

**Bestimmung chemischer Aktivitäten in Werkstoffen von
Hochtemperaturbrennstoffzellen (SOFC) durch
massenspektrometrische Verdampfungsuntersuchungen**

Aleksandra Joanna Matraszek

**„Bestimmung chemischer Aktivitäten in Werkstoffen von
Hochtemperaturbrennstoffzellen (SOFC) durch
massenspektrometrische Verdampfungsuntersuchungen“**

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

vorgelegt von

Aleksandra Joanna Matraszek

aus
Wroclaw, Polen

Berichter:

Univ.-Prof. Dr.-Ing. L. Singheiser

Prof. Dr. rer. nat. K. Hilpert

Tag der mündlichen Prüfung: 05. Dezember 2002

„Diese Dissertation ist auf den Internetseiten der Hochschulbibliothek online verfügbar“

Bestimmung chemischer Aktivitäten in Werkstoffen von Hochtemperaturbrennstoffzellen (SOFC) durch massenspektrometrische Verdampfungsuntersuchungen

von

Aleksandra Matraszek

Kurzfassung

In Hochtemperaturbrennstoffzellen werden Perowskite auf der Basis von LaGaO_3 und ZrO_2 als keramische Festelektrolyte verwendet. Für die Sicherstellung der geforderten Betriebszeiten von Brennstoffzellen muss die Stabilität der eingesetzten Werkstoffe gewährleistet werden. Hierzu ist die Kenntnis der Verdampfung, der thermodynamischen Daten und der zu den eingesetzten Verbindungen gehörenden Phasengleichgewichte von Bedeutung. Diese Kenntnisse sind auch für die Entwicklung definierter Herstellungsverfahren von Bedeutung.

Zur Bereitstellung der geforderten Daten erfolgten Verdampfungsuntersuchungen mit der Methode der Kundsen-Effusionsmassenspektrometrie und Untersuchungen zur Konstitution.

Für Proben der Systeme $\text{La}_2\text{O}_3\text{-Ga}_2\text{O}_3\text{-MgO}$, $\text{La}_2\text{O}_3\text{-SrO-Ga}_2\text{O}_3\text{-MgO}$, $\text{La}_2\text{O}_3\text{-SrO-Ga}_2\text{O}_3\text{-MgO-Me}_x\text{O}_y$, $\text{La}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Ga}_2\text{O}_3$ und $\text{YSZ-Mn}_x\text{O}_y$, konnten erstmals die thermodynamischen Aktivitäten der oxidischen Komponenten ermittelt werden. Für die Perowskitphase $\text{LaGa}_{1-x}\text{Al}_x\text{O}_3$ resultierten die freien Bildungsenthalpien. In den genannten Systemen wurden die Phasengleichgewichte untersucht und die Grenzlöslichkeiten von Oxiden bestimmt. Im System $\text{La}_2\text{O}_3\text{-SrO-Ga}_2\text{O}_3\text{-MgO}$ konnte der Löslichkeitsbereich der Perowskitphase $(\text{La,Sr})(\text{Ga,Mg})\text{O}_{3-\delta}$ bei 1673 K festgelegt werden.

Anschließend erfolgten thermochemische Modellrechnungen zur Galliumverdampfung aus dem Festelektrolyten unter Betriebsbedingungen einer Hochtemperaturbrennstoffzelle.

Mass spectrometric investigation of the chemical activities of the oxide components of the solid oxide fuel cells (SOFC)

by

Aleksandra Matraszek

Abstract

ZrO₂-based ceramics and LaGaO₃-based perovskites can be used as a ceramic electrolyte for the solid oxide fuel cells (SOFC). The stability of the used materials has to be guaranteed at the operating temperatures up to 800° C and under both reducing and oxidizing condition. Knowledge on the vaporization, the thermochemical data, and the phase diagrams involving the used perovskites is, therefore, of interest. These data are also necessary for the development of the optimal fabrication process of SOFC.

Vaporization studies by Knudsen effusion mass spectrometry and phase diagram studies were carried out for the determination of the missing data.

Phase diagrams of the systems La₂O₃-Ga₂O₃-MgO, La₂O₃-SrO-Ga₂O₃-MgO, La₂O₃-SrO-Ga₂O₃ were experimentally determined. Thermodynamic activities of the oxide components at 1600, 1700 and 1800 K resulted for the mentioned systems as well as for La₂O₃-SrO-Ga₂O₃-MgO-*Me*_xO_y (*Me*= Al, Ni, Co), La₂O₃-Al₂O₃-Ga₂O₃ and YSZ-Mn_xO_y. Gibbs free energies of formation of the LaGa_{1-x}Al_xO₃ phase were determined as well.

Thermochemical computations were carried out in order to determine the gallium vaporization from the oxide electrolyte in an H₂/H₂O atmosphere at 1073 K for the different H₂O fraction.

Inhaltsverzeichnis	Seite
1. Einleitung und Aufgabenstellung	1
1.1. Hochtemperaturbrennstoffzelle – Allgemeine Aspekte	1
1.2. Wissensstand zur Verdampfung und Thermochemie von Hochtemperatursauerstoffionenleitern	3
1.2.1. Lanthangallat	3
1.2.2. Das System $\text{MnO}_x\text{-ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$	5
1.3. Aufgabenstellung	5
2. Knudsen-Effusionsmassenspektrometrie	6
2.1. Prinzip der Knudsen-Effusionsmassenspektrometrie	6
2.2. Bestimmung der Partialdrücke	7
2.2.1. Bestimmung der Apparatekonstante	8
2.2.2. Ionisierungsquerschnitte der gasförmigen Spezies	9
2.3. Ermittlung thermodynamischer Daten	9
3. Versuchsdurchführung und instrumentelle Aspekte	11
3.1. Massenspektrometrie	11
3.2. Knudsenzelle	11
3.3. Temperaturmessung	11
3.4. Röntgenbeugungsuntersuchungen	11
3.5. Rasterelektronenmikroskopie mit energiedispersiver Röntgenspektralanalyse	12
3.6. Chemische Elementanalyse	13
4. Allgemeine Aspekte der Probenpräparation nach der Pechini- Methode	13
5. Untersuchungen zum System $\text{La}_2\text{O}_3\text{-Ga}_2\text{O}_3\text{-MgO}$	14
5.1. Einführende Betrachtungen zum System $\text{La}_2\text{O}_3\text{-Ga}_2\text{O}_3\text{-MgO}$	14
5.2. Probenherstellung und Charakterisierung	14

5.3.	Durchführung der Verdampfungsuntersuchungen	15
5.4.	Ergebnisse	16
5.4.1.	Phasenuntersuchungen bei 1673 K	16
5.4.2.	Verdampfungsuntersuchungen mit der Methode der KEMS	20
5.4.2.1.	Ionenspezies und Zuordnung der Ionen zu ihren neutralen Vorläufern	20
5.4.2.2.	Partialdrücke	21
5.4.2.3.	Chemische Aktivitäten im System $\text{La}_2\text{O}_3\text{-Ga}_2\text{O}_3\text{-MgO}$	22
5.5.	Diskussion	25
5.5.1.	Phasenuntersuchungen	25
5.5.2.	Verdampfungsuntersuchungen	26
6.	Untersuchungen zum System $\text{La}_2\text{O}_3\text{-SrO-Ga}_2\text{O}_3$	28
6.1.	Einführende Betrachtungen zum System $\text{La}_2\text{O}_3\text{-SrO-Ga}_2\text{O}_3$	28
6.2.	Probenherstellung und Charakterisierung	28
6.3.	Ergebnisse der Phasenuntersuchungen bei 1673 K	29
6.4.	Diskussion	31
7.	Untersuchungen zum System $\text{La}_2\text{O}_3\text{-SrO-Ga}_2\text{O}_3\text{-MgO}$	33
7.1.	Einführende Betrachtungen zum System $\text{La}_2\text{O}_3\text{-SrO-Ga}_2\text{O}_3\text{-MgO}$	33
7.2.	Probenherstellung und Charakterisierung	34
7.3.	Durchführung der Verdampfungsmessungen	35
7.4.	Ergebnisse	35
7.4.1.	Phasenuntersuchungen bei 1173 K	35
7.4.2.	Phasenuntersuchungen bei 1673 K	37
7.4.3.	Verdampfungsuntersuchungen mit der Methode der KEMS	41
7.4.3.1.	Ionenspezies und Zuordnung der Ionen zu ihren neutralen Vorläufern	42
7.4.3.2.	Partialdrücke	44
7.4.3.3.	Chemische Aktivitäten im System $\text{La}_2\text{O}_3\text{-SrO-Ga}_2\text{O}_3\text{-MgO}$	44
7.5.	Diskussion	46

7.5.1. Phasenuntersuchungen	46
7.5.2. Verdampfung von $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Ga}_{0.8}\text{Mg}_{0.2}\text{O}_{2.85}$ unter Betriebsbedingungen einer Hochtemperaturbrennstoffzelle	48
8. Untersuchungen zum System $\text{La}_2\text{O}_3\text{-SrO-Ga}_2\text{O}_3\text{-MgO-Me}_x\text{O}_y$ ($Me = \text{Al, Ni, Co}$)	50
8.1. Einführende Betrachtungen zum System $\text{La}_2\text{O}_3\text{-SrO-Ga}_2\text{O}_3\text{-MgO-Me}_x\text{O}_y$ ($Me = \text{Al, Ni, Co}$)	50
8.2. Probenherstellung und Charakterisierung	51
8.3. Durchführung der Verdampfungsuntersuchungen	52
8.4. Ergebnisse	53
8.4.1. Phasenuntersuchungen bei 1673 K	53
8.4.2. Verdampfungsuntersuchungen mit der Methode der KEMS	55
8.4.2.1. Ionenspezies und Zuordnung der Ionen zu ihren neutralen Vorläufern	57
8.4.2.2. Chemische Aktivitäten im System $\text{La}_2\text{O}_3\text{-SrO-Ga}_2\text{O}_3\text{-MgO-Me}_x\text{O}_y$	59
8.5. Diskussion	61
8.5.1. Phasenuntersuchungen	61
8.5.2. Verdampfung und chemische Aktivitäten der Oxide in den Proben $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Ga}_{0.8-x}\text{Mg}_{0.2}\text{Me}_x\text{O}_{3-\delta}$ ($Me = \text{Al, Ni, Co}$)	62
9. Untersuchungen zum System $\text{LaGaO}_3\text{-LaAlO}_3$	64
9.1. Einführende Betrachtungen zum System $\text{LaGaO}_3\text{-LaAlO}_3$	64
9.2. Probenherstellung und Charakterisierung	64
9.3. Durchführung der Verdampfungsuntersuchungen	65
9.4. Ergebnisse	66
9.4.1. Phasenuntersuchungen bei 1673 K	66
9.4.2. Verdampfungsuntersuchungen mit der Methode der KEMS	68
9.4.2.1. Ionenspezies und Zuordnung der Ionen zu ihren neutralen Vorläufern	69
9.4.2.2. Partialdrücke	70
9.4.2.3. Chemische Aktivitäten im System $\text{LaGaO}_3\text{-LaAlO}_3$	70

9.5. Diskussion	73
9.5.1. Phasenuntersuchungen	73
9.5.2. Chemische Aktivitäten der Oxide in den Proben der Zusammensetzung $\text{LaGa}_{1-x}\text{Al}_x\text{O}_3$ und thermodynamische Eigenschaften der Phase $\text{La}(\text{Ga},\text{Al})\text{O}_3$	73
10. Untersuchungen zum System La_2O_3 - Al_2O_3	75
10.1. Einführende Betrachtungen zum System La_2O_3 - Al_2O_3	75
10.2. Probenherstellung und Charakterisierung	77
10.3. Durchführung der Verdampfungsuntersuchungen	77
10.4. Ergebnisse	78
10.4.1. Verdampfungsuntersuchungen mit der KEMS	78
10.4.1.1. Ionenspezies und Zuordnung der Ionen zu ihren neutralen Vorläufern	78
10.4.1.2. Partialdrücke	79
10.4.1.3. Chemische Aktivitäten im System La_2O_3 - Al_2O_3	80
10.5. Diskussion	81
11. Untersuchungen zum System Mn_xO_y - ZrO_2 - Y_2O_3	83
11.1. Einführende Betrachtungen zum System Mn_xO_y - ZrO_2 - Y_2O_3	83
11.2. Probenherstellung und Charakterisierung	84
11.3. Durchführung der Verdampfungsuntersuchungen	85
11.4. Ergebnisse	86
11.4.1. Phasenuntersuchungen bei 1673 K	86
11.4.2. Verdampfungsuntersuchungen	88
11.4.2.1. Ionenspezies und Zuordnung der Ionen zu ihren neutralen Vorläufern	89
11.4.2.2. Partialdrücke	90
11.4.2.3. Chemische Aktivitäten im System $\text{Zr}_{0.85}\text{Y}_{0.15}\text{O}_{1.92}$ - Mn_xO_y	91
11.4.2.4. Die Verdampfung von $\text{MnO}(\text{s})$	93
11.5. Diskussion	94

11.5.1. Phasenuntersuchungen	94
11.5.2. Verdampfung von Proben im System $Zr_{0.85}Y_{0.15}O_{1.92}-Mn_xO_y$	94
12. Zusammenfassung	97
13. Anhang	101
14. Literaturverzeichnis	119

1. Einleitung und Aufgabenstellung

1.1. Hochtemperaturbrennstoffzelle – Allgemeine Aspekte

Die Entwicklung neuer Technologien ist oft durch die Eigenschaften der notwendigen Werkstoffe begrenzt. In den letzten Jahrzehnten wurden wesentliche Fortschritte in der Werkstofftechnik erzielt. So war es auch im Fall der Hochtemperaturbrennstoffzelle.

Welche Vorteile haben Brennstoffzellen? Hierbei unterliegt der Wirkungsgrad für die Umwandlung der Wärme in elektrische Energie der Carnot-Begrenzung. Anders ist es bei der Energieumwandlung durch Brennstoffzellen. Hier wird die chemische Energie der Betriebsstoffe wie z.B. Wasserstoff, Erdgas oder Methan direkt in elektrische Energie umgewandelt. Außer den hohen Wirkungsgraden von bis zu 60 % bei der Verstromung und der damit verbundenen Verringerung des CO₂-Ausstoßes bei der Stromerzeugung haben Brennstoffzellen die folgenden Vorteile:

- sehr geringe Emission von Schwefel- und Stickoxiden,
- geräuscharmer Betrieb,
- modularer Aufbau, der Leistungen vom Watt- bis in den MW-Bereich ermöglicht.

In einer Hochtemperaturbrennstoffzelle mit Festelektrolyt (SOFC) werden ein dichter, keramischer Sauerstoffionenleiter als Elektrolyt und zwei elektrisch leitende poröse Festelektroden bei Temperaturen von 800 bis 1000 °C eingesetzt. Wegen den hohen Temperaturen ist es möglich, neben Wasserstoff auch Kohlenmonoxid oder H₂/CO-Mischungen als Brennstoff zu nutzen. An der Kathodenseite der Brennstoffzelle wird das Oxidationsmittel (üblicherweise Sauerstoff oder Luft) zugeführt, das dort reduziert wird. An der Anode wird der Brennstoff oxidiert und die hierbei entstehenden Elektronen der Kathode zugeführt.

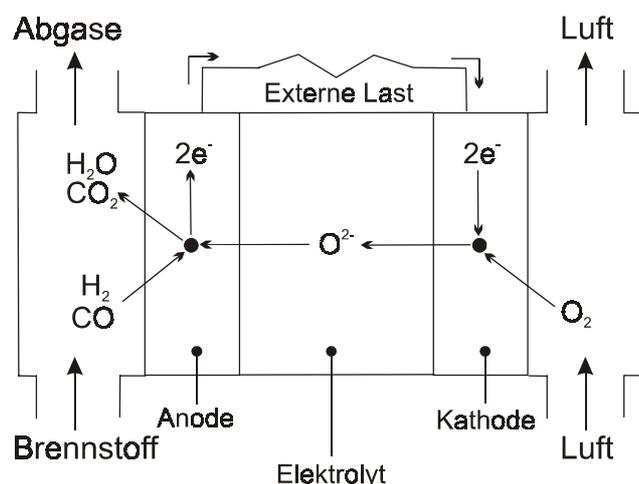
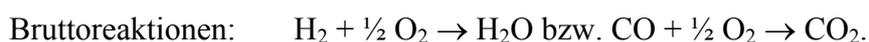


Abb. 1: Funktionsprinzip einer Hochtemperaturbrennstoffzelle.

Der gesamte Redoxprozess kann durch folgende Reaktionen beschrieben werden:



Für den Anlagenbau von SOFCs wurden unterschiedliche Konzepte erprobt [1, 2, 3]. Die in Abb. 2 gezeigten Konzepte sind am weitesten verbreitet.

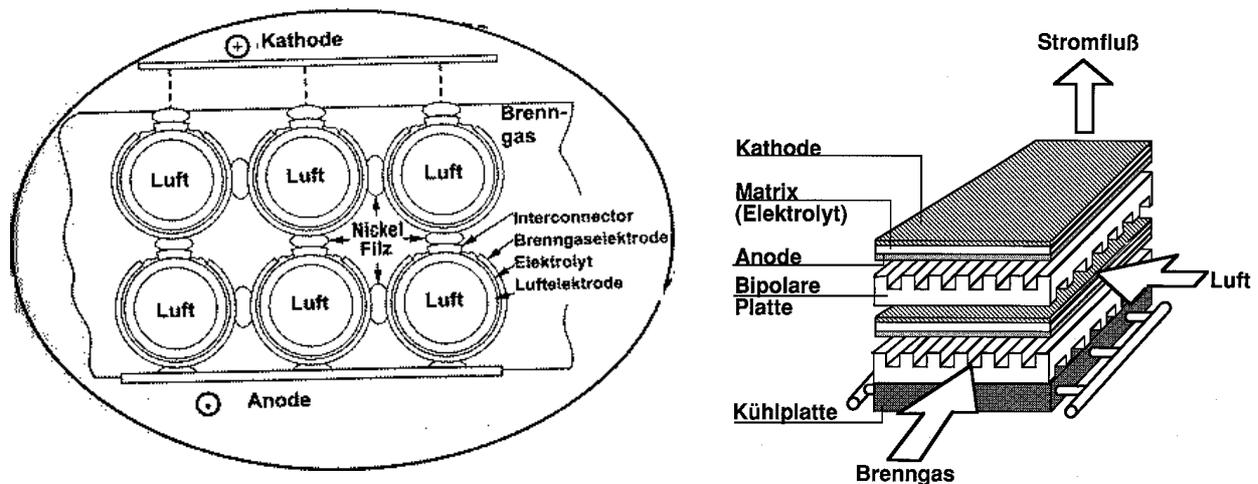


Abb. 2: Konzepte von Hochtemperaturbrennstoffzellen: tubulare SOFC (Röhrenkonzept) (a) und planare SOFC (Flachbaukonzept) (b).

Hochtemperaturbrennstoffzellen sind als Werkstoffverbunde schichtartig aufgebaut. Die Schichten können aus unterschiedlichen Werkstoffen bestehen. Chemische Reaktionen an den Grenzflächen, unterschiedliche thermische Ausdehnungskoeffizienten und unzureichende Korrosionsbeständigkeit bei den hohen Betriebstemperaturen zwischen 800 und 1000 °C können zu Degradationsprozessen [4] führen. Hierzu tragen auch die an der Anode und Kathode vorliegenden reduzierenden ($p(\text{O}_2) = 10^{-14} - 10^{-16}$ bar) und oxidierenden Bedingungen (z.B. $p(\text{O}_2) = 0.21$ bar) bei.

Bei den derzeit favorisierten SOFC-Konzepten werden üblicherweise folgende Materialien eingesetzt: $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_{3-\delta}$ für die Kathode, Yttrium stabilisiertes Zirkonoxid (YSZ) für den Festelektrolyten, ein Ni/YSZ-Cermet für die Anode sowie Perowskite auf der Basis von LaCrO_3 oder Chrombasis-Legierungen für den keramischen bzw. metallischen Interkonnektor [2].

Ein wesentliches Ziel der aktuellen Entwicklungsarbeiten ist die Verringerung der Schichtdicke des Elektrolyten [5], wodurch die Ohm'schen Verluste bei der Energieumwandlung erniedrigt werden. Hierdurch ist eine Erniedrigung der Betriebstemperatur und/oder eine Erhöhung der Leistungsdichte möglich. Folgende Prozesse, welche die Lebensdauer der Zelle verringern können, gewinnen durch die Herabsetzung der Schichtdicke an Bedeutung:

- Diffusive Dotierung des Elektrolyten durch Kontakt mit dem Anoden- bzw. Kathodenmaterial [6, 7, 8]. Dieser Effekt kann auch bei der bisherigen Dickschichttechnologie eine große Rolle spielen, wenn durch Grenzflächendotierung die Leitungseigenschaften des Elektrolyten im Grenzflächenbereich verändert werden.
- Chemische Reaktionen zwischen Elektrolyt und Anoden- bzw. Kathodenmaterial mit eventueller Fremdphasenbildung [9, 10], die bei dünnen Schichten zu deren Zerstörung führen kann.
- Kinetische Entmischung des Elektrolyten, des Kathodenmaterials oder des Interkonnektormaterials im Sauerstoff- und elektrischen Potentialgradienten.

Eine andere Möglichkeit für die Erniedrigung der Betriebstemperatur einer Hochtemperaturbrennstoffzelle ist der Einsatz von Elektrolyten mit einer höheren Sauerstoffionenleitfähigkeit als YSZ. Bei der Suche nach neuen Sauerstoffionenleitern sind in den letzten Jahren in starkem Maße Oxide untersucht worden, die in der Perowskitstruktur kristallisieren [11, 12]. Als besonders geeigneter Kandidat hat sich dabei dotiertes Lanthangallat, $\text{La}_{1-x}\text{A}_x\text{Ga}_{1-y}\text{B}_y\text{O}_{3-\delta}$ erwiesen [13, 14]. In diesem Material lässt sich die Sauerstoffionenleitfähigkeit durch Dotieren auf den A- und B-Plätzen im Vergleich zum klassischen SOFC-Elektrolyten, YSZ, deutlich steigern. Erprobt wurden unterschiedliche Zusammensetzungen mit Teilsubstitution des La durch Sr, Ca oder Ba und des Ga durch Mg, In oder Al. Dabei wird die höchste Leitfähigkeit mit Strontium auf dem A- und Magnesium auf dem B-Plätzen erzielt. Lanthangallat der Zusammensetzung $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Ga}_{0.8}\text{Mg}_{0.2}\text{O}_{2.85}$ zeigt bei Temperaturen zwischen 500 und 800 °C Leitfähigkeiten zwischen 10^{-2} und $10^{-1} (\Omega\text{cm})^{-1}$.

Für den praktischen Einsatz der Elektrolyte müssen ihre Eigenschaften unter Betriebsbedingungen stabil sein. Deshalb ist die Kenntnis der Verdampfung, der thermodynamischen Eigenschaften und der Konstitution der zu den Materialien gehörenden Systeme sowohl für die Herstellung als auch für den Einsatz der Brennstoffzelle von großer Bedeutung. Zu den wichtigsten thermodynamischen Eigenschaften von Werkstoffen gehören die chemische Aktivität der Komponenten. Durch die Aktivitäten kann die Flüchtigkeit der Komponenten sowie die Reaktivität der einzelnen Oxide bestimmt werden. In der vorliegenden Arbeit wurde versucht systematisch die häufigsten Probleme der Herstellung und des Einsatzes von Lanthangallaten und stabilisiertem Zirkonoxid in der SOFC-Technologie aufzuklären.

1.2. Wissensstand zur Verdampfung und Thermochemie von Hochtemperatursauerstoffionenleitern

1.2.1. Lanthangallat

Das Phasendiagramm des Systems $\text{La}_2\text{O}_3\text{-Ga}_2\text{O}_3$ wurde von Mizuno et al. untersucht [15].

Die freie Bildungsenthalpie von LaGaO_3 aus den Oxiden nach Gl. 1 wurde mit der EMK-Methode durch den Einsatz galvanischer Zellen bestimmt [16, 17]. Die so von unterschiedlichen Forschern erhaltenen freien Bildungsenthalpien sind in Tabelle 1 zusammen mit dem Temperaturbereich der Messungen aufgelistet. Die Bildungsenthalpie von LaGaO_3 aus den Oxiden gemäß Gl. 1 konnte kürzlich bei 977 K durch Hochtemperaturlösungskalorimetrie (HTLK) zu $\Delta_f H^\circ_{977} = -50.86 \pm 2.92 \text{ kJ mol}^{-1}$ bestimmt werden [18].



Tab. 1: Freie Bildungsenthalpien von LaGaO_3 , $\Delta_f G^\circ_T$, nach Gl. 1 und Temperaturbereich der Messungen, ΔT , nach der Literatur.

Methode	$\Delta T / \text{K}$	$\Delta_f G^\circ_T (\text{kJ mol}^{-1})$	$\Delta_f G^\circ_{1040} (\text{kJ mol}^{-1})$	Ref.
EMK	840-1105	$-24.54 + 0.0049 \times T$	-19.44	Azad et al. [16]
EMK	910-1170	$-46.230 + 0.00775 \times T$	-38.17	Jacob et al. [17]

In der Gruppe von Hilpert erfolgten bereits Untersuchungen zur Verdampfung von Gallaten im System $\text{La}_2\text{O}_3\text{-Ga}_2\text{O}_3$ [19]. Die Partialdrücke der Gasspezies Ga, GaO, Ga_2O , O_2 und LaO, die chemische Aktivitäten von Ga_2O_3 und La_2O_3 sowie die freien Bildungsenthalpien der Phasen LaGaO_3 und $\text{La}_4\text{Ga}_2\text{O}_9$ konnten mit Knudsen-Effusionsmassenspektrometrie bestimmt werden. Tabelle 3 zeigt die chemischen Aktivitäten von Ga_2O_3 und La_2O_3 in unterschiedlichen Phasenräumen.

Tab. 2: Mit unterschiedlichen Methoden bestimmte Bildungsenthalpie von LaGaO_3 bei 1040 K, $\Delta_f H^\circ_{1040}$, nach Gl. 1 nach der Literatur.

Methode	$\Delta_f H^\circ_{1040}(\text{kJ mol}^{-1})$	Ref.
EMK	-24.5 ± 4.5	Azad et al. [17]
EMK	-46.23 ± 4.5	Jacob et al. [18]
HTLK	-50.86 ± 2.92	Kanke et al. [18]

Tab. 3: Chemische Aktivitäten von La_2O_3 und Ga_2O_3 bei 1700 K in unterschiedlichen Phasenräumen des Systems $\text{La}_2\text{O}_3\text{-Ga}_2\text{O}_3$ [19].

Phasenraum	$a(\text{Ga}_2\text{O}_3)$	$a(\text{La}_2\text{O}_3)$
$\{\text{Ga}_2\text{O}_3 + \text{LaGaO}_3\}$	1	$(1.52 \pm 0.36) \cdot 10^{-3}$
$\{\text{LaGaO}_3 + \text{La}_4\text{Ga}_2\text{O}_9\}$	$(2.17 \pm 0.52) \cdot 10^{-3}$	$(6.99 \pm 1.68) \cdot 10^{-1}$
$\{\text{La}_4\text{Ga}_2\text{O}_9 + \text{La}_2\text{O}_3\}$	$(1.06 \pm 0.25) \cdot 10^{-3}$	1

Die in Ref. [19] bestimmten freien Bildungsenthalpien von LaGaO_3 und $\text{La}_4\text{Ga}_2\text{O}_9$ gemäß den Reaktionen Gl. 1 und Gl. 2 betragen:

$$\Delta G^\circ_{1700}(\text{LaGaO}_3) = -45.9 \pm 3.0 \text{ kJ mol}^{-1} \text{ und}$$

$$\Delta G^\circ_{1700}(\text{La}_4\text{Ga}_2\text{O}_9) = -96.8 \pm 6.6 \text{ kJ mol}^{-1}.$$

Die erste Untersuchung von Phasengleichgewichten im System $\text{La}_2\text{O}_3\text{-SrO-Ga}_2\text{O}_3\text{-MgO}$ und des Löslichkeitsbereichs der Phase $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Ga}_{1-y}\text{Mg}_y\text{O}_{3-(x+y)/2}$ wurde von Huang et al. [20] veröffentlicht. Erste Phasendiagramme zu den Systemen $\text{La}_2\text{O}_3\text{-SrO-Ga}_2\text{O}_3$, $\text{La}_2\text{O}_3\text{-Ga}_2\text{O}_3\text{-MgO}$ und $\text{La}_2\text{O}_3\text{-SrO-Ga}_2\text{O}_3\text{-MgO}$ sind seit 2001 bekannt [21].

Die inkongruente Verdampfung der Gallate unter den an der Anodenseite einer SOFC vorliegenden Bedingungen ist seit einigen Jahren bekannt [22, 23]. Hierbei wird Ga_2O_3 abgereichert, wodurch die chemischen, elektrischen und mechanischen Eigenschaften des Materials beeinflusst werden können.

Erste Ergebnisse zum Einfluss von MgO und SrO auf die Verdampfung von Lanthangallat werden in Ref. [24] berichtet. In der Arbeit wurden die Partialdrücke der Spezies Ga, GaO, Ga_2O , O_2 , Sr, SrO, Mg und LaO sowie die chemischen Aktivitäten von Ga_2O_3 , La_2O_3 , SrO und MgO in den Proben der Zusammensetzung $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Ga}_{1-y}\text{Mg}_y\text{O}_{3-(x+y)/2}$ bestimmt.

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

Die chemischen Reaktionen von YSZ mit den Materialien der Kathode, wie z.B. Perowskiten auf der Basis von LaMnO_3 sind seit einigen Jahren bekannt [25]. Durch Kationendiffusion aus der Kathode können neue Phasen wie z.B. Mn_3O_4 oder $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ gebildet werden. Zusätzlich kann die Löslichkeit von MnO_x in YSZ zu einer Änderung der elektrischen Leitfähigkeit führen [26].

Kawada et al. [27] untersuchten erstmals die Löslichkeit von Mn in YSZ bei unterschiedlichen Temperaturen. Die Grenzlöslichkeit von Mn bei 1673 K wurde zu etwa 12 mol % bestimmt. Die Arbeiten von Stochniol et al. [28] führten zu einem Wert für die Grenzlöslichkeit von etwa 11 mol % bei 1723 K und bestätigen somit den Wert von Kawada et al. Beim Überschreiten der Löslichkeitsgrenze, kommt es zur Ausscheidung von Mn_3O_4 als zusätzliche Phase.

1.3. Aufgabenstellung

Ziel der vorliegenden Arbeit ist die Bestimmung der thermodynamischen Daten von Materialien für Festelektrolyte. Zu den untersuchten Werkstoffen gehören dotierte Lanthangallate und Zirkonoxid mit Zusatz von Yttriumoxid. Das Hauptproblem beim Einsatz der Lanthangallate in der SOFC-Technik ist die hohe Flüchtigkeit von Ga_2O_3 aus diesen Werkstoffen [22, 23]. Daher wurde die chemische Aktivität von Ga_2O_3 in unterschiedlichen Lanthangallaten als Schwerpunkt der Arbeit untersucht.

Erstes Ziel dieser Arbeit war es, die Gasspezies im Dampf unter Gleichgewichtsbedingungen in den Systemen zu identifizieren, die Partialdrücke der gasförmigen Spezies zu bestimmen und den Einfluss der Dotierung der Perowskitphase auf die Verdampfung von Galliumoxid zu untersuchen. Der Schwerpunkt lag hier auf den Perowskiten auf LaGaO_3 -Basis, die mit MgO , Al_2O_3 oder MgO und SrO dotiert sind (s. Kapitel 7.1 und 8.1).

Die Verdampfungsuntersuchungen sollen mittels der Knudsen-Effusionsmassenspektrometrie erfolgen. Aus den mit dieser Methode bestimmten Partialdrücken können für die untersuchten Phasen thermodynamische Daten, wie z.B. Reaktionsenthalpien, freie Reaktionsenthalpien und chemische Aktivitäten ermittelt werden. Die Berechnungen erfolgen mit Hilfe der Grundgleichungen der Thermodynamik.

Schließlich sollen thermodynamische Modellrechnungen zur Verdampfung von Ga-haltigen Spezies in reduzierender und oxidierender Atmosphäre für den keramischen Elektrolyten (Perowskite auf der Basis von LaGaO_3) durchgeführt werden. Die Rechnungen liefern einen Beitrag zur Klärung der beobachteten Degradation des Elektrolyten durch Galliumverdampfung unter Betriebsbedingungen einer Brennstoffzelle.

Ende 1999 lagen kaum thermodynamische Daten über die Phasengleichgewichte in den Systemen $\text{La}_2\text{O}_3\text{-SrO-Ga}_2\text{O}_3$, $\text{La}_2\text{O}_3\text{-Ga}_2\text{O}_3\text{-MgO}$, $\text{La}_2\text{O}_3\text{-SrO-Ga}_2\text{O}_3\text{-MgO}$, $\text{La}_2\text{O}_3\text{-Ga}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\text{La}_2\text{O}_3\text{-SrO-Ga}_2\text{O}_3\text{-MgO-Me}_x\text{O}_y$ (Me= Al, Ni, Co) vor. Daher war es auch wichtig, die Phasengleichgewichte in den Systemen $\text{La}_2\text{O}_3\text{-SrO-Ga}_2\text{O}_3$, $\text{La}_2\text{O}_3\text{-Ga}_2\text{O}_3\text{-MgO}$ und $\text{La}_2\text{O}_3\text{-SrO-Ga}_2\text{O}_3\text{-MgO}$ bei 1173 K und 1673 K zu bestimmen. Die Temperatur von 1173 K entspricht der Betriebstemperatur der Hochtemperaturbrennstoffzelle, 1673 K beträgt die Sintertemperatur beim Herstellungsprozess, um die notwendige Dichte des Festelektrolyten zu erreichen.

Die Proben für die Phasenuntersuchungen werden nach einer Sol-Gel-Methode hergestellt und bei 1673 K oder 1173 K an Luft ausgelagert und anschließend abgeschreckt. Die Auswahl der Präparationsmethode ist hier besonders wichtig, um homogene, gut durchreagierte Proben zu erhalten. Hierzu müssen die Sinterzeiten für alle Proben sorgfältig ausgewählt werden, damit die Proben Phasengleichgewicht erreichen können. Die Genauigkeit der Präparation, sowie die während der Verdampfungsuntersuchungen auftretenden Effekte sollen durch die chemische Analyse der Proben untersucht werden. Die Untersuchung der Proben soll mittels Pulverröntgendiffraktometrie (XRD), analytischer Elektronenmikroskopie (REM/EDX) und der Elektronenstrahlmikrosondenanalyse (ESMA) erfolgen. Die komplementären Methoden ermöglichen nicht nur die Bestimmung der Phasenzusammensetzung der Probe, sondern auch die Bestimmung der chemischen Zusammensetzung der einzelnen Phasen.

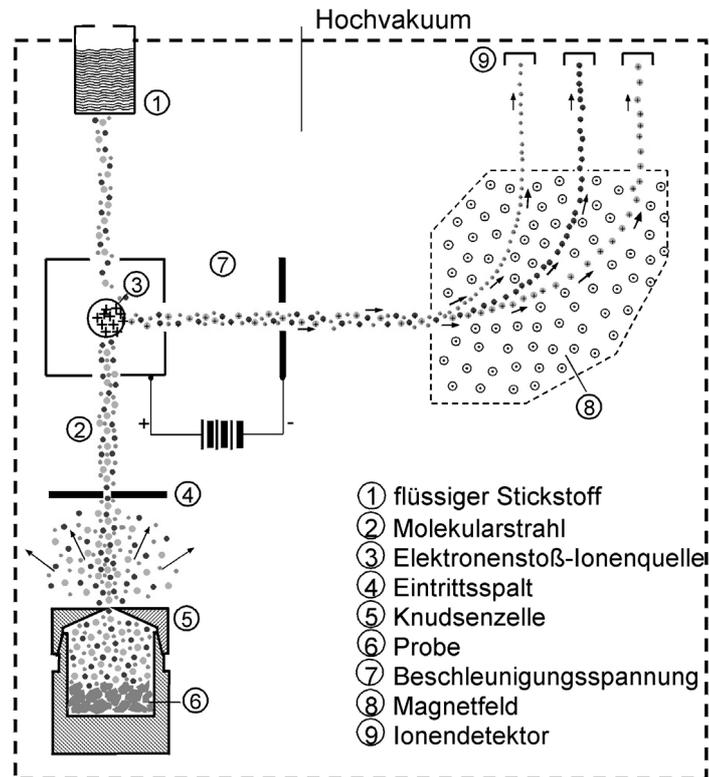
Im System MnO_x -YSZ liegen bisher wenige thermodynamische Daten für den Löslichkeitsbereich von MnO_x vor. Chemische Aktivitäten sind neben den Diffusionskoeffizienten für die vollständige Beschreibung des Transportverhaltens von MnO_x in YSZ von Bedeutung. Letzteres ist für die Anwendungen vom Bedeutung, da der Transport von Mn aus der Kathode in den Festelektrolyten aus YSZ in der Literatur berichtet wird. In der vorliegenden Arbeit wird versucht, die thermodynamischen Eigenschaften von MnO in der YSZ-Phase zu bestimmen. Die Grenzlöslichkeit von Manganoxid sowie die chemischen Aktivitäten von MnO in dem Festelektrolyt werden untersucht. Hierzu erfolgt die Präparation von mehreren einphasigen und zweiphasigen Proben.

2. Knudsen-Effusionsmassenspektrometrie

2.1. Prinzip der Knudsen-Effusionsmassenspektrometrie

Die Knudsen-Effusionsmassenspektrometrie (Ab. 3) ist die Kombination von zwei unterschiedlichen Methoden. Mit der Knudsen-Effusionsmethode ist es möglich, das Gleichgewicht zwischen der Gasphase und dem Festkörper zu untersuchen. Die Massenspektrometrie ermöglicht eine empfindliche Analyse der Gasphase.

Eines der wichtigsten Elemente der Apparatur ist die Knudsenzelle, in der sich die Probe während der Messung befindet. Die Knudsenzelle ist ein zylinderförmiger beheizbarer Behälter von ca. 0.8 cm^3 Inhalt, der bis auf eine kleine Öffnung im Deckel vollständig geschlossen ist. Im Zellendeckel befindet sich eine Bohrung (Effusionsöffnung) mit einem Durchmesser von 0.1 bis 1.0 mm. Durch diese Öffnung strömen die gasförmigen Spezies, die sich über der Probe in der Gasphase befinden. Dieses Entweichen ist so gering, dass das Gleichgewicht im Innern der Zelle praktisch nicht gestört wird.



Ab. 3: Schematische Darstellung des Funktionsprinzips der Knudsen-Effusionsmassenspektrometrie.

Die aus der Knudsenzelle strömenden Moleküle bilden einen Molekularstrahl, der in der Ionenquelle des Massenspektrometers durch Elektronenstoß teilweise ionisiert wird. Die nicht ionisierten Moleküle werden an einer Kühlfalle ausgefrozen. Die gebildeten Ionen werden in senkrechter Richtung durch ein elektrisches Feld beschleunigt. Der fokussierte Ionenstrahl wird im magnetischen Feld entsprechend der Masse und der Ladung der Ionen abgelenkt und mit einem Detektor (Faraday-Cup oder Sekundärelektronenvervielfacher) nachgewiesen, wodurch eine Analyse der Gasphase in der Zelle möglich ist. Bei zusätzlicher Messung der Knudsenzellentemperatur kann der Partialdruck der Gasspezies bestimmt werden (s. Kapitel 2.2).

2.2. Bestimmung der Partialdrücke

Der Partialdruck p_i einer Spezies i in der Knudsenzelle kann durch folgende Gleichung berechnet werden:

$$p_i = \frac{kTI_i}{H_i\sigma_i} \quad (3)$$

I_i - Ionenstrom des gemessenen Isotops der Spezies i

T - Temperatur in der Knudsenzelle

k - Druckkalibrierungskonstante

σ_i - Ionisierungsquerschnitt des Moleküls oder Atoms für die Bildung aller Ionen

H_i - relative Häufigkeit des gemessenen Isotops i .

Die Temperatur der Knudsenzelle und die Ionenintensitäten werden während der Messung registriert. Die Apparatekonstante wird durch eine Kalibration anhand eines Standards mit

bekanntem Dampfdruck bestimmt. Die Ionisierungsquerschnitte der Moleküle und Atome werden der Literatur entnommen (Kapitel 2.2.2).

In der Arbeit wurde in manchen Fällen zusätzlich eine andere Methode zur Bestimmung der Partialdrücke von Sauerstoff benutzt. Diese Methode basiert auf der kongruenten Verdampfung von Festkörpern.

Unter der Annahme, dass im Dampf über einem Oxid der Zusammensetzung Me_xO_y die Spezies Me , MeO , Me_2O , O_2 und O vorliegen und dass der Dampf nicht mit dem Zellenwerkstoff reagiert, gilt für das molare Verhältnis der Me -Atomen zu den O -Atomen, die aus Knudsenzelle strömen:

$$n(Me)/n(O) = x:y. \quad (4)$$

Man kann die Menge der Me sowie O enthaltenden Gasspezies mit Hertz-Knudsen-Gleichung ausdrücken:

$$n(Me) = \frac{p(Me)}{\sqrt{M(Me)}} + \frac{p(MeO)}{\sqrt{M(MeO)}} + \frac{2p(Me_2O)}{\sqrt{M(Me_2O)}} \quad (5)$$

$$n(O) = \frac{p(O)}{\sqrt{M(O)}} + \frac{2p(O_2)}{\sqrt{M(O_2)}} + \frac{p(MeO)}{\sqrt{M(MeO)}} + \frac{p(Me_2O)}{\sqrt{M(Me_2O)}} \quad (6)$$

Durch Einsetzen von Gl. 5 und Gl. 6 in Gl. 4 folgt:

$$0 = \frac{x \cdot p(O)}{\sqrt{M(O)}} + \frac{2x \cdot p(O_2)}{\sqrt{M(O_2)}} - \frac{y \cdot p(Me)}{\sqrt{M(Me)}} - \frac{(y-x) \cdot p(MeO)}{\sqrt{M(MeO)}} - \frac{(2y-x) \cdot p(Me_2O)}{\sqrt{M(Me_2O)}} \quad (7)$$

Die Partialdrücke von $O(g)$ und $O_2(g)$ sind über die Gleichgewichtskonstante

$$K_p = \frac{p(O)^2}{p(O_2) \cdot p^\circ} \quad p^\circ = 10^5 \text{ Pa} \quad (8)$$

miteinander verbunden. Durch Einsetzen von Gl. 8 in Gl. 7 kann man den Partialdruck von $O(g)$ oder $O_2(g)$ berechnen.

In der Arbeit wurde die Temperaturabhängigkeit der Gleichgewichtskonstante nach Gl. 8 der Datenbank von Ivtanthermo [29] entnommen (Gl. 9).

$$\log K_p = 26662 / T + 6.97628 \quad (9)$$

2.2.1. Bestimmung der Apparatekonstante

In der Arbeit wurde die Druckkalibrierungskonstante, die eine Apparatekonstante darstellt, durch die Verdampfung der reinen Metalle Ag , Au , Ni oder Pt bestimmt. Die Kalibriermessungen erfolgten bei den Schmelztemperaturen der unterschiedlichen Metalle. Den Schmelzvorgang kann man bei der Knudsen-Effusionsmassenspektrometrie am Signalverlauf erkennen.

Die bestimmte Druckkalibrierungskonstante hat sich innerhalb von 2 Jahren um etwa 15% geändert, was eine hohe Stabilität des Systems Massenspektrometer – Kundenzelle anzeigt. Die Druckkalibrierungskonstante für die Systeme $\text{La}_2\text{O}_3\text{-Ga}_2\text{O}_3\text{-MgO}$, $\text{La}_2\text{O}_3\text{-SrO-Ga}_2\text{O}_3\text{-MgO}$ und $\text{La}_2\text{O}_3\text{-Ga}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ (Messungen: lga010713, lga010714, lga010715, lga010716, lga010718 und lga010720) beträgt $k = 2.82 \times 10^{-8} \text{ Pa s K}^{-1}$. Für die alle andere Verdampfungsmessungen gilt: $k = 2.40 \times 10^{-8} \text{ Pa s K}^{-1}$.

2.2.2. Ionisierungsquerschnitte der gasförmigen Spezies

Die Werte der Ionisierungsquerschnitte, die bei der Auswertung benutzt wurden, sind in Tabelle 4 zusammengefasst. Sie resultieren aus den Ionisierungsquerschnitten der Elemente [30, 31, 32, 33, 34] sowie den empirisch ermittelten Verhältnissen $\sigma(\text{MO})/\sigma(\text{M})=0.71$ und $\sigma(\text{M}_2\text{O})/\sigma(\text{M})=2.1$ [35].

Tab. 4: In der Dissertation benutzte Werte der Ionisierungsquerschnitte aller Gasspezies (Elektronenstoßenergie: 70 eV).

Gasspezies (<i>i</i>)	$\sigma(i)$	Ref.	Gasspezies (<i>i</i>)	$\sigma(i)$	Ref.
Ag	5.35	[30]	La	15.1	[33]
Au	6.82	[36]	LaO	10.7	[35]
Ni	5.08	[31]	Mg	3.39	[30]
Pt	9.99	[36M]	Sr	8.88	[33]
O ₂	1.25	[37]	SrO	6.30	[35]
Ga	8.62	[30]	Mn	4.79	[34]
GaO	6.12	[35]	MnO	3.40	[35]
Ga ₂ O	18.1	[35]	Al	5.87	[38]
			Al ₂ O	12.2	[38]

2.3. Ermittlung thermodynamischer Daten

Die Temperaturabhängigkeit der Gleichgewichtskonstanten K_p° einer chemischen Reaktion wird allgemein durch die van't Hoffsche Gleichung bestimmt. Es gilt:

$$\frac{d \ln(K_p^\circ)}{d(1/T)} = -\frac{\Delta_r H^\circ}{R}, \quad (10)$$

wobei $\Delta_r H^\circ$ die Enthalpieänderung der betrachteten Gleichgewichtsreaktion ist und R die allgemeine Gaskonstante. Durch Integration erhält man:

$$\ln K_p^\circ = -\frac{\Delta_r H^\circ}{RT} + C. \quad (11)$$

Allgemein gilt für die Gleichgewichtskonstante K_p° einer Reaktion:

$$K_p^\circ = \prod \left(\frac{p(i)}{p^\circ} \right)^{v_i} \quad (12)$$

v_i : stöchiometrische Koeffizienten
 p° : Standarddruck ($p^\circ=101325$ Pa).

Trägt man $\ln K_p^\circ$ gegen $1/T$ auf, so läßt sich $\Delta_r H^\circ$ aus der Steigung der resultierenden Geraden ermitteln. Hat $\Delta_r H^\circ$ einen negativen Wert liegt eine exotherme Reaktion vor, ein positiver $\Delta_r H^\circ$ -Wert zeigt eine endotherme Reaktion an. Die Ermittlung von $\Delta_r H^\circ$ über Gl. (11) wird Enthalpiebestimmung nach der Methode des zweiten Hauptsatzes genannt.

Nachstehend soll eine Beziehung für die Bestimmung der Reaktionsenthalpie nach der Methode des dritten Hauptsatzes abgeleitet werden. Die Grundgleichungen der Thermodynamik für eine chemische Reaktion lauten:

$$\Delta_r G_T^\circ = -RT \ln K_p^\circ \quad \text{und} \quad (13)$$

$$\Delta_r G_T^\circ = \Delta_r H_T^\circ - T \Delta_r S_T^\circ. \quad (14)$$

Hierbei sind $\Delta_r G_T^\circ$ und $\Delta_r S_T^\circ$ die freie Reaktionsenthalpie und die Reaktionsentropie der zur Gleichgewichtskonstanten K_p° gehörenden Reaktion. Aus Gl. 13 und 14 folgt:

$$\Delta_r H_T^\circ = -T \left(R \ln K_p^\circ - \Delta_r S_T^\circ \right) \quad \text{und} \quad (15)$$

$$\Delta_r H_T^\circ = -T \left(R \ln K_p^\circ - \Delta_r \left(\frac{G_T^\circ - H_T^\circ}{T} \right) \right). \quad (16)$$

Aus Gl. (16) erhält man die für die Bestimmung der Standardreaktionsenthalpie nach der Methode des dritten Hauptsatzes allgemein verwendete Beziehung:

$$\Delta_r H_{298}^\circ = -T \left(R \ln K_p^\circ - \Delta_r \left(\frac{G_T^\circ - H_{298}^\circ}{T} \right) \right). \quad (17)$$

Die einfachste Methode zur Bestimmung chemischer Aktivitäten mit Hilfe der Knudsen-Effusionsmassenspektrometrie ist der Vergleich der nacheinander gemessenen Partialdrücke der Komponente i über der Versuchsprobe, p_i , sowie über der reinen Komponente i , p_i° . Die Aktivität $a(i)$ der Komponente i kann mit Hilfe von Gl. (18) wie folgt ausgedrückt werden:

$$a(i) = \frac{p_i}{p_i^\circ} = \frac{k \cdot T \cdot I_T(i) \cdot \sigma_i}{k \cdot T \cdot I_T^\circ(i) \cdot \sigma_i}. \quad (18)$$

Verlaufen die Verdampfungsmessungen der Versuchsprobe und der reinen Komponente nacheinander, so dass die Druckkalibrierungskonstante praktisch konstant ist, läßt sich Gl. 18 vereinfachen:

$$a(i) = \frac{I_T(i)}{I_T^\circ(i)}. \quad (19)$$

Auf der Grundlage der bestimmten chemischen Aktivitäten der Komponenten kann die freie Bildungsenthalpie einer Mischoxidphase aus den Komponenten berechnet werden. Wenn diese Phase gemäß Reaktion 20 gebildet wird, so wird die Bestimmung der freien Bildungsenthalpie mit der Gl. 21 ausgedrückt:



$$\Delta_f G^\circ(A_mB_n(s), T) = RT \ln \{a^m(A) \times a^n(B)\} \quad (21)$$

3. Versuchsdurchführung und instrumentelle Aspekte

3.1. Massenspektrometrie

Die Verdampfungsuntersuchungen erfolgten mit einem 1989 von der Fa. Finnigan MAT, Bremen, gelieferten System Massenspektrometer-Kundenzelle. Das System besteht aus einem einfach fokussierenden Massenspektrometer vom Typ MAT 271 und ist rechnergesteuert. Mit diesem System kann in der Knudsenzelle bei Verdampfungsuntersuchungen an Silber bei einem Auflösungsvermögen von $M/\Delta M=1020$ noch ein Partialdruck von 4×10^{-8} Pa bei einer Elektronenstoßenergie von 70 eV bestimmt werden [39].

3.2. Knudsenzelle

Für die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Messungen wurde eine vollständig mit Iridium ausgekleidete Knudsenzelle aus Wolfram verwendet. Der Durchmesser der Effusionsöffnung betrug 0.3 mm.

3.3. Temperaturmessung

Die Temperaturmessung bei den massenspektrometrischen Verdampfungsuntersuchungen erfolgte mit einem automatischen Pyrometer Typ ETSO-U der Fa. Dr. Georg Maurer GmbH, Kohlberg. Die Temperaturmessung wurde auf die Meßbedingungen durch Verwendung der bekannten Schmelzpunkte von Ag, Au, Ni und Pt kalibriert.

3.4. Röntgenbeugungsuntersuchungen

Die Proben wurden vor und nach den massenspektrometrischen Verdampfungsuntersuchungen und den Glühbehandlungen durch Röntgenbeugung untersucht, um die Phasenzusammensetzung der Proben und gegebenenfalls die Gitterkonstanten zu bestimmen. Für die Röntgenbeugungsuntersuchungen wurden die Proben pulverisiert und auf einem Glaträger mittels doppelseitiger Klebefolie als Dünnschichtpräparat aufgetragen. Die Röntgenbeugungsuntersuchungen wurden mit einem Gerät des Typs Siemens D-5000 Kristalloflex mit $\text{CuK}\alpha$ -Strahlung ($\lambda=1.5406 \text{ \AA}$) und mit einem Graphitmonochromator durchgeführt. Um eine genaue Bestimmung der Beugungswinkel der Reflexe zu ermöglichen, wurde bei vielen Messungen Cu-Pulver als externer Standard eingesetzt. Für die Diffraktometersteuerung und die Datenerfassung wurde die

Software DIFFRAC AT, Version 3.3, der Fa. Siemens benutzt. Tabelle 5 zeigt eine Übersicht der ICDD-Dateien mit den Phasen, die bei der Phasenanalyse bestimmt wurden.

Tab. 5: Die bei den Phasenuntersuchungen bestimmten Phasen mit den zugehörigen ICDD-Dateien.

Phase	ICDD-Nr.
Cu	4-836
Al ₂ O ₃	46-1212
La ₂ O ₃	5-602
La(OH) ₃	36-1481
Ga ₂ O ₃	41-1103
MgO	45-946
LaGaO ₃ (ortorhombisch)	24-1102
LaGaO ₃ (hexagonal)	87-1609
La ₄ Ga ₂ O ₉	37-1433
LaAlO ₃	82-478
LaAl ₁₁ O ₁₉	33-699
MgGa ₂ O ₄	10-113
MgAlLa ₃ O ₇	43-923
SrLaGaO ₄	24-1208
SrLaGa ₃ O ₇	45-637
MgGa ₁₁ LaO ₁₉	26-875

3.5. Rasterelektronenmikroskopie mit energiedispersiver Röntgenspektralanalyse

Zur Ergänzung und Bestätigung der Röntgenbeugungsuntersuchungen und der chemischen Verfahren zur Probencharakterisierung wurden auch Untersuchungen mit der analytischen Rasterelektronenmikroskopie durchgeführt. Von besonderer Bedeutung ist hierbei die geeignete keramographische Vorbereitung der Proben. Um topographische Effekte und eine Defokussierung auf den zu analysierenden Stellen der Proben zu vermeiden, wurden für die Untersuchungen polierte Schlitze benutzt. Die Proben wurden in Kohlenstoff-Harz eingebettet, geschliffen und mit Diamantschleifpaste der Körnung 1 µm feingepolier. Da die Oxide praktisch keine elektrische Leitfähigkeit besitzen, können Aufladungseffekte während der Durchführung der Analysen zu Störungen führen. Um solche Effekte zu vermeiden, wurde auf der Probenoberfläche eine Kohlenstoffschicht durch Sputtern aufgebracht.

Die Analyse erfolgte mit einem Elektronenmikroskop des Typs LEO 440. Die EDX-Analyse wurde durch Einsatz einer Anlage des Typs ISIS 300 der Fa. Oxford Instruments durchgeführt. Die Energie des Elektronenstrahls, der zur Analyse benutzt wurde, betrug 20 kV.

3.6. Chemische Elementanalyse

Die quantitative chemische Analyse der Kationen in den Oxidproben erfolgte mittels der optischen Emissions-Spektralanalyse mit induktiv gekoppeltem Argonplasma (ICP-OES, Typ ARL 34000, 4.1). Dazu wurden die Proben in Salpetersäure gelöst. Die Haupt- und Nebenbestandteile der Proben konnten so mit einem relativen Fehler von $\pm 3\%$ bestimmt werden.

Alle chemischen Elementanalysen erfolgten im Zentralinstitut für Chemische Analysen (ZCH) des Forschungszentrums Jülich.

4. Allgemeine Aspekte der Probenpräparation nach der Pechini-Methode

Bei der Präparation der Lanthangallate wurde eine Sol-Gel Methode ausgewählt. Sie ermöglicht eine hohe Homogenität und sehr feine Körnung des präparierten Pulvers. Diese Eigenschaften begünstigen die Gleichgewichtseinstellung [40].

In der Arbeit wurden alle Proben auf der Basis von Lanthangallat nach einer modifizierten Pechini-Methode hergestellt [41]. Für die Präparation wurden wäßrige Lösungen von den Nitratsalzen der entsprechenden Kationen, Zitronensäure und Äthylglycol im molaren Verhältnis 1:1:1 benutzt. Langsames Erhitzen der gerührten Lösung führt nach zwei bis drei Stunden zur Bildung eines Gels. Weiteres Erhitzen führt zum Austrocknen des Gels und zur Zersetzung der meisten Nitrate. Das so erhaltene Material wurde in einem Achatmörser zerkleinert und durchgemischt. Nach dem Homogenisieren wurde das Pulver in einem Platin-Tiegel bei 1073 K bis 1173 K über ca. 20 h kalziniert. Anschließend wurden die Pulver zu Tabletten gepreßt und bei 1173 K oder 1673 K auf einer Schicht des Probenpulvers ausgelagert. Die Zwischenschicht aus Pulver des jeweiligen Materials der Tablette vermeidet einen direkten Kontakt der Tablette mit dem Tiegelmaterial. Nach dem „Abschrecken“ der Tablette durch schnelles Entfernen aus dem Ofen erfolgte die Charakterisierung der Proben durch Röntgenbeugungsuntersuchungen.

5. Untersuchungen zum System La₂O₃-Ga₂O₃-MgO

5.1. Einführende Betrachtungen zum System La₂O₃-Ga₂O₃-MgO

Die Phasendiagramme der quasi-binären Systeme La₂O₃-MgO [42], La₂O₃-Ga₂O₃ [15] und MgO-Ga₂O₃ [43] wurden veröffentlicht. Im System La₂O₃-Ga₂O₃ liegen bei 1673 K die beiden Verbindungen LaGaO₃ (Struktur des Perowskites) und La₄Ga₂O₉ vor, im System MgO-Ga₂O₃ die Verbindung MgGa₂O₄. Im System La₂O₃-MgO wurde bei 1673 K keine Mischoxidphase beobachtet.

Das erste Phasendiagramm des Systems La₂O₃-Ga₂O₃-MgO wurde von Majewski veröffentlicht [21, 44, 45] (Abb. 10). Die Löslichkeit von MgO in der LaGaO₃-Phase und der La₄Ga₂O₉-Phase wurde der Reihenfolge entsprechend zu 4 mol % und zu 3 mol % bestimmt. Es konnte keine quasi-ternäre Mischoxidphase nachgewiesen werden.

5.2. Probenherstellung und Charakterisierung

Alle Proben wurden nach der in Kapitel 4 beschriebenen Pechini-Methode präpariert. Hierbei wurden La(NO₃)₃·6H₂O (Merck, min. 99.0%), Ga (Chempur, 99.999%), Mg(NO₃)₂·6H₂O (Chempur, 99.9+%) Zitronensäure und Äthylglykol benutzt. Metallisches Gallium wurde vor der Probenpräparation in HNO₃ (Merck, min. 65% Suprapur) gelöst.

Die Ausgangszusammensetzung aller in dem System präparierten Proben sowie die durchgeführten Untersuchungen sind in Tabelle 6 zusammengestellt. Die Ausgangszusammensetzung der Proben wurde so ausgewählt, dass die Proben den unterschiedlichen Phasenräumen des quasi-ternären Systems angehören (vgl. Abb. 10).

Die für die Proben (I-VI) verwendeten Auslagerungszeiten wurden auf der Grundlage der in Ref. [46] erhaltenen Kationendiffusionskoeffizienten bestimmt. Die Auslagerungszeit resultierte aus Gl. 22 unter der Annahme, dass das Probenpulver direkt nach der Präparation eine Korngröße von ca. 1 µm hat. Hierdurch ist die Einstellung des thermodynamischen Gleichgewichtes sichergestellt.

$$t = \frac{x^2}{2D} \quad (22)$$

x^2 - mittlere Verschiebungsquadrat (in diesem Fall die halbe Korngröße)

D - Kationendiffusionskoeffizient

Die Phasenzusammensetzung aller präparierten Proben wurde durch Röntgenbeugungsanalyse bestimmt. An den Proben I und VI erfolgte zusätzlich Mikrobereichsanalytik mit REM/EDX, um die Grenzlöslichkeit des MgO in der Perowskitphase und der La₄Ga₂O₉-Phase zu bestimmen.

Die Proben der LGM-Reihe wurden für Verdampfungsuntersuchungen hergestellt. Alle Proben waren nach der Präparation zweiphasig und gehörten zu dem Phasenbereich {LaGaO₃ + La₄Ga₂O₉}. In der Probe LGM 0010 konnte man die gebildete zweite Phase (La₄Ga₂O₉) nicht

nachweisen. Wahrscheinlich lag die Menge der Phase unter der Nachweisgrenze der Röntgenbeugungsuntersuchungen.

Tab. 6: Ausgangszusammensetzung der Proben des Systems La₂O₃-Ga₂O₃-MgO, Sintertemperatur und Sinterzeit sowie die durchgeführten Untersuchungen.

Probe	x			T	t	Untersuchung
	$\frac{1}{2}$ La ₂ O ₃	$\frac{1}{2}$ Ga ₂ O ₃	MgO			
I	0.50	0.30	0.20			XRD, REM/EDX
II	0.10	0.75	0.15			XRD
III	0.15	0.35	0.50			XRD
IV	0.55	0.31	0.14	1673 K	240 h	XRD, REM/EDX
V	0.40	0.05	0.55			XRD
VI	0.75	0.10	0.15			XRD
VII	0.55	0.35	0.10			XRD
VIII	0.55	0.10	0.35			XRD
IX	0.50	0.27	0.23	1673 K	24 h	XRD
X	0.20	0.35	0.45			XRD
XI	0.20	0.58	0.22			XRD
LGM 0005	0.51	0.47	0.02			XRD, KEMS
LGM 0010	0.51	0.44	0.05			XRD, KEMS
LGM 0015	0.51	0.42	0.07			XRD, KEMS
LGM 0020	0.51	0.49	0.10	1673 K	17 h	XRD, KEMS
LGM 0025	0.51	0.37	0.12			XRD, KEMS
LGM 0030	0.51	0.34	0.15			XRD, KEMS, ICP/OES

5.3. Durchführung der Verdampfungsuntersuchungen

Tabelle 7 zeigt eine Übersicht der an den Proben des Systems La₂O₃-Ga₂O₃-MgO durchgeführten Verdampfungsuntersuchungen. Die Ausgangszusammensetzung und die Phasenzusammensetzung der Proben sowie der Temperaturbereich der Messungen, die Zahl der Meßpunkte und der Name der Probe sind aufgelistet.

Bei den Verdampfungsuntersuchungen wurde zu Beginn die höchste Temperatur der jeweiligen Messung eingestellt, dann wurde die Meßtemperatur schrittweise erniedrigt. Am Ende jeder Messung wurden 3 bis 5 ansteigende Meßtemperaturen eingestellt, um die mit fallender Temperatur erhaltenen Meßdaten hinsichtlich ihrer Reproduzierbarkeit zu überprüfen.

Die Proben wurden vor und nach den massenspektrometrischen Messungen durch Röntgenbeugungsuntersuchungen charakterisiert. Zusätzlich wurde die chemische Zusammensetzung der Probe LGM 0030 nach den Verdampfungsmessungen durch eine ICP-OES Analyse überprüft.

Tab. 7: Übersicht der an Proben der Zusammensetzung $\text{La}(\text{Ga}_{1-y}\text{Mg}_y)_{0.98}\text{O}_{3-y/2}$ durchgeführten Verdampfungsuntersuchungen sowie der Temperaturbereich der Messungen, ΔT , und Zahl der Messpunkte, n .

Probe	y	Phasenzusammensetzung nach der Verdampfung	Bez. der Messung	ΔT	n
LGM 0005	0.05	$\text{LaGaO}_3 + \text{La}_4\text{Ga}_2\text{O}_9$	lgm000623	1608-1790	16
			lgm000627	1636-1843	15
			lgm000629	1647-1881	12
LGM 0010	0.10	$\text{LaGaO}_3 + \text{La}_4\text{Ga}_2\text{O}_9$	lgm000131	1653-1841	15
			lgm001101	1671-1861	11
			lgm001102	1689-1850	10
			lgm001113	1662-1841	11
			lgm001115	1675-1837	11
LGM 0015	0.15	$\text{LaGaO}_3 + \text{La}_4\text{Ga}_2\text{O}_9$	lgm001218	1701-1888	13
			lgm001219	1715-1900	13
LGM 0020	0.20	$\text{LaGaO}_3 + \text{La}_4\text{Ga}_2\text{O}_9$	lgm001010	1652-1872	15
			lgm001011	1650-1830	15
			lgm001012	1671-1840	9
			lgm001013	1646-1835	15
LGM 0025	0.25	$\text{LaGaO}_3 + \text{La}_4\text{Ga}_2\text{O}_9$	lgm001211	1680-1846	13
			lgm001212	1683-1879	13
			lgm001213	1744-1901	9
LGM 0030	0.30	$\text{LaGaO}_3 + \text{La}_4\text{Ga}_2\text{O}_9 + \text{MgGaLa}_3\text{O}_7$	lgm000826	1623-1834	13
			lgm000829	1650-1849	12
			lgm000830	1667-1821	10
			lgm000831	1652-1850	12
			lgm000901	1668-1796	11
			lgm000902	1630-1840	13
			lgm000903	1628-1827	14

5.4. Ergebnisse

5.4.1. Phasenuntersuchungen bei 1673 K

Mit der durch Röntgenbeugung durchgeführten Phasenanalyse war es möglich die Phasenzusammensetzung der präparierten Proben zu bestimmen. Die Röntgenbeugungsdiagramme der untersuchten Proben sind in Abb. 4 und 5 dargestellt. Tabelle 8 zeigt die Zusammenfassung der Ergebnisse der Phasenuntersuchungen im System $\text{La}_2\text{O}_3\text{-Ga}_2\text{O}_3\text{-MgO}$.

In dem System $\text{La}_2\text{O}_3\text{-Ga}_2\text{O}_3\text{-MgO}$ wurden zwei ternäre Verbindungen beobachtet. Die Phase $\text{MgGa}_{11}\text{LaO}_{19}$ (ICDD #26-875) konnte in der Probe II identifiziert werden. Die für die Proben IV – VI, VIII und IX postulierte Phase $\text{MgGaLa}_3\text{O}_7$ beruht auf der sehr guten Übereinstimmung des Beugungsdiagramms mit dem von der bekannten Phase $\text{MgAlLa}_3\text{O}_7$ (ICDD #43-923). Ähnliche Schlussfolgerungen wurden von Kim et al. [47] gezogen. Das Auftreten von $\text{La}(\text{OH})_3$ kann durch

die Reaktion von La_2O_3 mit der Luftfeuchtigkeit z.B. bei der Probenvorbereitung für die Röntgenbeugungsuntersuchungen erklärt werden.

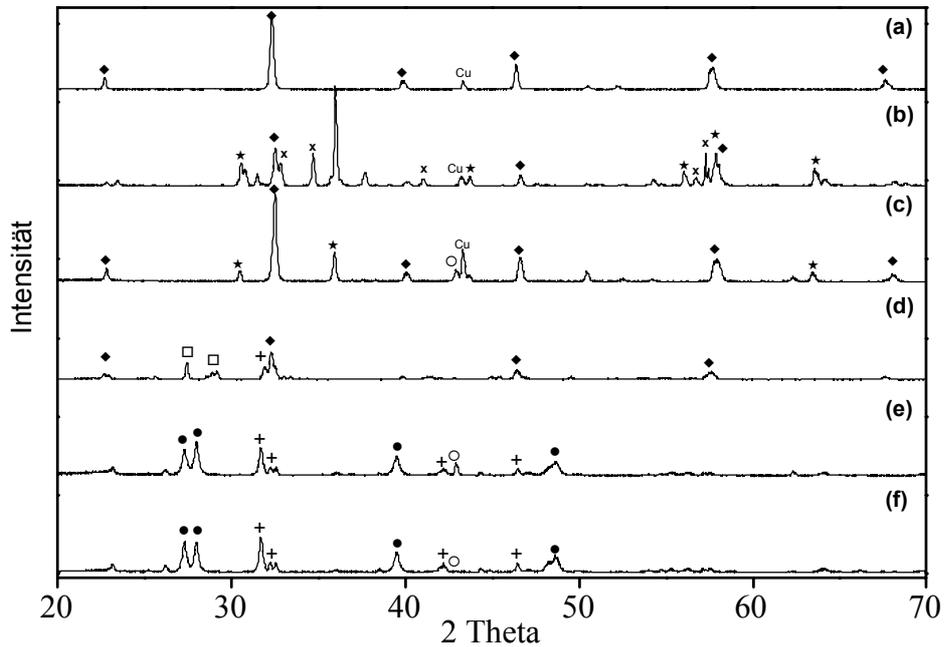


Abb. 4: Röntgenbeugungsdiagramme der Proben I (a), II (b), III (c), IV (d), V (e) und VI (f) (vgl. Tab. 6), die durch Glühen bei 1673 K über 240 h hergestellt wurden. {◆ - LaGaO_3 , ★ - MgGa_2O_4 , x - $\text{MgGa}_{11}\text{LaO}_{19}$, □ - $\text{La}_4\text{Ga}_2\text{O}_9$, ○ - MgO , + - $\text{MgGaLa}_3\text{O}_7$, ● - $\text{La}(\text{OH})_3$ }

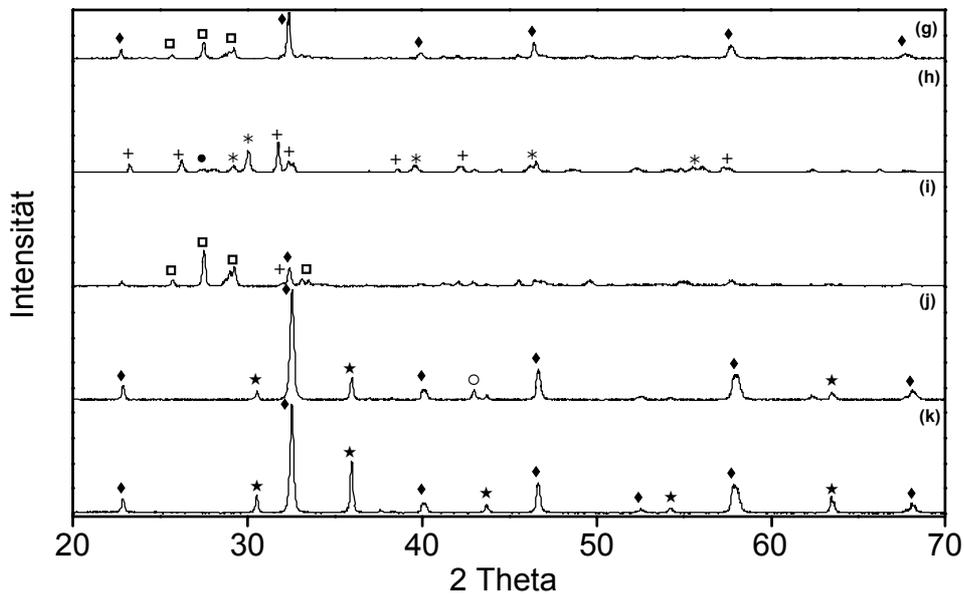


Abb. 5: Röntgenbeugungsdiagramme der Proben VII (g), VIII (h), IX (i), X (j) und XI (k) (vgl. Tab. 6) die durch Glühen bei 1673 K über 24 h hergestellt wurden. {◆ - LaGaO_3 , ★ - MgGa_2O_4 , □ - $\text{La}_4\text{Ga}_2\text{O}_9$, ○ - MgO , + - $\text{MgGaLa}_3\text{O}_7$, ● - $\text{La}(\text{OH})_3$, * - La_2O_3 }

Tab. 8: Phasenzusammensetzung der Proben I-XI (vgl. Tab. 6) in dem System $\text{La}_2\text{O}_3\text{-Ga}_2\text{O}_3\text{-MgO}$.

Probe	Phasenzusammensetzung
I	$\text{LaGaO}_3 + \text{La}_4\text{Ga}_2\text{O}_9$
II	$\text{LaGaO}_3 + \text{MgGa}_2\text{O}_4 + \text{MgGa}_{11}\text{LaO}_{19}$
III	$\text{LaGaO}_3 + \text{MgGa}_2\text{O}_4 + \text{MgO}$
IV	$\text{LaGaO}_3 + \text{La}_4\text{Ga}_2\text{O}_9 + \text{MgGaLa}_3\text{O}_7$
V	$\text{La}_2\text{O}_3 + \text{MgGaLa}_3\text{O}_7 + \text{MgO}$
VI	$\text{La}_2\text{O}_3 + \text{MgGaLa}_3\text{O}_7 + \text{MgO}$
VII	$\text{LaGaO}_3 + \text{La}_4\text{Ga}_2\text{O}_9$
VIII	$\text{La}_2\text{O}_3 + \text{MgGaLa}_3\text{O}_7 + \text{MgO}$
IX	$\text{LaGaO}_3 + \text{La}_4\text{Ga}_2\text{O}_9 + \text{MgGaLa}_3\text{O}_7 + \text{MgO}$
X	$\text{LaGaO}_3 + \text{MgGa}_2\text{O}_4 + \text{MgO}$
XI	$\text{LaGaO}_3 + \text{MgGa}_2\text{O}_4$

Die Abbildungen 6 und 7 zeigen die Mikrostruktur der Proben I und IV. Es waren kleine Ausscheidungen der MgO – Phase zu beobachten, ihre Größe war zu klein für eine genaue Mikrobereichsanalyse. Durch REM/EDX- Analyse wurde die chemische Zusammensetzung der anderen in der Probe koexistierenden Phasen bestimmt. Hierdurch wird die Löslichkeitsgrenze von MgO in der Perowskitphase zu 14 mol % bestimmt. Die Löslichkeitsgrenze von MgO in der $\text{La}_4\text{Ga}_2\text{O}_9$ – Phase wurde zu 2 mol % bestimmt. Tabelle 9 zeigt die Ergebnisse der Mikrobereichsanalytik.

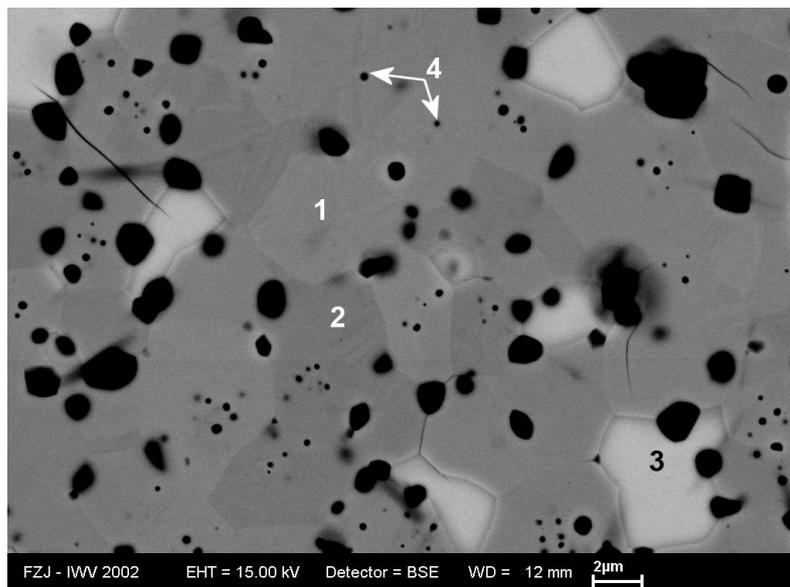


Abb. 6: Mikrostruktur der bei 1673 K über 240 h ausgelagerten Probe I (vgl. Tab. 6) (1, 2- Perowskitphase ; 3- $\text{La}_4\text{Ga}_2\text{O}_9$; 4- MgO).

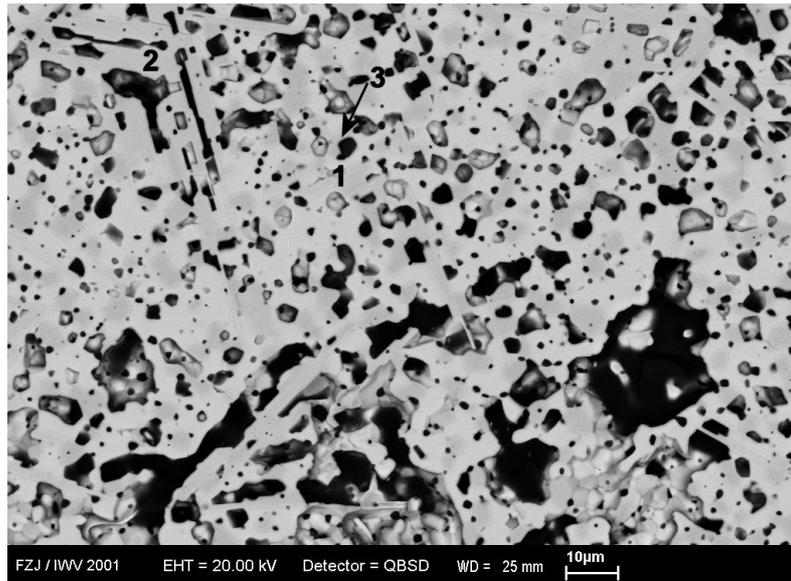


Abb. 7: Mikrostruktur der bei 1673 K über 240 h ausgelagerten Probe IV (vgl. Tab. 6) (1, 2- Perowskitphase ; 3- MgO, Phase $\text{La}_4\text{Ga}_2\text{O}_9$ ist auf dem Bild nicht zu erkennen).

Tabelle 9: Mit der analytischen Elektronenmikroskopie (REM/EDX) bestimmte chemische Zusammensetzung (At.%) der in der Probe I und der Probe IV (s. Tab. 6) koexistierenden Phasen $\text{La}(\text{Ga}, \text{Mg})\text{O}_{3-\delta}$ und $\text{La}_4(\text{Ga}, \text{Mg})_2\text{O}_{9-\delta}$.

Phase	Probe	x		
		La	Ga	Mg
$\text{La}(\text{Ga}, \text{Mg})\text{O}_{3-\delta}$	I	0.47	0.39	0.13
		0.46	0.39	0.16
		0.45	0.40	0.15
		0.46	0.42	0.13
		0.44	0.43	0.13
	Mittelwert:	0.46 ± 0.01	0.42 ± 0.02	0.14 ± 0.01
	IV	0.47	0.40	0.13
		0.54	0.31	0.15
		0.49	0.40	0.11
		0.52	0.32	0.15
0.50		0.34	0.16	
Mittelwert:	0.51 ± 0.02	0.35 ± 0.02	0.14 ± 0.02	
$\text{La}_4(\text{Ga}, \text{Mg})_2\text{O}_{9-\delta}$	I	0.65	0.35	-
	IV	0.61	0.38	0.02
		0.65	0.35	-
		0.63	0.37	-
	Mittelwert:	0.63 ± 0.01	0.37 ± 0.01	0.02

5.4.2. Verdampfungsuntersuchungen mit der Methode der KEMS

Abbildung 8 zeigt die Röntgenbeugungsdiagramme der Probe LGM 0020 vor (a) und nach (b) den massenspektrometrischen Messungen. Zusätzlich ist das Röntgenbeugungsdiagramm der Probe LGM 0030 (c) nach den Verdampfungsmessungen im Vergleich zu sehen. Die Röntgenbeugungsdiagramme zeigen eine relative Zunahme des Anteils der $\text{La}_4\text{Ga}_2\text{O}_9$ Phase nach den Verdampfungsmessungen. Das ist durch das Verdampfen von Ga_2O_3 zu erklären. Das Abreichen von Ga_2O_3 konnte für die Probe LGM 0030 durch chemische Analyse nach den massenspektrometrischen Messungen bestätigt werden. Tabelle 10 zeigt das Ergebnis der chemischen Analyse.

Tab 10: Chemische Zusammensetzung der Probe LGM 0030 vor und nach den massenspektrometrischen Verdampfungsuntersuchungen in At.%.

Ausgangszusammensetzung			Analysenwert ^{*)} nach der Verdampfung		
La	Ga	Mg	La	Ga	Mg
0.51	0.34	0.15	0.55	0.31	0.14

^{*)}relativer Fehler $\pm 3\%$

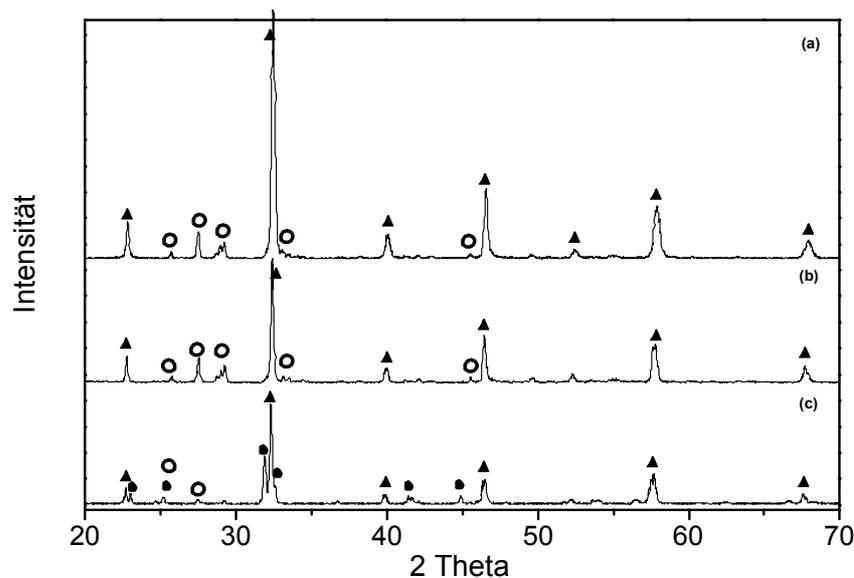


Abb. 8: Röntgenbeugungsdiagramme von der Probe LGM 0020 vor (a) und nach den Verdampfungsuntersuchungen (b) sowie von der Probe LGM 0030 nach den massenspektrometrischen Messungen (c) {▲ - LaGaO_3 , ○ - $\text{La}_4\text{Ga}_2\text{O}_9$, ■ - $\text{La}_3\text{GaMgO}_7$ }.

5.4.2.1. Ionenspezies und Zuordnung der Ionen zu ihren neutralen Vorläufern

Während der Verdampfungsuntersuchungen von Proben des Systems $\text{La}_2\text{O}_3\text{-Ga}_2\text{O}_3\text{-MgO}$ konnten die Ionen Ga^+ , GaO^+ , Ga_2^+ , Ga_2O^+ , O_2^+ , La^+ , LaO^+ und Mg^+ im Massenspektrum nachgewiesen werden. Die Ionen wurden durch ihre Masse, Isotopenverteilung und das Unterbrechen des Molekularstrahles mit dem Abschatter identifiziert. Die genannten Ionen konnten wie in Tab. 11 gezeigt, den neutralen Spezies Ga(g) , GaO(g) , $\text{Ga}_2\text{O(g)}$, $\text{O}_2\text{(g)}$, LaO(g) und Mg(g) zugeordnet werden. Die Zuordnung der in der Arbeit beobachteten Ionen zu den Gasspezies erfolgte auf Basis der Ergebnisse, die durch Verdampfen von reinem La_2O_3 [48] und

MgO [49] sowie durch isothermes Verdampfen von Proben des Systems La₂O₃-Ga₂O₃ [19] bestimmt wurden. Tabelle 11 zeigt als Beispiel die Ionenintensitäten bei unterschiedlichen Temperaturen für die Messung lgm001012 der Probe LGM 0020. Es wurden die Intensitäten der häufigsten Ionen im Massenspektrum gemessen. Die in Tabelle 11 angegebenen Ionenintensitäten wurden über die Isotopenhäufigkeitsverteilungen aus den jeweils gemessenen Intensitäten berechnet.

Tab. 11: Ionenintensitäten bei unterschiedlichen Temperaturen in s⁻¹ für Messung lgm001012 und Zuordnung der beobachteten Ionen zu ihren neutralen Vorläufern.

T	Mg Mg ⁺	O ₂ O ₂ ⁺	Ga Ga ⁺	GaO GaO ⁺	Ga ₂ O / \ Ga ₂ ⁺ Ga ₂ O ⁺	LaO / \ La ⁺ LaO ⁺		
1808	5.72x10 ²	2.34x10 ³	3.53x10 ⁴	2.44x10 ²	7.21x10 ²	4.81x10 ³	3.16	5.29
1778	3.38x10 ²	1.46x10 ³	1.91x10 ⁴	1.22x10 ²	3.50x10 ²	2.26x10 ³	-	1.28
1736	1.75x10 ²	6.79x10 ²	8.88x10 ³	5.00x10 ¹	1.81x10 ²	1.19x10 ³	-	-
1700	-	4.01x10 ²	4.75x10 ³	3.41x10 ¹	8.31x10 ¹	5.13x10 ²	-	-
1671	-	2.98x10 ²	2.86x10 ³	2.07x10 ¹	4.83x10 ¹	3.38x10 ²	-	-
1774	3.09x10 ²	1.14x10 ³	1.54x10 ⁴	1.05x10 ²	3.31x10 ²	2.16x10 ³	1.20	1.25
1808	6.06x10 ²	2.45x10 ³	3.63x10 ⁴	2.32x10 ²	7.40x10 ²	4.69x10 ³	3.27	4.44
1840	9.15x10 ²	4.66x10 ³	6.49x10 ⁴	4.78x10 ²	1.64x10 ³	1.02x10 ⁴	4.92	4.88
1746	2.05x10 ²	8.65x10 ²	1.10x10 ⁴	6.28x10 ¹	2.13x10 ²	1.35x10 ³	-	-

5.4.2.2. Partialdrücke

Die Partialdrücke $p(i)$ der Spezies i konnten über Gl. 3 (s. Teil 2.2) berechnet werden. Hierbei wurden die in Kapitel 2.2.2 angegebenen Werte für die Ionisationsquerschnitte der entsprechenden Gasspezies (i) verwendet. Die Gleichungen für die Partialdrücke resultierten nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate für jede der 24 voneinander unabhängigen Messungen. Tabelle A1 (im Anhang) zeigt die erhaltenen Ergebnisse für die häufigsten Gasspezies.

Abbildung 9 zeigt als Beispiel im einzelnen das Ergebnis der Partialdruckbestimmung für die Probe LGM 0005 bei unterschiedlichen Temperaturen.

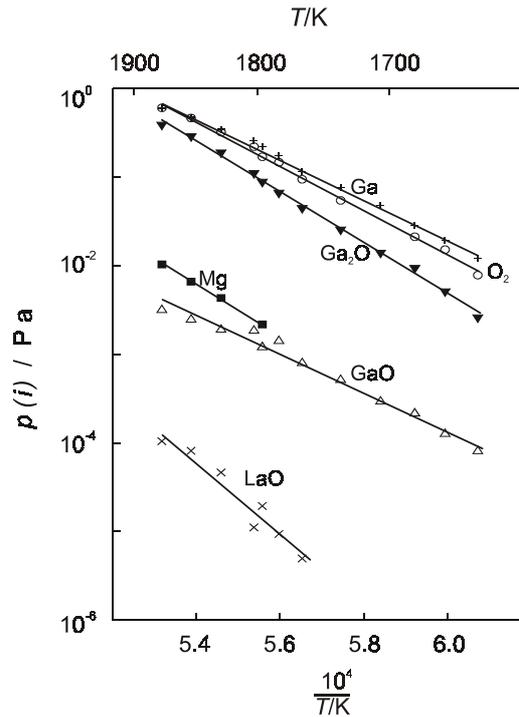


Abb. 9: Temperaturabhängigkeit der Partialdrücke der Gasspezies über der Probe LGM 0005 während der Messung lgm000629.

5.4.3.3. Chemische Aktivitäten im System $\text{La}_2\text{O}_3\text{-Ga}_2\text{O}_3\text{-MgO}$

Für die Bestimmung der chemischen Aktivitäten von Ga_2O_3 und La_2O_3 wurde Gl. 18 sowie Gl. 23 und 25 benutzt. $\underline{\text{Ga}_2\text{O}_3}$ und $\underline{\text{La}_2\text{O}_3}$ bedeutet, dass diese Oxide nicht nur in reiner Form sondern auch als Komponente in Mischoxidphasen vorliegen können. Die Aktivitäten der beiden Oxide wurden durch Vergleich mit der Probe der Phasenzusammensetzung $\{\text{LaGaO}_3 + \text{La}_4\text{Ga}_2\text{O}_9\}$ bestimmt. Die $\text{La}_2\text{O}_3\text{-Ga}_2\text{O}_3$ -Mischoxidprobe ist als Referenzmaterial besser geeignet als reines $\text{Ga}_2\text{O}_3(\text{s})$, da die zu Ga_2O_3 gehörenden Partialdrücke über der Mischoxidprobe nur wenig von den Partialdrücken über den zu untersuchenden Proben abweichen. Die chemische Aktivität von Ga_2O_3 ($2.17 \cdot 10^{-3}$) und von La_2O_3 (0.47) bei 1700 K in der Referenzprobe wurde von Kunczewicz et al. bestimmt [19]. Die Bestimmung der chemischen Aktivitäten von Ga_2O_3 und La_2O_3 erfolgte auf der Grundlage von Gl. 24 und 26.



$$a(\text{Ga}_2\text{O}_3) = \frac{\{I(\text{Ga}_2\text{O}^+) \cdot I(\text{O}_2^+)\}^{\text{LGM}}}{\{I(\text{Ga}_2\text{O}^+) \cdot I(\text{O}_2^+)\}^{\text{LG}}} \cdot 2.17 \cdot 10^{-3} \quad (24)$$



$$a(\text{La}_2\text{O}_3) = \frac{\{I(\text{LaO}^+)^2 \cdot I(\text{O}_2^+)^{1/2}\}^{\text{LGM}}}{\{I(\text{LaO}^+) \cdot I(\text{O}_2^+)^{1/2}\}^{\text{LG}}} \cdot 0.47. \quad (26)$$

Die Bezeichnung LGM gehört zur Ionenintensität für die Probe des Systems La₂O₃-Ga₂O₃-MgO und die Bezeichnung LG zur Referenzprobe. Die chemische Aktivität von MgO wurde durch Vergleich mit der Verdampfung des reinen MgO bestimmt (Gl. 28).



$$a(\text{MgO}) = \frac{\{I(\text{Mg}^+) \cdot I(\text{O}_2^+)^{1/2}\}^{\text{LGM}}}{\{I(\text{Mg}^+) \cdot I(\text{O}_2^+)^{1/2}\}^{\text{MgO}}} \quad (28)$$

Die Bezeichnung MgO gehört zu den Intensitäten der Ionen über reinem MgO. MgO bedeutet, dass dieses Oxid sowohl in reiner Form als auch als Komponente einer Mischoxidphase vorliegen kann.

Aus den im Temperaturbereich zwischen 1608 K und 1901 K durchgeführten Messungen wurden durch Interpolation Ionenintensitäten bei Temperaturen von 1700 K und 1800 K ausgewertet und daraus über Gl. 24, 26 und 28 die chemischen Aktivitäten der Komponenten berechnet. Die erhaltenen Mittelwerte sind für die untersuchten Proben in Tab. 12 angegeben. Die angegebenen Aktivitäten gelten für die Ga₂O₃-arme Grenze des Löslichkeitsbereichs der Phase LaGaO₃. Innerhalb des Löslichkeitsbereichs hängt die Aktivität von Ga₂O₃ sehr stark vom Ga₂O₃-Gehalt ab.

Die chemische Aktivität von Ga₂O₃ bei 1700 K resultierte aus den bei diesen Temperaturen gemessenen Ionenintensitäten. Die entsprechenden Werte bei 1800 K wurden unter der Annahme der Unabhängigkeit des chemischen Potentials von Ga₂O₃ von der Temperatur ausgewertet (Gl. 29):

$$\mu(\text{Ga}_2\text{O}_3) = RT_1 \ln[a_1(\text{Ga}_2\text{O}_3)] = RT_2 \ln[a_2(\text{Ga}_2\text{O}_3)] \quad (29)$$

R- allgemeine Gaskonstante,

T_1, T_2 – Temperatur von 1700 K und 1800 K

a_1, a_2 – chemische Aktivität von Ga₂O₃ bei entsprechend 1700 K und 1800 K

Tabelle 12: Chemische Aktivitäten von Ga_2O_3 , MgO und La_2O_3 in den Proben des Systems $\text{La}_2\text{O}_3\text{-Ga}_2\text{O}_3\text{-MgO}$ bei 1700 K und 1800 K.

Probe	Messung	$a(\text{Ga}_2\text{O}_3) \times 10^3$ (1700 K)	$a(\text{Ga}_2\text{O}_3) \times 10^3$ (1800 K)	$a(\text{MgO})$ (1800 K)	$a(\text{La}_2\text{O}_3)$ (1800 K)
Referenzprobe ^{a)}		2.17	3.35	-	0.47
LGM 0050	lgm000623	1.83	2.60	-	-
	lgm000627	1.78	2.53	0.35	0.31
	lgm000629	1.25	1.81	0.47	0.20
	ausgewählt:	1.81 ± 0.03	2.58 ± 0.04	0.41 ± 0.08	0.26 ± 0.08
LGM 0010	lgm001031	1.39	2.00	0.38	0.98
	lgm001101	1.22	1.77	0.46	0.33
	lgm001102	1.59	2.27	0.56	0.45
	lgm001113	1.26	1.83	0.64	0.44
	lgm001115	1.09	1.59	0.75	0.28
	ausgewählt:	1.31 ± 0.19	1.89 ± 0.26	0.56 ± 0.15	0.50 ± 0.28
LGM 0015	lgm001218	1.18	1.72	0.84	-
	lgm001219	1.09	1.59	0.92	0.18
	ausgewählt:	1.14 ± 0.06	1.66 ± 0.09	0.88 ± 0.06	0.18
LGM 0020	lgm001010	1.05	1.54	0.90	0.20
	lgm001011	1.07	1.56	0.81	0.17
	lgm001012	1.06	1.55	0.83	0.15
	lgm001013	1.02	1.50	0.83	0.26
	ausgewählt:	1.05 ± 0.02	1.54 ± 0.03	0.84 ± 0.04	0.20 ± 0.05
LGM 0025	lgm001211	1.13	1.65	1.01	0.28
	lgm001212	1.59	2.27	1.15	0.57
	lgm001213	0.798	1.19	0.99	0.08
	ausgewählt:	1.17 ± 0.40	1.70 ± 0.54	1.05 ± 0.09	0.43 ± 0.21
LGM 0030	lgm000826	1.09	1.59	1.15	0.51
	lgm000829	0.942	1.39	1.11	0.22
	lgm000830	0.955	1.40	1.02	0.17
	lgm000831	0.788	1.17	0.98	0.24
	lgm000901	0.722	1.08	0.89	-
	lgm000902	0.655	0.98	1.04	0.18
	lgm000903	0.698	1.05	1.06	0.29
	ausgewählt:	0.83 ± 0.15	1.22 ± 0.21	1.04 ± 0.09	0.27 ± 0.13

^{a)} Probe der Phasenzusammensetzung $\{\text{LaGaO}_3(\text{s}) + \text{La}_4\text{Ga}_2\text{O}_9(\text{s})\}$ [19].

5.5. Diskussion

5.5.1. Phasenuntersuchungen

Abbildung 10 zeigt das Phasendiagramm des Systems $\text{La}_2\text{O}_3\text{-Ga}_2\text{O}_3\text{-MgO}$ [21, 45, 46] mit der chemischen Zusammensetzung der in der vorliegenden Dissertation untersuchten Proben. Zusätzlich ist die chemische Zusammensetzung der ternären Phasen $\text{La}_3\text{GaMgO}_7$ und $\text{LaGa}_{11}\text{MgO}_{19}$ angegeben.

Die Bildung der Phasenräume der Zusammensetzung $\{\text{MgGa}_2\text{O}_4 + \text{La}(\text{Ga}, \text{Mg})\text{O}_{3-\delta} + \text{MgO}\}$ und $\{\text{MgGa}_2\text{O}_4 + \text{La}(\text{Ga}, \text{Mg})\text{O}_{3-\delta}\}$ wurde bestätigt. Die Phasenzusammensetzung der Proben, die nicht in den beiden Phasenräumen liegen, enthalten im Widerspruch zum Phasendiagramm von Majewski et al. [21,44, 45] ternäre Phasen.

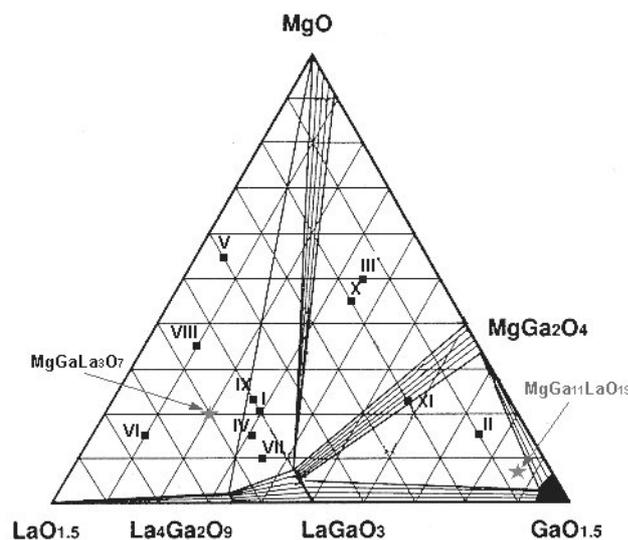


Abb. 10: Phasendiagramm des Systems $\text{La}_2\text{O}_3\text{-Ga}_2\text{O}_3\text{-MgO}$ bei 1623 – 1673 K [21, 44, 45] mit den Zusammensetzungen der in dieser Arbeit für die Phasenuntersuchungen präparierten Proben. (★ - ternäre Verbindungen in dem System).

Im Gegensatz zur Arbeit von Majewski wurden in dem System $\text{La}_2\text{O}_3\text{-Ga}_2\text{O}_3\text{-MgO}$ zwei ternäre Verbindungen beobachtet. Die Phase $\text{LaGa}_{11}\text{MgO}_{19}$ wurde auf der Grundlage der Röntgenbeugungsdiagramme bestimmt. Diese Phase wurde auch von anderen Autoren [50] bei 1673 K beobachtet.

Die Bildung der Phase $\text{La}_3\text{GaMgO}_7$ im System $\text{La}_2\text{O}_3\text{-Ga}_2\text{O}_3\text{-MgO}$ konnte zum ersten Mal bei den Untersuchungen in dieser Arbeit beobachtet werden. Die Identifizierung der Phase beruht auf der guten Übereinstimmung der Röntgenbeugungsreflexe mit denen der Phase $\text{La}_3\text{AlMgO}_7$. Die Phase $\text{La}_3\text{AlMgO}_7$ liegt im System $\text{La}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-MgO}$ bei 1673 K vor [51]. Die Phase hat eine tetragonale Struktur und ist isomorph mit $\text{Sr}_3\text{Ti}_2\text{O}_7$. Die Phase $\text{La}_3\text{AlMgO}_7$ ist bei 1673 K instabil.

Der Temperaturbereich für die Existenz der Phase $\text{La}_3\text{GaMgO}_7$ ist nicht bekannt. Wahrscheinlich zersetzt sich die Phase bei niedrigen Temperaturen als 1673 K wobei die Phasen $\text{La}_4\text{Ga}_2\text{O}_9$ und

MgO gebildet werden. Dieser Zersetzungsprozess kann die gleichzeitige Anwesenheit von 4 Phasen (LaGaO_3 , $\text{La}_4\text{Ga}_2\text{O}_9$, $\text{La}_3\text{MgGaO}_7$, MgO) in den Proben I und VI erklären.

Für die Phasenuntersuchungen in dem quasi-quaternärem System $\text{La}_2\text{O}_3\text{-SrO-Ga}_2\text{O}_3\text{-MgO}$ war es wichtig, die zu dem Lanthangallat benachbarten Phasenräume in dem System $\text{La}_2\text{O}_3\text{-Ga}_2\text{O}_3\text{-MgO}$ zu bestimmen. Der Vergleich der Ergebnisse zu den Systemen $\text{La}_2\text{O}_3\text{-Ga}_2\text{O}_3\text{-MgO}$ und $\text{La}_2\text{O}_3\text{-SrO-Ga}_2\text{O}_3\text{-MgO}$ (s. Kapitel 7.4.2) zeigt, dass durch den Zusatz von MgO zum Perowskit die Löslichkeitsgrenze überschritten wird und sich $\text{MgGaLa}_3\text{O}_7$ und Magnesiumoxid bilden.

Die Proben für die Phasenuntersuchungen in der dargestellten Arbeit wurden über 240 h ausgelagert, um das Phasengleichgewicht und die Homogenität der einzelnen Phasen sicherzustellen. Entscheidend sind die Diffusionskoeffizienten der Metallkationen, da sie in dem betrachteten System am kleinsten sind. Ausreichend lange Auslagerungszeiten und die angewandte Präparationsmethode über einen Sol-Gel-Prozess begünstigen das Erreichen des Phasengleichgewichtes.

Durch die Untersuchungen dieser Arbeit resultiert die Löslichkeitsgrenze von MgO im Perowskit $\text{La}(\text{Ga}, \text{Mg})\text{O}_{3-\delta}$ bei 1673 K zu 14 ± 0.01 mol %. Dieser Wert stimmt mit dem Ergebnis von Kim et al. [47] überein. Nach Kim et al. liegt bei 1773 K die Löslichkeitsgrenze des MgO in der Perowskitphase zwischen 12.5 mol % und 15 mol %. Ein ähnliches Ergebnis (12.5 mol %) berichten Huang et al. [52] ohne Angabe der genauen Auslagerungstemperatur. Nach Majewski et al. [21, 44, 45] beträgt die maximale Löslichkeit von MgO in $\text{La}(\text{Ga}, \text{Mg})\text{O}_{3-\delta}$ im Temperaturbereich von 1623 K - 1673 K 8 mol %.

Im Gegensatz zu der deutlichen Löslichkeit von MgO in der Perowskitphase, wurde die Löslichkeit von MgO in der $\text{La}_4\text{Ga}_2\text{O}_9$ -Phase zu 2 mol % bestimmt. Dieser Wert stimmt mit dem Ergebnis von Majewski et al. (etwa 3 mol %) überein.

Interessant ist, dass geringe Konzentrationen der MgO-Phase in den Proben sehr selten durch Röntgenbeugungsanalyse nachzuweisen waren. Erst durch Schlifffbilder konnte man kleine, dunkle MgO – Ausscheidungen erkennen (vgl. Tab. 8 und Abb. 6). Auch in der Arbeit von Kim et al. [47] wurden keine MgO-Reflexe bei Röntgenbeugungsuntersuchungen beobachtet, obwohl die Autoren die Anwesenheit der MgO-Phase vermutet haben.

5.5.2. Verdampfungsuntersuchungen

Die Partialdrücke von den Ga-haltigen Spezies und von $\text{O}_2(\text{g})$ sind hoch im Vergleich zu den Partialdrücken von $\text{LaO}(\text{g})$ und $\text{Mg}(\text{g})$, dies erklärt die starke Ga_2O_3 -Abreicherung in den Proben während der Verdampfungsmessungen.

Infolge der Dotierung des Lanthangallates mit MgO wird die chemische Aktivität von Ga_2O_3 erniedrigt (s. Abb. 11). Die Aktivität von Ga_2O_3 sinkt um den Faktor 3 in der $\text{La}(\text{Ga}, \text{Mg})\text{O}_{3-\delta}$ -Phase beim maximalen Ersatz der Ga-Kationen durch Mg^{2+} . Die Aktivität von MgO erreicht den Wert von 1 bei $y = 0.25$, was bedeutet, dass sich Magnesiumoxid als Nebenphase bei dem Überschreiten des Löslichkeitsbereiches von $\text{LaGa}_{1-y}\text{Mg}_y\text{O}_{3-y/2}$ bildet.

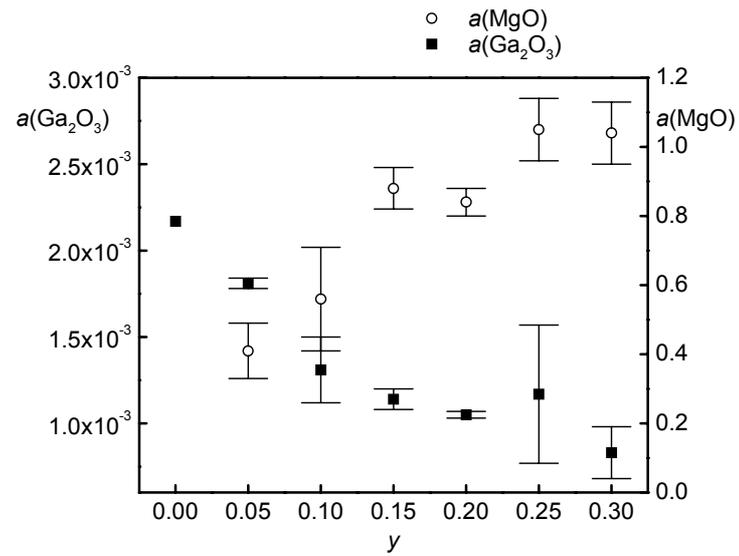


Abb. 11: Mittlere chemische Aktivität von Ga_2O_3 bei 1700 K und mittlere chemische Aktivität von MgO bei 1800 K in Proben der Zusammensetzung $\text{La}(\text{Ga}_{1-y}\text{Mg}_y)_{0.98}\text{O}_{3-\delta}$.

6. Untersuchungen zum System $\text{La}_2\text{O}_3\text{-SrO-Ga}_2\text{O}_3$

6.1. Einführende Betrachtungen zum System $\text{La}_2\text{O}_3\text{-SrO-Ga}_2\text{O}_3$

Das Phasendiagramm des quasi-binären Systems $\text{SrO-Ga}_2\text{O}_3$ wurde von Balli et al. untersucht [53]. Bei einer Temperatur von 1673 K liegen die vier Verbindungen $\text{Sr}_4\text{Ga}_2\text{O}_7$, SrGa_2O_4 , SrGa_4O_7 und $\text{SrGa}_{12}\text{O}_{19}$ vor.

Die ersten Phasendiagramme des Systems $\text{La}_2\text{O}_3\text{-SrO-Ga}_2\text{O}_3$ wurden von Majewski et al. veröffentlicht [21, 44, 45] (Abb. 13). Im Temperaturbereich 1623 K- 1673 K liegen 4 quasi-ternäre Phasen, 7 quasi-binäre Verbindungen und eine flüssige Phase vor. Die Grenzlöslichkeit von SrO in der LaGaO_3 Phase wurde zu 4 - 6 mol % bestimmt. In der Phase $\text{La}_4\text{Ga}_2\text{O}_9$ beträgt sie 3 - 5 mol %. Unterschiedliche Angaben wurden zu den zur LaGaO_3 -Phase benachbarten Phasenräumen gemacht: In den ersten Arbeiten [44, 45] wurde die Bildung der Phasen $\text{La}_4\text{Ga}_2\text{O}_9$ und $\text{LaSrGa}_3\text{O}_7$ bei Zugabe von SrO zu LaGaO_3 - Perowskitphase beobachtet. Später schlugen dieselben Autoren [21] vor, dass sich beim Überschreiten des Löslichkeitsbereiches der Perowskitphase der Phasenraum $\{\text{LaGaO}_3 + \text{LaSrGaO}_4 + \text{LaSrGa}_3\text{O}_7\}$ bildet.

Die Löslichkeit von SrO in der LaGaO_3 -Phase wurde auch von Sammes et al. [54] bei einer Temperatur von 1773 K untersucht. Diese Forscher bestimmten die maximale Löslichkeit auf der Grundlage der Röntgenbeugungsdiagramme der Proben der Zusammensetzungen $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{GaO}_{3-x/2}$, $x = 0$ bis 0.20 sowie durch die Berechnung der Änderung der Gitterparameter der Perowskitzelle. Schon für $x < 0.05$ wurde die Bildung der zusätzlichen Phase $\text{LaSrGa}_3\text{O}_7$ nachgewiesen.

6.2. Probenherstellung und Charakterisierung

Alle Proben des Systems $\text{La}_2\text{O}_3\text{-SrO-Ga}_2\text{O}_3$ wurden nach der im Kapitel 4. beschriebenen Pechini-Methode präpariert. Als Ausgangsmaterialien wurden $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Merck, min. 99.0%), Ga (Chempur, 99.999%), $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ (Riedel-de-Haeen, min. 99%), Zitronensäure und Äthylglykol benutzt.

Tab. 13: Ausgangszusammensetzung der Proben in mol % für Phasenuntersuchungen in dem System $\text{La}_2\text{O}_3\text{-SrO-Ga}_2\text{O}_3$ und die Art der an den Proben durchgeführten Untersuchungen.

Probe	x			Untersuchungen
	$\frac{1}{2} \text{La}_2\text{O}_3$	$\frac{1}{2} \text{SrO}$	$\frac{1}{2} \text{Ga}_2\text{O}_3$	
XXI	0.425	0.075	0.500	XRD, REM/EDX
XXII	0.480	0.120	0.400	XRD
XXIII	0.630	0.120	0.250	XRD
XXIV	0.330	0.170	0.50	XRD
XXV	0.220	0.080	0.700	XRD

Insgesamt wurden in dem System $\text{La}_2\text{O}_3\text{-SrO-Ga}_2\text{O}_3$ 5 Proben unterschiedlicher Zusammensetzung präpariert. Die Ausgangszusammensetzung sowie die an den Proben durchgeführten Untersuchungen sind in Tabelle 13 zusammengestellt. Die Proben wurden über 240 h bei 1673 K ausgelagert.

6.3. Ergebnisse der Phasenuntersuchungen bei 1673 K

Die Probe XXV wurde während der Auslagerung geschmolzen. Die Phasenzusammensetzung dieser Probe wurde nach dem Erstarren von den Resten durch Röntgenbeugung bestimmt. Tabelle 14 zeigt die Phasenzusammensetzung der ausgelagerten Proben. Die Röntgenbeugungsdiagramme der untersuchten Proben zeigt Abb. 11.

Tab. 14: Phasenzusammensetzung der in dem System $\text{La}_2\text{O}_3\text{-SrO-Ga}_2\text{O}_3$ präparierten Proben nach dem Auslagern.

Probe	Phasenzusammensetzung
XXI	$\text{LaGaO}_3 + \text{SrLaGa}_3\text{O}_7$
XXII	$\text{SrLaGa}_3\text{O}_7 + \text{La}_4\text{Ga}_2\text{O}_9 + \text{unbekannt}$
XXIII	$\text{La}(\text{OH})_3 + \text{La}_4\text{Ga}_2\text{O}_9 + \text{SrLaGaO}_4$
XXIV	$\text{SrLaGa}_3\text{O}_7 + \text{La}_4\text{Ga}_2\text{O}_9 + \text{unbekannt}$
XXV	$\text{SrLaGa}_3\text{O}_7 + \text{Ga}_2\text{O}_3$ *)

*) Nach dem Erstarren der geschmolzenen Probe

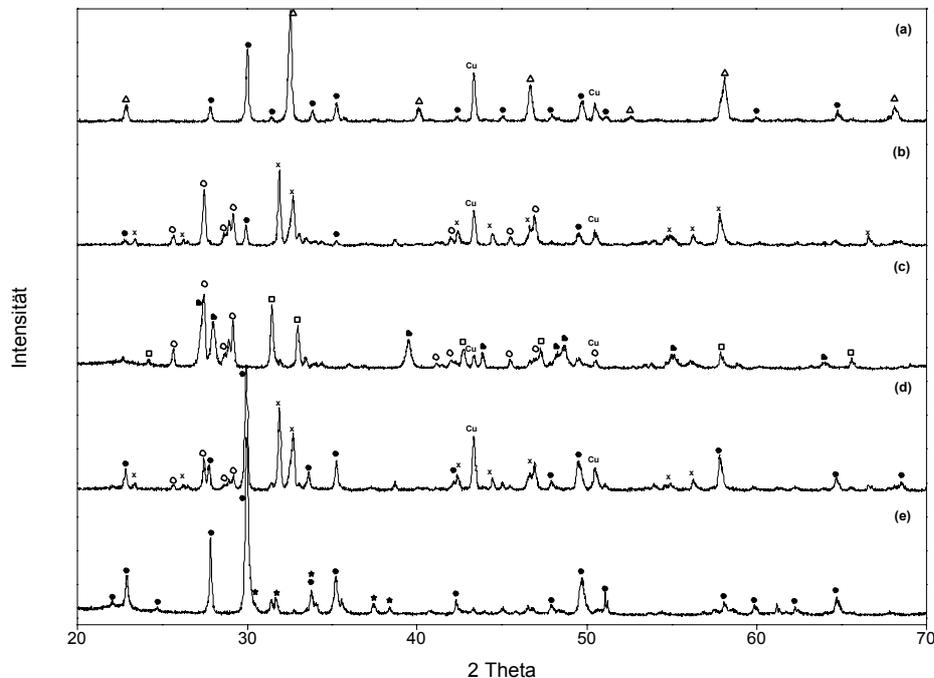


Abb. 11: Röntgenbeugungsdiagramme der Proben XXI (a), XXII (b), XXIII (c) und XXIV (d), die durch Sintern bei 1673 K über 240 h hergestellt wurden, und das Röntgenbeugungsdiagramm der Probe XXV nach dem Erstarren von der Schmelze (e) { Δ - LaGaO_3 , \bullet - $\text{SrLaGa}_3\text{O}_7$, x - unbekannt, \circ - $\text{La}_4\text{Ga}_2\text{O}_9$, \blacksquare - $\text{La}(\text{OH})_3$, \square - SrLaGaO_4 , \star - Ga_2O_3 }.

Abbildung 12 zeigt die Mikrostruktur der Probe XXI (nominale chemische Zusammensetzung $\text{La}_{0.85}\text{Sr}_{0.15}\text{GaO}_{2.92}$). Auf der Grundlage der Schlibfbilder konnten mit chemischer Punktanalyse an unterschiedlichen Körnern die Phasen $(\text{La, Sr})\text{GaO}_{3-\delta}$ und $\text{SrLaGa}_3\text{O}_7$ identifiziert werden. Tabelle 15 zeigt die Ergebnisse der Punktanalysen mit EDX. Demnach beträgt die maximale Löslichkeit von SrO in der Perowskitphase LaGaO_3 weniger als 1 mol %, was der Nachweisgrenze der Analysenmethode entspricht. Mit der Methode ESMA durchgeführte Untersuchungen an der gleichen Probe, die an der Technischen Universität Darmstadt erfolgten, ergab sich die Grenzlöslichkeit von SrO in der Perowskitphase zu 1.00 ± 0.60 mol %. In der Phase $\text{SrLaGa}_3\text{O}_7$ der analysierten Probe XXI liegen Sr und La nicht stöchiometrisch im Verhältnis 1:1 vor, sondern Sr wird auf La-Plätzen substituiert (vgl. Tab. 15).

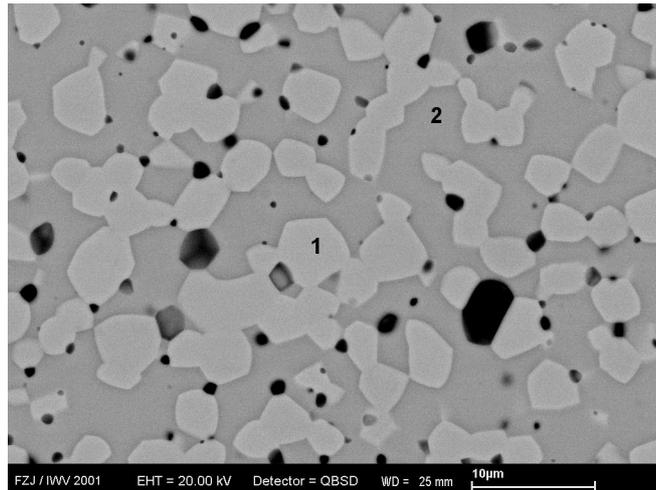


Abb. 12: Mikrostruktur der bei 1673 K über 240 h ausgelagerten Probe XXI der Zusammensetzung $\text{La}_{0.85}\text{Sr}_{0.15}\text{GaO}_{2.92}$ (1 – Perowskitphase, 2 – $\text{SrLaGa}_3\text{O}_7$).

Tab. 15: Mit der analytischen Elektronenmikroskopie (REM/EDX) bestimmte chemische Zusammensetzung (At.%) der in der Probe XXI koexistierenden Phasen $(\text{La, Sr})\text{GaO}_{3-\delta}$ und $\text{SrLaGa}_3\text{O}_7$.

Phase	x		
	La	Sr	Ga
$(\text{La, Sr})\text{GaO}_{3-\delta}$	0.46	0.01	0.53
	0.48	0.00	0.52
	0.48	0.01	0.51
	0.46	0.00	0.53
Mittelwert:	0.47 ± 0.01	<0.01	0.52 ± 0.01
$\text{Sr}_{1-x}\text{La}_{1+x}\text{Ga}_3\text{O}_{7+x/2}$	0.27	0.13	0.60
	0.26	0.07	0.62
	0.26	0.09	0.61
	0.24	0.08	0.62
	0.25	0.08	0.60
Mittelwert:	0.26 ± 0.01	0.08 ± 0.01	0.61 ± 0.01

6.4. Diskussion

In das in Abb. 13 gezeigte Phasendiagramm [45] wurden die Zusammensetzungen der im System $\text{La}_2\text{O}_3\text{-SrO-Ga}_2\text{O}_3$ präparierten Proben eingetragen. Die in dieser Dissertation erhaltenen Ergebnisse der Phasenuntersuchungen bestätigen zum großen Teil die in der Arbeit von Majewski et al. veröffentlichten Phasengleichgewichte. Alle Proben enthalten die zu den entsprechenden Phasenräumen gehörenden Phasen. Folgende Beobachtungen sind jedoch im Widerspruch zur vorliegenden Dissertation:

1. Eine der untersuchten Proben (Probe XXV) ist beim Auslagern aufgeschmolzen. Majewski et al. beobachten in diesem Phasenraum keine flüssige Phase. Die Untersuchungen von Majewski et al. wurden im Temperaturbereich 1623-1673 K durchgeführt. Demnach könnte die Schmelztemperatur bei etwa 1673 K liegen.
2. In den Proben XXI und XXV wurde jeweils eine der zwei Phasen ($\text{La}_4\text{Ga}_2\text{O}_9$ oder LaGaO_3) durch Röntgenbeugung nicht nachgewiesen. Es ist möglich, daß die Menge dieser Phasen in den zu untersuchenden Proben unter der Nachweisgrenze lag. Auch durch die REM/EDX-Analyse der Probe XXI konnte die Phase $\text{La}_4\text{Ga}_2\text{O}_9$ nicht nachgewiesen werden.

Die Proben XXII und XXIV gehören dem gleichen Phasenraum an (vergleiche (b) und (d) in Abb 11). Es wurden in beiden Proben die Phasen $\text{SrLaGa}_3\text{O}_7$ und $\text{La}_4\text{Ga}_2\text{O}_9$ sowie eine unbekannte Phase beobachtet.

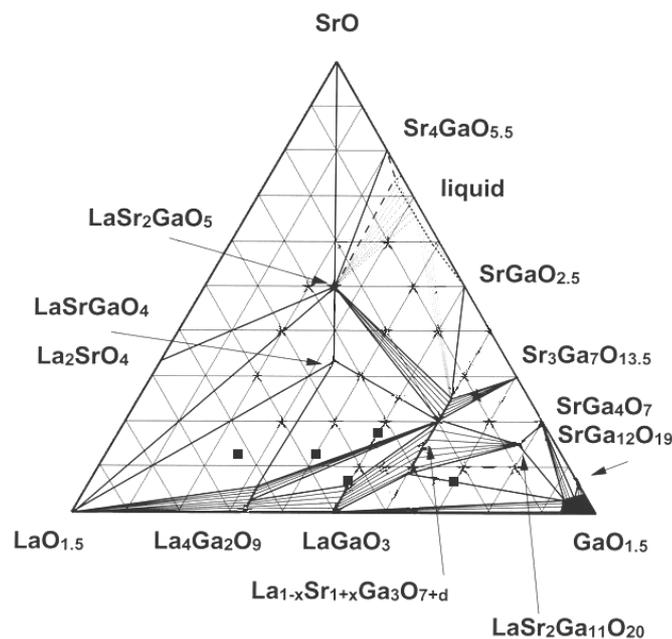


Abb. 13: Phasendiagramm des Systems $\text{La}_2\text{O}_3\text{-SrO-Ga}_2\text{O}_3$ bei 1623 – 1673 K [45]. (■ - chemische Zusammensetzung der für die Phasenuntersuchung präparierten Proben)

Interessant ist die geringe Löslichkeit von SrO in der Perowskitphase. Die Mikrobereichsanalysen der Probe XXI mit der Zusammensetzung $\text{La}_{0.85}\text{Sr}_{0.15}\text{GaO}_{2.92}$ ergaben einen Wert von 1 mol % für die Löslichkeitsgrenze. Das bestätigt die in der Arbeit von Sammes et al. [54] erhaltenen Ergebnisse und ist ein Widerspruch zu der von Majewski et al. [44, 45] bestimmten Grenzlöslichkeit von SrO in LaGaO_3 von etwa 6 mol % und der von Huang et al. [52] erhaltenen Grenzlöslichkeit von 5 mol %.

Die EDX-Analyse der Phase $\text{SrLaGa}_3\text{O}_7$ zeigt deutliche Abweichungen von der Stöchiometrie bzgl. des La/Sr Verhältnisses. In der Arbeit von Majewski et al. [44, 45] wurde Einphasigkeit im Bereich von $\text{Sr}_{0,5}\text{La}_{1,5}\text{Ga}_3\text{O}_{7,2}$ bis $\text{Sr}_{1,2}\text{La}_{0,8}\text{Ga}_3\text{O}_{6,9}$ beobachtet. Die in der vorliegenden Dissertation bestimmte Zusammensetzung der Phase zeigt sehr gute Übereinstimmung mit diesen Ergebnissen.

7. Untersuchungen zum System $\text{La}_2\text{O}_3\text{-SrO-Ga}_2\text{O}_3\text{-MgO}$

7.1. Einführende Betrachtungen zum System $\text{La}_2\text{O}_3\text{-SrO-Ga}_2\text{O}_3\text{-MgO}$

Untersuchungen zur Grenzlöslichkeit von SrO und MgO in LaGaO_3 wurden erstmalig von Huang et al. [52] veröffentlicht. Der Löslichkeitsbereich der $(\text{La,Sr})(\text{Ga,Mg})\text{O}_{3-\delta}$ -Phase wurde bei 1073 K durch Röntgenbeugungsuntersuchungen bestimmt.

Die Ergebnisse von Phasenuntersuchungen im System $\text{La}_2\text{O}_3\text{-SrO-Ga}_2\text{O}_3\text{-MgO}$ wurden in Ref. [20] berichtet. Bei niedrigeren Temperaturen als 1073 K konnten ein einphasiger Raum, zwei zweiphasige Räume und ein dreiphasiger Raum bestimmt werden. Die Bestimmung der Phasenzusammensetzung in den Proben erfolgte durch Röntgenbeugungsuntersuchungen.

Seit 2001 sind neue Untersuchungen zur Löslichkeit von SrO und MgO in LaGaO_3 und zur Phasenzusammensetzung der zu dieser Perowskitphase benachbarten Phasenräume bekannt [21]. Die im Temperaturbereich 1423 K – 1473 K ausgelagerten Proben wurden durch Pulverröntgendiffraktometrie und Mikrobereichsanalytik charakterisiert. Die Ergebnisse der Arbeit wurden als isothermer Schnitt im System $\text{La}_2\text{O}_3\text{-SrO-Ga}_2\text{O}_3\text{-MgO}$ dargestellt.

Mikrobereichsanalytik wurde in der Arbeit von Gorelov et al. [55] benutzt, um die Löslichkeit von SrO und MgO in LaGaO_3 -Phase zu bestimmen. Die Untersuchungen erfolgten im Temperaturbereich 1473 K – 1793 K.

Die Phasenzusammensetzung der dotierten Lanthangallatproben wurde in mehreren Arbeiten [56, 57, 58, 59, 60, 52] untersucht.

Yamaji et al. [22, 23] studierte die Verdampfung von Ga_2O_3 aus dotiertem Lanthangallat und den Einfluss der inkongruenten Verdampfung auf die Phasenzusammensetzung des Materials.

Die ersten massenspektrometrischen Verdampfungsuntersuchungen von dotierten Lanthangallatproben wurden von Stevenson et al. [60] durchgeführt. In dieser Arbeit wurde die Verdampfung von Proben der Zusammensetzung $\text{La}_{0,9}\text{Sr}_{0,1}\text{Ga}_{0,8}\text{Mg}_{0,2}\text{O}_{2,85}$ und $(\text{La}_{0,9}\text{Sr}_{0,1})_{0,9}\text{Ga}_{0,8}\text{Mg}_{0,2}\text{O}_{2,85}$ mit der von reinem Ga_2O_3 verglichen.

Erste Untersuchungen zur Gleichgewichtsverdampfung von dotierten Lanthangallaten, wobei Proben der Zusammensetzung $\text{La}_{0,9}\text{Sr}_{0,1}\text{Ga}_{0,8}\text{Mg}_{0,2}\text{O}_{2,85}$ und $\text{La}_{0,85}\text{Sr}_{0,15}\text{Ga}_{0,85}\text{Mg}_{0,15}\text{O}_{2,85}$ zum Einsatz kamen, erfolgten durch Kunczewicz-Kupczyk et al. [24] mit der Kundsen-Effusionsmassenspektrometrie. In der Arbeit wurden die chemischen Aktivitäten der oxidischen Komponenten in den unterschiedlichen Materialien sowie ihre Verdampfung unter SOFC-Betriebsbedingungen bestimmt. Im Rahmen der vorliegenden Dissertation werden diese Arbeiten durch das Studium weitere Zusammensetzungen systematisch fortgesetzt.

7.2. Probenherstellung und Charakterisierung

Alle Proben konnten nach der im Kapitel 4. beschriebenen Pechini-Methode präpariert werden. Als Ausgangsmaterialien wurden hierbei $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Merck, min. 99.0%), Ga (Chempur, 99.999%), $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Chempur, 99.9+%), $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ (Riedel-de-Haean, min. 99%), Zitronensäure und Äthylglykol benutzt.

Die Ausgangszusammensetzung aller im System La_2O_3 - SrO - Ga_2O_3 - MgO präparierten Proben sowie die an den Proben durchgeführten Untersuchungen sind in Tabelle 16 zusammengestellt. Die Proben für die Phasenuntersuchungen wurden bei zwei unterschiedlichen Temperaturen ausgelagert. Dafür wurde das Probenpulver direkt nach der Herstellung geteilt, in zwei Presslinge gepresst und getrennt bei 1673 K über 240 h oder bei 1173 K über 720 h gesintert.

Tab. 16: Chemische Ausgangszusammensetzung der Proben im System La_2O_3 - SrO - Ga_2O_3 - MgO sowie die Sintertemperatur, T , Auslagerungszeit, t , und die durchgeführten Untersuchungen mit unterschiedlichen Methoden.

Probe	x				T, t	Untersuchung
	$\frac{1}{2} \text{La}_2\text{O}_3$	SrO	$\frac{1}{2} \text{Ga}_2\text{O}_3$	MgO		
A	0.475	0.025	0.325	0.175	1673 K über 240 h oder 1173 K über 720 h	XRD, REM/EDX ^{a)}
B	0.475	0.025	0.300	0.200		XRD, REM/EDX
C	0.450	0.050	0.325	0.175		XRD, REM/EDX ^{a)}
D	0.450	0.050	0.300	0.200		XRD, REM/EDX ^{a)}
E	0.400	0.100	0.475	0.025		XRD, REM/EDX ^{a)}
F	0.400	0.100	0.350	0.150		XRD, REM/EDX ^{a)}
G	0.400	0.100	0.325	0.175		XRD, REM/EDX ^{a)}
H	0.400	0.100	0.310	0.190		XRD, REM/EDX ^{a)}
I	0.375	0.125	0.475	0.025		XRD, REM/EDX ^{a)}
J	0.375	0.125	0.375	0.125		XRD, REM/EDX
K	0.350	0.150	0.425	0.075		XRD, REM/EDX ^{a)}
L	0.350	0.150	0.400	0.100		XRD, REM/EDX ^{a)}
M	0.350	0.150	0.350	0.150		XRD, REM/EDX ^{a)}
N	0.325	0.175	0.425	0.075		XRD, REM/EDX
LSGM 1010	0.450	0.050	0.450	0.050	1673 K über 17 h	XRD, KEMS, ICP/OES
LSGM 1020	0.450	0.050	0.400	0.100		XRD, KEMS
LSGM 1515	0.425	0.075	0.425	0.075		XRD, KEMS, ICP/OES
LSGM 2020	0.400	0.100	0.400	0.100		XRD, KEMS, ICP/OES

^{a)} REM/EDX- Analyse nur an den Proben, die bei 1673 K über 240 h ausgelagert wurden

7.3. Durchführung der Verdampfungsmessungen

Tabelle 17 zeigt eine Übersicht der an den Proben des Systems La₂O₃-SrO-Ga₂O₃-MgO durchgeführten Verdampfungsmessungen. Die Bezeichnung der Proben, ihre Phasenzusammensetzung nach den massenspektrometrischen Untersuchungen sowie der Temperaturbereich der Messungen und die Zahl der Messpunkte sind aufgelistet.

Die Verdampfungsmessungen erfolgten, wie in Kapitel 5.3 beschrieben wurde.

Tab. 17: Übersicht der an Proben der Zusammensetzungen La_{1-x}Sr_xGa_{1-y}Mg_yO_{3-(x+y)/2} durchgeführten Verdampfungsmessungen (ΔT , Temperaturbereich der Messungen und n , Zahl der Messpunkte).

Bezeichnung der Probe	x	y	Phasenzusammensetzung nach Verdampfung	Bezeichnung der Messung	ΔT	n
LSGM 1010	0.10	0.10	LaGaO ₃ + SrLaGaO ₄ + La ₄ Ga ₂ O ₉	lsgm001206	1666-1820	13
				lsgm001207	1661-1853	12
LSGM 1515	0.15	0.15	LaGaO ₃ + SrLaGaO ₄	lsgm001202	1652-1844	14
				lsgm001203	1669-1850	13
LSGM 2020	0.20	0.20	LaGaO ₃ + SrLaGaO ₄ + SrLaGa ₃ O ₇	lsgm001130	1642-1838	14
				lsgm001131	1650-1872	14
LSGM 1020	0.10	0.20	LaGaO ₃ + unbekannt	lsgm010115	1650-1835	12
				lsgm010116	1659-1848	12
				lsgm010117	1665-1852	12

7.4. Ergebnisse

7.4.1. Phasenuntersuchungen bei 1173 K

Die durch Röntgenbeugungsanalyse bestimmte Phasenzusammensetzung der Proben ist in Tabelle 18 zusammengestellt. Das Röntgenbeugungsdiagramm der Probe B (vgl. Tab. 16) ist als Beispiel in Abb. 14 angegeben.

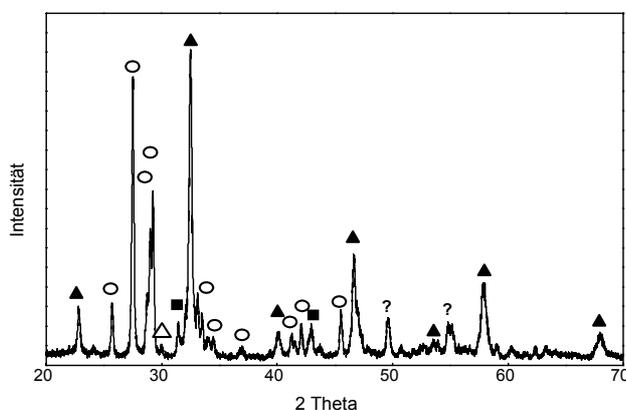


Abb. 14: Röntgenbeugungsdiagramm der Probe der Zusammensetzung Probe B (s. Tab. 16) die durch Auslagern bei 1173 K über 720 h hergestellt wurde. {▲ - LaGaO₃, ○ - La₄Ga₂O₉, ■ - SrLaGaO₄, △ - SrLaGa₃O₇, ? - unbekannt}

Für die ausgewählten Proben B, J und N (vgl. Tab. 16) wurden Schliffbilder angefertigt. Wegen der kleinen Korngröße der Phasenausscheidungen ($<1\mu\text{m}$) war eine Mikrobereichsanalyse der einzelnen Phasen nicht möglich. Abbildung 15 zeigt als Beispiel das Schliffbild der Probe J (vgl. Tab. 16).

Tab. 18: Phasenzusammensetzung der Proben A-N (vgl. Tab. 16) im System $\text{La}_2\text{O}_3\text{-SrO-Ga}_2\text{O}_3\text{-MgO}$ nach dem Auslagern bei 1173 K über 720 h.

Probe	Phasenzusammensetzung
A	$\text{LaGaO}_3 + \text{La}_4\text{Ga}_2\text{O}_9 + \text{SrLaGaO}_4$
B	$\text{LaGaO}_3 + \text{La}_4\text{Ga}_2\text{O}_9 + \text{SrLaGaO}_4 + \text{SrLaGa}_3\text{O}_7$
C	$\text{LaGaO}_3 + \text{La}_4\text{Ga}_2\text{O}_9 + \text{SrLaGaO}_4 + \text{SrLaGa}_3\text{O}_7$
D	$\text{LaGaO}_3 + \text{La}_4\text{Ga}_2\text{O}_9 + \text{SrLaGaO}_4$
E	$\text{LaGaO}_3 + \text{La}_4\text{Ga}_2\text{O}_9 + \text{SrLaGa}_3\text{O}_7$
F	$\text{LaGaO}_3 + \text{SrLaGaO}_4 + \text{SrLaGa}_3\text{O}_7$
G	$\text{LaGaO}_3 + \text{SrLaGaO}_4 + \text{SrLaGa}_3\text{O}_7$
H	$\text{LaGaO}_3 + \text{SrLaGaO}_4 + \text{SrLaGa}_3\text{O}_7$
I	$\text{LaGaO}_3 + \text{La}_4\text{Ga}_2\text{O}_9 + \text{SrLaGaO}_4 + \text{SrLaGa}_3\text{O}_7$
J	$\text{LaGaO}_3 + \text{SrLaGaO}_4 + \text{SrLaGa}_3\text{O}_7$
K	$\text{LaGaO}_3 + \text{SrLaGaO}_4 + \text{SrLaGa}_3\text{O}_7$
L	$\text{LaGaO}_3 + \text{SrLaGaO}_4 + \text{SrLaGa}_3\text{O}_7$
M	$\text{LaGaO}_3 + \text{SrLaGaO}_4 + \text{SrLaGa}_3\text{O}_7$
N	$\text{LaGaO}_3 + \text{SrLaGaO}_4 + \text{SrLaGa}_3\text{O}_7$

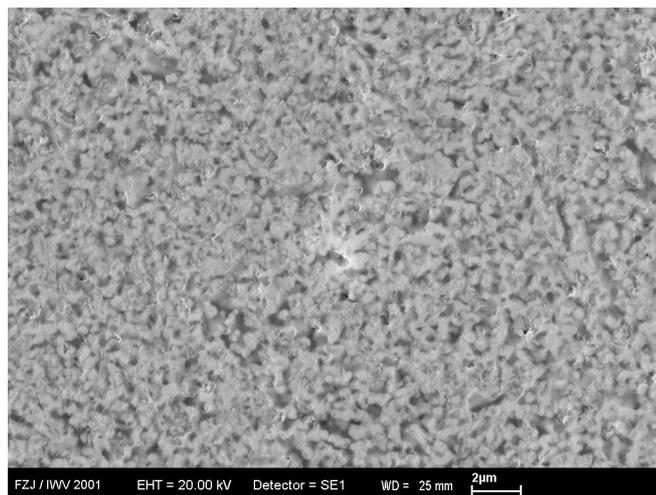


Abb. 15: Mikrostruktur der bei 1173 K über 720 h ausgelagerten Probe der Zusammensetzung $\text{La}_{0.75}\text{Sr}_{0.25}\text{Ga}_{0.75}\text{Mg}_{0.25}\text{O}_{2.75}$ (Probe J).

7.4.2. Phasenuntersuchungen bei 1673 K

Die Ausgangszusammensetzung der Proben in dem quasi-quaternären System $\text{La}_2\text{O}_3\text{-SrO-Ga}_2\text{O}_3\text{-MgO}$ wurde so gewählt, dass die Proben außerhalb des Löslichkeitsbereichs der Perowskitphase $[(\text{La,Sr})(\text{Ga,Mg})\text{O}_{3-\delta}]$ liegen. Erreichen die Proben das Gleichgewicht, so kann die Grenzlöslichkeit von SrO und MgO in der Lanthangallatphase durch die Bestimmung der chemischen Zusammensetzung dieser Phase ermittelt werden. Zusätzlich wurde die chemische Zusammensetzung der mit dem Perowskit koexistierenden Phasen durch Mikrobereichsanalytik bestimmt.

Alle Proben wurden durch Röntgendiffraktometrie sowie durch Schlifffbilder und Mikrobereichsanalyse charakterisiert. Die Röntgenbeugungsdiagramme von ausgewählten Proben, die den unterschiedlichen Phasenräumen angehören (vgl. Abb. 26), sind in Abb. 16, 18, 20, 22 und 24 angegeben. Für die gleichen Proben werden auch die Schlifffbilder (Abb. 17, 19, 21, 23 und 25) gezeigt. Die in der Legende der Schlifffbilder angegebenen Phasen wurden aufgrund der Ergebnisse der Mikrobereichsanalytik zugeordnet.

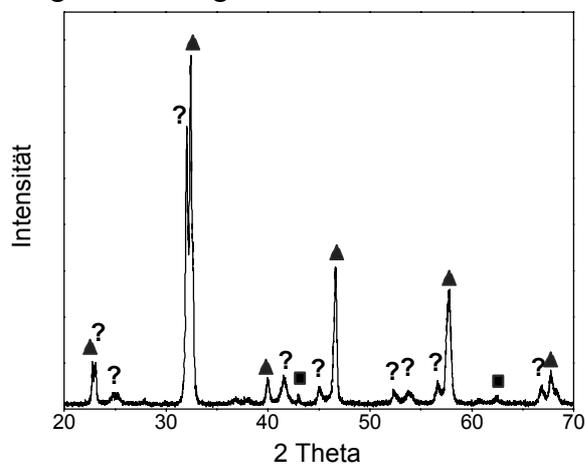


Abb. 16: Röntgenbeugungsdiagramm der Probe B (vgl. Tab. 16) nach dem Sintern bei 1673 K über 240 h.

{▲ - LaGaO_3 , ■ - MgO , ? - unbekannt}

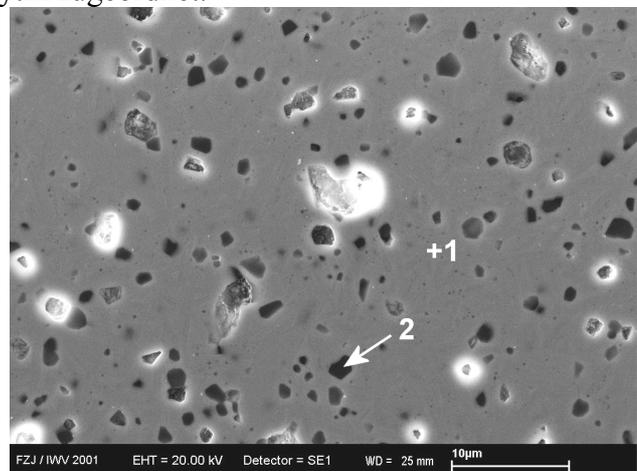


Abb. 17: Mikrostruktur der bei 1673 K über 240 h ausgelagerten Probe B (vgl. Tab. 16) (1 - Perowskitphase ; 2 - MgO).

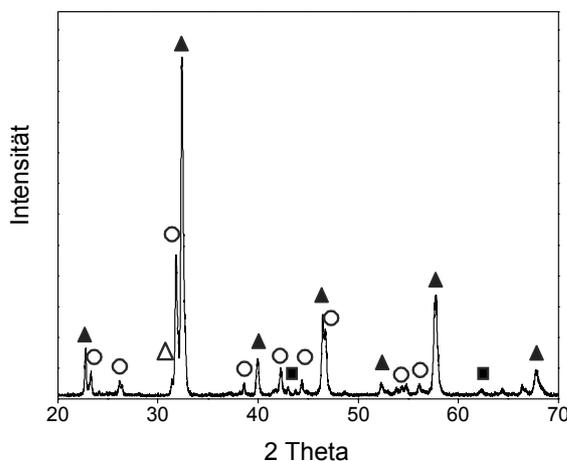


Abb. 18: Röntgenbeugungsdiagramm der Probe D (vgl. Tab. 16) nach dem Sintern bei 1673 K über 240 h.

{▲ - LaGaO_3 , ■ - MgO , ○ - $\text{MgAlLa}_3\text{O}_7$,
Δ - SrLaGaO_4 }

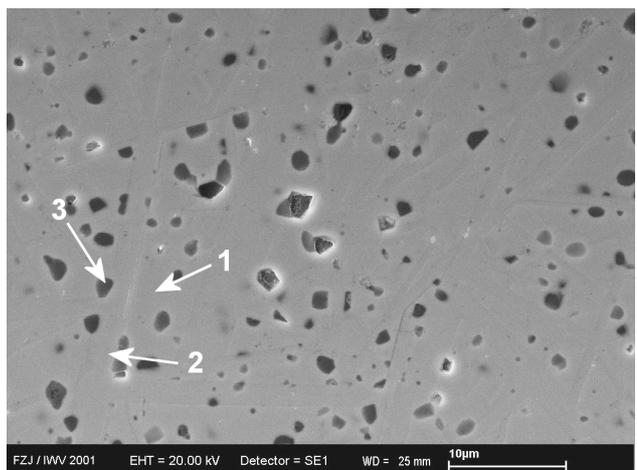


Abb. 19: Mikrostruktur der bei 1673 K über 240 h ausgelagerten Probe D (vgl. Tab. 16).

{1 – Perowskitphase, 2 – unbekannt, 3 – MgO }

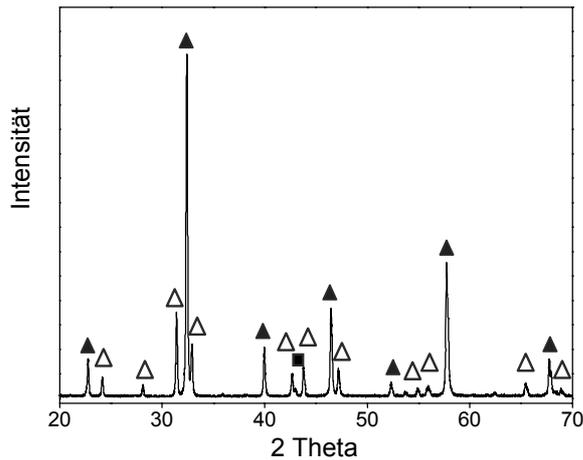


Abb. 20: Röntgenbeugungsdiagramm der Probe H (vgl. Tab. 16) nach dem Sintern bei 1673 K über 240 h.
 {▲ - LaGaO_3 , ■ - MgO , Δ - SrLaGaO_4 }

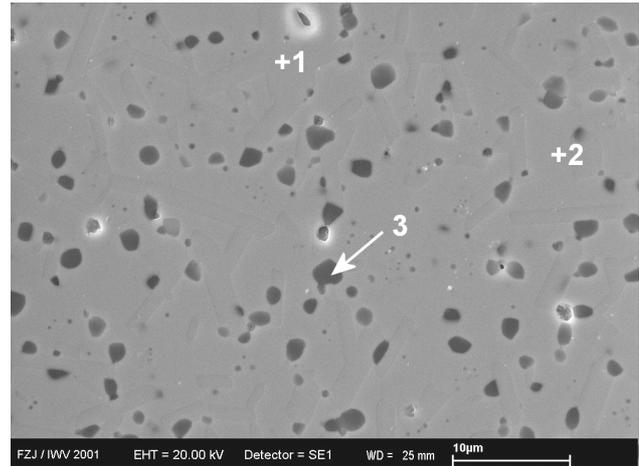


Abb. 21: Mikrostruktur der bei 1673 K über 240 h ausgelagerten Probe H (vgl. Tab. 16).
 {1 – SrLaGaO_4 , 2 – Perowskitphase, 3 – MgO }

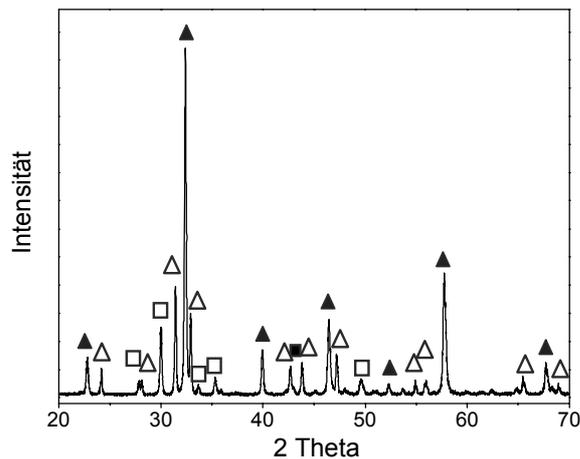


Abb. 22: Röntgenbeugungsdiagramm der Probe M (vgl. Tab. 16) nach dem Sintern bei 1673 K über 240 h.
 {▲ - LaGaO_3 , ■ - MgO , Δ - SrLaGaO_4 , □ - $\text{SrLaGa}_3\text{O}_7$ }

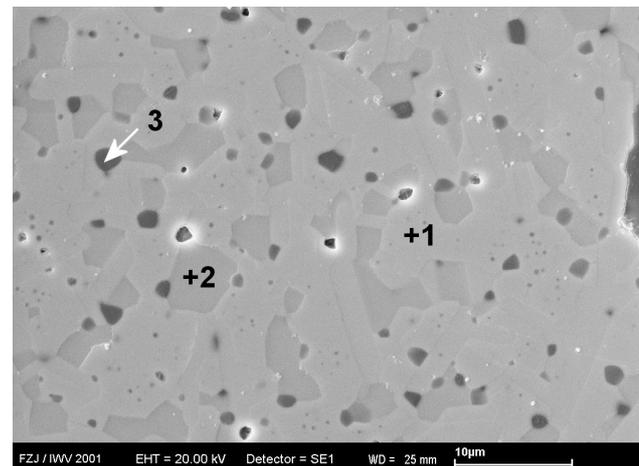


Abb. 23: Mikrostruktur der bei 1673 K über 240 h ausgelagerten Probe M (vgl. Tab. 16).
 {1 – Perowskitphase, 2 – $\text{SrLaGa}_3\text{O}_7$, 3 – MgO }

Die durch Röntgenbeugung bestimmte Phasenzusammensetzung aller Proben ist in Tab. 19 zusammengestellt.

Durch Mikrobereichsanalytik konnte die genaue chemische Zusammensetzung der Phasen in den Proben des Systems $\text{La}_2\text{O}_3\text{-SrO-Ga}_2\text{O}_3\text{-MgO}$ bestimmt werden. Die Ergebnisse der Untersuchungen durch REM/EDX und ESMA sind der Tabelle A2 zu entnehmen.

Die Röntgenbeugungsuntersuchungen (XRD) und die Mikrobereichsanalytik (REM/EDX, ESMA) wurden durchgeführt, um den in Abb. 26 dargestellten Schnitt des Phasendiagramms bei 1673 K erstellen zu können. Die angegebenen Punkte zeigen die für jede Probe ermittelte Grenzlöslichkeit von SrO und MgO in der Perowskitphase. Die Werte resultierten aus der Analyse unterschiedlicher Perowskitausscheidungen für jede Probe durch Mittelwertbildung.

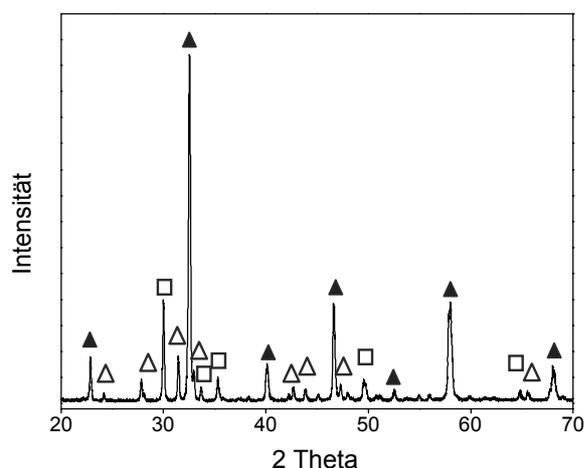


Abb. 24: Röntgenbeugungsdiagramm der Probe I (vgl. Tab. 16) nach dem Sintern bei 1673 K über 240 h.

{▲ - LaGaO_3 , Δ - SrLaGaO_4 ,
□ - $\text{SrLaGa}_3\text{O}_7$ }

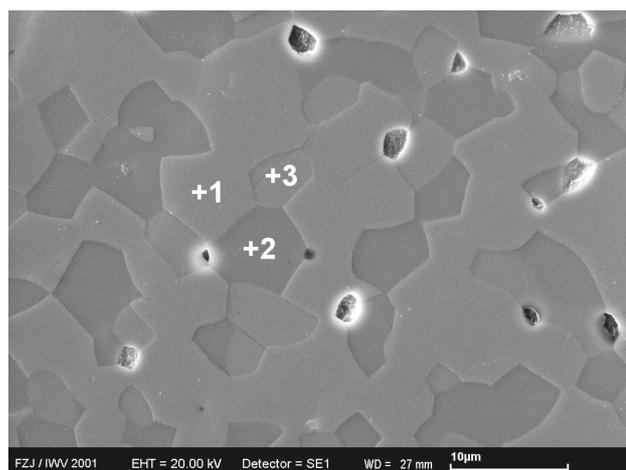


Abb. 25: Mikrostruktur der bei 1673 K über 240 h ausgelagerten Probe I (vgl. Tab. 16).

{1 – Perowskitphase, 2 – $\text{SrLaGa}_3\text{O}_7$,
3 – SrLaGaO_4 }

Tab. 19: Phasenzusammensetzung der bei 1673 K über 240 h ausgelagerten Proben A-N der Zusammensetzung $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Ga}_{1-y}\text{Mg}_y\text{O}_{3-(x+y)/2}$ (vgl. Tab. 16) aufgrund von Röntgenbeugungsuntersuchungen.

Probe	x	y	Phasenzusammensetzung
A	0.05	0.35	$\text{LaGaO}_3 + \text{MgO} + \text{unbekannt}$
B	0.05	0.40	$\text{LaGaO}_3 + \text{MgO} + \text{unbekannt}$
C	0.10	0.35	$\text{LaGaO}_3 + \text{MgO} + \text{MgGaLa}_3\text{O}_7 + \text{SrLaGaO}_4$
D	0.10	0.40	$\text{LaGaO}_3 + \text{MgO} + \text{MgGaLa}_3\text{O}_7 + \text{SrLaGaO}_4$
E	0.20	0.05	$\text{LaGaO}_3 + \text{SrLaGa}_3\text{O}_7 + \text{SrLaGaO}_4$
F	0.20	0.30	$\text{LaGaO}_3 + \text{SrLaGaO}_4$
G	0.20	0.35	$\text{LaGaO}_3 + \text{SrLaGaO}_4 + \text{MgO}$
H	0.20	0.38	$\text{LaGaO}_3 + \text{SrLaGaO}_4 + \text{MgO}$
I	0.25	0.05	$\text{LaGaO}_3 + \text{SrLaGa}_3\text{O}_7 + \text{SrLaGaO}_4$
J	0.25	0.25	$\text{LaGaO}_3 + \text{SrLaGa}_3\text{O}_7 + \text{SrLaGaO}_4$
K	0.30	0.15	$\text{LaGaO}_3 + \text{SrLaGa}_3\text{O}_7 + \text{SrLaGaO}_4$
L	0.30	0.20	$\text{LaGaO}_3 + \text{SrLaGa}_3\text{O}_7 + \text{SrLaGaO}_4$
M	0.30	0.30	$\text{LaGaO}_3 + \text{SrLaGa}_3\text{O}_7 + \text{SrLaGaO}_4 + \text{MgO}$
N	0.35	0.15	$\text{LaGaO}_3 + \text{SrLaGa}_3\text{O}_7 + \text{SrLaGaO}_4$

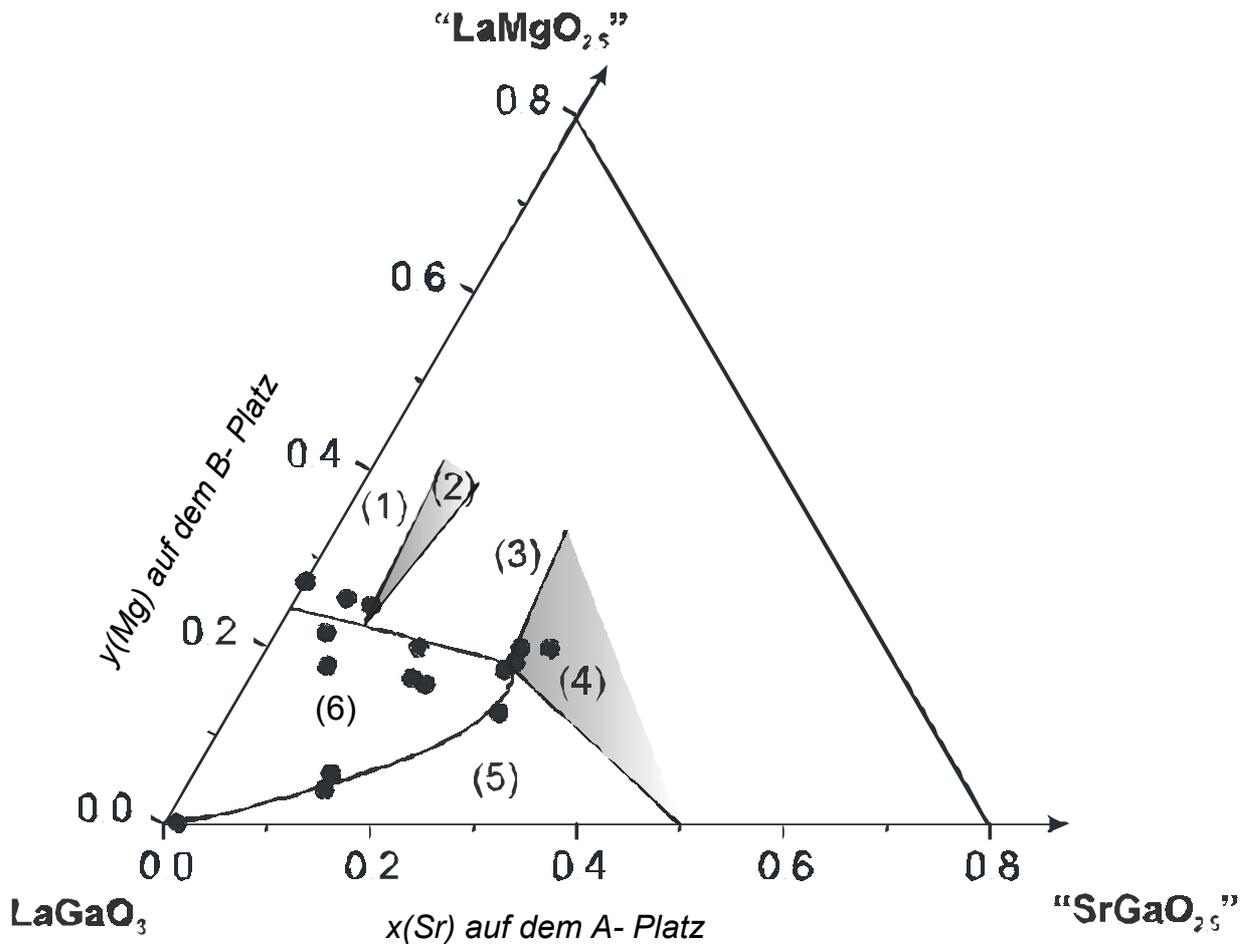


Abb. 26: Ausschnitt (vgl. Abb. 27) aus dem Phasendiagramm des Systems $\text{La}_2\text{O}_3\text{-SrO-Ga}_2\text{O}_3\text{-MgO}$ bei 1673 K.

[Phasenräume: (1) - Perowskitphase + $\text{MgGaLa}_3\text{O}_7$ + MgO };

(2) - {Perowskitphase + $\text{MgGaLa}_3\text{O}_7$ + MgO + SrLaGaO_4 }; (3) - {Perowskitphase + SrLaGaO_4 + MgO }; (4) - {Perowskitphase + MgO + SrLaGaO_4 + $\text{SrLaGa}_3\text{O}_7$ }; (5) - Perowskitphase + SrLaGaO_4 + $\text{SrLaGa}_3\text{O}_7$ }; (6) - Perowskitphase].

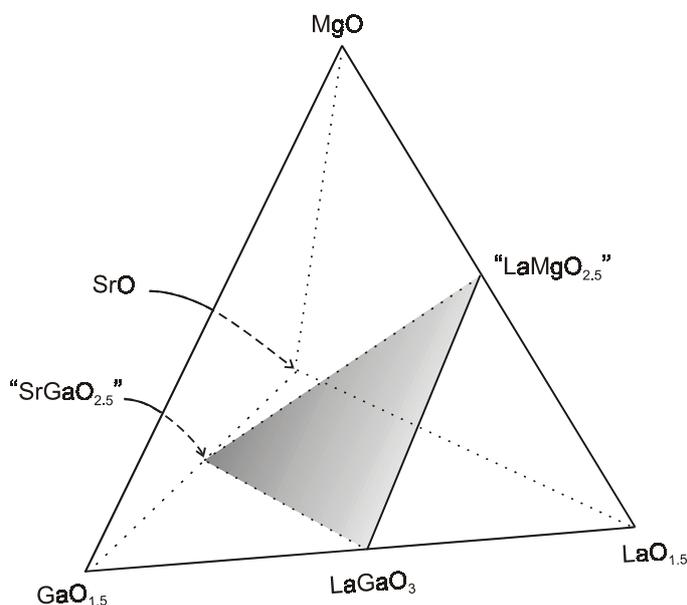


Abb. 27: Darstellung des quasi-ternären Schnittes $\text{LaGaO}_3\text{-SrGaO}_{2.5}\text{-LaMgO}_{2.5}$ im System $\text{La}_2\text{O}_3\text{-Ga}_2\text{O}_3\text{-SrO-MgO}$.

7.4.3. Verdampfungsuntersuchungen mit der Methode der KEMS

Um die Änderung der Zusammensetzung der Proben während der Verdampfungsuntersuchungen zu überprüfen, wurde die Phasenzusammensetzung durch Röntgenbeugungsanalyse und die chemische Zusammensetzung durch die ICP/OES-Analyse bestimmt. Die Abbildungen 18 und 19 zeigen die Röntgenbeugungsdiagramme der Proben LSGM 1010, LSGM 1515, LSGM 2020 und LSGM 1020 vor und nach den massenspektrometrischen Untersuchungen, Tabelle 20 zeigt die durch ICP/OES Analyse bestimmte chemische Zusammensetzung der Proben.

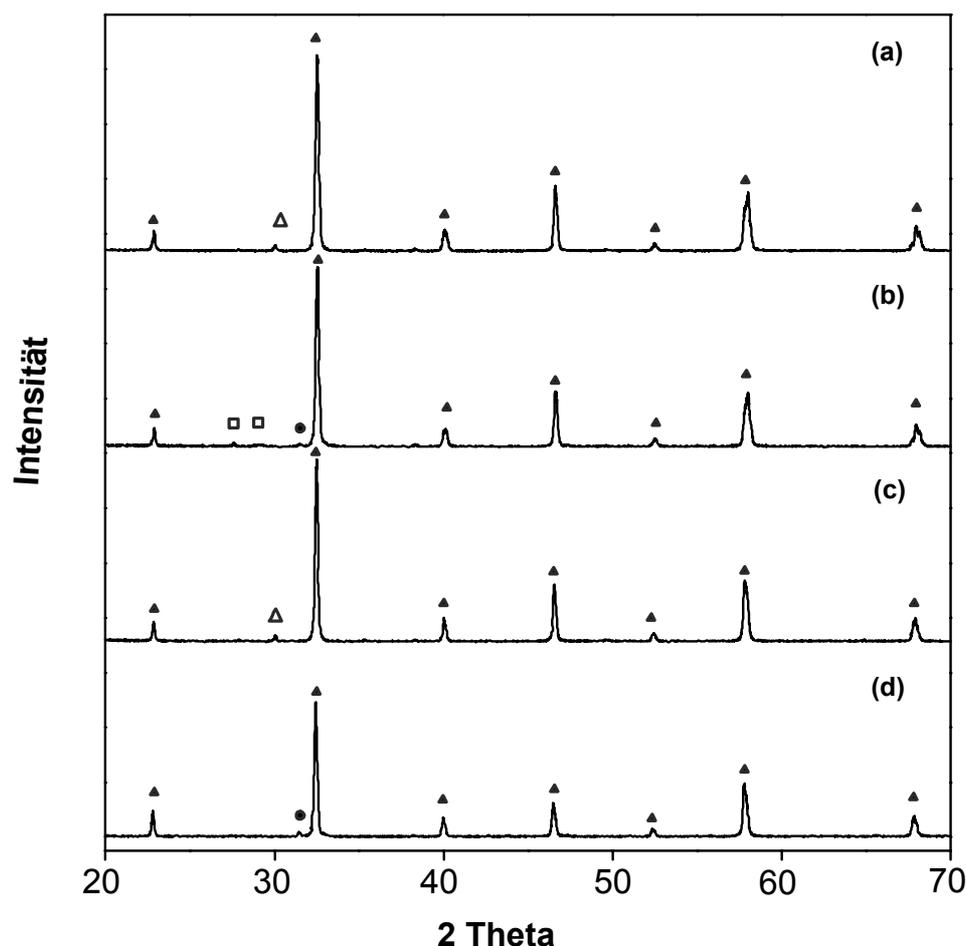


Abb. 28: Röntgenbeugungsdiagramme der Probe LSGM 1010 vor (a) und nach den Verdampfungsuntersuchungen (b) sowie der Probe LSGM 1515 vor (c) und nach den Verdampfungsuntersuchungen (d) {▲ - LaGaO_3 , □ - $\text{La}_4\text{Ga}_2\text{O}_9$, ■ - SrLaGaO_4 , Δ - $\text{SrLaGa}_3\text{O}_7$ }.

Table 20: Chemische Zusammensetzung der Proben LSGM 1010, LSGM 1515 und LSGM 2020 (vgl. Tab. 16) vor und nach den Verdampfungsuntersuchungen bestimmt durch ICP/OES (relativer Fehler $\pm 3\%$).

Probe	Ausgangszusammensetzung der Probe				Zusammensetzung der Probe nach der Verdampfung			
	$x(\text{La})$	$x(\text{Sr})$	$x(\text{Ga})$	$x(\text{Mg})$	$x(\text{La})$	$x(\text{Sr})$	$x(\text{Ga})$	$x(\text{Mg})$
LSGM 1010	0.451	0.049	0.451	0.048	0.461	0.050	0.439	0.049
LSGM 1515	0.428	0.072	0.427	0.072	0.438	0.074	0.414	0.074
LSGM 2020	0.404	0.096	0.402	0.097	0.423	0.101	0.374	0.101

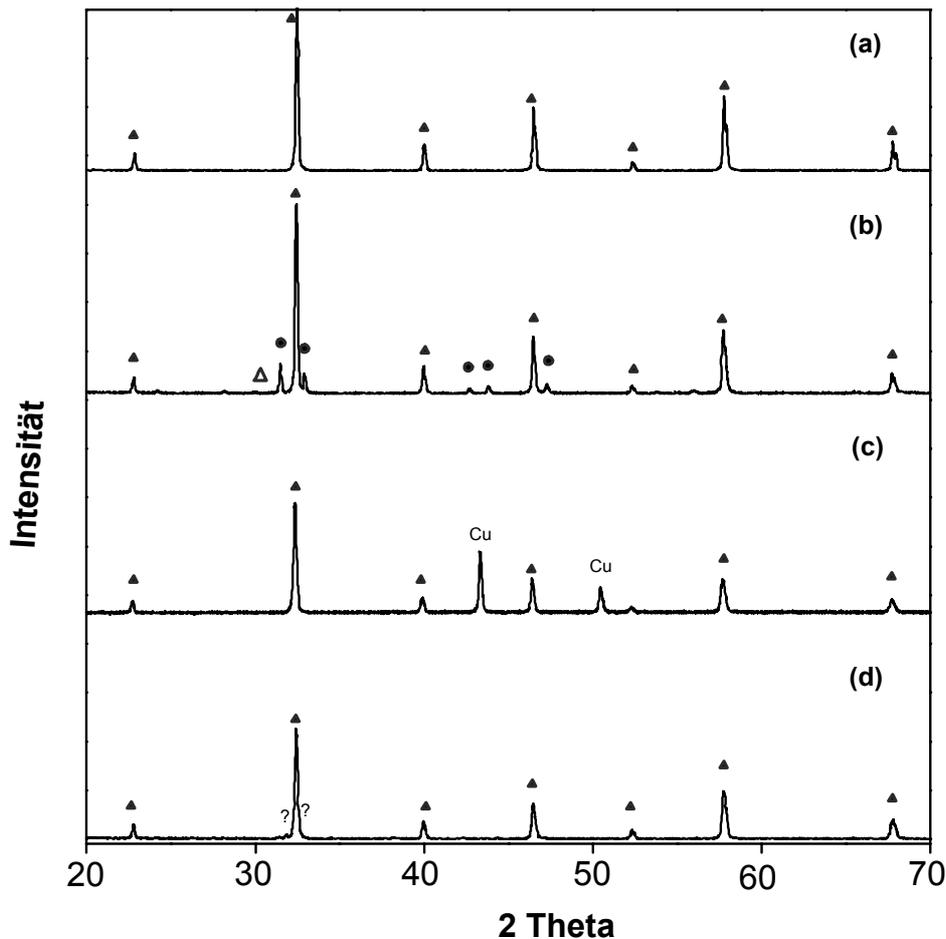


Abb. 29: Röntgenbeugungsdiagramme der Probe LSGM 2020 vor (a) und nach den Verdampfungsuntersuchungen (b) sowie der Probe LSGM 1020 vor (c) und nach den Verdampfungsuntersuchungen (d) {▲ - LaGaO_3 , □ - $\text{La}_4\text{Ga}_2\text{O}_9$, ■ - SrLaGaO_4 , Δ - $\text{SrLaGa}_3\text{O}_7$, ? - unbekannt}.

7.4.3.1. Ionenspezies und Zuordnung der Ionen zu ihren neutralen Vorläufern

Während der Verdampfungsuntersuchungen von Proben des Systems $\text{La}_2\text{O}_3\text{-SrO-Ga}_2\text{O}_3\text{-MgO}$ konnten die Ionen Ga^+ , GaO^+ , Ga_2^+ , Ga_2O^+ , O_2^+ , La^+ , LaO^+ , Mg^+ , Sr^+ und SrO^+ im Massenspektrum nachgewiesen werden. Die Ionen wurden durch ihre Masse, Isotopenverteilung und das Unterbrechen des Molekularstrahles mit dem Abschatter identifiziert. Die genannten Ionen konnten wie in Tab. 21 gezeigt den neutralen Spezies Ga(g) , GaO(g) , $\text{Ga}_2\text{O(g)}$, $\text{O}_2\text{(g)}$, LaO(g) , Mg(g) , Sr(g) und SrO(g) zugeordnet werden. Die Bildung und die Zuordnung der Ionen Ga^+ , GaO^+ , Ga_2^+ , Ga_2O^+ , O_2^+ , La^+ , LaO^+ und Mg^+ sind in Teil 5.4.2.1 beschrieben.

Die Ionen Sr^+ und SrO^+ werden durch einfache Ionisation der Sr- und SrO-Gasspezies in der Ionenquelle des Massenspektrometers gebildet. Die Zuordnung der Ionen zu ihren neutralen Vorläufern erfolgte auf der Grundlage der massenspektrometrischen Verdampfungsuntersuchungen von Porter et al. [49].

Es wurden die Intensitäten der häufigsten Ionen im Massenspektrum einer Gasspezies gemessen. Die in Tab. 21 angegebenen Ionenintensitäten konnten über die Isotopenhäufigkeitsverteilung aus den jeweiligen gemessenen Intensitäten berechnet werden. Tabelle 21 zeigt als Beispiel die Ionenintensitäten bei unterschiedlichen Temperaturen für die Messung lsgm001207 (s. Tab. 17).

Tab. 21: Ionenintensitäten bei unterschiedlichen Temperaturen in s⁻¹ für die Messung lsgm001207 der Probe LSGM 1010 und Zuordnung der beobachteten Ionen zu ihren neutralen Vorläufern.

T / K	O ₂ (g) O ₂ ⁺	Ga(g) Ga ⁺	Ga ₂ O(g) Ga ₂ O ⁺ — Ga ₂ ⁺	GaO(g) GaO ⁺	LaO(g) La ⁺ — LaO ⁺	Mg(g) Mg ⁺	Sr(g) Sr ⁺	SrO(g) SrO ⁺		
1828	6.44x10 ³	8.55x10 ⁴	1.78x10 ⁴	2.92x10 ³	6.23x10 ²	9.4	1.45x10 ¹	2.60x10 ²	4.10x10 ¹	1.01x10 ¹
1787	2.92x10 ³	3.79x10 ⁴	6.65x10 ³	1.04x10 ³	2.47x10 ²	4.9	5.9	-	2.43x10 ¹	4.5
1767	1.76x10 ³	2.54x10 ⁴	4.10x10 ³	6.81x10 ²	1.53x10 ²	3.2	5.0	-	1.78x10 ¹	5.4
1734	1.17x10 ³	1.58x10 ⁴	2.27x10 ³	3.60x10 ²	9.36x10 ¹	-	-	-	9.5	3.5
1708	8.81x10 ²	9.88x10 ³	1.30x10 ³	1.98x10 ²	7.12x10 ¹	-	1.7	-	7.8	3.4
1682	5.74x10 ²	6.11x10 ³	8.19x10 ²	1.39x10 ²	3.69x10 ¹	-	-	-	6.4	-
1661	3.40x10 ²	3.85x10 ³	5.40x10 ²	9.27x10 ¹	2.44x10 ¹	-	-	-	-	-
1793	3.30x10 ³	4.21x10 ⁴	6.88x10 ³	1.12x10 ³	2.74x10 ²	3.2	9.2	-	2.07x10 ¹	5.9
1825	6.24x10 ³	8.31x10 ⁴	1.56x10 ⁴	2.55x10 ³	6.23x10 ²	7.8	1.27x10 ¹	2.46x10 ²	2.76x10 ¹	8.9
1853	1.02x10 ⁴	1.31x10 ⁵	2.84x10 ⁴	4.38x10 ³	9.56x10 ²	9.2	2.30x10 ¹	3.81x10 ²	3.38x10 ¹	9.6
1755	1.61x10 ³	2.14x10 ⁴	3.22x10 ³	5.29x10 ²	1.34x10 ²	1.7	4.9	-	1.39x10 ¹	3.0
1809	4.50x10 ³	5.75x10 ⁴	1.01x10 ⁴	1.60x10 ³	3.58x10 ²	3.4	7.6	2.24x10 ²	1.97x10 ¹	7.8

7.4.3.2. Partialdrücke

Die Partialdrücke $p(i)$ der Spezies i konnten über Gl. 3 (s. Kapitel 2.2) berechnet werden. Hierbei wurden die in Kapitel 2.2.2 angegebenen Werte für die Ionisationsquerschnitte der entsprechenden Gasspezies (i) verwendet. Die Gleichungen für die Partialdrücke resultierten nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate für jede der 24 voneinander unabhängigen Messungen. Tabelle A3 zeigt die erhaltenen Ergebnisse für die häufigsten Gasspezies.

Abbildung 30 zeigt als Beispiel im einzelnen das Ergebnis der Partialdruckbestimmung für die Messung lsgm001207 der Probe LSGM 1010 (vgl. Tab. 17) bei unterschiedlichen Temperaturen.

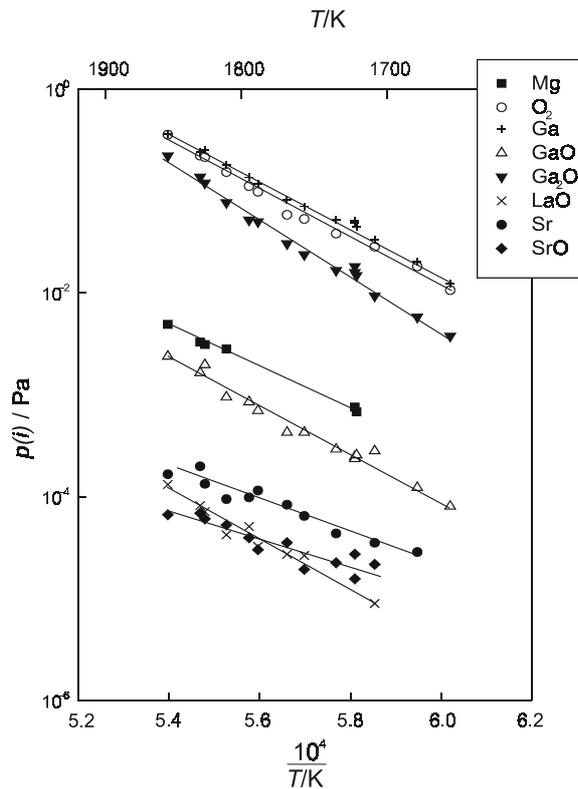


Abb. 30: Temperaturabhängigkeit der Partialdrücke von den Gasspezies über der Probe LSGM 1010 für die Messung „lsgm001207“.

7.4.3.3. Chemische Aktivitäten im System $\text{La}_2\text{O}_3\text{-SrO-Ga}_2\text{O}_3\text{-MgO}$

Die Bestimmung der chemischen Aktivitäten von MgO , Ga_2O_3 und La_2O_3 in den Proben des quasi-quaternären Systems erfolgte auf die gleiche Weise, wie im Kapitel 5.4.3.3 beschrieben wurde. Die chemische Aktivität von SrO wurde durch den Vergleich mit der Verdampfung von reinem SrO bestimmt (Gl. 30).

$$\underline{\text{SrO}} = \text{SrO(g)} \quad (29)$$

$$a(\text{SrO}) = \frac{\{I(\text{SrO}^+)\}^{\text{LSGM}}}{\{I(\text{SrO}^+)\}^{\text{SrO}}} \quad (30)$$

Die Bezeichnung SrO gehört zu den Intensitäten der Ionen über reinem SrO. SrO bedeutet, dass dieses Oxid sowohl in reiner Form als auch als Komponente einer Mischoxidphase vorliegen kann.

Aus den im Temperaturbereich zwischen 1642 K und 1871 K durchgeführten Messungen wurden die Ionenintensitäten bei 1700 K und 1800 K durch Interpolation ermittelt. Hieraus wurden über Gl. [24, 26, 28 und 30] die chemischen Aktivitäten der Komponenten mit Ausnahme der von Ga₂O₃ bei 1800 K berechnet. Die chemische Aktivität von Ga₂O₃ bei 1800 K wurde unter der Annahme der Unabhängigkeit des chemischen Potentials von Ga₂O₃ von der Temperatur ausgewertet (s. Gl. 29). Die erhaltenen Werte sind für die untersuchten Proben in Tab. 22 angegeben. Die ausgewählten Werte werden durch Mittelwertbildung erhalten. Die angegebenen Aktivitäten gelten für die Ga₂O₃-arme Grenze des Löslichkeitsbereiches der Perowskitphase (La,Sr)(Ga,Mg)O_{3-δ}. Innerhalb des Löslichkeitsbereichs hängen die Aktivitäten von Ga₂O₃ und La₂O₃ sehr stark von der chemischen Zusammensetzung der Perowskitphase ab. Die Phasenzusammensetzung der zu der Perowskitphase benachbarten Bereiche wurde durch Röntgenbeugungsuntersuchung der Proben nach den Verdampfungsuntersuchungen bestimmt (s. Tab. 17).

Tab. 22: Chemische Aktivitäten von Ga₂O₃, MgO, SrO und La₂O₃ in den Proben des Systems La₂O₃-SrO-Ga₂O₃-MgO bei 1700 K und 1800 K.

Probe	Messung	a(Ga ₂ O ₃) x10 ³	a(Ga ₂ O ₃) x10 ³	a(MgO)	a(LaO)	a(SrO)
		1700 K	1800 K	1800 K	1800 K	1800 K
LSGM 1010	lsgm001206	2.04	2.88	0.42	>1	0.37
	lsgm001207	2.64	3.67	0.41	>1	0.44
	ausgewählt:	2.34±0.42	3.28±0.56	0.42±0.01		0.41±0.05
LSGM 1515	lsgm001202	3.38	4.64	0.61	0.38	0.36
	lsgm001203	2.70	3.75	0.64	0.37	0.28
	ausgewählt:	3.04±0.48	4.20±0.63	0.63±0.02	0.38±0.01	0.32±0.06
LSGM 2020	lsgm001130	4.26	5.77	0.69	0.20	0.34
	lsgm001131	4.15	5.63	0.77	0.20	0.36
	ausgewählt:	4.21±0.08	5.70±0.10	0.73±0.06	0.20±0.00	0.35±0.01
LSGM 1020	lsgm010115	1.18	1.72	0.63	0.10	0.24
	lsgm010116	1.03	1.51	0.58	0.22	0.17
	lsgm010117	0.86	1.28	0.53	0.09	0.21
	ausgewählt:	1.02±0.16	1.50±0.22	0.58±0.05	0.14±0.07	0.21±0.04

7.5. Diskussion

7.5.1. Phasenuntersuchungen

Für die im Rahmen der vorliegenden Dissertation durchgeführten Phasenuntersuchungen wurden 26 Proben im System $\text{La}_2\text{O}_3\text{-SrO-Ga}_2\text{O}_3\text{-MgO}$ hergestellt und durch vier unabhängige, sich teilweise ergänzende Methoden charakterisiert. Die chemische Zusammensetzung der untersuchten Proben sowie eine Übersicht der an den Proben durchgeführten Untersuchungen zeigt Abb. 31.

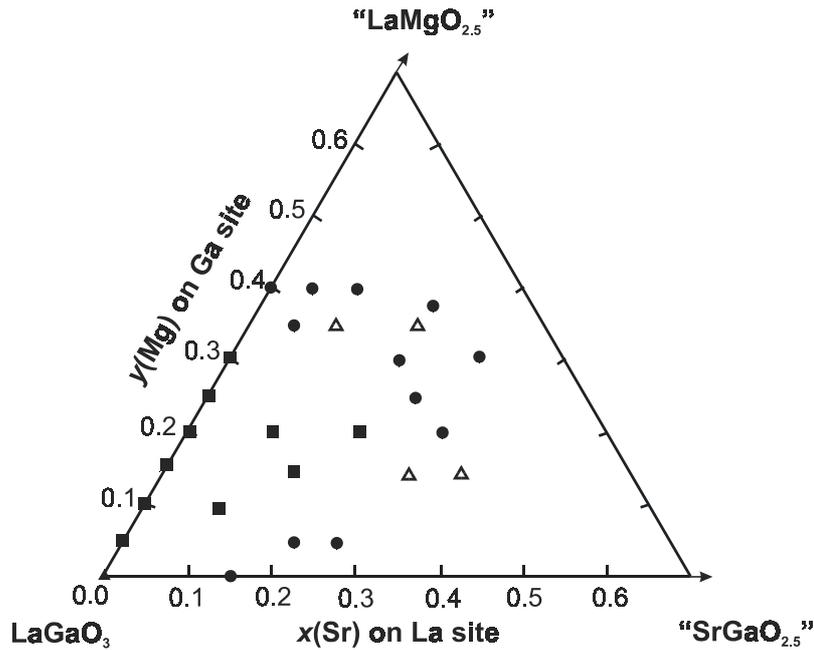


Abb. 31: Chemische Zusammensetzung der präparierten Proben im System $\text{La}_2\text{O}_3\text{-Ga}_2\text{O}_3\text{-SrO-MgO}$ und die für ihre Charakterisierung angewandten Methoden. [■ - XRD, KEMS; Δ - XRD, REM/EDX; ● - XRD, REM/EDX, ESMA]

Die Röntgenbeugungsuntersuchungen und die Mikrostruktur der bei 1173 K ausgelagerten Proben zeigen, dass die Proben trotz der langen Auslagerungszeit nicht im Gleichgewicht vorliegen, darauf deutet das gleichzeitige Vorliegen der Phasen LaGaO_3 , $\text{La}_4\text{Ga}_2\text{O}_9$, SrLaGaO_4 und $\text{SrLaGa}_3\text{O}_7$ in drei Proben (s. Tab. 18) hin. Aus thermodynamischen Gründen ist die Bildung dieses Phasenraums unmöglich. Zusätzlich deutet die feine Mikrostruktur der Proben auf eine nicht vollständige Reaktion zwischen den einzelnen Phasenkörnern hin.

Im Gegensatz hierzu wurde in den bei 1673 K ausgelagerten und abgeschreckten Proben das Gleichgewicht erreicht. Die durch Mikroanalytik bestimmte chemische Zusammensetzung der einzelnen Phasen in den untersuchten Proben ist in unterschiedlichen Körnern gleich. Dies deutet auf eine hohe Homogenität der Phasen in den Proben hin. Die durch Röntgenbeugung und Mikrobereichsanalytik mit REM/EDX und ESMA erhaltenen Ergebnisse für die Phasenzusammensetzung der untersuchten Proben zeigen eine gute Übereinstimmung. Die Ergebnisse zeigen das gegenseitige Ergänzen der beiden Methoden. Nicht immer können alle Phasen mit beiden Methoden bestimmt werden: z.B. ist das Vorliegen einer dritten Phase in den

Proben der Zusammensetzung $\text{La}_{0.95}\text{Sr}_{0.05}\text{Ga}_{0.65}\text{Mg}_{0.35}\text{O}_{2.80}$ (Probe A) und $\text{La}_{0.95}\text{Sr}_{0.05}\text{Ga}_{0.60}\text{Mg}_{0.40}\text{O}_{2.78}$ (Probe B) durch die Schliffbilder nicht zu erkennen. Andererseits ist z.B. die auf den Schliffbildern der Proben $\text{La}_{0.75}\text{Sr}_{0.25}\text{Ga}_{0.75}\text{Mg}_{0.25}\text{O}_{2.75}$ (Probe J) und $\text{La}_{0.70}\text{Sr}_{0.30}\text{Ga}_{0.80}\text{Mg}_{0.20}\text{O}_{2.75}$ (Probe L) zu erkennende vierte Phase (MgO) durch Röntgenbeugung nicht nachweisbar.

Nachteilig bei der ESMA-Methode ist die geringe laterale Auflösung, die durch die hohe Elektronenenergie verursacht wird. In den Proben B, D, F, J und M konnten deshalb und wegen der schlechten Abbildungsqualität der Mikrosonde die mit Hilfe von REM/EDX detektierten MgO-Ausscheidungen mit geringer Korngröße nicht erkannt werden. Dies führt zu einem scheinbar höheren Mg-Anteil in der Perowskitphase als durch REM/EDX bestimmt. Die durch REM/EDX nachgewiesenen Phasen SrLaGaO_4 und $\text{SrLaGa}_3\text{O}_7$ konnten durch ESMA wegen ihrer geringen Korngröße teilweise nicht erkannt werden (Proben D, F, H, J, M). In der Probe E liegt der Mg-Gehalt in der Perowskitphase unterhalb der Nachweisgrenze von REM/EDX. Er kann deshalb nur durch ESMA bestimmt werden.

Die Streuung der Punkte für die Löslichkeitsgrenze im Bereich hoher MgO-Konzentrationen ist dadurch zu erklären, daß die Mikrostruktur dieser Proben besonders feinkörnig ist. Hierdurch treten bei der Mikrobereichsanalytik Unsicherheiten auf.

Durch Röntgenbeugungsuntersuchungen wurde in den Proben C – N (vgl. Tab. 16) eine Phase mit der Struktur von SrLaGaO_4 identifiziert. Interessant ist für diese Phase die durch Mikrobereichsanalytik bestimmte hohe Löslichkeit von Mg auf dem Ga-Untergitter (s. Tab. A2). Für die Phase resultierten auch große Abweichungen (bis 42 %) von der Stöchiometrie für La und Sr. Für die Phase gilt also die Stöchiometrie $(\text{La,Sr})_2(\text{Ga,Mg})\text{O}_{4.8}$.

Erstmalig konnte durch die Mikrobereichsanalytik die genaue chemische Zusammensetzung der bisher unbekannt Phase $\text{MgGaLa}_3\text{O}_7$ bestimmt werden: für diese Phase wurde die Löslichkeit von Sr auf dem La-Untergitter zu 12 mol % bestimmt. Ähnlich wie die Sr- und La-Kationen in der Phase $(\text{La,Sr})_2(\text{Ga,Mg})\text{O}_{4.8}$ liegen hier Mg und Ga nicht stöchiometrisch im Verhältnis 1:1 vor. Die Abweichung der Stöchiometrie kann einen Wert von 30 % erreichen. Demnach resultiert die Stöchiometrie $(\text{Mg,Ga})(\text{La,Sr})_3\text{O}_{7.8}$.

Wegen der kleinen Korngröße der MgO-Ausscheidungen war es unmöglich, die Löslichkeit von anderen Oxiden in der MgO-Phase zu bestimmen, da bei der Mikrobereichsanalyse durch den Elektronenstrahl auch benachbarte Bereiche der MgO-Körner angeregt werden.

Der in Abb. 26 angegebene isotherme Schnitt des quasi-quaternären Systems $\text{La}_2\text{O}_3\text{-SrO-Ga}_2\text{O}_3\text{-MgO}$ unterscheidet sich deutlich von dem kürzlich durch Majewski et al. [21] bestimmten Phasendiagramm. Im Gegensatz zu Ref. [21] stimmt in der vorliegenden Dissertation die Größe des Löslichkeitsbereichs der Perowskitphase mit den meisten Literaturdaten überein. Zum Beispiel ist die Probe der Zusammensetzung $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Ga}_{0.8}\text{Mg}_{0.2}\text{O}_{2.85}$ nach Majewski et al. mehrphasig aber nach den eigenen Ergebnissen sowie denen an der Autoren [52, 57, 61, 40, 60] einphasig.

Ähnlich wie durch Huang et al. [52] wurde in der vorliegenden Dissertation ein Anstieg der Grenzlöslichkeit von SrO in der Perowskitphase bei Zusatz von MgO beobachtet, obwohl die Ausdehnung des Löslichkeitsbereichs der Perowskitphase in Ref [52] deutlich größer ist als in der vorliegenden Dissertation. Huang et al. bestimmten den Löslichkeitsbereich von SrO und MgO in der Perowskitphase durch Röntgenbeugungsuntersuchungen von Proben unterschiedlicher Zusammensetzung. Die Nachweisgrenze für die Bestimmung einer Phase

durch Röntgenbeugung liegt bei 2-5 %, wodurch die Löslichkeitsgrenze für beide Oxide zu hohen Konzentrationen verschoben wird.

Die Phasenzusammensetzung der zu dem Perowskit benachbarten Phasenräume wurde durch XRD sowie REM/EDX Analyse bestimmt. In dem quasi-quaternären System $\text{La}_2\text{O}_3\text{-SrO-Ga}_2\text{O}_3\text{-MgO}$ konnte die Bildung der Phase $\text{La}_4\text{Ga}_2\text{O}_9$ nicht beobachtet werden. Die Anwesenheit dieser Phase ist aufgrund der Ergebnisse zum System $\text{La}_2\text{O}_3\text{-SrO-Ga}_2\text{O}_3$ (Teil 6.3.) im Phasenraum 5 (Abb. 26) zu erwarten. Die Phasenzusammensetzung des Raumes 5 (Abb. 26) {Perowskitphase + SrLaGaO_4 + $\text{SrLaGa}_3\text{O}_7$ } stimmt mit den Ergebnissen von Majewski et al. [21] und Huang et al. [20] überein.

Die Bildung der Phasen $\text{La}_4\text{Ga}_2\text{O}_7$, $\text{Sr}_3\text{Ga}_2\text{O}_6$ und $\text{La}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$ als Fremdphasen im System $\text{La}_2\text{O}_3\text{-SrO-Ga}_2\text{O}_3\text{-MgO}$ nach Djurado et al [58] und Tao et al. [59] wurde durch die vorliegende Arbeit nicht bestätigt.

7.5.2. Verdampfung von $\text{La}_{0,9}\text{Sr}_{0,1}\text{Ga}_{0,8}\text{Mg}_{0,2}\text{O}_{2,85}$ unter Betriebsbedingungen einer Hochtemperaturbrennstoffzelle

Die in der vorliegenden Dissertation erhaltenen Ergebnisse ergänzen die von Kuncewicz et al. [24] durchgeführten ersten Untersuchungen zur Verdampfung von Proben des Systems $\text{La}_2\text{O}_3\text{-SrO-Ga}_2\text{O}_3\text{-MgO}$. In Ref. [24] wurde die Verdampfung von Proben untersucht, die durch Festkörperreaktion aus den Oxiden präpariert wurden. Die Proben in der vorliegenden Arbeit wurden aus Nitratsalzen über eine Sol-Gel-Methode hergestellt. Trotz einer unterschiedlichen Präparationsmethode stimmen die in den beiden Arbeiten bestimmten chemischen Aktivitäten der Oxide sehr gut überein. Die angewendeten unterschiedlichen Präparationsmethoden der Proben beeinflussen also die Verdampfung in sehr geringem Grade. Die einzige Unstimmigkeit wurde für die chemische Aktivität von SrO in der Probe der Zusammensetzung $\text{La}_{0,85}\text{Sr}_{0,15}\text{Ga}_{0,85}\text{Mg}_{0,15}\text{O}_{2,85}$ bemerkt. Die in der vorliegenden Dissertation bestimmten Werte dieser Aktivität sind zwei Mal kleiner als die in Ref. [24]. Dieser Unterschied kann aus den unterschiedlichen Präparationsmethoden oder einem Einwaagefehler resultieren.

Die inkongruente Verdampfung der Proben des quasi-quaternären Systems kann zur Bildung von fremden Phasen führen, was die elektrischen und mechanischen Eigenschaften des Materials verändert. Dieser Prozess kann unter den Betriebsbedingungen einer Brennstoffzelle noch vergrößert werden. Um den Einfluss der reduzierenden $\text{H}_2/\text{H}_2\text{O}$ Atmosphäre an der Anodenseite der SOFC zu untersuchen, erfolgten mit dem Programm FACT 2.2 [62] thermochemische Modellrechnungen, wobei die in der vorliegenden Arbeit bestimmte chemische Aktivität von Ga_2O_3 in der Probe $\text{La}_{0,9}\text{Sr}_{0,1}\text{Ga}_{0,8}\text{Mg}_{0,2}\text{O}_{2,85}$ benutzt wurde. Diese chemische Aktivität wurde für die Temperatur 1073 K auf der Grundlage von Gl. 29 umgerechnet. Die Temperatur von 1073 K entspricht der vorgesehenen Betriebstemperatur einer SOFC mit einem Elektrolyt aus Lanthangallat. Abbildung 32 zeigt die Ergebnisse der Modellrechnungen. Demnach verdampft das Ga_2O_3 überwiegend als GaOH. Die Verdampfung ist bei niedrigem $\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2$ Verhältnis also am Brennstoffeingang am größten.

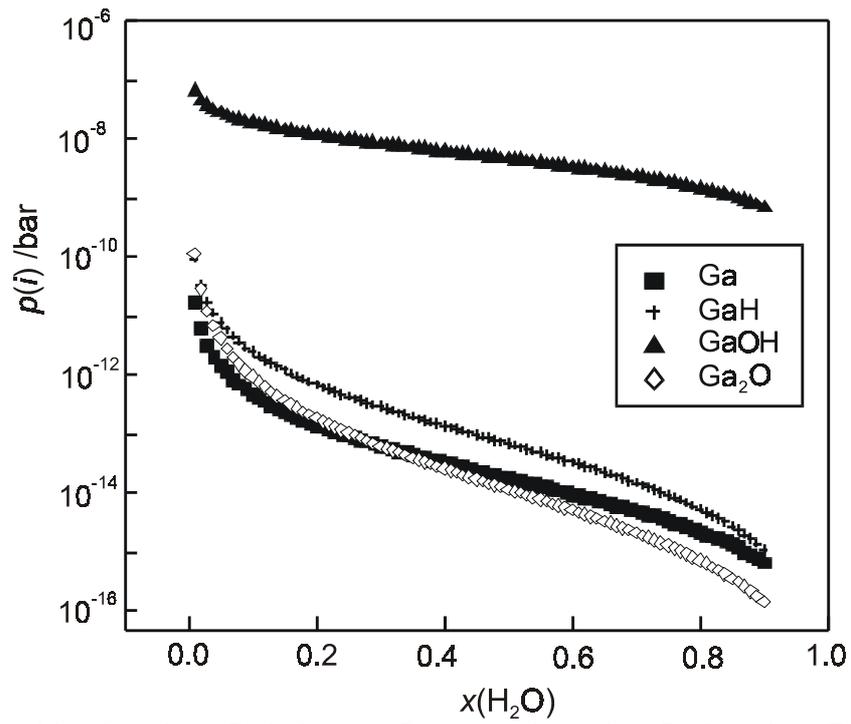


Abb. 32: Partialdrücke der Ga-haltigen Spezies über der Probe der Zusammensetzung $\text{La}_{0.90}\text{Sr}_{0.10}\text{Ga}_{0.80}\text{Mg}_{0.20}\text{O}_{2.85}$ in der $\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2$ Atmosphäre bei 1073 K für unterschiedliche H_2O -Konzentration (mol).

8. Untersuchungen zum System $\text{La}_2\text{O}_3\text{-SrO-Ga}_2\text{O}_3\text{-MgO-Me}_x\text{O}_y$ ($Me = \text{Al, Ni, Co}$)

8.1. Einführende Betrachtungen zum System $\text{La}_2\text{O}_3\text{-SrO-Ga}_2\text{O}_3\text{-MgO-Me}_x\text{O}_y$ ($Me = \text{Al, Ni, Co}$)

Hochtemperaturbrennstoffzellen sind in Schichten als Werkstoffverbund aufgebaut. An den Grenzflächen zwischen den aus unterschiedlichen Werkstoffen aufgebauten Schichten können Diffusionsprozesse erfolgen. Beim Einsatz des dotierten Lanthangallates ist die Diffusion der Ni- und Co-Kationen aus dem Anoden- oder Kathodenwerkstoff der SOFC bekannt [63, 64, 65, 66]. Diese Diffusion kann während des Betriebs der SOFC zur Bildung von Mischoxidphasen führen [65, 63].

Interessant scheint der Einsatz des $\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{Ga}_{0,8}\text{Mg}_{0,2-x}\text{Co}_x\text{O}_{3-\delta}$ als Elektrolyt zu sein, um die Betriebstemperatur der SOFC zu erniedrigen. Dieses Material hat nämlich die gleiche Ionenleitfähigkeit bei 923 K wie YSZ bei 1273 K [67, 68, 69].

Die Phasengleichgewichte im System $\text{La}_2\text{O}_3\text{-Ga}_2\text{O}_3\text{-NiO}$ wurden in drei Arbeiten untersucht [70, 71, 72]. In Ref. [71] wurde bei 1573 K durch Mikrobereichsanalyse (REM/EDX) die Löslichkeit von NiO in der Perowskitphase $\text{LaGa}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_{3-x/2}$ zu $x=0.05$ bestimmt. Zwischen den Mischoxidphasen $\text{La}_4\text{Ga}_2\text{O}_9$ und La_2NiO_4 konnte die Bildung einer festen Lösung beobachtet werden. Nach Audinot et al. [70] beträgt die Löslichkeit von Ni in der Perowskitphase < 50 mol % bezogen auf alle B-Platz-Kationen des Perowskits. In dieser Arbeit wurde auch die Wertigkeit der Ni-Kationen in $\text{La}(\text{Ga,Ni})\text{O}_3$ in Abhängigkeit von der Ni-Konzentration bestimmt. Demnach steigt die Ni^{+3} -Konzentration mit dem Zusatz von NiO an. Für die Zusammensetzung $\text{LaGa}_{0,8}\text{Ni}_{0,2}\text{O}_{2,95}$ betrug der Ni^{+3} Anteil 55 % des gesamten Ni-Gehaltes. Yaremchenko et al. [72] bestimmten die Grenzlöslichkeit von Ni in $\text{LaGa}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_{3-\delta}$ durch Röntgebeugung zu $x \leq 0.5$. In der gleichen Arbeit wurde das Verhältnis Ni^{+3}/Ni für die Zusammensetzung $\text{LaGa}_{0,6}\text{Ni}_{0,4}\text{O}_{2,95}$ zu 0.70 bei 298 K und bei 1130 K zu 0.54 bestimmt. Die LaNiO_3 -Phase zersetzt sich bei höheren Temperaturen als 1133 K, es wurde aber beobachtet, dass die Perowskitstruktur der LaNiO_3 -Phase bei der Dotierung mit Ga^{+3} auch bei höheren Temperaturen als 1173 K stabil ist. Der Einfluss der Auslagerungsatmosphäre auf die Stabilität der $\text{La}(\text{Ga,Ni})\text{O}_{3-\delta}$ Phase wurde von Yaremchenko et al. [72] untersucht. Keine Änderung der Perowskitstruktur war nach dem Auslagern in N_2 -Atmosphäre ($p_{\text{O}_2} \approx 10$ Pa) zu beobachten.

Huang et al. [73] berichteten über Untersuchungen zur Reaktivität zwischen NiO und $(\text{La,Sr})(\text{Ga,Mg})\text{O}_{3-\delta}$ -Proben sowie zur Phasenbildung in mit NiO dotierten $(\text{La,Sr})(\text{Ga,Mg})\text{O}_{3-\delta}$ Proben. Die Bildung der $\text{LaSr}(\text{Ga,Ni})\text{O}_{4-\delta}$ Phase an den Korngrenzen wurde beobachtet. Beim Erniedrigen des Sauerstoffpartialdrucks bis 10^{-15} Pa wurde beobachtet, dass die Menge der Perowskitphase bei gleichzeitiger Bildung von NiO abnimmt.

In der Arbeit [63] wurde die Bildung der $\text{SrLaGa}_3\text{O}_7$ -Phase nach dem Auslagern der NiO- $(\text{La,Sr})(\text{Ga,Mg})\text{O}_{3-\delta}$ -Proben bestimmt.

In dem quasi-binären System $\text{LaGaO}_3\text{-LaCoO}_3$ wurde die Bildung der festen Lösung $\text{LaGa}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_{3-\delta}$ für $0.0 < x < 1.0$ beobachtet [74]. Interessant ist, dass die Struktur der Perowskitphase $\text{LaGa}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ für $x < 0.2$ orthorhombisch und für $0.2 < x < 1.0$ hexagonal ist.

Die Grenzlöslichkeit von Co in $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}(\text{Ga}_{1-x}\text{Co}_x)_{0.8}\text{Mg}_{0.2}\text{O}_{3-x+\delta}$ wurde von Trofimenko et al. [75, 76, 77] zu $0.2 < x < 0.3$ bestimmt. Die Phase $(\text{La,Sr})(\text{Ga,Mg,Co})\text{O}_{3-\delta}$ hat eine hexagonale Struktur. In der Arbeit [77] wurde der Einfluss eines niedrigen Sauerstoffpartialdrucks auf die Struktur des Perowskites untersucht. Bei 1073 K und bei $p_{\text{O}_2} = 10^{-10}$ Pa wird die Struktur des Perowskites kubisch, was der Reduktion des Co^{+4} zu Co^{+2} entspricht. Die Bildung einer zusätzlichen Mischoxidphase war nicht zu beobachten. Die Abhängigkeit des $\text{Co}^{+2}/\text{Co}^{+4}$ Verhältnisses vom Sauerstoffpartialdruck wurde für die Temperatur von 1073 K bestimmt. Für die Zusammensetzungen $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}(\text{Ga}_{0.9}\text{Co}_{0.1})_{0.8}\text{Mg}_{0.2}\text{O}_{2.85+\delta}$ und $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}(\text{Ga}_{0.7}\text{Co}_{0.3})_{0.8}\text{Mg}_{0.2}\text{O}_{2.85+\delta}$ bei $p_{\text{O}_2} = 10$ Pa beträgt das Verhältnis der Reihenfolge entsprechend 97 % und 80 %.

Die Phasenzusammensetzung, die mechanischen Eigenschaften sowie die Ionenleitfähigkeit der mit SrO, MgO und Al_2O_3 dotierten Lanthangallatphasen wurden aufgrund des möglichen Einsatzes des Werkstoffs als Elektrolyt oder Schutzschicht in der SOFC-Technik untersucht [78, 79, 80, 81, 82]. Die Perowskite der Zusammensetzung $(\text{La,Sr})(\text{Ga,Al,Mg})\text{O}_{3-\delta}$ zeigen eine kleinere chemische Reaktivität mit NiO als der Perowskit $(\text{La,Sr})(\text{Ga,Mg})\text{O}_{3-\delta}$ [78]. Bei gleicher thermischer Ausdehnung wie die Perowskitphase $(\text{La,Sr})(\text{Ga,Mg})\text{O}_{3-\delta}$ zeigen die mit Al_2O_3 dotierten Lanthangallatphasen ein geringeres Kornwachstum, was die Dichte des Elektrolyten vergrößert [78]. Leider sind die mit Al_2O_3 dotierten Perowskite gemischte Elektronen- und Ionenleiter [79], wobei die Ionenleitfähigkeit durch die Dotierung stärker unterdrückt wird, als das auf der Grundlage der Konzentration des Al_2O_3 in der Perowskitphase zu erwarten ist [78].

8.2. Probenherstellung und Charakterisierung

Tab. 22: Ausgangszusammensetzung der Proben der Zusammensetzung $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Ga}_{0.8-x}\text{Mg}_{0.2}\text{Me}_x\text{O}_{3-\delta}$ ($\text{Me} = \text{Al, Ni, Co}$), die Sintertemperatur und die Auslagerungszeit sowie die durchgeführten Untersuchungen.

Probe	x	Temperatur	Zeit	Untersuchung
<i>Me = Al</i>				
LSGMA 10	0.10	1673 K	10 h	XRD; KEMS, ICP/OES
LSGMA 20	0.20	1673 K	10 h	XRD; KEMS, ICP/OES
LSGMA 30	0.30	1673 K	10 h	XRD; KEMS, ICP/OES
LSGMA 30*			90 h	XRD, REM/EDX
<i>Me = Co</i>				
LSGMC 10	0.10	1673 K	10 h	XRD; KEMS, ICP/OES
LSGMC 20	0.20	1673 K	10 h	XRD, KEMS
LSGMC 30	0.30	1673 K	10 h	XRD; KEMS, ICP/OES
LSGMC 30*			90 h	XRD, REM/EDX
<i>Me = Ni</i>				
LSGMN 10	0.10	1673 K	10 h	XRD
LSGMN 20	0.20	1673 K	10 h	XRD; KEMS, ICP/OES
LSGMN 30	0.30	1673 K	10 h	XRD
LSGMN 30*			90 h	XRD, REM/EDX

Für die Herstellung der Proben der Zusammensetzungen $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Ga}_{0.8-x}\text{Mg}_{0.2}\text{Me}_x\text{O}_{3-\delta}$ ($Me = \text{Al, Ni, Co}$) wurde die Pechini-Methode angewendet. Die Präparation erfolgte in gleicher Weise, wie in Teil 5.2 beschrieben. Als Me -Salze wurden folgende Chemikalien benutzt: $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (Chempur, 98+%), $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Merck, zur Analyse), $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Merck, zur Analyse).

Die Ausgangszusammensetzung aller präparierten Proben, die Sintertemperatur und Sinterzeit sowie die durchgeführten Untersuchungen sind in Tabelle 22 zusammengestellt.

8.3. Durchführung der Verdampfungsuntersuchungen

Tabelle 23 zeigt eine Übersicht der an den Proben des Systems $\text{La}_2\text{O}_3\text{-SrO-Ga}_2\text{O}_3\text{-MgO-Me}_x\text{O}_y$ ($Me = \text{Al, Ni, Co}$) durchgeführten Verdampfungsuntersuchungen. Der Name der Probe, die Phasenzusammensetzung der Proben vor und nach den massenspektrometrischen Untersuchungen sowie der Temperaturbereich der Messungen und die Zahl der Messpunkte sind aufgelistet. Zusätzlich werden die Kalibriermessungen für SrO, MgO, CoO und NiO gezeigt.

Bei den Verdampfungsuntersuchungen wurde zu Beginn der jeweiligen Messung die höchste Temperatur eingestellt, dann wurde die Meßtemperatur schrittweise erniedrigt. Am Ende jeder Messung wurden 3 bis 5 ansteigende Meßtemperaturen eingestellt, um die mit fallender Temperatur erhaltenen Meßdaten hinsichtlich ihrer Reproduzierbarkeit zu überprüfen.

Die Proben wurden vor und nach den massenspektrometrischen Messungen durch Röntgenbeugungsuntersuchungen charakterisiert. Zusätzlich wurde die chemische Zusammensetzung der untersuchten Proben nach den Verdampfungsuntersuchungen durch ICP-OES Analyse überprüft.

Tab. 23: Übersicht der an Proben der Zusammensetzungen $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Ga}_{0.8-x}\text{Mg}_{0.2}\text{Me}_x\text{O}_{3-\delta}$ ($Me = \text{Al, Ni, Co}$) durchgeführten Verdampfungsuntersuchungen sowie ΔT , Temperaturbereich der Messungen, und n , Zahl der Messpunkte.

Probe	Phasenzus. vor der Verdampfung	Phasenzus. nach der Verdampfung	Bezeichnung der Messung	$\Delta T / \text{K}$	n
LSGMA 10	Perowskitphase + SrLaGaO_4	Perowskitphase + unbekannt	lsagm10a	1656 - 1879	17
			lsagm10b	1720 - 1935	17
LSGMA 20	Perowskitphase + SrLaGaO_4	Perowskitphase + unbekannt	lsagm20a	1701 - 1855	13
			lsagm20b	1702 - 1889	14
LSGMA 30	Perowskitphase + SrLaGaO_4	Perowskitphase + unbekannt	lsagm30a	1669 - 1880	16
			lsagm30b	1680 - 1905	19
			lsagm30c	1757 - 1905	13
LSGMC 10	Perowskitphase	Perowskitphase + SrLaGaO_4	lsgmc10a	1632 - 1843	15
			lsgmc10b	1634 - 1874	17
LSGMC 20	Perowskitphase + SrLaGaO_4	Perowskitphase + SrLaGaO_4	lsgmc20a	1688 - 1848	14
			lsgmc20b	1687 - 1876	16
LSGMC 30	Perowskitphase + SrLaGaO_4	Perowskitphase + SrLaGaO_4	lsgmc30aa	1528 - 1685	12
			lsgmc30ab	1547 - 1716	12
LSGMN 20	Perowskitphase + SrLaGaO_4	Perowskitphase + SrLaGaO_4	lsgmn20b	1572 - 1806	15
			lsgmn20c	1546 - 1784	15

Tab. 23: Fortsetzung

Probe	Phasenzus. vor und nach der Verdampfung	Bezeichnung der Messung	$\Delta T / \text{K}$	n
NiO	NiO	Ni010727	1456 - 1674	13
		Ni010728	1461 - 1672	13
CoO	CoO	CoO010904	1688 - 1848	14
		CoO010905	1687 - 1876	16
		CoO010908	1566 - 1825	19
MgO	MgO	Mg000913	1712-1827	6
		Mg000914	1727-2031	14
SrO	SrO	SrO001125	1749-2177	20
		SrO001126	1802-2177	18

8.4. Ergebnisse

8.4.1. Phasenuntersuchungen bei 1673 K

Die Phasenzusammensetzung der Proben LSGMA 30*, LSGMC 30* und LSGMN 30* (vgl. Tab. 22) wurde durch Röntgenbeugungsuntersuchungen und Mikrobereichsanalyse bestimmt. Die Röntgenbeugungsdiagramme der untersuchten Proben sind in Abb. 32 angegeben.

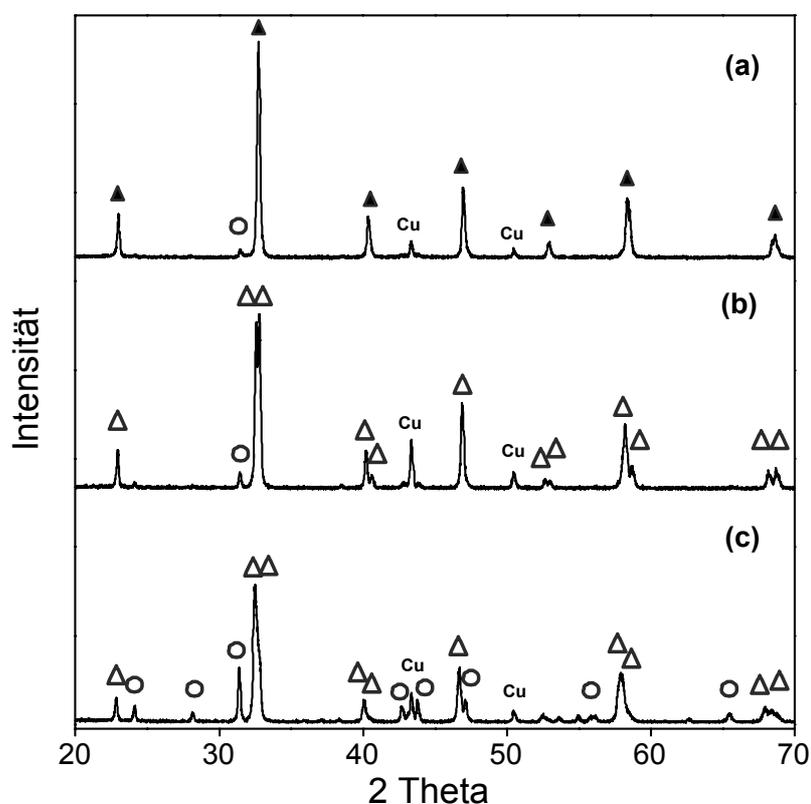


Abb. 32: Röntgenbeugungsdiagramme der Proben LSGMA 30* (a), LSGMC 30* (b) und LSGMN 30* (c) (vgl. Tab. 22), nach den Auslagern bei 1673 K über 90 h. [▲ - Perowskitphase (orthorhombisch), ○ - SrLaGaO_4 , Δ - Perowskitphase (hexagonal)]

Die Abbildungen 33, 34 und 35 zeigen die Mikrostruktur der Proben LSGMA 30*, LSGMC 30* und LSGMN 30* (vgl. Tab. 22). Durch REM/EDX-Analyse wurde die chemische Zusammensetzung der in den Proben koexistierenden Phasen bestimmt. In der Probe LSGMA 30* konnte nur die chemische Zusammensetzung der Perowskitphase bestimmt werden. Die Grenzlöslichkeit von SrO, MgO und Al_2O_3 in der Phase beträgt der Reihenfolge entsprechend 0.05 ± 0.02 , 0.08 ± 0.2 und 0.06 ± 0.01 mol. In der Probe LSGMC 30* konnten die Zusammensetzungen von zwei Phasen bestimmt werden, die Perowskitphase enthielt 0.05 mol von SrO, 0.09 mol von MgO und 0.14 mol von CoO. Für die zweite Phase gilt die Stöchiometrie: $(\text{La,Sr})_2(\text{Ga,Mg,Co})\text{O}_{4+\delta}$. Die Grenzlöslichkeit von SrO, MgO und CoO in dieser Phase beträgt: 0.167, 0.081, 0.130 mol. In der Probe LSGMN 30* wurde die Zusammensetzung der Perowskitphase bestimmt. Die maximale Löslichkeit von SrO, MgO und NiO in der Phase beträgt der Reihenfolge entsprechend: 0.04 ± 0.04 , 0.05 ± 0.02 und 0.10 ± 0.04 mol.

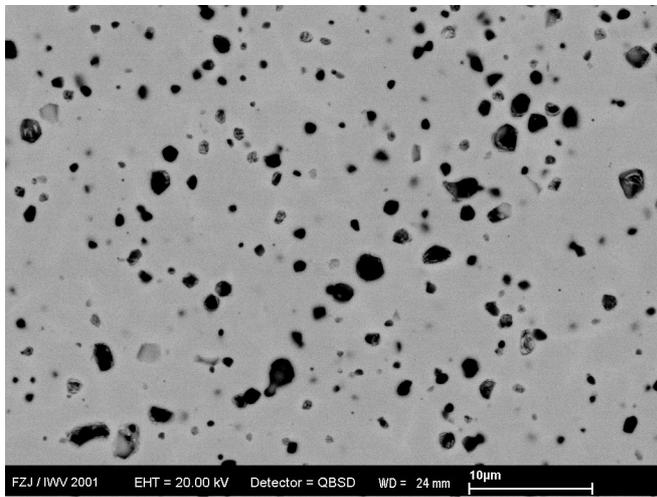


Abb. 33: Mikrostruktur der Probe LSGMA 30* (vgl. Tab. 22)
(schwarz - MgO-Phase,
dunkelgrau – Perowskitphase).

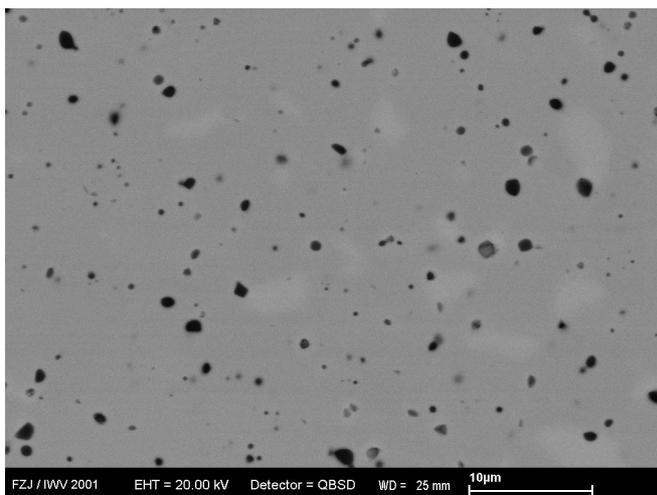


Abb. 34: Mikrostruktur der Probe LSGMC 30* (vgl. Tab. 22)
(schwarz - MgO-Phase,
dunkelgrau – Perowskitphase,
hellgrau – Phase $(\text{La,Sr})_2(\text{Ga,Mg,Co})\text{O}_{4+\delta}$).

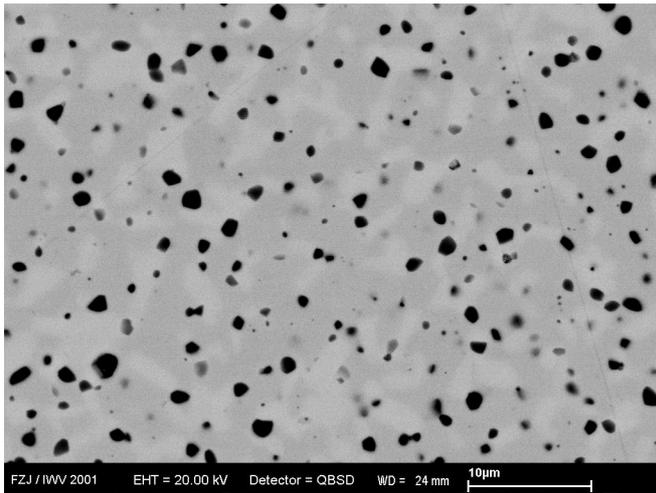


Abb. 35: Mikrostruktur der Probe LSGMN 30* (vgl. Tab. 22) (schwarz - MgO-Phase, dunkelgrau – Perowskitphase, hellgrau - unbekannt).

8.4.2 Verdampfungsuntersuchungen mit der Methode der KEMS

Die Abbildungen 36-38 zeigen beispielhaft die Röntgenbeugungsdiagramme der Proben LSGMA 20, LSGMC 20 und LSGMN 20 vor und nach den massenspektrometrischen Messungen. Die Röntgenbeugungsdiagramme zeigen die Änderung der Perowskitstruktur von hexagonal zu orthorhombisch für die Proben LSGMC 20 und LSGMN 20. In Abb. 37 und 38 werden die Reflexe $\{110\}$ und $\{104\}$ bei $2\Theta \approx 33^\circ$ vergrößert gezeigt; da man in diesem Winkelbereich die beiden Perowskitstrukturen gut unterscheiden kann. Die ermittelte Phasenzusammensetzung vor und nach den Verdampfungsuntersuchungen ist in Tab. 23 angegeben. Zusätzlich zeigt diese Tabelle den Temperaturbereich der unterschiedlichen Messungen. Der zu den Co enthaltenden Proben LSGMC 20 und LSGMC 30 gehörende Temperaturbereich ist vergleichsweise klein, da die Proben bei höheren Temperaturen als etwa 1850 K bzw. 1770 K erste Anzeichen für beginnendes Schmelzen zeigen.

Die chemische Zusammensetzung der Reste der untersuchten Proben nach den Verdampfungsuntersuchungen wurde durch ICP/OES Analyse bestimmt. Tabelle 24 zeigt das Ergebnis der chemischen Analyse.

Tab. 24: Chemische Zusammensetzung der Proben LSGMA 10, LSGMA 20, LSGMA 30, LSGMC 10, LSGMC 30 und LSGMN 20 (vgl. Tab. 22) nach den massenspektrometrischen Verdampfungsuntersuchungen in At.%. Der relative Fehler beträgt $\pm 3\%$.

Probe	$x(\text{La})$	$x(\text{Sr})$	$x(\text{Ga})$	$x(\text{Mg})$	$x(\text{Me})$
<i>Me = Al</i>					
LSGMA 10	0.461	0.051	0.329	0.106	0.053
LSGMA 20	0.457	0.051	0.284	0.104	0.105
LSGMA 30	0.456	0.052	0.232	0.103	0.157
<i>Me = Co</i>					
LSGMC 10	0.473	0.052	0.342	0.110	0.022
LSGMC 30	0.470	0.053	0.248	0.110	0.118
<i>Me = Ni</i>					
LSGMN 20	0.479	0.055	0.308	0.111	0.048

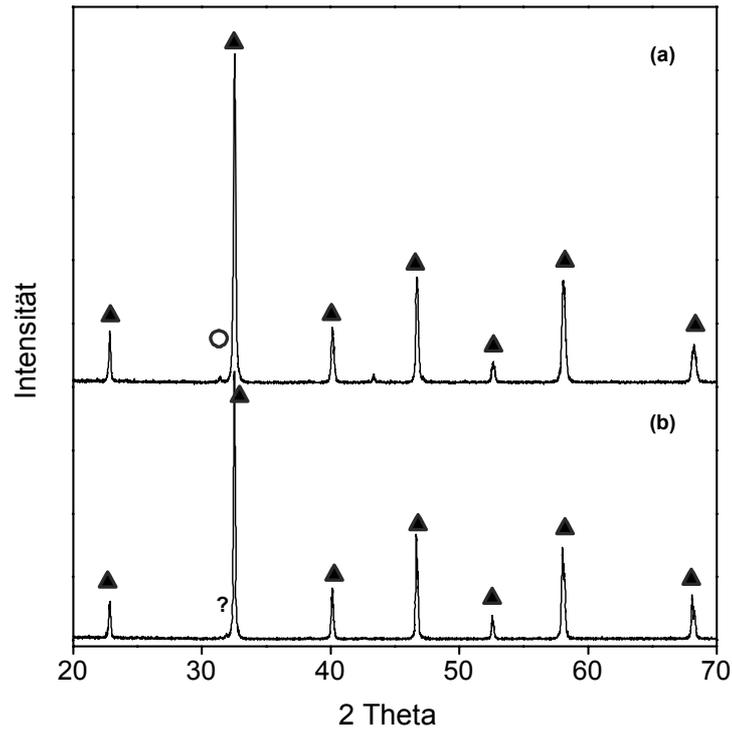


Abb. 36: Röntgenbeugungsdiagramme der Probe LGMA 20 vor (a) und nach den Verdampfungsuntersuchungen (b).

{▲ - LaGaO_3 (orthorhombisch), ○ - SrLaGaO_4 , ? - unbekannt}.

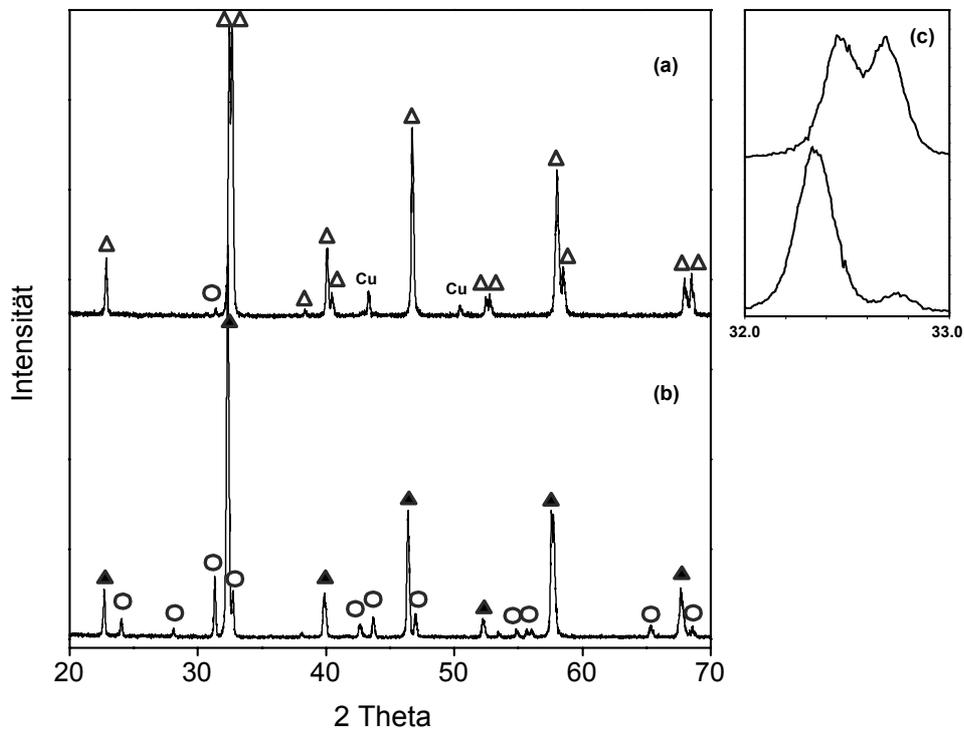


Abb. 37: Röntgenbeugungsdiagramme der Probe LGMC 20 vor (a) und nach den Verdampfungsuntersuchungen (b) sowie Ausschnitt bei $2\Theta \approx 32.5$ (c) {▲ - LaGaO_3 (orthorhombisch), Δ - LaGaO_3 (hexagonal), ○ - SrLaGaO_4 }.

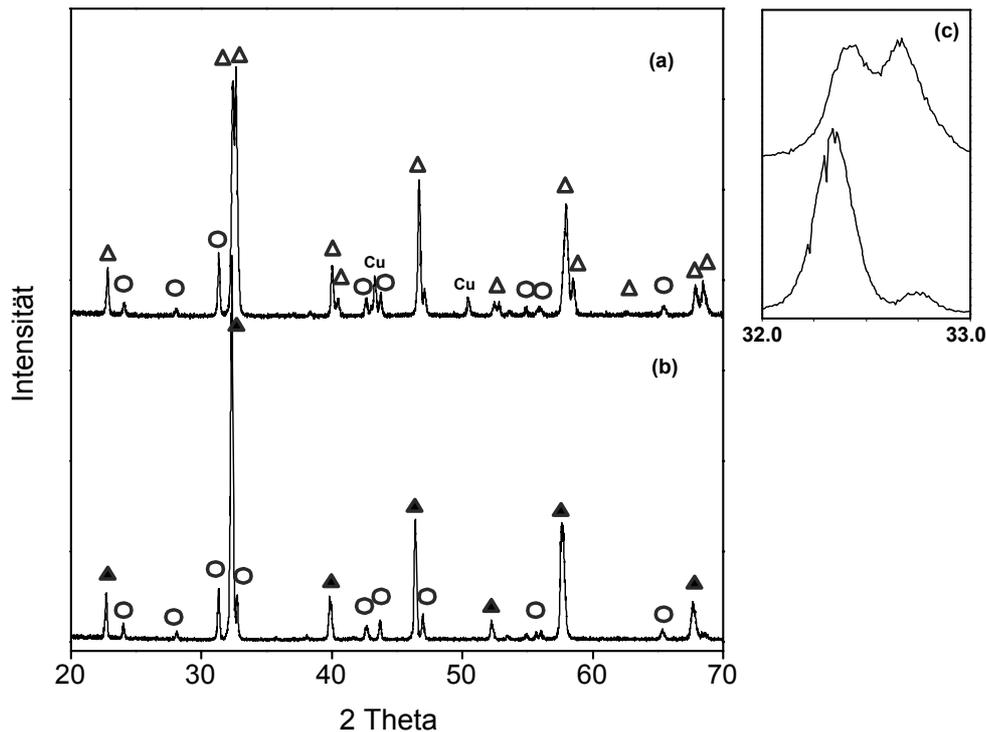


Abb. 38: Röntgenbeugungsdiagramme der Probe LGMN 20 vor (a) und nach den Verdampfungsuntersuchungen (b) sowie Ausschnitt bei $2\theta \approx 32.5$ (c) { \blacktriangle - LaGaO_3 (orthorhombisch), Δ - LaGaO_3 (hexagonal), \circ - SrLaGaO_4 }.

8.4.2.1. Ionenspezies und Zuordnung der Ionen zu ihren neutralen Vorläufern

Während der Verdampfungsuntersuchungen wurden die gleichen Ionen im Massenspektrum nachgewiesen, wie sie auch im System $\text{La}_2\text{O}_3\text{-SrO-Ga}_2\text{O}_3\text{-MgO}$ bestimmt wurden (s. Teil 7.4.3.1). Zusätzlich konnten im Massenspektrum der Proben LSGMC 10, LSGMC 20 sowie LSGMC 30 die Ionen Co^+ und CoO^+ identifiziert werden. Im Massenspektrum der Probe LSGMN 20 wurden zusätzlich die Ionen Ni^+ und NiO^+ nachgewiesen.

Die Zuordnung der Ionen Ga^+ , GaO^+ , Ga_2^+ , Ga_2O^+ , O_2^+ , La^+ , LaO^+ , Mg^+ , Sr^+ und SrO^+ zu ihren neutralen Vorläufern wurde in Kapitel 5.4.2.1 und Kapitel 7.4.3.1 beschrieben.

Nach Grimley et al. [83, 84] entstehen die Ionen Ni^+ , NiO^+ , Co^+ und CoO^+ infolge einfacher Ionisation der Ni-, NiO-, Co- und CoO-Gasspezies. In der vorliegenden Dissertation wurde die Fragmentierung der NiO und CoO Gasspezies nicht untersucht. Zur Bestimmung der chemischen Aktivitäten von NiO und CoO wurden deshalb nur die Intensitäten der Ionen NiO^+ und CoO^+ verwendet.

Während der Verdampfungsuntersuchungen wurden die Intensitäten der häufigsten Ionen im Massenspektrum gemessen. Die in Abb. 39-41 gezeigten Ionenintensitäten wurden über die Isotopenhäufigkeitsverteilung aus den gemessenen Intensitäten berechnet. Die Abbildungen 39-41 zeigen als Beispiel die Temperaturabhängigkeit der Ionenintensitäten bei unterschiedlichen Temperaturen für die Messungen lsgm20b der Probe LSGMA 20, lsgmc20b der Probe LSGMC 20 und lsgmn20b der Probe LSGMN 20 (vgl. Tab. 23).

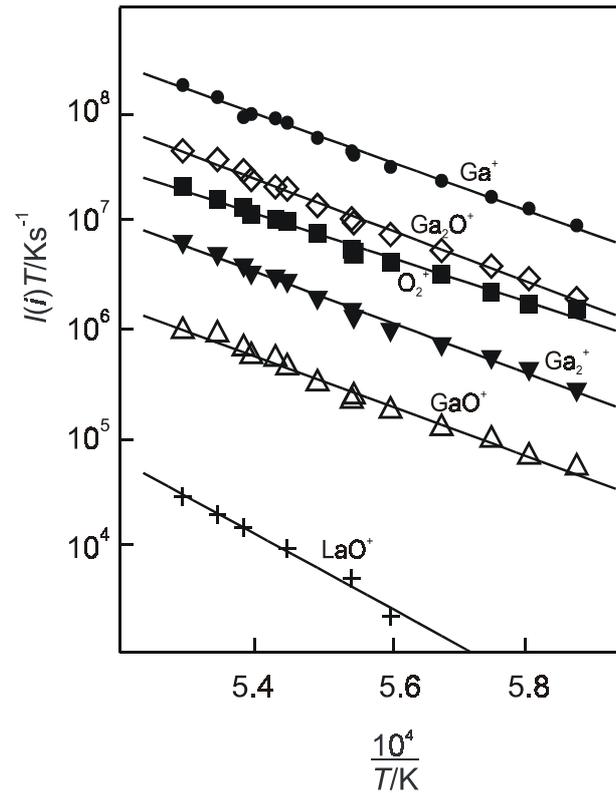


Abb. 39: Temperaturabhängigkeit der Ionenintensitäten über der Probe LSGMA 20 während der Messung Isagm20b (vgl. Tab. 23).

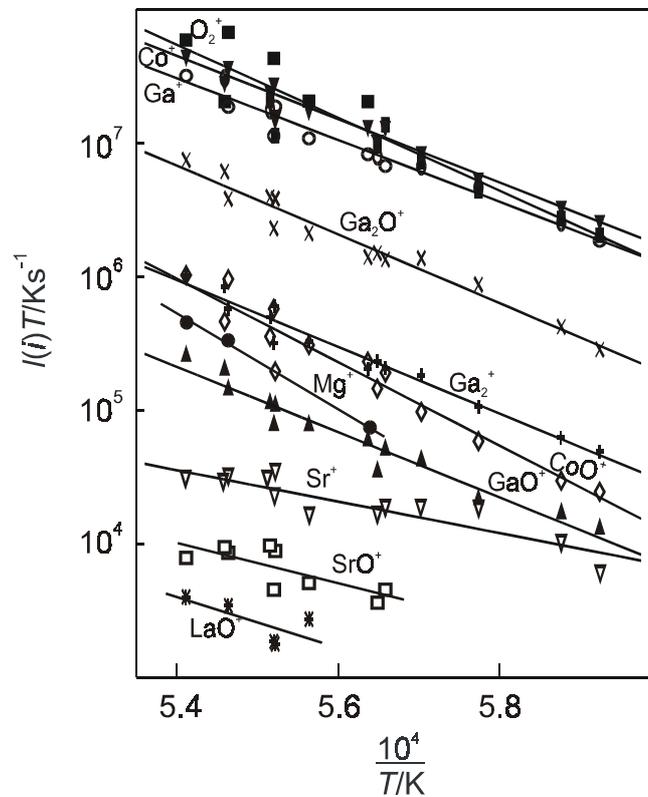


Abb. 40: Temperaturabhängigkeit der Ionenintensitäten über der Probe LSGMC 20 während der Messung Isgmc20b (vgl. Tab. 23).

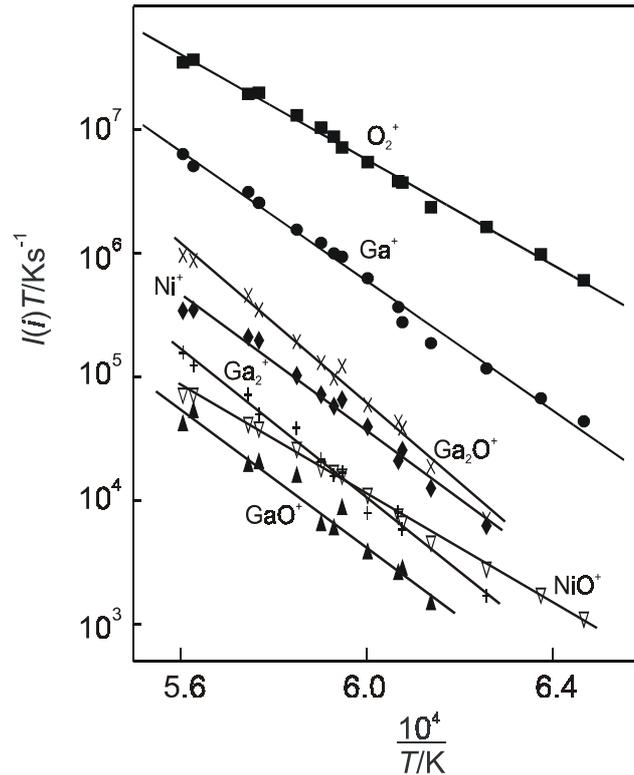


Abb. 41: Temperaturabhängigkeit der Ionenintensitäten über der Probe LSGMN 20 während der Messung lsgmn20b (vgl. Tab. 23).

8.4.2.2. Chemische Aktivitäten im System $\text{La}_2\text{O}_3\text{-SrO-Ga}_2\text{O}_3\text{-MgO-Me}_x\text{O}_y$

Die Ermittlung der chemischen Aktivitäten von Ga_2O_3 , MgO , La_2O_3 und SrO erfolgte, wie in Kapitel 7.4.3.3 beschrieben. Für die Bestimmung der Aktivitäten von MeO ($\text{Me} = \text{Co}, \text{Ni}$) wurden als Referenzmaterialien reines CoO(s) und NiO(s) verwendet und die folgenden Gleichgewichte angenommen.



Wobei $\underline{\text{CoO}}$ und $\underline{\text{NiO}}$ bedeuten, dass die Oxide sowohl in reiner Form als auch als Komponente in Mischoxiden vorliegen können. Die Berechnung der chemischen Aktivitäten erfolgte über die Beziehungen

$$a(\text{CoO}) = \frac{\{I(\text{CoO}^+)\}^{\text{LSGMC}}}{\{I(\text{CoO}^+)\}^{\text{CoO}}} \quad \text{und} \quad (33)$$

$$a(\text{NiO}) = \frac{\{I(\text{NiO}^+)\}^{\text{LSGMN}}}{\{I(\text{NiO}^+)\}^{\text{NiO}}} \quad (34)$$

Die Bezeichnung LSGMMe gehört zur Ionenintensität für die Probe des Systems $\text{La}_2\text{O}_3\text{-SrO-Ga}_2\text{O}_3\text{-MgO-Me}_x\text{O}_y$ und die Bezeichnungen NiO und CoO gehören zu den Intensitäten der Ionen im Massenspektrum von reinem MgO oder reinem CoO .

Die bei 1600 K, 1700 K und 1800 K bestimmten chemischen Aktivitäten sind in Tab. 25 zusammengestellt. Sie gehören zu den Proben, die durch die in Tab. 23 angegebenen Phasenzusammensetzungen sowie die in Tab. 24 angegebenen chemischen Zusammensetzungen charakterisiert sind.

Tabelle 25: Chemische Aktivitäten von Me_xO_y ($\text{Me} = \text{Ni, Co, Al}$), Ga_2O_3 , MgO und SrO in Proben des Systems $\text{La}_2\text{O}_3\text{-SrO-Ga}_2\text{O}_3\text{-MgO-Me}_x\text{O}_y$ bei 1600 K, 1700 K und 1800 K.

Probe	Messung	$a(\text{Me}_x\text{O}_y)$ 1700 K	$a(\text{Ga}_2\text{O}_3)$ 1700 K	$a(\text{MgO})$ 1800 K	$a(\text{SrO})$ 1800 K	$a(\text{La}_2\text{O}_3)$ 1800 K
$\text{Me}_x\text{O}_y = \text{Al}_2\text{O}_3$						
LSGMA10	lsagm10a	-	7.05×10^{-4}	0.46	0.24	0.09
	lsagm10b	-	5.96×10^{-4}	0.54	0.31	0.21
	ausgewählt:		$6.51(\pm 0.77) \times 10^{-4}$	0.50 ± 0.06	0.27 ± 0.05	0.15 ± 0.09
LSGMA20	lsagm20a	-	6.33×10^{-4}	-	-	0.12
	lsagm20b	-	5.98×10^{-4}	-	-	0.15
	ausgewählt:		$6.16(\pm 0.25) \times 10^{-4}$			0.13 ± 0.02
LSGMA30	lsagm30a	-	6.11×10^{-4}	0.63	0.34	0.19
	lsagm30b	-	3.51×10^{-4}	0.57	0.35	0.10
	lsagm30c	-	3.89×10^{-4}	0.67	0.42	0.09
	ausgewählt:		$3.70(\pm 0.27) \times 10^{-4}$	0.62 ± 0.05	0.37 ± 0.05	0.13 ± 0.06
$\text{Me}_x\text{O}_y = \text{CoO}$						
LSGMC10	lsgmc10a	2.09×10^{-2}	1.11×10^{-3}	0.25	0.10	0.03
	lsgmc10b	2.03×10^{-2}	8.80×10^{-4}	0.30	0.04	0.02
	ausgewählt:	$2.06 (\pm 0.04) \times 10^{-2}$	$9.95 (\pm 1.63) \times 10^{-4}$	0.28 ± 0.04	0.07 ± 0.04	0.02 ± 0.01
LSGMC20	lsgmc20a	8.18×10^{-3}	8.11×10^{-4}	0.40	0.22	0.04
	lsgmc20b	1.35×10^{-2}	1.58×10^{-3}	0.49	0.25	0.08
	ausgewählt	$1.08(\pm 0.38) \times 10^{-2}$	$1.20(\pm 0.54) \times 10^{-3}$	0.45 ± 0.06	0.23 ± 0.02	0.06 ± 0.03
LSGMC30	Lsgmc30aa	8.72×10^{-2}	1.77×10^{-3}	-	-	0.08
	Lsgmc30ab	1.13×10^{-1}	1.40×10^{-3}	-	-	-
	ausgewählt:	$1.00(\pm 0.2) \times 10^{-1}$	$1.59(\pm 0.26) \times 10^{-3}$			0.08
$\text{Me}_x\text{O}_y = \text{NiO}$						
LSGMN20	lsgmn20a	$9.73 \times 10^{-3} \text{ (a)}$	5.70×10^{-4}	-	-	-
	lsgmn20b	$8.18 \times 10^{-3} \text{ (a)}$	6.12×10^{-4}	-	-	-
	ausgewählt:	$8.96(\pm 1.10) \times 10^{-3} \text{ (a)}$	$5.91(\pm 0.30) \times 10^{-4}$			

^(a) chemische Aktivität von NiO bei 1600 K.

8.5. Diskussion

8.5.1. Phasenuntersuchungen

Auf der Grundlage der Ergebnisse der Phasenuntersuchungen im System $\text{La}_2\text{O}_3\text{-Ga}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ (s. Kapitel 9.4.1) ist zu erwarten, dass die $(\text{La,Sr})(\text{Ga,Mg,Al})\text{O}_{3-\delta}$ Perowskite in einem breiten Konzentrationsbereich von Al einphasig sind. Die chemische Zusammensetzung der Perowskitphase in der Probe LSGMA 30*, die durch Mikrobereichsanalyse bestimmt wurde, zeigt, dass die Grenzlöslichkeit von MgO in der Perowskitphase durch den Zusatz von Al_2O_3 deutlich (von 10 mol % auf 7.7 mol%) gesenkt wird (vgl. Kap. 8.4.1). Nguyen et al. [85] machten die gleiche Beobachtung. Die kleinere Grenzlöslichkeit von Mg auf dem B-Platz der $(\text{La,Sr})(\text{Al,Mg})\text{O}_{3-\delta}$ -Phase wurde mit dem größeren Unterschied der Ionenradien von Al^{+3} und Mg^{+2} im Vergleich zu Ga^{+3} und Mg^{+2} erklärt.

Bei den Phasenuntersuchungen der Proben LSGMC 30* und LSGMN 30* treten einige Unsicherheiten auf. Die durch Röntgenbeugungsanalyse bestimmte tetragonale Phase SrLaGaO_4 hat fast die gleiche Struktur ($I4/mmm$) wie die Phasen La_2NiO_4 und La_2CoO_4 [71]. Die starke Übereinstimmung der Röntgenbeugungsdiagramme der drei Phasen machen die Unterscheidung der Mischoxidphasen durch die Röntgenbeugung unmöglich. In der Probe LSGMC 30* wurde die Phase $(\text{La,Sr})_2(\text{Ga,Mg,Co})\text{O}_{4+\delta}$ durch Mikrobereichsanalyse (REM/EDX) identifiziert (s. Kap. 8.4.1). Die Sr und La Kationen liegen in der Phase nicht im stöchiometrischen Verhältnis 1:1 vor, sondern im Verhältnis 1:3. Eine Ähnliche Unterstöchiometrie der La und Sr Kationen in der Phase $(\text{Sr,L a})_2\text{GaO}_4$ wurde in den Proben des Systems $\text{La}_2\text{O}_3\text{-SrO-Ga}_2\text{O}_3\text{-MgO}$ beobachtet (s. Tab. A2).

Interessant ist die chemische Zusammensetzung der Perowskitphase in den Proben LSGMC 30* und LSGMN 30* (s. Teil 8.4.1). Die Probe LSGMC 30* soll nach den Ergebnissen der Mikrobereichsanalyse einphasig sein; denn die mit dieser Methode bestimmte Zusammensetzung der Phase entspricht der Ausgangszusammensetzung der präparierten Probe. Trotzdem kann man auf den Schlibfbildern (s. Abb. 34) Ausscheidungen von zwei anderen Phasen beobachten. Für die Probe LSGMN 30* wurde die Grenzlöslichkeit von NiO in der Perowskitphase $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Ga}_{0.8-x}\text{Mg}_{0.2}\text{Ni}_x\text{O}_{3-\delta}$ zu $x = 0.20$ bestimmt. Die Streuung der Ergebnisse der Mikrobereichsanalyse für die unbekannte Phase (helle Phase in Abb. 35) sowie die Bildung von zusätzlichen Mischoxidphasen in der Probe LSGMC 30* lässt vermuten, dass in den Proben trotz langer Sinterzeit noch kein Gleichgewicht vorliegt.

Die Änderung der Symmetrie der Perowskite in den Proben der Zusammensetzungen $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Ga}_{0.8-x}\text{Mg}_{0.2}\text{Ni}_x\text{O}_{3-\delta}$ und $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Ga}_{0.8-x}\text{Mg}_{0.2}\text{Co}_x\text{O}_{3-\delta}$ wurde während der Verdampfungsuntersuchungen beobachtet. Nach der Präparation kristallisiert die Perowskitphase in den Proben in der hexagonalen Struktur aus. Die Röntgenbeugungsdiagramme der Proben nach den Verdampfungsuntersuchungen zeigen die orthorhombische Symmetrie der Perowskitphase. Dieses Verhalten der mit NiO und CoO dotierten Perowskite stimmt mit den Ergebnissen von Trofimenko et al. [77] überein und wird mit einer Änderung der Wertigkeit der Übergangsmetalle erklärt.

8.5.2. Verdampfung und chemische Aktivitäten der Oxide in den Proben $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Ga}_{0.8-x}\text{Mg}_{0.2}\text{Me}_x\text{O}_{3-\delta}$ ($\text{Me} = \text{Al, Ni, Co}$).

Die für die Proben LSGMA 10, LSGMA 20 und LSGMA 30 bestimmten chemischen Aktivitäten von Ga_2O_3 nehmen durch die Dotierung der Perowskitphase mit Al_2O_3 ab. In Abb. 42 ist die chemische Aktivität von Ga_2O_3 bei 1800 K in Abhängigkeit von der Ga-Konzentration auf dem B-Platz der Perowskitphase aufgetragen. In der Abbildung werden die chemischen Aktivitäten von Ga_2O_3 in den Proben der Zusammensetzungen $(\text{La}(\text{Ga},\text{Al})\text{O}_3$, $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Ga}_{0.8}\text{Mg}_{0.2}\text{O}_{2.85}$ und $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}(\text{Ga},\text{Al})_{0.8}\text{Mg}_{0.2}\text{O}_{2.85}$) verglichen. In der Probe der Zusammensetzung $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Ga}_{0.8}\text{Mg}_{0.2}\text{O}_{2.85}$ wird durch die Zugabe von 2.5 mol % Al_2O_3 die chemische Aktivität von Ga_2O_3 um 50% gesenkt. Diese Abnahme der Aktivität ist zu klein, um eine Abreicherung von Ga_2O_3 in der Probe zu vermeiden, was die chemische Analyse der Probe LSGMA 10 nach den Verdampfungsuntersuchungen bestätigt (s. Tab. 24). Die in Abb. 42 zusammengestellten chemischen Aktivitäten von Ga_2O_3 in unterschiedlichen Proben zeigen auch, dass die Aktivität unabhängig vom Dotierungskation ist. Die Werte der chemischen Aktivitäten von SrO und MgO in den Proben LSGMA 10, LSGMA 20 und LSGMA 30 stimmen mit den entsprechenden Aktivitäten in der Probe der Zusammensetzung $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Ga}_{0.8}\text{Mg}_{0.2}\text{O}_{2.85}$ überein (vgl. Tab. 25 und Tab. 22). Die chemische Aktivität von Al_2O_3 in den Proben LSGMA konnte wegen der geringen Flüchtigkeit des Al_2O_3 im Temperaturbereich der Messungen nicht bestimmt werden.

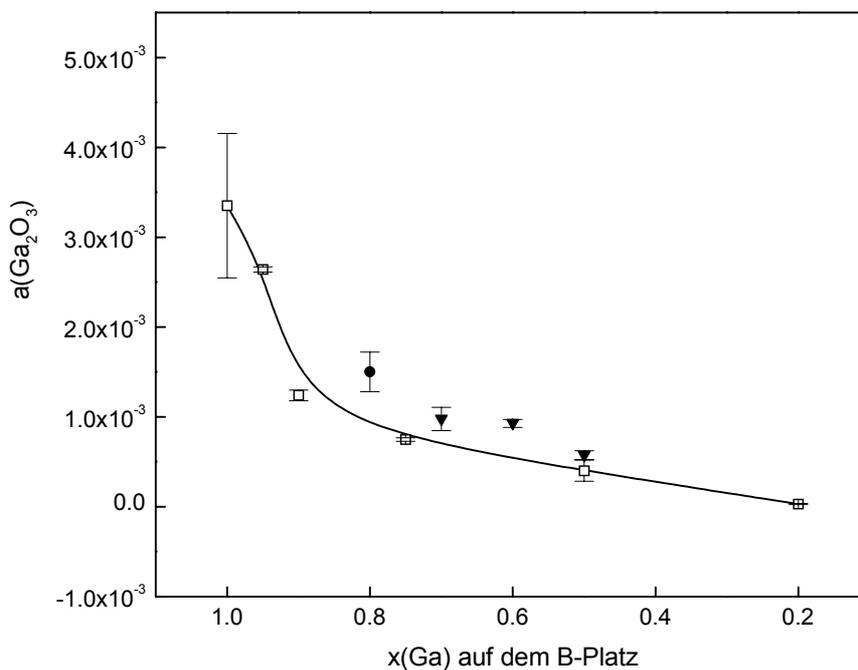


Abb. 42: Chemische Aktivität von Ga_2O_3 bei 1800 K in den Proben der Zusammensetzungen $(\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1})(\text{Ga}_x\text{Mg}_{0.2}\text{Al}_{0.8-x})\text{O}_{2.85}$ (▼), $\text{La}(\text{Ga}_x\text{Al}_{1-x})\text{O}_{2.85}$ (□) und $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Ga}_{0.8}\text{Mg}_{0.2}\text{O}_{2.85}$ (●) als Funktion der Ga-Konzentration auf dem B-Platz des Perowskites.

Die Werte der chemischen Aktivität von Ga_2O_3 in den Proben LSGMC 10, LSGMC 20 und LSGMC 30 sind innerhalb der Standardabweichung der Werte unabhängig von der Ga_2O_3 -Konzentration in den Proben.

Für die Bestimmung der chemischen Aktivitäten von NiO und CoO wurden als Referenzsubstanzen reines NiO und CoO eingesetzt. Problematisch ist bei den Verdampfungsuntersuchungen der beiden Oxide die Reduktion der Wertigkeit der Übergangsmetalle bei hohen Temperaturen und/oder bei kleinem Sauerstoffpartialdruck. In der Arbeit [84] wurde die Verdampfung von NiO im Temperaturbereich 1575-1710 K untersucht, wobei die Reduktion von NiO beobachtet werden konnte. Es wurde festgestellt, dass die Löslichkeit von Ni in NiO mit steigender Temperatur sinkt. Ein zweiphasiger Bereich der Zusammensetzung $\{\text{NiO(s)} + \text{Ni(s)}\}$ bildet sich bei geringer Löslichkeit von Ni in NiO, was unter den Messbedingungen beobachtet wurde. So lange NiO als eine reine Phase neben Ni(s) in dem Zweiphasengebiet vorliegt, beträgt die Aktivität von NiO in der Probe $a(\text{NiO})=1$. Das Auswählen von NiO als Referenz für die Bestimmung der chemischen Aktivität von NiO in der LSGMN 20 Probe ist demnach gerechtfertigt.

Kobaltoxid wird teilweise während der Verdampfungsuntersuchungen in der Knudsenzelle reduziert [83]. Die gleichzeitige Anwesenheit von Co(s) und CoO(s) führt nicht zu fehlerhaften Ergebnissen bei der Bestimmung der chemischen Aktivität von CoO in den LSGMC-Proben (s. vorherigen Absatz), obwohl in der CoO-Phase eine geringe Abweichung der Stöchiometrie zwischen Kobalt und Sauerstoff beobachtet wurde. Nach Fischer et al. und Grimley et al. [86, 83] erreicht diese Abweichung in der CoO_{1+x} -Phase einen Wert von $x = 0.01$ für den Temperaturbereich 1580 - 1750 K. Die Verdampfung von CoO und damit auch die chemische Aktivität von CoO wird durch die festgestellte sehr geringe Löslichkeit von Sauerstoff in CoO praktisch nicht beeinflusst.

9. Untersuchungen zum System LaGaO₃-LaAlO₃

9.1. Einführende Betrachtungen zum System LaGaO₃-LaAlO₃

Die Phasengleichgewichte in den Systemen La₂O₃-Ga₂O₃ und La₂O₃-Al₂O₃ wurden in Kap. 5.1 und Kap. 10.1 beschrieben. Im System Al₂O₃-Ga₂O₃ liegen bei höheren Temperaturen als 1070 K keine Mischoxidphasen vor [87].

Für das System LaGaO₃-LaAlO₃ wurden bisher noch keine Untersuchungen zum Phasendiagramm durchgeführt. Die Ionen Ga⁺³ und Al⁺³ haben ähnliche chemische Eigenschaften, die Verdampfung von Al₂O₃ im Temperaturbereich bis 2000 K ist im Vergleich zu der von Ga₂O₃ gering [88]. Eine Senkung der chemischen Aktivität von Ga₂O₃ in den Lanthangallaten durch Dotierung mit Al₂O₃ verringert die inkongruente Verdampfung und damit die mögliche Zersetzung des Werkstoffes im Oberflächenbereich. Bekannt ist auch, dass (La,Sr)(Ga,Mg)O_{3-δ}-Perowskite mit Zusatz von Al₂O₃ eine geringe chemische Reaktivität gegenüber Ni-haltigen Werkstoffen zeigen [78].

9.2. Probenherstellung und Charakterisierung

Für die Herstellung von Proben des Systems LaGaO₃-LaAlO₃ wurde die Pechini-Methode eingesetzt. Die Präparation erfolgte, wie in Kap.5.2 beschrieben. Es wurden die folgenden Ausgangssubstanzen eingesetzt: Al(NO₃)₃·9H₂O (Chempur, 98+%), La(NO₃)₃·6H₂O (Merck, min. 99.0%) und Ga (Chempur, 99.999%). Die Ausgangszusammensetzung aller in dem System präparierten Proben sowie eine Übersicht der durchgeführten Untersuchungen zeigt Tabelle 26. Die Proben wurden bei 1673 K über 4 h ausgelagert und durch schnelles Entnehmen aus dem Ofen abgeschreckt.

Tabelle 26: Ausgangszusammensetzung der Proben der Zusammensetzung LaGa_{1-x}Al_xO₃ sowie die an den Proben durchgeführten Untersuchungen.

Probe	x	Untersuchung
LGA 00	0.00	XRD
LGA 05	0.05	XRD, KEMS
LGA 10	0.10	XRD, KEMS
LGA 25	0.25	XRD, KEMS
LGA 50	0.50	XRD, KEMS
LGA 80	0.80	XRD, KEMS
LGA 100	1.00	XRD

9.3. Durchführung der Verdampfungsuntersuchungen

Bei den Verdampfungsuntersuchungen wurde zu Beginn die höchste Temperatur der jeweiligen Messung eingestellt, dann wurde die Messtemperatur schrittweise erniedrigt. Am Ende jeder Messung wurden 3 bis 5 ansteigende Messtemperaturen eingestellt, um die mit fallender Temperatur erhaltenen Messdaten hinsichtlich ihrer Reproduzierbarkeit zu überprüfen.

Die Phasenzusammensetzung der Proben wurde vor und nach den massenspektrometrischen Verdampfungsuntersuchungen durch Röntgenbeugung bestimmt.

Tabelle 27 zeigt eine Übersicht der an den Proben des Systems LaGaO₃-LaAlO₃ durchgeführten Verdampfungsuntersuchungen. Die Bezeichnung der Probe, die Phasenzusammensetzung der Proben nach den massenspektrometrischen Untersuchungen, der Temperaturbereich der einzelnen Messungen und die Zahl der Messpunkte sind aufgelistet.

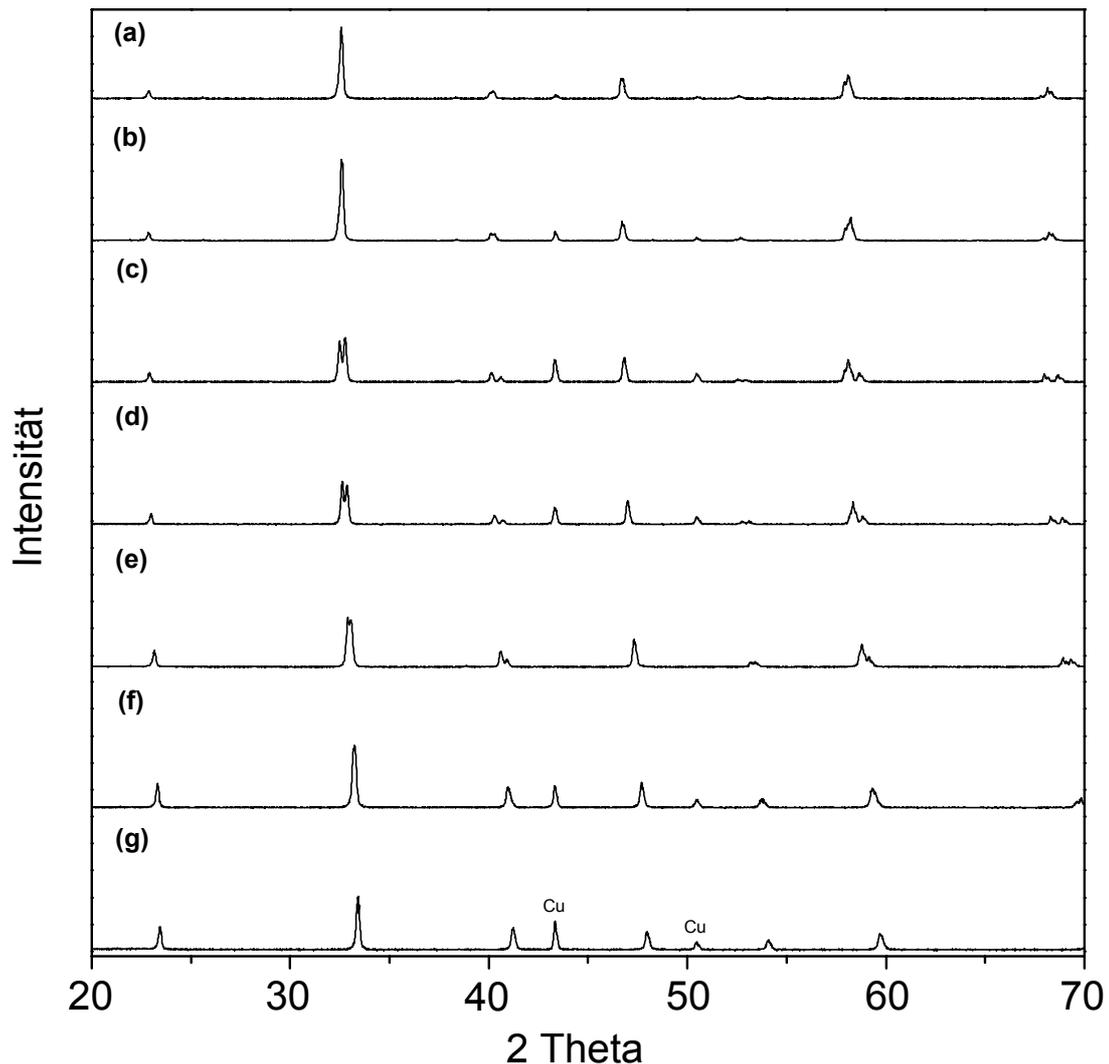
Tabelle 27: Übersicht der an Proben des Systems LaGaO₃-LaAlO₃ durchgeführten Verdampfungsuntersuchungen, sowie Temperaturbereich der Messungen, ΔT , und Zahl der Messpunkte, n .

Probe	Phasenzusammensetzung nach der Verdampfung	Bez. der Messung	ΔT	n
LGA 05	LaGaO ₃ + La ₄ Ga ₂ O ₉	lga010715	1623 - 1822	14
		lga010716	1632 - 1862	15
LGA 10	LaGaO ₃ + La ₄ Ga ₂ O ₉	lag010817	1685 - 1886	16
		lag010823	1703 - 1862	12
LGA 25	LaGaO ₃ + La ₄ Ga ₂ O ₉	lag010818	1687 - 1871	9
		lag010821	1707 - 1900	9
		lag010822	1701 - 1853	12
LGA 50	LaGaO ₃ + La ₄ Ga ₂ O ₉	lga010720	1641 - 1902	14
		lag010806	1756 - 1928	11
		lag010808	1730 - 1897	11
LGA 80	LaGaO ₃ + La ₂ O ₃ + {La ₁₀ Al ₄ O ₂₁ oder La(OH) ₃ }	lga010713	1729 - 1923	12
		lga010714	1692 - 1873	12
		lga010718	1696 - 1905	13
		lag010810	1739 - 1906	13
		lag010812	1784 - 1917	11

9.4. Ergebnisse

9.4.1. Phasenuntersuchungen bei 1673 K

Die Phasenzusammensetzung der Proben des Systems $\text{LaGaO}_3\text{-LaAlO}_3$ (vgl. Tab. 26) wurde durch Röntgenbeugung- und Mikrobereichsanalyse bestimmt. Die Röntgenbeugungsdiagramme der Proben nach dem Auslagern sind in Abb. 42 angegeben. Nach dem Auslagern bei 1673 K über 4 h waren alle Proben einphasig. In allen Proben lag die Perowskitphase $\text{La}(\text{Ga},\text{Al})\text{O}_3$ vor. Diese Perowskitphase hatte in den Proben LGA 00 und LGA 05 eine orthorhombische Struktur, in den übrigen Proben lag die Perowskitphase mit hexagonaler Struktur vor.



Ab. 42: Röntgenbeugungsdiagramme der Proben LGA 00 (a), LGA 05 (b), LGA 10 (c), LGA 25 (d), LGA 50 (e), LGA 80 (f) und LGA 100 (g) (vgl. Tab. 26).

Die Bestimmung der Gitterkonstanten der Einheitszelle der Perowskitphase in den Proben LGA 10, LGA 25, LGA 50, LGA 80 und LGA 100 erfolgte nach der Methode der kleinsten Quadrate mit dem Programm WIN-METRIC [89]. Die Abhängigkeit der Gitterparameter für die hexagonale Struktur sowie des Volumens der Einheitszelle von der Al-Konzentration ist Abb. 43 und 44 zu entnehmen.

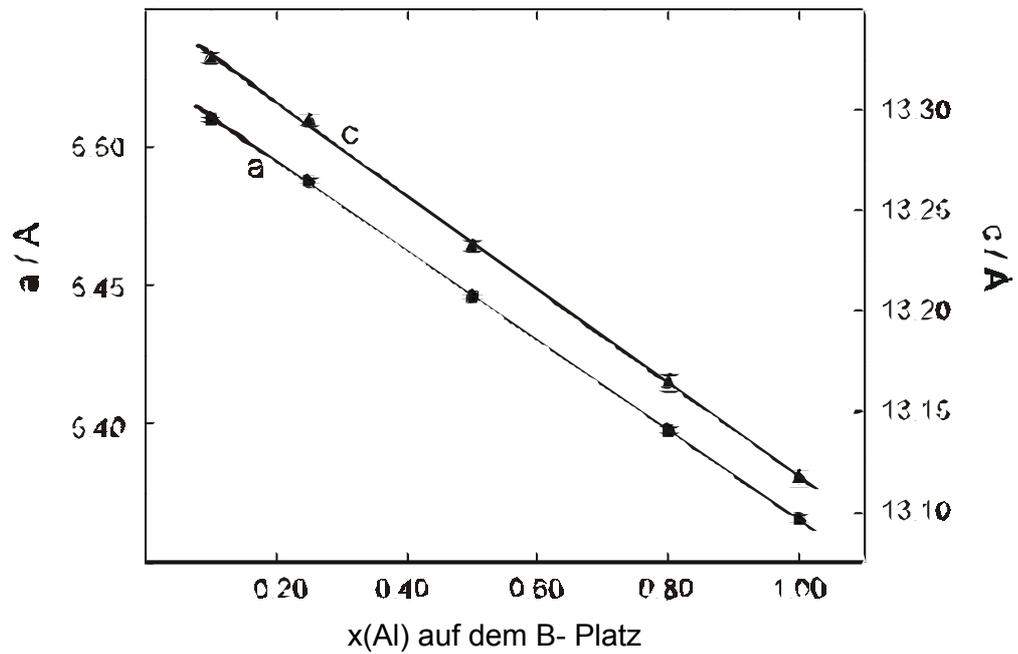


Abb. 43: Gitterparameter a und c für die hexagonale Perowskitstruktur in den Proben der Zusammensetzung $\text{LaGa}_{1-x}\text{Al}_x\text{O}_3$ in Abhängigkeit von der Al-Konzentration, x .

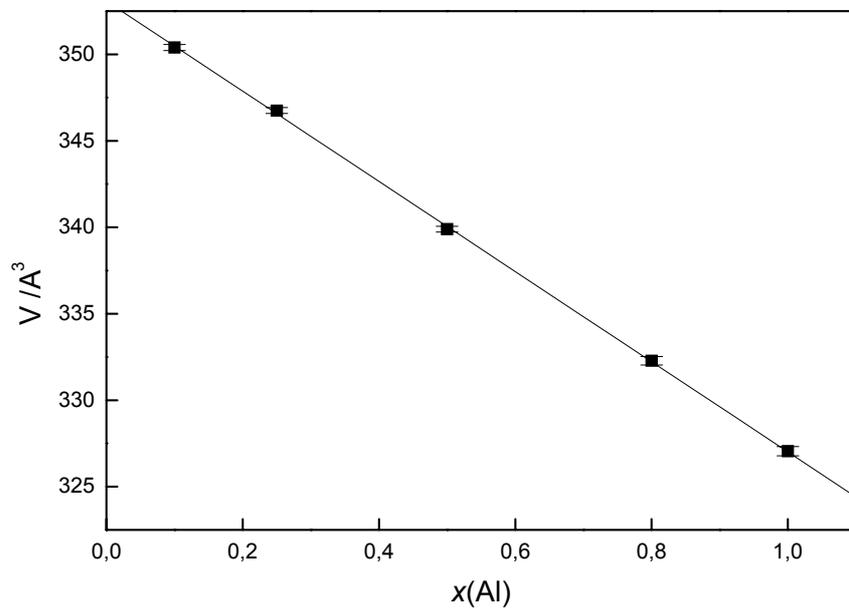


Abb. 44: Volumen der hexagonalen Einheitszelle für die Perowskitstruktur der Zusammensetzung $\text{LaGa}_{1-x}\text{Al}_x\text{O}_3$ in Abhängigkeit von der Al-Konzentration, x .

9.4.2. Verdampfungsuntersuchungen mit der Methode der KEMS

Abbildung 45 und 46 zeigen die Röntgenbeugungsdiagramme der Proben LGA 10 und LGA 80 vor und nach den massenspektrometrischen Verdampfungsuntersuchungen. Die Phasenzusammensetzung der Proben nach den Verdampfungsuntersuchungen ist in Tab. 27 angegeben. Die Proben enthalten nach den massenspektrometrischen Untersuchungen außer der Perowskitphase eine zusätzliche Phase, die infolge der inkongruenten Verdampfung der Proben durch den Verlust von Ga_2O_3 gebildet wird. Wegen der geringen Menge der neu gebildeten Phase konnte die genaue Phasenzusammensetzung der Probe LGA 80 nach den Verdampfungsuntersuchungen nicht bestimmt werden.

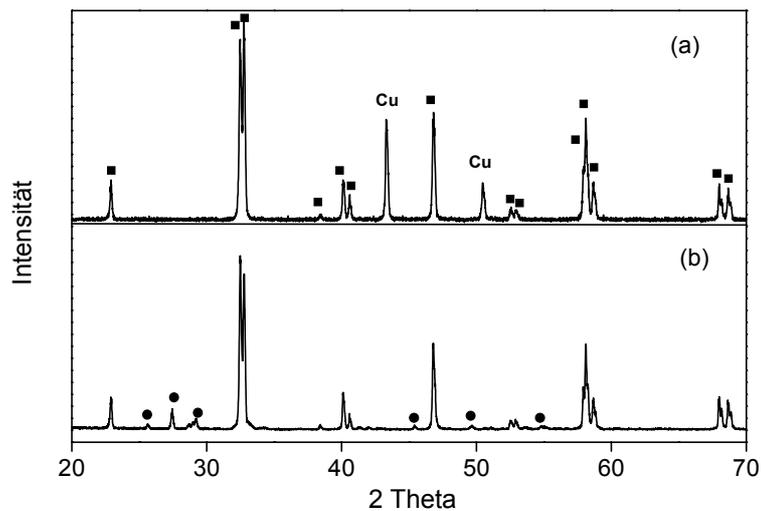


Abb. 45: Röntgenbeugungsdiagramme der Probe LGA 10 vor (a) und nach den massenspektrometrischen Verdampfungsuntersuchungen (b) {■ - LaGaO_3 , ● - $\text{La}_4\text{Ga}_2\text{O}_9$ }.

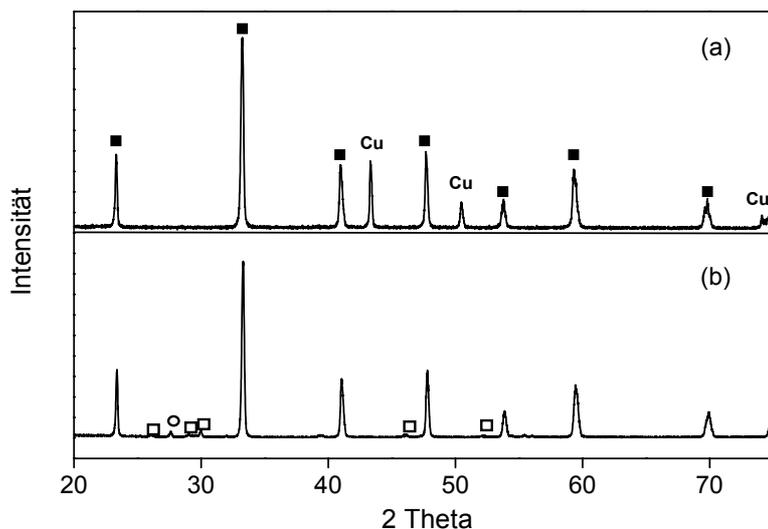


Abb. 46: Röntgenbeugungsdiagramme der Probe LGA 80 vor (a) und nach den massenspektrometrischen Verdampfungsuntersuchungen (b) {■ - LaGaO_3 , □ - La_2O_3 , ○ - $\text{La}_{10}\text{Al}_4\text{O}_{21}$ }.

9.4.2.1. Ionenspezies und Zuordnung der Ionen zu ihren neutralen Vorläufern

Während der Verdampfungsuntersuchungen der Proben des Systems LaGaO₃-LaAlO₃ konnten die Ionen Ga⁺, GaO⁺, Ga₂⁺, Ga₂O⁺, O₂⁺, La⁺ und LaO⁺ im Massenspektrum nachgewiesen werden. Die Ionen wurden durch ihre Masse, Isotopenverteilung und das Unterbrechen des Molekularstrahles mit dem Abschatter identifiziert. Die genannten Ionen konnten, wie in Tab. 28 gezeigt, den neutralen Spezies Ga(g), GaO(g), Ga₂O(g), O₂(g) und LaO(g) zugeordnet werden. Die Zuordnung der in der Arbeit beobachteten Ionen zu den Gasspezies wird im Kapitel 5.4.2.1 beschrieben.

Tabelle 28 zeigt als Beispiel die Temperaturabhängigkeit der Ionenintensitäten für die Messung lga010720 der Probe LGA 50 (vgl. Tab. 26). Während der Verdampfungsuntersuchungen wurden die Intensitäten der häufigsten Ionen gemessen. Die in Tabelle 28 angegebenen Ionenintensitäten wurden über die Isotopenhäufigkeitsverteilung aus den jeweiligen gemessenen Intensitäten berechnet.

Tab. 28: Ionenintensitäten bei unterschiedlichen Temperaturen in s⁻¹ für Messung lga010720 der Probe LGA 50 (vgl. Tab. 27) und Zuordnung der beobachteten Ionen zu ihren neutralen Vorläufern.

<i>T</i> /K	O ₂ (g) O ₂ ⁺	Ga(g) Ga ⁺	Ga ₂ O(g) / \		GaO(g) GaO ⁺	LaO(g) / \	
			Ga ₂ O ⁺	Ga ₂ ⁺		La ⁺	LaO ⁺
1846	4.25x10 ³	6.06x10 ⁴	3.74x10 ²	1.97x10 ³	1.37x10 ⁴	2.88	9.09
1816	3.11x10 ³	4.05x10 ⁴	2.17x10 ²	1.16x10 ³	8.58x10 ³	2.41	4.54
1791	2.10x10 ³	2.73x10 ⁴	1.38x10 ²	7.79x10 ²	5.51x10 ³	1.01	4.60
1770	1.31x10 ³	1.85x10 ⁴	95.2	5.17x10 ²	3.58x10 ³	1.37	1.99
1746	7.51x10 ²	1.12x10 ⁴	50.1	2.85x10 ²	1.91x10 ³	-	-
1716	5.02x10 ²	7.15x10 ³	35.9	1.65x10 ²	1.18x10 ³	-	-
1688	2.96x10 ²	4.51x10 ³	21.4	1.05x10 ²	7.24x10 ²	-	-
1663	1.72x10 ²	2.95x10 ³	11.7	56.9	3.92x10 ²	-	-
1641	68.3	1.84x10 ³	8.35	34.2	2.61x10 ²	-	-
1826	3.67x10 ³	4.70x10 ⁴	2.96x10 ²	1.38x10 ³	9.89x10 ³	2.16	5.45
1869	5.77x10 ³	8.55x10 ⁴	5.21x10 ²	2.73x10 ³	1.92x10 ⁴	4.28	10.8
1902	8.30x10 ³	1.25x10 ⁵	8.22x10 ²	4.09x10 ³	2.78x10 ⁴	10.3	22.5
1762	1.05x10 ³	1.64x10 ⁴	87.6	4.33x10 ²	2.93x10 ³	-	2.07
1852	4.60x10 ³	6.85x10 ⁴	4.41x10 ²	2.20x10 ³	1.46x10 ⁴	4.38	8.79

9.4.2.2. Partialdrücke

Die Partialdrücke $p(i)$ der Spezies i konnten über Gl. 3 (s. Kap. 2.2) berechnet werden. Hierbei wurden die in Kap. 2.2.2 angegebenen Werte für die Ionisationsquerschnitte der entsprechenden Gasspezies (i) verwendet. Die Gleichungen für die Partialdrücke resultierten nach der Methode der kleinsten Quadrate für jede Messung. Tabelle A6 (s. Anhang) zeigt die erhaltenen Ergebnisse für die häufigsten Gasspezies.

Abbildung 47 zeigt als Beispiel das Ergebnis der Partialdruckbestimmung für die Messung lga010720 der Probe LGA 50 bei unterschiedlichen Temperaturen.

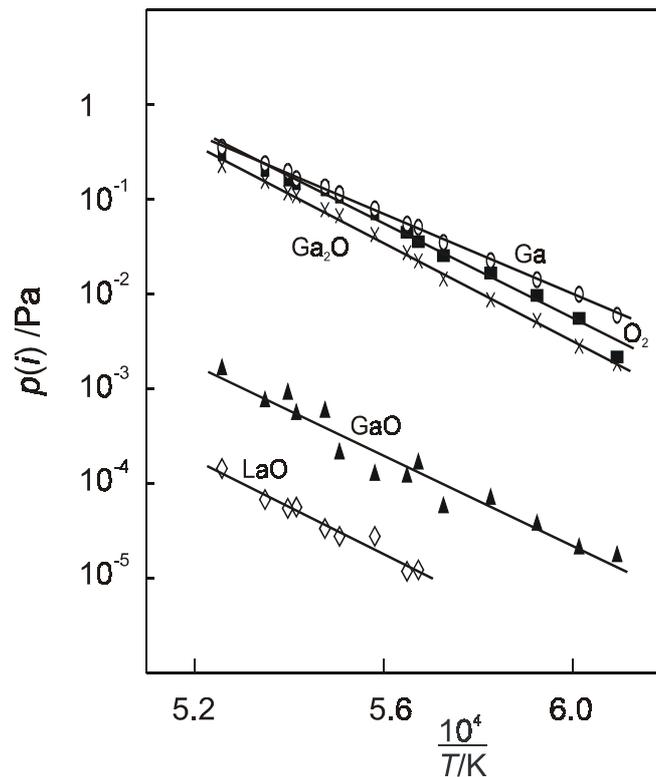


Abb. 47: Temperaturabhängigkeit der Partialdrücke der Gasspezies über der Probe LGA 50 während der Messung lga010720 (vgl. Tab. 27).

9.4.2.3. Chemische Aktivitäten im System LaGaO₃-LaAlO₃

Die Bestimmung der chemischen Aktivität von La₂O₃ und von Ga₂O₃ wird in Kapitel 5.4.3.3 beschrieben.

Wegen des niedrigen Dampfdrucks von Al₂O₃ im Temperaturbereich der Verdampfungsuntersuchungen konnte die chemische Aktivität von diesem Oxid nicht gemessen werden. Sie wurde deshalb durch Gibbs-Duhem-Integration [90] bestimmt (Gl. 35).

$$\ln \gamma_{\text{Al}_2\text{O}_3} = \ln \gamma_{\text{Al}_2\text{O}_3\{\text{LaAlO}_3+\text{La}_2\text{O}_3\}} - \left[\int_{\ln \gamma_{\text{Ga}_2\text{O}_3}(\text{LaAlO}_3)}^{\text{I}} \frac{x_{\text{Ga}_2\text{O}_3}}{x_{\text{Al}_2\text{O}_3}} d \ln \gamma_{\text{Ga}_2\text{O}_3} \right] - \left[\int_{\ln \gamma_{\text{La}_2\text{O}_3}(\text{LaAlO}_3)}^{\text{II}} \frac{x_{\text{La}_2\text{O}_3}}{x_{\text{Al}_2\text{O}_3}} d \ln \gamma_{\text{La}_2\text{O}_3} \right] \quad (35)$$

γ_i - Aktivitätskoeffizient des Oxides i

x_i –Molenbruch des Oxides i

Als Ausgangspunkt der Integration wurde die chemische Aktivität von Al₂O₃ bei 1800 K im Phasenraum {LaAlO₃+La₂O₃} (s. Kap. 10.4.1.3) verwendet. Dieser Wert, der für den Phasenraum {LaAlO₃+La₂O₃} gilt, wurde aus dem in Kap. 10.4.1.3 bei 2060 K ermittelten Wert von $a(\text{Al}_2\text{O}_3)$ über die Temperaturabhängigkeit der freien Bildungsenthalpie der Phase LaAlO₃ (s. Gl. 44, Kap. 10.5) berechnet. Es gilt wegen Gl. 43 in Teil 10.4.1.3:

$$a(\text{Al}_2\text{O}_3, 1800 \text{ K}) = \left[\exp\left(\frac{\Delta_f G(\text{LaAlO}_3, 1800 \text{ K})}{R \cdot 1800}\right) \right]^2. \quad (36)$$

Der Phasenraum {LaAlO₃ + La₂O₃} entspricht der La₂O₃-reichen Grenze der Perowskitphase LaAlO₃.

Der Aktivitätskoeffizient kann über Gl. 37 bestimmt werden.

$$\gamma_i = \frac{a_i}{x_i}. \quad (37).$$

a_i – chemische Aktivität des Oxides i .

Die Abbildung 48 zeigt beispielhaft die Lösung des Integrals I in Gl. 36 für die Bestimmung des Aktivitätskoeffizienten von Al₂O₃.

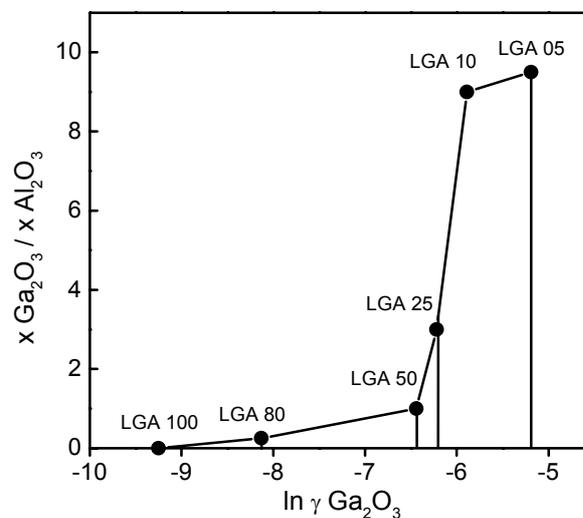


Abb. 48: Diagramm zur Lösung des Integrals I in Gl. 36 zur Berechnung des Aktivitätskoeffizienten von Al₂O₃ bei 1800 K.

Die erhaltenen Werte und die Mittelwerte der chemischen Aktivitäten der Oxide sind für die untersuchten Proben in Tab. 29 zusammengestellt. Die angegebenen Aktivitäten gelten für die La₂O₃-reiche Grenze des Löslichkeitsbereichs der Perowskitphase.

Tabelle 29: Chemische Aktivitäten von Ga₂O₃, Al₂O₃ und La₂O₃ bei 1800 K in den Proben des Systems LaGaO₃ – LaAlO₃.

Probe	Messung	$a(\text{Ga}_2\text{O}_3)$, 1800 K	$a(\text{Al}_2\text{O}_3)$, 1800 K	$a(\text{La}_2\text{O}_3)$, 1800 K
LGA 00	-	3.35×10^{-3} ^{a)}	-	0.47 ^{a)}
	lga010715	2.62×10^{-3}		0.35
LGA 05	lga010716	2.66×10^{-3}		0.34
	Ausgewählt:	$2.64(\pm 0.03) \times 10^{-3}$	1.70×10^{-12}	0.34 ± 0.01
	lag010817	1.19×10^{-3}		0.15
LGA 10	lag010823	1.28×10^{-3}		0.21
	Ausgewählt:	$1.24(\pm 0.06) \times 10^{-3}$	6.29×10^{-8}	0.18 ± 0.04
	lag010818	6.51×10^{-4}		0.06
LGA 25	lag010821	6.88×10^{-4}		0.11
	lag010822	8.58×10^{-4}		0.12
	Ausgewählt:	$7.48(\pm 0.20) \times 10^{-4}$	1.09×10^{-6}	0.10 ± 0.03
	lga010720	3.58×10^{-4}		
LGA 50	lag010806	3.11×10^{-4}		0.10
	lag010808	5.34×10^{-4}		0.23
	Ausgewählt:	$4.01(\pm 1.17) \times 10^{-4}$	3.38×10^{-6}	0.19 ± 0.12
	lga010713	2.69×10^{-5}		0.19
	lga010714	3.92×10^{-5}		0.12
LGA 80	lga010718	2.68×10^{-5}		0.13
	lag010810	3.34×10^{-5}		0.12
	lag010812	2.16×10^{-5}		0.06
	Ausgewählt:	$2.96(\pm 0.68) \times 10^{-5}$	1.56×10^{-5}	0.12 ± 0.05
LGA 100		-	2.24×10^{-5}	1.00

^{a)} bestimmt von Kuncewicz et al. [19]

9.5. Diskussion

9.5.1. Phasenuntersuchungen im System LaGaO₃-LaAlO₃

Die Perowskitphase La(Ga,Al)O₃ bildet im ganzen Konzentrationsbereich LaGaO₃-LaAlO₃ für Al eine feste Lösung (s. Abb. 42). Die LaGa_{1-x}Al_xO₃-Phase hat eine ortorhombische Struktur für $0.0 \leq x < 0.1$ und eine hexagonale für $0.1 \leq x \leq 1.0$. Die lineare Abhängigkeit der Gitterkonstanten für die hexagonale Perowskitstruktur von der Al-Konzentration bestätigt nach der Vegard'schen-Regel die Bildung einer festen Lösung.

Die Phasenzusammensetzung der Proben veränderte sich während der Verdampfungsuntersuchungen infolge der Ga₂O₃-Verdampfung. Neben der Perowskitphase konnte die Bildung der Phase La₄Ga₂O₉ in den Proben LGA 05, LGA 10, LGA 25 und LGA 50 nachgewiesen werden. Auf der Grundlage der Röntgenbeugungsuntersuchungen kann man die Bildung eines zweiphasigen Bereichs {La(Ga,Al)O₃ + La₄Ga₂O₉} an der La₂O₃-reichen Grenze der Perowskitphase für kleinere Al₂O₃-Konzentrationen 20 Mol % postulieren. Die Grenzlöslichkeit von Al₂O₃ in der La₄Ga₂O₉-Phase bleibt unbekannt. Nach den Verdampfungsuntersuchungen enthielt die Probe LGA 80 neben der Perowskitphase La₂O₃ wahrscheinlich noch die Phase La₁₀Al₄O₂₁. Der Temperaturbereich für die Existenz der letztgenannten Phase ist unsicher, unterschiedliche Literaturquellen [91, 95] geben unterschiedliche Temperaturbereiche an (s. Kap. 10.1). Die bestimmten Werte der chemischen Aktivität von La₂O₃, $a(\text{La}_2\text{O}_3) < 1$ für die Probe LGA 80 lassen es möglich erscheinen, dass die Phase La₁₀Al₄O₂₁ während der massenspektrometrischen Verdampfungsuntersuchungen vorlag und dass sie sich während des Abkühlens teilweise zersetzt hat, wobei die Phase La₂O₃ gebildet wurde.

9.5.2. Chemische Aktivitäten der Oxide in den Proben der Zusammensetzung LaGa_{1-x}Al_xO₃ und thermodynamische Eigenschaften der Phase La(Ga,Al)O₃

Durch den Zusatz von Al₂O₃ zu der Perowskitphase wird die chemische Aktivität von Ga₂O₃ erniedrigt. Die Verdampfung von Ga₂O₃ von einer Probe der Zusammensetzung LaGa_{0.75}Al_{0.25}O₃ wird im Vergleich zu der Phase LaGaO₃ um den Faktor 4.5 erniedrigt.

Die in Tabelle 29 angegebenen Werte der chemischen Aktivitäten von La₂O₃ zeigen eine relativ große Streuung. Dies wurde von der geringen Flüchtigkeit des Oxides verursacht. Die im Massenspektrum der untersuchten Proben registrierten Signale von La⁺ und LaO⁺ erreichten nur geringe Intensitäten (s. Tab. 28), was den Fehler der Bestimmung der chemischen Aktivität vergrößern kann.

Aus den chemischen Aktivitäten der Oxidkomponenten der LGA-Proben konnte die freie Bildungsenthalpie der Perowskitphase La(Ga,Al)O₃ gemäß Gl. 38 bestimmt werden.

$$\Delta_f G^\circ_{\text{LaGa}_{1-x}\text{Al}_x\text{O}_3}(1800 \text{ K}) = 1800 \cdot R \cdot \ln \left[(a_{\text{La}_2\text{O}_3})^{0.5} \cdot (a_{\text{Al}_2\text{O}_3})^x \cdot (a_{\text{Ga}_2\text{O}_3})^{1-x} \right] \quad (38)$$

Abbildung 49 zeigt die Abhängigkeit von $\Delta_f G^\circ$ bei 1800 K von der Al-Konzentration in der Perowskitphase. Zum Vergleich ist der Verlauf der freien Bildungsenthalpie für eine ideale feste Lösung angegeben. Der Wert der freien Bildungsenthalpie von LaAlO₃ ist im Vergleich zur freien Bildungsenthalpie der LaGaO₃-Phase stärker negativ. Die Substitution der Ga⁺³-Kationen durch die kleineren Al⁺³-Ionen auf dem B-Platz des Perowskits wird also thermodynamisch

bevorzugt. Die starke negative Abweichung der freien Bildungsenthalpie der Phase $\text{La}(\text{Al,Ga})\text{O}_3$ von der Idealität ist zusätzlich auf die positive Bildungsentropie der festen Lösung zurückzuführen.

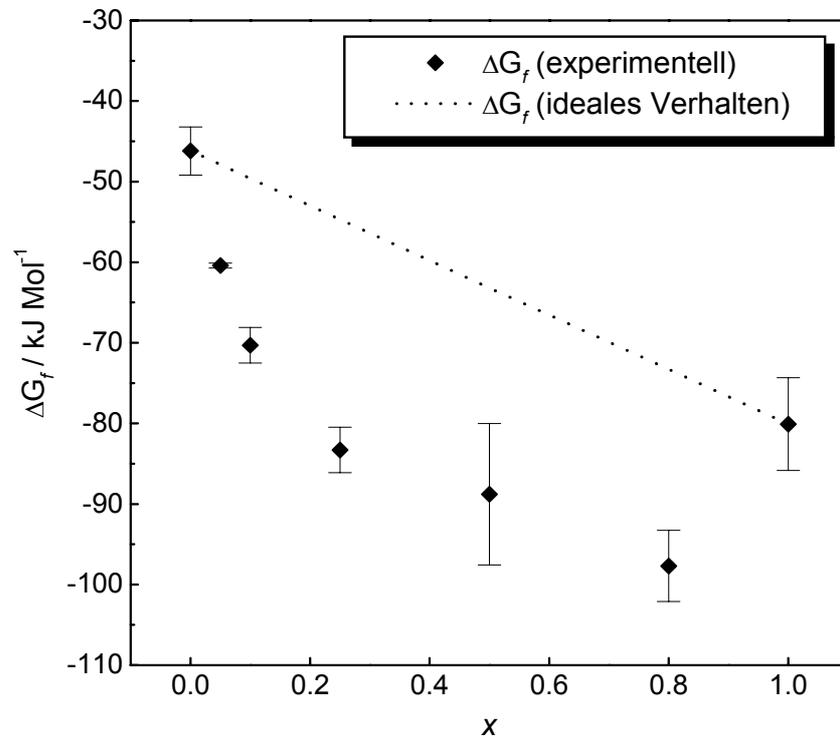


Abb. 49: Freie Bildungsenthalpie der Phase $\text{LaGa}_{1-x}\text{Al}_x\text{O}_3$ aus den Oxiden in Abhängigkeit vom Al-Gehalt, x , bei 1800 K.

10. Untersuchungen zum System $\text{La}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$

10.1. Einführende Betrachtungen zum System $\text{La}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$

Die Phasengleichgewichte in dem quasi-binären System $\text{La}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ wurden mehrmals untersucht [91, 92, 93, 94, 95, 96]. Das Phasendiagramm nach Mizuno et al. [91] zeigt Abb. 50. Im System $\text{La}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ liegen 3 Mischoxidphasen vor. Die Zusammensetzung dieser Phasen, deren Schmelztemperatur, und die eutektischen Punkte der Phasenräume sind in Tabelle 30 angegeben. In Abhängigkeit von der Referenz unterscheiden sich die Zersetzungstemperaturen der Phase $\text{La}_{10}\text{Al}_{14}\text{O}_{21}$ um etwa 1000 K. Zusätzlich wurde von Dorhup et al. [97] bei kleineren Temperaturen als 1473 K die Bildung der metastabilen Phase $\text{La}_4\text{Al}_2\text{O}_9$ bestimmt.

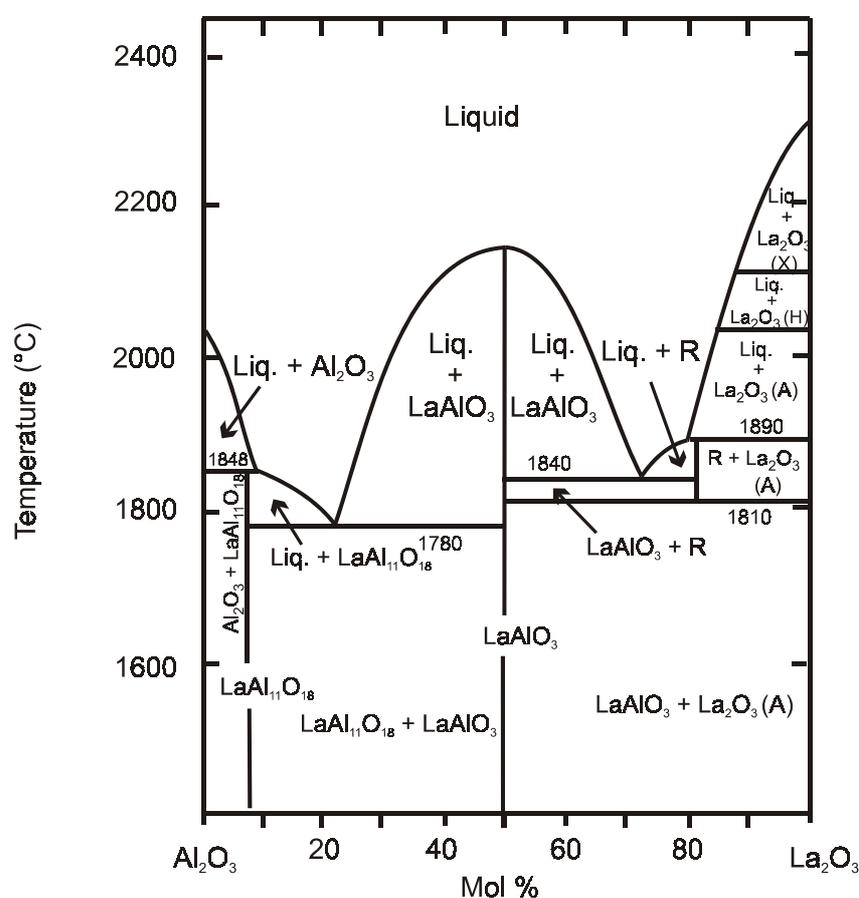


Abb. 50: Phasendiagramm des Systems $\text{La}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ in Ar-Atmosphäre nach Mizuno et al. [91]; (R-Phase = $\text{La}_{10}\text{Al}_{14}\text{O}_{21}$).

Die Bildungsenthalpie von LaAlO_3 aus den Oxiden gemäß Gl. 39 konnte kürzlich bei 977 K durch Hochtemperaturlösungskalorimetrie (HTLK) zu $\Delta_f H^\circ_{977} = -63.17 \pm 2.52 \text{ kJ Mol}^{-1}$ bestimmt werden [18].

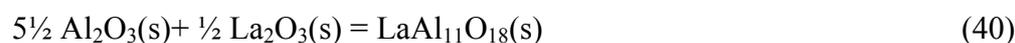


Tabelle 30: Charakteristika des Systems $\text{La}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ nach unterschiedlichen Autoren.

		Mizuno et al. [91]	Yamaguchi et al. [95]	Fritsche et al. [94]	Rolin et al. [93]	Bondar et al. [92]
$\text{LaAl}_{11}\text{O}_{18}$	Schmelztemperatur / K	2121	-	2268	2123	2223
$\text{LaAl}_{11}\text{O}_{18} - \text{LaAlO}_3$ Eutektikum	Solidustemperatur / K	2053	-	2033	2033	2103
	Zusammensetzung (Mol % La_2O_3)	22.5	-	-	-	23.8
LaAlO_3	Schmelztemperatur / K	2383	-	-	2423	2373
$\text{LaAlO}_3 - \text{La}_{10}\text{Al}_4\text{O}_{21}$ Eutektikum	Solidustemperatur / K	2113	-	-	-	2148
	Zusammensetzung (Mol % La_2O_3)	72.5	-	-	-	Eutektikum $\text{LaAlO}_3\text{-La}_2\text{O}_3$ 73.8
$\text{La}_{10}\text{Al}_4\text{O}_{21}$ (R-Phase)	Peritektische Temperatur / K	2163	1153	-	-	-
	Zersetzungstemperatur / K	2083	1328	-	-	-
	Zusammensetzung (Mol % La_2O_3)	82.5	71.4	-	-	-

Auf der Grundlage der von Mizuno et al. [91] und Bondar et al. [92] bestimmten Liquidus-Kurven konnten die Bildungs-Enthalpien und -Entropien der Phasen LaAlO₃ und LaAl₁₁O₁₈ (Gl. 39 und Gl. 40) von Wu et al. [98] durch Modellrechnungen bestimmt werden.

Einzelheiten zu den ermittelten thermodynamischen Daten in Ref. [18] und [91] sind dem Kap. 10.5 zu entnehmen.

10.2. Probenherstellung und Charakterisierung

Die Proben des Systems La₂O₃-Al₂O₃ wurden nach der in Teil 4. beschriebenen Pechini-Methode präpariert. Hierbei wurden als Nitratsalze La(NO₃)₃·6H₂O (Merck, min. 99.0%) und Al(NO₃)₃·9H₂O (Chempur, 98+%) eingesetzt.

Die chemische Zusammensetzung der Proben für die Verdampfungsuntersuchungen wurde auf der Grundlage des Phasendiagramms des quasi-binären Systems so ausgewählt, dass die Proben den unterschiedlichen Phasenräumen angehören. Die Ausgangszusammensetzung, die Auslagerungstemperatur und -zeit der in dem System La₂O₃-Al₂O₃ präparierten Proben sowie die durchgeführten Untersuchungen sind in Tabelle 31 angegeben.

Tabelle 31: Ausgangszusammensetzung der Proben des Systems La₂O₃-Al₂O₃, x , in Mol, die durchgeführten Untersuchungen sowie die Auslagerungstemperatur, T , und -zeit, t .

Probe	x		T	t	Untersuchungen
	$\frac{1}{2}$ La ₂ O ₃	$\frac{1}{2}$ Al ₂ O ₃			
LA 95	0.05	0.95	1673 K	4.5 h	XRD, KEMS
LA 70	0.30	0.70			XRD, KEMS
LA 25	0.75	0.25			XRD, KEMS

10.3. Durchführung der Verdampfungsuntersuchungen

Die Phasenzusammensetzung der Proben vor und nach den massenspektrometrischen Verdampfungsuntersuchungen wurde durch Röntgenbeugungsanalyse bestimmt.

Tabelle 32 zeigt eine Übersicht der an den Proben des Systems La₂O₃-Al₂O₃ durchgeführten Verdampfungsuntersuchungen. Die Phasenzusammensetzung der Proben nach den Verdampfungsmessungen, der Temperaturbereich der Messungen und die Zahl der Messpunkte sind für jede Probe aufgelistet.

Bei den Verdampfungsuntersuchungen wurde zu Beginn die höchste Temperatur der jeweiligen Messung eingestellt, diese Temperatur wurde für etwa 2-3 Stunden konstant gehalten bei gleichzeitiger Messung der Ionenintensitäten. Nach dieser Zeit waren die Intensitäten praktisch zeitlich konstant und die Messungen konnten begonnen werden. Hierbei wurde die Temperatur der Knudsenzelle schrittweise erniedrigt.

Tab. 32: Übersicht der an den Proben des Systems $\text{La}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ durchgeführten Verdampfungsuntersuchungen sowie Temperaturbereich der Messungen, ΔT , und Zahl der Messpunkte, n .

Probe	Phasenzusammensetzung nach der Verdampfung	Bez. der Messung	ΔT	n
LA 95	$\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{LaAl}_{11}\text{O}_{18}$	LaAl95a	2194 - 2256	10
LA 70	$\text{LaAl}_{11}\text{O}_{18} + \text{LaAlO}_3$	LaAl70a	1992 - 2104	11
LA 25	$\text{LaAlO}_3 + \text{La}_2\text{O}_3 + \text{La}(\text{OH})_3$	LaAl25a	2044 - 2177	13
La_2O_3	La_2O_3	LaO010914	1943 - 2255	20

10.4. Ergebnisse

10.4.1. Verdampfungsuntersuchungen mit der Methode der KEMS

Abbildung 51 zeigt die Röntgenbeugungsdiagramme der untersuchten Proben im System $\text{La}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ vor den massenspektrometrischen Messungen. Durch den Verdampfungsverlust während dieser Messungen wird die Phasenzusammensetzung der Proben nicht verändert.

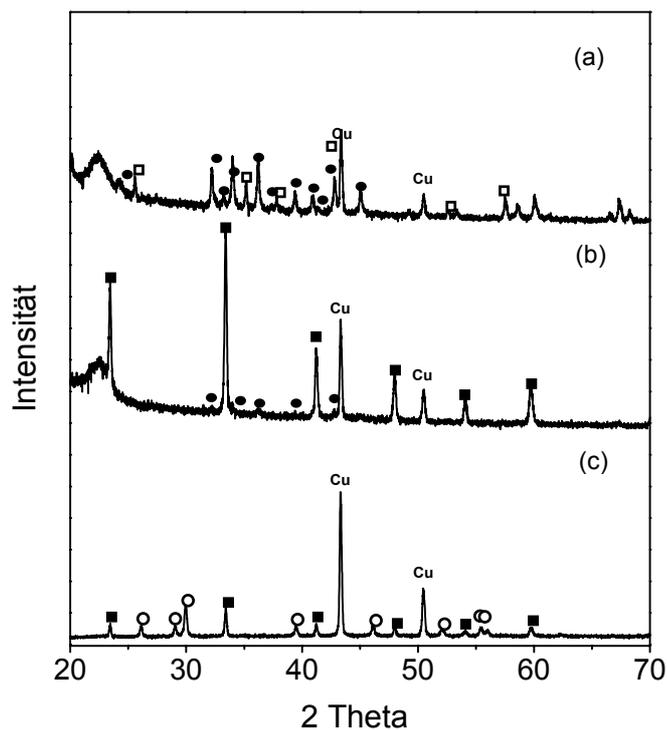


Abb. 51: Röntgenbeugungsdiagramme der Proben LA 95 (a), LA 70 (b) und LA 25 (c) vor den Verdampfungsuntersuchungen {■ - LaAlO_3 , ○ - La_2O_3 , □ - Al_2O_3 , ● - $\text{LaAl}_{11}\text{O}_{18}$ }.

10.4.1.1. Ionenspezies und Zuordnung der Ionen zu ihren neutralen Vorläufern

Während der Verdampfungsuntersuchungen der Proben des Systems $\text{La}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ konnten die Ionen La^+ , LaO^+ , Al^+ , AlO^+ und Al_2O^+ im Massenspektrum nachgewiesen werden. Die Al-haltigen Ionen wurden wegen ihrer geringen Häufigkeit nur im Massenspektrum der Proben LA 95 und LA 70 nachgewiesen. Die Verdampfungsuntersuchungen der Probe LA 95 erfolgten

im Vergleich zu Probe LA70 bei höheren Temperaturen. Hierdurch konnten bei der Untersuchung der Probe LA 70 keine Al₂O⁺-Ionen beobachtet werden. Der Temperaturbereich der Messungen wurde durch die zu den Proben gehörenden Solidustemperaturen begrenzt.

Die Zuordnung der während der Verdampfungsuntersuchungen beobachteten Ionen La⁺ und LaO⁺ zu den Gasspezies erfolgte auf gleicher Weise, wie das in Teil 5.4.2.1 beschrieben. Auf der Grundlage der Literatur [99] wurde eine einfache Ionisation der Al(g)- und Al₂O(g)-Spezies angenommen.

Tabelle 33 zeigt als Beispiel die Ionenintensitäten bei unterschiedlichen Temperaturen für Messung laAl95a von der Probe LA 95. Es wurden die Intensitäten der häufigsten Ionen im Massenspektrum gemessen. Die in Tabelle 33 angegebenen Ionenintensitäten wurden über die Isotopenhäufigkeitsverteilungen aus den jeweiligen gemessenen Intensitäten berechnet.

Tab. 33: Ionenintensitäten bei unterschiedlichen Temperaturen in s⁻¹ für Messung laAl95a der Probe LA 95.

<i>T</i> / K	La ⁺	LaO ⁺	Al ⁺	Al ₂ O ⁺
2262	4.12x10 ¹	1.04x10 ²	1.55x10 ³	4.53x10 ¹
2247	3.08x10 ¹	8.39x10 ¹	1.23x10 ³	3.39x10 ¹
2230	2.61x10 ¹	6.66x10 ¹	9.08x10 ²	2.10x10 ¹
2215	1.71x10 ¹	4.79x10 ¹	7.49x10 ²	1.78x10 ¹
2194	1.82x10 ¹	4.10x10 ¹	5.94x10 ²	1.02x10 ¹
2228	2.46x10 ¹	6.52x10 ¹	8.47x10 ²	2.00x10 ¹
2239	3.11x10 ¹	7.85x10 ¹	9.82x10 ²	2.92x10 ¹
2255	3.80x10 ¹	9.54x10 ¹	1.16x10 ³	3.65x10 ¹
2265	4.89x10 ¹	1.34x10 ²	1.49x10 ³	4.60x10 ¹
2228	2.69x10 ¹	6.70x10 ¹	8.70x10 ²	2.29x10 ¹

10.4.1.2. Partialdrücke

Die Partialdrücke von LaO(g), Al(g) und Al₂O(g) wurden über Gl. 3 berechnet. Hierbei wurden die in Kap. 2.2.2 angegebenen Werte für die Ionisierungsquerschnitte der Gasspezies verwendet. Die Partialdrücke der Spezies O(g) und O₂(g) konnten über Gl. 7 (s. Kap. 2.2) unter der Annahme einer kongruenten Verdampfung berechnet werden. Für die Probe LA25 wurde angenommen, dass diese Gasspezies nur durch die Verdampfung von La₂O₃ gebildet werden. Abbildung 52 zeigt als Beispiel im Einzelnen das Ergebnis der Partialdruckbestimmung für die Probe LA 70 bei unterschiedlichen Temperaturen. Die in der Tabelle A5 für jede Messung gezeigten Gleichungen der Partialdrücke resultierten durch eine Ausgleichsrechnung nach der Methode der kleinsten Quadrate.

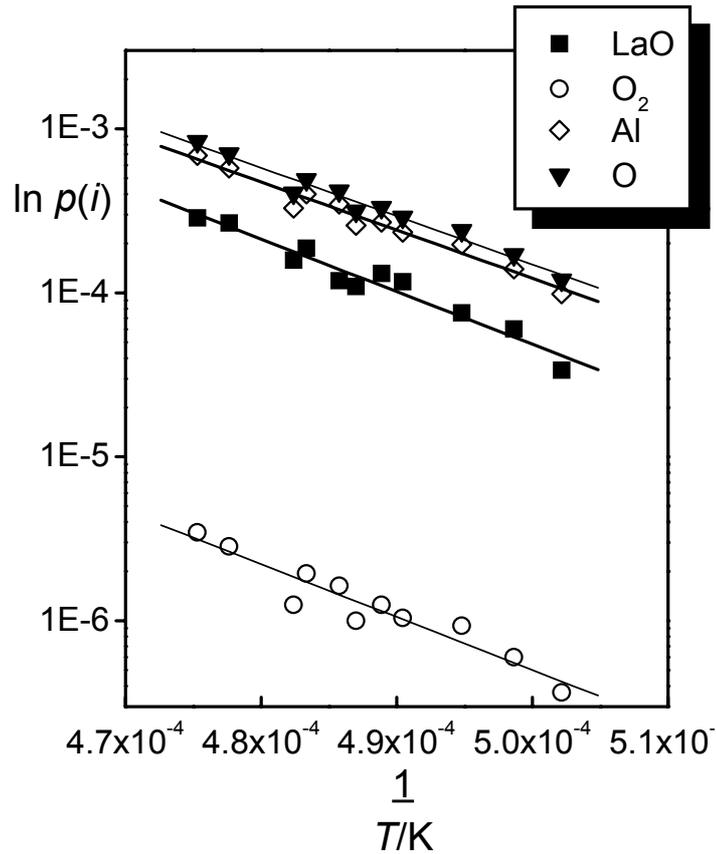


Abb. 52: Temperaturabhängigkeit der Partialdrücke von den Gasspezies über der Probe LA 70 während der Messung LaAl70a.

10.4.1.3. Chemische Aktivitäten im System $\text{La}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$

Die bestimmten Partialdrücke von $\text{O}_2(\text{g})$ und $\text{LaO}(\text{g})$ über reinem La_2O_3 sowie über den untersuchten Proben wurden für die Berechnung der chemischen Aktivität von La_2O_3 nach Gl. 41 verwendet.

$$a(\text{La}_2\text{O}_3) = \frac{[\{p(\text{LaO})\}^2 \cdot p(\text{O}_2)]^{\text{LA}}}{[\{p(\text{LaO})\}^2 \cdot p(\text{O}_2)]^{\text{La}_2\text{O}_3}} \quad (41)$$

Die Berechnung der chemischen Aktivität von Al_2O_3 in den drei Phasenräumen des Systems $\text{La}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ (vgl. Abb. 50) erfolgte auf der Grundlage der chemischen Aktivität von La_2O_3 über die Gibbs-Duhem-Gleichung. Für die Reaktionen 39 und 40 gelten die folgenden Beziehungen:

$$\Delta_r G^\circ(\text{LaAl}_{11}\text{O}_{18}) = -RT \ln \frac{a(\text{LaAl}_{11}\text{O}_{18})}{[a(\text{La}_2\text{O}_3)]^{0.5} [a(\text{Al}_2\text{O}_3)]^{5.5}} \quad (42)$$

$$\Delta_r G^\circ(\text{LaAlO}_3) = -RT \ln \frac{a(\text{LaAlO}_3)}{[a(\text{La}_2\text{O}_3)]^{0.5} [a(\text{Al}_2\text{O}_3)]^{0.5}} \quad (43)$$

Zuerst wurde die freie Reaktionsenthalpie von $\text{LaAl}_{11}\text{O}_{18}$ nach Gl. 42 im Phasenbereich $\{\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{LaAl}_{11}\text{O}_{18}\}$ mit $a(\text{Al}_2\text{O}_3) = 1$ (s. Abb. 50) bestimmt. Mit Hilfe des Wertes von

$\Delta_r G^\circ(\text{LaAl}_{11}\text{O}_{18})$ konnte im benachbarten Phasenraum $\{\text{LaAl}_{11}\text{O}_{18} + \text{LaAlO}_3\}$ über Gl. 42 die chemische Aktivität von Al₂O₃ berechnet werden. Die so erhaltene Aktivität von Al₂O₃ wurde für die Berechnung von $\Delta_r G^\circ(\text{LaAlO}_3)$ im Phasenraum $\{\text{LaAl}_{11}\text{O}_{18} + \text{LaAlO}_3\}$ gemäß Gl. 43 benutzt. Der so ausgewertete Wert von $\Delta_r G^\circ(\text{LaAlO}_3)$ und $a(\text{La}_2\text{O}_3) = 1$ in Phasenraum $\{\text{LaAlO}_3 + \text{La}_2\text{O}_3\}$ ergaben über Gl. 43 den Wert von $a(\text{Al}_2\text{O}_3)$ in diesem Raum. Die Werte der chemischen Aktivitäten von La₂O₃ und Al₂O₃ in den untersuchten Phasenräumen des Systems La₂O₃-Al₂O₃ sind in Tabelle 34 angegeben.

Tabelle 34: Chemische Aktivitäten von La₂O₃ und Al₂O₃ in den Proben des Systems La₂O₃ - Al₂O₃ bei 2060 K.

Probe	Phasenraum	Messung	$a(\text{La}_2\text{O}_3)$	$a(\text{Al}_2\text{O}_3)$
LA 95	$\{\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{LaAl}_{11}\text{O}_{19}\}$	LaAl95a	$5.26(\pm 2.21) \times 10^{-6}$	1.00
LA 70	$\{\text{LaAl}_{11}\text{O}_{19} + \text{LaAlO}_3\}$	LaAl70a	$8.34(\pm 3.50) \times 10^{-5}$	$7.78(\pm 0.66) \times 10^{-1}$
LA 25	$\{\text{LaAlO}_3 + \text{La}_2\text{O}_3\}$	LaAl25a	$3.46(\pm 1.45) \times 10^{-1}$	$1.18(\pm 0.44) \times 10^{-4}$
	$\{\text{LaAlO}_3 + \text{La}_2\text{O}_3\}$		1.00	$6.49(\pm 2.41) \times 10^{-5}$

10.5. Diskussion

Proben des Systems La₂O₃-Al₂O₃ verdampfen inkongruent, wobei La₂O₃ in den Proben abgereichert wird (s. Abb. 52). Jedoch wurden die Bedingungen der massenspektrometrischen Verdampfungsuntersuchungen so ausgewählt, dass sich während dieser Untersuchungen die Phasenzusammensetzung der Proben nicht veränderte. Die Bildung der La₁₀Al₄O₂₁-Phase wurde nicht beobachtet.

Die Partialdrücke der häufigsten Gasspezies über den Proben des Systems La₂O₃-Al₂O₃ sowie die chemischen Aktivitäten von beiden Oxiden wurden in diesen Proben bestimmt.

Auf der Grundlage der chemischen Aktivitäten von La₂O₃ und Al₂O₃ konnten die freien Bildungsenthalpien der Phasen LaAlO₃ und LaAl₁₁O₁₈ gemäß Gl. 39 und Gl. 40 berechnet werden. Die freie Bildungsenthalpie der Phase LaAl₁₁O₁₈ beträgt bei 2060 K $\Delta_f G^\circ_{2060} = -104.1 \pm 3.0 \text{ kJ}\cdot\text{Mol}^{-1}$. Der Wert weicht deutlich von dem nach Wu et al. [98] ab. Nach den Autoren beträgt $\Delta_f G^\circ_{2060} = -77.1 \text{ kJ}\cdot\text{Mol}^{-1}$.

Der Wert der freien Bildungsenthalpie der LaAlO₃-Phase (Gl. 39) wurde zu $\Delta_f G^\circ_{2060} = -82.6 \pm 2.70 \text{ kJ}\cdot\text{Mol}^{-1}$ berechnet.

Auf der Grundlage der bestimmten freien Bildungsenthalpien der Phase LaAlO₃ war es möglich die Bildungsentropie dieser Phase bei 2060 K zu bestimmen. Bei der Berechnung wurde der von Kanke et al. bestimmte Wert der Bildungsenthalpie dieser Phase eingesetzt. Mit der Annahme, dass die Bildungsenthalpie und Bildungsentropie der Phase LaAlO₃ von der Temperatur unabhängig sind, konnte gemäß Gl. 14 die Temperaturabhängigkeit der freien Bildungsenthalpie berechnet werden (Gl. 44).

$$\Delta_f G^\circ(T) = -63.2(\pm 2.52) - 0.0094(\pm 0.0018) \cdot T \quad [\text{kJ}\cdot\text{Mol}^{-1}] \quad (44)$$

Tabelle 35 gibt die Werte der bestimmten thermodynamischen Funktionen für die Phase LaAlO_3 im Vergleich mit der Referenz an. Zusätzlich wurden die freien Bildungsenthalpien dieser Phase bei 1000 K gezeigt. Die in der vorliegenden Dissertation berechnete Bildungsentropie der Perowskitphase erreicht einen Wert von $\Delta_f S^\circ = 9.4 \pm 1.8 \text{ J Mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$.

Tab. 35: Die Bildungsenthalpie, $\Delta_f H^\circ$, die Bildungsentropie, $\Delta_f S^\circ$, und die freie Bildungsenthalpie von LaAlO_3 nach den Reaktionen (Gl. 39 und 40) nach der vorliegenden Arbeit sowie nach Kanke et al. [18] und Wu et al. [98].

Ref. (Temperatur der Mess.)	$\Delta_f H^\circ / \text{kJ} \cdot \text{Mol}^{-1}$	$\Delta_f S^\circ / \text{J} \cdot \text{Mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$	$\Delta_f G^\circ_{1000 \text{ K}} / \text{kJ} \cdot \text{Mol}^{-1}$
Diese Arbeit (2060 K)	-	9.4 ± 1.8	-72.6 ± 16.2
Wu et al. [98]	-40.4	8.2	-48.6
Kanke et al. [18] (977 K)	-63.17 ± 2.52	-7.11	-56.1

11. Untersuchungen zum System $\text{Mn}_x\text{O}_y\text{-ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$

11.1. Einführende Betrachtungen zum System $\text{Mn}_x\text{O}_y\text{-ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$

Mit Yttrium stabilisiertes kubisches Zirkonoxid, YSZ, wird zur Zeit als Festelektrolyt in der SOFC-Technik eingesetzt [2]. Die Sauerstoffionenleitfähigkeit hängt stark von der Yttrium-Konzentration und von der Temperatur ab. Im Temperaturbereich 1073 K – 1273 K wird die höchste Leitfähigkeit beim Zusatz von 8 mol % Y_2O_3 (8YSZ) erreicht [101]. Wie Abb. 53 zeigt [102], wird das Phasendiagramm des Systems $\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$ von unterschiedlichen Autoren mit voneinanderabweichenden Phasengrenzen angegeben. Bei der für die Herstellung des Elektrolyten eingestellten Temperatur (etwa 1700 K) wird 8YSZ kubisch und im Temperaturbereich 1273 K – 773 K kann YSZ dem zweiphasigen Phasenraum {kubisch + tetragonal} angehören. Durch die Alterung des Materials bei 1273 K wird eine Erniedrigung der Ionenleitfähigkeit von YSZ beobachtet [101]. Dies wird oft durch die Bildung der tetragonalen Phase erklärt.

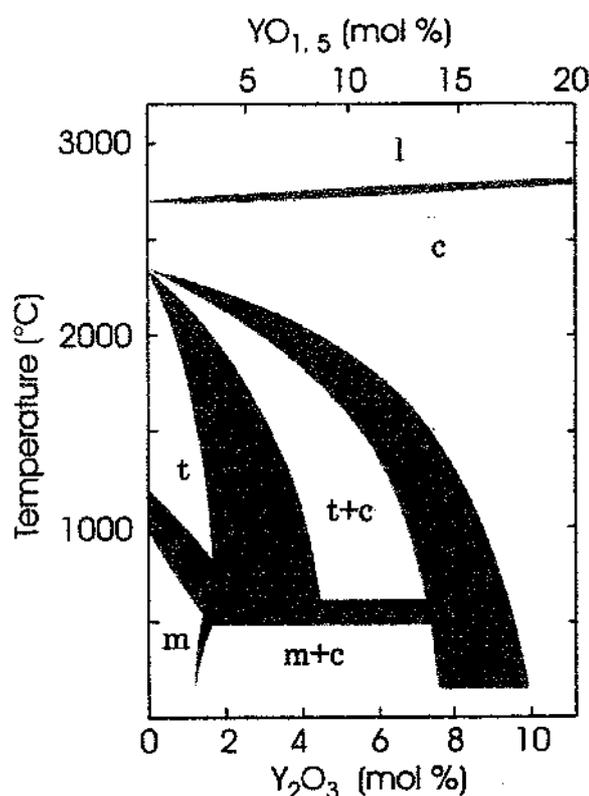


Abb. 53: Das Phasendiagramm des Systems $\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$. Die schattierten Bereiche zeigen den Verlauf der Phasengrenzen nach unterschiedlichen Autoren [102].

Perowskite auf der Basis von LaMnO_3 werden generell als Kathodenwerkstoff in der SOFC-Technologie eingesetzt und die Diffusion von Mn aus der Kathode in den Elektrolyten ist gut bekannt [103]. Diese Diffusion wurde von vielen Autoren untersucht (z.B. Ref. [104, 105]). Die thermodynamischen Aspekte der Reaktivität von YSZ mit den Perowskiten auf Basis von LaMnO_3 wurden von Yokokawa et al. [106] diskutiert. Die besonders starke Mn-Diffusion zu YSZ aus der Kathode der Brennstoffzelle wird durch die Reduktion von Mn^{+3} zu Mn^{+2} erklärt [107]. Die ungewöhnliche Wertigkeit von Mn^{+3} in der Perowskitphase LaMnO_3 und die Reduktion eines Teils der Mn-Kationen zu Mn^{+2} in der YSZ-Phase beschleunigen den

Diffusionsprozess aus dem Kathodenmaterial. Die Werkstoffe auf Basis von $LaMnO_3$ reagieren mit YSZ, wobei die $La_2Zr_2O_7$ -Phase gebildet wird. Ausführliche Betrachtungen zur Diffusion von Mn zwischen $(La,Sr)MnO_3$ und YSZ sowie zur Bildung der $La_2Zr_2O_7$ -Phase sind Ref. [108] zu entnehmen.

Die Grenzlöslichkeit von Mn in der YSZ-Phase erreicht ihren maximalen Wert von etwa 15 mol % bei 1773 K [109, 110, 111, 112]. YSZ mit Zusatz von 2 mol % Mn wird nach dem Auslagern bei 1673 K kubisch [111] im Gegensatz zu YSZ ohne Zusatz von Mn, das zum Teil in tertagonaler Struktur kristallisiert [113]. Die Konzentration von Mn mit der Wertigkeit +2 und +3 in YSZ wurde in Ref. [113, 114, 107] bestimmt.

Um den Vorteil einer gemischten Ionen- und Elektronenleitfähigkeit zu nutzen, werden Keramiken der Zusammensetzung $\{(La,Sr)MnO_3+YSZ\}$ als Kathodenwerkstoff untersucht [115]. Thampi et al. [116] berichtet, dass die elektrochemischen Reaktionen durch Mn an der YSZ-Grenzfläche katalytisch beschleunigt werden. Gleichzeitig wird eine Erniedrigung der Überspannung beim Betrieb der Zelle beobachtet.

Die Sublimation von Y_2O_3 und ZrO_2 wurde von Marushkin et al. untersucht [117]. Die Verdampfungsuntersuchungen erfolgten im Temperaturbereich 2550-2900 K nach der Methode der KEMS. Die Verdampfung dieser Oxide erfolgt durch die Bildung der Spezies $MO(g)$, $MO_2(g)$ und $O_2(g)$.

Das an Luft vorliegende Mn_3O_4 wird bei hohen Temperaturen und bei niedrigem Sauerstoffpartialdruck zu MnO reduziert. Diese Reduktion von Mangan wurde in mehreren Arbeiten untersucht [118, 119, 120, 121].

Die Verdampfung der Manganoxide wurde mittels der Knudsen-Effusionsmassenspektrometrie von Kazenas et al. [122] sowie von Tshizhikov et al. [123] untersucht. Die Verdampfung erfolgt durch die Bildung der Spezies $Mn(g)$, $MnO(g)$ und $O_2(g)$.

11.2. Probenherstellung und Charakterisierung

Tabelle 36: Ausgangszusammensetzung der Proben $(Zr_{0.85}Y_{0.15})_{1-x}Mn_xO_{1.92-8}$ sowie die an den Proben durchgeführten Untersuchungen.

Probe	x(MnO)	Untersuchung
8YSZ02Mn	0.02	XRD, REM/EDX, ICP/OES, KEMS
8YSZ04Mn	0.04	XRD, REM/EDX, ICP/OES, KEMS
8YSZ06Mn	0.06	XRD, REM/EDX, ICP/OES ^{a)} , KEMS
8YSZ08Mn	0.08	XRD, REM/EDX, ICP/OES ^{a)} , KEMS
8YSZ10Mn	0.10	XRD, REM/EDX, ICP/OES, KEMS
8YSZ12Mn	0.12	XRD, REM/EDX, ICP/OES, KEMS
8YSZ15Mn	0.15	XRD, REM/EDX, ICP/OES, KEMS
8YSZ18Mn	0.18	XRD, REM/EDX, KEMS, ICP/OES ^{b)}
8YSZ25Mn	0.25	XRD, REM/EDX

^{a)} chemische Analyse nur an der Probe vor den Verdampfungsuntersuchungen

^{b)} chemische Analyse nur an der Probe nach den Verdampfungsuntersuchungen

Die Proben der Zusammensetzung $(\text{Zr}_{0.85}\text{Y}_{0.15})_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_{1.92-8}$ wurden aus kommerziellem 8YSZ-Pulver der Fa. Tosoh sowie MnO der Fa. Heraeus (99%) durch Mischen in Azeton und zweimaligem Pressen zu Tabletten und Auslagern bei 1673 K präpariert. Nach dem ersten Auslagern über 16 h wurden die Proben im Achatmörser homogenisiert, zu Tabletten gepresst und erneut über 32 h ausgelagert. Vor dem Mischen wurde das 8YSZ-Pulver bei 1073 K über 8 h kalziniert, um den Binder zu verdampfen. Die Ausgangszusammensetzung aller Proben ist in Tab. 36 zusammengestellt.

Die Phasenzusammensetzung aller präparierten Proben wurde durch Röntgenbeugungsanalyse bestimmt. An den Proben 8YSZ18Mn und 8YSZ25Mn erfolgte zusätzlich Mikrobereichsanalytik mit REM/EDX. Hierdurch konnte die Grenzlöslichkeit von Mn in der 8YSZ-Phase bestimmt werden.

11.3. Durchführung der Verdampfungsuntersuchungen

Die Verdampfungsuntersuchungen erfolgten ähnlich, wie in Kap. 5.3 beschrieben. Die Messungen mit der Methode der Knudsen-Effusionsmassenspektrometrie erfolgten direkt nach dem Erreichen der eingestellten Temperatur der Knudsenzelle, ohne zu warten bis die Ionenintensitäten zeitunabhängig wurden. Die Proben wurden vor und nach den massenspektrometrischen Messungen durch Röntgenbeugungsuntersuchungen charakterisiert. Tabelle 37 zeigt eine Übersicht der an den $(\text{Zr}_{0.85}\text{Y}_{0.15})_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_{1.92-8}$ -Proben durchgeführten Verdampfungsuntersuchungen. Die Phasenzusammensetzung der Proben sowie der Temperaturbereich der Messungen, die Zahl der Messpunkte und die Bezeichnung der Proben sind aufgelistet.

Während der Messungen 8ysz10mna, 8ysz10mnb und 8ysz10mnc der Probe 8YSZ10Mn konnten die Intensitäten der MnO^+ -Ionen wegen des hohen Untergrundes nicht gemessen werden.

Tab. 37: Übersicht der an Proben der Zusammensetzung $(\text{Zr}_{0.85}\text{Y}_{0.15})_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_{1.92-8}$ durchgeführten Verdampfungsuntersuchungen sowie Temperaturbereich der Messungen, ΔT , und Zahl der Messpunkte, n .

Probe	x	Phasenzus. nach der Verdampfung	Bezeichnung der Messung	$\Delta T/\text{K}$	n
MnO(s)	-	MnO	mno011016	1556 - 1687	18
			mno011124	1599 - 1749	11
			mno011125	1535 - 1782	17
8YSZ02Mn	0.02	8YSZ	8ysz02mna	1670 - 1833	13
			8ysz02mnb	1694 - 1858	13
8YSZ04Mn	0.04	8YSZ	8ysz04mna	1679 - 1838	16
			8ysz04mnb	1668 - 1834	13

Tab. 37: Fortsetzung

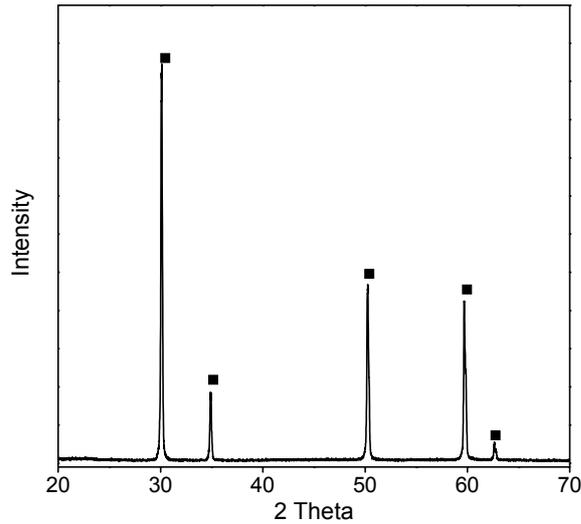
Probe	x	Phasenzus. nach der Verdampfung	Bezeichnung der Messung	$\Delta T/K$	n
8YSZ06Mn	0.06	8YSZ	8ysz06mna	1709 - 1851	11
			8ysz06mnb	1694 - 1824	15
			8ysz06mnc	1683 - 1822	15
8YSZ08Mn	0.08	8YSZ	8ysz08mna	1661- 1806	12
			8ysz08mnb	1674 - 1810	15
			8ysz08mnaa	1670 - 1789	10
8YSZ10Mn	0.10	8YSZ	8ysz10mna	1669 - 1790	10
			8ysz10mnb	1666 - 1797	14
			8ysz10mnc	1649 - 1765	14
			8ysz10amna	1539 - 1716	18
			8ysz10amnb	1614 - 1733	13
8YSZ12Mn	0.12	8YSZ	8ysz12mna	1652 - 1770	13
			8ysz12mnb	1546 - 1730	18
			8ysz12mnc	1562 - 1743	17
8YSZ15Mn	0.15	8YSZ + MnO	8ysz15mna	1545 - 1726	18
			8ysz15mnb	1545 - 1716	16
			8ysz15mnc	1548 - 1728	18
8YSZ18Mn	0.18	8YSZ + MnO	8ysz18mna	1641 - 1759	13
			8ysz18mnb	1619 - 1736	13

11.4. Ergebnisse

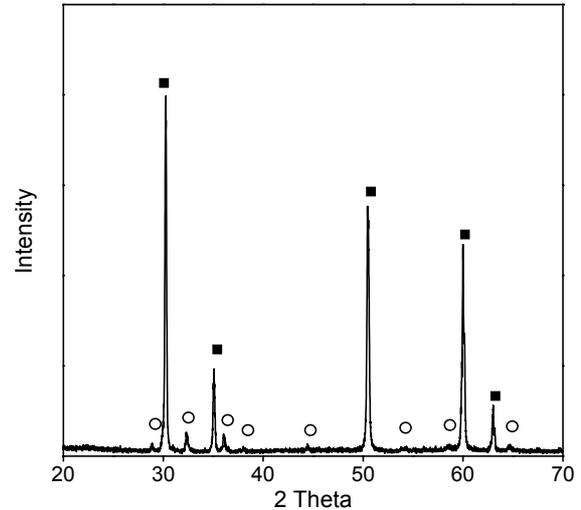
11.4.1. Phasenuntersuchungen bei 1673 K

Die Phasenzusammensetzung der Proben der Zusammensetzung $(Zr_{0.85}Y_{0.15})_{1-x}Mn_xO_{1.92-8}$ nach dem Auslagern wurde durch Röntgenbeugung bestimmt. Die Proben, die weniger als 12 mol % Mn enthielten, waren einphasig. Die 8YSZ-Phase lag als einzige Phase in der Proben vor. In den Proben 8YSZ12Mn, 8YSZ15MN, 8YSZ18Mn und 8YSZ25 konnte zusätzlich die Phase Mn_3O_4 identifiziert werden. In Abb. 54 und Abb. 55 sind beispielhaft die Röntgenbeugungsdiagramme der Proben 8YSZ04Mn und 8YSZ25Mn angegeben.

Durch Mikrobereichsanalytik konnte die Grenzlöslichkeit von Mn in den Proben 8YSZ18Mn und 8YSZ25Mn bestimmt werden. Die maximale Löslichkeit von Mn beträgt 11.3 (± 1.0) mol %. Die Mikrostruktur der beiden Proben ist in Abb. 56 und Abb. 57 abgebildet. In den Proben liegen 8YSZ als Hauptphase und Manganoxid als Nebenphase vor. Die durch REM/EDX bestimmte chemische Zusammensetzung der Hauptphase in den untersuchten Proben ist Tab. 38 zu entnehmen.



Ab. 54: Röntgenbeugungsdiagramm der Probe YSZ04Mn nach dem Auslagern bei 1673 K über 48 h {■ - 8YSZ}.



Ab. 55: Röntgenbeugungsdiagramm der Probe 8YSZ25Mn nach dem Auslagern bei 1673 K über 48 h {■ - 8YSZ, ○ - Mn_3O_4 }.

Tab. 38: Mit der analytischen Elektronenmikroskopie (REM/EDX) bestimmte chemische Zusammensetzung (At.%) der 8YSZ-Phase in den Proben 8YSZ18Mn und 8YSZ25Mn.

Probe	$x(Mn)$ in YSZ
8YSZ18Mn	0.11
	0.10
	0.11
Mittelwert:	0.11 ± 0.01
8YSZ25Mn	0.11
	0.12
	0.13
Mittelwert:	0.12 ± 0.01

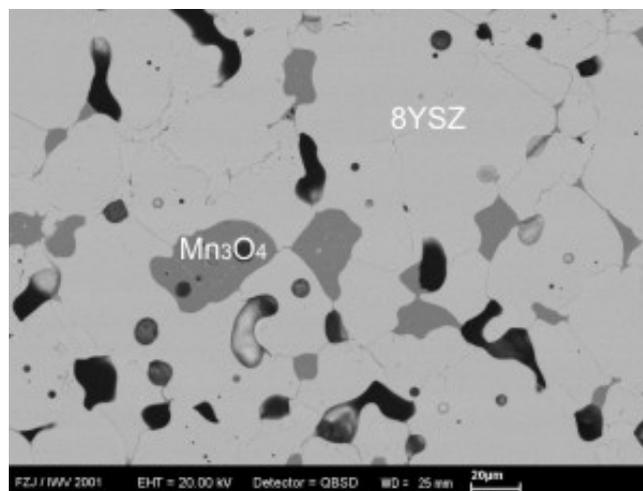


Abb. 56: : Mikrostruktur der bei 1673 K über 48 h ausgelagerten Probe 8YSZ18Mn.

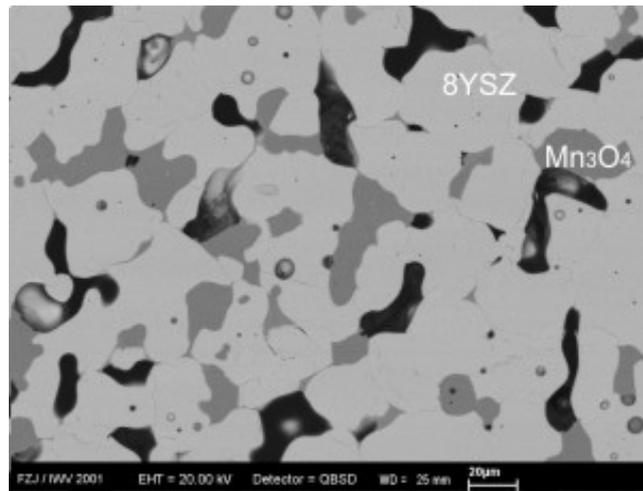


Abb. 57: Mikrostruktur der bei 1673 K über 48 h ausgelagerten Probe 8YSZ25Mn.

11.4.2. Verdampfungsuntersuchungen

Die chemische Zusammensetzung der Proben vor und nach den massenspektrometrischen Verdampfungsuntersuchungen wurde durch ICP-OES bestimmt. Das Material der Probe 8YSZ18Mn vor den Verdampfungsuntersuchungen und der Proben 8YSZ06Mn sowie 8YSZ08Mn danach konnte wegen der zu geringen Menge nicht untersucht werden. In Tabelle 39 sind die Ergebnisse der ICP/OES-Untersuchung angegeben. Die Proben nach den Verdampfungsuntersuchungen zeigten eine Abreicherung von MnO.

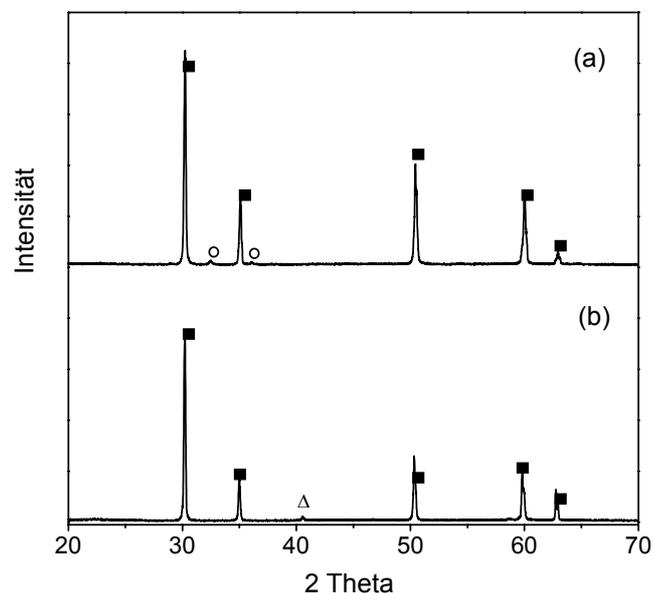


Abb. 58: Röntgenbeugungsdiagramm der Probe 8YSZ18Mn vor (a) und nach den Verdampfungsuntersuchungen (b) {■ – 8YSZ, ○ – Mn_3O_4 , Δ - MnO}.

Die mögliche Änderung der Phasenzusammensetzung der Proben durch die Verdampfungsuntersuchungen wurde durch Röntgenbeugung überprüft. Eine Änderung der Phasenzusammensetzung konnte für die Proben 8YSZ12Mn, 8YSZ15Mn und 8YSZ18Mn beobachtet werden (s. Tab. 37). Die Probe 8YSZ12Mn war nach den Verdampfungsuntersuchungen einphasig. Diese Änderung ist durch den Verlust von MnO durch Verdampfung zu erklären, wie die Analyseergebnisse in Tab. 39 zeigen. In den Proben 8YSZ15Mn und 8YSZ18Mn lag die Phase MnO anstelle von Mn_3O_4 vor. Die Reduktion des Manganoxids erfolgte in der Kundensenzelle bei niedrigem Sauerstoffpartialdruck und bei hohen Temperaturen. Abbildung 58 zeigt die Röntgenbeugungsdiagramme der Probe 8YSZ18Mn vor und nach den massenspektrometrischen Untersuchungen.

Tab. 39: Mn-Gehalt (mol %) in den Proben der Zusammensetzung $(Zr_{0.85}Y_{0.15})_{1-x}Mn_xO_{1.92-8}$ sowie die Phasenzusammensetzung der Proben vor und nach den massenspektrometrischen Verdampfungsuntersuchungen. Der relative Fehler beträgt $\pm 3\%$.

Probe	vor Verdampfung		nach Verdampfung	
	Phasenzusammensetzung	$x(Mn)$	Phasenzusammensetzung	$x(Mn)$
8YSZ02Mn	8YSZ	2.09	8YSZ	1.98
8YSZ04Mn	8YSZ	3.92	8YSZ	3.64
8YSZ06Mn	8YSZ	5.75	8YSZ	-
8YSZ08Mn	8YSZ	7.45	8YSZ	-
8YSZ10Mn	8YSZ	8.54	8YSZ	8.61
8YSZ12Mn	8YSZ + Mn_3O_4	11.1	8YSZ	10.9
8YSZ15Mn	8YSZ + Mn_3O_4	13.9	8YSZ + MnO	13.5
8YSZ18Mn	8YSZ + Mn_3O_4	-	8YSZ + MnO	16.1

11.4.2.1. Ionenspezies und Zuordnung der Ionen zu ihren neutralen Vorläufern

Im Massenspektrum über den Proben des Systems $Zr_{0.85}Y_{0.15}O_{1.92}-Mn_xO_y$ konnten die Ionen Mn^+ , MnO^+ und O_2^+ nachgewiesen werden. Die Ionen wurden durch ihre Masse, die Isotopenverteilung und das Unterbrechen des Molekularstrahles mit dem Abschatter identifiziert. Nach Smoes et al. [124] sowie nach Kazenas et al. [122] entstehen die genannten Ionen durch einfache Ionisation. Tabelle 40 zeigt als Beispiel die Ionenintensitäten bei unterschiedlichen Temperaturen für die Messung 8ysZ06mnc der Probe 8YSZ06Mn. Es wurden die Intensitäten der häufigsten Ionen im Massenspektrum gemessen. Die in Tabelle 40 angegebenen Ionenintensitäten wurden über die Isotopenhäufigkeitsverteilung aus den jeweiligen gemessenen Intensitäten berechnet.

Tab. 40: Ionenintensitäten bei unterschiedlichen Temperaturen in s^{-1} im Massenspektrum der Probe 8YSZ06Mn während der Messung 8ysz06mnc sowie die Zuordnung der beobachteten Ionen zu ihren neutralen Vorläufern.

T / K	$\text{O}_2(\text{g})$ O_2^+	$\text{Mn}(\text{g})$ Mn^+	$\text{MnO}(\text{g})$ MnO^+
1822	1.85×10^3	1.80×10^4	1.41×10^2
1811	1.39×10^3	1.51×10^4	90.5
1800	1.05×10^3	1.26×10^4	52.2
1783	8.05×10^2	1.02×10^4	39.5
1770	6.73×10^2	8.68×10^3	41.4
1752	6.04×10^2	6.98×10^3	34.4
1741	-	4.74×10^3	22.1
1692	2.60×10^2	2.83×10^3	8.6
1687	2.56×10^2	2.61×10^3	11.7
1683	2.01×10^2	2.54×10^3	8.1
1799	9.71×10^2	1.16×10^4	56.5
1765	5.81×10^2	7.72×10^3	33.8
1713	3.24×10^2	3.81×10^3	12.2
1814	1.10×10^3	1.40×10^4	70.4
1739	4.07×10^2	5.21×10^3	24.7

11.4.2.2. Partialdrücke

Die Partialdrücke $p(i)$ der Spezies i konnten über Gl. 3 (s. Kap. 2.2) berechnet werden. Hierbei wurden die in Kap. 2.2.2 angegebenen Werte für die Ionisierungsquerschnitte der entsprechenden Gasspezies (i) verwendet. Die in Tabelle A6 angegebenen Gleichungen für die Partialdrücke resultieren aus der Methode der kleinsten Fehlerquadrate für jede der 26 voneinander unabhängigen Messungen. Tabelle A6 zeigt die Ergebnisse für die häufigsten Gasspezies.

Abbildung 59 zeigt als Beispiel im Einzelnen das Ergebnis der Partialdruckbestimmung für die Probe $(\text{Zr}_{0.85}\text{Y}_{0.15})_{0.88}\text{Mn}_{0.06}\text{O}_{1.92-\delta}$ bei unterschiedlichen Temperaturen.

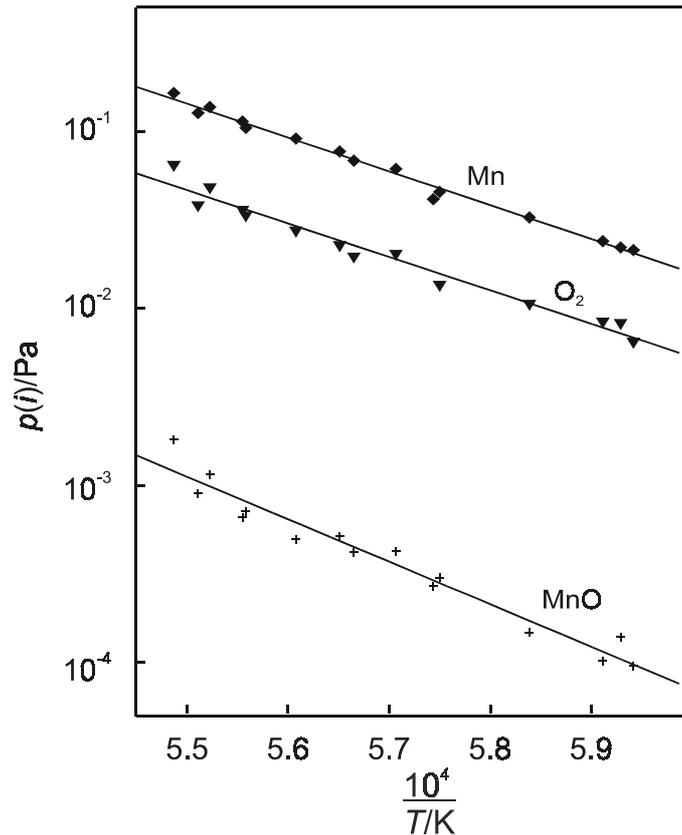


Abb. 59: Temperaturabhängigkeit der Partialdrücke der Gasspezies über der Probe $(Zr_{0.85}Y_{0.15})_{0.88}Mn_{0.06}O_{1.92-\delta}$ während der Messung 8ysz06mnc.

11.4.2.3. Chemische Aktivitäten im System $Zr_{0.85}Y_{0.15}O_{1.92}$ - Mn_xO_y

Für die Bestimmung der chemischen Aktivität von MnO wurden als Referenzmaterial die zweiphasigen Proben 8YSZ15Mn und 8YSZ18Mn verwendet. Die Auswertung erfolgte auf der Grundlage der folgenden Gleichgewichte:



wobei \underline{MnO} bedeutet, dass dieses Oxid sowohl in reiner Form als auch als Komponente in Mischoxiden vorliegen kann. Die Berechnung der chemischen Aktivität erfolgte über die Beziehungen:

$$a(MnO) = \frac{\{I(MnO^+)\}^{8YSZ}}{\{I(MnO^+)\}^{MnO}} \text{ und} \quad (47)$$

$$a(MnO) = \frac{\{I(Mn^+) \cdot I(O_2^+)^{1/2}\}^{8YSZ}}{\{I(Mn^+) \cdot I(O_2^+)^{1/2}\}^{MnO}}. \quad (48)$$

Die Bezeichnung 8YSZ gehört zu den Ionenintensitäten der Proben des Systems $Zr_{0.85}Y_{0.15}O_{1.92}$ - Mn_xO_y und die Bezeichnung MnO kennzeichnet die mittleren Ionenintensitäten im Massenspektrum von Proben 8YSZ15Mn und 8YSZ25 Mn. Der Grund für die Bestimmung der

chemischen Aktivität von MnO durch Vergleich mit den zweiphasigen Proben 8YSZ15Mn und 8YSZ18Mn wird in der Diskussion erklärt.

Aus den im Temperaturbereich zwischen 1535 K und 1858 K durchgeführten Messungen wurden durch Interpolation die Ionenintensitäten bei 1700 K ausgewertet und daraus über Gl. 47 – 48 die chemischen Aktivitäten von MnO berechnet. Die erhaltenen Mittelwerte und ausgewählten Werte sind für die untersuchten Proben in Tab. 41 angegeben.

Tabelle 41: Chemische Aktivität von MnO nach Gl. 45 und Gl. 46 in den Proben des Systems $\text{Zr}_{0.85}\text{Y}_{0.15}\text{O}_{1.92}\text{-Mn}_x\text{O}_y$ bei 1700 K.

Probe	Messung	a(MnO) nach Gl. 45	a(MnO) nach Gl. 46
8YSZ02Mn	8ysz02mna	7.60×10^{-2}	5.01×10^{-2}
	8ysz02mnb	4.40×10^{-2}	4.83×10^{-2}
	Mittelwert:	$5.46(\pm 1.45) \times 10^{-2}$	
8YSZ04Mn	8ysz04mna	1.26×10^{-1}	1.07×10^{-1}
	8ysz04mnb	1.28×10^{-1}	1.19×10^{-1}
	Mittelwert:	$1.20(\pm 0.09) \times 10^{-1}$	
8YSZ06Mn	8ysz06mna	1.98×10^{-1}	1.82×10^{-1}
	8ysz06mnb	1.62×10^{-1}	1.82×10^{-1}
	8ysz06mnc	1.75×10^{-1}	1.79×10^{-1}
	Mittelwert:	$1.79(\pm 0.12) \times 10^{-1} \pm 0.01$	
8YSZ08Mn	8ysz08mna	4.22×10^{-1}	3.07×10^{-2}
	8ysz08mnb	2.51×10^{-1}	2.57×10^{-1}
	8ysz08mnaa	2.47×10^{-1}	2.19×10^{-1}
	Mittelwert:	$2.84(\pm 0.73) \times 10^{-1}$	
8YSZ10Mn	8ysz10mna	-	4.30×10^{-1}
	8ysz10mnb	-	4.09×10^{-1}
	8ysz10mnc	-	3.56×10^{-1}
	8ysz10amna	6.26×10^{-1}	4.70×10^{-1}
	8ysz10amnb	5.63×10^{-1}	5.15×10^{-1}
	Mittelwert:	$4.36(\pm 1.86) \times 10^{-1}$	
8YSZ12Mn	8ysz12mna	4.75×10^{-1}	4.61×10^{-1}
	8ysz12mnb	5.85×10^{-1}	6.49×10^{-1}
	8ysz12mnc	5.39×10^{-1}	5.83×10^{-1}
	Mittelwert:	$5.49(\pm 0.72) \times 10^{-1}$	

Tabelle 41: Fortsetzung

Probe	Messung	a(MnO) nach Gl. 45	a(MnO) nach Gl. 46
8YSZ15Mn	8sysz15mna	9.10×10^{-1}	9.73×10^{-1}
	8sysz15mnb	1.02	1.11
	8sysz15mnc	1.04	1.18
	Mittelwert:	1.04 ± 0.10	
8YSZ18Mn	8sysz18mna	9.30×10^{-1}	8.16×10^{-1}
	8sysz18mnb	1.11	9.22×10^{-1}
	Mittelwert:	$9.44(\pm 1.12) \times 10^{-1}$	

11.4.2.4. Die Verdampfung von MnO(s)

Für die Verdampfungsreaktionen von MnO(s) (s. Gl. 45 und 46) konnten die Enthalpieänderungen berechnet werden. Aus den entsprechenden Gleichgewichtskonstanten wurden die Reaktionsenthalpien nach den Methoden des zweiten und dritten Hauptsatzes bestimmt (s. Kap. 2.3). Die für die Auswertung benötigten thermodynamischen Funktionen $\{G(T)-H(298)\}/T$ und $H(T)-H(298)$ der Gasspezies wurden den Tabellen der Datenbank Ivntanthermo [29] entnommen. Die Werte der Gleichgewichtskonstanten und die nach der Methode des dritten Hauptsatzes erhaltenen Enthalpieänderungen der Reaktionen 45 und 46 sowie der thermodynamischen Funktionen $\Delta\{G(T)-H(298)\}$ und dieser Reaktionen sind in den Tabellen A7 –A9 zusammengestellt. Tabelle 42 zeigt die nach den Methoden des zweiten und dritten Hauptsatzes bestimmten Enthalpien der Reaktionen 45 und 46 im Vergleich zu den Literaturdaten.

Tabelle 42: Enthalpieänderungen der Verdampfungsreaktionen Gl. 45 und 46 bei 298 K nach dem zweiten ($\Delta H_{298}(II)$) und dem dritten Hauptsatz ($\Delta H_{298}(III)$) im Vergleich mit Literaturdaten.

Reaktion	Diese Arbeit		Kazenas et al.[122]		Ivntanthermo Datenbank [29]	Brewer et al.[125]
	$\Delta H_{298}(II)$	$\Delta H_{298}(III)$	$\Delta H_{298}(II)$	$\Delta H_{298}(III)$		
Gl. 45	532.0 ± 39.6	545.4 ± 10.0	-	503.96	546.9	-
Gl. 46	644.1 ± 33.4	657.1 ± 5.6	629.28	665.83	668.8	<676.2

11.5. Diskussion

11.5.1. Phasenuntersuchungen

Nach den Ergebnissen der vorliegenden Dissertation resultiert die Grenzlöslichkeit von MnO in der 8YSZ-Phase ($\text{Zr}_{0.85}\text{Y}_{0.15}\text{O}_{1.92}$) bei 1673 K zu 11.3 ± 1.0 mol %. Dieser Wert stimmt mit den Ergebnissen von Kim et al. [112], Mori et al. [110] und Kawada et al. [109] gut überein. Bei 1673 K geben diese Autoren für die Grenzlöslichkeit von Mn in 8YSZ ein Wert von 12 mol % an. In allen Arbeiten wurde wie in der vorliegenden Dissertation die Ausscheidung von Mn_3O_4 beobachtet, wenn der Wert für die Grenzlöslichkeit überschritten wird.

In den zweiphasigen Proben konnte nach den Verdampfungsuntersuchungen die Reduktion der Mn-Kationen in der Oxidphase festgestellt werden. Auch dieses Verhalten wird in der Literatur [118-121] beschrieben.

11.5.2. Verdampfung von Proben im System $\text{Zr}_{0.85}\text{Y}_{0.15}\text{O}_{1.92}\text{-Mn}_x\text{O}_y$

Das flüchtigste Oxid im System $\text{Zr}_{0.85}\text{Y}_{0.15}\text{O}_{1.92}\text{-Mn}_x\text{O}_y$ ist Manganoxid. Die Verdampfung von MnO erfolgt über die Bildung der Spezies $\text{Mn}(\text{g})$, $\text{MnO}(\text{g})$ und $\text{O}_2(\text{g})$.

Ähnlich wie bei der Bestimmung der chemischen Aktivitäten von CoO und NiO (vgl. Kap. 8.5.2) ist die Auswahl der Referenzsubstanz für die Bestimmung der chemischen Aktivität von MnO entscheidend. Die Bildung einer festen Lösung von Manganoxid (II) und Sauerstoff ist bekannt [121]. Innerhalb dieser festen Lösung hängt die Aktivität des Oxids stark von seiner Konzentration ab. Aus diesem Grund wurden die zweiphasigen 8YSZ-Proben als Referenzsubstanz für die Bestimmung von $a(\text{MnO})$ ausgewählt. In diesen zweiphasigen Proben lag das Manganoxid nach den Verdampfungsuntersuchungen als MnO-Phase vor (Tab. 37). Bezieht man die Aktivität von MnO in YSZ für die Proben auf reines MnO, so erhält man für die zweiphasigen Proben 8YSZ15Mn und 8YSZ18Mn Aktivitätswerte von $a(\text{MnO}) = 1.34$ bzw. 1.38 . Die zu hohen Werte können durch die nicht vollständige Reduktion von Mn^{+3} zu Mn^{+2} in der YSZ-Phase erklärt werden. Das Vorliegen beider Oxidationsstufen für Mn, welches in YSZ gelöst ist, wurde von Appel et al. [113] beschrieben. Die Abhängigkeit der Aktivität von MnO von der Oxidationszahl des Mn ist in Abb. 60 schematisch dargestellt.

Die chemische Aktivität von MnO hängt stark von der Mn-Konzentration in den 8YSZ-Proben ab (s. Abb. 61). Die Werte der Aktivität nehmen mit steigender Mn-Konzentration zu, wenn die Proben einphasig sind. Für hohe Mn-Konzentrationen werden die Proben durch Ausscheiden von MnO zweiphasig und die Aktivität von MnO in den Proben erreicht den Wert von 1. In Abb. 61 sind die Mittelwerte der chemischen Aktivität von MnO in Abhängigkeit von der Mn-Konzentration in den Proben angegeben.

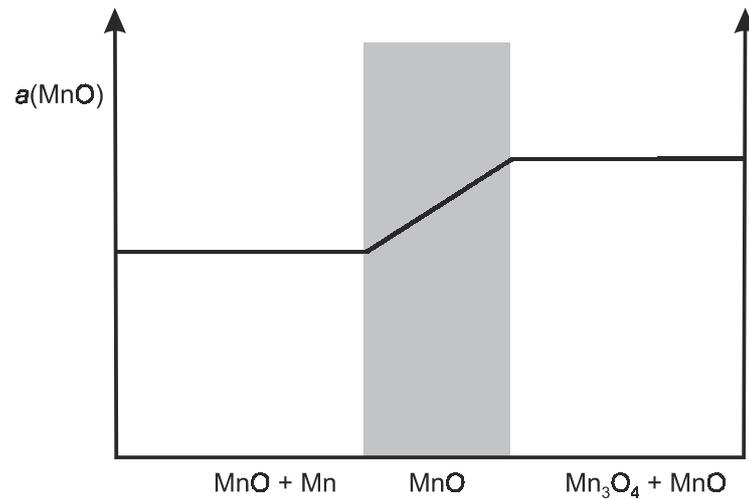


Abb. 60: Schematische Darstellung der Abhängigkeit der chemischen Aktivität von MnO von der Oxidationszahl des Mn.

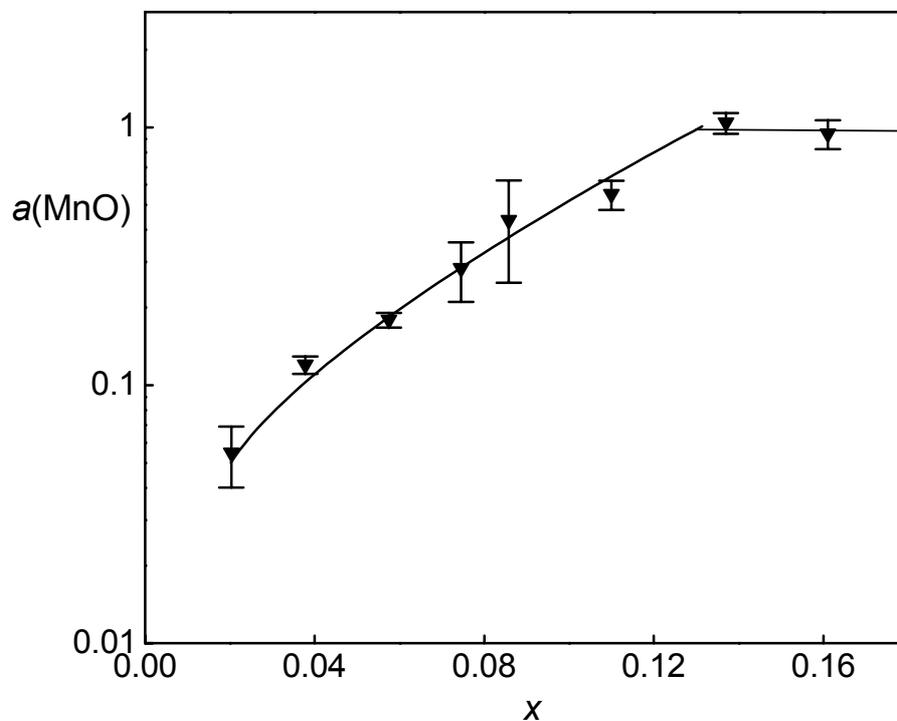


Abb. 61: Mittlere Chemische Aktivität von MnO bei 1700 K in Proben der Zusammensetzung $(\text{Zr}_{0.85}\text{Y}_{0.15})_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_{1.92-8}$. Die chemische Zusammensetzung der Proben wurde durch ICP/OES bestimmt.

Für die Verdampfung von reinem $\text{MnO}(\text{s})$ konnten die Enthalpien der Gleichgewichtsreaktionen bestimmt werden (s. Tab. 42). Der Mittelwert der Reaktionsenthalpie gemäß Gl. 45 beträgt $544.6 \pm 12.2 \text{ kJmol}^{-1}$. Die Reaktionsenthalpie (Gl. 46) wurde zu $656.7 \pm 10.7 \text{ kJmol}^{-1}$ bestimmt. Die ermittelten Werte der Enthalpieänderungen der Verdampfungsreaktionen von $\text{MnO}(\text{s})$ stimmen besonders gut mit den Werten der Ivtanthermo-Datenbank überein.

Auf der Grundlage der bestimmten Reaktionsenthalpien und der Dissoziationsenthalpie von $\text{O}_2(\text{g})$ nach der Ivtanthermo-Datenbank [29] konnte die Dissoziationsenergie der MnO-Gasspezies gemäß Gl. 49 zu $D^\circ_{\text{O}} = 365.3 \pm 16.2 \text{ kJmol}^{-1}$ berechnet werden.



Die erhaltene Dissoziationsenthalpie stimmt mit dem Wert von Smoes et al. [124] $D^\circ_{\text{O}}(\text{MnO})=368.8 \pm 7.5 \text{ kJmol}^{-1}$ sehr gut überein. Durch spektroskopische Untersuchungen resultiert nach Gaydon et al. [126] ein Wert von $D^\circ_{\text{O}}(\text{MnO})= 385.5 \text{ kJmol}^{-1}$.

12. Zusammenfassung

Die vorliegende Dissertation präsentiert Ergebnisse der Verdampfungsuntersuchungen von oxidischen Komponenten von Elektrolyten in der SOFC-Technik und der Phasenuntersuchungen an diesen Materialien. Die Verdampfungsuntersuchungen erfolgten mittels der Kundsen-Effusionsmassenspektrometrie. Diese Methode ermöglicht die Bestimmung der Partialdrücke der Gasspezies sowie die Bestimmung thermodynamischer Daten der untersuchten Werkstoffe. Die Abschreckexperimente von ausgelagerten Proben mit nachfolgender Charakterisierung dienen der Ermittlung von Phasengleichgewichten. Als Charakterisierungsverfahren wurden die chemische Analyse, Röntgenbeugungsuntersuchungen, die Rasterelektronenmikroskopie und die Elektronenstrahl-Mikrosonde eingesetzt. Zu den eingesetzten experimentellen Verfahren gehört auch die Probenpräparation aus wässriger Lösung von den Nitraten der Komponenten mit Bildung von homogenem Gel und anschließender Kalzinierung.

Die Untersuchungen zu den Phasendiagrammen der Systeme $\text{La}_2\text{O}_3\text{-Ga}_2\text{O}_3\text{-MgO}$, $\text{La}_2\text{O}_3\text{-SrO-Ga}_2\text{O}_3$ und $\text{La}_2\text{O}_3\text{-SrO-Ga}_2\text{O}_3\text{-MgO}$ wurden an Luft bei 1673 K durchgeführt, was der Herstellungstemperatur eines Festelektrolyten entspricht. Zusätzlich wurden Phasengleichgewichte im System $\text{La}_2\text{O}_3\text{-SrO-Ga}_2\text{O}_3\text{-MgO}$ bei 1173 K untersucht. Durch die für die Proben verwendeten Auslagerungszeiten sollte die Einstellung des thermodynamischen Gleichgewichtes sichergestellt werden.

Im System $\text{La}_2\text{O}_3\text{-Ga}_2\text{O}_3\text{-MgO}$ konnten erstmals die beiden ternären Verbindungen $\text{LaGa}_{11}\text{MgO}_{19}$ und $\text{La}_3\text{GaMgO}_7$ nachgewiesen werden. Durch Mikrobereichsanalyse resultierte die Löslichkeitsgrenze von Mg in der Perowskitphase $\text{LaGa}_{1-y}\text{Mg}_y\text{O}_{3-y/2}$ zu $y = 0.14$. Im System $\text{La}_2\text{O}_3\text{-SrO-Ga}_2\text{O}_3$ wurde die Grenzlöslichkeit von Sr in der Perowskitphase $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{GaO}_{3-x/2}$ zu $x = 0.01$ bestimmt. In diesem System wurde, im Widerspruch zu dem bekannten Phasendiagramm [45], die Bildung einer flüssigen Phase nachgewiesen. Im quasi-ternären System $\text{LaGaO}_3\text{-SrGaO}_{2.5}\text{-LaMgO}_{2.5}$ konnte der Löslichkeitsbereich der Perowskitphase $(\text{La,Sr})(\text{Ga,Mg})\text{O}_{3-\delta}$ bei 1673 K festgelegt werden. Die Bestimmung der Phasenzusammensetzung der Proben und der chemischen Zusammensetzung der Phasen erfolgte durch REM/EDX-, ESMA- und Röntgenbeugungsuntersuchungen von 16 Proben. Zusätzlich konnte die Zusammensetzung der zur Perowskitphase benachbarten Phasenräume bestimmt werden. Im System $\text{La}_2\text{O}_3\text{-SrO-Ga}_2\text{O}_3\text{-MgO}$ lagen die bei 1173 K ausgelagerten Proben nicht im Gleichgewicht vor. Bei dieser Temperatur ist die Herstellung eines einphasigen Elektrolyten durch die langsame Kationendiffusion bedeutend erschwert.

Bei den massenspektrometrischen Verdampfungsuntersuchungen von Proben des Systems $\text{La}_2\text{O}_3\text{-Ga}_2\text{O}_3\text{-MgO}$ wurden 6 zweiphasige Proben bestehend aus $\{\text{La}(\text{Ga,Mg})\text{O}_3 + \text{La}_4\text{Ga}_2\text{O}_9\}$ studiert. In der Gasphase konnten während der Verdampfungsuntersuchungen im Temperaturbereich zwischen etwa 1600 und 1900 K die Spezies Ga, GaO, Ga_2O , O_2 , Mg und LaO nachgewiesen und die zugehörigen Partialdrücke bestimmt werden. In den Proben wurden die chemischen Aktivitäten von Ga_2O_3 , La_2O_3 und MgO ermittelt. Eine Erniedrigung der chemischen Aktivität von Ga_2O_3 wurde durch Zusatz von MgO zu der Perowskitphase erreicht. Die Aktivität von Ga_2O_3 sinkt um den Faktor 3 in der $\text{La}(\text{Ga,Mg})\text{O}_{3-\delta}$ -Phase bei maximalem Ersatz der Ga^{+3} -Kationen durch 25 mol % Mg^{+2} .

Die Verdampfungsuntersuchungen von vier Proben der Zusammensetzungen $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Ga}_{1-y}\text{Mg}_y\text{O}_{3-(x+y)/2}$ erfolgten im Temperaturbereich von 1650 – 1870 K. Für die Proben konnten mittels KEMS die Partialdrücke der Spezies Ga, GaO, Ga_2O , O_2 , LaO, Sr, SrO und Mg sowie die chemischen Aktivitäten der oxidischen Komponenten bestimmt werden. Die

Ergebnisse stimmen mit früheren Untersuchungen [24] sehr gut überein, für diese Untersuchungen wurden die Proben durch Einsatz einer anderen Präparationsmethode hergestellt. Interessant ist dabei, dass die in der vorliegenden Arbeit verwendete Präparationsmethode eine genauere Bestimmung der chemischen Aktivität von SrO ermöglichte. Dies ist wahrscheinlich auf eine Verunreinigung der Proben mit Sr-Verbindungen in Ref. [24] zurückzuführen. Dies bestätigt, dass die in dieser Arbeit verwendete Pechini-Methode besonders gut für die Präparation von Mischoxidproben geeignet ist. Die für die Probe $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Ga}_{0.8}\text{Mg}_{0.2}\text{O}_{2.85}$ bestimmte chemische Aktivität von Ga_2O_3 wurde benutzt, um Modellrechnungen zur Verdampfung von Ga-haltigen Spezies unter den reduzierenden Betriebsbedingungen der SOFC durchzuführen. Die größte Verdampfung von GaOH erfolgt bei einem niedrigen $\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2$ Verhältnis. Sie erfolgt also am Brennstoffeingang am stärksten.

In der vorliegenden Dissertation wurde auch der Einfluss der Substitution der Perowskitphase mit anderen Kationen auf die Ga_2O_3 -Aktivität untersucht. Dafür wurden Proben der Zusammensetzungen $\text{LaGa}_{1-x}\text{Al}_x\text{O}_3$ und $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Ga}_{0.8-x}\text{Mg}_{0.2}\text{Me}_x\text{O}_{3-\delta}$, $\text{Me} = \text{Al}, \text{Ni}, \text{Co}$, hergestellt und charakterisiert. Die Phasenzusammensetzung der Proben sowie deren Verdampfungsverhalten konnten aufgeklärt werden.

Für die Proben der Zusammensetzungen $\text{LaGa}_{1-x}\text{Al}_x\text{O}_3$ konnte erstmals die Bildung einer festen Lösung bestimmt werden. Diese wurde durch Röntgenbeugung und durch die Berechnung der Gitterparameter der Perowskitstruktur nachgewiesen. Die Bestimmung der Partialdrücke aller Gasspezies erfolgte mittels der Knudsen-Effusionsmassenspektrometrie. In den Proben $\text{LaGa}_{1-x}\text{Al}_x\text{O}_3$ konnte die chemische Aktivität von allen oxidischen Komponenten bestimmt werden. Durch die Dotierung mit Aluminium wurde die chemische Aktivität von Ga_2O_3 deutlich erniedrigt. Aus den chemischen Aktivitäten von La_2O_3 , Ga_2O_3 und Al_2O_3 konnte die freie Bildungsenthalpie der Perowskitphase $\text{LaGa}_{1-x}\text{Al}_x\text{O}_3$ im Konzentrationsbereich $0 < x < 1$ berechnet werden. Eine starke negative Abweichung der Werte von der Idealität wurde für die quasi-ternäre Phase $\text{La}(\text{Ga},\text{Al})\text{O}_3$ beobachtet.

Im Anschluss an die Studien zum System LaGaO_3 - LaAlO_3 wurde das quasi-binäre System La_2O_3 - Al_2O_3 untersucht. Hier konnten die chemischen Aktivitäten der beiden Oxidkomponenten in drei zweiphasigen Phasenräumen des Systems mittels der Knudsen-Effusionsmassenspektrometrie bestimmt werden. Es wurden auch die freien Bildungsenthalpien der Phasen LaAlO_3 und $\text{LaAl}_{11}\text{O}_{18}$ berechnet und mit den Literaturdaten verglichen.

Die Verdampfungsuntersuchungen von Proben der Zusammensetzungen $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Ga}_{0.8-x}\text{Mg}_{0.2}\text{Al}_x\text{O}_{2.85}$ erfolgten bei Temperaturen zwischen etwa 1650 - 1900 K. Die bestimmten chemischen Aktivitäten von Ga_2O_3 zeigen dabei eine geringe Abnahme im Vergleich zur Probe $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Ga}_{0.8}\text{Mg}_{0.2}\text{O}_{2.85}$. Die Verdampfung von Ga_2O_3 aus den Proben wird im Vergleich zu der Phase LaGaO_3 um den Faktor 1.5 – 3 erniedrigt.

Die Proben der Zusammensetzung $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Ga}_{0.8-x}\text{Mg}_{0.2}\text{Co}_x\text{O}_{2.85}$ zeigen eine niedrigere Schmelztemperatur, 1770 K bzw. 1850 K, als die Proben ohne Co-Zusatz. Die Werte der chemischen Aktivität von Ga_2O_3 in den Proben mit Zusatz von Co sind innerhalb der Standardabweichung der Werte unabhängig von der Co-Konzentration in den Proben.

Wegen des großen Interesses an der Mn-Diffusion aus dem Kathodenmaterial einer SOFC in den YSZ-Elektrolyten wurde in der vorliegenden Dissertation das System $8\text{YSZ-Mn}_x\text{O}_y$ untersucht. Die Präparation von 9 Proben der Zusammensetzung $(\text{Zr}_{0.85}\text{Y}_{0.15})_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_{1.92-\delta}$ erfolgte durch eine Festkörperreaktion bei 1673 K aus YSZ und MnO. Die Grenzlöslichkeit von Mn in der YSZ-Phase wurde durch REM/EDX-Analyse zu $x(\text{Mn}) = 0.11$ bestimmt. Das Ergebnis stimmt mit der

Literatur sehr gut überein. An den präparierten Proben wurden Verdampfungsuntersuchungen durchgeführt. Im Temperaturbereich 1535 - 1858 K konnten die Partialdrücke der Spezies O_2 , Mn und MnO bestimmt werden. Während der 23 voneinander unabhängigen Untersuchungen wurden die chemische Aktivität von MnO in den Proben der Zusammensetzungen $(Zr_{0.85}Y_{0.15})_{1-x}Mn_xO_{1.92-\delta}$ ($x = 0.0 - 0.15$) bestimmt.

Für die Verdampfung von reinem MnO konnten die thermodynamischen Funktionen, wie die Enthalpieänderungen der Verdampfungsreaktionen und die Dissoziationsenergie der Gasspezies MnO bestimmt werden. Die Ergebnisse führen zu einer Verbesserung der vorhandenen Daten in der Literatur.

Tabelle A1: Fortsetzung

Probe	Messung	$\Delta T/K$	n	$p(\text{Mg})/\text{Pa}$		$p(\text{O}_2)/\text{Pa}$		$p(\text{Ga})/\text{Pa}$		$p(\text{Ga}_2\text{O})/\text{Pa}$	
				A	B	A	B	A	B	A	B
LGM0015	lgm001218	1701 - 1888	11	-49749	22.463	-57044	29.793	-58550	30.567	-69950	35.911
				± 1591	± 0.869	± 1532	± 0.853	± 818	± 0.455	± 1250	± 0.695
				-47200	21.170	-59957	31.355	-53502	27.674	-67973	34.823
				± 1547	± 0.845	± 1180	± 0.652	± 703	± 0.388	± 1702	± 0.941
		Ausgewählt:		-48474	21.817	-58501	30.574	-56026	29.121	-68962	35.367
				± 1802	± 0.915	± 2060	± 1.104	± 3570	± 2.046	± 1398	± 0.769
LGM0020	lgm001010	1652 - 1872	15	-51226	23.567	-61107	31.636	-58844	30.718	-65445	33.192
				± 3774	± 2.122	± 3428	± 1.945	± 1334	± 0.763	± 1942	± 1.111
				-57619	27.101	-55957	28.581	-60228	31.455	-62180	31.235
				± 2967	± 1.665	± 3389	± 1.926	± 1530	± 0.877	± 2252	± 1.290
				-54007	25.107	-51624	26.220	-56776	29.461	-63146	31.774
				± 1572	± 0.882	± 2713	± 1.542	± 2040	± 1.159	± 2362	± 1.342
LGM0025	lgm001013	1646 - 1835	15	-58912	27.843	-50336	25.445	-54899	28.383	-61517	30.840
				± 2094	± 1.178	± 2549	± 1.462	± 1054	± 0.607	± 1378	± 0.793
				-55441	25.904	-56343	28.856	-57686	30.004	-63072	31.760
		Ausgewählt:		± 3493	± 1.940	± 6896	± 3.912	± 2338	± 1.359	± 1718	± 1.029
LGM0025	lgm001211	1680 - 1846	13	-55490	25.913	-49245	25.277	-54640	28.248	-62052	31.152
				± 1981	± 1.117	± 1461	± 0.830	± 1284	± 0.729	± 1691	± 0.960
				-54429	25.377	-47784	24.595	-51127	26.337	-65190	33.160
				± 2372	± 1.308	± 2274	± 1.276	± 1058	± 0.594	± 1718	± 0.964
				-50525	23.166	-57544	29.754	-51155	26.149	-68674	34.792
		Ausgewählt:		± 840	± 0.456	± 854	± 0.467	± 995	± 0.548	± 1125	± 0.615
				-53481	24.819	-51524	26.542	-52307	26.911	-64164	32.421
				± 2615	± 1.456	± 5264	± 2.803	± 2020	± 1.162	± 1830	± 1.103

Tabelle A1: Fortsetzung

Probe	Messung	$\Delta T/K$	n	$p(\text{Mg})/\text{Pa}$		$p(\text{O}_2)/\text{Pa}$		$p(\text{Ga})/\text{Pa}$		$p(\text{Ga}_2\text{O})/\text{Pa}$	
				A	B	A	B	A	B	A	B
LGM0030	lgm000826	1623 - 1834	13	-59275	28.232	-47341	24.076	-54976	28.584	-59933	30.251
				± 609	± 0.339	± 1630	± 0.940	± 1149	± 0.666	± 1207	± 0.700
	lgm000829	1650 - 1848	12	-56515	26.689	-51259	26.242	-52735	27.229	-59260	29.904
				± 2206	± 1.228	± 1658	± 0.948	± 815	± 0.466	± 1212	± 0.692
	lgm000830	1667 - 1821	10	-63045	30.273	-46379	23.404	-51398	26.453	-56208	28.058
				± 3882	± 2.172	± 2525	± 1.439	± 1227	± 0.703	± 1835	± 1.051
	lgm000831	1652 - 1850	12	-52921	24.649	-49726	25.238	-52283	26.913	-57321	28.662
				± 1844	± 1.024	± 1354	± 0.772	± 605	± 0.345	± 1310	± 0.747
	lgm000901	1668 - 1796	11	-50786	23.357	-48262	24.398	-50566	25.933	-55637	27.659
				± 3458	± 1.972	± 2199	± 1.261	± 716	± 0.415	± 2021	± 1.167
	lgm000902	1630 - 1840	13	-51658	23.952	-54119	27.769	-53221	27.481	-60512	30.480
				± 2769	± 1.570	± 1810	± 1.030	± 1080	± 0.624	± 1253	± 0.724
	lgm000903	1628 - 1827	14	-51172	23.724	-46526	23.495	-52346	27.078	-58701	29.515
				± 1529	± 0.868	± 1662	± 0.965	± 1605	± 0.932	± 1590	± 0.923
Ausgewählt:				-53845	25.169	-49087	24.946	-52504	27.096	-58053	29.121
				± 4530	± 2.521	± 2830	± 1.595	± 1399	± 0.835	± 2178	± 1.280

Tabelle A2: Chemische Zusammensetzung der Phasen in den bei 1673 K über 240 h ausgelagerten Proben durch analytische Elektronenmikroskopie (REM/EDX), n = Zahl der Messpunkte (die Werte in runden Klammern sind zusätzlich mit ESMA bestimmt worden)
[P-(La,Sr)(Ga,Mg)O₃₋₈, SLG – (Sr,La)₂(Ga,Mg)O₄₋₈, SLG3 – SrLaGa₃O₇, MGL3 – (Mg,Ga)₂(La,Sr)₃O₇₋₈].

Probe	Zusammensetzung	Phase	n	x			
				La	Sr	Ga	Mg
A	La _{0.95} Sr _{0.05} Ga _{0.65} Mg _{0.35} O _{2.80}	P	3 (8)	0.48±0.01 (0.52 ± 0.01)	0.02±0.01 (0.03 ± 0.01)	0.40±0.03 (0.30 ± 0.01)	0.11±0.03 (0.16 ± 0.01)
		?	3	0.54±0.04	0.03±0.02	0.32±0.02	0.12±0.02
B	La _{0.95} Sr _{0.05} Ga _{0.60} Mg _{0.40} O _{2.78}	MgO	1	-	-	-	-
		P	3 (10)	0.45 ± 0.02 (0.49 ± 0.01)	0.02 ± 0.00 (0.02 ± 0.002)	0.40 ± 0.03 (0.32 ± 0.01)	0.13 ± 0.01 (0.17 ± 0.01)
C	La _{0.90} Sr _{0.10} Ga _{0.65} Mg _{0.35} O _{2.78}	MgO	1	-	-	-	-
		P	3	0.44 ± 0.01	0.04 ± 0.00	0.40 ± 0.01	0.12 ± 0.01
D	La _{0.90} Sr _{0.10} Ga _{0.60} Mg _{0.40} O _{2.75}	MgO	2	0.06 ± 0.01	0.01 ± 0.00	0.02 ± 0.01	0.91 ± 0.03
		P	3 (20)	0.48±0.03 (0.46 ± 0.06)	0.03±0.01 (0.04 ± 0.02)	0.40±0.02 (0.36 ± 0.06)	0.09±0.01 (0.15 ± 0.05)
		MGL3	5	0.52±0.03	0.07±0.01	0.28±0.01	0.12±0.02
		MgO	1	-	-	-	-
E	La _{0.80} Sr _{0.20} Ga _{0.95} Mg _{0.05} O _{2.88}	P	1 (38)	0.44 (0.44 ± 0.01)	0.07 (0.07 ± 0.01)	0.49 (0.46 ± 0.01)	-(0.03 ± 0.001)
		SLG3	1 (40)	0.20 (0.25 ± 0.03)	0.20 (0.20 ± 0.01)	0.59 (0.54 ± 0.02)	-(0.01 ± 0.004)
		SLG	1	0.38	0.26	0.29	0.06

Tabelle A2: Fortsetzung

Probe	Zusammensetzung	Phase	n	x				
				La	Sr	Ga	Mg	
F	La _{0.80} Sr _{0.20} Ga _{0.70} Mg _{0.30} O _{2.75}	P	5 (20)	0.43±0.03 (0.38 ± 0.02)	0.09±0.01 (0.12 ± 0.02)	0.40±0.02 (0.36 ± 0.02)	0.08±0.03 (0.14 ± 0.03)	
		SLG	5	0.45±0.02	0.20±0.02	0.25±0.04	0.10±0.02	
		MgO	1	-	-	-	-	
G	La _{0.80} Sr _{0.20} Ga _{0.65} Mg _{0.35} O _{2.72}	P	1	0.41	0.07	0.41	0.10	
		SLG	3	0.43 ± 0.01	0.21 ± 0.02	0.23 ± 0.00	0.13 ± 0.01	
		MgO	1	-	-	-	-	
H	La _{0.80} Sr _{0.20} Ga _{0.62} Mg _{0.38} O _{2.71}	P	5 (20)	0.44+-0.22 (0.35 ± 0.04)	0.08±0.01 (0.13 ± 0.04)	0.40±0.01 (0.35 ± 0.05)	0.08±0.02 (0.17 ± 0.04)	
		SLG	4	0.46±0.02	0.21±0.01	0.22±0.01	0.11±0.02	
		MgO	1	-	-	-	-	
I	La _{0.75} Sr _{0.25} Ga _{0.95} Mg _{0.05} O _{2.85}	P	1 (13)	0.44 (0.43 ± 0.01)	0.07 (0.08 ± 0.003)	0.48 (0.47 ± 0.004)	0.01 (0.03 ± 0.001)	
		SLG3	1 (20)	0.20 (0.22 ± 0.02)	0.21 (0.21 ± 0.01)	0.60 (0.59 ± 0.01)	-(0.004 ± 0.002)	
		SLG	1	0.36	0.29	0.31	0.05	

Tabelle A2: Fortsetzung

Probe	Zusammensetzung	Phase	n	x				
				La	Sr	Ga	Mg	
J	$\text{La}_{0.75}\text{Sr}_{0.25}\text{Ga}_{0.75}\text{Mg}_{0.25}\text{O}_{2.75}$	P	4 (22)	0.38 ± 0.02 (0.36 ± 0.01)	0.12 ± 0.01 (0.14 ± 0.01)	0.40 ± 0.03 (0.36 ± 0.01)	0.09 ± 0.01 (0.14 ± 0.02)	
		SLG3	5	0.22 ± 0.01	0.20 ± 0.01	0.57 ± 0.01	0.01 ± 0.01	
		MgO	1	-	-	-	-	
K	$\text{La}_{0.70}\text{Sr}_{0.30}\text{Ga}_{0.85}\text{Mg}_{0.15}\text{O}_{2.78}$	SLG	1	0.42 ± 0.03	0.25 ± 0.03	0.25 ± 0.02	0.08 ± 0.03	
		P	1	0.33	0.12	0.44	0.10	
		SLG3	1	0.20	0.20	0.60	-	
L	$\text{La}_{0.70}\text{Sr}_{0.30}\text{Ga}_{0.80}\text{Mg}_{0.20}\text{O}_{2.75}$	SLG	2	0.39 ± 0.00	0.25 ± 0.01	0.27 ± 0.00	0.09 ± 0.02	
		P	5 (20)	0.37 ± 0.01 (0.37 ± 0.01)	0.14 ± 0.02 (0.14 ± 0.01)	0.40 ± 0.03 (0.38 ± 0.01)	0.10 ± 0.01 (0.11 ± 0.003)	
		SLG3	4 (20)	0.22 ± 0.02 (0.22 ± 0.002)	0.20 ± 0.01 (0.22 ± 0.004)	0.57 ± 0.02 (0.55 ± 0.01)	$-(0.01 \pm 0.002)$	
		MgO	1	-	-	-	-	
		SLG	3	0.42 ± 0.02	0.23 ± 0.01	0.26 ± 0.01	0.09 ± 0.01	

Tabelle A2: Fortsetzung

Probe	Zusammensetzung	Phase	n	x				
				La	Sr	Ga	Mg	
M	$\text{La}_{0.70}\text{Sr}_{0.30}\text{Ga}_{0.70}\text{Mg}_{0.30}\text{O}_{2.70}$	P	4 (20)	0.38 ± 0.02 (0.37 ± 0.02)	0.12 ± 0.01 (0.14 ± 0.04)	0.41 ± 0.01 (0.36 ± 0.05)	0.09 ± 0.01 (0.13 ± 0.02)	
		SLG3	4	0.22 ± 0.01	0.20 ± 0.02	0.58 ± 0.02	-	
		MgO	1	-	-	-	-	
N	$\text{La}_{0.65}\text{Sr}_{0.35}\text{Ga}_{0.85}\text{Mg}_{0.15}\text{O}_{2.75}$	SLG	4	0.42 ± 0.02	0.24 ± 0.01	0.24 ± 0.01	0.09 ± 0.02	
		P	1	0.40	0.13	0.41	0.06	
		SLG3	1	0.21	0.21	0.58	0.01	
		SLG	1	0.40	0.26	0.25	0.09	
		MgO	1	-	-	-	-	

Tabelle A.3: Parameter der Partialdruckgleichungen $\ln p(i)/Pa = A/T + B$ für die häufigsten Gasspezies über Proben des Systems $\text{La}_2\text{O}_3\text{-SrO-Ga}_2\text{O}_3\text{-MgO}$.

Probe	Messung	$p(\text{Mg})/Pa$		$p(\text{O}_2)/Pa$		$p(\text{Ga})/Pa$		$p(\text{Ga}_2\text{O})/Pa$		$p(\text{Sr})/Pa$		$p(\text{SrO})/Pa$	
		A	B	A	B	A	B	A	B	A	B	A	B
LSGM 1010	lsgm001206	-52653	23.338	-60616	31.858	-52924	27.794	-66000	34.150	-37920	12.138	-43067	13.898
		± 2229	± 1.245	± 2415	± 1.363	± 1114	± 0.634	± 1891	± 1.076	± 2341	± 1.332	± 7947	± 4.450
	lsgm001207	-45287	19.275	-54440	28.391	-51851	27.137	-63514	32.799	-35654	10.858	-30499	7.087
		± 1188	± 0.668	± 1855	± 1.051	± 1409	± 0.803	± 2025	± 1.154	± 3119	± 1.758	± 4321	± 2.437
	Mittelwert:	-48970	21.307	-57528	30.125	-52388	27.466	-64757	33.475	-36787	11.498	-36783	10.493
		± 5209	± 2.873	± 4367	± 2.452	± 759	± 0.465	± 1758	± 0.955	± 1602	± 0.905	± 8887	± 4.816
LSGM 1515	lsgm001202	-58307	26.795	-51907	27.088	-52663	27.634	-62911	32.475	-31283	8.399	-48248	16.753
		± 3030	± 1.698	± 2755	± 1.558	± 884	± 0.505	± 1640	± 0.936	± 3080	± 1.747	± 2858	± 1.604
	lsgm001203	-55631	25.371	-56782	29.789	-51383	26.860	-62086	31.986	-24260	4.585	-46310	15.431
		± 2805	± 1.557	± 2294	± 1.286	± 702	± 0.397	± 1816	± 1.028	± 3300	± 1.868	± 7192	± 3.991
	Mittelwert:	-56969	26.083	-54345	28.439	-52023	27.247	-62499	32.231	-27772	6.492	-47279	16.092
		± 1892	± 1.007	± 3447	± 1.910	± 905	± 0.547	± 583	± 0.346	± 4966	± 2.697	± 1370	± 0.935
LSGM 2020	lsgm001130	-77345	37.595	-44564	22.940	-52151	27.340	-60944	31.330	-36337	11.294	-46647	15.794
		± 7821	± 4.340	± 1558	± 0.891	± 1477	± 0.843	± 2111	± 1.204	± 2053	± 1.171	± 2411	± 1.357
	lsgm001131	-63359	29.879	-48143	25.024	-51333	26.925	-60748	31.214	-37748	11.943	-48566	16.905
		± 5520	± 3.053	± 1159	± 0.656	± 1164	± 0.659	± 1815	± 1.027	± 1765	± 0.994	± 2237	± 1.262
	Mittelwert:	-70352	33.737	-46354	23.982	-51742	27.133	-60846	31.272	-37043	11.619	-47607	16.350
		± 9890	± 5.456	± 2531	± 1.474	± 578	± 0.293	± 139	± 0.082	± 998	± 0.459	± 1357	± 0.786
LSGM 1020	lsgm010115	-54779	25.072	-60519	31.532	-57388	30.151	-63479	32.334	-32794	8.889	-55435	20.337
		± 2436	± 1.369	± 1901	± 1.085	± 1314	± 0.750	± 1679	± 0.958	± 3520	± 2.009	± 3388	± 1.893
	lsgm010116	-55385	25.379	-60407	31.407	-59851	31.544	-64355	32.771	-25121	4.566	-59467	22.242
		± 2378	± 1.332	± 2260	± 1.281	± 968	± 0.548	± 1540	± 0.873	± 3237	± 1.834	± 8055	± 4.496
	lsgm010117	-66747	31.605	-60437	31.327	-57759	30.267	-63760	32.344	-27564	6.011	-47862	15.999
		± 2586	± 1.427	± 2082	± 1.178	± 1272	± 0.720	± 1739	± 0.984	± 4654	± 2.634	± 3233	± 1.804
	Mittelwert:	-58970	27.352	-60454	31.422	-58333	30.654	-63865	32.483	-28493	6.489	-54255	19.526
		± 6742	± 3.686	± 58	± 0.103	± 1328	± 0.773	± 447	± 0.249	± 3920	± 2.201	± 5892	± 3.200

Tabelle A4: Parameter der Partialdruckgleichungen $\ln p(i)/\text{Pa} = A/T + B$ für die häufigsten Gasspezies über Proben des Systems LaGaO₃-LaAlO₃ sowie der Temperaturbereich der Messungen, ΔT , und Zahl der Messpunkte, n .

Probe	Messung	$\Delta T/\text{K}$	n	$p(\text{O}_2)/\text{Pa}$		$p(\text{Ga})/\text{Pa}$		$p(\text{Ga}_2\text{O})/\text{Pa}$		$p(\text{LaO})/\text{Pa}$	
				A	B	A	B	A	B	A	B
LGA 05	lga010715	1623 - 1822	14	-63948	33.714	-46310	23.409	-59509	30.709	-38678	10.578
				± 3160	± 1.828	± 919	± 0.531	± 900	± 0.521	± 16412	± 9.274
LGA 05	lga010716	1632 - 1862	15	-57702	30.121	-47421	24.085	-59260	30.654	-76185	31.413
				± 1337	± 0.763	± 860	± 0.490	± 669	± 0.382	± 15053	± 8.308
	Mittelwert:			-60825	31.917	-46866	23.747	-59384	30.682	-57431	20.995
				± 4417	± 2.540	± 786	± 0.478	± 176	± 0.039	± 26522	± 14.733
LGA 10	lag010817	1685 - 1886	16	-46148	23.433	-50054	25.372	-60389	30.798	-73393	29.465
				± 2136	± 1.191	± 1401	± 0.781	± 1741	± 0.970	± 7342	± 4.002
LGA 10	lag010823	1703 - 1862	12	-54730	28.356	-56167	28.862	-65057	33.562	-77200	31.687
				± 2477	± 1.382	± 2872	± 1.602	± 2336	± 1.303	± 7960	± 4.389
	Mittelwert:			-50439	25.894	-53110	27.117	-62723	32.180	-75297	30.576
				± 3034	± 1.740	± 2161	± 1.234	± 1650	± 0.977	± 1346	± 0.786
LGA 25	lag010818	1687 - 1871	9	-44373	22.279	-51842	26.182	-57627	28.940	-96376	41.858
				± 2978	± 1.670	± 3149	± 1.765	± 2415	± 1.354	± 18268	± 9.929
LGA 25	lag010821	1707 - 1900	9	-60524	31.337	-53806	27.064	-60534	30.655	-77625	31.701
				± 2075	± 1.123	± 3638	± 2.010	± 1584	± 0.875	± 3665	± 1.983
LGA 25	lag010822	1701 - 1853	12	-48617	24.861	-50169	25.054	-61521	31.156	-69788	27.313
				± 2588	± 1.453	± 1631	± 0.915	± 1471	± 0.826	± 14231	± 7.834
	Mittelwert:			-51171	26.159	-51939	26.100	-59894	30.250	-81263	33.624
				± 8373	± 4.667	± 1820	± 1.008	± 2024	± 1.162	± 13662	± 7.461

Tabelle A4: Fortsetzung.

Probe	Messung	$\Delta T/K$	n	$p(O_2)/Pa$		$p(Ga)/Pa$		$p(Ga_2O)/Pa$		$p(LaO)/Pa$	
				A	B	A	B	A	B	A	B
LGA 50	lga010720	1641 - 1902	14	-57454	29.427	-48927	24.896	-59615	30.185	-57223	21.289
				± 1853	± 1.045	± 499	± 0.281	± 854	± 0.482	± 4068	± 2.230
				-57691	29.142	-51448	25.758	-62942	31.579	-	-
lag010806	1756 - 1928	11	± 1186	± 0.645	± 1037	± 0.564	± 1366	± 0.743	-	-	
lag010808	1730 - 1897	11	-57822	29.353	-50772	25.724	-61696	31.152	-50665	17.513	
			± 1693	± 0.185	± 1369	± 0.752	± 1678	± 0.922	± 4420	± 2.430	
			-57656	29.299	-50382	25.460	-61417	30.972	-53944	19.401	
			± 186	± 0.176	± 1305	± 0.488	± 1681	± 0.714	± 4637	± 2.670	
			Mittelwert:								
LGA 80	lga010713	1729 - 1923	12	-54188	25.909	-49840	24.534	-59815	28.629	-45212	14.469
				± 3022	± 1.669	± 1766	± 0.975	± 2126	± 1.174	± 1481	± 0.809
				-58094	28.395	-48861	24.090	-57936	27.655	-60472	22.646
lga010714	1692 - 1873	12	± 3302	± 1.853	± 1007	± 0.565	± 1300	± 0.729	± 3301	± 1.829	
lga010718	1696 - 1905	13	-52329	24.918	-48383	23.734	-58037	27.594	-60847	22.960	
			± 2109	± 1.175	± 1349	± 0.752	± 1455	± 0.811	± 5160	± 2.839	
lag010810	1739 - 1906	13	-44603	21.186	-55725	27.530	-62748	29.794	-64955	24.993	
			± 2043	± 1.105	± 1674	± 0.905	± 1628	± 0.881	± 3672	± 1.986	
lag010812	1784 - 1917	11	-51533	24.885	-55725	27.525	-64972	30.875	-74744	30.149	
			± 1757	± 0.949	± 1729	± 0.934	± 2471	± 1.335	± 6557	± 3.543	
			-52149	25.059	-51707	25.482	-60702	28.909	-61246	23.043	
			± 4921	± 2.593	± 3706	± 1.888	± 3080	± 1.417	± 10652	± 5.656	
			Mittelwert:								

Tabelle A5: Parameter der Partialdruckgleichungen $\ln p(i)/\text{Pa} = A/T + B$ für die Gasspezies über Proben des Systems $\text{La}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ sowie der Temperaturbereich der Messungen, ΔT , und Zahl der Messpunkte, n .

Probe	Messung	$\Delta T / \text{K}$	n	$p(\text{O}) / \text{Pa}$		$p(\text{O}_2) / \text{Pa}$		$p(\text{Al}) / \text{Pa}$		$p(\text{Al}_2\text{O}) / \text{Pa}$		$p(\text{LaO}) / \text{Pa}$	
				A	B	A	B	A	B	A	B	A	B
LA 95	LaAl95a	2194 - 2266	10	-69329	26.454	-77197	25.299	-69001	26.158	-106581	38.539	-79801	28.187
				± 4678	± 2.092	± 9356	± 4.184	± 4810	± 2.151	± 4615	± 2.064	± 5854	± 2.618
LA 70	LaAl70a	1992 - 2104	11	-67894	25.133	-74327	22.658	-67601	24.793	-	-	-73760	26.948
				± 3834	± 1.871	± 7669	± 3.742	± 3901	± 1.903			± 5644	± 2.754
LA 25	LaAl25a	2044 - 2177	13	-74832	29.364	-88204	31.120	-	-	-	-	-75019	31.293
				± 7278	± 3.445	± 14556	± 6.891					± 7380	± 3.493
La_2O_3	LaO010914	1943 - 2255	20	-64617	24.756	-67773	21.903	-	-	-	-	-64673	26.626
				± 1479	± 0.702	± 2959	± 1.404					± 1504	± 0.713

Tabelle A6: Parameter der Partialdruckgleichungen $\ln p(i)/\text{Pa} = A/T + B$ für die häufigsten Gasspezies über Proben der Zusammensetzung $(\text{Zr}_{0.85}\text{Y}_{0.15})_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_{1.92-8}$

x	Messung	$\Delta T/\text{K}$	n	$p(\text{O}_2)/\text{Pa}$		$p(\text{Mn})/\text{Pa}$		$p(\text{MnO})/\text{Pa}$	
				A	B	A	B	A	B
0.02	8ysz02mna	1670 - 1833	13	-48364	22.976	-42849	20.697	-48386	18.722
				± 1760	± 1.004	± 682	± 0.389	± 2259	± 1.289
				-46402	21.829	-43813	21.223	-54946	22.035
				± 1615	± 0.905	± 962	± 0.539	± 2830	± 1.571
	Mittelwert:			-47383	22.402	-43331	20.960	-51666	20.379
				± 1388	± 0.811	± 682	± 0.372	± 4639	± 2.343
0.04	8ysz04mna	1679 - 1838	16	-46555	22.339	-46017	23.075	-57619	24.658
				± 2203	± 1.236	± 696	± 0.395	± 3197	± 1.809
				-44942	21.422	-45583	22.940	-52082	21.417
				± 1043	± 0.595	± 1254	± 0.717	± 673	± 0.384
	Mittelwert:			-45748	21.880	-45800	23.008	-54850	23.037
				± 1140	± 0.648	± 307	± 0.095	± 3915	± 2.292
0.06	8ysz06mna	1709 - 1851	11	-42195	20.089	-44313	22.475	-49474	20.318
				± 1196	± 0.674	± 896	± 0.505	± 1835	± 1.034
				-40782	19.315	-45599	23.202	-53849	22.694
				± 1059	± 0.601	± 631	± 0.358	± 1606	± 0.911
				-43479	20.848	-44034	22.277	-55331	23.641
				± 2221	± 1.264	± 1135	± 0.646	± 3340	± 1.902
	Mittelwert:			-42152	20.084	-44649	22.651	-52885	22.218
				± 1349	± 6.862	± 835	± 5.007	± 3045	± 1.712

Tabelle A6: Fortsetzung

x	Messung	$\Delta T/K$	n	$p(O_2)/Pa$		$p(Mn)/Pa$		$p(MnO)/Pa$	
				A	B	A	B	A	B
0.08	8ysz08mna	1661- 1806	12	-35358	16.590	-44755	22.998	-48423	20.458
				± 2173	± 1.264	± 773	± 0.450	± 2587	± 1.504
				-38385	18.101	-43936	22.474	-53242	22.772
8ysz08mnb	1674 - 1810	15	± 1634	± 0.938	± 586	± 0.336	± 1828	± 1.049	
			-45498	22.008	-41835	21.218	-48910	20.210	
			± 1579	± 0.911	± 1262	± 0.728	± 3419	± 1.973	
Mittelwert:				-39747	18.899	-43509	22.230	-50192	21.147
0.10	8ysz10mna	1669 - 1790	10	± 205	± 1.870	± 1506	± 0.897	± 2653	± 1.663
				-38313	18.494	-44214	22.933	-	-
				± 2681	± 1.549	± 1767	± 1.021	-	-
8ysz10mnb	1666 - 1797	14	-39561	19.214	-42431	21.841	-	-	
			± 2545	± 1.473	± 1680	± 0.972	-	-	
			-36937	17.490	-49098	25.714	-	-	
8ysz10mnc	1649 - 1765	14	± 1045	± 0.612	± 700	± 0.410	-	-	
			-33945	15.848	-45688	23.899	-49910	21.728	
			± 2223	± 1.345	± 974	± 0.596	± 2219	± 1.353	
8ysz10amna	1539 - 1716	18	-32302	14.751	-55135	29.641	-63493	29.611	
			± 3205	± 1.923	± 2713	± 1.628	± 3058	± 1.835	
			-36212	17.159	-47313	24.806	-56702	25.670	
Mittelwert:				± 3024	± 1.846	± 5011	± 3.055	± 9604	± 5.574

Tabelle A6: Fortsetzung

x	Messung	$\Delta T/K$	n	$p(O_2)/Pa$		$p(Mn)/Pa$		$p(MnO)/Pa$	
				A	B	A	B	A	B
0.12	8ysz12mna	1652 - 1770	13	-38102	18.260	-45844	24.010	-53374	23.489
				± 2855	± 1.665	± 923	± 0.540	± 2632	± 1.540
				-29725	13.250	-50262	26.975	-58109	26.482
	8ysz12mnb	1546 - 1730	18	± 2908	± 1.757	± 1866	± 1.136	± 2295	± 1.382
				-36347	17.108	-49561	26.485	-63884	29.799
				± 3738	± 2.254	± 1669	± 1.013	± 2663	± 1.600
	Mittelwert:			-34725	16.206	-48556	25.823	-58456	26.590
				± 4418	± 2.624	± 2374	± 1.589	± 5264	± 3.156
				-38062	18.751	-51377	27.762	-57784	26.733
0.15	8ysz15mna	1545 - 1726	18	± 967	± 0.591	± 1161	± 0.709	± 1571	± 0.960
				-39814	19.490	-53259	29.143	-57444	26.644
				± 1754	± 1.076	± 1205	± 0.739	± 1609	± 0.987
	8ysz15mnb	1545 - 1716	16	-33594	15.984	-51458	28.073	-55628	25.596
				± 1381	± 0.844	± 1551	± 0.948	± 2381	± 1.455
				-37157	18.075	-52031	28.326	-56952	26.324
	Mittelwert:			± 3207	± 3.330	± 1064	± 4.628	± 1160	± 2.567
				-44222	22.418	-54329	29.301	-57480	26.577
				± 2404	± 1.416	± 1234	± 0.727	± 1956	± 1.152
0.18	8ysz18mna	1641 - 1759	13	-38750	19.178	-60344	32.972	-60780	28.652
				± 3460	± 2.067	± 1194	± 0.713	± 2056	± 1.228
				-41486	20.798	-57337	31.136	-59130	27.614
	Mittelwert:			± 3869	± 2.291	± 4253	± 2.596	± 2333	± 1.467

Tabelle A7: Die Werte der Gleichgewichtskonstanten, $\ln K_p$, gemäß Gl. 45 und 46 sowie der thermodynamischen Funktion $\Delta\{G(T)-H(298)\}$ für diese Reaktionen für die Messung „mno011016“.

T / K	MnO(s) = MnO(g) (45)		MnO(s) = Mn(g) + ½ O ₂ (g) (46)	
	$\ln K_p$	$\Delta\{G(T)-H(298)\}$ [J Mol ⁻¹ K ⁻¹]	$\ln K_p$	$\Delta\{G(T)-H(298)\}$ [J Mol ⁻¹ K ⁻¹]
1685	-1.925x10 ¹	-1.634x10 ²	-2.197x10 ¹	-2.054x10 ²
1673	-1.958x10 ¹	-1.635x10 ²	-2.239x10 ¹	-2.055x10 ²
1664	-1.962x10 ¹	-1.636x10 ²	-2.271x10 ¹	-2.055x10 ²
1654	-2.000x10 ¹	-1.637x10 ²	-2.303x10 ¹	-2.056x10 ²
1646	-2.041x10 ¹	-1.637x10 ²	-2.338x10 ¹	-2.057x10 ²
1637	-2.049x10 ¹	-1.638x10 ²	-2.362x10 ¹	-2.057x10 ²
1622	-2.074x10 ¹	-1.639x10 ²	-2.415x10 ¹	-2.058x10 ²
1606	-2.078x10 ¹	-1.641x10 ²	-2.439x10 ¹	-2.060x10 ²
1591	-2.128x10 ¹	-1.642x10 ²	-2.472x10 ¹	-2.061x10 ²
1574	-2.180x10 ¹	-1.643x10 ²	-2.513x10 ¹	-2.062x10 ²
1562	-2.207x10 ¹	-1.645x10 ²	-2.546x10 ¹	-2.063x10 ²
1687	-1.922x10 ¹	-1.634x10 ²	-2.210x10 ¹	-2.053x10 ²
1636	-2.072x10 ¹	-1.638x10 ²	-2.369x10 ¹	-2.057x10 ²
1556	-2.262x10 ¹	-1.645x10 ²	-2.571x10 ¹	-2.064x10 ²
1651	-2.034x10 ¹	-1.637x10 ²	-2.319x10 ¹	-2.056x10 ²
1680	-1.936x10 ¹	-1.634x10 ²	-2.240x10 ¹	-2.054x10 ²
		Mittelwert: 545.7 ±2.5 kJ Mol ⁻¹	Mittelwert: 656.3 ±2.1 kJ Mol ⁻¹	

Tabelle A8: Die Werte der Gleichgewichtskonstanten, $\ln K_p$, gemäß Gl. 45 und 46 sowie der thermodynamischen Funktion $\Delta\{G(T)-H(298)\}$ für diese Reaktionen für die Messung „mno011124“.

T / K	MnO(s) = MnO(g) (45)		MnO(s) = Mn(g) + ½ O₂(g) (46)	
	$\ln K_p$	$\Delta\{G(T)-H(298)\}$ [J Mol⁻¹K⁻¹]	$\ln K_p$	$\Delta\{G(T)-H(298)\}$ [J Mol⁻¹K⁻¹]
1711	-1.875x10¹	-1.632x10²	-2.149x10¹	-2.052x10²
1688	-1.915x10¹	-1.634x10²	-2.202x10¹	-2.053x10²
1670	-1.945x10¹	-1.635x10²	-2.257x10¹	-2.055x10²
1655	-1.997x10¹	-1.637x10²	-2.297x10¹	-2.056x10²
1640	-2.046x10¹	-1.638x10²	-2.350x10¹	-2.057x10²
1621	-2.053x10¹	-1.640x10²	-2.411x10¹	-2.059x10²
1599	-2.072x10¹	-1.641x10²	-2.459x10¹	-2.060x10²
1673	-1.956x10¹	-1.635x10²	-2.244x10¹	-2.055x10²
1727	-1.831x10¹	-1.630x10²	-2.106x10¹	-2.050x10²
1749	-1.805x10¹	-1.629x10²	-2.061x10¹	-2.049x10²
1693	-1.908x10¹	-1.633x10²	-2.188x10¹	-2.053x10²
		Mittelwert: 544.5 ±2.6 kJ Mol⁻¹		Mittelwert 656.7 ±9.8 kJ Mol⁻¹

Tabelle A9: Die Werte der Gleichgewichtskonstanten, $\ln K_p$, gemäß Gl. 45 und 46 sowie der thermodynamischen Funktion $\Delta\{G(T)-H(298)\}$ für diese Reaktionen für die Messung „mno011125“.

T / K	MnO(s) = MnO(g) (45)		MnO(s) = Mn(g) + ½ O ₂ (g) (46)	
	$\ln K_p$	$\Delta\{G(T)-H(298)\}$ [J Mol ⁻¹ K ⁻¹]	$\ln K_p$	$\Delta\{G(T)-H(298)\}$ [J Mol ⁻¹ K ⁻¹]
1736	-1.830x10 ¹	-1.630x10 ²	-2.102x10 ¹	-2.050x10 ²
1717	-1.855x10 ¹	-1.631x10 ²	-2.138x10 ¹	-2.051x10 ²
1707	-1.875x10 ¹	-1.632x10 ²	-2.162x10 ¹	-2.052x10 ²
1693	-1.915x10 ¹	-1.633x10 ²	-2.196x10 ¹	-2.053x10 ²
1682	-1.913x10 ¹	-1.634x10 ²	-2.226x10 ¹	-2.054x10 ²
1671	-1.974x10 ¹	-1.635x10 ²	-2.261x10 ¹	-2.055x10 ²
1660	-1.987x10 ¹	-1.636x10 ²	-2.292x10 ¹	-2.056x10 ²
1651	-1.994x10 ¹	-1.637x10 ²	-2.324x10 ¹	-2.056x10 ²
1641	-2.039x10 ¹	-1.638x10 ²	-2.357x10 ¹	-2.057x10 ²
1633	-2.056x10 ¹	-1.639x10 ²	-2.392x10 ¹	-2.058x10 ²
1618	-2.077x10 ¹	-1.640x10 ²	-2.428x10 ¹	-2.059x10 ²
1677	-1.929x10 ¹	-1.635x10 ²	-2.233x10 ¹	-2.054x10 ²
1771	-1.765x10 ¹	-1.627x10 ²	-2.023x10 ¹	-2.047x10 ²
1782	-1.749x10 ¹	-1.626x10 ²	-1.997x10 ¹	-2.046x10 ²
1743	-1.810x10 ¹	-1.629x10 ²	-2.080x10 ¹	-2.049x10 ²
1702	-1.872x10 ¹	-1.633x10 ²	-2.173x10 ¹	-2.052x10 ²
Mittelwert: 545.6 ± 1.9 kJ Mol ⁻¹			Mittelwert: 658. ± 2 1.5 kJ Mol ⁻¹	

14. Literaturverzeichnis

- [1] K. Ledjeff-Hey, F. Mahlendorf, J. Roes (Hrsg.); „Brennstoffzellen“, Heidelberg: Müller, Germany, 2001.
- [2] N. Q. Minh; J. Am. Ceram. Soc., 76 [3] 563-88 (1993).
- [3] A.Hammou; „Solid Oxide Fuel Cells“, pp. 87-139, in Advances in Electrochemical Science and Engineering, Vol. 2, Hrsg.: H. Gerischer und C.W. Tobias, VCH, Weinheim, Germany, 1992.
- [4] S.P.S. Badwal; Solid State Ionic, 143, 39-46, (2001).
- [5] Solid Oxide Fuel Cells (SOFC-V), Hrsg.: U. Stimming, S.C. Singhal, H. Tagawa und W. Lehnert; Proc. Vol. 97-40, The Electrochemical Society Softbound Proceedings Series, Pennington 1997.
- [6] H. Yokokawa; J. Electrochem. Soc., 138 (9), 2719-2727, (1991).
- [7] M. Kilo; Electrochem. Soc. Proc., 99-13, 228-237, (1999).
- [8] L. Kindermann; J. Amer. Ceram. Soc., 80 [4], 909-14, (1997).
- [9] T. Kawada, N. Sakai, H. Yokokawa, M. Dokiya; Solid State Ionics, 50, 189, (1992).
- [10] T. Horita, M. Ishikawa, K. Yamaji, N. Sakai; Solid State Ionics, 108, 383-390, (1998).
- [11] B.C.H. Steele; J. Power Sources, 49, 1 (1994).
- [12] J. B. Goodenough; Nature, 404, 821-823, (2000).
- [13] T. Ishihara, H. Matsuda, Y. Takita; J. Am. Chem. Soc., 116, 3801-3803, (1998).
- [14] M. Feng, J.B. Goodenough; Eur. J. Solid State Inorg. Chem., 31, 663, (1994).
- [15] M. Mizuno, T. Yamada, T. Ohtake; Yogyo-Kyokai-Shi, 93 [6], 295-300, (1985).
- [16] A.M. Azad, R. Sudha and O.M. Sreedharan; Mat. Res. Bull., 26, 97-105, (1991).
- [17] K.T. Jacob, N. Dasgupta, H. Nāfe and F. Aldiger; J. Mater. Res., 15 [12], 2836-43, (2000).
- [18] Y. Kanke, A. Navrotsky; J. of Solid State Chem., 141, 424-436, (1998).
- [19] W. Kuncewicz-Kupczyk, D. Kobertz, M. Miller, L. Singheiser und K. Hilpert: “Vaporisation and Thermochemistry of the Ga₂O₃ – La₂O₃ System by Knudsen Effusion Mass Spectrometry”, in: High Temperature Materials Chemistry, Part II, Hrsg.: K. Hilpert, F.W. Froben und L. Singheiser, Schriften des Forschungszentrums Jülich, Reihe Energietechnik / Energy Technology, Vol. 15, Forschungszentrum Jülich GmbH, Central Library, 52425 Jülich, Germany, 2000, pp. 719 – 722.
- [20] K. Huang, R.S.Tichy, J.B. Goodenough; J.Am.Ceram.Soc., 81 [10], 2565-75, (1998).

- [21] P. Majewski, M. Rozumek, F. Aldinger; *J. of Alloys and Compounds*, 329, 253-258, (2001).
- [22] K. Yamaji, T. Horita, M. Ishikawa, N. Sakai, H. Yokokawa; *Solid State Ionics*, 121, 217-224, (1999).
- [23] K. Yamaji, H. Negishi, T. Horita, N. Sakai, H. Yokokawa; *Solid State Ionics*, 135, 389-396, (2000).
- [24] W. Kunczewicz-Kupczyk, D. Kobertz, M. Miller, L. Singheiser and K. Hilpert; *J. Electrochem. Soc.*, 148 (6), E276-E281, (2001).
- [25] H. Taimatsu, K. Wada, and H. Kaneko; *J. Am. Ceram. Soc.*, 75 [2], 401-405, (1992).
- [26] H. Yokokawa, N. Sakai, T. Kawada, M. Dokiya; *J. Electrochem. Soc.*, 138 [9], 2719-2727, 1991.
- [27] T. Kawada, N. Sakai, H. Yokokawa, M. Dokiya; *Solid State Ionics*, 53-56, 418, (1992).
- [28] G. Stochniol, A. Naoumidis, H. Nickel; *Berichte des Forschungszentrums Jülich*; 3226; Mai 1996.
- [29] *IVTANTHERMO - Database on thermodynamic properties of individual substances and related software*, 1992 - 2000 Glushko Thermocenter of RAS.
- [30] R.S. Freund, R.C. Wetzel, R.J. Shul, T.R. Hayes; *Phys. Rev. A*, 41, 3575-3595, (1990).
- [31] J-L. Cooper, Jr., G.A. Preslsley, Jr., F.E. Stafford; *J.Chem. Phys.*, 44, 3946, (1965).
- [32] F.A. Stevie, M.J. Vasile; *J. Chem. Phys.*, 74, 5106, (1981).
- [33] J. B. Mann; *J. Chem. Phys.*, 46, 1646 (1967).
- [34] *Alladin-A Labelled Atomic Data Interface*; www-amdis.iaea.org.
- [35] J.Drowart, in *Advances in Mass Spectrometry 1985*, J.F.J. Todd, Editor, p. 195, Wiley, New York (1986).
- [36] M. Miller, K. Hilpert, unveröffentlicht.
- [37] T.D. Märk; *J. Chem. Phys.*, 63, 3731, (1975)
- [38] H. Deutsch, K. Hilpert, K. Becker, M. Probst, T.D. Märk; *Journal of Applied Physics*, 89 [3], 1915-1921, (2001).
- [39] K. Hilpert; *Rapid Commun. Mass Specktrom.* 5, 175, (1991).
- [40] KI. Huang, J.B. Goodenough; *J. Solid State Chem.* 136, 274 (1998).
- [41] M. P. Pechini, U.S. Pat. 3 330 697 (1967).
- [42] N. Schromek, *Ann. Chim. (Rome)*, 59, 161, (1965).
- [43] G. Katz, R. Roy; *J. Am. Cer. Soc.*, 48, 450, (1965).
- [44] P. J. Majewski, M. Rozumek, H. Schluckwerder, F. Aldinger; *J. Am. Ceram. Soc.*, 84 [5], 1093-1096 (2001).

- [45] P. J. Majewski, M. Rozumek, H. Schluckwerder, F. Aldinger; *International Journal of Inorganic Materials*; 3, 1343-1344 (2001).
- [46] O. Schulz und M. Martin, Arbeitsbericht zu dem Vorhaben „Kationendiffusion und chemische Aktivitäten in SOFC-Materialien“ - Arbeiten im „Institut für Physikalische Chemie der RWTH Aachen“ für den Zeitraum vom 31.01.2000 bis 02.02.2002.
- [47] S. Kim, K. T. Lee, H. L. Lee; *Materials Letters* 52, 342-349, (2002).
- [48] W. A. Chupka, M. G. Inghram, and R. F. Porter; *J. Chem. Phys.* 24, 792 (1956).
- [49] R.F. Porter, W.A. Chupka, and M.G. Inghram, *J. Chem. Phys.* 23, 1347 (1955).
- [50] ICDD #26-875
- [51] C. Brisi, F. Abbattista, M. Vallino; *Rev. Int. Hautes Temp. Refract.*, 17, 331 (1980) Z1692.
- [52] P. Huang, A. Petric *J. Electrochem. Soc.*, 143 [5], 1644, (1996).
- [53] P. Balli, G. Slocari; *Ann. Chim. (Rome)*, 59 (2), 161, (1969).
- [54] N. M. Sammes, G.A. Tompsett, R.J. Phillips, A.M. Cartner; *Solid State Ionics*, 111, 1-7 (1998).
- [55] V.P. Gorelov, D.I. Bronin, Ju.V. Sokolova, H. Näfe, F. Aldinger; *Journal of the European Ceramic Society*, 21, 2311-2317, (2001).
- [56] T.Yu. Glavatskikh, N.U. Venskovich, G.M. Kaleva, A.V. Mosunov, E.D. Politova, S.Yu. Stefanovich; *Inorganic Materials*, 37 [6], 647-650, (2001).
- [57] A-M. Azad, L. Foo Er; *Journal of Alloys and Compounds*, 306, 103-112, (2000).
- [58] E. Djurado, M. Labeau; *Journal of the European Ceramic Society*, 18, 1397-1404, (1998).
- [59] S. Tao, F.W. Poulsen, G. Meng, O.T. Soerensen; *Journal of Materials Chemistry*, 10, 1829-1833, (2000).
- [60] J.W. Stevenson, T.R. Armstrong, L.R. Pederson, J. Li, C.A. Lewinsohn, S. Baskaran; *Solid State Ionics*, 113-115, 571-583, (1998).
- [61] K. Huang, M. Feng, J.B. Goodenough; *J. Am. Ceram. Soc.* 79 [4], 110-104, (1996).
- [62] FACT 3.05- A Thermodynamic Database and Software System for the Personal Computer, Hrsg.: V.S. Yungman, V.A. Medvedev, I.V. Veits and G.A. Bergman, CRC Press and Begell House, Boca Raton (1993).
- [63] X. Zhang, S. Ohara, R. Maric, H. Okawa, T. Fukui, H. Yoshida, T. Inagaki, K. Miura; *Solid State Ionics*, 133, 153-160, (2000).
- [64] X. Zhang, S. Ohara, R. Maric, K. Mukai, T. Fukui, H. Yoshida, M. Nishimura, T. Inagaki, K. Miura; *Journal of Power Sources*, 83, 170-177, (1999).

- [65] T. Horita, K. Yamaji, N. Sakai, H. Yokokawa, A. Weber, E. Ivers-Tiffée; *Solid State Ionics*, 138, 143-152, (2000).
- [66] K. Huang, M. Feng, J.B. Goodenough, M. Schmerling; *J. Electrochem. Soc.*, 143, 363, (1996).
- [67] T. Ishihara, T. Akabay, H. Furutani, Y. Takita; *Solid State Ionics*, 585-591, (1998).
- [68] T. Yamada, Y. Hiei, T. Akbey, T. Ishihara, Y. Takita; *Solid State Ionics*, 113-115, 253, (1998).
- [69] K. Kuroda, I. Hashimoto, K. Adachi, J. Akikusa, Y. Tamou, N. Komada, T. Ishihara, Y. Takita, *Solid State Ionics*, 199-208, (2000).
- [70] J.N. Audinot, J.M. Bassat, A. Wattiaux, J.C. Grenier, M. Pouchard; *C.R. Acad. Sci. Paris*, t.2, Série Iic, 69-73, (1999).
- [71] M. Hrovat, S. Bernik, J. Holc, Z. Samardzija; *J. Mater. Res.*, 14 [6], 2351-2354, (1999).
- [72] A.A. Yaremchenko, V.V. Kharton, A.P. Viskup, E.N. Naumovich, N.M. Lapchuk, V.N. Tikhonovich; *J. Solid State Chem.*, 142, 325-335, (1999).
- [73] P. Huang, A. Horky, A. Petric; *J. Am. Ceram. Soc.*, 82 [9], 2402-406, (1999).
- [74] V.V. Kharton, A.P. Viskup, E.N. Naumovich, N.M. Lapchuk; *Solid State Ionics*, 104, 67-78, (1997).
- [75] N. Trofimenko, H. Ullmann; *Solid State Ionics*, 118, 215-227, (1999).
- [76] H. Ullmann, N. Trofimenko; *Solid State Ionics*, 119, 1-8, (1999).
- [77] N. Trofimenko, H. Ullmann; *Solid State Ionics*, 124, 263-270, (1999).
- [78] T.L. Nguyen, M. Dokiya; *Solid State Ionics*, 132, 217-226, (2000).
- [79] D. Lybye, F.W. Poulsen, M. Mogensen; *Solid State Ionics*, 128, 91-103, (2000).
- [80] K. Nomura, S. Tanase; *Solid State Ionics*, 98, 229-236, (1997).
- [81] P.S. Anderson, G.C. Mather, F.M.B. Marques, D.C. Sinclair, A.R. West; *Journal of the European Ceramic Society*, 19, 1665-1673, (1999).
- [82] P.S. Anderson, F.M.B. Marques, D.C. Sinclair, A.R. West; *Solid State Ionics*, 229-239, (1999).
- [83] R.T. Grimley, R.P. Burns, M.G. Inghram; *J. Chem. Phys.* 45 [11], 4158, (1966).
- [84] R.T. Grimley, R.P. Burns, M.G. Inghram; *J. Chem. Phys.* , 35 [2], 551, (1961).
- [85] T.L. Nguyen, M. Dokiya, S. Wang, H. Tagawa, T. Hashimoto; *Solid State Ionics*, 130, 229-241, (2000).
- [86] B. Fischer, D.S. Tannhauser; *J. Electrochem. Soc.*, 111, 1194, (1964).
- [87] V.G. Hill, Rustum Roy, E.F. Oaborn; *J. Am. Ceram. Soc.*, 35 [6], 136, (1952).

- [88] E.K. Kazenas, D.M. Tshizhikov; „Verdampfung und die Zusammensetzung der Dämpfe über Oxiden“, Verlag „Nauka“, 1976.
- [89] Win Metric, Ver. 3.04, Sigma-C GmbH, 1991-97.
- [90] A. Neckel, S. Wagner; Massenspektrometrische Bestimmung thermodynamischer Aktivitäten in Dreistoffsystemen, Monatsh. Chem., 100, 664-670, (1969).
- [91] M. Mizuno, R. Berjoan, J.P. Coutures, M. Foex; Yogyo-Kyokai-Shi, 82 [12], 631-636, (1974).
- [92] I.A. Bondar, N.V. Vinogradova; Izv. Akad. Nauk S.S.S.R. Ser. Khim., 5, 785-790, (1964).
- [93] M. Rolin, Pham Huy Thanh; Rev. Int. Hautes Temp. and Réfract., 2, 784, (1965).
- [94] E.T. Fritsche, L.G. Tensmeyer; J. Amer. Ceram. Soc.- Discussions and Notes, 50 [3], 167-168, (1967).
- [95] O. Yamaguchi, K. Sugiura, A. Mitsui, K. Shimizu; J. Am. Ceram. Soc., 68 [2], C-44-C-45, (1985).
- [96] S.J. Schneider, R.S. Roth, J.L. Waring; J. Research Natl. Bur. Standards, 65A [4], 364, (1961).
- [97] J. Dorhup, A. Hoyvald, G. Mogensen, C.J.H. Jacobsen, J. Villadsen; J. Am. Ceram. Soc., 79, 2959-2960, 1996.
- [98] P. Wu, A.D. Pelton; J. Alloys and Comp., 179, 259-287, (1992).
- [99] T. Markus; *Thermochemische Untersuchungen zur Hochtemperaturkorrosion von polykristallinem Aluminiumoxid (PCA) durch Metallhalogenide*, Berichte des Forschungszentrums Jülich; 3955, ISSN 0944-2952 (2002).
- [100] H. Schmalzried, A. Navrotsky; A. Festkörperthermodynamik. Chemie des festen Zustandes. Weinheim: Verlag Chemie; 1975.S.P.S. Badwal; Solid State Ionics, 52, 23, (1992).
- [101] S.P.S. Badwal; Solid State Ionics, 52, 23, (1992).
- [102] M. Yoshimura; Ceramic Bull., 67, 1950, (1988).
- [103] C. Clause, C. Bagger, J. B. Bilde-Soerensen, A. Horsewell; Solid State Ionics, 70/71, 59, (1994).
- [104] D. Waller, J.D. Sirman, J.A. Kilner; SOFC V, Electrochemical Proceedings, 97-18 (1997), Ed. U. Stimming, S.C. Singhal, H. Tagawa, W. Lehnert.
- [105] M. Kilo, G. Borchardt, R.A. de Souza, E. Ivers-Tiffée, S. Weber, K. Tinschert, B. Lesage, O. Kaïtasov; Proceedings of the 195. Meeting of the Electrochemical Society, In: *Solid-State Ionic Devices*, Eds. E.D. Wachsman, J.R. Akridge, M. Liu, N. Yamazoe,

- The Electrochemical Society International Symposium Proceedings Volume **99-13**, Pennington/USA (1999) 229-237.
- [106] H. Yokokawa, N. Sakai, T. Kawada, M. Dokiya; *J. Electrochem. Soc.*; 138 [9], 2719-2727, (1991).
- [107] H. Yokokawa, N. Sakai, T. Kawada, M. Dokiya; *Denki Kagaku*, 57, 821, (1989).
- [108] A. Mitterdorfer, L.J. Gauckler; *Solid State Ionics*, 111, 185-218, (1998).
- [109] T. Kawada, N. Sakai, H. Yokokawa, M. Dokiya; *Solid State Ionics*, 53-56, 418, (1992).
- [110] M. Mori, T. Abe, H. Itoh, O. Yamamoto, G.Q. Shen, Y. Takeda, N. Imanishi; *Solid State Ionics*, 123, 113-119, (1999).
- [111] C.C. Appel; *Ionics*, 1, 406, (1995).
- [112] J.H. Kim, G.M. Choi; *Solid State Ionics*, 130, 157-168, (2000).
- [113] C.C. Appel, G.A. Botton, A. Horsewell, W.M. Stobbs; *J. Amer. Ceram. Soc.*, 82, 429, (1999).
- [114] H. Yokokawa, N. Sakai, T. Kawada, M. Dokiya; *I.S.S.I. Letters*, 2, 7, (1991).
- [115] M.J.L. Ostergard, C. Clausen, C. Bagger, M. Mogensen; *Electrochim. Acta*, 40 (12), 1971-1981, (1995).
- [116] K.R. Thampi, A.J. Mcevoy, J. van Herle; *J. Electrochem. Soc.*; 142 [2], 506-513, (1995).
- [117] K.N. Marushkin, A.S. Alikhanyan, V.P. Orlovskii; *Russ. J. Inorg. Chemistry*; 35 [8], 1181-1185, (1990).
- [118] W.C. Hahn, A. Muan; *Am. J. Sci.*, 258, 73, (1960).
- [119] K. Schwerdtfeger, A. Muan; *Trans. AIME*, 239 [8], 1115, (1967).
- [120] A.Z. Hed, D.S. Tannhauser; *J. Electrochem. Soc.*, 114 [4], 316, (1967).
- [121] M. Keller, R. Diekmann; *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* 89, 883-893, (1985).
- [122] J.K. Kazenas, W.K. Tagirov, G.N. Zviadatse; *Metallly*, 5, 58-59, (1984).
- [123] D.M. Tshizhikov, I.V. Tsvetkov, J.K. Kazenas, W.K. Tagirov; *Dokl. Akad. Nauk SSSR*, 208 [1], 160-162, (1973). J.K. Kazenas, W.K. Tagirov, G.N. Zviadatse; *Metallly*, 5, 58-59, (1984).
- [124] S. Smoes, J. Drowart; *High Temperature Science*, 17, 31-52, (1984).
- [125] L. Brewer, D. F. Mastick; *J. Chem. Phys.*, 19[7], 834-843.
- [126] A.G. Gaydon; *Dissociation Energies and Spectra of Diatomic Molecules*, (John Wiley and Sons, Inc., New York, 1947).

Danksagung

Ich bedanke mich herzlich bei allen Mitarbeiter des Instituts für Werkstoffe und Verfahren der Energietechnik (IWV 2), die zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben.

Herrn Prof. Dr. L. Singheiser und Herrn Prof. Dr. K. Hilpert danke ich für die Betreuung der Promotionsarbeit.

Besonderer Dank gilt den Herren Dipl.-Ing. D. Kobertz, Dipl.-Ing. D. Kath und G. Pütz für ihre stete Hilfe bei der Durchführung der KEMS Messungen. Frau E. Waidmann danke ich für ihre Hilfe bei der Präparation von Proben.

Herrn Dr. E. Wessel sei gedankt für die Untersuchungen mittels analytischer Elektronenmikroskopie sowie für die Durchführung von Modellrechnungen. Herrn P. Lersch danke ich für die Unterstützung bei der Durchführung der Röntgenbeugungsuntersuchungen, Frau R. Fisseler für stete Hilfe bei den metallographischen Präparationen, Herrn O. Schulz für die Durchführung der ESMA-Analysen.

An der Stelle möchte ich mich auch bei den Herren Dr. Ing. Habil. M. Miller und Dr. Ing. J. Kapała (TU Wrocław) für die Hilfe bei der Auswertung und Interpretation der massenspektrometrischen Messungen bedanken.

Lebenslauf

Angaben zur Person:

Name: Matraszek
Vornamen: Aleksandra Joanna
Geburtstag: 11. Dezember 1975
Geburtsort: Wrocław, Polen
Staatsangehörigkeit: polnisch
Familienstand: ledig

Berufserfahrung:

September 1999- Dezember 2002 **Forschungszentrum Jülich GmbH**
Doktorarbeit im Rahmen eines DFG-Schwerpunktprogramms im Institut für Werkstoffe und Verfahren der Energietechnik.

Schulbildung:

Oktober 1994 – September 1999 **Politechnika Wroclawska**
(Technische Universität in Wrocław)
Fakultät **Chemie** mit dem Schwerpunkt Analytische Chemie.
Diplomarbeit unter dem Titel: "Untersuchungen zur Verdampfung von Mischoxiden".

September 1989 – Mai 1994 **V Liceum Ogólnokształcące we Wrocławiu**
(V Allgemeinbildendes Lyzeum in Wrocław)

