



Doctoral Thesis

Mixed conducting ceramics for high temperature electrochemical devices

Author(s):

Richter, Jörg

Publication Date:

2008

Permanent Link:

<https://doi.org/10.3929/ethz-a-005714421> →

Rights / License:

[In Copyright - Non-Commercial Use Permitted](#) →

This page was generated automatically upon download from the [ETH Zurich Research Collection](#). For more information please consult the [Terms of use](#).

Diss. ETH No. 17834

**Mixed Conducting Ceramics for
High Temperature Electrochemical Devices**

A dissertation submitted to

ETH ZURICH

for the degree of

Doctor of Sciences

presented by

Jörg Richter

Dipl.-Ingenieur für Verfahrenstechnik

TU Bergakademie Freiberg

born on March 01, 1979

citizen of Germany

accepted on the recommendation of

Prof. Dr. Ludwig J. Gauckler, examiner

Dr. Peter Holtappels, co-examiner

Zurich, 2008

Zusammenfassung

Die elektrische Leitfähigkeit ist eine bedeutsame Eigenschaft von Perowskit-Materialien, die in elektrochemischen Hochtemperatur-Anwendungen wie zum Beispiel der Festoxid-Brennstoffzelle eingesetzt werden können. In dieser Arbeit wurde der Ansatz verfolgt, Perowskit-Materialien entsprechend dem Zustand ihrer d-Elektronen nach halbleiter-ähnlichem oder metallischem Leitfähigkeitsverhalten zu klassifizieren. Der theoretische Ansatz legt einen Wechsel der d-Elektronen vom halbleiter-ähnlichen zum metallischen Zustand nahe, abhängig vom Coulomb-Potential Z/r (Z : formaler Valenzzustand, r : Ionenradius) der A- und B-Kationen. Das Coulomb-Potential dient dabei als Maß für den Grad der Überlappung von t_{2g} Orbitalen des B-Kations und p_{π} Orbitalen des Sauerstoffions, entlang denen der Austausch der Ladungsträger stattfindet. Abhängig von den Valenzzuständen und den Ionenradien der A- und B-Kationen können diese Orbitale überlappen, was zu metallischer Leitfähigkeit führt. Diese Überlappung kann einerseits durch die Zusammensetzung der Perowskit-Materialien und andererseits auch durch die thermische Ausdehnung beeinflusst werden. Aus diesem Grund wurde die Temperaturabhängigkeit der elektrischen Leitfähigkeit für unterschiedliche Zusammensetzungen der $\text{Pr}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Mn}_{1-y}\text{In}_y\text{O}_{3-\delta}$ -Perowskite gemessen. Durch einen schrittweisen Austausch von Mangan mit Indium wird das Coulomb-Potential reduziert was theoretisch, durch eine größere Überlappung der Orbitale, in einem Übergang vom halbleiter-ähnlichen zum metallischen Zustand resultiert. Zusätzlich wurde der Einfluss einer Substitution der A-Seite untersucht, wobei Praseodym schrittweise mit Strontium ausgetauscht wurde.

Der theoretische Ansatz, der auf Erfahrungswerten von einfachen Perowskiten beruht und auf komplexere Zusammensetzungen übertragen wurde, konnte mit dem gewählten Materialsystem $\text{Pr}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Mn}_{1-y}\text{In}_y\text{O}_{3-\delta}$ jedoch nicht bestätigt werden. Obwohl einige der gewählten Zusammensetzungen im metallischen Gebiet liegen zeigen doch alle untersuchten Materialien eine Zunahme der elektrischen Leitfähigkeit mit steigender Temperatur, also Halbleiterverhalten. Daher wurde versucht, die Ursachen für das Abweichen der experimentellen Ergebnisse von dem theoretischen Ansatz festzustellen. Die Vermutung lag nahe, dass die Praseodymiumkationen in diesen Perowskiten in verschiedenen Wertigkeiten (Pr^{3+} und Pr^{4+}) vorliegen. Deshalb wurden XANES und ELNES Untersuchungen durchgeführt, um die Valenzzustände der multivalenten Ionen zu ermitteln. Damit konnten die $\text{Pr}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Mn}_{1-y}\text{In}_y\text{O}_{3-\delta}$ Perowskite mit den einfachen ABO_3 Verbindungen und deren Eigenschaften verglichen werden. Einfluss auf den theoretischen Ansatz hat auch die kristallographische Struktur der Perowskite. Abweichungen von der idealen kubischen

Struktur, die bei den meisten einfachen ABO_3 -Perowskiten, aber nicht unbedingt bei komplizierteren Perowskiten vorliegt, haben ebenfalls einen Einfluss auf den Grad der Orbital-Überlappung. Einen weiteren Grund für die mangelnde Übereinstimmung zwischen den Erwartungen und den erhaltenen experimentellen Resultaten könnten die vollbesetzten d-Schalen des dreiwertigen Indium-Ions darstellen. Indium als inerter Bestandteil vergrößert zwar den durchschnittlichen Radius der B-Kationen und verringert dadurch deren Coulomb-Potential, nimmt jedoch nicht am Austausch der Ladungsträger teil. Die Fragestellung, ob mit der gewählten Arbeitshypothese, die die Materialien bei Raumtemperatur klassifiziert, neue Materialien für Hochtemperaturanwendungen gefunden werden, sollte weiterhin diskutiert werden. Die vorliegende Arbeit gibt weitere Hinweise, um die Anwendbarkeit der Arbeitshypothese der „Potential map of perovskites“ für andere Materialsysteme erfolgreich weiter zu untersuchen.

Die $Pr_{1-x}Sr_xMn_{1-y}In_yO_{3-\delta}$ Perowskite wurden mit Hinblick auf ihre Hochtemperatureigenschaften untersucht. $Pr_{0.5}Sr_{0.5}MnO_{3-\delta}$ ist ein viel versprechendes Material für den Einsatz als Kathode in Festoxid-Brennstoffzellen im Temperaturbereich von 500°C bis 800°C . Durch die aliovalente Substitution der A-Kationen ist die Anzahl der Ladungsträger in diesem Material hoch. Bei 700°C ist $Pr_{0.5}Sr_{0.5}MnO_{3-\delta}$ stabil im Sauerstoff-Partialdruckbereich von Luft ($p(\text{O}_2)=20\text{ kPa}$) bis Argon ($p(\text{O}_2)=2\cdot 10^{-3}\text{ kPa}$) und zeigt eine elektrische Leitfähigkeit von 135 S/cm (p-leitend). Der thermische Ausdehnungskoeffizient von $Pr_{0.5}Sr_{0.5}MnO_{3-\delta}$ passt dabei zu Standard-Elektrolytmaterialien wie z.B. Yttriumoxid stabilisiertem Zirkonoxid. Ein Austausch von Mangan mit Indium resultiert in einer Abnahme der elektrischen Leitfähigkeit bei gleichzeitiger Zunahme der Aktivierungsenergie, da Indium nicht am Austausch der elektronischen Ladungsträger teilnimmt und dadurch die Anzahl von aktiven Ladungsträgern verringert. Eine komplette Substitution von Mangan mit Indium führt zu einer Abwesenheit von multivalenten B-Kationen und das Material wird ein reiner Ionenleiter. $Pr_{0.5}Sr_{0.5}InO_{3-\delta}$ zeigt bei 700°C eine Sauerstoffionenleitung von $3\cdot 10^{-3}\text{ S/cm}$ im Sauerstoff-Partialdruckbereich von Luft bis $p(\text{O}_2)=4\cdot 10^{-16}\text{ kPa}$.

Summary

The electrical conductivity is an important property of perovskite materials, which are supposed to be applied in high temperature electrochemical devices such as solid oxide fuel cells. This survey follows an approach to classify perovskite materials according to the state of their d-electrons into semi-conducting and itinerant conduction character. The approach suggests a change of the state of the d-electrons from semi-conducting to itinerant or vice versa depending on the Coulomb-potentials Z/r (Z : formal valence state, r : ionic radius) of the A- and B-site cations. Coulomb-potentials thereby serve as a measure for the overlap of B-site cation t_{2g} orbitals and oxygen ion p_{π} orbitals along which the exchange of charge carriers proceeds. Depending on the valence states and the ionic radii of the A- and the B-site cations these orbitals might overlap which leads to metallic conductivity. On the one hand this overlap can be influenced by the composition of the perovskite materials, but on the other hand it can also be influenced by thermal expansion. Therefore the temperature dependence of the total electrical conductivity has been recorded for different compositions of the $\text{Pr}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Mn}_{1-y}\text{In}_y\text{O}_{3-\delta}$ perovskites. By a stepwise substitution of the B-site cation manganese by indium the Coulomb-potential $Z_{\text{B}}/r_{\text{B}}$ will be decreased which theoretically results in a movement from the previously semi-conducting state towards the itinerant one due to a larger integral orbital overlap. Additionally the influence of A-site substitution has been investigated with a stepwise substitution of praseodymium by strontium.

However, the theoretical approach which is based on experiences of simple ABO_3 perovskites and which has been transferred to more complex compositions could not be validated with the chosen material system $\text{Pr}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Mn}_{1-y}\text{In}_y\text{O}_{3-\delta}$. Although some compositions are located in the itinerant part of the potential map the investigated materials entirely showed an increase of the total conductivity with increasing temperature, i.e. semi-conducting behavior. During this study it was tried to figure out reasons causing the deviations of the experimental results from the theoretical approach. It was supposed, that the praseodymium cations exist in different valence states (Pr^{3+} and Pr^{4+}) in these perovskites. Therefore XANES and ELNES measurements were performed in order to determine the valence states of the multivalent ions. Therewith the $\text{Pr}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Mn}_{1-y}\text{In}_y\text{O}_{3-\delta}$ perovskites could be compared with the simple ABO_3 perovskites and their properties. The crystallographic structure of the perovskites also influences the approach. Deviations from the ideal cubic structure, which exists for most of the simple ABO_3 -perovskites but not necessarily for more complex ones, also influence the degree of the integral overlap of the orbitals. A further reason for the nonconformity of the expectations and the obtained experimental results could be the fully occupied d-shells of the

trivalent indium ion. Although indium as an inert constituent increases the average radius of the B-site cations and therefore decreases their Coulomb-potential, it does not take part in the described exchange of charge carriers. The question, if new materials for the application in high temperature electrochemical devices can be found with the chosen working hypothesis, which classifies materials at room temperature, still needs to be discussed. This survey gives further suggestions in order to successfully investigate the applicability of the hypothesis of the potential map of perovskites for different material systems.

The $\text{Pr}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Mn}_{1-y}\text{In}_y\text{O}_{3-\delta}$ perovskites have been investigated according to their high temperature properties. $\text{Pr}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_{3-\delta}$ is a promising candidate material for the application as cathode in SOFCs working in a temperature range of 500°C to 800°C. Due to the partial aliovalent A-site substitution the amount of charge carriers is large in this composition. At 700°C $\text{Pr}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_{3-\delta}$ is stable in the oxygen partial pressure range from air ($p(\text{O}_2)=20$ kPa) to argon ($p(\text{O}_2)=2\cdot 10^{-3}$ kPa) and shows a p-type conductivity of 135 S/cm. The thermal expansion coefficient of $\text{Pr}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_{3-\delta}$ fits to state of the art electrolyte materials such as yttria stabilized zirconia. A substitution of manganese by indium results in a decrease of the electrical conductivity and in an increase of the activation energy. Trivalent indium ions do not take part in the process of exchanging electronic charge carriers which reduces the amount of active hopping sites. A complete substitution of manganese with indium leads to the absence of multivalent B-site cations and the material turns into an oxygen ionic conductor. $\text{Pr}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{InO}_{3-\delta}$ shows an oxygen ionic conductivity of $3\cdot 10^{-3}$ S/cm at 700°C in the oxygen partial pressure range from air to $p(\text{O}_2)=4\cdot 10^{-16}$ kPa.