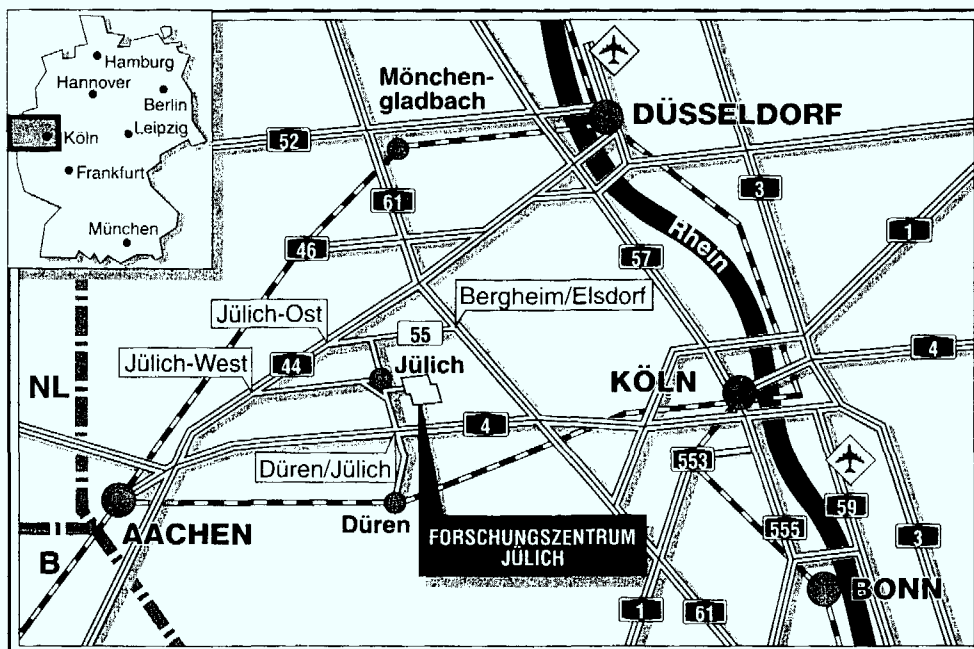


Institut für Werkstoffe der Energietechnik

**Untersuchungen zur Verdampfung und
Thermodynamik von Perowskiten auf der
Basis von LaCrO_3 für Hochtemperatur-
Brennstoffzellen mit Festelektrolyt (SOFC)**

D. H. Peck K. Hilpert M. Miller D. Kobertz H. Nickel



Berichte des Forschungszentrums Jülich ; 3253

ISSN 0944-2952

Institut für Werkstoffe der Energietechnik Jül-3253

D82 (Diss. RWTH Aachen)

Zu beziehen durch: Forschungszentrum Jülich GmbH · Zentralbibliothek
D-52425 Jülich · Bundesrepublik Deutschland

Telefon: 02461/61-61 02 · Telefax: 02461/61-61 03 · Telex: 833556-70 kfa d

Jül-3253
August 1996
ISSN 0944-2952

Untersuchungen zur Verdampfung und Thermodynamik von Perowskiten auf der Basis von LaCrO_3 für Hochtemperatur- Brennstoffzellen mit Festelektrolyt (SOFC)

D.H. Peck* K. Hilpert M. Miller** D. Kobertz H. Nickel

*Dissertation

**Technische Universität Wroclaw, Polen

Study on Vaporization and Thermodynamics of the LaCrO_3 based Perovskites for Solid Oxide Fuel Cells (SOFC)

by

D. H. Peck*, K. Hilpert, M. Miller**, D. Kobertz, H. Nickel

Abstract

LaCrO_3 based perovskites are generally used as material for the ceramic interconnect of solid oxide fuel cells (SOFC). The stability of the used interconnect materials has to be guaranteed under oxidizing and reducing condition as well as for operating temperatures up to 1000 °C in order to render possible operation time periods of more than 40.000 h. Knowledge on the vaporization, the thermochemical data, and the phase diagrams belonging to the used perovskites is, therefore, necessary. This knowledge is also necessary for the development of welldefined production processes.

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

Reliable data for the Gibbs energy and entropy of formation were determined for LaCrO_3 for the first time. Contributions to the $\text{SrO-Cr}_2\text{O}_3\text{-La}_2\text{O}_3$ and $\text{CaO-Cr}_2\text{O}_3\text{-La}_2\text{O}_3$ phase diagrams were experimentally determined. Thermodynamic activities resulted for the oxide components at 2000 K in the phases $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CrO}_{3-\delta}$, $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{CrO}_{3-\delta}$, $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2-x}\text{Ca}_x\text{CrO}_{3-\delta}$, and $\text{LaCr}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}_{3-\delta}$. Gibbs free energies of formation were determined for the first and last mentioned phases as well as for the Ruddlesden-Popper phases $(\text{La}_3\text{A})\text{Cr}_3\text{O}_{10}$, $(\text{La}_2\text{A})\text{Cr}_2\text{O}_7$ and $(\text{LaA})\text{CrO}_4$ ($\text{A} = \text{Sr}$ or Ca) as well as for the spinel phase MgCr_2O_4 .

Finally, thermochemical computations were carried out in order to determine the chromium vaporization from the metallic interconnect (Cr containing alloy protected from corrosion by a Cr_2O_3 scale) and from the ceramic interconnect (LaCrO_3 and $\text{La}_{0.84}\text{Sr}_{0.16}\text{CrO}_{3-\delta}$).

* D 82 (Diss. RWTH Aachen)

**Technical University of Wroclaw, Poland

Untersuchungen zur Verdampfung und Thermodynamik von Perowskiten auf der Basis von LaCrO_3 für Hochtemperatur-Brennstoffzellen mit Festelektrolyt (SOFC)

von

D. H. Peck*, K. Hilpert, M. Miller**, D. Kobertz, H. Nickel

Kurzfassung

In Hochtemperatur-Brennstoffzellen mit Festelektrolyt werden Perowskite auf der Basis von LaCrO_3 als keramischer Interkonnektor verwendet. Für die Sicherstellung der geforderten Betriebszeiten von Brennstoffzellen von über 40.000 h muß die Stabilität der eingesetzten Interkonnektorwerkstoffe bei den vorliegenden Betriebstemperaturen von bis zu 1000 °C unter oxidierenden und reduzierenden gewährleistet werden. Hierzu ist die Kenntnis der Verdampfung, der thermodynamischen Daten und der zu den eingesetzten Perowskiten gehörenden Phasendiagramme notwendig. Diese Kenntnisse sind auch für die Entwicklung definierter Herstellungsverfahren von Bedeutung.

Zur Bereitstellung der geforderten Daten erfolgten Verdampfungsuntersuchungen nach der Methode der Knudsen-Effusionsmassenspektrometrie und Untersuchungen zur Konstitution.

Für LaCrO_3 konnten erstmals zuverlässige Werte für die freie Bildungsenthalpie und die Bildungsentropie bestimmt werden. Es konnten die Phasendiagramme der Systeme $\text{SrO-Cr}_2\text{O}_3\text{-La}_2\text{O}_3$ und $\text{CaO-Cr}_2\text{O}_3\text{-La}_2\text{O}_3$ ermittelt werden. Thermodynamische Aktivitäten der oxidischen Komponenten wurden für die Phasen $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CrO}_{3-\delta}$ und $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{CrO}_{3-\delta}$ sowie $\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2-x}\text{Ca}_x\text{CrO}_{3-\delta}$ und $\text{LaCr}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}_{3-\delta}$ bei 2000 K bestimmt. Für die erst- und letztgenannte Phase resultierten freie Bildungsenthalpien. Freie Bildungsenthalpien konnten auch für die Ruddlesden-Popper Phasen $(\text{La}_3\text{A})\text{Cr}_3\text{O}_{10}$, $(\text{La}_2\text{A})\text{Cr}_2\text{O}_7$ und $(\text{LaA})\text{CrO}_4$ (A = Sr oder Ca) sowie für die Spinellphase MgCr_2O_4 ermittelt werden.

Abschließend erfolgten thermochemische Modellrechnungen zur Chromverdampfung des metallischen Interkonnektors (Cr-enthaltende Legierungen mit Cr_2O_3 -Schutzschicht) und des keramischen Interkonnektors (LaCrO_3 und $\text{La}_{0,84}\text{Sr}_{0,16}\text{CrO}_3$).

*D 82 (Diss. RWTH Aachen)

**Technische Universität Wroclaw, Polen

Inhaltsverzeichnis

1. Einleitung und Aufgabenstellung	1
1.1 Brennstoffzellen - Allgemeine Aspekte	1
1.2 Wissensstand zur Verdampfung und Thermochemie von Perowskiten auf der Basis von LaCrO_3 und zugehörige Phasendiagramme	5
1.3 Aufgabenstellung	7
2. Grundlagen	8
2.1 Perowskite	8
2.1.1 Allgemeine Aspekte	8
2.1.2 Perowskite auf der Basis von LaCrO_3	11
2.2 Allgemeines über Knudsen-Effusionsmassenspektrometrie	15
2.3 Bestimmung von Partialdrücken	18
2.4 Ermittlung thermodynamischer Daten	19
3. Versuchsdurchführung und instrumentelle Aspekte	21
3.1 Knudsen-Effusionsmassenspektrometrie	21
3.1.1 Massenspektrometrie	21
3.1.2 Knudsenzelle	22
3.1.3 Temperaturmessung	23
3.2 Differential-Thermoanalyse und Thermogravimetrie	23
3.3 Abschreckuntersuchungen	23
3.4 Röntgenbeugungsuntersuchungen	26
3.5 Elektronenstrahl-Mikrosonde	26
3.6 Chemische Elementanalyse	27
4. Probenherstellung	28
5. Eichverfahren für die Bestimmung von Partialdruck- und chemischer Aktivität	31
6. Untersuchungen zum System Cr_2O_3 - La_2O_3	34
6.1 Einführende Betrachtung zum System Cr_2O_3 - La_2O_3	34
6.2 Verdampfungsuntersuchungen	35
6.3 Ergebnisse	36
6.3.1 Ionenspezies und Zuordnung der Ionen zu ihren neutralen Vorläufern	36
6.3.2 Partialdrücke	39

6.3.3 Chemische Aktivitäten im System $\text{Cr}_2\text{O}_3\text{-La}_2\text{O}_3$	40
6.3.4 Thermodynamische Eigenschaften für die Bildung von LaCrO_3	40
6.4 Diskussion	45
7. Untersuchungen zum System $\text{SrO-Cr}_2\text{O}_3\text{-La}_2\text{O}_3$	49
7.1 Einführende Betrachtung zum System $\text{SrO-Cr}_2\text{O}_3\text{-La}_2\text{O}_3$	49
7.2 Durchführung der Messungen	52
7.2.1 Phasenuntersuchungen	52
7.2.2 Verdampfungsuntersuchungen	53
7.3 Ergebnisse	54
7.3.1 Phasendiagramm des Systems $\text{SrO-Cr}_2\text{O}_3\text{-La}_2\text{O}_3$	54
7.3.1.1 Phasenuntersuchungen bei 1223 K an Luft	54
7.3.1.2 Phasenuntersuchungen bei 1873 K unter Vakuum	57
7.3.2 Ionenspezies und Zuordnung der Ionen zu ihren neutralen Vorläufern	62
7.3.3 Partialdrücke	63
7.3.4 Chemische Aktivitäten im System $\text{SrO-Cr}_2\text{O}_3\text{-La}_2\text{O}_3$	66
7.3.5 Thermodynamische Eigenschaften von $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CrO}_3$	69
7.3.6 Thermodynamische Eigenschaften von Ruddlesden-Popper Phasen	74
7.4 Diskussion	75
8. Untersuchungen zum System $\text{CaO-Cr}_2\text{O}_3\text{-La}_2\text{O}_3$	84
8.1 Einführende Betrachtung zum System $\text{CaO-Cr}_2\text{O}_3\text{-La}_2\text{O}_3$	84
8.2 Durchführung der Messungen	89
8.2.1 Phasenuntersuchungen	89
8.2.2 Verdampfungsuntersuchungen	89
8.3 Ergebnisse	90
8.3.1 Phasendiagramm	90
8.3.1.1 Phasenuntersuchungen bei 1223 K an Luft	90
8.3.1.2 Phasenuntersuchungen bei 1873 K unter Vakuum	95
8.3.1.3 Phasenuntersuchungen zum Systems $\text{CaO-Cr}_2\text{O}_3$ an Luft	98
8.3.2 Ionenspezies und Zuordnung der Ionen zu ihren neutralen Vorläufern	101
8.3.3 Partialdrücke	105
8.3.4 Chemische Aktivitäten im System $\text{CaO-Cr}_2\text{O}_3\text{-La}_2\text{O}_3$	108
8.3.5 Thermodynamische Eigenschaften von Ruddlesden-Popper Phasen	110
8.4 Diskussion	111
9. Untersuchungen zum System $\text{SrO-CaO-Cr}_2\text{O}_3\text{-La}_2\text{O}_3$	117
9.1 Einführende Betrachtung zum System $\text{SrO-CaO-Cr}_2\text{O}_3\text{-La}_2\text{O}_3$	117
9.2 Durchführung der Verdampfungsuntersuchungen	118

9.3 Ergebnisse	119
9.3.1 Ionenspezies und Zuordnung der Ionen zu ihren neutralen Vorläufern	119
9.3.2 Partialdrücke	120
9.3.3 Chemische Aktivitäten im System $\text{SrO-CaO-Cr}_2\text{O}_3\text{-La}_2\text{O}_3$	123
9.4 Diskussion	125
10. Untersuchungen zum System $\text{MgO-Cr}_2\text{O}_3\text{-La}_2\text{O}_3$	125
10.1 Einführende Betrachtung zum System $\text{MgO-Cr}_2\text{O}_3\text{-La}_2\text{O}_3$	125
10.2 Durchführung der Verdampfungsuntersuchungen	127
10.3 Ergebnisse	130
10.3.1 Ionenspezies und Zuordnung der Ionen zu ihren neutralen Vorläufern	130
10.3.2 Partialdrücke	131
10.3.3 Chemische Aktivitäten im System $\text{MgO-Cr}_2\text{O}_3\text{-La}_2\text{O}_3$	134
10.3.4 Thermodynamische Eigenschaften von MgCr_2O_4 und $\text{LaCr}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}_3$	137
10.3.4.1 Spinellphase MgCr_2O_4	137
10.3.4.2 Perowskitphase $\text{LaCr}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}_3$	137
10.4 Diskussion	139
11. Thermochemische Berechnungen zur Chromverdampfung von chromhaltigen metallischen und keramischen Interkonnektorenmaterial	142
11.1 Thermodynamische Daten von Chrom enthaltenden gasförmigen Spezies	142
11.2 Ergebnisse und Diskussion	143
11.2.1 Verdampfung von Cr_2O_3	143
11.2.2 Verdampfung von LaCrO_3 und $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CrO}_3$	146
12. Zusammenfassung	147
13. Literaturverzeichnis	151
14. Anhang	162

1. Einleitung und Aufgabenstellung

1.1 Brennstoffzellen - allgemeine Aspekte

Der weltweit steigende Energiebedarf, die Umweltbelastung durch den hohen CO₂-Ausstoß und Schadstoffemissionen (NO_x und SO_x) konventioneller Kraftwerke führten zu intensiver Forschungsarbeit auf dem Gebiet der Energietechnik. Neben den regenerativen Energien kommt vor allem der Verbesserung der Energieumwandlung eine große Bedeutung zu [1].

Energie, d.h. Strom und Wärme aus fossilen Brennstoffen, wurden bisher ausschließlich indirekt in konventionellen Wärmekraftmaschinen (Motoren, Turbinen) erzeugt. Der Wirkungsgrad solcher Maschinen wird durch den Carnot-Faktor begrenzt. Heutige konventionelle Kraftwerke haben Wirkungsgrade bis 40 %. Es befinden sich neue Kraftwerke in der Entwicklung, GuD (Gas- und Dampf-Turbine), mit z.B. Druckkohlestaubfeuerung, bei denen die heißen Verbrennungsgase zunächst zu einer Gasturbine geleitet werden und die danach verbleibende Wärme zur Dampferzeugung eingesetzt wird. Mit solchen Kraftwerken werden Wirkungsgrade von über 50 % erreicht [2-5].

Brennstoffzellen sind Stromerzeuger, in denen über einen elektrochemischen Prozeß die chemische Energie eines Brenngases direkt in elektrische Energie umgesetzt wird. Der Wirkungsgrad der Energieumwandlung ist somit nicht vom Carnot-Faktor abhängig. Der günstige Wirkungsgrad dieser Verfahren kann durch Erhöhung der Betriebstemperatur, die den Ablauf der elektrochemischen Prozesse beschleunigt, weiter verbessert werden. Die wichtigsten Vorteile sind:

- hohe Verstromungswirkungsgrade von 40 - 65 %,
- sehr niedrige Schadstoffemission und
- modularer Aufbau, der Leistungen vom Watt bis in den MW-Bereich ermöglicht.

Die Klassifizierung der bekannten Brennstoffzellen-Typen erfolgt üblicherweise nach der Art der Elektrolyte [4-6] in:

- Alkalische Brennstoffzelle (Alkaline Fuel Cell (AFC)),
- Polymermembran-Brennstoffzelle (Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cell (PEMFC)),
- Phosphorsäure-Brennstoffzelle (Phosphoric Acid Fuel Cell (PAFC)),
- Karbonatschmelzen-Brennstoffzelle (Molten Carbonate Fuel Cell (MCFC)) und
- Hochtemperatur-Brennstoffzellen mit Festelektrolyt (Solid Oxide Fuel Cell (SOFC)).

Jeder Brennstoffzellentyp hat spezifische Vor- und Nachteile, so daß kein Typ für alle Anwendungsbereiche verwendet werden kann.

In Hochtemperatur-Brennstoffzellen mit Festelektrolyt (SOFC) werden ein Sauerstoffionen leitender Festelektrolyt und Elektronen leitende poröse Festelektroden bei Temperaturen von 800 - 1000 °C eingesetzt. Es ist möglich, neben Wasserstoff auch Kohlenmonoxid oder H₂/CO-Gemische, die durch Reformierung von Erdöl und Erdgas oder durch Kohlevergasung

gewonnen werden, zu nutzen. Bei Hochtemperatur-Brennstoffzellen kann die auf hohem Temperaturniveau anfallende Abwärme zusätzlich für die Stromerzeugung mit Gas- und Dampfturbinen benutzt werden. Wirkungsgrade von bis zu 70 % scheinen so möglich. Für den Kraftwerkseinsatz ist insbesondere die in Entwicklung befindliche SOFC von großem Interesse [2,3].

Abbildung 1.1 zeigt das Funktionsprinzip einer Hochtemperatur-Brennstoffzelle.

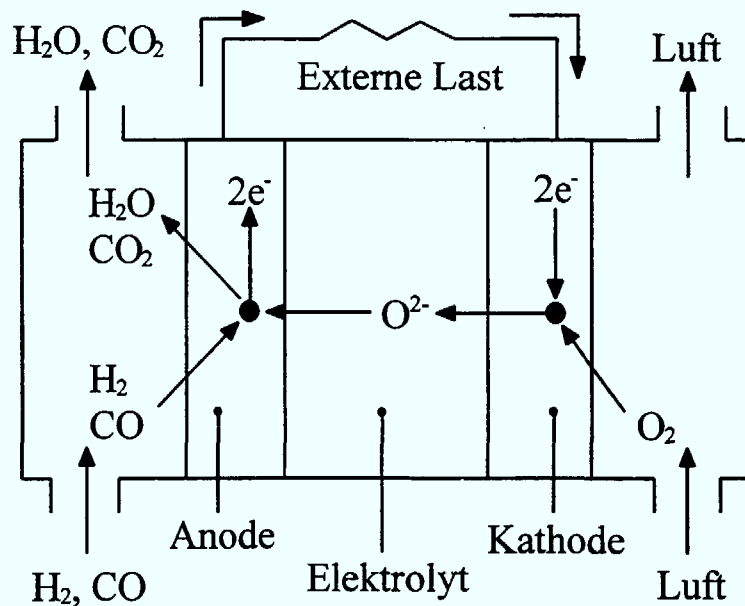


Abb. 1.1: Funktionsprinzip einer Hochtemperatur-Brennstoffzelle

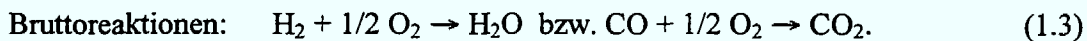
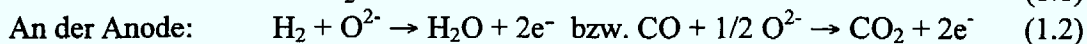
Das Prinzip der Hochtemperatur-Brennstoffzelle beruht auf der Sauerstoffionenleitung im aus mit Yttrium stabilisiertem Zirkoniumoxid, YSZ, bestehenden Festelektrolyten, der beiderseitig mit geeigneten porösen Elektroden beschichtet ist. Die Yttrium-Dotierung führt zur Bildung von Leerstellen im Sauerstoffuntergitter des ZrO_2 , die für die Sauerstoffionenleitfähigkeit von Bedeutung sind [4-7].

Bei Zellenbetrieb wird der Brennstoffelektrode ein gasförmiger Brennstoff zugeleitet. Der Lufterlektrode führt man Sauerstoff bzw. Luft als Oxidationsmittel zu. Der gasdichte Elektrolyt trennt das Brenngas vom Oxidationsmittel.

Bei Strombelastung werden an der Dreiphasengrenze Kathode/Elektrolyt/Oxidationsmittel Sauerstoffionen durch die Reaktion $\frac{1}{2} \text{O}_2 + 2\text{e}^- \rightarrow \text{O}^{2-}$ gebildet. Dazu muß der molekulare Sauerstoff der Luft katalytisch an der Dreiphasengrenze zu O^{2-} reduziert werden und dabei Elektronen aufnehmen. Die Sauerstoffionen werden von der Kathode zur Anode durch den ionenleitenden Festelektrolyten transportiert. An der Brennstoffelektrode (Anode) reagieren die Sauerstoffionen mit dem dort vorhandenen Wasserstoff bzw. Kohlenmonoxid unter Bildung von Wasserdampf bzw. Kohlendioxid durch die Reaktionen $\text{H}_2 + \text{O}^{2-} \rightarrow \text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^-$

bzw. $\text{CO} + 1/2 \text{O}^{2-} \rightarrow \text{CO}_2 + 2\text{e}^-$ und geben dabei ihre Elektronen wieder ab. Die bei der elektrochemischen Oxidation an der Anode freigesetzten Elektronen fließen von der Anode über den äußeren Stromkreis zurück zur Kathode. Dabei wird elektrische Energie an einen in den Stromkreis eingeschalteten Verbraucher abgegeben.

Der gesamte Prozeß kann durch folgende Reaktionen beschrieben werden:



Für den Anlagenbau von Hochtemperatur-Brennstoffzellen wurden bisher verschiedene Konzepte für die Einzelzellen vorgeschlagen und erprobt. Es werden aus Röhren bestehende Einzelzellen eingesetzt und solche in Flachbauweise, d.h. mit planaren Elektroden und Festelektrolyt. Das Röhrenkonzept wird von der Firma Westinghouse seit ca. 30 Jahren verfolgt. Das Flachzellenkonzept wurde z.B. von den Firmen Siemens und Dornier aufgegriffen. Beide Zellenkonzepte, wobei die Flachbauweise die weiteste Verbreitung gefunden hat, werden zur Zeit weltweit verfolgt. Abbildung 1.2 zeigt den prinzipiellen Aufbau einer Hochtemperatur-Brennstoffzelle in Flachbauweise.

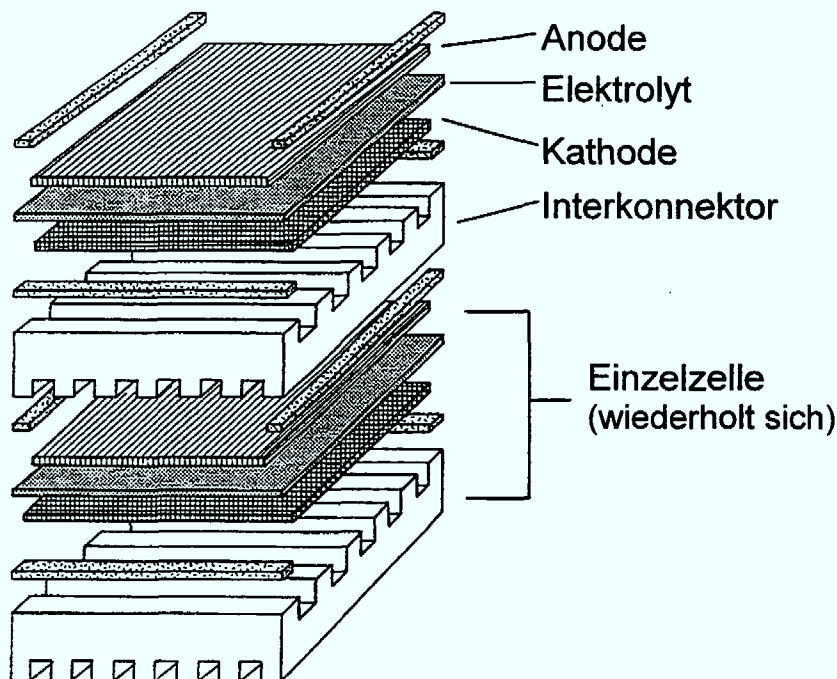


Abb. 1.2: Prinzipieller Aufbau einer Hochtemperatur-Brennstoffzelle in Flachbauweise

Das Bild zeigt einen plattenförmigen Aufbau der vier Komponenten Festelektrolyt, Brennstoffelektrode (Anode), Lufterlektrode (Kathode) und Interkonnektor. Der Elektrolyt ist hierbei als dünne Platte (typische Dicke etwa 150 μm) ausgeführt. Der Verbund von Anode, Elektrolyt und Kathode besteht aus keramischen Materialien. Das Material für den Festelektrolyten von oxidkeramischen Brennstoffzellen ist heute Yttrium-stabilisiertes Zirkoniumoxid (YSZ), während man für die Kathode dotierte LaMnO_3 -Perowskite benutzt und die Anode aus einem Ni-YSZ-Cermet aufgebaut ist. Die Arbeitstemperatur von derartigen Zellen liegt heute bei etwa 950 $^{\circ}\text{C}$.

Wegen der niedrigen Spannung von etwa 0.7 V, die mit einer Einzelzelle erzeugt werden kann, müssen im Anlagenbau viele Einzelzellen in Serie hintereinander geschaltet werden. An der Verbindungsstelle zwischen Anode und Kathode von aufeinanderfolgenden Zellen befindet sich der Interkonnektor, der bei metallischer Ausführung auch als bipolare Platte bezeichnet wird. Der Interkonnektor verbindet die Kathode der einen Zelle elektrisch leitend mit der Anode der nächsten Zelle und dient daneben zur Trennung von Brenngas und Luft. Mehrere übereinander angeordnete Einzelzellen bilden eine Zellenstapel. Neben der elektrischen Leitfähigkeit und Undurchlässigkeit für Gase soll der Interkonnektor die folgenden Anforderungen erfüllen:

- (1) geeigneter thermischer Ausdehnungskoeffizient,
- (2) chemische Verträglichkeit mit den benachbarten Materialien,
- (3) chemische Stabilität und
- (4) Korrosionsbeständigkeit.

Diese Anforderungen müssen unter Betriebsbedingungen, d.h. in reduzierender ($p(\text{O}_2) = 10^{-14} - 10^{-16}$ bar) und oxidierender ($p(\text{O}_2) = 0.21$ bar) Atmosphäre und bei hohen Temperaturen von 850 - 1050 $^{\circ}\text{C}$ erfüllt werden [4-7].

Aufgrund dieser Anforderungen werden Perowskite auf der Basis von LaCrO_3 [4-7], spezielle Hochtemperaturlegierungen auf Cr- und Ni-Cr-Basis [8-13] sowie Legierungen mit einer Beschichtung [14] aus Perowskiten auf LaCrO_3 -Basis als keramischer und metallischer Interkonnektor in SOFC verwendet. Der keramische Interkonnektor hat den Vorteil, korrosionsbeständig zu sein. Sein Nachteil liegt in der Schwierigkeit, dieses Bauteil gasdicht zu sintern. Der metallische Interkonnektor hat den Nachteil der deutlich geringeren Hochtemperaturkorrosionsbeständigkeit. Seine Dichtigkeit für Gase ist gut, wie auch seine elektrische Leitfähigkeit.

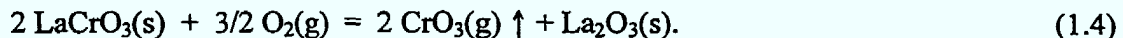
Als keramische Interkonnektoren in SOFC werden meistens Perowskite auf der Basis von LaCrO_3 eingesetzt. Da reines LaCrO_3 bei 1000 $^{\circ}\text{C}$ nur eine niedrige spezifische elektrische Leitfähigkeit von $1 \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ hat, wird diese durch Dotierung mit unterschiedlichen Elementen vergrößert. Die Art und Höhe der Dotierung beeinflusst auch andere Eigenschaften wie z.B. Kristallstruktur, thermischen Ausdehnungskoeffizient, chemische Stabilität und Sinterfähigkeit. Zur Zeit werden eine Vielzahl unterschiedlicher Elemente, wie z.B. Sr, Ca, Mg, Co oder Al als Zusatz verwendet. Von den untersuchten keramischen Materialien haben sich im

Dauerbetrieb vor allem Mischoxide der Zusammensetzung $(\text{La}, \text{M}_1)(\text{Cr}, \text{M}_2)\text{O}_3$ ($\text{M}_1 = \text{Sr}, \text{Ca}$, $\text{M}_2 = \text{Mg}, \text{Al}, \text{Co}$) bewährt [4-7].

1.2 Wissensstand zur Verdampfung und Thermochemie von Perowskiten auf der Basis von LaCrO_3 und zugehörige Phasendiagramme

LaCrO_3 ist im Vergleich zu den Perowskiten LaBO_3 ($\text{B} = \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}$) unter reduzierenden Bedingungen ($p(\text{O}_2) = 10^{-21}$ bar) stabil [15].

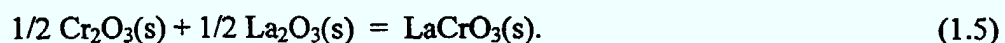
Das Verdampfungsverhalten von Perowskiten auf der Basis von LaCrO_3 wurde bisher durch gravimetrische Untersuchungen sowie durch Untersuchungen nach der target-collection- und Langmuir-Methode studiert [16-23]. Nach Verdampfungsuntersuchungen von reinem LaCrO_3 wird eine poröse Oberflächenschicht aus La_2O_3 gebildet. Solch eine poröse La_2O_3 -Schicht verkleinert nicht die Verdampfungsrate. Für die Verdampfungsreaktion von LaCrO_3 wurde folgende Gleichung vorgeschlagen [22,24]:



Die Perowskite auf der Basis von LaCrO_3 verdampfen inkongruent. Es resultiert eine Verflüchtigung von Chrom durch nicht näher bestimmte gasförmige Chromoxide. Bei Zusatz von Sr oder Ca, d.h. für $\text{La}_{1-x}\text{M}_x\text{CrO}_3$ ($\text{M} = \text{Sr}, \text{Ca}$), wurden in unterschiedlichen Arbeiten eine Vergrößerung, Konstanz bzw. Verkleinerung des Cr-Verlustes im Vergleich zu LaCrO_3 beobachtet [16-23]. Eine Verkleinerung der Cr-Verdampfung resultierte durch Zusatz von Al sowie durch gleichzeitigen Zusatz von Al und Ca zu LaCrO_3 [22].

Beim Sintern von LaCrO_3 herrscht meist der Mechanismus der Verdampfung mit nachfolgender Kondensation gegenüber der Diffusion vor. Chromspezies, wie z.B. $\text{CrO}_3(\text{g})$, verdampfen von der Kornoberfläche des LaCrO_3 und kondensieren im Porenhals als $\text{Cr}_2\text{O}_3(\text{s})$ [24]. Bei diesem Mechanismus ändert sich zwar die Gestalt der Zwischenräume oder Poren, ihr Gesamtvolumen bleibt jedoch konstant. Es tritt daher keine Schwindung auf [25]. Die Sinterfähigkeit von LaCrO_3 ist wegen der Verdampfung von Chromspezies während des Sinterns niedrig. LaCrO_3 läßt sich an Luft unterhalb 1700 °C nicht dicht sintern. Dichte Formkörper sind bei 1720 °C - 1740 °C in reduzierender Atmosphäre ($p(\text{O}_2) = 10^{-11} - 10^{-12}$ bar) herstellbar [26]. Die Sinterfähigkeit von LaCrO_3 kann durch eine nichtstöchiometrische Zusammensetzung des Perowskites ABO_3 im Sinne eines Chromdefizites im B-Untergitter und durch Zusätze, die über die Bildung flüssiger Phasen eine Sinteraktivierung bewirken, erhöht werden [4-7,27].

Die freie Bildungsenthalpie von LaCrO_3 aus Oxiden wurde nach folgender Reaktion



mit der EMK-Methode durch Einsatz galvanischer Zellen und thermodynamische Berechnung bestimmt [24,28-30]. Tabelle 1.1 zeigt Daten der freien Bildungsenthalpie von LaCrO_3 für die Reaktion (1.5) aus verschiedenen Quellen.

Tab. 1.1: Thermodynamische Daten für die Reaktion $1/2 \text{Cr}_2\text{O}_3(\text{s}) + 1/2 \text{La}_2\text{O}_3(\text{s}) = \text{LaCrO}_3(\text{s})$ nach der Literatur

Methode	$\Delta T^{\text{a)}}$ /K	$\Delta_f G^\circ_T$ ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$)	$\Delta_f G^\circ_{1273}$ ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$)	Literatur
Abschätzung	298-2500	$-67.7 - 0.01 T$	- 80.4	Yokokawa [24]
EMK	1069-1275	$146 - 0.15347 T$	- 49.4	Wang [28]
EMK	1273	- 30.1	- 30.1	Chen [29]
EMK	885-1073	$-44.45 + 0.0021 T$	- 41.8 ^{b)}	Azad [30]

a) Temperaturbereich, b) extrapolierter Wert bei 1273 K

Die in Tab. 1.1 aufgelisteten Werte unterscheiden sich wesentlich voneinander. Aufgrund der allgemeinen Beziehung $\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T \cdot \Delta S^\circ$ können die thermodynamischen Daten für unterschiedliche Temperaturen berechnet werden. Der abgeschätzte Wert durch thermodynamische Überlegungen von Yokokawa et al. [24] beträgt $\Delta_f G^\circ_{1273} = -80.4 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. Aus der Beziehung $\Delta H^\circ = -90 + 720(1-t)$, wobei t den Goldschmidtschen Toleranzfaktor [31] bedeutet (für LaCrO_3 : $t = 0.969$), konnte der Wert für ΔH°_{298} zu $-67.7 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ berechnet werden [24,32]. Die Entropie von LaCrO_3 wurde durch approximative Berechnungsmethoden [33] abgeschätzt.

Die Wärmekapazität von LaCrO_3 wurde für die Temperaturbereiche von 298 bis 900 K [34] und 272 bis 1000 K [35] durch adiabatische Kalorimetrie und von 480 K bis 610 K [36] durch Differential-Scanning-Kalorimetrie bestimmt. Die Werte von Korobeinikova et al. [34] sind größer als die Werte von Sakai et al. [35,37]; 6 % bei 340 K, 11 % bei 900 K. Die Neumann-Koppsche Regel besagt, daß sich die molare Wärmekapazität fester Verbindungen näherungsweise additiv aus denen der Elemente zusammen setzt. Die nach der Neumann-Koppschen Regel abgeschätzten Wärmekapazitäten stimmen innerhalb von $\pm 2 \%$ mit den experimentellen Werten von Sakai et al. in einem Temperaturbereich von 300 K bis 1000 K überein [35,37].

Die Wärmekapazität von $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{CrO}_3$ ($x = 0, 0.1, 0.2, 0.3$) konnte bei Temperaturen von 100 bis 1100 K durch laser flash Kalorimetrie und im Temperaturbereich zwischen 298 K und 1000 K durch adiabatische Kalorimetrie ermittelt werden [37].

Der Literatur sind die Untersuchungsergebnisse zur Thermodynamik der Sauerstoffstellenbildung in den Perowskitphasen $(\text{La}, \text{M}_1)(\text{Cr}, \text{M}_2)\text{O}_{3-\delta}$ ($\text{M}_1 = \text{Sr}, \text{Ca}$; $\text{M}_2 = \text{Mg}$) zu entnehmen [38-43].

Das Phasendiagramm des Systems $\text{Cr}_2\text{O}_3\text{-La}_2\text{O}_3$ wurde von Berjoan [44] ermittelt. In der Literatur findet man Hinweis zu den Systemen $\text{SrO-Cr}_2\text{O}_3\text{-La}_2\text{O}_3$, $\text{CaO-Cr}_2\text{O}_3\text{-La}_2\text{O}_3$ und $\text{MgO-Cr}_2\text{O}_3\text{-La}_2\text{O}_3$. Das Phasendiagramm des Systems $\text{SrO-Cr}_2\text{O}_3\text{-La}_2\text{O}_3$ an Luft ($p(\text{O}_2) = 0.21$ bar) wurde von Yokokawa et al. [24] berechnet. Es gibt, abgesehen von der Existenz der Phase $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CrO}_3$, keine weiteren experimentellen Daten zu diesem Diagramm. Experimentelle Phasenuntersuchungen [45,46] und Berechnungen [24] wurden zum System $\text{CaO-Cr}_2\text{O}_3\text{-La}_2\text{O}_3$ an Luft durchgeführt. Das Phasendiagramm des Systems $\text{MgO-Cr}_2\text{O}_3\text{-La}_2\text{O}_3$ an Luft ($p(\text{O}_2) = 0.21$ bar) wurde von Yokokawa et al. [24] berechnet, basierend auf geschätzten thermodynamischen Daten.

In den genannten quasiternären Systemen liegen Phasen vor, deren Stabilität vom Sauerstoffpartialdruck abhängig ist. Diese Gleichgewichte sind vor allem für Materialien auf LaCrO_3 -Basis wichtig, in denen Chrom in den verschiedenen Oxidationsstufen Cr^{3+} , Cr^{4+} , Cr^{5+} und Cr^{6+} [24,44] auftreten kann. Es gibt jedoch keine experimentellen Daten zu den genannten quasiternären Phasendiagrammen unter reduzierender Atmosphäre.

1.3 Aufgabenstellung

Bei Hochtemperatur-Brennstoffzellen mit Festelektrolyt werden Perowskite auf der Basis von LaCrO_3 (z.B. $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CrO}_3$, $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{CrO}_3$ und $\text{LaCr}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}_3$) als keramischer Interkonnektor verwendet. Für den praktischen Einsatz solcher Perowskite müssen ihre Eigenschaften und Funktionen unter Betriebsbedingungen, wie z.B. in reduzierender ($p(\text{O}_2) = 10^{-14}\text{-}10^{-16}$ bar) und oxidierender ($p(\text{O}_2) = 0.21$ bar) Atmosphäre und bei Temperaturen von etwa 950°C möglichst stabil sein. Deshalb ist die Kenntnis der Verdampfung, der thermodynamischen Eigenschaften und der Konstitution der zu den Materialien gehörenden Systeme sowohl für den Einsatz als auch für die Herstellung des keramischer Interkonnektors von großer Bedeutung.

Bisher liegen zu den Systemen $\text{SrO-Cr}_2\text{O}_3\text{-La}_2\text{O}_3$, $\text{CaO-Cr}_2\text{O}_3\text{-La}_2\text{O}_3$ und $\text{MgO-Cr}_2\text{O}_3\text{-La}_2\text{O}_3$ nur sehr wenige thermodynamische Daten vor. Die wenigen Daten zum Verdampfungsverhalten, zur Bildung von Phasen und zur Konstitution sind stark widersprüchlich und sehr unzureichend (vgl. Teil 1.2).

Das primäre Ziel dieser Arbeit war es, die gasförmigen Spezies im Dampf unter Gleichgewichtsbedingungen in den Systemen $\text{Cr}_2\text{O}_3\text{-La}_2\text{O}_3$, $\text{SrO-Cr}_2\text{O}_3\text{-La}_2\text{O}_3$, $\text{CaO-Cr}_2\text{O}_3\text{-La}_2\text{O}_3$ sowie $\text{MgO-Cr}_2\text{O}_3\text{-La}_2\text{O}_3$ zu identifizieren, die Partialdrücke der Gasspezies zu bestimmen und die thermodynamischen Daten von vielen in diesen Systemen vorliegenden Phasen zu bestimmen. Der Schwerpunkt lag hier auf dem Perowskit LaCrO_3 und seinen Defektstrukturen $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CrO}_3$, $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{CrO}_3$ und $\text{LaCr}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}_3$. Zusätzlich wurden die sowohl mit Sr als auch Ca dotierten Perowskite $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2-x}\text{Ca}_x\text{CrO}_3$ ($x = 0.05 - 0.15$) untersucht.

Die Verdampfungsuntersuchungen sollten mittels Knudsen-Effusionsmassenspektrometrie (vgl. Teil 3.1) erfolgen. Aus den mit dieser Methode bestimmten Partialdrücken und der zweiten Meßgröße, der Temperatur, können für die untersuchten Phasen thermodynamische Daten, wie z.B. Reaktionsenthalpien, freie Reaktionsenthalpien und chemische Aktivitäten

ermittelt werden. Die Auswertung der thermodynamischen Daten erfolgt mit Hilfe der Grundgleichungen der Thermodynamik.

Ein weiteres Ziel der vorliegenden Arbeit ist es, Beiträge zur Konstitution der Systeme $\text{SrO-Cr}_2\text{O}_3\text{-La}_2\text{O}_3$ und $\text{CaO-Cr}_2\text{O}_3\text{-La}_2\text{O}_3$ für Temperaturen von 1873 K und 1223 K zu erarbeiten. Temperaturen von 1873 K bzw. 1223 K liegen während der Messungen mit der Knudsen-Effusionsmassenspektrometrie bzw. dem Betrieb der Brennstoffzelle vor. Weiter wird eine Temperatur von 1873 K teilweise auch bei der Herstellung des Interkonnektors während des Sinterns eingestellt. Die Untersuchungen zur Konstitution sollen sowohl unter oxidierenden als auch unter reduzierenden Bedingungen erfolgen, denen das Material unter Betriebsbedingungen ausgesetzt ist.

Für die Untersuchungen zur Konstitution sollen Mischungen mit definierten Anteilen von La-, Sr- (oder Ca-), und Cr-Oxid nach dem Salzschnmelzenverfahren hergestellt werden und bei 1873 K bzw. 1223 K unter Vakuum bzw. Luft ausgelagert und anschließend abgeschreckt werden. Die Untersuchung der abgeschreckten Proben ist mittels Röntgendiffraktometrie, Elektronenstrahl-Mikrosonde und durch chemische Analyse geplant.

Schließlich sollen thermochemische Modellrechnungen zur Verdampfung von Chrom im Oxidationsmittel Luft für den keramischen Interkonnektor (Perowskite auf der Basis von LaCrO_3) und für den metallischen Interkonnektor (Cr-enthaltende Legierungen mit Cr_2O_3 -Schutzschicht (vgl. Teil 1.1)) erfolgen. Die Rechnungen liefern einen Beitrag zur Klärung der beobachteten Degradation an der kathodischen Seite der Zelle durch Chromverdampfung, wie sie bei Einsatz eines metallischen Interkonnektors beobachtet wurde. Basis für die Rechnungen sind die im Rahmen der vorliegenden Arbeit ermittelten thermochemischen Daten von Perowskitphasen sowie ausgewählte Daten der Literatur zur Stabilität der gasförmigen Chrom enthaltenden Spezies.

2. Grundlagen

2.1 Perowskite

2.1.1 Allgemeine Aspekte

Perowskite haben die allgemeine Formel ABO_3 und besitzen im allgemeinen kubische oder verzerrte Strukturen. Die Perowskite bilden eine große Materialklasse, die vielfältige technische Anwendungen gefunden hat. Die ideale kubische Perowskitstruktur kann man als nahezu kubisch dichteste Packung aus A- und O-Ionen beschreiben [47-50]. In der Elementarzelle (Abb. 2.1) sitzen die großen A-Kationen an den Würfecken und das kleinere B-Kation in der Würfelmitte.

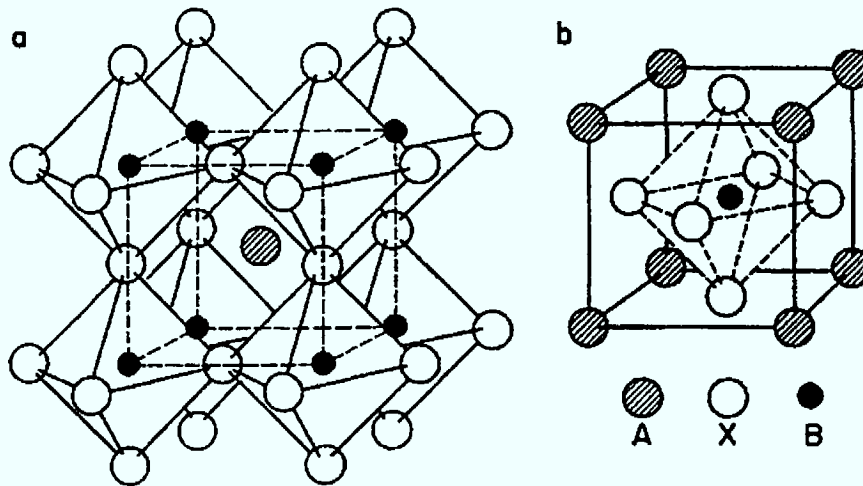
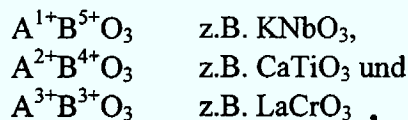


Abb. 2.1: Ideale Perowskit-Struktur mit der Formel ABO_3 : (a) Kation A, oder (b) Kation B, in der Mitte der kubische Elementarzelle [50]

Perowskite mit der allgemeinen Formel $A^{3+}B^{3+}O_3$ enthalten ein dreiwertiges Kation (A^{3+}) mit der Koordinationszahl 12 (d.h. A^{3+} hat 12 O^{2-} -Ionen als nächste Nachbarn), ein dreiwertiges Kation (B^{3+}) mit der Koordinationszahl 6 sowie drei Sauerstoffionen pro Elementarzelle. Die BO_6 -Oktaeder sind miteinander vernetzt. Die O-Ionen besetzen die oktaedrischen Ecken. Es kristallisieren jedoch die meisten Verbindungen mit Perowskitstruktur in einer mehr oder weniger verzerrten Struktur. Entscheidend ist die Größe der A- und B-Kationen, damit diese eine 12-er bzw. 6-er Koordination eingehen können.

Ternäre Oxide vom Typ ABO_3 kristallisieren dann im Perowskitgitter, wenn der Radius des A-Ions beträchtlich größer als der des B-Ions ist. Da in den Verbindungen ABO_3 die Gesamtladung der Kationen $A + B = 6$ sein muß, kann man, je nach Verteilung der Gesamtladung auf die beiden Kationen, drei Gruppen von Sauerstoffperowskiten unterscheiden [49]:



Für die Perowskite gelten geometrische Regeln für die Stabilität der Struktur als Funktion der Ionenradien (Gl. (2.1)). Betrachtet man die Ionen als starre Kugeln mit dem Radius r , so kann man aus der Geometrie der Elementarzelle ableiten, daß für den Idealfall sich gegenseitig berührender Ionen gelten muß:

$$(r_A + r_O) = \sqrt{2}(r_B + r_O). \quad (2.1)$$

Hierbei sind r_A , r_B und r_O die Ionenradien der A-, B- und O-Ionen im Perowskit ABO_3 .

Experimentell zeigt sich jedoch, daß diese Gleichung keine strenge Voraussetzung für die Stabilität der Perowskitstruktur ist. Goldschmidt [31] definierte für die Abweichung der Radienverhältnisse von dieser Idealstruktur den Toleranzfaktor t (Gl. (2.2)),

$$t = \frac{r_A + r_O}{\sqrt{2}(r_B + r_O)} \quad (2.2)$$

Wegen der weiten Ionenradien toleranzen besitzen die meisten Perowskite nicht die ideale kubische Perowskitstruktur. Die kubische Idealstruktur ergibt sich für den Toleranzfaktor $t = 1.0$. Für perowskitische Oxide kann ein Bereich von $0.75 \leq t \leq 1.0$ angegeben werden. Versucht man, zur Ableitung der Strukturen von LaCrO_3 den Goldschmidtschen Toleranzfaktor t heranzuziehen, so erhält man mit den Radien [51] für die Kationen La^{3+} (für KZ = 12) $= 1.36 \text{ \AA}$, $\text{Cr}^{3+} = 0.615 \text{ \AA}$, sowie für das Anion $\text{O}^{2-} = 1.40 \text{ \AA}$ einen t -Wert von 0.969. Die verschiedenen Typen von Verzerrungen und ihre Abhängigkeit von den Ionenradien sind systematisch untersucht worden und für die Klasse $\text{A}^{3+}\text{B}^{3+}\text{O}_3$ in Abb. 2.2 zusammengefaßt [49].

Abbildung 2.2 zeigt, daß für das LaCrO_3 eine orthorhombische und das LaAlO_3 eine rhomboedrische Struktur erwartet wird.

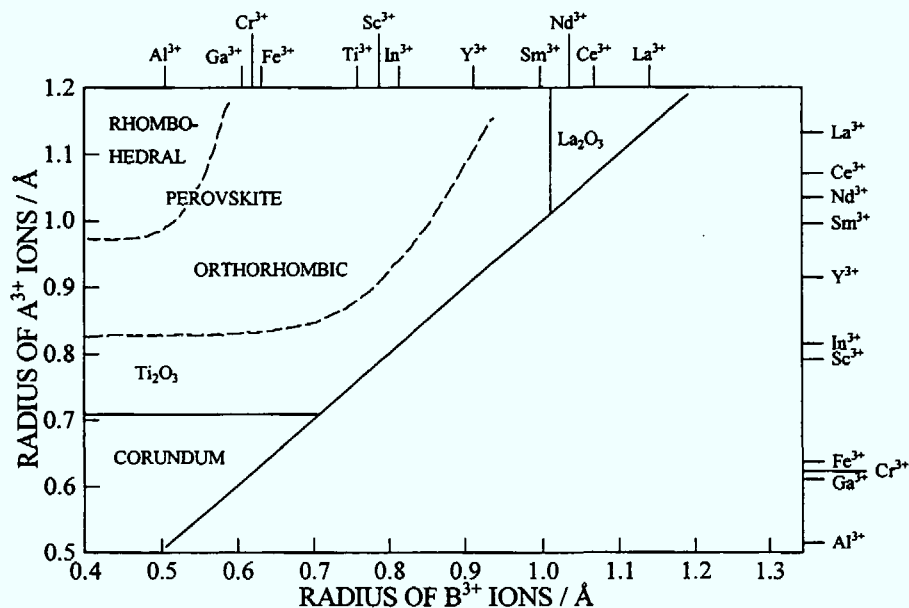


Abb. 2.2: Klassifikation der Verbindungen des Perowskittypes ABO_3 [49]

Während die Phase ABO_3 mit Perowskitstruktur kristallisiert, bilden die Phasen $\text{A}_{n+1}\text{B}_n\text{O}_{3n+1}$ ($n = 1, 2, 3, \dots, \infty$) ein Derivat dieses Gittertyps [52-56]. In Abb. 2.1 und 2.3 sind die Kristallstrukturen des kubischen Perowskites ABO_3 und der Ruddlesden-Popper Phasen $\text{A}_{n+1}\text{B}_n\text{O}_{3n+1}$ ($n = 1, 2, 3$) dargestellt.

Im Gegensatz zur kubischen Perowskitstruktur zeigt das Gitter der Ruddlesden-Popper Phasen eine Schichtstruktur. Die Sauerstoffoktaeder sind in c-Richtung miteinander vernetzt und durch die AO-Schichten mit NaCl-Struktur voneinander getrennt. Die drei R.P.-Phasen unterscheiden sich durch die Zahl der übereinander angeordneten Perowskit und NaCl-Strukturen; es resultieren so Ruddlesden-Popper Phasen der allgemeinen Zusammensetzung $A_{n+1}B_nO_{3n+1}$ ($n = 1, 2, 3, \dots, \infty$). Phasen dieses Typs, nämlich $Sr_3Ti_2O_7$ und $Sr_4Ti_3O_{10}$ mit $n = 2$ und 3 , wurden von Ruddlesden und Popper [52,53] erstmals im System $SrO-TiO_2$ und auch später, z.B. $Sr_{n+1}Cr_nO_{3n+1}$ ($n = 1, 2$) [54], $Ca_{n+1}Ti_nO_{3n+1}$ ($n = 2, 3$) [55] und $La_{n+1}Ni_nO_{3n+1}$ ($n = 2, 3$ und ∞) [56] in den Systemen $SrO-Cr_2O_3$, $CaO-TiO_2$ bzw. $NiO-La_2O_3$ gefunden.

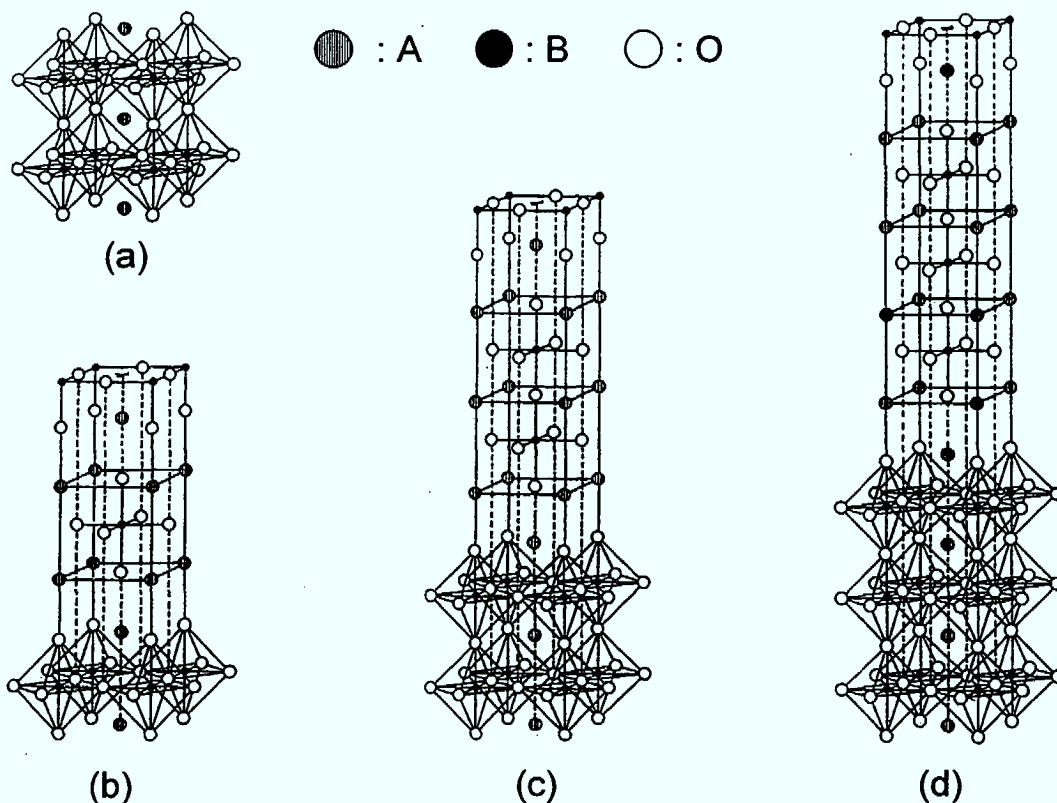


Abb. 2.3: Struktur der Ruddlesden-Popper Phasen $A_{n+1}B_nO_{3n+1}$ ($n = 1, 2, 3$):
(a) $n = 1$ (A_2BO_4), (b) $n = 2$ ($A_3B_2O_7$) und (c) $n = 3$ ($A_4B_3O_{10}$) [54]

2.1.2 Perowskite auf der Basis von $LaCrO_3$

$LaCrO_3$ ist eine Phase mit Perowskitstruktur mit einem Schmelzpunkt von etwa 2773 K [44,57]. Die Kristallstruktur ist orthorhombisch bei Raumtemperatur. Sie wandelt sich von orthorhombisch in rhomboedrisch bei etwa 533 K um und von rhomboedrisch in kubisch bei etwa 1923 K [4,5,57,58]. Abbildung 2.4 zeigt eine orthorhombisch und eine rhomboedrisch verzerrte Perowskitstruktur.

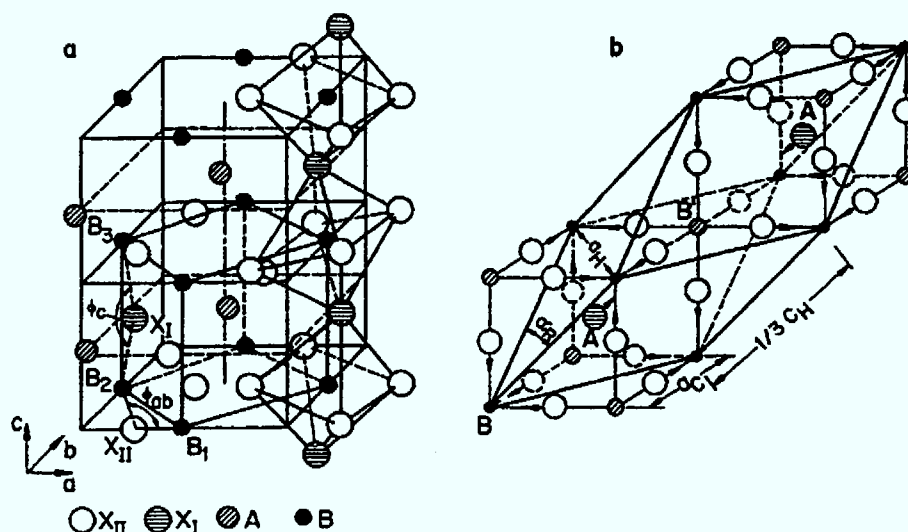


Abb. 2.4: Struktur des orthorhombisch (a) und rhomboedrisch (b) verzerrten Perowskits (ABO₃) [50]

Das A-Ion ist dabei von 12 Sauerstoffionen und 8 B-Ionen umgeben. Im Unterschied zu der idealen kubischen Perowskitstruktur liegen die O-Atome nicht mehr auf den Zellkanten und das große A-Kation (La) ist aus der Mitte gerückt. Dadurch sind die B-O-Abstände in den Oktaedern nicht mehr alle gleich lang und auch die A-O-Abstände differieren untereinander. Wesentliches Merkmal der Struktur sind abwechselnd gegeneinander gekippte, dreidimensional über Ecken verknüpfte Oktaeder. Nach Khattak et al. [59] sind die Sauerstoffoktaeder etwa um 11 Grad gegen die [110]-Achse und um 5 Grad gegen die [001]-Achse gekippt. Die Strukturparameter des orthorhombischen LaCrO₃-Perowskits und des rhomboedrischen La_{0.75}Sr_{0.25}CrO₃-Perowskits sind in Tab. 2.1 und 2.2 zusammengefaßt.

Tab. 2.1: Strukturparameter für LaCrO₃ [59]

	Punktlage	x	y	z
La	4(c)	-0.005	0.020	0.250
Cr	4(b)	0.5	0.000	0.000
OI	4(c)	0.0676	0.494	0.250
OII	8(d)	0.2265	0.227	0.534

Raumgruppe: Pbnm (D_{2h}^{16}), Kristallstruktur: Orthorhombisch,
 Gitterkonstanten: $a = 5.512 \text{ \AA}$, $b = 5.476 \text{ \AA}$, $c = 7.752 \text{ \AA}$

Tab. 2.2: Strukturparameter für $\text{La}_{0.75}\text{Sr}_{0.25}\text{CrO}_3$ [59]

	Punktlage	x	y	z
La, Sr	2(a)	0.250	0.250	0.250
Cr	2(b)	0.000	0.000	0.000
O	6(e)	0.203	0.297	-0.250

Raumgruppe: $R3c$ (D_{3d}^6), Kristallstruktur: Rhomboedrisch,
 Gitterkonstanten: $a = 5.500 \text{ \AA}$, $c = 13.317 \text{ \AA}$

Reines LaCrO_3 hat eine niedrige spezifische elektrische Leitfähigkeit von etwa $0.6 \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ bei 1273 K an Luft. Da durch die Dotierung die Defektdichte und damit die elektrische Leitfähigkeit erhöht werden können, werden dotierte Lanthanchromite untersucht und erprobt. In LaCrO_3 können die Ionen La^{3+} und Cr^{3+} durch andere Kationen ersetzt werden. Als Ersatzionen wurden die Ionen von Sr und Ca für La^{3+} sowie die Ionen von Mg, Co, Zn, Cu, Ni, Fe, Al, und Mn für Cr^{3+} erprobt. Die Substitution von La^{3+} und Cr^{3+} in LaCrO_3 durch Ionen mit niedrigerer Valenz als 3+ beeinflusst verschiedene Eigenschaften dieser Phase wie z.B. Kristallstruktur, Phasenumwandlungstemperatur, Leitfähigkeit, Sauerstoffstöchiometrie, thermischen Ausdehnungskoeffizienten und Sinterverhalten [4,5,60].

Die zur Phasenumwandlung orthorhombisch-rhomboedrisch gehörende Temperatur ist von den Ersatzionen abhängig. Durch die Dotierung mit Sr wird die Umwandlungstemperatur erniedrigt, während die Substitution durch Ca, Zn, Cu, Mn oder Ni diese Temperatur erhöht. Eine Dotierung mit Mg beeinflusst die Umwandlungstemperatur nicht. Bei einer Sr-Dotierung in LaCrO_3 von über 10 % ist die rhomboedrische Struktur schon bei Raumtemperatur stabil [4,5,59,61-63].

Wird ein Teil der dreiwertigen Ionen in LaCrO_3 durch zweiwertige Ionen, wie z.B. Sr^{2+} , Ca^{2+} oder Mg^{2+} , substituiert, treten unterschiedliche Fehlstellen auf, um den Ladungsausgleich zu erreichen. Unter oxidierenden Bedingungen wird die Anzahl der Ladungsträger durch die Substitution erhöht, indem zur Erhaltung der Elektroneutralität die Wertigkeit des Chroms partiell von +3 auf +4 erhöht wird. Die partielle Erhöhung der Wertigkeit des Chroms ist gleichbedeutend mit einer Abgabe von Elektronen. Dadurch werden Defektelektronen zu Ladungsträgern, d.h. die dotierten Chromite sind p-Typ Halbleiter [64-66]. Für die Leitfähigkeit von dotiertem LaCrO_3 gilt der "kleine Polaronen-Mechanismus" [4,5,65,66]. Unter reduzierenden Bedingungen wird ein Teil der unter oxidierenden Bedingungen gebildeten vierwertigen Cr-Ionen zu dreiwertigen Cr-Ionen reduziert. Hierbei wird der Ladungsausgleich durch die Bildung von Sauerstoffleerstellen erreicht. Die erniedrigte Zahl der vierwertigen Chromionen verursacht eine verminderte elektrische Leitfähigkeit in reduzierender Atmosphäre. Die Anzahl der Sauerstoffleerstellen ist vom Sauerstoffpartialdruck abhängig [38-43]. Für Perowskite auf der Basis von LaCrO_3 ist die elektrische Leitfähigkeit sowohl an Luft als auch unter Ar- oder H_2 -Atmosphäre bei 1273 K in Tab. 2.3 dargestellt.

Die elektrische Leitfähigkeit von mit Sr- oder Ca-dotiertem LaCrO_3 ist größer als die mit Mg dotiertem. Die elektrische Leitfähigkeit wird durch Dotierung mit Co, Mn, Zn, Cu und Ni erhöht und durch Al verringert und hängt vom Sauerstoffpartialdruck, der die Konzentration der Sauerstoffleerstellen bestimmt, ab. Unter reduzierenden Bedingungen, wie z.B. in Ar- oder H_2 -Gas, nimmt die Leitfähigkeit ab [38-43]. Die elektrische Leitfähigkeit von dotiertem LaCrO_3 in einer Atmosphäre mit unterschiedlichem Sauerstoffpartialdruck wurde unter Berücksichtigung der Fehlstellenchemie untersucht.

Tab. 2.3: Elektrische Leitfähigkeit von Perowskiten auf der Basis von LaCrO_3 bei 1273 K unter verschiedenen Atmosphären [67]

	Elektrische Leitfähigkeit ($\Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$)		
	an Luft	in Ar	in H_2
LaCrO_3	0.6	-	-
$\text{LaCr}_{0.9}\text{Mg}_{0.1}\text{O}_3$	5.6	5.6	0.27
$\text{LaCr}_{0.8}\text{Mg}_{0.2}\text{O}_3$	5.9	5.6	0.39
$\text{La}_{0.9}\text{Ca}_{0.1}\text{CrO}_3$	12.1	12.1	2.7
$\text{La}_{0.8}\text{Ca}_{0.2}\text{CrO}_3$	40.0	38.7	4.8
$\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{CrO}_3$	45.7	45.5	4.4
$\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{CrO}_3$	8.5	8.3	2.1
$\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{CrO}_3$	36.6	26.6	6.4
$\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{CrO}_3$	41.5	40.4	4.9

Der thermische Ausdehnungskoeffizient des YSZ-Elektrolyten beträgt im Temperaturbereich zwischen 298 und 1273 K etwa $10 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$. Die thermische Ausdehnung des Interkonnektors soll für seine gasdichte, kraftschlüssige Verbindung mit den benachbarten Komponenten geeignet sein. Die thermischen Ausdehnungskoeffizienten α für Perowskite auf der Basis von LaCrO_3 sind in Tab. 2.4 dargestellt.

Die thermische Ausdehnung wird durch Dotierung mit Sr, Ca, Al, Zn und Cu erhöht. Die Dotierung mit Mg beeinflusst die Ausdehnung fast nicht. Im Vergleich zu YSZ ist die thermische Ausdehnung von reinem LaCrO_3 und von mit Mg dotiertem LaCrO_3 zu niedrig und die von mit Co dotiertem LaCrO_3 zu hoch. Einige dotierte Perowskite auf der Basis von LaCrO_3 , wie z. B. solche mit Zusätzen von Ca, Sr oder (Ca+Co), haben geeignete thermische Ausdehnungskoeffizienten.

Tab. 2.4: Thermische Ausdehnungskoeffizienten α von Perowskiten auf der Basis von LaCrO_3

Perowskite	$\alpha \cdot 10^{-6}/\text{K}^{-1}$	Temp./K	Literatur
LaCrO_3	9.5	298-1373	[64]
$\text{LaCr}_{0.9}\text{Mg}_{0.1}\text{O}_3$	9.5	298-1373	[64]
$\text{La}_{0.99}\text{Cr}_{0.9}\text{Mg}_{0.1}\text{O}_3$	9.4	623-1273	[68]
$\text{La}_{0.99}\text{Cr}_{0.85}\text{Mg}_{0.15}\text{O}_3$	9.5	"	[68]
$\text{La}_{0.9}\text{Ca}_{0.1}\text{CrO}_3$	9.2	298-1273	[69]
$\text{La}_{0.8}\text{Ca}_{0.15}\text{CrO}_3$	9.3	"	[69]
$\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.2}\text{CrO}_3$	9.7	"	[69]
$\text{La}_{0.84}\text{Sr}_{0.16}\text{CrO}_3$	9.6	"	[69]
$\text{La}_{0.75}\text{Sr}_{0.25}\text{CrO}_3$	10.4	"	[69]
$\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{CrO}_3$	10.6	"	[69]
$\text{La}_{0.89}\text{Sr}_{0.1}\text{CrO}_3$	10.74	623-1273	[68]
$\text{La}_{0.84}\text{Sr}_{0.15}\text{CrO}_3$	10.84	"	[68]
$\text{La}_{0.79}\text{Sr}_{0.2}\text{CrO}_3$	11.1	"	[68]
$\text{LaCr}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{O}_3$	13.1	298-1373	[64]
$\text{LaCr}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_3$	13.6	"	[64]
$\text{LaCr}_{0.7}\text{Co}_{0.3}\text{O}_3$	15.9	"	[64]
LaCoO_3	23.2	"	[70]
$\text{La}_{0.9}\text{Ca}_{0.1}\text{Cr}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{O}_3$	12.3	"	[64]
$\text{La}_{0.8}\text{Ca}_{0.2}\text{Cr}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{O}_3$	11.1	"	[64]
$\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{Cr}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{O}_3$	10.4	"	[64]
$\text{La}_{0.9}\text{Ca}_{0.1}\text{Cr}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_3$	12.3	298-1273	[70]
$\text{La}_{0.8}\text{Ca}_{0.2}\text{Cr}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_3$	11.5	"	[70]
$\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{Cr}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_3$	11.4	"	[70]
YSZ	10.3	298-1373	[64]
YSZ	9.9	298-1273	[69]

2.2 Allgemeines über Knudsen-Effusionsmassenspektrometrie

Die Knudsen-Effusionsmassenspektrometrie (s. Abb. 2.5) ist eine der erfolgreichsten Methoden zur Identifizierung gasförmiger Spezies sowie zur Ermittlung ihrer thermodynamischen Daten. Erste Verdampfungsuntersuchungen mit Hilfe dieser Methode wurde 1948 von Ionov [71] an Alkalihalogeniden und 1953 von Chupka und Inghram [72] sowie 1954 von Honig [73] an Kohlenstoff veröffentlicht.

In den folgenden Jahren wurde dieses Verfahren rasch auf die Untersuchung anderer Elemente und Verbindungen, z.B. Metalle, Legierungen, Nitrate, Sulfate, Selenide, Telluride, Halogenide, Hydroxide, Oxide, Boride, Carbide, Nitride, ausgedehnt. Einzelheiten hierüber sowie

allgemein über die Gasspezies und die ermittelten thermodynamischen Daten von kondensierten Phasen nach dieser Methode sind den Arbeiten von Inghram und Drowart (1960) [74], Grimley (1967) [75], Drowart (1986) [76], Hilpert (1989) [77], Plante und Hastie (1989) [78], Hilpert (1990) [79], Hilpert (1991) [80], Sidorov (1992) [81] sowie Stolyarova und Semenov (1994) [82] zu entnehmen.

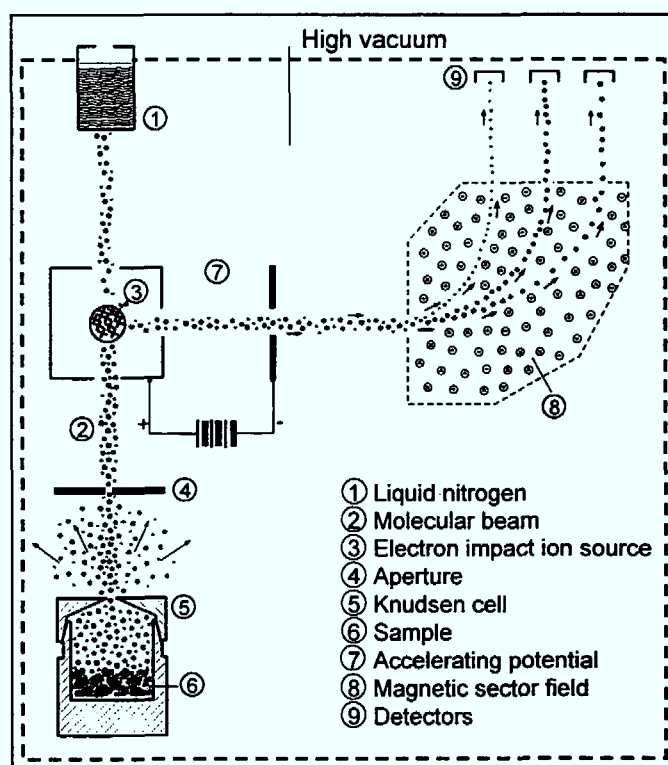


Abb. 2.5: Schematische Darstellung der Funktionsweise eines Knudsen-Effusionsmassenspektrometers [83]

Der wichtigste Teil der Apparatur ist die Knudsenzelle, in der sich die Probe während der Messung befindet. Die Knudsenzelle ist ein zylinderförmiger heizbarer 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, die Effusionsöffnung (Durchmesser 0.1 bis 1 mm). Durch sie kann ein geringer Teil der im Dampf vorliegenden Atome und/oder Moleküle entweichen, ohne daß das Gleichgewicht im Innern der Zelle praktisch gestört wird. Abbildung 2.6 zeigt verschiedene Typen von Knudsenzellen.

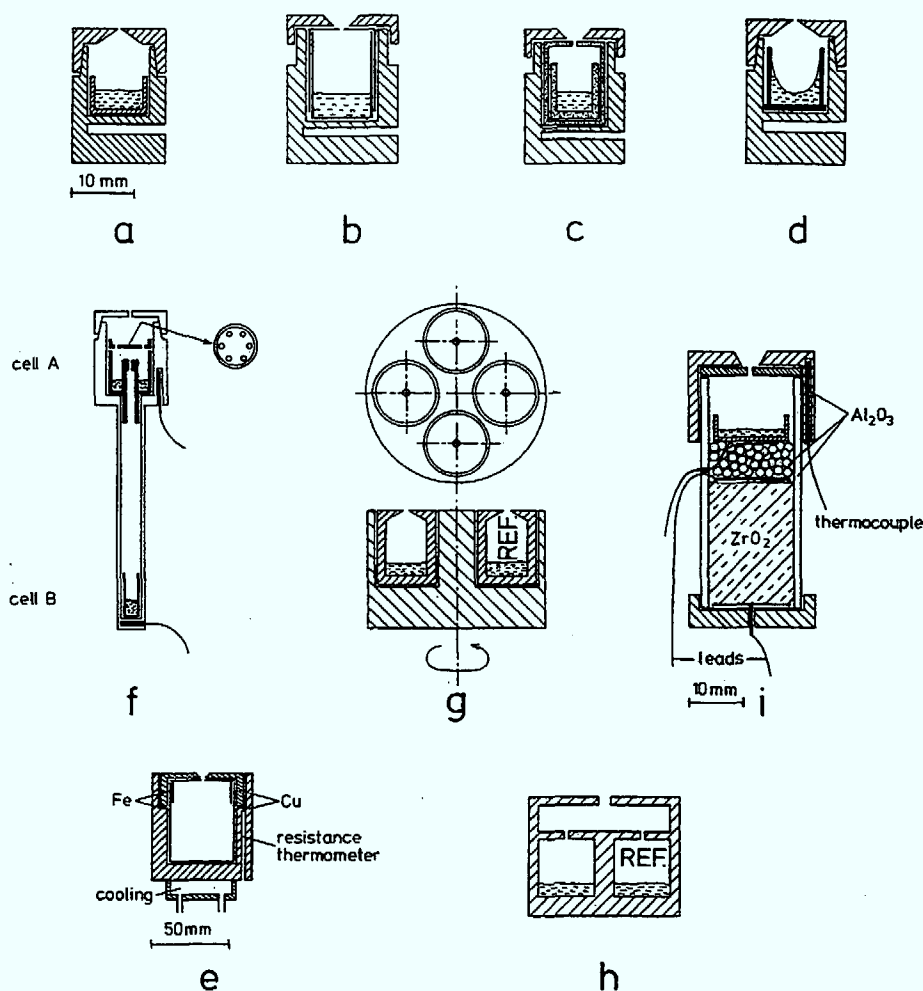


Abb. 2.6: Standard Knudsenzelle (a), mit Metall (z.B. Re, Ir) ausgekleidete Zelle (b), mit Keramik (z.B. Al_2O_3 , ZrO_2) ausgekleidete Zelle (c), Antikriechknudsenzelle (d), Niedertemperaturknudsenzelle mit Kühlung (e), Zweikammerknudsenzelle (f), Mehrfachzelle (g), Dreikammerknudsenzelle (h) und elektrochemische Knudsenzelle für Sauerstoffzufuhr aus nichtstöchiometrischem Zirkoniumoxid [79]

Die aus der Knudsenzelle entweichenden Atome und Moleküle bilden einen Molekularstrahl, der sich, durch verschiedene Blenden begrenzt, in Richtung der Ionenquelle ausbreitet. In der Ionenquelle wird ein Teil der im Molekularstrahl vorliegenden Spezies durch Elektronenstoß ionisiert. Nicht ionisierte Teilchen werden an einer Kühlfalle ausgefroren. Die so gebildeten Ionen werden in senkrechter Richtung zum Molekularstrahl durch ein elektrisches Feld beschleunigt und auf den Eintrittsspalt des Spektrometers fokussiert. Im magnetischen Sektorfeld, das die Ionen anschließend durchqueren, werden sie, wie in Abb. 2.5 angedeutet, durch ein Magnetfeld entsprechend ihrer Masse abgelenkt und mit dem Detektor nachgewiesen, wodurch eine Analyse der Zusammensetzung der Gasphase in der Zelle möglich ist. Bei zusätzlicher Messung der Knudsenzellentemperatur können die Partialdrücke der in der

Zelle vorliegende Spezies als Funktion der Temperatur bestimmt werden, wodurch thermodynamische Daten sowohl für die identifizierten gasförmigen Spezies als auch für die kondensierte Phase berechnet werden können [79].

2.3 Bestimmung von Partialdrücken

Zur Berechnung des Partialdruckes p_i einer Spezies i in einer Knudsenzelle wird folgende Gleichung herangezogen:

$$p_i = k \frac{I_i^+ \cdot T}{\sigma_i \cdot H_i} \quad (2.3)$$

I_i^+ = Ionenstrom des gemessenen Isotops von der Spezies i

T = absolute Temperatur in der Knudsenzelle

k = Druckkalibrierungskonstante

σ_i = Ionisierungsquerschnitt

H_i = relative Häufigkeit des gemessenen Isotops i .

Die Druckkalibrierungskonstante k ist eine Apparatekonstante, die vor jeder Messung neu bestimmt werden muß. Für die Bestimmung des Faktors k kennt man 3 unterschiedliche Eichverfahren [79]:

1. Eichung mit bekannter Gleichgewichtskonstante einer druckabhängigen Reaktion,
2. Eichung anhand eines Standards mit bekanntem Dampfdruck und
3. Eichung durch quantitative Verdampfung.

Beim ersten Verfahren wird der Eichfaktor k aus der bekannten Gleichgewichtskonstante einer druckabhängigen Reaktion bestimmt:



$$K_p^\circ = \frac{p_A^2}{p_{A_2}} = k \frac{\sigma_{A_2} \cdot I_A^2}{\sigma_A^2 \cdot I_{A_2}} T \quad (2.5)$$

$$k = \frac{\sigma_A^2 \cdot I_{A_2}}{\sigma_{A_2} \cdot I_A^2 \cdot T} K_p^\circ \quad (2.6)$$

Hierbei ist K_p° die Gleichgewichtskonstante.

Beim zweiten Verfahren läßt sich der Eichfaktor durch Verdampfen einer Standardsubstanz, deren Dampfdruck p_i sehr genau bekannt ist, bestimmen. Gemessen wird der zum Eichstandard gehörende Ionenstrom I^+ und die zugehörige Temperatur T der Knudsenzelle. Der Eichfaktor k wird mit Hilfe der folgenden Gleichung berechnet:

$$k = \frac{p_A \cdot \sigma_A}{I_A^+ \cdot T} \quad (2.7)$$

Das Verfahren zur Bestimmung des Eichfaktors durch quantitative Verdampfung ist eine absolute Methode. Hierbei wird die verdampfte Menge durch Wiegen der Probe vor und nach der Messung bestimmt. Aus dem Gewichtsverlust dm , der während der Messung in der Zeit dt bei der Temperatur T auftritt, kann der zugehörige Dampfdruck p_A über die Hertz-Knudsen-Gleichung

$$p_A = \frac{1}{EF} \sqrt{\frac{2\pi RT}{M_A}} \cdot \frac{dm}{dt} \quad (2.8)$$

berechnet werden. Hierbei ist EF die effektive Fläche der Effusionsöffnung von der Knudsenzelle, R die allgemeine Gaskonstante, T die zugehörige Temperatur der Knudsenzelle, M_A das Molekulargewicht der verdampfenden Spezies A und dm/dt die Massenverlustrate. Durch Einsetzen von Gl. (2.3) in Gl. (2.8) erhält man die folgende Beziehung für die Berechnung von k :

$$k = \frac{\sigma_A}{I_A^+} \frac{1}{EF} \sqrt{\frac{2\pi RT}{M_A}} \frac{dm}{dt} \quad (2.9)$$

2.4 Ermittlung thermodynamischer Daten

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

$$d \ln (K_p^\circ) / d (1/T) = - \frac{\Delta_r H}{R} \quad (2.10)$$

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

$$\ln K_p^\circ = - \frac{\Delta_r H}{RT} + C. \quad (2.11)$$

Allgemein gilt für die Gleichgewichtskonstante K_p° einer Reaktion

$$K_p^\circ = \pi \left(\frac{p(i)}{p^\circ} \right)^{v_i} \quad (2.12)$$

v_i : Stöchiometrische Koeffizienten

p° : Standarddruck ($p^\circ = 101325 \text{ Pa}$).

Führt man hier gemäß Gl. (2.3) die dem Partialdruck p_i proportionale Größe $I_i^+ \cdot T$ ein, so erhält man:

$$\pi(I_i^+ \cdot T)^{\nu_i} = K_p^* \cdot C' \quad (2.13)$$

Hierbei ist K_p^* zur Gleichgewichtskonstante K_p° proportional und C' ist eine Konstante. Für die Temperaturabhängigkeit von K_p^* gilt wegen Gl. (2.11)

$$\ln K_p^* = \frac{\Delta_r H}{RT} + C'' \quad (2.14)$$

wobei C'' eine Konstante ist.

Trägt man $\ln K_p^\circ$ oder $\ln K_p^*$ gegen $1/T$ auf, so läßt sich $\Delta_r H$ aus der Steigung der resultierenden Geraden ermitteln. Hat $\Delta_r H$ einen negativen Wert, liegt eine exotherme Reaktion vor, wohingegen bei positiven $\Delta_r H$ -Werten eine endotherme Reaktion vorliegt. Die Ermittlung von $\Delta_r H$ über Gl. (2.11) oder (2.14) 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 chemische Reaktionen lauten:

$$\Delta_r G_T^\circ = -RT \ln K_p^\circ \quad \text{und} \quad (2.15)$$

$$\Delta_r G_T^\circ = \Delta_r H_T^\circ - T \Delta_r S_T^\circ. \quad (2.16)$$

Hierbei sind $\Delta_r G_T^\circ$ und $\Delta_r S_T^\circ$ die freie Reaktionsenthalpie und die Reaktionsentropie der zur Gleichgewichtskonstante K_p° gehörenden Reaktion.

$$\Delta_r H_T^\circ = -T(R \ln K_p^\circ - \Delta_r S_T^\circ) \quad \text{und} \quad (2.17)$$

$$\Delta_r H_T^\circ = -T \left(R \ln K_p^\circ + \Delta_r \left(\frac{G_T^\circ - H_T^\circ}{T} \right) \right). \quad (2.18)$$

Aus Gl. (2.18) erhält man die für die Bestimmung der Standardreaktionsenthalpie nach der Methode des dritten Hauptsatzes allgemein verwendete Beziehung:

$$\Delta_r H_{298}^\circ = -T \left(R \ln K_p^\circ + \Delta_r \left(\frac{G_T^\circ - H_{298}^\circ}{T} \right) \right). \quad (2.19)$$

Die einfachste Methode der Aktivitätsmessung mit Hilfe der Knudsen-Effusionsmassenspektrometrie besteht im Vergleich der nacheinander gemessenen Partialdrücke einer Komponente i über der Versuchsprobe, p_i , sowie über dem reinen Bodenkörper, p_i° .

Die Aktivität $a(i)$ einer Komponente i kann mit Hilfe von Gl. (2.3) wie folgt beschrieben werden:

$$a(i) = \frac{p_i}{p_i^\circ} = \frac{k \cdot I_i^+ \cdot T \cdot \sigma_i}{k \cdot I_i^\circ \cdot T \cdot \sigma_i}. \quad (2.20)$$

Wenn die Ionenintensitäten I und I° unter gleichen Bedingungen und in aufeinander folgenden Experimenten bestimmt werden, kann die Druckkalibrierungskonstante k als konstant angesehen werden. Für diesen Fall ergibt sich aus Gl. (2.20):

$$a(i) = \frac{I_i^+}{I_i^\circ}. \quad (2.21)$$

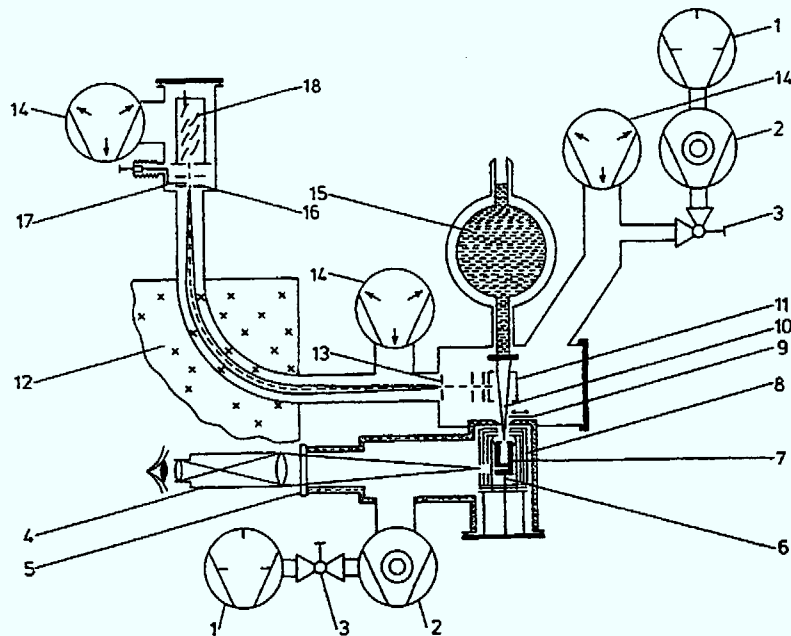
3. Versuchsdurchführung und instrumentelle Aspekte

3.1 Knudsen-Effusionsmassenspektrometrie

3.1.1 Massenspektrometrie

Die Verdampfungsuntersuchungen wurden mit einem 1989 von der Fa. Finnigan MAT, Bremen, gelieferten System Massenspektrometer-Knudsenzelle durchgeführt. Eine schematische Darstellung dieser Apparatur zeigt Abb. 3.1.

Die Apparatur besteht aus einem einfach fokussierenden Massenspektrometer des Typs MAT 271 mit einem 90° magnetischen Sektorfeld und der Knudsenzellenanordnung. Die Apparatur kann automatisch mit einem Rechner gesteuert werden, der auch die anfallenden Daten erfaßt. Mit dieser Apparatur ist die Bestimmung von Partialdrücken im Bereich zwischen etwa 10^{-7} und 10 Pa im Temperaturbereich bis 2770 K möglich. Bei der Verdampfung von Silber konnte in der Knudsenzelle bei einem Auflösungsvermögen des Massenspektrometers von $m/\Delta m = 1022$ noch ein Partialdruck von $4 \cdot 10^{-8}$ Pa bestimmt werden [79].



- | | |
|------------------------|-------------------------------------|
| 1. Vorvakuumpumpe | 10. Molekularstrahl |
| 2. Turbomolekularpumpe | 11. Ionenquelle |
| 3. UHV-Ventil | 12. Magnet |
| 4. Pyrometer | 13. Eintrittsspalt |
| 5. Suprasilscheibe | 14. Ionengetterpumpe |
| 6. Knudsenzellaufbau | 15. Kühlfalle |
| 7. Knudsenzelle | 16. Austrittsspalt |
| 8. Abschirmbleche | 17. Faraday-Cup |
| 9. Abschatter | 18. Sekundärelektronenvervielfacher |

Abb. 3.1: Schematische Darstellung des Systems Massenspektrometer-Knudsenzelle (mit vakuumherzeugenden Teilen) [79]

Die Messungen dieser Arbeit erfolgten mit einem Auflösungsvermögen des Massenspektrometers von $m/\Delta m = 1022$. Bei der Ionisation betrug die Elektronenstoßenergie 60 eV.

3.1.2 Knudsenzelle

Für die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Messungen wurde eine vollständig mit Iridium (Ir) ausgekleideten Knudsenzellen aus Wolfram (W) verwendet. Ihr Aufbau entspricht der in Abb. 2.6 (b) gezeigten Zelle. Der Durchmesser der Effusionsöffnung betrug 0.3 mm.

3.1.3 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. Die Temperatur der Knudsenzelle wurde auf dem Boden einer Bohrung, die praktisch einen schwarzen Strahler darstellt, gemessen. Diese Bohrung befindet sich im unteren Teil der Knudsenzelle, unterhalb des Bodens von dem Zelleninnenraum. Die bekannte Schmelztemperatur von Ni (1728 K) kann mit der beschriebenen Meßtechnik mit einem maximalen Fehler von ± 5 K bestimmt werden [79].

3.2 Differential-Thermoanalyse und Thermogravimetrie

Die Ermittlung von Phasenumwandlungstemperaturen für Proben der betrachteten Oxidsysteme erfolgte mit der Methode der Differenz-Thermoanalyse und auch mittels Thermogravimetrie. Hierzu wurde eine Anlage (STA 429, Fa. Netzsch, Selb) verwendet. Die Apparatur ist mit einem Rechner für die Auswertung und Gerätesteuerung gekoppelt. Die pulverförmige Probensubstanz (Gewicht ca. 250 mg) und Platin als Referenz wurden für die Messung in Aluminiumoxidtiegel abgefüllt. Die Probenheizung erfolgte über einen Ofen mit einem Tantal-Widerstandsheizelement. Die Temperaturen von Probe und Referenz wurden jeweils mit einem Thermoelement (Typ B: Pt/Rh6, Pt/Rh30) gemessen. Die Meßstellen befinden sich in den Böden der Tiegel von Probe und Referenz. Ein Thermoelement (Typ S: Pt, Pt/Rh10) diente zur Temperaturmessung im Probenraum. Die bei Phasenumwandlungen ablaufenden endothermen und exothermen Reaktionen können mittels der entstehenden Thermospannungen zwischen den Thermoelementen für Probe und Referenz registriert werden.

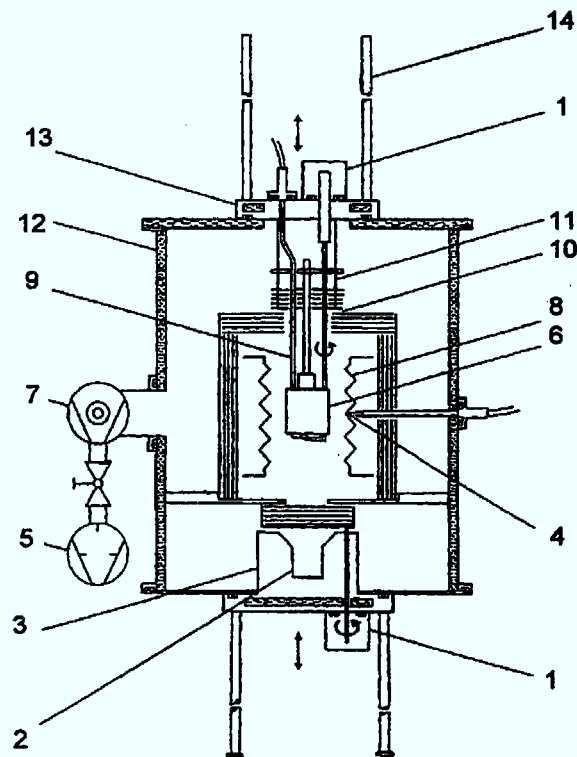
Die Steuerung der Anlage sowie die Datenregistrierung erfolgt über eine IEEE-Schnittstelle mit einem Rechner (Hewlett-Packard 300/9000). Zur Auswertung der erhaltenen Meßwerte wurde Software der Fa. Netzsch verwendet. Die Temperaturmessung wurde durch die Messung des Schmelzpunktes von Silber (1234 K) und die eines Phasenumwandlungspunktes von SrCO_3 (1199 K) kalibriert.

3.3 Abschreckuntersuchungen

Um Kenntnisse über die in den Systemen $\text{SrO-Cr}_2\text{O}_3\text{-La}_2\text{O}_3$ bzw. $\text{CaO-Cr}_2\text{O}_3\text{-La}_2\text{O}_3$ vorliegenden Phasengleichgewichte bei hohen Temperaturen zu erhalten, wurden Proben unterschiedlicher Zusammensetzung ausgelagert und anschließend abgeschreckt. Zum Glühen und Abschrecken unter reduzierenden Bedingungen stand im Rahmen dieser Arbeit ein Vakuumglühofen (Typ Gla 2/Q, Fa. Bühler, Bodelshausen) zur Verfügung.

Abbildung 3.2 zeigt eine schematische Darstellung dieses Abschreckofens. Er befindet sich im Inneren eines doppelwandigen wassergekühlten Hochvakuumrezipienten aus Edelstahl.

Die Vakuumerzeugung erfolgt mit einer Drehschieberpumpe und einer Turbomolekularpumpe. Zentrisch im Kammerboden unter dem Probenhalter befindet sich ein wassergekühlter Kupfertiegel, in dem die Proben nach dem Auslagern abgeschreckt werden. Die Probenheizung erfolgt über ein Wolfram-Widerstandsheizelement. Zur Temperaturüberwachung ist ein W/Re3, W/Re25 Thermoelement in unmittelbarer Nähe des Heizelementes angebracht. Die Temperaturregelung erfolgt mit einem Steuergerät Typ 818 der Fa. Eurotherm, Limburg. Einzelheiten zum Probenträgersystem sind in Abb. 3.3 dargestellt.



- | | |
|----------------------------------|---------------------------------|
| 1. Pneumatik | 8. Heizelement |
| 2. Kühlraum | 9. Thermoelement (Probenträger) |
| 3. Kupfertiegel | 10. Abschirmbleche |
| 4. Thermoelement (Ofensteuerung) | 11. Befestigungsstange |
| 5. Vorvakuumpumpe | 12. Wassergekühlter Rezipient |
| 6. Probenträger | 13. Verschlussflansch |
| 7. Turbomolekularpumpe | 14. Führungsstange |

Abb. 3.2: Schematische Darstellung des Vakuum-Abschreckofens [84]

Die Probe befindet sich in einem Platin (Pt)-Tiegel, der im Inneren des Al_2O_3 -Innentiegels angeordnet war. Der Tantalzylinder ist mit einer Haltestange am Verschlußdeckel befestigt. In dem Tantalzylinder ist der Innentiegel aus Al_2O_3 verstemmt. Von unten wird der Tantalzylinder durch eine runde Bodenplatte aus Al_2O_3 verschlossen. Diese Bodenplatte an der Unterseite wird durch den Molybdänstab gehalten. Wird der Molybdänstab um ca. 90° durch eine Pneumatik gedreht, so öffnet sich der Zellenboden, und die Probe fällt in den wassergekühlten Kupfertiegel. Ein in den Tantalzylinder eingeführtes Thermoelement (W/Re3, W/Re25, Fa. Engelhard, Langen) dient zur Temperaturmessung im Probenhalter.

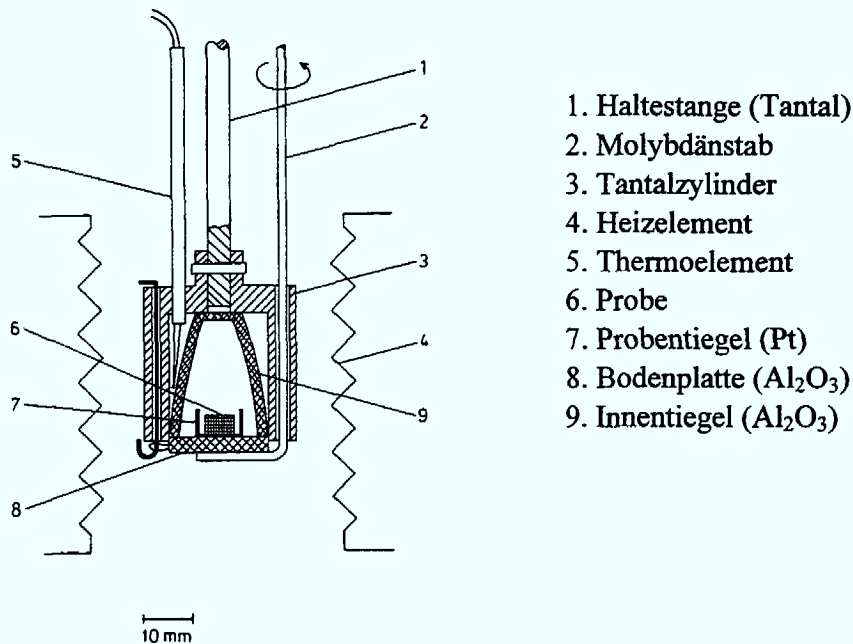


Abb. 3.3: Schematische Darstellung des Probenträgers

Das Thermoelement wurde über die Schmelzpunkte von Silber (1234 K), Gold (1336 K) und Nickel (1728 K) kalibriert. Der Temperaturmeßfehler wurde aufgrund der Reproduzierbarkeit der Schmelzpunktbestimmungen auf ± 5 K abgeschätzt [84].

Im Rahmen dieser Arbeit wurden die zu Tabletten gepreßten Proben unterschiedlicher Zusammensetzung zunächst 5 Stunden bei 1873 K im Vakuumofen ausgelagert und anschließend abgeschreckt. Danach wurden die Proben zur Sicherstellung der Homogenität zerkleinert und noch einmal zu Tabletten gepreßt. Die so erhaltenen Proben wurden 16 - 20 Stunden bei 1873 K im Vakuumofen ausgelagert und anschließend abgeschreckt.

Das Auslagern und Abschrecken der Proben unter oxidierenden Bedingungen ($p(\text{O}_2) = 0.21$ bar) erfolgte in einem senkrechten Rohrofen, Typ RoF 4/50 der Firma Heraeus, Hanau. Die Proben wurden durch einen Probenträger aus Platin (Pt) in der Heißzone des Ofens gehalten. Die Proben wurden erst 20 Stunden bei 1073 K und anschließend 70 - 120 Stunden bei 1223 K an Luft ($p(\text{O}_2) = 0.21$ bar) ausgelagert. Da es sich um wasserempfindliche Proben handelt,

wurden sie an Luft auf einer Kupferplatte abgeschreckt. Das Thermoelement wurde über den Schmelzpunkt von Silber (1234 K) kalibriert. Der Temperaturmeßfehler wurde aufgrund der Reproduzierbarkeit der Schmelzpunktbestimmung auf ± 5 K abgeschätzt.

3.4 Röntgenbeugungsuntersuchungen

Die Proben wurden vor und nach den Glühbehandlungen und den massenspektrometrischen Messungen röntgenographisch analysiert, um die vorhandenen Phasen zu identifizieren und gegebenenfalls Gitterkonstanten zu bestimmen. Für die Röntgenbeugungsuntersuchungen wurden die Proben pulverisiert und auf einen Glasträger mittels doppelseitiger Klebefolie als Dünnschichtpräparat aufgebracht. Die Untersuchungen erfolgten mit den folgenden Diffraktometersystemen der Firmen Siemens und Philips:

	Röntgendiffraktometer 1:	Röntgendiffraktometer 2
Strahlung	Siemens D 5000	Philips PW1830/PW1050/PW1710
Monochromator	Cu-K α ($\lambda = 1.54058 \text{ \AA}$)	Cu-K α ($\lambda = 1.54058 \text{ \AA}$)
Detektor	Graphit	Graphit
Generator	Szintillationszähler	Szintillationszähler
Spannung	Siemens Kristalloflex	PW1830
Strom	40 kV	40 kV
	40 mA	40 mA

Für die Diffraktometersteuerung und die Datenerfassung wurde die Software DIFFRAC AT, Version 3.3, der Fa. Siemens benutzt.

3.5 Elektronenstrahl-Mikrosonde

Zur Ergänzung und Bestätigung der röntgenographischen und chemischen Verfahren zur Probencharakterisierung wurden zusätzlich Untersuchungen mit der Elektronenstrahl-Mikrosonde 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 (Rowlandkreisbedingung), wurden für die Untersuchungen polierte Schliffe benutzt. Die Proben wurden in Kohlenstoff-Harz eingebettet, geschliffen und mit Diamantschleifpaste der Körnung $1 \mu\text{m}$ feinpoliert. Da die Oxide praktisch keine elektrische Leitfähigkeit besitzen, treten normalerweise Aufladungseffekte während der Durchführung der Analysen mit der Mikrosonde auf. Um solche Effekte zu vermeiden, wurden auf der Probenoberfläche eine dünne ($\sim 100 \text{ \AA}$) Kohlenstoffschicht durch Sputtern aufgebracht.

Die Elektronenstrahl-Mikrosondenmessung erfolgt mit einem CAMEBAX MBX 100-Gerät der Fa. CAMECA, Frankreich, das durch das Software-Programm MBXCOR 80 automatisiert war. Die Beschleunigungsspannung betrug bei allen Messungen 15 kV und der Elektronenstrahlstrom 10 nA. Die Meßzeit der charakteristischen Röntgenstrahlung eines jeden Elementes betrug 60 s.

Die Matrixkorrektur für die quantitativen Analysen erfolgte durch eine ZAF-Korrektur. Um die chemische Zusammensetzung der Oxidphasen in den Proben zu bestimmen, wurden quantitative Punktanalysen von gezielt ausgewählten Körnern in den Proben durchgeführt. Bei feststehendem Elektronenstrahl wurde ein Punkt in der Mitte der Oxidphase eingestellt. Um eine mittlere Zusammensetzung der Oxidphase zu erhalten, wurden zusätzlich mehrere Punktanalysen auch an unterschiedlichen Körnern durchgeführt.

3.6 Chemische Elementanalyse

Die quantitative chemische Analyse der Kationen in den Oxidproben erfolgte mittels der Atom-Emissions-Spektrometrie mit induktiv gekoppeltem Argonplasma (ICP-AES, Typ 34000-459 B der Fa. Fisons/ARL, Schweiz). Dazu werden gelöste Proben über ein Zerstäubersystem in ein Argonplasma geleitet. Bei einer Temperatur von ca. 8000 K wird das Lösungsmittel verdampft und die chemischen Verbindungen dissoziieren in ihre Atome, die optisch angeregt werden. Das emittierte Licht wird in einem Vakuumspektrometer spektral zerlegt und die Intensität der Spektrallinien mit Photoröhren gemessen. Haupt- und Nebenbestandteile können so mit einem relativen Fehler von $\pm 3 \%$ bestimmt werden.

Die Bestimmung des Sauerstoffs in den Proben erfolgte mit einem N-O-Analyseautomat Typ TC-436 AR der Fa. LECO, USA. Mit diesem Automat wird Sauerstoff über eine Heißgasextraktion mit einem Heliumstrom von der Probe abgetrennt und anschließend mit Infrarot(IR)-Spektroskopie bestimmt. Im einzelnen werden die Proben in eine Nickelskapsel gegeben, die sich ihrerseits in einem Graphittiegel befindet. Der Graphittiegel wird durch Stromfluß bis auf 2800 °C aufgeheizt. Der in der Probe enthaltene Sauerstoff reagiert dabei mit dem Kohlenstoff des Tiegels zu CO und CO₂. An einem Seltene-Erden-Kupferoxid-Katalysator erfolgt die Umsetzung des CO zu CO₂ bei niedriger Temperatur. Das gebildete CO₂ wird über Infrarotabsorption bestimmt.

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

4. Probenherstellung

In der vorliegenden Arbeit wurden die Oxidmischungen aus einer Lösung von Lanthan-Nitrat-Hexahydrat $[\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$ und Chrom-Nitrat-Nanohydrat $[\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}]$ nach dem Salzschnmelzenverfahren hergestellt. Für die Herstellung der strontium-, calcium- und magnesiumhaltigen Proben wurden noch zusätzlich Strontiumnitrat $[\text{Sr}(\text{NO}_3)_2]$, Calciumnitrat-Tetrahydrat $[\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}]$ und Magnesiumnitrat-Hexahydrat $[\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$ zugesetzt. Alle Nitrats (Reinheit z. A.) wurden von der Fa. Merck, Darmstadt, bezogen.

Die Nitrats wurden entsprechend der gewünschten Probenzusammensetzung eingewogen und dann in destilliertem Wasser gelöst. In einer Abdampfschale wurde der Lösung unter ständigem Rühren auf einer Heizplatte bei 353 K - 368 K Wasser entzogen, bis sich eine gallertartige Masse bildete. Bei längerem Erwärmen beginnt langsam eine Grünfärbung bei 368 K, bis sich schließlich bei 403 K - 413 K eine Schwarzfärbung einstellt. Bei weiterem Erhitzen auf 433 K - 473 K bleibt ein schwarzfarbiges lockeres Pulver zurück. Dies wurde mit der Methode der Differential-Thermoanalyse mit kombinierter Thermogravimetrie (DTA/TG) unter Luft untersucht. Abbildung 4.1 zeigt eine schematische Darstellung eines DTA/TG-Diagrammes für eine Probe mit der Zusammensetzung LaCrO_3 . Hierbei wurde beim Erhitzen auf 1073 K ein Gewichtsverlust von 39 % beobachtet.

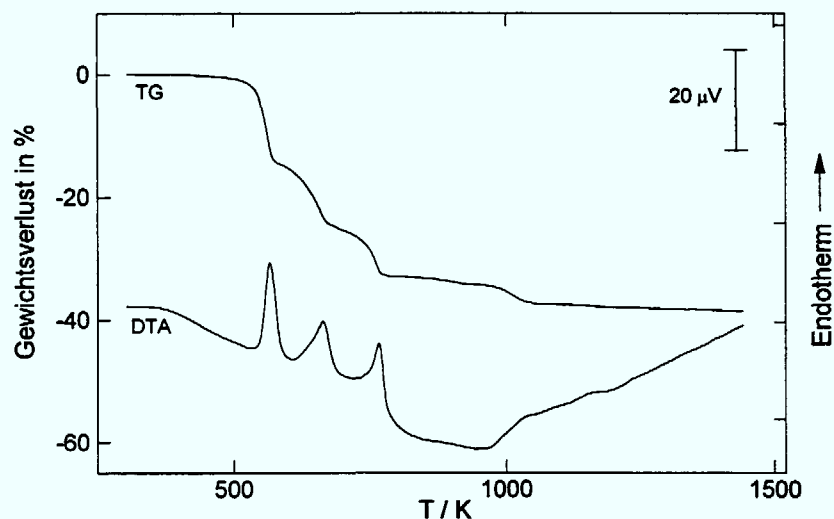


Abb. 4.1: Schematische Darstellung eines DTA/TG-Diagrammes bei einer Aufheizgeschwindigkeit von 5 K/min für eine Probe mit der Zusammensetzung LaCrO_3

Die erhaltene Substanz wurde in einem Achatmörser gut durchmischt und in einem Tiegel zunächst bei 1073 K für 4 Stunden an Luft ausgelagert, um das Nitrat vollständig zu zersetzen und die Oxide zu bilden. Die Oxidmischung wurde wiederum in einem Achatmörser zerkleinert und mehrmals gut durchmischt. Anschließend wurde das Pulver bei Temperaturen von 1173 K und 1673 K über 10 Stunden an Luft geglüht. Die Pulver wurden anschließend röntgendiffraktometrisch untersucht, um die Bildung der Oxidphase zu überprüfen.

Die Röntgenbeugungsdiagramme der Pulver für die Phasen $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CrO}_3$ ($x = 0, 0.1, 0.15, 0.2, 0.25, 0.3$), die durch Glühen bei 1673 K über 10 h hergestellt wurden, sind in Abb. 4.2 zu sehen. Bei Sr-Gehalten von 0.1 - 0.3 sind die Proben einphasig.

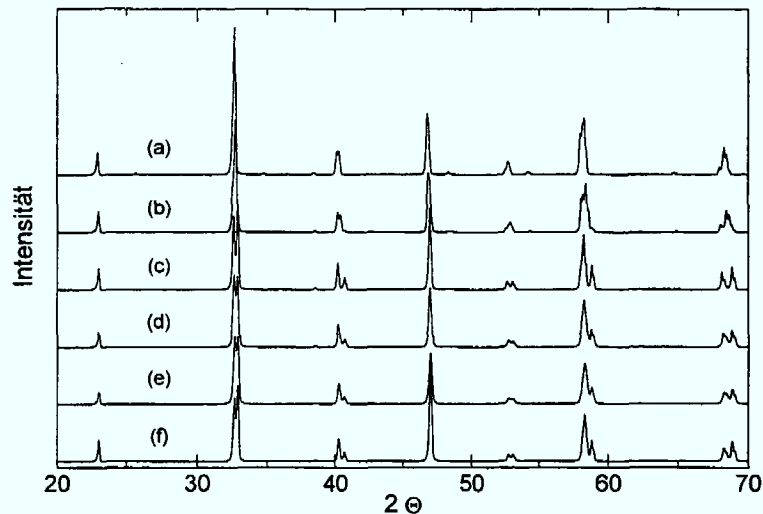


Abb. 4.2: Röntgenbeugungsdiagramme der Pulver von den Phasen $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CrO}_3$ ($x = 0$ (a), 0.1 (b), 0.15 (c), 0.2 (d), 0.25 (e), 0.3 (f)), die durch Glühen über 10 h bei 1673 K hergestellt wurden

Die Röntgenbeugungsdiagramme der Pulver von den Phasen $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{CrO}_3$ ($x = 0.1, 0.2, 0.3$), $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2-x}\text{Ca}_x\text{CrO}_3$ ($x = 0.05, 0.10, 0.15$) und $\text{LaCr}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}_3$ ($x = 0.1, 0.2, 0.3$), die durch Glühen über 10 h bei 1673 K hergestellt wurden, sind in den Abb. 4.3, 4.4 und 4.5 dargestellt. Die Proben sind ebenfalls einphasig.

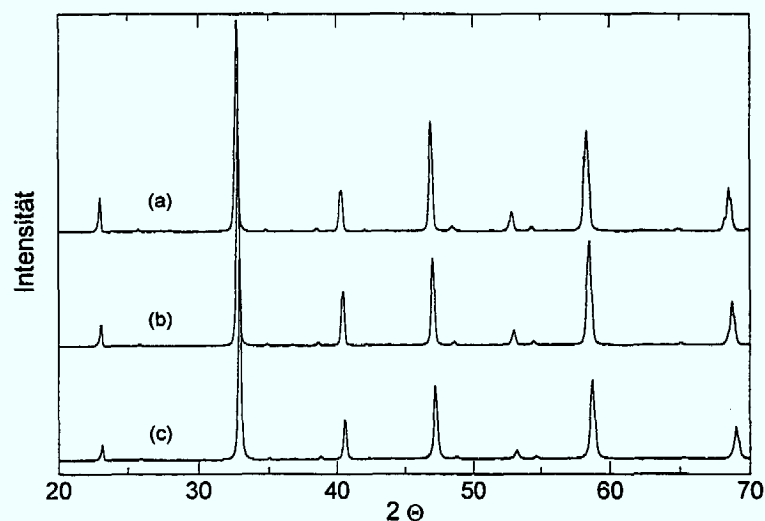


Abb. 4.3: Röntgenbeugungsdiagramme der Pulver von den Phasen $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{CrO}_3$ ($x = 0.1$ (a), 0.2 (b), 0.3 (c)), die durch Glühen über 10 h bei 1673 K hergestellt wurden

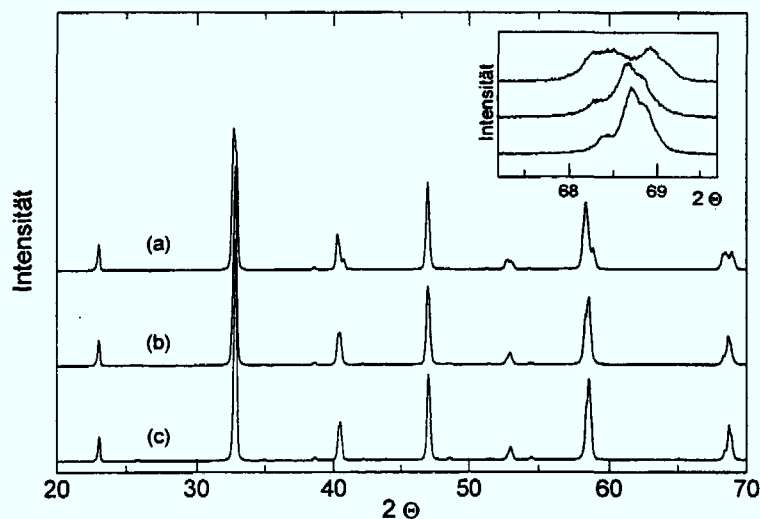


Abb. 4.4: Röntgenbeugungsdiagramme der Pulver von den Phasen $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2-x}\text{Ca}_x\text{CrO}_3$ ($x = 0.05$ (a), 0.10 (b), 0.15 (c)), die durch Glühen über 10 h bei 1673 K hergestellt wurden

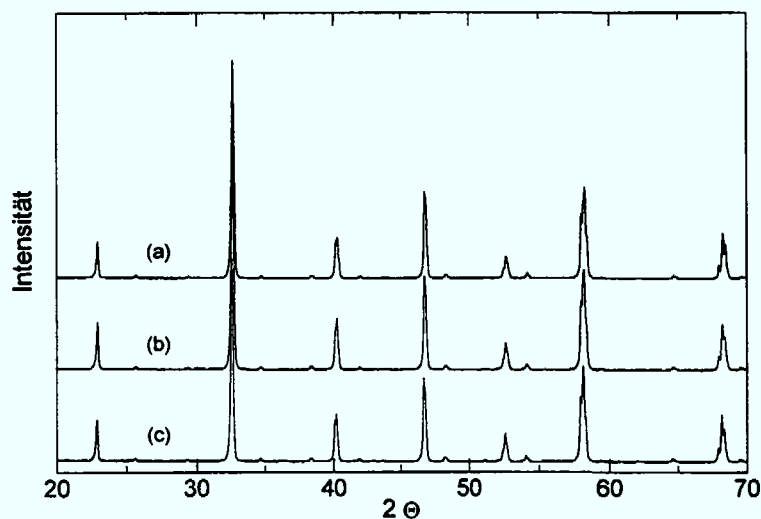


Abb. 4.5: Röntgenbeugungsdiagramme der Pulver von den Phasen $\text{LaCr}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}_3$ ($x = 0.1$ (a), 0.2 (b), 0.3 (c)), die durch Glühen über 10 h bei 1673 K hergestellt wurden

Pulver der Zusammensetzung $\{0.75 \text{ MgO} + 0.25 \text{ MgCr}_2\text{O}_4\}$ wurde durch Auslagerung bei 1673 K über 10 h an Luft präpariert. Die Röntgenbeugungsuntersuchung dieses Pulvers zeigte das Vorliegen einer Zweiphasigkeit, bestehend aus den Phasen MgO und MgCr_2O_4 (Abb. 4.6).

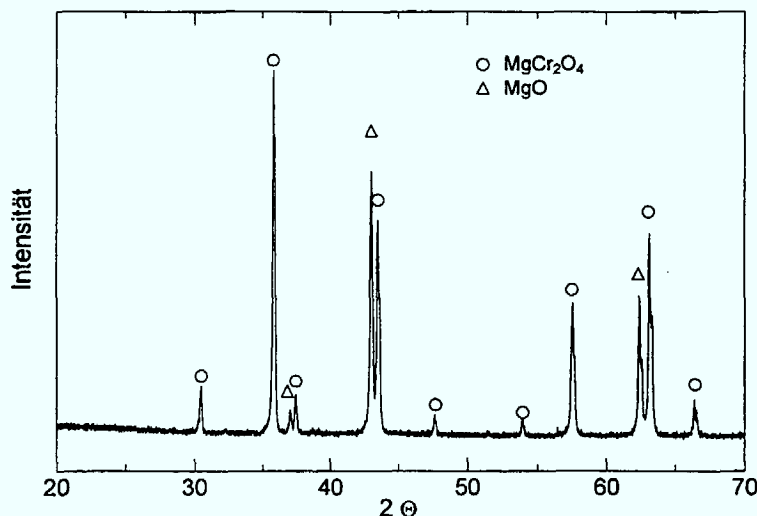


Abb. 4.6: Röntgenbeugungsdiagramme der Pulver von den Phasen $\{0.75 \text{ MgO} + 0.25 \text{ MgCr}_2\text{O}_4\}$, die durch Glühen über 10 h bei 1673 K hergestellt wurden

5. Eichverfahren für die Bestimmung von Partialdruck- und chemischer Aktivität

Die Eichung für die Bestimmung von Partialdrücken erfolgte durch Verdampfung von Pt(s) , d.h. der Methode der Verdampfung einer Standardsubstanz, deren Dampfdruck sehr genau bekannt ist (s. Teil 2.3).

Die chemischen Aktivitäten von Cr_2O_3 für Perowskite auf der Basis von LaCrO_3 wurden durch die Verdampfung von reinem Cr_2O_3 vor und nach der Verdampfungsmessung des Probenmaterials mit der Knudsen-Effusionsmassenspektrometrie ermittelt. Für diese Messungen wurde reines Cr_2O_3 der Fa. Merck verwendet. Die chemische Aktivität von Cr_2O_3 wurde durch die folgenden beiden unterschiedlichen Reaktionen bestimmt:



Hierbei bedeutet $\underline{\text{Cr}_2\text{O}_3(\text{s})}$, daß Cr_2O_3 in kondensierter, aber nicht notwendigerweise reiner Form vorliegt. Die Gleichgewichtskonstanten der Reaktionen (5.1) und (5.2) resultieren durch die Messung von Proben und reinem $\text{Cr}_2\text{O}_3(\text{s})$. Die folgenden Gleichgewichtskonstanten gelten für die Reaktionen (5.1) und (5.2) für die Messung an Probenmaterial:

$$K_p^{\circ}(1) = \frac{p(\text{CrO}) \cdot p(\text{CrO}_2)}{a(\text{Cr}_2\text{O}_3)} \quad \text{und} \quad (5.3)$$

$$K_p^{\circ}(2) = \frac{p(\text{CrO})^3}{p(\text{Cr}) \cdot a(\text{Cr}_2\text{O}_3)} \quad (5.4)$$

Hierbei ist $a(\text{Cr}_2\text{O}_3)$ die Aktivität des Cr_2O_3 in der Probe.

Die Gleichgewichtskonstanten der Reaktionen (5.1) und (5.2) lauten für die Verdampfung des reinen Cr_2O_3 :

$$K_p^{\circ}(\text{Cr}_2\text{O}_3, 1) = p^{\circ}(\text{CrO}) \cdot p^{\circ}(\text{CrO}_2) \quad (5.5)$$

$$K_p^{\circ}(\text{Cr}_2\text{O}_3, 2) = \frac{p^{\circ}(\text{CrO})^3}{p^{\circ}(\text{Cr})} \quad (5.6)$$

Aus den Gl. (5.3) und (5.5) für die Reaktion (5.1), und Gl. (5.4) und (5.6) für die Reaktion (5.2) ergeben sich die Beziehungen:

$$a(\text{Cr}_2\text{O}_3, 1) = \frac{p(\text{CrO}) \cdot p(\text{CrO}_2)}{p^{\circ}(\text{CrO}) \cdot p^{\circ}(\text{CrO}_2)} \quad \text{und} \quad (5.7)$$

$$a(\text{Cr}_2\text{O}_3, 2) = \frac{p(\text{CrO})^3 \cdot p^{\circ}(\text{Cr})}{p^{\circ}(\text{CrO})^3 \cdot p(\text{Cr})} \quad (5.8)$$

Mit den Gleichungen (5.7) und (5.8) sowie der Tatsache, daß der Partialdruck der Spezies i , $p(i)$, direkt proportional zum Produkt aus der zugehörigen Ionenintensität und der Knudsenzelltemperatur, $I^+(i) T$, ist (s. Gl. (2.3)), folgt für die chemische Aktivität von Cr_2O_3 :

$$a(\text{Cr}_2\text{O}_3, 1) = \frac{\sum I(\text{CrO}) \cdot \sum I(\text{CrO}_2)}{\sum I^{\circ}(\text{CrO}) \cdot \sum I^{\circ}(\text{CrO}_2)} \quad \text{und} \quad (5.9)$$

$$a(\text{Cr}_2\text{O}_3, 2) = \frac{\sum I(\text{CrO})^3 \cdot \sum I^{\circ}(\text{Cr})}{\sum I^{\circ}(\text{CrO})^3 \cdot \sum I(\text{Cr})} \quad (5.10)$$

Hierbei sind $I(i)$ und $I^{\circ}(i)$ die Ionenintensitäten der Spezies i für die Verdampfung der Proben bzw. reinem $\text{Cr}_2\text{O}_3(s)$. Die chemischen Aktivitäten von Cr_2O_3 wurden nach beiden Verfahren bei Verwendung von Gl. (5.9) und (5.10) ermittelt.

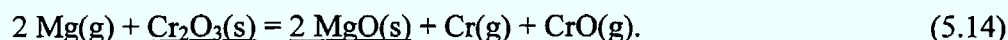
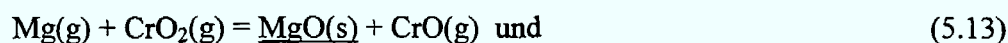
Zur Bestimmung der chemischen Aktivitäten von SrO bzw. CaO wurde reines SrO bzw. CaO als Standardsubstanz verwendet. Bei den Messungen mit der Knudsen-Effusionsmassenspektrometrie wurde die Verdampfungsmessung von reinem BO (B = Sr und Ca) vor und nach den Messungen an Probenmaterial durchgeführt. Während der Verdampfung von BO (B = Sr bzw. Ca) konnten die Ionen B^+ und BO^+ im Massenspektrum nachgewiesen werden. Die chemische Aktivität von BO ($a(BO)$) wurde anschließend mit Hilfe von Gl. (2.21) bestimmt:

$$a(BO) = \frac{I(BO^+)}{I^0(BO^+)} \quad (5.11)$$

Hierbei bedeuten

$I(BO^+)$ = Ionenintensität des BO über der Probe,
 $I^0(BO^+)$ = Ionenintensität des BO über reinem BO(s) und
 B = Sr bzw. Ca.

Die einzige Mg enthaltende Gasspezies über den untersuchten Proben war Mg(g). Die Bestimmung der chemischen Aktivität von MgO in den Proben war deshalb nicht über die Messung der MgO-Partialdrücke möglich. Folgende heterogene Reaktionen können bei der Verdampfung der Proben der Zusammensetzungen $LaCr_{1-x}Mg_xO_3$ und $\{MgO + MgCr_2O_4\}$ betrachtet werden:



$\underline{MgO(s)}$ bezeichnet hier MgO in unterschiedlichen Phase, wie z.B. $LaCr_{1-x}Mg_xO_3(s)$. Die mit Hilfe der gemessenen Ionenintensitäten ausgedrückten Gleichgewichtskonstanten K_p von diesen Reaktionen lauten:

$$K_p(5.12) = \frac{a(MgO) \cdot I(Cr^+)}{I(CrO^+, CrO) \cdot I(Mg^+) \cdot T}, \quad (5.15)$$

$$K_p(5.13) = \frac{a(MgO) \cdot I(CrO^+, CrO)}{I(Mg^+) \cdot I(CrO_2^+) \cdot T} \text{ und} \quad (5.16)$$

$$K_p(5.14) = \frac{a(MgO)^2 \cdot I(Cr^+) \cdot I(CrO^+, CrO)}{a(Cr_2O_3) \cdot I(Mg^+)^2}. \quad (5.17)$$

Vergleicht man die entsprechenden Werte von $K_p(5.12)$ bis $K_p(5.14)$ für die Zusammensetzungen $\{MgO + MgCr_2O_4\}$ und $LaCr_{1-x}Mg_xO_3$, so kann die Aktivität von MgO, $a(MgO)$,

in der Perowskitphase berechnet werden. Dabei wird angenommen, daß $a(\text{MgO})$ in der Probe $\{\text{MgO} + \text{MgCr}_2\text{O}_4\}$ gleich 1 ist.

Die chemische Aktivität von La_2O_3 , ($a(\text{La}_2\text{O}_3)$), wurde mit Hilfe der Reaktion:



bestimmt. Die Gleichgewichtskonstante für diese Reaktion lautet

$$K_p^\circ = \frac{p(\text{CrO}) \cdot \sqrt{a(\text{La}_2\text{O}_3)}}{p(\text{LaO}) \cdot \sqrt{a(\text{Cr}_2\text{O}_3)}} \quad (5.19)$$

Hierbei bedeuten,

$a(\text{La}_2\text{O}_3)$ = Aktivität des La_2O_3 in der Probe und

$a(\text{Cr}_2\text{O}_3)$ = Aktivität des Cr_2O_3 in der Probe.

Für die Bestimmung der chemischen Aktivität von La_2O_3 resultiert mit Hilfe von Gl.(2.3) und (2.21) die Beziehung

$$a(\text{La}_2\text{O}_3) = K \cdot \frac{I(\text{LaO}^+)}{I(\text{CrO}^+)} \cdot a(\text{Cr}_2\text{O}_3) \quad \text{mit} \quad (5.20)$$

$$K = \sqrt{\frac{a(\text{La}_2\text{O}_3)}{a(\text{Cr}_2\text{O}_3)}} \cdot \frac{I(\text{CrO}^+)}{I(\text{LaO}^+)} \quad (5.21)$$

Die Konstante K wurde aus allen Messungen an den Proben des Systems $\text{LaCrO}_3\text{-La}_2\text{O}_3$ bestimmt. Hierzu wurde die Aktivität von La_2O_3 zu 1 gesetzt und Aktivität von Cr_2O_3 mit Hilfe der Gl. (5.9) und (5.10) berechnet. Die aus den gemessenen Ionenintensitäten von CrO^+ und LaO^+ nach der Gl. (5.21) ausgewerteten K-Werte waren bei allen Messungen an Proben des Systems $\text{LaCrO}_3\text{-La}_2\text{O}_3$ sehr ähnlich und temperaturunabhängig. Die Werte liegen zwischen 38.6 und 42.1. Für die Bestimmung der chemischen Aktivität von La_2O_3 wurde der Mittelwert 40.6 verwendet.

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

6.1 Einführende Betrachtung zum System $\text{Cr}_2\text{O}_3\text{-La}_2\text{O}_3$

Im System Lanthan-Sauerstoff existiert nur die Phase La_2O_3 , die in verschiedenen Kristallstrukturen vorkommt [44]. La_2O_3 schmilzt bei etwa 2490 K. Im System Chrom-Sauerstoff existieren mehrere Oxide, die in verschiedenen Oxidationsstufen von 3+ bis 6+ auftreten

können. Die Gleichgewichte im System Chrom-Sauerstoff hängen von Sauerstoffpartialdruck und der Temperatur ab [24,44]

Abbildung 6.1 zeigt das Phasendiagramm des Systems Cr_2O_3 - La_2O_3 nach Berjoan [36]. Hier bildet sich eine kongruent schmelzende Verbindung LaCrO_3 mit perowskitischer Struktur und einem Schmelzpunkt von $2510 \pm 20^\circ\text{C}$. Diese Verbindung bildet mit den beiden Oxiden Cr_2O_3 und La_2O_3 zwei unterschiedliche Eutektika für $x(\text{Cr}_2\text{O}_3) = 0.8$ ($2210 \pm 20^\circ\text{C}$) und $x(\text{Cr}_2\text{O}_3) = 0.13$ ($2060 \pm 20^\circ\text{C}$). LaCrO_3 existiert in unterschiedlichen kristallographischen Modifikationen. Bei Raumtemperatur ist es orthorhombisch, die Umwandlung in eine rhomboedrische Modifikation konnte in einem Temperaturbereich von 240°C bis 290°C beobachtet werden und die Umwandlung in eine kubische Modifikation bei 1650°C [4,5,44,57,58].

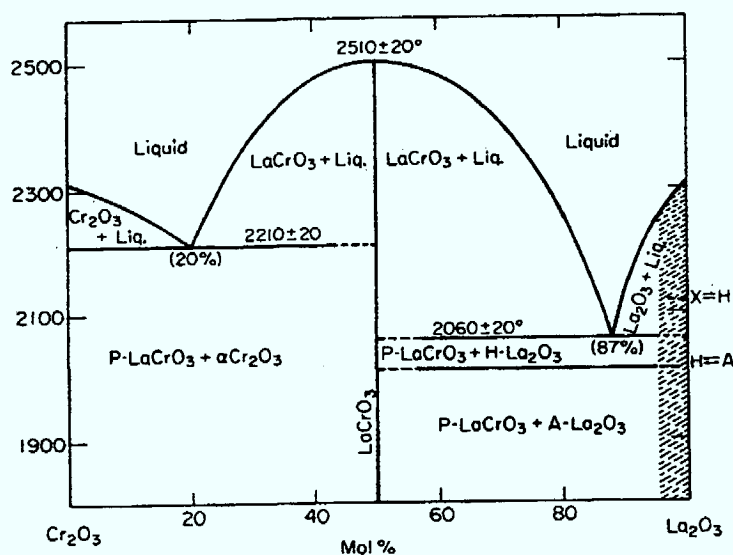


Abb. 6.1: Phasendiagramm des Systems Cr_2O_3 - La_2O_3 [44] (A, H = hexagonale Struktur, P = perowskitische Struktur, X = kubische Struktur)

6.2 Verdampfungsuntersuchungen

Tabelle 6.1 zeigt eine Übersicht der 10 an Proben des Systems Cr_2O_3 - La_2O_3 durchgeführten Verdampfungsuntersuchungen. Die Zusammensetzung der untersuchten Probe, der Temperaturbereich der Messungen und die Zahl der Meßpunkte sind für jede Messung angegeben. Die Phasenzusammensetzungen resultierten aus der Einwaage bei der Probenpräparation und dem Phasendiagramm (s. Teil 6.1). Sie gelten für den Temperaturbereich der Messungen. Die Proben bestehen aus LaCrO_3 mit stöchiometrischer Zusammensetzung (Messungen 7-10) und 80 mol% LaCrO_3 /20 mol% La_2O_3 (Messungen 1-6). Die massenspektrometrischen Messungen für die unterschiedlichen Proben erfolgten in den angegebenen Temperaturbereichen zwischen 1887 K und 2333 K.

Tab. 6.1: Übersicht der an den Proben des Systems $\text{Cr}_2\text{O}_3\text{-La}_2\text{O}_3$ durchgeführten Messungen

Nr. der Messung	Probenzusammensetzung	$\Delta T^{\text{a)}}$ /K	n ^{b)}
1	80 mol% LaCrO_3 /20 mol% La_2O_3	1910-2313	16
2	"	1920-2331	16
3	"	1912-2323	16
4	"	1913-2321	17
5	"	1919-2322	16
6	"	1922-2313	14
7	LaCrO_3	1893-2332	16
8	"	1899-2333	16
9	"	1887-2317	16
10	"	1905-2307	15

a) Temperaturbereich der Messungen, b) Zahl der Meßpunkte

Begonnen wurde für jede Probe mit einer Messung bei der höchsten Temperatur des angegebenen Bereiches, anschließend wurde die Meßtemperatur schrittweise erniedrigt bis zur unteren Grenze des Temperaturbereiches. Die Ergebnisse der Verdampfungsuntersuchungen wurden hinsichtlich ihrer Reproduzierbarkeit überprüft, indem bei steigender Temperatur 5 Messungen wiederholt wurden. In dieser Weise wurden 15 bis 17 Einzelmessungen (vgl. Tab. 6.1) für jede Probe durchgeführt. Die Proben wurden jeweils vor und nach den massenspektrometrischen Messungen röntgenographisch analysiert, um die vorhandenen Phasen zu identifizieren.

6.3 Ergebnisse

6.3.1 Ionenspezies und Zuordnung der Ionen zu ihren neutralen Vorläufern

Während der Verdampfungsmessungen von Proben der Zusammensetzungen LaCrO_3 und $\text{LaCrO}_3/\text{La}_2\text{O}_3$ konnten die Ionen Cr^+ , CrO^+ , CrO_2^+ , La^+ und LaO^+ im Massenspektrum nachgewiesen werden. Diese Spezies wurden durch ihre Masse und das Unterbrechen des Molekularstrahles mit dem Abschatter (vgl. Teil 3.1.1) identifiziert. Die genannten Ionen konnten, wie Tab. 6.2 zeigt, den neutralen Spezies Cr(g) , CrO(g) , $\text{CrO}_2\text{(g)}$ und LaO(g) zugeordnet werden. Das Ion CrO^+ entsteht durch einfache Ionisation und durch Fragmentierung, das Ion La^+ praktisch nur durch Fragmentierung. Die Zuordnung der in dieser Arbeit beobachteten Ionen zu den Gasspezies wurde in der Literatur durch Verdampfen von reinem Cr_2O_3 unter neutralen und oxidierenden Bedingungen [75,85] und durch Verdampfen von reinem La_2O_3 [86] studiert. Die erhaltenen Ergebnisse stimmen, abgesehen von denen für das Ion CrO^+ , mit den in Tab. 6.2 angegebenen überein. Der Anteil der Intensität des Ions CrO^+ , der durch Fragmentierung der Spezies $\text{CrO}_2\text{(g)}$ entsteht, wurde zu $23 \pm 7 \%$, bezogen auf die

Summe der CrO^+ (aus CrO_2)- und CrO_2^+ -Intensitäten, bestimmt. Das Ion CrO_2^+ wird aus $\text{CrO}_2(\text{g})$ durch Elektronenstoß in der Ionenquelle des Massenspektrometers gebildet.

Der Anteil der durch Fragmentierung gebildeten CrO^+ -Intensität konnte durch aufeinanderfolgende Verdampfungsmessungen von Proben des Systems $\text{CaO-Cr}_2\text{O}_3\text{-La}_2\text{O}_3$ und durch Vergleich der zugehörigen Ionenintensitäten ermittelt werden (s. Teil 8.3.2).

Die Ionenintensitäten wurden durch 10 voneinander unabhängige Messungen bestimmt. Gemessen wurden die Intensitäten der Ionen $^{52}\text{Cr}^+$, $^{68}\text{CrO}^+$, $^{84}\text{CrO}_2^+$, $^{139}\text{La}^+$ und $^{155}\text{LaO}^+$. Die bestimmten, sich aufgrund der Isotopie der Elemente ergebenden Häufigkeitsverteilungen für die unterschiedlichen Ionen sind dem Anhang Teil 1 zu entnehmen. Über die bekannte Isotopenhäufigkeitsverteilung von Cr, La und O wurden die zu den unterschiedlichen Ionen gehörenden Intensitäten berechnet. Als Beispiel zeigt Tab. 6.2 die Ionenintensitäten bei unterschiedlichen Temperaturen in s^{-1} für Messung 1 und die Zuordnung der Ionen zu $\text{Cr}(\text{g})$, $\text{CrO}(\text{g})$, $\text{CrO}_2(\text{g})$ und $\text{LaO}(\text{g})$.

Tab. 6.2: Ionenintensitäten bei unterschiedlichen Temperaturen in s^{-1} für Messung 1 und Zuordnung der Ionen zu $\text{Cr}(\text{g})$, $\text{CrO}(\text{g})$, $\text{CrO}_2(\text{g})$ und $\text{LaO}(\text{g})$

T / K	Cr(g)	CrO(g)	CrO ₂ (g)	LaO(g)	
	Cr ⁺	CrO ⁺	CrO ₂ ⁺	La ⁺	LaO ⁺
1910	$5.11 \cdot 10^2$	$1.95 \cdot 10^1$	3.9	$3.38 \cdot 10^1$	$6.92 \cdot 10^1$
1932	$7.50 \cdot 10^2$	$3.95 \cdot 10^1$	7.6	$5.02 \cdot 10^1$	$1.23 \cdot 10^2$
1958	$1.11 \cdot 10^3$	$5.66 \cdot 10^1$	$1.31 \cdot 10^1$	$8.20 \cdot 10^1$	$1.84 \cdot 10^2$
1985	$1.68 \cdot 10^3$	$1.13 \cdot 10^2$	$2.91 \cdot 10^1$	$1.57 \cdot 10^2$	$3.16 \cdot 10^2$
2006	$2.22 \cdot 10^3$	$1.57 \cdot 10^2$	$3.50 \cdot 10^1$	$1.80 \cdot 10^2$	$4.37 \cdot 10^2$
2044	$3.32 \cdot 10^3$	$2.61 \cdot 10^2$	$7.65 \cdot 10^1$	$2.97 \cdot 10^2$	$7.29 \cdot 10^2$
2074	$5.18 \cdot 10^3$	$4.69 \cdot 10^2$	$1.24 \cdot 10^2$	$4.47 \cdot 10^2$	$1.26 \cdot 10^3$
2096	$7.62 \cdot 10^3$	$7.42 \cdot 10^2$	$2.22 \cdot 10^2$	$7.24 \cdot 10^2$	$1.77 \cdot 10^3$
2124	$1.17 \cdot 10^4$	$1.25 \cdot 10^3$	$3.99 \cdot 10^2$	$1.14 \cdot 10^3$	$2.89 \cdot 10^3$
2152	$1.78 \cdot 10^4$	$2.08 \cdot 10^3$	$6.69 \cdot 10^2$	$1.78 \cdot 10^3$	$4.61 \cdot 10^3$
2181	$2.63 \cdot 10^4$	$3.37 \cdot 10^3$	$1.13 \cdot 10^3$	$2.61 \cdot 10^3$	$7.17 \cdot 10^3$
2187	$2.56 \cdot 10^4$	$3.50 \cdot 10^3$	$1.17 \cdot 10^3$	$2.72 \cdot 10^3$	$7.34 \cdot 10^3$
2214	$3.94 \cdot 10^4$	$5.57 \cdot 10^3$	$1.85 \cdot 10^3$	$4.06 \cdot 10^3$	$1.10 \cdot 10^4$
2250	$1.97 \cdot 10^4$	$9.36 \cdot 10^3$	$3.27 \cdot 10^3$	$5.94 \cdot 10^3$	$1.75 \cdot 10^4$
2288	$9.26 \cdot 10^4$	$1.58 \cdot 10^4$	$5.31 \cdot 10^3$	$8.63 \cdot 10^3$	$2.68 \cdot 10^4$
2313	$1.34 \cdot 10^5$	$2.53 \cdot 10^4$	$8.75 \cdot 10^3$	$1.21 \cdot 10^4$	$3.82 \cdot 10^4$

Einphasige Proben der Zusammensetzung LaCrO_3 wurden in den Messungen 7-10 untersucht. Am Anfang jeder Messung konnte die Abnahme der Intensitäten von den Cr-haltigen Ionen

und die Zunahme der Intensitäten von La^+ und LaO^+ mit der Zeit bei konstanter Temperatur beobachtet werden. Nach einer Zeitspanne von 24 bis 90 Stunden stellten sich in Abhängigkeit von der Temperatur zeitlich unabhängige Intensitäten ein.

Abbildung 6.2 zeigt die Röntgenbeugungsdiagramme von einer Ausgangsprobe der Zusammensetzung LaCrO_3 (a) und von einer Probe nach der massenspektrometrischen Messung (b). Zusätzlich ist das Röntgenbeugungsdiagramm von einer Probe der Zusammensetzung 80 mol% LaCrO_3 /20 mol% La_2O_3 (c) im Vergleich zu sehen.

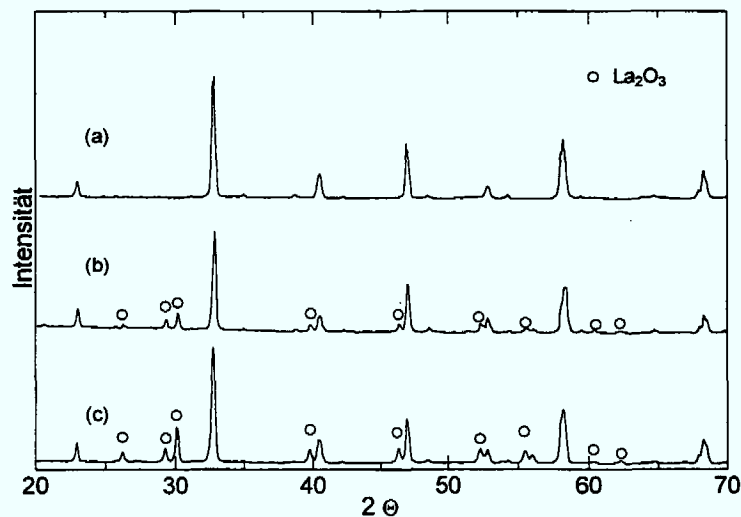


Abb. 6.2: Röntgenbeugungsdiagramme von einer Probe der Zusammensetzung LaCrO_3 vor (a) und nach der massenspektrometrischen Messung (b) sowie von einer Probe der Zusammensetzung 80 mol% LaCrO_3 /20 mol% La_2O_3 (c) vor der Messung

Die Röntgenbeugungsdiagramme zeigen bei Berücksichtigung des Phasendiagrammes Cr_2O_3 - La_2O_3 , daß die Verdampfung zu einer Cr_2O_3 -Abreicherung in der kondensierten Phase führt, wodurch das ursprünglich einphasige Material LaCrO_3 zweiphasig $\{\text{LaCrO}_3 + \text{La}_2\text{O}_3\}$ wird. Im einphasigen Bereich führen bei konstanter Temperatur bereits sehr geringe Cr_2O_3 -Verluste zur Erniedrigung der Partialdrücke der Cr-haltigen Spezies, da der Homogenitätsbereich der LaCrO_3 -Phase sehr klein ist und da diese Partialdrücke in diesem Homogenitätsbereich um mehr als eine Größenordnung abfallen. Die Partialdrücke der Cr-haltigen Spezies sind im Zweiphasenbereich unabhängig von der Menge der einzelnen Phasen. Dies erklärt die beobachtete Erniedrigung der Partialdrücke von den Cr-haltigen Spezies zu Beginn der Messung der einphasigen Proben. Die Verdampfung der Probe, die zu dem in Abb. 6.2 gezeigten Röntgendiagramm führte, erfolgte bei einer um etwa 200 K höheren Temperatur als die Meßtemperatur. Hierdurch konnte durch Cr_2O_3 -Abreicherung bereits nach einer verhältnismäßig kurzen Zeit von 48 h eine durch Röntgenbeugungsanalyse nachweisbare Menge La_2O_3 gebildet werden.

6.3.2 Partialdrücke

Partialdrücke $p(i)$ der Spezies i wurden über die Gleichung

$$p_i = k \frac{\sigma(\text{Pt})}{\sigma(i)} \cdot T \cdot \Sigma I(i) \quad (6.1)$$

für jede Meßtemperatur T ermittelt (vgl. Gl. 2.3), wobei k die Druckkalibrierungskonstante und $\Sigma I(i)$ die Summe der Ionenintensitäten für die gasförmigen Spezies i sind. $\sigma(i)$ ist der Ionisationsquerschnitt der Spezies i . Für das Verhältnis der Ionisationsquerschnitte $\sigma(\text{Pt})/\sigma(i)$ wurden die in Klammern angegebenen Werte für die unterschiedlichen Gasspezies i verwendet: Cr (1), CrO (0.71), CrO_2 (0.26) und LaO (2.51). Die Werte für Cr, CrO und CrO_2 wurden auf der Grundlage der experimentell ermittelten Verhältnisse der Ionisationsquerschnitte $\sigma(\text{MO})/\sigma(\text{M}) = 0.71$ und $\sigma(\text{MO}_2)/\sigma(\text{MO}) = 0.36$ bestimmt, die auf den von Drowart [76] angegebenen Verhältnissen für Übergangsmetalloxide MO_x beruhen. Weiter wurde das Querschnittsverhältnis $\sigma(\text{Pt})/\sigma(\text{Cr}) = 1.0$ zur Bestimmung von $\sigma(\text{Pt})/\sigma(i)$ eingesetzt. Dieser Wert resultiert aus den experimentell ermittelten Verhältnissen $\sigma(\text{Cr})/\sigma(\text{Au}) = 1.5$ [87] und $\sigma(\text{Pt})/\sigma(\text{Au}) = 1.46$ [88]. Der relative Ionisationsquerschnitt von LaO wurde aus dem Querschnittsverhältnis $\sigma(\text{La})/\sigma(\text{Cr}) = 3.54$ [89] bei Benutzung des oben angegebenen Verhältnisses $\sigma(\text{MO})/\sigma(\text{M}) = 0.71$ berechnet.

Für die Druckeichung wurde das System Massenspektrometer-Knudsenzelle durch Verdampfen von reinem Pt(s) bei seiner Schmelztemperatur von 2042 K geeicht [90]. Zum Beispiel wurde die Druckkalibrierungskonstante von Messung 1 zu $4.03 \cdot 10^{-9} \text{ Pa} \cdot \text{s} \cdot \text{K}^{-1}$ bestimmt. Unter Verwendung von Gl. (2.3) konnten für jede Meßtemperatur Partialdrücke ausgewertet werden. Sie wurden durch die Beziehung $\ln(p/\text{Pa}) = A \cdot 1/(T/\text{K}) + B$ dargestellt, die mit der Methode der kleinsten Quadrate für jede unabhängige Messung ermittelt werden konnte. Die Mittelwerte der Koeffizienten A und B und die mittleren Partialdrücke bei 2100 K wurden für jede Dampfspezies i berechnet. Tabelle 6.3 zeigt die erhaltenen Ergebnisse.

Tab. 6.3: Mittlere Partialdrücke unterschiedlicher Spezies für die Probenzusammensetzung $\{\text{LaCrO}_3(\text{s}) + \text{La}_2\text{O}_3(\text{s})\}$ für einen Temperaturbereich von 1887 K bis 2333 K (Fehler sind Standardabweichungen)

Dampfspezies	$\ln(p/\text{Pa}) = A \cdot 1/(T/\text{K}) + B$		Druck in Pa bei 2100 K
	A	B	
Cr	-63760 ± 523	27.753 ± 0.205	$7.5 \cdot 10^{-2} \pm 1.3 \cdot 10^{-2}$
CrO	-78660 ± 362	32.824 ± 0.172	$9.8 \cdot 10^{-3} \pm 8.0 \cdot 10^{-4}$
CrO_2	-85393 ± 384	36.152 ± 0.177	$1.1 \cdot 10^{-2} \pm 6.1 \cdot 10^{-4}$
LaO	-69841 ± 282	28.252 ± 0.139	$6.6 \cdot 10^{-3} \pm 5.0 \cdot 10^{-4}$

6.3.3 Chemische Aktivitäten im System $\text{Cr}_2\text{O}_3\text{-La}_2\text{O}_3$

Zur Bestimmung der chemischen Aktivität von Cr_2O_3 in LaCrO_3 für die Cr_2O_3 -arme Grenze des Homogenitätsbereiches wurde die Verdampfung von reinem Cr_2O_3 zu Eichzwecken vor und nach der Messung der Proben durchgeführt (s. Teil 5). Die Ionenintensitäten für reines Cr_2O_3 konnten in einem Temperaturbereich von 1660 bis 2098 K gemessen werden. Die maximale Temperatur von 2098 K ist niedriger als die maximalen Temperaturen der Messungen 1 - 10 (s. Tab. 6.1). Dies ist durch die vergleichsweise hohen Partialdrücke über $\text{Cr}_2\text{O}_3(\text{s})$ begründet und die aus methodischen Gründen bestehende obere Grenze für Dampfdruckmessungen nach der Knudsen-Effusionsmassenspektrometrie. Für die Bestimmung der chemischen Aktivität von Cr_2O_3 in LaCrO_3 mußten die Ionenintensitäten $I^0(i)$ für $\text{Cr}_2\text{O}_3(\text{s})$ über einen kleinen Temperaturbereich extrapoliert werden.

Die chemischen Aktivitäten wurden für die Messungen 1-10 für jede Meßtemperatur unter Verwendung von Gl. (5.9) und (5.10) bestimmt. Die Koeffizienten der Gleichung für die nach beiden Verfahren erhaltene chemische Aktivität, $\ln a(\text{Cr}_2\text{O}_3) = A \cdot 1/T + B$, wurden mit der Methode der kleinsten Quadrate für die 10 unabhängigen Messungen ermittelt. Tabellen 6.4 und 6.5 zeigen die Werte der Koeffizienten A und B und die Aktivität von Cr_2O_3 bei 2100 K für jede der Messungen.

Ausgewählte Werte für die chemischen Aktivitäten resultieren durch die Gleichung

$$\ln a(\text{Cr}_2\text{O}_3) = -17953 \cdot 1/(T/\text{K}) - 0.485. \quad (6.2)$$

Sie wurde durch Mittelwertbildung aus den in Tab. 6.4 und 6.5 angegebenen Mittelwerten bestimmt. Der wahrscheinliche Gesamtfehler der chemischen Aktivitäten wurde für den Temperaturbereich der Messung zu $\pm 13 \%$ abgeschätzt. Dieser Fehler resultiert aus dem statistischen Fehler und der geschätzten wahrscheinlichen Unsicherheit (vgl. Teil 6.4).

6.3.4 Thermodynamische Eigenschaften für die Bildung von LaCrO_3

Die Bildungsenthalpie von LaCrO_3 nach der Gleichung $1/2 \text{Cr}_2\text{O}_3(\text{s}) + 1/2 \text{La}_2\text{O}_3(\text{s}) = \text{LaCrO}_3(\text{s})$ wurde durch die van't Hoffsche Gleichung (Gl. 2.10) bestimmt. Die Beziehung

$$K_p^\circ = \frac{1}{\sqrt{a(\text{Cr}_2\text{O}_3)}} \quad (6.3)$$

ist gültig, da alle Messungen (Nr. 1-10) im zweiphasigen Bereich $\{\text{LaCrO}_3 + \text{La}_2\text{O}_3\}$ des Systems $\text{Cr}_2\text{O}_3\text{-La}_2\text{O}_3$ durchgeführt wurden. Durch Einsetzen der Beziehungen für die chemische Aktivität in Gl. (6.3) konnte die Bildungsenthalpie $\Delta_f H^\circ_T$ nach der Methode des zweiten Hauptsatzes (Gl. 2.10) berechnet werden. Die erhaltenen Werte sind den Tab. 6.4 und 6.5 zu entnehmen.

Die Bildungsenthalpie von LaCrO_3 wurde zusätzlich zur Methode des zweiten Hauptsatzes auch nach der Methode des dritten Hauptsatzes ermittelt. Die Auswertung der Daten erfolgte mit Hilfe der Gl. (2.19). Für die Auswertung nach der Methode des dritten Hauptsatzes wird neben den absoluten Werten der Gleichgewichtskonstante (s. Gl. (2.19)) die Änderung der reduzierten freien Enthalpien, $\Delta[(G^\circ_T - H^\circ_{298})/T]$, für die betrachtete Bildungsreaktion benötigt. Die Werte der reduzierten freien Enthalpien von $\text{La}_2\text{O}_3(\text{s})$ und $\text{Cr}_2\text{O}_3(\text{s})$ wurden der Literatur [91] und [92] entnommen. Thermodynamische Funktionen von $\text{LaCrO}_3(\text{s})$ wurden von Sakai [35,37] in einem Temperaturbereich zwischen 272 K und 1000 K kalorimetrisch bestimmt. Die nach der Neumann-Kopp'schen Regel für $\text{LaCrO}_3(\text{s})$ abgeschätzte Wärmekapazität stimmt innerhalb von $\pm 2\%$ mit den experimentellen Werten von Sakai überein [35,37]. Diese gute Übereinstimmung bedeutet für die Auswertung nach der Methode des dritten Hauptsatzes durch Gl. (2.19): $\Delta[(G^\circ_T - H^\circ_{298})/T] = 0$.

Tabelle 6.6 zeigt als Beispiel im einzelnen das Ergebnis der Auswertung der Messung 1 nach der Methode des dritten Hauptsatzes. In den Tab. 6.4 und 6.5 sind die Mittelwerte der erhaltenen Bildungsenthalpien für jede Meßtemperatur der 10 Messungen aufgelistet.

Aus Tab. 6.6 ist ersichtlich, daß die bei unterschiedlichen Meßtemperaturen und durch die Auswertung unterschiedlicher Verdampfungsreaktionen ermittelten Bildungsenthalpien gut übereinstimmen.

Tab. 6.4: Die nach Gl. (5.9) ermittelte chemische Aktivität von Cr_2O_3 in LaCrO_3 für die Cr_2O_3 -arme Grenze des Homogenitätsbereiches, der Temperaturbereich der Messungen ΔT , die Zahl der Meßpunkte n und die Bildungsenthalpien nach der Methode des zweiten und dritten Hauptsatzes, 2HS, 3HS (siehe Text)

Messung	$\Delta T / \text{K}$	n	$\ln a(\text{Cr}_2\text{O}_3, 1) = \frac{A}{1} \cdot 10^4 + \frac{B}{2}$	$a(\text{Cr}_2\text{O}_3, 1) \cdot 10^4$ bei 2100K	2 HS $\frac{\Delta_f H_T^\circ}{\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}}$	3 HS $\frac{\Delta_f H_{298}^\circ}{\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}}$
1	1910-2313	16	-1.6961 ± 0.1455	0.92	-70.5 ± 6.0	-81.2 ± 1.5
2	1920-2331	16	-1.8346 ± 0.1663	1.10	-76.3 ± 6.9	-79.6 ± 1.6
3	1912-2323	16	-1.7868 ± 0.1503	1.05	-74.3 ± 6.2	-80.0 ± 1.5
4	1913-2321	17	-1.8086 ± 0.1535	1.08	-75.2 ± 6.4	-79.7 ± 1.5
5	1919-2322	16	-1.6995 ± 0.1811	0.97	-70.7 ± 7.5	-80.7 ± 1.4
6	1922-2313	14	-1.5447 ± 0.1524	1.08	-64.2 ± 6.3	-79.8 ± 1.6
7	1893-2332	16	-1.7971 ± 0.1196	1.18	-74.7 ± 5.0	-78.9 ± 1.2
8	1897-2333	16	-1.6808 ± 0.1258	1.30	-69.9 ± 5.2	-78.1 ± 1.3
9	1887-2317	16	-1.6684 ± 0.1479	1.15	-69.4 ± 6.1	-79.2 ± 1.3
10	1905-2307	15	-1.8521 ± 0.1924	1.13	-77.0 ± 8.0	-79.3 ± 1.5
Mittelwerte	1887-2333		$-1.7369 \pm 0.9540^a)$	$1.10 \pm 0.11^a)$	$-72.2 \pm 4.0^a)$	$-79.6 \pm 0.9^a)$

a) Fehler sind statistische Fehler

Tab. 6.5: Die nach Gl. (5.10) ermittelte chemische Aktivität von Cr_2O_3 in LaCrO_3 für die Cr_2O_3 -arme Grenze des Homogenitätsbereiches, der Temperaturbereich der Messungen ΔT , die Zahl der Meßpunkte n und die Bildungsenthalpien nach der Methode des zweiten und dritten Hauptsatzes, 2HS, 3HS (siehe Text)

Messung	$\Delta T / \text{K}$	n	$\ln a(\text{Cr}_2\text{O}_3, 1) = \frac{A}{T} + \frac{B}{T^2} \cdot 10^4$	$a(\text{Cr}_2\text{O}_3, 1) \cdot 10^4$ bei 2100K	2 HS $\frac{\Delta_f H_T^\circ}{\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}}$	3 HS $\frac{\Delta_f H_{298}^\circ}{\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}}$
1	1910-2313	16	-1.8415 ± 0.1853	1.05	-76.6 ± 7.7	-80.0 ± 1.7
2	1920-2331	16	-2.0456 ± 0.1884	1.34	-85.0 ± 7.8	-77.8 ± 1.8
3	1912-2323	16	-1.7770 ± 0.1867	1.25	-73.9 ± 7.8	-78.4 ± 1.8
4	1913-2321	17	-2.1258 ± 0.1305	1.28	-88.4 ± 5.4	-78.3 ± 1.4
5	1919-2322	16	-1.6538 ± 0.2129	1.25	-68.7 ± 8.9	-78.5 ± 1.6
6	1922-2313	14	-1.3446 ± 0.1741	1.37	-55.9 ± 7.2	-77.6 ± 2.0
7	1893-2332	16	-2.1684 ± 0.2152	1.36	-90.1 ± 8.9	-77.7 ± 2.1
8	1897-2333	16	-1.5461 ± 0.2336	1.58	-64.3 ± 9.7	-76.4 ± 2.2
9	1887-2317	16	-1.8071 ± 0.2356	1.32	-75.1 ± 9.8	-78.0 ± 1.8
10	1905-2307	15	-2.2270 ± 0.2586	1.29	-92.6 ± 10.8	-78.2 ± 2.0
Mittelwerte	1887-2333		$-1.8537 \pm 0.2889^a)$	$1.31 \pm 0.13^a)$	$-77.1 \pm 12.0^a)$	$-78.1 \pm 0.9^a)$

a) Fehler sind statistische Fehler

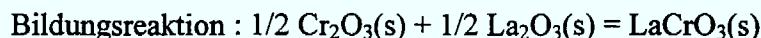
Tab. 6.6: Nach der Methode des dritten Hauptsatzes bestimmte Bildungsenthalpien von LaCrO_3 für die Daten der Messung 1 und die aus den Aktivitäten $a(\text{Cr}_2\text{O}_3, 1)$ und $a(\text{Cr}_2\text{O}_3, 2)$ ermittelten Gleichgewichtskonstanten $K_p^\circ(1.5, 5.1)$ und $K_p^\circ(1.5, 5.2)$ für die Reaktion (1.5)

T / K	$K_p^\circ(1.5, 5.1)$	$K_p^\circ(1.5, 5.2)$	$\frac{\Delta_f H_{298}^\circ(1.5, 5.1)}{\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}}$	$\frac{\Delta_f H_{298}^\circ(1.5, 5.2)}{\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}}$
1910	176.85	180.47	-82.2	-82.5
1932	136.22	118.90	-78.9	-76.7
1958	143.41	144.38	-80.8	-81.0
1985	112.53	107.44	-78.0	-77.2
2006	125.16	109.82	-80.5	-78.4
2044	128.37	129.46	-82.5	-82.6
2074	123.52	111.78	-83.0	-81.3
2096	105.70	100.91	-81.2	-80.4
2124	95.91	92.86	-80.6	-80.0
2152	88.78	84.48	-80.3	-79.4
2181	84.15	79.97	-80.4	-79.5
2187	88.84	81.84	-81.6	-80.1
2214	82.21	75.67	-81.1	-79.6
2250	81.11	74.94	-82.3	-80.8
2288	82.65	73.63	-84.0	-81.8
2313	70.56	91.57	-81.8	-79.2
	Mittelwerte		-81.2 ± 1.5^a	-80.0 ± 1.7^a

a) Fehler sind Standardabweichungen

Tabelle 6.7 zeigt die durch eine Auswertung nach den Methoden des zweiten und dritten Hauptsatzes ermittelten Bildungsenthalpien für Reaktion (1.5) und deren Mittelwerte. Die hier angegebenen Bildungsenthalpien sind den Tab. 6.4 und 6.5 entnommen.

Die Bildung des gewichteten Mittels aus den durch die Auswertung nach den Methoden des zweiten und dritten Hauptsatzes bestimmten Mittelwerten ergibt die angegebenen ausgewählten Werte (Tab. 6.7). Die Temperaturabhängigkeit der Bildungsenthalpie kann in erster Näherung vernachlässigt werden, da die Neumann-Kopp'schen Regel für die Wärmekapazität von LaCrO_3 gültig ist.

Tab. 6.7: Thermodynamische Eigenschaften für die Bildung von LaCrO_3 , bestimmt aus den thermodynamischen Aktivitäten $a(\text{Cr}_2\text{O}_3, 1)$ und $a(\text{Cr}_2\text{O}_3, 2)$ (siehe Text)

Auswertung durch Verwendung	2 HS $\Delta_f H_{2100}^\circ (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	3 HS $\Delta_f H_{298}^\circ (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$
$a(\text{Cr}_2\text{O}_3, 1)$	-72.2 ± 4.0^a	-79.6 ± 0.9^a
$a(\text{Cr}_2\text{O}_3, 2)$	-77.1 ± 12.0^a	-78.1 ± 0.9^a
Mittelwerte:	-74.7 ± 7.4^b	-78.9 ± 7.3^b
Ausgewählte Werte : $\Delta_f H_{298}^\circ = -76.8 \pm 5.2^b \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ $\Delta_f G_{2100}^\circ = -78.9 \pm 1.1^b \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$		

a) Fehler sind statistische Fehler b) Fehler sind wahrscheinliche Gesamtfehler

Die freie Bildungsenthalpie konnte unter Verwendung von Gl. (2.15) bestimmt werden. Hierzu wurden Gl. (6.2) und (6.3) verwendet. Es resultierte die folgende Beziehung:

$$\Delta_f G_T^\circ / (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}) = -74.7 - 0.00202 \cdot T. \quad (6.4)$$

Der wahrscheinliche Gesamtfehler der freien Bildungsenthalpie für den Temperaturbereich der Messung wurde zu $\pm 1.1 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ abgeschätzt. Der in Tab. 6.7 angegebene Wert von $\Delta_f G_{2100}^\circ$ wurde durch Gl. (6.4) für die mittlere Temperatur der Messung von 2100 K berechnet. Die Abschätzung der in Tab. 6.7 und für $\Delta_f G_T^\circ$ angegebenen wahrscheinlichen Gesamtfehler wird in Teil 6.4 beschrieben.

6.4 Diskussion

Die Partialdrücke der Dampfspezies sind vom chemischen Potential des Sauerstoffs in der Knudsenzelle stark abhängig. Trotzdem zeigen die bei den unterschiedlichen Messungen bestimmten Partialdrücke im Rahmen der Meßgenauigkeit eine gute Übereinstimmung (vgl. Tab. 6.3). Die gute Übereinstimmung der Partialdrücke kann durch den Einsatz der gleichen Materialien für die Knudsenzelle und durch die gleiche Phasenzusammensetzung $\{\text{LaCrO}_3 + \text{La}_2\text{O}_3\}$ der Proben bei allen Messungen erklärt werden. Verwendet man eine Knudsenzelle aus Mo anstelle von Ir, so ändern sich die Partialdrücke wesentlich. Im Gegensatz hierzu ändert sich die mit Hilfe der Ionenintensitäten ausgedrückte Gleichgewichtskonstante der druckunabhängigen Reaktion $\text{CrO}_2(\text{g}) + \text{Cr}(\text{g}) = 2 \text{ CrO}(\text{g})$ im Rahmen der Meßgenauigkeit nicht.

Die Kenntnis der Verdampfung von LaCrO_3 ist für den technischen Einsatz dieses Werkstoffs und seine Herstellung (z.B. Sintern) von großer Bedeutung. Hierzu erfolgten Rechnungen für unterschiedliche Sauerstoffpartialdrücke. Für die Rechnungen wurden die in dieser Arbeit erhaltenen thermodynamischen Eigenschaften von LaCrO_3 und die Daten zur Stabilität der gasförmigen Chromoxid- [93,94] und Lanthanoxid-Spezies [95] sowie von La(g) [95] und Cr(g) [91] eingesetzt. Die folgenden Dampfspezies wurden für die Rechnungen berücksichtigt: O , O_2 , Cr , CrO , CrO_2 , CrO_3 , La , LaO , La_2O und La_2O_2 . Abbildung 6.3 zeigt die erhaltenen Partialdrücke für unterschiedliche Sauerstoffpartialdrücke und eine Temperatur von 1873 K.

Die Partialdrücke gelten für die Cr_2O_3 -arme Grenze des Homogenitätsbereichs von LaCrO_3 , d.h. für Material mit der Phasenzusammensetzung $\{\text{LaCrO}_3 + \text{La}_2\text{O}_3\}$. $\text{CrO}_3(\text{g})$ und $\text{CrO}_2(\text{g})$ sind die Hauptspezies bei hohen Sauerstoffpartialdrücken. Wird der Sauerstoffpartialdruck erniedrigt, nehmen die CrO_3 - und CrO_2 -Partialdrücke ab und Cr(g) wird die häufigste Spezies. LaO(g) ist die häufigste La-haltige Dampfspezies. Die gesamte Verdampfung ist für einen Sauerstoffpartialdruck von etwa $2 \cdot 10^{-6}$ Pa am niedrigsten. Abbildung 6.3 wurde zur Optimierung des Sinterprozesses für die Herstellung des Interkonnektors von Brennstoffzellen, der aus einem Werkstoff auf der Basis von LaCrO_3 besteht, verwendet [96].

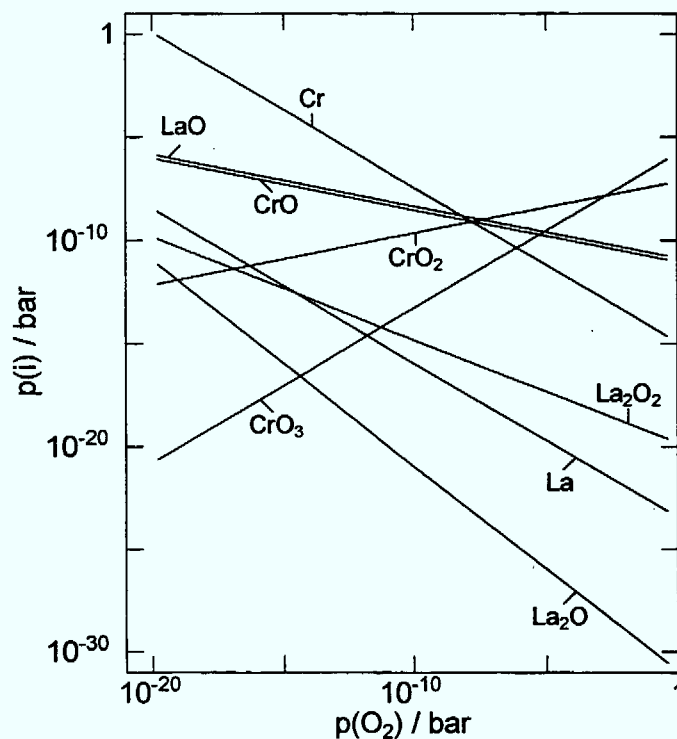


Abb. 6.3: Partialdrücke unterschiedlicher Spezies über LaCrO_3 für die Cr_2O_3 -arme Grenze des Homogenitätsbereichs dieser Phase und eine Temperatur von 1873 K in Abhängigkeit vom Sauerstoffpartialdruck

Die Mittelwerte von den chemischen Aktivitäten und von den nach den Methoden des zweiten und dritten Hauptsatzes ermittelten Bildungsenthalpien stimmen im Rahmen der zugehörigen

statistischen Fehler überein. Die Fehler der durch Betrachtung von Gl. (5.2) nach der Methode des zweiten Hauptsatzes ermittelten Bildungsenthalpien sind größer als die durch Betrachtung von Gl. (5.1) resultierenden. Die großen Fehler bei der Betrachtung der Verdampfungsreaktion Gl. (5.2) können durch die im Vergleich zu Gl. (5.1) größere Zahl der beteiligten Dampfspezies erklärt werden. Dies hat eine größere Streuung der Werte für die Gleichgewichtskonstante K_p° von Gl. (5.2) zur Folge als für K_p° von Gl. (5.1).

Die im Rahmen dieser Arbeit ermittelte freie Bildungsenthalpie von LaCrO_3 unterstützt den von Yokokawa [24] abgeschätzten Wert. Dieser Wert weicht erheblich von den durch EMK-Messungen erhaltenen ab (vgl. Teil. 1.2). Die Bildungsenthalpie stimmt gut mit dem von Yokokawa [24] geschätzten Wert von $\Delta H_{298}^\circ = -67.7 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ überein. Wegen der Gültigkeit der Neumann-Kopp'schen Regel für LaCrO_3 kann die Temperaturabhängigkeit der freien Bildungsenthalpie und die der Bildungsenthalpie in erster Näherung vernachlässigt werden (vgl. Teil 6.3.4).

Die Richtigkeit der im Rahmen dieser Arbeit ermittelten freien Bildungsenthalpie von LaCrO_3 kann durch Vergleich mit den für andere Perowskite in der Literatur berichteten Daten [97-100] überprüft werden. Aufgrund struktureller Überlegungen ist für Perowskite eine Zunahme der freien Bildungsenthalpie und damit eine wachsende Stabilität zu erwarten, wenn der Toleranzfaktor t gegen 1 strebt. Abbildung 6.4 zeigt den Zusammenhang zwischen den der Literatur entnommenen experimentellen Werten der freien Bildungsenthalpien von den Perowskiten LnMO_3 ($\text{Ln}=\text{Lanthanide}$, $\text{M}=\text{Cr, Mn und Fe}$) bei 1473 K und dem Toleranzfaktor t (s. Teil 2.1.1). Zusätzlich ist der in dieser Arbeit bestimmte Wert für LaCrO_3 angegeben.

Die freien Bildungsenthalpien der Perowskite LnMO_3 ($\text{M}=\text{Fe, Mn}$) wurden experimentell bei 1473 K für die Reaktionsgleichung $1/2 \text{Ln}_2\text{O}_3(\text{s}) + 1/2 \text{M}_2\text{O}_3(\text{s}) = \text{LnMO}_3(\text{s})$ bestimmt. Der Toleranzfaktor wurde, wie von Yokokawa [32] berichtet, mit den Ionenradien nach Shannon [51] berechnet. Hierzu wurden die Ionenradien der Lanthaniden für die Koordinationszahl 12 durch Multiplikation der Radien für die Koordinationszahl 9 mit dem Faktor 1.12 abgeschätzt [101]. Abbildung 6.4 zeigt den linearen Zusammenhang zwischen den freien Bildungsenthalpien ΔG_{1473}° und dem Toleranzfaktor t . Der im Rahmen dieser Arbeit ermittelte Wert für LaCrO_3 wird durch die gezeigte Korrelation bestätigt (vgl. Abb. 6.4).

Der Wert von $\Delta_f S_{2100}^\circ = 1.0 \pm 2.5 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ für die Bildungsentropie wurde über Gl. (2.16) aus den ausgewählten Daten in Tab. 6.7 berechnet, wobei die unterschiedlichen Temperaturen für diese Berechnung vernachlässigt wurden. Der Wert von $\Delta_f S_{2100}^\circ = 2.0 \pm 3.5 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ resultierte durch Gl. (6.4) bei der mittleren Temperatur der Messungen. Die beiden Werte stimmen mit der allgemeinen Erfahrung überein, daß die Änderung der Bildungsentropie von Perowskiten aus den Oxiden klein ist [102]. Die bestimmten Werte zeigen auch gute Übereinstimmung mit dem vorausgesagten Wert von $\Delta_f S_{2100}^\circ = 6.8 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$. Dieser vorausgesagte Wert beruht auf Schätzungen von Vishnyakov und Suponitskii [33] sowie auf den bekannten Bildungsentropien von $\text{Cr}_2\text{O}_3(\text{s})$ und $\text{La}_2\text{O}_3(\text{s})$ [91,92].

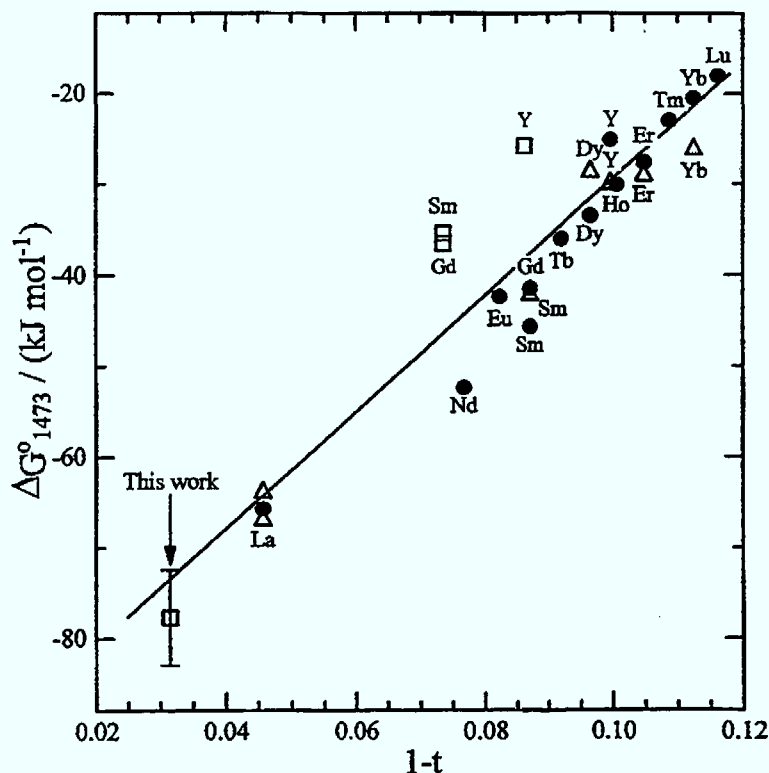


Abb. 6.4: Korrelation zwischen den freien Bildungsenthalpien der Perowskite bei 1473 K und dem Toleranzfaktor t (ΔLnMnO_3 nach Ref. [97,98]; $\bullet \text{LnFeO}_3$ nach Ref. [99]; $\square \text{LnCrO}_3$ nach Ref. [100] und durch diese Arbeit für LaCrO_3 ; hierbei $\text{Ln}=\text{Lanthanide}$)

Für die in Teil 6.3.2 angegebenen Partialdrücke konnte keine Fehlerabschätzung durchgeführt werden, da die Schätzung vernünftiger Unsicherheiten für die Ionisationsquerschnitte der sauerstoffhaltigen Gasspezies schwierig ist. Um die Konsistenz der Partialdrücke zu überprüfen, wurden die Gleichgewichtskonstanten K_p^0 für die druckabhängigen Reaktionen Gl. (5.1) und (5.2) aus den Daten in Tab. 6.3 und den im Rahmen dieser Arbeit ermittelten Cr_2O_3 -Aktivitäten berechnet. Der ermittelte Wert $K_p^0(1) = 9.0 \cdot 10^{-11}$ bei 2100 K für die Reaktion Gl. (5.1) stimmt gut mit den aus Literaturdaten berechneten Werten $K_p^0(1) = 6.4 \cdot 10^{-11}$ [92] bzw. $K_p^0(1) = 7.6 \cdot 10^{-11}$ [93] überein. Der ermittelte Wert $K_p^0(2) = 1.1 \cdot 10^{-11}$ bei 2100 K für die Reaktion Gl. (5.2) ist kleiner als die aus denselben Quellen berechneten Werte $K_p^0(2) = 4.1 \cdot 10^{-11}$ [92] bzw. $K_p^0(2) = 1.3 \cdot 10^{-10}$ [93]. Berücksichtigt man, daß in Reaktion Gl. (5.2) 4 gasförmige Spezies enthalten sind, ist dieser Unterschied akzeptabel. Zum Beispiel kann eine Unsicherheit des CrO -Partialdruckes von 50 % zur Übereinstimmung des $K_p^0(2)$ -Wertes mit der Literatur [93] führen.

Die Bestimmung der chemischen Aktivitäten ist unabhängig vom Ionisationsquerschnitt, da sie direkt aus den Ionenintensitäten ermittelt wurden. Dies führt zu einer sehr kleinen Unsicherheit für die ermittelten thermodynamischen Aktivitäten (Teil 6.3.3), für die freie

Bildungsenthalpie und für die Bildungsenthalpie nach der Methode des dritten Hauptsatzes (Teil 6.3.4). Bei der Fehlerrechnung für die chemischen Aktivitäten und die freie Bildungsenthalpie wurde nur die geschätzte Unsicherheit der Temperaturmessung von $\pm 8 \text{ K}$ benutzt. Die Unsicherheit der reduzierten Enthalpie von LaCrO_3 , die auf der Verwendung der Neumann-Kopp'schen Regel beruht, wurde zu $\pm 3 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ für den Temperaturbereich der Messung abgeschätzt. Dieser Wert wurde zusätzlich zur oben angegebenen Unsicherheit der absoluten Temperaturmessung in die Fehlerrechnung für die Bildungsenthalpie nach der Methode des dritten Hauptsatzes eingesetzt. Die nach der Methode des zweiten Hauptsatzes ermittelte Bildungsenthalpie hängt ebenfalls nicht vom Ionisationsquerschnitt ab. Für die Ermittlung der zu dieser Bildungsenthalpie gehörenden Unsicherheit wurde zusätzlich zur Unsicherheit der oben genannten absoluten Temperaturmessung eine differentielle Unsicherheit der Temperaturmessung von $\pm 5 \text{ K}$ bei der niedrigsten und von $\mp 5 \text{ K}$ bei der höchsten Meßtemperatur für die Fehlerrechnung benutzt.

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

7.1 Einführende Betrachtung zum System $\text{SrO-Cr}_2\text{O}_3\text{-La}_2\text{O}_3$

Das Phasendiagramm des quasiternären Systems $\text{SrO-Cr}_2\text{O}_3\text{-La}_2\text{O}_3$ für 1873 K an Luft wurde von Yokokawa et al. [24] basierend auf geschätzten thermodynamischen Daten berechnet (s. Abb. 7.1). Es gibt, abgesehen von der Existenz der Phase $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CrO}_3$, keine experimentellen Daten zu diesem Diagramm (vgl. Teil 1.2). Abgesehen von den Phasendiagrammen der quasibinären Randsysteme ist dieses Diagramm das einzige bisher in der Literatur veröffentlichte zur Konstitution des Systems $\text{SrO-Cr}_2\text{O}_3\text{-La}_2\text{O}_3$.

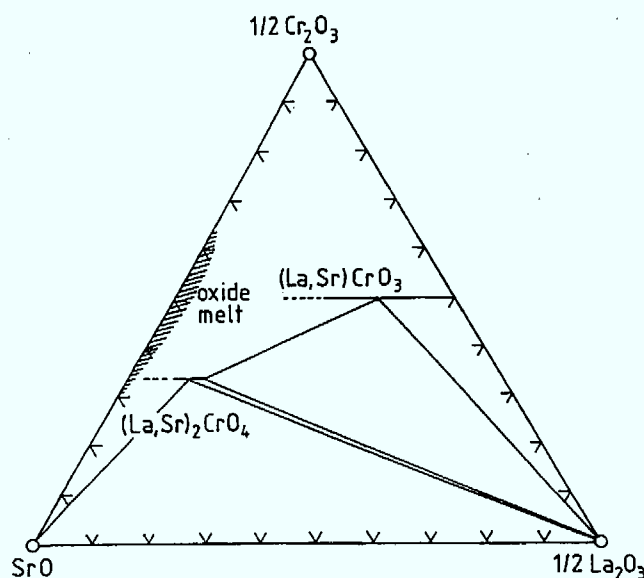


Abb. 7.1: Berechnetes Phasendiagramm des Systems $\text{SrO-Cr}_2\text{O}_3\text{-La}_2\text{O}_3$ für 1873 K an Luft nach Yokokawa et al. [24]

einer Temperatur von 1065 °C bildet sich an Luft die Hydroxyapatitphase Sr₅(CrO₄)₃OH, die sich oberhalb 1065 °C in die Phasen SrO und Sr₃Cr₂O₈ zersetzt. Bei Temperaturen unter 1065 °C reagiert die Phase Sr₃Cr₂O₈ mit Wasserdampf und Sauerstoff. Hierbei bilden sich die Phasen Sr₅(CrO₄)₃OH und SrCrO₄. Zum Zweiphasenraum {Sr₃Cr₂O₈ + SrCrO₄} gehört ein binäres Eutektikum zwischen 69-70 mol% SrO. Für den Zweiphasenraum {SrCrO₄ + Cr₂O₃} liegt kein Eutektikum vor. Die Phase SrCrO₄ schmilzt inkongruent bei 1251 °C an Luft, in dem sie sich zu Cr₂O₃(s) und einer Oxidschmelze zersetzt, wobei Sauerstoff abgegeben wird.

Die Phase Sr₃Cr₂O₈ wurde auch im O₂-freien Stickstoff- oder Argon-Strom durch eine Oxidmischung bei etwa 1000 °C hergestellt [106-109]. Dabei konnte die Oxidkomponente auch in Form eines Hydroxyds oder eines Karbonats eingesetzt werden. Einkristalle dieser Phase wurden unter Argon mit einem CO₂-Laser hergestellt [110].

Die Phase Sr_{2,67}Cr₂O₈ wurde an Luft bei Temperaturen zwischen 1250 °C und 1400 °C hergestellt [111]. Diese Zusammensetzung kann als Defektstruktur von Sr₃Cr₂O₈ verstanden werden. Bei der vollen Besetzung der Strontiumpunktlagen würde die Elementarzelle (Z = 24) 72 Sr-Atome enthalten. Entsprechend der Zusammensetzung Sr_{2,67}Cr₂O₈ fehlen pro Elementarzelle 8 Strontiumatome. Elektronische Leitfähigkeitsuntersuchungen ergaben für diese Kristalle eine n-Leitung [111]. Das Phasendiagramm des Systems SrO-Cr₂O₃ in Gegenwart von Luft läßt keinen Hinweis auf die Existenz der Phase Sr_{2,67}Cr₂O₈ erkennen.

Die Phase SrCr₂O₇ wurde durch Trocknen von SrCr₂O₇·3H₂O bei 150 °C hergestellt [112].

Die Phasen SrCrO₃, Sr₂CrO₄, Sr₃Cr₂O₇ und SrCr₂O₄ existieren bei Sauerstoffdrücken von p(O₂) = 0.21 bar und p(O₂) = 1.02 bar nicht [54,105,119]. Die Phase SrCrO₃ besitzt eine kubische Perowskit-Struktur mit der Wertigkeit Cr⁴⁺. Sie wurde bei 800 °C und einem Druck von 60 - 65 kbar über 1 - 2 Stunden in einem vierflächigen Amboß durch die Reaktion von SrO oder Sr₂CrO₄ mit CrO₂ hergestellt [113]. Die Phase Sr₂CrO₄ (orthorhombische Struktur) kann unter reduzierenden Bedingungen, z.B. in N₂- oder Ar-Strom, hergestellt werden [114-117].

Bei hohen Drücken wandeln sich die Phasen des Systems SrO-Cr₂O₃ in die Ruddlesden-Popper Phasen Sr₂CrO₄ und Sr₃Cr₂O₇ um, die für Cr eine Wertigkeit von 4+ zeigen und eine tetragonale Struktur besitzen. Bei 1000 °C und Drücken von unter 65 kbar liegt die Phase Sr₂CrO₄ mit tetragonaler Struktur vor [54]. Diese Modifikation soll eine tetragonale K₂NiF₄-Struktur besitzen. Die Ruddlesden-Popper Phasen Sr₂CrO₄ und Sr₃Cr₂O₇ wurden bei 1000 °C und einem Druck von 90 kbar hergestellt. Versuche zur Herstellung der Phase Sr₄Cr₃O₁₀ waren unter diesen Bedingungen erfolglos [54].

Die Phase SrCr₂O₄ konnte durch die Reaktion einer Oxidmischung aus SrO und Cr₂O₃ bei Temperaturen von über 2000 °C durch einen Hochfrequenzplasmabrenner hergestellt werden [119].

Tabelle 7.1 zeigt ausgewählte Phasen des quasibinären Systems SrO-Cr₂O₃ und deren Kristallsystem, Raumgruppe und Gitterkonstanten.

Tab. 7.1: Ausgewählte Phasen des quasibinären Systems $\text{SrO-Cr}_2\text{O}_3$ und deren Kristallsystem, Raumgruppe und Gitterkonstanten

Phase	Kristallsystem und Raumgruppe	Gitterkonstante (Å)	Literatur
SrCrO_4	Monoklin $\text{P2}_1/\text{n}$ (14)	$a=7.083$; $b=7.388$; $c=6.771$	JCPDS: 15-356, [106]
$\text{Sr}_3\text{Cr}_2\text{O}_8$	Rhomboedrisch $\text{R}\bar{3}\text{m}$ (166)	$a=5.572$; $c=20.178$	[108]
$\text{Sr}_{2.67}\text{Cr}_2\text{O}_8$	Rhomboedrisch $\text{R}\bar{3}\text{m}$ (166)	$a=11.158$; $c=40.37$	JCPDS: 32-1227
$\text{Sr}_5(\text{CrO}_4)_3\text{OH}$	Hexagonal $\text{P6}_3/\text{m}$ (176)	$a=10.01$; $c=7.435$	JCPDS: 7-835
SrCr_2O_7	Tetragonal $\text{P4}_2/\text{nmc}$ (137)	$a=11.193$; $c=9.48$	JCPDS: 20-1191, [112]
Sr_2CrO_4	Orthorhombisch $\text{P2}_1/\text{nb}$ (33)	$a=10.007$; $b=14.194$; $c=5.809$	JCPDS: 33-1324,
	Tetragonal	$a=3.82$; $c=12.40$	JCPDS: 27-1436, [54]
$\text{Sr}_3\text{Cr}_2\text{O}_7$	Tetragonal	$a=3.82$; $c=20.1$	JCPDS: 27-1435, [54]
SrCr_2O_4	Orthorhombisch	$a=11.643$; $b=5.881$;	[119]
	$\text{D}_{2h}^{13} - \text{Pmmn}$	$c=5.115$	
SrCrO_3	Kubisch	$a=3.818$	JCPDS: 20-1192,
	$\text{Pm}\bar{3}\text{m}$ (221)		[113]

Im binären System $\text{SrO-La}_2\text{O}_3$ existieren die Phasen $\text{La}_2\text{Sr}_2\text{O}_5$, La_4SrO_7 und $\text{La}_4\text{Sr}_3\text{O}_9$ [120-122]. Die Phasen $\text{La}_2\text{Sr}_2\text{O}_5$ und La_4SrO_7 wurden durch Auslagerung über 2 - 5 h in strömendem Argon bei 1500 °C - 1900 °C hergestellt [120]. Die Phase $\text{La}_4\text{Sr}_3\text{O}_9$ bildet sich in einem schmalen Temperaturbereich von 1860 °C bis 1900 °C. Sie kristallisiert monoklin ($a = 11.657$ Å, $b = 7.348$ Å; $c = 13.471$ Å; Raumgruppe: $\text{C}_s^4\text{-C}_c$) und ist bei Temperaturen oberhalb 1900 °C bereits geschmolzen [121,122].

7.2 Durchführung der Messungen

7.2.1 Phasenuntersuchungen

Für die Untersuchungen zum Phasendiagramm des Systems $\text{SrO-Cr}_2\text{O}_3\text{-La}_2\text{O}_3$ wurden Mischungen mit definierten Anteilen von La-, Sr- und Cr-Oxiden bei 1223 K und 1873 K an Luft bzw. unter Vakuum ausgelagert und anschließend abgeschreckt (s. Teil 3.3). Für die Phasenuntersuchungen an Luft und unter Vakuum wurden 35 bzw. 37 Proben unterschiedlicher Zusammensetzung über Nitratlösungen hergestellt (s. Teil 4). Im Anhang 2.1 und 2.2 sind die Zusammensetzungen der Proben angegeben. Die abgeschreckten Proben wurden mit dem Röntgendiffraktometer, der Elektronenstrahl-Mikrosonde und durch chemische Analyse

charakterisiert. Zusätzlich erfolgte eine chemische Analyse an ausgewählten Proben, um die Änderung ihrer Zusammensetzung während des Auslagerns im Ofen zu überprüfen.

7.2.2 Verdampfungsuntersuchungen

Das für die Verdampfungsuntersuchungen verwendete System Massenspektrometer-Knudsenzelle und die eingesetzten Knudsenzellen sind in Teil 3.1 beschrieben.

Tabelle 7.2 zeigt eine Übersicht der an Proben des Systems $\text{SrO-Cr}_2\text{O}_3\text{-La}_2\text{O}_3$ durchgeführten Verdampfungsuntersuchungen. Der Temperaturbereich der Messungen, die Zahl der Meßpunkte, die Nr. der Messung und die im Anhang 2.2 angegebene Proben-Nr. sind aufgelistet. Die Zusammensetzungen der Proben entsprechen den Perowskiten $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CrO}_3$ ($x = 0 - 0.3$) und den zu ihnen benachbarten Phasenräumen. Die Proben wurden durch die in Teil 4 beschriebene Methode präpariert, wobei die abschließende Kalzination bei 1673 K über 10 h erfolgte. Die $\text{Cr}_2\text{O}_3(\text{s})$ als zweite Phase enthaltenden Proben konnten bei Temperaturen zwischen 1716 K bis 2040 K gemessen werden (s. Tab. 7.2). Die Untersuchungen der übrigen Proben erfolgten im Temperaturbereich von 1770 K bis 2215 K.

Tab. 7.2: Übersicht der an Proben des Systems $\text{SrO-Cr}_2\text{O}_3\text{-La}_2\text{O}_3$ durchgeführten Verdampfungsuntersuchungen (x = Sr-Gehalt im Perowskit $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CrO}_3$, ΔT = Temperaturbereich der Messungen, n = Zahl der Meßpunkte)

Nr. der Messung	Proben-Nr. in Anhang 2.2	Phasenzusammensetzung nach der Verdampfungsmessung	x	$\Delta T/\text{K}$	n
1	2	$\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CrO}_3$	0.10	1908-2127	13
2	2	"	0.10	1926-2049	7
3	3	"	0.14	1770-2069	20
4	3	"	0.15	1787-2090	18
5	4	"	0.20	1866-2101	14
6	5	"	0.22	1818-2072	18
7	5	"	0.22	1786-2091	25
8	5	"	0.24	1877-2215	17
9	6	"	0.30	1840-2081	15
10	10	$\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CrO}_3 + \text{La}_2\text{O}_3$	0.11	1768-2088	21
11	10	"	0.11	1799-2115	14
12	9	$\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CrO}_3$	0.15	1891-2160	15
13	19	$\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CrO}_3 + \text{R.P.}^{\text{a)}$	0.18	1908-2085	11
14	8	$\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CrO}_3$	0.20	1827-2072	18
15	8	$\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CrO}_3$	0.20	1819-2103	20
16	9	$\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CrO}_3 + \text{Cr}_2\text{O}_3$	0.17	1716-1981	17
17	8	"	0.22	1759-2040	18

^{a)} R.P. : Ruddlesden-Popper Phase

Bei den Verdampfungsuntersuchungen wurde zu Beginn die höchste Temperatur der jeweiligen Messung eingestellt, dann wurde die Meßtemperatur schrittweise erniedrigt. Am Ende einer jeden Messung wurden 3 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 und chemische Analysen charakterisiert. Die nach diesen Messungen vorliegenden Phasenzusammensetzungen und der Sr-Gehalt im Perowskit sind in Tab. 7.2 angegeben.

7.3 Ergebnisse

7.3.1 Phasendiagramm des Systems $\text{SrO-Cr}_2\text{O}_3\text{-La}_2\text{O}_3$

7.3.1.1 Phasenuntersuchungen bei 1223 K an Luft

Die chemischen Zusammensetzungen der Proben für die Phasenuntersuchungen zum System $\text{SrO-Cr}_2\text{O}_3\text{-La}_2\text{O}_3$ bei 1223 K an Luft ($p(\text{O}_2) = 0.21$ bar) und die in den abgeschreckten Proben vorliegenden Phasen sind in Anhang 2.1 tabelliert. Abbildung 7.3 zeigt das im Laufe dieser Arbeit erstellte Phasendiagramm des Systems $\text{SrO-Cr}_2\text{O}_3\text{-La}_2\text{O}_3$. Die Bedingungen des Phasendiagramms (1223 K und Luft) gelten beim Betrieb einer Hochtemperatur-Brennstoffzelle für die kathodische Seite.

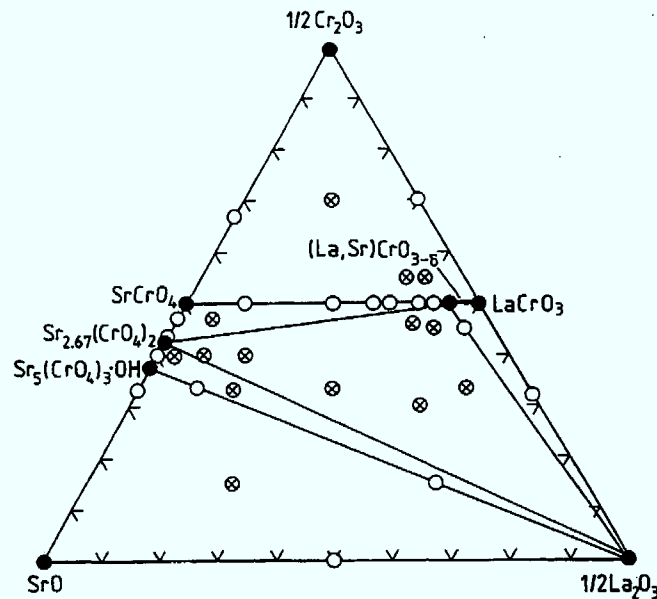


Abb. 7.3: Phasendiagramm des Systems $\text{SrO-Cr}_2\text{O}_3\text{-La}_2\text{O}_3$ bei 1223 K an Luft ($p(\text{O}_2) = 0.21$ bar) (● einphasig, ○ zweiphasig, ⊗ dreiphasig)

Der in Abb. 7.3 dargestellte isotherme Schnitt zeigt das Vorliegen von vier Oxidphasen, den Perowskit $(\text{La,Sr})\text{CrO}_3$, SrCrO_4 , $\text{Sr}_{2,67}\text{Cr}_2\text{O}_8$ und die Hydroxyapatitphase $\text{Sr}_5(\text{CrO}_4)_3\text{OH}$. Hierbei existieren Zwei- und Dreiphasenfelder mit unterschiedlichen Phasen. Die Perowskitphase koexistiert mit Cr_2O_3 und Strontiumchromat SrCrO_4 im Cr_2O_3 -reichen Bereich des Phasendiagramms. Im Cr_2O_3 -armen Bereich ist die Perowskitphase im Gleichgewicht mit La_2O_3 . Die Phasen SrCrO_4 und $\text{Sr}_{2,67}\text{Cr}_2\text{O}_8$ können mit der Perowskitphase im SrO -reichen Bereich koexistieren.

Nach dem Abschrecken erfolgte eine chemische Analyse an ausgewählten Proben, um eine mögliche Änderung der chemischen Zusammensetzung während des Auslagerns zu überprüfen. Die ausgewählten Proben gehörten verschiedenen Phasenfeldern an. Die so bestimmte chemische Zusammensetzung der abgeschreckten Proben ist in Tab. 7.4 angegeben. Zusätzlich sind die koexistierenden Phasen, die in Anhang 2.1 angegebene Proben-Nr. und die durch Einwiegen vorgegebene Zusammensetzung der Proben aufgelistet.

Tab. 7.4: Chemische Zusammensetzung von den bei 1223 K an Luft abgeschreckten Proben in At.%

Koexistierende Phasen	Proben-Nr.	Zusammensetzung nach Einwaage			Analysenwert ^{*)}		
		La	Sr	Cr	La	Sr	Cr
$(\text{La,Sr})\text{CrO}_3$, SrCrO_4 , Cr_2O_3	9	15	15	70	15.2	21.3	63.5
$\text{Sr}_5(\text{CrO}_4)_3\text{OH}$, La_2O_3 , SrO	16	25	60	15	26.0	58.5	15.5

^{*)} Relativer Fehler = $\pm 3 \%$

Die Cr_2O_3 enthaltende Probe (Proben-Nr. 9) und die SrO enthaltende Probe (Proben-Nr. 16) zeigen einen leichten Chrom- bzw. Strontiummangel gegenüber den vorgegebenen Zusammensetzungen nach der Einwaage. Die beobachtete Änderung der chemischen Zusammensetzungen führt nicht zu Änderungen bezüglich der Art der in den Proben bei 1223 K an Luft vorliegenden koexistierenden Phasen.

Eine Mischkristallbildung ist im System $\text{SrO-Cr}_2\text{O}_3\text{-La}_2\text{O}_3$ nur für die Perowskitphase $(\text{La,Sr})\text{CrO}_3$ zu beobachten. Diese Phase liegt auf der Verbindungsline LaCrO_3 - SrCrO_4 vor. Ihr Zusammensetzungsbereich ist im isothermen Schnitt (Abb. 7.3) gekennzeichnet. Zur Bestimmung dieses Bereichs wurden Proben bei 1223 K über 120 h ausgelagert.

Perowskite des Typs $(\text{La,Sr})\text{CrO}_3$ zeigen nur eine begrenzte Löslichkeit für Sr. Zur Bestimmung der Löslichkeitsgrenze wurde eine Probe mit der Zusammensetzung $\text{La}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{CrO}_3$ (s. Proben-Nr. 7 in Anhang 2.1) ausgelagert, abgeschreckt und anschließend durch Röntgenbeugungsuntersuchungen und Mikrobereichsanalytik mit der Elektronenstrahl-Mikrosonde charakterisiert. Die Röntgenbeugungsuntersuchungen zeigten das Vorliegen der beiden Phasen $(\text{La,Sr})\text{CrO}_3$ und SrCrO_4 (s. Abb. 7.4). Mit der Elektronenstrahl-Mikrosonde ergab

sich die chemische Zusammensetzung der Perowskitphase zu $(\text{La}_{0.91\pm0.02}\text{Sr}_{0.10\pm0.02})\text{Cr}_{0.99\pm0.01}\text{O}_3$. Als Mittelwert aus vier Analysen der Perowskitphase resultiert die Löslichkeitsgrenze von Sr in $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CrO}_3$ bei 1223 K an Luft zu $x = 0.10 \pm 0.02$.

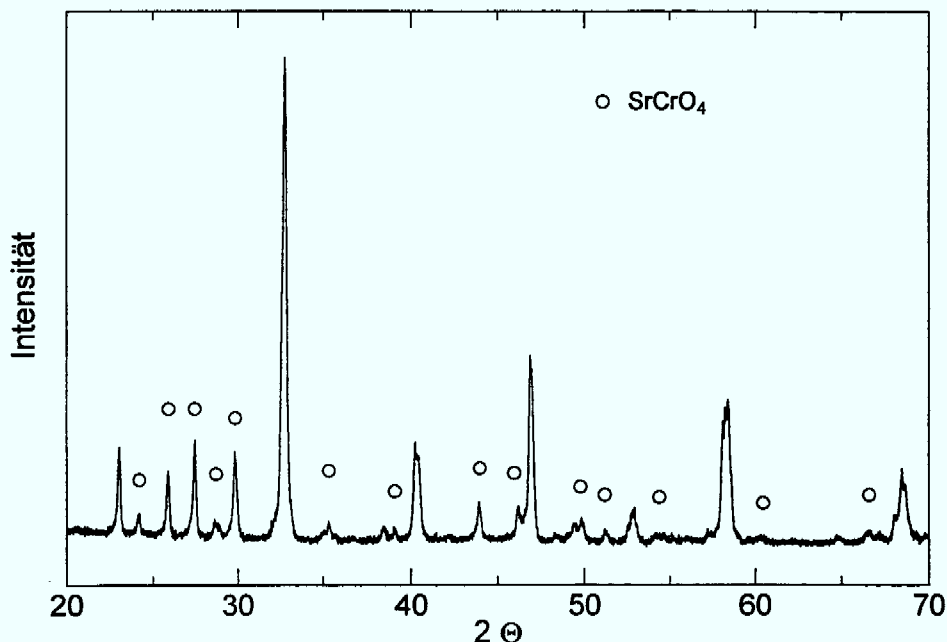


Abb. 7.4: Röntgenbeugungsdiagramm der abgeschreckten Probe mit der chemischen Zusammensetzung $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{CrO}_3$ (Probe Nr. 7 in Anhang 2.1) nach dem Auslagern an Luft bei 1223 K

Bei den Untersuchungen konnte die Phase $\text{Sr}_{2.67}\text{Cr}_2\text{O}_8$ nachgewiesen werden (s. Abb. 7.3 und Anhang 2.1). Die Bildung dieser Phase im System $\text{SrO-Cr}_2\text{O}_3$ an Luft stimmt mit den Ergebnissen von Hartl und Braungart [111] überein, steht jedoch im Widerspruch zum Phasendiagramm nach Negas und Roth [105], das die Phase $\text{Sr}_3\text{Cr}_2\text{O}_8$ aufweist. Es gibt hier keinen Hinweis auf die Existenz der Phase $\text{Sr}_{2.67}\text{Cr}_2\text{O}_8$ (vgl. Teil 7.1). Zur Klärung dieses Widerspruchs erfolgte die Präparation einer Probe mit der chemischen Zusammensetzung $\text{Sr}_3\text{Cr}_2\text{O}_8$ und von Proben, die mit der Phase $\text{Sr}_3\text{Cr}_2\text{O}_8$ nach dem Phasendiagramm von Negas und Roth im Gleichgewicht stehen. Das Ergebnis der Phasenuntersuchungen zeigt Abb. 7.3 und ist in Anhang 2.1 angegeben: Die Probe der Zusammensetzung $\text{Sr}_3\text{Cr}_2\text{O}_8$ (Proben-Nr. 33 in Anhang 2.1) war nicht einphasig, sondern sie enthält die Phasen $\text{Sr}_{2.67}\text{Cr}_2\text{O}_8$ und $\text{Sr}_5(\text{CrO}_4)_3\text{OH}$. Die Probe mit der Zusammensetzung $\text{Sr}_{2.67}\text{Cr}_2\text{O}_8$ (Proben-Nr. 32 in Anhang 2.1) wurde bei 1223 K über 70 h und 120 h an Luft ausgelagert und anschließend abgeschreckt. Das Ergebnis der an den abgeschreckten Proben durchgeführten Phasenanalysen war unabhängig von der Auslagerungszeit. Abbildung 7.5 zeigt als Beispiel das nach einer Auslagerungszeit von 120 h erhaltene Röntgenbeugungsdiagramm. Die Reflexe sind in Anhang 2.3 tabelliert und konnten der Phase $\text{Sr}_{2.67}\text{Cr}_2\text{O}_8$ (JCPDS File 32-1227) zugeordnet werden.

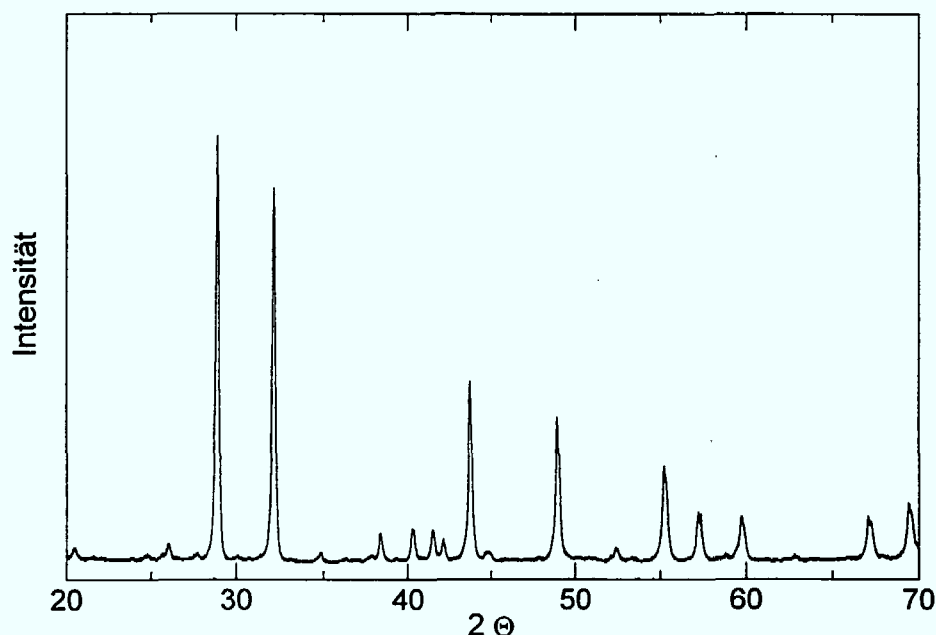


Abb. 7.5: Röntgenbeugungsdiagramm der abgeschreckten Probe mit einer Zusammensetzung $\text{Sr}_{2.67}\text{Cr}_2\text{O}_8$ (Probe Nr. 32 in Anhang 2.1) nach dem Auslagern bei 1223 K über 120 h an Luft

In der JCPDS-Kartei gibt es keine Daten über die Phase $\text{Sr}_3\text{Cr}_2\text{O}_8$. Die quantitative Analyse zur chemischen Zusammensetzung dieser Phase erfolgte mit der Elektronenstrahl-Mikrosonde. Aus getrennt voneinander durchgeführten Analysen resultierte die Zusammensetzung $\text{Sr}_{2.667 \pm 0.024}\text{Cr}_{2.003 \pm 0.024}\text{O}_8$. Dies stimmt gut mit der von Hartl und Braungart [111] angegebenen Zusammensetzung überein.

7.3.1.2 Phasenuntersuchungen bei 1873 K unter Vakuum

Die chemische Zusammensetzung der Proben, die zur Bestimmung des Phasendiagramms des Systems $\text{SrO-Cr}_2\text{O}_3\text{-La}_2\text{O}_3$ bei 1873 K unter Vakuum ($p(\text{O}_2) \sim 10^{-9}$ bar) präpariert wurden, ist im Anhang 2.2 angegeben. Abbildung 7.6 zeigt das erhaltene Phasendiagramm.

Die Bedingungen des Phasendiagramms (Vakuum, $p(\text{O}_2) \sim 10^{-9}$ bar und 1873 K) entsprechen denen der massenspektrometrischen Verdampfungsuntersuchungen, deren Ergebnisse in Teil 7.3.2 berichtet werden. Das in Abb. 7.6 gezeigte Phasendiagramm ist für die Deutung der Ergebnisse von den Verdampfungsuntersuchungen notwendig. Darüber hinaus ist es auch von direkter praktischer Bedeutung für Hochtemperatur-Brennstoffzellen, da an der anodischen Seite reduzierende Bedingungen ($p(\text{O}_2) = 10^{-14} - 10^{-16}$ bar) vorliegen.

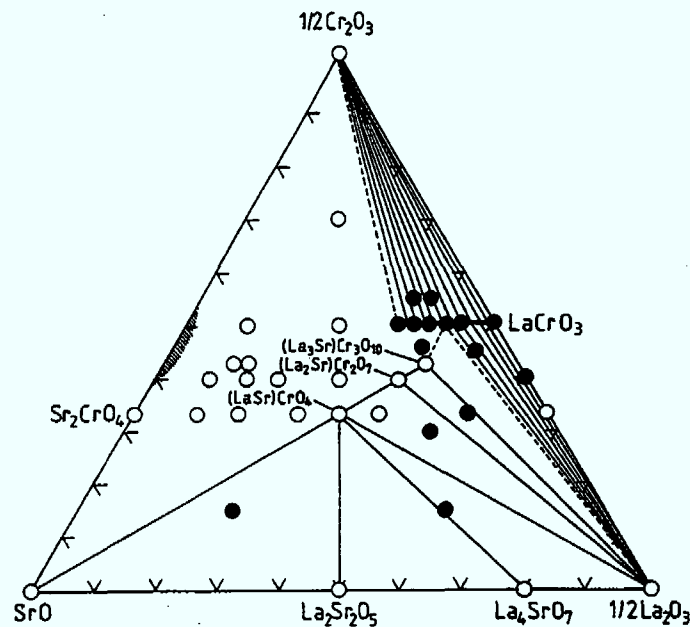


Abb. 7.6: Phasendiagramm des Systems $\text{SrO-Cr}_2\text{O}_3\text{-La}_2\text{O}_3$ bei 1873 K unter reduzierenden Bedingungen (Vakuum, $p(\text{O}_2) \sim 10^{-9}$ bar; ○- Phasenanalyse, ●- Phasenanalyse und Verdampfungsuntersuchung)

Das Phasendiagramm in Abb. 7.6 zeigt das Vorliegen von vier quasiternären Oxidphasen: die Perowskitphase $(\text{La,Sr})\text{CrO}_3$ sowie die drei Ruddlesden-Popper Phasen $(\text{LaSr})\text{CrO}_4$, $(\text{La}_2\text{Sr})\text{Cr}_2\text{O}_7$ und $(\text{La}_3\text{Sr})\text{Cr}_3\text{O}_{10}$. In Zweiphasengebieten sind Konoden eingezeichnet. Die quasibinären Randsysteme zeigen das Vorliegen unterschiedlicher Phasen. Dies sind die Perowskitphase LaCrO_3 im System $\text{Cr}_2\text{O}_3\text{-La}_2\text{O}_3$, die Phasen $\text{La}_2\text{Sr}_2\text{O}_5$ und La_4SrO_7 im System $\text{SrO-La}_2\text{O}_3$ sowie die Phase Sr_2CrO_4 und eine nicht identifizierte Phase im System $\text{SrO-Cr}_2\text{O}_3$. Die in zwei Proben vorliegenden Phasen Sr_2CrO_4 bzw. LaSrCrO_4 konnten auch nach Auslagerung bei 1223 K über 100 h unter Vakuum beobachtet werden.

Zur Bestimmung der Gitterparameter wurden die zwei Proben mit den Zusammensetzungen Sr_2CrO_4 und LaSrCrO_4 ebenfalls bei 1873 K für 10 h im Vakuum ausgelagert und anschließend abgeschreckt. Hierbei wurde das Pulver über den 2θ -Winkelbereich von $20 - 70^\circ$ gemessen (Abb. 7.7). Die sich ergebenden Reflexe sind in Anhang 2.4 und 2.5 aufgelistet. Die Phasen Sr_2CrO_4 und LaSrCrO_4 konnten mit Hilfe der JCPDS-Dateien (File 33-1324 und 42-480) einer orthorhombischen bzw. einer tetragonalen Struktur zugeordnet werden. Da es keine Daten über die Phase LaSrCrO_4 in der JCPDS-Kartei gibt, wurde die tetragonale Struktur der Verbindung Sr_2FeO_4 (JCPDS File 42-480) zugrunde gelegt. Tabelle 7.5 zeigt die erhaltenen Ergebnisse.

Die bestimmten Gitterparameter stehen damit in guter Übereinstimmung zu den Literaturwerten. Die in Tab. 7.1 gezeigte tetragonale Verbindung Sr_2CrO_4 besitzt die Gitterkonstanten $a = 3.82 \text{ \AA}$, $c = 12.40 \text{ \AA}$. Die tetragonalen Verbindungen Sr_2CrO_4 und LaSrCrO_4

besitzen eine K_2NiF_4 -Struktur. Die im Rahmen dieser Arbeit ermittelten Gitterkonstanten der Verbindung LaSrCrO_4 sind etwas größer als die der Verbindung Sr_2CrO_4 .

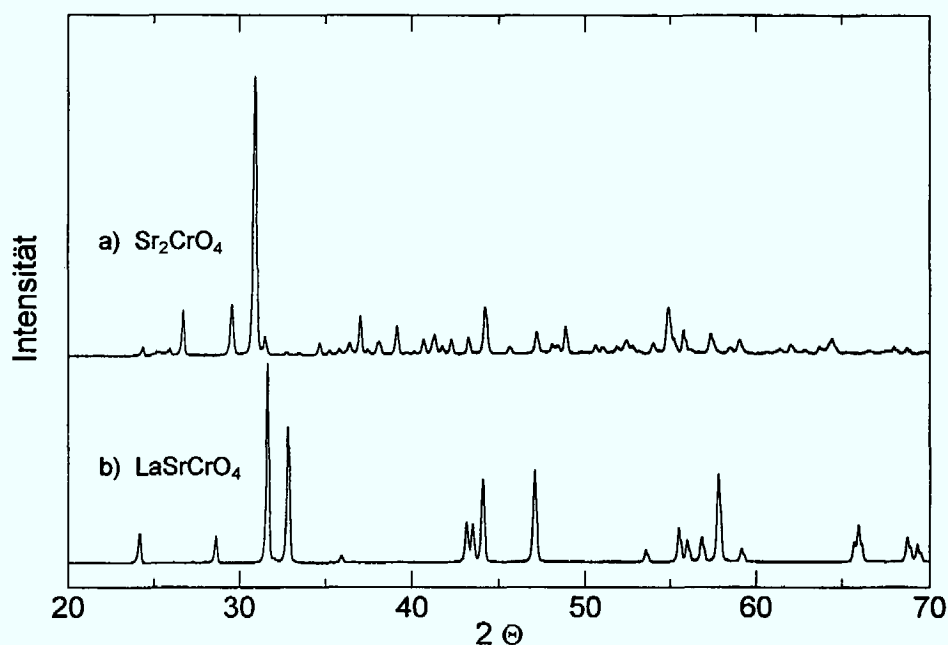


Abb. 7.7: Röntgenbeugungsdiagramme von zwei Proben mit den Zusammensetzungen a) Sr_2CrO_4 und b) LaSrCrO_4

Tab. 7.5: Gitterparameter und Kristallstruktur der Phasen Sr_2CrO_4 und LaSrCrO_4

Phase	Kristallstruktur	Gitterkonstante ($\text{\AA}$) und Zellvolumen ($\text{\AA}^3$)	Literaturwerte
Sr_2CrO_4	Orthorhombisch	$a = 10.0007 \pm 0.0032$ $b = 14.1842 \pm 0.0060$ $c = 5.8031 \pm 0.0006$ $V = 823.19 \pm 0.56$	$a = 10.007(2)^{\text{a)}}$ $b = 14.194(3)^{\text{a)}}$ $c = 5.809(1)^{\text{a)}}$
LaSrCrO_4	Tetragonal	$a = 3.8590 \pm 0.0004$ $c = 12.4823 \pm 0.0100$ $V = 185.89 \pm 0.19$	$a = 3.84^{\text{b)}}$ $c = 12.52^{\text{b)}}$

a) JCPDS File 33-1324, b) [103]

Wie bei den Untersuchungen zum Phasendiagramm an Luft wurden für die Ermittlung des Phasendiagrammes unter Vakuum auch chemische Analysen von ausgewählten Proben durch-

geführt, um die Änderung der chemischen Zusammensetzung von Proben während des Auslagerns zu überprüfen. Die Proben gehörten unterschiedlichen Phasenräumen an. Tabelle 7.6 zeigt die nach dem Abschrecken erhaltenen Analysenergebnisse im Vergleich zu den durch die Einwaage vorgegebenen Zusammensetzungen. Zusätzlich ist die Phasenzusammensetzung der unterschiedlichen Proben und die in Anhang 2.2 angegebenen Proben-Nr. aufgelistet. Lediglich die SrO enthaltende Probe Nr. 16 zeigt für den SrO-Gehalt eine Änderung der chemischen Zusammensetzung, die außerhalb des Fehlers der Analyse liegt. Die Zusammensetzung der Proben wurden so ausgewählt, daß geringe Änderungen der Zusammensetzung nicht zum Verlassen des zu untersuchenden Phasenraumes führen.

Tab. 7.6: Chemische Zusammensetzung von den nach dem Auslagern bei 1873 K im Vakuum ($p(\text{O}_2) \sim 10^{-9}$ bar) abgeschreckten Proben in At.%

Koexistierende Phasen	Proben-Nr.	Vorgegebene Zusammensetzung			Analysenwert ^{*)}		
		La	Sr	Cr	La	Sr	Cr
(La,Sr)CrO ₃ , Cr ₂ O ₃ , N.P.	22	15	15	70	15.0	16.5	68.5
(La,Sr)CrO ₃ , Cr ₂ O ₃	8	35	10	55	35.1	9.8	55.1
(LaSr)CrO ₄ , (La ₂ Sr)Cr ₂ O ₇ , La ₂ O ₃	12	50	20	30	50.5	19.5	30.0
(LaSr)CrO ₄ , La ₂ Sr ₂ O ₅ , SrO	16	25	60	15	27.5	56.5	16.0

*) Relativer Fehler = $\pm 3 \%$

Wie bereits erwähnt, liegt im binären System $\text{SrO-Cr}_2\text{O}_3$ die orthorhombische Phase Sr_2CrO_4 vor. Diese Phase konnte auch bei den Untersuchungen zum ternären System oft beobachtet werden. Ein zwei- oder dreimaliges gutes Durchmischen, gepaart mit einem zwei- oder dreimaligen Auslagern, führte zum Auflösen dieser Phase. Bei der Untersuchung der Phasenbeziehung zwischen Sr_2CrO_4 und Cr_2O_3 im quasibinären System $\text{SrO-Cr}_2\text{O}_3$ oder der analogen Gleichgewichte im quasiternären System, die sich durch geringe Zusätze von SrO ergeben, wurden oft Schwierigkeiten bei der Einstellung des Gleichgewichts beobachtet. Die Zahl der auftretenden Phasen stimmt nicht mit der Phasenregel überein und die chemische Zusammensetzung veränderte sich. Eine Verlängerung der Auslagerungszeit sowie mehrmaliges Auslagern der Proben führte nicht zum Ziel der Gleichgewichtseinstellung.

Zur qualitativen Bestimmung der mit dem Röntgendiffraktometer erhaltenen Reflexe erfolgte der Vergleich mit den Werten der JCPDS-Datei. Die chemische Zusammensetzung der unterschiedlichen Phasen wurde mit der Elektronenstrahl-Mikrosonde bestimmt. Hierbei wurden z.B. die Konzentrationen von La und Sr im Vergleich zu Cr sowie die Konzentration von La im Vergleich zu Sr ermittelt.

Um die Meßgenauigkeit von der Analyse mit der Elektronenstrahl-Mikrosonde zu überprüfen, erfolgte die Untersuchung der Perowskite $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{CrO}_3$ und $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{CrO}_3$, deren

Zusammensetzung durch die Einwaage bestimmt ist. Aus 7 bzw. 4 durchgeführten Analysen resultierten für die Zusammensetzung die Mittelwerte $(\text{La}_{0.89\pm0.008}\text{Sr}_{0.11\pm0.005})\text{Cr}_{1.00\pm0.004}\text{O}_3$ und $(\text{La}_{0.793\pm0.005}\text{Sr}_{0.205\pm0.01})\text{Cr}_{0.993\pm0.005}\text{O}_3$. Diese Analysenwerte stimmen innerhalb der angegebenen Fehlergrenzen mit der Einwaage überein.

Tabelle 7.7 zeigt eine Zusammenstellung der chemischen Zusammensetzungen von Phasen, die mit Hilfe der Elektronenstrahl-Mikrosonde bestimmt wurden. Die angegebenen Zusammensetzungen sind Mittelwerte. Die Zahl der Einzelanalysen zu ihrer Bestimmung sowie die Proben-Nr. sind ebenfalls in Tab. 7.7 angegeben.

Tab. 7.7: Mit der Elektronenstrahl-Mikrosonde bestimmte chemische Zusammensetzung der in unterschiedlichen Proben koexistierenden Phasen sowie die Proben-Nr. und die Zahl der an unterschiedlichen Stellen der Probe durchgeführten Einzelanalysen

Proben-Nr.	Koexistierende Phasen	Zahl der Einzelanalysen
7	$(\text{La}_{0.73\pm0.02}\text{Sr}_{0.31\pm0.02})\text{Cr}_{0.98\pm0.01}\text{O}_3$,	6
	$(\text{La}_{0.13\pm0.03}\text{Sr}_{0.88\pm0.03})_4\text{Cr}_{3.00\pm0.01}\text{O}_{10}$,	8
	$\text{Sr}_{1.02\pm0.01}\text{Cr}_{1.99\pm0.01}\text{O}_4$	5
11	$(\text{La}_{0.74\pm0.01}\text{Sr}_{0.26\pm0.01})_4\text{Cr}_{3.00\pm0.01}\text{O}_{10}$,	3
	$(\text{La}_{0.69\pm0.01}\text{Sr}_{0.31\pm0.01})_3\text{Cr}_{2.00\pm0.01}\text{O}_7$,	3
	La_2O_3	3
12	$(\text{La}_{0.64\pm0.01}\text{Sr}_{0.40\pm0.01})_3\text{Cr}_{2.00\pm0.01}\text{O}_7$,	2
	$(\text{La}_{0.56\pm0.01}\text{Sr}_{0.43\pm0.01})_2\text{Cr}_{1.00\pm0.01}\text{O}_4$,	3
	La_2O_3	6
14	$(\text{La}_{0.49\pm0.01}\text{Sr}_{0.52\pm0.01})_2\text{Cr}_{0.99\pm0.01}\text{O}_4$	4
19	$(\text{La}_{0.79\pm0.01}\text{Sr}_{0.23\pm0.01})\text{Cr}_{0.99\pm0.01}\text{O}_3$,	2
	$(\text{La}_{0.70\pm0.01}\text{Sr}_{0.30\pm0.01})_4\text{Cr}_{2.99\pm0.01}\text{O}_{10}$,	2
	$(\text{La}_{0.64\pm0.01}\text{Sr}_{0.39\pm0.01})_3\text{Cr}_{2.00\pm0.01}\text{O}_7$	2
25	$(\text{La}_{0.24\pm0.02}\text{Sr}_{0.76\pm0.02})_3\text{Cr}_{1.99\pm0.02}\text{O}_7$,	5
	$\text{Sr}_{1.06}\text{Cr}_{1.94}\text{O}_4$	5
33	$\text{Sr}_{4.03}\text{Cr}_{2.98}\text{O}_{10}$,	7
	$\text{Sr}_{1.05}\text{Cr}_{1.95}\text{O}_4$	5
36	$\text{Sr}_{2.09}\text{Cr}_{0.92}\text{O}_4$,	6
	$\text{Sr}_{1.07}\text{Cr}_{1.94}\text{O}_4$,	5
	$\text{Sr}_{4.06}\text{Cr}_{2.94}\text{O}_{10}$	4
37	$\text{Sr}_{2.01\pm0.01}\text{Cr}_{0.99\pm0.01}\text{O}_4$	3

Die Perowskitphase $(\text{La,Sr})\text{CrO}_3$ bildet einen Mischkristall im untersuchten System (vgl. Abb. 7.6). Zur Ermittlung der Löslichkeitsgrenze für Sr in dieser Phase erfolgte die Untersuchung einer Probe mit der chemischen Zusammensetzung $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{CrO}_3$ (s. Probe Nr. 7 in Anhang 2.2). Nach dem Abschrecken konnten mit dem Röntgendiffraktometer die Perowskitphase

$(\text{La,Sr})\text{CrO}_3$ als Hauptbestandteil, eine Ruddlesden-Popper Phase und nicht zuzuordnende Reflexe beobachtet werden. Die mit der Elektronenstrahl-Mikrosonde bestimmte chemische Zusammensetzung der Perowskitphase kann der Tab. 7.7 (Probe Nr. 7) entnommen werden. Demnach ergibt sich die Löslichkeitsgrenze von Sr in $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CrO}_3$ zu $x = 0.31 \pm 0.02$. Dies ist der Mittelwert von sechs Analysen der Perowskitphase. Die abgeschreckte Probe der Zusammensetzung $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{CrO}_3$ ergab sich als einphasig (s. Anhang 2.2). Im Gegensatz hierzu besteht die Probe $\text{La}_{0.65}\text{Sr}_{0.35}\text{CrO}_3$ aus einer Perowskitphase und einer Ruddlesden-Popper Phase.

Die identifizierten Ruddlesden-Popper Phasen lassen sich den Zusammensetzungen $(\text{LaSr})\text{CrO}_4$, $(\text{La}_2\text{Sr})\text{Cr}_2\text{O}_7$ und $(\text{La}_3\text{Sr})\text{Cr}_3\text{O}_{10}$ (vgl. Teil 2.1.1) zuordnen. Nur in einem Fall, der Probe mit der Zusammensetzung $(\text{LaSr})\text{CrO}_4$, gelang es, ein nur aus einer Ruddlesden-Popper Phase bestehendes einphasiges Material herzustellen (s. Abb. 7.7). Die Probe mit einer Zusammensetzung $(\text{La}_2\text{Sr})\text{Cr}_2\text{O}_7$ war zweiphasig, sie enthielt zusätzlich die Ruddlesden-Popper Phase $(\text{LaSr})\text{CrO}_4$. Röntgenbeugungsuntersuchungen der Probe $(\text{La}_3\text{Sr})\text{Cr}_3\text{O}_{10}$ ergaben zusätzlich zu dem Reflex der Ruddlesden-Popper Phase auch solche, die nicht zugeordnet werden konnten (s. Anhang 2.2).

7.3.2 Ionenspezies und Zuordnung der Ionen zu ihren neutralen Vorläufern

Während der Verdampfungsuntersuchungen von Proben des Systems $\text{SrO-Cr}_2\text{O}_3\text{-La}_2\text{O}_3$ konnten die Ionen Cr^+ , CrO^+ , CrO_2^+ , La^+ , LaO^+ , Sr^+ und SrO^+ im Massenspektrum nachgewiesen werden. Die Ionen wurden durch ihre Masse und das Unterbrechen des Molekularstrahles mit dem Abschatter identifiziert (vgl. Teil 3.1.1). Die genannten Ionen konnten, wie in Tab. 7.8 gezeigt, den neutralen Spezies Cr(g) , CrO(g) , $\text{CrO}_2\text{(g)}$, LaO(g) , Sr(g) und SrO(g) zugeordnet werden. Die Bildung und die Zuordnung der Ionen Cr^+ , CrO^+ , CrO_2^+ , La^+ und LaO^+ sind in Teil 6.3.1 beschrieben.

Das Ion Sr^+ wird aus Sr(g) durch einfache Ionisation in der Ionenquelle des Massenspektrometers gebildet. Die Ionen Sr^+ und SrO^+ konnten den neutralen Spezies Sr(g) und SrO(g) zugeordnet werden. Die Zuordnung der in dieser Arbeit beobachteten Ionen Sr^+ und SrO^+ wurde in der Literatur durch die Verdampfung von reinem SrO bei 2100 K und die Einstellung einer Elektronenstoßenergie von 50 eV für die Ionisation studiert [123]. Die dort erhaltenen Ergebnisse stimmen mit den in Tab. 7.8 angegebenen überein. Tabelle 7.8 zeigt als Beispiel die Ionenintensitäten bei unterschiedlichen Temperaturen für Messung Nr. 1 (s. Tab. 7.2).

Tab. 7.8: Ionenintensitäten bei unterschiedlichen Temperaturen in s⁻¹ für Messung 1 und Zuordnung der beobachteten Ionen zu ihren neutralen Vorläufern

T / K	Cr(g)	CrO(g)	CrO ₂ (g)	LaO(g)		Sr(g)	SrO(g)
	Cr ⁺	CrO ⁺	CrO ₂ ⁺	La ⁺	LaO ⁺	Sr ⁺	SrO ⁺
1908	3.97·10 ²	1.03·10 ¹	9.1	1.75·10 ¹	1.68·10 ¹	5.47·10 ²	2.22·10 ¹
1929	5.59·10 ²	2.00·10 ¹	1.44·10 ¹	1.92·10 ¹	3.27·10 ¹	8.62·10 ²	3.55·10 ¹
1944	6.90·10 ²	2.30·10 ¹	1.73·10 ¹	2.63·10 ¹	4.77·10 ¹	1.08·10 ³	5.92·10 ¹
1949	8.18·10 ²	4.01·10 ¹	1.82·10 ¹	2.95·10 ¹	5.13·10 ¹	1.17·10 ³	6.10·10 ¹
1970	1.15·10 ³	4.84·10 ¹	3.13·10 ¹	4.67·10 ¹	7.72·10 ¹	1.50·10 ³	9.31·10 ¹
1994	1.64·10 ³	8.18·10 ¹	4.43·10 ¹	6.74·10 ¹	1.18·10 ²	2.18·10 ³	1.43·10 ²
2016	2.21·10 ³	1.21·10 ²	4.77·10 ¹	1.00·10 ²	1.85·10 ²	2.91·10 ³	2.09·10 ²
2048	3.62·10 ³	2.20·10 ²	1.04·10 ²	1.61·10 ²	3.20·10 ²	4.86·10 ³	4.36·10 ²
2070	5.26·10 ³	3.11·10 ²	1.67·10 ²	2.21·10 ²	5.06·10 ²	6.81·10 ³	6.75·10 ²
2070	4.89·10 ³	3.28·10 ²	1.65·10 ²	2.16·10 ²	4.18·10 ²	5.83·10 ³	6.49·10 ²
2088	7.48·10 ³	5.59·10 ²	2.24·10 ²	3.42·10 ²	6.76·10 ²	9.39·10 ³	9.65·10 ²
2110	1.09·10 ⁴	8.45·10 ²	4.18·10 ²	4.23·10 ²	9.95·10 ²	1.27·10 ⁴	1.57·10 ³
2127	1.29·10 ⁴	1.19·10 ³	5.49·10 ²	5.73·10 ²	1.34·10 ³	1.53·10 ⁴	2.19·10 ³

Es wurden die Intensitäten der häufigsten Ionen im Massenspektrum von Sr und SrO gemessen. Über die bekannte Isotopenhäufigkeitsverteilung von Sr und SrO (s. Anhang 1) wurden die zu jeder Ionensorte gehörenden Intensitäten berechnet. Die Messung und die Berechnung der zu den gasförmigen Spezies Cr(g), CrO(g), CrO₂(g) und LaO(g) gehörenden Ionenintensitäten sind in Teil 6.3.1 beschrieben.

7.3.3 Partialdrücke

Die Partialdrücke p(i) der Spezies i konnten über Gl. (6.1) berechnet werden. Hierbei wurden die in Klammern angegebenen Werte für das Verhältnis der Ionisationsquerschnitte $\sigma(\text{Pt})/\sigma(\text{i})$ für die folgenden Gasspezies (i) verwendet: Cr (1), CrO (0.71), CrO₂ (0.26) und LaO (2.51), O (0.3), O₂ (0.3), Sr (0.73) und SrO (0.52). Die Methode für die Ermittlung der Werte von den relativen Ionisationsquerschnitten für Cr, CrO, CrO₂ und LaO ist in Teil 6.3.2 beschrieben.

Der relative Ionisationsquerschnitt von O₂ resultiert aus dem experimentell ermittelten Verhältnis $\sigma(\text{O})/\sigma(\text{O}_2) = 1.02$ bei 60 eV Elektronenstoßenergie [124] sowie aus dem Querschnittsverhältnis $\sigma(\text{O})/\sigma(\text{Cr}) = 0.30$ [89]. Der relative Ionisationsquerschnitt von Sr wurde aus dem Querschnittsverhältnis $\sigma(\text{SrO})/\sigma(\text{Cr}) = 0.52$ unter Verwendung des in Teil 6.3.2 angegebenen Verhältnisses $\sigma(\text{MO})/\sigma(\text{M}) = 0.71$ berechnet.

Der Wert für $\sigma(\text{SrO})/\sigma(\text{Cr})$ wurde über die bei der Verdampfung von reinem SrO(s) bestimmte Ionenintensität $I(\text{SrO})$ und den SrO-Partialdruck über reinem SrO(s), $p^\circ(\text{SrO})$ [92], berechnet. Die Verdampfung des reinen SrO(s) diente zur Eichung der an reinem Cr₂O₃(s) durchgeführten Verdampfungsuntersuchungen, bei denen die Gleichgewichtskonstante $K_p^\circ(\text{Cr}_2\text{O}_3, 1)$ der Gl. (5.1) ausgewertet wurde. Durch Einsetzen des Druckeichfaktors

$$k = \frac{p^\circ(\text{SrO})}{I(\text{SrO}) \cdot T} \cdot \frac{\sigma(\text{SrO})}{\sigma(\text{Cr})} \quad \text{in} \quad (7.1)$$

$$K_p^\circ(\text{Cr}_2\text{O}_3, 1) = k^2 \cdot K_1(\text{Cr}_2\text{O}_3, 1) \cdot \frac{1}{(p^\circ)^2} \cdot \frac{1}{\sigma(\text{CrO}) \cdot \sigma(\text{CrO}_2)} \quad (7.2)$$

resultierte der relative Ionisationsquerschnitt von SrO. Hierbei gilt:

$$K_I(\text{Cr}_2\text{O}_3, 1) = I(\text{CrO}) \cdot I(\text{CrO}_2). \quad (7.3)$$

Hierbei sind die $I(\text{CrO})$ und $I(\text{CrO}_2)$ die Summe der aus dem Molekül CrO bzw. CrO₂ entstandenen Ionenintensitäten. Für die Druckbestimmung wurde das System Massenspektrometer-Knudsenzelle durch Verdampfen von reinem Pt(s) bei seiner Schmelztemperatur von 2042 K geeicht. Zum Beispiel wurde die Druckkalibrierungskonstante von Messung 1 zu $7.83 \cdot 10^{-9} \text{ Pa} \cdot \text{s} \cdot \text{K}^{-1}$ bestimmt. Unter Verwendung von Gl. (2.3) konnten für jede Meßtemperatur die Partialdrücke ausgewertet werden. Nach der Methode der kleinsten Quadrate konnten Gleichungen für die Partialdrücke für die 17 unabhängigen Messungen ermittelt werden. Die Partialdrücke bei 2000 K wurden für jede der Dampfspezies i berechnet. Tabelle 7.9 zeigt die erhaltenen Ergebnisse zusätzlich zu den Phasenzusammensetzungen der Proben, dem Sr-Gehalt im Perowskit $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CrO}_3$, x , der Anzahl der Meßpunkte, n , und dem Temperaturbereich der Messung, ΔT . Der Sauerstoffpartialdruck $p(\text{O}_2)$ wurde aus der Gleichgewichtskonstante der Reaktion $\text{CrO}(\text{g}) = \text{Cr}(\text{g}) + 1/2 \text{O}_2(\text{g})$ berechnet. Hierbei wurden die im Rahmen dieser Arbeit ermittelten Partialdrücke von Cr(g) und CrO(g) sowie die Werte der Gleichgewichtskonstante dieser Reaktion [93] verwendet. Die erhaltenen Partialdrücke sind in Tab. 7.9 angegeben.

Abbildung 7.8 zeigt als Beispiel im einzelnen das Ergebnis der Partialdruckbestimmung für zwei Proben mit den Zusammensetzungen $\{\text{Cr}_2\text{O}_3 + \text{La}_{0.78}\text{Sr}_{0.22}\text{CrO}_3\}$ und $\text{La}_{0.80}\text{Sr}_{0.20}\text{CrO}_3$ bei unterschiedlichen Temperaturen.

Die Partialdrücke der Cr-Spezies sind hoch im Vergleich zu den sauerstoffhaltigen Spezies. Im Gegensatz hierzu sind die Partialdrücke von LaO und SrO niedriger als die der anderen Oxide.

Tab. 7.9: Phasenzusammensetzungen, Zahl der Meßpunkte, n, Temperaturbereich der Messungen, ΔT , und Partialdrücke über den Proben der Zusammensetzung $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{CrO}_3$ mit unterschiedlichen x bei 2000 K (P = Perowskit, R.P. = Ruddlesden-Popper Phase)

Messung	Phasenzusammensetzung	x	n	$\Delta T / K$	p(i)/Pa bei 2000 K						
					Cr	CrO	CrO ₂	Sr	SrO	LaO	O ₂
1	P	0.10	13	1908 - 2127	$2.85 \cdot 10^{-2}$	$1.96 \cdot 10^{-3}$	$3.01 \cdot 10^{-3}$	$5.21 \cdot 10^{-2}$	$5.12 \cdot 10^{-3}$	$8.21 \cdot 10^{-4}$	$4.35 \cdot 10^{-5}$
2	P	0.10	7	1926 - 2049	$3.09 \cdot 10^{-2}$	$1.97 \cdot 10^{-3}$	$2.99 \cdot 10^{-3}$	$5.59 \cdot 10^{-2}$	$5.31 \cdot 10^{-3}$	$8.50 \cdot 10^{-4}$	$3.73 \cdot 10^{-5}$
3	P	0.14	20	1770 - 2069	$1.76 \cdot 10^{-2}$	$2.12 \cdot 10^{-3}$	$4.46 \cdot 10^{-3}$	$5.33 \cdot 10^{-2}$	$5.35 \cdot 10^{-3}$	$7.33 \cdot 10^{-4}$	$1.33 \cdot 10^{-4}$
4	P	0.15	18	1787 - 2090	$5.79 \cdot 10^{-2}$	$4.56 \cdot 10^{-3}$	$6.11 \cdot 10^{-3}$	$8.54 \cdot 10^{-2}$	$6.54 \cdot 10^{-3}$	$1.08 \cdot 10^{-4}$	$5.68 \cdot 10^{-5}$
5	P	0.20	14	1866 - 2101	$9.07 \cdot 10^{-2}$	$6.63 \cdot 10^{-3}$	$7.63 \cdot 10^{-3}$	$9.24 \cdot 10^{-2}$	$7.38 \cdot 10^{-3}$	$3.13 \cdot 10^{-4}$	$4.90 \cdot 10^{-5}$
6	P	0.22	18	1818 - 2072	$3.65 \cdot 10^{-2}$	$5.27 \cdot 10^{-3}$	$1.11 \cdot 10^{-2}$	$6.39 \cdot 10^{-2}$	$8.09 \cdot 10^{-3}$	$2.59 \cdot 10^{-4}$	$1.92 \cdot 10^{-4}$
7	P	0.22	25	1786 - 2091	$3.60 \cdot 10^{-2}$	$5.13 \cdot 10^{-3}$	$9.93 \cdot 10^{-3}$	$6.75 \cdot 10^{-2}$	$7.39 \cdot 10^{-3}$	$2.80 \cdot 10^{-4}$	$1.88 \cdot 10^{-4}$
8	P	0.24	17	1877 - 2215	$3.29 \cdot 10^{-2}$	$3.15 \cdot 10^{-3}$	$4.97 \cdot 10^{-3}$	$4.88 \cdot 10^{-2}$	$2.02 \cdot 10^{-3}$	-	$8.41 \cdot 10^{-5}$
9	P	0.30	15	1840 - 2081	$7.68 \cdot 10^{-2}$	$1.22 \cdot 10^{-2}$	$2.62 \cdot 10^{-2}$	$6.33 \cdot 10^{-2}$	$5.11 \cdot 10^{-3}$	$7.82 \cdot 10^{-5}$	$2.34 \cdot 10^{-4}$
10	P + La ₂ O ₃	0.11	21	1768 - 2088	$9.14 \cdot 10^{-3}$	$1.24 \cdot 10^{-3}$	$3.14 \cdot 10^{-3}$	$5.74 \cdot 10^{-2}$	$4.50 \cdot 10^{-3}$	$1.07 \cdot 10^{-3}$	$1.67 \cdot 10^{-4}$
11	P + La ₂ O ₃	0.11	14	1799 - 2115	$1.02 \cdot 10^{-2}$	$1.24 \cdot 10^{-3}$	$3.27 \cdot 10^{-3}$	$5.31 \cdot 10^{-2}$	$3.72 \cdot 10^{-3}$	$1.12 \cdot 10^{-3}$	$1.36 \cdot 10^{-4}$
12	P	0.15	15	1891 - 2160	$3.10 \cdot 10^{-2}$	$3.02 \cdot 10^{-3}$	$5.39 \cdot 10^{-3}$	$7.93 \cdot 10^{-2}$	$9.69 \cdot 10^{-3}$	$8.23 \cdot 10^{-4}$	$8.74 \cdot 10^{-5}$
13	P + R.P.	0.18	11	1908 - 2085	$6.40 \cdot 10^{-2}$	$4.88 \cdot 10^{-3}$	$9.11 \cdot 10^{-3}$	$2.19 \cdot 10^{-1}$	$8.48 \cdot 10^{-3}$	$6.80 \cdot 10^{-4}$	$5.34 \cdot 10^{-5}$
14	P	0.20	18	1827 - 2072	$6.16 \cdot 10^{-2}$	$8.38 \cdot 10^{-3}$	$1.40 \cdot 10^{-2}$	$9.15 \cdot 10^{-2}$	$7.64 \cdot 10^{-3}$	$5.12 \cdot 10^{-4}$	$1.70 \cdot 10^{-4}$
15	P	0.20	20	1819 - 2103	$4.62 \cdot 10^{-2}$	$6.33 \cdot 10^{-3}$	$1.12 \cdot 10^{-2}$	$8.85 \cdot 10^{-2}$	$7.57 \cdot 10^{-3}$	$6.55 \cdot 10^{-4}$	$1.73 \cdot 10^{-4}$
16	P + Cr ₂ O ₃	0.17	17	1716 - 1981	0.45	$9.75 \cdot 10^{-2}$	0.280	$5.59 \cdot 10^{-2}$	$2.22 \cdot 10^{-2}$	$2.07 \cdot 10^{-5}$	$4.34 \cdot 10^{-4}$
17	P + Cr ₂ O ₃	0.22	18	1759 - 2040	0.41	$9.62 \cdot 10^{-2}$	0.273	$4.01 \cdot 10^{-2}$	$1.75 \cdot 10^{-2}$	$2.75 \cdot 10^{-5}$	$5.07 \cdot 10^{-4}$

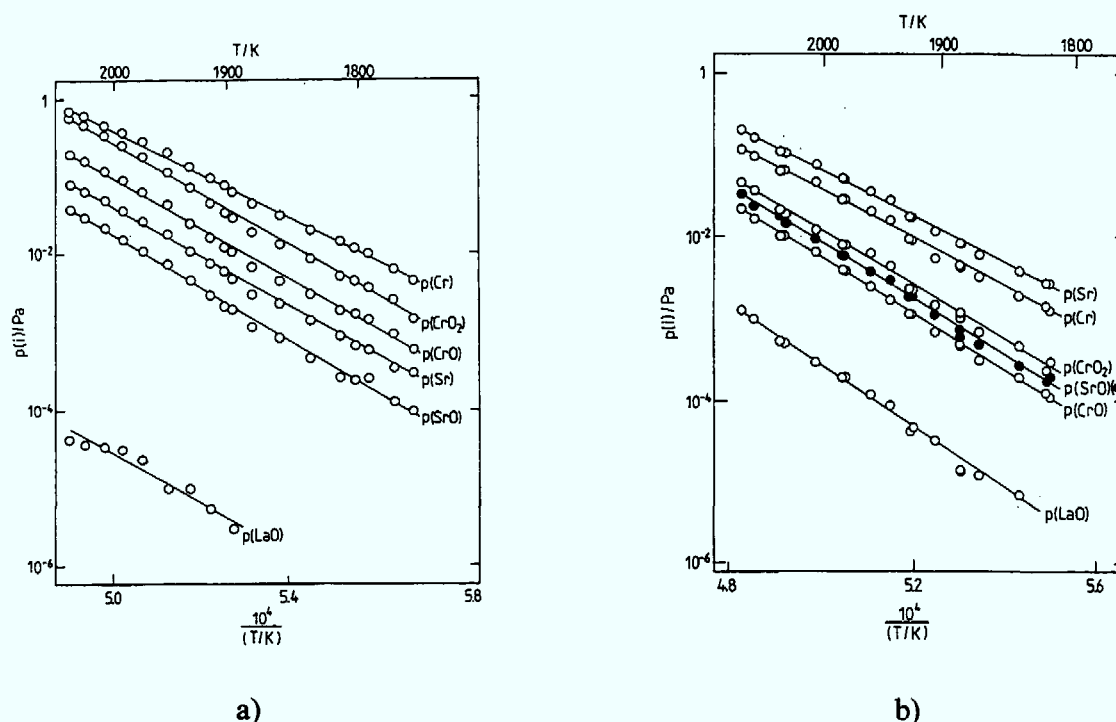


Abb. 7.8: Temperaturabhängigkeit der Partialdrücke über einer Probe mit der Zusammensetzung a) $\{\text{Cr}_2\text{O}_3 + \text{La}_{0.78}\text{Sr}_{0.22}\text{CrO}_3\}$ und b) $\text{La}_{0.80}\text{Sr}_{0.20}\text{CrO}_3$

7.3.4 Chemische Aktivitäten im System $\text{SrO-Cr}_2\text{O}_3\text{-La}_2\text{O}_3$

Für die Bestimmung der chemischen Aktivitäten von Cr_2O_3 und SrO in $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CrO}_3$ für die Cr_2O_3 -arme Grenze des Homogenitätsbereiches wurde die Verdampfung von reinem Cr_2O_3 und reinem SrO jeweils vor und nach der Messung der Proben durchgeführt (s. Teil 5). Die Intensitäten für reines Cr_2O_3 und SrO konnten im Temperaturbereich von 1672 K bis 2070 K bzw. von 1721 K bis 1924 K gemessen werden. Für die Berechnung der chemischen Aktivitäten mußten die Ionenintensitäten $I^\circ(i)$ für $\text{Cr}_2\text{O}_3(\text{s})$ und $\text{SrO}(\text{s})$ aus den in Teil 6.3.3 beschriebenen Gründen über einen kleinen Temperaturbereich extrapoliert werden.

Die chemischen Aktivitäten von Cr_2O_3 und SrO wurden für die Messungen 1 bis 17 (s. Tab. 7.2) für jede Meßtemperatur aus Gl. (5.9), (5.10) und (5.11) bestimmt. Ausgewählte Werte für die chemische Aktivität von Cr_2O_3 resultieren durch Mittelwertbildung aus den über Gl. (5.9) und (5.10) erhaltenen Aktivitäten. Die Abweichung der nach beiden Verfahren bestimmten chemischen Aktivitäten von Cr_2O_3 gegenüber dem Mittelwert sind kleiner als 7 %. Die chemische Aktivität von La_2O_3 wurde über Gl. (5.20) ermittelt.

Abbildung 7.9 zeigt die chemischen Aktivitäten von Cr_2O_3 im Perowskit $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CrO}_3$ für die Cr_2O_3 -arme Grenze des Homogenitätsbereichs dieser Phase in Abhängigkeit vom Sr-Gehalt

bei 2000 K. Zusätzlich sind die chemischen Aktivitäten von SrO und La_2O_3 angegeben, die auch in Anhang 2.6 aufgelistet sind.

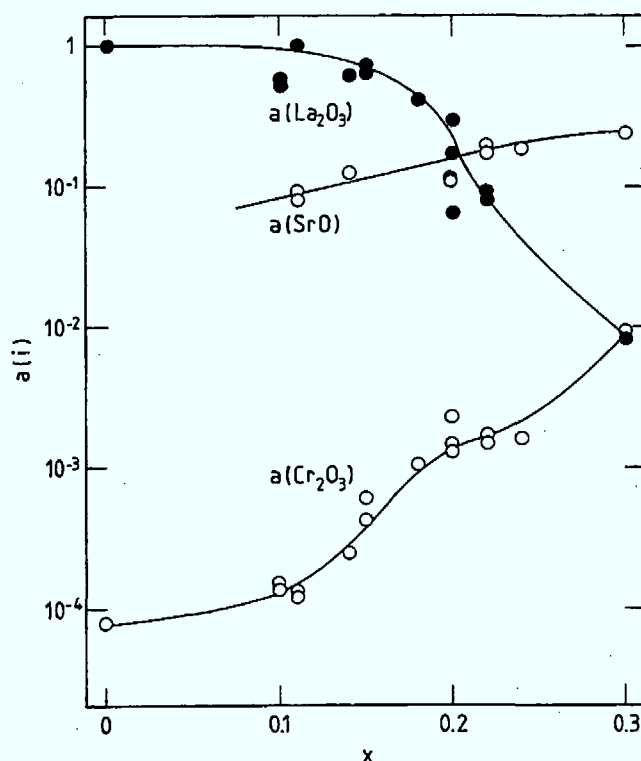


Abb. 7.9: Chemische Aktivitäten von La_2O_3 , SrO und Cr_2O_3 in $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CrO}_3$ für die Cr_2O_3 -arme Grenze des Homogenitätsbereichs dieser Phase bei 2000 K in Abhängigkeit vom Sr-Gehalt x

Die chemische Aktivität von Cr_2O_3 nimmt mit steigendem Sr-Gehalt zu. Die Erhöhung der chemischen Aktivität von Cr_2O_3 in der Perowskitphase bedeutet eine Erhöhung der Verdampfungsrate von den Cr enthaltenden Spezies. Im Gegensatz hierzu ändert sich die chemische Aktivität von La_2O_3 für niedrige Sr-Konzentrationen bis zu $x(\text{Sr}) = 0.17$ nur wenig, bei weiter anwachsendem Sr-Gehalt nimmt die Aktivität stark ab. Dieses Verhalten der chemischen Aktivität von La_2O_3 ist durch das Phasendiagramm (Abb. 7.6) zu verstehen: Perowskite mit niedrigem Sr-Gehalt stehen im Gleichgewicht mit La_2O_3 , bei weiter anwachsendem Sr-Gehalt stehen sie im Gleichgewicht mit den Ruddlesden-Popper Phasen. Die chemische Aktivität von SrO ändert sich nur wenig in Abhängigkeit vom Sr-Gehalt.

Die chemischen Aktivitäten in $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CrO}_3$ wurden für die Cr_2O_3 -arme Grenze des Homogenitätsbereichs dieser Phase bestimmt, da sich die chemischen Aktivitäten im Homogenitätsbereich stark ändern können. Um die Änderung der chemischen Aktivitäten im Homogenitätsbereich zu untersuchen, wurde eine isotherme Verdampfung eines Perowskites mit Cr_2O_3 -Überschuß (Probe Nr. 8 in Anhang 2.2) bei 1970 K bis 1985 K durchgeführt. Die Probe hat die Zusammensetzung $\{\text{La}_{0.78}\text{Sr}_{0.22}\text{CrO}_3 + 0.1 \text{Cr}_2\text{O}_3\}$. Abbildung 7.10 zeigt die Änderung der

durch 89 Meßpunkte bestimmten chemischen Aktivitäten von La_2O_3 , SrO und Cr_2O_3 bei der isothermen Verdampfung dieser Probe.

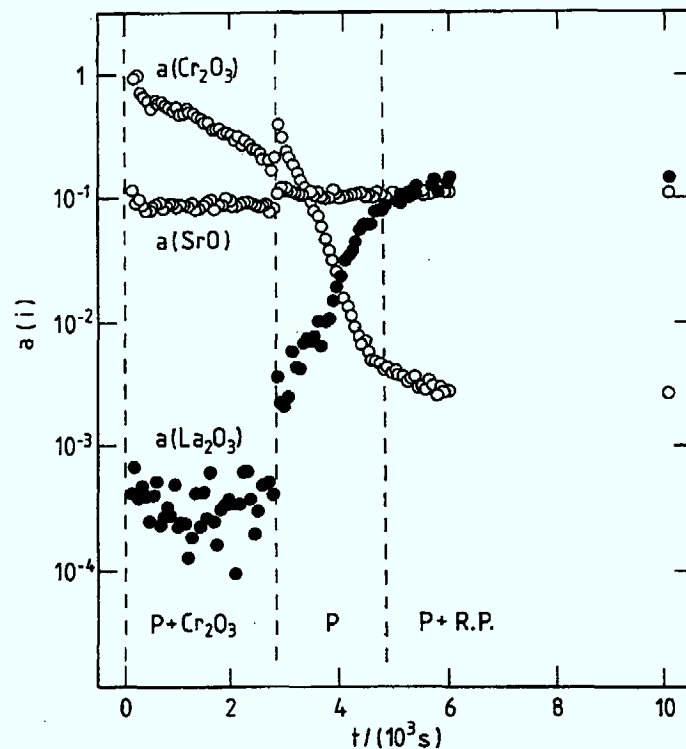


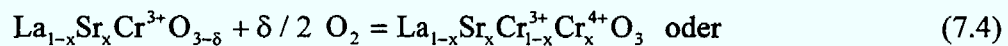
Abb. 7.10: Chemische Aktivitäten von La_2O_3 , SrO und Cr_2O_3 in $\{\text{La}_{0.78}\text{Sr}_{0.22}\text{CrO}_3 + 0.1 \text{Cr}_2\text{O}_3\}$ bei 1970 K bis 1985 K als Funktion der Verdampfungsdauer (Probe Nr. 8 in Anhang 2.2)

Hierbei wurde wegen der Erhöhung der Meßtemperatur von 1970 K auf 1985 K bei einer Verdampfungsdauer von $2.9 \cdot 10^{-3}$ s eine starke Änderung der chemischen Aktivitäten beobachtet. Bei der isothermen Verdampfung nimmt die Cr_2O_3 -Konzentration in der Probe deutlich ab. Nach dem Verlust der Phase $\text{Cr}_2\text{O}_3(\text{s})$ in der Probe besteht diese aus der Phase $\text{La}_{0.80}\text{Sr}_{0.20}\text{CrO}_3$. Im Homogenitätsbereich dieser Phase nimmt bei weiterem Cr_2O_3 -Verlust die chemische Aktivität von Cr_2O_3 ab, die von La_2O_3 zu und die chemische Aktivität von SrO bleibt fast unverändert. Nach einer Zeitspanne von $5 \cdot 10^3$ s beträgt die chemische Aktivität von Cr_2O_3 etwa $1.5 \cdot 10^{-3}$. Die Probe wurde vor und nach der isothermen Verdampfung durch Röntgenbeugungsuntersuchungen und chemische Analyse charakterisiert. Bei nach der isothermen Verdampfung durchgeführten Röntgenbeugungsuntersuchungen konnte lediglich die Phase $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CrO}_3$ identifiziert werden. Die chemische Analyse ergab die folgenden La/Sr/Cr-Verhältnisse: $0.80 \pm 0.02 / 0.20 \pm 0.006 / 0.96 \pm 0.03$. Diese Zusammensetzung entspricht einem Cr_2O_3 -armen Perowskit mit einem Überschuß an La_2O_3 .

7.3.5 Thermodynamische Eigenschaften von La_{1-x}Sr_xCrO₃

LaCrO₃ ist in bezug auf den Sauerstoffgehalt stöchiometrisch. Sr wird im Perowskitgitter von LaCrO₃ gelöst, wobei die Sr²⁺-Ionen wegen ihrer Größe La³⁺-Ionen substituieren. Da das Sr²⁺ im Gegensatz zum dreiwertigen La³⁺ zweiwertig ist, werden unterschiedliche Defekte gebildet, um den Ladungsausgleich im Gitter von La_{1-x}Sr_xCrO_{3-δ} zu erzielen. Eine Möglichkeit des Ladungsausgleichs besteht im Übergang vom drei- zum vierwertigen Zustand für einen Teil der Cr³⁺-Ionen. Die Bildung von Sauerstoffleerstellen ist die zweite Möglichkeit für den Ladungsausgleich im Perowskitgitter. Welche der beiden Defekte überwiegend für den Ladungsausgleich gebildet werden, hängt vom Sauerstoffpartialdruck ab: Bei hohem Sauerstoffpartialdruck ist es der Übergang von Cr³⁺ zu Cr⁴⁺, bei niedrigem Sauerstoffpartialdruck überwiegt die Bildung von Sauerstoffleerstellen.

Die Bildung von Sauerstoffleerstellen und die Erhöhung der Cr-Wertigkeit im Gitter von La_{1-x}Sr_xCrO_{3-δ} sind über die folgenden beiden Gleichgewichtsreaktionen miteinander verknüpft:



Hierbei erfolgt die Bezeichnung der Defekte im Gitter von La_{1-x}Sr_xCrO_{3-δ} nach Kröger [125].

Dabei bezeichnet	V _O ^{••}	ein O-Leerstelle auf einem O-Platz,
	Cr _{Cr} ^x	ein Cr ³⁺ -Ion auf einem Cr-Platz,
	O _O ^x	ein O ²⁻ -Ion auf einem O-Platz und
	Cr _{Cr} [•]	ein Cr ⁴⁺ -Ion auf einem Cr-Platz.

Für die Gleichgewichtskonstante K_{ox} der Oxidationsreaktion Gl. (7.5) gilt:

$$K_{\text{ox}} = \frac{[\text{O}_\text{O}^x] [\text{Cr}_\text{Cr}^\bullet]^2}{[\text{V}_\text{O}^{\bullet\bullet}] [\text{Cr}_\text{Cr}^x]^2 \sqrt{p(\text{O}_2)}} \quad (7.6)$$

Auch Sr²⁺-Ionen auf den La-Plätzen im Gitter von La_{1-x}Sr_xCrO_{3-δ} sind Defekte, die nach Kröger [125] mit Sr_{La}¹ bezeichnet werden. Für die Konzentration dieser Defekte [Sr_{La}¹] und die Konzentration der Sauerstoffleerstellen [V_O^{••}] in La_{1-x}Sr_xCrO_{3-δ} gilt

$$[\text{Sr}_{\text{La}}^1] = x \quad \text{und} \quad (7.7)$$

$$[\text{V}_\text{O}^{\bullet\bullet}] = \delta. \quad (7.8)$$

Mit Hilfe von Gl. (7.5) bis Gl. (7.8) resultieren die Beziehungen

$$[\text{Cr}_{\text{Cr}}^{\bullet}] = x - 2\delta, \quad (7.9)$$

$$[\text{Cr}_{\text{Cr}}^x] = 1 - x + 2\delta \quad \text{und} \quad (7.10)$$

$$K_{\text{ox}} = \frac{(3 - \delta) \cdot (x - 2\delta)^2}{\delta \cdot (1 - x + 2\delta)^2 \cdot \sqrt{p(\text{O}_2)}}. \quad (7.11)$$

Gleichung (7.11) beschreibt die Druckabhängigkeit des Ladungsausgleichs durch Wertigkeits-erhöhung des Chroms bei gleichzeitiger Sauerstoffleerstellenbildung.

Die Konzentration der Sauerstoffleerstellen $[\text{V}_{\text{O}}^{\bullet}] = \delta$ in $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CrO}_{3-\delta}$ konnte von Mizusaki et al. [38] in Abhängigkeit vom Sauerstoffpartialdruck $p(\text{O}_2)$ für unterschiedliche x mit Hilfe der Thermogravimetrie im Temperaturbereich von 1273 K bis 1574 K bestimmt werden. Aus diesen Messungen resultierten die in Tab. 7.10 für $x = 0.10, 0.20$ und 0.30 angegebenen Werte für die Reaktionsenthalpien, $\Delta_{\text{ox}}H^\circ$, und die Reaktionsentropien, $\Delta_{\text{ox}}S^\circ$, von der Reaktion Gl. (7.5).

Tab. 7.10: Änderung der Enthalpie, $\Delta_{\text{ox}}H^\circ$, und der Entropie, $\Delta_{\text{ox}}S^\circ$, von der Reaktion Gl. (7.5) für unterschiedliche x in $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CrO}_{3-\delta}$ für den Temperaturbereich von 1273 K bis 1573 K

x	$\Delta_{\text{ox}}H^\circ$ (kJ·mol ⁻¹)	$\Delta_{\text{ox}}S^\circ$ (J·mol ⁻¹ ·K ⁻¹)
0.10	-302.9	-100.4
0.14	-290.4 ^{a)}	-94.2 ^{a)}
0.20	-272.0	-85.8
0.22	-269.0 ^{a)}	-82.0 ^{a)}
0.30	-250.2	-71.1

a) Im Rahmen dieser Arbeit nach der Methode der kleinsten Quadrate abgeschätzte Werte

Die Werte für $x = 0.14$, und 0.22 wurden durch Interpolation aus der Relation $\Delta_{\text{ox}}y = A \cdot x + B$, mit $y = H^\circ$ oder S° abgeschätzt. Diese Relation wurde über eine Ausgleichsrechnung an den Daten in Tab. 7.10 bestimmt.

Die Gleichgewichtskonstante K_{ox} (s. Gl. (7.11)) ist mit den in Tab. 7.10 angegebenen thermodynamischen Funktionen über die Beziehung

$$\ln K_{\text{ox}} = -\frac{\Delta_{\text{ox}}H^\circ}{RT} + \frac{\Delta_{\text{ox}}S^\circ}{R} \quad (7.12)$$

verknüpft. Für die mittlere Temperatur der in dieser Arbeit durchgeführten massenspektrometrischen Messungen von 2000 K ergeben sich über Gl. (7.12) mit den thermodynamischen Daten in Tab. 7.10 die Werte für K_{ox} und durch Einsetzen in Gl. (7.11) die in Abb. 7.11 und 7.12 für 2000 K gezeigten Kurven sowie die Werte für δ in Tab. 7.11. Die in Abb. 7.11 für Temperaturen von 1273 K, 1373 K, 1473 K und 1573 K gezeigten Kurven wurden direkt durch die thermogravimetrische Messung bestimmt und für 2000 K durch Extrapolation mit Hilfe der Gl. (7.11) und (7.12) abgeschätzt.

Tab. 7.11: Freie Bildungsenthalpien der Perowskite $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CrO}_{3-\delta}$, $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CrO}_{3-x/2}$ und $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CrO}_3$ bei 2000 K für die Reaktionen Gl. (7.13), (7.15) und (7.17)

Nr. der Messung	x	δ	$\frac{\Delta G_{2000}^{\circ} \text{ (7.13)}}{\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}}$	$\frac{\Delta G_{2000}^{\circ} \text{ (7.15)}}{\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}}$	$\frac{\Delta G_{2000}^{\circ} \text{ (7.17)}}{\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}}$
3	0.14	0.06084	-80.06	-79.13	-86.27
6	0.22	0.09625	-79.19	-77.75	-89.30
7	0.22	0.09632	-79.70	-78.26	-89.81
9	0.30	0.13157	-79.36	-77.37	-93.54
14	0.20	0.08876	-72.89	-71.64	-81.68
15	0.20	0.08871	-73.73	-72.60	-82.64

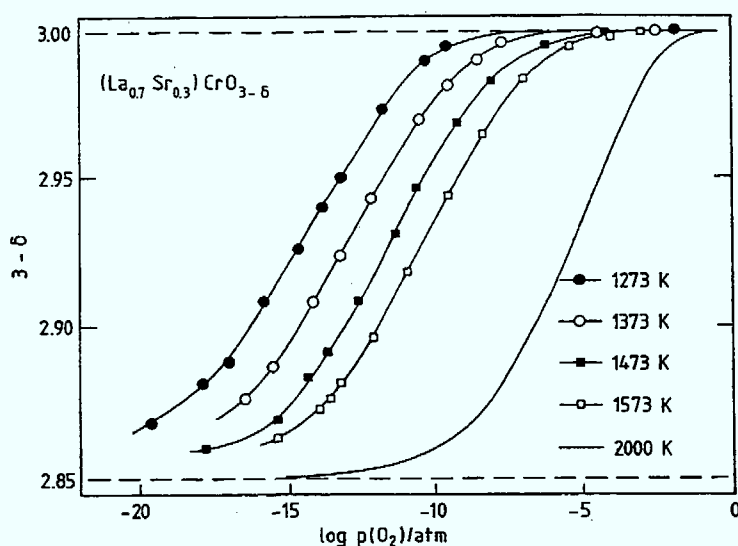


Abb. 7.11: Nichtstöchiometrie des Perowskites $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{CrO}_{3-\delta}$ als Funktion des Sauerstoffpartialdruckes $p(\text{O}_2)$ im Temperaturbereich von 1273 K bis 2000 K. (Die Kurve für 2000 K wurde mit den Daten von Mizusaki et al. [38] extrapoliert.)

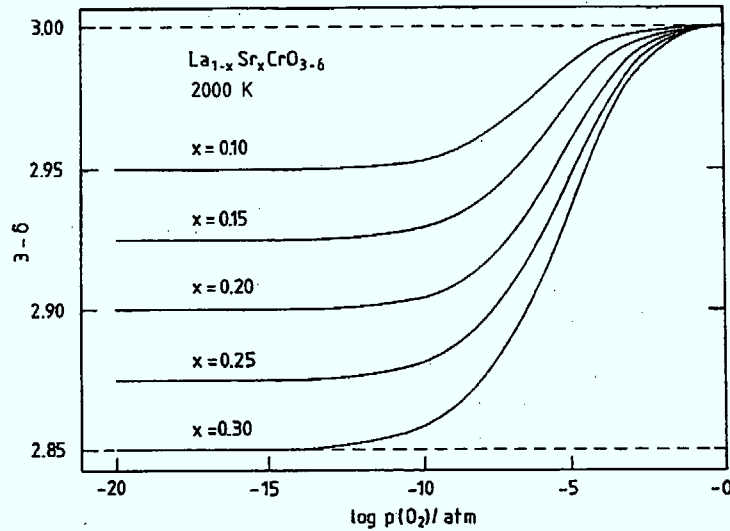
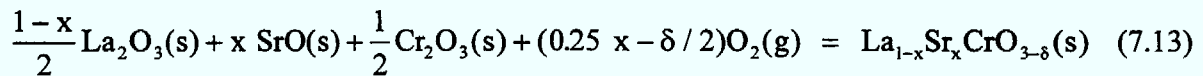


Abb. 7.12: Nichtstöchiometrie des Perowskites $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{CrO}_{3-\delta}$ als Funktion des Sauerstoffpartialdruckes $p(\text{O}_2)$ für verschiedene Sr-Gehalte bei 2000 K durch Extrapolation mit den Daten von Mizusaki et al. [38]

Die massenspektrometrischen Verdampfungsuntersuchungen dieser Arbeit erfolgten für die Zusammensetzungen $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CrO}_{3-\delta}$, $x = 0.1$ bis 0.3 , unter reduzierenden Bedingungen bei einem Sauerstoffpartialdruck $p(\text{O}_2)$ von etwa 10^{-9} bar im Temperaturbereich von 1768 K bis 2215 K. Die Abb. 7.11 und 7.12 zeigen, daß unter den Bedingungen der massenspektrometrischen Messungen Sauerstoffleerstellen im Gitter von $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CrO}_{3-\delta}$ vorliegen. Die bestimmten chemischen Aktivitäten (s. Abb. 7.9 und Anhang 2.6) gelten für die Phase $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CrO}_{3-\delta}$, wie sie unter den Bedingungen der Messung in der Knudsenzelle vorliegt, d.h. mit Sauerstoffleerstellen und einem Anteil von zu Cr^{4+} oxidierten Cr^{3+} -Ionen. Im folgenden soll die freie Bildungsenthalpie von $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CrO}_{3-\delta}$ für die Bedingungen der Messung sowie für die beiden Grenzfälle $\delta = 0$, d.h. keine Sauerstoffleerstellen, und $[\text{Cr}_{\text{Cr}}^*] = 0$, d.h. keine Oxidation des Cr^{3+} , ausgewertet werden.

Für die Bildung von $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CrO}_{3-\delta}(\text{s})$ unter den Bedingungen der massenspektrometrischen Messungen gilt die Reaktion

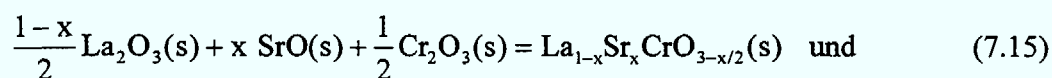


mit der zugehörigen freien Reaktionsenthalpie

$$\Delta G^\circ(\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CrO}_{3-\delta}(\text{s}), T) = RT \ln \left(a(\text{La}_2\text{O}_3)^{\frac{1-x}{2}} \cdot a(\text{SrO})^x \cdot \sqrt{a(\text{Cr}_2\text{O}_3)} \cdot \left(\frac{p(\text{O}_2)}{p^\circ} \right)^{0.25x - \delta/2} \right) \quad (7.14)$$

Hierbei ist $p(\text{O}_2)$ der vorliegende Sauerstoffpartialdruck und p° der Standarddruck ($p^\circ = 1.01325 \cdot 10^5 \text{ Pa}$). Aus den in Anhang 2.6 und in Tab. 7.9 aufgelisteten chemischen Aktivitäten und Sauerstoffpartialdrücken erhält man über Gl. (7.14) die in Tab. 7.11 und Abb. 7.13 angegebenen freien Bildungsenthalpien von $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CrO}_{3-\delta}$.

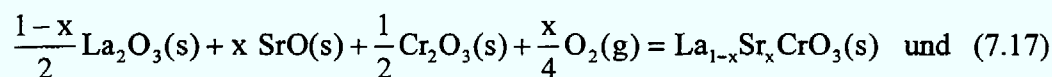
Für den Grenzfall mit $[\text{Cr}_{\text{Cr}}^*] = 0$, d.h. wegen Gl. (7.9) $x = 2\delta$, gilt für die Bildung von $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CrO}_{3-x/2}$:



$$\Delta G^\circ(\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CrO}_{3-x/2}(\text{s}), T) = \Delta G^\circ(\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CrO}_{3-\delta}(\text{s}), T) - (x/2 - \delta) \cdot \Delta_{\text{ox}} G^\circ. \quad (7.16)$$

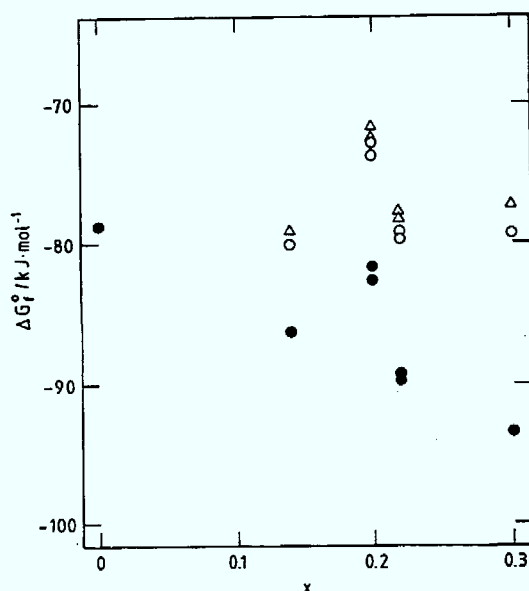
Hierbei ist $\Delta_{\text{ox}} G^\circ$ die zu Gl. (7.5) gehörende freie Reaktionsenthalpie, deren Wert aus der Gleichung $\Delta G = \Delta H - T \Delta S$ und den Daten in Tab. 7.10 resultiert.

Für den Grenzfall der Bildung der stöchiometrischen Phase $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CrO}_{3-\delta}$ ohne Sauerstoffleerstellen, d.h. $\delta = 0$, gilt analog:



$$\Delta G^\circ(\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CrO}_3(\text{s}), T) = \Delta G^\circ(\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CrO}_{3-\delta}(\text{s}), T) + \delta \cdot \Delta_{\text{ox}} G^\circ. \quad (7.18)$$

Die mit Hilfe von Gl. (7.16) und (7.18) bestimmten freien Bildungsenthalpien für die Reaktionen Gl. (7.15) und (7.17) sind in Tab. 7.11 und Abb. 7.13 angegeben.

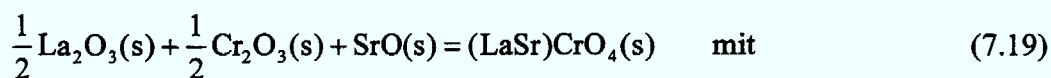


7.3.6 Thermodynamische Eigenschaften von Ruddlesden-Popper Phasen

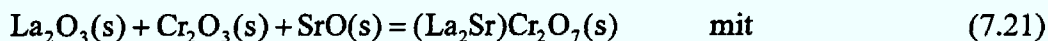
Der isotherme Schnitt in Abb. 7.6 zeigt das Vorliegen der drei Ruddlesden-Popper Phasen $(\text{La,Sr})_2\text{CrO}_4$, $(\text{La,Sr})_3\text{Cr}_2\text{O}_7$ und $(\text{La,Sr})_4\text{Cr}_3\text{O}_{10}$. Mikrobereichsanalytik mit der Elektronenstrahl-Mikrosonde ergab die Zusammensetzungen der Phasen zu $(\text{LaSr})\text{CrO}_4$, $(\text{La}_2\text{Sr})\text{Cr}_2\text{O}_7$ und $(\text{La}_3\text{Sr})\text{Cr}_3\text{O}_{10}$ (vgl. Tab. 7.7).

Die Phasen $\text{La}_2\text{Sr}_2\text{O}_5$ und La_4SrO_7 stehen im System $\text{SrO-La}_2\text{O}_3$ miteinander im Gleichgewicht (vgl. Abb. 7.6).

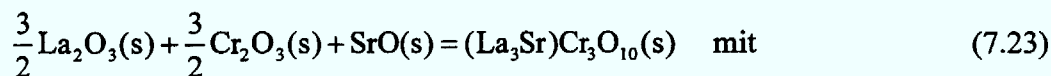
Die freien Bildungsenthalpien der Ruddlesden-Popper Phasen konnten durch Verwendung von Gl. (2.15) bestimmt werden. Die Bildungsreaktionen für die Ruddlesden-Popper Phasen aus den Oxiden lauten:



$$K_p^\circ(7.19) = \frac{1}{\sqrt{a(\text{La}_2\text{O}_3)} \cdot \sqrt{a(\text{Cr}_2\text{O}_3)} \cdot a(\text{SrO})}, \quad (7.20)$$

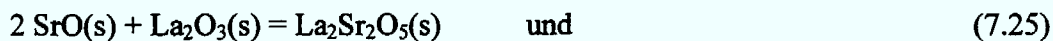


$$K_p^\circ(7.21) = \frac{1}{a(\text{La}_2\text{O}_3) \cdot a(\text{Cr}_2\text{O}_3) \cdot a(\text{SrO})} \quad \text{und} \quad (7.22)$$



$$K_p^\circ(7.23) = \frac{1}{\sqrt{a(\text{La}_2\text{O}_3)^3} \cdot \sqrt{a(\text{Cr}_2\text{O}_3)^3} \cdot a(\text{SrO})}. \quad (7.24)$$

Weiter wurden die freien Bildungsenthalpien der Phasen $\text{La}_2\text{Sr}_2\text{O}_5$ und La_4SrO_7 für die Reaktionen:



bestimmt. Die Gleichgewichtskonstanten für diese Reaktionen lauten

$$K_p^\circ(7.25) = \frac{1}{a(\text{SrO})^2 \cdot a(\text{La}_2\text{O}_3)} \quad \text{und} \quad (7.27)$$

$$K_p^\circ(7.26) = \frac{1}{a(\text{SrO}) \cdot a(\text{La}_2\text{O}_3)^2} \quad (7.28)$$

Die Ermittlung der chemischen Aktivitäten erfolgte wie in Teil 7.3.4 beschrieben. Die aus den chemischen Aktivitäten in den Proben Nr. 11, 12, 15 und 16 in Anhang 2.2 bestimmten freien Bildungsenthalpien der 3 Ruddlesden-Popper Phasen sowie die der Phasen La₂Sr₂O₅ und La₄SrO₇ sind in Tab. 7.12 angegeben.

Tab. 7.12: Aus den chemischen Aktivitäten in den Proben Nr. 11, 12, 15 und 16 im Anhang 2.2 bestimmten freien Bildungsenthalpien der Ruddlesden-Popper Phasen (LaSr)CrO₄, (La₂Sr)Cr₂O₇ und (La₃Sr)Cr₃O₁₀ sowie die der Phasen La₂Sr₂O₅ und La₄SrO₇

Phase	$\Delta_f G^\circ_{2000} \text{ (kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$				Ausgewählte Werte für $\Delta_f G^\circ_{2000}$ (kJ·mol ⁻¹)
	11	12	15	16	
(LaSr)CrO ₄	-	-109.0 ± 5.9	-107.5 ± 5.9	-104.5 ± 5.9	-107.0 ± 3.8
(La ₂ Sr)Cr ₂ O ₇	-175.9 ± 11.0	-192.8 ± 11.0	-	-	-184.4 ± 11.5
(La ₃ Sr)Cr ₃ O ₁₀	-249.1 ± 16.3	-	-	-	-249.1 ± 16.3
La ₂ Sr ₂ O ₅	-	-	-	-27.4 ± 9.9	-27.4 ± 9.9
La ₄ SrO ₇	-	-	-25.2 ± 17.6	-	-25.2 ± 17.6

7.4 Diskussion

Perowskite der Zusammensetzung La_{0.84}Sr_{0.16}CrO₃ werden von der Fa. Dornier, Friedrichshafen, als Material für den keramischen Interkonnektor eingesetzt. Röntgenbeugungsuntersuchungen an von der Fa. Dornier geliefertem Material dieser Zusammensetzung ergaben Einphasigkeit, wobei die Reflexe der Perowskitphase zugeordnet werden konnten (Abb. 7.14). Nach dem im Rahmen dieser Arbeit erhaltenen Phasendiagramm (Abb. 7.3) sollte das Material bei der Betriebstemperatur der Hochtemperatur-Brennstoffzellen von 1223 K aus den Phasen SrCrO₄ und (La_{0.91±0.02}Sr_{0.10±0.02})Cr_{0.99±0.01}O₃ (s. Teil 7.3.1.1) bestehen. Zur Klärung des Widerspruchs wurde das von der Fa. Dornier gelieferte Material über 250 h und 350 h an Luft bei 1223 K ausgelagert. Nach Auslagerung erfolgten Konstitutionsuntersuchungen mittels Röntgenbeugungsanalyse sowie chemische Analysen. Letztere lieferte die Zusammensetzung (La_{0.84±0.03}Sr_{0.16±0.01})Cr_{0.98±0.03}O₃, d.h. die bestimmte Zusammensetzung stimmt mit der von der Fa. Dornier angegebenen überein. Das Ergebnis der Röntgenbeugungsuntersuchungen nach dem Auslagern zeigt Abb. 7.14.

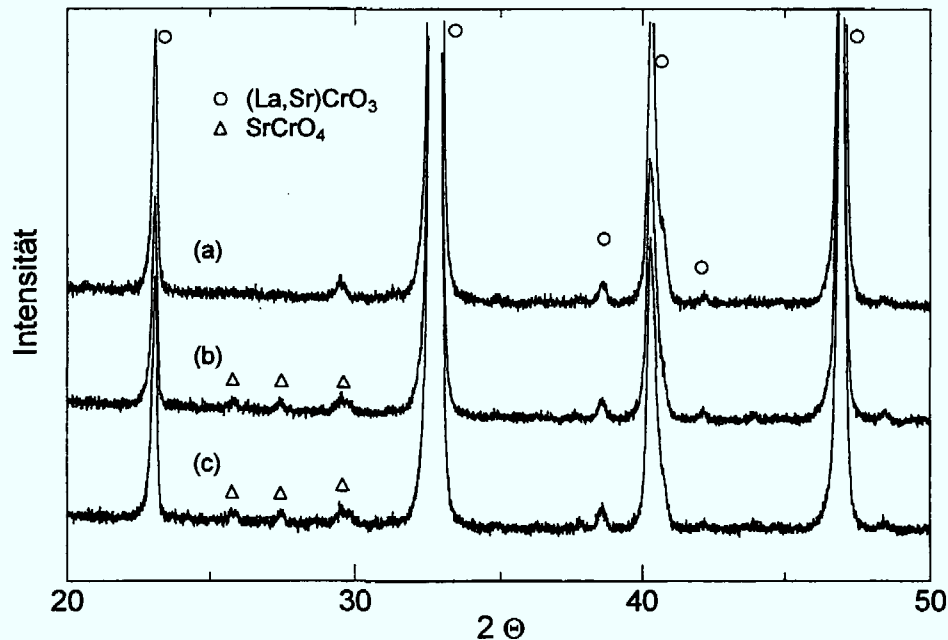


Abb. 7.14: Röntgenbeugungsdiagramme des von der Fa. Dornier gelieferten Materials der Zusammensetzung $\text{La}_{0.84}\text{Sr}_{0.16}\text{CrO}_3$ (a) wie geliefert; (b) nach Auslagern an Luft bei 1223 K über 250 h und Abschrecken; (c) nach Auslagern an Luft bei 1223 K über 350 h und Abschrecken

In Übereinstimmung mit dem Phasendiagramm dieser Arbeit sind hier zusätzlich zu den Linien der Perowskitphase und unabhängig von der Auslagerungszeit Reflexe der Phase SrCrO_4 zu erkennen. Das nach dem Auslagern bei 1223 K als zweiphasig bestimmte Material wurde zusätzlich über 10 h bei 1673 K an Luft ausgelagert und danach abgeschreckt. Nach dem Abschrecken durchgeführte Röntgenbeugungsuntersuchungen ergaben wieder Einphasigkeit, wobei die Reflexe der Perowskitphase $(\text{La,Sr})\text{CrO}_3$ zugeordnet werden konnten. Dies deutet darauf hin, daß die Einphasigkeit des gelieferten Materials durch das für seine Herstellung notwendige Kalzinieren bei hoher Temperatur und das anschließende schnelle Abkühlen zu erklären ist.

Das von der Fa. Dornier gelieferte Material wurde bei 1673 K über 10 h an Luft ausgelagert und anschließend abgeschreckt. Röntgenbeugungsuntersuchungen ergaben Einphasigkeit, wobei die Reflexe der Perowskitphase $(\text{La,Sr})\text{CrO}_3$ zugeordnet werden konnten. Dieses abgeschreckte Material wurde noch einmal über 250 h bei 1223 K an Luft ausgelagert und abgeschreckt. Nach dem Abschrecken durchgeführte Röntgenbeugungsuntersuchungen ergaben die Reflexe des als Hauptphase vorliegenden Perowskits $(\text{La,Sr})\text{CrO}_3$ und die Reflexe der Phase SrCrO_4 .

Zusätzlich wurden im Rahmen dieser Arbeit Proben mit den Zusammensetzungen $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CrO}_3$ ($x = 0 - 0.35$) präpariert und bei 1473 K und 1573 K über 10 h an Luft ausge-

lagert und danach abgeschreckt. Röntgenbeugungsuntersuchungen ergaben für die Proben mit $x = 0.2$ und 0.25 Einphasigkeit, wobei die Linien der Phase $(\text{La,Sr})\text{CrO}_3$ zugeordnet werden konnten. Die Proben mit $x = 0.30$ und 0.35 enthielten zusätzlich die Phase SrCrO_4 .

Zusammenfassend kann festgestellt werden, daß der aus $\text{La}_{0.84}\text{Sr}_{0.16}\text{CrO}_3$ bestehende Interkonnektor bei der Betriebstemperatur einer Hochtemperatur-Brennstoffzellen zweiphasig ist, wobei neben dem als Hauptphase vorliegenden Perowskit die Phase SrCrO_4 vorliegt. Die oben genannten, bei Temperaturen von 1673 K , 1473 K und 1573 K durchgeführten Auslagerungs- und Abschreckversuche zeigen, daß die Löslichkeitsgrenze von Sr in $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CrO}_3$ mit steigender Temperatur zunimmt. Hierdurch und durch das bei der Materialherstellung durchgeführte Kalzinieren bei hoher Temperatur ist die Einphasigkeit des von der Fa. Dornier gelieferten Materials der Zusammensetzung $\text{La}_{0.84}\text{Sr}_{0.16}\text{CrO}_3$ zu erklären.

Die in Teil 2.1.1 beschriebenen Ruddlesden-Popper Phasen besitzen eine Zusammensetzung der allgemeiner Form $\text{A}_{n+1}\text{B}_n\text{O}_{3n+1}$ ($n = 1, 2, 3, \dots, \infty$). Diese Phasen wurden in den Systemen SrO-TiO_2 , CaO-TiO_2 , $\text{SrO-Cr}_2\text{O}_3$ und $\text{La}_2\text{O}_3\text{-NiO}$ nachgewiesen (s. Teil 2.1.1). Die Kationen A und B in einer Formel $\text{A}_{n+1}\text{B}_n\text{O}_{3n+1}$ treten mit einer Wertigkeit von $+2$ bzw. $+4$ in den Systemen SrO-TiO_2 , CaO-TiO_2 , $\text{SrO-Cr}_2\text{O}_3$ auf und mit einer Wertigkeit von $+3$ bzw. $+2$ im System $\text{La}_2\text{O}_3\text{-NiO}$.

In Tab. 7.13 sind Möglichkeiten der Zusammensetzung von Ruddlesden-Popper Phasen aufgelistet. In der Phase $(\text{LaSr})\text{CrO}_4$ können die Cr -Ionen nur mit einer Wertigkeit von $+3$ auftreten. In dieser Phase besetzen die Ionen La^{3+} und Sr^{2+} A-Plätze und die Cr^{3+} -Ionen B-Plätze im Gitter. Die Ruddlesden-Popper Phase $\text{A}_3\text{B}_2\text{O}_7$ kann mit der Zusammensetzung $(\text{La}_2\text{Sr})\text{Cr}_2^3+\text{O}_7$ oder $(\text{LaSr}_2)\text{Cr}^{3+}\text{Cr}^{4+}\text{O}_7$ auftreten. Die Ionen La^{3+} und Sr^{2+} treten mit einer festen Wertigkeit von $+3$ bzw. $+2$ auf. Im Gegensatz hierzu kann das Cr -Ion eine Wertigkeit von $+3$ bzw. verschiedene Wertigkeiten von $+3$ und $+4$ erhalten.

Im Rahmen dieser Arbeit konnten die Ruddlesden-Popper Phasen $(\text{LaSr})\text{CrO}_4$, $(\text{La}_2\text{Sr})\text{Cr}_2\text{O}_7$ und $(\text{La}_3\text{Sr})\text{Cr}_3\text{O}_{10}$ im System $\text{SrO-Cr}_2\text{O}_3\text{-La}_2\text{O}_3$ bei 1873 K und $p(\text{O}_2) \sim 10^{-9}$ bar nachgewiesen werden (s. Teil 7.3.1.2). In diesen Ruddlesden-Popper Phasen können Cr -Ionen nur mit der Wertigkeit von $+3$ auftreten.

Die Proben mit der Zusammensetzung $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CrO}_3$ verdampfen inkongruent, wobei überwiegend Cr enthaltende gasförmige Spezies entstehen. Dies führt für die kondensierte Phase zu einem Verlust von Cr und hierdurch zu einer Änderung der Zusammensetzung. Dies hat, in Abhängigkeit von der Phasenzusammensetzung, unterschiedliche Auswirkungen auf die chemischen Aktivitäten: Gehört die Phasenzusammensetzung einphasigen Phasenräumen an, ändert sie sich bei konstanter Temperatur in Abhängigkeit von der Zeit. Dies trifft auch im allgemeinen für Zweiphasenräume zu, jedoch nicht für Dreiphasenräume. Hier sind die chemischen Aktivitäten bei konstanter Temperatur unabhängig von den jeweiligen Anteilen der drei Phasen. Verdampft man eine Probe mit einer bestimmter Ausgangszusammensetzung bei hohen Drücken, so daß hohe Verluste während der Verdampfung in der Probe auftreten, so kann man Phasenübergänge in der kondensierten Phase am zeitlichen Verlauf der Partialdrücke oder der chemischen Aktivitäten erkennen.

Tab. 7.13: Möglichkeiten der Zusammensetzung von Ruddlesden-Popper Phasen im System $\text{SrO-Cr}_2\text{O}_3\text{-La}_2\text{O}_3$, mit einer Wertigkeit des Chroms von +3 bzw. mit verschiedenen Wertigkeiten von +3 und +4 (n bezieht sich auf die Formel $\text{A}_{n+1}\text{B}_n\text{O}_{3n+1}$)

n	Verbindung	Wertigkeit der Ionen A und B	
		A = La^{3+} , Sr^{2+} , B = Cr^{3+}	A = La^{3+} , Sr^{2+} , B = Cr^{3+} , Cr^{4+}
1	$\text{A}_2\text{B}_1\text{O}_4$	$(\text{LaSr})\text{Cr}^{3+}\text{O}_4$	-
2	$\text{A}_3\text{B}_2\text{O}_7$	$(\text{La}_2\text{Sr})\text{Cr}_2^{3+}\text{O}_7$	$(\text{LaSr}_2)\text{Cr}^{3+}\text{Cr}^{4+}\text{O}_7$
3	$\text{A}_4\text{B}_3\text{O}_{10}$	$(\text{La}_3\text{Sr})\text{Cr}_3^{3+}\text{O}_{10}$	$(\text{LaSr}_3)\text{Cr}^{3+}\text{Cr}_2^{4+}\text{O}_{10}$
4	$\text{A}_5\text{B}_4\text{O}_{13}$	$(\text{La}_4\text{Sr})\text{Cr}_4^{3+}\text{O}_{13}$	$(\text{LaSr}_4)\text{Cr}^{3+}\text{Cr}_3^{4+}\text{O}_{13}$
5	$\text{A}_6\text{B}_5\text{O}_{16}$	$(\text{La}_5\text{Sr})\text{Cr}_5^{3+}\text{O}_{16}$	$(\text{LaSr}_5)\text{Cr}^{3+}\text{Cr}_4^{4+}\text{O}_{16}$
50	$\text{A}_{51}\text{B}_{50}\text{O}_{151}$	$(\text{La}_{50}\text{Sr})\text{Cr}_{50}^{3+}\text{O}_{151}$	$(\text{LaSr}_{50})\text{Cr}^{3+}\text{Cr}_{49}^{4+}\text{O}_{151}$
∞	ABO_3	$(\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x)\text{Cr}^{3+}\text{O}_{3-\delta}$	$(\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x)\text{Cr}_{1-x}^{3+}\text{Cr}_x^{4+}\text{O}_3$

Abbildung 7.15 zeigt einen Ausschnitt eines isothermen Schnittes des Systems $\text{SrO-Cr}_2\text{O}_3\text{-La}_2\text{O}_3$ in schematischer Darstellung für reduzierende Bedingungen, d.h. $p(\text{O}^2) \sim 10^{-9}$ bar (vgl. Abb. 7.6). Das Bild zeigt den Homogenitätsbereich von der Perowskitphase $(\text{La,Sr})\text{CrO}_3$ und die benachbarten Phasenräume. Die Lage der eingezeichneten Phasengrenzen und im besonderen die Breite des Homogenitätsbereiches sind ohne Anspruch auf Richtigkeit.

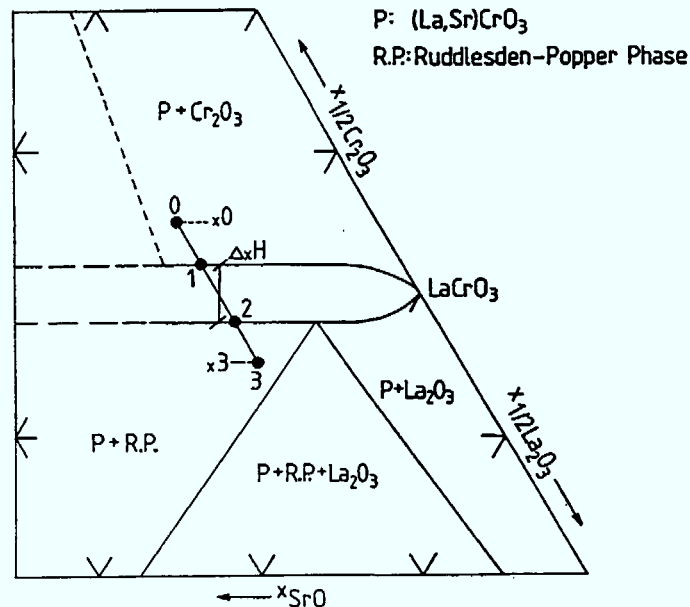


Abb. 7.15: Ausschnitt eines isothermen Schnittes des Systems $\text{SrO-Cr}_2\text{O}_3\text{-La}_2\text{O}_3$ in schematischer Darstellung für reduzierende Bedingungen, d.h. $p(\text{O}_2) \sim 10^{-9}$ bar

Verdampft man eine Probe mit der Ausgangszusammensetzung "0" (vgl. Abb. 7.15) isotherm, so ändert sich die Probenzusammensetzung infolge der Verdampfung etwa gemäß der eingezeichneten Linie über die Punkte 1 und 2 bis hin zum Punkt 3. Im Phasenraum $\{\text{P} + \text{Cr}_2\text{O}_3\}$ gilt für die chemische Aktivität des Cr_2O_3 $a(\text{Cr}_2\text{O}_3) = 1$, während die von La_2O_3 sehr gering sein sollte. Im Gegensatz hierzu ist die chemische Aktivität von La_2O_3 in den Phasenräumen $\{\text{P} + \text{La}_2\text{O}_3\}$ und $\{\text{P} + \text{R.P.}\}$ groß und die von Cr_2O_3 sehr gering. Wie die experimentellen Daten in Abb. 7.10 zeigen, ändern sich die chemischen Aktivitäten im Homogenitätsbereich sehr stark, wobei die Richtung der Änderung für Cr_2O_3 und La_2O_3 entgegengesetzt verläuft. Hierbei ändert sich die chemische Zusammensetzung der kondensierten Phase entlang der eingezeichneten Linie zwischen den Punkten 1 und 2 (Abb. 7.15). Nach dem Erreichen der Cr-armen Grenze des Homogenitätsbereichs (Punkt 2) werden die zeitlichen Änderungen der chemischen Aktivitäten wesentlich geringer als im Homogenitätsbereich. Dies ist an Hand der Ausdehnung des Zweiphasenraums $\{\text{P} + \text{R.P.}\}$ und der Richtung der Konoden zu verstehen. Im Dreiphasenraum $\{\text{P} + \text{R.P.} + \text{La}_2\text{O}_3\}$ sind die Aktivitäten nach der Phasenregel unabhängig von der Änderung der Zusammensetzung der kondensierten Phase.

Zur Abschätzung der Phasengrenze von dem Homogenitätsbereich der Perowskitphase $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CrO}_3$ erfolgten zwei isotherme Verdampfungen der Proben Nr. 8 und 9 (Anhang 2.2) bei 1985 K bzw. 2000 K. Hierbei wurden die Intensitäten der Ionen Cr^+ , CrO^+ , CrO_2^+ , Sr^+ , SrO^+ , La^+ und LaO^+ in Abhängigkeit von der Zeit gemessen. Die Partialdrücke resultierten durch Anwenden von Gl. (6.1) (s. Teil 7.3.3). Abbildung 7.16 zeigt als Beispiel die Partialdrücke der Spezies CrO , SrO und LaO als Funktion der Verdampfungszeit bei 1970 K für die Probe Nr. 8. Hierbei wurde wegen der Erhöhung der Meßtemperatur von 1970 K auf 1985 K nach einer Zeitspanne von $2.9 \cdot 10^3$ s ein Anstieg der Partialdrücke beobachtet. Der zeitliche Verlauf der Partialdrücke (s. Abb. 7.16) und der chemischen Aktivitäten (s. Abb. 7.10) ermöglicht die Abschätzung von Phasengrenzen aufgrund der oben gemachten Ausführungen. Wie in Abb. 7.16 ersichtlich, wird der Homogenitätsbereich der Perowskitphase mit B bezeichnet und die benachbarten Phasenräume mit A und C.

Die zu den Punkten 0 und 3 (Abb. 7.15) gehörenden chemischen Zusammensetzungen der Proben vor und nach der isothermen Verdampfung wurden durch chemische Analyse bestimmt. Sie sind in Tab. 7.14 angegeben. Zusätzlich zur chemischen Analyse wurde die Phasenzusammensetzung der zu den Punkten 0 und 3 gehörenden Proben durch Röntgenbeugungsuntersuchungen bestimmt. Vor der isothermen Verdampfung konnte die Phase Cr_2O_3 zusätzlich zur Hauptphase $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CrO}_3$ identifiziert werden. Nach der Verdampfung waren nur die zur Phase $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CrO}_3$ gehörenden Linien zu beobachten.

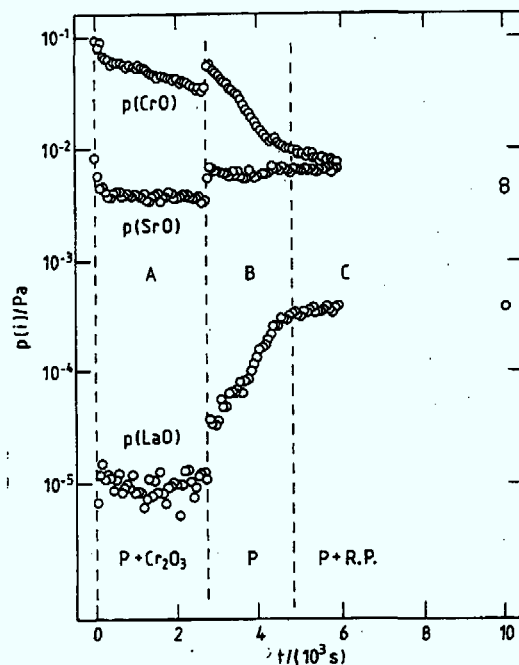


Abb. 7.16: Partialdrücke von CrO , SrO und LaO in $\{\text{La}_{0.78}\text{Sr}_{0.22}\text{CrO}_3 + 0.1 \text{Cr}_2\text{O}_3\}$ bei 1985 K als Funktion der Verdampfungszeit (Probe Nr. 8 in Anhang 2.2)

Im folgenden wird gezeigt, wie aus den in Tab. 7.14 angegebenen Ergebnissen der chemischen Analyse und dem zeitlichen Verlauf der Kurven für die Partialdrücke (Abb. 7.16) und die chemischen Aktivitäten (Abb. 7.10) der zum Homogenitätsbereich der Perowskitphase $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CrO}_3$ gehörenden Phasengrenzen abgeschätzt werden.

Tab. 7.14: Chemische Zusammensetzung vor und nach den isothermen massenspektrometrischen Verdampfungsmessungen von Proben-Nr. 8 und 9

Proben-Nr. in Anhang 2.2		Chemische Zusammensetzung (mol %) ^{*)}		
		La_2O_3	SrO	Cr_2O_3
8	Vor	0.350	0.100	0.550
	Nach	0.380	0.090	0.451
9	Vor	0.375	0.075	0.550
	Nach	0.440	0.0702	0.490

^{*)} Relativer Fehler = $\pm 3 \%$

Hierzu wird die Hertz-Knudsengleichung:

$$p_i = \frac{1}{EF} \cdot \sqrt{2\pi RT} \cdot \sqrt{M_i} \frac{dn}{dt} \quad (7.29)$$

betrachtet, die eine Beziehung zwischen dem Partialdruck p_i in der Knudsenzelle und der Massenverlustrate dn/dt in Mol/s infolge der Effusion dieser Spezies durch die Effusionsöffnung darstellt. EF ist die effektive Fläche der Effusionsöffnung, R die allgemeine Gaskonstante und M_i das Molekulargewicht der verdampfenden Spezies i .

Durch Integration erhält man aus Gl. (7.29) den Massenverlust in der Zeit von 0 bis t zu

$$dn(i) = k \cdot EF \cdot \sqrt{\frac{1}{2\pi R}} \cdot \sum I_i dt \sqrt{T} \cdot \frac{1}{\sigma_i \sqrt{M_i}}. \quad (7.30)$$

Berücksichtigt man alle Cr enthaltenden gasförmigen Spezies, so gilt

$$n = n(\text{Cr}) + n(\text{CrO}) + n(\text{CrO}_2)$$

$$n = k \cdot EF \sqrt{\frac{T}{2\pi R}} \cdot \sum dt \left(\sum I_{\text{Cr}} \frac{1}{\sigma_{\text{Cr}} \sqrt{M_{\text{Cr}}}} + \sum I_{\text{CrO}} \frac{1}{\sigma_{\text{CrO}} \sqrt{M_{\text{CrO}}}} + \sum I_{\text{CrO}_2} \frac{1}{\sigma_{\text{CrO}_2} \sqrt{M_{\text{CrO}_2}}} \right). \quad (7.31)$$

Da der relative Massenverlust der Proben bei der isothermen Verdampfung gering war, kann in erster Näherung angenommen werden, daß die gesamte Molzahl der drei Komponenten Cr_2O_3 , La_2O_3 und SrO in der Probe vor und nach der Messung gleich ist. Dies führt zu der Beziehung:

$$\frac{[x(\frac{1}{2}\text{Cr}_2\text{O}_3),1] - [x(\frac{1}{2}\text{Cr}_2\text{O}_3),2]}{[x(\frac{1}{2}\text{Cr}_2\text{O}_3),0] - [x(\frac{1}{2}\text{Cr}_2\text{O}_3),3]} \cong \frac{[n(\text{Cr} + \text{CrO} + \text{CrO}_2),1] - [n(\text{Cr} + \text{CrO} + \text{CrO}_2),2]}{[n(\text{Cr} + \text{CrO} + \text{CrO}_2),0] - [n(\text{Cr} + \text{CrO} + \text{CrO}_2),3]}, \quad (7.32)$$

wobei $x(i) = \frac{n(i)}{\sum n(i)}$ gilt

Aus den Gl.(7.31) und (7.32) folgt, daß die Breite des Homogenitätsbereichs Δx_H , d.h. $[x(1/2\text{Cr}_2\text{O}_3), 1] - [x(1/2\text{Cr}_2\text{O}_3), 2]$, aus den Ergebnissen des Ausdruckes

$$\sum I_i dt \sqrt{T} \cdot \frac{1}{\sigma_i \sqrt{M_i}}$$

für die Bereiche A (0 - 1), B (1 - 2) und C (2 - 3) (s. Abb. 7.15) und aus dem Wert von $[x(1/2\text{Cr}_2\text{O}_3), 0] - [x(1/2\text{Cr}_2\text{O}_3), 3]$ berechnet werden kann. Die für die Proben Nr. 8 und 9 in Anhang 2.2 erhaltenen Werte sind in Tab. 7.15 und 7.16 angegeben.

Die Breite des Homogenitätsbereiches der Perowskitphase $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CrO}_3$ wurde über Gl. (7.32) zu 1.5 mol% $1/2 \text{Cr}_2\text{O}_3$ für $x = 0.195 - 0.22$ (Probe Nr. 8) und zu 2.36 mol% $1/2 \text{Cr}_2\text{O}_3$ für $x = 0.14 - 0.17$ (Probe Nr. 9) abgeschätzt. Diese Ergebnisse sind in Abb. 7.17 graphisch dargestellt. Zusätzlich zeigt Abb. 7.17 die im Rahmen dieser Arbeit mit der Elektronenstrahl-Mikrosonde bestimmte chemische Zusammensetzung des Cr-armen Perowskites $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CrO}_3$ (s. Tab. 7.7, Proben Nr. 7 und 19) und die Begrenzung des Sr-Löslichkeitsbereiches bzw. die von Khattak et al. [59] ermittelte Zusammensetzung $\text{La}_{0.985}\text{CrO}_{2.9775}$. Khattak et al. untersuchten Proben der Zusammensetzung LaCrO_3 mit unterschiedlichen Cr_2O_3 -Überschüssen mit dem Röntgendiffraktometer. Die Phase Cr_2O_3 konnte zusätzlich zu LaCrO_3 in den Proben nachgewiesen werden, falls gilt $x(\text{La})/x(\text{Cr}) < 0.985$, wobei x die Molzahlen von La und Cr in der Phase sind.

Tab. 7.15: Werte von $\sum I_i \, dt \sqrt{T} \frac{1}{\sigma_i \sqrt{M_i}}$ für alle Meßpunkte in den Bereichen A, B und C für die Gasspezies i von Probe Nr. 8 und Nr. der Meßpunkte

Meßbereich	Nr. der Meßpunkte	Gasspezies	$\sum I_i \, dt \sqrt{T} \frac{1}{\sigma_i \sqrt{M_i}}$
A	1 - 41	Cr	$1.16 \cdot 10^{12}$
		CrO	$2.73 \cdot 10^{11}$
		CrO ₂	$7.82 \cdot 10^{11}$
B	42 - 70	Cr	$5.57 \cdot 10^{11}$
		CrO	$9.88 \cdot 10^{10}$
		CrO ₂	$2.19 \cdot 10^{11}$
C	71 - 89	Cr	$4.78 \cdot 10^{11}$
		CrO	$5.11 \cdot 10^{10}$
		CrO ₂	$8.45 \cdot 10^{10}$

Tab. 7.16: Werte von $\sum I_i \, dt \sqrt{T} \frac{1}{\sigma_i \sqrt{M_i}}$ für alle Meßpunkte in den Bereichen A, B und C für die Gasspezies i von Probe Nr. 9 und Nr. der Meßpunkte

Meßbereich	Nr. der Meßpunkte	Gasspezies	$\sum I_i \, dt \sqrt{T} \frac{1}{\sigma_i \sqrt{M_i}}$
A	1 - 77	Cr	$2.09 \cdot 10^{10}$
		CrO	$4.50 \cdot 10^9$
		CrO ₂	$6.99 \cdot 10$
B	78 - 159	Cr	$1.42 \cdot 10^{10}$
		CrO	$3.05 \cdot 10^9$
		CrO ₂	$4.64 \cdot 10^9$
C	160 - 163	Cr	$1.10 \cdot 10^9$
		CrO	$1.43 \cdot 10^8$
		CrO ₂	$1.47 \cdot 10^9$

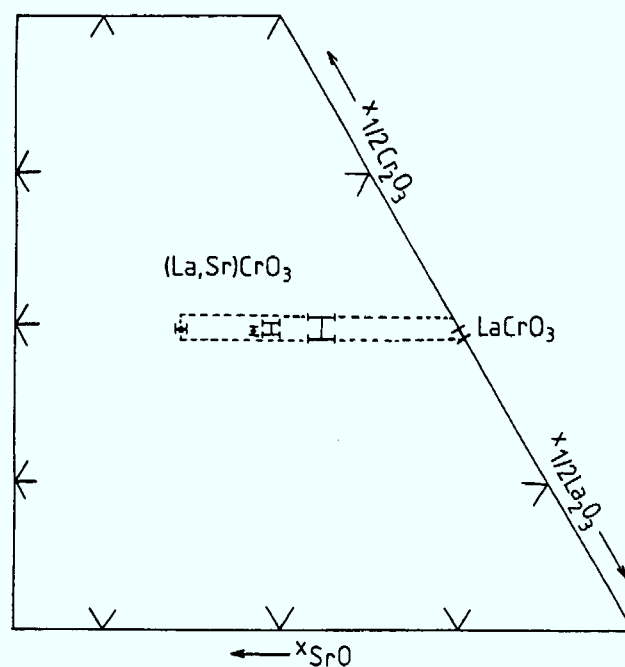


Abb. 7.17: Durch isotherme Verdampfung bestimmte Breite des Homogenitätsbereiches des Perowskites $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CrO}_3$ für die Proben Nr. 8 und 9 in Anhang 2.2.I, sowie durch chemische Analyse mit der Elektronenstrahl-Mikrosonde in der Perowskitphase mehrphasiger Proben, ●

8. Untersuchungen zum System $\text{CaO-Cr}_2\text{O}_3\text{-La}_2\text{O}_3$

8.1 Einführende Betrachtung zum System $\text{CaO-Cr}_2\text{O}_3\text{-La}_2\text{O}_3$

Das Phasendiagramm des quasiternären Systems $\text{CaO-Cr}_2\text{O}_3\text{-La}_2\text{O}_3$ an Luft wurde bei 1673 K von Berjoan et al. [45] experimentell untersucht und bei 1873 K von Yokokawa et al. [24] aus abgeschätzten thermodynamischen Daten berechnet (s. Abb. 8.1 und 8.2). Sakai et al. [46] konnten den Cr_2O_3 -armen Bereich des Phasendiagramms des Systems $\text{CaO-Cr}_2\text{O}_3\text{-La}_2\text{O}_3$ im Bereich der Perowskitphase $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{CrO}_3$ aufklären. Die von Sakai et al. für eine Temperatur von 1873 K an Luft erhaltenen experimentellen Ergebnisse zeigen eine Übereinstimmung mit dem Phasendiagramm nach Yokokawa et al. [24] (Abb. 8.2).

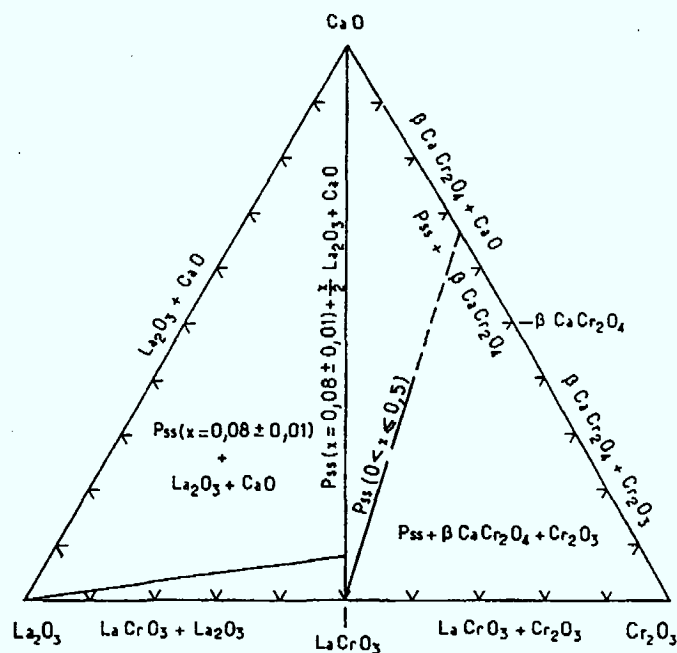


Abb. 8.1: Durch Auslagern von $\text{CaO/Cr}_2\text{O}_3\text{/La}_2\text{O}_3$ -Mischungen über 72 h an Luft bei 1673 K bestimmtes Phasendiagramm des Systems $\text{CaO-Cr}_2\text{O}_3\text{-La}_2\text{O}_3$ nach Berjoan et al. [45]: Pss = Mischkristall mit Perowskit $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{CrO}_3$

Die in Abb. 8.1 und 8.2 gezeigten beiden Phasendiagramme zeigen das Vorliegen der Perowskitphase $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{CrO}_3$ ($x = 0 - 0,5$) und der Phase CaCr_2O_4 . Die Löslichkeitsgrenze von Ca in $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{CrO}_3$ in den beiden isothermen Schnitten wurde zu $x(\text{Ca}) = 0,5$ ermittelt, nach Sakai et al. [126] ergibt sich für 1573 K im Vergleich hierzu ein deutlich größerer Wert. Zusätzlich liegen nach Yokokawa et al. (Abb. 8.2) eine Oxidschmelze im Randsystem $\text{Cr}_2\text{O}_3\text{-CaO}$ und das Zweiphasenfeld $\{\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{CrO}_3 + \text{Cr}_2\text{O}_3\}$ im Cr_2O_3 -reichen Bereich des Phasendiagramms vor. Die Perowskitphase $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{CrO}_3$ der Zusammensetzung $x = 0,08 \pm 0,01$ koexistiert mit CaO und La_2O_3 im Cr_2O_3 -armen Bereich des Phasendiagramms in Abb. 8.1.

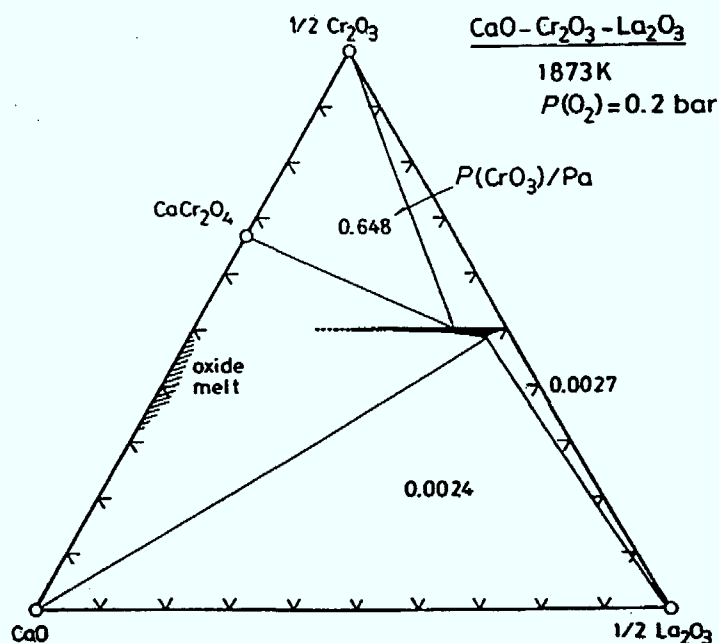


Abb. 8.2: Berechnetes Phasendiagramm des Systems $\text{CaO}-\text{Cr}_2\text{O}_3-\text{La}_2\text{O}_3$ bei 1873 K an Luft nach Yokokawa et al. [24]

In der Literatur konnte kein Hinweis auf die Existenz der Ruddlesden-Popper Phasen im quasiternären System $\text{CaO}-\text{Cr}_2\text{O}_3-\text{La}_2\text{O}_3$ gefunden werden.

Ein wichtiger Bestandteil des Phasendiagramms eines ternären Systems ist die Kenntnis der Verbindungen von den binären Randsystemen. Viele Phasen liegen im quasibinären System $\text{CaO}-\text{Cr}_2\text{O}_3$ vor. Angeführt seien die Phasen CaCrO_4 [24,127], $\text{Ca}_3(\text{CrO}_4)_2$ [107,108,128], $\text{Ca}_5(\text{CrO}_4)_3\text{OH}$ [107-109,129-131], $\text{Ca}_5(\text{CrO}_4)_3\text{O}$ [132,133], $\text{Ca}_5(\text{CrO}_4)_3\text{O}_{0.5}$ [134], $\text{Ca}_5(\text{CrO}_4)_3$ [135], CaCr_2O_4 [136-138] und CaCrO_3 [139]. Sie enthalten Chrom in Form von Cr^{3+} in $\text{CaCr}_2^{3+}\text{O}_4$ bis hin zur höchsten Oxidationsstufe von Cr^{6+} z.B. in $\text{CaCr}^{6+}\text{O}_4$.

In der Literatur liegen zahlreiche Phasendiagramme für das System $\text{CaO}-\text{Cr}_2\text{O}_3$ an Luft vor [130,134,136,140-142]. In dem Phasendiagramm nach Ford und Write [141] sind die Phasen CaCrO_4 , $\beta\text{-CaCr}_2\text{O}_4$, $\alpha\text{-CaCr}_2\text{O}_4$, $\text{Ca}_3(\text{CrO}_4)_2$, Cr_2O_3 und CaO angegeben. Nach Pánek [131] existieren die Phasen $\text{Ca}_5(\text{CrO}_4)_3\text{OH}$ und $\text{Ca}_5(\text{CrO}_4)_3$ in diesem Phasendiagramm. Die Konstitution des Systems $\text{CaO}-\text{Cr}_2\text{O}_3$ bei niedrigen Temperaturen (769 °C - 1145 °C) wurde von Sommer [132] und Kaiser et al. [133] sowie bei hohen Temperaturen (etwa 1500 °C - 2200 °C) von Ol'shanskii [136] untersucht. Das Phasendiagramm bei niedrigen Temperaturen nach Villiers et al. [134] basiert auf den Daten von Sommer. Die Konstitution des Systems $\text{CaO}-\text{Cr}_2\text{O}_3$ wurde auch unter reduzierenden Bedingungen untersucht [130,133,142]. Die Abbildungen 8.3 und 8.4 zeigen die für Luft bestimmten Phasendiagramme nach Pánek [131] und Kaiser et al. [133].

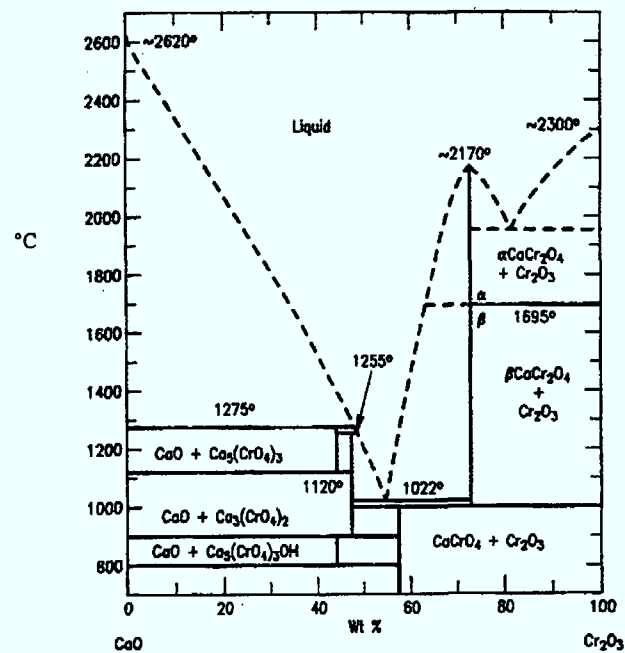


Abb. 8.3: Phasendiagramm des quasibinären Systems $\text{CaO-Cr}_2\text{O}_3$ an Luft nach Pánek [131]

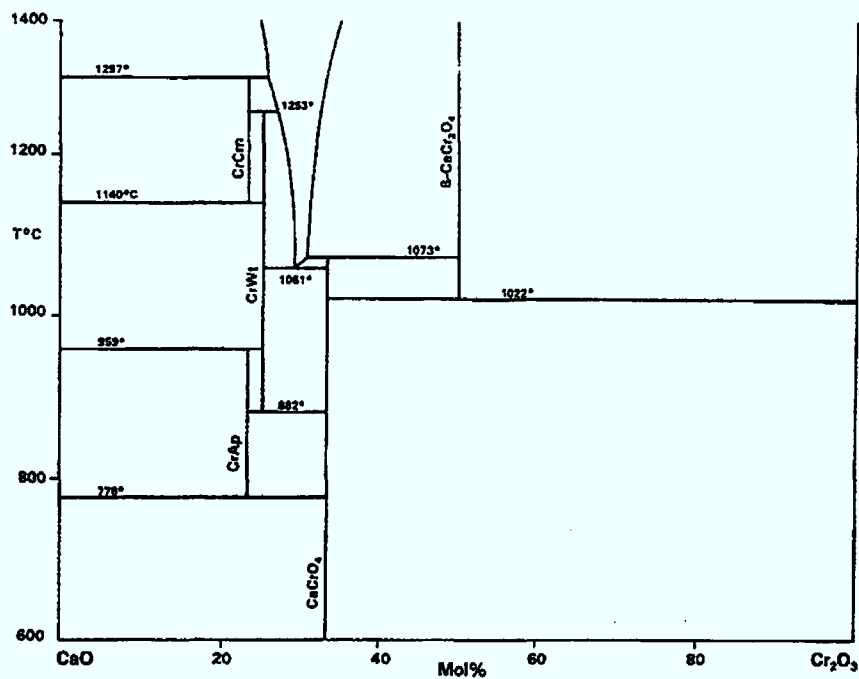


Abb. 8.4: Phasendiagramm des quasibinären Systems $\text{CaO-Cr}_2\text{O}_3$ an Luft nach Kaiser et al. [133] (CrCm = Chromcarnotit = $\text{Ca}_5\text{Cr}_3\text{O}_{12}$, CrWt = Chromwhitlockit = $\text{Ca}_3(\text{CrO}_4)_2$, CrAp = Chromapatit = $\text{Ca}_5(\text{CrO}_4)_3\text{O}$)

In dem Phasendiagramm des Systems CaO-Cr₂O₃ (Abb. 8.4) existieren die Phasen CaCrO₄, β -CaCr₂O₄, α -CaCr₂O₄, Ca₅(CrO₄)₃O, Ca₃(CrO₄)₂, Ca₅(CrO₄)₃, Cr₂O₃, CaO und Oxidschmelze. Bei niedrigen Temperaturen ist die Phase CaCrO₄ über den gesamten Bereich des Systems stabil. Im Cr-reichen Bereich des Systems bei CaO-Gehalten unterhalb von 66 mol% konnte bis 1022 °C keine Zersetzung dieser Phase beobachtet werden. Oberhalb der Temperatur von 1022 °C zersetzt sich die Phase CaCrO₄ unter Bildung der Phase β -CaCr₂O₄ (s. Abb. 8.4). Die Phase β -CaCr₂O₄ wandelt sich oberhalb der Temperatur von 1570 °C [136] oder 1695 °C [131] in die Phase α -CaCr₂O₄ um, die bei etwa 2170 °C [131,136] kongruent schmilzt. Von CaCr₂O₄ ist eine Niedertemperaturmodifikation β -CaCr₂O₄ und eine Hochtemperaturmodifikation α -CaCr₂O₄ bekannt. Die Niedertemperaturmodifikation β -CaCr₂O₄ wurde dem orthorhombischen CaFe₂O₄-Typ und der Symmetrieklasse D-Pbnm zugeordnet [137]. Die Hochtemperaturmodifikation α -CaCr₂O₄ wurde dem SrCr₂O₄-Isotyp zugeordnet [138]. Im Gegensatz hierzu wurde die Phase α -CaCr₂O₄ einer tetragonalen Struktur [JCPDS-File 9-151] (vgl. Tab. 8.2) bzw. einer hexagonalen Struktur [118] zugeordnet. Die Phasen β -CaCr₂O₄ und α -CaCr₂O₄ sind unter oxidierenden und reduzierenden Bedingungen stabil. Sie enthalten Cr mit der Wertigkeit Cr³⁺.

Die Zersetzungstemperatur des CaCrO₄ wird mit zunehmendem CaO-Gehalt der Proben stufenweise gesenkt. Im CaO-reichen Bereich des Systems bei CaO-Gehalten oberhalb von 77 Mol% wurde die Zersetzungstemperatur des CaCrO₄ bis 776 °C gesenkt. Oberhalb der Temperatur von 776 °C bildet sich die Apatitphase Ca₅(CrO₄)₃O, die sich bei Temperaturen von über 959 °C zu der Phase Ca₃(CrO₄)₂ zersetzt. Oberhalb der Temperatur von 1140 °C zersetzt sich die Phase Ca₃(CrO₄)₂ zu der Phase Ca₅(CrO₄)₃ (s. Abb. 8.4). Die Zusammensetzung der Cr-Apatitphase wurde als Ca₅(CrO₄)₃OH [107-109,129-131], Ca₅(CrO₄)₃O [133] und Ca₅(CrO₄)₃O_{0.5} [134] beschrieben.

Die Stabilitätsbereiche der Phasen CaCrO₄, Ca₅(CrO₄)₃OH, Ca₃(CrO₄)₂ und Ca₅(CrO₄)₃ im CaO-reichen Bereich der Phasendiagramme nach Pánek [131] und Kaiser et al. [133] sind unterschiedlich (s. Abb. 8.3 und 8.4). Die oberen Grenztemperaturen für die Existenz dieser Phasen nach beiden Phasendiagrammen sind in Tab. 8.1 angegeben.

Tab. 8.1: Obere Grenztemperaturen unterschiedlicher Phasenfelder im CaO-reichen Bereich der Phasendiagramme des Systems CaO-Cr₂O₃ an Luft nach Pánek [131] und Kaiser et al. [133]

Phasenfeld	Obere Grenztemperatur (°C)	
	Pánek [131]	Kaiser et al. [133]
CaCrO ₄ - Cr ₂ O ₃	1000	1022
CaCrO ₄ - CaO	800	776
CaCrO ₄ ^{a)} - Chromapatit ^{a)}	900	882
Chromapatit ^{a)} - CaO	900	959
Ca ₃ (CrO ₄) ₂ - CaO	1120	1140
Ca ₅ (CrO ₄) ₃ - CaO	1275	1297

a) Chromapatit: Ca₅(CrO₄)₃OH [131], Ca₅(CrO₄)₃O [133]

Die an Luft gebildeten Phasen CaCrO_4 , $\text{Ca}_5(\text{CrO}_4)_3\text{OH}$, $\text{Ca}_3(\text{CrO}_4)_2$ und $\text{Ca}_5(\text{CrO}_4)_3$ im System $\text{CaO-Cr}_2\text{O}_3$ sind unter reduzierenden Bedingungen nicht stabil [24,130,133]. Die einzige stabile Phase im System $\text{CaO-Cr}_2\text{O}_3$ bei Temperaturen von über 1000 °C unter reduzierenden Bedingungen ist CaCr_2O_4 [130,133,136,142].

Die Phase CaCrO_3 existiert nicht bei einem Sauerstoffdruck von $p(\text{O}_2) = 0.21$ bar. Die Phase CaCrO_3 besitzt eine orthorhombisch verzerrte Perowskit-Struktur mit der Wertigkeit Cr^{4+} . Sie wurde bei 700 °C und einem Druck von 65 kbar über 15 min. durch die Reaktion von CaO mit CrO_2 hergestellt [139].

In der Literatur konnte kein Hinweis auf die Existenz von Ruddlesden-Popper Phasen im quasibinären System $\text{CaO-Cr}_2\text{O}_3$ gefunden werden.

Es gibt keinen Hinweis für die Existenz einer Verbindung im binären System $\text{CaO-La}_2\text{O}_3$.

Tabelle 8.2 zeigt die typischen Phasen im quasibinären System $\text{CaO-Cr}_2\text{O}_3$ und deren Kristallsystem, Raumgruppe und Gitterkonstante.

Tab. 8.2: Typische Phasen im quasibinären System $\text{CaO-Cr}_2\text{O}_3$ und deren Kristallsystem, Raumgruppe und Gitterkonstante

Phase	Kristallsystem und Raumgruppe	Gitterkonstante (Å)	Literatur
CaCrO_4	Tetragonal $I4_1/\text{amd}$ (141)	$a=7.242$; $c=6.290$	JCPDS: 8-458
$\beta\text{-CaCr}_2\text{O}_4$	Orthorhombisch $D_{2h}^{16} / \text{Pbnm}$	$a=10.639$; $b=9.094$; $c=2.960$	[137]
$\alpha\text{-CaCr}_2\text{O}_4$	Tetragonal	$a=5.53$; $b=19.16$	JCPDS: 9-151
	Orthorhombisch $D_{2h}^{13} / \text{Pmmn}$	$a=11.059$; $b=5.836$; $c=5.114$	[138]
$\text{Ca}_3(\text{CrO}_4)_2$	Rhomboedrisch $R3c$ (167)	$a=10.779$; $c=38.099$	JCPDS: 30-239
$\text{Ca}_5(\text{CrO}_4)_3\text{OH}$	Hexagonal $P6_3/\text{m}$ (176)	$a=9.663$; $c=7.028$	JCPDS: 18-290
$\text{Ca}_5(\text{CrO}_4)_3\text{O}_{0.5}$	Hexagonal $P6_3/\text{m}$ (176)	$a=9.686$; $c=7.020$	JCPDS: 38-294
$\text{Ca}_5(\text{CrO}_4)_3$	Orthorhombisch Pnma (62)	$a=6.740$; $b=16.078$; $c=10.340$	JCPDS: 38-292
CaCrO_3	Orthorhombisch Pnma (62)	$a=5.287$; $b=5.316$; $c=7.486$	JCPDS: 21-137

8.2 Durchführung der Messungen

8.2.1 Phasenuntersuchungen

Wie bei den Untersuchungen zum Phasendiagramm des Systems $\text{SrO-Cr}_2\text{O}_3\text{-La}_2\text{O}_3$ wurden beim Studium des Systems $\text{CaO-Cr}_2\text{O}_3\text{-La}_2\text{O}_3$ Oxidmischungen unterschiedlicher Zusammensetzungen bei 1223 K und 1873 K an Luft bzw. unter Vakuum ausgelagert und anschließend abgeschreckt (s. Teil 3.3). Für die Phasenuntersuchungen an Luft und unter Vakuum wurden 37 bzw. 29 Proben unterschiedlicher Zusammensetzung über den Ansatz einer Nitratlösung hergestellt (s. Teil 4). Im Anhang 3.1 und 3.2 sind die Zusammensetzungen der Proben angegeben. Wie bei den Untersuchungen zum Phasendiagramm des Systems $\text{CaO-Cr}_2\text{O}_3\text{-La}_2\text{O}_3$ wurden die abgeschreckten Proben mit einem Röntgendiffraktometer, der Elektronenstrahl-Mikrosonde und durch chemische Analyse charakterisiert. Zusätzlich erfolgte die chemische Analyse von ausgewählten Proben vor dem Auslagern, um die Änderung ihrer Zusammensetzung während des Auslagerns im Ofen zu überprüfen.

8.2.2 Verdampfungsuntersuchungen

Für die Verdampfungsuntersuchungen wurde das in Teil 3.1 beschriebene System Massenspektrometer-Knudsenzelle eingesetzt.

Eine Übersicht der an den Proben des Systems $\text{CaO-Cr}_2\text{O}_3\text{-La}_2\text{O}_3$ durchgeführten Verdampfungsuntersuchungen zeigt Tab. 8.3. Die nach den zugehörigen Messungen bestimmte Phasenzusammensetzung der untersuchten Proben, der Temperaturbereich der Messungen und die Zahl der Meßpunkte sind in Tab. 8.3 für jede Messung angegeben. Zusätzlich sind die Nr. der Messung und die im Anhang 3.2 angegebene Proben-Nr. aufgelistet. Die Zusammensetzungen der Proben entsprechen den Perowskiten $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{CrO}_3$ ($x = 0 - 0.21$) und den zu ihnen benachbarten Phasenräumen. Die Proben wurden durch die in Teil 4 beschriebene Methode präpariert, wobei die abschließende Kalzination bei 1673 K über 10 h erfolgte. Die massenspektrometrische Untersuchung der Proben erfolgte im Temperaturbereich von 1853 K bis 2183 K.

Bei den Verdampfungsuntersuchungen wurde zu Beginn die höchste Temperatur der jeweiligen Messung eingestellt, dann wurde die Meßtemperatur schrittweise erniedrigt. Nach Erreichen der niedrigsten Temperatur von jeder Messung wurden 3 ansteigende Meßtemperaturen eingestellt, um die Reproduzierbarkeit zu überprüfen. Vor und nach diesen Messungen wurden die Proben durch Röntgenbeugungsuntersuchungen, Mikrobereichsanalytik mit der Elektronenstrahl-Mikrosonde und chemische Analyse charakterisiert. Die nach den Messungen vorliegende Phasenzusammensetzung und der Ca-Gehalt im Perowskit sind in Tab. 8.3 angegeben.

Tab. 8.3: Übersicht der an Proben des Systems $\text{CaO-Cr}_2\text{O}_3\text{-La}_2\text{O}_3$ durchgeführten Verdampfungsuntersuchungen (x = Ca-Gehalt im Perowskit $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{CrO}_3$, ΔT = Temperaturbereich der Messungen, n = Zahl der Meßpunkte)

Nr. der Messung	Proben Nr. im Anhang 3.2	Phasenzusammensetzung nach der Verdampfungsmessung	x	$\Delta T/\text{K}$	n
1	10	$\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{CrO}_3 + \text{La}_2\text{O}_3$	0.047	1853-2171	19
2	9	"	0.074	1904-2157	18
3	9	"	0.074	1853-2182	15
4	7	$\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{CrO}_3$	0.11	1882-2151	19
5	11	$\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{CrO}_3 + \text{La}_2\text{O}_3$	0.09	1887-2143	18
6	12	$\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{CrO}_3 + \text{R.P.}^{\text{a)}} + \text{La}_2\text{O}_3$	0.14	1880-2183	20
7	8	$\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{CrO}_3 + \text{R.P.}^{\text{a)}}$	0.17	1890-2138	15
8	29	"	0.19	1866-2128	16
9	28	$\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{CrO}_3 + \text{R.P.}^{\text{a)}} + \beta\text{-CaCr}_2\text{O}_4$	0.21	1871-2092	12
10	28	$\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{CrO}_3 + \text{R.P.}^{\text{a)}} + \beta\text{-CaCr}_2\text{O}_4$	0.21	1888-2090	5

a) R.P. : Ruddlesden-Popper Phase

8.3 Ergebnisse

8.3.1 Phasendiagramm

8.3.1.1 Phasenuntersuchungen bei 1223 K an Luft

Die chemische Zusammensetzung der Proben nach den Phasenuntersuchungen und die in den abgeschreckten Proben vorliegenden Phasen des Systems $\text{CaO-Cr}_2\text{O}_3\text{-La}_2\text{O}_3$ bei 1223 K an Luft ($p(\text{O}_2) = 0.21$ bar) sind im Anhang 3.1 dargestellt. Abbildung 8.5 zeigt das zugehörige Phasendiagramm des Systems $\text{CaO-Cr}_2\text{O}_3\text{-La}_2\text{O}_3$. Die Bedingungen des Phasendiagramms (1223 K und Luft) gelten beim Betrieb einer Hochtemperatur-Brennstoffzelle für die kathodische Seite.

In dem isothermen Schnitt des Systems $\text{CaO-Cr}_2\text{O}_3\text{-La}_2\text{O}_3$ (Abb. 8.5) liegen die vier Oxidphasen, der Perowskit $(\text{La,Ca})\text{CrO}_3$, CaCrO_4 , $\text{Ca}_3(\text{CrO}_4)_2$ und $\text{Ca}_5(\text{CrO}_4)_3\text{OH}$ vor. Hierbei existieren Zwei- und Dreiphasenfelder mit unterschiedlichen Phasen. Die Perowskitphase koexistiert mit Cr_2O_3 und der Chromatphase CaCrO_4 im Cr_2O_3 -reichen Bereich des Phasendiagramms. Im Cr_2O_3 -armen Bereich ist die Perowskitphase im Gleichgewicht mit La_2O_3 . Die Phasen CaCrO_4 , $\text{Ca}_3(\text{CrO}_4)_2$ und $\text{Ca}_5(\text{CrO}_4)_3\text{OH}$ können mit der Perowskitphase im CaO-reichen Bereich koexistieren. Die quasibinären Randsysteme zeigen das Vorliegen unter-

schiedlicher Phasen. Dies sind die Perowskitphase LaCrO_3 im System $\text{Cr}_2\text{O}_3\text{-La}_2\text{O}_3$ sowie die Phasen CaCrO_4 und $\text{Ca}_3(\text{CrO}_4)_2$ im System $\text{CaO-Cr}_2\text{O}_3$.

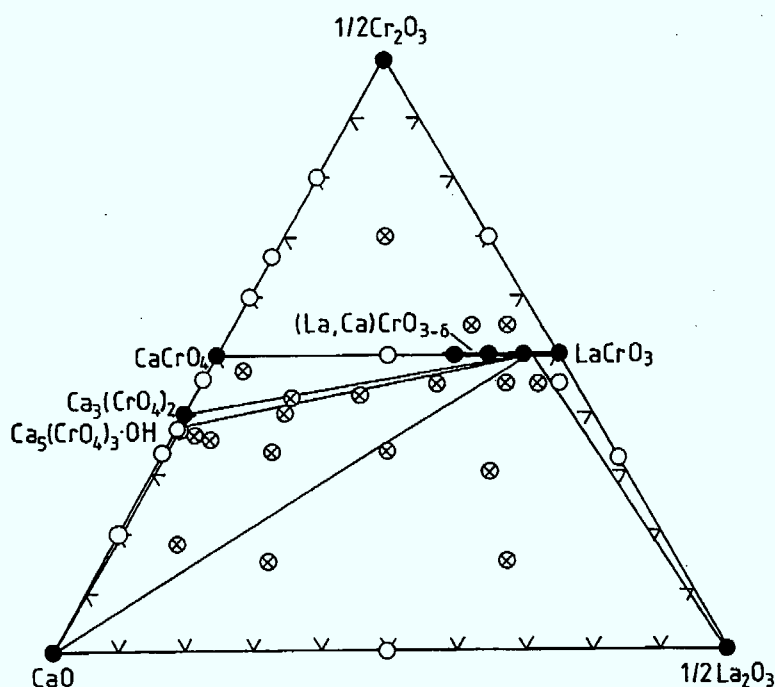


Abb. 8.5: Phasendiagramm des Systems $\text{CaO-Cr}_2\text{O}_3\text{-La}_2\text{O}_3$ bei 1223 K an Luft ($p(\text{O}_2) = 0.21$ bar) (● einphasig, ○ zweiphasig, ⊗ dreiphasig)

Nach dem Abschrecken erfolgte die chemische Analyse an ausgewählten Proben, um eine mögliche Änderung der chemischen Zusammensetzung während des Auslagerns zu erkennen. Die ausgewählten Proben gehörten unterschiedlichen Phasenfeldern an. Die bestimmte chemische Zusammensetzung der abgeschreckten Proben ist in Tab. 8.4 angegeben. Zusätzlich sind die koexistierenden Phasen, die im Anhang 3.1 angegebene Proben-Nr. und die durch Einwiegen vorgegebene Zusammensetzung der Proben aufgelistet.

Tab. 8.4: Chemische Zusammensetzung von ausgewählten bei 1223 K an Luft ausgelagerten und danach abgeschreckten Proben in At. %

Koexistierende Phasen	Proben-Nr.	Zusammensetzung nach Einwaage			Analysenwert ^{*)}		
		La	Ca	Cr	La	Ca	Cr
$(\text{La,Ca})\text{CrO}_3$, Cr_2O_3 , CaCrO_4	5	15.0	15.0	70.0	15.0	14.5	67.5
$(\text{La,Ca})\text{CrO}_3$, $\text{Ca}_5(\text{CrO}_4)_3\text{OH}$, CaO	31	16.7	50.0	33.3	17.0	49.0	32.7

^{*)} Relativer Fehler = $\pm 3 \%$

Die Cr_2O_3 enthaltende Probe (Probe Nr. 5) und die CaO enthaltende Probe (Probe Nr. 31) zeigen nach dem Auslagern einen leichten Chrom- bzw. Strontiummangel gegenüber den durch die Einwaage vorgegebenen Zusammensetzungen. Die beobachtete Änderung der chemischen Zusammensetzung führt nicht zu Änderungen bezüglich der Art der in den Proben bei 1223 K an Luft vorliegenden koexistierenden Phasen.

Eine Mischkristallbildung ist im System $\text{CaO-Cr}_2\text{O}_3\text{-La}_2\text{O}_3$ nur für die Perowskitphase $(\text{La,Ca})\text{CrO}_3$ zu beobachten. Diese Phase liegt auf der Verbindungslinie $\text{LaCrO}_3 - \text{CaCrO}_4$ vor. Ihr Zusammensetzungsbereich ist im isothermen Schnitt (Abb. 8.5) gekennzeichnet. Zur Bestimmung dieses Bereichs wurden die Proben bei 1223 K über 120 h ausgelagert. Perowskite des Typs $(\text{La,Ca})\text{CrO}_3$ zeigen nur eine begrenzte Löslichkeit für Ca. Zur Bestimmung der Löslichkeitsgrenze für Ca in der Perowskitphase wurde eine Probe mit der Zusammensetzung $\text{La}_{0,5}\text{Ca}_{0,5}\text{CrO}_3$ (s. Probe Nr. 37 im Anhang 3.1) ausgelagert, abgeschreckt und anschließend durch Röntgenbeugungsuntersuchungen und Mikrobereichsanalytik mit der Elektronenstrahl-Mikrosonde charakterisiert. Die Röntgenbeugungsuntersuchungen zeigten das Vorliegen der Perowskitphase $(\text{La,Ca})\text{CrO}_3$ als Hauptbestandteil sowie Anteile der Chromatphase CaCrO_4 (s. Abb. 8.6). Mit der Elektronenstrahl-Mikrosonde ergab sich die chemische Zusammensetzung der Perowskitphase zu $(\text{La}_{0,69 \pm 0,01}\text{Ca}_{0,31 \pm 0,01})\text{Cr}_{1,00 \pm 0,001}\text{O}_3$. Demnach resultiert die Löslichkeitsgrenze von Ca in $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{CrO}_3$ für Luft bei 1223 K zu $x = 0,31 \pm 0,01$. Dies ist der Mittelwert von sechs Analysen der Perowskitphase. Die abgeschreckte Probe der Zusammensetzung $\text{La}_{0,7}\text{Ca}_{0,3}\text{CrO}_3$ wurde als einphasig bestimmt (s. Probe Nr. 4 im Anhang 3.1).

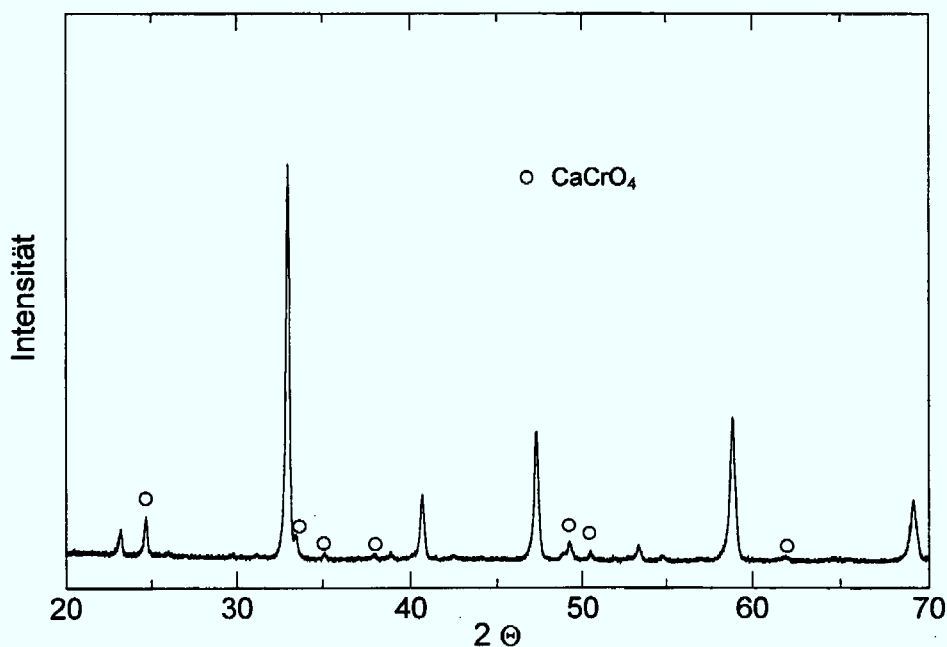


Abb. 8.6: Röntgenbeugungsdiagramm der abgeschreckten Probe mit der chemischen Zusammensetzung $\text{La}_{0,5}\text{Ca}_{0,5}\text{CrO}_3$ (Probe Nr. 37 im Anhang 3.1) nach dem Auslagern bei 1223 K an Luft

Die Perowskitphase $(\text{La,Ca})\text{CrO}_3$ koexistiert mit La_2O_3 und CaO im Cr_2O_3 -armen Bereich des Phasendiagramms (Abb. 8.5). Hierbei bildet sich ein Dreiphasenraum mit den Phasen $(\text{La,Ca})\text{CrO}_3$, La_2O_3 und CaO . Zur Bestimmung dieses Phasenraumes wurde die Probe Nr. 11 (s. Anhang 3.1) bei 1223 K über 120 h ausgelagert und anschließend abgeschreckt. Die Röntgenbeugungsuntersuchungen dieser abgeschreckten Probe zeigten das Vorliegen der genannten drei Phasen. Mit der Elektronenstrahl-Mikrosonde ergab sich die chemische Zusammensetzung der Perowskitphase zu $(\text{La}_{0.93 \pm 0.02} \text{Ca}_{0.07 \pm 0.01})\text{Cr}_{0.99 \pm 0.01}\text{O}_3$. Hierbei resultiert der Ca-Gehalt in der Perowskitphase $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{CrO}_3$, die mit den Phasen La_2O_3 und CaO koexistiert, für Luft bei 1223 K zu $x = 0.07 \pm 0.01$. Dies ist der Mittelwert von sieben Einzelanalysen von der Perowskitphase. Der Wert zeigt eine gute Übereinstimmung mit dem experimentell bestimmten Wert von 0.08 ± 0.01 nach Berjoan [45] für eine Temperatur von 1673 K (vgl. Abb. 8.1).

Bei den Untersuchungen konnte die Phase $\text{Ca}_3(\text{CrO}_4)_2$ im CaO -reichen Bereich des quasibinären Systems $\text{CaO-Cr}_2\text{O}_3$ bei 1223 K an Luft nachgewiesen werden (s. Abb. 8.5). Das Vorliegen der Phase $\text{Ca}_3(\text{CrO}_4)_2$ stimmt mit dem Phasendiagramm nach Pánek (Abb. 8.3) überein. Dies steht im Widerspruch zum Phasendiagramm nach Kaiser et al. (Abb. 8.4), wonach die Phase $\text{Ca}_5(\text{CrO}_4)_3\text{OH}$ vorliegt. Im Rahmen dieser Arbeit konnte die Apatitphase $\text{Ca}_5(\text{CrO}_4)_3\text{OH}$ nur im quasiternären System nachgewiesen werden. Zur Klärung erfolgte die Präparation von zwei Probenreihen mit unterschiedlichem Gehalt von La_2O_3 (Proben Nr. 22 - 26 und 28 - 30 im Anhang 3.1), die CaO und Cr_2O_3 mit Ca/Cr -Atomverhältnissen von 5:3 bzw. 4:1 enthalten. Die Proben wurden nicht nur bei 1223 K, sondern auch bei 1248 K und 1273 K über 120 h an Luft ausgelagert und anschließend abgeschreckt.

Das Ergebnis der durchgeführten Phasenanalyse bei 1223 K und die Zusammensetzungen der Proben sind Abb. 8.7 zu entnehmen. Abbildung 8.7 zeigt einen Ausschnitt des in Abb. 8.5 gezeigten Phasendiagramms von dem System $\text{CaO-Cr}_2\text{O}_3\text{-La}_2\text{O}_3$ bei 1223 K an Luft.

Tabelle 8.5 zeigt das Ergebnis der an den abgeschreckten Proben durchgeführten Phasenanalyse bei unterschiedlichen Temperaturen von 1223 K, 1248 K und 1273 K. Zusätzlich ist die Zusammensetzung der Proben mit den Atomverhältnissen für Ca, Cr und La in Tab. 8.5 aufgelistet. Hierbei liegt die zuerst genannte Phase mit der größten Häufigkeit vor.

In den Proben Nr. 22 und 28 liegen die Phasen $\text{Ca}_3(\text{CrO}_4)_2$ und CaO bei 1223 K im Gleichgewicht vor. Mit steigendem La_2O_3 -Gehalt in der Probe bildet sich die Apatitphase $\text{Ca}_5(\text{CrO}_4)_3\text{OH}$ und die Phase $\text{Ca}_3(\text{CrO}_4)_2$ ist im allgemeinen nicht mehr nachweisbar. Die Phasenzusammensetzungen bei 1273 K zeigen die große Stabilität der Phase $\text{Ca}_3(\text{CrO}_4)_2$. Das Auftreten der Apatitphase $\text{Ca}_5(\text{CrO}_4)_3\text{OH}$ in den beiden Probenreihen Nr. 22 - 26 und Nr. 28 - 30 mit steigendem La_2O_3 -Gehalt kann durch die Löslichkeit von La_2O_3 im Apatitgitter erklärt werden.

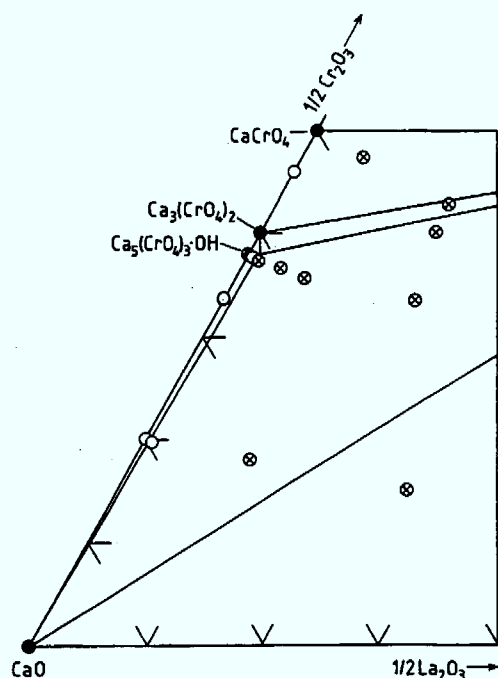


Abb. 8.7: Ausschnitt aus dem Phasendiagramm des Systems $\text{CaO-Cr}_2\text{O}_3\text{-La}_2\text{O}_3$ bei 1223 K an Luft ($p(\text{O}_2) = 0.21 \text{ bar}$) (● einphasig, ○ zweiphasig, ⊗ dreiphasig)

Tab. 8.5: Atomverhältnisse für Ca, Cr und La in den Proben mit unterschiedlichen La_2O_3 -Gehalten und die in den abgeschreckten Proben vorliegenden Phasen bei den unterschiedlichen Temperaturen von 1223 K, 1248 K und 1273 K an Luft [Nr. = Proben-Nr. im Anhang 3.1; P = Perowskitphase $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{CrO}_3$; Ap = Apatitphase $\text{Ca}_5(\text{CrO}_4)_3\text{OH}$]

Nr.	Atomverhältnis			Durch Röntgenbeugungsanalyse identifizierte Phasen		
	Ca	Cr	La	1223 K	1248 K	1273 K
22	5	3	-	$\text{Ca}_3(\text{CrO}_4)_2$, CaO	-	-
23	5	3	0.05	Ap, $\text{Ca}_3(\text{CrO}_4)_2$, CaO	Ap, $\text{Ca}_3(\text{CrO}_4)_2$, CaO	$\text{Ca}_3(\text{CrO}_4)_2$, Ap, CaO
24	5	3	0.1	Ap, CaO	Ap, CaO	Ap, $\text{Ca}_3(\text{CrO}_4)_2$, CaO
25	5	3	0.3	Ap, CaO, P	Ap, CaO, P	Ap, $\text{Ca}_3(\text{CrO}_4)_2$, CaO
26	5	3	0.5	Ap, CaO, P	Ap, CaO, P	Ap, P, CaO
28	4	1	-	CaO, $\text{Ca}_3(\text{CrO}_4)_2$	-	-
29	4	1	0.05	Ap, CaO	Ap, CaO	CaO, Ap, $\text{Ca}_3(\text{CrO}_4)_2$
30	4	1	0.5	CaO, P, Ap	CaO, P, Ap	CaO, P, Ap

8.3.1.2 Phasenuntersuchungen bei 1873 K unter Vakuum

Die chemischen Zusammensetzungen der Proben, die zur Bestimmung des Phasendiagramms von dem System $\text{CaO-Cr}_2\text{O}_3\text{-La}_2\text{O}_3$ für 1873 K und Vakuum ($p(\text{O}_2) \sim 10^{-9}$ bar) präpariert wurden, sind im Anhang 3.2 angegeben. Abbildung 8.8 zeigt das erhaltene Phasendiagramm. Die Bedingungen des Phasendiagramms (Vakuum mit $p(\text{O}_2) \sim 10^{-9}$ bar und 1873 K) entsprechen denen der massenspektrometrischen Verdampfungsuntersuchungen, deren Ergebnisse in Teil 8.3.2 bis 8.3.5 berichtet werden. Das in Abb. 8.8 gezeigte Phasendiagramm ist für die Deutung der Ergebnisse von den Verdampfungsuntersuchungen notwendig. Darüber hinaus ist es auch von direkter praktischer Bedeutung für Hochtemperatur-Brennstoffzellen, da an der anodischen Seite reduzierende Bedingungen ($p(\text{O}_2) = 10^{-14} - 10^{-16}$ bar) vorliegen.

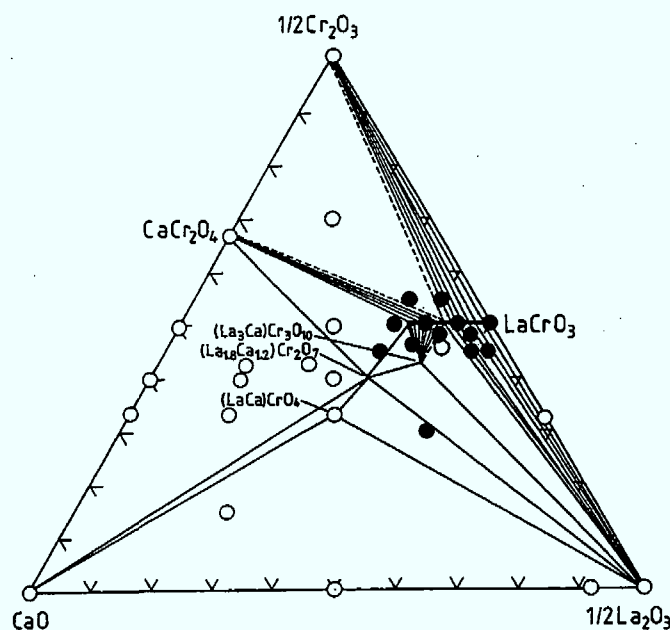


Abb. 8.8: Phasendiagramm des Systems $\text{CaO-Cr}_2\text{O}_3\text{-La}_2\text{O}_3$ bei 1873 K unter reduzierenden Bedingungen (Vakuum, $p(\text{O}_2) \sim 10^{-9}$ bar) (○ - Phasenanalyse, ● - Phasenanalyse und Verdampfungsuntersuchungen)

Das Phasendiagramm in Abb. 8.8 zeigt das Vorliegen von vier quasiternären Oxidphasen: die Perowskitphase $(\text{La,Ca})\text{CrO}_3$ sowie die drei Ruddlesden-Popper Phasen $(\text{LaCa})\text{CrO}_4$, $(\text{La}_{1.8}\text{Ca}_{1.2})\text{Cr}_2\text{O}_7$ und $(\text{La}_3\text{Ca})\text{Cr}_3\text{O}_{10}$. In den Zweiphasengebieten sind die Konoden eingezeichnet. Die quasibinären Randsysteme zeigen das Vorliegen unterschiedlicher Phasen. Dies sind die Perowskitphase LaCrO_3 im System $\text{Cr}_2\text{O}_3\text{-La}_2\text{O}_3$ sowie die Phase $\beta\text{-CaCr}_2\text{O}_4$ im System $\text{CaO-Cr}_2\text{O}_3$. Im System $\text{CaO-La}_2\text{O}_3$ konnte keine Verbindung beobachtet werden. Im Gegensatz hierzu wurden die Verbindungen $\text{La}_2\text{Sr}_2\text{O}_5$ und La_4SrO_7 im System $\text{SrO-La}_2\text{O}_3$ nachgewiesen (vgl. Teil 7.3.1.2).

Wie bei den Untersuchungen zum Phasendiagramm an Luft wurde auch hier eine chemische Analyse von ausgewählten Proben durchgeführt, um die Änderung der chemischen

Zusammensetzung während des Auslagerns zu überprüfen. Die Proben gehören unterschiedlichen Phasenfeldern an. Tabelle 8.6 zeigt die nach dem Abschrecken erhaltenen Analysenergebnisse im Vergleich zu der durch die Einwaage vorgegebenen Zusammensetzung. Zusätzlich ist die Phasenzusammensetzung der unterschiedlichen Proben und die im Anhang 3.2 angegebene Proben-Nr. aufgelistet. Die durch Einwaage vorgegebene chemische Zusammensetzung liegt innerhalb des Fehlers der Analyse. Die Zusammensetzungen der Proben wurden so ausgewählt, daß geringe Änderungen in der Zusammensetzung nicht zum Verlassen des angegebenen Phasenfeldes führen.

Tab. 8.6: Chemische Zusammensetzung von den bei 1873 K im Vakuum ($p(\text{O}_2) \sim 10^{-9}$ bar) ausgelagerten Proben nach dem Abschrecken in At.% im Vergleich zur Einwaage

Koexistierende Phasen	Proben-Nr.	Vorgegebene Zusammensetzung			Analysenwert ^{*)}		
		La	Ca	Cr	La	Ca	Cr
(La,Ca)CrO ₃ , β -CaCr ₂ O ₄ , Cr ₂ O ₃ ,	6	15.0	15.0	70.0	15.5	15.5	69.5
(LaCa)CrO ₄ , (La _{1.8} Ca _{1.2})Cr ₂ O ₇ , La ₂ O ₃	14	50.0	20.0	30.0	51.0	19.5	29.5
(La _{1.8} Ca _{1.2})Cr ₂ O ₇ , CaO, β -CaCr ₂ O ₄	23	16.7	50.0	33.3	17.7	50.0	32.3

^{*)} Relativer Fehler = $\pm 3 \%$

Zur qualitativen Zuordnung der mit dem Röntgendiffraktometer erhaltenen Reflexe erfolgte der Vergleich mit den Werten der JCPDS-Datei. Die chemische Zusammensetzung der unterschiedlichen Phasen wurde mit der Elektronenstrahl-Mikrosonde bestimmt. Hierbei wurden z.B. die Konzentrationen von La und Sr im Vergleich zu Cr sowie die Konzentration von La im Vergleich zu Ca ermittelt.

Tabelle 8.7 zeigt eine Zusammenstellung der chemischen Zusammensetzungen unterschiedlicher Phasen. Die angegebenen Zusammensetzungen sind Mittelwerte. Die Zahl der Einzelanalysen für ihre Bestimmung sowie die Proben-Nr. sind ebenfalls in Tab. 8.7 aufgelistet.

Die Perowskitphase (La,Ca)CrO₃ bildet einen Mischkristall im untersuchten System CaO-Cr₂O₃-La₂O₃ (vgl. Abb. 8.8). Zur Ermittlung der Löslichkeitsgrenze für Ca in dieser Phase erfolgte die Untersuchung einer Probe mit der chemischen Zusammensetzung La_{0.5}Ca_{0.5}CrO₃ (s. Probe Nr. 5 im Anhang 3.2). Nach dem Abschrecken konnten mit dem Röntgendiffraktometer die Perowskitphase (La,Ca)CrO₃ als Hauptbestandteil, β -CaCr₂O₄ und eine Ruddlesden-Popper Phase beobachtet werden. Die mit der Elektronenstrahl-Mikrosonde bestimmte chemische Zusammensetzung der Perowskitphase kann der Tab. 8.7 (Probe Nr. 5) entnommen werden. Demnach ergibt sich die Löslichkeitsgrenze von Ca in La_{1-x}Ca_xCrO₃ zu $x = 0.22 \pm 0.02$. Die abgeschreckte Probe der Zusammensetzung La_{0.7}Ca_{0.3}CrO₃ (s. Probe Nr. 4 im Anhang 3.2) besteht aus einer Perowskitphase, β -CaCr₂O₄ und einer Ruddlesden-Popper Phase.

Tab. 8.7: Mit der Elektronenstrahl-Mikrosonde bestimmte chemische Zusammensetzungen der in unterschiedlichen Proben koexistierenden Phasen und die Zahl der an unterschiedlichen Orten der Probe durchgeführten Einzelanalysen

Proben-Nr.	Koexistierende Phasen	Zahl der Einzelanalysen
5	$(\text{La}_{0.82\pm0.01}\text{Ca}_{0.22\pm0.02})\text{Cr}_{0.98\pm0.02}\text{O}_3$,	4
	$\beta\text{-CaCr}_2\text{O}_4$,	4
	$(\text{La}_{0.59\pm0.02}\text{Ca}_{0.40\pm0.03})_3\text{Cr}_{2.00\pm0.01}\text{O}_7$	6
12	$(\text{La}_{0.89\pm0.01}\text{Ca}_{0.14\pm0.01})\text{Cr}_{0.98\pm0.01}\text{O}_3$,	4
	$(\text{La}_{0.72\pm0.04}\text{Ca}_{0.28\pm0.01})_4\text{Cr}_{2.995\pm0.02}\text{O}_{10}$,	4
	La_2O_3	2
13	$(\text{La}_{0.78\pm0.01}\text{Ca}_{0.23\pm0.01})_4\text{Cr}_{2.98\pm0.03}\text{O}_{10}$,	4
	$(\text{La}_{0.75\pm0.02}\text{Ca}_{0.15\pm0.01})\text{Cr}_{0.99\pm0.01}\text{O}_3$,	3
	La_2O_3	1
15	$(\text{La}_{0.51\pm0.01}\text{Ca}_{0.48\pm0.01})_2\text{Cr}_{1.02\pm0.01}\text{O}_4$	8
16	$(\text{La}_{0.52\pm0.01}\text{Ca}_{0.50\pm0.01})_2\text{Cr}_{0.99\pm0.01}\text{O}_4$,	6
	CaO ,	1
	La_2O_3	1
24	$(\text{La}_{0.56\pm0.02}\text{Ca}_{0.40\pm0.02})_3\text{Cr}_{2.08\pm0.03}\text{O}_7$,	3
	$\beta\text{-CaCr}_2\text{O}_4$,	5
	CaO	1
27	$(\text{La}_{0.59\pm0.03}\text{Ca}_{0.41\pm0.03})_3\text{Cr}_{1.99\pm0.07}\text{O}_7$,	4
	$\beta\text{-CaCr}_2\text{O}_4$,	4
	CaO	1
28	$(\text{La}_{0.79\pm0.02}\text{Ca}_{0.21\pm0.02})\text{Cr}_{0.99\pm0.01}\text{O}_3$,	3
	$(\text{La}_{0.57\pm0.02}\text{Ca}_{0.39\pm0.02})_3\text{Cr}_{2.00\pm0.01}\text{O}_7$,	11
	$\beta\text{-CaCr}_2\text{O}_4$	1
29	$(\text{La}_{0.82\pm0.02}\text{Ca}_{0.19\pm0.02})\text{Cr}_{0.99\pm0.01}\text{O}_3$,	3
	$(\text{La}_{0.61\pm0.01}\text{Ca}_{0.40\pm0.01})_3\text{Cr}_{1.98\pm0.01}\text{O}_7$	5

Ein Dreiphasenraum mit den Phasen $(\text{La,Ca})\text{CrO}_3$, La_2O_3 und CaO bildet sich im Cr_2O_3 -armen Bereich des Phasendiagramms (Abb. 8.8). Wie bei den Untersuchungen zum Phasendiagramm bei 1223 K an Luft (vgl. Teil 8.3.1.1) wurden die abgeschreckten zwei Proben (s. Proben Nr. 12 und 13 im Anhang 3.2) mit dem Röntgendiffraktometer und der Elektronenstrahl-Mikrosonde untersucht. Die erhaltenen Ergebnisse sind im Anhang 3.2 und in Tab. 8.7 angegeben. Mit der Elektronenstrahl-Mikrosonde ergaben sich die Ca-Gehalte in den zwei Perowskitphasen $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{CrO}_3$, die mit La_2O_3 und den Ruddlesden-Popper Phasen koexistieren, im Vakuum bei 1873 K zu $x = 0.14 \pm 0.01$ bzw. 0.15 ± 0.01 . Dies sind Mittelwerte von jeweils vier Einzelanalysen von den Perowskitphasen.

8.3.1.3 Phasenuntersuchungen zum System $\text{CaO-Cr}_2\text{O}_3$ an Luft

Die Stabilitätsbereiche der Phasen CaCrO_4 , $\text{Ca}_5(\text{CrO}_4)_3\text{OH}$, $\text{Ca}_3(\text{CrO}_4)_2$ und $\text{Ca}_5(\text{CrO}_4)_3$ im CaO -reichen Bereich der Phasendiagramme nach Pánek [131] und Kaiser et al. [133] (s. Abb. 8.3 und 8.4) sind unterschiedlich. Die oberen Grenztemperaturen der Phasenräume für diese Phasen in beiden Phasendiagrammen sind in Tab. 8.1 aufgelistet. Zur Aufklärung der Widersprüche im Phasendiagramm des Systems $\text{CaO-Cr}_2\text{O}_3$ erfolgten Abschreckexperimente bei unterschiedlichen Temperaturen sowie Untersuchungen durch Thermoanalyse und Röntgenbeugungsanalyse.

Die Phasendiagramme nach Kaiser et al. [133] und Villiers et al. [134] unterscheiden sich in dem Temperaturbereich des Zweiphasenraumes $\{\text{CaCrO}_4 + \text{Cr}_2\text{O}_3\}$ im Cr_2O_3 -reichen Teil des Systems. Nach den Phasendiagrammen nach Kaiser et al. und nach Villiers bleibt dieser Phasenraum bis zu Temperaturen von 1022°C bzw. 850°C stabil. Oberhalb dieser Temperatur liegt der Zweiphasenraum $\{\beta\text{-CaCr}_2\text{O}_4 + \text{Cr}_2\text{O}_3\}$ vor. Um den Temperaturbereich dieses Zweiphasenraumes zu untersuchen, wurde eine thermische Analyse der Probe Nr. 16 (Anhang 3.1) mit der durch Einwiegen vorgegebenen Zusammensetzung 20 mol% $\text{CaO}/80$ mol% $1/2 \text{Cr}_2\text{O}_3$ durchgeführt. Zusätzlich wurde die Probe mit der Zusammensetzung CaCrO_4 (Probe Nr. 19 im Anhang 3.1) untersucht. Die beiden Proben wurden weiter bei 800°C über 120 h an Luft ausgelagert und anschließend abgeschreckt. Röntgenbeugungsuntersuchungen dieser Proben ergaben das Vorliegen der Phasen $\{\text{Cr}_2\text{O}_3 + \text{CaCrO}_4\}$ bzw. CaCrO_4 . Die zu den Proben gehörenden DTA- und TG-Diagramme (Abb. 8.9(a) und (b)) resultierten beim Aufheizen der Probe mit einer Heizrate von 5 K/min .

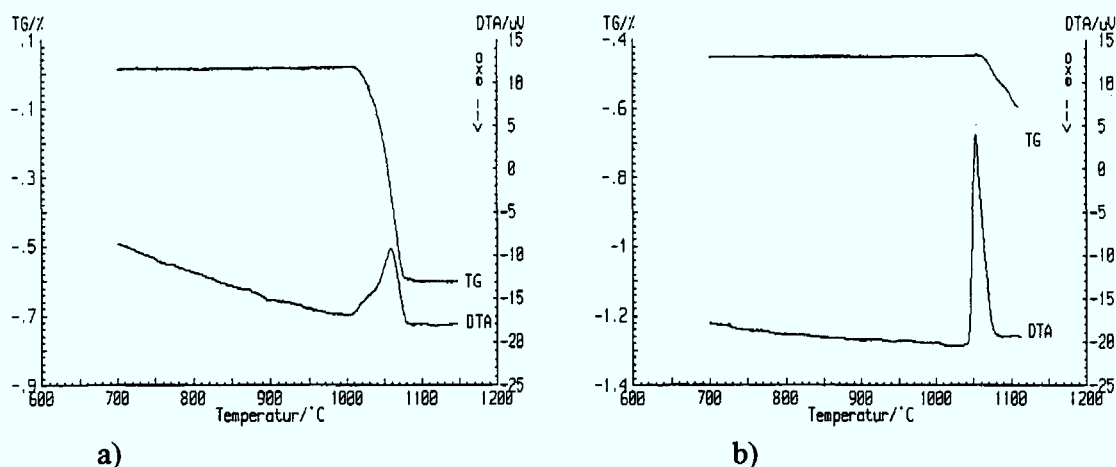


Abb. 8.9: Schematische Darstellung der DTA- und TG-Diagramme bei einer Aufheizgeschwindigkeit von 5 K/min für die Probe mit der Zusammensetzung 20 mol% $\text{CaO}/80$ mol% $1/2 \text{Cr}_2\text{O}_3$ (Probe Nr. 16 im Anhang 3.1), (a), und für die Probe CaCrO_4 (Probe Nr. 19 im Anhang 3.1), (b)

Abbildung 8.9(a) zeigt, daß eine endotherme Reaktion und eine Gewichtsabnahme stattfinden. Der flache Anstieg des ΔT -Signals und die Gewichtsabnahme beim Aufheizen dieser Probe entsprechen der Reaktion $\text{CaCrO}_4(\text{s}) + \text{Cr}_2\text{O}_3(\text{s}) = \beta\text{-CaCr}_2\text{O}_4(\text{s}) + 3/2 \text{O}_2(\text{g})$. Nach der thermischen Analyse wurde die Phase $\beta\text{-CaCr}_2\text{O}_4$ in der Probe durch Röntgenbeugungsanalyse nachgewiesen. Hierbei ergab sich die Phasenumwandlungstemperatur T_U zu 1025 °C. Die zugehörige Temperatur T_U resultiert durch Extrapolation von Grundlinie und Anstieg des ΔT -Signals. Der bestimmte Wert unterstützt die Richtigkeit der Umwandlungstemperatur nach Kaiser et al. (vgl. Abb. 8.4).

Abbildung 8.9(b) zeigt, daß eine endotherme Reaktion und eine Gewichtsabnahme stattfinden. Das ΔT -Signal und die Gewichtsabnahme deuten auf ein inkongruentes Schmelzen der Phase CaCrO_4 hin. Hierbei entsteht neben einer Schmelze die Phase $\beta\text{-CaCr}_2\text{O}_4$. Nach der Thermoanalyse konnte die Phase $\beta\text{-CaCr}_2\text{O}_4$ durch Röntgenbeugungsanalyse nachgewiesen werden. Die Auswertung der DTA-Diagramme dieser Probe erfolgte in der gleichen Weise wie die der Probe Nr. 16. Hierbei ergab sich die Schmelztemperatur T_S zu 1043 °C. Diese Temperatur stimmt mit dem Wert von ca. 1030 °C nach Carter et al. [127] überein, der durch DTA- und TG-Untersuchungen von CaCrO_4 bestimmt wurde.

Zur Bestimmung der Gitterparameter wurde die Probe mit der durch Einwiegen vorgegebenen Zusammensetzung CaCrO_4 bei 800 °C über 120 h an Luft ausgelagert und anschließend abgeschreckt. Hierbei wurde die Probe über den 2 θ -Winkelbereich von 20° - 70° gemessen. Es ergaben sich 16 Reflexe, die im Anhang 3.3 aufgelistet sind. Die Phase CaCrO_4 konnte mit Hilfe der JCPDS-Datei (File 8-458) einer tetragonalen Struktur zugeordnet werden. Hierbei resultierten die Gitterkonstanten $a = 7.2337 \pm 0.0020 \text{ \AA}$ und $b = 6.2879 \pm 0.0018 \text{ \AA}$ bzw. ein Zellvolumen von $329.03 \pm 0.22 \text{ \AA}^3$. Die bestimmten Gitterkonstanten stehen damit in guter Übereinstimmung zu den in Tab. 8.2 aufgelisteten Literaturwerten.

Zur Bestimmung des Stabilitätsbereiches der Phasen CaCrO_4 , $\text{Ca}_5(\text{CrO}_4)_3\text{OH}$ und $\text{Ca}_3(\text{CrO}_4)_2$ wurden die Proben mit den Zusammensetzungen 66.67 mol% $\text{CaO}/33.33 \text{ mol\% } 1/2 \text{ Cr}_2\text{O}_3$ und 80 mol% $\text{CaO}/20 \text{ mol\% } 1/2 \text{ Cr}_2\text{O}_3$ (Proben Nr. 27 bzw. 28 im Anhang 3.1) präpariert. Diese Zusammensetzungen liegen im Ca-reichen Bereich des Systems $\text{CaO-Cr}_2\text{O}_3$. Die Proben wurden bei unterschiedlichen Temperaturen im Bereich von 800 °C bis 1200 °C über 120 h an Luft ausgelagert und anschließend abgeschreckt. Die Ergebnisse der nach dem Auslagern bei unterschiedlichen Temperaturen an den abgeschreckten Proben durchgeführten Röntgenbeugungsuntersuchungen sind in Tab. 8.8 aufgelistet. Hierbei liegt die zuerst genannte Phase mit der größten Häufigkeit vor. Zusätzlich ist die durch Einwiegen vorgegebene chemische Zusammensetzung der Proben angegeben.

Die Phase CaCrO_4 ist bei der Temperatur von 800 °C stabil. Die Calcium-Apatitphase $\text{Ca}_5(\text{CrO}_4)_3\text{OH}$ koexistiert mit der Phase CaO im Temperaturbereich von 900 °C bis 925 °C (Tab. 8.8). Bei steigender Temperatur zersetzt sich die hexagonale Apatitphase $\text{Ca}_5(\text{CrO}_4)_3\text{OH}$, und es bildet sich die rhomboedrische Phase $\text{Ca}_3(\text{CrO}_4)_2$ und CaO bei Temperaturen von 950 °C und 1000 °C. Bei einer Temperatur von 1200 °C koexistiert die orthorhombische Phase $\text{Ca}_5(\text{CrO}_4)_3$ mit CaO (Tab. 8.8). Das Vorliegen der Phase $\text{Ca}_5(\text{CrO}_4)_3$ bei

einer Temperatur von 1200 °C stimmt mit den Phasendiagrammen nach Pánek [131] und Kaiser et al. [133] (vgl. Abb. 8.3 und 8.4) überein. Das Ergebnis zeigt, daß die Zersetzungstemperatur der Calcium-Apatitphase $\text{Ca}_5(\text{CrO}_4)_3\text{OH}$ zwischen 925 °C und 950 °C liegt.

Tab. 8.8: Chemische Zusammensetzung der Proben im System $\text{CaO-Cr}_2\text{O}_3$ und die in den abgeschreckten Proben nach dem Auslagern an Luft bei unterschiedlichen Temperaturen vorliegenden Phasen

Zusammensetzung (mol%)		Proben-Nr. im Anhang 3.1	Temperatur (°C)	Identifizierte Phase
CaO	1/2 Cr_2O_3			
66.67	33.33	27	800	CaCrO_4 , CaO
			900	$\text{Ca}_5(\text{CrO}_4)_3\text{OH}$, CaO
			925	$\text{Ca}_5(\text{CrO}_4)_3\text{OH}$, CaO
			950	$\text{Ca}_3(\text{CrO}_4)_2$, CaO
			1000	$\text{Ca}_3(\text{CrO}_4)_2$, CaO
			1200	$\text{Ca}_5(\text{CrO}_4)_3$, CaO
80	20	28	800	CaCrO_4 , CaO
			900	$\text{Ca}_5(\text{CrO}_4)_3\text{OH}$, CaO
			925	CaO, $\text{Ca}_5(\text{CrO}_4)_3\text{OH}$
			950	CaO, $\text{Ca}_3(\text{CrO}_4)_2$
			1000	CaO, $\text{Ca}_3(\text{CrO}_4)_2$
			1200	CaO, $\text{Ca}_5(\text{CrO}_4)_3$

Die Thermoanalyse der Probe mit der Zusammensetzung 66.67 mol% CaO/33.33 mol% 1/2 Cr_2O_3 (Probe Nr. 27 im Anhang 3.1) wurde durchgeführt, um die Zersetzungstemperatur von der Calcium-Apatitphase $\text{Ca}_5(\text{CrO}_4)_3\text{OH}$ zu bestimmen. Zusätzlich wurde hierzu die Probe mit der Zusammensetzung 62.5 mol% CaO/37.5 mol% 1/2 Cr_2O_3 (Probe Nr. 22 im Anhang 3.1) hergestellt. Diese Zusammensetzung entspricht der Phase $\text{Ca}_5(\text{CrO}_4)_3\text{OH}$. Die beiden Proben wurden bei 800 °C über 120 h an Luft ausgelagert und anschließend abgeschreckt. Röntgenbeugungsuntersuchungen ergaben das Vorliegen der Phasen $\{\text{CaCrO}_4 + \text{CaO}\}$. Die zu diesen Proben gehörenden DTA- und TG-Diagramme (Abb. 8.10) wurden beim Aufheizen mit einer Heizrate von 5 K/min erhalten.

Abbildung 8.10(a) und (b) zeigen, daß jeweils zwei endotherme Reaktionen begleitet durch eine Gewichtsabnahme stattfinden. Die zugehörigen Phasenumwandlungstemperaturen T_U ergeben sich zu 840 °C und 1040 °C bzw. 850 °C und 1060 °C. Die zwei endothermen Reaktionen deuten auf die Bildung der Phasen $\text{Ca}_5(\text{CrO}_4)_3\text{OH}$ und $\text{Ca}_5(\text{CrO}_4)_3$ hin.

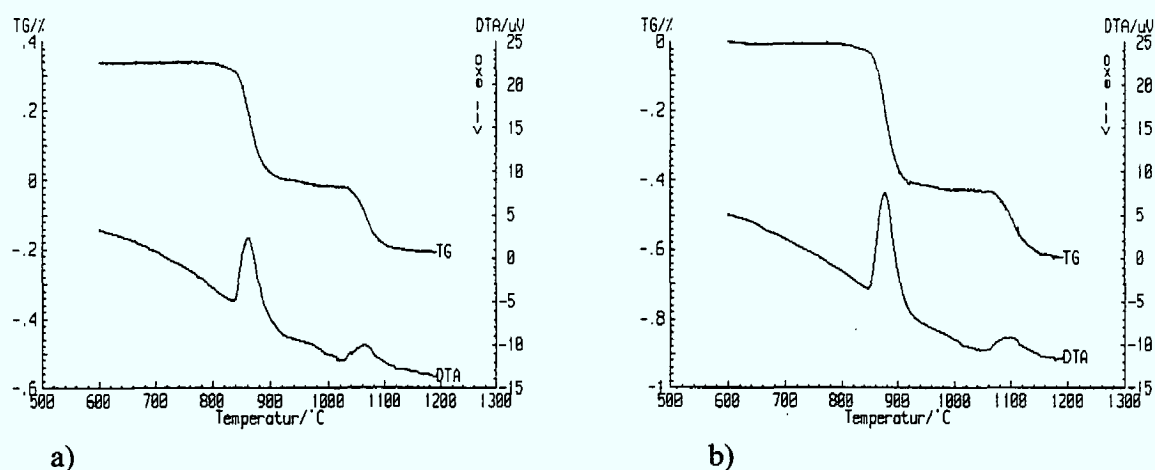


Abb. 8.10: Schematische Darstellung der DTA- und TG-Diagramme bei einer Aufheizgeschwindigkeit von 5 K/min für die Proben mit den Zusammensetzungen 66.67 mol% CaO /33.33 mol% $1/2 \text{Cr}_2\text{O}_3$ (a) und 62.5 mol% CaO /37.5 mol% $1/2 \text{Cr}_2\text{O}_3$ (b) (Proben Nr. 27 bzw. 22 im Anhang 3.1)

Die in den abgeschreckten Proben vorliegenden Phasen wurden zu CaCrO_4 und CaO bei 800 °C bzw. $\text{Ca}_5(\text{CrO}_4)_3\text{OH}$ und CaO bei 900 °C bestimmt. Bei einer Temperatur von 1200 °C konnte die Phase $\text{Ca}_5(\text{CrO}_4)_3$ nachgewiesen werden (vgl. Tab. 8.8). Durch die Abschreckuntersuchungen kann erwartet werden, daß ein Phasenübergang zwischen den Phasen $\text{Ca}_5(\text{CrO}_4)_3\text{OH}$ und $\text{Ca}_3(\text{CrO}_4)_2$ im Temperaturbereich zwischen 925 °C und 950 °C wahrscheinlich ist. Die DTA- und TG-Diagramme zeigen keinen Hinweis auf die Zersetzung der Phase $\text{Ca}_5(\text{CrO}_4)_3\text{OH}$ in diesem Temperaturbereich.

Die Probe mit der Zusammensetzung $\text{Ca}_5(\text{CrO}_4)_3\text{OH}$ wurde bei 900 °C für 120 h an Luft ausgelagert und anschließend abgeschreckt. Röntgenbeugungsuntersuchungen an dieser Probe ergaben Einphasigkeit, wobei die Reflexe der Calcium-Apatitphase $\text{Ca}_5(\text{CrO}_4)_3\text{OH}$ zugeordnet werden konnten. Diese Probe wurde bei einer Temperatur von 900 °C über 24 h in der simultanen DTA/TG-Apparatur ausgelagert. Anschließend wurde die Temperatur der Probe stufenweise in Schritten von 15 °C bis zu einer Temperatur von 975 °C erhöht und diese Temperatur während einer Haltezeit von 3 h konstant gehalten. Die DTA- und TG-Diagramme wurden beim Aufheizen der Probe mit einer Heizrate von 1 K/min erhalten. Hierbei konnte kein Hinweis auf eine Phasenumwandlung im untersuchten Temperaturbereich gefunden werden.

8.3.2 Ionenspezies und Zuordnung der Ionen zu ihren neutralen Vorläufern

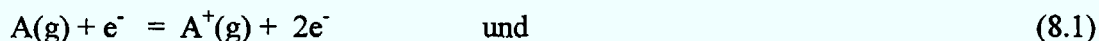
Während der Verdampfungsuntersuchungen von Proben des Systems $\text{CaO-Cr}_2\text{O}_3\text{-La}_2\text{O}_3$ konnten die Ionen Cr^+ , CrO^+ , CrO_2^+ , La^+ , LaO^+ und CaO^+ im Massenspektrum nachgewiesen

werden (Tab. 8.9). Diese Spezies wurden durch ihre Masse und das Unterbrechen des Molekularstrahles mit dem Abschatter identifiziert (vgl. Teil 3.1.1). Das Signal des $^{40}\text{Ca}^+$ Ions ist von dem des Ions $^{40}\text{Ar}^+$ überlagert. Während der Verdampfungsuntersuchungen wurde das Ion $^{56}\text{CaO}^+$ gemessen. Das Signal dieses Ions ist von dem des Ions $^{56}\text{Fe}^+$ überlagert. Das $^{56}\text{Fe}^+$ -Signal wird durch Verunreinigungen in den Proben verursacht. Die genannten Ionen konnten, wie in Tab. 8.9 gezeigt, den neutralen Spezies Cr(g), CrO(g), CrO₂(g), LaO(g) und CaO(g) zugeordnet werden. Die Bildung und die Zuordnung der Ionen Cr⁺, CrO⁺, CrO₂⁺, La⁺ und LaO⁺ sind in Teil 6.3.1 beschrieben.

Tab. 8.9: Ionenintensitäten bei unterschiedlichen Temperaturen in s⁻¹ für Messung Nr. 1 und Zuordnung der beobachteten Ionen zu ihren neutralen Vorläufern

T / K	Cr(g)	CrO(g)	CrO ₂ (g)	LaO(g)		CaO(g)
	Cr ⁺	CrO ⁺	CrO ₂ ⁺	La ⁺	LaO ⁺	CaO ⁺
1853	6.91·10 ¹	3.2	0.7	7.9	1.28·10 ¹	4.0
1876	9.17·10 ¹	4.9	2.0	1.01·10 ¹	1.66·10 ¹	5.5
1891	1.27·10 ²	8.0	2.8	1.56·10 ¹	2.58·10 ¹	6.0
1910	2.28·10 ²	1.43·10 ¹	4.9	2.20·10 ¹	4.41·10 ¹	1.01·10 ¹
1910	2.41·10 ²	1.57·10 ¹	4.4	2.20·10 ¹	4.55·10 ¹	1.35·10 ¹
1922	2.99·10 ²	1.58·10 ¹	7.9	2.75·10 ¹	6.40·10 ¹	1.59·10 ¹
1947	4.77·10 ²	2.49·10 ¹	9.5	4.51·10 ¹	8.64·10 ¹	1.77·10 ¹
1974	7.67·10 ²	4.34·10 ¹	1.78·10 ¹	7.06·10 ¹	1.44·10 ²	2.89·10 ¹
1984	9.69·10 ²	6.22·10 ¹	2.03·10 ¹	8.74·10 ¹	1.73·10 ²	2.96·10 ¹
1996	1.13·10 ³	6.75·10 ¹	2.19·10 ¹	1.24·10 ²	2.02·10 ²	3.53·10 ¹
2023	1.63·10 ³	1.24·10 ²	3.93·10 ¹	1.73·10 ²	3.10·10 ²	4.29·10 ¹
2055	3.07·10 ³	2.49·10 ²	6.70·10 ¹	2.69·10 ²	5.52·10 ²	5.94·10 ¹
2055.4	2.68·10 ³	2.11·10 ²	5.98·10 ¹	2.71·10 ²	4.61·10 ²	6.18·10 ¹
2076	4.72·10 ³	3.75·10 ²	1.15·10 ²	4.16·10 ²	8.99·10 ²	8.68·10 ¹
2097	7.30·10 ³	6.36·10 ²	1.80·10 ²	6.41·10 ²	1.37·10 ³	1.10·10 ²
2099	7.95·10 ³	6.77·10 ²	2.10·10 ²	6.58·10 ²	1.48·10 ³	1.18·10 ²
2120	1.18·10 ⁴	1.07·10 ³	3.41·10 ²	9.74·10 ²	2.23·10 ³	1.54·10 ²
2146	1.89·10 ⁴	1.83·10 ³	4.71·10 ²	1.50·10 ³	3.49·10 ³	2.41·10 ²
2171	2.89·10 ⁴	2.59·10 ³	6.40·10 ²	2.15·10 ³	5.34·10 ³	2.73·10 ³

Die aus der Knudsenzelle strömenden Gasmoleküle werden durch Elektronenstoß ionisiert. Bei der Ionisation von Atomen und Molekülen kann zwischen drei unterschiedlichen Prozessen unterschieden werden [143]. Die Bildung von Atom- und Molekülionen erfolgt durch einfache Ionisation gemäß den Reaktionen



sowie durch Fragmentierung, z.B. entsprechend der Reaktion



Bei dieser Reaktion zerfällt das Molekül in zwei Bruchstücke, von denen eines als Ion vorliegt. Die Fragmentierung tritt sofort ein, wenn das gebildete Ion AB⁺ nicht stabil ist. Bei ausreichend hoher Elektronenenergie können auch stabile Ionen fragmentiert werden.

Das Ion CrO⁺ entsteht durch einfache Ionisation und durch Fragmentierung, das Ion La⁺ praktisch nur durch Fragmentierung. Die Zuordnung der in dieser Arbeit beobachteten Ionen zu den Gasspezies wurde in der Literatur durch die Verdampfung von reinem Cr₂O₃ unter neutralen und oxidierenden Bedingungen [75,85] und durch die Verdampfung von reinem La₂O₃ [86] studiert. Die erhaltenen Ergebnisse stimmen, abgesehen von denen für das Ion CrO⁺, mit den in Tab. 6.2 angegebenen überein.

Der Anteil der durch Fragmentierung gebildeten CrO⁺-Ionen konnte durch aufeinanderfolgende Verdampfungsmessungen von Proben des Systems CaO-Cr₂O₃-La₂O₃ und durch Vergleich der zugehörigen Ionenintensitäten ermittelt werden. Zur Ermittlung des Anteils der durch Fragmentierung gebildeten CrO⁺-Ionen wurden zwei isotherme Verdampfungsmessungen der Perowskite mit Cr₂O₃-Überschuß (Proben Nr. 7 und 8 im Anhang 3.2) bei etwa 2085 K und 2090 K durchgeführt. Hierbei wurden die Ionenintensitäten der Spezies Cr, CrO, CrO₂, LaO und CaO bei konstanter Temperatur in Abhängigkeit von der Zeit gemessen. Mit diesen Spezies läßt sich die druckunabhängige Reaktion



formulieren. Für diese Reaktion lautet die Gleichgewichtskonstante

$$K_p^\circ = \frac{p(CrO)^2}{p(Cr) \cdot p(CrO_2)} . \quad (8.5)$$

Führt man hier die dem Partialdruck proportionale Ionenintensität I⁺ gemäß Gl. (2.3) ein, so gilt

$$K_p^* = \frac{\left(I(CrO^+) - I(CrO^+) \text{ aus } CrO_2(g) \right)^2}{I(Cr^+) \cdot I(CrO_2^+)} . \quad (8.6)$$

Durch Einführen des Fragmentierungskoeffizienten A

$$A = \frac{I(CrO^+) \text{ aus } CrO_2(g)}{I(CrO_2^+)} \quad (8.7)$$

folgt aus Gl. (8.6)

$$K_p^* = \frac{(I(\text{CrO}^+) - A \cdot I(\text{CrO}_2^+))^2}{I(\text{Cr}^+) \cdot I(\text{CrO}_2^+)} \quad (8.8)$$

Man erhält aus der Gl. (8.8) die Beziehung

$$\frac{I(\text{CrO}^+)}{I(\text{CrO}_2^+)} = \sqrt{K_p^*} \cdot \sqrt{\frac{I(\text{Cr}^+)}{I(\text{CrO}_2^+)}} + A, \quad (8.9)$$

durch die A bestimmt werden kann. Verwendet man hierzu die während einer isothermen Verdampfungsmessung von einer Perowskitprobe mit Cr_2O_3 -Überschuß (Probe Nr. 7 im Anhang 3.2) bestimmten Intensitäten, so erhält man den in Abb. 8.11 gezeigten Zusammenhang.

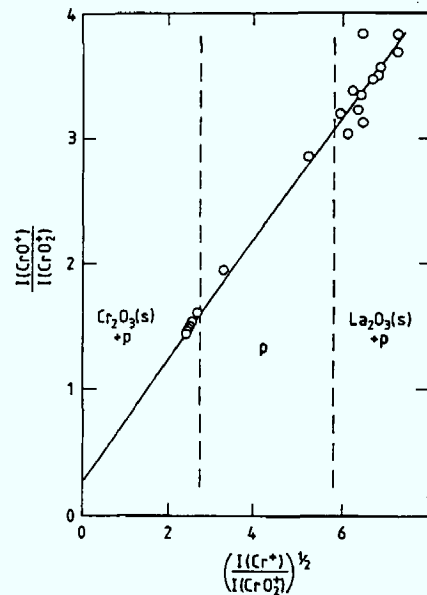


Abb. 8.11: Verhältnisse $I(\text{CrO}^+)/I(\text{CrO}_2^+)$ und $\sqrt{I(\text{Cr}^+)/I(\text{CrO}_2^+)}$ bei der isothermen Verdampfung einer zweiphasigen, aus Perowskit und Cr_2O_3 bestehenden, Probe (Probe Nr. 7 im Anhang 3.2)

Für die Bestimmung von A wurde eine weitere isotherme Verdampfungsmessung herangezogen. Sie erfolgte an einer zweiphasigen, aus $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{CrO}_3$ und Cr_2O_3 bestehenden, Probe (Probe Nr. 8 im Anhang 3.2). Aus der isothermen Verdampfungsmessung der Proben Nr. 7 und 8 konnte der Fragmentierungskoeffizient zu 0.281 ± 0.067 bzw. 0.307 ± 0.069 bestimmt werden. Beide Werte resultieren über eine Ausgleichsrechnung nach der Methode der kleinsten Quadrate (vgl. Abb. 8.11). Diese Rechnung führte auch zur Bestimmung von K_p^* -Werten, die gute Übereinstimmung zeigten (Abweichung vom Mittelwert kleiner $\pm 5\%$). Zusätzlich zu den beiden isothermen Verdampfungsmessungen wurden insgesamt 57 Messungen an unterschiedlichen Proben zur Bestimmung von A herangezogen. Aus den Ergebnissen dieser

Messungen wurden durch Interpolation die bei 2000 K vorliegenden Ionenintensitäten bestimmt. Durch Verwendung von Gl. (8.9) resultiert $A = 0.349 \pm 0.058$ als dritter Wert für den Fragmentierungskoeffizienten aus diesen Intensitäten. Der Mittelwert $A = 0.312 \pm 0.07$ wurde für die Auswertung verwendet.

Der Anteil der CrO^+ -Ionenintensität, der durch Fragmentierung der Spezies $\text{CrO}_2(\text{g})$ entsteht, wurde zu $23 \pm 5 \%$, bezogen auf die Summe der CrO^+ - und CrO_2^+ -Intensitäten aus $\text{CrO}_2(\text{g})$, bestimmt. Das Ion CrO_2^+ wird aus $\text{CrO}_2(\text{g})$ durch Elektronenstoß in der Ionenquelle des Massenspektrometers gebildet.

Es wurden die Intensitäten der häufigsten Ionen im Massenspektrum von CaO gemessen. Über die bekannte Isotopenhäufigkeitsverteilung von CaO (s. Anhang 1) wurden die zu jeder Ionensorte gehörenden Intensitäten berechnet. Die Messung und die Berechnung der zu den gasförmigen Spezies $\text{Cr}(\text{g})$, $\text{CrO}(\text{g})$, $\text{CrO}_2(\text{g})$ und $\text{LaO}(\text{g})$ gehörenden Ionenintensitäten sind in Teil 6.3.1 beschrieben. Tabelle 8.9 zeigt als Beispiel die Ionenintensitäten bei unterschiedlichen Temperaturen für Messung Nr. 1 (s. Tab. 8.3).

8.3.3 Partialdrücke

Die Partialdrücke $p(i)$ der Spezies i konnten über Gl. (6.1) berechnet werden. Hierbei wurden die in Klammern angegebenen Werte für das Verhältnis der Ionisationsquerschnitte $\sigma(\text{Pt})/\sigma(i)$ für die folgenden Gasspezies (i) verwendet: Cr (1), CrO (0.71), CrO_2 (0.26), LaO (2.51), O (0.3), O_2 (0.3) und CaO (6.65). Die Methode für die Bestimmung der Werte von den Ionisationsquerschnitten für Cr, CrO, CrO_2 , LaO, O und O_2 sind in Teil 6.3.2 und 7.3.3 beschrieben.

Der Wert für $\sigma(\text{CaO})/\sigma(\text{Cr})$ wurde über die bei der Verdampfung von reinem $\text{CaO}(\text{s})$ bestimmte Ionenintensität $I(\text{CaO}^+)$ und den CaO-Partialdruck über reinem $\text{CaO}(\text{s})$, $p^\circ(\text{CaO})$, [92] berechnet. Die Verdampfung des reinen $\text{CaO}(\text{s})$ diente zur Eichung der an reinem $\text{Cr}_2\text{O}_3(\text{s})$ durchgeführten Verdampfungsuntersuchungen, bei denen die Gleichgewichtskonstante $K_p^\circ(\text{Cr}_2\text{O}_3,1)$ der Gl. (5.1) ausgewertet wurde. Durch Einsetzen des Druckeichfaktors

$$k = \frac{p^\circ(\text{CaO})}{I(\text{CaO}^+) \cdot T} \cdot \frac{\sigma(\text{CaO})}{\sigma(\text{Cr})} \quad \text{in} \quad (8.10)$$

$$K_p^\circ(\text{Cr}_2\text{O}_3,1) = k^2 \cdot K_1(\text{Cr}_2\text{O}_3,1) \frac{1}{(p^\circ)^2} \cdot \frac{1}{\sigma(\text{CrO}) \cdot \sigma(\text{CrO}_2)} \quad (8.11)$$

resultierte der relative Ionisationsquerschnitt von CaO. Hierbei gilt:

$$K_1(\text{Cr}_2\text{O}_3,1) = I(\text{CrO}) \cdot I(\text{CrO}_2). \quad (8.12)$$

Hierbei sind $I(\text{CrO})$ und $I(\text{CrO}_2)$ die Summe der aus dem Molekül CrO bzw. CrO_2 entstandenen Ionenintensitäten. Für die Druckbestimmung wurde das System Massenspektrometer-Knudsenzelle durch Verdampfen von reinem Pt(s) bei seiner Schmelztemperatur von 2042 K geeicht. Zum Beispiel wurde die Druckkalibrierungskonstante von Messung 1 zu $3.59 \cdot 10^{-9} \text{ Pa} \cdot \text{s} \cdot \text{K}^{-1}$ bestimmt. Unter Verwendung von Gl. (6.1) konnten für jede Meßtemperatur die Partialdrücke ausgewertet werden. Gleichungen für die Partialdrücke resultierten nach der Methode der kleinsten Quadrate für die 10 voneinander unabhängigen Messungen. Die Partialdrücke bei 2000 K wurden für jede Dampfspezies i berechnet. Tabelle 8.10 zeigt die erhaltenen Ergebnisse. Zusätzlich sind die Phasenzusammensetzung der Proben, der Ca-Gehalt im Perowskit $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{CrO}_3$, x , die Zahl der Meßpunkte, n , und der Temperaturbereich der Messung, ΔT , angegeben. Die Sauerstoffpartialdrücke $p(\text{O}_2)$ für 2000 K wurden aus der Gleichgewichtskonstante von der Reaktion $\text{CrO(g)} = \text{Cr(g)} + 1/2 \text{ O}_2(\text{g})$ berechnet. Hierbei wurden die im Rahmen dieser Arbeit ermittelten Partialdrücke von Cr(g) und CrO(g) sowie die Werte der Gleichgewichtskonstante dieser Reaktion [93] verwendet. Die erhaltenen Partialdrücke sind in Tab. 8.10 angegeben.

Abbildung 8.12 zeigt als Beispiel im einzelnen das Ergebnis der Partialdruckmessungen von zwei Proben mit den Zusammensetzungen $\{\text{La}_2\text{O}_3 + \text{La}_{0.953}\text{Ca}_{0.047}\text{CrO}_3\}$ und $\text{La}_{0.89}\text{Ca}_{0.11}\text{CrO}_3$ bei unterschiedlichen Temperaturen. Die Partialdrücke der Cr-Spezies sind hoch im Vergleich zu den Sauerstoff enthaltenden Spezies. Die Partialdrücke von CaO(g) und LaO(g) sind niedriger als die von CrO(g) und $\text{CrO}_2(\text{g})$.

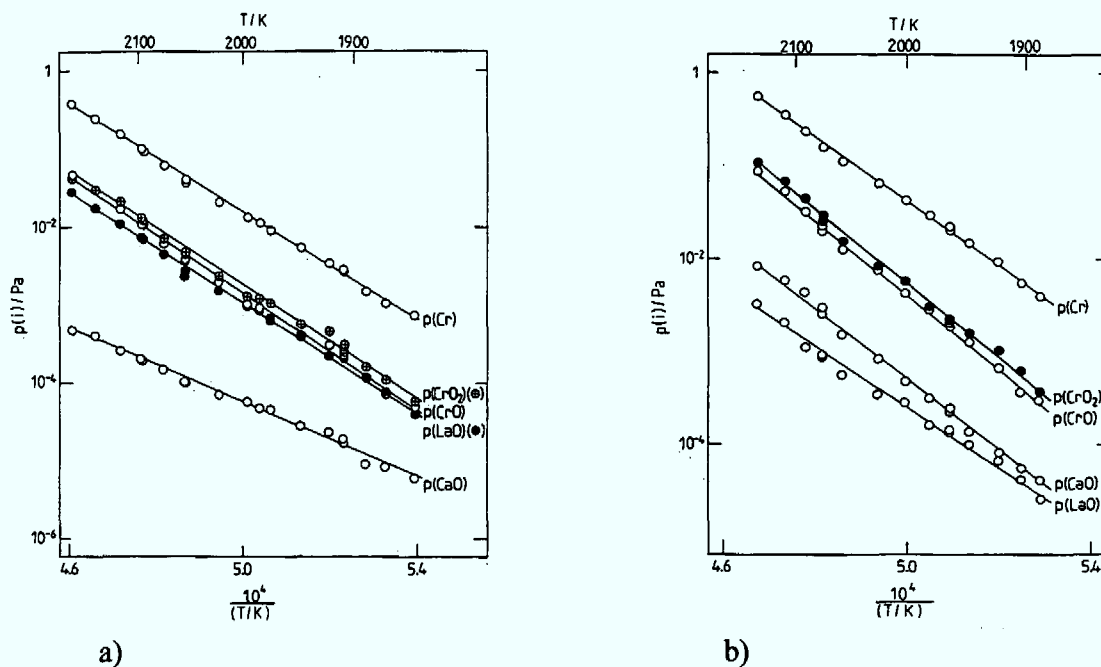


Abb. 8.12: Temperaturabhängigkeit der Partialdrücke von den Spezies über einer Probe der Zusammensetzung $\{\text{La}_2\text{O}_3 + \text{La}_{0.953}\text{Ca}_{0.047}\text{CrO}_3\}$ (a) und $\text{La}_{0.89}\text{Ca}_{0.11}\text{CrO}_3$ (b)

Tab. 8.10: Phasenzusammensetzungen, Zahl der Meßpunkte, n, Temperaturbereich der Messung, ΔT , und Partialdrücke über den Proben der Zusammensetzung $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{CrO}_3$ mit unterschiedlichem x bei 2000 K (P = Perowskit, R.P. = Ruddlesden-Popper Phase)

Nr. der Messung	Phasen- zusammensetzung	x	n	$\Delta T / K$	p(i)/Pa bei 2000 K					
					Cr	CrO	CrO ₂	CaO	LaO	O ₂
1	P + La ₂ O ₃	0.047	19	1853-2171	$1.50 \cdot 10^{-2}$	$1.32 \cdot 10^{-3}$	$1.64 \cdot 10^{-3}$	$5.58 \cdot 10^{-5}$	$1.12 \cdot 10^{-3}$	$7.06 \cdot 10^{-5}$
2	P + La ₂ O ₃	0.074	18	1904-2157	$2.57 \cdot 10^{-2}$	$2.07 \cdot 10^{-3}$	$2.76 \cdot 10^{-3}$	$1.17 \cdot 10^{-4}$	$2.83 \cdot 10^{-3}$	$5.97 \cdot 10^{-5}$
3	P + La ₂ O ₃	0.074	15	1853-2182	$2.57 \cdot 10^{-2}$	$2.04 \cdot 10^{-3}$	$2.61 \cdot 10^{-3}$	$1.14 \cdot 10^{-4}$	$2.34 \cdot 10^{-3}$	$5.79 \cdot 10^{-5}$
4	P	0.11	19	1882-2151	$3.00 \cdot 10^{-2}$	$2.42 \cdot 10^{-3}$	$2.59 \cdot 10^{-3}$	$2.14 \cdot 10^{-4}$	$3.85 \cdot 10^{-4}$	$5.97 \cdot 10^{-5}$
5	P + La ₂ O ₃	0.09	18	1887-2143	$2.93 \cdot 10^{-2}$	$1.98 \cdot 10^{-3}$	$1.65 \cdot 10^{-3}$	$1.41 \cdot 10^{-4}$	$1.56 \cdot 10^{-3}$	$4.20 \cdot 10^{-5}$
6	P + R.P. + La ₂ O ₃	0.14	20	1880-2183	$3.65 \cdot 10^{-2}$	$3.30 \cdot 10^{-3}$	$4.45 \cdot 10^{-3}$	$1.11 \cdot 10^{-4}$	$5.58 \cdot 10^{-4}$	$7.50 \cdot 10^{-5}$
7	P + R.P.	0.17	15	1890-2138	$4.04 \cdot 10^{-2}$	$4.04 \cdot 10^{-3}$	$5.20 \cdot 10^{-3}$	$4.88 \cdot 10^{-4}$	$2.36 \cdot 10^{-4}$	$9.21 \cdot 10^{-5}$
8	P + R.P.	0.19	16	1866-2128	$6.15 \cdot 10^{-2}$	$6.33 \cdot 10^{-3}$	$8.65 \cdot 10^{-3}$	$7.87 \cdot 10^{-4}$	$3.20 \cdot 10^{-4}$	$9.43 \cdot 10^{-5}$
9	P + R.P. + b-CaCr ₂ O ₄	0.21	12	1871-2092	0.307	$1.96 \cdot 10^{-2}$	$1.24 \cdot 10^{-2}$	$2.68 \cdot 10^{-4}$	$1.37 \cdot 10^{-4}$	$3.76 \cdot 10^{-5}$
10	P + R.P. + b-CaCr ₂ O ₄	0.21	5	1888-2090	0.260	$1.55 \cdot 10^{-2}$	$1.06 \cdot 10^{-2}$	$2.50 \cdot 10^{-4}$	$1.76 \cdot 10^{-4}$	$3.28 \cdot 10^{-5}$

8.3.4 Chemische Aktivitäten im System $\text{CaO-Cr}_2\text{O}_3\text{-La}_2\text{O}_3$

Für die Bestimmung der chemischen Aktivitäten von Cr_2O_3 und CaO in $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{CrO}_3$ für die Cr_2O_3 -arme Grenze des Homogenitätsbereiches wurden die Verdampfung von reinem Cr_2O_3 und reinem CaO jeweils vor und nach der Messung der Proben durchgeführt (s. Teil 5). Die Intensitäten für reines Cr_2O_3 und CaO konnten im Temperaturbereich von 1799 K bis 2094 K bzw. von 1947 K bis 2272 K gemessen werden. Für die Berechnung der chemischen Aktivitäten mußten die Ionenintensitäten $I^\circ(i)$ für $\text{Cr}_2\text{O}_3(\text{s})$ aus den in Teil 6.3.3 beschriebenen Gründen über einen kleinen Temperaturbereich extrapoliert werden.

Die chemischen Aktivitäten von Cr_2O_3 und CaO wurden für die Messungen 1 bis 10 (s. Tab. 8.3) für jede Meßtemperatur aus Gl. (5.9), (5.10) und (5.11) bestimmt. Ausgewählte Werte für die chemische Aktivität von Cr_2O_3 resultieren durch Mittelwertbildung aus den über Gl. (5.9) und (5.10) erhaltenen Aktivitäten. Die Abweichung der nach beiden Verfahren bestimmten chemischen Aktivitäten von Cr_2O_3 gegenüber dem Mittelwert sind kleiner als 7 %. Die chemische Aktivität von La_2O_3 wurde über Gl. (5.20) ermittelt.

Abbildung 8.13 zeigt die chemischen Aktivitäten von Cr_2O_3 im Perowskit $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{CrO}_3$ für die Cr_2O_3 -arme Grenze des Homogenitätsbereiches dieser Phase in Abhängigkeit vom Ca-Gehalt bei 2000 K. Zusätzlich sind die chemischen Aktivitäten von CaO und La_2O_3 angegeben. Die Zahlenwerte sind dem Anhang 3.4 zu entnehmen.

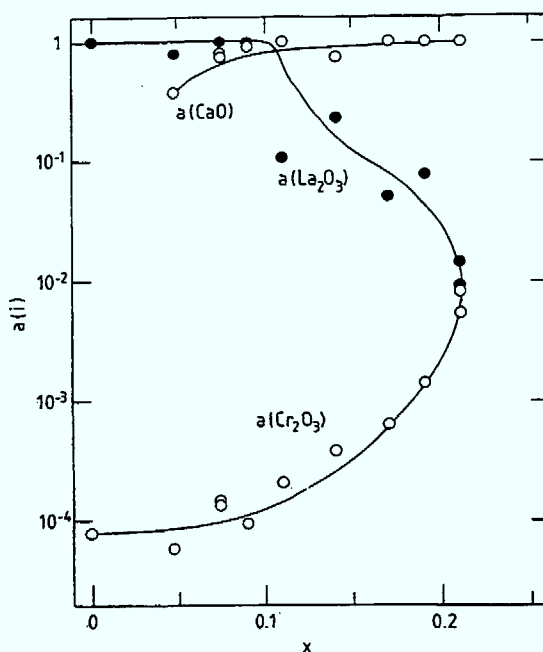


Abb. 8.13: Chemische Aktivitäten von La_2O_3 , CaO und Cr_2O_3 in $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{CrO}_3$ für die Cr_2O_3 -arme Grenze des Homogenitätsbereiches dieser Phase bei 2000 K in Abhängigkeit vom Ca-Gehalt

Die chemische Aktivität von Cr_2O_3 nimmt mit steigendem Ca-Gehalt zu. Diese Erhöhung der chemischen Aktivität von Cr_2O_3 bedeutet eine Erhöhung der Verdampfungsrate von den Cr enthaltenden Spezies. Im Gegensatz zur Aktivität von Cr_2O_3 ändert sich die von La_2O_3 für niedrige Ca-Konzentrationen bis zu $x(\text{Ca}) = 0.10$ nur sehr wenig, bei weiter anwachsendem Ca-Gehalt nimmt die Aktivität stark ab. Dieses Verhalten der chemischen Aktivität von La_2O_3 ist durch das Phasendiagramm (Abb. 8.8) zu verstehen: Perowskite mit niedrigem Ca-Gehalt stehen im Gleichgewicht mit La_2O_3 , bei weiter anwachsendem Ca-Gehalt stehen sie im Gleichgewicht mit den Ruddlesden-Popper Phasen. Die chemische Aktivität von CaO ändert sich nur wenig in Abhängigkeit vom Ca-Gehalt.

Die chemischen Aktivitäten in $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{CrO}_3$ wurden für die Cr_2O_3 -arme Grenze des Homogenitätsbereiches dieser Phase bestimmt, da sich die chemischen Aktivitäten im Homogenitätsbereich stark ändern können. Um die Änderung der chemischen Aktivitäten im Homogenitätsbereich zu untersuchen, wurde eine isotherme Verdampfung eines Perowskites mit Cr_2O_3 -Überschuß (Probe Nr. 7 im Anhang 3.2) bei 2085 K durchgeführt. Die Probe hat die Ausgangszusammensetzung $\{\text{La}_{0.89}\text{Ca}_{0.11}\text{CrO}_3 + 0.1 \text{ Cr}_2\text{O}_3\}$. Abbildung 8.14 zeigt die Änderung der chemischen Aktivitäten bei der isothermen Verdampfung der Probe.

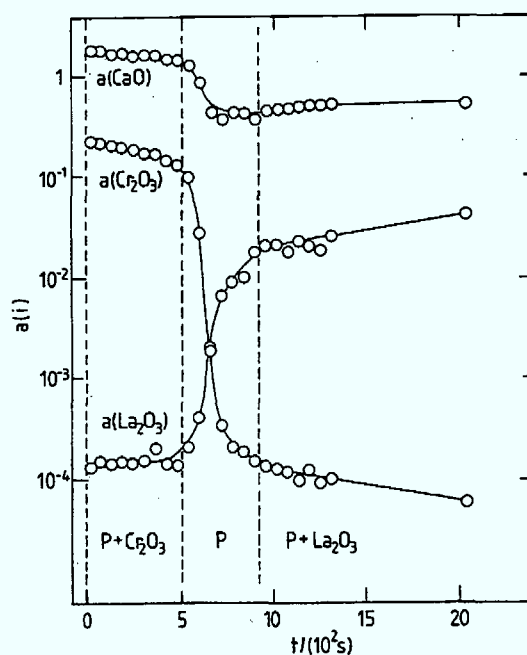


Abb. 8.14: Chemische Aktivitäten von La_2O_3 , CaO und Cr_2O_3 in $[\text{La}_{0.89}\text{Ca}_{0.11}\text{CrO}_3 + 0.1 \text{ Cr}_2\text{O}_3]$ bei 2085 K als Funktion der Verdampfungszeit (Probe Nr. 7 im Anhang 3.2)

Die maximale Temperatur bei den Verdampfungsuntersuchungen war so gewählt, daß sich die Probenzusammensetzung während der Messung in Folge der Verdampfung praktisch nicht ändert. Im Gegensatz hierzu nimmt die Cr_2O_3 -Konzentration bei der isothermen Verdampfung bei 2085 K in der Probe deutlich ab.

Die chemische Aktivität von CaO zeigt einen Wert von größer als 1 am Anfang der isothermen Verdampfung. Während der Verdampfungsuntersuchungen wurde das Ion $^{56}\text{CaO}^+$ gemessen. Das Signal dieses Ions ist von dem des Ions $^{56}\text{Fe}^+$ überlagert. Der große Wert der chemischen Aktivität von CaO ist durch diese Überlagerung zu erklären. Das $^{56}\text{Fe}^+$ -Signal wird durch Verunreinigungen in der untersuchten Proben verursacht (s. Teil 8.3.2).

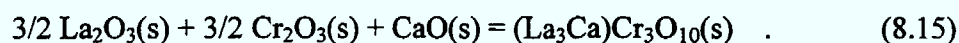
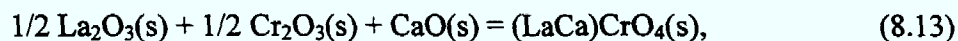
Zu Beginn der isothermen Messung zeigt die chemische Aktivität von Cr₂O₃ einen Wert von kleiner als 1 (vgl. Abb. 8.14). Dieser Wert deutet auf eine Löslichkeit von CaO in Cr₂O₃ hin. Eine Löslichkeit von Ca in Cr₂O₃ im Gegensatz zu Sr wird durch die Ionenradien von 0.615 Å, 1.00 Å und 1.4 Å für die Koordinationszahl 6 von Cr³⁺, Ca²⁺ bzw. Sr²⁺ [51] unterstützt.

Nach dem Verlust der Cr₂O₃-Phase in der Probe besteht diese aus der Perowskitphase. Im Homogenitätsbereich dieser Phase nimmt bei weiterem Cr₂O₃-Verlust die chemische Aktivität von Cr₂O₃ ab, die von La₂O₃ zu und die chemische Aktivität von CaO bleibt fast unverändert. Nach einer Zeitspanne von 15 min. beträgt die chemische Aktivität von Cr₂O₃ etwa $1.3 \cdot 10^{-4}$. Die Probe wurde vor und nach der isothermen Verdampfung durch Röntgenbeugungsuntersuchungen und chemische Analyse charakterisiert. Nach der isothermen Verdampfung durchgeführte Röntgenbeugungsuntersuchungen zeigen das Vorliegen der Perowskitphase La_{1-x}Ca_xCrO₃. Die chemische Analyse dieser Phase zeigt die Zusammensetzung La_{0.92±0.03}Ca_{0.10±0.003}Cr_{0.98±0.03}O_{3.1±0.1}. Diese Zusammensetzung zeigt eine Cr-arme Perowskitphase.

8.3.5 Thermodynamische Eigenschaften von Ruddlesden-Popper Phasen

Der isotherme Schnitt in Abb. 8.8 zeigt das Vorliegen der drei Ruddlesden-Popper Phasen (LaCa)CrO₄, (La_{1.8}Ca_{1.2})Cr₂O₇ und (La₃Ca)Cr₃O₁₀. Durch Mikrobereichsanalytik mit der Elektronenstrahl-Mikrosonde bestimmte chemische Zusammensetzungen dieser Phasen sind Tab. 8.7 zu entnehmen. Im Rahmen dieser Untersuchungen wurde die Ruddlesden-Popper Phase (La_{1.8}Ca_{1.2})Cr₂O₇ nachgewiesen. Zur Bestimmung der freien Bildungsenthalpie wurde die Zusammensetzung dieser Phase als (La₂Ca)Cr₂O₇ angenommen.

Die Bildungsreaktionen für die Ruddlesden-Popper Phasen aus den Oxiden lauten:



Die freien Bildungsenthalpien der Ruddlesden-Popper Phasen konnten durch Anwenden von Gl. (2.15) bestimmt werden. Es gilt:

$$\Delta_f G^\circ((\text{LaCa})\text{CrO}_4(\text{s}), T) = RT \ln \sqrt{a(\text{La}_2\text{O}_3)} \cdot \sqrt{a(\text{Cr}_2\text{O}_3)} \cdot a(\text{CaO}), \quad (8.16)$$

$$\Delta_f G^\circ((\text{La}_2\text{Ca})\text{Cr}_2\text{O}_7(\text{s}), T) = RT \ln a(\text{La}_2\text{O}_3) \cdot a(\text{Cr}_2\text{O}_3) \cdot a(\text{CaO}) \quad \text{und} \quad (8.17)$$

$$\Delta_f G^\circ((\text{La}_3\text{Ca})\text{Cr}_3\text{O}_{10}(\text{s}), T) = RT \ln \sqrt{a(\text{La}_2\text{O}_3)^3} \cdot \sqrt{a(\text{Cr}_2\text{O}_3)^3} \cdot a(\text{CaO}). \quad (8.18)$$

Die Ermittlung der chemischen Aktivitäten erfolgte nach der in Teil 8.3.4 beschriebenen Methode. Tabelle 8.11 zeigt die basierend auf den chemischen Aktivitäten ermittelten freien Bildungsenthalpien der drei Ruddlesden-Popper Phasen in den Proben Nr. 8, 9, 10, , 13, 14 (s. Anhang 3.2).

Tab. 8.11: Aus den chemischen Aktivitäten in den Proben Nr. 8, 9, 10, 13 und 14 bestimmte freie Bildungsenthalpien der Ruddlesden-Popper Phasen (LaCa)CrO₄, (La₂Ca)Cr₂O₇ sowie (La₃Ca)Cr₃O₁₀ für die Reaktionen Gl. (8.13) bis (8.15)

Phase	$\Delta_f G^\circ_{2000} \text{ (kJ} \cdot \text{mol}^{-1}\text{)}$				Ausgewählte Werte für $\Delta_f G^\circ_{2000} \text{ (kJ} \cdot \text{mol}^{-1}\text{)}$
	8	9, 10	13	14	
(LaCa)CrO ₄	-	-	-	-83.2	-83.2
(La ₂ Ca)Cr ₂ O ₇	-151.6	-155.6	-	-165.3	-160.5
(La ₃ Ca)Cr ₃ O ₁₀	-236.5	-	-233.9	-	-235.2

8.4 Diskussion

Durch die Untersuchungen dieser Arbeit resultiert die Löslichkeitsgrenze von Ca im Perowskit La_{1-x}Ca_xCrO₃ für Luft bei 1223 K zu $x = 0.31 \pm 0.1$ (vgl. Teil 8.3.1.1). Dieser Wert stimmt mit dem Ergebnis von Carter et al. [144] überein. Nach Carter et al. [144] beträgt die maximale Löslichkeit von Ca in La_{1-x}Ca_xCrO₃ ca. 30 At.% bei 1273 K, kleiner als 20 At.% bei 1173 K und 40 At.% bei Temperaturen oberhalb 1303 K. In dem experimentell bestimmten Phasendiagramm nach Berjoan et al. [45] (vgl. Teil 8.1) wurde die Löslichkeitsgrenze von Ca zu $x(\text{Ca}) = 0.5$ für eine Temperatur von 1673 K ermittelt. Diese Ergebnisse deuten darauf hin, daß die optimale Zusammensetzung von La_{1-x}Ca_xCrO₃ als Material für den Interkonnektor bei der Betriebstemperatur der Brennstoffzelle zwischen 20 At.% und 30 At.% liegt.

Für La_{1-x}Ca_xCrO₃ mit Cr-Defizit oder Ca-Überschuß konnten Proben mit einer hohen Verdichtung durch Sintern an Luft präpariert werden [46,126,145-149]. La_{1-x}Ca_xCrO₃ mit Cr-Defizit, z.B. La_{0.7}Ca_{0.3}Cr_{1-y}O₃ ($0 < y < 0.03$), ließ sich mit 94% der theoretischen Dichte bei 1573 K an Luft herstellen [145]. Im Gegensatz hierzu resultierte durch Auslagern an Luft bei 1573 K nur 50 - 60 % der theoretischen Dichte für die stöchiometrische Probe La_{0.7}Ca_{0.3}CrO₃. Das Cr-Defizit bewirkt die Bildung einer flüssigen Phase wie der Ca-reichen Phase

$\text{Ca}_m(\text{CrO}_4)_n$ ($m > n$) in $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{CrO}_3$ beim Sintern [126,145,148,149]. Calcium-Oxychromat $\text{Ca}_m(\text{CrO}_4)_n$ schmilzt inkongruent und unterstützt das viskose Fließen beim Sinterprozeß. Hierdurch resultiert eine Verdichtung der Proben durch Flüssigphasensintern. Das Auftreten einer Chromatphase aus Calcium-Oxychromat $\text{Ca}_m(\text{CrO}_4)_n$ ist abhängig von der Temperatur und den Ca- und Cr-Gehalten in der Phase. Die Schmelz- und Zersetzungstemperaturen verschiedener Chromatphasen können in Abb. 8.4 abgelesen werden.

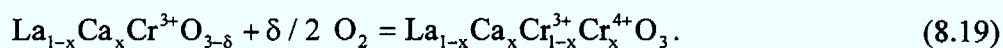
Die Bildung der Calcium-Oxychromate $\text{Ca}_m(\text{CrO}_4)_n$ und $\beta\text{-CaCr}_2\text{O}_4$ in $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{CrO}_3$ mit Cr-Defizit (oder A-Seiten-Überschuß) bzw. Cr-Überschuß (oder A-Seiten-Mangel) kann mit dem im Rahmen dieser Arbeit bestimmten Phasendiagramm geklärt werden (s. Abb. 8.5). Im Cr-armen Bereich koexistiert die Perowskitphase $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{CrO}_3$ mit der Phase La_2O_3 ($x < 0.07 \pm 0.01$) oder mit den Phasen CaCrO_4 , $\text{Ca}_3(\text{CrO}_4)_2$ und $\text{Ca}_5(\text{CrO}_4)_3\text{OH}$ ($x > 0.07 \pm 0.01$) bei 1223 K an Luft (vgl. Abb. 8.5). Bei Temperaturen von 1334 K und 1670 K schmilzt die Phase CaCrO_4 bzw. $\text{Ca}_5(\text{CrO}_4)_3\text{OH}$. Die Phasen $\text{Ca}_5(\text{CrO}_4)_3\text{OH}$ und $\text{Ca}_3(\text{CrO}_4)_2$ wandeln sich bei 1232 K bzw. 1413 K um (vgl. Abb. 8.4). Unterhalb 1670 K kann die Perowskitphase $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{CrO}_3$ mit den Phasen $\text{Ca}_5(\text{CrO}_4)_3$, $\text{Ca}_3(\text{CrO}_4)_2$, $\text{Ca}_5(\text{CrO}_4)_3\text{OH}$ und CaCrO_4 koexistieren. Die Stabilität der Oxychromatphase ist abhängig von der Temperatur und der Zusammensetzung. Nach dem Sintern der Proben mit Cr-Defizit koexistiert die Perowskitphase $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{CrO}_3$ mit den Phasen CaCrO_4 , $\text{Ca}_5(\text{CrO}_4)_3\text{OH}$ und der Schmelzphase $\text{Ca}_m(\text{CrO}_4)_n$ im Temperaturbereich von 1273 K bis 1573 K [126,145]. Die Phasen CaCrO_4 und $\text{Ca}_5(\text{CrO}_4)_3\text{OH}$ wurden in der Probe $(\text{La}_{0.6}\text{Ca}_{0.4})_{0.99}\text{CrO}_3$ bzw. $(\text{La}_{0.6}\text{Ca}_{0.4})_{1.02}\text{CrO}_3$ bei 1623 K nach 4 h an Luft nachgewiesen [149]. Die Phase $\beta\text{-CaCr}_2\text{O}_4$ konnte in der abgeschreckten Probe mit der Zusammensetzung $(\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.29})\text{CrO}_3$, d.h. Ca-Mangel, bei 1340 K nachgewiesen werden [148]. Nach dem Sintern bei einer Temperatur von 1873 K koexistiert die Perowskitphase $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{CrO}_3$ mit den Phasen La_2O_3 oder CaO. Hierzu wurde der Ca-Gehalt, x , in der Perowskitphase ermittelt. Folgende Werte für x wurden für die Koexistenz der die Phasen $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{CrO}_3$, La_2O_3 und CaO bestimmt: $x = 0.08$ [45], 0.1 [46,145] und 0.15 [63,147]. Der im Rahmen dieser Arbeit erhaltene Wert stimmt mit dem Wert $x = 0.08$ nach Berjoan [45] überein.

Nach dem Betrieb eines Brennstoffzellenstapels wurde die Verfärbung und Änderung der Oberflächenmorphologie von Interkonnektoren beobachtet, die aus der Perowskitphase $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{CrO}_3$ mit Cr-Defizit oder Ca-Überschuß bestanden. Die Ursache waren die Bildung von Calcium-Hydroxyapatit $\text{Ca}_5(\text{CrO}_4)_3\text{OH}$ auf der Oberfläche der gesinterten Interkonnektorplatten [150]. Solche Phänomene wurden auch bei der Untersuchung von LaCrO_3 mit Zusätzen von Ca und Co, z.B. $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{Cr}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_3$, nach dem Auslagern bei 1273 K in einer Atmosphäre aus 3% H_2 und 97% Ar über einen Zeitraum von 100 h bis 350 h berichtet [151]. Die elektrische Leitfähigkeit und die chemische Stabilität von Calcium-Hydroxyapatit und die Apatitbildung an den Grenzflächen von Elektrode und Interkonnektor wurden von Yasuda et al. [152] untersucht. Die Apatitphase ist im Temperaturbereich von 1073 K bis 1173 K stabil und zersetzt sich oberhalb von 1173 K zu $\text{Ca}_3(\text{CrO}_4)_2$ und CaO. Die Apatitphase zeigt an feuchter Luft eine elektrische Leitfähigkeit von ca. $0.6 \Omega^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ bei 1173 K.

Auf Grund des im Rahmen dieser Arbeit bestimmten quasiternären Phasendiagramms (Abb. 8.5) und der quasibinären Phasendiagramme nach Pánek (Abb. 8.3) und Kaiser et al. (Abb. 8.4) kann das quasiternäre Phasendiagramm des Systems $\text{CaO-Cr}_2\text{O}_3\text{-La}_2\text{O}_3$ oberhalb 1223 K

an Luft abgeschätzt werden. Die Phasen La_{1-x}Ca_xCrO₃, β-CaCr₂O₄, Oxychromatschmelze, CaO, Cr₂O₃ und La₂O₃ können in dem Phasendiagramm des Systems CaO-Cr₂O₃-La₂O₃ im Temperaturbereich von 1570 K bis 1968 K an Luft vorliegen. Im Temperaturbereich von 1968 K bis 2443 K kann zusätzlich die Phase α-CaCr₂O₄ statt β-CaCr₂O₄ vorliegen. Hierbei zeigt die Löslichkeit von Ca in der Perowskitphase La_{1-x}Ca_xCrO₃ eine Temperaturabhängigkeit. Diese Abschätzung bei Berücksichtigung der Stabilität der unterschiedlichen Phasen stimmt mit dem Phasendiagramm des Systems CaO-Cr₂O₃-La₂O₃ bei 1673 K an Luft nach Berjoan (Abb. 8.1), abgesehen von der Existenz der Schmelzphase, überein. Im Phasendiagramm nach Berjoan liegen die Phasen La_{1-x}Ca_xCrO₃ (x = 0 - 0.5 und 0.08), β-CaCr₂O₄, CaO, Cr₂O₃ und La₂O₃ vor.

Die Bildung von Sauerstoffleerstellen und die Erhöhung der Cr-Wertigkeit im Gitter von La_{1-x}Ca_xCrO_{3-δ} sind über die folgende Gleichgewichtsreaktion miteinander verknüpft (vgl. Teil 7.3.5):



Die Bildungsreaktion der Defekte im Gitter von La_{1-x}Ca_xCrO_{3-δ} und die Gleichgewichtskonstante K_{ox} der Oxidationsreaktion Gl. (8.19) sind in Teil 7.3.5 beschrieben.

Die Konzentration der Sauerstoffleerstellen [V_O^{••}] = δ in La_{1-x}Ca_xCrO_{3-δ} konnte von Yasuda et al. [39,40] in Abhängigkeit vom Sauerstoffpartialdruck p(O₂) für unterschiedliche x mit Hilfe der Messung der elektrischen Leitfähigkeit im Temperaturbereich von 1173 K bis 1323 K bestimmt werden. Die Messungen erfolgten bei 1273 K für x = 0.1 und 0.2 und im Temperaturbereich von 1173 K bis 1323 K für x = 0.3. Aus diesen Messungen resultierten für x = 0.3 die Werte -259.6 ± 8 kJ·mol⁻¹ für die Reaktionsenthalpie, Δ_{ox}H_T^o, von der Reaktion Gl. (8.19) und -71.6 ± 0.8 J·mol⁻¹·K⁻¹ für die Reaktionsentropie, Δ_{ox}S_T^o, dieser Reaktion. Die Werte von Δ_{ox}H_T^o und Δ_{ox}S_T^o für x = 0.1 und 0.2 konnten nicht ermittelt werden, da die Gleichgewichtskonstante K_{ox} nur bei 1273 K bestimmt wurde.

Die massenspektrometrischen Verdampfungsuntersuchungen dieser Arbeit erfolgten unter reduzierenden Bedingungen bei einem Sauerstoffpartialdruck p(O₂) von etwa 10⁻⁹ bar im Temperaturbereich von 1853 K bis 2183 K und für die Zusammensetzungen La_{1-x}Ca_xCrO_{3-δ}, x = 0.047 - 0.21. Die Werte für die Reaktionsenthalpien, Δ_{ox}H_T^o, und für die Reaktionsentropien, Δ_{ox}S_T^o, wurden nur für x = 0.3 bestimmt [39,40]. Zur Bestimmung der Sauerstoffleerstellen δ (s. Teil 7.3.5) von den in dieser Arbeit gemessenen Proben mit x = 0.047 - 0.21 konnten die Daten der Literatur [39,40] nicht verwendet werden.

Proben der Zusammensetzung La_{1-x}Ca_xCrO₃ verdampfen inkongruent, wie es auch für die Proben der Zusammensetzung La_{1-x}Sr_xCrO₃ zu beobachten war. Das inkongruente Verdampfungsverhalten konnte mit Hilfe des Phasendiagrammes in Teil 7.4 beschrieben werden. Die Grenzen des Homogenitätsbereiches von der Perowskitphase La_{1-x}Sr_xCrO₃ wurden über die inkongruente Verdampfung in Teil 7.4 abgeschätzt. Zur Abschätzung des Homogenitäts-

bereiches der Perowskitphase $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{CrO}_3$ wurde die gleiche Methode verwendet wie für die Perowskitphase $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CrO}_3$.

Für die Abschätzung des Homogenitätsbereichs von der Perowskitphase $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{CrO}_3$ wurde eine isotherme Verdampfung von einer zweiphasigen, aus Perowskit und $\text{Cr}_2\text{O}_3(\text{s})$ bestehenden, Probe (Proben Nr. 7 und 8 im Anhang 3.2) bei etwa 2085 K bzw. 2090 K durchgeführt. Hierzu erfolgte die Messung der zu den Spezies $\text{Cr}(\text{g})$, $\text{CrO}(\text{g})$, $\text{CrO}_2(\text{g})$, $\text{CaO}(\text{g})$ und $\text{LaO}(\text{g})$ gehörenden Ionenintensitäten bei konstanter Temperatur in Abhängigkeit von der Zeit. Die Partialdrücke dieser Spezies resultierten über Gl. (6.1) (s. Teil 8.3.3). Abbildung 8.15 zeigt als Beispiel die Partialdrücke von den Spezies $\text{CrO}(\text{g})$, $\text{CaO}(\text{g})$ und $\text{LaO}(\text{g})$ in Abhängigkeit von der Zeit für die Probe Nr. 7 im Anhang 3.2. Der Verlauf der Partialdrücke (Abb. 8.15) bzw. der chemischen Aktivitäten (Abb. 8.13) als Funktion der Zeit, ermöglicht, wie in Teil 7.4 beschrieben, die Zuordnung der zu den einzelnen Phasenbereichen A, B und C gehörenden Grenzen. Sie sind in Abb. 8.15 angegeben.

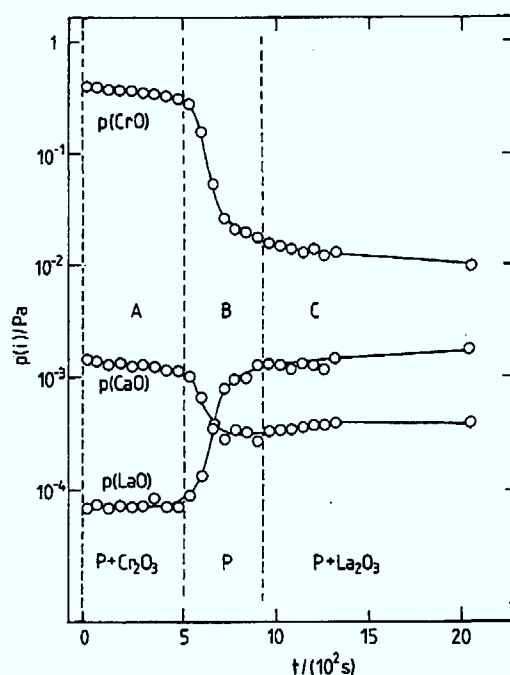


Abb. 8.15: Partialdrücke von CrO , CaO und LaO in $\{\text{La}_{0.89}\text{Ca}_{0.11}\text{CrO}_3 + 0.1 \text{Cr}_2\text{O}_3\}$ bei 2085 K als Funktion der Verdampfungszeit (Probe Nr. 7 im Anhang 3.2)

Die Zusammensetzungen der Proben Nr. 7 und 8 im Anhang 3.2 vor und nach der isothermen Verdampfung konnten durch chemische Analyse bestimmt werden. Sie sind der Tab. 8.12 zu entnehmen. Bei vor der isothermen Verdampfung durchgeführten Röntgenbeugungsuntersuchungen konnte die Perowskitphase $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{CrO}_3$ als Hauptphase neben geringen Anteilen der Phase $\text{Cr}_2\text{O}_3(\text{s})$ identifiziert werden. Nach der isothermen Verdampfung werden die Phase $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{CrO}_3$ in Probe Nr. 7 bzw. die Phasen $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{CrO}_3$ und Ruddlesden-Popper Phasen in Probe Nr. 8 bestimmt.

Tab. 8.12: Chemische Zusammensetzung vor und nach den isothermen massenspektrometrischen Verdampfungsmessungen der Proben Nr. 7 und 8 (s. Anhang 3.2)

Proben-Nr. im Anhang 3.2		Chemische Zusammensetzung (mol%)*)		
		1/2 La ₂ O ₃	SrO	1/2 Cr ₂ O ₃
7	Vor	0.40	0.050	0.550
	Nach	0.46	0.048	0.492
8	Vor	0.35	0.100	0.550
	Nach	0.43	0.085	0.480

*) Relativer Fehler = ± 3 %

Bei den isothermen Verdampfungsexperimenten kann der Massenverlust durch das Strömen der Gasspezies aus der Knudsenzelle über die in Teil 7.4 beschriebene Hertz-Knudsen-Gleichung berechnet werden.

Die in Teil 7.4 beschriebenen Werte von $\sum I_i \, dt \sqrt{T} \frac{1}{\sigma_i \sqrt{M_i}}$ für die an den Proben Nr. 7 und 8 (s. Anhang 3.2) durchgeführten Messungen sind in Tab. 8.13 und 8.14 angegeben.

Tab. 8.13: Werte von $\sum I_i \, dt \sqrt{T} \frac{1}{\sigma_i \sqrt{M_i}}$ von unterschiedlichen Gasspezies für die Meßpunkte 1 - 9, 10 - 16 und 17 - 24 in den Bereichen A, B und C (Messung der Probe Nr. 7, s. Anhang 3.2)

Meßbereich	Nr. der Meßpunkte	Gasspezies	$\sum I_i \, dt \sqrt{T} \frac{1}{\sigma_i \sqrt{M_i}}$
A	1 - 9	Cr	$7.85 \cdot 10^9$
		CrO	$2.29 \cdot 10^9$
		CrO ₂	$3.84 \cdot 10^9$
B	10 - 16	Cr	$2.30 \cdot 10^9$
		CrO	$4.39 \cdot 10^8$
		CrO ₂	$5.64 \cdot 10^8$
C	17 - 24	Cr	$1.46 \cdot 10^9$
		CrO	$1.56 \cdot 10^8$
		CrO ₂	$1.18 \cdot 10^8$

Tab. 8.14: Werte von $\sum I_i \, dt \sqrt{T} \frac{1}{\sigma_i \sqrt{M_i}}$ von unterschiedlichen Gasspezies für die Meßpunkte 1 - 4, 5 - 11 und 12 - 18 in den Bereichen A, B und C (Messung der Probe Nr. 8, s. Anhang 3.2)

Meßbereich	Nr. der Meßpunkte	Gasspezies	$\sum I_i \, dt \sqrt{T} \frac{1}{\sigma_i \sqrt{M_i}}$
A	1 - 4	Cr	$7.50 \cdot 10^9$
		CrO	$1.74 \cdot 10^9$
		CrO ₂	$2.24 \cdot 10^9$
B	5 - 11	Cr	$2.55 \cdot 10^9$
		CrO	$5.06 \cdot 10^8$
		CrO ₂	$5.56 \cdot 10^8$
C	12 - 18	Cr	$1.24 \cdot 10^9$
		CrO	$1.51 \cdot 10^8$
		CrO ₂	$1.11 \cdot 10^8$

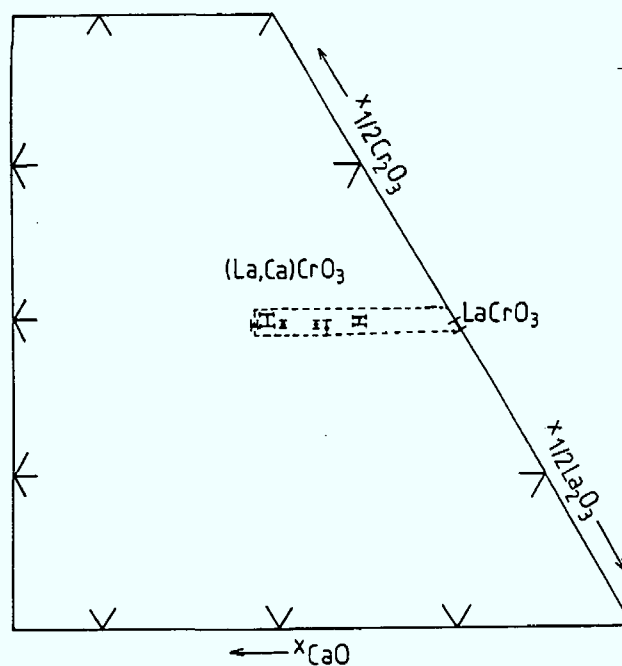


Abb. 8.16: Daten zur Breite des Homogenitätsbereiches der Perowskitphase $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{CrO}_3$ durch isotherme Verdampfung der Proben Nr. 7 und 8 (s. Anhang 3.2), I, und durch Mikrobereichsanalytik, II

Die Breite des Homogenitätsbereiches von dem Perowskit $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{CrO}_3$ wurde durch isotherme Verdampfung der Proben Nr. 7 und 8 (s. Anhang 3.2) zu 1.01 mol% $1/2 \text{Cr}_2\text{O}_3$ im Bereich $x = 0.11 - 0.094$ bzw. 1.5 mol% $1/2 \text{Cr}_2\text{O}_3$ im Bereich $x = 0.20 - 0.22$ bestimmt. Die erhaltenen Ergebnisse sind in Abb. 8.16 graphisch dargestellt. Zusätzlich sind die durch die Elektronenstrahl-Mikrosonde im Rahmen dieser Arbeit bestimmten chemischen Zusammensetzungen des Cr-armen Perowskits $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{CrO}_3$ (s. Tab. 8.7) und die Begrenzung des Ca-Löslichkeitsbereiches bzw. die von Khattak et al. ermittelte Zusammensetzung $\text{La}_{0.985}\text{CrO}_{2.9775}$ [59] (s. Teil 7.4) dargestellt.

9. Untersuchungen zum System SrO-CaO-Cr₂O₃-La₂O₃

9.1 Einführende Betrachtung zum System SrO-CaO-Cr₂O₃-La₂O₃

In der Literatur konnte kein Phasendiagramm des quasiquaternären Systems SrO-CaO-Cr₂O₃-La₂O₃ gefunden werden. Abgesehen von dem Phasendiagramm des binären Randsystems SrO-CaO, sind die Phasendiagramme der verschiedenen quasibinären und -ternären Systeme in Teil 6.1, 7.1 und 8.1 beschrieben.

Die Konstitution des binären Systems SrO-CaO wurde von Roth untersucht [153]. Abbildung 9.1 zeigt das bestimmte Phasendiagramm nach Roth.

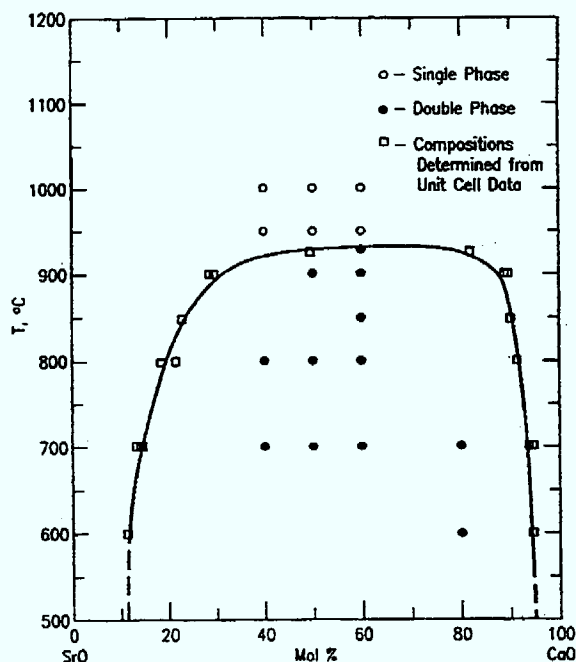


Abb. 9.1: Phasendiagramm des binären Systems SrO-CaO nach Roth [153]

Das Phasendiagramm des binären Systems SrO-CaO (Abb. 9.1) zeigt eine Mischungslücke. Zusätzlich sind die aus den Gitter-Daten bestimmten Zusammensetzungen angegeben. Das Phasendiagramm zeigt die vollständige Mischbarkeit von SrO und CaO oberhalb 950 °C. Bei niedrigeren Temperaturen als 950 °C liegen zwei Mischphasen, ein SrO- und ein CaO-Mischkristall vor.

9.2 Durchführung der Verdampfungsuntersuchungen

Für die Verdampfungsuntersuchungen wurde das in Teil 3.1 beschriebene System Massenspektrometer-Knudsenzelle eingesetzt.

Eine Übersicht der an den Proben des Systems SrO-CaO-Cr₂O₃-La₂O₃ durchgeführten Verdampfungsuntersuchungen zeigt Tab. 9.1. Die nach diesen Untersuchungen bestimmte Phasenzusammensetzung der Proben, der Temperaturbereich der Messungen und die Zahl der Meßpunkte sind in Tab. 9.1 für jede Messung angegeben. Die Zusammensetzungen der Proben entsprechen den Perowskiten La_{0,8}Sr_{0,2-x}Ca_xCrO₃ (x = 0.05, 0.10 und 0.15). Die Proben wurden durch die in Teil 4 beschriebene Methode präpariert, wobei die abschließende Kalzination bei 1673 K über 10 h erfolgte (s. Abb. 4.4). Die Untersuchung der Proben erfolgte im Temperaturbereich von 1862 K bis 2103 K.

Tab. 9.1: Übersicht der an den Proben des Systems SrO-CaO-Cr₂O₃-La₂O₃ durchgeführten Verdampfungsuntersuchungen (x = Ca-Gehalt im Perowskit La_{0,8}Sr_{0,2-x}Ca_xCrO₃, ΔT = Temperaturbereich der Messungen, n = Zahl der Meßpunkte)

Nr. der Messung	Phasenzusammensetzung nach der Verdampfungsmessung	x	ΔT/K	n
1	La _{0,8} Sr _{0,2-x} Ca _x CrO ₃	0.05	1906-2103	17
2	"	0.05	1907-2085	17
3	"	0.05	1900-2099	17
4	"	0.05	1892-2100	15
5	"	0.10	1895-2099	17
6	"	0.10	1889-2091	17
7	"	0.15	1862-2046	9
8	"	0.15	1903-2092	13

Bei den Verdampfungsuntersuchungen wurde zu Beginn die höchste Temperatur der jeweiligen Messung eingestellt, dann wurde die Meßtemperatur schrittweise erniedrigt. Am Ende von jeder Messung wurden nach Erreichen der niedrigsten Temperatur 3 ansteigende Meßtemperaturen eingestellt, um die Reproduzierbarkeit zu überprüfen.

Die Proben wurden vor und nach diesen massenspektrometrischen Messungen durch Röntgenbeugungsuntersuchungen und chemische Analyse charakterisiert. Die Röntgenbeugungsuntersuchungen zeigten das Vorliegen der Perowskitphase La_{0,8}Sr_{0,2-x}Ca_xCrO₃. Die erhaltenen Ergebnisse der chemischen Analyse von den Proben vor und nach den massenspektrometrischen Messungen sind in Tab. 9.2 angegeben. Die nach diesen Messungen vorliegende Phasenzusammensetzung und der Ca-Gehalt im Perowskit sind in Tab. 9.1 aufgelistet.

Tab. 9.2: Chemische Zusammensetzung der Proben in At.% durch chemische Analyse vor und nach den massenspektrometrischen Messungen bestimmt

Nr. der Messung	Analysenwert vor der Messung ^{*)}				Analysenwert nach der Messung ^{*)}			
	La	Sr	Ca	Cr	La	Sr	Ca	Cr
2	40.1	7.4	2.5	50.0	41.6	7.1	2.5	48.7
4	40.1	4.4	2.5	50.0	41.3	7.0	2.5	49.2
6	40.1	5.1	5.1	49.7	41.5	5.0	5.0	48.5
8	40.2	2.5	7.5	49.8	41.0	2.6	7.7	48.7

^{*)} Relativer Fehler = ± 3 %

9.3 Ergebnisse

9.3.1 Ionenspezies und Zuordnung der Ionen zu ihren neutralen Vorläufern

Während der Verdampfungsuntersuchungen von Proben des Systems SrO-CaO-Cr₂O₃-La₂O₃ konnten die Ionen Cr⁺, CrO⁺, CrO₂⁺, La⁺, LaO⁺, Sr⁺, SrO⁺ und CaO⁺ im Massenspektrum nachgewiesen werden (Tab. 9.3). Die Ionen wurden durch ihre Masse und das Unterbrechen des Molekularstrahles mit dem Abschatter identifiziert (vgl. Teil 3.1.1). Die genannten Ionen konnten, wie in Tab. 9.3 gezeigt, den neutralen Spezies Cr(g), CrO(g), CrO₂(g), LaO(g), Sr(g), SrO(g) und CaO(g) zugeordnet werden.

Tab. 9.3: Ionenintensitäten bei unterschiedlichen Temperaturen in s⁻¹ für Messung 1 und Zuordnung der beobachteten Ionen zu ihren neutralen Vorläufern

T / K	Cr(g)	CrO(g)	CrO ₂ (g)	LaO(g)		Sr(g)	SrO(g)	CaO(g)
	Cr ⁺	CrO ⁺	CrO ₂ ⁺	La ⁺	LaO ⁺	Sr ⁺	SrO ⁺	CaO ⁺
1906	1.56·10 ³	1.21·10 ²	4.72·10 ¹	6.2	1.74·10 ¹	1.23·10 ³	5.14·10 ¹	8.6
1920	2.06·10 ³	1.53·10 ²	6.74·10 ¹	1.20·10 ¹	3.06·10 ¹	1.66·10 ³	7.42·10 ¹	9.9
1934	2.64·10 ³	2.30·10 ²	9.12·10 ¹	1.38·10 ¹	3.35·10 ¹	2.06·10 ³	1.08·10 ²	1.38·10 ¹
1941	3.15·10 ³	2.96·10 ²	9.97·10 ¹	1.76·10 ¹	4.66·10 ¹	2.60·10 ³	1.17·10 ²	1.57·10 ¹
1948	3.36·10 ³	3.13·10 ²	1.13·10 ²	1.99·10 ¹	4.79·10 ¹	2.67·10 ³	1.56·10 ²	2.27·10 ¹
1962	4.06·10 ³	4.03·10 ²	1.46·10 ²	2.12·10 ¹	6.89·10 ¹	3.26·10 ³	1.80·10 ²	2.18·10 ¹
1979	5.15·10 ³	5.30·10 ²	2.16·10 ²	3.47·10 ¹	1.01·10 ²	4.09·10 ³	2.52·10 ²	3.56·10 ¹
1995	6.58·10 ³	6.76·10 ²	2.54·10 ²	5.04·10 ¹	1.42·10 ²	5.09·10 ³	3.66·10 ²	4.33·10 ¹
2010	8.22·10 ³	9.08·10 ²	3.34·10 ²	6.10·10 ¹	1.75·10 ²	6.11·10 ³	4.48·10 ²	4.92·10 ¹
2030	1.04·10 ⁴	1.20·10 ³	4.29·10 ²	7.97·10 ¹	2.61·10 ²	7.76·10 ³	5.83·10 ²	7.51·10 ¹
2049	1.29·10 ⁴	1.48·10 ³	6.01·10 ²	1.03·10 ¹	3.08·10 ²	9.48·10 ³	7.69·10 ²	7.98·10 ¹
2053	1.31·10 ⁴	1.55·10 ³	6.81·10 ²	1.21·10 ²	3.69·10 ²	1.02·10 ⁴	8.27·10 ²	1.01·10 ²
2066	1.57·10 ⁴	1.95·10 ³	7.93·10 ²	1.41·10 ²	418·10 ²	1.19·10 ⁴	9.65·10 ²	1.15·10 ²
2077	1.91·10 ⁴	2.32·10 ³	9.43·10 ²	1.69·10 ²	5.60·10 ²	1.38·10 ⁴	1.27·10 ³	1.55·10 ²
2090	2.34·10 ⁴	3.18·10 ³	1.24·10 ³	2.14·10 ²	6.96·10 ²	1.69·10 ⁴	1.61·10 ³	2.10·10 ²
2097	2.41·10 ⁴	3.39·10 ³	1.42·10 ³	2.69·10 ²	8.98·10 ²	1.86·10 ⁴	1.96·10 ³	2.37·10 ²
2103	2.82·10 ⁴	4.09·10 ³	1.61·10 ³	2.73·10 ²	8.63·10 ²	2.01·10 ⁴	2.04·10 ³	2.59·10 ²

Die Bildung und die Zuordnung der Ionen Cr⁺, CrO⁺, CrO₂⁺, La⁺, LaO⁺, Sr⁺, SrO⁺ und CaO⁺ sind in Teil 6.3.1, 7.3.2 und 8.3.2 beschrieben.

Es wurden die Intensitäten der häufigsten Ionen im Massenspektrum der unterschiedlichen Spezies gemessen. Über die bekannte Isotopenhäufigkeitsverteilung der Spezies (s. Anhang Teil 1) wurden die zu jeder Ionensorte gehörenden Intensitäten berechnet. Die Messung und die Berechnung der zu den gasförmigen Spezies Cr(g), CrO(g), CrO₂(g), LaO(g), Sr(g), SrO(g) und CaO(g) gehörenden Ionenintensitäten sind in Teil 6.3.1, 7.3.2 und 8.3.2 beschrieben. Tabelle 9.3 zeigt als Beispiel die Ionenintensitäten bei unterschiedlichen Temperaturen für Messung Nr. 1 (s. Tab. 9.1).

9.3.2 Partialdrücke

Die Partialdrücke p(i) der Spezies i konnten über Gl. (6.1) berechnet werden. Hierbei wurden die in Klammern angegebenen Werte für das Verhältnis der Ionisationsquerschnitte $\sigma(\text{Pt})/\sigma(i)$ für die folgenden Gasspezies (i) verwendet: Cr (1), CrO (0.71), CrO₂ (0.26), LaO (2.51), O (0.3), O₂ (0.3), Sr (0.73), SrO (0.52) und CaO (6.65). Die Bestimmung der Werte der Ionisa-

tionsquerschnitte für Cr, CrO, CrO₂, LaO, O, O₂, Sr, SrO und CaO ist in Teil 6.3.2, 7.3.3 und 8.3.3 beschrieben.

Für die Druckbestimmung wurde das System Massenspektrometer-Knudsenzelle durch Verdampfen von reinem Pt(s) bei seiner Schmelztemperatur von 2042 K geeicht. Zum Beispiel wurde die Druckkalibrierungskonstante von Messung 1 zu $3.86 \cdot 10^{-9} \text{ Pa} \cdot \text{s} \cdot \text{K}^{-1}$ bestimmt. Unter Verwendung von Gl. (2.3) konnten für jede Meßtemperatur die Partialdrücke ausgewertet werden. Gleichungen für die Partialdrücke konnten nach der Methode der kleinsten Quadrate für jede der 8 unabhängigen Messungen ermittelt werden. Die Partialdrücke bei 2000 K wurden für jede Dampfspezies i berechnet. Tabelle 9.4 zeigt die erhaltenen Ergebnisse. Zusätzlich angegeben sind die Phasenzusammensetzung der Proben, der Ca- und Sr-Gehalt im Perowskit $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2-x}\text{Ca}_x\text{CrO}_3$, x , die Anzahl der Meßpunkte, n , und der Temperaturbereich der Messung, ΔT . Die Bestimmung des Sauerstoffpartialdrucks $p(\text{O}_2)$ ist in Teil 7.3.3 beschrieben. Die erhaltenen Partialdrücke sind ebenfalls in Tab. 9.4 angegeben.

Abbildung 9.2 zeigt als Beispiel im einzelnen das Ergebnis der Partialdruckbestimmung von einer Probe mit der Zusammensetzung $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.15}\text{Ca}_{0.05}\text{CrO}_3$ bei unterschiedlichen Temperaturen. Die Partialdrücke von den Cr- und Sr-Spezies sind hoch im Vergleich zu denen der zugehörigen gasförmigen Oxide. Die Partialdrücke von LaO und CaO sind niedriger als die der anderen Oxide.

Tab. 9.4: Phasenzusammensetzungen, PZ, Zahl der Meßpunkte, n, Temperaturbereich der Messung, ΔT , und Partialdrücke über den Proben der Zusammensetzung $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2-x}\text{Ca}_x\text{CrO}_3$ mit unterschiedlichen x bei 2000 K (P = Perowskit)

Nr. der Messung	PZ	x ^{*)}	n	ΔT / K	p(i)/Pa bei 2000 K							
					Cr	CrO	CrO ₂	Sr	SrO	CaO	LaO	O ₂
1	P	0.05	17	1906-2103	5.27·10 ⁻²	6.88·10 ⁻³	1.08·10 ⁻²	5.55·10 ⁻²	5.52·10 ⁻³	3.88·10 ⁻⁵	4.25·10 ⁻⁴	1.57·10 ⁻⁴
2	"	0.05	17	1907-2085	5.64·10 ⁻²	7.34·10 ⁻³	1.10·10 ⁻²	5.39·10 ⁻²	5.20·10 ⁻³	4.33·10 ⁻⁵	4.14·10 ⁻⁴	1.55·10 ⁻⁴
3	"	0.05	17	1900-2099	5.16·10 ⁻²	7.80·10 ⁻³	1.39·10 ⁻²	4.93·10 ⁻²	5.35·10 ⁻³	4.02·10 ⁻⁵	3.45·10 ⁻⁴	2.10·10 ⁻⁴
4	"	0.05	15	1892-2100	4.86·10 ⁻²	7.13·10 ⁻³	1.20·10 ⁻²	5.33·10 ⁻²	5.22·10 ⁻³	3.74·10 ⁻⁵	4.24·10 ⁻⁴	1.98·10 ⁻⁴
5	"	0.10	17	1895-2099	6.29·10 ⁻²	1.04·10 ⁻²	1.81·10 ⁻²	2.63·10 ⁻²	3.56·10 ⁻³	7.60·10 ⁻⁵	2.58·10 ⁻⁴	2.49·10 ⁻⁴
6	"	0.10	17	1889-2091	5.67·10 ⁻²	8.73·10 ⁻³	1.48·10 ⁻²	3.02·10 ⁻²	3.84·10 ⁻³	7.78·10 ⁻⁵	3.36·10 ⁻⁴	2.18·10 ⁻⁴
7	"	0.15	9	1862-2046	6.51·10 ⁻²	1.16·10 ⁻²	2.21·10 ⁻²	9.26·10 ⁻³	2.04·10 ⁻³	1.14·10 ⁻⁴	1.62·10 ⁻⁴	2.92·10 ⁻⁴
8	"	0.15	13	1903-2092	6.69·10 ⁻²	1.13·10 ⁻²	1.98·10 ⁻²	1.06·10 ⁻²	2.00·10 ⁻³	1.07·10 ⁻⁴	1.92·10 ⁻⁴	2.65·10 ⁻⁴

*) x in $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2-x}\text{Ca}_x\text{CrO}_3$

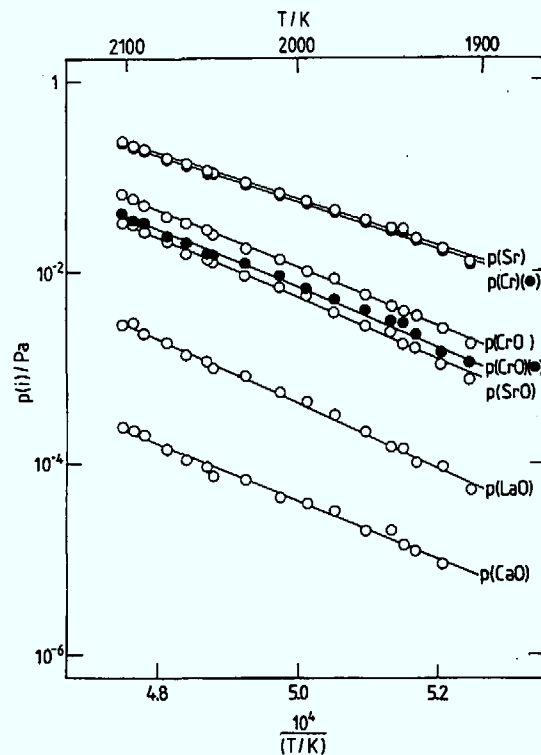


Abb. 9.2: Temperaturabhängigkeit der Partialdrücke über einer Probe mit der Zusammensetzung $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.15}\text{Ca}_{0.05}\text{CrO}_3$ nach Messung 1

9.3.3 Chemische Aktivitäten im System SrO-CaO-Cr₂O₃-La₂O₃

Für die Bestimmung der chemischen Aktivitäten von Cr₂O₃, SrO und CaO in $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2-x}\text{Ca}_x\text{CrO}_3$ für die Cr₂O₃-arme Grenze des Homogenitätsbereichs dieser Phase wurden Verdampfungsmessungen an reinem Cr₂O₃, reinem SrO und reinem CaO jeweils vor und nach der Messung der Proben durchgeführt (s. Teil 5). Die Intensitäten für reines Cr₂O₃, SrO und CaO konnten im Temperaturbereich von 1733 K bis 1956 K, von 1721 K bis 1924 K bzw. von 1947 K bis 2272 K gemessen werden. Für die Berechnung der chemischen Aktivitäten mußten die Ionenintensitäten $I^\circ(i)$ für Cr₂O₃(s) und SrO(s) aus den in Teil 6.3.3 beschriebenen Gründen über einen kleinen Temperaturbereich extrapoliert werden.

Die chemischen Aktivitäten von Cr₂O₃, SrO und CaO wurden für die Messungen 1 bis 8 (s. Tab. 9.1) für jede Meßtemperatur aus Gl. (5.9), (5.10) und (5.11) bestimmt. Ausgewählte Werte für die chemische Aktivität von Cr₂O₃ resultierten durch Mittelwertbildung aus den über Gl. (5.9) und (5.10) erhaltenen Aktivitäten. Die Abweichung der nach beiden Verfahren bestimmten chemischen Aktivitäten von Cr₂O₃ gegenüber dem Mittelwert sind kleiner als 7 %. Die chemische Aktivität von La₂O₃ wurde über Gl. (5.20) ermittelt.

Abbildung 9.3 zeigt die chemischen Aktivitäten von Cr₂O₃ im Perowskit La_{0,8}Sr_{0,2-x}Ca_xCrO₃ für die Cr₂O₃-arme Grenze des Homogenitätsbereichs dieser Phase in Abhängigkeit vom Ca-Gehalt bei 2000 K. Zusätzlich wurden die chemischen Aktivitäten von SrO, CaO und La₂O₃ angegeben. Die Zahlenwerte der chemischen Aktivitäten sind im Anhang 4.1 aufgelistet. Es sind dies die Aktivitäten in La_{0,8}Sr_{0,2-x}Ca_xCrO₃ für x = 0.05, 0.10 und 0.15. Die Aktivitäten für x = 0.00 sind ebenfalls in Abb. 9.3 angegeben. Sie wurden der Abb. 7.9 entnommen.

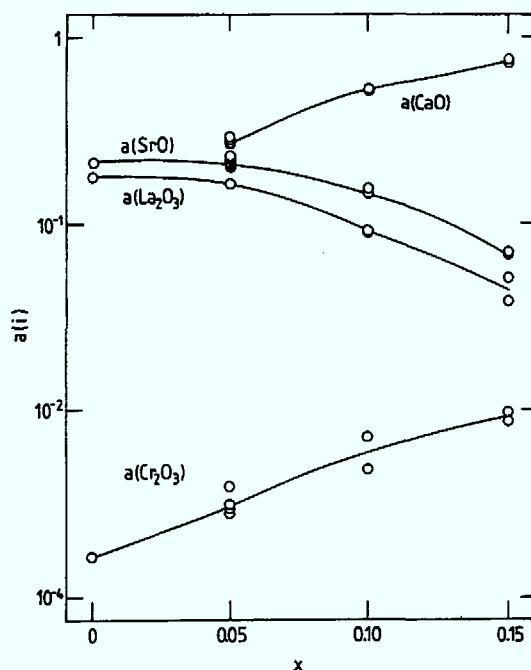


Abb. 9.3: Chemische Aktivitäten von La₂O₃, SrO, CaO und Cr₂O₃ in La_{0,8}Sr_{0,2-x}Ca_xCrO₃ für die Cr₂O₃-arme Grenze des Homogenitätsbereichs dieser Phase bei 2000 K in Abhängigkeit vom Ca-Gehalt

Die chemischen Aktivitäten von Cr₂O₃ und CaO nehmen mit steigendem Ca-Gehalt zu. Die Erhöhung der chemischen Aktivität von Cr₂O₃ in der Perowskitphase bedeutet im allgemeinen eine Erhöhung der Verdampfungsrate von den Cr enthaltenden Spezies. Im Gegensatz hierzu nimmt die chemische Aktivität von La₂O₃ bei anwachsendem Ca-Gehalt ab. Die chemische Aktivität von SrO nimmt mit steigendem Ca-Gehalt ab. Wegen des Verlaufes der Aktivitäten (Abb. 8.13) und den Unsicherheiten in der Zusammensetzung sind die Aktivitäten für La_{0,8}Ca_{0,2}CrO₃ mit einer Unsicherheit belastet. Sie sind daher nicht in Abb. 9.3 angegeben.

9.4 Diskussion

Die Mischkristallbildung erfolgt um so leichter, je mehr sich die Ionen in ihrer Größe gleichen. Bei Größenunterschieden von weniger als etwa 15 % wird die Mischkristallbildung begünstigt [25]. SrO und CaO zeigen NaCl -Struktur, die sich im kubischen Gitter aufbaut [25]. Die Sr^{2+} - und Ca^{2+} -Ionen im SrO - und CaO -Gitter besitzen ähnliche Ionenradien von 1.18 Å bzw. 1.00 Å für die Koordinationszahl 6 [51]. Dies begünstigt die Mischkristallbildung von SrO und CaO (vgl. Abb. 9.1).

Perowskite des Typs LaCrO_3 enthalten ein dreiwertiges Kation La^{3+} mit der Koordinationszahl 12 und ein dreiwertiges Kation Cr^{3+} mit der Koordinationszahl 6 (vgl. Teil 2.1.2). Im Perowskitgitter von LaCrO_3 wird Sr oder Ca gelöst, wobei die Sr^{2+} - und Ca^{2+} -Ionen wegen ihrer Größe die La^{3+} -Ionen substituieren. La^{3+} -, Sr^{2+} - und Ca^{2+} -Ionen besitzen ähnliche Ionenradien von 1.36 Å, 1.44 Å bzw. 1.34 Å für die Koordinationszahl 12 [51]. Die Substitution der La^{3+} -Ionen wird begleitet durch den Übergang vom drei- zum vierwertigen Zustand für einen Teil der Cr^{3+} -Ionen und/oder die Bildung von Sauerstoffleerstellen zum Ladungsausgleich im Perowskitgitter (vgl. Teil 7.3.5). Im Rahmen dieser Arbeit konnte erstmals eine Sr - und Ca -dotierte Perowskitphase mit der Zusammensetzung $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2-x}\text{Ca}_x\text{CrO}_3$ ($x = 0.05, 0.10$ und 0.15) durch Sintern bei 1400 °C über 10 h an Luft hergestellt werden. Röntgenbeugungsuntersuchungen ergaben Einphasigkeit. Die Mischkristallbildung wird durch die ähnlichen Ionenradien von La^{3+} , Sr^{2+} und Ca^{2+} begünstigt. Ca -dotierte LaCrO_3 -Perowskite zeigen eine bessere Sinterfähigkeit bei niedrigen Temperaturen (etwa 1400 °C - 1500 °C) im Vergleich zu den Sr -dotierten Perowskiten (über 1600 °C) [26,46,154]. Durch Substitution von La durch Sr und Ca in LaCrO_3 ist eine Verbesserung der Sinterfähigkeit von nur mit Sr -dotiertem Perowskit zu erwarten.

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

10.1 Einführende Betrachtung zum System $\text{MgO-Cr}_2\text{O}_3\text{-La}_2\text{O}_3$

Abbildung 10.1 zeigt das von Yokokawa et al. [24] berechnete Phasendiagramm des quasibinären Systems $\text{MgO-Cr}_2\text{O}_3\text{-La}_2\text{O}_3$ für 1873 K an Luft basierend auf geschätzten thermodynamischen Daten. Wegen der Ionengröße ersetzt das Mg^{2+} -Ion die Cr^{3+} -Ionen auf den B-Plätzen im LaCrO_3 -Perowskitgitter im Gegensatz zu den Sr^{2+} - und Ca^{2+} -Ionen, die La^{3+} -Ionen auf den A-Plätzen substituieren. In bezug auf das Phasendiagramm heißt das, daß die Mg -Dotierung zu einer Phase $\text{LaCr}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}_3$ führt, deren Homogenitätsbereich parallel zum $\text{MgO-Cr}_2\text{O}_3$ -Randsystem verläuft.

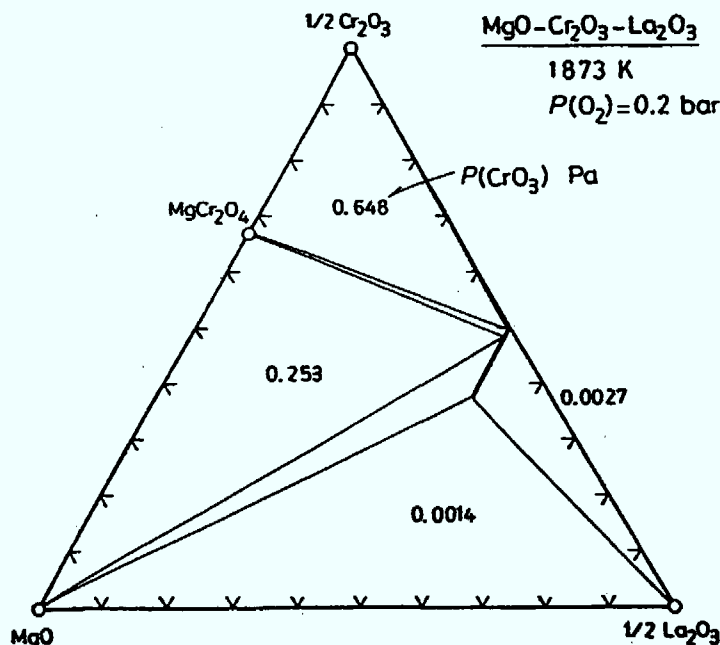


Abb. 10.1: Berechnetes Phasendiagramm des Systems $\text{MgO-Cr}_2\text{O}_3\text{-La}_2\text{O}_3$ für 1873 K an Luft nach Yokokawa et al. [24]

Nach den Berechnungen von Yokokawa et al. [24] kann die mit Mg dotierte, homogene Phase $\text{LaCr}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}_3$ mit Mg-Gehalten von bis zu $x = 0.25$ gebildet werden. Im Gegensatz hierzu zeigt das berechnete Phasendiagramm von van Dieten [155] einen Wert von $x = 0.46$ bei 1573 K an Luft ($p(\text{O}_2) = 0.213$ bar). Abgesehen vom Mg-Löslichkeitsbereich in $\text{LaCr}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}_3$ stimmt das berechnete Phasendiagramm von Dieten mit den Ergebnissen von Yokokawa überein. Nach den Rechnungen ist eine Abnahme der maximalen Mg-Löslichkeitsbereich in $\text{LaCr}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}_3$ unter reduzierenden Bedingungen zu beobachten [155]; $x = 0.46$ bei $p(\text{O}_2) = 0.213$ bar und $x = 0.075$ bei $p(\text{O}_2) = 10^{-16}$ bar für 1573 K. Flandermeyer et al. [41-43] haben den Mg-Löslichkeitsbereich in der Perowskitphase zu $x = 0.1 - 0.2$ geschätzt. Dieser Mg-Löslichkeitsbereich in $\text{LaCr}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}_3$ wurde von Sasamoto et al. [156] zu etwa $x = 0.35$ durch Röntgenbeugungsuntersuchungen an den bei 1473 K an Luft hergestellten Proben ermittelt.

Die Unterstöchiometrie der $\text{La}(\text{Cr},\text{Mg})\text{O}_3$ -Phase bezüglich des La-Gehaltes führt zur Bildung eines MgCr_2O_4 -Spinells [24,68]. Der MgCr_2O_4 -Spinell ist die einzige Phase, die sich nach der Literatur im System $\text{MgO-Cr}_2\text{O}_3\text{-La}_2\text{O}_3$ zusätzlich zur Perowskitphase bildet. Es wird von keiner Verbindung im System $\text{MgO-La}_2\text{O}_3$ berichtet.

Das pseudobinäre System $\text{MgO-MgCr}_2\text{O}_4$ wurde von Alper et al. [157] untersucht (Abb. 10.2). Das Phasendiagramm des Systems $\text{MgO-Cr}_2\text{O}_3$ ist ebenfalls dem Schlackenatlas [100] zu entnehmen.

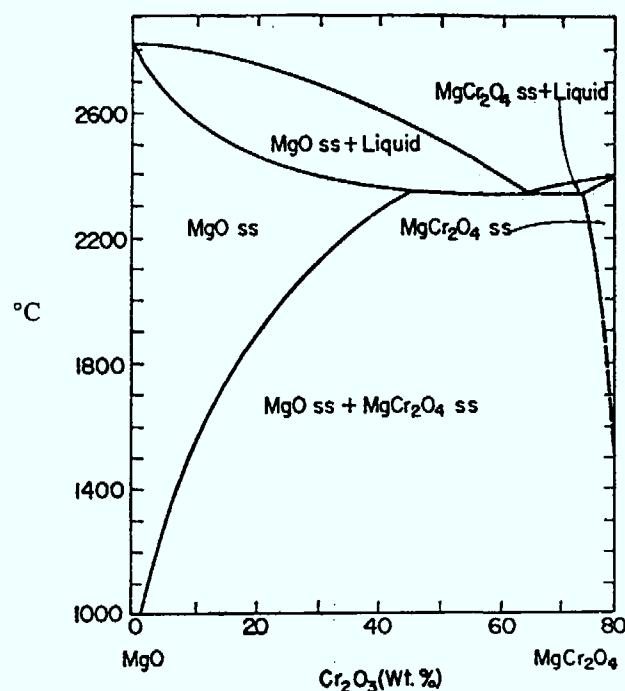
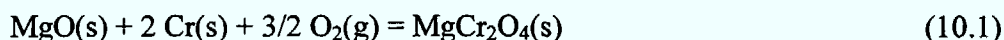


Abb. 10.2: Phasendiagramm des pseudobinären Systems MgO-MgCr₂O₄ nach Alper et al. [157]

Die Spinellphase koexistiert mit MgO(s) in einem großen Konzentrationsbereich des Systems MgO-Cr₂O₃-La₂O₃. Der Zweiphasenraum {MgO(s) + MgCr₂O₄(s)} breitet sich beispielsweise bei 1500 K für Cr₂O₃-Gehalte von 1.1 mol% bis 51.5 mol% und bei 2000 K von 4.2 mol% bis 50.2 mol% aus. Die freie Bildungsenthalpie des MgCr₂O₄-Spinells wurde von vier Autoren mit Hilfe von EMK-Messungen bestimmt [100]. Die Abweichung der in den unterschiedlichen Quellen angegebenen $\Delta_f G^\circ$ -Werte für die Bildung gemäß der Reaktion



beträgt 30.6 kJ·mol⁻¹ bei 1673 K.

10.2 Durchführung der Verdampfungsuntersuchungen

Im Rahmen dieser Arbeit wurden vier Proben des Systems MgO-Cr₂O₃-La₂O₃ präpariert und untersucht. Es wurden drei Proben mit der Zusammensetzung LaCr_{1-x}Mg_xO₃ (x = 0.1, 0.2 und 0.3) und eine Probe der chemischen Zusammensetzung 0.80 MgO + 0.20 Cr₂O₃ mit der Phasenzusammensetzung {0.75 MgO + 0.25 MgCr₂O₄} durch die in Teil 4 beschriebene Methode präpariert, wobei die abschließende Kalzination bei 1673 K über 10 h an Luft erfolgte. Anschließend wurden die Proben mit Hilfe der Röntgenbeugungsanalyse und teilweise durch chemische Analyse untersucht. Die Röntgenbeugungsdiagramme sind in Abb. 4.5 und 4.6 zusammengestellt. Die Zusammensetzung der Proben ist den Tab. 10.1 und 10.2 zu entnehmen.

Das für die Verdampfungsuntersuchungen verwendete System Massenspektrometer-Knudsenzelle und die eingesetzten Knudsenzellen sind in Teil 3.1 beschrieben.

Insgesamt wurden 2 Experimente mit Proben der Zusammensetzung $\{\text{MgO} + \text{MgCr}_2\text{O}_4\}$ und 8 Experimente mit den Perowskitproben $\text{LaCr}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}_3$ der Ausgangszusammensetzungen $x = 0.1, 0.2$ und 0.3 durchgeführt. Tabelle 10.1 zeigt eine Übersicht der an Proben des Systems $\text{MgO-Cr}_2\text{O}_3\text{-La}_2\text{O}_3$ durchgeführten Verdampfungsuntersuchungen. Die nach den zugehörigen Messungen bestimmte Phasenzusammensetzung der untersuchten Proben, die chemische Zusammensetzung der $\text{LaCr}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}_3$ -Phase, der Temperaturbereich der Messungen und die Zahl der Meßpunkte sind in Tab. 10.1 für jede Messung angegeben.

Tab. 10.1: Übersicht der an Proben des Systems $\text{MgO-Cr}_2\text{O}_3\text{-La}_2\text{O}_3$ durchgeführten Verdampfungsuntersuchungen (x = Mg-Gehalt im Perowskit $\text{LaCr}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}_3$, ΔT = Temperaturbereich der Messungen, n = Zahl der Meßpunkte)

Nr. der Messung	Phasenzusammensetzung nach der Verdampfungsmessung	x	$\Delta T/\text{K}$	n
1	$\text{MgO} + \text{MgCr}_2\text{O}_4$	-	1771-2052	9
2	"	-	1749-2083	15
3	$\text{LaCr}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}_3 + \text{La}_2\text{O}_3$	0.03	1861-2116	20
4	"	0.03	1842-2068	21
5	"	0.03	1860-2128	25
6	"	0.09	1787-2089	25
7	"	0.09	1817-2101	16
8	"	0.14	1688-2040	25
9	"	0.14	1687-2060	15
10	"	0.14	1766-2069	22

Während der Verdampfungsuntersuchungen von den Proben der Zusammensetzung $\{\text{MgO} + \text{MgCr}_2\text{O}_4\}$ konnten die Ionen Mg^+ , Cr^+ , CrO^+ und CrO_2^+ im Massenspektrum nachgewiesen werden. Zusätzlich konnten die Ionen La^+ und LaO^+ bei der Verdampfung der Proben mit der Ausgangszusammensetzung $\text{LaCr}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}_3$ nachgewiesen werden. Nach Erreichen der ersten Meßtemperatur wurden die Proben mehrere Stunden isotherm verdampft, bis die gemessenen Ionenintensitäten keine meßbare Zeitabhängigkeit bei konstanter Temperatur zeigten. Zeitabhängige Ionenintensitäten waren zu Beginn der Messungen an den Proben mit der Ausgangszusammensetzung $\text{LaCr}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}_3$ zu beobachten. Nach den Verdampfungsuntersuchungen wurden die Proben durch Röntgenbeugungsanalyse und teilweise chemische Analyse untersucht, um die während der Messungen stattgefundene Änderung der Phasenzusammensetzung und der chemischen Zusammensetzung zu bestimmen. Die entsprechenden Daten zur Probenzusammensetzung sind in Abb. 10.3 und in Tab. 10.2 dargestellt.

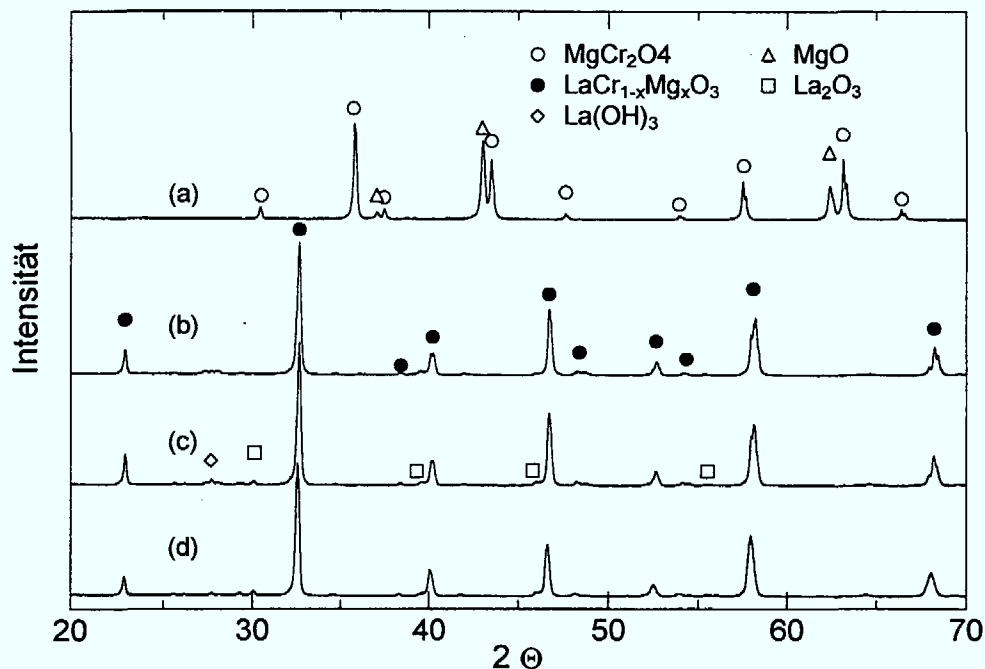


Abb. 10.3: Röntgenbeugungsdiagramme von $\{\text{MgO} + \text{MgCr}_2\text{O}_4\}$ (a) und $\text{LaCr}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}_3$ ($x = 0.1$ (b), $x = 0.2$ (c), $x = 0.3$ (d)) nach den Verdampfungsmessungen

Tab. 10.2: Chemische Zusammensetzung der vor und nach der Verdampfungsuntersuchung durch chemische Analyse bestimmten Proben mit der Ausgangszusammensetzung $\text{LaCr}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}_3$ in At.%

Nr. der Messung	Analysenwerte vor der Messung ^{*)}			Analysenwerte nach der Messung ^{*)}		
	La	Cr	Mg	La	Cr	Mg
5	49.5	45.5	50.5	52.0	46.5	1.5
7	49.5	40.5	10.0	53.0	43.0	4.0
10	48.7	35.7	15.6	53.8	39.5	6.7

^{*)} Relativer Fehler = $\pm 0.3 \%$

Anschließend wurden die zu den Proben gehörenden Ionenintensitäten bei 9 - 25 Temperaturen im Bereich von 1749 K bis 2083 K (Proben $\{\text{MgO} + \text{MgCr}_2\text{O}_4\}$) bzw. 1687 K bis 2128 K (Proben $\text{LaCr}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}_3$) registriert. An jeder Probe wurden zwei oder drei voneinander unabhängige Messungen bei unterschiedlichen Temperaturen durchgeführt. Die Verdampfung von reinem $\text{Cr}_2\text{O}_3(\text{s})$ wurde jeweils vor und nach der Messung der Proben untersucht, um die chemischen Aktivitäten von Cr_2O_3 in den Proben über die Beziehungen Gl. (5.9) und (5.10) (s. Teil 5) bestimmen zu können.

10.3 Ergebnisse

10.3.1 Ionenspezies und Zuordnung der Ionen zu ihren neutralen Vorläufern

Die Ionen wurden durch ihre Masse und das Unterbrechen des Molekularstrahles mit dem Abschatter identifiziert (vgl. Teil 3.1.1). In den Tab. 10.3 und 10.4 sind die Ionenintensitäten zusammengestellt, die bei der Messung der Proben mit den Zusammensetzungen $\{\text{MgO} + \text{MgCr}_2\text{O}_4\}$ und $\text{LaCr}_{0.97}\text{Mg}_{0.03}\text{O}_3$ bestimmt werden konnten. Die Bildung und die Zuordnung der Ionen Cr^+ , CrO^+ , CrO_2^+ , La^+ und LaO^+ sind in Teil 6.3.1 beschrieben.

Tab. 10.3: Ionenintensitäten bei unterschiedlichen Temperaturen in s^{-1} für Messung 1 (s. Tab. 10.1) und Zuordnung der beobachteten Ionen zu ihren neutralen Vorläufern

T / K	Cr(g)	CrO(g)	CrO ₂ (g)	Mg(g)
	Cr ⁺	CrO ⁺	CrO ₂ ⁺	Mg ⁺
1771	$6.98 \cdot 10^1$	$1.21 \cdot 10^1$	$1.35 \cdot 10^1$	$8.63 \cdot 10^2$
1804	$1.31 \cdot 10^2$	$2.76 \cdot 10^1$	$2.55 \cdot 10^1$	$1.43 \cdot 10^3$
1839	$2.63 \cdot 10^2$	$6.02 \cdot 10^1$	$5.40 \cdot 10^1$	$2.08 \cdot 10^3$
1847	$2.83 \cdot 10^2$	$7.20 \cdot 10^1$	$6.68 \cdot 10^1$	$2.37 \cdot 10^3$
1891	$6.53 \cdot 10^2$	$1.57 \cdot 10^2$	$1.56 \cdot 10^2$	$4.13 \cdot 10^3$
1914	$1.15 \cdot 10^3$	$3.17 \cdot 10^2$	$2.76 \cdot 10^2$	$7.68 \cdot 10^3$
1946	$2.31 \cdot 10^3$	$7.07 \cdot 10^2$	$7.79 \cdot 10^2$	$6.53 \cdot 10^3$
2048	$1.17 \cdot 10^4$	$3.95 \cdot 10^3$	$3.86 \cdot 10^3$	$2.41 \cdot 10^4$
2052	$1.13 \cdot 10^4$	$4.07 \cdot 10^3$	$3.96 \cdot 10^3$	$2.83 \cdot 10^4$

Das Ion Mg^+ entsteht ausschließlich aus Mg-Atomen. Unter reduzierender Atmosphäre verdampft MgO(g) praktisch nur in der Form von Mg(g) und $\text{O}_2\text{(g)}$ [158].

Tab. 10.4: Ionenintensitäten bei unterschiedlichen Temperaturen in s⁻¹ für Messung 3 (s. Tab. 10.1) und Zuordnung der beobachteten Ionen zu ihren neutralen Vorläufern

T / K	Cr(g)	CrO(g)	CrO ₂ (g)	LaO(g)		Mg(g)
	Cr ⁺	CrO ⁺	CrO ₂ ⁺	La ⁺	LaO ⁺	Mg ⁺
1861	1.59·10 ¹	3.3	-	2.3	7.5	1.54·10 ²
1884	2.40·10 ¹	4.1	3.2	3.5	8.2	2.24·10 ²
1897	3.09·10 ¹	5.8	6.1	4.4	9.6	2.88·10 ²
1909	5.00·10 ¹	1.26·10 ¹	6.7	6.5	1.39·10 ¹	3.84·10 ¹
1912	5.65·10 ¹	1.11·10 ¹	5.6	7.1	1.71·10 ¹	3.70·10 ¹
1923	6.27·10 ¹	1.22·10 ¹	7.4	8.9	2.41·10 ¹	4.69·10 ²
1937	9.24·10 ¹	2.21·10 ¹	1.26·10 ¹	1.09·10 ¹	3.00·10 ¹	6.04·10 ²
1954	1.21·10 ²	2.28·10 ¹	1.71·10 ¹	1.76·10 ¹	4.68·10 ¹	7.40·10 ²
1961	1.55·10 ²	3.17·10 ¹	2.33·10 ¹	2.26·10 ¹	5.35·10 ¹	7.47·10 ²
1968	1.47·10 ²	2.79·10 ¹	2.55·10 ¹	2.20·10 ¹	5.93·10 ¹	1.02·10 ³
1974	1.85·10 ²	3.89·10 ¹	2.12·10 ¹	2.44·10 ¹	6.68·10 ¹	1.05·10 ³
1997	2.57·10 ²	6.17·10 ¹	3.86·10 ¹	3.10·10 ¹	8.37·10 ¹	1.44·10 ³
2013	3.76·10 ²	7.54·10 ¹	5.30·10 ¹	5.12·10 ¹	1.41·10 ²	1.56·10 ³
2016	3.50·10 ²	7.82·10 ¹	6.03·10 ¹	4.8·10 ¹	1.32·10 ²	2.04·10 ³
2037	5.16·10 ²	1.15·10 ²	7.73·10 ¹	6.32·10 ¹	1.58·10 ²	2.74·10 ³
2055	5.96·10 ²	1.52·10 ²	1.09·10 ²	8.04·10 ¹	2.28·10 ²	3.48·10 ³
2067	7.77·10 ²	1.83·10 ²	1.40·10 ²	9.80·10 ¹	2.77·10 ²	4.57·10 ³
2074	9.89·10 ²	2.49·10 ²	1.61·10 ²	1.31·10 ²	3.47·10 ²	3.70·10 ³
2080	9.45·10 ²	2.38·10 ²	1.76·10 ²	1.16·10 ²	3.24·10 ²	5.94·10 ³
2116	2.22·10 ³	5.50·10 ²	3.59·10 ²	2.35·10 ²	7.44·10 ³	7.98·10 ³

10.3.2 Partialdrücke

Die Partialdrücke $p(i)$ der Spezies i konnten über Gl.(6.1) berechnet werden. Die Werte für das Verhältnis der Ionisationsquerschnitte $\sigma(\text{Pt})/\sigma(i)$ für $i = \text{Cr}, \text{CrO}, \text{CrO}_2, \text{LaO}$ wurden wie in Teil 6.3.2 angegeben in die Rechnungen eingesetzt. Der Wert $\sigma(\text{Pt})/\sigma(\text{Mg})$ wurde nach Mann [89] für 60 eV als 0.88 genommen.

Für die Druckbestimmung wurde das System Massenspektrometer-Knudsenzelle durch Verdampfen von reinem Pt(s) bei seiner Schmelztemperatur von 2042 K geeicht. Die auf diese Weise erhaltene Druckkalibrierungskonstante betrug bei den in der Tab. 10.1 angegebenen Messungen zwischen $7.00 \cdot 10^{-9} \text{ Pa} \cdot \text{s} \cdot \text{K}^{-1}$ (Messung 1) und $6.89 \cdot 10^{-9} \text{ Pa} \cdot \text{s} \cdot \text{K}^{-1}$ (Messung 3). Aus den bei unterschiedlichen Temperaturen bestimmten Partialdrücken konnten Gleichungen für diese Drücke nach der Methode der kleinsten Quadrate für jede der 10 unabhängigen Messungen ermittelt werden. Aus den Gleichungen konnten die in Tab. 10.5 angegebenen

Partialdrücke für jede Dampfspezies i bei 2000 K berechnet werden. Tabelle 10.5 zeigt zusätzlich die Phasenzusammensetzung der Proben, den Mg-Gehalt in der Perowskitphase $\text{LaCr}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}_3$, x , die Anzahl der Meßpunkte, n , und den Temperaturbereich der Messung, ΔT . Der Sauerstoffpartialdruck $p(\text{O}_2)$ bei 2000 K wurde unter Verwendung des Gleichgewichtes $\text{CrO}(\text{g}) = \text{Cr}(\text{g}) + 1/2 \text{O}_2(\text{g})$ berechnet (s. Teil 10.3.4 und 7.3.3). Die erhaltenen Partialdrücke sind ebenfalls in Tab. 10.5 angegeben. Die Werte wurden bei der Auswertung der Fehlstellenthermodynamik (Teil 10.3.4.2) benötigt.

Abbildung 10.4 zeigt als Beispiel im einzelnen die für die Proben der Zusammensetzungen $\{\text{MgO} + \text{MgCr}_2\text{O}_4\}$ und $\text{LaCr}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}_3$ erhaltenen Partialdrücke bei unterschiedlichen Temperaturen.

Die hohen Partialdrücke von den Cr-haltigen Gasspezies sowie von $\text{Mg}(\text{g})$ bestätigen die Beobachtung, daß die untersuchten Proben der Zusammensetzung $\text{LaCr}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}_3$ besonders viel Chrom und Magnesium während der Verdampfungsexperimente verlieren.

Tab. 10.5: Phasenzusammensetzungen, PZ, Zahl der Meßpunkte, n, Temperaturbereich der Messungen, ΔT , und die Partialdrücke über den Proben der Zusammensetzung $\text{LaCr}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}_3$ mit unterschiedlichen x bei 2000 K

Nr. der Messung	PZ	x ^{*)}	n	ΔT / K	p(i)/Pa bei 2000 K					
					Cr	CrO	CrO ₂	Mg	LaO	O ₂
1	S ^{**)}	-	9	1771-2052	7.16·10 ⁻²	2.31·10 ⁻²	1.13·10 ⁻¹	1.88·10 ⁻¹	-	9.98·10 ⁻⁴
2	"	-	15	1749-2083	7.06·10 ⁻²	2.25·10 ⁻²	1.21·10 ⁻¹	1.65·10 ⁻¹	-	9.53·10 ⁻⁴
3	P ^{***)}	0.03	20	1861-2116	3.69·10 ⁻³	9.11·10 ⁻⁴	2.82·10 ⁻³	1.87·10 ⁻²	7.14·10 ⁻⁴	5.87·10 ⁻⁴
4	"	0.03	21	1842-2068	3.35·10 ⁻³	9.50·10 ⁻⁴	3.89·10 ⁻³	4.61·10 ⁻²	6.44·10 ⁻⁴	7.69·10 ⁻⁴
5	"	0.03	25	1860-2128	4.45·10 ⁻³	9.92·10 ⁻⁴	2.57·10 ⁻³	1.04·10 ⁻²	8.76·10 ⁻⁴	4.77·10 ⁻⁴
6	"	0.09	25	1787-2089	3.16·10 ⁻³	8.39·10 ⁻⁴	3.54·10 ⁻³	6.91·10 ⁻²	4.95·10 ⁻⁴	6.73·10 ⁻⁴
7	"	0.09	16	1817-2101	3.64·10 ⁻³	8.88·10 ⁻⁴	3.29·10 ⁻³	3.76·10 ⁻²	5.73·10 ⁻⁴	5.72·10 ⁻⁴
8	"	0.14	25	1688-2040	2.66·10 ⁻³	7.72·10 ⁻⁴	4.40·10 ⁻³	1.33 10 ⁻¹	3.57·10 ⁻⁴	7.83·10 ⁻⁴
9	"	0.14	15	1687-2060	2.40·10 ⁻³	6.93·10 ⁻⁴	3.47·10 ⁻³	9.04·10 ⁻²	4.35·10 ⁻⁴	8.05·10 ⁻⁴
10	"	0.14	22	1766-2069	2.23·10 ⁻³	6.60·10 ⁻⁴	3.51·10 ⁻³	7.49·10 ⁻²	4.31·10 ⁻⁴	7.27·10 ⁻⁴

*) x in $\text{LaCr}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}_3$ **) S: $\{\text{MgO} + \text{MgCr}_2\text{O}_4\}$ ***) P: $\{\text{LaCr}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}_3 + \text{La}_2\text{O}_3\}$

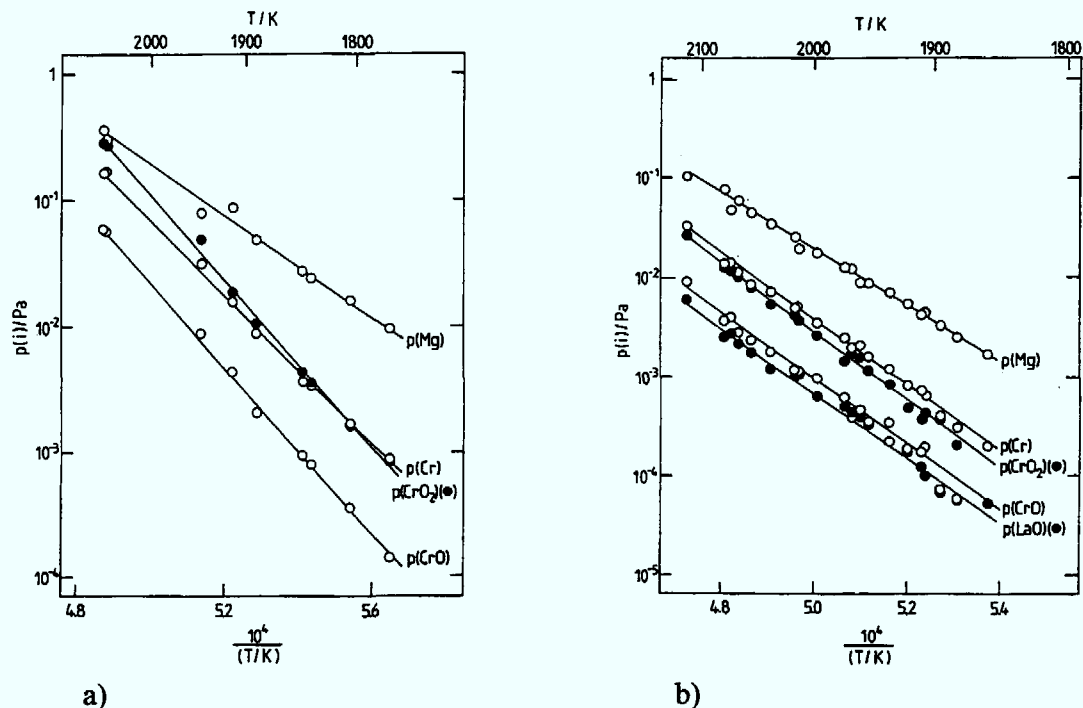


Abb. 10.4: Temperaturabhängigkeit der Partialdrücke bei der Verdampfung der Probe mit der Zusammensetzung $\{\text{MgO} + \text{MgCr}_2\text{O}_4\}$ (Messung 1) (a) und der Probe mit der Zusammensetzung $\text{LaCr}_{0.97}\text{Mg}_{0.03}\text{O}_3$ (Messung 3) (b)

10.3.3 Chemische Aktivitäten im System $\text{MgO-Cr}_2\text{O}_3\text{-La}_2\text{O}_3$

Chemische Aktivitäten von Cr_2O_3 in den Proben der Zusammensetzung $\{\text{MgO} + \text{MgCr}_2\text{O}_4\}$ und $\text{LaCr}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}_3$ wurden über die Beziehungen Gl. (5.9) und (5.10) bestimmt. Hierzu wurden die Eichmessungen mit reinem Cr_2O_3 zur Bestimmung der Gleichgewichtskonstanten $K_p(1)$ und $K_p(2)$ (s. Gl. (5.3) und (5.4)) verwendet. Die chemischen Aktivitäten von La_2O_3 in den Proben $\text{LaCr}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}_3$ konnten über Gl. (5.20) ermittelt werden.

Für die Aktivitätsbestimmung von MgO im Perowskit $\text{LaCr}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}_3$ wurde angenommen, daß die Aktivität von MgO in der $\{\text{MgO} + \text{MgCr}_2\text{O}_4\}$ -Probe etwa 1 beträgt. Gemäß dem Phasendiagramm ergibt sich die Löslichkeit von Cr_2O_3 in der MgO -Phase bei 1800 K zu 2.7 mol%, und bei 2000 K zu 4.2 mol%. Dies bedeutet, daß die chemische Aktivität von MgO kleiner als 1 ist. Um die Abweichung der MgO -Aktivität von 1 abschätzen zu können, wurde die Intensität von Mg^+ für reines MgO(s) bei 2000 K in zwei getrennten Experimenten gemessen. Die Werte $I(\text{Mg}^+) = 2.86 \cdot 10^7 \text{ s}^{-1}$ und $2.79 \cdot 10^7 \text{ s}^{-1}$ waren fast mit dem für die Probe $\{\text{MgO} + \text{MgCr}_2\text{O}_4\}$ gemessenen, $3.03 \cdot 10^7 \text{ s}^{-1}$ (Messung 1) und $2.79 \cdot 10^7 \text{ s}^{-1}$ (Messung 2), identisch. Dies unterstützt die Annahme, daß die Aktivität von MgO in der den Spinell enthaltenden Probe identisch mit der in reinem MgO(s) ist.

Die über die Gl. (5.15) bis (5.17) erhaltenen MgO -Aktivitäten sind in Abb. 10.5 dargestellt. Zusätzlich sind die Zahlenwerte im Anhang 5.1 angegeben.

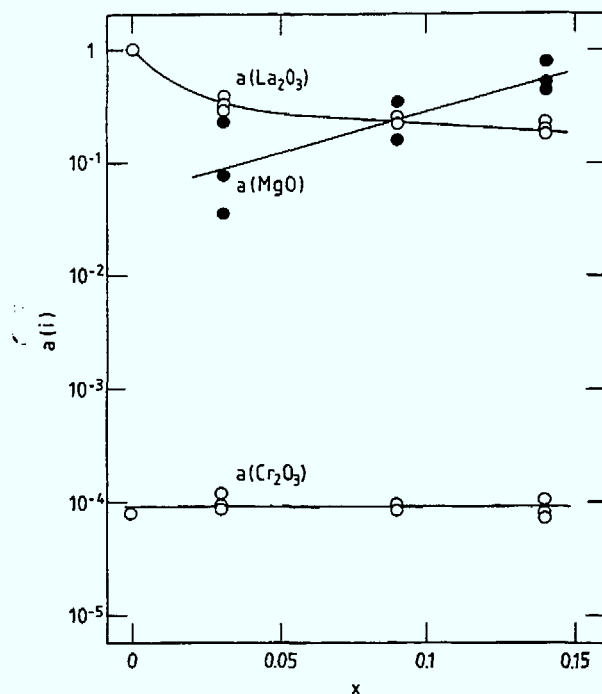


Abb. 10.5: Chemische Aktivitäten von La_2O_3 , MgO und Cr_2O_3 in $\text{LaCr}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}_3$ bei 2000 K in Abhängigkeit vom Mg-Gehalt

Tabelle 10.6 enthält die Gleichungen für die mittleren chemischen Aktivitäten von den Komponenten in den untersuchten Proben. Die Werte bei 2000 K sind ebenfalls dieser Tabelle zu entnehmen.

Die chemischen Aktivitäten von den Komponenten in der Perowskitphase sind in Abb. 10.5 als Funktion des Mg-Gehaltes dieser Phase angegeben. Die Zahlenwerte bei 2000 K sind im einzelnen im Anhang 5.1 aufgelistet. Die Mg-Gehalte in der Perowskitphase wurden mit Hilfe der nach den Verdampfungsuntersuchungen durchgeführten chemischen Analysen (Tab. 10.2) und unter Berücksichtigung des Verlaufs der Konoden im Phasenraum $\{\text{LaCr}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}_3 + \text{La}_2\text{O}_3\}$ abgeschätzt. Hierbei wurde die Breite des Homogenitätsbereiches der Perowskitphase als vernachlässigbar gering angenommen.

Tab. 10.6: Gleichungen für die mittleren chemischen Aktivitäten von Cr_2O_3 , La_2O_3 und MgO in den Proben $\{\text{MgO} + \text{MgCr}_2\text{O}_4\}$ und $\{\text{LaCr}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}_3 + \text{La}_2\text{O}_3\}$ für den Temperaturbereich ΔT sowie die chemischen Aktivitäten bei 2000 K

Nr. der Messung	$\Delta T/\text{K}$	$\ln a(\text{Cr}_2\text{O}_3) = A / (T/\text{K}) + B$			$\ln a(\text{La}_2\text{O}_3) = A / (T/\text{K}) + B$			$\ln a(\text{MgO}) = A / (T/\text{K}) + B$		
		A	B	$a(2000 \text{ K})$	A	B	$a(2000 \text{ K})$	A	B	$a(2000 \text{ K})$
1 - 2	1749-2083	-11101	3.000	$7.8 \cdot 10^{-2} \pm 0.4 \cdot 10^{-3}$	-	-	-	-	-	-
3 - 5	1842-2128	-15578	-1.4950	$9.3 \cdot 10^{-5} \pm 3.2 \cdot 10^{-5}$	-7843	2.8471	0.34 ± 0.15	-10574	1.9597	0.036 ± 0.006
6 - 7	1787-2101	-21664	1.5409	$9.2 \cdot 10^{-5} \pm 1.5 \cdot 10^{-5}$	-11759	4.4866	0.25 ± 0.11	-10468	3.4067	0.16 ± 0.004
8 - 10	1687-2069	-2787	-8.1191	$7.4 \cdot 10^{-5} \pm 0.21 \cdot 10^{-5}$	-6424	1.6049	0.20 ± 0.09	-4609	1.4654	0.43 ± 0.045

10.3.4 Thermodynamische Eigenschaften von MgCr_2O_4 und $\text{LaCr}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}_3$ 10.3.4.1 Spinellphase MgCr_2O_4

In Tab. 10.6 ist die Gleichung für die mittleren chemischen Aktivitäten von Cr_2O_3 im Phasenraum $\{\text{MgO} + \text{MgCr}_2\text{O}_4\}$ für den Temperaturbereich von 1749 K bis 2083 K angegeben. Die durch zwei voneinander unabhängige Messungen erhaltenen Werte stimmen im gesamten Temperaturbereich innerhalb von 5 % miteinander überein. Die $a(\text{Cr}_2\text{O}_3)$ -Werte von $4.2 \cdot 10^{-2}$ bei 1800 K und $7.8 \cdot 10^{-2}$ bei 2000 K konnten aus der Gleichung berechnet werden.

Die freie Bildungsenthalpie der Verbindung MgCr_2O_4 für die Reaktion



konnte durch Anwenden der Beziehung

$$\Delta_f G^\circ (10.2) = RT \ln a(\text{Cr}_2\text{O}_3) \quad (10.3)$$

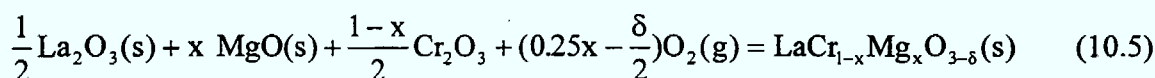
berechnet werden, da die Aktivität von $\text{MgO}(\text{s})$ aus den in Teil 10.3.3 genannten Gründen als 1 angenommen werden kann. Aus der in Tab. 10.6 angegebenen Gleichung für die chemische Aktivität von Cr_2O_3 im Phasenraum $\{\text{MgO} + \text{MgCr}_2\text{O}_4\}$ konnte folgende Beziehung für die freie Bildungsenthalpie im Temperaturbereich 1749 K - 2083 K berechnet werden:

$$\Delta_f G^\circ (10.2, T) / (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}) = -92.274 + 0.02493 T. \quad (10.4)$$

Diese Gleichung liefert beispielsweise einen $\Delta_f G^\circ (T)$ -Wert von $-47.40 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ bei 1800 K und von $-42.41 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ bei 2000 K für die Reaktion Gl. (10.2).

10.3.4.2 Perowskitphase $\text{LaCr}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}_3$

Für die Bildung von $\text{LaCr}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}_{3-\delta}(\text{s})$ unter den Bedingungen der massenspektrometrischen Messungen gilt die Reaktion



mit der zugehörigen freien Reaktionsenthalpie

$$\Delta_f G^\circ (\text{LaCr}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}_{3-\delta}(\text{s}), T) = RT \ln \left(\sqrt{a(\text{La}_2\text{O}_3)} \cdot a(\text{MgO})^x \cdot a(\text{Cr}_2\text{O}_3)^{\frac{1-x}{2}} \cdot \left(\frac{p(\text{O}_2)}{p^\circ} \right)^{0.25x - \frac{\delta}{2}} \right) \quad (10.6).$$

Hierbei ist $p(\text{O}_2)$ der in der Knudsenzelle vorliegende Sauerstoffpartialdruck und p° der Standarddruck ($p^\circ = 1.01325 \cdot 10^5 \text{ Pa}$).

Der Sauerstoffpartialdruck $p(\text{O}_2)$ bei 2000 K wurde mit Hilfe der Reaktion $\text{CrO}(\text{g}) = \text{Cr}(\text{g}) + 1/2 \text{O}_2(\text{g})$ für alle Verdampfungsexperimente an $\text{LaCr}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}_{3-\delta}$, wie in Teil 7.3.3 beschrieben, bestimmt. Die Daten für $I(\text{CrO}^+ \text{ aus } \text{CrO})$ und $I(\text{Cr}^+)$ wurden aus den experimentell bestimmten Gleichungen $\ln(I(i) \cdot T) = A/T + B$ bei 2000 K berechnet. Der erhaltene Sauerstoffpartialdruck $p(\text{O}_2)$ war innerhalb der statistischen Streuung für alle Zusammensetzungen gleich und betrug $(6.7 \pm 1.2) \cdot 10^{-3} \text{ Pa}$. Mit den im Anhang 5.1 und in Tab. 10.5 aufgelisteten chemischen Aktivitäten und diesem Wert für den Sauerstoffpartialdruck erhält man über Gl. (10.6) die in Tab. 10.7 angegebenen Werte für die freie Bildungsenthalpie von $\text{LaCr}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}_{3-\delta}$.

Tab. 10.7: Freie Bildungsenthalpien der Perowskite $\text{LaCr}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}_{3-\delta}$, $\text{LaCr}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}_{3-x/2}$ und $\text{LaCr}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}_3$ bei 2000 K nach Gl. (10.6), (10.7) und (10.8)

Nr. der Messung	x	δ	$\frac{\Delta G_{2000}^\circ(10.6)}{\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}}$	$\frac{\Delta G_{2000}^\circ(10.7)}{\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}}$	$\frac{\Delta G_{2000}^\circ(10.8)}{\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}}$
3 - 5	0.03	0.00898	-86.44 ± 5.47	-85.80	-87.40
6 - 7	0.09	0.03350	-86.35 ± 4.24	-84.12	-89.92
8 - 10	0.14	0.05520	-85.65 ± 3.30	-84.07	-91.53

Flandermeyer et al. [41-43] haben die Thermodynamik der Sauerstoffleerstellenbildung in der Phase $\text{LaCr}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}_{3-\delta}(\text{s})$ ($x = 0.02 - 0.2$) im Temperaturbereich von 1273 K bis 1723 K bestimmt. Aus diesen Messungen resultierten die Werte von $-272 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, $-82.7 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \text{K}^{-1}$ und $-106.5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ für die zu Gl. (7.5) gehörende Reaktionsenthalpie, $\Delta_{\text{ox}}H^\circ$, die Reaktionsentropie, $\Delta_{\text{ox}}S^\circ$, bzw. die freie Reaktionsenthalpie, $\Delta_{\text{ox}}G^\circ$. Aus diesen Daten konnte die Gleichgewichtskonstante K_{ox} bei 2000 K für die Oxidationsreaktion Gl. (7.5) berechnet werden. Weiter konnte die Konzentration der Sauerstoffleerstellen $[V_{\text{O}}^{\bullet\bullet}] = \delta$ in der untersuchten Perowskitphase $\text{LaCr}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}_{3-\delta}$ aus der Gl. (7.11), wie in Teil 7.3.5 beschrieben, berechnet werden. Mit den von Flandermeyer et al. bestimmten thermodynamischen Funktionen der Reaktion Gl. (7.5) und dem in dieser Arbeit erhaltenen Wert für $\Delta_f G^\circ(\text{LaCr}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}_{3-\delta}(\text{s}), T)$ konnten die freien Bildungsenthalpien von der gleichen Phase für die unterschiedlichen Sauerstoffleerstellenkonzentrationen von $\delta = 0$ und $\delta = x/2$ (s. Teil 7.3.5) über die Gleichungen

$$\Delta_f G^\circ(\text{LaCr}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}_{3-x/2}(\text{s}), T) = \Delta_f G^\circ(\text{LaCr}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}_{3-\delta}(\text{s}), T) - (x/2 - \delta)\Delta_{\text{ox}} G^\circ \quad (10.7)$$

und

$$\Delta_f G^\circ(\text{LaCr}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}_3(\text{s}), T) = \Delta_f G^\circ(\text{LaCr}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}_{3-\delta}(\text{s}), T) + \delta \Delta_{\text{ox}} G^\circ \quad (10.8)$$

ausgewertet werden. Die erhaltenen Ergebnisse sind ebenfalls in Tab. 10.7 und Abb. 10.6 angegeben.

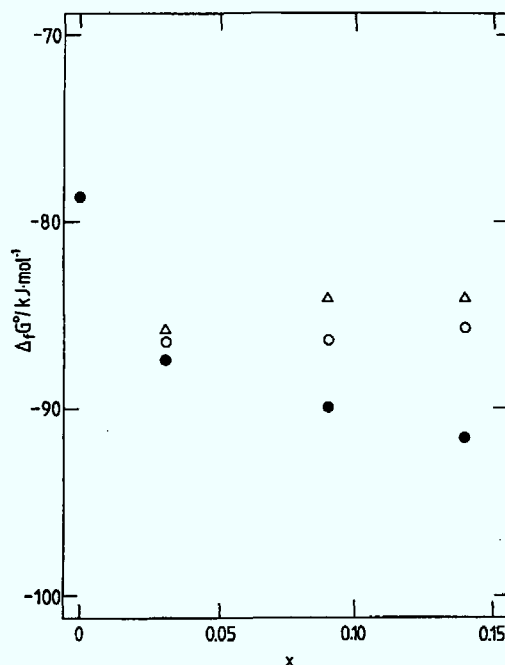


Abb. 10.6: Freie Bildungsenthalpien von $\text{LaCr}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}_{3-\delta}$, ○, $\text{LaCr}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}_3(\text{s})$, ●, und $\text{LaCr}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}_{3-x/2}$, △, ($x = 0 - 0.14$) bei 2000 K.

10.4 Diskussion

Die Thermodynamik der Bildung der Spinellphase MgCr_2O_4 wurde von mehreren Autoren mittels EMK-Messungen bei hohen Temperaturen bestimmt. Die Ergebnisse der einzelnen Arbeiten unterscheiden sich jedoch stark voneinander [100]. Aus den in den unterschiedlichen Arbeiten angegebenen Daten wurden folgende Gleichungen für die freien Bildungsenthalpien nach Gl. (10.2) berechnet:

$$\Delta_f G^\circ(10.2, T) / (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}) = -41.840 + 0.002234 T, \quad (\text{Knacke et al. [159]})$$

$$\Delta_f G^\circ(10.2, T) / (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}) = -48.269 + 0.01946 T \quad \text{und} \quad (\text{Wagman et al. [160]})$$

$$\Delta_f G^\circ(10.2, T) / (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}) = 38.2 - 0.05392 T. \quad (\text{Ranganathan et al. [100]})$$

Hierbei wurden die gut bekannten thermodynamischen Funktionen für die Bildung der Oxide aus den Elementen

$$\Delta_f G^\circ(\text{Cr}_2\text{O}_3(\text{s}), T) / (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}) = -1131.5 + 0.25329 T \quad \text{und}$$

$$\Delta_f G^\circ (\text{MgO(s), T}) / (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}) = -603.8 + 0.11215 T$$

den Tabellen von IVTANTHERMO [92] entnommen.

Die in dieser Arbeit bestimmte freie Bildungsenthalpie von der Reaktion Gl. (10.2) gilt für den Temperaturbereich von 1749 K bis 2083 K. In diesem Bereich ändert sich die Löslichkeit von Cr₂O₃ in MgO von 2.3 mol% bis 5 mol%. Dies muß einen Einfluß auf die MgO-Aktivität in der Phase MgO haben. Die bei der Auswertung gemachte Annahme, $a(\text{MgO}) = 1$ berücksichtigt diesen Einfluß nicht. Wegen der Zunahme der Löslichkeit mit steigender Temperatur sollen die $\Delta_f G^\circ$ -Werte der unterschiedlichen Autoren mit dem Wert dieser Arbeit für 1800 K verglichen werden; d.h. bei einer Temperatur, bei der die Löslichkeit von Cr₂O₃ in der Phase MgO(s) gering ist. Aus den unterschiedlichen Arbeiten konnte die freie Bildungsenthalpie der Spinellphase für 1800 K in kJ·mol⁻¹ zu -37.8 [159], -13.2 [160], -58.9 [100] sowie -47.4 [diese Arbeit] erhalten werden. Ist die Aktivität von MgO kleiner als 1, so wird die in dieser Arbeit ermittelte Bildungsenthalpie negativer als der oben angegebene Wert, für $a(\text{MgO}) = 0.8$ beträgt sie z.B. -50.7 kJ·mol⁻¹. Das Ergebnis dieser Arbeit stimmt am besten mit dem von Ranganathan et al. [100] erhaltenen Wert überein.

Die chemische Aktivität von Cr₂O₃ in der Perowskitphase LaCr_{1-x}Mg_xO₃ ist für den Konzentrationsbereich $x = 0$ bis 0.14 praktisch konstant. Da $x(\text{Cr}_2\text{O}_3)$ mit steigendem $x(\text{MgO})$ kleiner wird, bedeutet dies, daß die starke negative Abweichung von der Idealität für diese Komponente abnimmt. Dies wird von der abnehmenden Cr₂O₃-Konzentration so kompensiert, daß die Aktivität und dadurch auch die Partialdrücke der Cr enthaltenden Spezies praktisch konstant bleiben. Die Aktivität von MgO in LaCr_{1-x}Mg_xO₃ nimmt mit zunehmendem MgO-Gehalt in der Perowskitphase, x , zu. Der Aktivitätskoeffizient, $f = a(\text{MgO})/x$, ändert sich dabei von 1.2 ($x = 0.03$) bis 3.1 ($x = 0.14$), was eine positive Abweichung vom Raoult'schen Gesetz für diese Komponente bedeutet. Dies ist ähnlich wie im Fall des CaO in der La_{1-x}Ca_xCrO₃- und des SrO in der La_{1-x}Sr_xCrO₃-Phase. Die chemische Aktivität von La₂O₃ in der Perowskitphase nimmt mit zunehmendem MgO-Gehalt ab (Abb. 10.5). Hierzu sei angemerkt, daß die in dieser Arbeit verwendete Methode zur Bestimmung von $a(\text{La}_2\text{O}_3)$ diese Werte mit relativ geringer Genauigkeit von etwa $\pm 44\%$ liefert. Die festgestellte Tendenz der Abhängigkeit der $a(\text{La}_2\text{O}_3)$ -Werte ist deshalb unsicher. Die Werte von $a(\text{La}_2\text{O}_3)$ im Bereich von 0.2 bis 0.34 sind durch die mögliche Löslichkeit von Cr₂O₃ bzw. MgO in La₂O₃ zu erklären.

Die in dieser Arbeit durchgeführten Phasenuntersuchungen unterstützen im wesentlichen das von Yokokawa berechnete Phasendiagramm. Alle drei Perowskitproben waren vor den Verdampfungsuntersuchungen einphasig. Nach den Verdampfungsuntersuchungen konnten die beiden Phasen LaCr_{1-x}Mg_xO₃(s) und La₂O₃(s) in den Proben nachgewiesen werden. Gemäß der chemischen Analyse verarmen die Proben während der massenspektrometrischen Untersuchungen derart an Mg und Cr, daß die mit La₂O₃(s) im Gleichgewicht koexistierende Perowskitphase einen im Vergleich zu den an Luft hergestellten Ausgangsproben geringeren Mg-Gehalt zeigt. Aus den Werten in Tab. 10.1 und 10.2 kann festgestellt werden, daß die Löslichkeit von Mg unter Vakuum ($p(\text{O}_2) \sim 10^{-9}$ bar) in der Perowskitphase wenigstens 14

mol% beträgt. Dies unterstützt die durch Berechnung erhaltenen Ergebnisse von Dieten [155] (vgl. Teil 10.1).

Flandermeyer et al. [41-43] haben die maximale Mg-Löslichkeit in der Perowskitphase $\text{LaCr}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}_3$ unter oxidierenden Bedingungen zu etwa $x = 0.15$ vorgeschlagen. Im Rahmen dieser Arbeit wurden die Ausgangsproben mit der Zusammensetzung $\text{LaCr}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}_3$ ($x = 0.1, 0.2$ und 0.3) bei 1673 K über 10 h an Luft kalziniert (vgl. Teil 10.2). Röntgenbeugungsuntersuchungen zeigten das Vorliegen von einphasigen, aus dem Perowskit $\text{LaCr}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}_3$ ($x = 0.1, 0.2$ und 0.3) bestehenden, Proben (s. Abb. 4.5). Die chemische Zusammensetzung der Proben durch chemische Analyse (s. Tab. 10.3) stimmt mit der durch die Einwaage vorgegebenen gut überein. Proben mit höherem Mg-Gehalt als $x = 0.3$ wurden nicht präpariert. Die Einphasigkeit der Probe mit der Zusammensetzung $\text{LaCr}_{0.7}\text{Mg}_{0.3}\text{O}_3$ unter oxidierenden Bedingungen stimmt mit den Ergebnissen von Sasamoto et al. überein, sie steht jedoch im Widerspruch zum Mg-Löslichkeitsbereich nach Flandermeyer et al. (vgl. Teil 10.1).

Es ist weiter bemerkenswert, daß sich in dem System $\text{MO-Cr}_2\text{O}_3\text{-La}_2\text{O}_3$ ($M = \text{Mg}$) unter den reduzierenden Bedingungen während der massenspektrometrischen Messungen keine Ruddlesden-Popper Phasen bilden. Dies ist im Gegensatz zu den Messungen von den Proben der analogen Systeme mit $M = \text{Sr}$ und Ca . Das ist aufgrund der Natur dieser Verbindungen zu verstehen, da sie eine Stöchiometrie zeigen, in der das $\{n(\text{La}_2\text{O}_3) + n(\text{MO})\} / n(\text{Cr}_2\text{O}_3)$ -Verhältnis bestimmte Werte ($2:1, 3:2, 4:3$, usw.) zeigt. Im System $\text{MgO-Cr}_2\text{O}_3\text{-La}_2\text{O}_3$ gehören diese Zusammensetzungen dem Phasenraum $\{\text{LaCr}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}_3(\text{s}) + \text{MgCr}_2\text{O}_4(\text{s})\}$ an.

Die freie Bildungsenthalpie von der Perowskitphase $\text{LaCr}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}_3(\text{s})$ bei 2000 K ist negativer im Vergleich zur LaCrO_3 -Phase und zeigt eine geringer werdende Abnahme mit steigendem MgO-Gehalt. Dieses Verhalten und die Werte von $\Delta_f G^\circ(2000\text{ K})$ sind in etwa mit den Ergebnissen für die mit SrO dotierte Perowskitphase vergleichbar (s. Teil 7.3.5).

Als Material für den Interkonnektor in Brennstoffzellen zeigt das mit Mg dotierte Lanthanchromit einige Vorteile gegenüber dem mit Sr bzw. Ca dotierten. Die Phasengleichgewichte in den zur Perowskitphase benachbarten Bereichen hängen für $\text{LaCr}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}_3$ offenbar nicht wesentlich vom Sauerstoffpartialdruck ab. Weiter ist bei unterschiedlichen MgO-Gehalten und Unter- bzw. Überstöchiometrie im La-Untergitter die Perowskitphase im Gleichgewicht mit MgCr_2O_4 , MgO bzw. La_2O_3 und nicht mit Cr_2O_3 . Die erwünschte, niedrige Aktivität von Cr_2O_3 in den Proben ist damit leicht zu gewährleisten. Die von manchen Autoren als vorteilhaft vorgeschlagene Unterstöchiometrie der Perowskitphase bezüglich La würde nicht zu sehr hohen Verdampfungsraten für Chrom führen, wie es unter diesen Bedingungen für $\text{La}_{1-x}\text{M}_x\text{CrO}_3$ mit $M = \text{Ca}, \text{Sr}$ der Fall wäre. Die chemische Aktivität von Cr_2O_3 in der Perowskitphase $\text{LaCr}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}_3$ bleibt nahezu konstant und gering im Bereich von $x = 0.03$ bis 0.14 . Dies ist ebenfalls für die Anwendung dieses Materials bei hohen Temperaturen von Bedeutung.

11. Thermochemische Rechnungen zur Chromverdampfung von chromhaltigen metallischen und keramischen Interkonnektoren

Die Verdampfung von Chrom an der kathodischen Seite einer Hochtemperatur-Brennstoffzelle mit Festelektrolyt (SOFC) kann zu einer schnellen Degradation der elektrischen Eigenschaften der SOFC führen, wenn Legierungen mit Cr_2O_3 bildenden Schutzschichten als Interkonnektor eingesetzt werden. Ziel dieses Teils ist deshalb die Bestimmung der an der kathodischen Seite verdampfenden Cr enthaltenden Spezies mit ihren Partialdrücken. Zusätzlich zur Verdampfung der Cr_2O_3 bildenden Legierungen für den metallischen Interkonnektor soll die der Perowskite LaCrO_3 und $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CrO}_3$ beispielhaft für den keramischen Interkonnektor betrachtet werden. Die Chromverdampfung kann hier grundsätzlich zu einer ähnlichen Degradation führen, wie sie für den metallischen Interkonnektor beobachtet wurde.

11.1 Thermodynamische Daten von Chrom enthaltenden gasförmigen Spezies

Das Prinzip der Hochtemperatur-Brennstoffzelle und die Rolle des Interkonnektors wurden in Teil 1.1 beschrieben. An der kathodischen Seite der Brennstoffzelle wird Luft als Oxidationsmittel während des Betriebes verwendet. Unter dieser Bedingung bildet sich auf der Oberfläche des metallischen Interkonnektors, z.B. der Legierung $\text{Cr}_5\text{Fe}_1\text{Y}_2\text{O}_3$, eine dichte Schicht aus Cr_2O_3 [8-13]. Für die Rechnungen zur Verdampfung der Legierung muß also die Verdampfung von Cr_2O_3 betrachtet werden. Festes Cr_2O_3 bildet bei der Verdampfung an Luft ($p(\text{O}_2) = 0.213$ bar) mit dem Sauerstoff unterschiedliche gasförmige Oxide. Zusätzlich entstehen gasförmige Oxihydroxide, wenn H_2O Partialdrücke zugelassen werden. Die Luftfeuchtigkeit von normaler Luft bei 25 °C beträgt 60%, entsprechend einem H_2O Partialdruck von 0.02 bar [8].

Die thermochemischen Modellrechnungen erfolgten durch Einsatz des Rechenprogrammes ChemSage [161], das auf der Minimierung der freien Enthalpie beruht.

Die möglichen gasförmigen Oxide und Oxihydroxide bei der Cr_2O_3 -Verdampfung sind in Tab. 11.1 angegeben. Ihre thermodynamischen Daten werden für die Rechnungen benötigt. Die bisher in den renommierten Tabellenwerken [91,92] angegebenen Daten zeigen große Unsicherheiten bezüglich der Spezies CrO_2 und CrO_3 (vgl. Tab. 11.1). Kürzlich wurden die Daten zur Chromverdampfung von Ebbinghaus [93,94] einer sehr sorgfältigen, kritischen Betrachtung unterzogen und ein Datensatz erstellt, der auch neueste experimentelle Befunde berücksichtigt. Tabelle 11.1 vermittelt einen Eindruck über die Unterschiede der vorhanden Daten. Für die Rechnungen zur Gleichgewichtsverdampfung der Cr enthaltenden Spezies wurden in der vorliegenden Arbeit die thermodynamischen Daten von Ebbinghaus [93,94] verwendet.

Es wurden Rechnungen zur Chromverdampfung von Chrombasislegierungen und von LaCrO_3 und $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CrO}_3$ (vgl. Teil 6.3.2, 7.3.3) durchgeführt. Für Chrombasislegierungen werden aus den oben genannten Gründen die thermochemischen Daten von $\text{Cr}_2\text{O}_3(\text{s})$ [93] für die

Rechnung benötigt. Die thermochemischen Daten von LaCrO_3 und $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CrO}_3$ wurden den Teilen 6.3.3 und 7.3.4 entnommen.

Tab. 11.1: Vergleich der thermodynamischen Daten von Chromoxiden und -oxihydroxiden

Spezies	$\Delta H_f^\circ(298)/\text{kJ mol}^{-1}$			$S^\circ(298)/\text{J mol}^{-1}\text{K}^{-1}$		
	JANAF [91]	IVTANTHER-MO [92]	Ebbinghaus [93]	JANAF [91]	IVTANTHER-MO [92]	Ebbinghaus [93]
Cr(g)	397.480	397.147	397.5	174.311	174.202	174.314
CrO(g)	188.280	186.242	182.4	239.300	238.481	238.5
$\text{CrO}_2\text{(g)}$	-75.312	-108.038	-99.2	269.200	265.461	265.5
$\text{CrO}_3\text{(g)}$	-292.880	-322.033	-323.5	266.178	269.294	269.3
CrOH(g)	-	60.801	78.9	-	248.616	260.4
$\text{Cr(OH)}_2\text{(g)}$	-	-330.715	-321.6	-	295.154	316.1
$\text{Cr(OH)}_3\text{(g)}$	-	-640.112	-631.4	-	332.986	378.9
$\text{Cr(OH)}_4\text{(g)}$	-	-859.313	-868.6	-	364.245	386.9
$\text{Cr(OH)}_5\text{(g)}$	-	-	-1087.5	-	-	470.2
$\text{Cr(OH)}_6\text{(g)}$	-	-	1276.0	-	-	499.4
CrOOH(g)	-	-199.264	-246.8	-	283.904	307.7
$\text{CrO(OH)}_2\text{(g)}$	-	-543.563	-552.4	-	319.152	350.3
$\text{CrO(OH)}_3\text{(g)}$	-	-793.199	-792.0	-	340.447	398.3
$\text{CrO(OH)}_4\text{(g)}$	-	-873.143	-1012.0	-	349.981	428.5
$\text{CrO}_2\text{OH(g)}$	-	-441.781	-438.0	-	299.177	315.1
$\text{CrO}_2\text{(OH)}_2\text{(g)}$	-	-736.0	-748.3	-	326.681	357.4

11.2 Ergebnisse und Diskussion

11.2.1 Verdampfung von Cr_2O_3

Abbildung 11.1 zeigt die Partialdrücke der häufigsten Cr enthaltenden Spezies über Cr_2O_3 an Luft ($p(\text{O}_2) = 0.213$ bar) ohne H_2O -Gehalt bei unterschiedlichen Temperaturen. Bei der Verdampfung von Cr_2O_3 unter diesen Bedingungen, werden die flüchtigen Verbindungen Cr, CrO, CrO_2 und CrO_3 gebildet. Das Molekül CrO_3 ist unter diesen Bedingungen die häufigste Spezies im Dampf.

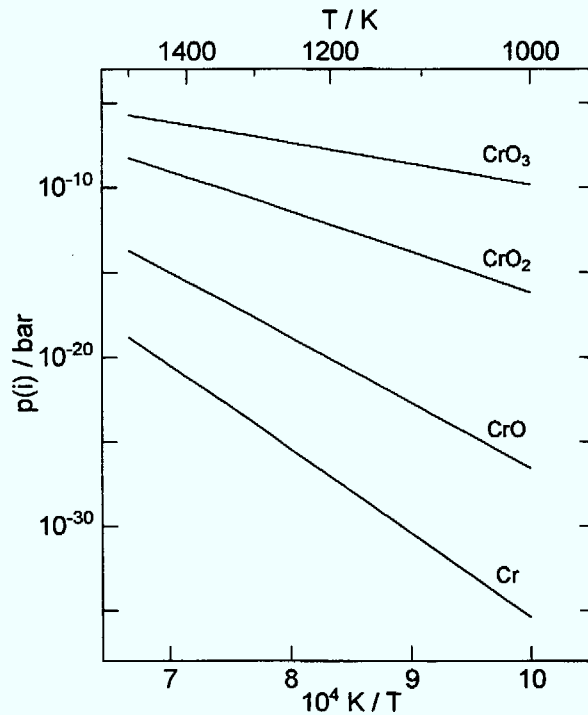


Abb. 11.1: Partialdrücke der häufigsten Cr enthaltenden Spezies über Cr_2O_3 an Luft ($p(\text{O}_2) = 0.213 \text{ bar}$) ohne H_2O -Gehalt bei unterschiedlichen Temperaturen

Abbildung 11.2 zeigt die Partialdrücke der Cr enthaltenden Spezies über Cr_2O_3 in Abhängigkeit vom Sauerstoffpartialdruck, $p(\text{O}_2)$, bei 1223 K.

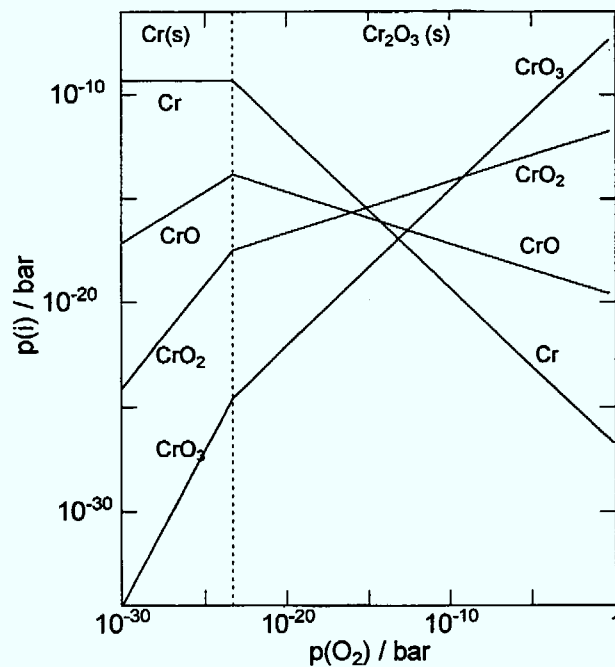


Abb. 11.2: Partialdrücke der Cr enthaltenden Spezies über Cr_2O_3 in Abhängigkeit vom Sauerstoffpartialdruck, $p(\text{O}_2)$, bei 1223 K

Die Cr enthaltenden Spezies über Cr_2O_3 bei unterschiedlichem Sauerstoffpartialdruck ohne H_2O -Gehalt sind Cr, CrO, CrO_2 und CrO_3 . Im Partialdruckbereich $10^{-9} \text{ bar} < p(\text{O}_2) < 0.213 \text{ bar}$ ist $\text{CrO}_3(\text{g})$ die häufigste Spezies. Bei Sauerstoffpartialdrücken von $p(\text{O}_2) < 10^{-23} \text{ bar}$ liegt metallisches Chrom $\text{Cr}(\text{s})$ als feste Phase vor. Offenbar enthält der Dampf auf der Anodenseite ($p(\text{O}_2) = 10^{-14} - 10^{-16} \text{ bar}$) überwiegend $\text{Cr}(\text{g})$ und Oxide mit niedriger Wertigkeit des Chroms, die Häufigkeit von Oxiden mit hoher Wertigkeit des Chroms nimmt mit steigendem Sauerstoffpartialdruck zu.

Den Einfluß von $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$ auf die Chromverdampfung in Luft zeigt Abb. 11.3. Bei einem Wasserdampfdruck von $10^{-3} \text{ bar} < p(\text{H}_2\text{O}) < 0.213 \text{ bar}$ liegt $\text{CrO}_2(\text{OH})_2(\text{g})$ als häufigste Spezies vor. Bei 1223 K und für die Verdampfung in Luft mit der normalen Feuchtigkeit von 60% bei 298 K ($p(\text{H}_2\text{O}) = 0.02 \text{ bar}$) beträgt das $p(\text{CrO}_2(\text{OH})_2)/p(\text{CrO}_3)$ -Verhältnis etwa 22.

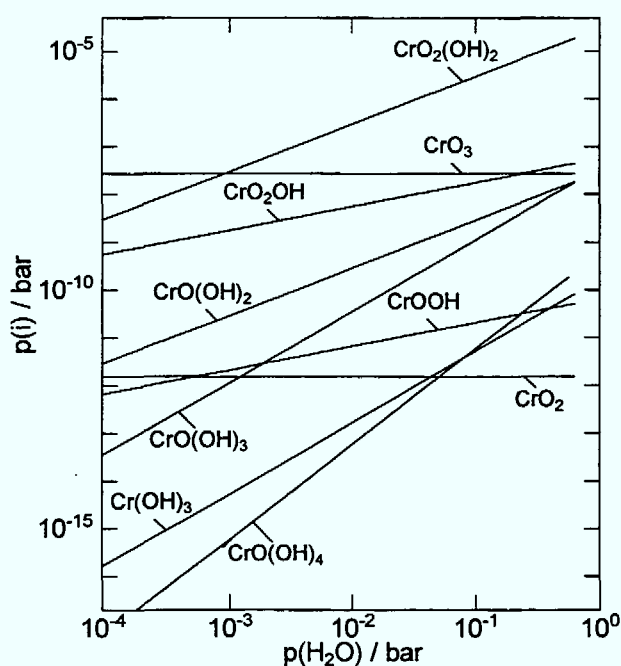


Abb. 11.3: Verdampfung von $\text{Cr}_2\text{O}_3(\text{s})$ bei 1223 K an Luft ($p(\text{O}_2) = 0.213 \text{ bar}$) und unterschiedlichen H_2O -Partialdrücken

Das Molekül $\text{CrO}_2(\text{OH})_2$ ist unter diesen Bedingungen die häufigste Spezies im Dampf. Das Partialdruckverhältnis $p(\text{CrO}_2(\text{OH})_2)/p(\text{CrO}_3)$ steigt mit zunehmendem H_2O -Gehalt an. Höhere H_2O -Partialdrücke als 0.02 bar sind im Fall einer Undichtigkeit zwischen Anode und Kathode zu erwarten.

Die Möglichkeiten zur Verkleinerung der Chromverdampfung durch eine Temperaturniedrigung zeigt Abb. 11.4. Es sind hier die Partialdrücke der drei häufigsten Spezies angegeben.

Es ist ersichtlich, daß durch den Einfluß von $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$ diese Möglichkeiten stark eingeschränkt sind. Daß die Anwesenheit von Wasserdampf in oxidierender Atmosphäre die Verflüchtigung von Cr_2O_3 begünstigt, wurde auch durch die Experimente von Graham et al. [162], Kim et al. [163] und Fryburg et al. [164] gezeigt.

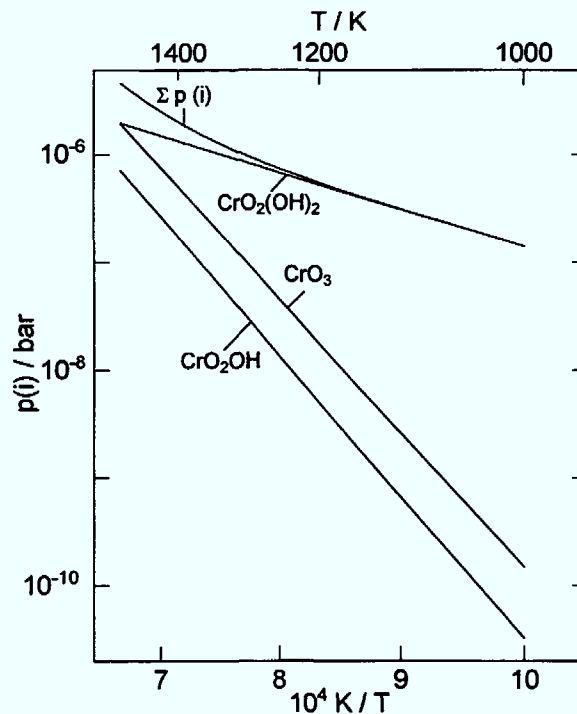


Abb. 11.4: Verdampfung von Cr_2O_3 an feuchter Luft ($p(\text{O}_2) = 0.213$ bar, $p(\text{H}_2\text{O}) = 0.02$ bar) bei unterschiedlichen Temperaturen

11.2.2 Verdampfung von LaCrO_3 und $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CrO}_3$

Die Messungen im Temperaturbereich zwischen 1787 K und 2333 K führten zur Bestimmung der thermodynamischen Aktivitäten von Cr_2O_3 in $\text{LaCrO}_3(\text{s})$ (Teil 6.3.3) und $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CrO}_3(\text{s})$, $x = 0 - 0.25$ (Teil 7.3.4). Die Umrechnung auf eine Betriebstemperatur von 1223 K ergab folgende Aktivitäten: $a(\text{Cr}_2\text{O}_3) = 2.6 \cdot 10^{-7}$ für $\text{LaCrO}_3(\text{s})$ und $a(\text{Cr}_2\text{O}_3) = 5.5 \cdot 10^{-6}$ für $\text{La}_{0.84}\text{Sr}_{0.16}\text{CrO}_3(\text{s})$. Die Zusammensetzung $\text{La}_{0.84}\text{Sr}_{0.16}\text{CrO}_3(\text{s})$ entspricht der von der Fa. Dornier ausgewählt. Die für diese Zusammensetzung durchgeführten Rechnungen sollen den Einfluß eines Sr-Zusatzes auf die Chromverdampfung aus LaCrO_3 beispielhaft aufzeigen.

Die mit den genannten Aktivitäten für eine Temperatur von 1223 K und Luft mit unterschiedlichen Wassergehalten bestimmten Partialdrücke zeigt Abb. 11.5. Zum Vergleich sind die Partialdrücke über $\text{Cr}_2\text{O}_3(\text{s})$ für den metallischen Interkonnektor angegeben. Aus Abb. 11.5 ist ersichtlich, daß Chromverdampfung für den Perowskit $\text{LaCrO}_3(\text{s})$ um mehr als drei

Größenordnungen niedriger ist als für $\text{Cr}_2\text{O}_3(\text{s})$. Ein Zusatz von Sr verkleinert diesen Faktor. Für $\text{La}_{0.84}\text{Sr}_{0.16}\text{CrO}_3(\text{s})$ beträgt er 420.

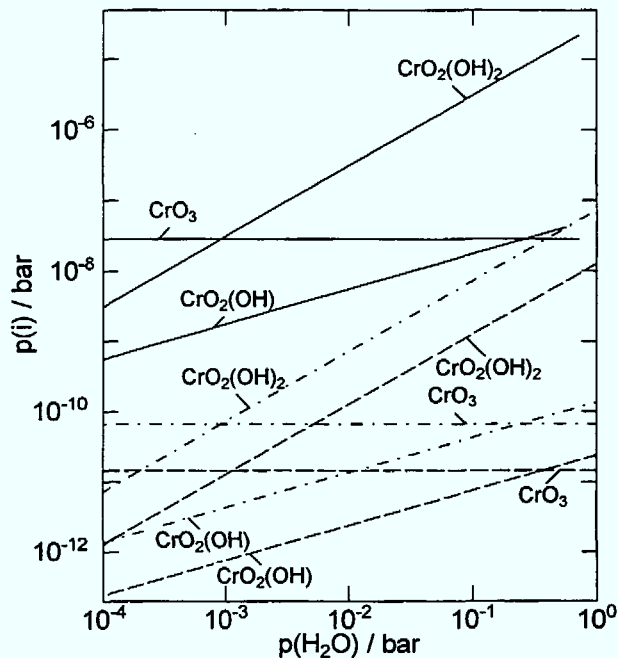


Abb. 11.5: Partialdrücke der häufigsten Cr enthaltenden Spezies bei 1223 K an feuchter Luft ($p(\text{O}_2) = 0.213 \text{ bar}$, $p(\text{H}_2\text{O}) = 0.02 \text{ bar}$) über LaCrO_3 , ----, über $\text{La}_{0.84}\text{Sr}_{0.16}\text{CrO}_3$, - · - · -, und über Cr_2O_3 , — .

12. Zusammenfassung

Hochtemperatur-Brennstoffzellen mit Festelektrolyt sind als Werkstoffverbund aufgebaut. Wegen der hohen Betriebstemperaturen von 850 bis 1000 °C und der geforderten langen Betriebszeit von mindestens 40000 h sind besonders hohe Anforderungen an die chemische Stabilität und Kompatibilität der Werkstoffe zu stellen. Um hierzu Aussagen machen zu können, müssen die thermochemischen Eigenschaften der eingesetzten Werkstoffe einschließlich ihrer Verdampfung bekannt sein. Diese Daten werden auch für die Entwicklung definierter Herstellungsverfahren wie z.B. dem Sintern bei hohen Temperaturen benötigt.

Die vorliegende Arbeit befaßt sich mit der Bereitstellung solcher Daten für die Werkstoffe des keramischen Interkonnektors. An den Interkonnektor werden besonders hohe Anforderungen gestellt: Er muß die Anode und die Kathode von zwei benachbarten Einzelzellen elektrisch leitend, gasdicht miteinander verbinden und daher sowohl unter oxidierenden als auch reduzierenden Bedingungen stabil sein. Betrachtet werden LaCrO_3 als Basiswerkstoff sowie die Defektstrukturen $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CrO}_{3-\delta}$, $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{CrO}_{3-\delta}$, $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2-x}\text{Ca}_x\text{CrO}_{3-\delta}$ und $\text{LaCr}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}_{3-\delta}$, wobei für $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CrO}_{3-\delta}$ und $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{CrO}_{3-\delta}$ auch Untersuchungen zu den entsprechenden

Phasendiagrammen erfolgten. Die genannten Phasen umfassen die wesentlichen Varianten, die heute als Kandidatwerkstoffe für den keramischen Interkonnektor betrachtet werden.

Wesentliche Untersuchungsmethoden waren Verdampfungsuntersuchungen mit der Knudsen-Effusionsmassenspektrometrie sowie Abschreckexperimente von ausgelagerten Proben mit nachfolgender Charakterisierung. Letzteres dient der Ermittlung von Phasendiagrammen. Nach einer allgemeinen Einführung in die betrachteten Materialklasse der Perowskite sowie einer Zusammenstellung der vorliegenden Daten zur Thermochemie und Verdampfung der untersuchten Materialien werden die eingesetzten experimentellen Verfahren mit Schwerpunkt Knudsen-Effusionsmassenspektrometrie beschrieben. Für die Untersuchungen zur Verdampfung konnte ein modernes rechnergesteuertes magnetisches Sektorfeldinstrument verwendet werden. Die Ermittlung der Phasendiagramme erfolgte mit einem speziellen Ofen, mit dem die Proben unter Hochvakuum ausgelagert und abgeschreckt werden konnten. Als Charakterisierungsverfahren wurden die chemische Analyse, Röntgenbeugungsuntersuchungen und die Elektronenstrahlmikrosonde eingesetzt. Bei der chemischen Analyse wurden nach dem Lösen der Probe alle Elemente einschließlich Sauerstoff bestimmt. Zu den eingesetzten experimentellen Verfahren gehört auch die Probenpräparation über die wäßrige Lösung der Nitrate der Komponenten mit anschließendem Wasserentzug, Nitratzersetzung und Kalzination. Die zu diesen Prozessen gehörenden Temperaturen wurden mittels simultaner Differenz-Thermoanalyse und Thermogravimetrie ermittelt. Alle in dieser Arbeit untersuchten Proben wurden mit dem genannten Verfahren erfolgreich hergestellt.

Im folgenden soll über die Untersuchungen an den unterschiedlichen Phasen berichtet werden.

Bei den massenspektrometrischen Verdampfungsuntersuchungen von LaCrO_3 wurden 10 ein- und zweiphasige Proben bestehend aus LaCrO_3 sowie aus $\{\text{LaCrO}_3 + \text{La}_2\text{O}_3\}$ studiert. In der Gasphase konnten während der Messungen im Temperaturbereich zwischen etwa 1900 und 2300 K die Spezies Cr, CrO, CrO_2 und LaO nachgewiesen und die zugehörigen Partialdrücke bestimmt werden. Über eine Auswertung nach den Methoden des zweiten und dritten Hauptsatzes resultierte erstmals ein zuverlässiger Wert für die Bildungsenthalpie von LaCrO_3 aus den Oxiden. Weiter konnte ein Wert für die zugehörige Bildungs-entropie ausgewertet werden. Dieser sehr niedrige Wert entsprach den bisherigen generellen Erfahrungen für die Bildungs-entropie von Perowskiten aus den Oxiden. Weiter wurde in dieser Arbeit eine lineare Beziehung zwischen den bekannten freien Bildungsenthalpien unterschiedlicher Perowskite der Literatur und dem Toleranzfaktor bestimmt. Der erhaltene Wert für die freie Bildungs-enthalpie von LaCrO_3 erfüllt diese Beziehung, was ebenfalls die Richtigkeit der bestimmten Daten unterstützt.

Die Untersuchung der Phasen $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CrO}_{3-\delta}$ und $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{CrO}_{3-\delta}$ bestand sowohl aus massenspektrometrischen Verdampfungsexperimenten als auch aus Untersuchungen zur Bestimmung der zu diesen Phasen gehörenden Phasendiagramme $\text{SrO-Cr}_2\text{O}_3\text{-La}_2\text{O}_3$ und $\text{CaO-Cr}_2\text{O}_3\text{-La}_2\text{O}_3$. Letztere erfolgten sowohl unter oxidierenden Bedingungen an Luft als auch unter reduzierenden Bedingungen unter Vakuum, $p(\text{O}_2) \sim 10^{-9}$ bar. Die Untersuchungen zum Phasendiagramm sind Voraussetzung für die Verdampfungsexperimente und erfolgten vor diesen. Die Untersuchungen zum Phasendiagramm an Luft wurden für eine Temperatur von 1223 K

durchgeführt, entsprechend der Betriebstemperatur von Brennstoffzellen. Die Bestimmung des Phasendiagramms erfolgte zusätzlich für reduzierende Bedingungen unter Vakuum bei 1873 K, wie sie bei den massenspektrometrischen Verdampfungsuntersuchungen als niedrigste Temperatur vorliegt. Bei den Untersuchungen zum Phasendiagramm wurden jeweils zwischen 29 und 37 Proben unterschiedlicher Zusammensetzung bei Temperaturen von 1223 und 1873 K ausgelagert, abgeschreckt und charakterisiert. Es konnten Gehaltschnitte der Systeme $\text{SrO-Cr}_2\text{O}_3\text{-La}_2\text{O}_3$ und $\text{CaO-Cr}_2\text{O}_3\text{-La}_2\text{O}_3$ für die genannten Temperaturen unter oxidierenden und reduzierenden Bedingungen ermittelt werden. Hierbei ergaben sich deutliche Unterschiede bei den Phasengleichgewichten in Abhängigkeit vom Sauerstoffpartialdruck. Erstmals konnten z.B. unter reduzierenden Bedingungen in beiden Systemen die Ruddlesden-Popper Phasen $(\text{La}_3\text{Sr})\text{Cr}_3\text{O}_{10}$, $(\text{La}_2\text{Sr})\text{Cr}_2\text{O}_7$ und $(\text{LaSr})\text{CrO}_4$ sowie $(\text{La}_3\text{Ca})\text{Cr}_3\text{O}_{10}$, $(\text{La}_{1.8}\text{Ca}_{1.2})\text{Cr}_2\text{O}_7$ und $(\text{LaCa})\text{CrO}_4$ nachgewiesen werden. Diese Phasen lösen sich beim Auslagern unter Luft auf und werden reversibel unter Vakuum wieder gebildet. Durch Analyse mit der Elektronenstrahlmikrosonde resultierte der Löslichkeitsbereich von $\text{La}_{1-x}\text{A}_x\text{CrO}_{3-\delta}$ bei 1233 K an Luft zu $x = 0.10$ für $A = \text{Sr}$ und zu $x = 0.30$ für $A = \text{Ca}$; für die Temperatur von 1873 K und unter Vakuum ergab sich für $A = \text{Sr}$ ein Wert von $x = 0.31$ und für $A = \text{Ca}$ ein Wert von $x = 0.21$. Für die Entwicklung von Hochtemperatur-Brennstoffzellen werden Materialien der Zusammensetzung $\text{La}_{0.84}\text{Sr}_{0.16}\text{CrO}_{3-\delta}$ eingesetzt. Auf Grund des bestimmten Phasendiagramms sollte dieses Material bei Betriebstemperatur der Zelle und den an der Kathode vorliegenden oxidierenden Bedingungen zweiphasig sein. Dies konnte in dieser Arbeit an von der Fa. Dornier geliefertem Material durch Auslagerungsversuche nachgewiesen werden. Für das System $\text{CaO-Cr}_2\text{O}_3\text{-La}_2\text{O}_3$ erfolgten Untersuchungen zum Randsystem $\text{CaO-Cr}_2\text{O}_3$. Hier konnten bzgl. der Bildung der Apatitphase neue Erkenntnisse erarbeitet werden.

Bei den Verdampfungsuntersuchungen von Proben der Systeme $\text{SrO-Cr}_2\text{O}_3\text{-La}_2\text{O}_3$ und $\text{CaO-Cr}_2\text{O}_3\text{-La}_2\text{O}_3$ konnten zusätzlich zu den bereits über LaCrO_3 bestimmten Gasspezies die Spezies Sr , SrO bzw. CaO in der Gasphase nachgewiesen und die chemischen Aktivitäten der oxidischen Komponenten Cr_2O_3 und La_2O_3 sowie SrO bzw. CaO für die mittlere Temperatur der Messungen von 2000 K bestimmt werden. Im Einzelnen resultierten die chemischen Aktivitäten von den Komponenten für die Cr_2O_3 -arme Grenze des Homogenitätsbereiches von den Phasen $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CrO}_{3-\delta}$ und $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{CrO}_{3-\delta}$ für die Konzentrationsbereiche $0 < x < 0.30$ bzw. $0 < x < 0.21$. Es zeigte sich, dass die chemischen Aktivitäten von Cr_2O_3 mit zunehmendem SrO - bzw. CaO -Gehalt zunehmen, während die von La_2O_3 abnehmen. Die chemischen Aktivitäten von SrO und CaO nehmen verhältnismäßig große Werte von größer als 0.1 an. Die chemischen Aktivitäten von den oxidischen Komponenten in den Dreiphasenräumen führten erstmalig zur Berechnung der freien Bildungsenthalpien von den Ruddlesden Popper Phasen $(\text{La}_3\text{A})\text{Cr}_3\text{O}_{10}$, $(\text{La}_2\text{A})\text{Cr}_2\text{O}_7$ und $(\text{LaA})\text{CrO}_4$ mit $A = \text{Sr}$ oder Ca sowie von den Phasen $\text{La}_2\text{Sr}_2\text{O}_5$ und La_4SrO_7 . Mit in der Literatur angegebenen Daten zur Fehlstellenthermodynamik bzgl. der Bildung von Sauerstoffleerstellen in $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CrO}_{3-\delta}$ konnten die freien Bildungsenthalpien dieser Phase für die Cr_2O_3 -arme Phasengrenze des Homogenitätsbereiches dieser Phase aus chemischen Aktivitäten berechnet werden. Hierbei erfolgte die Berechnung für die bei der Messung in der Knudsenzelle vorliegenden Bedingungen, d.h. $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CrO}_{3-\delta}$, für „voll“ oxidierende Bedingungen, d.h. $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CrO}_3$ ohne Sauerstoffleerstellen, und für „voll“ reduzierende Bedingungen, d.h. $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CrO}_{3-x/2}$ mit maximaler Sauerstoffleerstellen-

konzentration. Abschließend war es durch isotherme Verdampfungsexperimente möglich, Aussagen hinsichtlich der Ausdehnung der Homogenitätsbereiche von $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CrO}_{3-\delta}$ und $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{CrO}_{3-\delta}$ bzgl. unterschiedlicher Cr_2O_3 -Gehalte zu machen.

Für die Phasen der Zusammensetzungen $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2-x}\text{Ca}_x\text{CrO}_{3-\delta}$ und $\text{LaCr}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}_{3-\delta}$ mit $0.05 < x < 0.15$ bzw. $0 < x < 0.14$ erfolgten Verdampfungsuntersuchungen mit der Knudsen-Effusionsmassenspektrometrie. Hierbei konnten in der Gasphase die über LaCrO_3 vorliegenden Spezies sowie die Spezies SrO und CaO bzw. Mg nachgewiesen und die zugehörigen Partialdrücke bestimmt werden. Wie bei den Untersuchungen zu den Phasen $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CrO}_{3-\delta}$ und $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{CrO}_{3-\delta}$ resultierten die chemischen Aktivitäten von den oxidischen Komponenten für die Cr_2O_3 -arme Grenze des Homogenitätsbereiches der Phasen $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2-x}\text{Ca}_x\text{CrO}_{3-\delta}$ und $\text{LaCr}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}_{3-\delta}$. Besonders interessant sind die für $\text{LaCr}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}_{3-\delta}$ erhaltenen Ergebnisse. Hier ist die Aktivität von Cr_2O_3 im Gegensatz zu den Ergebnissen für die Phasen $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CrO}_{3-\delta}$ und $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{CrO}_{3-\delta}$ unabhängig von x während die Aktivitätsverläufe für La_2O_3 und Cr_2O_3 ähnliche Trends zeigen. Wie für die Phase $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CrO}_{3-\delta}$ konnten auch für die Zusammensetzung der Cr_2O_3 -armen Phasengrenze freie Bildungsenthalpien für die Zusammensetzungen $\text{LaCr}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}_{3-\delta}$, $\text{LaCr}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}_3$ und $\text{LaCr}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}_{3-x/2}$ ausgewertet werden, wobei die benötigten Daten zur Fehlstellenthermodynamik in $\text{LaCr}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}_{3-\delta}$ der Literatur entnommen werden konnten. Zusätzlich wurde aus den chemischen Aktivitäten ein Wert für die freie Bildungsenthalpie der Spinellphase MgCr_2O_4 bestimmt. Hierzu erfolgten Verdampfungsuntersuchungen an zweiphasigen Proben der Zusammensetzung $\{\text{MgO} + \text{MgCr}_2\text{O}_4\}$. Im Gegensatz zu den Phasendiagrammen der Systeme $\text{SrO}-\text{Cr}_2\text{O}_3-\text{La}_2\text{O}_3$ und $\text{CaO}-\text{Cr}_2\text{O}_3-\text{La}_2\text{O}_3$ konnte im System $\text{MgO}-\text{Cr}_2\text{O}_3-\text{La}_2\text{O}_3$ kein Hinweis auf die Bildung von Ruddlesden-Popper Phasen unter reduzierenden Bedingungen gefunden werden.

Es ist bekannt, daß die Verdampfung von Chrom zu einer schnellen Degradation der elektrischen Eigenschaften einer Hochtemperatur-Brennstoffzelle mit Festelektrolyt führen kann. Dies wurde bei Verwendung eines metallischen Interkonnektors, der in jedem Fall aus einer Chromoxid bildenden Legierung besteht, von verschiedenen Arbeitsgruppen beobachtet. Eine solche Degradation ist grundsätzlich auch bei Verwendung der Chrom enthaltenden keramischen Interkonnektoren möglich. Deshalb erfolgten im letzten Teil der Arbeit thermochemische Modellrechnungen zur Chromverdampfung von metallischen und keramischen Interkonnektormaterialien. Für den keramischen Interkonnektor wurden die Rechnungen beispielhaft für die Werkstoffe LaCrO_3 und zur Prüfung des Einflusses einer teilweisen Substitution von La für $\text{La}_{0.84}\text{Sr}_{0.16}\text{CrO}_3$ durchgeführt. Für die Rechnungen werden die thermodynamischen Daten aller möglichen gasförmigen Chrom enthaltenden Spezies sowie von den angegebenen festen Phasen benötigt. Auf der Grundlage einer kritischen Bewertung der in der Literatur vorliegenden Daten zu den Gasspezies und $\text{Cr}_2\text{O}_3(\text{s})$ wurde ein Satz ausgewählter Daten zusammengestellt. Die Daten für $\text{LaCrO}_3(\text{s})$ und $\text{La}_{0.84}\text{Sr}_{0.16}\text{CrO}_3(\text{s})$ wurden dieser Arbeit entnommen. Die Rechnungen ergaben folgende für die Anwendung besonders wichtigen Ergebnisse: (a) In normaler Luft mit einer Feuchtigkeit von 60% liegt die Spezies $\text{CrO}_2(\text{OH})_2(\text{g})$ am häufigsten vor. (b) Wegen der Bildung dieser Spezies steigt die Chromverdampfung mit zunehmendem Wassergehalt im Oxidationsmittel Luft stark an. (c) Der Partialdruck der Spezies $\text{CrO}_2(\text{OH})_2(\text{g})$ zeigt eine geringe Temperaturabhängigkeit, d.h. eine Temperaturerniedrigung führt in feuchter Luft nur zu einer geringen Verkleinerung der

Chromverdampfung. (d) Bei Verwendung eines keramischen Interkonnektors werden für $\text{LaCrO}_3(\text{s})$ die Partialdrücke der Chrom enthaltenden Spezies unter Betriebsbedingungen um den Faktor 1870 erniedrigt; für die Substitution von La durch Sr nimmt dieser Faktor ab und beträgt 420 für $\text{La}_{0.84}\text{Sr}_{0.16}\text{CrO}_{3.8}(\text{s})$. Die unter Punkt (b) genannte Abhängigkeit vom Wassergehalt ist für die Anwendung von Bedeutung, da auf der Anodenseite einer Zelle hohe H_2O - und H_2 -Partialdrücke vorliegen, so daß Undichtigkeiten in der Zelle zur Erhöhung des Wassergehaltes auf der Kathodenseite führen.

13. Literaturverzeichnis

1. Fuel Cell Systems, pp. 1-17, Hrsg.: L. J. M. J. Blomen und M. N. Mugerwa, Plenum, New York, 1993.
2. W. Drenckhahn, A. Lezuo, und K. Reiter, "Technische und wirtschaftliche Aspekte des Brennstoffzelleneinsatzes in Kraft-Wärme-Kopplungsanlagen", VGB Kraftwerkstechnik, **71** [3], 332-35 (1991).
3. W. Winkler, "Kraftwerke mit Brennstoffzellen als neuer Kraftwerkskomponente", VGB Kraftwerkstechnik, **75** [6], 509-15 (1995).
4. N. Q. Minh, "Ceramic Fuel Cells", J. Am. Ceram. Soc., **76** [3], 563-88 (1993).
5. N. Q. Minh und T. Takahashi, Science and Technology of Ceramic Fuel Cells, Elsevier Sci., Amsterdam, Netherlands, 1995.
6. 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.
7. B. C. H. Steele, "State-of-the-Art SOFC Ceramic Materials", pp. 375-97, in First European Solid Oxide Fuel Cell Forum, Luzern, Switzerland, Hrsg.: U. Bossel, Baden, Switzerland, 1994.
8. D. Das, M. Miller, H. Nickel, und K. Hilpert, "Chromium Evaporation from SOFC Interconnector Alloys and Degradation Process by Chromium Transport", pp. 703-13, in First European Solid Oxide Fuel Cell Forum, Luzern, Switzerland, Hrsg.: U. Bossel, Baden, Switzerland, 1994.
9. W. J. Quadakkers, H. Greiner, und W. Köck, "Metals and Alloys for High Temperature SOFC Application", pp. 525-541, in First European Solid Oxide Fuel Cell Forum, Luzern, Switzerland, Hrsg.: U. Bossel, Baden, Switzerland, 1994.
10. E. Ivers-Tiffée, W. Wersing, und M. Schießl, "Ceramic and Metallic Components for a Planar SOFC", Ber. Bunsenges. Phys. Chem., **94**, 978-81 (1990).
11. P. Kofstad und R. Bredesen, "High Temperature Corrosion in SOFC Environments", Solid State Ionics, **52**, 69-75 (1992).

12. T. Kadowaki, T. Shiomitsu, E. Matsuda, H. Nakagawa, und H. Tsuneizumi, "Applicability of Heat Resisting Alloys to the Separator of Planar Type Solid Oxide Fuel Cell", *Solid State Ionics*, **67**, 65-69 (1993).
13. W. Köck, H. P. Martinz, H. Greiner, und M. Janousek, "Development and Processing of Metallic Cr Based Materials for SOFC Parts", pp. 841-49, in *Proc. of the Fourth International Symposium on Solid Oxide Fuel Cells (SOFC IV)*, Hrsg.: M. Dokiya, O. Yamamoto, H. Tagawa, und S. C. Singhal, PV 95-1, The Electrochemical Society Proceeding Series, Pennington, NJ, 1995.
14. H. Tenmei, H. Michibata, T. Namikawa, und Y. Yamazaki, "Preparation of Metal Interconnector Coated with LaCrO_3 by Vacuum Evaporation", *Denki Kagaku*, **58** [11], 1072-73 (1990).
15. T. Nakamura, G. Petzow, und L. J. Gauckler, "Stability of the Perovskite Phase LaBO_3 ($B = \text{V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni}$) in Reducing Atmosphere", *Mat. Res. Bull.*, **14**, 649-59 (1979).
16. T. Sasamoto und T. Sata, "Vaporization of Lanthanum Chromite at High Temperature in Vacuum", *Yogyo-Kyokai-Shi*, **79** [11], 408-18 (1971).
17. D. B. Meadowcroft, "Some Properties of Strontium-Doped Lanthanum Chromite", *Brit. J. Appl. Phys. (J. Phys. D)*, **2**, 1225-33 (1969).
18. H. U. Anderson, R. Murphy, K. Humphrey, B. Rossing, A. Aldred, W.L. Procarione, R. J. Ackerman, und J. L. Bates, "Influence of Composition and Cation Stoichiometry on the Volatility, Electrical Conductivity and Thermal Expansion of LaCrO_3 Based Oxides", pp. 55-61, in *The Rare Earths in Modern Science and Technology*, Hrsg.: G. S. McCarthy und J. J. Rhyne, Plenum, New York, 1978.
19. J. P. Coutures, "Solar Furnace Experiments for Thermophysical Properties Studies of Rare-Earth Oxide MHD Materials", pp. 31-44, in *The Rare Earths in Modern Science and Technology*, Hrsg.: G. S. McCarthy und J. J. Rhyne, Plenum Press, New York, 1978.
20. K. Matsumoto und T. Sata, "Effect of Ca-addition upon the Vaporization of LaCrO_3 in Vacuum", *Yogyo-Kyokai-Shi*, **89** [2], 68-73 (1981).
21. K. Matsumoto und T. Sata, "Effect of Ca-addition upon the Vaporization of LaCrO_3 in pO_2 controlled Atmosphere at 1650 °C", *Yogyo-Kyokai-Shi*, **89** [2], 124-29 (1981).
22. D. B. Meadowcroft und J. M. Wimmer, "Oxidation and Vaporization Processes in Lanthanum Chromite", *Ceram. Bull.*, **58** [6], 610-15 (1979).
23. R. Berjoan, A. Moïse, M. Rivot, und J. P. Traverse, "Le Chromite de Lanthane Dope, Nouveau Materiau pour le Chauffage a Haute Temperature sous Atmosphere Oxydante", pp. 343-57, in *Science of Ceramics*, Vol. 7, Hrsg.: P. Popper, Societe Francaise de Ceramique, Juan-les-Pins, Paris, France, 1973.
24. H. Yokokawa, N. Sakai, T. Kawada, und M. Dokiya, "Chemical Thermodynamic Considerations in Sintering of LaCrO_3 -Based Perovskites", *J. Electrochem. Soc.*, **138** [4], 1018-27 (1991).

25. W. D. Kingery, H. K. Bowen, und D. R. Uhlmann, "Grain Growth, Sintering, and Vitrification", pp. 131-139 und 448-515, in *Introduction to Ceramics*, 2nd Ed., Wiley, New York, 1976.
26. L. Groupp und H. U. Anderson, "Densification of $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CrO}_3$ ", *J. Am. Ceram. Soc.*, **59** [9-10], 449-50 (1976).
27. S. Hayashi, K. Fukaya, und H. Saito, "Sintering of Lanthanum Chromite doped with Zinc or Copper", *J. Mater. Sci. Lett.*, **7**, 457-58 (1988).
28. Wang Chang-Zhen, Ye Shu-Qing, und Zhu Yun, "Study on the Thermodynamic Properties of $\text{La}_2\text{O}_3\text{-Cr}_2\text{O}_3$ Double Compound", *Xiyou Jinshu*, **5** [4], 267-70 (1986).
29. S. Chen, Z. Hao, F. Li, und G. Zhou, "Determination of the Standard Free Energy of Formation of LaCrO_3 at 1273 K", *Zhongguo Xitu Xuebao*, **5** [3], 19-24 (1987); *Chem. Abstr.*, **108**, 27610j (1988).
30. A. M. Azad, R. Sudha, und O. M. Sreedharan, "Thermodynamic Stability of LaCrO_3 by a CaF_2 -Based E.M.F. Method", *J. Less-Common Met.*, **166**, 57-62 (1990).
31. V. M. Goldschmidt, *Skrifter Norske Videnskaps Akad., Oslo*, 1. Mat. Naturv. Kl., No. 8 (1926).
32. H. Yokokawa, T. Kawada, und M. Dokiya, "Thermodynamic Regularities in Perovskite and K_2NiF_4 Compounds", *J. Am. Ceram. Soc.*, **72**, 152-53 (1989).
33. A. V. Vishnyakov und Y. L. Suponitskii, "Entropy of the Chalcogenides, Oxide Chalcogenides, Chromites and Chalcochromites of Scandium, Yttrium, and Lanthanum", *Russ. J. Phys. Chem.*, **59**, 767-69 (1985).
34. V. A. Korobeinikova und L. A. Reznitskii, "Specific Heat, Enthalpy, and Entropy of Lanthanum Chromite between 298 and 900 K", *Teplofizika Vysokikh Temperature*, **14**, 906-7 (1976).
35. N. Sakai und S. Stølen, "Heat Capacity and Thermodynamic Properties of Lanthanum(III) Chromate(III): LaCrO_3 , at Temperatures from 298.15 K. Evaluation of the Thermal Conductivity", *J. Chem. Thermodynamics*, **27**, 493-506 (1995).
36. H. Höfer und W. Kock, "Crystal Chemistry and Thermal Behavior in the $\text{La}(\text{Cr,Ni})\text{O}_3$ Perovskite System", *J. Electrochem. Soc.*, **140** [10], 2889-94 (1993).
37. N. Sakai, T. Horita, T. Kawada, H. Yokokawa, und M. Dokiya, "Thermodynamic Properties of Lanthanum Calcium Chromite", pp. 895-904, in *Proc. of the Fourth International Symposium on Solid Oxide Fuel Cells (SOFC IV)*, Hrsg.: M. Dokiya, O. Yamamoto, H. Tagawa, und S. C. Singhal, PV 95-1, The Electrochemical Society Proceeding Series, Pennington, NJ, 1995.
38. J. Mizusaki, S. Yamauchi, K. Fueki, und A. Ishikawa, "Nonstoichiometry of the Perovskite-Type Oxide $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CrO}_{3-\delta}$ ", *Solid State Ionics*, **12**, 119-24 (1984).
39. I. Yasuda und T. Hikita, "Electrical Conductivity and Defect Structure of Calcium-Doped Lanthanum Chromites", *J. Electrochem. Soc.*, **140** [6], 1699-1704 (1993).

40. I. Yasuda und M. Hishinuma, "Chemical Diffusion in Polycrystalline Calcium-Doped Lanthanum Chromites", *J. Solid State Chem.*, **115**, 152-57 (1995).
41. B. K. Flandermeyer, M. M. Nasrallah, A. K. Agarwal, und H. U. Anderson, "Defect Structure of Mg-Doped LaCrO_3 Model and Thermogravimetric Measurements", *J. Am. Ceram. Soc.*, **67** [3], 195-98 (1984).
42. B. F. Flandermeyer, M. M. Nasrallah, D. M. Sparlin, und H. U. Anderson, "High Temperature Stability of Magnesium-Doped Lanthanum Chromite", *High Temp. Sci.*, **20**, 259-69 (1985).
43. H. U. Anderson, M. M. Nasrallah, B. K. Flandermeyer, und A. K. Agarwal, "High-Temperature Redox Behavior Doped SrTiO_3 and LaCrO_3 ", *J. Solid State Chem.*, **56**, 325-34 (1985).
44. R. Berjoan, "Contribution a l' Étude des Réactions de l'Oxygène avec les Mélanges d'Oxyde de Lanthane et d'Oxyde de Chrome III ou de Chromite de Lanthane", *Rev. Int. Hautes Temp. Réfract.*, **13** [2], 119-35 (1976).
45. R. Berjoan, C. Romand, und J. P. Coutures, "Oxygen Reactivity of La_2O_3 - Cr_2O_3 -CaO MHD-Related Materials", *High Temp. Sci.*, **13**, 173-88 (1980).
46. N. Sakai, T. Kawada, H. Yokokawa, M. Dokiya, und T. Iwata, "Sinterability and Electrical Conductivity of Calcium-Doped Lanthanum Chromites", *J. Mater. Sci.*, **25**, 4531-34 (1990).
47. S. Geller, "Crystallographic Studies of Perovskite-Like Compounds. IV. Rare Earth Scandates, Vanadites, Galliates, Orthochromites", *Acta Cryst.*, **10**, 243-48 (1957).
48. N. Ramadass, "ABO₃-Type Oxides - Their Structure and Properties - A Bird's Eye View", *Mat. Sci. Eng.*, **36**, 231-39 (1978).
49. F. S. Galasso, "Structure of Perovskite-type Compounds", pp. 3-58, in *Perovskites and High T_C Superconductors*, Gordon, New York, 1990.
50. L. G. Tejuca, J. L. G. Fierro, und J. M. D. Tascón, "Structure and Reactivity of Perovskite-Type Oxides", pp. 237-328, in *Advances in Catalysis*, V. 36, Academic Press, 1989.
51. R. D. Shannon, "Revised Effective Ionic Radii and Systematic Studies of Interatomic Distances in Halides and Chalcogenides", *Acta Cryst.*, **A32**, 751-67 (1976).
52. S. N. Ruddlesden und P. Popper, "New Compounds of the K_2NiF_4 Type", *Acta Cryst.*, **10**, 538-39 (1957).
53. S. N. Ruddlesden und P. Popper, "The Compound $\text{Sr}_3\text{Ti}_2\text{O}_7$ and its Structure", *Acta Cryst.*, **11**, 54-55 (1958).
54. J. A. Kafalas und J. M. Longo, "High Pressure Synthesis of $(\text{ABX})_3(\text{AX})_n$ Compounds", *J. Solid State Chem.*, **4**, 55-59 (1972).
55. M. M. Elcombe, E. H. Kisi, K. D. Hawkins, T. J. White, P. Goodman, und S. Matheson, "Structure Determinations for $\text{Ca}_3\text{Ti}_2\text{O}_7$, $\text{Ca}_4\text{Ti}_3\text{O}_{10}$, $\text{Ca}_{3.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ and a Refinement of $\text{Sr}_3\text{Ti}_2\text{O}_7$ ", *Acta Cryst.*, **B47**, 305-314 (1991).

56. K. Sreedhar, M. McElfresh, D. Perry, D. Kim, P. Metcalf, und J. M. Honig, "Low-Temperature Electronic Properties of the $\text{La}_{n+1}\text{Ni}_n\text{O}_{3n+1}$ ($n = 2, 3$, and ∞) System: Evidence for a Crossover from Fluctuating-Valence to Fermi-Liquid-like Behavior", *J. Solid State Chem.*, **110**, 208-15 (1994).
57. J. P. Coutures, J. M. Badie, R. Berjoan, J. Coutures, R. Flaman, und A. Rouanet, "Stability and Thermodynamic Properties of Rare Earth Perovskites", *High Temp. Sci.*, **13**, 331-36 (1980).
58. S. Geller und P. M. Raccach, "Phase Transitions in Perovskite-like Compounds of the Rare Earths", *Phys. Rev. B*, **2**, 1167-72 (1970).
59. C. P. Khattak und D. E. Cox, "Structural Studies of the $(\text{La}, \text{Sr})\text{CrO}_3$ System", *Mat. Res. Bull.*, **12**, 463-72 (1977).
60. F. Jin, T. Endo, H. Takizawa, und M. Shimada, "Effects of Divalent Cation Substitution on Sinterability and Electrical Properties of LaCrO_3 Ceramics", *J. Solid State Chem.*, **113**, 138-44 (1994).
61. S. Hayashi, K. Fukaya, H. Kajima, und H. Saito, "Phase Transition and Thermal Expansion of LaCrO_3 Solid Solutions", *J. Ceram. Soc. Japan*, **101** [12], 1409-14 (1993).
62. S. P. Tolochko, I. F. Kononyuk, V. A. Lyutsko, und Yu. G. Zonov, "Phase Transitions in Solid Solutions Based on Lanthanum Chromite", *Inorg. Mater. (Engl. Transl.)*, **23** [9], 1342-45 (1987).
63. N. Sakai, T. Kawada, H. Yokokawa, und M. Dokiya, "Thermal expansion of some Chromium Deficient Lanthanum Chromites", *Solid State Ionics*, **40/41**, 394-97 (1990).
64. H. U. Anderson, "Review of p-type doped perovskite materials for SOFC and other applications", *Solid State Ionics*, **52**, 33-41 (1992).
65. D. P. Karim und A. T. Aldred, "Localized Level Hopping Transport in $\text{La}(\text{Sr})\text{CrO}_3$ ", *Phys. Rev. B: Condens. Matter*, **20** [6], 2255-63 (1979).
66. J. B. Webb, M. Sayer, und A. Mansingh, "Polaronic Conduction in Lanthanum Strontium Chromite", *Can. J. Phys.*, **55**, 1725-31 (1977).
67. M. Mori, T. Yamamoto, H. Itoh, T. Abe, S. Yamamoto, Y. Takeda, und O. Yamamoto, "Electrical Conductivity of Alkaline Earth Metal (Mg, Ca, Sr) Doped Lanthanum Chromites", pp. 465-73, in *First European SOFC Forum*, Hrsg.: U. Bossel, Lucerne, Switzerland, 1994.
68. S. Srilomsak, D. P. Schilling, und H. U. Anderson, "Thermal Expansion Studies on Cathode and Interconnect Oxides", pp. 129-40, in *Proc. 1st. Intern. Symp. on Solid Oxide Fuel Cells*, Hrsg.: S. C. Singhal, Electrochem. Soc., Pennington, NJ, 1989.
69. W. Schafer und R. Schmidberger, "Ca and Sr doped LaCrO_3 : Preparation, Properties and High Temperature Applications", pp. 1737-43, in *High Tech Ceramics*, Hrsg.: P. Vincenzini, Elsevier Science, Amsterdam, Netherlands, 1987.
70. R. Koc und H. U. Anderson, "Effect of cation substitution on the thermal expansion coefficient of LaCrO_3 ", *J. Mater. Sci. Lett.*, **11**, 1191-92 (1992).

71. N. I. Ionov, Dokl. Akad. Nauk SSSR, **59**, 467-9 (1948).
72. W. A. Chupka und M. G. Inghram, "Molecular Species Evaporating from a Carbon Surface", J. Chem. Phys., **21**, 1313 (1953).
73. R. E. Honig, "Mass Spectrometric Study of the Molecular Sublimation of Graphite", J. Chem. Phys., **22**, 126-31 (1954).
74. M. G. Inghram und J. Drowart, "Mass Spectrometry Applied to High Temperature Chemistry", pp. 219-40, in Proceedings International Symposium on High Temperature Technology, October 6-9, 1959, Asilomar, California, McGraw-Hill, New York, 1960.
75. R. T. Grimley, "Mass Spectrometry", pp. 195-243, in The Characterization of High-Temperature Vapours, Hrsg.: J. L. Margrave, John Wiley, New York, 1967.
76. J. Drowart, "Mass Spectrometric Studies of High Temperature", pp. 195-214, in Advances in Mass Spectrometry, 1985, Vol.10 a, Hrsg.: J. F. J. Todd, John Wiley & Sons, New York, 1986.
77. K. Hilpert, "Complexation in Metal Halide Vapours - A Review", J. Electrochem. Soc., **136**, 2099-108 (1989).
78. E. R. Plante und J. W. Hastie, "High-Temperature Mass Spectrometric Studies of Inorganic Systems", Mass Spectrometry, **10**, 357-78 (1989).
79. K. Hilpert, "Chemistry of Inorganic Vapours", pp. 97-198, in Structure and Bonding, Vol. 73, Noble Gas and High Temperature Chemistry, Hrsg.: M. J. Clarke, J. B. Goodenough, J. A. Ibers, C. K. Jorgensen, D. M. P. Mingos, J. B. Neilands, G. A. Palmer, D. Reinen, P. J. Sadler, R. Weiss, und R. J. P. Williams, Springer, Berlin, Germany, 1990.
80. K. Hilpert, "High-Temperature Mass Spectrometry in Materials Research", Rapid Commun. Mass Spectrometry, **5**, 175-87 (1991).
81. L. N. Sidorov, "High Temperature Studies", Int. J. Mass Spectrometry and Ion Processes, **118/119**, 739-54, (1992).
82. V. L. Stolyarova und G. A. Semenov, Mass spectrometric study of the Vaporization of oxide systems, Hrsg.: J. H. Beynon, John Willey, Chichester, (1994).
83. K. Hilpert und H. Nickel, "Hochtemperaturchemie", pp. 57-63, in Jahresbericht 1990, Forschungszentrum Jülich (KFA), Jülich, Germany, 1990.
84. M. Albers, K. Hilpert, H. Nickel, und K. G. Weil, "Bestimmung der Aktivitäten von Komponenten ternärer Legierungen Al-Ni-M (M = Co, Fe, Hf) mit der Methode der Knudsen-effusions-Massenspektrometrie", Berichte des Forschungszentrums Jülich (KFA), Jül-2974, Dissertation, TH Darmstadt, 1994.
85. R. T. Grimley, R. P. Burns, und M. G. Inghram, "Thermodynamics of the Vaporization of Cr_2O_3 : Dissociation Energies of CrO , CrO_2 , and CrO_3 ", J. Chem. Phys., **34**, 664-67 (1961).
86. W. A. Chupka, M. G. Inghram, und R. F. Porter, "Dissociation Energy of Gaseous LaO ", J. Chem. Phys., **24** [4], 792-96 (1956).

87. M. Ackermann, F. E. Stafford, und G. Verhaegen, "Studies of the vapors of the systems Au-Cr and Au-Pd by Mass Spectrometry", *J. Chem. Phys.*, **36**, 1560-62 (1962).
88. M. Miller, D. Kobertz und K. Hilpert, in preparation.
89. J. B. Mann, "Recent Developments in Mass Spectrometry", in *Proc. of the Int. Conf. on Mass Spectrometry*, Hrsg.: K. Ogata und T. Hayakawa, University of Tokyo Press, Japan, 1970, und personal communication.
90. R. Hultgren, P. D. Desai, D. T. Hawkins, M. Gleiser, K. K. Kelly, und D. D. Wagman, *Selected Values of Thermodynamic Properties of the Elements*, Am. Soc. for Metals, Metals Park, Ohio, USA, 1988.
91. JANAF Thermochemical Tables, Third Edition, Part I, Hrsg.: M. W. Chase, C. A. Davies, J. R. Downey, D. J. Frurip, R. A. McDonald, und A. N. Syverund, American Inst. of Physics, New York, 1986.
92. IVTANTHERMO - A Thermodynamic Database and Software System for the Personal Computer, Hrsg.: V. S. Yungman, V. A. Medvedev, I. V. Veits, und G. A. Bergman, CRC Press and Begell House, Boca Raton, 1993.
93. B. B. Ebbinghaus, "Thermodynamics of Gas Phase Chromium Species: The Chromium Oxides, the Chromium Oxyhydroxides, and Volatility Calculations in Waste Incineration Processes", *Combustion and Flame*, **93**, 119-37 (1993).
94. B. B. Ebbinghaus, "Thermodynamics of Gas Phase Chromium Species: The Chromium Chlorides, Oxychlorides, Fluorides, Oxyfluorides, Hydroxides, Oxyhydroxides, Mixed Oxyfluorochlorohydroxides, & Volatility Calculations in Waste Incineration Processes", pp. 1-65, UCRL-JC-115742, Report of Lawrence Livermore National Laboratory, Livermore, USA, 1993.
95. *Thermochemical Data for Reactor Materials and Fission Products*, pp. 214-22, Hrsg.: E. H. P. Cordfunke und R. J. M. Koninga, North-Holland, Amsterdam, 1990.
96. E. Syskakis, S. Bilger, R. Förthmann, und A. Naoumidis, "Synthesis of Highly Sinterable Doped LaCrO_3 Powders", pp. 769-774, in *Proc. of the 3rd Conference of the European Ceramic Society*, Madrid, September 13-17, 1993.
97. K. Kamata, T. Nakajima, und T. Nakamura, "Thermogravimetric Study of Rare Earth Manganites AMnO_3 (A=Sm, Dy, Y, Er, Yb) at 1200 °C", *Mat. Res. Bull.*, **14**, 1007-12 (1979).
98. N. Kamegashira, Y. Miyazaki, und Y. Hiyoshi, "Limiting Oxygen Partial Pressure of LaMnO_3 Phase", *Mat. Lett.*, **2** [3], 194-95 (1984).
99. T. Katsura, T. Sekine, K. Kitayama, und T. Sugihara, "Thermodynamic Properties of Fe-Lanthanoid-O Compounds at High Temperatures", *J. Solid State Chem.*, **23**, 43-57 (1978).
100. S. Ranganathan und D. Janke, "Thermodynamics of Some New Oxide Reference Materials for Electrochemical Oxygen Sensors", *Scripta Metallurgica et Materialia*, **29**, 305-10 (1993).

101. A. N. Petrov, A. Yu. Kropanev, und V. M. Zhukovkii, "Thermodynamic Properties of Rare-Earth Cobaltites of Composition $R\text{CoO}_3$ ", Russ. J. Phys. Chem., **58**, 26-28 (1984).
102. H. Schmalzried und A. Navrotsky, Festkörperthermodynamik, Chemie des festen Zustandes, pp. 101-69, Verlag Chemie, Weinheim, Germany, 1975.
103. G. Blasse, "New Compositions with K_2NiF_4 Structure", J. Inorg. Nucl. Chem., **27**, 2683-84 (1965).
104. J. C. Joubert, A. Collomb, D. Elmaleh, G. Le Flem, A. Daoudi, und G. Ollivier, "Sur Quelques Nouveaux Oxydes Mixtes de Strontium et d'éléments de Transition du Type K_2NiF_4 ", J. Solid State Chem., **2**, 343-46 (1970).
105. T. Negas und R.S. Roth, "The System SrO -Chromium Oxide" in Air and Oxygen", J. Res. Bur. Stand. Sec. A, **73A** [4], 431-42 (1969).
106. C. W. F. T. Pistorius und M. C. Pistorius, "Lattice Constants and Thermal-Expansion Properties of the Chromates and Selenates of Lead, Strontium and Barium", Z. Kristallogr., **117**, 259-71 (1962).
107. R. Scholder und H. Suchy, "Über Erdalkalichromate (V)", Z. anorg. allg. Chem., **308**, 295-304 (1961).
108. R. Scholder und H. Schwarz, "Zur Kenntnis der Erdalkalichromate (V)", Z. anorg. allg. Chem., **326**, 11-24 (1963).
109. K.-A. Wilhelmi und O. Jonsson, "X-Ray Studies on Some Alkali and Alkaline-Earth Chromates (V)", Acta Chem. Scand., **19**, 177-84 (1965).
110. E. Cuno und Hk. Müller-Buschbaum, "A Contribution about the Crystal Chemistry of Alkaline Earth Oxochromates (V): $\text{Sr}_3(\text{CrO}_4)_2$ and $\text{Sr}_{18}\text{Ca}_3\text{Cr}_{14}\text{O}_{58}$ ", Z. anorg. allg. Chem., **572**, 95-101 (1989).
111. K. Hartl und R. Braungart, "Strontiumchromate (V, VI), $\text{Sr}_{2.67}\square_{0.33}(\text{CrO}_4)_{1.33}(\text{CrO}_4)_{0.67}$, a High-Temperature Compound with Defect-Bariumphosphate Structure", Z. Naturforsch., **33 B**, 952-53 (1978).
112. K.-A. Wilhelmi, "The Crystal Structure of Strontium Dichromate, SrCr_2O_7 ", Arkiv Kemi, **26** [14], 149-56 (1966).
113. B. L. Chamberland, "Preparation and Properties of SrCrO_3 ", Solid State Communications", **5**, 663-66 (1967).
114. R. Scholder und W. Klemm, "Über neue Metallate mit Sauerstoff und Fluor als Liganden", Angew. Chem., **66** [16], 461-67 (1954).
115. K.-A. Wilhelmi und O. Jonsson, "Crystallographic Data of Sr_2CrO_4 ", Acta Chem. Scand., **15**, 1415-16 (1961).
116. K.-A. Wilhelmi, "The Crystal Structure of Strontium Chromate (IV), Sr_2CrO_4 ", Arkiv Kemi, **26**, 157-65 (1966).

117. G. Liu, J. E. Greedan, und W. Gong, "Crystal Structures and Magnetic Properties of CrO^{4-}_4 -Containing Oxides: Sr_2CrO_4 , Ba_2CrO_4 , and Ba_3CrO_5 ", *J. Solid State Chem.*, **105**, 78-91 (1993).
118. F. P. Glasser und L. S. D. Glasser, "Crystal Chemistry of Some AB_2O_4 Compounds", *J. Am. Ceram. Soc.*, **46** [8], 377-80 (1963).
119. H. Pausch und Hk. Müller-Buschbaum, "A New Crystal Structure of the General Formula $\text{Me}^{2+}\text{M}^{3+}_2\text{O}_4$: SrCr_2O_4 ", *Z. anorg. allg. Chem.*, **405** [1], 1-7 (1974).
120. L. M. Lopato, V. M. Pavlikov, und L. I. Lugin, "New Compounds in the La_2O_3 -SrO and Ce_2O_3 -SrO Systems", *Russ. J. Inorg. Chem.*, **14** [3], 449-50 (1969).
121. F. Queyroux, "Phases Nouvelles Formées par les Oxydes des Lanthanides Avec L'oxyde de Strontium", *Rev. Int. Hautes Tempér. et Réfract.*, **6**, 111-15 (1969).
122. A.-R. Schulze und Hk. Müller-Buschbaum, "Preparation and Investigation of the Metastable Compound $\text{Sr}_3\text{La}_4\text{O}_9$ ", *Z. anorg. allg. Chem.*, **471**, 59-63 (1980).
123. R. F. Porter, W. A. Chupka, und M. G. Inghram, "On the Dissociation Energies of SrO and MgO Molecules", *J. Chem. Phys.*, **23**, 1347-48 (1955).
124. T. D. Märk, *Electron Impact Ionization*, pp. 137-97, Hrsg.: T. D. Märk und G. H. Dunn, Springer-Verlag, Vienna und New York, 1985.
125. F. A. Kröger, *The Chemistry of Imperfect Crystals*, North Holland Publ., Amsterdam, Wiley, New York, 1964.
126. N. Sakai, T. Kawada, H. Yokokawa, und M. Dokiya, "Effect of Preparation Method on Chemical Stability of Sinterable Calcium Doped Lanthanum Chromites", *J. Ceram. Soc. Japan*, **101** [11], 1195-1200 (1993).
127. J. D. Carter, H. U. Anderson, und M. G. Shumsky, "Structure and Phase Transformation of Lanthanum Chromate", *J. Mater. Sci.*, **31**, 551-57 (1996).
128. F. P. Glasser und E. F. Osborn, "Phase Equilibrium Studies in the System CaO - Cr_2O_3 - SiO_2 ", *J. Am. Ceram. Soc.*, **41** [9], 358-67 (1958).
129. W. Johnson, "Two Synthetic Compounds Containing Chromium in Different Valency States", *Mineralogical Magazine*, **32**, 408-11 (1960).
130. Z. Pánek und E. Kanclír, "A Study of the Reactions in the System Mg - Ca - Cr - O ", *Silikáty*, **20** [2], 113-21 (1976).
131. Z. Pánek, "Phase Equilibria in the System Ca - Cr - O ", *Silikáty*, **25**, 169-71 (1981).
132. B. Sommer, "Phasengleichgewichte im System CaO - CaCr_2O_4 - CaAl_2O_4 unter Oxidierenden und unter Reduzierenden Bedingungen", Diplomarbeit, Institut für Kristallographie, RWTH Aachen, Germany, 1982.
133. A. Kaiser, B. Sommer, und E. Woermann, "The System CaO - CaCr_2O_4 - CaAl_2O_4 in Air and under Mildly Reducing Conditions", *J. Am. Ceram. Soc.*, **75** [6], 1463-71 (1992).

134. J. P. R. de Villiers, J. Mathias, und A. Muan, "Phase Relations in the System CaO-Chromium Oxide-SiO₂ in Air and Solid-Solution Relations along the Ca₂SiO₄-Ca₃(CrO₄)₂ Join", *Trans. Inst. Min. Metall.*, **96**, C55-C62 (1987).
135. K. T. Adendorff, J. P. R. de Villiers, und G. J. Kruger, "Crystal Structures of Ca₅Cr₃O₁₂ and Ca₅Cr₂SiO₁₂, the Chromium Analogs of Silicocarnotite", *J. Am. Ceram. Soc.*, **75** [6], 1416-22 (1992).
136. Y. I. Ol'shanskii, A. I. Tsvetkov, und V. K. Shlepov, "The System Cr-Cr₂O₃-CaO", *Dokl. Akad. Nauk SSSR*, **96**, 1007-1009 (1954); *Chem. Abstr.*, **49**, 2169 (1955).
137. W. Hörkner und Hk. Müller-Buschbaum, "Single Crystal Investigation of β -CaCr₂O₄", *Z. Naturforsch.*, **31 b**, 1710-11 (1976).
138. H. Pausch und Hk. Müller-Buschbaum, "The Crystal Structure of α -CaCr₂O₄", *Z. anorg. allg. Chem.*, **405**, 113-18 (1974).
139. J. B. Goodenough, J. M. Longo, und J. A. Kafalas, "Band Antiferromagnetism and the New Perovskite CaCrO₃", *Mat. Res. Bull.*, **3**, 471-82 (1968).
140. W. F. Ford und W. J. Rees, "The CaO-MgO-Cr₂O₃ Ternary System: I. A Partial Investigation of the CaO-Cr₂O₃ System", *Trans. Brit. Ceram. Soc.*, **47**, 207-31 (1948).
141. W. F. Ford und J. White, "The CaO-MgO-Cr₂O₃ Ternary System: III. The CaO-CrO₃-Cr₂O₃ Ternary and the MgO-Cr₂O₃ and CaO-MgO Binary Systems", *Trans. Brit. Ceram. Soc.*, **48**, 417-27 (1949).
142. W. F. Ford und W. J. Rees, "The CaO-MgO-SiO₂-Al₂O₃-Cr₂O₃-Fe₂O₃ System", *Trans. Brit. Ceram. Soc.*, **57**, 233-41 (1958).
143. J. Drowart und P. Goldfinger, "Die Massenspektrometrie anorganischer Systeme bei hohen Temperaturen", *Angew. Chemie*, **79** [13], 589-604 (1967).
144. J. D. Carter, V. Sprenkle, M. M. Nasrallah, und H.U. Anderson, "Solubility of Calcium in Lanthanum Chromite", pp. 344-53, in *Proc. 3th. Intern. Symp. on Solid Oxide Fuel Cells, Honolulu HI, 1993, Vol. 93-4*, Hrsg.: S.C. Singhal, H. Iwahara, The Electrochemical Soc. Inc., Pennington, NJ, 1993.
145. N. Sakai, T. Kawada, H. Yokokawa, M. Dokiya, und I. Kojima, "Liquid-Phase- Assisted Sintering of Calcium-Doped Lanthanum Chromites", *J. Am. Ceram. Soc.*, **76** [3], 609-16 (1993).
146. M. Mori, N. Sakai, T. Kawada, H. Yokokawa, und M. Dokiya, "Low-Temperature Air-Sinterable Lanthanum Calcium Chromite with Chromium Deficit for SOFC Separator", *Denki Kagaku*, **59** [4], 314-19 (1991).
147. N. Sakai, T. Kawada, H. Yokokawa, und M. Dokiya, "Low Temperature Sintering Characteristics of Calcium Doped Lanthanum Chromites", pp. 629-36, in *Proc. 2th. Intern. Symp. on Solid Oxide Fuel Cells, July 2-5, 1991, Athens, Greece*, Hrsg.: F. Grosz, P. Zegers, S. C. Singhal, und O. Yamamoto, Commission of the European Communities, Luxembourg, 1991.

148. L. A. Chick, T. R. Armstrong, D. E. McCready, G. W. Coffey, G. D. Maupin, und J. L. Bates, "Low-Temperature Sintering and Phase Changes in Chromite Interconnect Materials", pp. 374-84, in Proc. 3th. Intern. Symp. on Solid Oxide Fuel Cells, Honolulu HI, 1993, Vol. 93-4, Hrsg.: S.C. Singhal, H. Iwahara, The Electrochemical Soc. Inc., Pennington, NJ, 1993.
149. J. D. Carter, M. M. Nasrallah, und H. U. Anderson, "Liquid Phase Behaviour in nonstoichiometric Calcium-doped Lanthanum Chromites", J. Mater. Sci., **31**, 157-63 (1996).
150. I. Yasuda und T. Hikita, "Formation of Calcium Chromate Hydroxylapatite on the Surface of a Calcium-doped Lanthanum Chromite Sintered Body", J. Mater. Sci., **29**, 2801-5 (1994).
151. N. Christiansen, P. Gordes, N. C. Alstrup, und G. Mogensen, "Synthesis and Stability of Cobalt-Substituted Lanthanum Calcium Chromite", pp. 401-13, in Proc. 3th. Intern. Symp. on Solid Oxide Fuel Cells, Honolulu HI, 1993, Vol. 93-4, Hrsg.: S.C. Singhal, H. Iwahara, The Electrochemical Soc. Inc., Pennington, NJ, 1993.
152. I. Yasuda und M. Hishinuma, "Electrical Conductivity and Chemical Stability of Calcium Chromate Hydroxyl Apatite, $\text{Ca}_5(\text{CrO}_4)_3\text{OH}$, and Problems caused by the Apatite Formation at the Electrode/Separator Interface in Solid Oxide Fuel Cells", Solid State Ionics, **78**, 109-114 (1995).
153. R. S. Roth, "System SrO-CaO", p. 131 (Abb. S-188), in Phase Diagramm for High T_c Superconductors, Hrsg.: J. D. Whitler und R. S. Roth, The American Ceramic Society, Westerville, OH, 1991.
154. N. M. Sammes, R. Ratnaraj, und M. G. Fee, "The Effect of Sintering on the Mechanical Properties of SOFC Ceramic Interconnect Materials", J. Mater. Sci., **29**, 4319-24 (1994).
155. V. E. J. van Dieten, Elektrochemical Vapour Deposition of SOFC Interconnection Materials, pp. 37-70, Dissertation, Delft University of Technology, Lab. for Applied Inorganic Chemistry, Delft, Netherlands, 1994
156. T. Sasamoto, S. Satoh, und M. Mizunoe, "Preparation of Perovskite-type Compounds, $(\text{La,Sr})(\text{M,Mg})\text{O}_3$ ($\text{M} = \text{Cr, Mn and Fe}$)", Tokyo Kogyo Koto Senmon Gakko, **12**, 91-96 (1980)
157. A. M. Alper, R. N. McNally, R. C. Doman, und F. G. Keihn, "Phase Equilibria in the System $\text{MgO-MgCr}_2\text{O}_4$ ", J. Am. Ceram. Soc., **47** [1], 30-33 (1964)
158. T. Sasamoto, H. Hara, und T. Sata, "Mass-Spectrometric Study of the Vaporization of Magnesium Oxide from Magnesium Aluminate Spinel", Bull. Chem. Soc., Jpn., **54**, 3327-3333 (1981)
159. O. Knacke, O. Kubaschewski und K. Hesselmann, Thermochemical Properties of Inorganic Substances II, 2nd Edition, p.1161, Springer, Berlin, 1991
160. D. D. Wagman, W. H. Evans, V. B. Parker, R. H. Schumm, I. Halow, S. M. Bailey, K. L. Churney, und R. L. Nuttall, "The NBS Tables of Chemical Thermodynamic Properties", J. Phys. Chem. Reference Data, **11** [2], 2-266 (1982)

161. G. Eriksson und K. Hack, "ChemSage - A Computer Program for the Calculation of Complex Chemical Equilibria", Metall. Trans.B, **21B**, 1013-23 (1990)
162. H. C. Graham und H. H. Davis, "Oxidation/Vaporization Kinetics of Cr_2O_3 ", J. Am. Ceram. Soc., **54**, 89-93 (1971).
163. Y.-W. Kim und G. R. Belton, "The Thermodynamics of Volatilization of Chromic Oxide: Part 1. The Species CrO_3 and CrO_2OH ", Metal. Trans., **5**, 1811-16 (1974).
164. G. C. Fryburg, R. A. Miller, F. J. Kohl, und C. A. Stearns, "Volatile Products in the Corrosion of Cr, Mo, Ti, and Four Superalloys Exposed to O_2 Containing H_2O and Gaseous NaCl ", J. Electrochem. Soc., **124**, 1738-43 (1977).

14. Anhang

Verzeichnis der im Anhang gezeigten Tabellen:

- 1 Aufgrund der Isotopie vorliegende Häufigkeitsverteilung der Elemente Cr, La, Sr, Ca und Mg sowie ihrer Oxide
- 2.1 Chemische Zusammensetzung der Proben und die in den abgeschreckten Proben vorliegenden Phasen des Systems $\text{SrO-Cr}_2\text{O}_3\text{-La}_2\text{O}_3$ bei 1223 K an Luft
- 2.2 Chemische Zusammensetzung der Proben und die in den abgeschreckten Proben vorliegenden Phasen des Systems $\text{SrO-Cr}_2\text{O}_3\text{-La}_2\text{O}_3$ bei 1873 K unter Vakuum
- 2.3 Röntgenbeugungsdatei für $\text{Sr}_{2.67}\text{Cr}_2\text{O}_8$
- 2.4 Röntgenbeugungsdatei für Sr_2CrO_4
- 2.5 Röntgenbeugungsdatei für LaSrCrO_4
- 2.6 Chemische Aktivitäten von Cr_2O_3 , SrO und La_2O_3 in Proben der Zusammensetzung $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CrO}_3$ mit unterschiedlichen x bei 2000 K
- 3.1 Chemische Zusammensetzung der Proben und die in den abgeschreckten Proben vorliegenden Phasen des Systems $\text{CaO-Cr}_2\text{O}_3\text{-La}_2\text{O}_3$ bei 1223 K an Luft
- 3.2 Chemische Zusammensetzung der Proben und die in den abgeschreckten Proben vorliegenden Phasen des Systems $\text{CaO-Cr}_2\text{O}_3\text{-La}_2\text{O}_3$ bei 1873 K unter Vakuum
- 3.3 Röntgenbeugungsdatei für CaCrO_4
- 3.4 Chemische Aktivitäten von Cr_2O_3 , CaO und La_2O_3 in Proben der Zusammensetzung $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{CrO}_3$ mit unterschiedlichen x bei 2000 K
- 4.1 Chemische Aktivitäten von Cr_2O_3 , SrO , CaO und La_2O_3 in Proben der Zusammensetzung $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2-x}\text{Ca}_x\text{CrO}_3$ mit unterschiedlichen x bei 2000 K
- 5.1 Chemische Aktivitäten von Cr_2O_3 , MgO und La_2O_3 in Proben der Zusammensetzung $\text{LaCr}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}_3$ mit unterschiedlichen x bei 2000 K

1. Aufgrund der Isotopie vorliegende Häufigkeitsverteilung der Elemente Cr, La, Sr, Ca und Mg sowie ihrer Oxide

Enthaltende Verbindung	Masse und Häufigkeit					
Cr	⁵⁰ Cr	4.35	⁶⁶ CrO	6.339	⁸² CrO ₂	4.33
	⁵² Cr	83.79	⁶⁸ CrO	83.5945	⁸⁴ CrO ₂	83.3994
	⁵³ Cr	9.5	⁶⁹ CrO	9.51	⁸⁵ CrO ₂	9.5189
	⁵⁴ Cr	2.36	⁷⁰ CrO	2.53	⁸⁶ CrO ₂	2.6986
La	¹³⁸ La	0.09	¹⁵⁴ LaO	0.089		
	¹³⁹ La	99.91	¹⁵⁵ LaO	99.6663		
			¹⁵⁶ LaO	0.0391		
			¹⁵⁷ LaO	0.2048		
Sr	⁸⁴ Sr	0.56	¹⁰² SrO	9.8770		
	⁸⁶ Sr	9.9	¹⁰³ SrO	6.9868		
	⁸⁷ Sr	7.0	¹⁰⁴ SrO	82.4215		
	⁸⁸ Sr	82.6				
Ca	⁴⁰ Ca	96.94	⁵⁶ CaO	96.7035		
	⁴² Ca	0.65	⁵⁷ CaO	0.0378		
Mg	²⁴ Mg	78.99	⁴⁰ MgO	78.7973		
	²⁵ Mg	10.00	⁴¹ MgO	10.0064		
	²⁶ Mg	11.01	⁴² MgO	11.1490		

2.1: Chemische Zusammensetzung der Proben und die in den abgeschreckten Proben vorliegenden Phasen des Systems $\text{SrO-Cr}_2\text{O}_3\text{-La}_2\text{O}_3$ bei 1223 K an Luft [P = Perowskit $(\text{La,Sr})\text{CrO}_3$]

Proben-Nr.	Zusammensetzung (mol %)			Identifizierte Phasen
	SrO	1/2 Cr_2O_3	1/2 La_2O_3	
1	-	50	50	LaCrO_3
2	5	50	45	P
3	7.5	50	52.5	P, SrCrO_4
4	10	50	40	P, SrCrO_4
5	15	50	35	P, SrCrO_4
6	17.5	50	32.5	P, SrCrO_4
7	25	50	25	P, SrCrO_4
8	40	50	10	SrCrO_4 , P
9	15	70	15	P, SrCrO_4 , Cr_2O_3
10	10	55	35	P, Cr_2O_3 , SrCrO_4
11	7.5	55	37.5	P, Cr_2O_3 , SrCrO_4
12	-	70	30	LaCrO_3 , Cr_2O_3
13	5	45	50	P, La_2O_3
14	13.5	45.5	41	P, La_2O_3 , $\text{Sr}_{2.67}(\text{CrO}_4)_2$
15	10	45	45	P, La_2O_3 , $\text{Sr}_{2.67}(\text{CrO}_4)_2$
16	11	33.33	55.67	P, La_2O_3 , $\text{Sr}_{2.67}(\text{CrO}_4)_2$
17	20	30	50	P, La_2O_3 , $\text{Sr}_{2.67}(\text{CrO}_4)_2$
18	33.33	33.33	33.33	P, La_2O_3 , $\text{Sr}_{2.67}(\text{CrO}_4)_2$
19	45	40	15	$\text{Sr}_{2.67}(\text{CrO}_4)_2$, P, La_2O_3
20	51	40	9	$\text{Sr}_{2.67}(\text{CrO}_4)_2$, La_2O_3
21	50	33.333	16.667	$\text{Sr}_{2.67}(\text{CrO}_4)_2$, La_2O_3 , $\text{Sr}_5(\text{CrO}_4)_3\text{OH}$
22	57	40	3	$\text{Sr}_{2.67}(\text{CrO}_4)_2$, $\text{Sr}_5(\text{CrO}_4)_3\text{OH}$, La_2O_3
23	25	15	60	La_2O_3 , $\text{Sr}_5(\text{CrO}_4)_3\text{OH}$, $\text{Sr}_{2.67}(\text{CrO}_4)_2$
24	60	15	25	La_2O_3 , SrO, $\text{Sr}_5(\text{CrO}_4)_3\text{OH}$
25	56.667	33.333	10	$\text{Sr}_5(\text{CrO}_4)_3\text{OH}$, La_2O_3
26	47.5	47.5	5	$\text{Sr}_{2.67}(\text{CrO}_4)_2$, SrCrO_4 , P

2.1: Chemische Zusammensetzung der Proben und die in den abgeschreckten Proben vorliegenden Phasen des Systems $\text{SrO-Cr}_2\text{O}_3\text{-La}_2\text{O}_3$ bei 1223 K an Luft [P = Perowskit $(\text{La,Sr})\text{CrO}_3$] (Fortsetzung)

Proben-Nr.	Zusammensetzung (mol %)			Identifizierte Phasen
	SrO	1/2 Cr_2O_3	1/2 La_2O_3	
27	50	-	50	La_2O_3 , SrO
28	33.333	66.667	-	SrCrO_4 , Cr_2O_3
29	50	50	-	SrCrO_4
30	53	47	-	SrCrO_4 , $\text{Sr}_{2.67}(\text{CrO}_4)_2$
31	57.143	42.857	-	$\text{Sr}_{2.67}(\text{CrO}_4)_2$, SrCrO_4
32	57.173	42.827	-	$\text{Sr}_{2.67}(\text{CrO}_4)_2$
33	60	40	-	$\text{Sr}_{2.67}(\text{CrO}_4)_2$, $\text{Sr}_5(\text{CrO}_4)_3\text{OH}$
34	62.5	37.5	-	$\text{Sr}_5(\text{CrO}_4)_3\text{OH}$
35	66.667	33.333	-	$\text{Sr}_5(\text{CrO}_4)_3\text{OH}$, SrO

2.2: Chemische Zusammensetzung der Proben und die in den abgeschreckten Proben vorliegenden Phasen des Systems $\text{SrO-Cr}_2\text{O}_3\text{-La}_2\text{O}_3$ bei 1873 K unter Vakuum [P = Perowskit $(\text{La,Sr})\text{CrO}_3$; R.P.= Ruddlesden-Popper Phase; N.P.= nicht identifizierte Phase]

Proben-Nr.	Zusammensetzung (mol %)			Identifizierte Phasen
	SrO	1/2 Cr_2O_3	1/2 La_2O_3	
1	-	50	50	LaCrO_3
2	5	50	45	P
3	7.5	50	42.5	P
4	10	50	40	P
5	12.5	50	37.5	P
6	15	50	35	P
7	25	50	25	P, R.P., N.P.
8	10	55	35	P, Cr_2O_3
9	7.5	55	37.5	P, Cr_2O_3
10	5	45	50	P, La_2O_3
11	11	33.33	55.67	R.P., La_2O_3
12	20	30	50	R.P., La_2O_3
13	26.667	33.333	40	R.P., La_2O_3
14	33.33	33.33	33.33	R.P.
15	25	15	60	R.P., La_2O_3 , La_4SrO_7
16	60	15	25	R.P., SrO, $\text{La}_2\text{Sr}_2\text{O}_5$
17	50	-	50	$\text{La}_2\text{Sr}_2\text{O}_5$
18	20	-	80	La_4SrO_7
19	13.5	45.5	41	P, R.P.
20	14.286	42.857	42.857	R.P., N.P.
21	20	40	40	R.P., P
22	15	70	15	P, Cr_2O_3 , N.P.
23	40	50	10	R.P., N.P.
24	45.714	42.857	11.429	P, N.P.
25	42.857	42.857	14.286	R.P., N.P.
26	30	40	30	P, R.P.

2.2: Chemische Zusammensetzung der Proben und die in den abgeschreckten Proben vorliegenden Phasen des Systems $\text{SrO-Cr}_2\text{O}_3\text{-La}_2\text{O}_3$ bei 1873 K unter Vakuum [P = Perowskit $(\text{La,Sr})\text{CrO}_3$; R.P.= Ruddlesden-Popper Phase; N.P.= nicht identifizierte Phase] (Fortsetzung)

Proben-Nr.	Zusammensetzung (mol %)			Identifizierte Phasen
	SrO	1/2 Cr_2O_3	1/2 La_2O_3	
27	40	40	20	R.P.
28	45	40	15	R.P.
29	51	40	9	R.P.
30	40	33.333	26.667	R.P., SrO
31	50	33.333	16.667	R.P., SrO, N.P.
32	56.667	33.333	10	R.P., SrO, N.P.
33	33.333	66.667	-	N.P.
34	50	50	-	Sr_2CrO_4 , N.P.
35	57.143	42.857	-	N.P.
36	60	40	-	Sr_2CrO_4 , N.P.
37	66.667	33.333	-	Sr_2CrO_4

2.3: Röntgenbeugungsdatei für $\text{Sr}_{2.67}\text{Cr}_2\text{O}_8$

Nr.	$2\theta_{\text{obs}}$ (degree)	d_{obs} (Å)	I/I_0	h k l
1	20.385	4.3529	4	0 2 4
2	20.700	4.2874	2	-
3	21.425	4.1439	2	-
4	21.900	4.0551	1	-
5	23.761	3.7415	2	-
6	24.689	3.6031	3	1 2 2
7	25.961	3.4293	5	2 1 4
8	26.530	3.3570	2	-
9	27.624	3.2264	3	-
10	28.838	3.0934	100	0 2 12
11	29.985	2.9776	3	-
12	30.546	2.9241	2	-
13	31.291	2.8563	3	-
14	32.091	2.7868	81	2 2 0
15	33.085	2.7053	2	-
16	34.788	2.5767	3	2 2 6
17	35.987	2.4935	2	-
18	36.261	2.4753	2	-
19	36.814	2.4394	2	-
20	37.518	2.3952	2	-
21	37.819	2.3769	2	-
22	38.327	2.3465	9	4 0 4
23	39.296	2.2908	2	-
24	40.248	2.2389	10	-
25	41.446	2.1769	10	0 4 8
26	42.086	2.1452	7	-
27	42.723	2.1147	3	-
28	43.673	2.0709	44	4 0 10
29	44.680	2.0265	4	-
30	44.835	2.0199	4	-
31	45.745	1.9818	3	-

2.3: Röntgenbeugungsdatei für $\text{Sr}_{2.67}\text{Cr}_2\text{O}_8$ (Fortsetzung)

Nr.	$2\theta_{\text{obs}}$ (degree)	d_{obs} (Å)	I / I_0	h k l
32	46.290	1.9597	2	-
33	46.994	1.9320	3	-
34	47.779	1.9021	3	-
35	48.904	1.8609	34	2 0 20
36	49.520	1.8392	3	0 5 7
37	50.101	1.8192	3	-
38	50.727	1.7982	3	-
39	51.030	1.7882	3	-
40	52.040	1.7559	3	-
41	52.367	1.7457	5	-
42	53.128	1.7225	3	-
43	53.348	1.7159	3	-
44	55.198	1.6627	25	2 4 10
45	57.188	1.6095	13	1 1 24
46	58.135	1.5855	3	-
47	58.791	1.5693	3	-
48	59.360	1.5556	5	-
49	59.707	1.5474	12	5 2 0
50	60.300	1.5336	3	-
51	60.940	1.5190	3	-
52	62.232	1.4906	3	-
53	62.814	1.4781	3	-
54	63.689	1.4599	3	-
55	64.059	1.4524	3	-
56	65.352	1.4267	3	-
57	65.910	1.4160	3	-
58	66.226	1.4100	4	-
59	67.108	1.3936	11	3 4 14
60	67.850	1.3802	3	0 2 28
61	69.380	1.3534	15	4 2 20
62	69.910	1.3445	5	4 3 16

2.4: Röntgenbeugungsdatei für Sr_2CrO_4

Nr.	$2\theta_{\text{obs}}$ (degree)	d_{obs} (Å)	I/I_0	h k l	$2\theta_{\text{obs}} - 2\theta_{\text{calc}}$ (degree)
1	24.336	3.6544	3	0 3 1, 2 1 1	-
2	25.900	3.4372	2	1 3 1	-
3	26.694	3.3368	16	1 4 0, 2 2 1	-
4	29.553	3.0201	18	3 2 0	-
5	30.907	2.8909	100	2 4 0, 3 0 1	-
6	31.478	2.8397	7	0 1 2	-
7	32.731	2.7338	1	1 1 2	-0.006
8	33.431	2.6782	1	3 2 1	0.018
9	34.626	2.5885	4	2 4 1	-0.004
10	35.187	2.5484	1	0 5 1	-0.003
11	35.764	2.5086	2	2 0 2	-0.015
12	36.384	2.4672	4	2 1 2, 1 5 1	-
13	36.988	2.4284	14	3 4 0	-0.006
14	37.428	2.4008	2	1 3 2	0.002
15	38.095	2.3603	4	4 2 0	0.020
16	39.137	2.2998	10	1 5 0	-0.014
17	39.721	2.2673	1	2 5 1	-
18	40.147	2.2443	1	0 4 2	-
19	40.668	2.2168	5	2 3 2	0.001
20	41.299	2.1843	7	4 2 1	-
21	41.717	2.1634	3	3 1 2	0.007
22	42.233	2.1382	5	2 6 0	0.195
23	43.227	2.0913	6	3 2 2	-0.001
24	44.182	2.0482	17	2 4 2	-0.006
25	45.620	1.9870	3	3 3 2	0.020
26	47.187	1.9246	8	5 2 0	-0.013
27	48.095	1.8903	3	5 0 1	-
28	48.419	1.8784	3	4 1 2	-
29	48.864	1.8624	10	3 4 2	-0.002
30	49.755	1.8310	1	0 6 2	-

2.4: Röntgenbeugungsdatei für Sr_2CrO_4 (Fortsetzung)

Nr.	$2\theta_{\text{obs}}$ (degree)	d_{obs} (Å)	I / I_0	h k l	$2\theta_{\text{obs}} - 2\theta_{\text{calc}}$ (degree)
31	50.599	1.8024	3	1 6 2	-
32	50.994	1.7894	2	0 3 3, 2 1 3	-
33	51.500	1.7730	1	0 8 0	-
34	51.860	1.7616	2	1 3 3	-
35	52.261	1.7490	3	2 2 3	-
36	52.437	1.7435	5	5 4 0	-
37	52.785	1.7329	3	3 5 2	-
38	53.200	1.7203	1	2 6 2	-
39	54.004	1.6966	4	0 4 3	-
40	54.876	1.6716	17	4 4 2	-
41	55.230	1.6618	5	3 1 3, 0 7 2	-
42	55.775	1.6468	8	4 6 1	-
43	56.176	1.6360	1	5 1 2	-
44	57.363	1.6049	7	5 2 2	-
45	58.474	1.5771	2	1 5 3, 3 3 3	-
46	59.041	1.5633	5	3 8 0	-

2.5: Röntgenbeugungsdatei für LaSrCrO₄

Nr.	$2\theta_{\text{obs}}$ (degree)	d_{obs} (Å)	I / I_0	h k l	$2\theta_{\text{obs}} - 2\theta_{\text{calc}}$ (degree)
1	24.149	3.6823	15	1 0 1	-0.030
2	28.607	3.1178	14	0 0 4	-0.026
3	31.627	2.8266	100	1 0 3	-0.032
4	32.820	2.7266	68	1 1 0	-0.027
5	35.919	2.4981	4	1 1 2	-0.031
6	43.129	2.0957	20	1 0 5	-0.008
7	43.476	2.0798	19	0 0 6	-0.013
8	44.059	2.0536	42	1 1 4	-0.011
9	47.063	1.9293	46	2 0 0	-0.006
10	49.405	1.8432	2	2 0 2	-
11	53.561	1.7096	6	2 1 1	0.001
12	55.493	1.6545	17	1 1 6	0.004
13	55.981	1.6413	10	2 0 4	0.004
14	56.825	1.6189	12	1 0 7	0.006
15	57.781	1.5943	44	2 1 3	0.009
16	59.157	1.5605	6	0 0 8	0.009
17	65.708	1.4199	10	2 1 5	0.013
18	65.960	1.4151	19	2 0 6	0.019
19	68.726	1.3647	13	2 2 0	0.018
20	69.310	1.3546	9	1 1 8	0.007

2.6: Chemische Aktivitäten von Cr_2O_3 , SrO und La_2O_3 in Proben der Zusammensetzung $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CrO}_3$ mit unterschiedliche x bei 2000 K

Nr. der Messung	Proben-Nr. in Anhang 2.2	x	$a(\text{Cr}_2\text{O}_3)$	$a(\text{SrO})$	$a(\text{La}_2\text{O}_3)$
1	2	0.10	$1.45 \cdot 10^{-4}$	-	0.525
2	2	0.10	$1.39 \cdot 10^{-4}$	-	0.534
3	3	0.14	$2.45 \cdot 10^{-4}$	0.124	0.602
4	3	0.15	$5.92 \cdot 10^{-4}$	-	0.682
5	4	0.20	$1.42 \cdot 10^{-3}$	-	$6.55 \cdot 10^{-2}$
6	5	0.22	$1.65 \cdot 10^{-3}$	0.187	$8.24 \cdot 10^{-2}$
7	5	0.22	$1.49 \cdot 10^{-3}$	0.171	$9.10 \cdot 10^{-2}$
8	5	0.24	$1.61 \cdot 10^{-3}$	0.182	-
9	6	0.30	$8.97 \cdot 10^{-3}$	0.236	$7.93 \cdot 10^{-3}$
10	10	0.11	$1.24 \cdot 10^{-4}$	$9.27 \cdot 10^{-2}$	1.00
11	10	0.11	$1.22 \cdot 10^{-4}$	$7.68 \cdot 10^{-2}$	1.00
12	9	0.15	$4.26 \cdot 10^{-4}$	-	0.65
13	19	0.18	$1.04 \cdot 10^{-3}$	-	0.416
14	8	0.20	$2.23 \cdot 10^{-3}$	0.112	0.171
15	8	0.20	$1.31 \cdot 10^{-3}$	0.111	0.289
16	9	0.17	0.82	-	$7.45 \cdot 10^{-4}$
17	8	0.22	0.83	-	$1.43 \cdot 10^{-3}$

3.1: Chemische Zusammensetzung der Proben und die in den abgeschreckten Proben vorliegenden Phasen des Systems $\text{CaO-Cr}_2\text{O}_3\text{-La}_2\text{O}_3$ bei 1223 K an der Luft [P = Perowskit $(\text{La,Ca})\text{CrO}_3$]

Proben-Nr.	Zusammensetzung (mol %)			Identifizierte Phasen
	CaO	1/2 Cr_2O_3	1/2 La_2O_3	
1	-	50	50	LaCrO_3
2	5	50	45	P
3	10	50	40	P
4	15	50	35	P
5	15	70	15	P, Cr_2O_3 , CaCrO_4
6	5	55	40	P, Cr_2O_3
7	10	55	35	P, Cr_2O_3
8	-	70	30	LaCrO_3 , Cr_2O_3
9	2.5	45	52.5	P, La_2O_3
10	5	45	50	P, La_2O_3 , CaO
11	10	45	45	P, La_2O_3 , CaO
12	20	30	50	P, CaO, La_2O_3
13	33.33	33.33	33.33	P, CaO, La_2O_3
14	60	15	25	P, CaO, La_2O_3
15	50	-	50	La_2O_3 , CaO
16	20	80	-	Cr_2O_3 , CaCrO_4
17	33.333	66.667	-	CaCrO_4 , Cr_2O_3
18	40	60	-	CaCrO_4 , Cr_2O_3
19	50	50	-	CaCrO_4
20	53.846	46.154	-	CaCrO_4 , $\text{Ca}_3(\text{CrO}_4)_2$
21	60	40	-	$\text{Ca}_3(\text{CrO}_4)_2$
22	62.5	37.5	-	$\text{Ca}_3(\text{CrO}_4)_2$, CaO
23	62.112	37.267	0.621	$\text{Ca}_5(\text{CrO}_4)_3\text{OH}$, $\text{Ca}_3(\text{CrO}_4)_2$, CaO
24	61.728	37.037	1.235	$\text{Ca}_5(\text{CrO}_4)_3\text{OH}$, CaO
25	60.241	36.145	3.614	$\text{Ca}_5(\text{CrO}_4)_3\text{OH}$, CaO, P
26	58.824	35.294	5.882	$\text{Ca}_5(\text{CrO}_4)_3\text{OH}$, CaO, P

3.1: Chemische Zusammensetzung der Proben und die in den abgeschreckten Proben vorliegenden Phasen des Systems $\text{CaO-Cr}_2\text{O}_3\text{-La}_2\text{O}_3$ bei 1223 K an der Luft [P = Perowskit $(\text{La,Ca})\text{CrO}_3$]

Proben-Nr.	Zusammensetzung (mol %)			Identifizierte Phasen
	CaO	1/2 Cr_2O_3	1/2 La_2O_3	
27	66.667	33.333	-	$\text{Ca}_3(\text{CrO}_4)_2$ CaO
28	80	20	-	CaO, $\text{Ca}_3(\text{CrO}_4)_2$
29	79.208	19.802	0.990	CaO, $\text{Ca}_5(\text{CrO}_4)_3\text{OH}$
30	72.727	18.182	9.091	CaO, $\text{Ca}_5(\text{CrO}_4)_3\text{OH}$, P
31	50	33.333	16.667	P, $\text{Ca}_5(\text{CrO}_4)_3\text{OH}$, CaO
32	45	40	15	P, $\text{Ca}_5(\text{CrO}_4)_3\text{OH}$, CaO
33	32	42.5	25.5	P, $\text{Ca}_5(\text{CrO}_4)_3\text{OH}$, CaO
34	20	45	35	P, $\text{Ca}_5(\text{CrO}_4)_3\text{OH}$, CaO
35	42.857	42.857	14.286	P, $\text{Ca}_5(\text{CrO}_4)_3\text{OH}$, $\text{Ca}_3(\text{CrO}_4)_2$
36	47.5	47.5	5	CaCrO_4 , P, $\text{Ca}_3(\text{CrO}_4)_2$
37	25	50	25	P, CaCrO_4

3.2: Chemische Zusammensetzung der Proben und die in den abgeschreckten Proben vorliegenden Phasen des Systems $\text{CaO-Cr}_2\text{O}_3\text{-La}_2\text{O}_3$ bei 1873 K unter Vakuum [P = Perowskit $(\text{La,Ca})\text{CrO}_3$; R.P. = Ruddlesden-Popper Phasen]

Proben-Nr.	Zusammensetzung (mol %)			Identifizierte Phasen
	CaO	1/2 Cr_2O_3	1/2 La_2O_3	
1	-	50	50	LaCrO_3
2	5	50	45	P
3	10	50	40	P
4	15	50	35	P, $\beta\text{-CaCr}_2\text{O}_4$, R.P.
5	25	50	25	P, $\beta\text{-CaCr}_2\text{O}_4$, R.P.
6	15	70	15	P, $\beta\text{-CaCr}_2\text{O}_4$, Cr_2O_3
7	5	55	40	P, Cr_2O_3
8	10	55	35	P, Cr_2O_3 , $\beta\text{-CaCr}_2\text{O}_4$
9	3.54	47.98	48.48	P, La_2O_3
10	2.5	45	52.5	P, La_2O_3
11	5	45	50	P, La_2O_3
12	8.85	46.88	44.27	P, R.P., La_2O_3
13	10	45	45	P, La_2O_3 , R.P.
14	20	30	50	La_2O_3 , R.P.
15	33.33	33.33	33.33	R.P.
16	60	15	25	R.P., CaO, La_2O_3
17	50	-	50	La_2O_3 , CaO
18	8.1	-	91.9	La_2O_3 , CaO
19	33.33	66.67	-	$\beta\text{-CaCr}_2\text{O}_4$
20	50	50	-	$\beta\text{-CaCr}_2\text{O}_4$, CaO
21	60	40	-	$\beta\text{-CaCr}_2\text{O}_4$, CaO
22	66.67	33.33	-	$\beta\text{-CaCr}_2\text{O}_4$, CaO
23	50	33.33	16.67	R.P., CaO, $\beta\text{-CaCr}_2\text{O}_4$
24	45	40	15	R.P., CaO, $\beta\text{-CaCr}_2\text{O}_4$
25	42.86	42.86	14.28	R.P., CaO, $\beta\text{-CaCr}_2\text{O}_4$
26	32	42.5	25.5	R.P., $\beta\text{-CaCr}_2\text{O}_4$, CaO
27	30	40	30	R.P., $\beta\text{-CaCr}_2\text{O}_4$, CaO
28	20	45	35	P, R.P., $\beta\text{-CaCr}_2\text{O}_4$
29	14.75	45.35	40	P, R.P.

3.3: Röntgenbeugungsdatei für CaCrO_4

Nr.	$2\theta_{\text{obs}}$ (degree)	d_{obs} (Å)	I / I_0	h k l	$2\theta_{\text{obs}} - 2\theta_{\text{calc}}$ (degree)
1	24.630	3.6116	100	2 0 0	-0.037
2	31.087	2.8745	11	2 1 1	-0.023
3	33.448	2.6768	38	1 1 2	-0.022
4	35.069	2.5567	11	2 2 0	-0.011
5	37.900	2.3720	10	2 0 2	-0.014
6	40.030	2.2505	6	3 0 1	-0.016
7	45.012	2.0123	2	1 0 3	-
8	47.543	1.9110	2	3 2 1	-
9	49.210	1.8500	45	3 1 2	0.009
10	50.417	1.8085	25	4 0 0	0.003
11	54.228	1.6901	2	4 1 1	-
12	56.863	1.6179	11	4 2 0	-
13	58.850	1.5679	2	0 0 4	-
14	61.837	1.4991	14	3 3 2	0.016
15	64.190	1.4497	2	3 2 3	0.020
16	64.591	1.4417	6	2 0 4	-0.001

3.4: Chemische Aktivitäten von Cr_2O_3 , CaO und La_2O_3 in Proben der Zusammensetzung $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{CrO}_3$ mit unterschiedlichen x bei 2000 K

Nr. der Messung	Proben Nr. in Anhang 3.2	x	$a(\text{Cr}_2\text{O}_3)$	$a(\text{CaO})$	$a(\text{La}_2\text{O}_3)$
1	10	0.047	$1.85 \cdot 10^{-5}$	0.367	0.775
2	9	0.074	$1.46 \cdot 10^{-4}$	0.771	1
3	9	0.074	$1.37 \cdot 10^{-4}$	0.752	1
4	7	0.11	$2.08 \cdot 10^{-4}$	1	0.106
5	11	0.09	$9.50 \cdot 10^{-5}$	0.931	1
6	12	0.14	$3.86 \cdot 10^{-4}$	0.733	0.228
7	8	0.17	$6.48 \cdot 10^{-4}$	1	$5.22 \cdot 10^{-2}$
8	29	0.19	$1.44 \cdot 10^{-3}$	1	$7.63 \cdot 10^{-2}$
9	28	0.21	$8.80 \cdot 10^{-3}$	1	$8.84 \cdot 10^{-2}$
10	28	0.21	$5.50 \cdot 10^{-3}$	1	$1.46 \cdot 10^{-2}$

4.1: Chemische Aktivitäten von Cr_2O_3 , SrO , CaO und La_2O_3 in Proben der Zusammensetzung $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2-x}\text{Ca}_x\text{CrO}_3$ mit unterschiedlichen x bei 2000 K

Nr. der Messung	x	$a(\text{Cr}_2\text{O}_3)$	$a(\text{SrO})$	$a(\text{CaO})$	$a(\text{La}_2\text{O}_3)$
1	0.05	$2.78 \cdot 10^{-3}$	0.210	0.255	0.213
2	0.05	$2.91 \cdot 10^{-3}$	0.221	0.285	0.202
3	0.05	$3.87 \cdot 10^{-3}$	0.211	0.264	0.160
4	0.05	$3.10 \cdot 10^{-3}$	0.206	0.245	0.225
5	0.10	$7.09 \cdot 10^{-3}$	0.141	0.502	$9.00 \cdot 10^{-2}$
6	0.10	$4.75 \cdot 10^{-3}$	0.151	0.512	0.151
7	0.15	$9.59 \cdot 10^{-3}$	$6.94 \cdot 10^{-3}$	0.748	$3.85 \cdot 10^{-2}$
8	0.15	$8.60 \cdot 10^{-3}$	$6.81 \cdot 10^{-3}$	0.704	$5.09 \cdot 10^{-2}$

5.1: Chemische Aktivitäten von Cr_2O_3 , MgO und La_2O_3 in Proben der Zusammensetzung $\text{LaCr}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}_3$ mit unterschiedlichen x bei 2000 K

Nr. der Messung	x	$a(\text{Cr}_2\text{O}_3)$	$a(\text{MgO})$	$a(\text{La}_2\text{O}_3)$
3	0.03	$8.87 \cdot 10^{-5}$	$7.75 \cdot 10^{-2}$	0.291
4	0.03	$1.18 \cdot 10^{-4}$	0.236	0.336
5	0.03	$9.29 \cdot 10^{-5}$	$3.35 \cdot 10^{-2}$	0.344
6	0.09	$9.12 \cdot 10^{-5}$	0.350	0.226
7	0.09	$9.23 \cdot 10^{-5}$	1.611	0.249
8	0.14	$1.05 \cdot 10^{-4}$	0.784	0.201
9	0.14	$7.92 \cdot 10^{-5}$	0.511	0.208
10	0.14	$7.39 \cdot 10^{-5}$	0.440	0.203

Wir bedanken uns bei allen Mitarbeitern des Institutes für Werkstoffe der Energietechnik, die zur Durchführung dieser Arbeit betragen haben. Besonderer Dank gilt den Herren Dipl.-Ing. D. Kath und G. Pütz für ihre stete Hilfe bei der Durchführung der KEMS und DTA/TG-Messungen. Herrn Dr. R. Weiß sei gedankt für seine Ratschläge bezüglich der Durchführung der thermochemischen Modellrechnungen.

Herrn Dr. W. Fischer und Herrn P. Lersch danken wir für die Unterstützung bei der Durchführung der Röntgenbeugungsmessungen, Herrn Dipl. Phys. H. Grübmeier für die Analysen mit der Elektronenstrahl-Mikrosonde, Herrn H. Hoven und Herrn V. Gutzeit für die Unterstützung bei den metallographischen Präparationen, Herrn Dr. E. Wallura sowie Frau E. M. König für die Durchführung der EDX-Analysen. Für die Durchführung der chemischen Analysen danken wir den beteiligten Mitarbeitern des ZCH der KFA.