaktionsprodukt nachzuweisen war.

Eine Verringerung der Halbwertsbreite steht in direktem Zusammenhang mit einer Vergrößerung der Kristallitgrößen in Verbindung mit einem Korngrenzenwachstum. Zur Überprüfung dieser Zusammenhänge wurde Perowskitpulver ($\text{La}_{0,79}\text{Sr}_{0,16}\text{Mn}_{0,9}\text{Co}_{0,1}\text{O}_3$) auf eine "grüne" YSZ Folie aufgetragen und für 1h bei 1573 K gesintert, um eine Diffusion von Kationen in das Elektrolytmaterial zu ermöglichen und gleichzeitig die Ausbildung einer Zirkonatphase zu verhindern.

Eine Rasterelektronenaufnahme dieser Perowskit/YSZ Bruchfläche bestätigte den Zusammenhang von Kornwachstum und der auftretenden Kationendiffusion in das YSZ, Bild 42. In der Nähe zum Perowskitmaterial ist Kornwachstum zu erkennen. Im unteren Bereich des Bildes sieht man außerdem ein porenreicheres Elektrolytmaterial als im Bereich zum Perowskit hin.

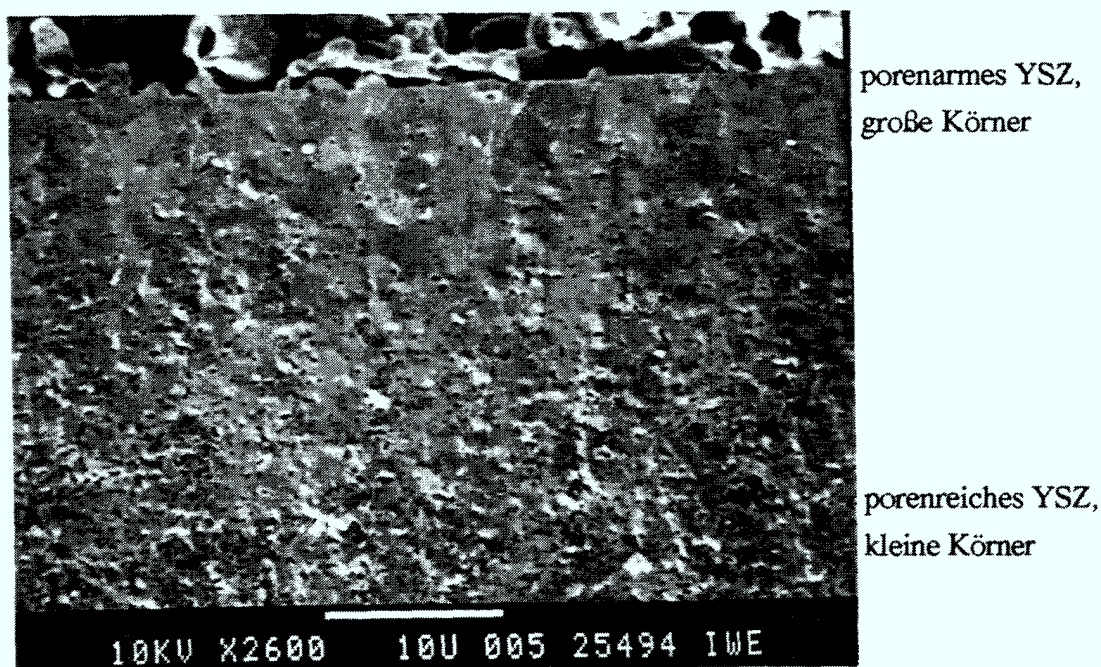


Bild 42: Bruchfläche einer $\text{YSZ}/\text{La}_{0,79}\text{Sr}_{0,16}\text{Mn}_{0,9}\text{Co}_{0,1}\text{O}_3$ Probe, gesintert bei 1573K, 1h

Die stärksten Peakhöhen der Baddeleyit-Phasen waren in den Diffraktogrammen für $\text{YSZ}/\text{La}_{0,75}\text{Sr}_{0,20}\text{Mn}_{0,9}\text{Co}_{0,1}\text{O}_3$ und $\text{YSZ}/\text{La}_{0,75}\text{Sr}_{0,20}\text{Mn}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{O}_3$ zu erkennen.

Im Gegensatz zu den stöchiometrischen Sr-haltigen Perowskiten führte die Auslagerung mit der stöchiometrischen Ca-haltigen Zusammensetzung $\text{La}_{0,80}\text{Ca}_{0,20}\text{Mn}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{O}_3$ zu einer Baddeleyit-Phasenbildung, eine $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ -Phase war dagegen nicht nachzuweisen.

Bisherige Untersuchungen der chemischen Kompatibilität von LSM-Perowskiten und YSZ /26/ zeigten, daß die Zusammensetzung $\text{La}_{0,65}\text{Sr}_{0,30}\text{MnO}_3$ besonders resistent gegenüber einer Zirkonatphasenbildung ist. Die röntgenographische Analyse von Pulvermischungen aus Langzeitauslagerungen bei realer Betriebstemperatur der HTBZ, Bild 43, ergab jedoch, daß es zur Bildung von schlechter leitendem monoklinen Baddeleyit (Bad.) kommen kann.

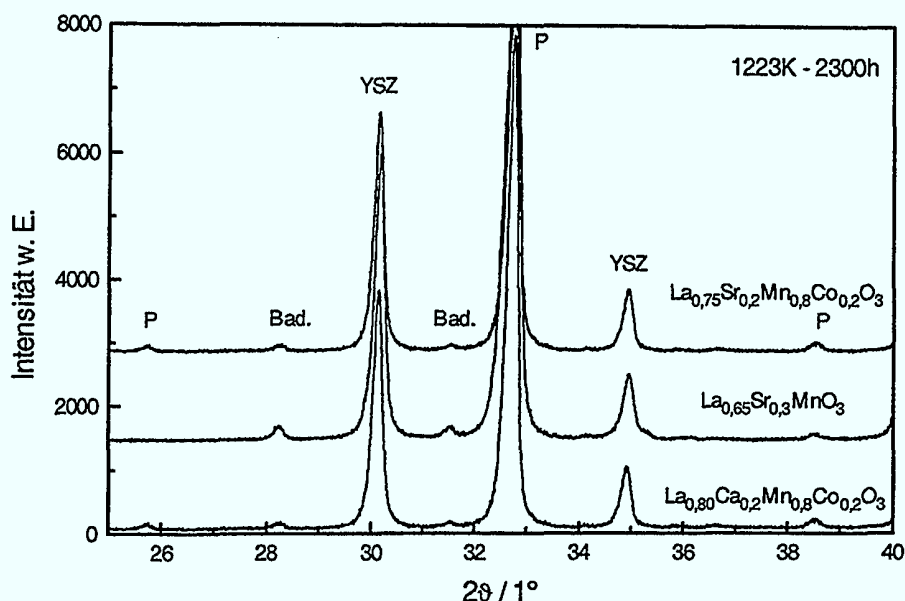


Bild 43: Röntgendiffraktogramme von YSZ/ $\text{La}_{0,75}\text{Sr}_{0,2}\text{Mn}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{O}_3$, $\text{La}_{0,65}\text{Sr}_{0,3}\text{MnO}_3$ und $\text{La}_{0,80}\text{Ca}_{0,2}\text{Mn}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{O}_3$

Die Ausscheidung der Baddeleyit-Phase könnte darauf zurückzuführen sein, daß sich der relative Y-Anteil in den YSZ-Körnern verringerte. Für diesen Gesichtspunkt spricht, daß zum einen die Stabilitätsgrenze für diesen Temperaturbereich nicht genau geklärt ist /52/ und möglicherweise eine geringe Y-Diffusion in das Perowskitmaterial stattgefunden hat, was zur Ausscheidung der monoklinen Phase führen konnte.

Andererseits zeigten die Untersuchungen an zweilagigen Pellets, wie noch gezeigt werden wird, daß an der Grenze zum Perowskit eine Anreicherung von Y im YSZ festgestellt werden kann. Ursache hierfür ist die Diffusion von Zr in den Perowskit. Eine Diffusion von Y konnte dagegen nicht gezeigt werden.

Reines YSZ scheint phasenstabil zu sein, da hier keine Ausscheidung von Baddeleyit stattgefunden hatte.

4.3.3 Ergebnisse der Untersuchungen an zweilagigen Schichten - $t \leq 200\text{h}$

Ausgelagert wurden zweilagige Pellets und Proben, deren Perowskitschicht mit Hilfe der Siebdrucktechnik aufgetragen wurde. Die Untersuchungen an zweilagigen Pellets sollen dem besseren Verständnis der Interdiffusion und der Zirkonatphasenbildung zwischen Perowskit und YSZ in Abhängigkeit von Stöchiometrie, Temperatur und Zeit dienen. Diese Versuche orientierten sich in ihrer Anordnung an realitätsnahen Auftragungen von relevanten Kathodenperowskiten, wobei auch ein direkter Vergleich zwischen Sr- und Ca-haltigen Perowskitpulvern aufgezeigt werden sollte.

4.3.3.1 Untersuchungen an Grenzschichten zweilagiger Pellets

Das Bild 44 zeigt als Beispiel den Grenzschichtbereich zwischen YSZ und $\text{La}_{0,85}\text{Sr}_{0,1}\text{MnO}_3$ nach 400 h Auslagerung bei 1473K. Tabelle 7 gibt die Auslagerungsbedingungen wieder. Die rechte Bildhälfte zeigt dichtgesintertes Elektrolytmaterial YSZ, die linke Bildhälfte zeigt das poröse Kathodenmaterial.

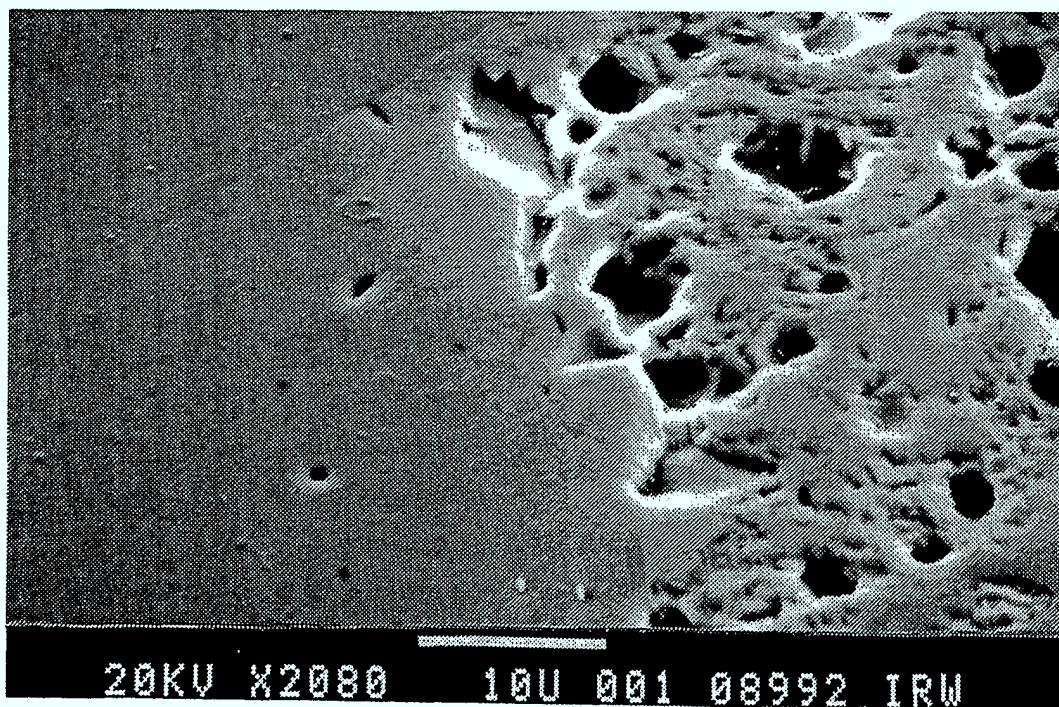


Bild 44: Rasterelektronenaufnahme an der Grenzschicht zwischen YSZ und $\text{La}_{0,85}\text{Sr}_{0,1}\text{MnO}_3$ nach 400 h bei 1473K im Querschliff

Zusammensetzung	Temperatur / Zeit
$\text{La}_{0.95}\text{MnO}_3$	1473K: 400 h / 1673K: 95 h
$\text{La}_{0.85}\text{Sr}_{0.1}\text{MnO}_3$	1473K: 400 h / 1673K: 95 h
$\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{MnO}_3$	1673K: 95 h + 200 h

Tab. 7: Zusammensetzungen und Auslagerungsbedingungen der Kurzzeitversuche

4.3.3.2 Line-scan Untersuchungen der Grenzflächen und der Diffusionsbereiche

Die unterschiedlichen Stufen der chemischen Reaktionen im Grenzflächenbereich zwischen Perowskit und YSZ sind in den line-scan Meßkurven der Bilder 45a-d abgebildet. Die Diffusion von La, Mn und Sr sowie die Zirkonatphasenbildung wurde mittels der emittierten Röntgenintensitäten nachgemessen.

$\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ konnte lediglich im Zusammenhang mit der Sr-freien Perowskitzusammensetzung $\text{La}_{0.95}\text{MnO}_3$ nachgewiesen werden. Die Ausbildung der Reaktionsschicht tritt mit zunehmender Temperatur deutlich hervor (Bilder 45a+b). Der Perowskit mit einem Sr-Anteil von 10at% auf den La-Gitterplätzen zeigte (Bild 45c) auch nach 95h bei 1673K keine nachweisbare Zirkonatphase. Diese Phase wurde jedoch an analogen Pulvermischungen nachgewiesen. Dies könnte darauf hin deuten, daß eine Zirkonatbildung stattgefunden hat, jedoch aufgrund einer extrem dünnen Reaktionsschicht mit diesem Auflösungsvermögen dieser Analysenmethode nicht nachweisbar war.

Die Reaktionspaarung $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{MnO}_3/\text{YSZ}$ zeigte einen Sr-reichen Reaktionsbereich von mehreren μm Dicke (Bild 45d).

Quantitative Messungen der Konzentrationsprofile von Mn und La nach Auslagerung bei 1673K geben die Bilder 46a-c wieder. Die Messungen erfolgten in Anlehnung an die line-scan Messungen der Bilder 45b, c und d. Die Diffusionsprofile der Bilder 46a-c zeigen deutlich das unterschiedliche Reaktionsvermögen von Sr-freien $\text{La}_{0.95}\text{MnO}_3$ und dem Sr-haltigen Perowskit $\text{La}_{0.85}\text{Sr}_{0.1}\text{MnO}_3$.

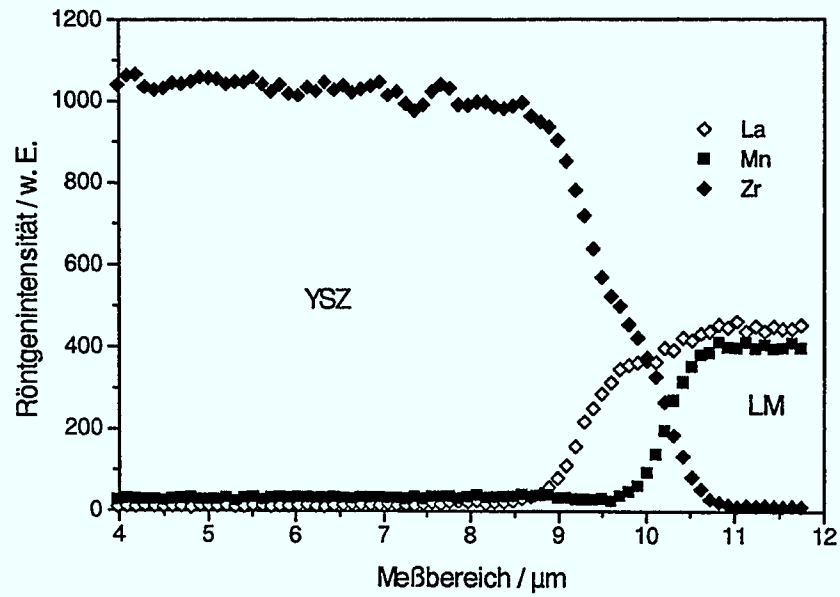


Bild 45a: Line-scan Analysen am Reaktionsbereich YSZ - $\text{La}_{0.95}\text{MnO}_3$ ausgelagert bei 1473K für 400h

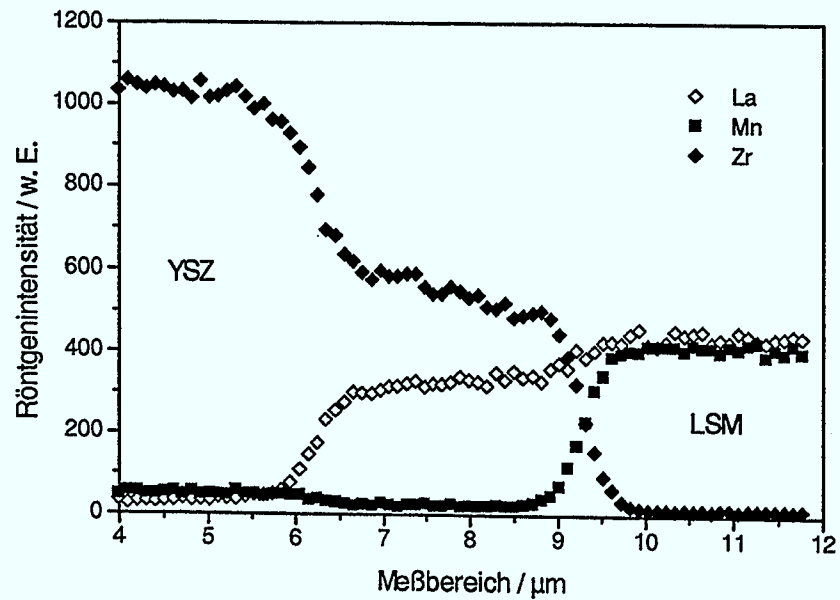


Bild 45b: Line-scan Analysen am Reaktionsbereich YSZ - $\text{La}_{0.95}\text{MnO}_3$ ausgelagert bei 1673K für 95h

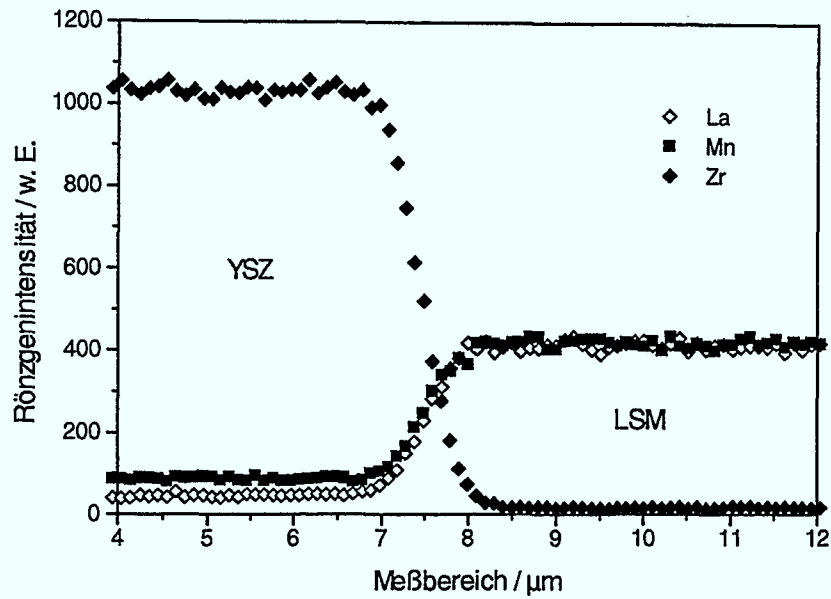


Bild 45c: Line-scan Analysen am Reaktionsbereich YSZ - $\text{La}_{0.85}\text{Sr}_{0.1}\text{MnO}_3$ ausgelagert bei 1673K für 95h

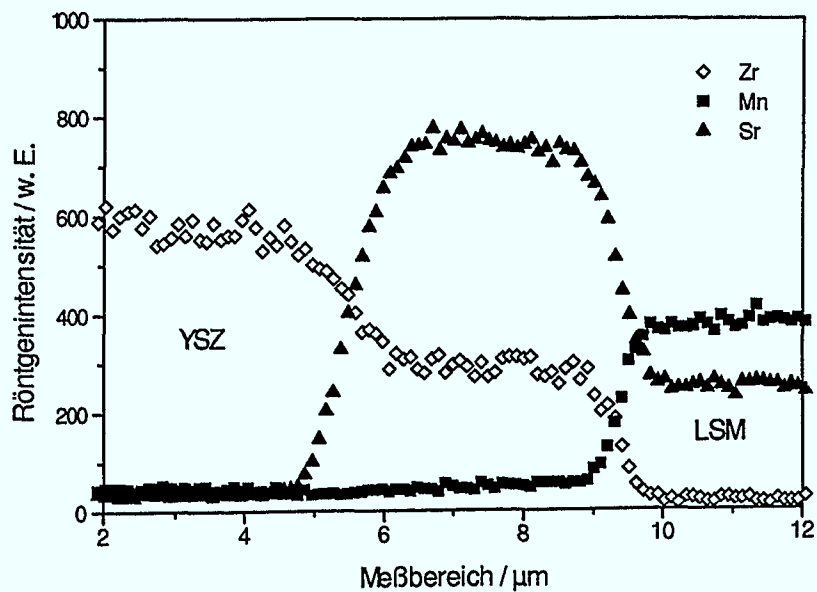


Bild 45d: Line-scan Analyse am Reaktionsbereich YSZ - $\text{La}_{0.60}\text{Sr}_{0.4}\text{MnO}_3$ ausgelagert bei 1673K für 200h

Der Sr-Zusatz führte zu einer erheblich höheren Freisetzung von Mn aus dem Perowskitmaterial. Bei allen Messungen übertraf die Diffusion des Mn diejenige des La bei weitem, wie die Tab. 8 zeigt. Sr konnte dagegen im Elektrolytmaterial YSZ nicht nachgewiesen werden.

Der Verlauf der Profile ist oftmals durch Fluktuationen zwischen Minima und Maxima gekennzeichnet. Die Fluktuationen werden normalerweise /27, 30/ der vorherrschenden Korngrenzendiffusion des Mn im Elektrolytmaterial zugeordnet. Der Effekt der Fluktuation scheint ebenfalls für das La zuzutreffen, was sich in dem parallelen Verlauf zeigt. Dieser Effekt wird jedoch aufgrund der geringeren Konzentration nicht so deutlich.

Eine Diffusion von Mn und La innerhalb der Körner muß ebenfalls vorhanden sein, in Übereinstimmung mit den Ergebnissen der Röntgenbeugungsanalysen der Pulvermischungen die eine Verschiebung der Röntgenreflexe der YSZ Phasen zeigten. Untersuchungen an YSZ-Einkristallen /27/ zeigten ebenfalls eine Existenz dieses Diffusionspfades.

Die Werte der Diffusionswege, des integralen Massetransfers und der Mn Konzentration an der Grenze zwischen YSZ und Perowskit können der Tabelle 7 entnommen werden.

Experimentelle Bedingungen	Sr-Gehalt in $\text{La}_{0,95-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$	Diffusionslänge (μm)		Massentransfer ($\mu\text{g}/\text{cm}^2$)		Konzentration an der YSZ-Grenze (Gew.%)
		Mn	La	Mn	La	Mn
Temperatur / Zeit	x(Sr)					
1473K / 400 h	0.0	50	20	80	40	1.0
	0.1	70	25	390	90	2.6
1673K / 95 h	0.0	60	30	250	70	2.3
	0.1	90	40	960	400	4.2

Tab. 8: Quantitative Ergebnisse der Mikrosondenmessung aus Experimenten mit zweilagigen Pellets

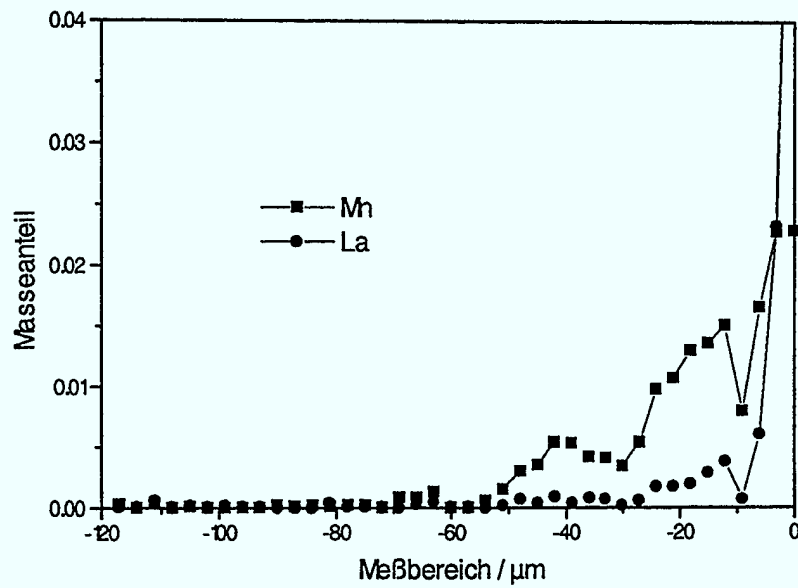


Bild 46a: Mn und La Konzentration im Diffusionsbereich der Grenzfläche von YSZ mit $\text{La}_{0.95}\text{MnO}_3$, ausgelagert bei 1673K für 95h

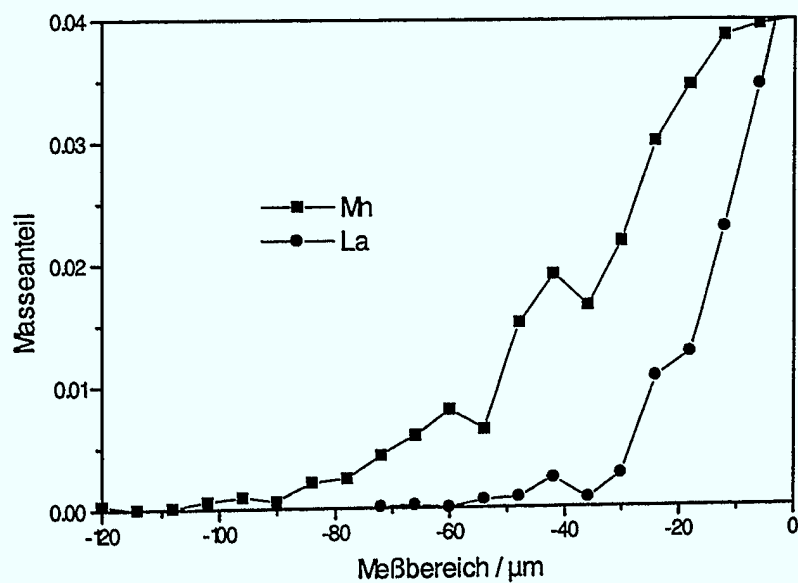


Bild 46b: Mn und La Konzentration im Diffusionsbereich der Grenzfläche von YSZ mit $\text{La}_{0.85}\text{Sr}_{0.1}\text{MnO}_3$, ausgelagert bei 1673K für 95h

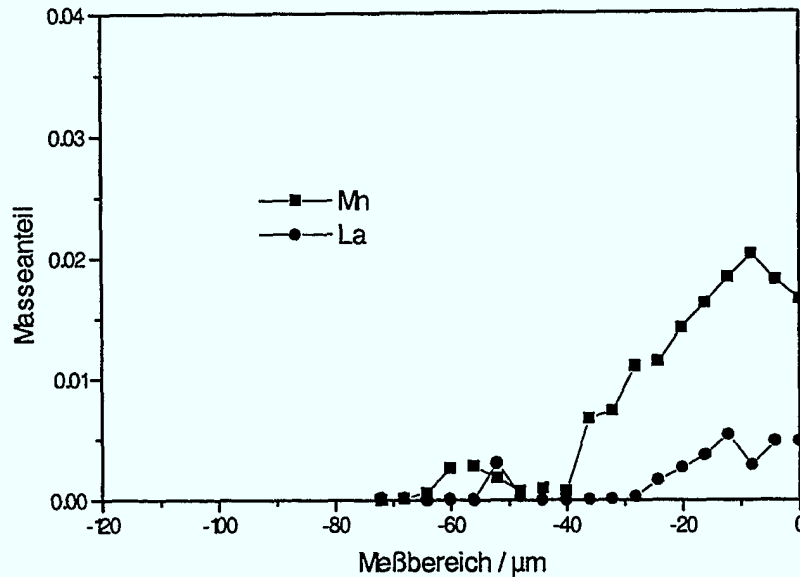


Bild 46c: Mn und La Konzentration im Diffusionsbereich der Grenzfläche von YSZ mit $\text{La}_{0.60}\text{Sr}_{0.4}\text{MnO}_3$, ausgelagert bei 1673K für 95h

4.3.3.3 Step-scan im Bereich der Reaktionszone

Die chemischen Zusammensetzungen der während der Auslagerung an den Grenzflächen gebildeten Phasen wurden mit der Elektronenstrahlmikrosonde im step-scan Verfahren bestimmt. Der Meßabstand zwischen den einzelnen Meßpunkten betrug $1\text{ }\mu\text{m}$.

Folgende Reaktionsprodukte wurden gefunden: Die Sr-freie Perowskitzusammensetzung $\text{La}_{0.95}\text{MnO}_3$ in Verbindung mit YSZ führte nach 95h bei 1673K zu einer etwa $3\text{--}4\text{ }\mu\text{m}$ dicken $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ -Reaktionsschicht. Bild 47 zeigt die einzelnen Atomanteile über den Grenzflächenverlauf. Kennzeichnend für die entstandene Zirkonatphase ist die Ausbildung einer Stufe im Profilverlauf für die Elemente La und Zr, die diese Zirkonatphase kennzeichnet. Die Elemente Y und zu einem geringen Teil auch Mn sind ebenfalls in dieser Reaktionsphase nachzuweisen. Die genaue Zusammensetzung der $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ -Phase kann der Tab. 9 entnommen werden. Die Konzentration des Y läßt die Existenz einer festen Lösung von Y_2O_3 vermuten. Mn ist dagegen mit weniger als 0,5at% nahezu unlöslich.

Die Sr-reiche Perowskitzusammensetzung $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{MnO}_3$ führte unter den gleichen Reaktionsbedingungen zur Bildung von SrZrO_3 , dem typischen Reaktionsprodukt für eine derartige Perowskitzusammensetzung, wobei die Schichtdicke $7\text{--}8\text{ }\mu\text{m}$ betrug, wie Bild 47

zeigt. Die absolute Zusammensetzung der Reaktionsschicht ist der Tab. 9 zu entnehmen. Daraus ergibt sich, daß das SrZrO_3 eine feste Lösung mit La_2O_3 und MnO_x gebildet hat. Y konnte in keiner der untersuchten Perowskitschichten nachgewiesen werden. An der Grenze zur gebildeten Zirkonatschicht ist in beiden Fällen eine Anreicherung des Y-Anteils festzustellen. Der Anteil an Zr verringerte sich dagegen. Dieser Effekt trat mit zunehmender Dicke der Reaktionsschicht besonders deutlich hervor und zieht somit eine Verschiebung des relativen Y-Anteils im YSZ hervor, was eine weitere Stabilisierung des Elektrolytmaterials zur Folge hat.

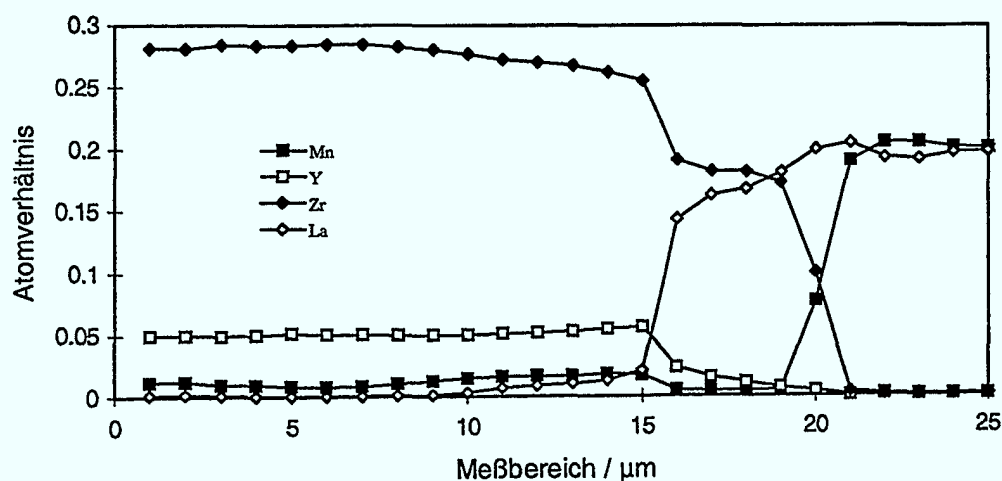


Bild 47: Step-scanning im Reaktionsbereich zwischen $\text{La}_{0.95}\text{MnO}_3$ /YSZ nach Auslagerung bei 1673K für 95h

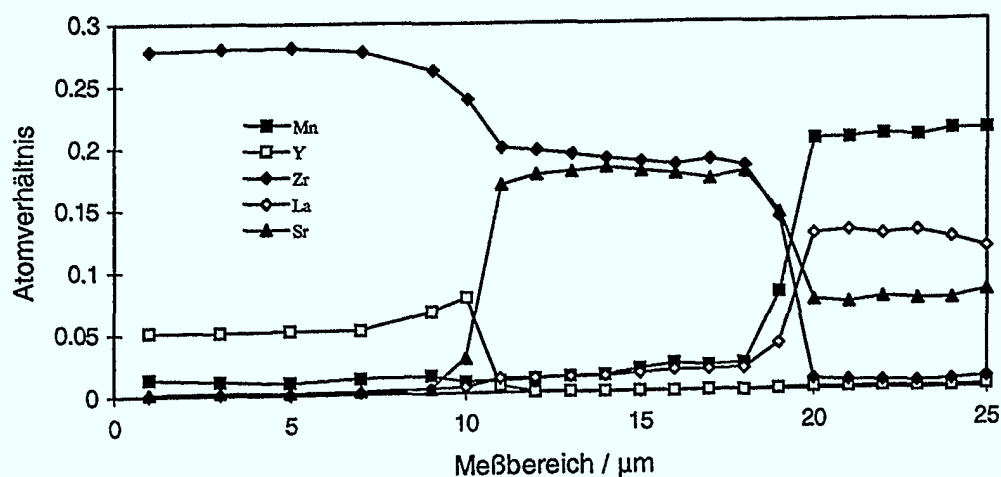


Bild 48: Step-scanning im Reaktionsbereich zwischen $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{MnO}_3$ /YSZ nach Auslagerung bei 1673K für 95h

Perowskit	Mn	Sr	Y	Zr	La	Reaktionsprodukte
$\text{La}_{0.95}\text{MnO}_3$	0.45	---	1.40	18.2	16.3	$\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$
$\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{MnO}_3$	1.6	17.6	---	19.0	1.4	SrZrO_3

Tab 9: Quantitative Analyse in at% der Reaktionsprodukte an der YSZ/Perowskit-Grenzschicht nach Auslagerung bei 1673K für 95 h. Die Sauerstoffanteile sind nicht aufgeführt.

4.3.3.4 Folgerungen aus den Untersuchungen an zweilagigen Pellets, Sr-haltige Manganite

Die Beobachtung der verstärkten Mn-Diffusion in das Elektrolytmaterial YSZ führt zu der Schlußfolgerung, daß dieser Effekt mit dem Anstieg der Sr-Konzentration unterstützt wird. Dies kann mit einer Erhöhung der chemischen Aktivität des Mn-Oxids im Perowskit bei zunehmendem Sr-Gehalt begründet werden.

Die beobachteten Unterschiede in der Mn-Konzentration, wie sie den EPMA Messungen an Sr-freien und Sr-haltigen Proben festgestellt wurden, führen zu der Annahme, daß die chemische Aktivität des Mn von $\text{La}_{0.95}\text{MnO}_3$ zu $\text{La}_{0.85}\text{Sr}_{0.1}\text{MnO}_3$ sowohl bei 1473K als auch bei 1673K um etwa den gleichen Wert zunimmt.

Das an der Grenzfläche gebildete $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ scheint bei der Mn-Diffusion auch für relativ dicke Reaktionsschichten von mehreren μm durchlässig zu sein. Die Aktivitätssteigerung im Perowskitmaterial führt zu einer verstärkten Mn Freisetzung und damit zu einer erhöhten Konzentration im YSZ an der Grenzfläche zum $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$. Ein analoges Diffusionsprofil wurde auch von *Khandkar et al.* /30/ gefunden.

Die Annahme der erhöhten chemischen Aktivität des Mn, aufgrund der La Teilsubstitution durch Sr wird durch die Betrachtung eines Ausschnitts des Phasendiagramms im Oxidsystem La-Sr-Mn gefestigt. In einer Arbeit von *Syskakis et al.* /22/ wurde festgestellt, daß nur Sr-freie Perowskitzusammensetzungen der allgemeinen Formel La_yMnO_3 in einem relativ hohen Bereich bis zu einem Kationenverhältnis $0,8 \leq A/B \leq 1$ der La-Unterstöchiometrie existieren können. Bei einer Teilsubstitution des La durch Sr konnte nur ein kleinerer Bereich stabiler A-Lagen Unterstöchiometrie beobachtet werden, ansonsten wurde eine Mn_3O_4 -Ausscheidung beobachtet. An der Phasengrenze zwischen dem einphasigen- und dem zweiphasigen Gebiet erreicht die chemische Aktivität des Mn den Wert eins. Je größer der Abstand von dieser Phasengrenze wird, desto geringer ist die chemische Aktivität des Mn.

Die erhöhte Freisetzung von Mn_3O_4 bei A-Lagen Unterstöchiometrie und Sr-haltigen Perowskiten ohne YSZ und die Diffusion des Mn in YSZ kann auch auf Basis der sich ändernden Ionenradienverhältnisse im Perowskitmaterial unter veränderten Oxidationsstufen des Mn bei Teilsubstitution durch Sr betrachtet werden. Aufgrund der Elektroneutralitätsbedingung erhöht sich der Anteil des Mn^{4+} bei zunehmender Teilsubstitution durch Sr und bei zunehmender Unterstöchiometrie, zudem besteht die Möglichkeit einer Freisetzung von Sauerstoff. Der kleine Ionenradius der Mn^{4+} -Ionen mit 53 pm [19] gegenüber 65 pm für Mn^{3+} bei "high-spin" Elektronenkonfiguration und oktaedrischer Koordination führt zu einem ungünstigen Verhältnis der Kationen-/Anionenradien. Die Berechnung des Radienverhältnisses für $\text{Mn}^{3+}/\text{O}^{2-}$ ergibt den Wert 0,65, der günstig für eine oktaedrische Koordination der Mn-Ionen durch Sauerstoffionen ist (0,414-0,732) [7]. Das kleinere 4-wertige Mn-Ion dagegen führt zu einem Wert der Radienverhältnisse von 0,38, was eine tetraedrische Umgebung bevorzugen würde (<0,414). Liegt dennoch eine oktaedrische Koordination vor, so kommt es zur elektrostatischen Abstoßung der Sauerstoffionen, die aus geometrischen Gründen in Kontakt mit ihren äußeren Elektronenhüllen geraten. Diese Instabilität, in Verbindung mit Veränderungen der Gitterparameter aufgrund des relativ großen Sr^{2+} -Ions mit 113 pm [19] gegenüber 103 pm für La^{3+} und anderen Bindungsverhältnissen, kann die Freisetzung von Mn_3O_4 , bzw. in Verbindung mit YSZ, die Mn-Diffusion begünstigen. Die Bildung einer $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ -Reaktionsschicht erhöht zusätzlich den Mn^{4+} -Anteil im Perowskit.

Die Mn-Diffusion ist somit das Resultat einer stabilisierenden Reaktion. Andererseits ist die Bildung einer SrZrO_3 -Phase mit einer Verringerung des relativen Mn^{4+} -Anteils im Perowskit verbunden. Wie das Diffusionsprofil für den Perowskit mit 40 at% Sr auf den A-Gitterplätzen gezeigt hat, ist die Mn-Diffusion gegenüber dem Perowskit mit einem Sr-Anteil von 10at% verringert. Diese Erscheinung kann zum einen auf die stabilisierende Wirkung der SrZrO_3 -Ausscheidung zurückgeführt werden, zum anderen wurde mit $\text{La}_{0,60}\text{Sr}_{0,4}\text{MnO}_3$ ein Perowskit ohne Unterstöchiometrie untersucht, der ohnehin eine geringere Mn-Aktivität zeigt.

Die unterschiedliche Reaktivität zwischen Mischungspellets und zweilagigen Pellets gleicher Perowskitzusammensetzung kann an dieser Stelle unter dem Gesichtspunkt der unterschiedlichen Längen der Zweiphasengrenzen Perowskit/YSZ diskutiert werden. Nur an den wenigen Kontaktstellen der Perowskitgrenzschicht zum YSZ war eine Diffusion von La möglich, so daß hier in Folge $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ gebildet wurde. Anders dagegen verhielt es sich bei den Mischungspellets. Die innige Mischung von Perowskitkörnern und YSZ-Körnern im molaren Verhältnis 1:1 garantierte eine insgesamt wesentlich höhere Reaktionsfläche. Selbst bei nur geringer $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ -Bildung an den einzelnen Kontaktpunkten addierte sich

die Gesamtmenge des Reaktionsprodukts zu einer mit Röntgenbeugung leicht detektierbare Größenordnung.

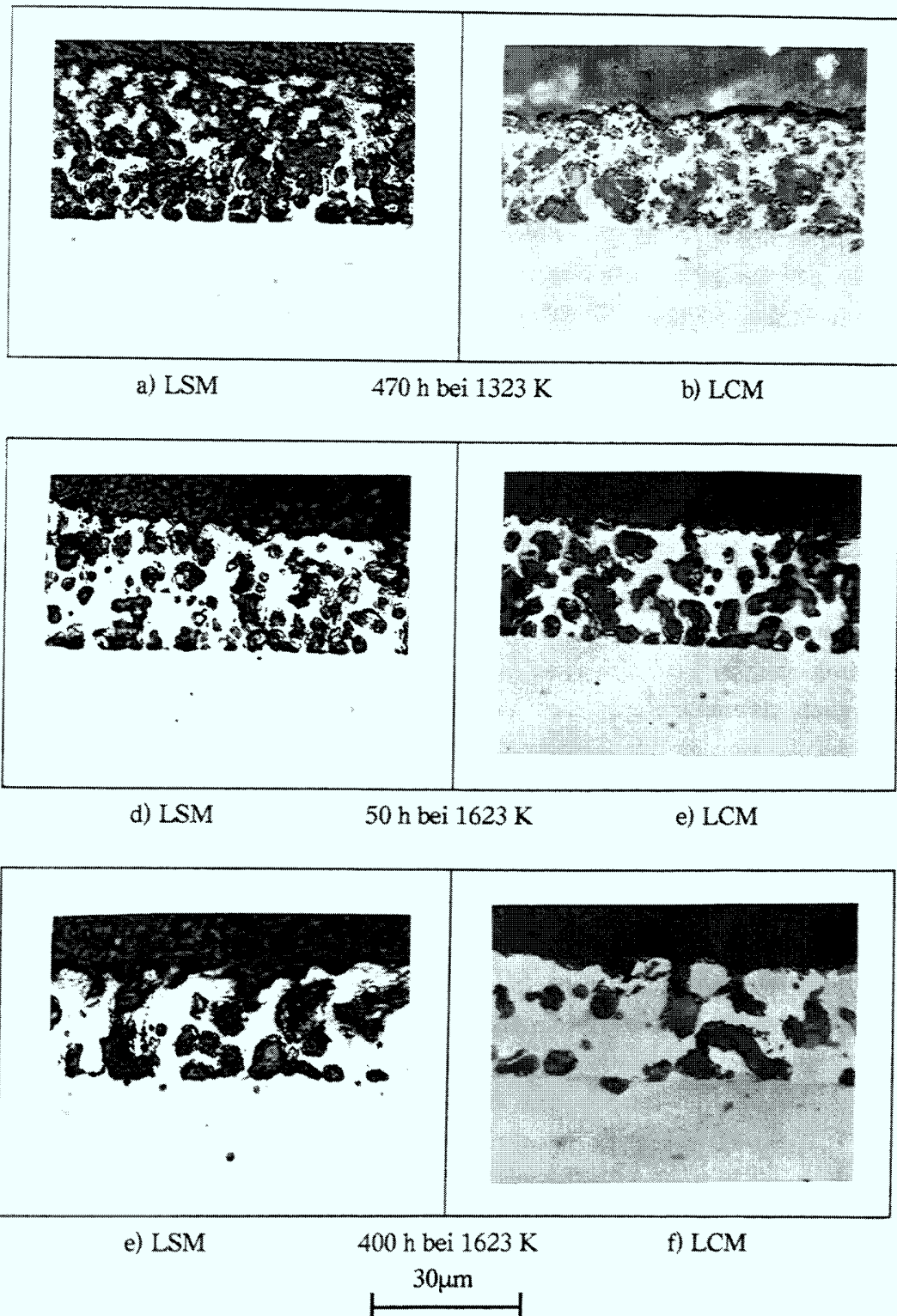
4.3.3.5 Untersuchungen an siebdruckbeschichteten Proben

Es wurden zwei Perowskite mit Hilfe der Siebdrucktechnik auf YSZ-Elektrolytkeramik durch die Firma Siemens AG aufgetragen, in deren Auftrag die folgenden Untersuchungen durchgeführt worden sind. Die Zusammensetzungen dieser Perowskite waren $\text{La}_{0,75}\text{Sr}_{0,2}\text{MnO}_3$ und $\text{La}_{0,75}\text{Ca}_{0,2}\text{MnO}_3$. Die Auslagerungen erfolgten unter leichtem Luftstrom bei 1323 K für 470 h und bei 1623 K für 50 und 400 h.

Die Bilder 49a - f zeigen die Grenzflächen der Sr- bzw. Ca-haltigen Perowskite mit YSZ im Querschliff als Funktion der verschiedenen Auslagerungsbedingungen. Ein Vergleich dieser Querschliffbilder mit einem Querschliffbild eines zweilagigen Pellets, Bild 44, verdeutlicht die viel lockerere Struktur der siebgedruckten Perowskitschichten. Die Perowskitschichtdicke beträgt lediglich etwa 25 μm und die Dicke der YSZ-Substrate etwa 150 μm . Mit zunehmender Auslagerungszeit und Temperatur veränderte sich die Porosität der Perowskite. Besonders die Ca-haltigen Siebdruckschichten sind von diesem Effekt gekennzeichnet.

Die Analytik wurde an Stellen guter Kontaktierung der beiden Werkstoffe durchgeführt. Die Ergebnisse der line-scan und step-scan Messungen an den Grenzflächen von $\text{YSZ}/\text{La}_{0,75}\text{Ca}_{0,2}\text{MnO}_3$ bzw. $\text{YSZ}/\text{La}_{0,75}\text{Sr}_{0,2}\text{MnO}_3$ zeigen die Bilder 50a-c und 52a-c. Die Bilder 51a-c zeigen Rückstreuelektronenbilder der Grenzschicht LSM/YSZ in denen step-scan Messungen mit Hilfe der EDX-Analytik erfolgte.

Für die LSM/YSZ Reaktionspaarungen stand als Analysemethode die line-scan Technik der Elektronenstrahlmikrosonde zur Verfügung. Für die LCM-beschichteten YSZ-Keramiken wurde dagegen die step-scan Technik des Rasterelektronenmikroskops mit Schrittweiten von 1 μm und zusätzlich Rückstreuelektronenbilder zur Erfassung sehr dünner Reaktionsschichten eingesetzt.



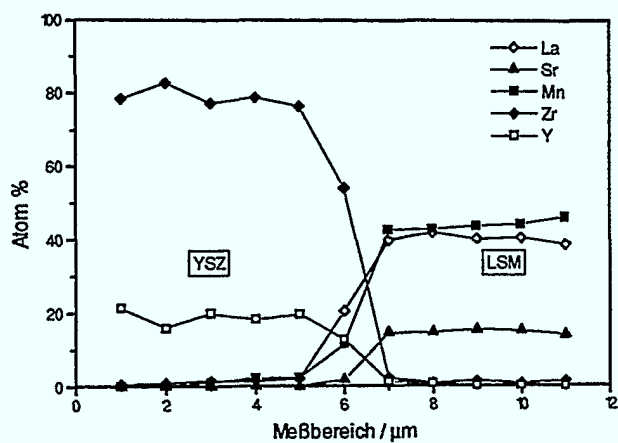
Bilder 49a -f: Siebgedruckte Sr- und Ca-haltige Perowskite/ YSZ Grenzschichten

Die kurze Distanz zwischen den einzelnen Meßpunkten wurde gewählt, um einen quasi line-scan-Verlauf der Elementerfassung zu erhalten und auch sehr dünne Reaktionsschichten nachzuweisen. Dabei muß beachtet werden, daß aufgrund der Umgebungsanregung das tatsächliche laterale Auflösungsvermögen größer als 1 µm ist. Mit Hilfe des Rasterelektronenmikroskops wurden zusätzlich Rückstreuелеktronenbilder aufgenommen, um Zirkonatschichten detektieren zu können, die möglicherweise bei der gewählten Schrittweite der step-scan Messung nicht aufgelöst werden könnten, wenn diese Schichten nur wenige hundert Nanometer betragen. Da $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ im Gegensatz zum Perowskitmaterial und zum YSZ eine Kombination zweier schwerer Elemente mit hoher Ordnungszahl Z aufweist, hebt sich die Reaktionsschicht gegen die angrenzenden Ausgangsmaterialien durch einen hellen Kontrast ab.

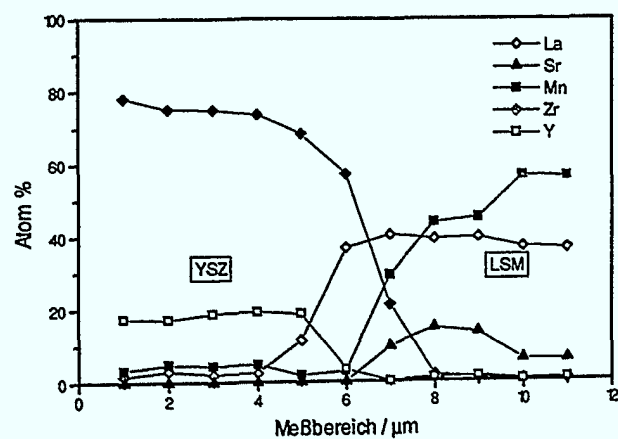
Die Elektronenstrahlmikrosonde wurde zudem zur Erfassung von Diffusionsprofilen von Mn und Ca in YSZ in Verbindung mit dem LCM Perowskit verwendet.

Die Bilder 50a-c lassen gut die unterschiedlichen Stadien von Kationeninterdiffusion und Ausbildung der $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ -Reaktionsschicht erkennen. Die Auslagerung bei 1323K für 470h läßt keine Reaktionsschicht zwischen Perowskit und YSZ erkennen, was in Übereinstimmung zu Untersuchungen an Pulvermischungen steht. La und Mn dringen in das Elektrolytmaterial ein und führen erst bei der höheren Auslagerungstemperatur von 1623K in Folge weiterer Anreicherung zur Ausbildung der Pyrochlorphase. Auf Seiten des LSM ist dabei gleichzeitig eine relative Abnahme der La-Konzentration festzustellen. Die geringen Konzentrationen von Y im Perowskit müssen nicht real sein. Während zahlreicher Messungen hat sich das EDX-Analysen System bei der verwendeten Beschleunigungsspannung von 15kV als zu unempfindlich erwiesen, um die emittierte $K\alpha$ -Strahlung des Sr und die $L\alpha$ -Strahlung des Y immer eindeutig voneinander zu trennen, so daß Fehlinterpretationen möglich sind. Ausführliche Untersuchungen mit Hilfe der wellenlängendispersiven Analytik der Elektronenstrahlmikrosonde konnten im Gegensatz zur EDX-Messung in keinem Fall Y im Perowskit nachweisen. Ebenso problematisch ist die Unterscheidung zwischen Y und Zr. Die emittierten Wellenlängen überlagern sich derart, daß die EDX-Analytik keine präzisen Auskünfte über die tatsächlichen Zr/Y-Verhältnisse geben kann. Die Elementkonzentrationsverläufe in den Diagrammen 50a-c sollten daher nicht absolut, sondern tendenziell bewertet werden. Die Anreicherung von Y an der Reaktionsschicht ist jedoch als real anzusehen und wurde auch bei EPMA-Messungen an zweilagigen Pellets gezeigt, vgl. Bilder 47 und 48.

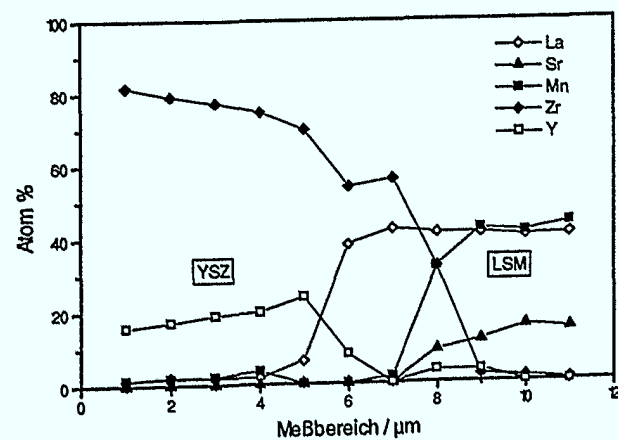
4. Ergebnisse und Diskussion



a) 470h bei 1323K

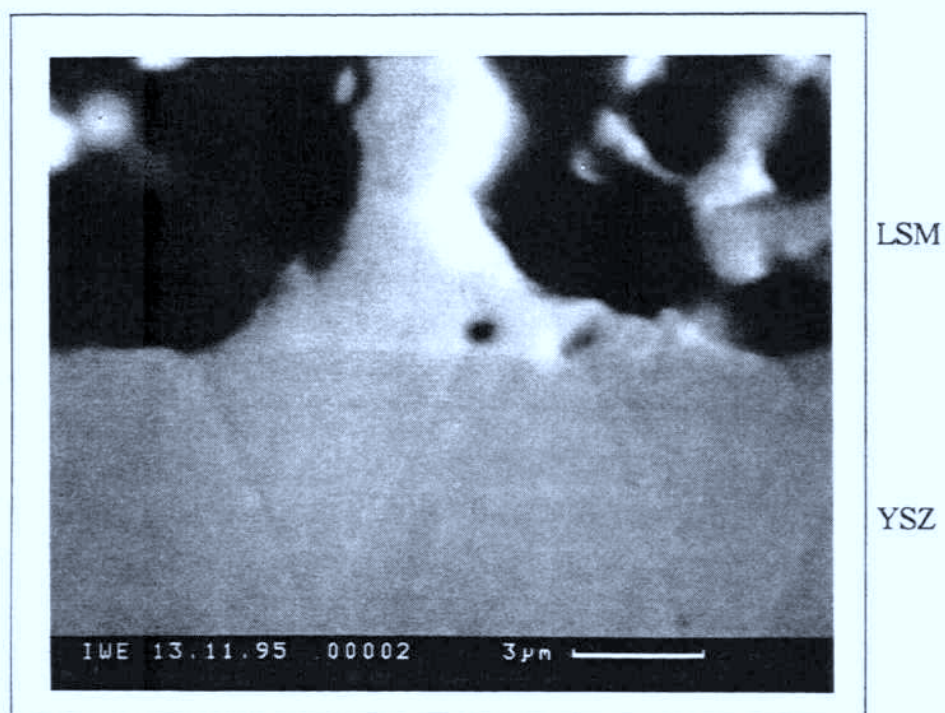


b) 50h bei 1623K

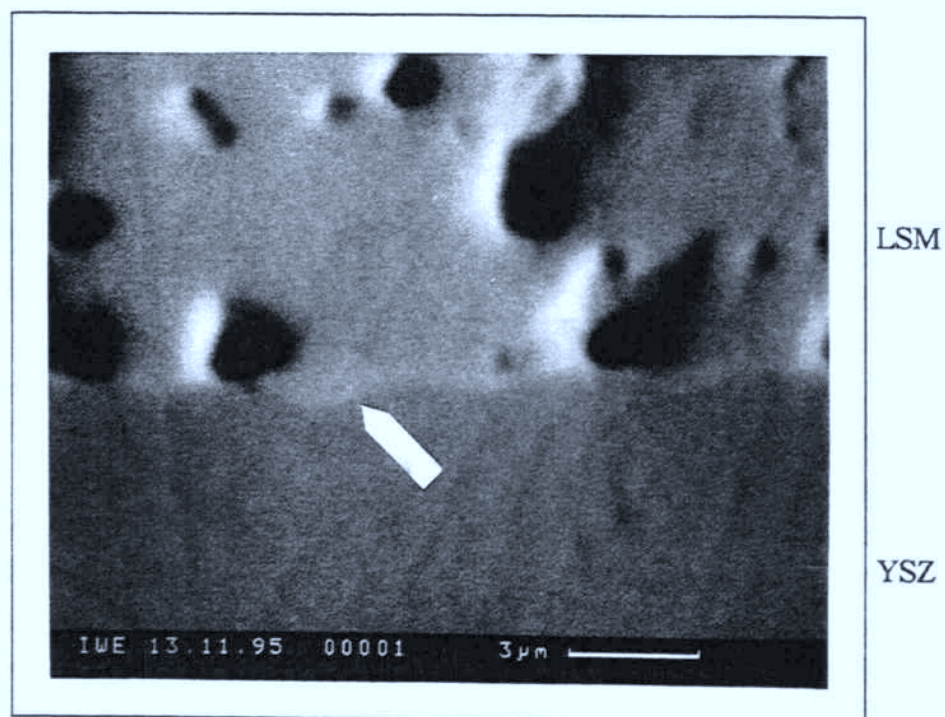


c) 400h bei 1623K

Bilder 50a-c: EDX step-scan Analysen der siebgedruckten $\text{La}_{0,75}\text{Sr}_{0,2}\text{MnO}_3$ -Perowskite auf YSZ

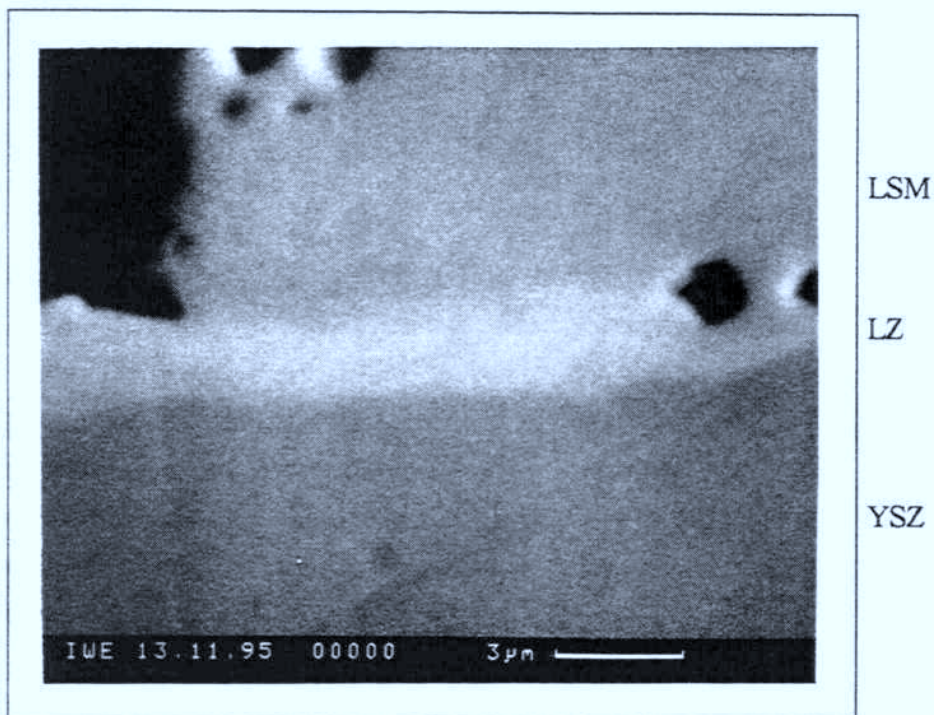


a) 470h bei 1323K



b) 50h bei 1623K

Bilder 51a-b: Rückstreuelektronenbilder der siebgedruckten $\text{La}_{0,75}\text{Sr}_{0,2}\text{MnO}_3$ -Perowskite auf YSZ

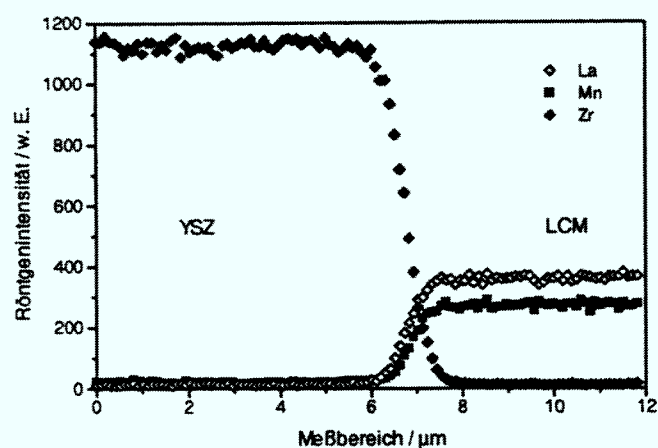


c) 400h bei 1623K

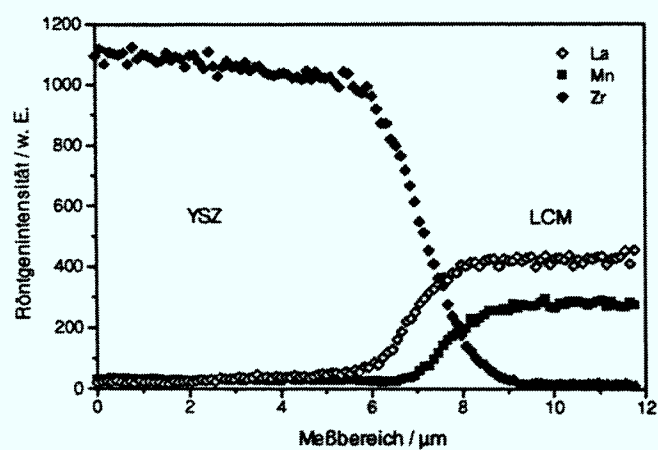
Bild 51c: Rückstreuelektronenbild eines siebgedruckten La_{0,75}Sr_{0,2}MnO₃-Perowskits auf YSZ

Die Bilder 51a-c zeigen im Querschliff die Rasterelektronenmikroskopaufnahmen der untersuchten LSM/YSZ Reaktionspaarungen. Schon in Bild 51b ist der helle Bildkontrast zwischen Perowskit und YSZ zu erkennen, der auf die Ausbildung einer sehr dünnen (<1µm) Zirkonatschicht schließen läßt. Die step-scan Messung, Bild 50b, wurde an der Stelle der vermeintlich dicksten Reaktionsschicht durchgeführt, um die bestmöglichen Meßergebnisse zu erzielen.

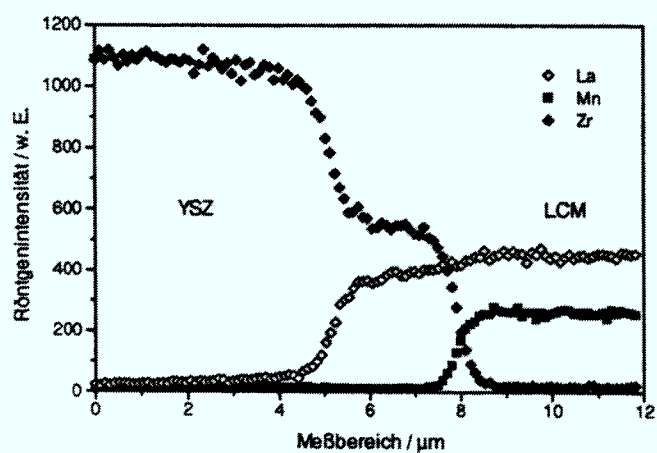
Die nachfolgenden Diagramme, Bilder 52a-c liefern die analogen Ergebnisse der Mikrosonden line-scan Messungen an LSM/YSZ Grenzflächen.



a) 470h bei 1223K



b) 50h bei 1623K



c) 400h bei 1623K

Bild 52a-c: Line-scan Messung für siebgedruckte $\text{La}_{0,75}\text{Ca}_{0,2}\text{MnO}_3$ -Perowskite auf YSZ

Zur Untersuchung auf mögliche Zirkonatphasenbildung an der Grenzschicht wurden pro Probe jeweils drei line-scan Analysen durchgeführt. Nach einer Auslagerungszeit von 470h bei 1323K zeigten sich noch keine Zirkonatschichten. Die Intensitätsverläufe der La-Messungen zeigten lediglich eine geringe Diffusion dieses Elements in das Elektrolytmaterial, Bild 52a.

Nach 50h Auslagerungszeit bei 1623K wurden deutlich flachere Profile der Kurvenverläufe an den Grenzschichten für die gemessenen Elemente La, Zr und Mn im Übergang LCM/YSZ aufgezeichnet, Bild 52b. Die Meßergebnisse lassen auf eine erhöhte Diffusion und eine möglicherweise unmittelbar bevorstehende $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ -Phasenbildung schließen, wie es auch aus Pulvermischungsexperimenten zu erwarten war. Ausgeprägte Stufen im Verlauf des Zr, die eine Reaktionsschicht eindeutig belegen, waren nicht nachzuweisen. Es ist aber nicht auszuschließen, daß bereits extrem dünne Zirkonatschichten gebildet wurden, das Auflösungsvermögen und die Empfindlichkeit der Mikrosondenanalytik in diesem Fall jedoch für einen Nachweis nicht ausreichten.

Nach 400h bei 1623K konnten bei allen Messungen Zirkonatschichten zwischen 2 und 4 μm nachgewiesen werden, Bild 52c.

Bild 53 zeigt eine Rasterelektronenmikroskopaufnahme (Rückstreuelektronenbild) der LCM/YSZ Grenzfläche im Querschliff nach der Auslagerung bei 1623K für 400h. Das Bild zeigt die helle Zirkonatschicht sowie einen Riß entlang der Zirkonat-YSZ Grenze, welcher möglicherweise während des Abkühlens aufgrund unterschiedlicher thermischer Ausdehnungskoeffizienten entstanden ist.

An sechs Punkten der Reaktionsschicht wurde die Zusammensetzung der entstandenen Phase mittels EDX-Analytik auf ihre chemische Zusammensetzung überprüft. Die gemittelten Werte sind der Tabelle 10 zu entnehmen. Die Werte für Zr und Y wurden zusammengefaßt, da das Auflösungsvermögen der EDX-Analytik nicht ausreicht, um genaue Unterscheidungen zwischen den beiden Elementanteilen zu treffen.

Perowskit	Mn	Ca	Zr+Y	La	Reaktionsprodukte
$\text{La}_{0.75}\text{Ca}_{0.2}\text{MnO}_3$	2	3	53	40	$\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$

Tab 10: Quantitative Analyse in at% der Kationenzusammensetzung für die Reaktionsprodukte an der YSZ/Perowskit-Grenzschicht nach Auslagerung bei 1623K für 400h.

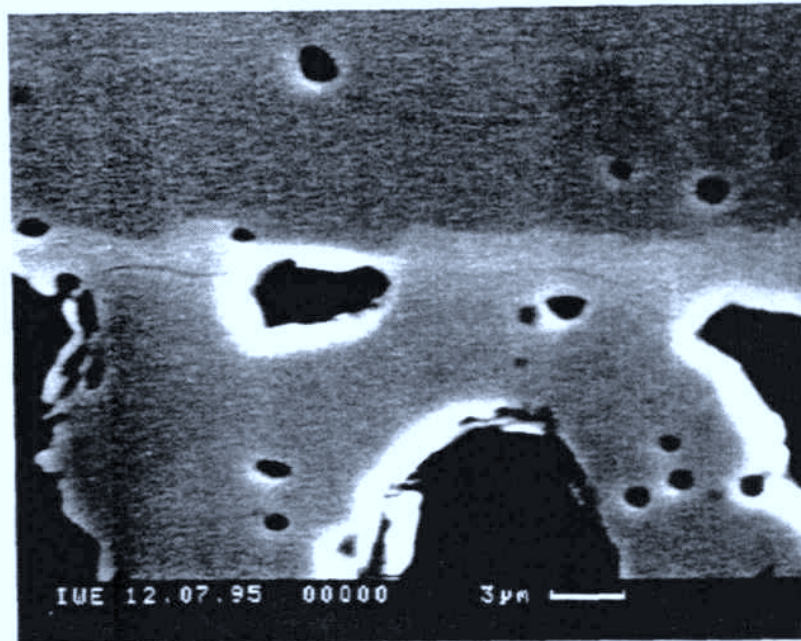


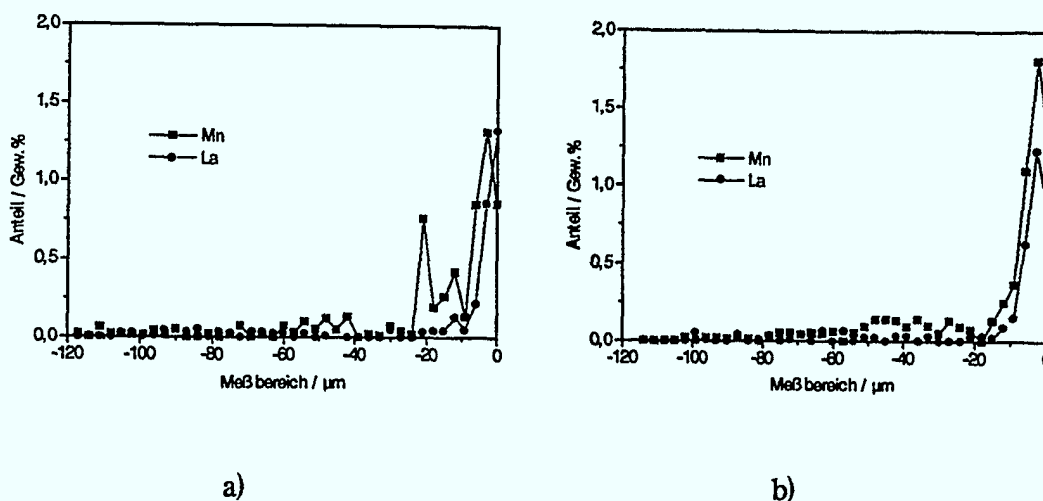
Bild 53: Rückstreuelektronenbild eines siebgedruckten $\text{La}_{0,75}\text{Ca}_{0,2}\text{MnO}_3/\text{YSZ}$ Reaktionspaares nach 400h bei 1623K

Der relativ hohe (Zr+Y)-Anteil ist darauf zurückzuführen, daß die dünne Reaktionsschicht nicht genau zu lokalisieren war und somit der Elektronenstrahl auch immer zu einer Röntgenemission der umgebenden Kationen führte, in diesem Fall auf Seiten des YSZ. Bei allen Meßpunkten wurden Signale für Ca und Mn registriert, so daß davon ausgegangen werden muß, daß diese Elemente zu einem geringen Anteil in der gebildeten Pyrochlorstruktur gelöst sein müssen.

4.3.3.6 Ergebnisse der Diffusionsprofilmessungen an siebgedruckten Proben

Die Erstellung von Diffusionsprofilen soll den Unterschied der La-Substitution durch Sr bzw. Ca auf die Mn Diffusion deutlich machen. Die Messungen erfolgten mit der Elektronenstrahlmikrosonde in Step-Scan Technik mit einem Abstand der Meßpunkte von $3\mu\text{m}$.

Die Profile der Mn-Diffusion der 1423K Auslagerung (470h) sind in den Bildern 54a+b dargestellt.



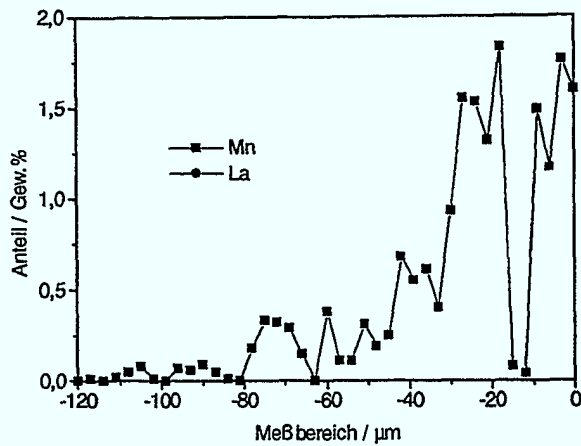
470h bei 1323K

Bilder 54a+b: Profile der Mn-Diffusion der 1423 K Auslagerung (470 h),
Siebdruckschicht: $\text{La}_{0,75}\text{Ca}_{0,2}\text{MnO}_3$

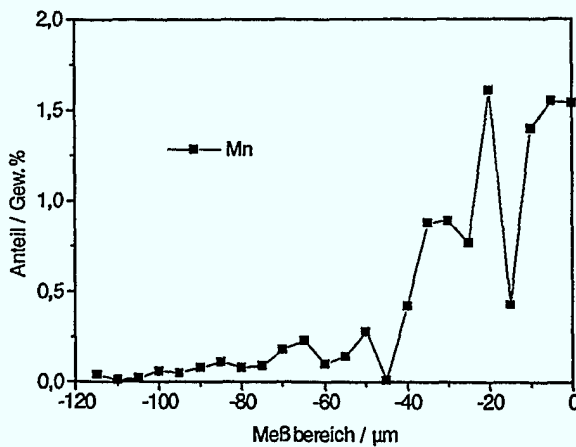
Wie in den Bildern 54a+b zu sehen ist, zeigten die Proben anstelle des erwarteten abfallenden Profilverlaufs teilweise starke Streuungen der Meßwerte. Eine Erklärung für diesen Effekt konnte nicht gefunden werden. Möglicherweise liegt die Ursache hierfür in der Erfassung unterschiedlicher Mn-Domänen, die im Falle der Maxima der Korngrenzendiffusion und im Falle der Minima der Diffusion im Korn zuzuordnen sind. Die unterschiedlichen Diffusionsarten sind für die Diffusion von Mn in YSZ bekannt und auch in der Literatur beschrieben /30/.

Die starke Streuung der Mn-Diffusion zeigte sich auch bei der Messung des Profils der 1623 K-50 h Auslagerung, Bild 55a-c.

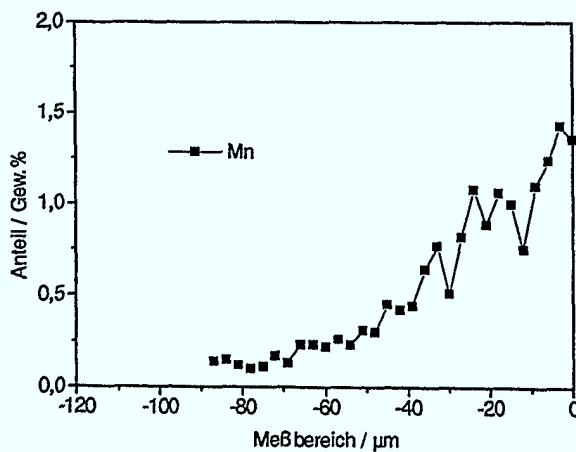
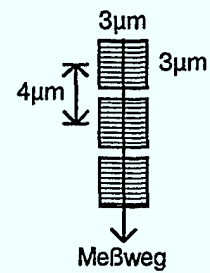
Die Messung wurde zunächst an einer anderen Stelle wiederholt, was jedoch zum gleichen Ergebnis der Mn-Meßwertstreuung führte. Um einen deutlichen Profilverlauf zu erhalten, wurde die Meßtechnik geändert. Zunächst wurde eine Rastertechnik verwendet, bei der Flächen von $3 \cdot 3 \mu\text{m}^2$ gerastert wurden. Die Abstände von Zentrum zu Zentrum der Rasterflächen betrug $4 \mu\text{m}$. Bild 55b zeigt das Ergebnis dieser Meßmethode. Die Mittelung der Mn-Konzentrationswerte über eine Rasterfläche führt zu einer deutlichen Glättung des Profils im Vergleich zur punktuellen Messung.



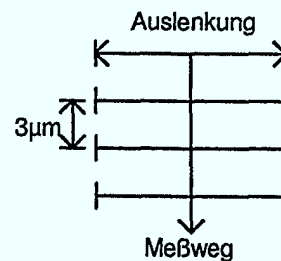
a): Punktmessung



b): Rastermessung



c): "Wobble-Technik"

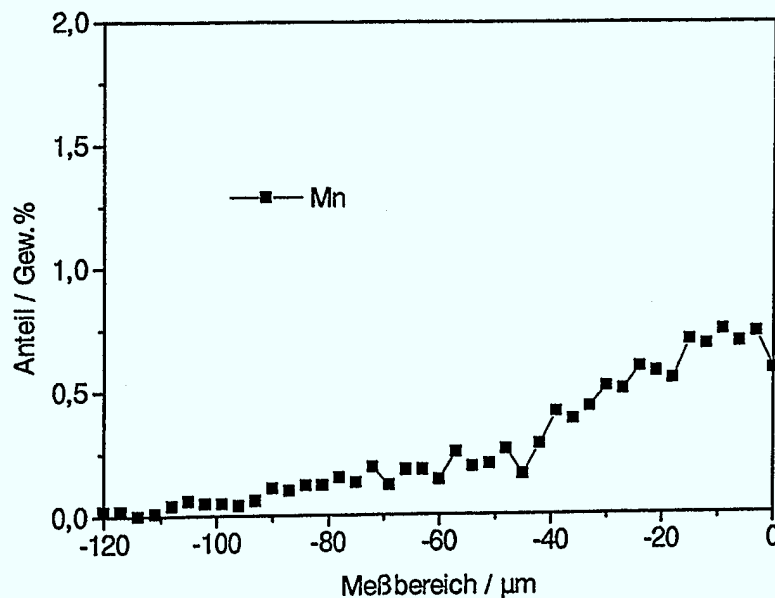


50h bei 1623K

Bild 55a-c: Diffusionsprofile der Mn-Diffusion in YSZ, ausgelagert bei 1623K für 50h, siebgedruckte Perowskite: $\text{La}_{0,75}\text{Ca}_{0,2}\text{MnO}_3$, Variation der Meßtechnik

Die Glättung des Profilverlaufs konnte durch eine weitere Meßmethode, der sogenannten "Wobble-Technik" nochmals verbessert werden, Bild 55c. Dazu wurde in Abständen von $3\mu\text{m}$ der Elektronenstrahl über eine Meßstrecke von mehreren μm parallel zur Grenzschicht YSZ/Perowskit über die Probe ausgelenkt. Die so erhaltenen Mittelungswerte geben die durchschnittliche Mn-Konzentration in Abhängigkeit vom Abstand zur Grenzfläche wieder. Die Eindringtiefe liegt bei der Verwendung des Ca-Perowskits bei etwa $100\mu\text{m}$.

Die Mn Diffusion in YSZ nach den längsten Auslagerungsbedingungen von 400h bei 1623K ist in Bild 56 dargestellt. Eine spezielle Meßtechnik war bei diesen Messungen nicht notwendig. Die Eindringtiefe betrug mehr als $120\mu\text{m}$, gemessen ab der detektierten Zirkonatschicht. Auffällig ist, daß die Diffusion des Mn einen geringeren Anfangswert zeigt als bei den Messungen in Bild 55. Dabei ist zu beachten, daß aufgrund der gebildeten $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ -Schicht die Messung der Diffusion erst in etwa $4\mu\text{m}$ Distanz zur Perowskitschicht stattfinden konnte. Wie bei den Untersuchungen an doppellagigen Schichten festgestellt werden konnte, zeigt die $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ -Schicht nur ein geringes Aufnahmevermögen für Mn, so daß sie als eine Art Diffusionsbarriere angesehen werden kann.



400h bei 1623K

Bild 56: Diffusionsprofile der Mn-Diffusion in YSZ nach Auslagerung bei 1623K für 400h, siebgedruckter Perowskit: $\text{La}_{0,75}\text{Ca}_{0,2}\text{MnO}_3$

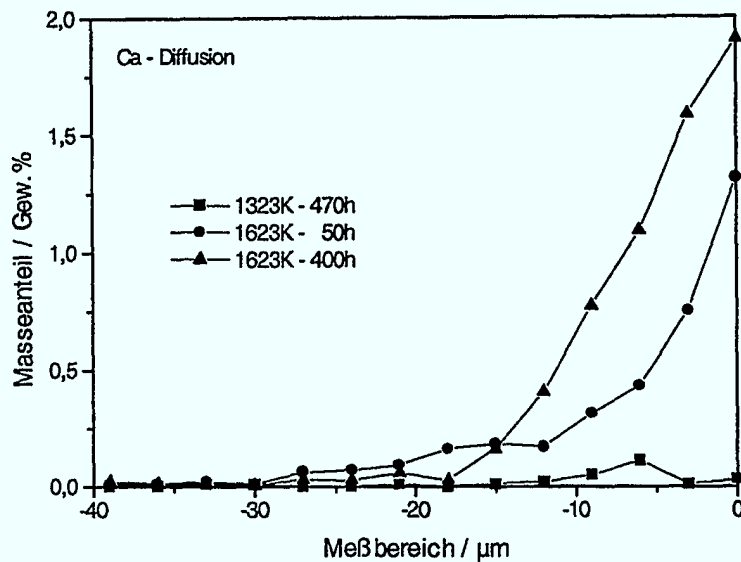


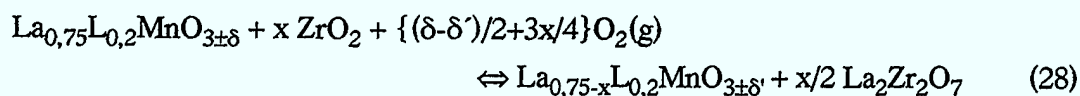
Bild 57: Ca-Diffusion aus siebgedruckten $\text{La}_{0,75}\text{Ca}_{0,2}\text{MnO}_3$ -Schichten auf YSZ nach verschiedenen Auslagerungsbedingungen

Die Ergebnisse der Messungen der Ca-Diffusion werden in Bild 57 gezeigt. Mit zunehmender Auslagerungstemperatur steigt der Ca-Anteil im YSZ. Hierbei ist zu erkennen, daß die Temperatur einen größeren Einfluß auf die Diffusion besitzt als die Auslagerungszeit, wie der unterschiedliche Kurvenverlauf der Messung nach 470h bei 1323K im Vergleich zur Messung nach 50h bei 1623K zeigte. Im Gegensatz zur Mn-Diffusion wurde die stärkste Ca-Diffusion bei der Probe gefunden, die bei 1623K für 400h ausgelagert worden ist.

4.3.3.7 Die Kompatibilität siebgedruckter Sr- und Ca-haltiger Perowskite in Verbindung mit YSZ

Beide Perowskitzusammensetzungen zeigten ab einer Reaktionstemperatur von 1623K nach 50h erste $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ -Reaktionsschichten an den Kontaktstellen zu YSZ. Die analogen Perowskitzusammensetzungen wiesen in den Pulvermischungsexperimenten $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ -Röntgenreflexe auf. Diese konnten im Falle der LSM Perowskits nach 20h bei 1673K und im Falle des LCM Perowskits nach 95h nachgewiesen werden. Erstaunlicherweise zeigten die Untersuchungen mit Hilfe der Elektronenstrahlmikrosonde, daß an Grenzschichten der

zweilagigen Pellets $\text{La}_{0,85}\text{Sr}_{0,1}\text{MnO}_3/\text{YSZ}$ nach 95h bei 1673K keine Zirkonatphase gebildet wurde, obwohl dies von Pulvermischungsexperimenten her vermutet werden konnte /26/. Eine Erklärungsmöglichkeit wäre auf Überlegungen von *Yokokawa et al.* /91/ zurückzuführen, wonach die Reaktion zwischen $(\text{La},\text{Sr})\text{MnO}_3$ und ZrO_2 in Abhängigkeit vom Sauerstoffangebot steht. Wendet man diese theoretische Betrachtung auf die hier verwendeten Perowskitzusammensetzungen an, so ergibt sich unter der Annahme, daß das $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$ -Verhältnis unverändert bleibt, für die $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ -Bildung die folgende Reaktionsgleichung:



mit $\text{L} = \text{Ca}, \text{Sr}$

Die $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ -Bildung wäre demnach ein oxidativer Reaktionsschritt, im Gegensatz zur stabilisierenden Mn-, bzw. Co-Diffusion in Zusammenhang mit der bereits diskutierten Zirkonatbildung, die einen Reduktionscharakter aufweist. Betrachtet man die unterschiedlichen Morphologien der Perowskitschichten aus Siebdruck- und Pelletformgebung durch uniaxiales Pressen, so erkennt man die folgenden wesentlichen Unterschiede: Die Perowskitschichten der zweilagigen Pellets lagen nach Auslagerung in der Größenordnung von 1mm, die siebgedruckten Perowskitschichten dagegen bei etwa 100µm. Weiterhin zeigten die gepreßten Perowskitlagen eine durchgehend dichtere Materialstruktur, wohingegen die siebgedruckten Schichten herstellungsbedingt eine viel lockere Struktur aufwiesen. Der zur $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ -Bildung notwendige Sauerstoff konnte demnach bei zweilagig gepreßten Reaktionskörpern schlechter die reaktionsfähigen Grenzflächen zwischen Perowskit und YSZ erreichen.

Im Unterschied zu Sr-substituierten Perowskiten zeigten die Ca-haltigen Perowskite ein Diffusionsvermögen des Ca im YSZ.

4.3.4 Ergebnisse der Untersuchungen an zweilagigen Schichten - Langzeitversuche

4.3.4.1 Untersuchungen mit Hilfe der Elektronenstrahlmikrosonde

Mit Hilfe der Mikrosondenanalytik wurden die Proben mit den Perowskitzusammensetzungen $\text{La}_{0,70}\text{Sr}_{0,3}\text{MnO}_3$ und $\text{La}_{0,65}\text{Sr}_{0,3}\text{MnO}_3$ im Querschliff untersucht. Die analogen Pulvermischungsexperimente zeigte ein hohes Inertverhalten dieser Perowskitzusammensetzungen gegenüber dem Elektrolytmaterial YSZ. Nach 200h

bei 1673K wies die unterstöchiometrische Verbindung $\text{La}_{0,65}\text{Sr}_{0,3}\text{MnO}_3$ mit YSZ keinerlei Zirkonatphase im Röntgendiffraktogramm [26] auf. Das gleiche Ergebnis lieferte der Langzeitversuch, wie in Abschnitt 4.3.2 beschrieben, jedoch wurde die tetragonale Phase des Baddeleyit nachgewiesen. Die stöchiometrische Zusammensetzung $\text{La}_{0,70}\text{Sr}_{0,3}\text{MnO}_3$ zeigte nach 200h bei 1673K geringe Spuren sowohl von der $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ - als auch von der SrZrO_3 -Phase. Diese Stöchiometrie zeigt somit etwa gleich große Aktivitäten von La und Sr, und kann als Grenzzusammensetzung für die jeweiligen Zirkonatphasenbildungen mit dem YSZ betrachtet werden.

Zur Untersuchung von möglicherweise ausgebildeten Zirkonatphasen wurden qualitative line-scan Messungen durchgeführt. Bild 58 ist ein typisches Beispiel einer line-scan Messung für die Probe $\text{YSZ}/\text{La}_{0,65}\text{Sr}_{0,2}\text{MnO}_3$ nach 2300h bei 1223K.

Das stellt die erfaßten Röntgenintensitäten für die Elemente La, Zr und Y am Grenzflächenbereich dar. Es ist keinerlei "Stufe" der La- bzw. Zr-Kurve zu erkennen, auf eine Zirkonatphase kann aus diesem Diagramm demnach nicht geschlossen werden. Eine Wiederholungsmessung an einer anderen Stelle führte zum gleichen Ergebnis. Das Verhältnis der Zr/Y Röntgenintensitäten zeigte keine Änderung im Meßbereich. Eine Baddeleyit-Phase, wie aus den Pulvermischungsversuchen bekannt, konnte hier nicht nachgewiesen werden.

Eine line-scan Messung an der analogen stöchiometrischen Probe $\text{YSZ}/\text{La}_{0,70}\text{Sr}_{0,3}\text{MnO}_3$ konnte nicht durchgeführt werden, da sich über den gesamten Probenkörper ein Spalt zwischen Perowskit und Elektrolytmaterial gebildet hatte. Ein Kontakt während der Auslagerung hatte dennoch stattgefunden, wie die Diffusion des Mn in das YSZ im Bild 60 zeigt.

Zahlreiche Meßpunkte im Perowskitmaterial am Grenzbereich zum YSZ und im entfernten Bereich (Abstand zum YSZ $> 30\mu\text{m}$) wurden zur quantitativen Analyse mit Hilfe der Elektronenstrahlmikrosonde untersucht. Die Messungen sollten Auskunft über Veränderungen der Perowskitzusammensetzung nach dem Auslagerungsversuch und damit Aufschluß über möglicherweise veränderte Stöchiometrieverhältnisse geben. Die Ergebnisse sind in Tabelle 11 und 12 wiedergegeben.

Eine Diffusion aus dem Elektrolytmaterial heraus hat in beiden Fällen nur in sehr geringem Maße stattgefunden. Die Werte für Y und Zr im Grenzbereich des Perowskits liegen nur geringfügig über der Nachweisgrenze.

Betrachtet man das Atomverhältnis A/B des Perowskits aus $(\text{La}+\text{Sr})/\text{Mn}$ zur Bewertung des Stöchiometrieverhältnisses, so wird deutlich, daß sich im Fall der unterstöchiometrischen Perowskitzusammensetzung ($\text{La}_{0,65}\text{Sr}_{0,3}\text{MnO}_3$) mit zunehmender

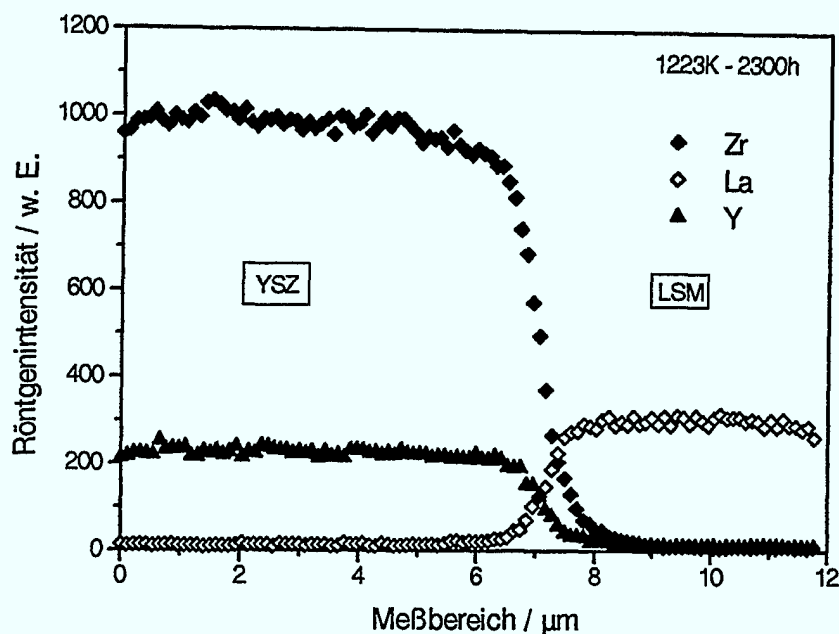


Bild 58: Line-scan Messung für YSZ/La_{0,65}Sr_{0,3}MnO₃ nach 2300h bei 1223K

Nähe zum Elektrolytmaterial das Zusammensetzungsverhältnis abweichend vom Sollwert 0,95 zum Stöchiometrieverhältnis 1,0 hin erhöht.

Die Veränderung hin zur Stöchiometrie mit Annäherung an die Grenze zum Elektrolytmaterial ist auf die Diffusion des Mn in YSZ zurückzuführen.

Die aufgeführten Werte beziehen sich auf die Gesamtzusammensetzung als Oxid. Die Werte für Sauerstoff wurden nicht bestimmt.

Die Bilder 59 und 60 zeigen die Profile der Mn-Diffusion. Es wird deutlich, daß die unterstöchiometrische Perowskitzusammensetzung (La_{0,65}Sr_{0,3}MnO₃) zu einer erheblich stärkeren Diffusion führte als die stöchiometrische Zusammensetzung (La_{0,70}Sr_{0,3}MnO₃).

Um nachzuweisen, daß während der Glühung ein gleichmäßiger Kontakt zwischen Perowskit und YSZ stattgefunden hatte, wurde im Falle der Probe mit Spalt zwischen den beiden Materialien im YSZ an 10 Punkten entlang des Spalts eine Bestimmung der Mn-Konzentration vorgenommen. Die Entfernung zum Perowskit betrug 30 μm .

Das Ergebnis ist in Bild 62 zu erkennen. Alle Messungen zeigten eine gleichmäßige Konzentration von Mn im YSZ. Es kann daher von einem Kontakt der Materialien während der Glühung ausgegangen werden. Die Spaltbildung trat deshalb mit größter Wahrscheinlichkeit während der Abkühlphase auf.

4. Ergebnisse und Diskussion

Messung im Randbereich des Perowskits

Nr	La / at%	Sr / at%	Mn / at%	Zr / at%	Y / at%	A/B
1	11,7	9,3	20,8	0,06	0,03	1,01
2	14,3	6,4	20,5	0,04	0,03	1,01
3	13,7	7,0	20,6	0,02	0,05	1,01
4	13,6	6,7	21,0	0,03	0,05	0,97
5	11,8	9,1	20,9	0,0	0,05	1,00
Ø	13,0	7,7	20,8	0,03	0,04	1,0

Messung im Perowskit

8	14,7	5,8	20,7	0,0	0,02	0,99
9	14,3	6,1	20,8	0,0	0,01	0,98
10	13,9	6,1	21,1	0,0	0,0	0,95
11	14,0	6,3	21,0	0,0	0,02	0,96
12	14,0	6,2	21,1	0,0	0,0	0,96
13	14,2	5,7	21,2	0,0	0,02	0,94
Ø	14,2	6,0	21,0	0	0,01	0,96

Theoretischer Wert für $\text{La}_{0,65}\text{Sr}_{0,3}\text{MnO}_3$

	13,1	6,1	20,2	-	-	0,95
--	------	-----	------	---	---	------

Tab. 11: Elementanalyse des Perowskits $\text{La}_{0,65}\text{Sr}_{0,3}\text{MnO}_3$ im Grenzbereich zu YSZ nach Auslagerung bei 2300 h bei 1223 K

Messung im Randbereich des Perowskits

Nr	La / at%	Sr / at%	Mn / at%	Zr / at%	Y / at%	A/B
1	13,8	6,5	20,9	0,0	0,07	0,98
2	14,2	6,3	20,7	0,01	0,07	0,99
3	13,8	7,1	20,4	0,02	0,05	1,03
4	13,6	7,4	20,4	0,01	0,07	1,03
5	13,6	7,1	20,7	0,0	0,04	1,00
6	14,1	6,4	20,5	0,18	0,12	1,00
7	13,8	6,8	20,7	0,0	0,07	0,99
Ø	13,8	6,8	20,6	0,01	0,07	1,00
Messung im Perowskit						
8	13,9	6,6	20,8	0,0	0,02	0,99
9	13,8	7,2	20,4	0,0	0,03	1,03
10	13,8	7,0	20,7	0,0	0	1,00
11	13,9	6,8	20,6	0,0	0,03	1,00
Ø	13,85	6,9	20,6	0	0,02	1,00
Theoretische Werte für $\text{La}_{0,70}\text{Sr}_{0,3}\text{MnO}_3$						
	14	6	20	-	-	1

Tab. 12: Quantitative Analyse des Perowskitmaterials $\text{La}_{0,70}\text{Sr}_{0,3}\text{MnO}_3$ nach Auslagerung bei 1223K für 2300h

Bild 59 belegt, daß die Diffusion von Mn im Falle des unterstöchiometrischen Perowskits selbst nach 300µm Eindringtiefe noch nachweisbar war.

Der Mn-Gehalt ist innerhalb einer leichten Streubreite etwa gleich groß, unabhängig von der Dicke des Spaltes zwischen Perowskit und YSZ. Der Randbereich des Perowskitmaterials wurde ebenfalls quantitativ analysiert und mit der Mitte der Schicht verglichen.

Tabelle 12 zeigt die einzelnen Meßergebnisse. Wie bei dem unterstöchiometrischen Perowskit $\text{La}_{0,65}\text{Sr}_{0,3}\text{MnO}_3$ konnte auch in diesem Fall kaum Zr oder Y nachgewiesen werden. Das Verhältnis von A/B (La+Sr/Mn) liegt bei allen Meßpunkten im Bereich der Vollstöchiometrie.

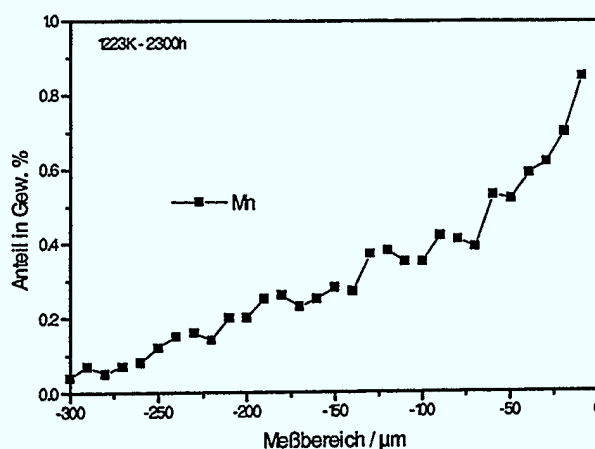


Bild 59: Mn-Diffusion für YSZ/ $\text{La}_{0,65}\text{Sr}_{0,3}\text{MnO}_3$ nach 2300h bei 1223K

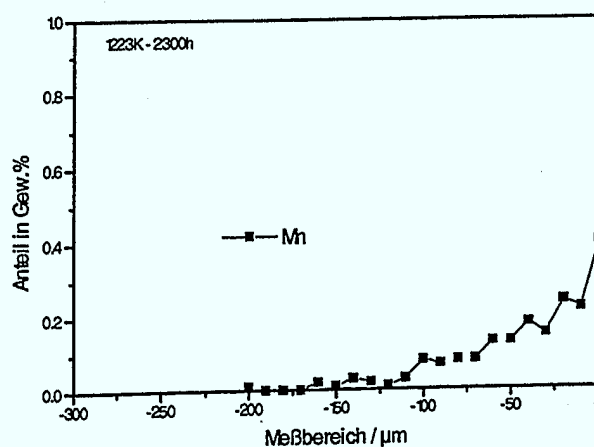


Bild 60: Mn-Diffusion für YSZ/ $\text{La}_{0,70}\text{Sr}_{0,3}\text{MnO}_3$ nach 2300h bei 1223K

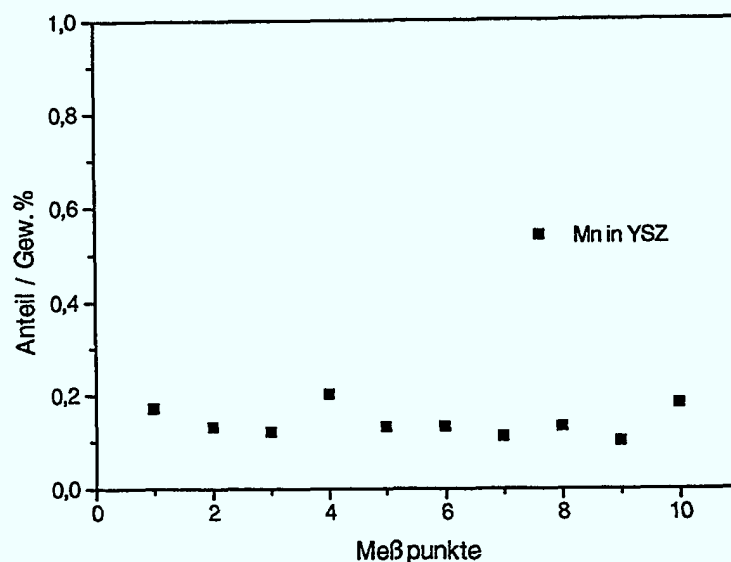


Bild 61: Mn-Gehalts im YSZ parallel zum Perowskit im Abstand von 30µm

4.3.4.2 Untersuchungen mit Hilfe des Rasterelektronenmikroskops

Neben den aufwendigen Untersuchungen an den Sr-haltigen Proben mit Hilfe der Elektronenstrahlmikrosonde, wurden acht weitere, zweilagige Versuchspaarungen auf eventuelle chemische Reaktionen mit Hilfe des Rasterelektronenmikroskops/EDX untersucht. Für alle Reaktionspaarungen waren die Auslagerungsbedingungen: $T = 1223\text{K}$, $t = 2300\text{h}$, Luft.

Es handelt sich dabei um die folgenden Paarungen von YSZ und Perowskit, Tab 13:

YSZ/ $\text{La}_{0,84}\text{Sr}_{0,16}\text{MnO}_3$	YSZ/ $\text{La}_{0,80}\text{Ca}_{0,2}\text{MnO}_3$
YSZ/ $\text{La}_{0,79}\text{Sr}_{0,16}\text{MnO}_3$	YSZ/ $\text{La}_{0,75}\text{Ca}_{0,2}\text{MnO}_3$
YSZ/ $\text{La}_{0,79}\text{Sr}_{0,16}\text{Mn}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{O}_3$	YSZ/ $\text{La}_{0,80}\text{Ca}_{0,2}\text{Mn}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{O}_3$
YSZ/ $\text{La}_{0,75}\text{Sr}_{0,2}\text{Mn}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{O}_3$	YSZ/ $\text{La}_{0,75}\text{Ca}_{0,2}\text{Mn}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{O}_3$

Tab. 13: Mittels REM/EDX untersuchte Versuchspaarungen, langzeitausgelagert:
 $T = 1323\text{K}$, $t = 2300\text{h}$

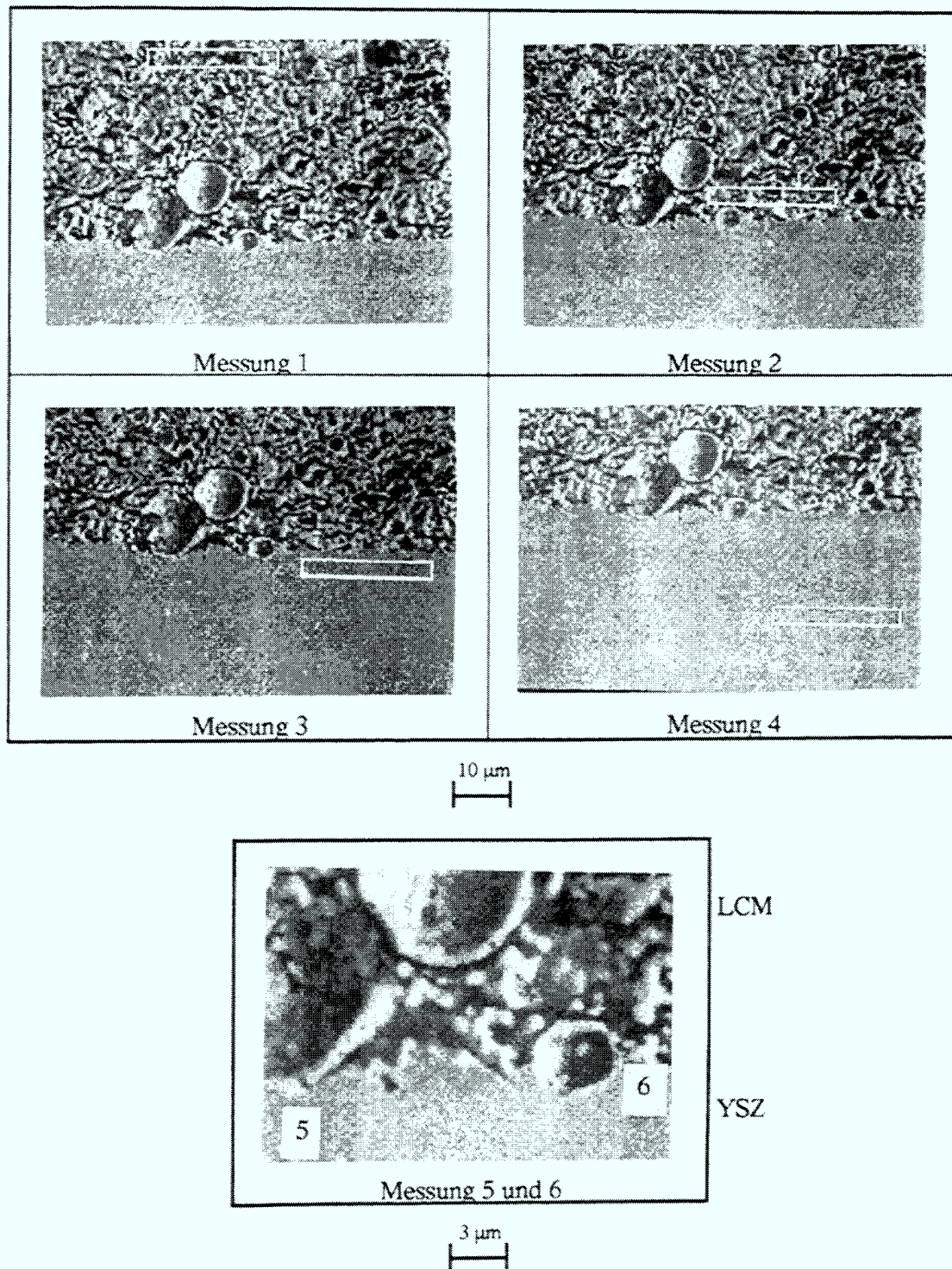


Bild 62a-e: Rasterelektronenbilder der Meßbereich für EDX-Analysen an LCM/YSZ-Paarungen nach Langzeitauslagerungen $T=1323\text{K}$, $t=2300\text{h}$

Alle Proben wurden als Querschliff untersucht. Es erfolgten an jeder Probe sechs einzelne Messungen:

Je zwei Messungen wurden an Flächen im Perowskitmaterial bzw. im YSZ vorgenommen. Die Analysen wurden anhand von $5 \cdot 20 \mu\text{m}^2$ großen Flächen durchgeführt, um einen möglichst hohen Durchschnittswert des Analysenbereichs zu erhalten. Die Abstände dieser Meßbereiche zur jeweils angrenzenden Schicht betrugen etwa $25 \mu\text{m}$. Zusätzlich wurden Analysenbereiche der gleichen Größenordnung parallel zum Grenzbereich im mittleren Abstand von etwa $5 \mu\text{m}$ untersucht. Um Hinweise auf möglicherweise gebildete Zirkonatschichten im direkten Grenzbereich von YSZ und Perowskit zu erhalten, wurden zusätzlich je zwei Punktmessungen am Grenzrand von YSZ zum Perowskit hin durchgeführt. Diese Punktanalysen wurden nicht im Perowskitmaterial vorgenommen, da die Zirkonatphasenbildungen immer nur im Bereich des YSZ stattfinden. Die Bilder 62a-e zeigen am Beispiel der Reaktionspaarung YSZ/ $\text{La}_{0,80}\text{Ca}_{0,2}\text{MnO}_3$ die analysierten Bereiche. Die detaillierten Ergebnisse der einzelnen EDX-Analysen für Reaktionspaarungen mit Sr-haltigen Perowskiten und Ca-haltigen Perowskiten finden sich im Anhang.

Die durchgeführten Analysen gaben bei allen untersuchten Reaktionspaarungen keinerlei Hinweise auf mögliche Zirkonatphasenbildungen. Lediglich Interdiffusion konnte nachgewiesen werden, wobei vornehmlich Mn, Co, Ca und La in YSZ hineindiffundierten und teilweise auch geringe Mengen von Zr im Perowskit im Gegensatz zu Y nachzuweisen war.

Dieses Ergebnis steht in Übereinstimmung mit den Untersuchungen an den entsprechenden Reaktionspaarungen, die an Pulvermischungen anhand von XRD-Analysen durchgeführt wurden. Über Grenzflächenreaktionen, die unterhalb des Auflösungsvermögens der EDX-Analytik liegen, kann an dieser Stelle keine Aussage gemacht werden.

4.4 Löslichkeitsverhalten von Ca, Mn und Co in YSZ

Wie im experimentellen Teil beschrieben, wurden die Pellets bei $T = 1723\text{K}$ für 5h geglüht. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wurden die in einem Mörser zerpulverten Proben mit Hilfe der Röntgenbeugung die Phasen identifiziert und Gitterparameterbestimmungen durchgeführt. Die Ermittlungen der Löslichkeitsgrenzen erfolgte aus extrapolierten Werten der Gitterparameterbestimmungen.

4.4.1 Bestimmung der Löslichkeitsgrenze im System Ca-YSZ

Das Ergebnis für das Ca-haltige YSZ ist in Bild 63 wiedergegeben. Die Zugabe von CaO zum YSZ führte im Löslichkeitsbereich zu einer kontinuierlichen Vergrößerung der kubischen Elementarzelle entsprechend des Vergard'schen Gesetzes. Die Löslichkeitsgrenze lag bei einem Ca-Anteil von 11Mol%. Oberhalb der Löslichkeitsgrenze kam es zur Bildung von CaZrO_3 , das ab einem Ca-Anteil von 12Mol% eindeutig identifiziert werden konnte. Die Vergrößerung der Elementarzelle nahm auch mit weiterer CaZrO_3 -Bildung zu, da es in Folge der Zirkonatbildung zu einer relativen Y-Anreicherung in der verbleibenden YSZ-Phase kommt.

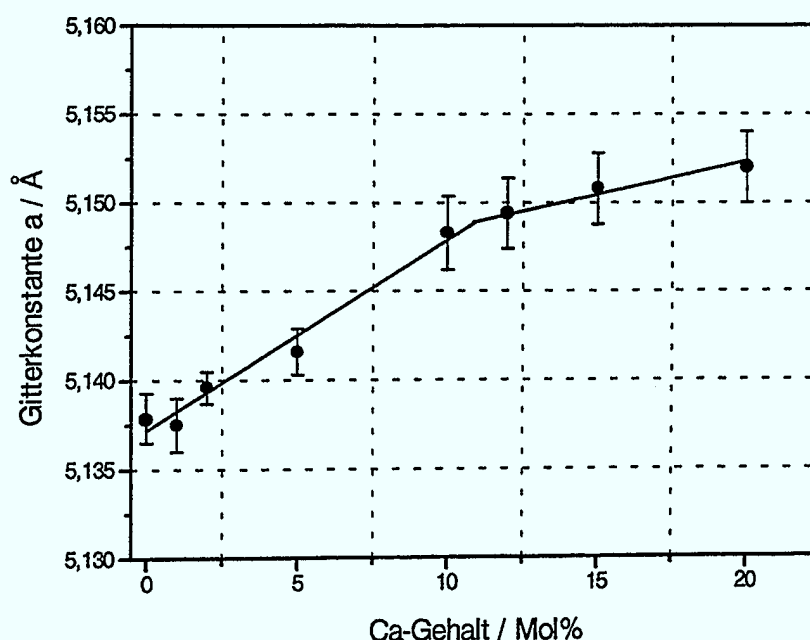


Bild 63: Gitterparameter im System Ca-YSZ

4.4.2 Bestimmung der Löslichkeitsgrenze im System Mn-YSZ

Das Ergebnis für das Mn-haltige YSZ gibt Bild 64 wieder. Die Gitterkonstante nahm mit zunehmendem Mn-Anteil ab. Ab 13Mol% Mn in YSZ konnten erste schwache Röntgenreflexe von Mn_3O_4 festgestellt werden. Die Gitterkonstantenveränderung setzte sich darüberhinaus nicht mehr linear fort. Ein nominell erhöhter Mn-Anteil auf 15Mol% zeigte wieder steigende Werte der YSZ-Gitterkonstanten. Eine genaue Analyse der Röntgenreflexe zeigte eine Aufspaltung, die ab dem h k l-Reflex 2 0 0 deutlich wurde. Die

Bilder 65a und 65b veranschaulichen die Beugungsmuster der Röntgenreflexe für die $h k l$ -Ebenen 2 0 0 und 3 1 1. Bild 65a läßt deutlich zwei Intensitätsmaxima erkennen. Die zwei Kurven unterhalb des Gesamtintensitätsverlaufs geben die per Computer modellierten Integralflächen für die zu bestimmenden Anteile der jeweiligen Phase wieder. Für den Reflex 2 0 0 konnte der $K\alpha_2$ -Reflex nur durch Bestimmung des Wendepunktes festgelegt werden. Für den Reflex 3 1 1 war dies mit Hilfe einer per Computer modellierten Gaussverteilung möglich. Bild 65b zeigt eine deutliche Veränderung des normalen Röntgenreflexes aufgrund der stärker divergierenden Beugungsmuster der zwei kubischen Phasen bei zunehmendem Beugungswinkel, im Vergleich zu einem normalen Reflexverlauf. Bestimmt man die zugehörigen Werte der Gitterparameter für die zwei kubischen YSZ-Phasen, so ergeben sich Werte, die deutlich über dem Gitterkonstantenwert liegen, der bei Sättigung durch hinzugeführte Mn-Anteile erreicht wurde. Benutzt man die erstellte Löslichkeitskurve zur Bestimmung des Mn-Gehalts dieser zwei nebeneinander vorliegenden YSZ-Phasen, so erhält man 3,3 bzw. 7,0 Mol% Mn-Anteil.

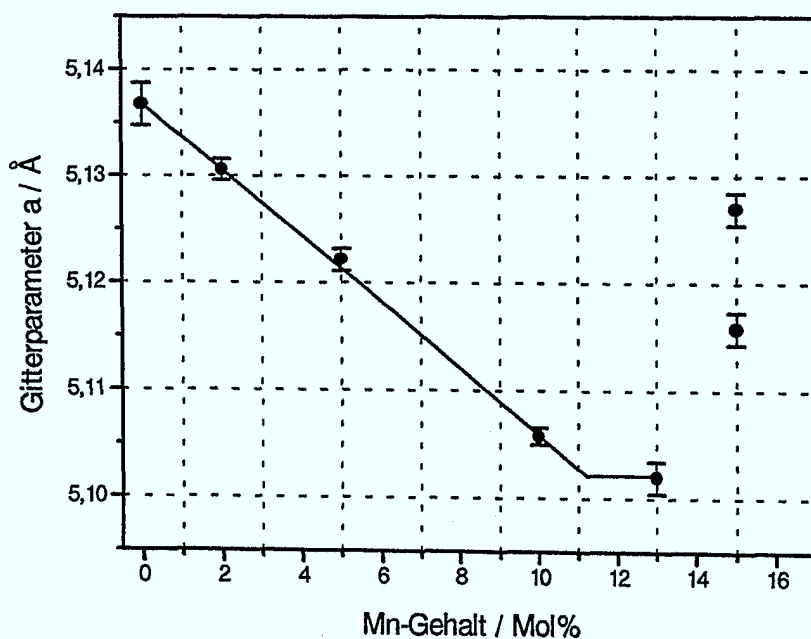
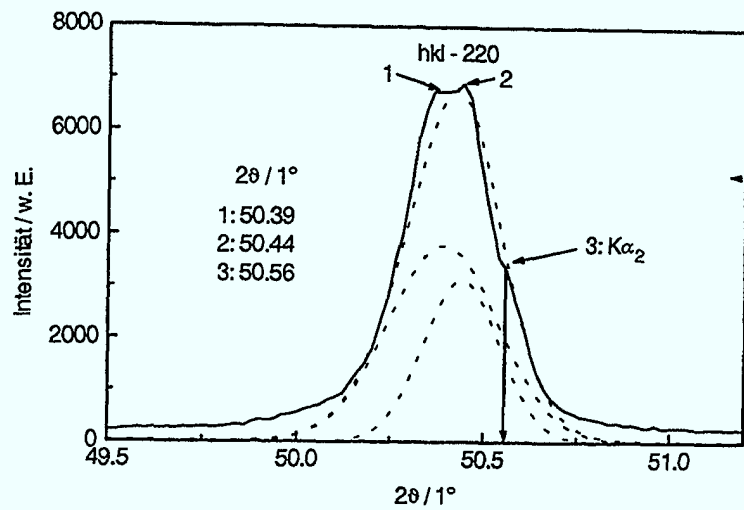
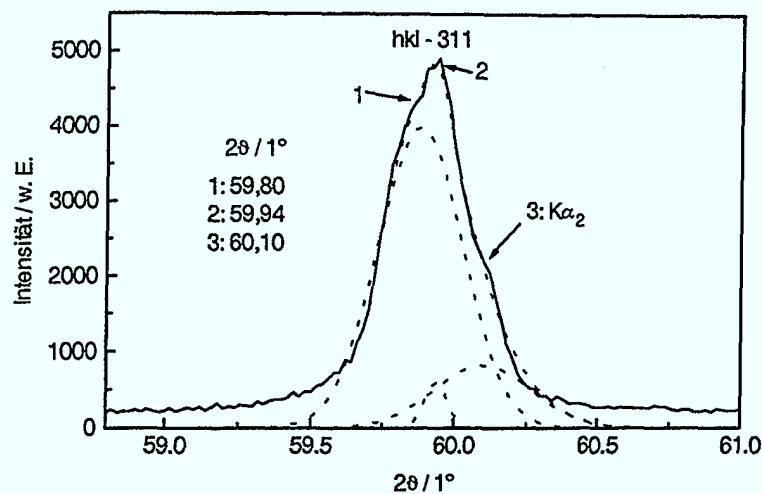


Bild 64: Gitterparameter im System Mn-YSZ



a)



b)

Bild 65a+b: Röntgenbeugungsaufnahmen der 2 2 0 und 3 1 1 Reflexe von YSZ mit einem nominellen Mn-Anteil von 15Mol%

4.4.3 Bestimmung der Löslichkeitsgrenze im System Fe-YSZ

Die Auswertung der XRD-Messungen für das System Fe-YSZ ist in Bild 66 dargestellt. Die Gitterkonstante nahm im Löslichkeitsbereich kontinuierlich mit zunehmendem Fe-Gehalt gemäß des Vergard'schem Gesetz ab. Die Abweichung bei 8Mol% Fe ist vermutlich auf eine Ungenauigkeit im YSZ/Fe Verhältnis zurückzuführen. Die ersten, sehr schwachen Beugungsmuster für Fe_2O_3 -Ausscheidungen wurden bei 10Mol% Fe in YSZ festgestellt.

Die Extrapolation der Werte der Gitterparameterveränderung und der Geraden nach Fe_2O_3 -Ausscheidung ergab eine Löslichkeitsgrenze von 9,4Mol% Fe in YSZ.

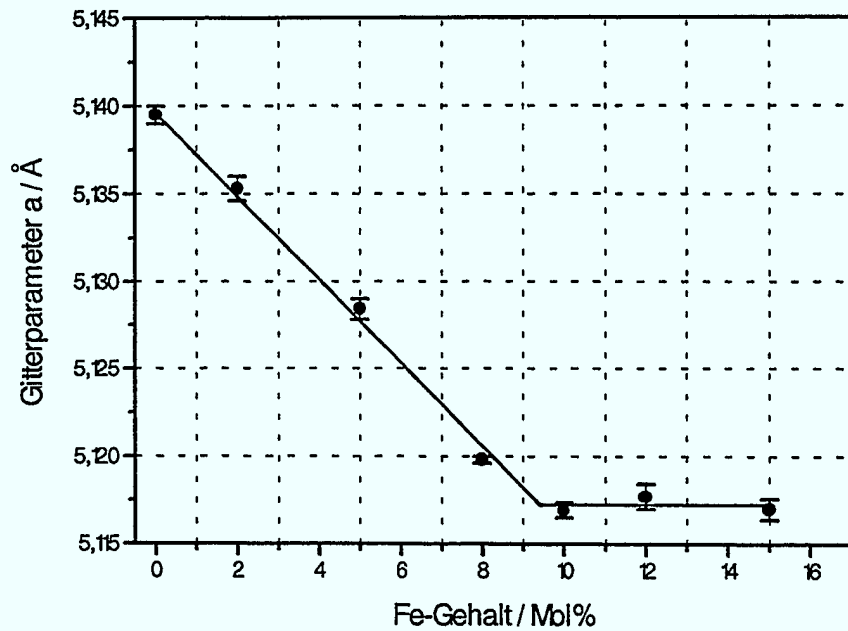


Bild 66: Gitterparameter im System Fe-YSZ

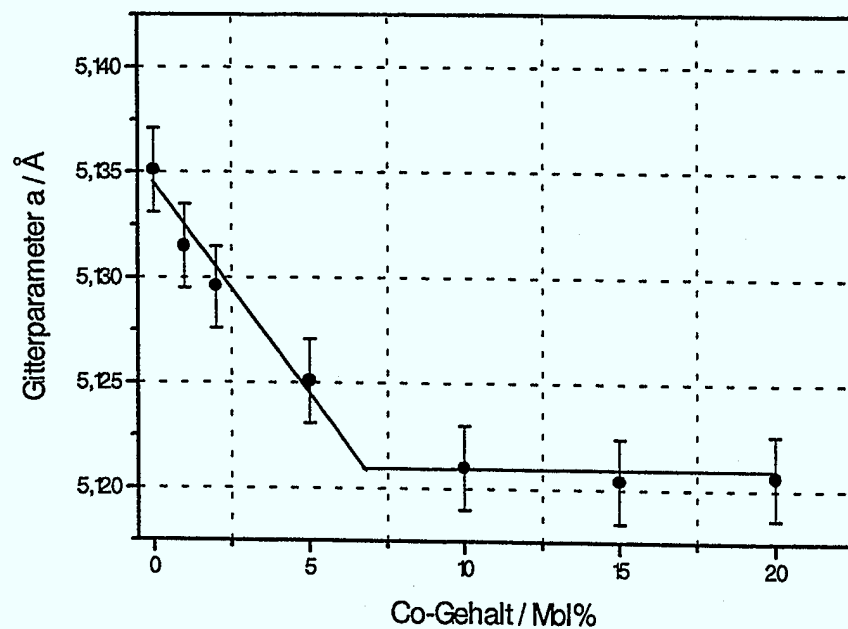


Bild 67: Gitterparameter im System Co-YSZ

4.4.4 Bestimmung der Löslichkeitsgrenze im System Co-YSZ

Das Ergebnis für das System Co-YSZ ist in Bild 67 dargestellt. Die Gitterkonstante nimmt kontinuierlich mit zunehmendem Co-Anteil ab. Bei einem Co-Anteil von 10Mol% konnte Co_3O_4 nachgewiesen werden. Die Gitterkonstante des Co-haltigen YSZ blieb ab etwa 7Mol% Co unverändert. Ab 20Mol% Co im YSZ waren weitere Röntgenreflexe erkennbar, die dem CoO zugeordnet werden konnten.

4.4.5 Das Löslichkeitsverhalten von MO_x (M=Ca, Mn, Fe, Co) in YSZ

Die röntgenographischen Untersuchungen zeigten die unterschiedlichen Änderungen der YSZ-Gitterkonstanten in Abhängigkeit von Art und Konzentration des zugeführten Fremdkations. Die Zugabe von Ca im YSZ Gitter führte im Löslichkeitsbereich zu einer linearen Vergrößerung der Gitterkonstanten, entsprechend dem Vergard'schem Gesetz, da Ca^{2+} (0.112 nm) einen größeren Ionenradius besitzt als Zr^{4+} (0.084 nm) und Y^{3+} (0.1019 nm) /19/. Die Löslichkeit von CaO in reinem ZrO_2 ist bekannt und wurde in Abschnitt zwei bereits diskutiert. Ebenso bekannt ist die Bildung der perowskitischen Phase CaZrO_3 ab einer Zugabe von mehr als 20Mol% CaO. Das Dreiphasensystem ZrO_2 - Y_2O_3 -CaO ist bisher nicht erforscht, jedoch existiert ein theoretisch errechnetes Dreiphasendiagramm von *Yokokawa et al.* /73/. Diese Autoren berechneten für 1673 K, daß die Löslichkeitsgrenze bei 10,5Mol% CaO in YSZ liegt. Darüber hinaus kommt es nach dieser Berechnung zur Ausscheidung von CaZrO_3 . Die Auswertung der röntgenographischen Untersuchungen zeigte eindeutige Röntgen-beugungsmuster von CaZrO_3 bei einer Ca-Zugabe von 12Mol%. Die Extrapolation zur Bestimmung der Löslichkeitsgrenze ergab mit 11Mol% Ca einen Wert, der mit dem Wert der theoretischen Berechnung sehr gut übereinstimmt. Die weitere Zunahme der Gitterkonstanten läßt sich auf die relative Anreicherung von Y_2O_3 in YSZ aufgrund des fehlenden Zr-Anteils zurückführen, das zur Bildung des Zirkonats benötigt wird.

Die Aufnahme von Mn, Fe und auch von Co führte zu einer stetigen Verkleinerung des YSZ Gitterparameters. Die Abnahme des Gitterparameters schreitet bei Zugabe von Mn zu YSZ stärker voran als bei Zugabe von Co. Für beide Elemente wurde das Vorhandensein der Oxidationsstufe zwei festgestellt. Die entsprechenden Ionenradien wurden für die Koordinationszahl acht nach *Shannon* /19/ für Mn^{2+} mit 0.096nm und für Co^{2+} mit 0.090nm angegeben. Für die Oxidationsstufen drei und der Koordinationszahl acht sind keine Ionenradien bekannt, da die achtfache Koordination mit Sauerstoff (Ionenradius 0.140nm) nicht stabil ist. In allen drei Fällen kann die Abnahme der Gitterkonstanten nicht

über die Ionenradien erklärt werden, da hierdurch nur eine geringfügige Änderung möglich wäre. Vergleicht man aber die vorhandenen Ergebnisse mit Untersuchungen des Löslichkeitsverhaltens von MgO (Ionenradius Mg^{2+} : 0,089nm), so erkennt man eine vergleichbare Abnahme der Gitterkonstanten /92/. Eine Begründung für dieses Verhalten wurde in den Untersuchungen von *Ellis et al.* /93/ gegeben. Dort wurde festgestellt, daß Sauerstofffehlstellen im kubischen YSZ zu Verschiebungen der Sauerstoffionen in der Umgebung der Fehlstelle führen. Die Zugabe der niedervalenten Kationen Mn^{2+} oder Co^{2+} hat eine starke Erhöhung der Leerstellenkonzentration zur Folge. Hieraus wiederum resultiert eine Gitterrelaxation, die insgesamt zu einer Verkleinerung des Gitterparameters führt.

Wird die Löslichkeitsgrenze überschritten, kommt es zur Ausscheidung von Mn_3O_4 bzw. CoO und Co_3O_4 . Sowohl Mn als auch Co führten bis zu den untersuchten Zugaben nicht zu einem Mischoxid mit ZrO_2 oder Y_2O_3 .

Für Fe^{3+} wird bei kubischer Sauerstoffkoordination ein Ionenradius von 0,078 nm angegeben /19/ und für möglicherweise auch vorliegendes Fe^{2+} ein Wert von 0,092 nm. Sollte ausschließlich das dreiwertige Ion vorliegen, so kann die Gitterparameterreduzierung auf den kleineren Wert gegenüber Zr^{4+} und Y^{3+} diskutiert werden. Sollte auch das niedervalente Fe^{2+} vorliegen, so gilt das bereits für Mn^{2+} und Co^{2+} gesagte.

Nicht eindeutig zu klären ist das Verhalten des YSZ nach Auftreten der Mn_3O_4 -Ausscheidung. Die Bildung zweier kubischer YSZ-Phasen mit unterschiedlichen jedoch vergrößerten Gitterkonstanten konnte im Falle der Co- oder Fe-Addition nicht beobachtet werden. Begleitet wurde dieser Effekt von leichten Verschiebungen der Reflexe der Mn_3O_4 -Phase zu höheren Beugungswinkeln im Röntgendiffraktogramm. Dies ist gleichzusetzen mit der verkleinerten Gitterkonstanten der Spinellphase. Diese Effekte lassen vermuten, daß ein Teil des Zr in die Mn_3O_4 -Phase mit eingebaut wird. Diese Anteile fehlen im verbleibenden YSZ und es kommt zu einem Anstieg der Gitterkonstanten.

Hartmanova et al. /85/ beobachteten für das System ZrO_2 - Y_2O_3 - Co_2O_3 einen Wechsel zwischen abfallenden und ansteigenden Werten bei der Bestimmung der YSZ-Gitterkonstanten mit zunehmendem Co_2O_3 -Anteil. Als Erklärung hierfür wurde die mögliche Verteilung der Co-Ionen auf Zr-Gitterplätze oder aber auf Zwischengitterplätze diskutiert. Möglicherweise kann diese Erscheinung auch für das System ZrO_2 - Y_2O_3 - Mn_3O_4 erwogen werden. Die unterschiedliche Verteilung der Mn-Ionen im YSZ Gitter könnte eine Erklärung für die zwei verschiedenartigen YSZ-Phasen sein. In diesem Zusammenhang steht auch die Verarmung an Zr, die einen Einfluß auf die Verteilung der Mn-Ionen auf Zwischengitter- bzw. Zr-Gitterplätze nehmen kann. Von welchen Bedingungen bei der Steuerung dieser Verteilung bzw. Zr-Verarmung ausgegangen werden muß, bleibt an dieser Stelle unklar.

4.5 Ergebnisse zu Messungen der elektrischen Leitfähigkeit

4.5.1 Elektrische Leitfähigkeit der Perowskite

4.5.1.1 Elektrische Leitfähigkeit der LSMC-Perowskite

Alle untersuchten Sr/Co-haltigen Perowskite zeigten Halbleitereigenschaften (Bild 68a+b). Die elektrische Leitfähigkeit der $\text{La}_{0,95-x}\text{Sr}_x\text{Mn}_{1-u}\text{Co}_u\text{O}_3$ -Perowskite erhöhte sich mit zunehmenden Sr-Gehalt. Für die Perowskite mit einem Co-Anteil von 10at% auf den Mn-Gitterplätzen wurde kontinuierliche Steigerung mit zunehmendem Sr-Gehalt deutlich. Die Messungen für die Perowskite mit $\text{Co} = 0,2$ ließen einen deutlichen Anstieg der elektrischen Leitfähigkeit ab $\text{Sr} = 0,3$ erkennen. Vergleicht man die Perowskite mit einem Co-Gehalt von $u = 0,1$ mit $u = 0,2$, so erkennt man, daß mit höherem Co-Gehalt die absoluten Werte der elektrischen Leitfähigkeit leicht abnehmen.

Ein Übergang vom Halbleiterverhalten zum metallischen Charakter konnte aus keiner Messung nachgewiesen werden.

Die unter der Annahme des Mechanismus des kleinen Polarons aus den Arrhenius-Auftragungen, Bild 69a+b, berechneten Werte der jeweiligen Aktivierungsenergie werden in Tab. 13 wiedergegeben.

Zusammensetzung	Aktivierungsenergie E_a / eV
$\text{La}_{0,95}\text{Mn}_{0,9}\text{Co}_{0,1}\text{O}_3$	$T \geq 770\text{K}: 0,15 / T \leq 770\text{K}: 0,22$
$\text{La}_{0,79}\text{Sr}_{0,16}\text{Mn}_{0,9}\text{Co}_{0,1}\text{O}_3$	0,07
$\text{La}_{0,65}\text{Sr}_{0,3}\text{Mn}_{0,9}\text{Co}_{0,1}\text{O}_3$	0,03
$\text{La}_{0,55}\text{Sr}_{0,4}\text{Mn}_{0,9}\text{Co}_{0,1}\text{O}_3$	0,009

a) 10at% Co auf Mn-Gitterplätze

Zusammensetzung	Aktivierungsenergie E_a / eV
$\text{La}_{0,95}\text{Mn}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{O}_3$	$T \geq 770\text{K}: 0,20 / T \leq 770\text{K}: 0,21$
$\text{La}_{0,79}\text{Sr}_{0,16}\text{Mn}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{O}_3$	0,10
$\text{La}_{0,65}\text{Sr}_{0,3}\text{Mn}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{O}_3$	0,12
$\text{La}_{0,55}\text{Sr}_{0,4}\text{Mn}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{O}_3$	0,04

b) 20at% Co auf Mn-Gitterplätze

Tab. 13b: Aktivierungsenergien für Perowskite mit Co auf Mn-Gitterplätzen

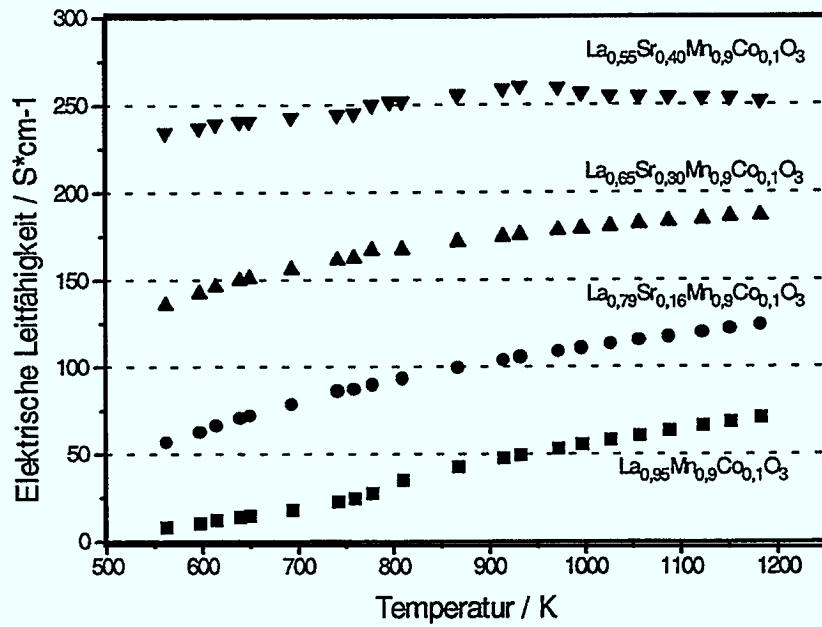


Bild 68a: Temperaturabhängigkeit der elektrischen Leitfähigkeit für Perowskite mit einem Co-Gehalt von $u = 0,1$

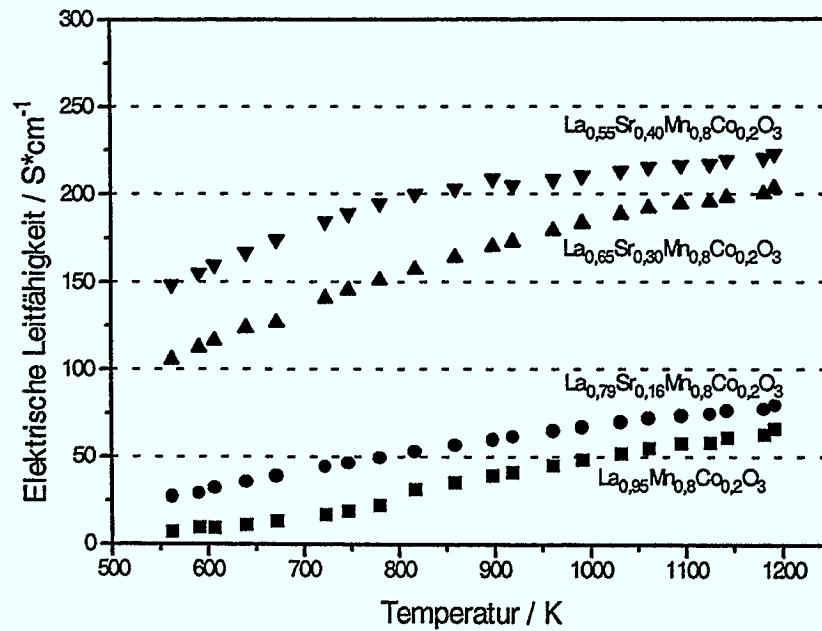


Bild 68b: Temperaturabhängigkeit der elektrischen Leitfähigkeit für Perowskite mit einem Co-Gehalt von $u = 0,2$

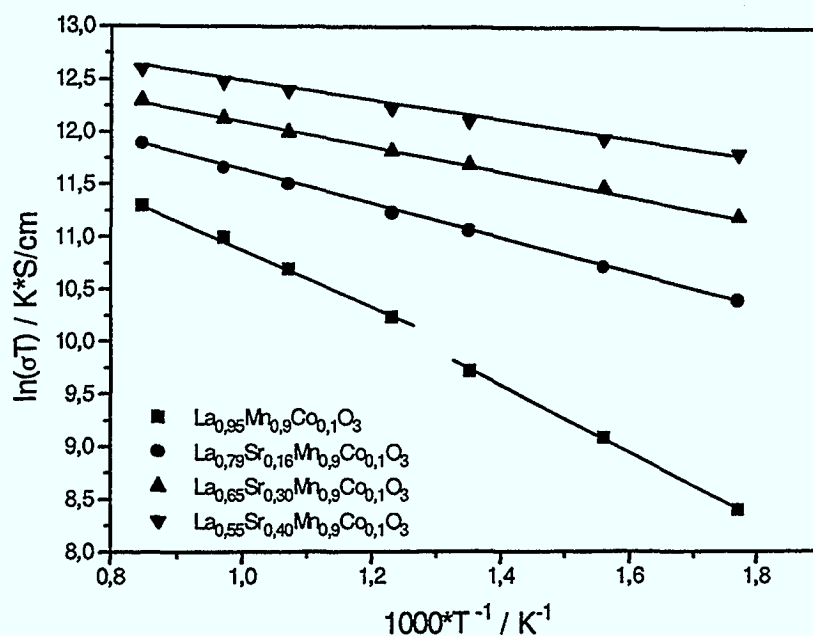


Bild 69a: Arrhenius-Auftragung für Sr-haltige Perowskite mit 10% Co auf den Mn-Gitterplätzen

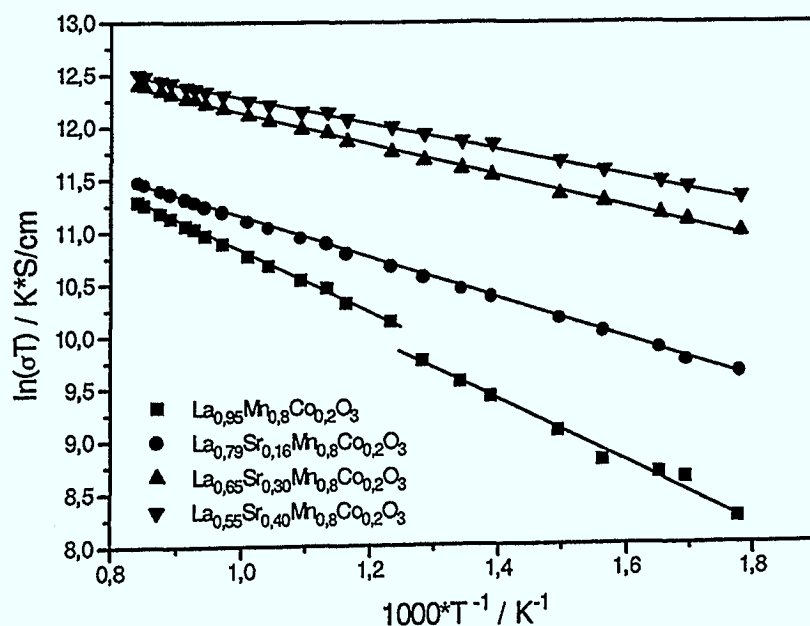


Bild 69b: Arrhenius-Auftragung für Sr-haltige Perowskite mit 20% Co auf den Mn-Gitterplätzen

Die Perowskite ohne Sr lassen im Arrhenius-Plot einen Sprung erkennen. Dieser Sprung läßt sich möglicherweise durch eine Umwandlung der Kristallstruktur erklären. Die bei Raumtemperatur hexagonal indizierbaren Perowskite $\text{La}_{0,95}\text{Mn}_{1-u}\text{Co}_u\text{O}_3$ zeigten vermutliche Umwandlungen zum orthorhombischen System, was eine reduktive Erscheinung beim Aufheizen vermuten läßt.

4.5.1.2 Elektrische Leitfähigkeit der LSMF-Perowskite

Wie schon die LSMC-Perowskite zeigten die LSMF-Perowskite allesamt p-Typ Leitfähigkeit. Alle Fe-haltigen Perowskite wiesen mit σ -Werten von weniger als $100\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ bei 1213K eine relativ niedrige elektrische Leitfähigkeit auf. Eine zweite Probenserie ergab die gleichen Meßwerte, so daß Fehler aufgrund von Rissen in den Probenkörpern, die zu niedrigen Werten führen könnten, ausgeschlossen werden konnten. Die Ergebnisse werden in Bild 70 gezeigt. Den höchsten Wert erreichte die Zusammensetzung $\text{La}_{0,75}\text{Sr}_{0,2}\text{Mn}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_3$. Mit zunehmendem Fe-Anteil verringerte sich die elektrische Leitfähigkeit der Perowskite. Bei einem Fe-Gehalt von 50% auf den Mn-Gitterplätzen lagen die gemessenen Werte einheitlich bei etwa $12\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ (1213K), unabhängig vom Sr-Gehalt oder der Unterstöchiometrie.

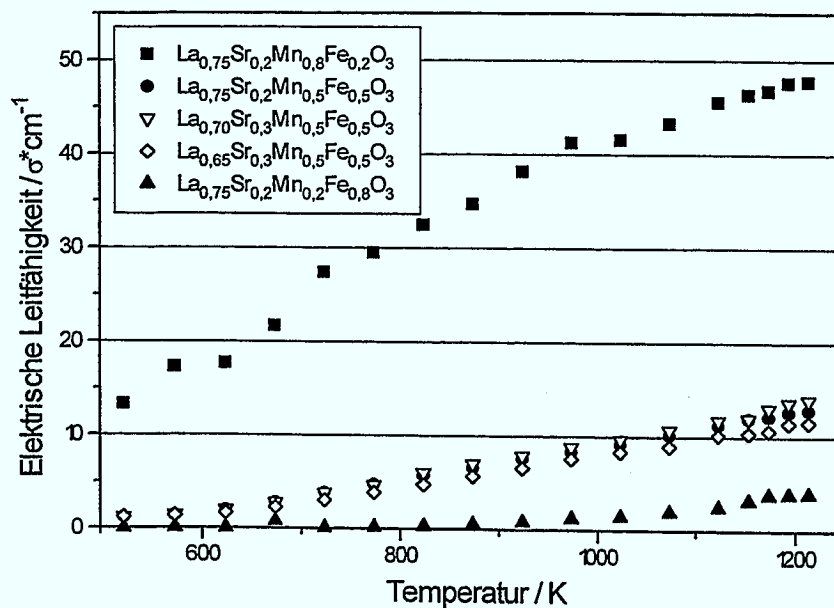


Bild 70: Elektrische Leitfähigkeit der Fe-haltigen Perowskite

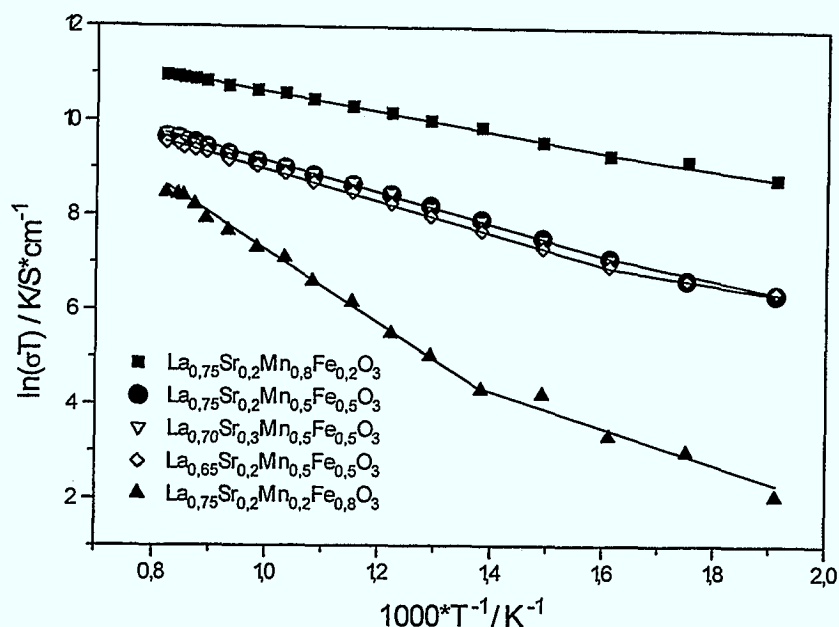


Bild 71: Arrhenius-Auflage der Fe-haltigen Perowskite

Zusammensetzung	Aktivierungsenergie E_a / eV
$\text{La}_{0,75}\text{Sr}_{0,2}\text{Mn}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_3$	$T \geq 630\text{K}$: 0,11 / $T \leq 630\text{K}$: 0,09
$\text{La}_{0,75}\text{Sr}_{0,2}\text{Mn}_{0,5}\text{Fe}_{0,5}\text{O}_3$	$T \geq 630\text{K}$: 0,21 / $T \leq 630\text{K}$: 0,17
$\text{La}_{0,75}\text{Sr}_{0,2}\text{Mn}_{0,2}\text{Fe}_{0,8}\text{O}_3$	$T \geq 720\text{K}$: 0,59 / $T \leq 720\text{K}$: 0,18
$\text{La}_{0,70}\text{Sr}_{0,3}\text{Mn}_{0,5}\text{Fe}_{0,5}\text{O}_3$	$T \geq 630\text{K}$: 0,22 / $T \leq 630\text{K}$: 0,18
$\text{La}_{0,65}\text{Sr}_{0,3}\text{Mn}_{0,5}\text{Fe}_{0,5}\text{O}_3$	$T \geq 630\text{K}$: 0,21 / $T \leq 630\text{K}$: 0,12

Tab. 14: Aktivierungsenergien der Fe-haltigen Perowskite

Die Arrhenius-Auflagen in Bild 71 zeigen, daß die linearen Verläufe bei etwa 625-650K einen Knick aufweisen, was mit zunehmendem Fe-Gehalt besonders deutlich wird. Oberhalb dieser Temperatur steigt der Verlauf stärker an, was einen jeweils höheren Wert der Aktivierungstemperatur zur Folge hat. Die Werte der jeweiligen Aktivierungsenergie können Tab. 14 entnommen werden.

4.5.1.3 Elektrische Leitfähigkeit der LCMC-Perowskite

Die untersuchten LCMC-Perowskite zeigen generell eine deutlich niedrigere elektrische Leitfähigkeit als vergleichbare LSMC-Perowskite, Bild 72. Die höchste Leitfähigkeit wurde für die Zusammensetzung $\text{La}_{0,8}\text{Ca}_{0,2}\text{MnO}_3$ mit $68\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ gemessen. Die Werte sind vergleichbar mit den drei niedrigsten Werten für LSMC-Perowskite.

Die Arrhenius-Auftragungen für die Ca-haltigen Perowskite zeigen einen linearen Verlauf, Bild 73. Die Zusammensetzung $\text{La}_{0,75}\text{Ca}_{0,2}\text{MnO}_3$ läßt einen Sprung im linearen Verlauf bei etwa 770K erkennen, was einem stärkeren Temperatur-abhängigkeitsverhalten bei niedrigeren Temperaturen gleichzusetzen ist. Die aus den Auftragungen resultierenden Werte der jeweiligen Aktivierungsenergie sind der Tabelle 15 zu entnehmen.

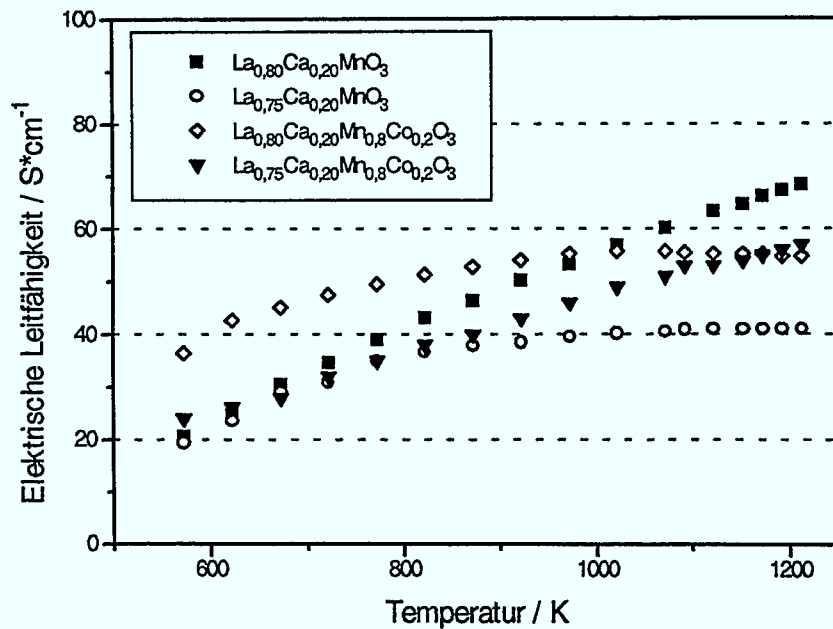


Bild 72: Elektrische Leitfähigkeit der Ca-haltigen Perowskite

Zusammensetzung	Aktivierungsenergie E_a / eV
$\text{La}_{0,80}\text{Ca}_{0,2}\text{MnO}_3$	0,11
$\text{La}_{0,75}\text{Ca}_{0,2}\text{MnO}_3$	$T \geq 770\text{K}$: 0,02 / $T \leq 770\text{K}$: 0,12
$\text{La}_{0,80}\text{Ca}_{0,2}\text{Mn}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{O}_3$	0,10
$\text{La}_{0,75}\text{Ca}_{0,2}\text{Mn}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{O}_3$	0,09

Tab. 15 Aktivierungsenergien Ca-haltiger Perowskite

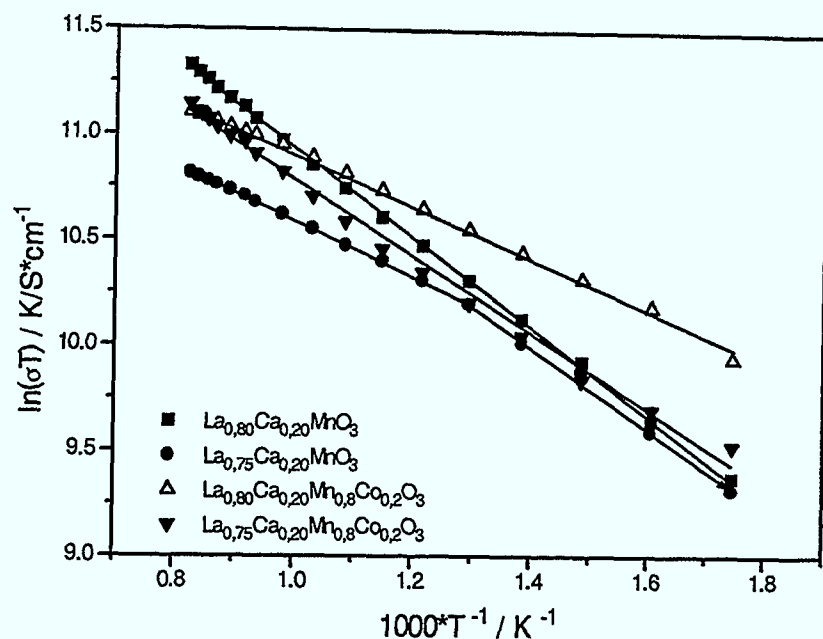


Bild 73: Arrhenius-Auftragung der Ca-haltigen Perowskite

4.5.1.4 Diskussion der elektrischen Leitfähigkeit der Perowskite

Der Mechanismus der Elektronenübertragung bei perowskitischen Materialien wird durch das Modell des Doppelaustausches erklärt /94-96/. Im Falle der Manganite wandert ein Elektron eines niedervalenten Mn-Kations über die eckenverknüpften Sauerstoffoktaeder zu einem höhervalenten Mn-Kation. Dies wird in Bild 74 beispielhaft für einen Elektronenübergang von einem Mn^{3+} - zu einem Mn^{4+} -Kation dargestellt. Deutlich zu erkennen ist, daß eine hexagonale Metrik eine Erhöhung der Symmetrie im Koordinationspolyeder der Mn-Ionen führt. Die orthorhombische Kristallmetrik führt aufgrund der vorliegenden Jahn-Teller Verzerrungen zu Sauerstoffatomlagen, die außerhalb der Geometrieachsen liegen. Ein Doppelaustausch zur Elektronenübertragung, wie zuvor beschrieben, ist deshalb erschwert.

Perowskite des Typs $(\text{La},\text{Sr})\text{MnO}_3$ kristallisieren, je nach Zusammensetzung und Sinterbedingungen, in orthorhombischer oder hexagonaler Metrik. Die hier untersuchten Co-haltigen Perowskite zeigten alle die hexagonale Perowskitmodifikation und besitzen daher günstige Voraussetzungen über den Mechanismus des Doppelaustausches für den Elektronentransport.

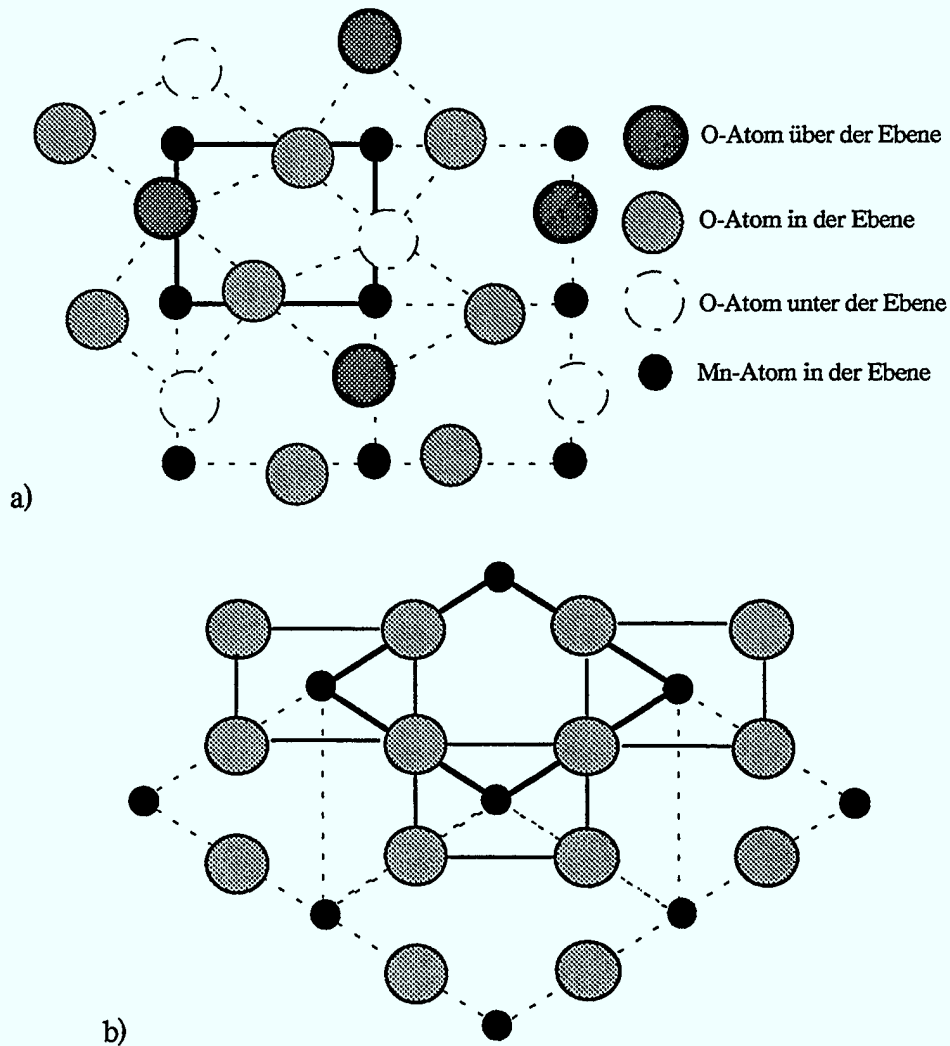


Bild 74: Veränderung der Sauerstoffatomlagen beim Wechsel von a) orthorhombischer zu b) hexagonaler Metrik im System LaMnO_3

Ein weiterer Beitrag zur elektrischen Leitfähigkeit wird auf ein ausgewogenes Verhältnis von Mn^{3+} zu Mn^{4+} -Ionen zurückgeführt /94-98/. Die Begründung liegt in der Notwendigkeit eines ambivalenten Systems, um den Ladungstransfer durch eine örtliche Potentialdifferenz zu forcieren. Vergleicht man Literaturwerte der elektrischen Leitfähigkeit für partiell Sr-substituierte Perowskite des Typs LaMnO_3 /36, 40, 44/, so erkennt man, daß ein Maximum der Leitfähigkeit mit einem Substitutionsgehalt von 50% Sr auf den La-Gitterplätzen ($\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_3$) erzielt wird. Läßt man die Sauerstoffstöchiometrie außer acht, so ergibt sich für das Verhältnis der Mn-Ionen ein hypothetischer Wert von $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+} = 1$. Eine Erhöhung der La Substitution durch Sr hat jedoch nicht zwangsläufig eine Erhöhung des Mn^{4+} -Anteils zur Folge. Bekannt ist, daß mit sehr hoher La-Substitution

eine deutliche Erhöhung der Sauerstoffunterstöchiometrie zum Ladungsausgleich einhergeht /99/. Bei der Erhaltung der Elektroneutralität ist die Bildung einer Sauerstofffehlstelle gleichzusetzen mit der Oxidationsreaktion von zwei Mn^{3+} zu zwei Mn^{4+} .

$$1/2 V_O^- = \text{Sr}'_{\text{La}} = \text{Mn}^{4+}_{\text{Mn}^{3+}} \quad (29)$$

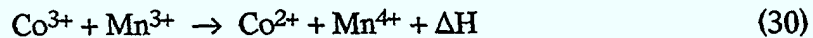
Weiterhin erfolgt eine Destabilisierung des Gittertyps, die schließlich zur Ausbildung des Brownmilleritstrukturtyps führt ($\text{Sr}_2\text{Mn}_2\text{O}_5$), der überwiegend Mn^{3+} -Ionen vorweist. Es liegt daher die Vermutung nahe, daß ein Maximum an Mn^{4+} -Ionen zu besonders guten elektrischen Leitfähigkeiten führt. Geht man davon aus, daß eine Unterstöchiometrie auf den A-Gitterplätzen ebenfalls zu einer Erhöhung des Mn^{4+} -Gehalts führt, so kann man für Lanthanmanganite mit geringerem Sr-Gehalt ähnlich hohe Leitfähigkeitswerte erzielen wie für stöchiometrische $(\text{La},\text{Sr})\text{MnO}_3$ -Verbindungen mit hohem Sr-Gehalt.

Die Substitution von La durch Sr hat auch bei den Co-haltigen Perowskiten eine Erhöhung der elektrischen Leitfähigkeit zur Folge. Die Arrhenius-Auftragungen (Bild 69a+b) zeigen für die Sr-freien Perowskitzusammensetzungen einen Sprung im linearen Verlauf bei etwa 770 bzw. 800K. Die Ursache der Verlaufsänderung konnte nicht geklärt werden. Allgemein wird mit zunehmender Teilsubstitution von Mn durch Co eine Erhöhung der elektrischen Leitfähigkeit und des elektrochemischen Sauerstoffreduktionsvermögens beobachtet /29/. Die hier gefundenen Werte lassen keinen wesentlichen Unterschied zu Literaturwerten von reinen Manganiten erkennen. Es ist zu vermuten, daß eine Teilsubstitution von bis zu 20% auf den Mn-Gitterplätzen nicht ausreichte, um die elektrische Leitfähigkeit zu erhöhen.

Generell läßt sich jedoch sagen, daß bei zunehmender La-Substitution Manganite und Cobaltite ein tendenziell ähnliches Verhalten zeigen. Untersuchungen von *Petrov et al.* /100/ zeigen ein analoges Verhalten für Perowskite des Typs $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$ mit $0 \leq x \leq 0,6$. Der höchste Wert der elektrischen Leitfähigkeit wird mit der Zusammensetzung $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{CoO}_3$ erreicht. Diese Verbindung besitzt gleichzeitig den höchsten Co^{4+} -Gehalt der untersuchten Reihe. Eine höhere Substitution führt demnach zur Ausbildung von Sauerstofffehlstellen und zum Ladungsausgleich. Interessant ist in diesem Zusammenhang das Vorhandensein von Co^{4+} an sich, da Co die Oxidationsstufen zwei und drei bevorzugt, und sich höhervalente Co-Ionen nur schwer stabilisieren lassen.

Man geht davon aus, daß Mn-Ionen wesentlich leichter die vierwertige Oxidationsstufe annehmen als Co-Ionen, wäre für Verbindungen des Typs $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Mn}_{1-u}\text{Co}_u\text{O}_3$ ein Modell denkbar, bei dem die Teilsubstitution von Mn durch Co zu einer Erhöhung des relativen Mn^{4+} -Gehalts führt, wie auch bei Sr Zugabe oder Einführung einer Unterstöchiometrie von Kationen auf der A-Lage festzustellen ist.

In diesem Zusammenhang sind die Elektronenkonfigurationen der Nebengruppenelemente von Bedeutung. Goodenough /101/ zeigte für das Mn-freie System LaCoO_3 das Vorhandensein von Co^{4+} , und eine Verlagerung der "high-spin" $\text{Co}^{3+}(t_{2g}^4 e_g^2)$ -Konfiguration zugunsten der "low-spin" Konfiguration $\text{Co}^{\text{III}}(t_{2g}^6)$. Dadurch kommt es zu einer Reduzierung der Überlappungsintegrale und somit zu einer Reduzierung der elektrischen Leitfähigkeit und der Aktivierungsenergie. Kommen sowohl Co als auch Mn im Perowskit vor, dann gilt die folgende Reaktion:



Da die Reaktionsenthalpie ΔH der Reaktion sehr klein ist, schlägt *Jonker* /102/ vor, daß die Substitution von Co durch Mn im System LaCoO_3 zur Bildung von Co^{2+} und Mn^{4+} führt. Zieht man zusätzlich die Überlegungen von *van Hassel et al.* /103/ hinzu, wonach im System LaMnO_3 drei Oxidationsstufen vorliegen (zwei bis vier), erkennt man die Kompliziertheit der Mechanismen, die eine elektrische Leitfähigkeit ermöglichen.

Perowskite des Typs $(\text{La,Sr})\text{FeO}_3$ zeigen eine deutlich schlechtere elektrische Leitfähigkeit als $(\text{La,Sr})\text{MnO}_3$ Perowskite /44/, wobei jedoch die Leitfähigkeit in beiden Systemen mit zunehmendem Sr-Gehalt ansteigt. Diese Beobachtung konnte durch die Messungen der elektrischen Leitfähigkeit an LSMF-Perowskiten bestätigt werden. Die Substitution von Mn durch Fe führte zu einer drastischen Verringerung der Leitfähigkeit. Die Erhöhung des Sr-Anteils konnte dagegen diesen Effekt zumindest zum Teil kompensieren. Möglicherweise führt die Einführung der stabilen d^5 -Konfiguration der Fe^{3+} -Ionen zu einer Störung des Elektronenübertragungsmechanismus. Erst durch die Erhöhung des Mn^{4+} -Anteils bei zunehmendem Sr-Gehalt kann dieser Effekt kompensiert werden.

Für die Ca-haltigen Verbindungen gelten generell die gleichen Überlegungen wie für die Sr-haltigen. Eine Ursache für die schlechtere elektrische Leitfähigkeit ist der orthorhombischen Metrik zuzuschreiben. Ein Ca-Gehalt von 20% auf den La-Gitterplätzen scheint, im Gegensatz zu LSM-Perowskiten, den niedrigsten Anteil an vierwertigen Mn-Ionen zu liefern /43/, was einen weiteren Grund für die schlechtere elektrische Leitfähigkeit gegenüber den LSM-Perowskiten darstellt.

4.5.2 Elektrische Leitfähigkeiten im System $\text{MO}_x\text{-ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$.

Die über Impedanzspektroskopie ermittelten Werte wurden alle an Luft in Abhängigkeit von der Temperatur gemessen. Die Überspannung η betrug 0V. Die Meßwerte der

elektrischen Leitfähigkeit in Abhängigkeit von der Temperatur sind zum Vergleich in Bild 75 dargestellt. Das Bild zeigt deutlich die verringerten Werte der elektrischen Leitfähigkeit für das Ca-haltige YSZ. Bei 1273K lag der Wert des Ca-haltigen Materials mit $0,013\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ gegenüber dem des Ca-freien YSZ mit $0,13\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ eine Größenordnung niedriger.

Bei den Zugaben von Elementen der 3d-Gruppe zeigte das Fe-haltige YSZ Leitfähigkeitswerte, die nur wenig unter denen des reinen YSZ lagen. Die Messung für Mn-haltiges YSZ ergab bei 1273K einen Wert der elektrischen Leitfähigkeit von $0,25\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$. Die Messungen der elektrischen Leitfähigkeit des Co-haltigen YSZ ergab den höchsten Wert von $0,47\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ bei 1273K.

Die gemessenen Werte wurden in Arrhenius-Plots zur Ermittlung der Aktivierungsenergie des jeweiligen Systems aufgetragen. Bild 76 gibt die Arrhenius-Auftragung für Ca-haltiges YSZ wieder, Bild 77 zeigt die Ergebnisse für Mn-, Fe- und Co-haltiges YSZ. In beiden Diagrammen sind zum Vergleich die Meßergebnisse für reguläres YSZ-Material angegeben.

Das Ca-haltige Material ließ eine stärkere Temperaturabhängigkeit gegenüber reinem YSZ erkennen. Die Aktivierungsenergie E_a errechnete sich zu $1,16\text{eV}$. Dieser Wert entspricht dem Wert des reinen YSZ bei Temperaturen unterhalb von 973K. YSZ ohne zusätzliche Kationen besitzt für den Bereich oberhalb 873K einen Aktivierungsenergiewert von $0,76\text{eV}$.

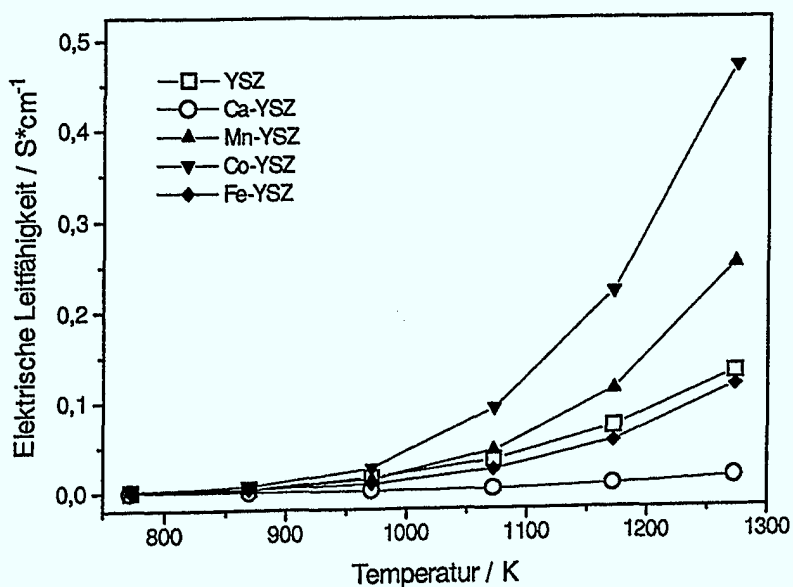


Bild 75: Elektrische Leitfähigkeiten für $\text{MO}_x\text{-ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$ in Abhängigkeit von der Temperatur

Mn-, Fe- und Co-haltiges YSZ ließen unterhalb von 873K ebenfalls Abweichungen vom linearen Verhalten im Arrhenius-Plot erkennen. Die Berechnungen der entsprechenden Aktivierungsenergie erfolgte aus diesem Grund für den relevanten Bereich oberhalb von 873K. Es ergab sich für Mn- und Fe-haltiges YSZ ein Wert E_a : 1,04eV.

Die Berechnungen der Arrhenius-Plots ergaben sowohl für das Co-haltige Material als auch für Mn-YSZ einen fast parallelen Verlauf. Es errechnete sich ein Aktivierungsenergiewert von 1,03eV.

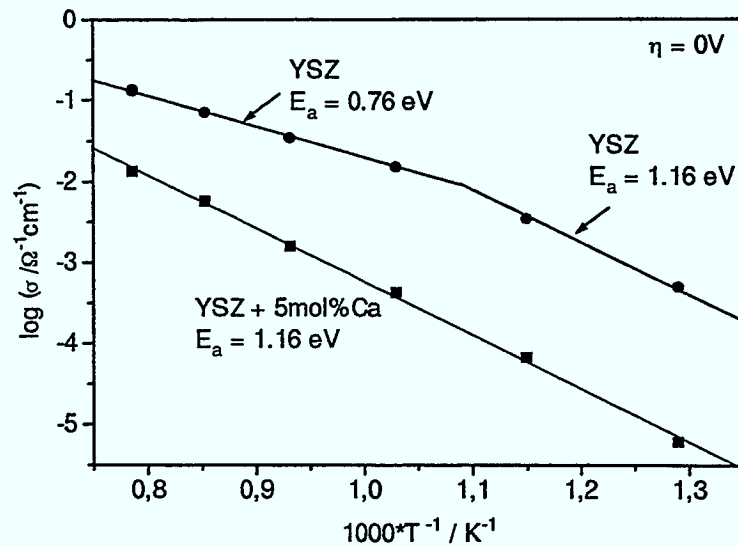


Bild 76: Arrhenius-Plot für YSZ und 5Mol% Ca-haltiges YSZ

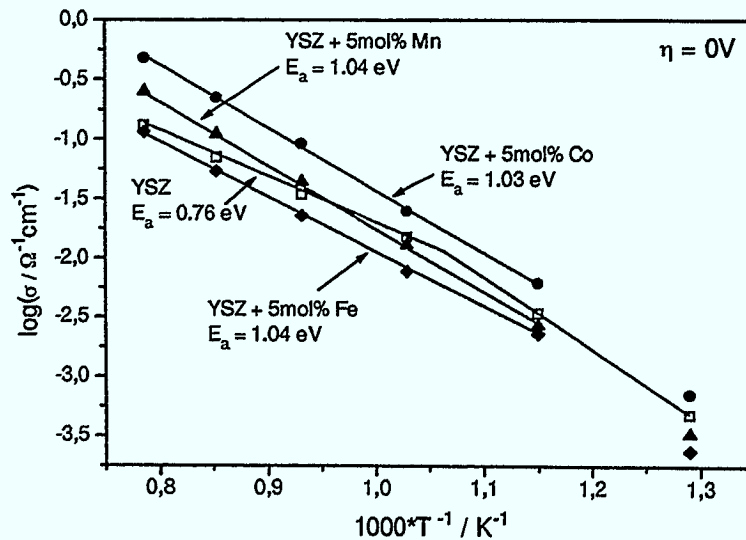
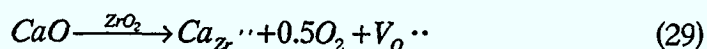


Bild 77: Arrhenius-Plot für YSZ und 5Mol% Mn/Fe/Co-haltiges YSZ

4.5.3 Der Einfluß von Ca, Mn, Fe und Co auf die elektrische Leitfähigkeit des YSZ

YSZ mit 5 Mol% Ca zeigte bei 1273K eine elektrische Leitfähigkeit, die um eine Größenordnung niedriger lag als die des Ausgangsmaterials. Da Ca^{2+} in der Elektronenkonfiguration des Edelgases Ar vorliegt, kann bei einem Sauerstoffpartialdruck von $p_{\text{O}_2} = 0.21$ bar von einer reinen Ionenleitfähigkeit, wie auch bei reinem YSZ, ausgegangen werden. Die Zugabe der niedervalenten Ca-Ionen führt zu einer Erhöhung der Sauerstoffleerstellen gemäß:



Ein Ca-Ion führt also zu einer Sauerstoffleerstelle. Die Ionenleitfähigkeit beruht auf dem Vorhandensein der Sauerstoffleerstellen. Die Abnahme der Ionenleitfähigkeit bei Erhöhung der Fehlstellen beruht daher, wie schon im theoretischen Teil erklärt, auf einem "Trapping-Effekt". Ein Vergleich der Ionenleitfähigkeit von ZrO_2 in Abhängigkeit vom Y_2O_3 -Gehalt /61/ zeigt, daß die gleiche Herabsetzung der Leitfähigkeit erst bei einer Y_2O_3 -Konzentration von mehr als 16Mol% erwartet werden kann. Legt man nun das Elektroneutralitätsgesetz zugrunde, dann ergibt sich für die Substitution des Zr^{4+} , daß eine Konzentration von 5Mol% Ca^{2+} gleichzusetzen ist mit 10Mol% Y^{3+} und daher vergleichbar mit einem Gesamtanteil von 13Mol% Y_2O_3 . Vergleicht man die erhaltenen Werte der elektrischen Leitfähigkeit mit Literaturangaben, so wird deutlich, daß die Ionenleitfähigkeit bei CaO-Zugabe stärker herabgesetzt wird als bei anloger Zugabe von Y_2O_3 . Die Verringerung der Ionenleitfähigkeit aufgrund des "Trappings" tritt jedoch bei der Zugabe eines niedervalenteren Ions wesentlich stärker auf. Begründet werden kann dies mit einer festeren Bindung der nach Kröger-Vink /23/ effektiv stärker negativ geladenen Ca-Kationen (Ca_{Zr}'') mit den effektiv positiv geladenen Fehlstellen ($\text{V}_{\text{O}}^{\bullet\bullet}$).

Mit Ausnahme von Fe führten die Zugaben von Mn und Co zu einer Erhöhung der elektrischen Leitfähigkeit. Aus den impedanzspektroskopischen Messungen kann nicht auf die jeweiligen Anteile von ionischer und elektronischer Leitfähigkeit geschlossen werden. Geht man von der Stabilität der vorliegenden Elektronenkonfigurationen aus, so zeigen die isoelektronischen Ionen Mn^{2+} und Fe^{3+} (d^5) eine höhere Stabilität als das Co^{2+} (d^7). Dies könnte die deutlich erhöhte elektrische Leitfähigkeit bei Co-haltigem YSZ erklären. Ist nach Zugabe von 5Mol% Metalloxid der Gehalt ausreichend, um einen Elektronentransport zu erreichen, so liegt die Wahrscheinlichkeit des Elektronenleitungsmechanismus bei Co am höchsten. Dies spiegelte sich auch in der herabgesetzten elektrischen Leitfähigkeit bei Fe-Zugabe wieder. Falls ein Beitrag zur Elektronenleitfähigkeit vorliegen sollte, so kann er nur eine geringe Rolle spielen. Die Herabsetzung der Leitfähigkeit gegenüber dem

Ausgangsmaterial scheint vielmehr eine Folge der erhöhten Assoziation von erzeugten Sauerstofffehlstellen und der gegenüber Zr^{4+} niedervalenteren Fe^{3+} zu sein.

4.5.4 Elektronenspinresonanz-Messungen im System $\text{MO}_x\text{-ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$.

Die ESR-Messungen wurden für 2 und 5Mol% Mn, 2 und 5Mol% Fe und 2Mol% Co in YSZ durchgeführt, um Informationen über die Elektronenkonfiguration und die Oxidationsstufen der d-Gruppenelemente in YSZ zu erhalten. Die Messungen wurden bei Raumtemperatur und unter Kühlung mit flüssigem Stickstoff durchgeführt.

Mn in YSZ führte für beide Konzentrationen zu einem breiten Signal mit einem Aufspaltungsfaktor von $g = 2.01(6)$, Bild 78. Messungen bei tieferen Temperaturen lieferten das gleiche Meßsignal. Der ermittelte Wert läßt auf das Vorhandensein von Mn^{2+} im YSZ schließen /104, 105/.

Die Messung des Fe-haltigen YSZ ergab zwei Signale im ESR Spektrum, deren Intensitäten sich mit abnehmender Temperatur zu einem höheren g Wert verschoben, Bild 79. Die ermittelten Werte errechneten sich zu $g = 4,19(1)$ und $g = 2,0(8)$ und wiesen eindeutig Fe^{3+} nach, wie es auch in der Literatur beschrieben /105 bis 107/ wird. Die Messung mit 2Mol% Fe führte zu den gleichen g -Werten, jedoch mit leicht veränderten Intensitäten. Der g -Wert bei 1603 Gauss trat stärker in Erscheinung, während das breite Signal bei 3230 Gauss schwächer wurde.

Für Co-haltiges YSZ wurden bei Raumtemperatur zwei Resonanzsignale gemessen, Bild 80. Ein starkes Signal zeigte sich mit einem Aufspaltungswert $g = 2.00(3)$ sowie ein schwächeres Signal mit $g = 4.1(7)$. Die Signalintensitäten veränderten sich mit abnehmender Meßtemperatur.

Das zunächst ausgeprägte Resonanzsignal bei $g=2.00(3)$ verringerte sich stark und war unterhalb von 100K nicht mehr zu erfassen. Das schwächere Signal bei $g = 4.1(7)$ dagegen verstärkte sich und führte zu einem breiten Signal mit unklarem Umkehrpunkt. Bei 40K zeigte sich zusätzlich ein sehr schwaches Signal bei etwa $g = 2,4$, das vermutlich auf Verunreinigungen zurückzuführen ist. Die erfaßten Signale können dem Co^{2+} zugeordnet werden /105, 108, 109/. Das unterschiedliche Grundrauschen bei den Messungen ist auf die verschieden modulierten Messungen zurückzuführen und hat lediglich meßtechnische Gründe.

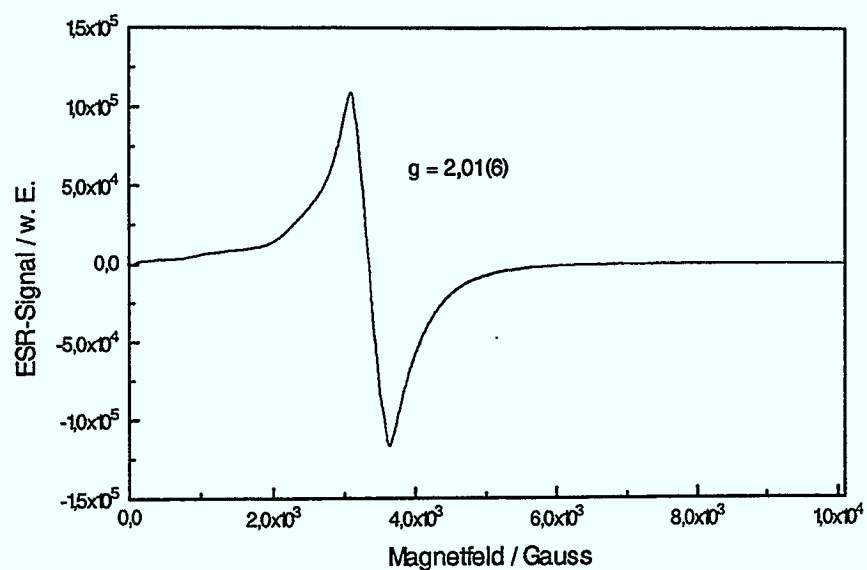


Bild 78: ESR-Spektrum für YSZ-2mol% Mn mit $g = 2.01(6)$

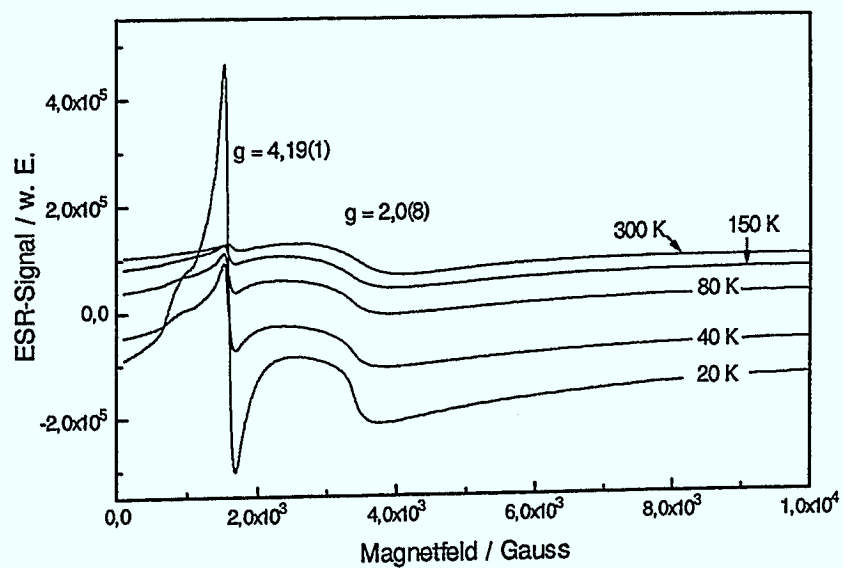


Bild 79: ESR-Spektren für YSZ-5mol% Fe mit $g = 2.0(8)$ und $g = 4.19(1)$

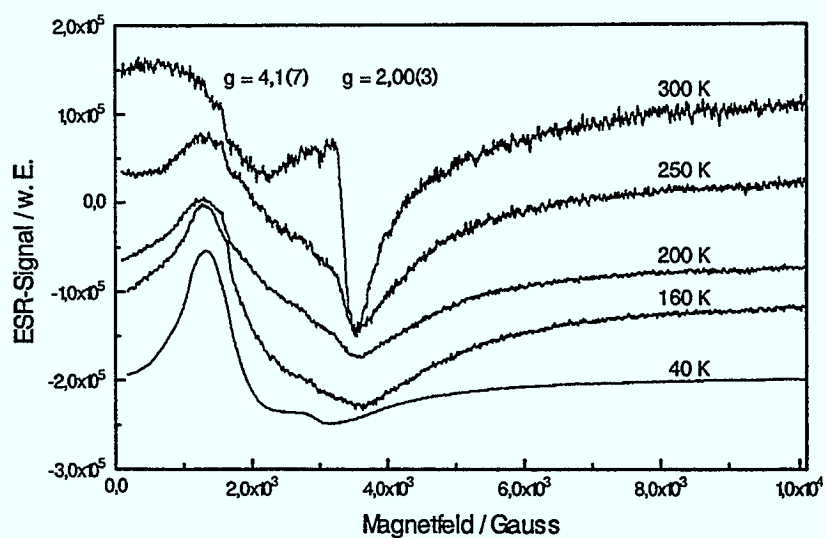


Bild 80: ESR-Spektren für YSZ-2mol% Co mit $g = 2.00(3)$ und $g = 4.1(7)$

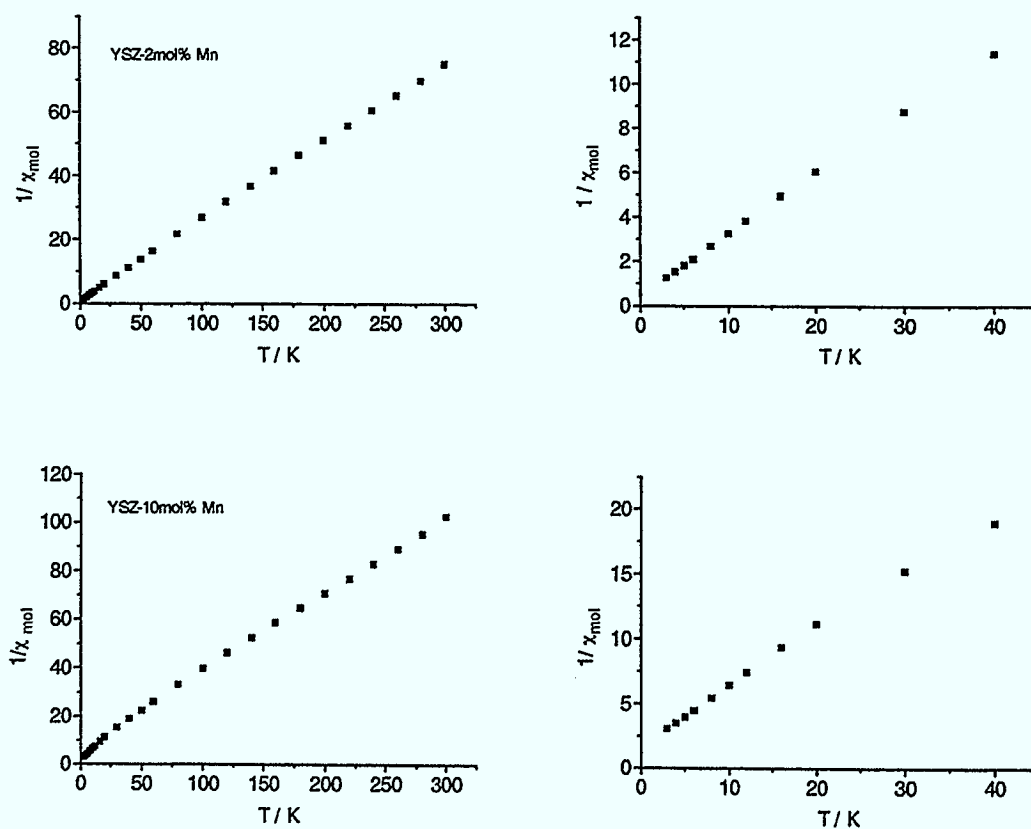


Bild 81: Magnetische Suszeptibilität von YSZ-2Mol% Mn (obere Diagramme) und YSZ- 10Mol% Mn (untere Diagramme)

4.5.5 Messung der magnetischen Suszeptibilität für Mn-YSZ

Zwei Proben von Mn-haltigen YSZ (2Mol% und 10Mol% Mn in YSZ) wurden auf ihre magnetische Suszeptibilität hin untersucht. Die Messungen ergaben für beide Proben Curie-Weiss Verhalten, Bild 81, mit kleinen Θ_p Werten von -8.6(9) K für 2Mol% Mn und -2(2) K für 10 Mol% Mn. Das errechnete magnetische Moment für $T \geq 30\text{K}$ ist $\mu = 5.73(2) \mu_B$ bzw. $\mu = 5.01(2) \mu_B$. Diese Werte bestätigen das Vorhandensein von Mn^{2+} in YSZ. Der theoretische Wert für Mn^{2+} im "high-spin" Zustand beträgt $5.92 \mu_B$.

4.5.6 Elektronenkonfiguration der d-Elemente in YSZ

Die Bestimmung der Oxidationsstufen mittels ESR-Messungen konnte naturgemäß nur Oxidationsstufen mit ungerader Elektronenzahl nachweisen. In allen Messungen zeigte sich, daß die jeweils stabilsten Oxidationsstufen der Elemente, nämlich Mn^{2+} (d^5), Fe^{3+} (d^5) und Co^{2+} (d^7) vorlagen.

Die gegenwärtigen Kathodenmaterialien enthalten Mn als dominierendes B-Kation im Perowskit. Die Identifizierung der zweiwertigen Oxidationsstufe für das Mn aus ESR-Messungen konnte durch die Bestimmung magnetischer Suszeptibilität bestätigt werden. *Kawada et al.* [75, 77] wiesen mittels Sauerstoffpartialdruck abhängiger Leitfähigkeitsmessung die Oxidationsstufe drei bei $p(\text{O})_2=0,21$ bar nach. Aufgrund unterschiedlicher Herstellungsbedingungen des Mn-haltigen YSZ können durchaus zwei unterschiedliche Valenzstufen vorliegen. So kann auch bei den Bestimmungen der magnetischen Suszeptibilität ein Restanteil der Oxidationsstufe nicht völlig ausgeschlossen werden.

Die Bestimmung der Oxidationsstufe drei für Fe in YSZ mittels ESR-Messungen ergab analoge Spektren, wie sie typisch für Fe^{3+} mit tetragonaler bzw. kubischer Sauerstoffkoordinationen sind [107, 110]. Gleiche g -Werte sind auch für Fe^{3+} in monoklinem ZrO_2 zu finden [106], jedoch unterscheiden sich die Spektren hierbei aufgrund der unterschiedlichen Kristallsymmetrie. Das breite ESR Signal bei etwa $g = 2$ entspricht dem Wert für ein Gesamtspin von $S = 5/2$, wie es auch aus dem Spektrum für Mn^{2+} mit ebenfalls $S = 5/2$ berechnet wurde. Die Zuordnung für das Signal bei $g = 4,2$ wird einerseits einer gestörten tetraedrischen Umgebung (hier analog Störung der kubischen Koordination) zugeschrieben [107/ andererseits aber wird auch eine "high-spin" Anordnung gegenüber einer "low-spin" Konfiguration diskutiert [106/.

Der beobachtete Aufspaltungswert von $g = 4,1(7)$ liegt unter Berücksichtigung der unterschiedlichen Kristallsymmetrie in guter Näherung dem Wert, der für Co^{2+} in MgO , $g = 4,28$ in [109/ bzw. $g = 4,23$ in [111/ gefunden wurde. Die Anwesenheit von Co^{4+} kann

ausgeschlossen werden, da hierfür ein Signal bei etwa $g = 1,7$ gefunden werden müßte /112/. Aber auch das Signal bei $g = 2$ ist für Co^{2+} bekannt /111/, ebenso wie die temperaturabhängige Verschiebung der beiden Signalintensitäten.

5. Zusammenfassung und Ausblick

Die chemische Kompatibilität von Perowskiten $\text{La}_{y-x}\text{L}_x\text{Mn}_{1-u}\text{M}_u\text{O}_3$ ($\text{L}=\text{Ca}, \text{Sr}$; $\text{M}=\text{Co}, \text{Fe}$) mit YSZ sowie die Veränderungen der Materialeigenschaften dieser Komponenten wurden im Hinblick auf ihren Einsatz in Hochtemperatur-Brennstoffzellen untersucht.

Die Möglichkeit zur Bildung von Zirkonatphasen in Abhängigkeit von verschiedenen Perowskitzusammensetzungen konnte mit Pulvermischungsexperimenten gezeigt werden. An Reaktionspaarungen von Elektrolytmaterial und Perowskiten konnten zusätzlich Grenzflächenuntersuchungen durchgeführt werden, um die Entstehung von Zirkonatschichten und Diffusionsprozessen zu untersuchen und die Zusammensetzungsänderungen der Komponenten nachzuweisen.

Untersuchungen wichtiger Materialeigenschaften, wie die elektrische Leitfähigkeit der Perowskite, das Löslichkeitsverhalten relevanter Oxide in YSZ, deren grundlegende Eigenschaften im Elektrolyten sowie deren Auswirkung auf die elektrische Leitfähigkeit wurden an geeigneten Proben durchgeführt.

So ergaben die Messungen der elektrischen Leitfähigkeit der Perowskite, daß Sr- und Co-haltige Perowskite des Typs $\text{La}_{0,95-x}\text{Sr}_x\text{Mn}_{1-u}\text{Co}_u\text{O}_3$ die höchsten Werte liefern können. Teilsubstitutionen des Mn durch Fe dagegen setzen die elektrische Leitfähigkeit stark herab. Generell nahm die elektrische Leitfähigkeit für beide Perowskitsysteme mit zunehmender Substitution des La durch Sr zu. Die untersuchten Ca-haltigen Verbindungen ergaben Werte der elektrischen Leitfähigkeit, die geringfügig unter denen der anlogenen Sr-haltigen Perowskite lagen, unabhängig von Stöchiometrie und Zusammensetzung.

Die höhere chemische Stabilität unterstöchiometrischer Perowskite auf LaMnO_3 -Basis konnte anhand der Kompatibilitätsuntersuchungen mittels Pulvermischungen nachgewiesen werden. Die Ergebnisse bestätigen und erweitern die thermodynamischen Berechnungen von *Yokokawa et al.* /25/ für das System $\text{La}_y\text{MnO}_3/\text{YSZ}$ auf Sr- und Ca-haltige Perowskite sowie einige experimentelle Beobachtungen /16, 26/.

Ebenso konnte der unterschiedliche Einfluß der Substitution von Mn durch die Elemente Fe und Co auf die Reaktionsfähigkeit der Perowskite mit YSZ verdeutlicht werden. Dabei zeigte sich, daß die höhere chemische Kompatibilität unterstöchiometrischer Perowskite gegenüber YSZ auch bei Co-haltigen Verbindungen zu finden ist. Besonders deutlich

wurde dies im Fall der Sr-haltigen Perowskite. Für Ca-haltige Perowskite ergaben sich vergleichsweise geringe Unterschiede im Kompatibilitätsverhalten von Co-haltigen und Co-freien Perowskiten. Allgemein unterschieden sich die Ca-haltigen von Sr-haltigen Perowskiten durch eine geringere $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ -Bildung in Verbindung mit YSZ. Die Erklärung hierfür konnte anhand des Diffusionsverhaltens von Ca aus dem Kathodenmaterial in das Elektrolytmaterial in Verbindung mit dem Löslichkeitsvermögen von CaO in YSZ gegeben werden.

Die Fe-haltigen Perowskite erwiesen sich als besonders inert gegenüber einer Zirkonatphasenbildung. Der Unterschied zwischen stöchiometrischen und unterstöchiometrischen Perowskiten konnte für Fe-haltige Perowskite nicht nachgewiesen werden, da hierbei die Reaktionsbedingungen mit Ausnahme von $\text{La}_{0,75}\text{Sr}_{0,2}\text{Mn}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_3$ nicht ausreichten, um eine chemische Reaktion zwischen den analogen stöchiometrischen und unterstöchiometrischen Perowskiten und dem YSZ herbeizuführen.

Die Grenzflächenuntersuchungen an Reaktionspaarungen von Perowskiten und YSZ ergaben, daß sowohl die Perowskitzusammensetzung als auch das Verhältnis der Stöchiometrie, neben der möglichen Ausbildung von Zirkonatschichten, auch einen wesentlichen Einfluß auf die Diffusion von Kationen in das Elektrolytmaterial hat. Hierbei können La, Ca, Mn, Fe und Co in das YSZ hineindiffundieren, was zu deutlichen Änderungen der elektrischen Leitfähigkeit des Elektrolytmaterials führen kann. Hervorzuheben ist hierbei, daß mit zunehmender Substitution des La durch Sr und bei Unterstöchiometrie der A-Lage die Mn Diffusion in das Elektrolytmaterial zunimmt.

Während die Diffusion des La schnell zur Ausbildung von $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ führt, sind die Oxide der Elemente Ca, Mn, Fe und Co bis zu einem gewissen Grad in YSZ löslich. Dabei wurde deutlich, daß Ca und Fe die elektrische Leitfähigkeit des Elektrolytmaterials herabsetzen. Mn und Co führen zwar zu einer erhöhten elektrischen Leitfähigkeit, jedoch konnten die durchgeführten Untersuchungen keine Aussage darüber machen, ob diese Elemente einen Beitrag zur Elektronenleitfähigkeit liefern.

Die Untersuchungen mittels ESR-Spektroskopie und Bestimmungen der magnetischen Suszeptibilität ergaben, daß die d-Elemente in YSZ jeweils in ihren beständigsten Oxidationsstufen vorlagen, d. h. Mn^{2+} , Co^{2+} und Fe^{3+} . Konkrete Bestimmungen der Beiträge zur Ionen- und Elektronenleitfähigkeit dieser Elemente in YSZ könnten in Verbindung mit den Bestimmungen der Oxidationsstufen einen genauen Aufschluß über die jeweiligen Leitungsmechanismen geben. Zusammen mit den durchgeführten Untersuchungen bezüglich der Diffusionsvorgänge könnten daraus wertvolle Hinweise über die maximal zulässige Löslichkeit dieser d-Elemente erhalten werden, um Leistungsverluste bei beginnender Elektronenleitfähigkeit oder gar einen elektrischen Kurzschluß zu verhindern. Besonders im Hinblick auf SOFC-Systeme, die einen sehr dünnen YSZ-

Elektrolyten enthalten, können diese Kenntnisse für die Langzeitstabilität von entscheidender Bedeutung sein.

Auf Basis der gewonnenen Kenntnisse zur chemischen Kompatibilität der Perowskite, können gezielt SOFC-Kathoden entwickelt werden, die ein optimales Verhältnis aus Systemstabilität und elektrischer Leitfähigkeit liefern.

6. Literaturverzeichnis

- /1/ W.R. Grove, Phil. Mag., **14** (1839) 127.
- /2/ Sir W. Grove, Phil. Mag., **21** (1842) 417.
- /3/ W. Kremers, J. Thiele, F. Wahl, Neue Wege der Energieversorgung, Friedr. Vieweg & Sohn Verlag, Braunschweig 1982.
- /4/ N. Minh, J. Am. Ceram. Soc. **76** [3] (1993) 563.
- /5/ S. Carter, A. Selcuk, R.J. Chater, J. Kajda, J.A. Kilner, B.C.H. Steele, Solid State Ionics **53-56** (1992) 598.
- /6/ S. Pizzini, Fast Ion Transport in Solids, North-Holland Publishing Co., Amsterdam 1973
- /7/ U. Müller, Anorganische Strukturchemie, Teubner Verlag, Stuttgart 1992.
- /8/ W. Raith, Festkörper, Walter de Gruyter Verlag Berlin 1992.
- /9/ D.D. Eley, H. Pines, P.B. Weisz, Advances in Catalysis, Vol. 36, Academic Press Inc., San Diego 1989.
- /10/ V.M. Goldschmidt, Skr. Nor. Videnk.-Akad., Kl.1:Mat.-Naturvidensk. Kl.8, No.8 (1926).
- /11/ F.S. Galasso, Perovskites and High- T_c -Superconductors, Gordon and Breach 1990.
- /12/ H. Yakel Acta Cryst., **8** (1995) 194.
- /13/ E. O. Wollan, W.C. Koehler, Phys. Rev., **100** (1955) 545.
- /14/ A. Wold, R.J. Arnott, J. Phys. Chem. Solids, **9** (1959) 176.
- /15/ H. Krischner, Einführung in die Röntgenfeinstrukturanalyse, Friedr. Vieweg & Sohn Verlag, Braunschweig 1980.
- /16/ O. Yamamoto, Y. Takeda, T. Kojima, The Electrochem. Soc., Proc. of the 1st Int. Symp. on SOFC, Florida 1989, 148.
- /17/ J.W. Stevenson, T.R. Armstrong, W.J. Weber, The Electrochem. Soc., Proc. of the 4th Int. Symp. on SOFC, Yokohama 1995, 454.
- /18/ J. Mizusaki, H. Nambu, C. Nakao, H. Tagawa, H. Minamiue, T. Hashimoto, The Electrochem. Soc., Proc. of the 4th Int. Symp. on SOFC, Yokohama 1995, 444.
- /19/ R.D. Shannon, Structure and Bonding in Crystals, Bd. II, Academic Press, New York 1981.
- /20/ P. Kofstad, A. Petrov, Proc. of the 14th Risø Int. Symp. on Materials Science, Roskilde, 1993, 287.
- /21/ A. Hammouche, E. Siebert, A. Hammou, Mat. Res. Bull., **24** (1989) 367.

- /22/ E. Syskakis, B. Robens, A. Naoumidis, J. de Physique IV, Colloque C7, Suppl. J. de Physique III Vol. 3 (1993) 1429.
- /23/ F.A. Kröger, H.J. Vink, Solid State Physics, Vol.3 (1956) 307.
- /24/ F.W. Poulsen, N. van der Puil, Solid State Ionics, **53-56** (1992) 777.
- /25/ H. Yokokawa, N. Sakai, T. Kawada, M. Dokiya, J. Electrochem. Soc., **138** [9] (1991) 2719.
- /26/ G. Stochiol, E. Syskakis, A. Naoumidis, J. Am. Ceram. Soc., **78** [4] (1995) 929.
- /27/ S.K. Lau, S.C. Singhal, Fuel Cell Seminar Abstracts, Courtsey Associates, Washington D. C. (1985) 107.
- /28/ H. Kaneko, H. Taimatsu, K. Wada, E. Iwamoto, The Electrochem. Soc., Proc. of the 2nd Int. Symp. on SOFC; Athens (1991) 673.
- /29/ E. Ivers-Tiffeé, B. Jobst, I. Kraus, R. Schachtner, M. Schiessl, The Electrochem. Soc., Proc. of the 2nd Int. Symp. on SOFC; Athens (1991) Addendum, 97.
- /30/ A. Kahandkar, S. Elangovan, M. Liu, Solid State Ionics, **52** (1992) 57.
- /31/ J.A.M. van Roosmalen, E.H.P. Cordfunke, Solid State Ionics, **52** (1992) 303.
- /32/ Y. Takeda, Y. Sakai, T. Ichikawa, N. Imanishi, O. Yamamoto, M. Mori, N. Mori, T. Abe, Solid State Ionics, **72** (1994) 257.
- /33/ D. Kuscer, J. Holc, M. Hrovat, S. Bernik, Z. Samarzija, D. Kolar, Solid State Ionics, **78** (1995) 79.
- /34/ H. Yokokawa, N. Sakai, T. Kawada, M. Dokiya in Science and Technology of Zirconia V, Technomic Publishing Company, Inc., New Holland, USA (1993) 752.
- /35/ H. Yokokawa, N. Sakai, T. Kawada, M. Dokiya, Denki Kagaku, **57** [8] (1989) 821.
- /36/ J.A.M. van Roosmalen, J.P.P. Huijsmans, E.H.P. Cordfunke, The Electrochem. Soc., Proc. of the 2nd Int. Symp. on SOFC; Athens (1991) 507.
- /37/ G.V. Subba Rao, B.M. Wanklyn, C.N.R. Rao, J. Phys. Chem. Solids **32** (1971) 345.
- /38/ D.P. Karim, A.T. Aldred, Phys. Rev. B, **20** [6] (1979) 2255.
- /39/ V. Narasimhan, H.V. Keer, D.K. Chakrabarty, Phys. Stat. Sol. (a), **89** (1985) 65.
- /40/ J.A.M. van Roosmalen, J.P.P. Huijsmans, L. Plomp, Solid State Ionics, **66** (1993) 279.
- /41/ N.M. Sammes, M.B. Phillipps, O. Yamamoto, The Electrochem. Soc., Proc. of the 4th Int. Symp. on SOFC; Yokohama (1995) 472.
- /42/ Y. Takeda, R. Kanno, M. Norda, Y. Tamida, O. Yamamoto, J. Electrochem. Soc., (1987) 2656.

- /43/ P. Shuk, L. Tichonova, U. Guth, Solid State Ionics, **68** (1984) 177.
- /44/ K. Sasaki, J.P. Wurth, M. Gödickemeier, A. Ritterdörfer, L.J. Gauckler, Proc. of the 1st European SOFC Forum, Luzern (1994) 475.
- /45/ H. Ohbayashi, T. Kudo, T. Gejo, Japanese Journal of Applied Physics, **13** [1] (1974) 1
- /46/ J.H. Kuo, H.U. Anderson, D.M. Sparlin, J. Solid State Chem., **87** (1990) 55.
- /47/ Z. Li, M. Berhruzi, L. Fuerst, D. Stöver, The Electrochem. Soc., Proc. of the 3rd Int. Symp. on SOFC; Hawaii (1993) 171.
- /48/ H.U. Anderson, L.W. Tai, C.C. Chen, M.M.Nasrallah, W. Huebner, The Electrochem. Soc., Proc. of the 4th Int. Symp. on SOFC; Yokohama (1995) 375.
- /49/ P.A. Cox, The Electronic Structure and Chemistry of Solids, Oxford University Press, Oxford 1987.
- /50/ M. Yoshimura, Ceramic Bulletin, **67** [12] (1988) 1950.
- /51/ E.C. Subbarao, Advances in Ceramics Vol.3, Science and Technology of Zirconia, The American Ceramic Society, Columbus, Ohio, (1981) 1.
- /52/ H.G. Scott, J. Mat. Sci., **10** (1975) 1527.
- /53/ T.H. Etsell, S.N. Flengas, Chemical Reviews, **70** (1970) 339.
- /54/ Ø. Johannsen in Studies in Inorganic Chemistry 9, Selected Topics in High Temperature Chemistry, Amsterdam (1989) 143.
- /55/ D.W. Strickler, W. G. Carlson, J. Am. Ceram. Soc., **48** [6] (1965) 286.
- /56/ W. Kingery, J. Pappis, M.Dotty, D. Hill, J. Am. Ceram. Soc., **42** (1959) 393.
- /57/ L. Simpson, R. Carter, J. Am. Ceram. Soc., **49** (1966) 139.
- /58/ W. Rhodes, R. Carter, J. Am. Ceram. Soc., **49** (1966) 244.
- /59/ Y. Oishi, K. Ando, Y. Sakka, Adv. in Ceramics, **7** (1983) 208.
- /60/ L. Burke, H. Rickert, R. Steiner, Z. Phys. Chem. NF, **74** (1971) 146.
- /61/ R.E.W. Casselton, Phys. Stat. Sol., **A2** (1970) 571.
- /62/ S. Ikeda, O. Sakurai, K. Uematsu, N. Mizatani, M. Kato, J. Mat. Sci., **20** (1985) 3042.
- /63/ B.W. Veal, A.G. Mckale, A.P.Paulikas, S.J. Rothman, L.J. Nowicki, Physica B, **150** (1988) 234.
- /64/ P. Li, I-Wei Chen, J.E. Penner-Hahn, J. Am. Ceram. Soc., **77** [1] (1994) 118.
- /65/ P. Li, I-Wei Chen, J.E. Penner-Hahn, J. Am. Ceram. Soc., **77** [5] (1994) 1281.
- /66/ P. Li, I-Wei Chen, J.E. Penner-Hahn, J. Am. Ceram. Soc., **77** [5] (1994) 1289.

- /67/ H. Taimatsu, K. Wada, H. Kaneko, H. Yamamura, J. Am. Ceram. Soc., **75** [2] (1992) 401.
- /68/ K.E. Swider, Ph.D. Thesis, University of Pennsylvania (1992).
- /69/ V.S. Stubican, S.P. Ray, J. Am. Ceram. Soc., **60** [11-12] (1977) 534.
- /70/ J.R. Hellmann, V. S. Stubican, J. Am. Ceram. Soc., **66** [4] (1983) 260.
- /71/ P. Duran, P. Recio, J.M. Rodriguez, J. Mat. Sci., **22** [12] (1987) 4348.
- /72/ R.M. Dickson, A.H. Heuer, J. Am. Ceram. Soc., **74** [1] (1991) 234.
- /73/ H. Yokokawa, N. Sakai, T. Kawada, M. Dokiya, Solid State Ionics, **40/41** (1977) 338.
- /74/ T. Takashi, H. Iwahara, Y. Nagai, J. Appl. Electrochem., **2** (1972) 97.
- /75/ T. Kawada, N. Sakai, H. Yokokawa, M. Dokiya, Solid State Ionics, **53-56** (1992) 418.
- /76/ H.U. Anderson, Solid State Ionics, **52** (1992) 33.
- /77/ T. Kawada, N. Sakai, H. Yokokawa, M. Dokiya, I. Anzai, Solid State Ionics, **50** (1992) 189.
- /78/ P. Bohac, A. Orliukas, L. Guckler, Proc. of the 1st European Solid Oxide Fuel Cell Forum, Lucerne 1994, 651.
- /79/ R.V. Wilhelm, D.S. Howarth, Ceram. Bull., **58** (1979) 228.
- /80/ N. Matsui, M. Takigawa, Solid State Ionics, **40/41** (1990) 926.
- /81/ M.J. Verkerk, A.J.A. Winneubst, A.J. Burggraaf, J. Am. Ceram. Soc., **17** (1982) 3113.
- /82/ B.A. van Hassel, B.A. Boukamp, A.J. Burggraaf, Solid State Ionics, **53-56** (1992) 890.
- /83/ M. Hartmanova, F.W. Poulsen, F. Hanic, K. Puttyera, D. Tunega, A.A. Urusovskaya, T.V. Oreshnikova, J. Mat. Sci., **29** (1994) 2152.
- /84/ J. Echigoya, S. Hiratsuka, H. Suto, Mater. Trans. JIM, **30** [10] (1989) 789.
- /85/ M. Hartmanova, J. Schneider, A.A. Urusovskaya, K. Puttyera, T. Tonega, Solid State Phenomena, **39-40** (1994) 263.
- /86/ J.R. MacDonald, Impedance Spectroscopy, John Wiley and Sons, New York (1987).
- /87/ J.E. Bauerle, J. Phys. Chem. Solids, **F30F**, (1969) 2657.
- /88/ G.E. Pake, Paramagnetic Resonance, W.A. Benjamin Inc., New York (1962).
- /89/ A. Carrington, A.D. McLachlin, Introduction to Magnetic Resonance, Harper and Row, New York (1967).
- /90/ R.S. Alger, Electron Paramagnetic Resonance: Technique and Applications, John Wiley and Sons, New York (1968).

- /91/ H. Yokokawa, N. Sakai, T. Kawada, M. Dokiya, The Electrochem. Soc., Proc. of the 4th Int. Symp. on SOFC, Yokohama 1995, 1008.
- /92/ M. Yashima, N. Ishizwa, M. Yoshimura, J. Am. Ceram. Soc, **75** [6] (1992) 1550.
- /93/ D.E. Ellis, J. Guo, D.J. Lam, J. Am. Ceram. Soc., **73** [11] (1990) 3231.
- /94/ J.B. Goodenough, Phys. Rev., **100** (1955) 564.
- /95/ C. Zener, Phys. Rev., **82** (1951) 403.
- /96/ P.W. Anderson, H. Hasegawa, Phys. Rev., **100** (1955) 675.
- /97/ G.V. Subba Rao, B.M. Wanklyn, C.N.R. Rao, J. Phys. Chem. Solids, **32** (1971) 345.
- /98/ T.L. Wen, N. Sammes, O. Yamamoto, The Electrochem. Soc., Proc. of the 4th Int. Symp. on SOFC; Yokohama (1995) 463.
- /99/ I.G. Krough Anderson, E. Krough Anderson, P. Norby, E. Skou, J. Solid State Chemistry, **113** (1994) 320.
- /100/ A.N. Petrov, O.F. Kononchuk, A.V. Andreev, V.A. Cherepanov, P. Kofstad, Solid State Ionics, **80** (1995) 189.
- /101/ J.B. Goodenough, J. Phys. Chem. Solids, **6** (1958) 287.
- /102/ G.H. Jonker, J. Appl. Phys., **37** (1966) 1424.
- /103/ B. van Hassel, T. Kawada, N. Sakai, H. Yokokawa, M. Dokiya, H.J.M. Bouwmeester, Solid State Ionics, **66** (1993) 295.
- /104/ M. Stempi, H. Szymczak, Acta Physica Polonica, **A63** [5], (1983) 627.
- /105/ J.W. Robinson, Practical Handbook of Spectroscopy, CRC Press, Boca Raton 1991.
- /106/ J.C. Evans, R. Owen, C.C. Rowlands, J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1, **85** [12], (1989) 4039.
- /107/ D. Narducci, M. Lucca, F. Morazzoni, R. Scotti, J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1, **85** [12], (1989) 4099.
- /108/ K. Kojima, H. Yano, J. Matsuda, J. Am. Ceram. Soc., **73** [7] (1990) 2134.
- /109/ F.M. Michel-Calendini, K. Bellafruh, H. Chermette, Physical Review B, **50** [17] (1994), 12/326.
- /110/ C.R. Kurkjian, E.A. Sigety, Physics of Chemistry of Glasses, **9** [31] (1968) 825.
- /111/ K. Dyrek, Z. Soika, J. Chem. Soc., Faraday Trans., **182** (1982) 3177.
- /112/ K.W. Blazey, K.A. Müller, J. Phys. C., Solid State Phys., **16** (1983) 5491.

Anhang

Messung	La-Anteil / at%	Sr-Anteil / at%	Mn-Anteil / at%	Co-Anteil / at%	Zr-Anteil / at%	Y-Anteil / at%
1	41	13	43	-	0	0
2	43	11	46	-	0	0
3	(0.5)	0	(0.5)	-	83	16
4	0	0	(0.6)	-	78	21
5	3	0	1	-	76	20
6	(0.6)	0	(0.4)	-	79	20
$\text{La}_{0.84}\text{Sr}_{0.16}\text{MnO}_3/\text{YSZ}$						

1	40	13	45	-	0	0
2	40	12	48	-	0	0
3	(0.3)	0	2	-	79	20
4	0	0	2	-	88	11
5	0	0	1	-	80	19
6	2	0	2	-	78	18
$\text{La}_{0.79}\text{Sr}_{0.16}\text{MnO}_3/\text{YSZ}$						

1	41	12	37	9	0	0
2	40	16	35	8	2	0
3	(0.5)	0	(0.7)	0	80	19
4	(0.6)	0	(0.6)	0	78	21
5	3	0	2	(0.6)	74	21
6	3	0	3	(0.6)	71	22
$\text{La}_{0.79}\text{Sr}_{0.16}\text{Mn}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_3/\text{YSZ}$						

1	39	15	38	8	0	0
2	39	14	37	9	2	0
3	(0.5)	0	(0.6)	(0.4)	80	18
4	0	0	(0.5)	0	81	19
5	1	0	(0.9)	0	84	13
6	1	0	1	(0.3)	77	20
$\text{La}_{0.75}\text{Sr}_{0.2}\text{Mn}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_3/\text{YSZ}$						

Tab. A: Ergebnisse der EDX-Analyse im Grenzbereich von Sr-haltigen Perowskiten und YSZ,
Langzeitauslagerung t=2300h, T=1223K

Anhang

Messung	La-Anteil / at%	Ca-Anteil / at%	Mn-Anteil / at%	Co-Anteil / at%	Zr-Anteil / at%	Y-Anteil / at%
1	41	11	48	-	0	0
2	43	9	47	-	0.8	0
3	(0.5)	2	0	-	78	19
4	0	(0.4)	(0.7)	-	75	24
5	3	3	1	-	73	20
6	19	4	7	-	54	16

$\text{La}_{0.80}\text{Ca}_{0.2}\text{MnO}_3/\text{YSZ}$

1	40	12	48	-	0	0
2	40	11	48	-	2	0
3	1	0	2	-	82	15
4	0	0	1	-	75	24
5	5	3	4	-	71	17
6	4	2	5	-	68	22

$\text{La}_{0.75}\text{Ca}_{0.2}\text{MnO}_3/\text{YSZ}$

1	41	11	38	10	0	0
2	43	9	38	10	0	0
3	0	3	(0.5)	0	76	20
4	0	(0.4)	(0.7)	0	77	21
5	12	5	6	1	61	15
6	6	5	3	(0.7)	66	21

$\text{La}_{0.8}\text{Ca}_{0.2}\text{Mn}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_3/\text{YSZ}$

1	36	14	41	8	1	0
2	39	12	40	8	1	0
3	0	1	1	(0.5)	81	16
4	0	0	1	0	74	25
5	5	2	3	1	72	17
6	4	3	4	1	74	14

$\text{La}_{0.75}\text{Ca}_{0.2}\text{Mn}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_3/\text{YSZ}$

Tab. B: Ergebnisse der EDX-Analyse im Grenzbereich von Ca-haltigen Perowskiten und YSZ,
Langzeitauslagerung $t=2300\text{h}$, $T=1223\text{K}$

Jül-3226
Mai 1996
ISSN 0944-2952