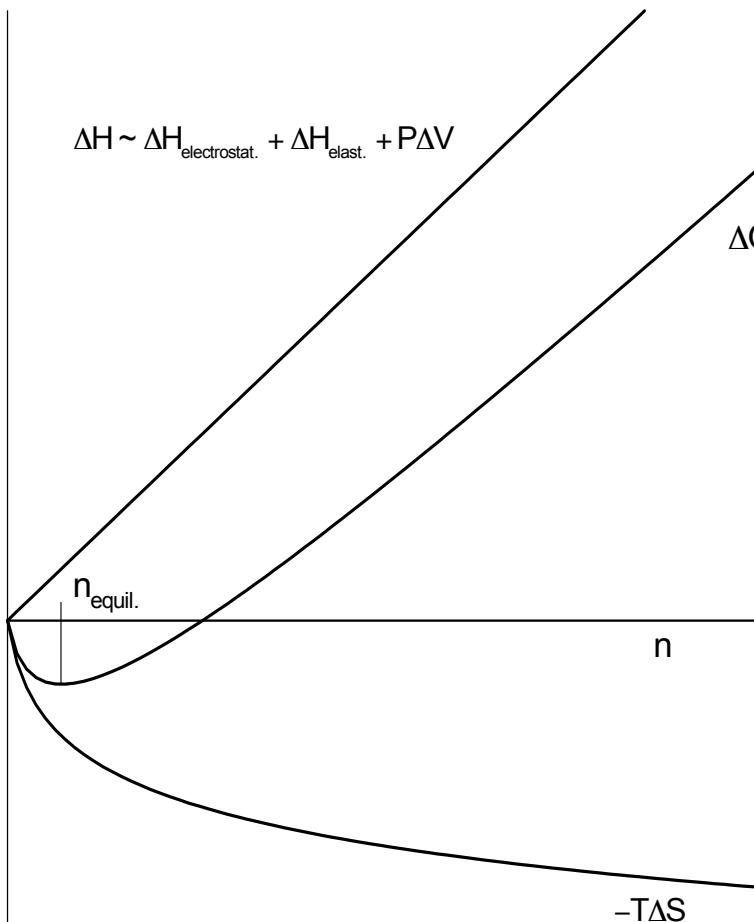


# Ionenleiter

Skript:

<http://www.fkf.mpg.de/maier/people/kreuer.html>



$$-T\Delta S$$

mit  $\Delta S \sim \Delta S_{\text{vibr.}} + \Delta S_{\text{config.}}$

$$\Delta S_{\text{config.}} = RT \ln \frac{N!}{n!(N-n)!}$$

||

$$\frac{N!}{n!(N-n)!}$$

Defekte:

Eine Voraussetzung für das Auftreten von Ionenleitfähigkeit

Defekten kann ein chemisches Potential zugeordnet werden ( $dG/dn_i = \mu_i$ )

## Defekte

→ damit können defektchemische Gleichungen formuliert werden,  
für die das Massenwirkungsgesetz gilt (wird üblicherweise für Aktivitäten  
formuliert, die mit dem chemischen Potential in folgender Weise  
zusammenhängen:  $\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln a_i$ )



$$K = \frac{[O_o^x]^2 [h^\cdot]^4}{P_{O_2} [v\ddot{o}]^2}$$

derartige Gleichungen können nur formuliert werden, wenn folgendes gilt:

- gleiche Ladung auf beiden Seiten
- gleiche Anzahl von Positionen auf beiden Seiten
- gleiche Anzahl jeder Species auf beiden Seiten

## Defekte

→ Wichtig: in einem Gesamtsystem müssen die Gleichgewichtsbedingungen aller auftretenden defektchemischen Reaktionen ( $K_i$ ) erfüllt sein.

**Darüber hinaus gilt für die Summe aller Reaktionen:**

- Elektroneutralität (Ausnahme: Grenzfläche)
- Positionskonstant (auch wenn diese nicht besetzt ist)

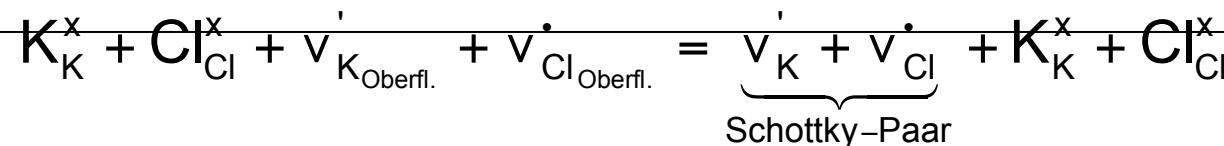
Manchmal können Teilsysteme definiert werden, für die dieses bereits gilt (konservatives Ensemble)

**Beispiele von Fehlordnungstypen:**

- Frenkel:



- Schottky:



## Defekte

- **Frenkel/Schottky-Defekte:**

→ ausgehend von obigen Fehlstellengleichungen ergeben sich mit

$$\Delta G^\circ = -kT \ln K$$

oder

$$\ln K = \frac{\Delta S^\circ}{k} - \frac{\Delta H^\circ}{kT}$$

folgende genäherte Defektkonzentrationen:

$$n_F \approx (N/N')^{1/2} \exp\left(-\frac{\Delta H_{\text{Bild.}}}{2kT}\right)$$

$$n_S \approx N \exp\left(-\frac{\Delta H_{\text{Bild.}}}{2kT}\right)$$

N: Anzahl reg. Gitterplätze

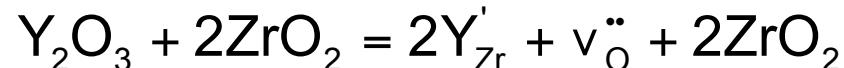
N': Anzahl Zwischengitterplätze

## Defekte

### Extrinsische Defekte entstehen durch "Dotieren" (Lösen eines Fremdstoffes)

- *Konzentration unabhängig von Temperatur*

z.B.:



durch hohe Y-Konzentration ist die Sauerstoffleerstellenkonzentration fixiert

### Strukturelle Fehlstellen (Defekte) !!!!

### Versetzung und höherdimensionale Defekte (Nichtgleichgewichts-Defekte !)

- *entstehen nicht spontan, sondern z.B. durch Beanspruchung oder Frustration*  
→ **keine entropische Stabilisierung !!!**

z.B. Versetzung (gerade Aneinanderreihung von Punktdefekten) in kub. Gitter:

- $\Delta S_{\text{config.}} \sim -k \ln 3$  (unabhängig von n)
- $\Delta H \sim n \Delta H_{\text{punktdefekt}}$

beachte:

K.D. Kreuer 2011 um Versetzungen kann Elektroneutralitätsbedingung verletzt sein !!!

## Defektkonzentration , Wärmekapazität und Ionenleitfähigkeit

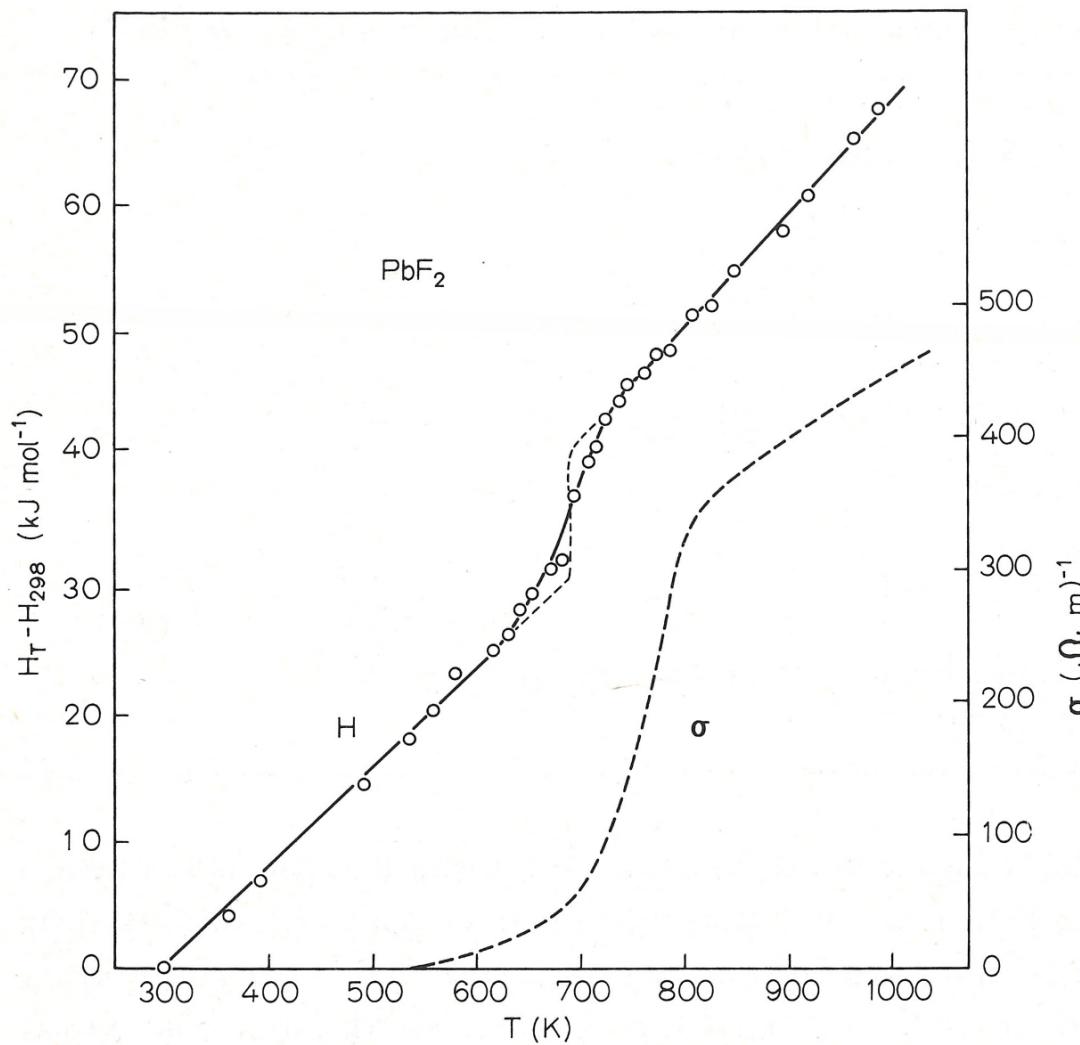
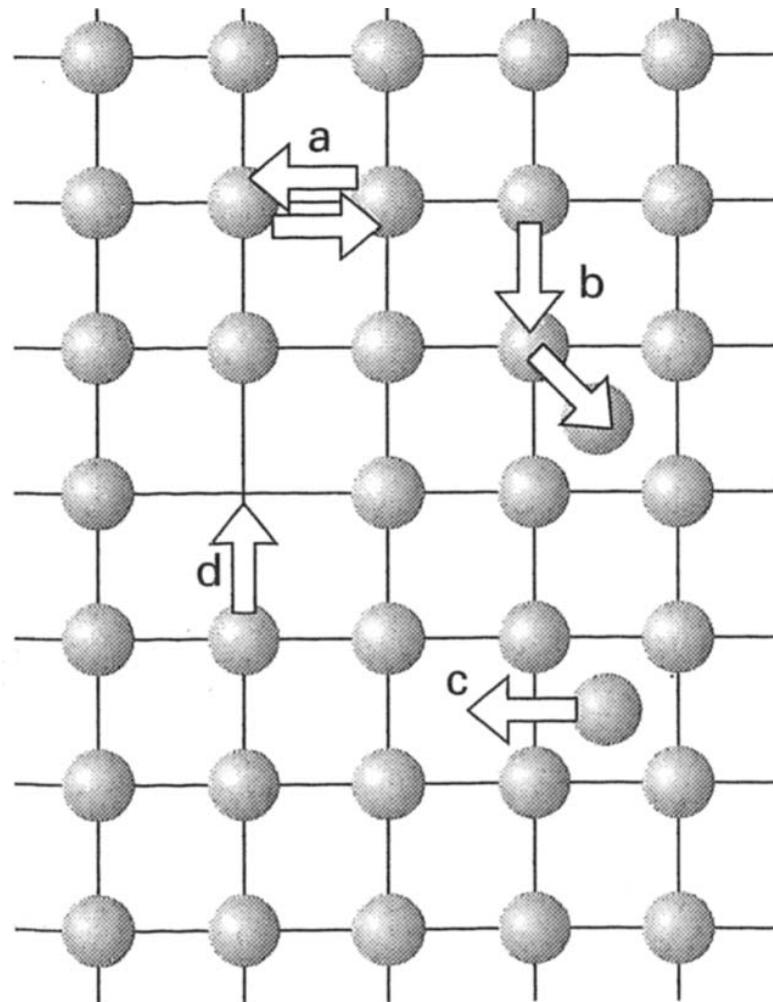


Fig. 2.1. The heat content and ionic conductivity of  $\text{PbF}_2$  [2.13]

## Defekte und einige Diffusionsmechanismen

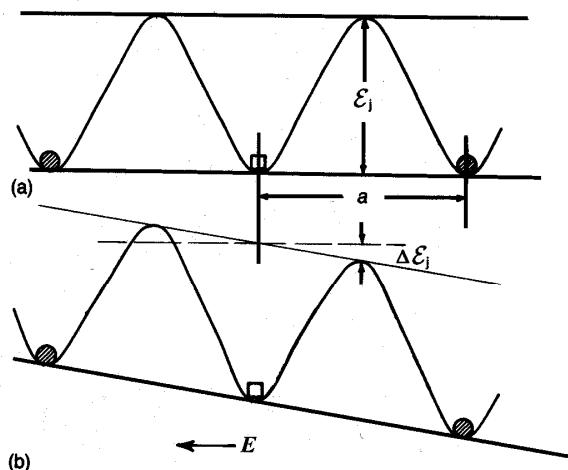


**18.13** Some diffusion mechanisms for ions or atoms in a solid: (a) exchange, (b) interstitialcy, (c) interstitial, and (d) vacancy.

## Beweglichkeit geladener Defekte

### ***Beweglichkeit geladener Defekte (z.B. Vo)***

- bei struktureller Fehlordnung oder Dotierung ist deren Konz. T-unabhängig (z.B. Y<sub>2</sub>ZrO<sub>5</sub>)
- intrinsische Fehlordnung kann aber auch T-abhängig sein (z.B. PbF<sub>2</sub>)
- Beweglichkeit immer thermisch aktiviert:



**Fig. 2.17** Energy barriers to ionic transport in a crystal (a) in the absence of a field and (b) with applied field  $E$ .

## Beweglichkeit geladener Defekte

Unterschiedliche Wahrscheinlichkeit für Vorwärts- und Rückwärtssprung:

$$\frac{\Delta v}{v} = 1 - \exp\left(\frac{-ze_0\Delta\Psi}{kT}\right)$$

$\Delta\Psi$  klein  $\rightarrow$  linearisieren:

$$\sigma \sim \frac{\Delta v}{\Delta\Psi} = \frac{vze_0}{kT} \quad (\text{Ohm'sches Gesetz})$$

beachte:  $v$  thermisch aktiviert

$$\sigma \sim v_0 a^2 z_i c_i \exp\left(\frac{\Delta S_{m_i}}{k}\right) \exp\left(\frac{-\epsilon_i}{kT}\right)$$

Zusammenhang zwischen Defektdiffusion und Defektbeweglichkeit  $u_i$

$(\sigma_i = c_i z e u_i)$ :

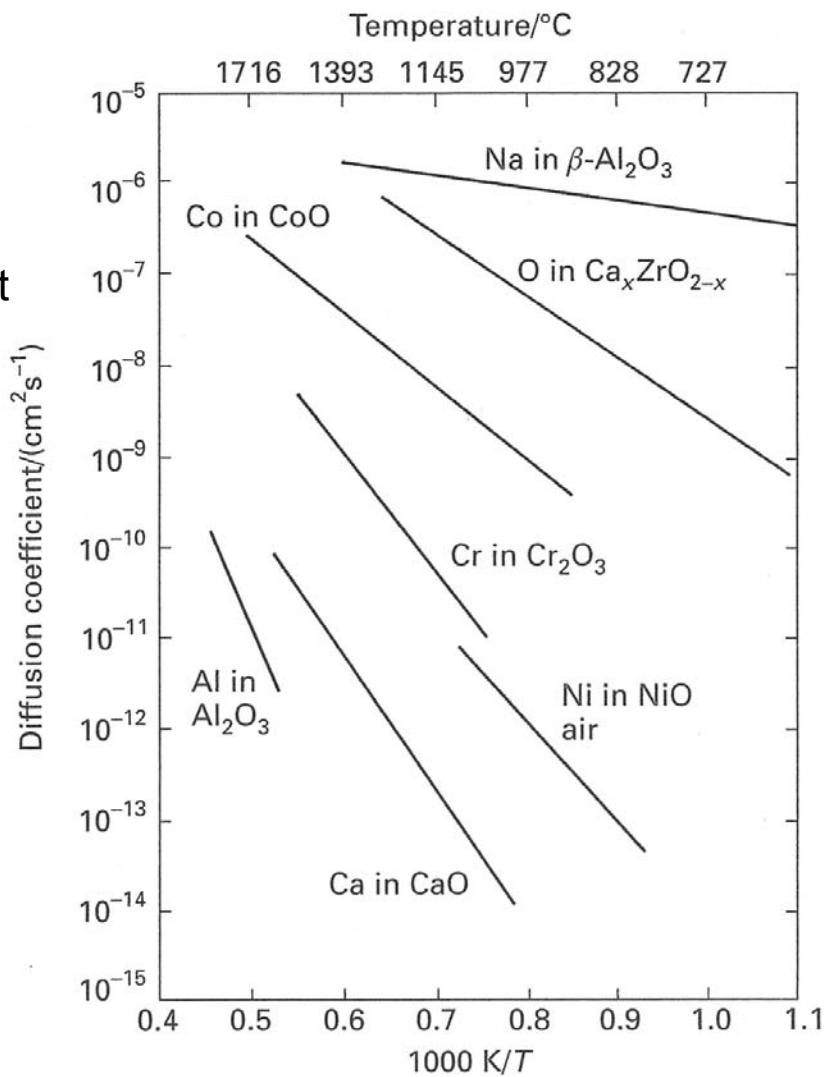
$$U_i = \frac{ze_0 F^2}{RT} D_{\sigma_i} \quad \text{Nernst-Einstein Beziehung}$$

beachte:

gilt nur bei gleichen Korrelationen für Diffusion und Beweglichkeit (z.B. „random walk“)

## Tracer-Diffusionskoeffizienten

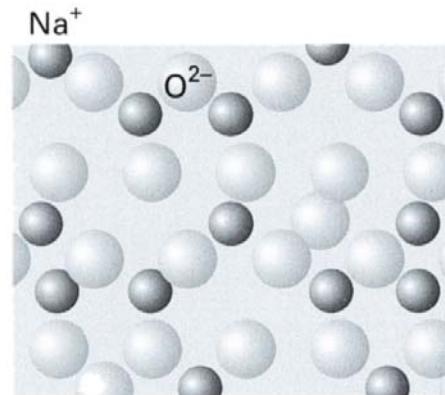
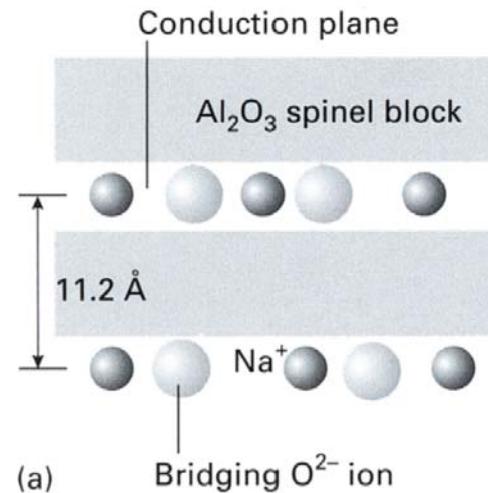
Wenn Teilchen geladen,  
führt Diffusion zu Ionenleitfähigkeit



18.12 Arrhenius plot of the diffusion coefficient (on a logarithmic scale) of the mobile ion in a series of solids versus  $1/T$ .

Eine der besten Ionenleiter:

Na  $\beta$ - Aluminiumoxid



**18.15** (a) Schematic side view of  $\beta$ -alumina showing the  $\text{Na}_2\text{O}$  conduction planes between  $\text{Al}_2\text{O}_3$  slabs. The O atoms in these planes bridge the two slabs. (b) A view of the conduction plane. Note the abundance of mobile ions and vacancies in which they can move.

Die höchsten Leitfähigkeiten werden für einwertige Ionen beobachtet

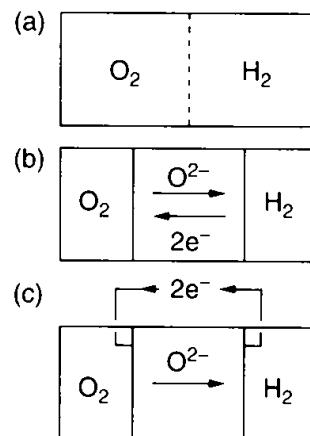
**Kationen:** Ag<sup>+</sup>, Cu<sup>+</sup>, Na<sup>+</sup>, Li<sup>+</sup>, H<sup>+</sup> (siehe unten)

**Anionen:** F<sup>-</sup>, O<sub>2</sub><sup>-</sup>

## Anwendungen

### ***Beispiel einer elektrochemischen Zelle: SOFC (solid oxide fuel cell)***

von der direkten chemischen Reaktion zur "kalten Verbrennung":

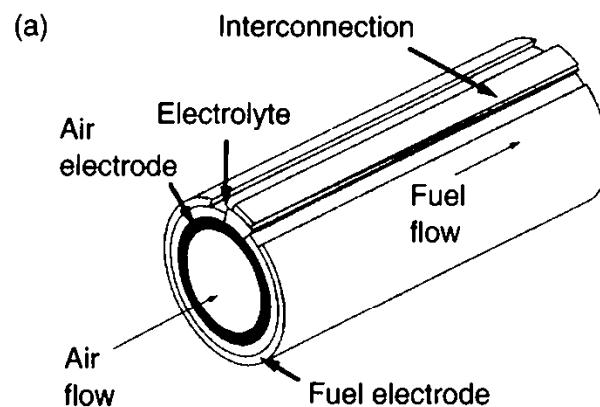


**FIGURE 3.2.1** Direct conversion of  $\text{H}_2$  and  $\text{O}_2$  to water by direct contact (a) or via permeation membrane (b) in contrast to the electrochemical conversion (c).

## Anwendungen

### gängige Designs:

- Röhrengeometrie - geschlossene Röhren (Siemens-Westinghouse)



**FIGURE 3.2.12** (a) Tubular cell used by Siemens-Westinghouse. (Reprinted from Singhal, S. C. (2000). *Solid State Ionics*, 135, 305–313 with permission from Elsevier Science.) (b) Sketch of a simple planar design. (From Ref. [193, Fig. 12.27].) (c) A cross-flow monolithic stack design. (*J. Am. Ceram. Soc.* by N. Q. Minh. Copyright 1993 by Am. Ceram. Soc. Inc. Reproduced with permission of Am. Ceram. Soc. Inc. in the format Other Book via Copyright Clearance Center.)

## Anwendungen

- Planare Geometrie (Sulzer-Hexis)

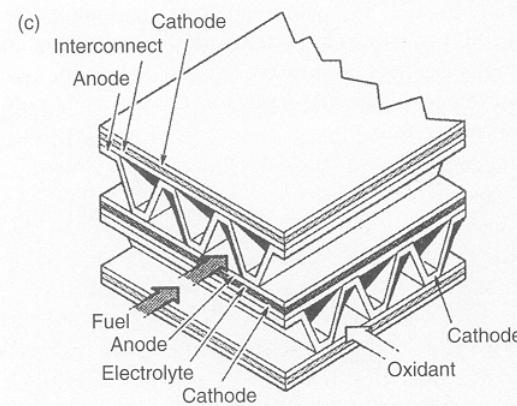
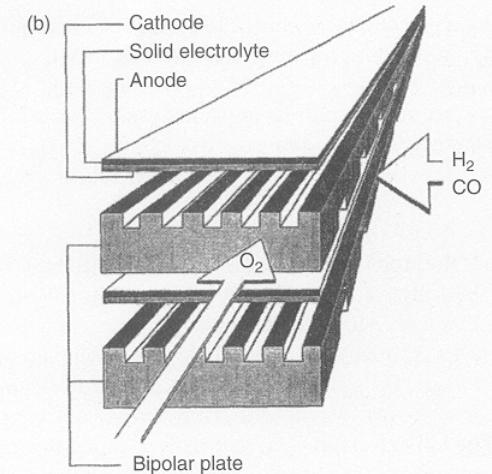


FIGURE 3.2.11 Continued.

# Anwendungen

- Thermodynamische Daten der wichtigsten Brennstoffzellentypen:

TABLE 3.2.1 Thermodynamic Data and Efficiency Factors for Important Fuel Cell Reactions [11]

Cell reaction	Temp (°C)	$\Delta_r H^\circ$ (J/mol)	$\Delta_r S^\circ$ (J/mol/K)	$\Delta_r G^\circ$ (J/mol)	$-U$ (V) (mV <sup>-1</sup> /K <sup>-1</sup> )	dU/dT	$w_g^\circ = \Delta_r G^\circ / \Delta_r H$
$H_2 + \frac{1}{2}O_2 \rightarrow H_2O(l)$	25	-285 800	-162.40	-237 400	1.23	+0.840	0.83
	60	-285 050	-159.00	-231 830	1.20	+0.820	0.81
	100	-283 300	-155.00	-220 370	1.17	+0.800	0.78
$H_2 + \frac{1}{2}O_2 \rightarrow H_2O(g)$	25	-241 830	-44.40	-228 580	1.18	+0.230	0.945
	60	-242 180	-45.60	-226 990	1.18	+0.230	0.94
	100	-242 580	-46.60	-225 160	1.17	+0.240	0.93
	500	-246 180	-55.10	-203 530	1.05	+0.280	0.83
$NH_3(g) + \frac{3}{2}O_2 \rightarrow \frac{1}{2}N_2 + \frac{3}{2}H_2O(l)$	25	-382 510	-145.50	-339 120	1.17	+0.500	0.89
$NH_3(g) + \frac{3}{2}O_2 \rightarrow \frac{1}{2}N_2 + \frac{2}{3}H_2O(g)$	25				1.13		
$N_2H_4(l) + O_2 \rightarrow N_2 + 2H_2O(l)$	25	-621 100	+5.10	-622 600	1.61	-0.010	1.00
$2Na + H_2O(l) + \frac{1}{2}O_2 \rightarrow 2NaOH(aq)$	25	-653 210	-174.90	-601 050	3.11	+0.900	0.92
<hr/>							
$C_{Gr} + \frac{1}{2}O_2 \rightarrow CO$	25	-110 500	+89.10	-137 080	0.71	-0.460	1.24
	500	110 800	+89.90	-180 300	0.93	-0.460	1.63
$C_{Gr} + O_2 \rightarrow CO_2$	25	-393 500	+2.87	-394 350	1.02	-0.007	1.00
$CO + \frac{1}{2}O_2 \rightarrow CO_2$	25	-283 000	-86.20	-257 300	1.33	+0.440	0.91
$CH_3OH(l) + \frac{3}{2}O_2 \rightarrow CO_2 + 2H_2O(l)$	25	-726 260	-76.50	-703 700	1.21	+0.130	0.97
$CH_4 + 2O_2 \rightarrow CO_2 + 2H_2O(g)$	25	-802 400	-6.00	-800 600	1.04	+0.007	1.00
	60	-802 060	-4.90	-800 420	1.04	+0.006	1.00
	100	-801 700	-3.90	-800 200	1.04	+0.005	1.00
	500	-800 300	-1.70	-798 900	1.03	+0.002	1.00
$CH_4 + 2O_2 \rightarrow CO_2 + 2H_2O(l)$	25	-890 200	-242.60	-817 900	1.06	+0.310	0.92
$C_2H_4 + 3O_2 \rightarrow 2CO_2 + 2H_2O(l)$	25	-1306 320	-62.10	-1287 810	1.11	+0.050	0.99
$C_2H_4 + 3O_2 \rightarrow 2CO_2 + 2H_2O(g)$	25				1.09		
$C_3H_8 + 5O_2 \rightarrow 3CO_2 + 4H_2O(l)$	25	-2218 900	-374.00	-2107 440	1.09	+0.190	0.95
$C_3H_8 + 5O_2 \rightarrow 3CO_2 + 4H_2O(g)$	25	-2044 000	+108.00	-2076 380	1.07	-0.050	1.02
$n-C_4H_{10} + 6\frac{1}{2}O_2 \rightarrow 4CO_2 + 5H_2O(l)$	25	-2878 270	-438.00	-2747 930	1.09	+0.170	0.955

## Anwendungen

- Elektrodenreaktionen der wichtigsten Brennstoffzellentypen:

TABLE 3.2.2 Overall Electrode Reactions of Important Fuel Cell Types [9]

Fuel cell types	Anode reaction	Cathode reaction
Phosphoric acid (PAFC) and polymer membrane fuel cell (PEMFC)	$H_2 \rightarrow 2H^+ + 2e^-$	$\frac{1}{2}O_2 + 2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2O$
Alkali fuel cell (AFC)	$H_2 + 2OH^- \rightarrow 2H_2O + 2e^-$	$\frac{1}{2}O_2 + H_2O + 2e^- \rightarrow 2OH^-$
Molten carbonate fuel cell (MCFC)	$H_2 + CO_3^{2-} \rightarrow H_2O + CO_2 + 2e^-$ $CO + CO_3^{2-} \rightarrow 2CO_2 + 2e^-$	$\frac{1}{2}O_2 + CO_2 + 2e^- \rightarrow CO_3^{2-}$
Solid oxide fuel cell (SOFC)	$H_2 + O^{2-} \rightarrow H_2O + 2e^-$ $CO + O^{2-} \rightarrow CO_2 + 2e^-$ $CH_4 + 4O^{2-} \rightarrow 2H_2O + CO_2 + 8e^-$	$\frac{1}{2}O_2 + 2e^- \rightarrow O^{2-}$

# Anwendungen

## Verluste:

- elektrischer Volumentransport
- Ladungstransferreaktionen
- Diffusion

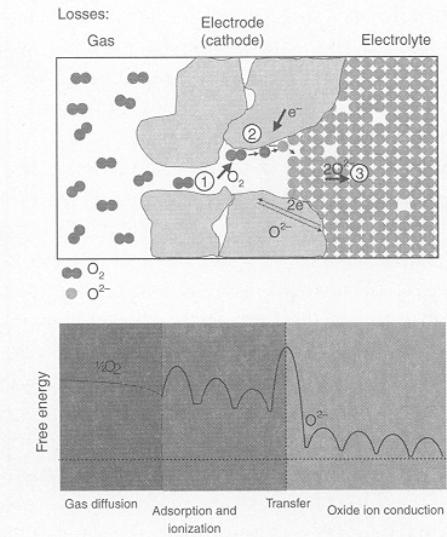
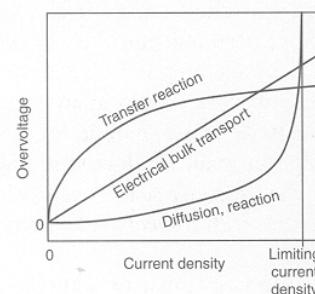


FIGURE 3.2.2 The cathode events for SOFC fuel cells, schematic. The processes actually taking place are usually much more complicated, the same applies to the free enthalpy profile. (Concerning gas diffusion (1) the configuration effect is included in the free enthalpy, while the local standard value (2, 3) is used otherwise; after Ref. [9].) For simplicity and in contrast to reality, it is assumed that the oxygen is completely ionized when it enters the electrolyte.

## Anwendungen

Materialanforderungen (z.B. Elektrolyt):

- chemische Kompatibilität mit Elektrodenmaterialien (Anode, Kathode)
- keine Korrosion unter oxidierenden und reduzierenden Bedingungen
- hohe Ionenleitfähigkeit, große ionische Domäne (*geringe Elektronenleitfähigkeit unter reduzierenden und geringe Löcherleitung unter oxidierenden Bedingungen*)
- passende mechanische Eigenschaften (*Festigkeit, Temperaturwechselbeständigkeit, thermischer und chemischer Ausdehnungskoeffizient*)
- Gasundurchlässigkeit

## Materialien

### ***Materialien für SOFCs***

#### Strategien

- Wahl der Kristallstruktur: meist Fluorit, Perowskit, Pyrochlor, Brownmillerit
- Optimieren durch Dotieren

#### beachte:

- Erhöhung der Anzahl der Komponenten erhöht die Wahrscheinlichkeit von Instabilitäten
- meist binäre oder ternäre Oxide

## Materialien

### *Elektrolyte*

- Anforderungen und Materialien:
  - lediglich  $ZrO_2$  und  $CeO_2$  werden heute eingesetzt
- $Bi_2O_3$ : höhere Sauerstoffionenleitfähigkeit, aber elektronisch leitend in reduzierender Atmosphäre (sogar Zersetzung unter diesen Bedingungen für  $T > 600 \text{ } ^\circ\text{C}$ )

### **→ Suche nach ternären Oxiden:**

- dotiertes  $Bi_4V_2O_7$  (BIMOVOX): stabil bei RT, aber Redoxprobleme bei erhöhter Temperatur
- Pyrochlore (z.B.  $Gd_2Ti_2O_7$ ) : ähnlich hohe Leitfähigkeit wie die von YSZ, diskutiert als Basismaterial für monolithische Brennstoffzellen !!!
- $LaGaO_3$  basierte Oxide (Perowskite)

## Materialien

### Zirkonia ( $\text{ZrO}_2$ )

- geringe intrinsische Sauerstoffleerstellenkonzentration → fast keine Leitfähigkeit bis  $T = 1000 \text{ }^\circ\text{C}$
- Dotieren mit  $\text{Y}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Sc}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CaO}$   
→ Bildung von Sauerstoffleerstellen
- Leitfähigkeit bei  $T = 1000 \text{ }^\circ\text{C} \sim 0.1 \text{ S/cm}$
- hohe Y-Dotierung stabilisiert die kubische Phase (Fluorit) → YSZ (yttria stabilized zirconia)
- reiner Ionenleiter im Arbeitsbereich von Brennstoffzellen
- geringere Dotierung (z.B. 2-3 mol %  $\text{Y}_2\text{O}_3$ ) → tetragonale Phase (höhere Bruchzähigkeit, aber geringere Leitfähigkeit)

## Materialien

- Leitfähigkeit geht durch Maximum mit steigender Dotierung
- (*Konzentration versus Beweglichkeit*):

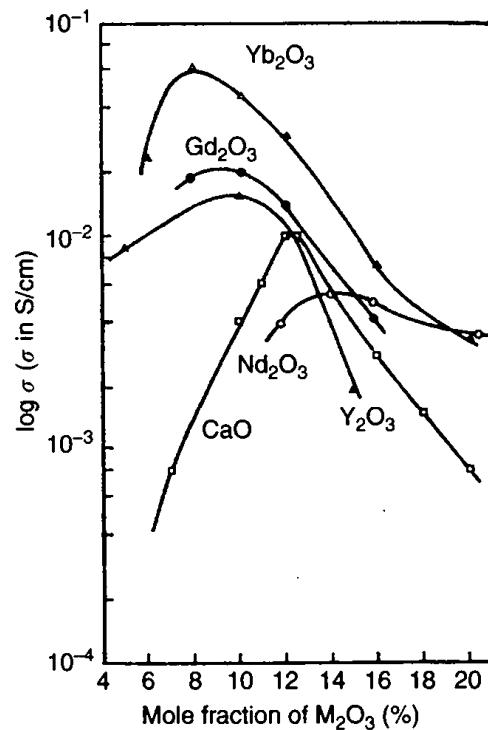


FIGURE 3.2.3 Conductivities of  $\text{ZrO}_2\text{--M}_2\text{O}_3$  systems at 800°C. (From Ref. [34, Fig. 15, p. 1008].)

## Materialien

- höchste Leitfähigkeit für  $\text{Sc}^{3+}$ -Dotierung (identischer Ionenradius)
  - ( $\sigma = 0,3 \text{ S cm}^{-1}$  bei  $T = 1000 \text{ }^\circ\text{C}$ )
- Trend: Verringerung der Arbeitstemperatur
- aber:  $E_a = 0,8 \text{ eV}$
- Dünnschicht (einige mm) Techniken (anoden- oder kathodenunterstützt)
  - Arbeitstemperaturen von  $700\text{-}750 \text{ }^\circ\text{C}$  möglich
  - weitere Absenkung der Betriebstemperatur von SOFCs nur mit  $\text{CeO}_2$  möglich.

## Materialien

### CeO<sub>2</sub>

- Akzeptordotierung (z.B. 10% Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)  
→  $\sigma = 0.25 \text{ S cm}^{-1}$  ( $T = 1000 \text{ }^{\circ}\text{C}$ )
- höher als Leitfähigkeit von YSZ und geringer aktiviert ( $E_a = 0.65 \text{ eV}$ )
- wie in YSZ führt Defektwechselwirkung zu einem Maximum in der Leitfähigkeit als Fkt. der Dotierung (Gd<sup>3+</sup> günstigste Dotierung)
- Nachteil:
  - elektronische Leitfähigkeit unter reduzierenden Bedingungen ( $\text{Ce}^{4+} > \text{Ce}^{3+}$ )
  - $\text{O}_o = 1/2 \text{ O}_2 + \text{V}_o + \text{e}'$  mit  $[\text{V}_o] \sim \text{const.}$   
→  $[\text{e}'] = \text{const. } p(\text{O}_2)^{1/4}$

## Materialien

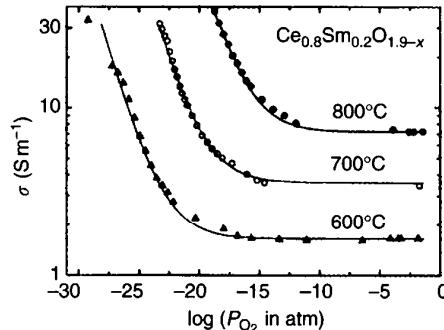


FIGURE 3.2.4 Total electrical conductivity  $\sigma_{\text{tot}}$  of doped  $\text{CeO}_2$  as a function of oxygen partial pressure. Solid lines show the dependence of  $\sigma_{\text{tot}} = \sigma_{\text{ion}} + kP(\text{O}_2)^{-1/4}$ . (Reprinted from Gödicke-meier, M., and Gauckler, L. J. (1998). *J. Electrochem. Soc.* 145, 414–421 with permission from The Electrochemical Society, Inc.)

Aktivierungsenergie für elektronische Leitfähigkeit höher als für Sauerstoffleerstellen:

- ionische Domäne vergrößert sich mit fallender Temperatur
- optimale Arbeitstemperatur ca. 500 °C (intermediate T fuel cell)

## Materialien

### **LaGaO<sub>3</sub>**

- Dotieren: Sr<sup>2+</sup> auf A-Position, Mg<sup>2+</sup> auf B-Position
- $\sigma = 0.12 - 0.17 \text{ S cm}^{-1}$  bei T = 800 °C (0.03 S cm<sup>-1</sup> für YSZ)
- E<sub>a</sub> > 0.6 eV > mögliche Einsatztemperatur 600 – 700 °C
- Eigenschaften sehr abhängig von Dotierung (Co-Dotierung)

### **Einschränkungen:**

- begrenzte chemische Stabilität
- Dampfdruck von Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>
- Phasenseparation bei T > 1000 °C
- Reaktion mit Elektrodenmaterialien

**Strategien:** Co-Dotierung, Anpassen der Herstellungsbedingungen,  
Einsatz bei reduzierten Temperaturen

## Materialien

### Korngrenzen:

- führen meist zu einem zuzüglichen Widerstandsbeitrag:

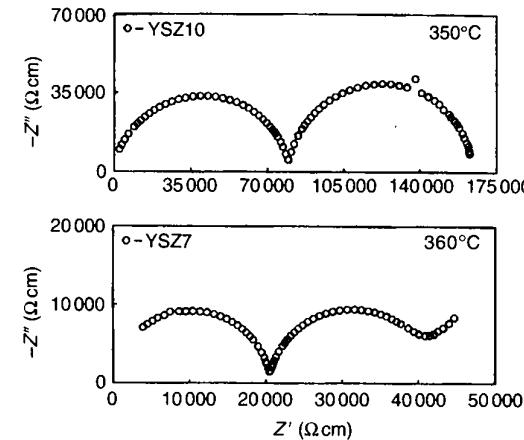


FIGURE 3.2.5 Impedance spectrum measured for 10 and 7 mol%  $\text{Y}_2\text{O}_3$ -doped zirconia. (Reprinted from Badwal, S. P. S. (1995). *Solid State Ionics*, 76, 67–80 with permission from Elsevier Science.)

### Ursachen:

- schlecht leitende Korngrenzphase (z.B.  $\text{SiO}_2$  in YSZ)
- Raumladungszonen (Schottky-Barriere)
- schlechter Kontakt zwischen Körnern (current constriction, zeigt volumenverhalten)
- bei hohen Temperaturen spielen Korngrenzwiderstände kaum eine Rolle

## Materialien

### Kathodenmaterialien

zwei Hauptanforderungen:

- i) hohe katalytische Aktivität für die Sauerstoffreduktion:  $O_2 + 4e^- = 2O^{2-}$
- ii) chemische und thermische Kompatibilität mit Elektrolyt und Interconnect

**2 mögliche Sauerstoffreduktionsreaktions-Sequenzen (schematisch):**

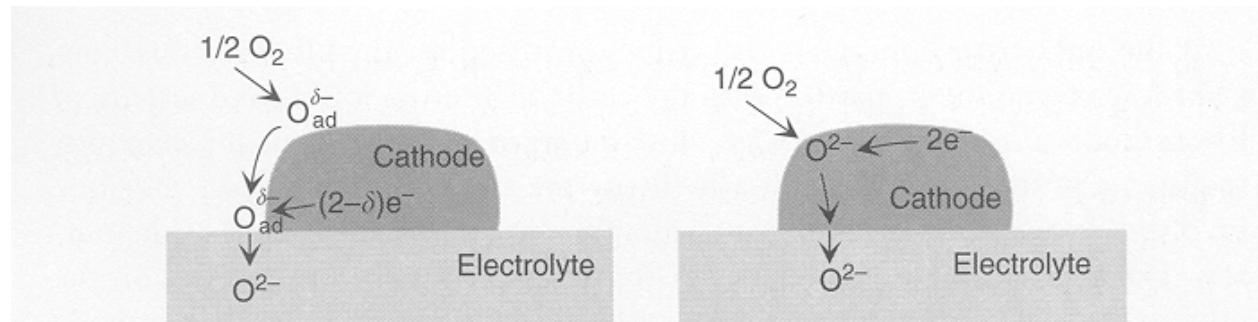


FIGURE 3.2.6 Sketch of possible reduction paths at fuel cell cathodes; (a) surface path; (b) bulk path.

## Materialien

- Art der Reaktion bestimmt Design der Kathode (Porosität, Korn/Porengröße etc.)
- gemischte Leiter ( $h$  und  $V_o$ ) günstig

bedenke: Defektkonzentrationen abhängig von  $p(O_2)$

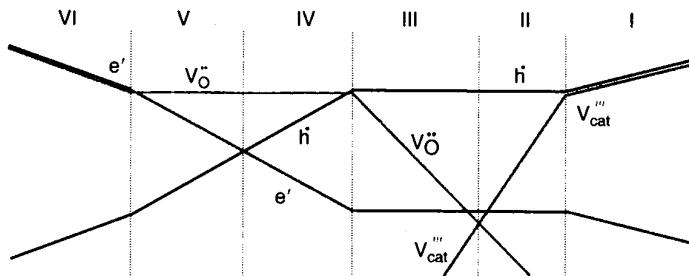


FIGURE 3.2.7 Partial pressure dependence (schematic) of the defect concentrations of an acceptor doped oxide with trivalent cations (cat) exhibiting partial Schottky disorder (cation and anion vacancies).

Übergang IV- III interessant (sollte bei  $p(O_2) = 1 \text{ atm}$  liegen)

## Materialien

### **LaMnO<sub>3</sub> (LSM) basierte Kathoden**

- hohe Akzeptordotierung (bis 40 % Sr) → hohe Löcherkonzentration,  $\sigma \sim 100 \text{ S cm}^{-1}$  (1000 °C)
- grenzwertig bzgl. ohmscher Verluste (können durch geeignete Stromsammler minimiert werden)
- $p(\text{O}_2) = 1 \text{ atm}$  im Regime II (wenig Sauerstoffleitung !)  
→ effektiver Widerstand stark von Struktur abhängig (linker Fall)
- $E_a = 1,8 - 2,1 \text{ eV}$ , Absenken der Arbeitstemperatur mit diesem Kathodenmaterial schwierig

Auftreten von Fremdphasen am Kontakt zu YSZ: La<sub>2</sub>Zr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, SrZrO<sub>3</sub> können durch Präparationsbedingungen minimiert werden!

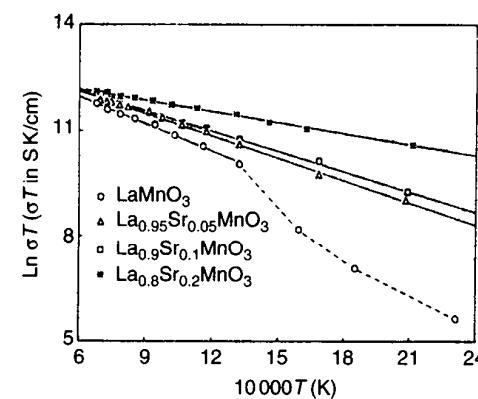


FIGURE 3.2.8 Dopant- and temperature-dependent conductivity of LaMnO<sub>3</sub>. (From Ref. [104, Fig. 5].)

## Materialien

### ***LaCoO<sub>3</sub> / BaCoO<sub>3</sub>***

- bessere elektronische und ionische Leitfähigkeit (geringere Polarisation, rechter Fall)
- aber hohe Reaktivität mit YSZ (Bildung von La<sub>2</sub>Zr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>)
- möglicherweise in Zukunft einsetzbar bei niedrigeren Temperaturen (z.B. bei T = 500 °C mit CeO<sub>2</sub> basierten Elektrolyten)

### ***Anoden***

#### **Ni/YSZ**

- hergestellt aus NiO/YSZ Mischungen durch Sintern und anschließender Reduktion
- elektrochemische Wasserstoff- (oder Methan) Oxidation an TPB
- optimierte Mikrostruktur notwendig !

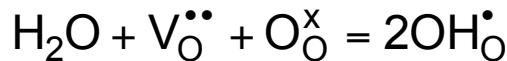
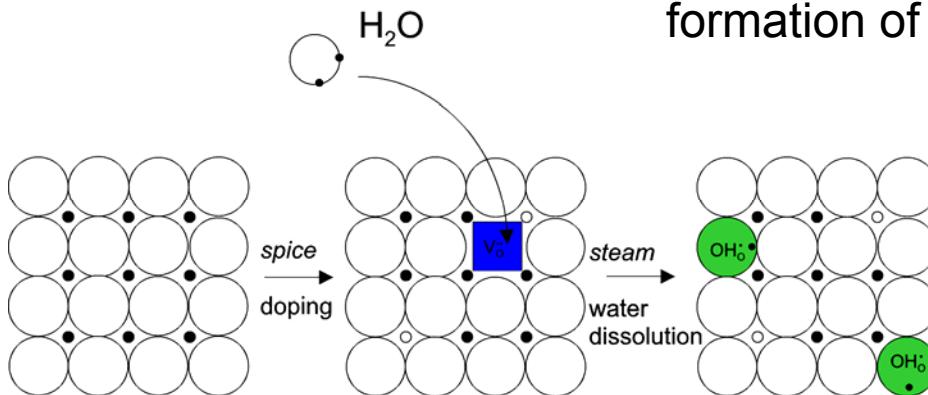
# Proton Conducting Oxides

## *Pars pro toto*

- cubic oxides with the ideal perovskite structure
  - formation of protonic defects
  - mobility of protonic defects
  - proton conduction mechanisms*
- effects of symmetry reduction
  - orthorhombic distortions
  - mixed occupancies on A- and B- site
  - structural versus chemical matching of acceptor dopant
- thermodynamic phase stability versus high proton conductivity
  - the case of Y - doped BaZrO<sub>3</sub>*
- on the optimization of BaZrO<sub>3</sub> - based electrolytes for SOFC - applications
  - decreasing the operation temperature of SOFCs?*
  - self-regulated methane reforming*

## cubic oxides with the ideal perovskite structure

### formation of protonic defects



equilibrium condition:

$$K = [\text{OH}_\text{O}^{\cdot-}]^2 / ([\text{V}_\text{O}^{--}] \cdot [\text{O}_\text{O}^x] p_{\text{H}_2\text{O}})$$

site restriction:

$$[\text{O}_\text{O}^x] + [\text{V}_\text{O}^{--}] + [\text{OH}_\text{O}^{\cdot-}] = 3$$

electroneutrality:

$$2[\text{V}_\text{O}^{--}] + [\text{OH}_\text{O}^{\cdot-}] + [\text{Y}_\text{Ba}^+] - [\text{Y}_\text{Ce}^I] = 0$$

$$[\text{OH}_\text{O}^{\cdot-}] = \frac{3K p_{\text{H}_2\text{O}} - \sqrt{K p_{\text{H}_2\text{O}} (9K p_{\text{H}_2\text{O}} - 6K p_{\text{H}_2\text{O}} S + K p_{\text{H}_2\text{O}} S^2 + 24S - 4S^2)}}{K p_{\text{H}_2\text{O}} - 4}$$

from TGA with:  $p_{\text{H}_2\text{O}} = \text{const}$ , S : saturation limit

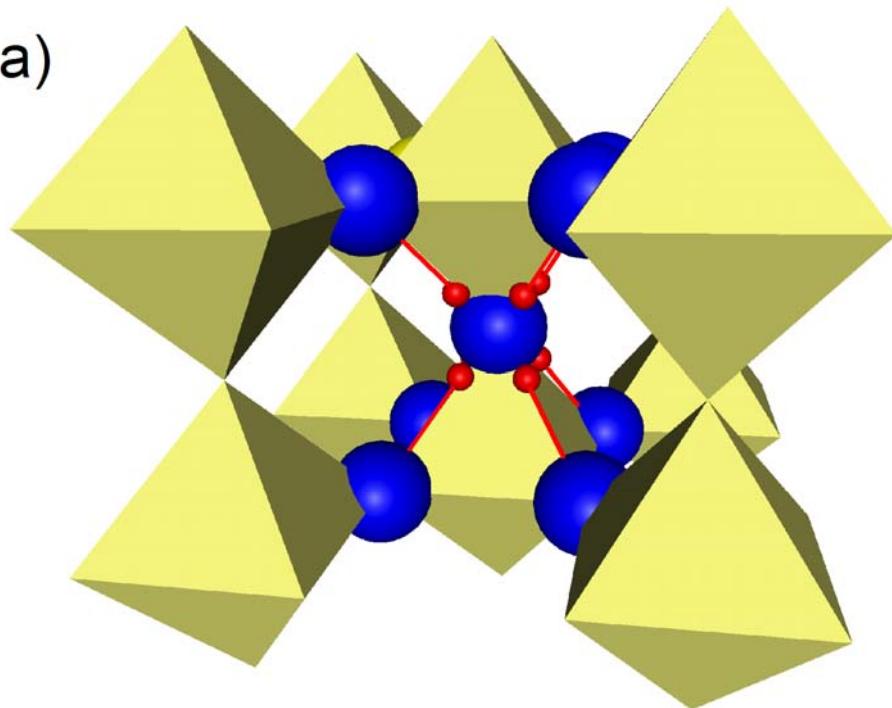
$$K = \frac{4 [\text{OH}_\text{O}^{\cdot-}]^2}{p_{\text{H}_2\text{O}} (S - [\text{OH}_\text{O}^{\cdot-}]) (6 - S - [\text{OH}_\text{O}^{\cdot-}])}$$

Arrhenius representation:  $\ln K = \frac{\Delta S_{\text{hydr}}^\circ}{k} - \frac{\Delta H_{\text{hydr}}^\circ}{kT}$

→  $\Delta H_{\text{hydr}}^\circ, \Delta S_{\text{hydr}}^\circ$

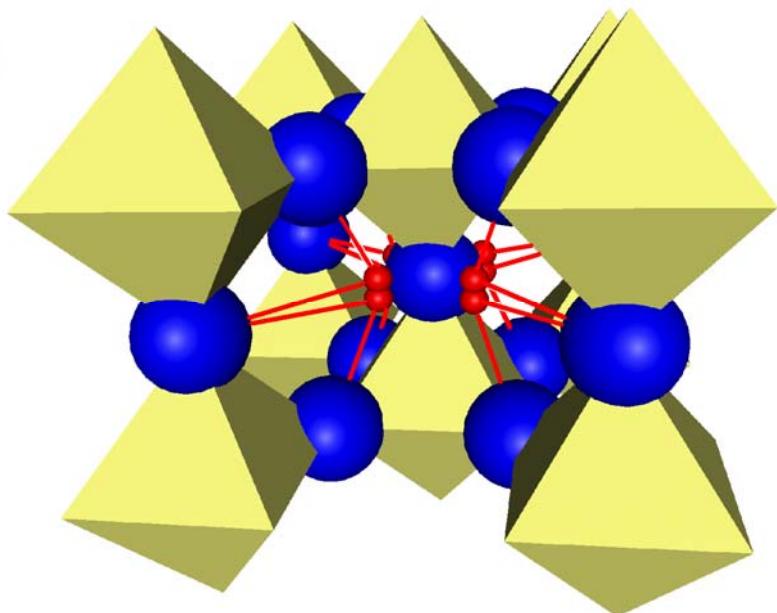
protonic defects in the perovskite structure

a)



large lattice constant

b)

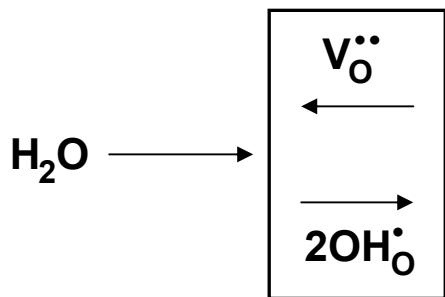


small lattice constant

K.D. Kreuer in: "Perovskite Oxide for Intermediate Temperature Solid Oxide Fuel Cell" ed. Tatsumi Ishihara, Springer 2007

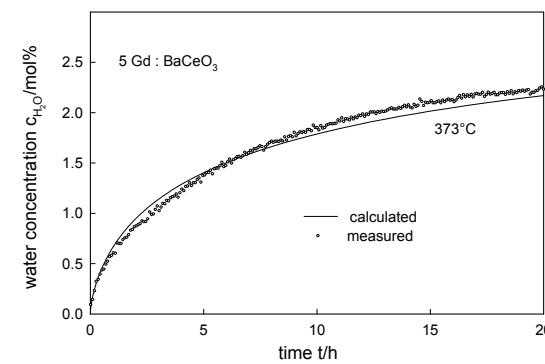
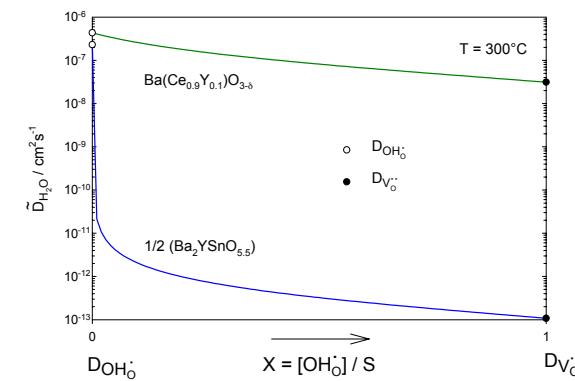
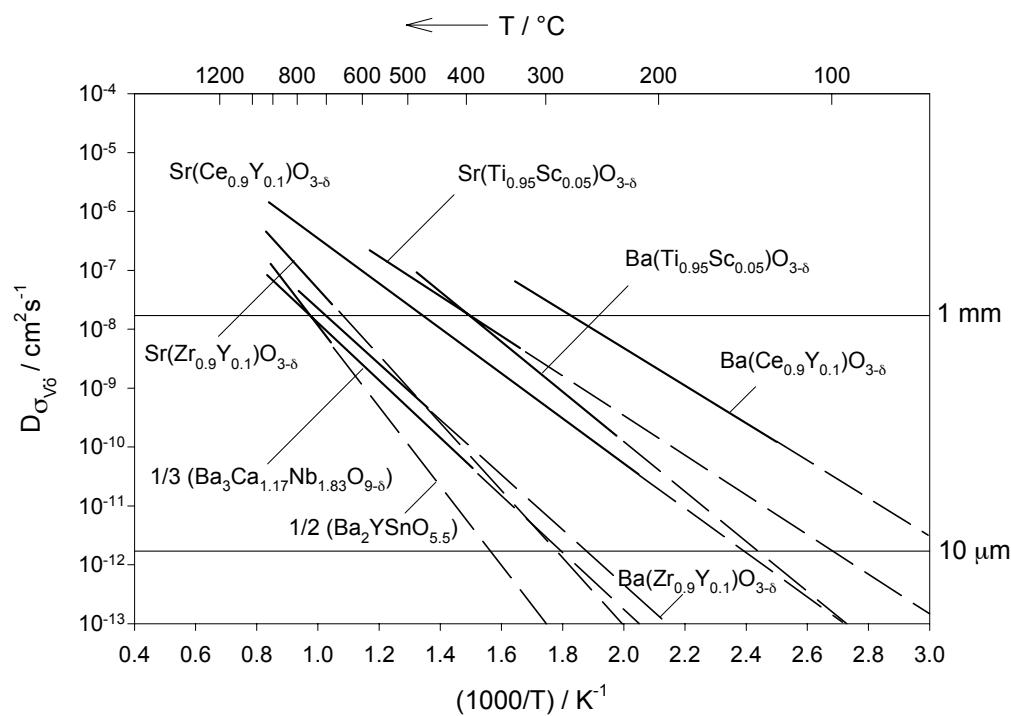
K.D. Kreuer, 2011

## rate of defect formation

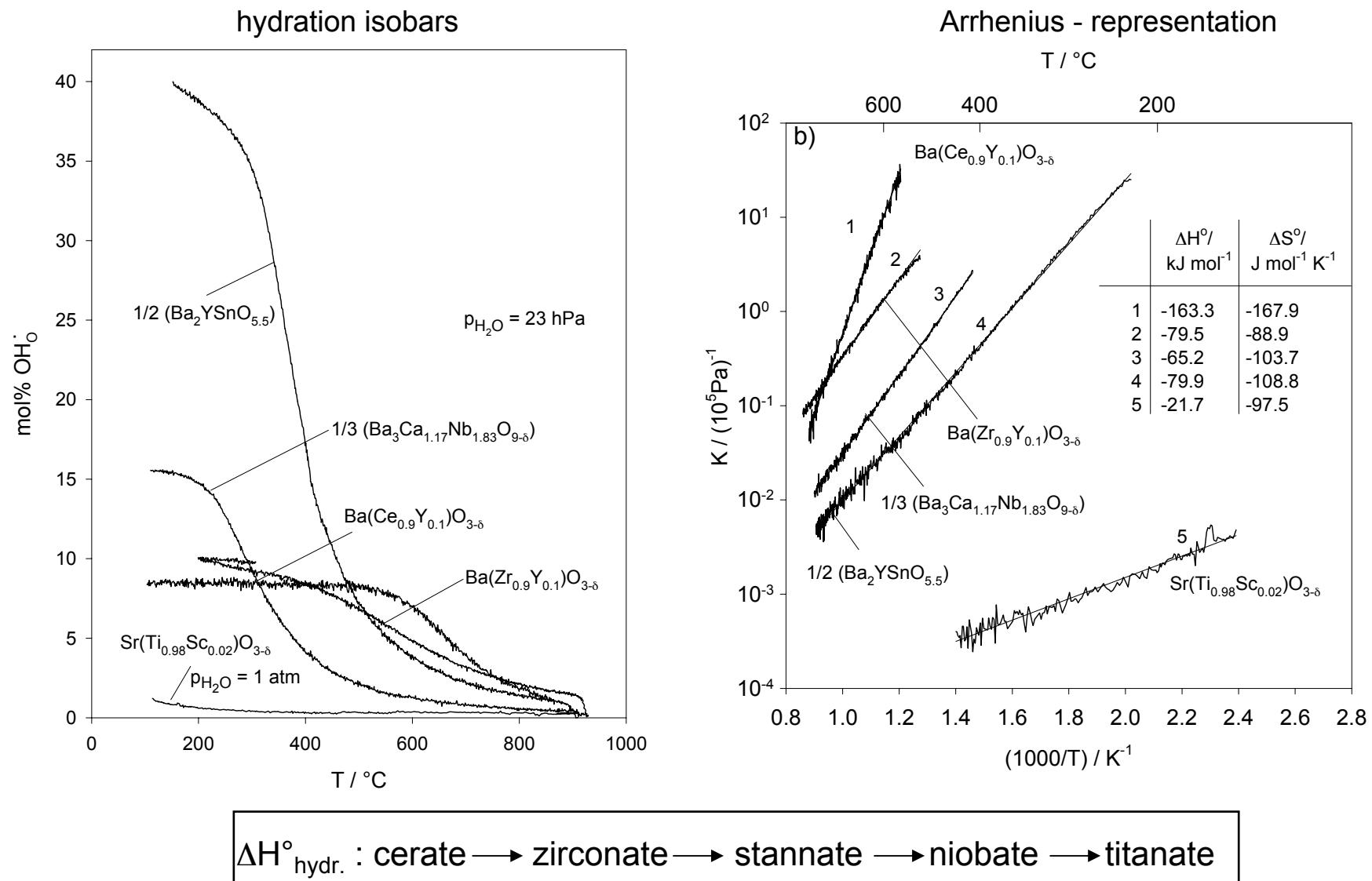


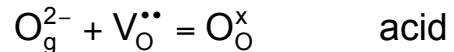
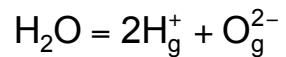
$$\tilde{D}_{H_2O} = \frac{(2-X)D_{OH^-}D_{V_O^..}}{XD_{OH^-} + 2(X-1)D_{V_O^..}}$$

where the degree of hydration  $X = [OH_O^..]/S$   
for  $X = 1 : \tilde{D}_{H_2O} = D_{V_O^..}$



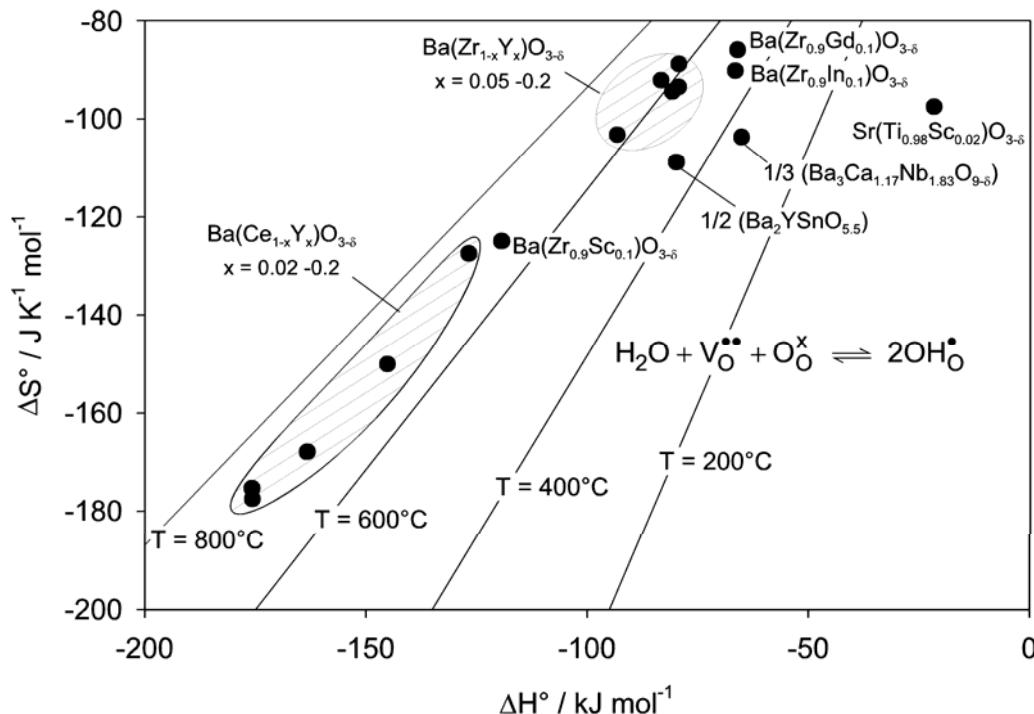
thermodynamics of defect formation  
occupation of *B* - site



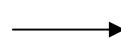
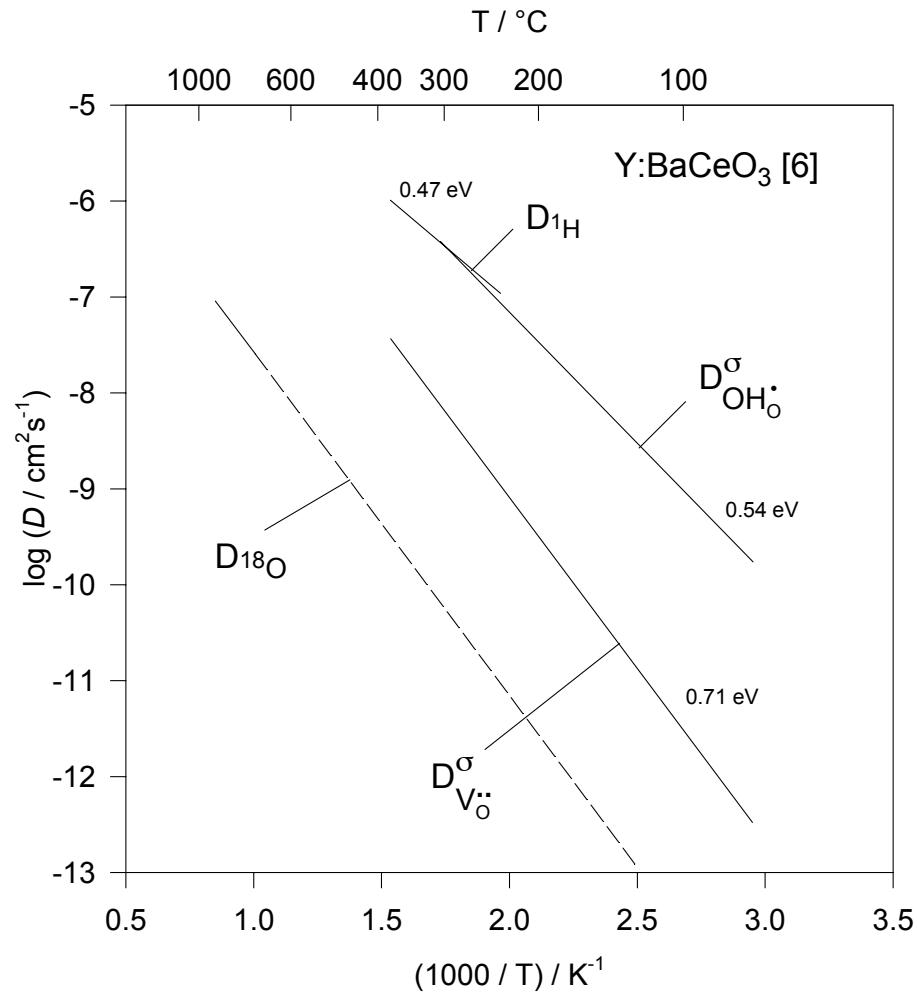


empirical finding:

heat of hydration related to oxide basicity!?  
entropy of hydration varies in a smaller range

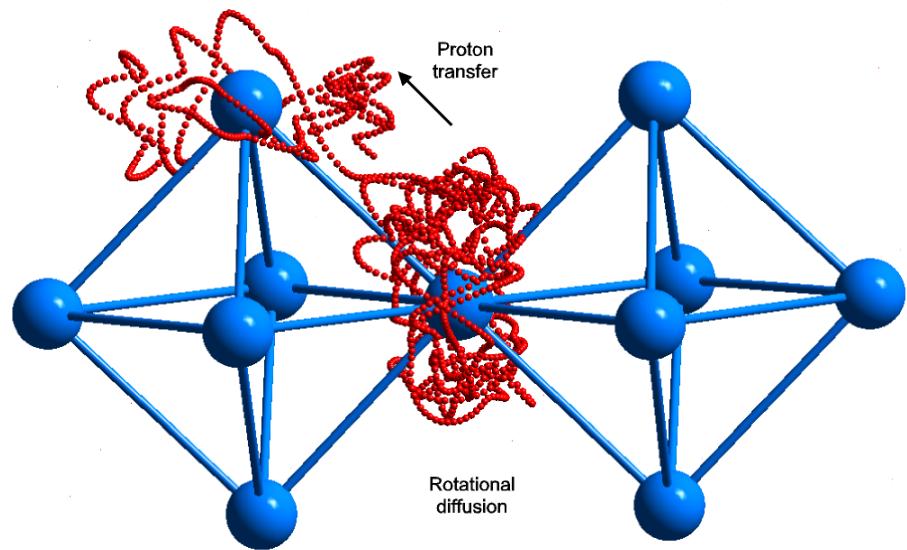


mobility of protonic defects  
*proton conduction mechanism*



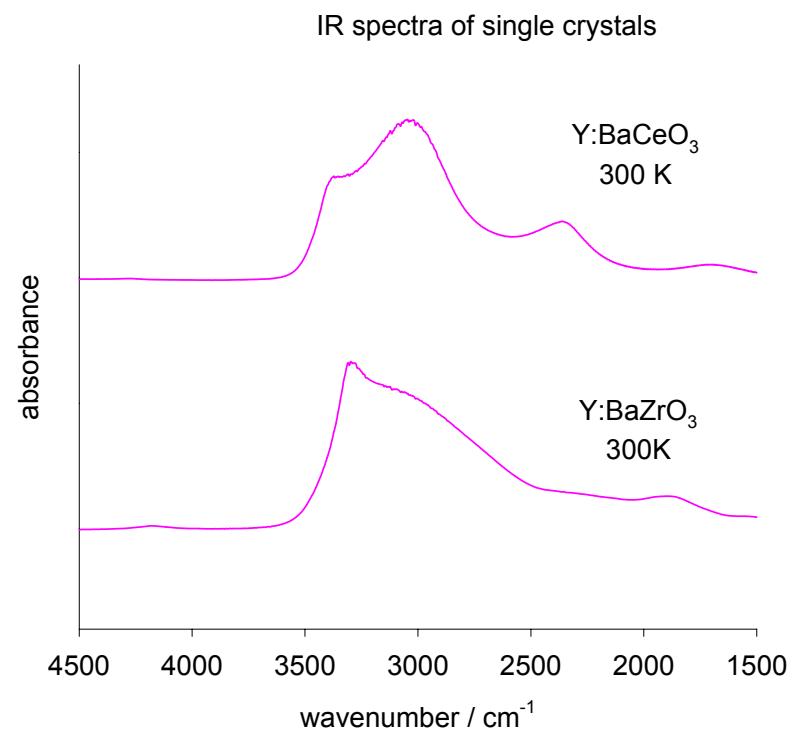
proton transfer between lattice oxygens

rapid rotational diffusion of  $\text{OH}_\bullet^\bullet$



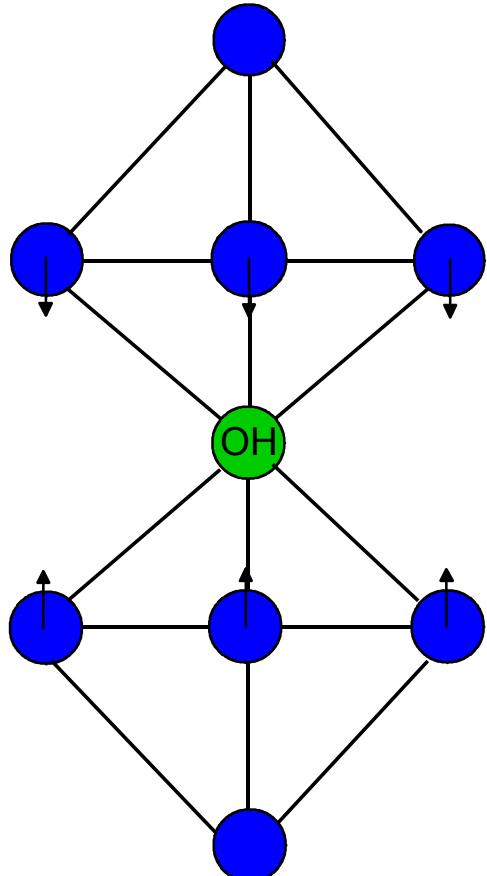
QNS  
 $\mu$ SR  
quantum-MD

strong hydrogen bonds

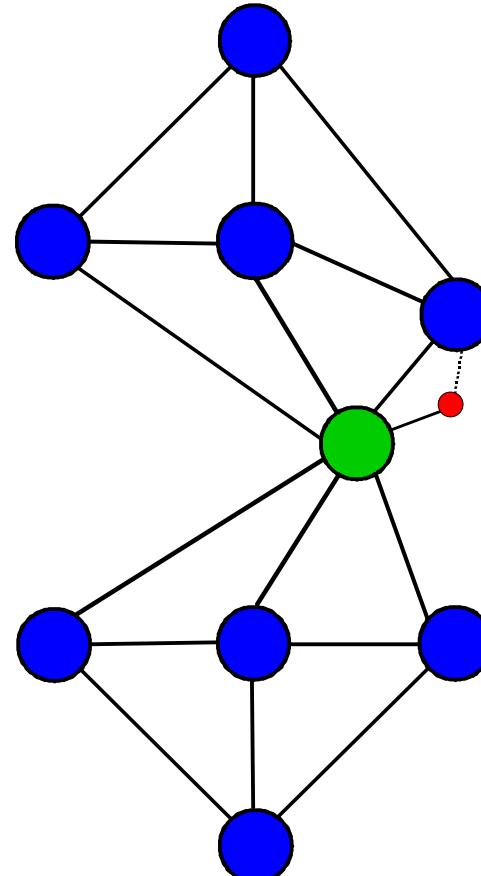


nature of hydrogen bonding?

formation of transient, strong, high-energy hydrogen bonds with all 8 nearest neighbours



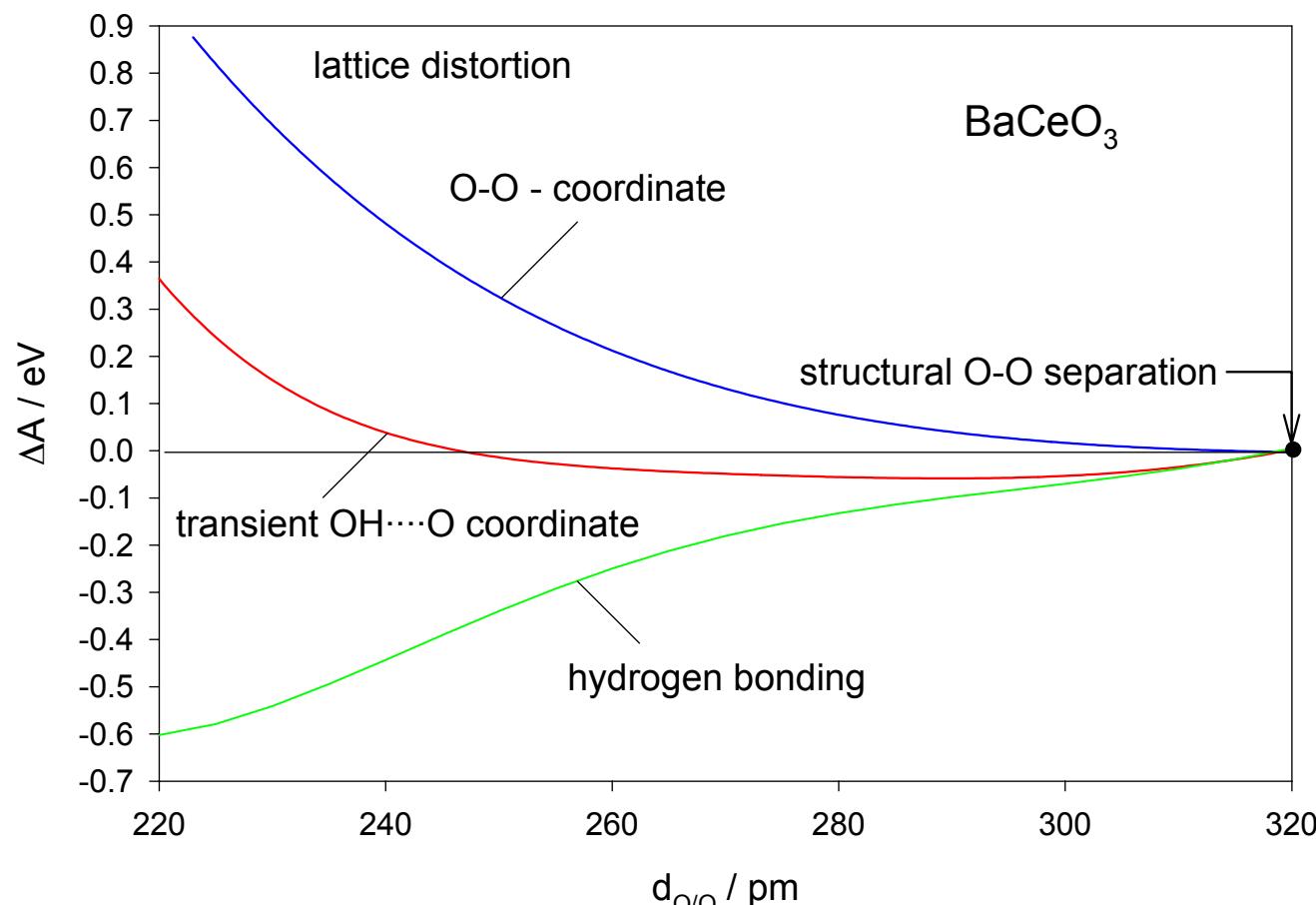
average configuration



transition hydrogen  
bond (schematic)

- strong bend hydrogen bonds
- lattice distortion

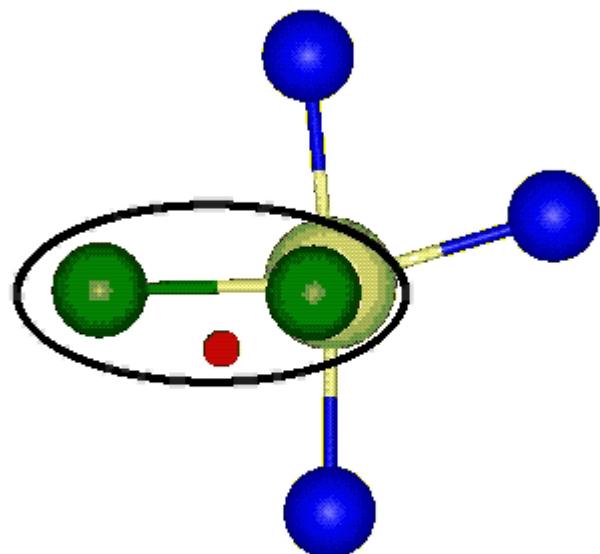
## thermodynamics of hydrogen bond formation



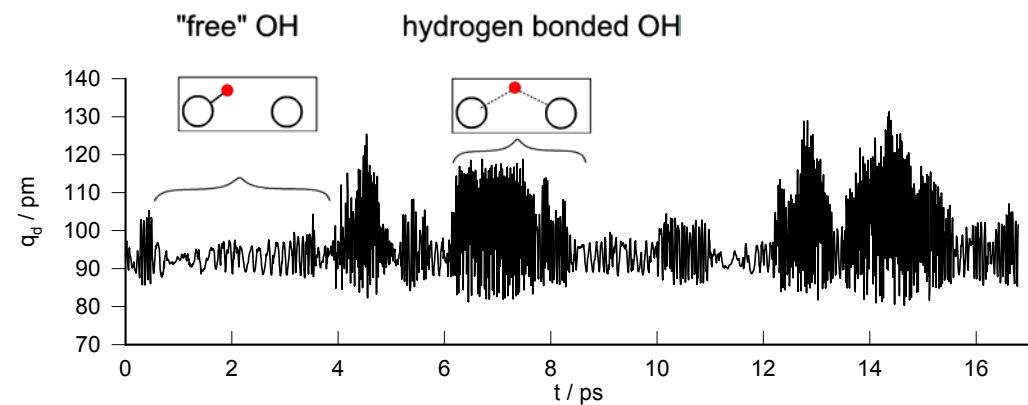
→ extended variations of OH / O separation (local lattice softening)

dynamical hydrogen bond

fluctuating hydrogen bond



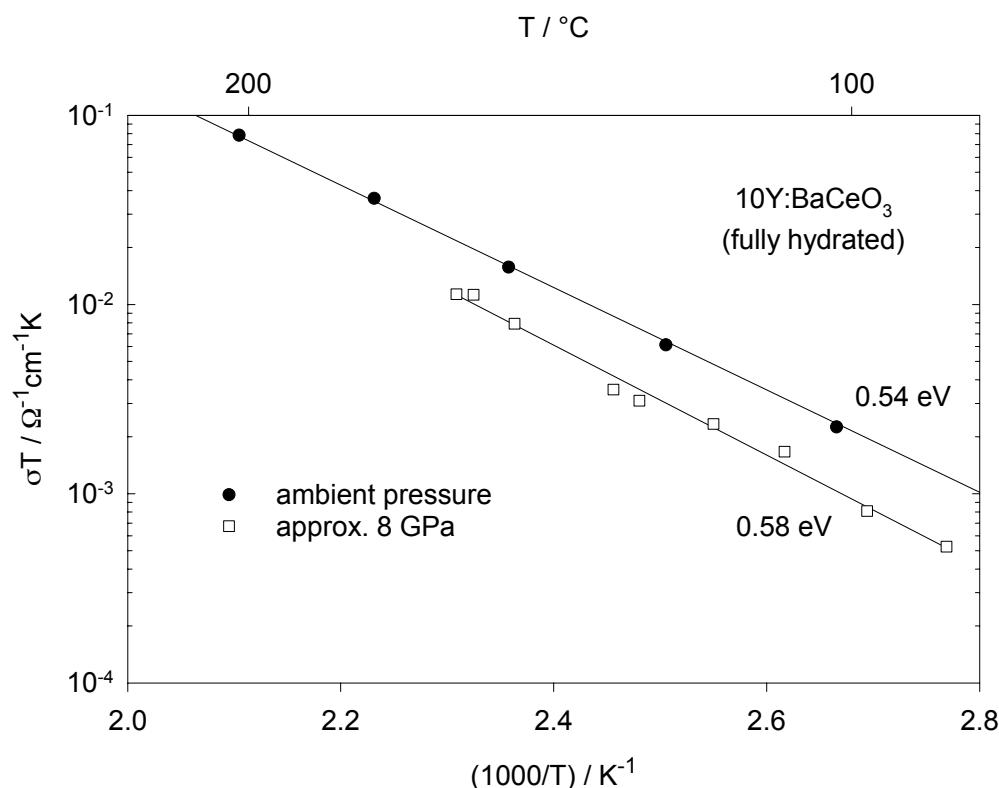
SrTiO<sub>3</sub> (T=1800K)



variation of hydrogen bond strength leads to configurations which favors bond breaking and situations which favors proton transfer

does proton transfer rate increase with decreasing OH / O separation?

proton conductivity decreases with pressure

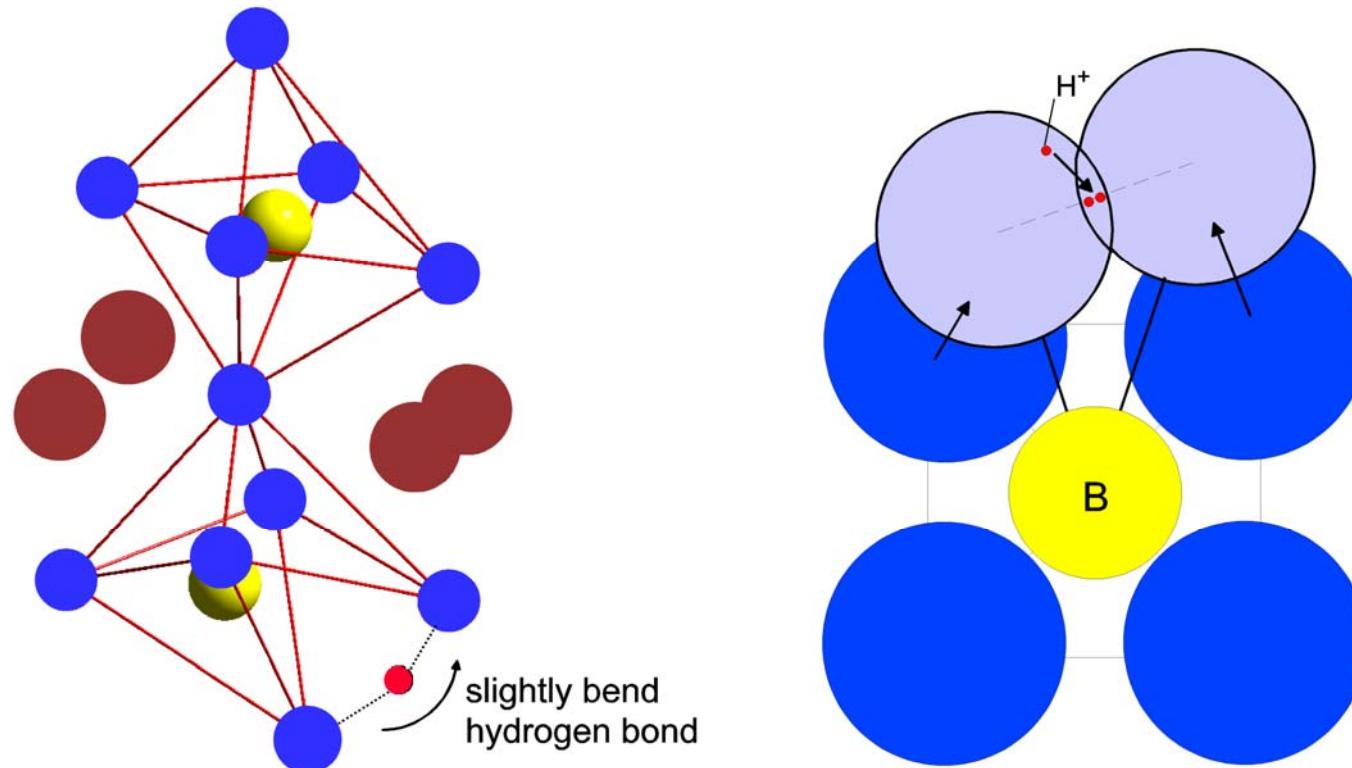


highest proton mobility observed for perovskites with large lattice constants

	structural O/O-separation	
Y:BaCeO <sub>3</sub>	(440 pm)	312 pm
Ba <sub>2</sub> SnYO <sub>5.5</sub>	(418 pm)	296 pm
Ca:Ba <sub>3</sub> CaNb <sub>2</sub> O <sub>9</sub>	(417 pm)	295 pm
Y:BaZrO <sub>3</sub>	(418 pm)	296 pm

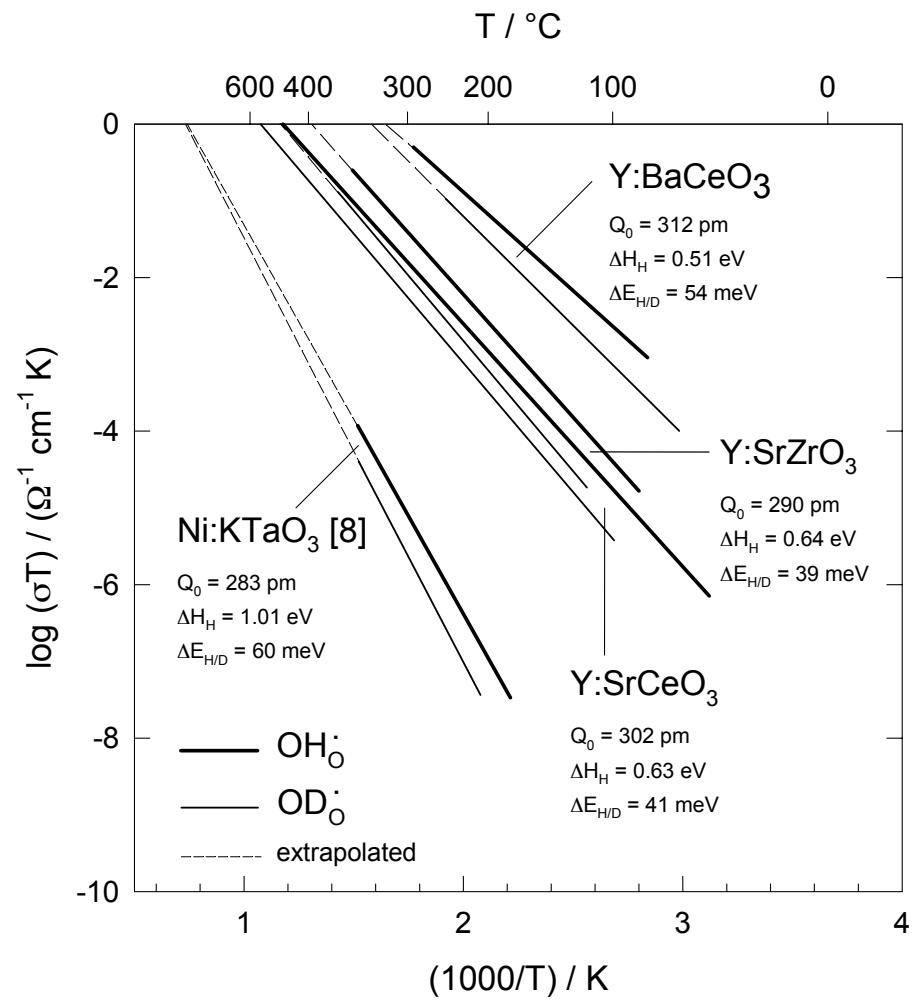
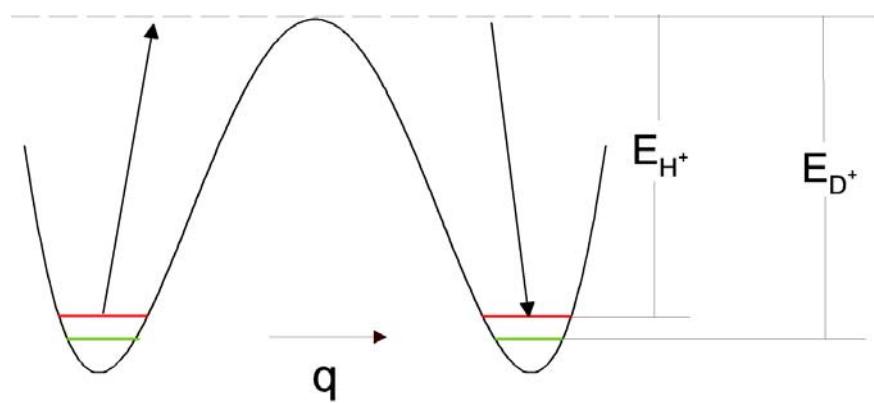
no !

the total activation enthalpy  
*transition state configuration*



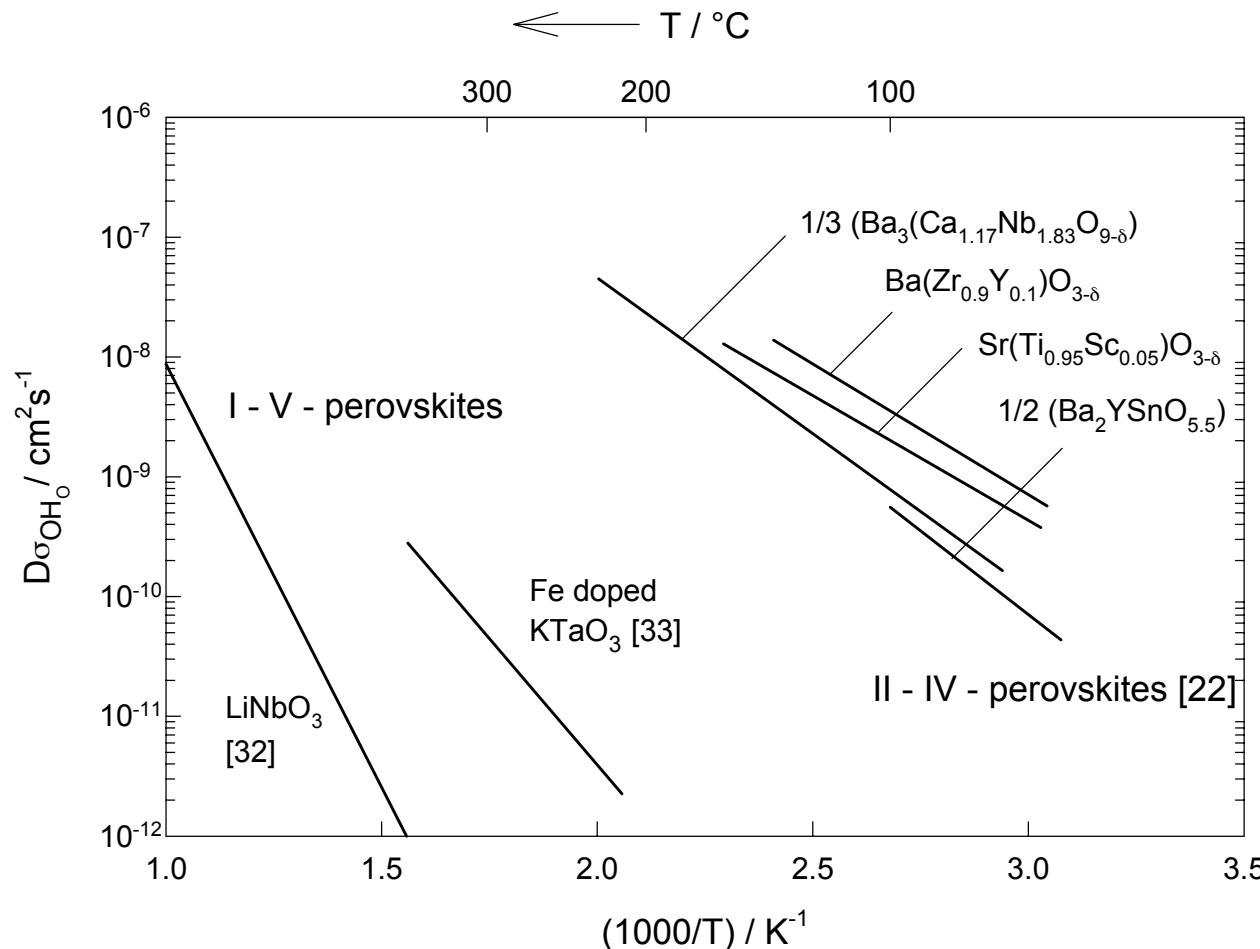
- |  |  |
|--|--|
| <ul style="list-style-type: none"><li>• OH - O contraction</li><li>• B -O elongation }<br/>H - B reduction }</li><li>• remaining proton transfer barrier</li></ul> | <p>hydrogen bonding and lattice distortion</p> <p>H / B repulsion!</p> |
|--|--|

remaining proton transfer barrier in transition state configuration



H / B - repulsion impedes formation of linear OH...O bond

mobility of protonic defects in different perovskite-type oxides



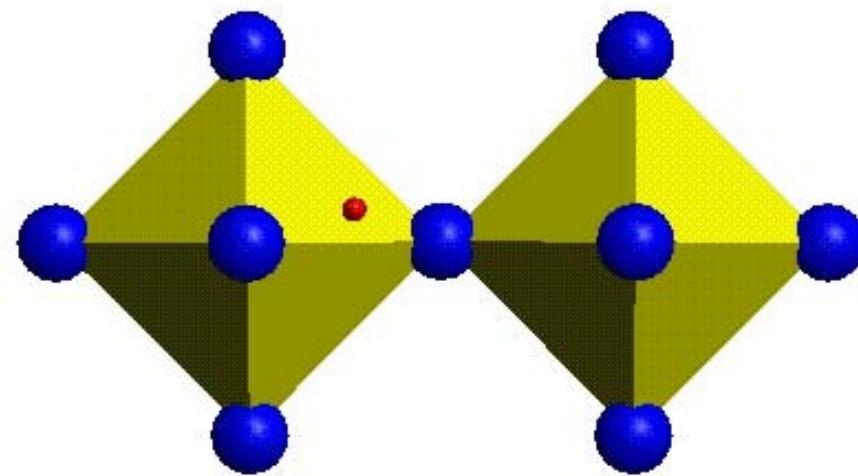
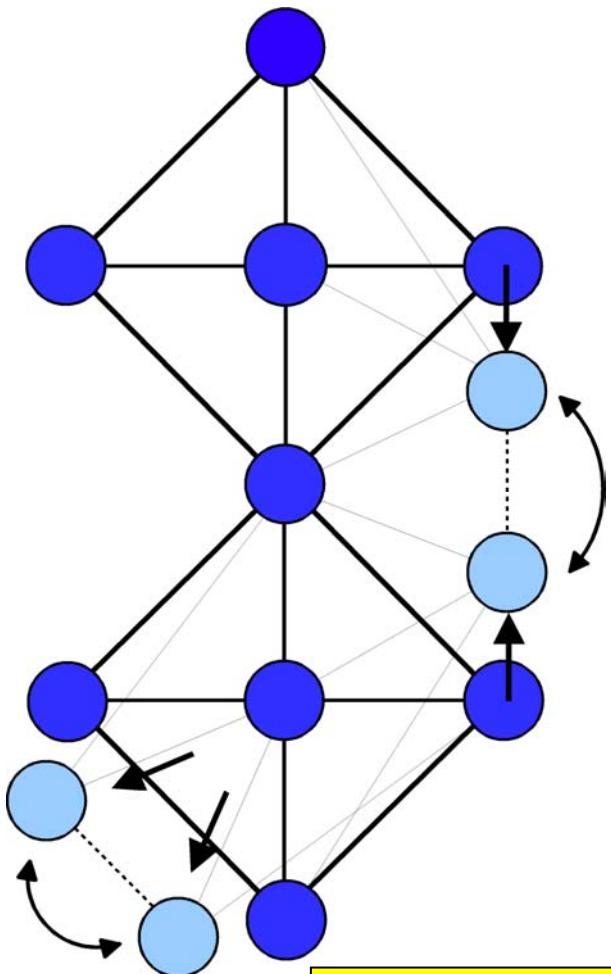
• III - III perovskites?

• reducing charge on B-cation by strong covalency  
( → titanate, zirconate)

opening of new conduction paths for small lattice constants

(SrTiO<sub>3</sub>, CaTiO<sub>3</sub>)

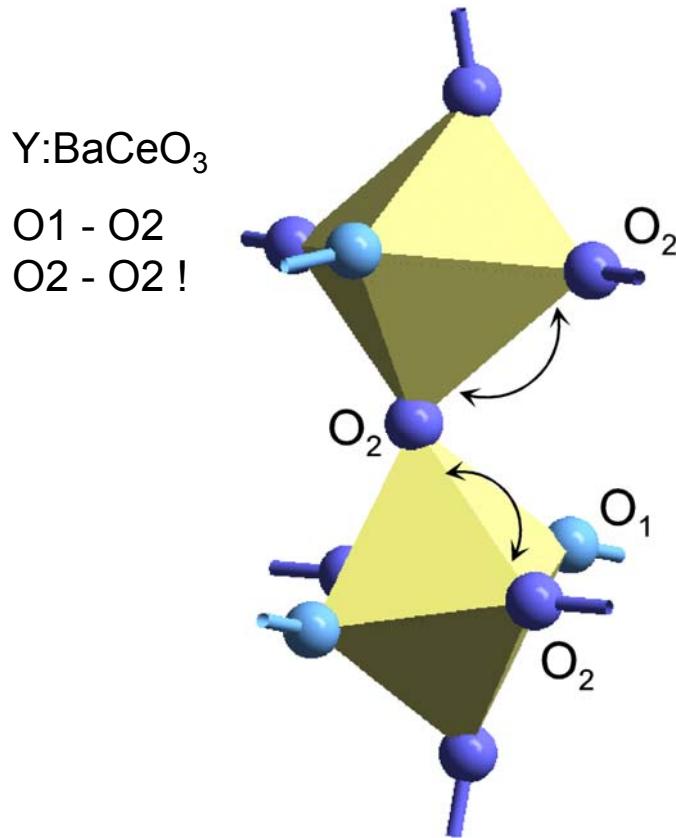
inter -octahedra proton transfer



SrTiO<sub>3</sub>, 0 ps

mobility of protonic defects similar in all oxides  
with the ideal perovskite structure ( $E_a = 0.43 - 0.5$  eV)

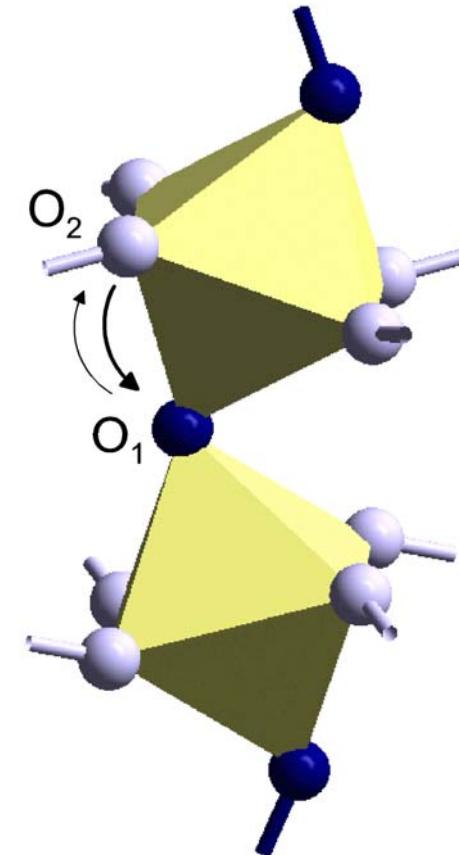
## effects of symmetry reduction orthorhombic distortion



proton transfer

Y:SrCeO<sub>3</sub>

O1 - O2  
(rate-limiting)  
O1 - O1  
(1-dim.)



formation of low-dimensional conduction paths with less "dynamical" hydrogen bonding

Mulliken population analysis

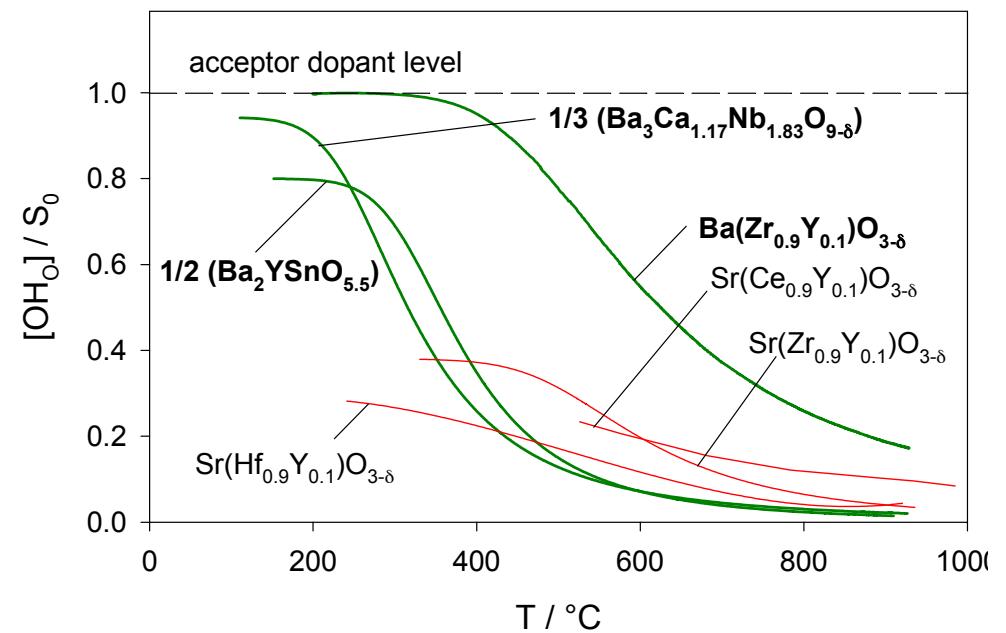
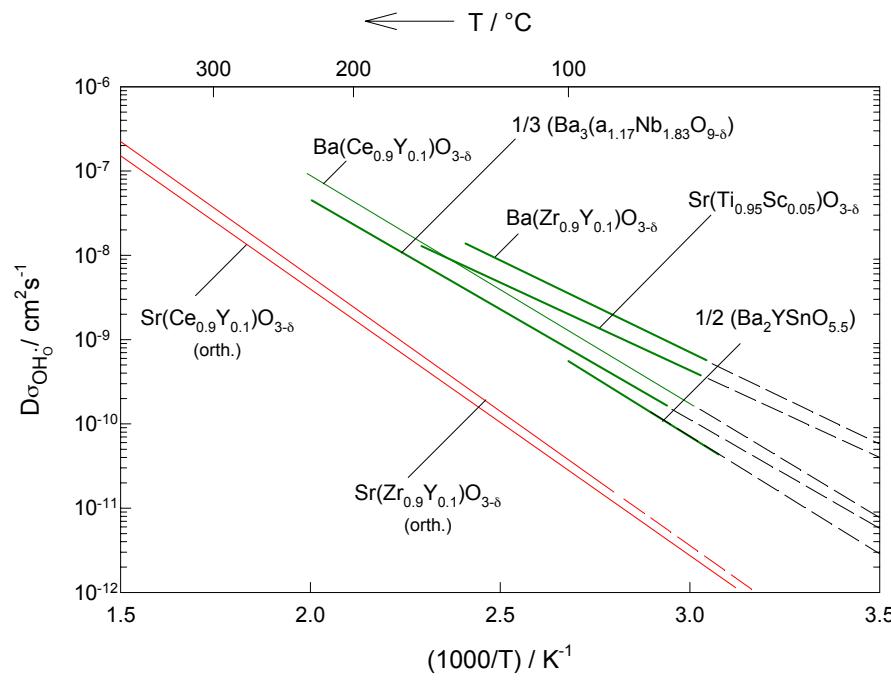
O1 (1/3)	6.34	
----------	------	--

O2 (2/3)	6.37	
----------	------	--

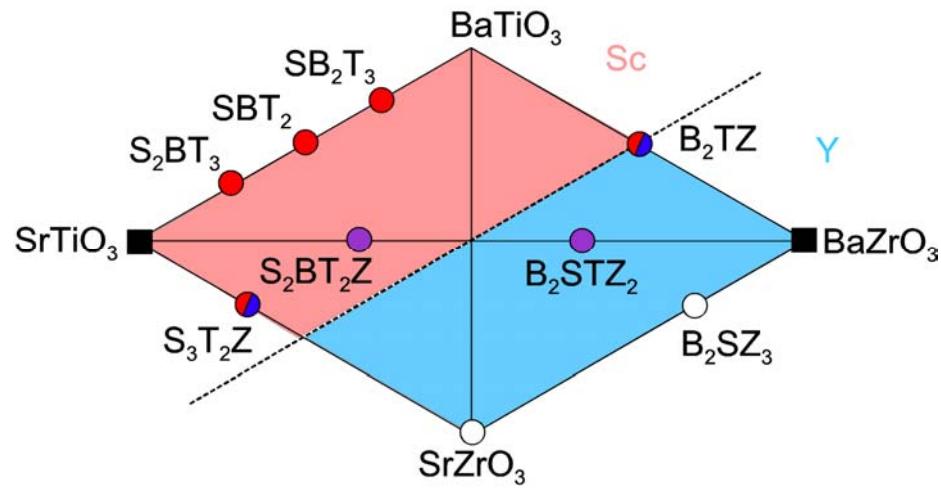
<b>6.42</b>	
-------------	--

	6.30
--	------

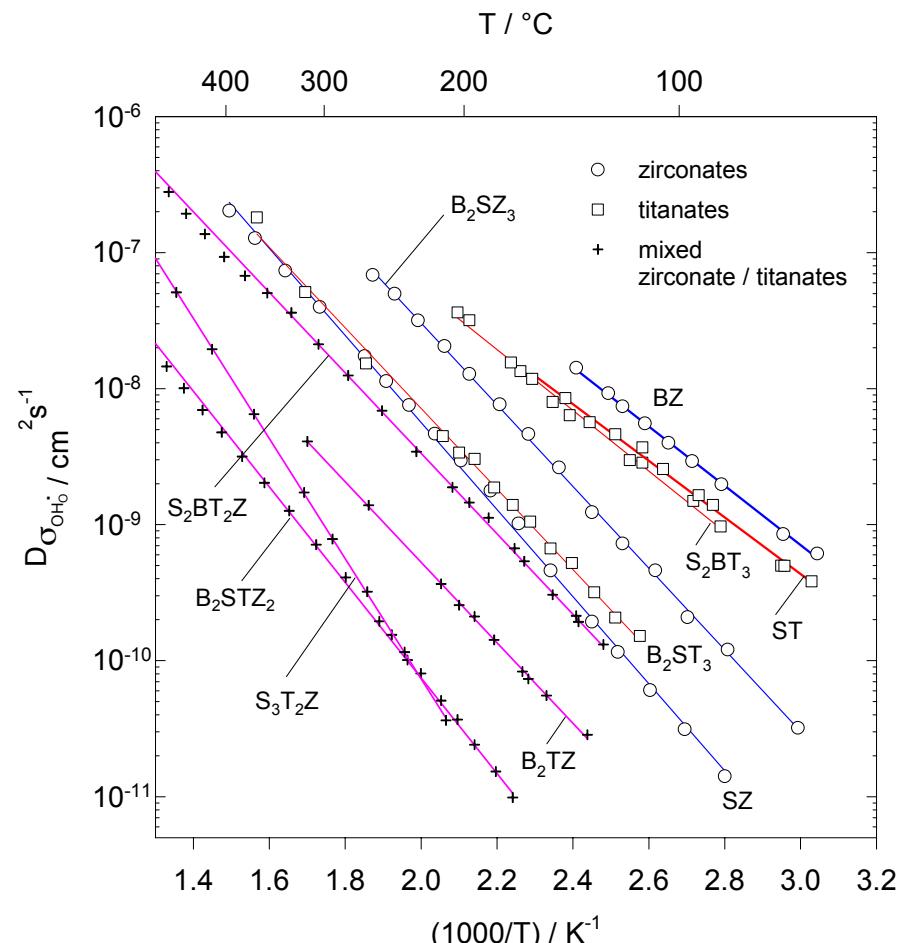
general observation:  
reduction of proton mobility and solubility limit



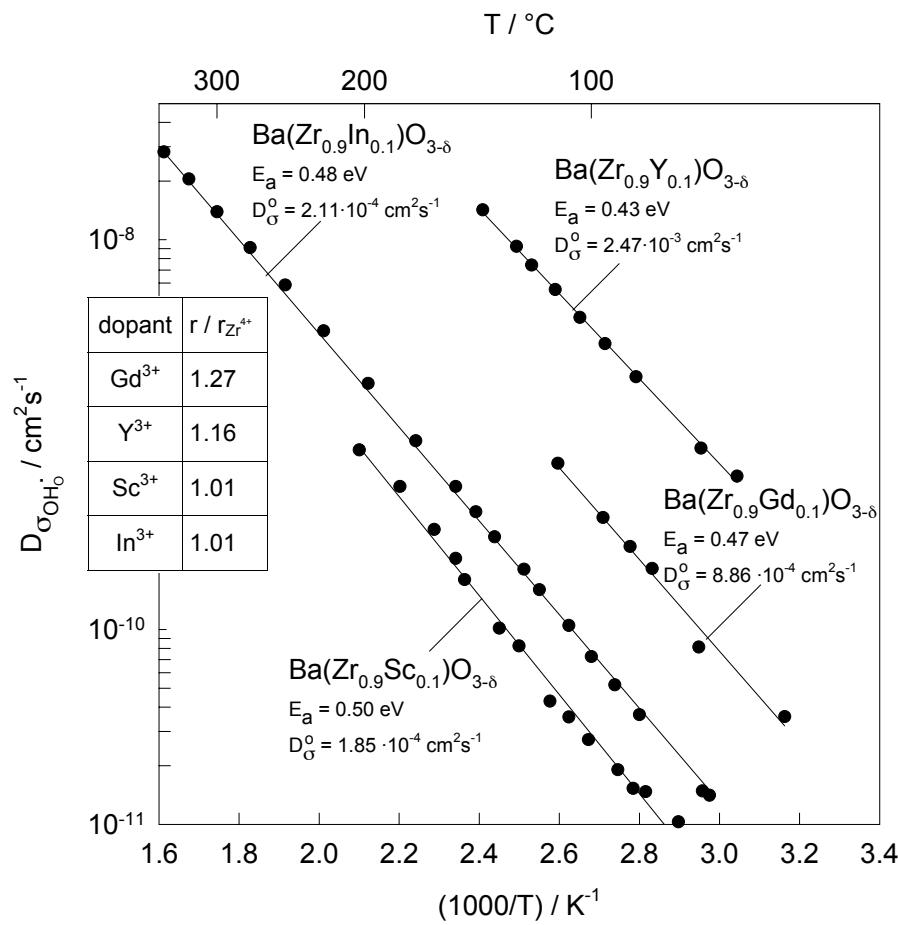
## mixed occupancies on A- and B-site



- Sr/Ba - mixing:  
*cubic Sr-rich and tetragonal Ba-rich phase*
- Zr/Ti - mixing:  
*Zr/Ti - ordering*
- combined Zr/Ti, Ba/Sr - mixing:  
*tetragonal distortions*



structural versus chemical matching of acceptor dopant (B-site)  
*local distortion*  
 $\text{BaZrO}_3$



Mulliken - populations -analysis

Y:BZ ( $r_Y^{3+}/r_{\text{Zr}}^{4+} \sim 1.17$ )      Sc:BZ ( $r_{\text{Sc}}^{3+}/r_{\text{Zr}}^{4+} \sim 1.01$ )

Ba	0.204	Ba	0.207
O (Zr)	7.085	O (Zr)	7.088
Zr	2.717	Zr	2.684
O (Y)	7.092	O (Sc)	7.121
Y	2.321	Sc	2.283

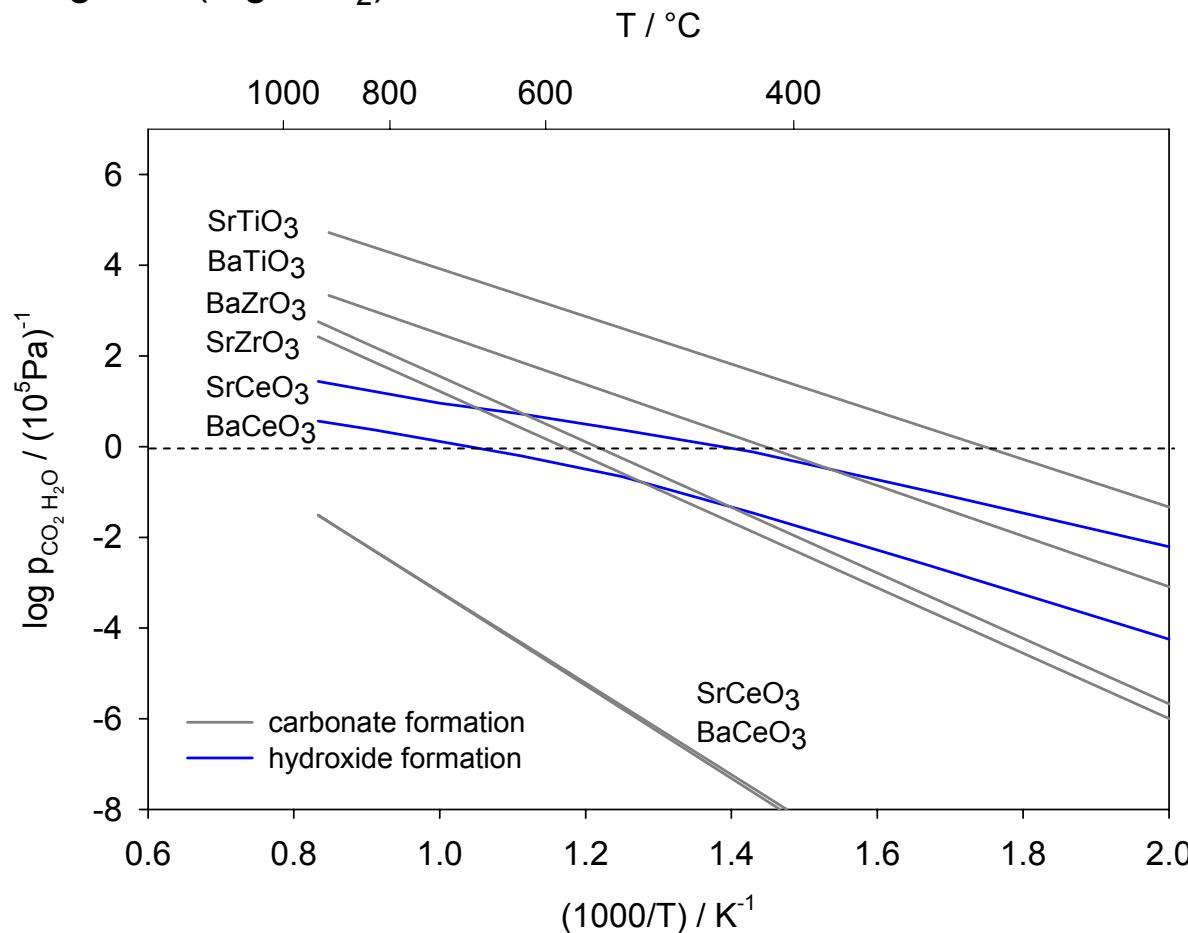
influence of acceptor dopant on electronic structure of oxygen more important than structural matching (ionic radius)

# thermodynamic phase stability versus high proton conductivity?

## *the case of Y-doped BaZrO<sub>3</sub>*

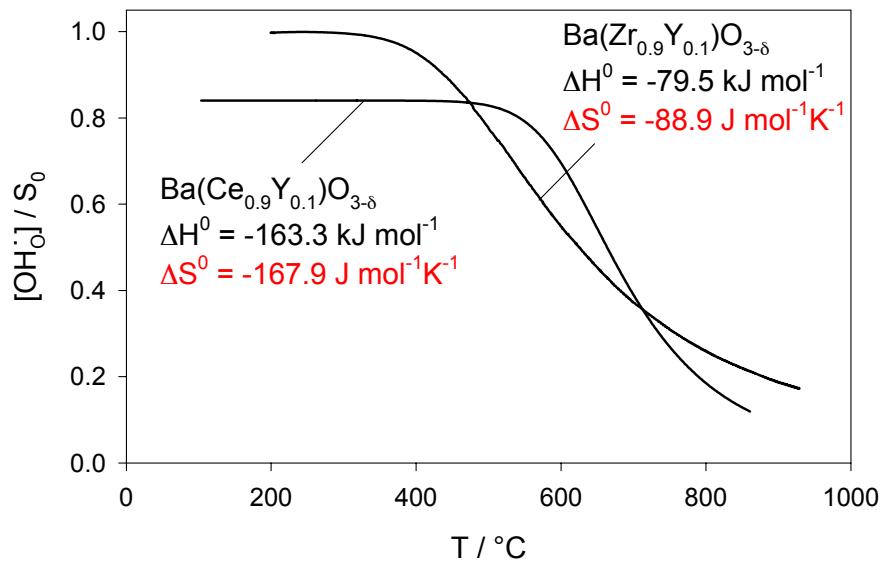
trend:

basic oxides (Bronsted-base) tend to energetically stabilize protonic defects but also tend to react with acidic gases (e.g. CO<sub>2</sub>)

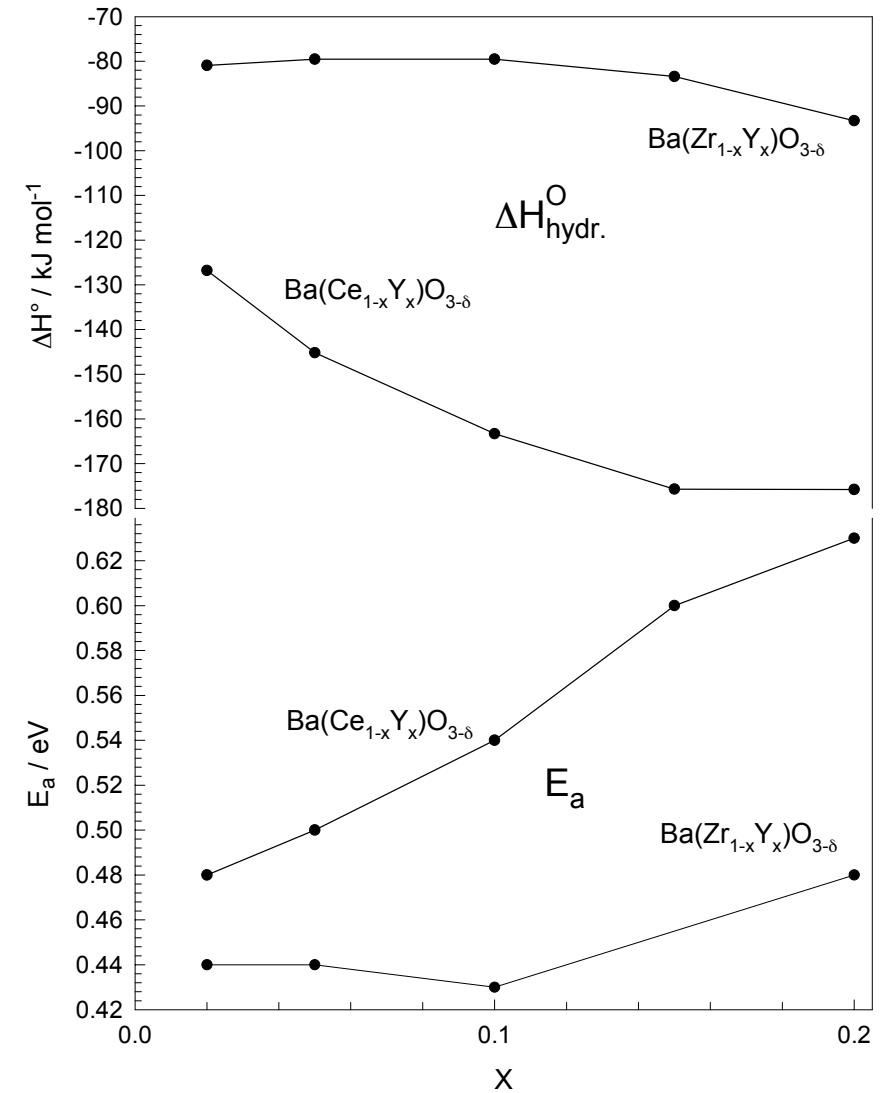


relation between enthalpy of hydration and decomposition

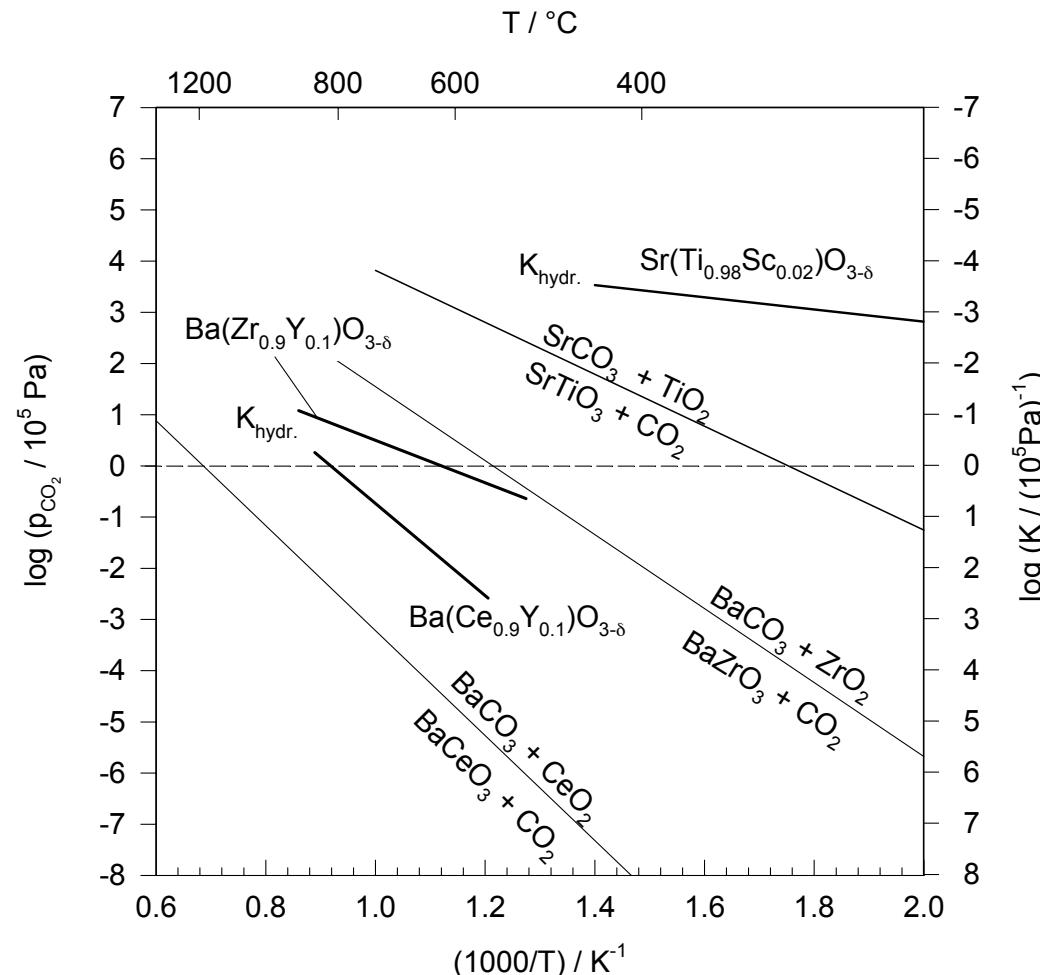
## entropic stabilization of protonic defects in Y:BaZrO<sub>3</sub>



also due to matching of Y as a dopant



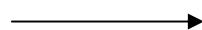
combining high stability of protonic defects with high stability against decomposition



$\text{BaZrO}_3$  thermodynamically stable at  $T = 500^\circ\text{C}$  and  $P_{\text{CO}_2} = 1 \text{ atm!}$

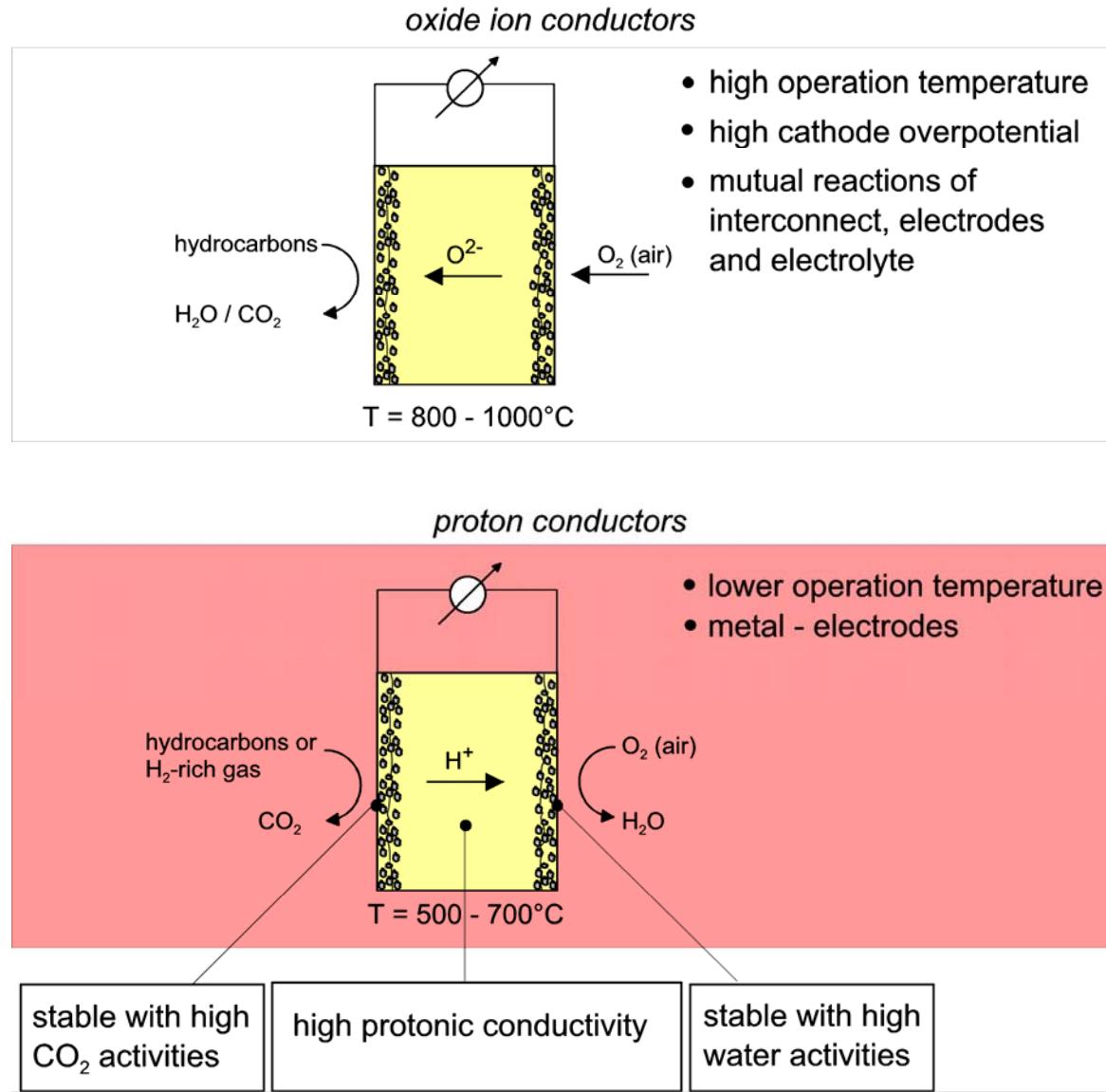
## the case of Y-doped BaZrO<sub>3</sub>

- perovskite with the highest lattice constant and cubic symmetry  
*high proton mobility and water solubility*
- some covalency of Zr/O bond  
*proton mobility, stability*
- almost ideal acceptor - dopant (Y) available  
*heavy doping possible, high proton conductivity*
- wide band gap  
*wide ionic domain*

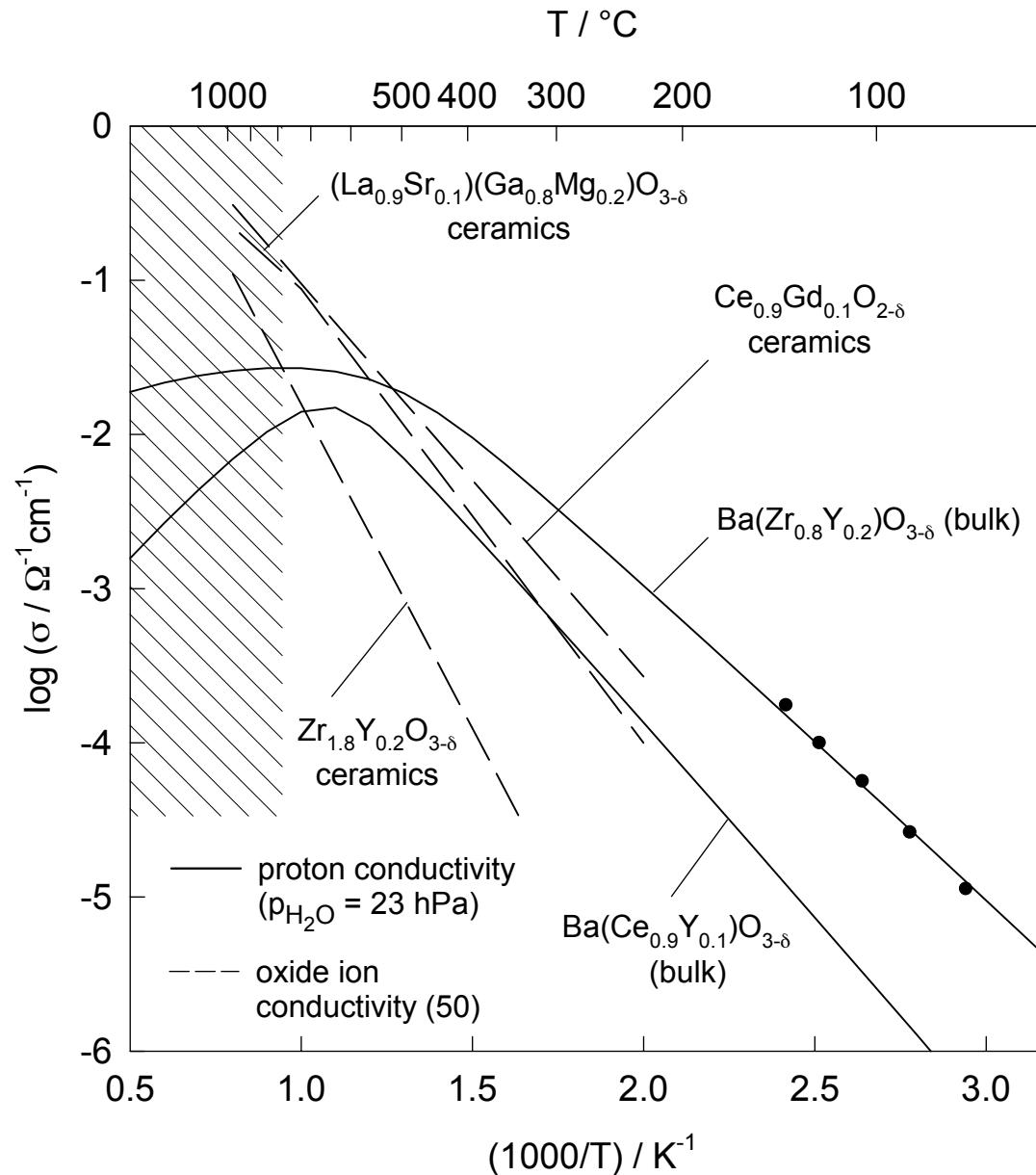


suitable as separator material in electrochemical cells!?

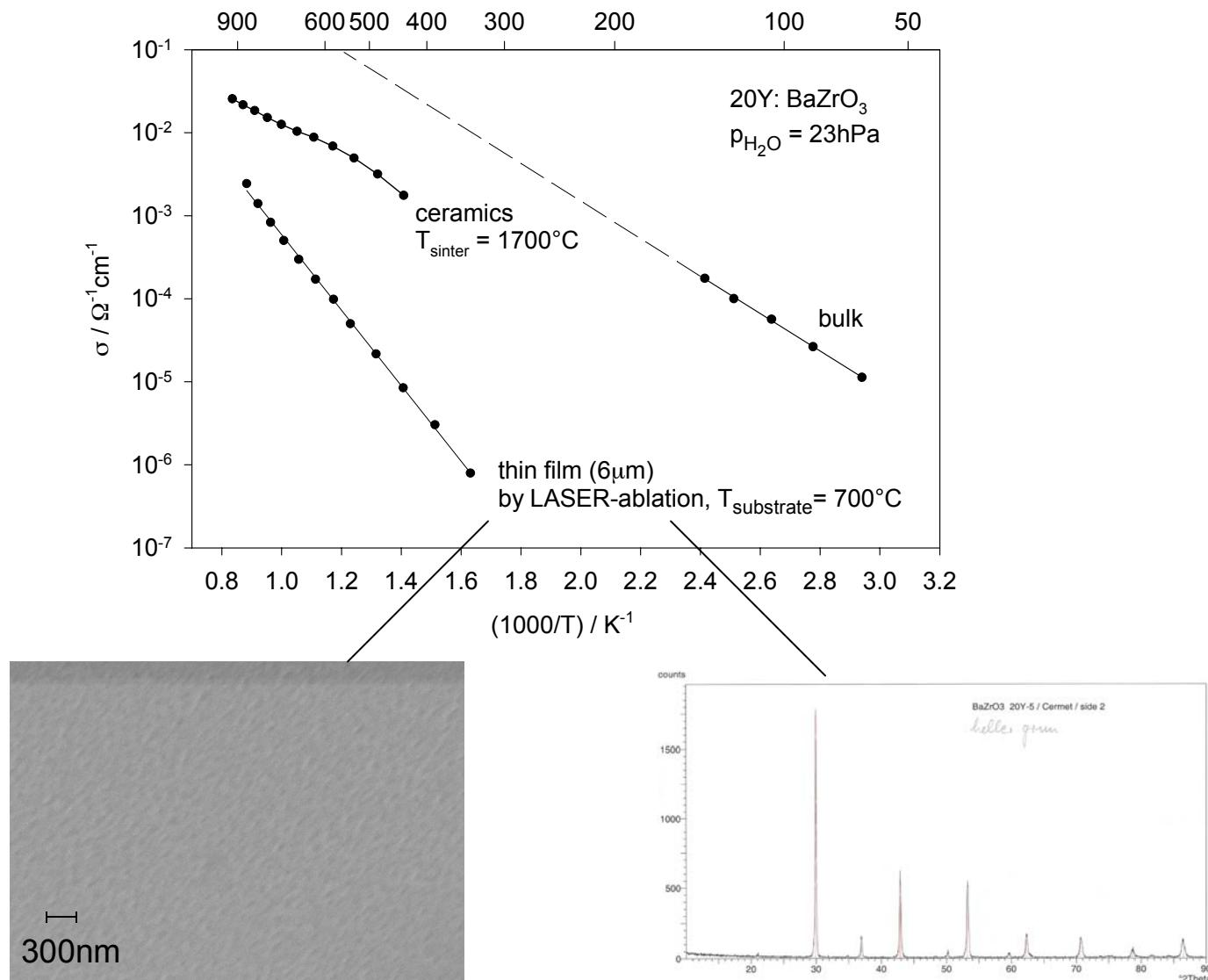
# on the optimization of BaZrO<sub>3</sub>-based electrolytes for SOFC-applications



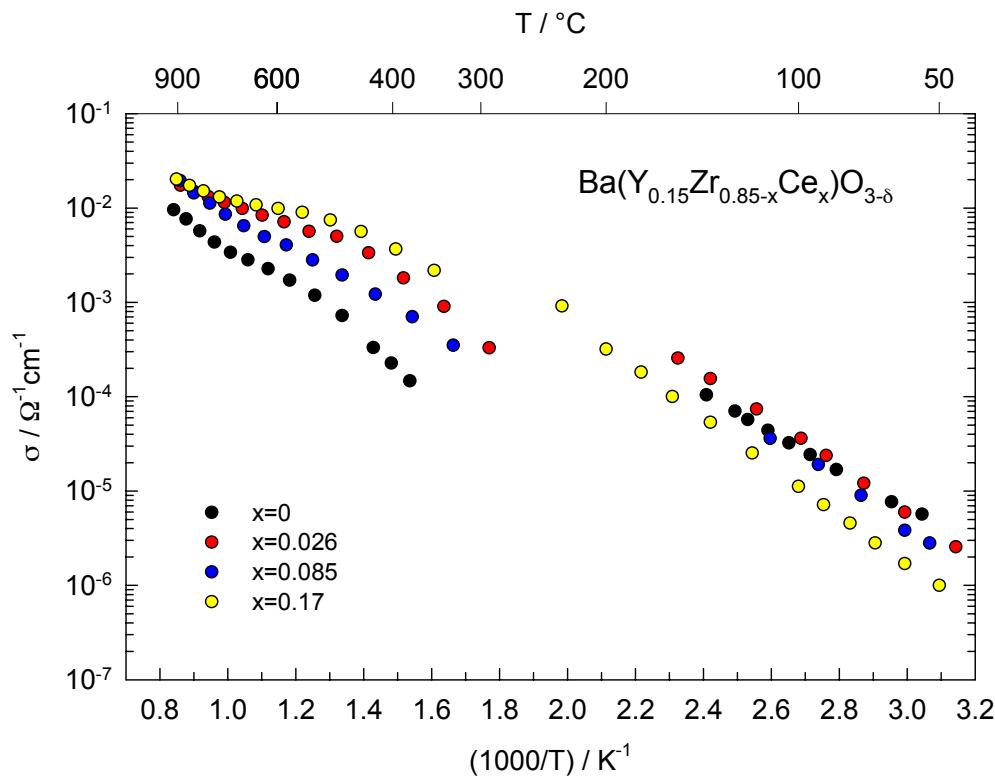
conductivity compared to that of the best oxide ion conductors



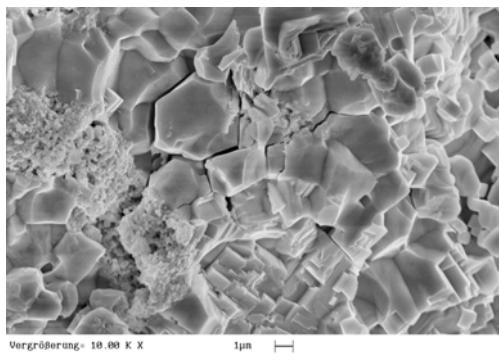
transport beyond the bulk  
*current constriction and grain boundary impedance*  
 $T / ^\circ C$



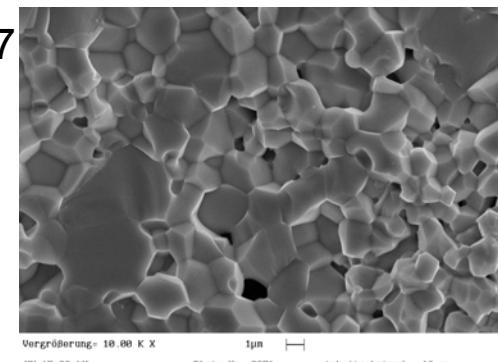
## CeO<sub>2</sub> as sintering aid



$x = 0$

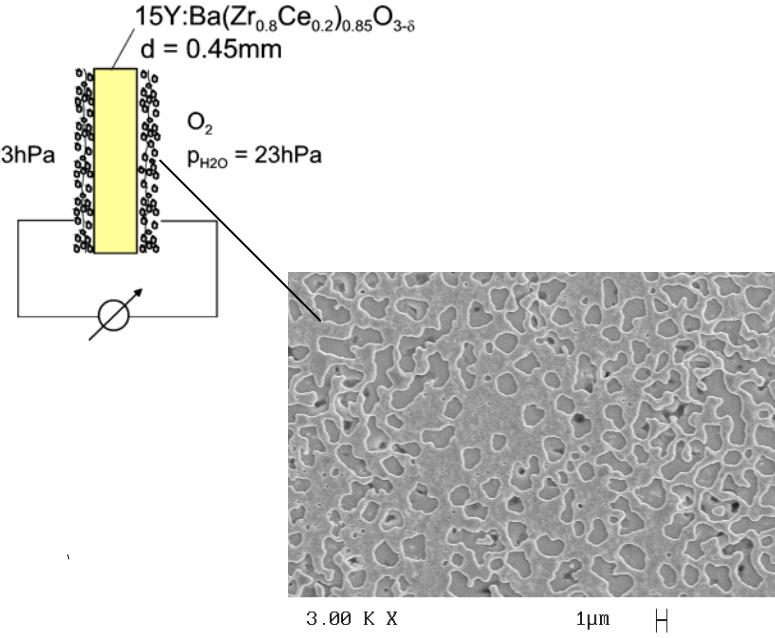
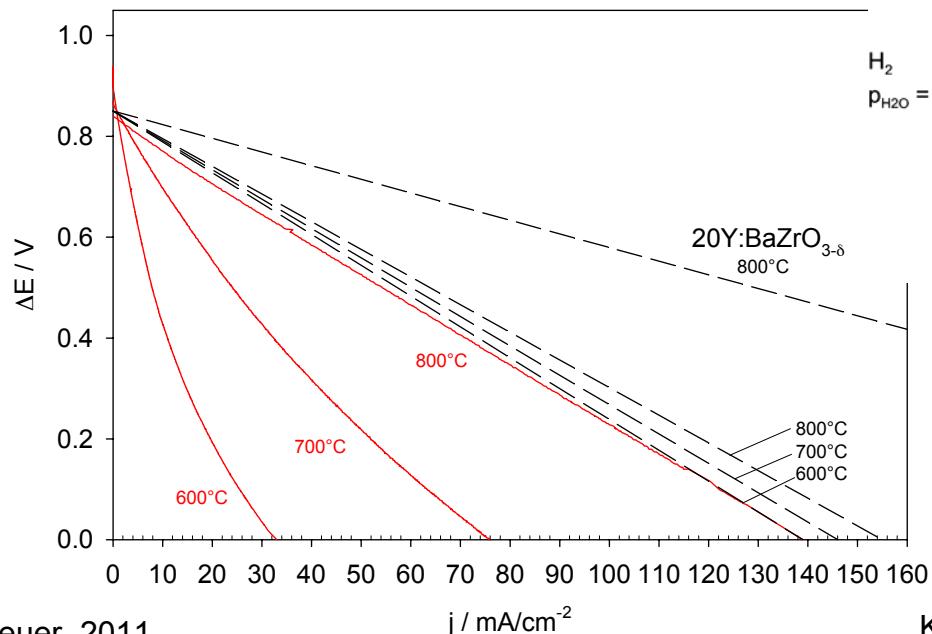


$x = 0.17$



## preliminary FC - test

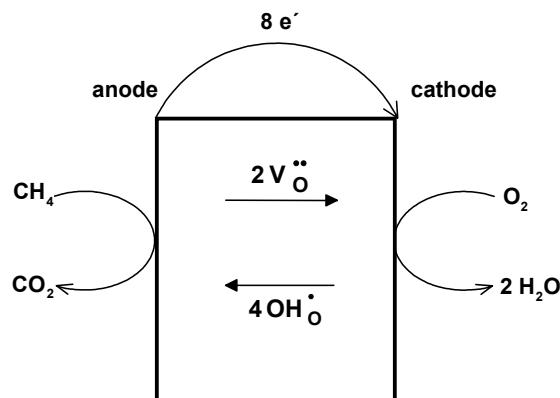
electrolyte	electrodes	fuel	T	max.power	
Yb:SrCeO <sub>3</sub>	Pt	H <sub>2</sub>	800°C	35 mW	Iwahara 1988
Nd:BaCeO <sub>3</sub>	Pt (Ni)	H <sub>2</sub> (CH <sub>4</sub> )	800°C	80 mW	Iwahara et al. 1990
Gd:BaCeO <sub>3</sub>	Ag, Pt	H <sub>2</sub>	600°C	18 mW	Bonanos et al. 1991
			800°C	85 mW	
Gd:BaCeO <sub>3</sub>	Pt	H <sub>2</sub>	600°C	120 mW	Taniguchi et al. 1992
			800°C	230 mW	
Sm:BaCeO <sub>3</sub>	Pt (Ni, La <sub>0.6</sub> Ba <sub>0.4</sub> O <sub>3-δ</sub> )	H <sub>2</sub>	1000°C	220 mW	Iwahara et al. 1993



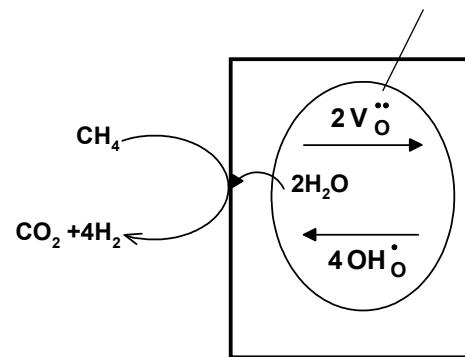
## some comments on "a different SOFC"

### self-regulating CH<sub>4</sub> - steam reforming suggested by G. Coors 2002

a)



b)

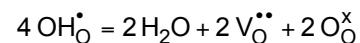


$$\tilde{D}_{H_2O} = \frac{(2-x)D_{OH_O^{\bullet}} D_{V_O^{..}}}{x D_{OH_O^{\bullet}} + 2(1-x) D_{V_O^{..}}}$$

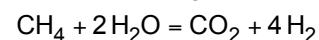
with :

$$x = \left[ \frac{OH_O^{\bullet}}{A} \right] \text{ (degree of hydration)}$$

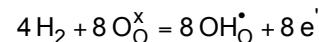
*water formation :*



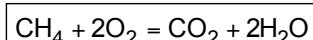
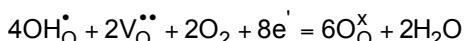
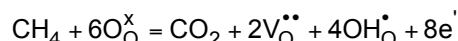
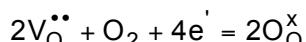
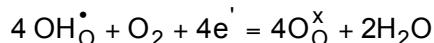
*steam reforming :*



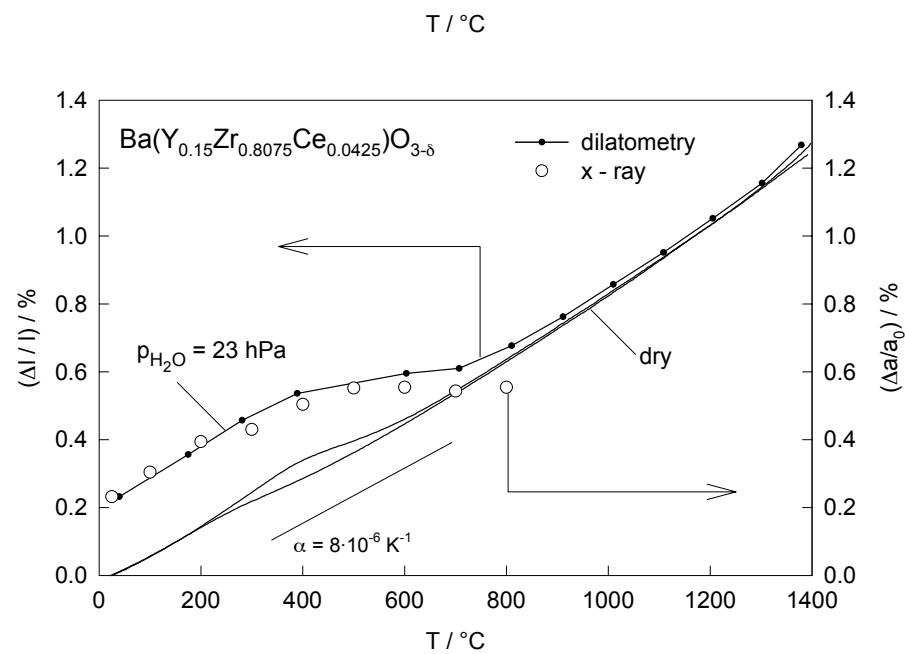
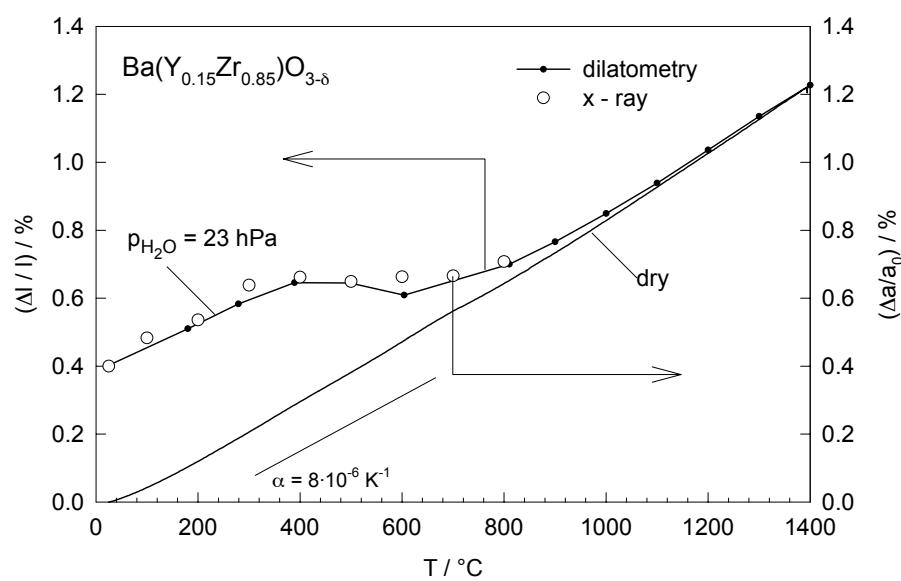
*electrochemical hydrogen oxidation :*



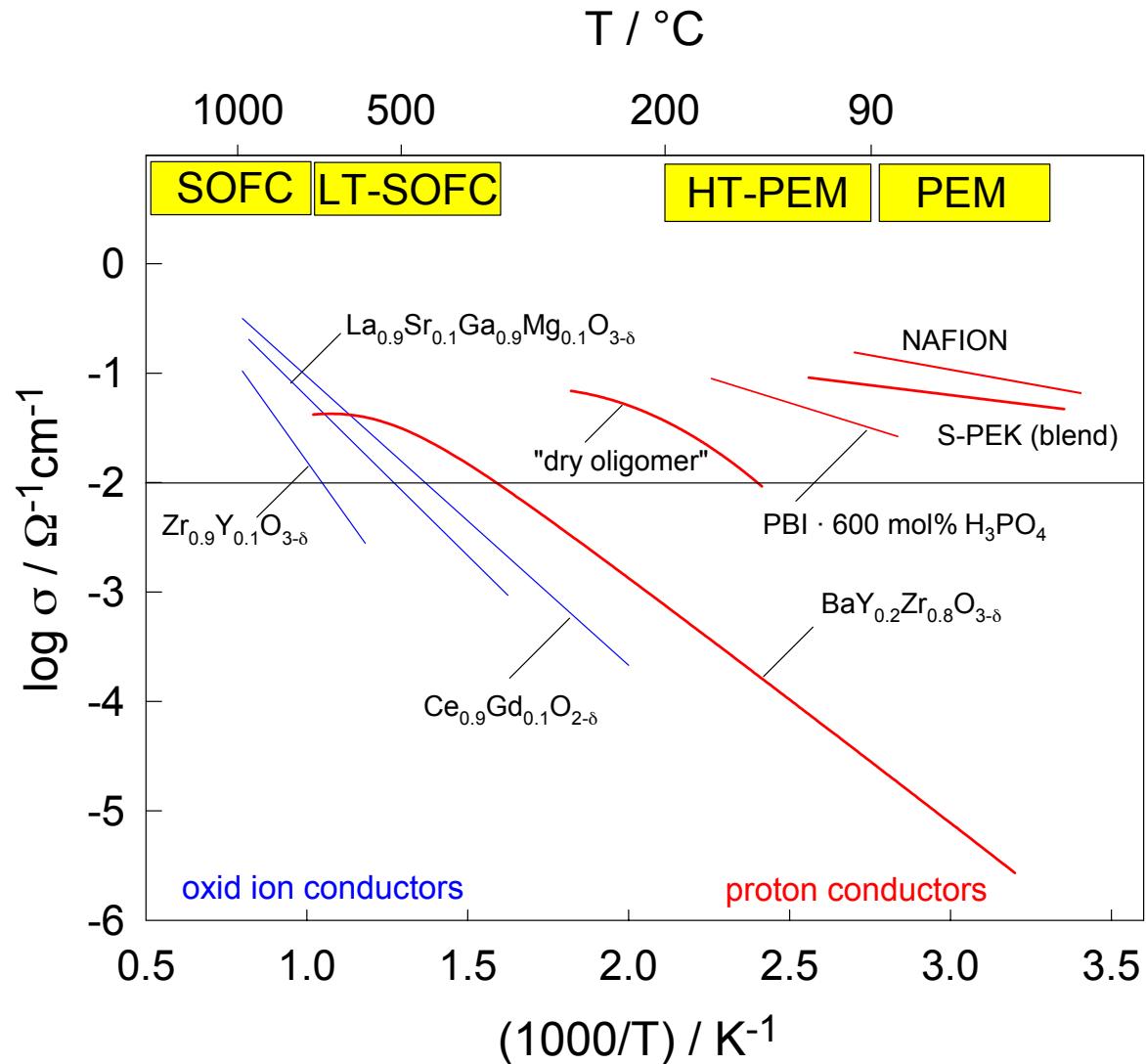
*oxygen reduction by OH\_O^{\bullet} / V\_O^{..}*



## thermal and chemical expansion



instead of a summary  
*PEM meets SOFC ? (closing the gap!)*



## Acknowledgement:

A. Fuchs  
U. Traub  
U. Klock  
J. Maier  
G. Seifert (Paderborn)  
W. Münch  
St. Adams (Göttingen) }

technical assistance  
animation  
TGA  
head of department  
Quantum - MD  
x-ray structures

