

Charakterisierung perowskitischer Hochtemperaturmembranen zur Sauerstoffbereitstellung für fossil gefeuerte Kraftwerksprozesse

Sigrid Annett Möbius

Schriften des Forschungszentrums Jülich
Reihe Energie & Umwelt / Energy & Environment

Band / Volume 74

Forschungszentrum Jülich GmbH
Institut für Energieforschung (IEF)
Werkstoffstruktur und Eigenschaften (IEF-2)

Charakterisierung perowskitischer Hochtemperaturmembranen zur Sauerstoffbereitstellung für fossil gefeuerte Kraftwerksprozesse

Sigrid Annett Möbius

Schriften des Forschungszentrums Jülich
Reihe Energie & Umwelt / Energy & Environment

Band / Volume 74

ISSN 1866-1793

ISBN 978-3-89336-643-9

Bibliografische Information der Deutschen Nationalbibliothek.
Die Deutsche Nationalbibliothek verzeichnet diese Publikation in der
Deutschen Nationalbibliografie; detaillierte Bibliografische Daten
sind im Internet über <<http://dnb.d-nb.de>> abrufbar.

Herausgeber und Vertrieb: Forschungszentrum Jülich GmbH
Zentralbibliothek, Verlag
D-52425 Jülich
Telefon (02461) 61-5368 · Telefax (02461) 61-6103
E-Mail: zb-publikation@fz-juelich.de
Internet: <http://www.fz-juelich.de/zb>

Umschlaggestaltung: Grafische Medien, Forschungszentrum Jülich GmbH

Druck: Grafische Medien, Forschungszentrum Jülich GmbH

Copyright: Forschungszentrum Jülich 2010

Schriften des Forschungszentrums Jülich
Reihe Energie & Umwelt / Energy & Environment Band / Volume 74

D 82 (Diss., RWTH Aachen, Univ., 2010)

ISSN 1866-1793
ISBN 978-3-89336-643-9

Vollständig frei verfügbar im Internet auf dem Jülicher Open Access Server (JUWEL)
unter <http://www.fz-juelich.de/zb/juwel>

Alle Rechte vorbehalten. Kein Teil des Werkes darf in irgendeiner Form (Druck, Fotokopie oder in einem anderen Verfahren) ohne schriftliche Genehmigung des Verlages reproduziert oder unter Verwendung elektronischer Systeme verarbeitet, vervielfältigt oder verbreitet werden.

Vorwort

Die vorliegende Arbeit entstand während meiner Tätigkeit als Doktorandin am Institut für Energieforschung 2 – Werkstoffstruktur und –eigenschaften der Forschungszentrum Jülich GmbH.

Meinem Doktorvater, Herrn Univ.-Prof. Dr.-Ing. Lorenz Singheiser, danke ich für die Förderung dieser Arbeit und die wissenschaftlichen Freiheiten, die er mir gelassen hat. Für die Übernahme des Koreferates danke ich Herrn Univ.-Prof. Dr. rer. nat. Manfred Martin. Herrn Dr.-Ing. Torsten Markus danke ich recht herzlich für die sehr gute Betreuung und die anregenden Diskussionen.

Allen Mitarbeitern des Institutes vor allem aber den Kolleginnen und Kollegen der Gruppen Werkstoffchemie und Heißgasreinigung sei für das angenehme Arbeitsklima gedankt. Für die Einarbeitung und Hilfestellung auf den Gebieten der Thermogravimetrie und Differenziellen Thermoanalyse danke ich Dr.-Ing. Jürgen Wackerl (IEF-3) und Dietmar Kobertz. Weiterhin danke ich Jörg Bartsch und Volker Gutzeit für die Einarbeitung in der Materialografie sowie für die zügige Erstellung unzähliger lichtmikroskopischer Aufnahmen. Mein besonderer Dank gilt zudem Dr. rer. nat. Werner Fischer und Mirko Ziegner für die sorgfältigen Röntgenstrukturanalysen sowie Dr. rer. nat. Egbert Wessel für die gewissenhafte Anfertigung zahlreicher rasterelektronenmikroskopischer Aufnahmen. Günter Pütz und Hans-Peter Zillikens sowie dessen Kollegen der Elektrowerkstatt danke ich für die Unterstützung bei der mechanischen und elektrotechnischen Montage.

Den Kollegen des Institutes IEF-1 sowie den Kollegen des Fraunhofer Institutes für Keramische Technologien und Systeme (Institutsteil Hermsdorf) sei für die Bereitstellung verschiedener Probenmaterialien gedankt. Weiterhin bedanke ich mich bei Giovanni D'Orsaneo (Zentralabteilung Technologie) und seinen Kollegen für die Fertigung der Quarzglasprobenträger und –röhren. Den Mitarbeitern der Zentralabteilung für Chemische Analysen Hannelore Lippert, Nadine Merki, Karin Lühring sowie Manfred Michulitz danke ich für die Analysen mittels Atomemissionsspektroskopie mit induktiv gekoppeltem Plasma und Heißgasextraktion.

Mein besonderer Dank gilt den Studenten Sylvain Dia, David Henriques, Mahsa Hajjalirezaei, Jonas Knoche und Linnan Du, die mit ihrem Interesse und Engagement zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben.

Karin und Jens van Alst danke ich recht herzlich für das akribische Korrekturlesen der Arbeit und ihre hilfreichen Tipps. Meinen Eltern Sigrid und Dieter Möbius danke ich von ganzem Herzen, dass sie mir immer mit Rat und Tat zur Seite standen. Nicht zuletzt danke ich meinem Bruder Jens für seine Unterstützung, die konstruktiven Diskussionen und dafür, dass er stets ein offenes Ohr für mich hatte.

Kurzfassung

In der vorliegenden Arbeit wurden Mischionen leitende, perowskitische Materialien hinsichtlich ihrer thermochemischen Eigenschaften untersucht. Diese Werkstoffe sollen im Oxyfuel-Prozess als Gastrennmembranen zum Einsatz kommen, um den benötigten Sauerstoff möglichst energieeffizienter als durch die kryogene Luftzerlegung bereitzustellen. Für diese Trennaufgabe geeignete Hochtemperaturwerkstoffe müssen vor allem gasdicht sein, eine hohe Sauerstoffpermeation und ein moderates thermisches Ausdehnungsverhalten aufweisen sowie unter kraftwerksrelevanten Bedingungen langzeitstabil sein.

Ziel dieser Arbeit ist es, das Materialverhalten besser zu verstehen, um Rückschlüsse auf die Eignung des jeweiligen Materials für den Einsatz in Oxyfuel-Kraftwerken ziehen zu können. Hierfür muss vor allem der Einfluss der chemischen Zusammensetzung (Dotierungselemente und Stöchiometrie) des jeweiligen Perowskiten, der Temperatur und des Sauerstoffgehaltes im umgebenden Medium auf die thermochemischen Eigenschaften systematisch untersucht werden. Im Rahmen dieser Arbeit konnte gezeigt werden, dass das thermochemische Verhalten der potenziellen Membranmaterialien sehr stark von den genannten Einflussgrößen abhängig ist.

Auch das Korrosionsverhalten (thermochemische Stabilität), das die Eignung eines Materials für eine praktische Anwendung im Kraftwerk maßgeblich beeinflusst, wurde untersucht. Hierbei wurde ebenfalls der Einfluss der chemischen Zusammensetzung der Perowskite, der Temperatur und des CO₂-Gehaltes in trockener und feuchter Umgebung betrachtet. Hier zeigen die Ergebnisse, dass die thermochemische Stabilität stark von der Atmosphäre und von der chemischen Zusammensetzung des Materials abhängig ist.

Abstract

In this thesis thermochemical properties of mixed conducting perovskite-type materials were investigated. Those materials are assumed to be applicable as gas separation membranes in the oxyfuel process. Here, the materials are aimed to produce the required oxygen for the combustion more energy-efficient than using cryogenic air separation. High-temperature materials which are applicable for this purpose must be gastight and should exhibit a high oxygen permeation rate and a preferably low thermal expansion coefficient. Moreover, the materials need to be long-term stable under power plant relevant conditions.

The aim of this work is a better understanding of the material behaviour. Furthermore, on the basis of the results it should be possible to draw conclusions concerning the suitability of the material for application in oxyfuel power plant processes. Therefore, the influence of the chemical composition (doping elements and stoichiometry) of the perovskites, the temperature and the oxygen content in the ambient atmosphere on the thermochemical properties are studied systematically. In the framework of this thesis it could be stated that the thermochemical behaviour of prospective membrane materials strongly depends on the above mentioned parameters.

In addition, the degradation behaviour (thermochemical stability) of the materials was investigated. The degradation behaviour influences the suitability of the material to be used in oxyfuel power plant processes. Here, the influence of the chemical composition of the perovskites, the temperature and the CO₂-concentration in dry and humid atmospheres was also studied. On the basis of the results it could be stated that the thermochemical stability strongly depends on the surrounding atmosphere and on the chemical composition of the perovskites.

Inhaltsverzeichnis

Inhaltsverzeichnis	I
1 Einleitung	1
2 Aufgabenstellung	3
3 Grundlagen.....	5
3.1 CO ₂ -Abtrenntechnologien für Kraftwerksprozesse	5
3.1.1 Pre-Combustion-Prozess.....	5
3.1.2 Post-Combustion-Prozess	6
3.1.3 Oxyfuel-Prozess.....	7
3.2 Perowskit – Werkstoffstruktur, Herstellung und Eigenschaften.....	8
3.2.1 Werkstoffstruktur.....	8
3.2.2 Herstellungsmethoden.....	13
3.2.3 Thermochemische Eigenschaften	17
3.3 Grundlagen des Sinterns.....	26
3.3.1 Stadien des Sinterprozesses	27
3.3.2 Transportmechanismen bei diffusivem Sintern	31
3.3.3 Sintern perowskitischer Materialien	34
4 Experimentelle Methoden und Materialien.....	37
4.1 Charakterisierungsmethoden	37
4.1.1 Atomemissionsspektalanalyse mit induktiv gekoppeltem Plasma	37
4.1.2 Röntgendiffraktometrie.....	37
4.1.3 Differenzielle Thermoanalyse.....	38
4.1.4 Hochtemperaturdilatometrie	41
4.1.5 Thermogravimetrie	42
4.1.6 Heißgasextraktion	43
4.1.7 Iodometrie	43
4.1.8 Licht- und Rasterelektronenmikroskopie.....	44
4.2 Auswahl und Herstellung der untersuchten Membranmaterialien.....	45
4.2.1 Auswahl geeigneter, perowskitischer Membranmaterialien.....	45
4.2.2 Herstellung der untersuchten Membranmaterialien.....	47

4.3	Auslagerungsversuche zur Beurteilung der Korrosionsbeständigkeit.....	47
5	Ergebnisse und Diskussion.....	49
5.1	Theoretische Betrachtung der Stabilität der Perowskitstruktur.....	49
5.1.1	Toleranzfaktor nach GOLDSCHMIDT.....	49
5.1.2	Oktaederfaktor nach WU.....	53
5.1.3	Stabilitätskriterien nach CHEN.....	55
5.2	Charakterisierung der Membranmaterialien.....	57
5.2.1	Phasenreinheit.....	57
5.2.2	Chemische Zusammensetzung.....	58
5.3	Sinterverhalten der Materialien $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{0,2}\text{Fe}_{0,8}\text{O}_{3-\delta}$	59
5.3.1	Partielles Schmelzen der Membranmaterialien.....	59
5.3.2	Einfluss der Heizrate auf die Schwindung.....	60
5.3.3	Einfluss der Sintertemperatur auf die Schwindung und die Dichte.....	65
5.3.4	Einfluss der Sintertemperatur und Sinterhaltezeit auf die Mikrostruktur und Dichte.....	67
5.3.5	Sinterbedingungen.....	74
5.4	Sauerstoffstöchiometrie der Membranmaterialien.....	76
5.4.1	Iodometrische Titration.....	76
5.4.2	Thermische Zersetzung in reduzierender Atmosphäre.....	78
5.4.3	Heißgasextraktion im Heliumstrom.....	80
5.5	Änderung der Sauerstoffunterstöchiometrie der Membranmaterialien.....	82
5.5.1	Einfluss der Stöchiometrie des Perowskiten auf die Änderung der Sauer- stoffunterstöchiometrie.....	82
5.5.2	Einfluss des Sauerstoffgehaltes auf die Änderung der Sauerstoffunter- stöchiometrie.....	97
5.6	Thermochemisches Ausdehnungsverhalten der Membranmaterialien.....	103
5.6.1	Einfluss der Stöchiometrie des Perowskiten auf das thermochemische Ausdehnungsverhalten.....	104
5.6.2	Einfluss des Sauerstoffgehaltes auf das thermochemische Ausdehnungs- verhalten.....	121
5.7	Korrosionsbeständigkeit der Membranmaterialien.....	130
5.7.1	Einfluss des CO_2 -Gehaltes und der Auslagerungstemperatur auf die Korrosionsbeständigkeit.....	130

5.7.2	Reversibilität der Reaktion mit CO ₂	140
5.7.3	Einfluss von Wasserdampf und des CO ₂ -Gehaltes auf die Korrosions- beständigkeit	154
6	Zusammenfassung.....	161
	Literaturverzeichnis	165
	Symbolverzeichnis.....	175
	Abbildungsverzeichnis.....	179
	Tabellenverzeichnis	185
	Anhang.....	187
A	Bestimmung der Sauerstoffstöchiometrie mittels thermischer Zersetzung.....	187
B	Bestimmung der Sauerstoffstöchiometrie mittels iodometrischer Titration	189
C	Schleif- und Polierschritte der keramografischen Bearbeitung.....	193
D	Ausgangsstoffe und Kalzinierungsbedingungen für die Perowskitherstellung....	194
E	Berechnung des Wassermassestromes für die Auslagerung in wasserdampf- haltiger Atmosphäre	195
F	Berechnung der mittleren Ionenradien der A- und B-Seiten-Kationen.....	196
G	Stoffdaten verschiedener Elemente	198
H	Röntgenstrukturanalyse der Membranmaterialien	199
I	Sinterbedingungen der untersuchten Perowskite	200
J	Röntgenstrukturanalyse der Zersetzungsprodukte	201
K	EDX-Analysen der ausgelagerten Perowskite	203
K.1	Auslagerung in CO ₂ -haltiger Atmosphäre	203
K.2	Auslagerung in wasserdampf- und CO ₂ -haltiger Atmosphäre.....	205

1 Einleitung

In Deutschland werden ca. 50 % der elektrischen Energie durch die Verbrennung fossiler Energieträger erzeugt, wodurch große Mengen CO₂ in die Atmosphäre gelangen. Ein Ansatz, die CO₂-Emissionen zu senken, ist die Erhöhung des Anteils der erneuerbaren Energieträger bei der Stromerzeugung. Der Energiebedarf kann jedoch beim heutigen Kenntnisstand nicht durch erneuerbare Energieträger gedeckt werden. Somit ist es auch mittelfristig nicht möglich, auf die Stromerzeugung mittels fossiler Energieträger zu verzichten. Das Bundesministerium für Wirtschaft und Technologie hat daher die Initiative COORETEC (**CO₂-Reduktions-Technologien**) ins Leben gerufen, um die Forschung und Entwicklung zukunftsfähiger fossil gefeuerter Kraftwerke zu fördern. Diese Initiative verfolgt zwei Strategien. Zum einen werden bestehende Kraftwerksprozesse dahin gehend verbessert, dass die Umwandlung der fossilen Energieträger effizienter abläuft. Zum anderen werden verschiedene CO₂-Abscheidungsverfahren erforscht, mit denen das CO₂ abgetrennt sowie langfristig und sicher in geologischen Formationen gespeichert werden soll [COO09]. Die CO₂-Abscheidung ist jedoch mit Wirkungsgradverlusten um 8 bis 10 Prozentpunkte verbunden. Dieser Wirkungsgradverlust soll durch verbesserte Kraftwerksprozesse ausgeglichen werden. Dadurch können sowohl die ökonomische Wirkung als auch die Ressourcenschonung gewährleistet werden. Konventionelle CO₂-Abscheidungsverfahren wie die CO₂-Wäsche und die Sauerstoffbereitstellung durch die kryogene Luftzerlegung (LINDE-Verfahren) sind sehr energieverbrauchsintensiv. Die Membrantechnologie bietet einen erfolgversprechenden Ansatz, den Energiebedarf für die Gastrennung deutlich zu senken. Die Forschung auf dem Gebiet der Gastrennung mittels Membrantechnologie steht derzeit noch am Anfang. Daher sind grundlegende Untersuchungen erforderlich, um die Wirkungsweise und die Werkstoffe selbst zu verstehen.

In der vorliegenden Arbeit werden verschiedene potenzielle Membranmaterialien für die Abtrennung von Sauerstoff aus Luft untersucht. Solche Mischionen leitende Materialien haben in den letzten Jahren wegen ihrer technologischen Anwendbarkeit als Kathodenmaterial für die Hochtemperaturbrennstoffzelle sowie als Sauerstoffsensoren an Bedeutung gewonnen. Mischionen leitende Materialien, die als Gastrennmembran zum Einsatz kommen sollen, müssen eine hohe ionische und elektronische Leitfähigkeit,

eine hohe Sauerstoffpermeationsrate ($j(\text{O}_2) > 5 \text{ cm}^3 \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{min}^{-1}$) [LIN01], einen moderaten Ausdehnungskoeffizienten und eine sehr gute thermochemische Stabilität aufweisen. In dieser Arbeit werden zum einen geeignete Mischungen leitende Materialien ausgewählt und synthetisiert. Zum anderen werden diese Materialien hinsichtlich ihrer thermochemischen Eigenschaften charakterisiert und die Eignung des jeweiligen Materials für den Einsatz in Kraftwerken abgeschätzt. Diese Untersuchungen haben das Ziel, die Werkstoffe und deren Eigenschaften zu verstehen und gezielt für verschiedene Kraftwerkskonzepte auszuwählen.

2 Aufgabenstellung

Ziel der Dissertation ist die Charakterisierung geeigneter Membranmaterialien für den Einsatz im Oxyfuel-Prozess mit Kohle oder Gas. Die Materialentwicklung soll dabei die im Kraftwerk zu erwartenden Betriebsbedingungen berücksichtigen. Sauerstoffionen leitende Perowskite bieten eine Erfolg versprechende Möglichkeit, dichte keramische Gastrennmembranen herzustellen. Im Rahmen der vorliegenden Dissertation sollen geeignete Perowskite auf Grundlage einer Literaturrecherche sowie aufgrund von Vorversuchen ausgewählt, synthetisiert und auf ihre Eignung für den Einsatz in Oxyfuel-Kraftwerken hin untersucht werden. Die Herstellungsmethode ist ebenfalls eigenständig auszuwählen.

Die Materialeigenschaften keramischer Gastrennmembranen wie zum Beispiel die Änderung der Sauerstoffunterstöchiometrie und das thermische Ausdehnungsverhalten sind für den praktischen Einsatz im Kraftwerk besonders wichtig. Daher sollen die ausgewählten Materialien hinsichtlich dieser Eigenschaften unter prozessrelevanten Bedingungen charakterisiert werden. Das heißt, wichtige Parameter sind vor allem die Temperatur und die Zusammensetzung des umgebenden Mediums. Mögliche Einflussgrößen sollen herausgestellt und diskutiert werden.

Weiterhin sollen Untersuchungen zur Langzeitstabilität der Materialien in aggressiven Gasen durchgeführt werden. Die Korrosionsbeständigkeit ist Grundvoraussetzung für den Einsatz des jeweiligen Materials in Kraftwerken. Die Untersuchungen zur Korrosionsbeständigkeit sollen genauso systematisch erfolgen wie die Charakterisierung der Materialien. Auch hier sollen Einflussgrößen herausgestellt und die Materialien hinsichtlich der Eignung für Kraftwerksprozesse bewertet werden.

Anhand der erzielten Ergebnisse sollen die ausgewählten Materialien bewertet werden und Schlussfolgerungen für den Einsatz unter kraftwerksrelevanten Bedingungen gezogen werden.

3 Grundlagen

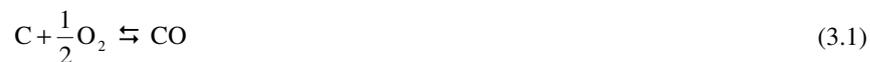
3.1 CO₂-Abtrenntechnologien für Kraftwerksprozesse

Die Abtrennung und Einspeicherung von CO₂ (carbon capture and storage, kurz: CCS) bietet einen Erfolg versprechenden Ansatz, die CO₂-Emissionen bei der Stromerzeugung durch die Verbrennung fossiler Energieträger zu verringern. Bei der Abtrennung werden drei Technologien verfolgt, deren Einteilung darauf basiert, an welcher Stelle in der Prozesskette die Abtrennung erfolgt:

- Pre-Combustion-Prozess
- Post-Combustion-Prozess
- Oxyfuel-Prozess

3.1.1 Pre-Combustion-Prozess

Beim Pre-Combustion-Prozess wird der fossile Energieträger zunächst mit reinem Sauerstoff partiell oxidiert:



Anschließend wird das CO durch Zufuhr von Wasserdampf in CO₂ und H₂ umgewandelt:



Diese Reaktion wird auch als Wassergas-Shift-Reaktion (auch CO-Shift) bezeichnet. Der verbleibende Wasserstoff wird zur Energieerzeugung genutzt. Das entstandene CO₂ wird abgetrennt, wobei die CO₂-Abtrennung meist mithilfe der Chemisorption oder Physisorption erfolgt [GIB08], [POU09]. Einen weiteren Ansatz für die Gastrennung bildet die Membrantechnologie. Beim heutigen Kenntnisstand wird davon ausgegangen, dass die Membrantechnologie weniger energieverbrauchsintensiv und umweltfreundlicher ist. Dichte SiO₂-Membranen, die eine gute Wasserstoffpermselektivität und -permeabilität aufweisen, bieten einen Erfolg versprechenden Ansatz [DRI01]. Polymermembranen sowie keramische Membranen sind ebenfalls als Trennmembranen geeignet [KAL04]. Mithilfe der Pre-Combustion-Technologie lassen sich zwischen 85 vol% und 95 vol% des im Synthesegas enthaltenen CO₂ abtrennen [DAV05].

In Abb. 3.1 ist ein Kraftwerksprozess mit integriertem Pre-Combustion-Prozess schematisch dargestellt.

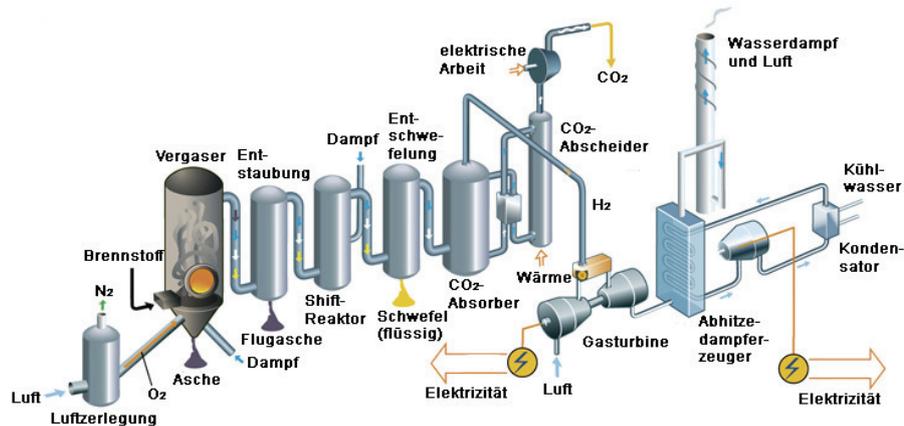


Abb. 3.1 Schematische Darstellung eines Kraftwerksprozesses mit integriertem Pre-Combustion-Prozess (hier: Sauerstoffbereitstellung mittels LINDE-Verfahren) [VAT09]

3.1.2 Post-Combustion-Prozess

Beim Post-Combustion-Prozess wird der fossile Energieträger konventionell mit Luft verbrannt und das entstandene CO_2 nach der Rauchgasreinigung (Entstaubung und Entschwefelung) aus dem Rauchgas abgetrennt. Die Abtrennung des CO_2 erfolgt nach derzeitigem Stand der Technik meist durch Absorption, wobei spezielle Absorptionsmittel wie Monoethanolamin, Diethanolamin und Methyldiethanolamin zum Einsatz kommen. Die CO_2 -beladenen Absorbieren werden durch Erwärmen (100 °C bis 140 °C) regeneriert [POU09], [TZI07]. Eine Nachrüstung bestehender Kraftwerke ist daher möglich. Einen weiteren Ansatz für die CO_2 -Abtrennung bietet die kryogene Destillation des Rauchgases [AAR05]. Neuere Untersuchungen haben gezeigt, dass auch die Membrantechnologie für die CO_2 -Abtrennung infrage kommt. Dichte Polymermembranen sowie poröse, keramische oder metallische Membranen werden derzeit entwickelt und auf ihre Selektivität und Permeabilität hin charakterisiert [AAR05], [FAV07].

Mithilfe der Post-Combustion-Technologie lassen sich zwischen $85\text{ vol}\%$ und $90\text{ vol}\%$ des im Rauchgas enthaltenen CO_2 abtrennen [TZI07]. Vorteil des Post-Combustion-Prozesses ist, dass diese CO_2 -Abtrenntechnologie in bestehende Kraftwerkskonzepte mit relativ geringem Aufwand integriert werden kann [FAV07], [TZI07].

In Abb. 3.2 ist ein Kraftwerksprozess mit integriertem Post-Combustion-Prozess schematisch dargestellt.

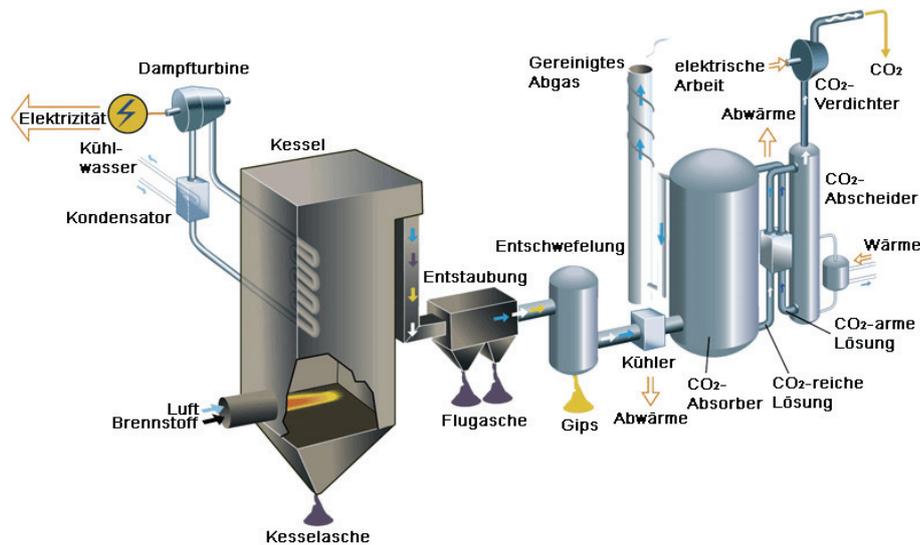


Abb. 3.2 Schematische Darstellung eines Kraftwerksprozesses mit integriertem Post-Combustion-Prozess (hier: CO₂-Abtrennung mittels Absorption) [VAT09]

3.1.3 Oxyfuel-Prozess

Beim Oxyfuel-Prozess wird der fossile Energieträger mit reinem Sauerstoff verbrannt, was dazu führt, dass das Rauchgas hauptsächlich aus CO₂ und Wasserdampf besteht. Durch Auskondensieren des Wasserdampfes kann das entstandene CO₂ leicht abgetrennt werden. Da bei der Verbrennung mit reinem Sauerstoff wesentlich höhere Verbrennungstemperaturen erreicht werden als bei der Verbrennung mit Luft, wird ein Teil des Rauchgases in die Brennkammer rezirkuliert. Stand der Technik bei der Bereitstellung des Sauerstoffes ist die kryogene Luftzerlegung (LINDE-Verfahren). Da diese Methode jedoch sehr energieverbrauchsintensiv ist, wird zurzeit intensiv auf dem Gebiet der Membrantechnologie geforscht. Vor allem Mischionen leitende Materialien, wie sie in dieser Arbeit untersucht werden, sind vielversprechende Materialien für die Anwendung als Gastrennmembranen. Mischionen leitende Materialien können sowohl Sauerstoffionen als auch Elektronen leiten.

In Abb. 3.3 ist ein Kraftwerksprozess mit integriertem Oxyfuel-Prozess schematisch dargestellt.

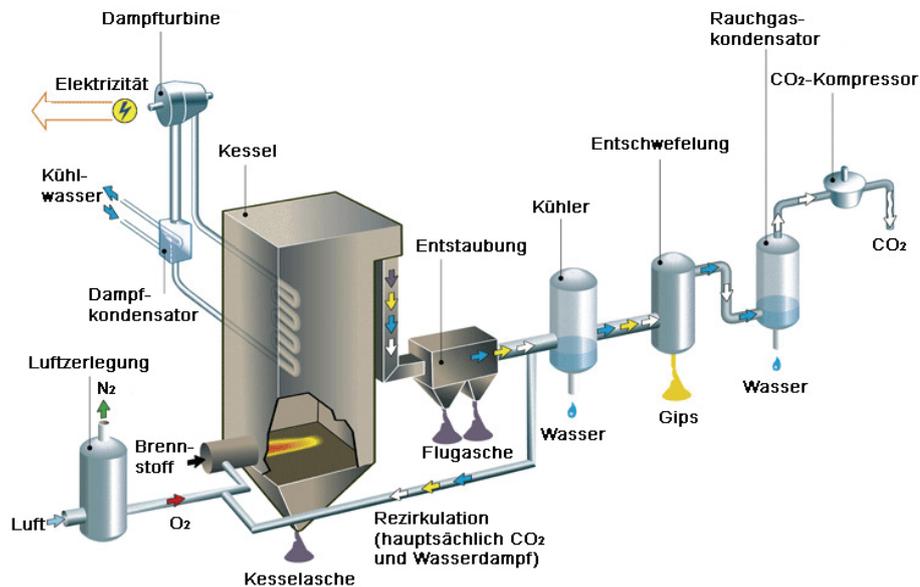


Abb. 3.3 Schematische Darstellung eines Kraftwerksprozesses mit integriertem Oxyfuel-Prozess (hier: Sauerstoffbereitstellung mittels LINDE-Verfahren) [VAT09]

3.2 Perowskit – Werkstoffstruktur, Herstellung und Eigenschaften

3.2.1 Werkstoffstruktur

Perowskite haben die allgemeine Formel ABX_3 , wobei A und B Kationen und X Anionen repräsentieren. Ideale Perowskite besitzen eine kubisch dichte Struktur (Abb. 3.4). Hierbei sind die Ecken der kubischen Elementarzelle mit B-Seiten-Kationen besetzt; die A-Seiten-Kationen sind kubisch-raumzentriert angeordnet. Die Anionen befinden sich mittig auf den Kanten des Würfels zwischen den B-Seiten-Kationen. Typischerweise sind die A-Seiten-Kationen größer als die B-Seiten-Kationen und haben in etwa die gleiche Größe wie die Anionen. Die A-Seite ist vorwiegend mit Alkali- und Erdalkalimetallen sowie mit Elementen der seltenen Erden besetzt; die B-Seite mit Übergangsmetallen. Die A-Seiten-Kationen sind in der idealen Perowskitstruktur von zwölf Anionen (AX_{12}) und die B-Seiten-Kationen von sechs Anionen (BX_6) umgeben. Die BX_6 -Oktaeder sind hierbei über Ecken verbunden kubisch angeordnet. Die Anionen

sind mit zwei B-Seiten-Kationen und vier A-Seiten-Kationen verbunden, das heißt, sie sind sechsfach koordiniert [STO06].

Die meisten Perowskite weisen eine Gitterverdrehung bzw. eine Gitterschiefstellung auf. Zum einen kann eine Schiefstellung der A-Seiten-Oktaeder durch zu kleine A-Seiten-Kationen bewirkt werden. Zum anderen wird durch die Schiefstellung der BX_6 -Oktaeder eine Verzerrung der AX_{12} -Polyeder induziert, was darin resultiert, dass die Koordinationszahl der A-Seiten-Kationen sinkt [STO06].

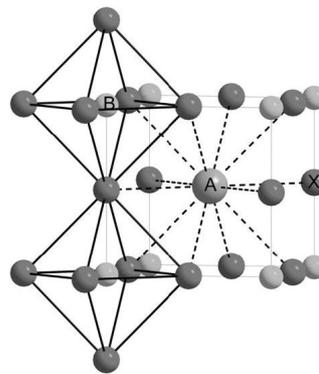


Abb. 3.4 Schematische Darstellung der idealen kubischen Perowskitstruktur [STO06] (A: A-Seiten-Kation, B: B-Seiten-Kation, X: Anion)

Die in dieser Arbeit untersuchten Perowskite haben die allgemeine Formel ABO_3 , das heißt, die X-Seite ist mit Sauerstoffionen besetzt. Weiterhin weisen diese Perowskite die Besonderheit auf, dass sie sowohl auf der A-Seite als auch auf der B-Seite dotiert sind. Des Weiteren können diese Perowskite auch bei Raumtemperatur eine Sauerstoffunterstöchiometrie δ besitzen (Kapitel 3.2.3, S. 17 ff.). Außerdem werden in dieser Arbeit Perowskite untersucht, die neben der Dotierung der A- und B-Seite sowie der Sauerstoffunterstöchiometrie zum Teil auch eine A-Seiten-Unterstöchiometrie ψ aufweisen. Die allgemeine Formel lautet daher $A'_{1-x-\psi} A''_x B'_{1-y} B''_y O_{3-\delta}$. Die Dotierung der A-Seite mit einem Element (A'') geringerer Valenz führt dazu, dass aufgrund der Neutralität des Gitters nach außen ein Ladungsausgleich erfolgen muss. Dies geschieht entweder durch die Änderung des Valenzzustandes der B-Seite oder durch die Bildung von Sauerstoffleerstellen, wodurch die Sauerstoffunterstöchiometrie δ steigt [BUC06]. Der thermisch induzierte Transport der Sauerstoffionen durch die Membran erfolgt in drei Schritten. Im ersten Schritt wird molekularer Sauerstoff zur Membranoberfläche

transportiert, der dann durch Oberflächenprozesse in Sauerstoffatome gespalten und durch an der Oberfläche befindliche Elektronen zu Sauerstoffionen reduziert wird:



Im zweiten Schritt werden die Sauerstoffionen durch Leerstellendiffusion durch die Membran transportiert, wobei gleichzeitig in entgegengesetzter Richtung Elektronen transportiert werden. Im dritten Schritt werden die Sauerstoffionen an der Oberfläche der Membran durch Oberflächenprozesse unter Abgabe von Elektronen wieder zu molekularem Sauerstoff oxidiert:



Toleranzfaktor nach GOLDSCHMIDT

Zur Beurteilung der Strukturverzerrung und damit der Stabilität des Perowskiten führte GOLDSCHMIDT den Toleranzfaktor τ ein [GOL26]. Dieser Faktor gibt außerdem Auskunft darüber, ob sich eine perowskitische Struktur in einem Werkstoff ausbildet und über die Eigenschaften des Perowskiten [CHN02], [STO06]. Der Toleranzfaktor ergibt sich aus den mittleren Ionenradien der Kationen und Anionen [GOL26]:

$$\tau = \frac{r_A + r_O}{\sqrt{2} \cdot (r_B + r_O)} \quad (3.5)$$

r_A	Mittlerer Ionenradius der A-Seiten-Kationen
r_B	Mittlerer Ionenradius der B-Seiten-Kationen
r_O	Ionenradius der Sauerstoffionen

Die Berechnung des Toleranzfaktors berücksichtigt die jeweiligen mittleren Ionenradien. Da jedoch zu erwarten ist, dass eine Sauerstoffleerstelle einen größeren Ionenradius aufweist, als ein Sauerstoffion, das sich auf einem Gitterplatz befindet, werden nur Anhaltswerte ermittelt. Durch den Ausbau von Gittersauerstoff wird zudem infolge des Ladungsausgleichs der Valenzzustand der B-Seiten-Kationen gesenkt, was zur Folge hat, dass sich die Ionenradien durch die Aufnahme von Elektronen vergrößern. Die genaue Berechnung des Toleranzfaktors ist daher nur möglich, wenn die Sauerstoffunterstöchiometrie δ , die Größe der Sauerstoffleerstellen und der Valenzzustand der B-Seiten-Kationen bekannt sind. Die Sauerstoffunterstöchiometrie entspricht dabei der Sauerstoffleerstellenkonzentration, die u. a. von der Temperatur und dem herrschenden Sauerstoffpartialdruck abhängig ist.

Wird angenommen, dass die Bindungslängen der Summe der jeweiligen Ionenradien entsprechen, ergibt sich für einen idealen Perowskiten ein Toleranzfaktor von 1 [CHN02]. Das heißt, liegt eine ideale Perowskitstruktur vor, ist das Verhältnis der Bindungslängen $D(A-O)$ zu $D(B-O)$ gleich $\sqrt{2}:1$. Mit zunehmender Verzerrung des Gitters wird der Toleranzfaktor kleiner ($\tau < 1$). Sind die A-Seiten-Kationen zu groß, um die ideale, kubische Struktur zu bilden, nimmt der Toleranzfaktor Werte größer 1 an [STO06]. GOLDSCHMIDT gibt an, dass die meisten idealen Perowskite einen Toleranzfaktor zwischen 0,80 und 0,90 aufweisen [GOL26]. CHEN et al. stellten zudem fest, dass alle bisher bekannten Perowskite einen Toleranzfaktor zwischen 0,75 und 1,00 aufweisen [CHN02]. Es existiert jedoch eine Reihe von komplexen Oxiden mit der allgemeinen Formel ABO_3 , die ebenfalls einen Toleranzfaktor zwischen 0,80 und 0,90 aufweisen, aber dennoch keine Perowskitstruktur besitzen. Dies ist darauf zurückzuführen, dass einerseits die B-Seiten-Kationen zu klein sind und daher BO_4 - und BO_5 -Verbindungen stabiler als BO_6 -Verbindungen sind. Andererseits werden bei zu kleinen A-Seiten-Kationen keine AO_{12} -Verbindungen gebildet. CHEN et al. legten daher sowohl für die A- als auch für die B-Seiten-Kationen empirische Untergrenzen der Ionenradien fest [CHN02]:

- A-Seiten-Kation: $r_{A,\min} = 0,850 \text{ \AA}$
- B-Seiten-Kation: $r_{B,\min} = 0,580 \text{ \AA}$

Des Weiteren sind die BO_6 -Oktaeder eher über Flächen verbunden als über Ecken, wenn die Elektronegativität der B-Seiten-Kationen den Wert 2,0 überschreitet. Dies ist darauf zurückzuführen, dass die effektive elektrostatische Abstoßung zwischen den B-Seiten-Kationen relativ klein ist. Die relativ kleine effektive elektrostatische Abstoßung resultiert aus der kovalenten Bindung zwischen den B-Seiten-Kationen und den Sauerstoffanionen [PAU60]. Der gleiche Effekt kann auftreten, wenn die A-Seiten-Kationen größer als $r_A = 1,2 \text{ \AA}$ sind [CHN02].

Für die Bildung der idealen Perowskitstruktur müssen daher folgende vier Bedingungen erfüllt sein [CHN02]:

1. Bildung von BO_6 -Oktaedern um die B-Seiten-Kationen
2. Bildung von AO_{12} -Polyedern um die A-Seiten-Kationen
3. Alle BO_6 -Oktaeder müssen über Ecken miteinander verbunden sein
4. Verhältnis der Bindungslängen $D(A-O)$ zu $D(B-O)$ muss gleich $\sqrt{2}:1$ sein

Oktaederfaktor nach WU

WU et al. stellten ebenfalls fest, dass eine Reihe von Materialien mit der allgemeinen Formel ABO_3 existiert, die einen Toleranzfaktor von 0,75 bis 1,00 aufweisen, aber keine Perowskitstruktur besitzen. Deshalb führten sie den Oktaederfaktor f_o als einen weiteren Faktor zur Beurteilung der Perowskitstruktur ein [WU04]:

$$f_o = \frac{r_B}{r_O} \quad (3.6)$$

Liegt eine ideale Perowskitstruktur vor, hat der Oktaederfaktor den Wert $f_{o,opt} = 0,425$.

Da eine eindeutige Aussage darüber, ob sich die Perowskitstruktur bildet, nicht allein durch den Toleranzfaktor und den Oktaederfaktor möglich ist, wurden von CHEN et al. zusätzlich drei empirische Kriterien für die Bildung der Perowskitstruktur sowie für die Gitterverzerrung dieser Struktur festgelegt. Diese Kriterien lassen sich mithilfe der Parameter Ionenradius, Elektronegativität (BASANOV-Skala [CHN04]), Wertigkeit der A- und B-Seiten-Kationen sowie der Anzahl der d-Elektronen der äußersten Schale der B-Seiten-Kationen berechnen [CHN02].

Kriterien für die Bildung der Perowskitstruktur nach CHEN

CHEN et al. legten mithilfe von Computersimulationen zwei empirische Faktoren fest anhand derer die Bildung der Perowskitstruktur beurteilt werden kann. Für die Bildung der Perowskitstruktur müssen folgende Kriterien K_1 und K_2 erfüllt sein [CHN02]:

$$K_1 = -0,3701 \cdot r_A - 1,126 \cdot r_B + 0,6849 \cdot \chi_A - 0,2452 \cdot \chi_B - 0,009125 \cdot \frac{Z_B}{Z_A} + 0,1179 \cdot N_d + 0,362 > 0 \quad (3.7)$$

bzw.

$$K_2 = 0,3106 \cdot r_A + 1,718 \cdot r_B - 0,09633 \cdot \chi_A - 0,4449 \cdot \chi_B + 0,02661 \cdot \frac{Z_B}{Z_A} - 0,02245 \cdot N_d - 0,6341 < 0 \quad (3.8)$$

χ_A	Mittlere Elektronegativität der A-Seiten-Kationen (BASANOV)
χ_B	Mittlere Elektronegativität der B-Seiten-Kationen (BASANOV)
Z_A	Mittlere Wertigkeit der A-Seiten-Kationen
Z_B	Mittlere Wertigkeit der B-Seiten-Kationen
N_d	Anzahl der d-Elektronen der äußersten Schale der B-Seiten-Kationen ($N_d = 0$, wenn die B-Seiten-Kationen keine Übergangselemente sind)

Kriterium für die Gitterverzerrung der Perowskitstruktur nach CHEN

CHEN et al. fanden mithilfe von Computersimulationen ein weiteres Kriterium (K_3), das Auskunft über die Gitterverzerrung geben soll [CHN02]:

$$\begin{aligned} K_3 &= 4,259 \cdot r_A + 0,5825 \cdot r_B + 6,644 \cdot \chi_A + 0,4856 \cdot \chi_B + 0,2463 \cdot (z_B - z_A) \\ &= 13,07 - 13,83 \end{aligned} \quad (3.9)$$

Ist das Kriterium K_3 erfüllt, wird die ideale Perowskitstruktur gebildet. Nimmt K_3 Werte außerhalb des angegebenen Bereiches an, ist das Perowskitgitter verzerrt [CHN02].

3.2.2 Herstellungsmethoden

Perowskitische Keramiken können über verschiedene Syntheserouten hergestellt werden. Die Syntheseroute beeinflusst dabei die Morphologie, Struktur und Partikelgröße des herzustellenden Perowskiten. Außerdem kann die Größe und Beschaffenheit der Oberfläche beeinflusst werden [FIE92], [GUN96], [JOH76], [MIL96], [TEJ89], [TWU92].

Die verschiedenen Synthesewege werden in trockenchemische und nasschemische Verfahren unterteilt. Allen Herstellungsmethoden ist gemein, dass den jeweiligen Ausgangsstoffen genügend Energie zugeführt werden muss, um die Perowskitstruktur bilden zu können.

Bei den nasschemischen Methoden sind die Ausgangsstoffe in einer Lösung fein verteilt. Diese Feinverteilung wird meist in einem Zwischenprodukt konserviert. Dieses Zwischenprodukt wird als Ausgangsstoff für die weitere Temperaturbehandlung verwendet. Somit müssen die Kationen nur kleine Diffusionswege im Festkörper zurücklegen, wodurch die Perowskitstruktur leichter gebildet werden kann. In diesen Fällen ist die thermische Energie, die für die Phasenumwandlung erforderlich ist, deutlich geringer als bei trockenchemischen Prozessen. Nachteil der nasschemischen Methoden ist, dass zusätzliche Prozessschritte wie Fest-flüssig-Trennung, sowie das Waschen und Trocknen der Zwischenprodukte notwendig sind, was den Herstellungsprozess arbeitsaufwendiger macht. Daher werden nasschemische Methoden oft nur im Labormaßstab verwendet [ZÜH99]. In Tab. 3.1 sind die gebräuchlichsten Methoden zur Herstellung perowskitischer Materialien in Anlehnung an TEJUCA zusammengefasst [TEJ89].

Tab. 3.1 Überblick über die gebräuchlichsten Methoden zur Perowskitherstellung [TEJ89]

Verfahren	Grundvorgang	
	Physikalisch	Chemisch
trockenchemisch	–	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Keramische Methode
nasschemisch	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Eintrocknen und Kalzinierung ▪ Sprühtrocknung / Sprühpyrolyse ▪ Gefriertrocknung 	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Explosionsmethode ▪ Fällung mit einem Fällungsprodukt ▪ Fällung mit mehreren Fällungsprodukten ▪ Sol-Gel-Verfahren ▪ Pechini-Verfahren

Eintrocknen und Kalzinierung

Die einfachste nasschemische Methode ist das Eintrocknen mit anschließender Kalzinierung. Die Ausgangsstoffe sind hierbei in einer wässrigen Lösung fein verteilt [ARA86], [YAS94]. Die Lösung wird langsam eingetrocknet und anschließend kalziniert. Nachteil dieser diskontinuierlichen Methode ist, dass ohne die Zugabe von Hilfsmitteln die Homogenität der Lösung nicht erhalten werden kann [TEJ89]. Werden der Ausgangslösung jedoch Emulgatoren zugegeben, kann die Lösung stabilisiert werden [LIT96], [TRI95].

Sprühtrocknung / Sprühpyrolyse

Ein weiteres nasschemisches Verfahren zur Herstellung von Perowskiten ist die Sprühtrocknung bzw. Sprühpyrolyse. Homogene Perowskite lassen sich dann zuverlässig herstellen, wenn die Verdampfungsgeschwindigkeit durch die Sprühtrocknung der Ausgangslösung erhöht wird [GAL77], [JOH76], [SON97]. Das Endprodukt der Sprühtrocknung ist ein Granulat, das in einem weiteren Prozessschritt kalziniert wird. Erfolgt die Kalzinierung des Granulates im gleichen Verfahrensschritt wie die Partikelherstellung, wird dies als Sprühpyrolyse bezeichnet [CHE98].

Gefriertrocknung

Die Gefriertrocknung ist ebenfalls eine nasschemische Methode zur Herstellung perowskitischer Materialien. Bei dieser Methode wird die Homogenität der Ausgangslösung am ehesten beibehalten. Dies ist darauf zurückzuführen, dass durch das Versprühen der Ausgangslösung in flüssigen Stickstoff eine Entmischung der Komponenten weitestgehend unterbunden wird. Während des Sprühvorganges sublimiert das in der Lösung vorhandene Wasser unter reduziertem Druck. Das so erhaltene Zwischen-

produkt kann bei vergleichsweise niedrigen Kalzinierungstemperaturen in die perowskitische Phase umgewandelt werden [GON97], [KIR93], [WAC88], [YAS94].

Keramische Methode

Die keramische Methode ist ein trockenchemischer Prozess, der ebenfalls für die Herstellung perowskitischer Materialien geeignet ist. Bei dieser Methode werden die Ausgangsstoffe (meist Oxide oder Karbonate) im stöchiometrischen Verhältnis gemischt und anschließend bei sehr hohen Temperaturen ($> 1000\text{ °C}$) kalziniert [TEJ89]. Allerdings führt die hohe Kalzinierungstemperatur oftmals dazu, dass das Produkt während des Herstellungsprozesses teilweise gesintert wird. Die Kalzinierung erfolgt in einem oder mehreren Schritten, wobei das Zwischenprodukt gemahlen wird, um die spezifische Oberfläche zu erhöhen. BALACHANDRAN et al. sowie TWU et al. versuchten durch eine gezielte Änderung des Herstellungsprozesses eine vollständige Reaktion der Ausgangsstoffe zu erzielen. BALACHANDRAN et al. verbesserten die Umsetzung der Ausgangsstoffe durch eine Nassmahlung der Ausgangsstoffe vor der Kalzinierung [BAL95]. Im Gegensatz dazu kalzinierten TWU et al. die Ausgangsstoffe unter einem erhöhten Sauerstoffpartialdruck [TWU92]. Aufgrund des Zusammensinterns der Teilchen während der Kalzinierung weisen die mittels keramischer Methode hergestellten Perowskite meist eine sehr kleine spezifische Oberfläche auf. Wird das Endprodukt anschließend gemahlen, kann die spezifische Oberfläche deutlich erhöht werden. Der Mahlprozess birgt jedoch die Gefahr, dass das Produkt durch den Abrieb der Mahlkörper verunreinigt wird [ZÜH99].

Explosionsmethode

Bei der Explosionsmethode wird der Ausgangslösung oder dem Zwischenprodukt ein Hilfsmittel zugegeben, dessen explosive Eigenschaft während des Herstellungsprozesses zur Vergrößerung der spezifischen Oberfläche des Endproduktes genutzt wird. Das heißt, während des Trocknungsprozesses tritt bei dieser Methode eine spontane Explosion auf. Infolge der Vergrößerung der spezifischen Oberfläche des Zwischenproduktes kann die Kalzinierungstemperatur verringert werden [WAC88].

Fällung

Die Fällung ist ein typisches nasschemisches Verfahren, bei dem mit geringem apparativem Aufwand aus den entsprechenden Ausgangsstoffen Zwischenprodukte gefällt werden. Als Zwischenprodukte entstehen meist Hydroxide, Karbonate oder andere schwer bzw. nicht lösliche Verbindungen [BAI94], [GUN96], [MCC90], [MEY93], [NIT85], [NIT88], [SCN95], [WAC88]. Für den eigentlichen Fällungsprozess sind Fällungshilfsmittel notwendig. Die Fällungsprodukte werden nach der vollständigen Reaktion abgetrennt, gewaschen und getrocknet. Die Art und Menge des Fällungsmittels, die Konzentration und der pH-Wert der Ausgangslösung sowie die Alterungszeit des Zwischenproduktes nach der Fällung haben Einfluss auf die Eigenschaften des Fällungsproduktes [ZÜH99]. Es werden zwei Fällungsreaktionen unterschieden. Zum einen ist es möglich, die Kationen in einem Fällungsprodukt auszufällen [GON97]. Zum anderen können die Kationen in mindestens zwei Zwischenprodukten ausgefällt werden (Mischfällung). Vorteil der Fällungsreaktion mit nur einem Fällungsprodukt ist, dass eine sehr homogene Verteilung der Ausgangsstoffe auf atomarer Ebene vorliegt und sich die perowskitische Phase während der Kalzinierung leichter bilden kann. Nachteilig ist jedoch, dass es schwierig ist, für die herzustellenden Perowskite Ausgangsstoffe zu finden, die die gewünschte Stöchiometrie aufweisen. Bei der Fällung mehrerer Zwischenprodukte gestaltet sich das Beibehalten der Homogenität des Mischfällungsproduktes zum Teil sehr schwierig [ZÜH99].

Sol-Gel-Verfahren

Das Sol-Gel-Verfahren ist ein weiteres nasschemisches Verfahren. Bei diesem Verfahren werden oftmals als Ausgangsstoffe die entsprechenden Nitrate in wässriger Lösung verwendet. Diese Lösungen werden anschließend mit organischen Säuren (Zitronen-, Propion- oder Polyacrylsäure) vermischt und auf ca. 150 °C erhitzt, wobei sich eine gelartige Phase bildet [ELB95], [TAG93], [THA88]. Die Gelbildung ist allerdings kaum kontrollierbar [ZÜH99]. Das entstandene Gel wird in einem weiteren Prozessschritt kalzinert, wobei die perowskitische Phase gebildet wird.

Pechini-Verfahren

Das Pechini-Verfahren ist ebenfalls ein nasschemisches Verfahren zur Herstellung perowskitischer Materialien. Bei diesem Verfahren werden zuerst die entsprechenden

Nitratlösungen stöchiometrisch gemischt. Diese Ausgangslösung wird anschließend mit Zitronensäure versetzt, wodurch die vorhandenen Kationen komplexiert werden. Als Zwischenprodukte entstehen sogenannte Citratkomplexe. Durch Zugabe von Ethylenglykol setzt die Veresterung der Citratkomplexe ein. Im nächsten Prozessschritt wird die entstandene Lösung durch Erhitzen aufkonzentriert. Gleichzeitig setzt die Polyesterbildung ein, wodurch ein fester Schaum entsteht, der abschließend kalziniert wird [GAK07], [PEC67].

Allen Herstellungsmethoden ist gemein, dass die Kalzinierungstemperatur und Kalzinierungsdauer auf das jeweilige Material abgestimmt sein muss. Ist die Kalzinierungstemperatur zu gering oder die Kalzinierungsdauer zu kurz, können neben der gewünschten perowskitischen Phase Fremdphasen im Endprodukt vorhanden sein [WAC88].

3.2.3 Thermochemische Eigenschaften

Die thermodynamischen Eigenschaften perowskitischer Materialien wie das thermochemische Ausdehnungsverhalten, die Sauerstoffstöchiometrie und deren Änderung sowie das Korrosionsverhalten sind wichtige Faktoren, die die Eignung des jeweiligen Materials für die Anwendung in Oxyfuel-Kraftwerken maßgeblich beeinflussen. Daher ist es wichtig, potenzielle Membranwerkstoffe hinsichtlich der genannten Eigenschaften systematisch zu charakterisieren.

Thermochemisches Ausdehnungsverhalten

Sauerstoffionen leitende Perowskite $A'_{1-x-y} A''_x B'_{1-y} B''_y O_{3-\delta}$ zeigen im Allgemeinen einen nichtlinearen Verlauf des Ausdehnungskoeffizienten in Abhängigkeit von der Temperatur [TAI95a], [TAK03], [ZHU06]. Einige dieser Perowskite insbesondere $LaCoO_{3-\delta}$, $EuCoO_{3-\delta}$ und $YCoO_{3-\delta}$ weisen einen sigmoidalen Kurvenverlauf des Ausdehnungskoeffizienten auf [UHL04]. Im Gegensatz dazu ist der Kurvenverlauf verschiedener Perowskite der Reihe $Ln_{1-x}Sr_xCo_{1-y}Fe_yO_{3-\delta}$ ($Ln =$ Praseodym, Neodym, Gadolinium) bis ca. 800 °C linear. Oberhalb von 800 °C ist ein spontaner Anstieg im Ausdehnungskoeffizienten zu beobachten [TAK03]. Barium und Eisen dotierte Strontiumkobaltite ($Ba_{1-x}Sr_xCo_{1-y}Fe_yO_{3-\delta}$) weisen unterhalb von 500 °C bis 600 °C einen linearen Verlauf des Ausdehnungskoeffizienten auf. Oberhalb von 500 °C bis 650 °C ist auch bei diesen Materialien ein spontaner Anstieg im Ausdehnungskoeffizienten zu

beobachten [ZHU06]. Der starke Anstieg im Ausdehnungskoeffizienten bei höheren Temperaturen ist auf den Ausbau von Sauerstoff aus dem Perowskitgitter zurückzuführen. Die durch den Ausbau von Sauerstoff erzeugten Sauerstoffleerstellen sind größer als Sauerstoffgitterplätze. Daher wird das Elementarzellvolumen vergrößert, was sich in der Dehnung des Perowskitgitters äußert. Infolge des Sauerstoffausbaus muss zur Erhaltung der Ladungsneutralität zusätzlich der Valenzzustand der B-Seiten-Kationen gesenkt werden. Die Reduzierung des Valenzzustandes hat zur Folge, dass sich die Ionenradien der B-Seiten-Kationen vergrößern [TAI95a], [TAK03], [UHL04]. Somit kommt es zu einer weiteren Dehnung des Perowskitgitters. Die thermische Dehnung wird daher von der chemischen Dehnung überlagert. Das heißt, Sauerstoffionen leitende Perowskite weisen ein thermochemisches Ausdehnungsverhalten auf. ZHU et al. stellten fest, dass der spontane Anstieg des Ausdehnungskoeffizienten sehr stark von der chemischen Zusammensetzung des Perowskiten abhängig ist [ZHU06]. VENTE et al. stellten fest, dass der Ausdehnungskoeffizient Sauerstoffionen leitender Perowskite zudem stark von der sie umgebenden Gasatmosphäre abhängig ist [VEN06a].

ULLMANN et al. untersuchten das thermische Ausdehnungsverhalten verschiedener Zusammensetzungen der Materialreihe $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_{3-\delta}$. Der Ausdehnungskoeffizient dieser Materialien steigt mit sinkendem Lanthangehalt im Perowskitgitter [ULL00].

Das thermische Ausdehnungsverhalten der Materialreihe $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{3-\delta}$ wurde von PETRIC et al. und ULLMANN et al. systematisch untersucht. Sie stellten fest, dass bei gleicher chemischer Zusammensetzung der B-Seite und steigendem Lanthangehalt auf der A-Seite der thermische Ausdehnungskoeffizient sinkt [PER00], [ULL00]. TAI et al. zeigten jedoch, dass der thermische Ausdehnungskoeffizient der Materialreihe $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{0,2}\text{Fe}_{0,8}\text{O}_{3-\delta}$ nur gering vom Lanthangehalt abhängig ist [TAI95b]. Wird die chemische Zusammensetzung der A-Seite konstant gehalten und die chemische Zusammensetzung der B-Seite in $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{3-\delta}$ bzw. $\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{3-\delta}$ variiert, stellten PETRIC et al. sowie ULLMANN et al. fest, dass mit steigendem Eisengehalt auch der thermische Ausdehnungskoeffizient steigt [PER00], [ULL00]. PETRIC et al. untersuchten außerdem die Materialreihe $\text{La}_{0,3}\text{Sr}_{0,7}\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{3-\delta}$ mit $y = 0,1 - 0,9$. Hier ist jedoch kein eindeutiger Zusammenhang zwischen Eisengehalt und thermischem Ausdehnungskoeffizienten festzustellen.

KOSTOGLLOUDIS et al. untersuchten das thermische Ausdehnungsverhalten verschiedener A-Seiten-unterstöchiometrischer Perowskite $\text{La}_{0,6-\psi}\text{Sr}_{0,4}\text{Co}_{0,2}\text{Fe}_{0,8}\text{O}_{3-\delta}$ und $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4-\psi}\text{Co}_{0,2}\text{Fe}_{0,8}\text{O}_{3-\delta}$ mit $\psi = 0 - 0,2$. Bei den Materialien $\text{La}_{0,6-\psi}\text{Sr}_{0,4}\text{Co}_{0,2}\text{Fe}_{0,8}\text{O}_{3-\delta}$

ist kein linearer Zusammenhang zwischen der A-Seiten-Unterstöchiometrie des Elementes A' und dem thermischen Ausdehnungsverhalten erkennbar. Die Ergebnisse zeigen jedoch, dass die A-Seiten-Unterstöchiometrie des Elementes A' teilweise den Ausdehnungskoeffizienten beeinflussen. Im Gegensatz dazu ist ein linearer Zusammenhang zwischen der A-Seiten-Unterstöchiometrie des Elementes A'' und dem thermischen Ausdehnungskoeffizienten bei den Materialien $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4-y}\text{Co}_{0,2}\text{Fe}_{0,8}\text{O}_{3-\delta}$ erkennbar. Hier sinkt der thermische Ausdehnungskoeffizient mit steigender A-Seiten-Unterstöchiometrie des Elementes A'' [KOS99].

TAKEDA et al. untersuchten verschiedene Materialien der Reihe $\text{Pr}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{3-\delta}$ mit $x = 0,2 - 0,3$ und $y = 0,2 - 0,8$ [TAK03]. Die Ergebnisse zeigen, dass der thermische Ausdehnungskoeffizient mit steigendem Eisengehalt sinkt. Wird der Praseodymgehalt auf der A-Seite erhöht und die chemische Zusammensetzung der B-Seite konstant gehalten ($\text{Pr}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{0,2}\text{Fe}_{0,8}\text{O}_{3-\delta}$ mit $x = 0,2 - 0,3$), sinkt der thermische Ausdehnungskoeffizient [TAK03]. Diese Ergebnisse wurden von FTIKOS et al. bestätigt. Sie untersuchten das thermische Ausdehnungsverhalten von $\text{Pr}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{0,2}\text{Fe}_{0,8}\text{O}_{3-\delta}$ mit $x = 0,1 - 0,5$ [FTI00].

Das thermische Ausdehnungsverhalten der Materialreihe $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{3-\delta}$ mit $x = 0,2 - 0,3$ und $y = 0,2 - 0,8$ wurde ebenfalls von TAKEDA et al. untersucht. Im Gegensatz zu den Materialien der Reihe $\text{Pr}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{0,2}\text{Fe}_{0,8}\text{O}_{3-\delta}$ steigt der thermische Ausdehnungskoeffizient der Materialien $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{0,2}\text{Fe}_{0,8}\text{O}_{3-\delta}$, wenn der Neodymgehalt von 20 mol% auf 30 mol% erhöht wird [TAK03].

ZHU et al. untersuchten das thermische Ausdehnungsverhalten verschiedener Perowskite der Reihe $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{3-\delta}$. Sie stellten fest, dass der thermische Ausdehnungskoeffizient vom Bariumgehalt abhängig ist. Für die Materialreihe $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$ mit $x = 0,4 - 0,9$ konnte jedoch kein linearer Zusammenhang zwischen dem Bariumgehalt und dem Anstieg des thermischen Ausdehnungskoeffizienten festgestellt werden. ZHU et al. betrachteten außerdem den Einfluss der chemischen Zusammensetzung der B-Seite. Sie stellten fest, dass das thermische Ausdehnungsverhalten der Materialreihe $\text{Ba}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{3-\delta}$ mit $y = 0,2 - 0,8$ abhängig vom Eisengehalt ist. Mit steigendem Eisengehalt im Perowskitgitter nimmt der thermische Ausdehnungskoeffizient im Gegensatz zu den Materialien $\text{Pr}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{3-\delta}$ zu. Eine Ausnahme bildet das Material $\text{Ba}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{Co}_{0,6}\text{Fe}_{0,4}\text{O}_{3-\delta}$: Bei diesem Material ist der thermische Ausdehnungskoeffizient kleiner.

In Tab. 3.2 sind die Literaturwerte des thermischen Ausdehnungskoeffizienten verschiedener Sauerstoffionen leitender Perowskite zusammengefasst. Die teils sehr widersprüchlichen Angaben sind darauf zurückzuführen, dass unterschiedliche Bezugstemperaturen und unterschiedliche Temperaturbereiche betrachtet wurden.

Tab. 3.2 Thermochemischer Ausdehnungskoeffizient verschiedener Sauerstoffionen leitender Perowskite (gemessen in Luft)

Material	$\alpha_{\text{techn}} / 10^{-6} \text{ K}^{-1}$	$\vartheta / ^\circ\text{C}$	Literatur
$\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_{3-\delta}$, $x = 0,2 - 0,9$	18,5 – 26,0	30 – 1000	[PER00] [ULL00]
$\text{La}_{0,3}\text{Sr}_{0,7}\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{3-\delta}$, $y = 0,1 - 0,9$	19,2 – 24,8	30 – 1000	[PER00]
$\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{Co}_{0,1}\text{Fe}_{0,9}\text{O}_{3-\delta}$	13,9	30 – 1000	[ULL00]
$\text{La}_{0,2}\text{Sr}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{Fe}_{0,8}\text{O}_{3-\delta}$	15,9	100 – 500	[SWI08]
	32,8	600 – 800	[SWI08]
$\text{La}_{0,3}\text{Sr}_{0,7}\text{Co}_{0,2}\text{Fe}_{0,8}\text{O}_{3-\delta}$	27,1	30 – 1000	[PER00]
$\text{La}_{0,4}\text{Sr}_{0,6}\text{Co}_{0,2}\text{Fe}_{0,8}\text{O}_{3-\delta}$	13,7	100 – 500	[SWI08]
	26,2	600 – 800	[SWI08]
$\text{La}_{0,4}\text{Sr}_{0,4}\text{Co}_{0,2}\text{Fe}_{0,8}\text{O}_{3-\delta}$	14,5	700	[KOS99]
	19,5	1000	[KOS99]
$\text{La}_{0,5}\text{Sr}_{0,4}\text{Co}_{0,2}\text{Fe}_{0,8}\text{O}_{3-\delta}$	14,5	700	[KOS99]
	18,8	1000	[KOS99]
$\text{La}_{0,55}\text{Sr}_{0,4}\text{Co}_{0,2}\text{Fe}_{0,8}\text{O}_{3-\delta}$	14,3	700	[KOS99]
	18,5	1000	[KOS99]
$\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,2}\text{Co}_{0,2}\text{Fe}_{0,8}\text{O}_{3-\delta}$	13,8	700	[KOS99]
	16,8	1000	[KOS99]
$\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,3}\text{Co}_{0,2}\text{Fe}_{0,8}\text{O}_{3-\delta}$	14,2	700	[KOS99]
	17,2	1000	[KOS99]
$\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,35}\text{Co}_{0,2}\text{Fe}_{0,8}\text{O}_{3-\delta}$	14,5	700	[KOS99]
	18,1	1000	[KOS99]
$\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{Co}_{0,2}\text{Fe}_{0,8}\text{O}_{3-\delta}$	17,5	30 – 1000	[PER00] [ULL00]
	15,8	700	[KOS99]
	19,9	1000	[KOS99]
$\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{Co}_{0,2}\text{Fe}_{0,8}\text{O}_{3-\delta}$	16,0	30 – 1000	[PER00]
$\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{Co}_{0,2}\text{Fe}_{0,8}\text{O}_{3-\delta}$	14,8	30 – 1000	[PER00] [ULL00]
$\text{Pr}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{3-\delta}$, $y = 0,2 - 0,8$	13,8 – 18,0	25 – 1000	[TAK03]
$\text{Pr}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{3-\delta}$, $y = 0,2 - 0,8$	15,5 – 18,2	25 – 1000	[TAK03]
$\text{Pr}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{0,2}\text{Fe}_{0,8}\text{O}_{3-\delta}$, $x = 0,1 - 0,5$	13,8 – 15,7	700	[FTI00]
$\text{Pr}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{Co}_{0,2}\text{Fe}_{0,8}\text{O}_{3-\delta}$	12,8	30 – 1000	[ULL00]
$\text{Nd}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{3-\delta}$, $y = 0,2 - 0,8$	14,5 – 19,0	25 – 1000	[TAK03]
$\text{Nd}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{3-\delta}$, $y = 0,2 - 0,8$	13,5 – 19,0	25 – 1000	[TAK03]
$\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$, $x = 0,4 - 0,9$	19,0 – 22,1	25 – 850	[ZHU06]
$\text{Ba}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{3-\delta}$, $y = 0,2 - 0,8$	18,8 – 22,8	25 – 850	[ZHU06]
$\text{Ba}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{Co}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$	19,1	25 – 850	[ZHU06]
	16,0	20 – 600	[YAG06]
	31,0	600 – 1100	[YAG06]

Sauerstoffstöchiometrie

Die in dieser Arbeit untersuchten Perowskite weisen zum Teil auch bei Raumtemperatur eine Sauerstoffunterstöchiometrie auf. Die Sauerstoffstöchiometrie $3-\delta$ eines Perowskiten kann bei Raumtemperatur mithilfe folgender Methoden bestimmt werden:

- Iodometrische Titration [KAR02], [MIN00], [MIN05], [MIZ91], [NAD63], [PRA04], [STE96]
- Coulometrische Titration [KAR02], [MAR89], [MIZ91], [YOO07],
- Cerimetrische Titration [KAR02]
- Volumetrische Titration [CON89], [LIU02]
- Thermische Zersetzung in reduzierender Atmosphäre [KAR02], [MIN05], [MIZ91], [PRA04], [SIT02], [VAS98], [YAN02]
- Röntgenstrukturanalyse mit Rietveldanalyse [BOU06]

SITTE et al. untersuchten die Sauerstoffstöchiometrie verschiedener Lanthan dotierter Strontiumkobaltite $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_{3-\delta}$ ($x = 0,4 - 0,6$) bei Raumtemperatur mittels thermischer Zersetzung in 1 vol% Wasserstoff in Argon bei 900 °C (24 h). Die Materialien wurden vor der Analyse in unterschiedlichen Sauerstoffpartialdrücken ($p(\text{O}_2) = 1 \cdot 10^{-4}$ bar – $1,9 \cdot 10^{-2}$ bar) ausgelagert. Die Untersuchungen haben gezeigt, dass die Sauerstoffstöchiometrie vom Sauerstoffpartialdruck abhängig ist. Mit sinkendem Sauerstoffpartialdruck sinkt auch die Sauerstoffstöchiometrie bei Raumtemperatur [SIT02].

STEVENSON et al. untersuchten die Materialreihe $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{3-\delta}$ mit $x = 0,4 - 0,8$ und $y = 0,2 - 0,8$ systematisch. Die Sauerstoffstöchiometrie bei Raumtemperatur in Luft wurde hier mittels Iodometrie ermittelt. Sie stellten fest, dass die Sauerstoffstöchiometrie stark von der chemischen Zusammensetzung abhängig ist. Mit steigendem Lanthangehalt im Perowskitgitter sinkt die Sauerstoffunterstöchiometrie bei Raumtemperatur. Diese Tendenz wurde für verschiedene Zusammensetzungen der B-Seite des Perowskiten festgestellt [STE96]. PRADO et al. untersuchten ebenfalls die Materialreihe $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$ ($x = 0,6 - 1,0$). Sie stellten fest, dass die Sauerstoffunterstöchiometrie der untersuchten Perowskite mit steigendem Lanthangehalt abnimmt. Das bedeutet, die Dotierung des Perowskiten mit Lanthan behindert den Ausbau von Sauerstoff. Weiterhin stellten sie fest, dass bei geringen Lanthangehalten die Bildung der Brownmilleritstruktur bei hohen Temperaturen begünstigt wird. Die Brownmilleritstruktur ist stabiler als die Perowskitstruktur, wenn die Sauerstoffstöchiometrie $\leq 2,5$ ist.

Diese niedrige Sauerstoffstöchiometrie ist nur erreichbar, wenn kaum Lanthan im Perowskitgitter vorhanden ist [PRA04]. MINESHIGE et al. ermittelten die Sauerstoffstöchiometrie von $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{Co}_{0,2}\text{Fe}_{0,8}\text{O}_{3-\delta}$ mittels thermischer Zersetzung in stark reduzierender Atmosphäre und mittels Iodometrie [MIN05]. Experimentell wurde eine relativ geringe Sauerstoffunterstöchiometrie von 0,026 bzw. 0,034 ermittelt. Die Abweichungen sind auf die unterschiedlichen Analysemethoden zurückzuführen. Im Gegensatz zu den Ergebnissen von MINESHIGE gehen HARTLEY et al. und STEVENSON et al. davon aus, dass dieser Perowskit bei Raumtemperatur keine Sauerstoffunterstöchiometrie aufweist [HAR00], [STE96].

MINESHIGE et al. untersuchten zusätzlich A-Seiten-unterstöchiometrische Perowskite der Reihe $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4-\psi}\text{Co}_{0,2}\text{Fe}_{0,8}\text{O}_{3-\delta}$ mit $\psi = 0,010 - 0,025$. Die Sauerstoffstöchiometrie wurde mittels thermischer Zersetzung und Iodometrie ermittelt. Auch hier wurden mit beiden Methoden abweichende Ergebnisse erzielt. Anhand der Ergebnisse ist jedoch erkennbar, dass die Sauerstoffunterstöchiometrie mit steigender A-Seiten-Unterstöchiometrie zunimmt [MIN05].

STEVENSON et al. untersuchten auch die Sauerstoffstöchiometrie der Materialreihe $\text{La}_{1-x}\text{Ba}_x\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{3-\delta}$ mit $x = 0,4 - 0,8$ und $y = 0,2 - 0,8$ mittels Iodometrie. Auch hier nimmt die Sauerstoffunterstöchiometrie mit steigendem Lanthangehalt ab [STE96].

YANG et al. bestimmten die Sauerstoffstöchiometrie von $\text{Ba}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{Co}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$ durch thermische Zersetzung in 5 vol% Wasserstoff in Argon bei 900 °C (3 h). Dieses Material weist in Luft bei Raumtemperatur eine hohe Sauerstoffunterstöchiometrie auf ($\delta = 0,21$) [YAN02]. BOUMMEESTER et al. untersuchten ebenfalls die Sauerstoffstöchiometrie dieses Materials. Sie stellten fest, dass dieser Perowskit auch bei Raumtemperatur eine Sauerstoffstöchiometrie von 2,48 aufweisen kann, wenn der Sauerstoffpartialdruck sehr klein ist ($p(\text{O}_2) = 6 \cdot 10^{-6}$ bar). Dieser Wert liegt unterhalb der theoretischen Stabilitätsgrenze eines Perowskiten ($3-\delta \geq 2,5$). Ist die Sauerstoffstöchiometrie kleiner als 2,5, bildet sich bevorzugt die Brownmilleritstruktur, die geordnete Sauerstofflücken aufweist. Geordnete Sauerstofflücken führen dazu, dass der Sauerstofffluss durch das Material behindert wird. BOUMMEESTER et al. gehen davon aus, dass bei diesem Material keine Phasenumwandlung erfolgt, da die A-Seite des Perowskiten dotiert ist. Die Dotierung mit größeren Kationen (Ba^{2+}) scheint die Phasenumwandlung zu unterbinden [BOU06]. BUCHER et al. stellten ebenfalls fest, dass die Sauerstoffstöchiometrie unterhalb von 2,5 liegen kann, ohne dass sich die Brownmilleritstruktur bildet [BUC08]. Bei einer Temperatur von 1000 °C und einem

Sauerstoffpartialdruck von $6 \cdot 10^{-6}$ bar bestimmten BOUWMEESTER et al. eine Sauerstoffstöchiometrie von 2,18. Dieser Wert liegt nahe der Stabilitätsgrenze dieses Materials [BOU06]. YANG et al. geben eine Sauerstoffstöchiometrie von 2,74 in Luft bei 700 °C an [YAN02]. VENTE et al. und BUCHER et al. ermittelten bei gleicher Temperatur und Gasatmosphäre einen Wert von 2,32 [VEN06b] bzw. 2,54 [BUC08].

Die in der Literatur angegebene Sauerstoffstöchiometrie für verschiedenste Perowskite ist in Tab. 3.3 zusammengefasst. Die experimentell ermittelten Werte variieren zum Teil sehr stark, auch wenn unter gleichen oder ähnlichen Bedingungen gemessen wurde. Dies ist auf die verschiedenen Methoden und deren Messfehler zurückzuführen. Aussagen darüber, ob ein Material für den Einsatz in Oxyfuel-Kraftwerken geeignet ist, können auf Grundlage der Sauerstoffstöchiometrie nicht getroffen werden. Hierfür müssen die im Folgenden angesprochenen Materialeigenschaften untersucht werden.

Tab. 3.3 Sauerstoffstöchiometrie verschiedener Sauerstoffionen leitender Perowskite bei Raumtemperatur (Vorbehandlung variiert)

Material	$3-\delta$	Methode	Literatur
$\text{La}_{0,4}\text{Sr}_{0,6}\text{CoO}_{3-\delta}$	2,925 – 2,990	Therm. Zersetzung	[SIT02]
$\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{CoO}_{3-\delta}$	2,965 – 2,975	Therm. Zersetzung	[SIT02]
$\text{La}_{0,2}\text{Sr}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{Fe}_{0,8}\text{O}_{3-\delta}$	2,960	Iodometrie	[STE96]
$\text{La}_{0,3}\text{Sr}_{0,7}\text{Co}_{0,2}\text{Fe}_{0,8}\text{O}_{3-\delta}$	2,910	Iodometrie	[MIN00]
$\text{La}_{0,4}\text{Sr}_{0,6}\text{Co}_{0,2}\text{Fe}_{0,8}\text{O}_{3-\delta}$	2,920	Iodometrie	[MIN00]
	2,980	Iodometrie	[STE96]
$\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,375}\text{Co}_{0,2}\text{Fe}_{0,8}\text{O}_{3-\delta}$	2,937	Therm. Zersetzung	[MIN05]
	2,930	Iodometrie	[MIN05]
$\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,39}\text{Co}_{0,2}\text{Fe}_{0,8}\text{O}_{3-\delta}$	2,961	Therm. Zersetzung	[MIN05]
	2,957	Iodometrie	[MIN05]
$\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{Co}_{0,2}\text{Fe}_{0,8}\text{O}_{3-\delta}$	3,000	Iodometrie	[STE96]
$\text{SrCo}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$	2,750	Therm. Zersetzung	[PRA04]
$\text{La}_{0,1}\text{Sr}_{0,9}\text{Co}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$	2,790	Therm. Zersetzung	[PRA04]
$\text{La}_{0,2}\text{Sr}_{0,8}\text{Co}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$	2,810	Therm. Zersetzung	[PRA04]
	2,830	Iodometrie	[STE96]
$\text{La}_{0,3}\text{Sr}_{0,7}\text{Co}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$	2,840	Therm. Zersetzung	[PRA04]
$\text{La}_{0,4}\text{Sr}_{0,6}\text{Co}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$	2,840	Therm. Zersetzung	[PRA04]
	2,960	Iodometrie	[STE96]
$\text{La}_{0,2}\text{Ba}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{Fe}_{0,8}\text{O}_{3-\delta}$	2,750	Iodometrie	[STE96]
$\text{La}_{0,4}\text{Ba}_{0,6}\text{Co}_{0,2}\text{Fe}_{0,8}\text{O}_{3-\delta}$	2,910	Iodometrie	[STE96]
$\text{La}_{0,2}\text{Ba}_{0,8}\text{Co}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$	2,640	Iodometrie	[STE96]
$\text{La}_{0,4}\text{Ba}_{0,6}\text{Co}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$	2,870	Iodometrie	[STE96]
$\text{Ba}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{Co}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$	2,790	Therm. Zersetzung	[YAN02]
	2,480	Rietveldanalyse	[BOU06]

Änderung der Sauerstoffunterstöchiometrie

Sauerstoffionen leitende Perowskite $A'_{1-x-y} A''_x B'_{1-y} B''_y O_{3-\delta}$ bauen bei Temperaturen oberhalb von ca. 400 °C Sauerstoff aus dem Gitter aus, wodurch Sauerstoffleerstellen erzeugt werden. Die Temperatur, bei der der Ausbau des Gittersauerstoffs beginnt und wie viel Sauerstoff ausgebaut wird, ist sehr stark von der chemischen Zusammensetzung des Perowskiten abhängig [STE96], [TAI95b], [ZHA90]. TAI et al. untersuchten die Änderung der Sauerstoffunterstöchiometrie verschiedener Materialien der Reihe $La_{1-x}Sr_xCo_{0,2}Fe_{0,8}O_{3-\delta}$. Diese Untersuchungen zeigen, dass die Temperatur, bei der der Sauerstoffausbau aus dem Gitter beginnt, mit sinkendem Lanthangehalt sinkt. Des Weiteren ist an den Ergebnissen erkennbar, dass der Betrag des Sauerstoffausbaus mit sinkendem Lanthangehalt und der Temperatur zunimmt [TAI95b]. Die Dotierung mit Lanthan hat zur Folge, dass mit steigendem Lanthangehalt der Ausbau von Gittersauerstoff behindert wird [PRA04]. ZHANG et al. stellten zudem fest, dass der Betrag des Sauerstoffausbaus vor allem von der chemischen Zusammensetzung der A-Seite des Perowskiten abhängig ist. Die chemische Zusammensetzung der B-Seite hat nur einen geringen Einfluss auf den Betrag des ausgebauten Sauerstoffs [ZHA90].

Korrosionsverhalten

Die thermochemische Stabilität, das heißt die Korrosionsbeständigkeit, perowskitischer Materialien ist sehr stark von der chemischen Zusammensetzung des Perowskiten abhängig [CEN05]. Werden Sauerstoffionen leitende Perowskite aggressiven Gasen, die z. B. CO_2 und/oder Wasserdampf enthalten, ausgesetzt, kann es zur Korrosion dieser Materialien kommen. Dabei reagiert das Membranmaterial mit einzelnen oder mehreren Gaskomponenten und bildet an der Probenoberfläche Sekundärphasen. Diese Sekundärphasen führen dazu, dass der Sauerstofffluss durch die Membran gehemmt wird bzw. ganz zum Erliegen kommt. Infolge der Bildung von Sekundärphasen kann die Membran teilweise oder auch vollständig zerstört werden. Bei Dünnschichtmembranen ist zu erwarten, dass sich die Gas trennende Schicht infolge der Korrosion schneller verbraucht. Dies kann die vollständige Zerstörung der Dünnschichtmembranen zur Folge haben.

CHEN et al. zeigten, dass perowskitische Membranmaterialien wie $Sr_{0,95}Co_{0,8}Fe_{0,2}O_{3-\delta}$ vor allem dann Korrosionserscheinungen aufweisen, wenn sowohl CO_2 als auch Wasserdampf in der Gasatmosphäre vorhanden sind. Die Degradation des Membran-

materials ist deutlich größer, wenn ein Sauerstoffpartialdruckgradient vorhanden ist und die Betriebstemperatur unterhalb einer materialabhängigen kritischen Temperatur liegt. Die Erhöhung der Betriebstemperatur kann demnach die Bildung von Sekundärphasen hemmen bzw. dazu führen, dass bei niedrigeren Temperaturen gebildete Sekundärphasen zersetzt werden [CEN05].

Liegen sowohl CO_2 als auch Wasserdampf vor, können diese beiden Substanzen in der Gasphase miteinander reagieren. Theoretische Betrachtungen von MERZ gehen davon aus, dass das CO_2 mit Wasser bzw. Hydroxidionen zu Kohlensäure bzw. Bikarbonaten reagiert [MER90]:



bzw.



JÖNSSON et al., MERZ et al. sowie NGUYEN et al. stellten jedoch fest, dass die Bildung von Kohlensäure in der Gasphase nicht stattfindet [JÖN77], [MER90], [NGU84]. Es werden vielmehr sogenannte planare H_2O – CO_2 -van-der-Waals-Komplexe gebildet [DAM89], [JÖN75], [JÖN77], [NGU84], [PET84], [ZAN94]. Planare H_2O – CO_2 -van-der-Waals-Komplexe sind keine chemischen Verbindungen, sondern können als Agglomerate von Wasser- und CO_2 -Molekülen verstanden werden, deren Bindung rein auf van-der-Waals-Kräften beruht. Die H_2O – CO_2 -van-der-Waals-Komplexe reagieren mit Oxiden zu Bikarbonaten [HEN98]. Das bedeutet, die Bildung von Karbonaten in feuchter Atmosphäre als Sekundärphasen geschieht nicht infolge der Reaktion eines Oxides (z. B. eines Perowskiten) mit Kohlensäure. HENDERSON stellte fest, dass auf TiO_2 -Oberflächen bevorzugt dort Bikarbonate gebildet werden, wo Sauerstoffleerstellen vorhanden sind [HEN98]. Die Bildung von Bikarbonaten ist ebenfalls auf perowskitischen Membranoberflächen zu finden. Auch hier werden die Bikarbonate bevorzugt an Stellen gebildet, an denen Sauerstoffleerstellen vorhanden sind [CEN05]. Dies lässt darauf schließen, dass vor allem solche Perowskite in CO_2 - und wasserdampfhaltiger Atmosphäre korrodieren, die viel Sauerstoff aus dem Gitter ausbauen. Des Weiteren ist bekannt, dass auf der Sweepseite einer Membran infolge des Sauerstoffpartialdruckgradienten mehr Sauerstoffleerstellen vorhanden sind als auf der Feedseite der Membran. Damit kann angenommen werden, dass die Sweepseite der Membran anfälliger für Korrosion ist als die Feedseite.

BENSON et al. stellten fest, dass $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{Co}_{0,2}\text{Fe}_{0,8}\text{O}_{3-\delta}$ kaum Degradation aufweist, wenn das Material weniger als 168 h in $\text{H}_2\text{O}/\text{CO}_2/\text{O}_2$ (2:1:1) ausgelagert wird [BEN99]. CHENG et al. stellten fest, dass die Reaktion von CO_2 mit Membranmaterialien der Reihe $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$ mit steigender Temperatur zunimmt, wenn kein Sauerstoff in der Gasatmosphäre vorhanden ist. Werden solche Perowskite in CO_2 -haltiger Atmosphäre bei höheren Temperaturen ausgelagert, bilden sich auf den Probenoberflächen Mischkarbonate wie $\text{Ba}_{0,4}\text{Sr}_{0,6}\text{CO}_3$. Die Degradation nimmt auch bei dieser Materialreihe deutlich zu, wenn sich sowohl CO_2 als auch Wasserdampf in der Gasatmosphäre befinden [CHG08]. WAINDICH et al. stellten ebenfalls fest, dass sich bei einer Auslagerung in 9 vol% CO_2 in synthetischer Luft auf der Oberfläche des Materials $\text{Ba}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{Co}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$ Mischkarbonate bilden [WAI09].

3.3 Grundlagen des Sinterns

Unter Sintern wird ein Wärmebehandlungsverfahren verstanden, bei dem ein loses oder durch Pressen vorverdichtetes Pulveraufwerk (Grünkörper) weiter verdichtet wird. Weiterhin werden unter dem Begriff Sintern auch jene physikalischen Vorgänge zusammengefasst, die dazu führen, dass der vorhandene Porenraum im Grünkörper möglichst vollständig mit Materie aufgefüllt wird (technisches Sintern). Bei einphasigen Systemen liegt die technische Sintertemperatur bei $\frac{2}{3}$ bis $\frac{4}{5}$ der Schmelztemperatur des zu sinternden Materials [SCH92]. Weiterhin wird zwischen Festphasensintern und Flüssigphasensintern unterschieden. Beim Festphasensintern ist keine Schmelzphase vorhanden. Im Gegensatz dazu wird beim Flüssigphasensintern das Material so stark aufgeheizt, dass Schmelzphasen gebildet werden.

Die Reduzierung des Porenraumes wird von Kornwachstumsvorgängen begleitet. Während des Sinterns wird der Grünkörper, der eine große freie Energie besitzt, in einen stabileren Zustand und weniger porösen Körper überführt. Die Triebkraft des Prozesses ist die Differenz zwischen der freien Energie im Ausgangs- und Endzustand. Der Ausgleich der freien Energien erfolgt bei einphasigen Systemen infolge der Reduzierung der äußeren und inneren Oberflächen sowie durch die Reduzierung von Strukturdefekten. Unter äußeren Oberflächen werden die Begrenzungsflächen des Pulver-

körpers sowie die Wände der von außen zugänglichen Poren verstanden; unter inneren Oberflächen die Wände eingeschlossener Poren, Pulverteilchenkontaktgrenzen sowie Pulverteilchenkorngrenzen. Zur Reduzierung der äußeren und inneren Oberflächen sowie der Strukturdefekte muss im Pulverhaufwerk Materie bewegt werden, wofür verschiedene Materialtransportmechanismen infrage kommen [SCH92].

Während des Sintervorganges wirken zu Beginn nur Adhäsionskräfte zwischen den Pulverteilchen. Mit steigender Temperatur werden die Amplituden der Atomschwingungen und die Reichweite atomarer Anziehungskräfte unabhängig von einer vorhergehenden Deformation erhöht. Infolge der Erhöhung können in engen Spalten der Presskontakte Atome ausgetauscht werden. Diese Atome gehören benachbarten Teilchen gemeinsam an. Der Austausch von Atomen kann die Bildung von Festkörperbrücken bewirken. Weiterhin werden mit steigender Temperatur und der sich damit weiter vergrößernden Beweglichkeit der Atome die Kontaktbereiche zwischen Körnern vergrößert. Daraus resultieren das Zusammenwachsen von Körnern und das Kornwachstum [SAU43], [SAU52].

3.3.1 Stadien des Sinterprozesses

Der Sinterprozess wird aufgrund der wechselnden Materialtransportmechanismen während des Sinterns in drei Stadien unterteilt: Anfangsstadium, Zwischen- oder Schwindungsstadium und Endstadium [SCH92]. Zur Beurteilung des Verlaufes des Sinterprozesses wird der Verdichtungsverlauf in Abhängigkeit von der Temperatur bzw. der Zeit betrachtet. Anhand des Kurvenverlaufes kann auf die Sinterstadien geschlossen werden. Der Verdichtungsverlauf wird häufig als Längen- oder Dichteänderung bzw. als Änderung der relativen Schwindung dargestellt [SAL07]. Abb. 3.5 zeigt schematisch den Verdichtungsverlauf (hier: Dichteänderung) als Funktion der Temperatur und Zeit mit den zugehörigen Sinterstadien. In der vorliegenden Arbeit wird der Verdichtungsverlauf als Änderung der relativen Schwindung in Abhängigkeit von der Temperatur und Zeit betrachtet. Die relative Schwindung ε ergibt sich aus der experimentell ermittelten Längenänderung und der Ausgangslänge der Probe:

$$\varepsilon = \left(\frac{\Delta L}{L_0} \right) \cdot 100 \% = \left(\frac{L - L_0}{L_0} \right) \cdot 100 \% \quad (3.12)$$

ΔL	absolute Längenänderung
L_0	Probenausgangslänge
L	momentane Probenlänge

Aus der relativen Schwindung und dem entsprechenden Zeitintervall kann die Schwindungsrate $\dot{\epsilon}$ (auch Schwindungsgeschwindigkeit) berechnet werden:

$$\dot{\epsilon} = \frac{\Delta\epsilon}{\Delta t} \quad (3.13)$$

$\Delta\epsilon$ absolute Schwindung
 Δt Zeitintervall

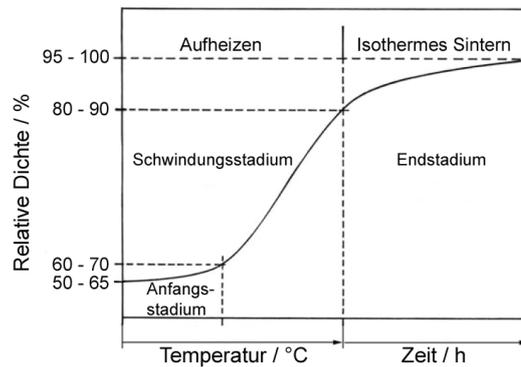


Abb. 3.5 Schematischer Verdichtungsverlauf mit Sinterstadien bei konstanter Heizrate [SAL07]

Anhand der grafischen Darstellung der relativen Schwindung in Abhängigkeit von der Temperatur und der Zeit sowie der Schwindungsrate in Abhängigkeit von der Temperatur können neben den Sinterstadien auch geeignete Sintertemperaturen und Sinterhaltezeiten abgeschätzt werden. In Abb. 3.6 ist beispielhaft die relative Schwindung sowie die Schwindungsrate in Abhängigkeit von der Temperatur und Zeit grafisch dargestellt.

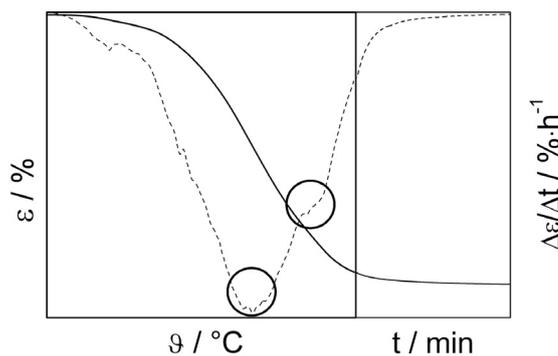


Abb. 3.6 Verdichtungskurve mit Schwindungsgeschwindigkeit in Anlehnung an [SCH92] (Minima im Verlauf der Schwindungsgeschwindigkeit sind mit einem Kreis markiert.)

Wie in Abb. 3.6 erkennbar ist, treten im Verlauf der Schwindungsrate zwei Minima auf, die auf einen Wechsel des dominierenden Materialtransportmechanismus zurückzuführen sind [SCH92]. Unterhalb des 1. Minimums ist die Kornumlagerung der dominierende Materialtransportmechanismus. Wird die Temperatur weiter erhöht, setzt das Kornwachstum ein, was in erster Linie zur Poreneliminierung führt.

Anfangsstadium

Im Anfangsstadium des Sinterprozesses bilden sich aus den Kontaktstellen benachbarter Teilchen Sinterhalse. Unter Sinterhals wird die Bildung von Festkörperbrücken an Kontaktstellen benachbarter Teilchen verstanden. Im Anfangsstadium sind die Einzelteilchen als solche noch erkennbar [THÜ93]. Das Sinterhalswachstum erfolgt exponentiell mit der Zeit. Mithilfe eines einfachen Zweiteilchenmodells kann die Sinterhalsbildung beim Festphasensintern beschrieben werden. Für die Beschreibung existieren zwei Ansätze. Zum einen wird die Sinterhalsbildung ohne Schwindung und zum anderen mit Schwindung betrachtet. In Abb. 3.7 ist das Anfangsstadium als Zweiteilchenmodell schematisch dargestellt.

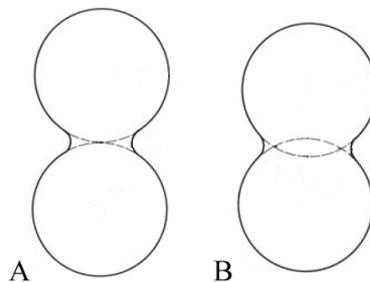


Abb. 3.7 Schematische Darstellung des Anfangsstadiums als Zweiteilchenmodell ohne (A) und mit (B) Schwindung [SAL07]

Der thermodynamische Aktivität spielt beim Sinterhalswachstum bei kleinen Krümmungsradien des Sinterhalses eine entscheidende Rolle. Bei konvex gekrümmten Oberflächen wird der Dampfdruck erhöht und bei konkav gekrümmten Oberflächen gesenkt [SAL07]. Das System strebt nach einem Ausgleich des Dampfdruckunterschiedes. Daher verdampft Materie an der Kornoberfläche (konvex gekrümmte Oberfläche) und kondensiert im Sinterhals (konkav gekrümmte Oberfläche). Dies wird als Verdampfungs-Kondensations-Mechanismus bezeichnet. Der Verdampfungs-Kondensations-Mechanismus spielt bei der Sinterung von Metallen, Oxiden und Hartstoffen, deren

Gleichgewichtsdampfdruck bei Sintertemperatur gering ist, in der Regel keine Rolle [SCH92]. Die Annäherung der Teilchenzentren, die die Schwindung bewirkt, wird durch diesen Mechanismus nicht hervorgerufen. SALMANG geht davon aus, dass sich in diesem Stadium zwar die Gestalt der Poren ändert, ihr Gesamtvolumen jedoch konstant bleibt. Das heißt, die Teilchen werden schlanker; ihre Teilchenzentren nähern sich aber nicht an. Somit tritt keine Schwindung auf [SAL07]. Dagegen gehen THÜMMLER et al. davon aus, dass sich die Teilchenzentren bereits im Anfangsstadium annähern und daher die relative Dichte um 10 % und die Schwindung um 5 % steigt [SCH92], [THÜ93].

Zwischen- oder Schwindungsstadium

Im Schwindungsstadium nähern sich die Teilchenzentren infolge der Temperaturerhöhung weiter an, wobei das Sinterhalswachstum fortgesetzt wird und Korngrenzen gebildet werden. Die vorherrschenden Materialtransportmechanismen sind Volumendiffusion und Korngrenzendiffusion. In den Poren kommt es zur Oberflächendiffusion sowie Verdampfung und Kondensation von Materie [SAL07]. Aufgrund der Bildung von Sinterhälsen und Korngrenzen ist das Gefüge mit einem Netz aus kanalförmigen Poren durchzogen und weist eine Porosität von 20 bis 30 % auf [SAL07]. Die relative Dichte steigt in diesem Stadium auf bis zu 95 % der theoretischen Dichte an [SCH92]. Die Porenkanäle sind sehr eng, instabil und in sich geschlossen [KUC75]. Zur Beschreibung des Materialtransportes in diesem Stadium muss das gesamte Gefüge berücksichtigt werden. Modelle zur Beschreibung des Schwindungsstadiums betrachten die Porositätsabnahme bzw. das Kornwachstum. Das Zweiteilchenmodell ist zur Beschreibung des Schwindungsstadiums nicht geeignet [SAL07].

Endstadium

Im Endstadium stehen nur noch geringe Triebkräfte für die Verdichtung zur Verfügung, da die freien Oberflächen infolge der Porenverkleinerung deutlich verringert worden sind [SAL07]. Die Verdichtung des Materials ist in diesem Stadium so weit fortgeschritten, dass keine offenen Poren oder Porenkanäle mehr vorhanden sind. Das heißt, die noch vorhandenen Poren sind geschlossen und voneinander isoliert [SCH92]. Sind Gase in den Poren eingeschlossen, die nicht entweichen können, kann die Verdichtung zum Erliegen kommen. Das notwendige Energiepotenzial, das zum Kornwachstum und

zur Poreneliminierung zur Verfügung steht, stellen nur die Korngrenzen zur Verfügung. Als Materialtransportmechanismus dominiert aufgrund der hohen Temperaturen die Volumendiffusion [SAL07]. Die noch vorhandenen Poren können im Korninneren oder an den Korngrenzen liegen. Poren im Korninneren können durch die Volumendiffusion ausheilen. Im Gegensatz dazu heilen Poren an Korngrenzen nicht durch Volumendiffusion aus, sondern durch Leerstellendiffusion. Allerdings können so auch größere Poren entstehen, da Leerstellen von kleineren zu größeren Poren diffundieren können und die Poren so zu einer größeren Pore zusammenwachsen. Poren werden als Leerstellenquelle und Korngrenzen als Leerstellensenke betrachtet. Das heißt, es wird Materie von der Korngrenze zur Pore transportiert, was die Ausheilung der Pore zur Folge hat. Ein weiterer Transportmechanismus, der zur Ausheilung von Poren beitragen kann, ist das Gleiten von Körnern. Das bedeutet, der Transport von Materie erfolgt durch die Bewegung ganzer Teilchen oder Teilchenkollektive [SAL07]. Die relative Dichte liegt in diesem Stadium bei $> 95\%$ [SAL07].

Abb. 3.8 zeigt das Zusammenwachsen zweier sphärischer Teilchen nach dem Zweiteilchenmodell für alle Sinterstadien.

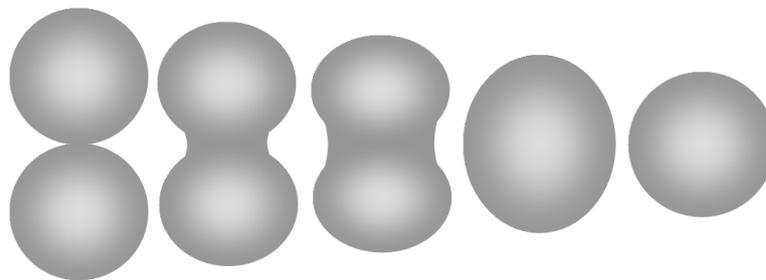


Abb. 3.8 Stadien des Zusammensinterns zweier sphärischer Teilchen nach dem Zweiteilchenmodell in Anlehnung an [SCH92]

3.3.2 Transportmechanismen bei diffusivem Sintern

Unter diffusivem Sintern werden all diejenigen Sintermechanismen verstanden, die auf Diffusionsvorgängen beruhen. Während des diffusiven Sinterns treten verschiedene Materialtransportmechanismen auf, die hinsichtlich der Bewegungsart unterschieden werden. Zum einen bewegen sich einzelne Atome und zum anderen Teilchenkollektive. In Tab. 3.4 sind die Materialtransportmechanismen für die verschiedenen Bewegungs-

arten zusammengefasst. Die genannten Materialtransportmechanismen treten zum Teil gleichzeitig auf.

Tab. 3.4 Materialtransportmechanismen bei diffusivem Sintern, Einteilung in Anlehnung an [THÜ93]

Bewegungsart	Transportmechanismus
Bewegung einzelner Atome / Ionen	▪ Oberflächendiffusion
	▪ Volumendiffusion über Leerstellen
	▪ Volumendiffusion über Zwischen- gitterplätze
	▪ Korngrenzendiffusion
	▪ Verdampfen und Kondensation
Bewegung von Teilchenkollektiven	▪ Plastisches Fließen
	▪ Viskoses Fließen
	▪ Korngrenzengleiten
	▪ Teilchenrotation

Die Sintermechanismen sind stark abhängig vom Diffusionskoeffizienten und somit von der Temperatur [THÜ93]. Bei keramischen Materialien tritt die Diffusion als dominierender Materialtransportmechanismus auf. Je höher die Leerstellenkonzentration im Gitter ist, desto größer ist die Diffusion [SAL07]. In Abb. 3.9 sind die Transportmechanismen bei diffusivem Sintern schematisch dargestellt.

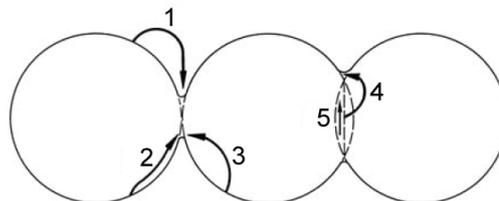


Abb. 3.9 Schematische Darstellung der Transportwege von Materie zum Sinterhals (1 Verdampfung und Kondensation, 2 Oberflächendiffusion, 3 Volumendiffusion von der Oberfläche ausgehend, 4 Volumendiffusion von Korngrenzen ausgehend, 5 Grenzflächendiffusion entlang der Korngrenze) [SAL07]

Oberflächendiffusion

Die Oberflächendiffusion tritt bei allen Sintervorgängen insbesondere bei moderaten Temperaturen, in feinen Pulvern und in der Anfangsphase auf, wenn die spezifische Oberfläche noch sehr groß ist. Für diesen Diffusionsprozess ist die kleinste Aktivierungsenergie erforderlich, da die Gitterbausteine an der Oberfläche weniger fest gebunden sind als im Gitterinneren. Die Geschwindigkeit der Oberflächendiffusion ist daher vor allem bei niedrigeren Temperaturen deutlich größer als die der Volumen-

diffusion [SCH92]. Die Oberflächendiffusion bewirkt das Sinterhalswachstum sowie das Glätten der Teilchen- und Porenoberflächen. Sie trägt jedoch nicht zur Poreneliminierung bei und damit auch nicht zur Verdichtung des Grünkörpers. Im Schwindungs- und Endstadium kann die Bildung von Poren durch die Oberflächendiffusion beeinträchtigt werden [THÜ93].

Volumendiffusion über Leerstellen

Für die Volumendiffusion über Leerstellen ist eine hohe Aktivierungsenergie erforderlich. Daher findet sie bei höheren Temperaturen als die Oberflächendiffusion statt. Der Diffusionsstrom wird durch die Art und geometrische Anordnung der Leerstellenquellen und Leerstellensenken bestimmt. Leerstellengradienten sind im Gefüge zwischen unverzerrten Gittern, gekrümmten Oberflächen und Porengrenzen sowie zwischen verzerrten und unverzerrten Gefügen vorhanden [THÜ93]. In Tab. 3.5 sind mögliche Leerstellenquellen und Leerstellensenken zusammengefasst. Die Volumendiffusion über Leerstellen trägt zur Porenausheilung im Endstadium des Sintervorganges bei. Dabei diffundieren Leerstellen von der Pore in Richtung weiter entfernter Leerstellensenken [SCH92].

Tab. 3.5 Mögliche Leerstellenquellen und Leerstellensenken [THÜ93]

Leerstellenquellen	Leerstellensenken
<ul style="list-style-type: none"> ▪ Konkave Oberflächen ▪ Kleine Poren ▪ Versetzungen 	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Ebene oder konvexe Oberflächen ▪ Große Poren ▪ Korngrenzen ▪ Versetzungen

Korngrenzendiffusion

Die Korngrenzendiffusion findet wie die Oberflächendiffusion bei moderaten Temperaturen statt. Die Aktivierungsenergie für diesen Mechanismus liegt zwischen der für die Oberflächen- und Volumendiffusion [SCH92]. Die Struktur der Korngrenzen ist in einem Material nicht einheitlich und abhängig von den benachbarten Körnern. Die Korngrenzen sind Senken für den direkten Leerstellenfluss, was besonders für die Schwindung der Poren in der Zwischen- und der Endphase des Sintervorganges wichtig ist [THÜ93].

3.3.3 Sintern perowskitischer Materialien

Beim Sintern perowskitischer Membranmaterialien ist es wichtig, geeignete Sinterbedingungen zu kennen. Diese sind Voraussetzung für die Herstellung dicht gesinterter Membranen. Diese sind dann dicht gesintert, wenn die relative Dichte mindestens 90 % der theoretischen Dichte erreicht [MOH07]. Erst ab einer Restporosität von weniger als 10 % kann davon ausgegangen werden, dass die Membran gasdicht ist. Das heißt, es treten keine Leckströme durch Porenkanäle oder offene Porosität auf. Weiterhin müssen die Membranen nach dem Sintern rissfrei sein, da sonst Leckströme auftreten können, wodurch das Trennergebnis verfälscht wird.

MOHAMMADI et al. geben an, dass die Sinterparameter Sinter Temperatur, Sinterhaltezeit und Pressdruck den größten Einfluss auf die Mikrostruktur der zu sinternden Probe haben. Der Einfluss der Sinter Temperatur auf die Verdichtung des Materials ist am deutlichsten ausgeprägt. Wird die Sinter Temperatur jedoch zu hoch gewählt, können Schmelzphasen und Deformationen der gepressten Probe auftreten. MOHAMMADI et al. stellten zudem fest, dass der Einfluss der Sinterhaltezeit auf die Verdichtung des Materials nur bei kleinen Haltezeiten signifikant ist. Wird die Sinter Temperatur länger gehalten, ist der Einfluss der Sinterhaltezeit weniger deutlich sichtbar. Die relative Dichte wird ebenfalls erhöht, wenn der Pressdruck steigt. Dies ist auf den besseren Kontakt der Teilchen bei erhöhtem Pressdruck zurückzuführen. Dadurch wird das Kornwachstum verbessert. Der Einfluss des Pressdruckes auf eine bessere Verdichtung ist jedoch kleiner als der der Sinterhaltezeit [MOH07].

SAGDAHL et al. untersuchten das Sinterverhalten von LaFeO_3 . Sie stellten fest, dass ein Schwellen des Materials während des Sinterns auftreten kann. Dieses Schwellen kann zum einen auf den Einfluss von Sekundärphasen zurückgeführt werden [SAG00]. Zum anderen können das Kornwachstum und die Porenkoaleszenz für das Schwellen verantwortlich sein [GER84]. Liegt das zu sinternde Material nicht als einphasiges Material vor, können die vorhandenen Sekundärphasen die Bildung von gasförmigem Sauerstoff unterstützen und damit das Schwellen des Materials hervorrufen [KLE00], [SAG00]. Dies wird als Ausgasen bezeichnet. Weiterhin kommt es zu einer inhomogenen Verdichtung des Presskörpers, wenn Sekundärphasen vorhanden sind. Der dominierende Materialtransportmechanismus ist das viskose Fließen aufgrund der Bildung von Schmelzphasen [SAG00].

KLEVELAND et al. stellten fest, dass das Sinterverhalten von SrFeO_3 abhängig vom Verhältnis Strontium zu Eisen ist. Wird ein solcher Perowskit auf der B-Seite mit Kobalt dotiert, kann die Verdichtungsrate signifikant erhöht werden. KLEVELAND et al. stellten zudem fest, dass sich die Korngröße eines einphasigen Perowskiten der Materialreihe $\text{SrCo}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{3-\delta}$ während des Sinterns deutlich vergrößert, wenn der Sauerstoffpartialdruck erniedrigt wird und der Kobaltgehalt steigt [KLE00].

SHAO et al. untersuchten das Sinterverhalten von $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{Co}_{0,2}\text{Fe}_{0,8}\text{O}_{3-\delta}$ in Luft. Sie stellten fest, dass gasdichte Proben erzielt werden, wenn die Sintertemperatur mindestens $1000\text{ }^\circ\text{C}$ beträgt. Eine Erhöhung der Sintertemperatur von $1100\text{ }^\circ\text{C}$ auf $1200\text{ }^\circ\text{C}$ führt zu einer Erhöhung der relativen Dichte um 2 % ($1100\text{ }^\circ\text{C}$: 90 %, $1200\text{ }^\circ\text{C}$: 92 %). Wird die Sintertemperatur weiter erhöht ($1300\text{ }^\circ\text{C}$), steigt die relative Dichte um weitere 3 %. Die Sinterhaltezeit wurde hier bei allen Versuchen konstant gehalten (5 h). SHAO et al. zeigten weiterhin, dass die Sintertemperatur einen starken Einfluss auf das Kornwachstum und die Korngrößenverteilung im Sinterkörper hat [SHO07].

MOHAMMADI et al. [MOH07] sowie WANG et al. [WAN05] untersuchten das Sinterverhalten von $\text{Ba}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{Co}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$ systematisch. Sie stellten fest, dass keine dicht gesinterte Probe erzielt werden kann, wenn die Sintertemperatur kleiner als $1150\text{ }^\circ\text{C}$ ist. Die Sinterversuche zeigten, dass relative Dichten von kleiner als 90 % der theoretischen Dichte erreicht werden. Wird die Sintertemperatur auf $1150\text{ }^\circ\text{C}$ und höher gesteigert, sind relative Dichten von größer als 95 % der theoretischen Dichte möglich. Bei sehr hohen Sintertemperaturen ist das Kornwachstum wesentlich deutlicher ausgeprägt. WANG et al. stellten ebenfalls fest, dass die Verdichtung des Materials und das Kornwachstum voranschreiten, wenn die Sinterhaltezeit erhöht wird. Bei Sintertemperaturen unter $1150\text{ }^\circ\text{C}$ und Sinterhaltezeiten von weniger als 5 h dominiert die Verdichtung des Materials. Im Gegensatz dazu dominiert das Kornwachstum bei Sintertemperaturen von mehr als $1150\text{ }^\circ\text{C}$ und Sinterhaltezeiten von mehr als 5 h [WAN05].

4 Experimentelle Methoden und Materialien

4.1 Charakterisierungsmethoden

4.1.1 Atomemissionsspektroskopie mit induktiv gekoppeltem Plasma

Mithilfe der Atomemissionsspektroskopie mit induktiv gekoppeltem Plasma (Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry, ICP-OES) wird die chemische Zusammensetzung der Perowskite überprüft. Die genaue Kenntnis der chemischen Zusammensetzung ist erforderlich, da materialabhängige Werkstoffeigenschaften untersucht werden. Für die Analysen wurde das Spektrometer IRIS Intrepid (TJA, USA) verwendet. Die pulverförmigen Proben wurden vor der Analyse in Salzsäure und Wasserstoffperoxid gelöst.

4.1.2 Röntgendiffraktometrie

Die perowskitischen Membranmaterialien wurden mithilfe der Röntgendiffraktometrie auf ihre Phasenzusammensetzung hin überprüft. Für die Weiterverarbeitung ist es zwingend erforderlich, dass die Materialien einphasig sind, da Fremdphasen die Materialeigenschaften beeinflussen können. Des Weiteren wurde die Röntgendiffraktometrie für die Analyse der Zersetzungsprodukte genutzt. Für die Analysen wurde das Pulverdiffraktometer D8 Advance Serie 2 (Bruker AXS, Deutschland) verwendet. Dieses Diffraktometer nutzt $\text{CuK}\alpha$ -Strahlung und hat einen Winkelbereich von $0^\circ < 2\theta < 162^\circ$. Die pulverförmigen Proben wurden bei Raumtemperatur in Luft analysiert. Aus den experimentell bestimmten Gitterparametern wurde das Elementarzellvolumen ermittelt. Aus dem Elementarzellvolumen, der molaren Masse des Perowskiten, der Avogadrokonstante sowie der Anzahl der Formeleinheiten ergibt sich die theoretische Dichte ρ_{theo} (auch Röntgendichte):

$$\rho_{\text{theo}} = \frac{M_{\text{A}'_{1-x}\text{-y}\text{A}''_x\text{B}'_{1-y}\text{B}''_y\text{O}_{3-\delta}} \cdot \zeta}{N_{\text{A}} \cdot V_{\text{EZ}}} \quad (4.1)$$

$M_{\text{A}'_{1-x}\text{-y}\text{A}''_x\text{B}'_{1-y}\text{B}''_y\text{O}_{3-\delta}}$ Molare Masse des Perowskiten
 ζ Anzahl der Formeleinheiten

N_A	Avogadrokonstante
V_{EZ}	Elementarzellvolumen

Bei der Berechnung der molaren Masse des Perowskiten wurde die Sauerstoffunterstöchiometrie bei Raumtemperatur in erster Näherung als Null angenommen ($\delta = 0$).

4.1.3 Differenzielle Thermoanalyse

Mithilfe der differentiellen Thermoanalyse (DTA) können verschiedene thermisch induzierte Reaktionen eines Werkstoffes mit seiner Umgebung analysiert werden. In der vorliegenden Arbeit wurde diese Analysenmethode für folgende Untersuchungen genutzt:

- Bestimmung der Kalzinierungstemperatur für die Herstellung der Perowskite
- Bestimmung der Schmelztemperatur der Perowskite
- Reversibilität der Reaktion der Perowskite mit CO_2
- Bestimmung der Sauerstoffstöchiometrie der Perowskite

Es wurde die hochauflösende, simultane Thermoanalyse STA 449 C Jupiter (Netzsch Gerätebau GmbH, Deutschland; Auflösungsvermögen: $0,1 \mu\text{g}$ (Waage), $< 1 \mu\text{W}$ (DSC-Signal)) verwendet [NET00]. Als Schutzgas kam Argon zum Einsatz, wobei ein Durchfluss von 25 ml/min bei Raumtemperatur eingestellt wurde.

Bestimmung der Kalzinierungstemperatur

Einige der perowskitischen Membranmaterialien wurden mithilfe der keramischen Methode hergestellt. Zur Bestimmung der materialabhängigen Kalzinierungstemperatur wurde eine kleine Menge der stöchiometrisch gemischten Ausgangsstoffe des jeweiligen Perowskiten auf Temperaturen $\leq 1500 \text{ }^\circ\text{C}$ mit 3 K/min aufgeheizt. Aus den normierten Massenverlustkurven wurde die materialspezifische Kalzinierungstemperatur ermittelt. Die Kalzinierungstemperatur ist erreicht, wenn der Massenverlust einen konstanten Wert erreicht. Die Bestimmung der Kalzinierungstemperatur wurde in öl- und partikelfreier Luft durchgeführt, wobei ein Luftvolumenstrom von 25 ml/min bei Raumtemperatur eingestellt wurde.

Bestimmung der Schmelztemperatur

Die Bestimmung der Schmelztemperatur bzw. des partiellen Schmelzens der einphasigen Perowskite war erforderlich, da die Membranmaterialien durch Festphasensintern verfestigt werden sollten. Die pulverförmigen Proben wurden dazu in öl- und partikelfreier Luft mit einer Heizrate von 3 K/min auf maximal 1550 °C aufgeheizt. Aus dem DTA-Signal wurde anschließend die Peaktemperatur bestimmt. Diese Temperatur entspricht der Schmelztemperatur bzw. ist für das partielle Schmelzen charakteristisch. Die Versuche wurden ebenfalls in öl- und partikelfreier Luft (25 ml/min bei Raumtemperatur) durchgeführt.

Reversibilität der Reaktion der Perowskite mit CO₂

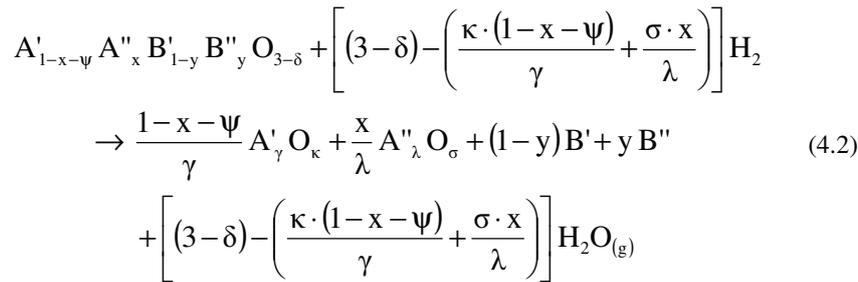
Bei der Untersuchung der Korrosionsbeständigkeit der perowskitischen Materialien wurde die Reaktivität der Materialien mit CO₂ auch mithilfe der differenziellen Thermoanalyse untersucht. Zur Abschätzung der Reversibilität der Reaktion mit CO₂ wurden Untersuchungen in CO₂-haltiger und anschließend in nahezu CO₂-freier Atmosphäre (ca. 0,038 vol% CO₂) durchgeführt. Die pulverförmigen Proben wurden zuerst in öl- und partikelfreier Luft (25 ml/min bei Raumtemperatur) mit einer Heizrate von 3 K/min auf eine festgelegte Auslagerungstemperatur aufgeheizt und anschließend mit einer Kühlrate von 3 K/min auf 50 °C abgekühlt. Im zweiten Zyklus wurde der öl- und partikelfreien Luft eine definierte Menge CO₂ zugemischt (Gesamtvolumenstrom: 25 ml/min bei Raumtemperatur) und die Probe ebenfalls auf die festgelegte Auslagerungstemperatur aufgeheizt und wieder abgekühlt. Im dritten Zyklus wurde die Probe noch einmal in öl- und partikelfreier Luft aufgeheizt und abgekühlt. Es wurden 20 vol% CO₂ bzw. 70 vol% CO₂ der öl- und partikelfreien Luft zugemischt. Anhand der normierten Massenänderung kann auf die Reaktivität des Materials mit CO₂ sowie eine mögliche Reversibilität der Reaktion geschlossen werden. Die Auslagerungstemperatur wurde im Bereich 600 °C bis 900 °C variiert.

Bestimmung der Sauerstoffstöchiometrie der Perowskite

Zur Bestimmung der Sauerstoffstöchiometrie wurde der Perowskit in reduzierender Atmosphäre (wasserstoffhaltig) aufgeheizt und die Maximaltemperatur mehrere Stunden gehalten. Durch diese Wärmebehandlung in reduzierender Atmosphäre soll die Perowskitstruktur zerstört werden. Die A-Seiten-Kationen liegen nach der vollständigen

Zersetzung als Oxide vor; die B-Seiten-Kationen als (inter-)metallische Phase. Die Zusammensetzung des umgebenden Mediums (Gesamtvolumenstrom: 50 ml/min bei Raumtemperatur) sowie die Haltedauer sind materialabhängig und wurden experimentell ermittelt. Der Wasserstoffgehalt im umgebenden Medium betrug 4 vol% in Argon.

Für die Zersetzungsreaktion eines Perowskiten $A'_{1-x-\psi} A''_x B'_{1-y} B''_y O_{3-\delta}$ gilt:



Anhand des Massenverlustes infolge der chemischen Reaktion kann die Sauerstoffstöchiometrie des Perowskiten berechnet werden. Die Sauerstoffstöchiometrie o_{therm} setzt sich aus dem in den Oxiden der A-Seiten-Kationen gebundenen Sauerstoff sowie dem im Wasserdampf enthaltenen Sauerstoff zusammen:

$$\begin{aligned}
 o_{\text{therm}} = & \frac{\Delta m_{\text{exp}}}{M_{H_2O} \cdot (1 - \Delta m_{\text{exp}})} \cdot \left[\frac{1-x-\psi}{\gamma} \cdot M_{A'_\gamma O_\kappa} + \frac{x}{\lambda} \cdot M_{A''_\lambda O_\sigma} \right] \\
 & + \frac{\kappa \cdot (1-x-\psi)}{\gamma} + \frac{\sigma \cdot x}{\lambda} \\
 & + (1-y) \cdot M_{B'} + y \cdot M_{B''}
 \end{aligned} \quad (4.3)$$

$x, y, \psi, \gamma, \kappa, \lambda, \sigma$	Molanteil wie in Gleichung (4.2)
M_{H_2O}	Molare Masse des Wassers
Δm_{exp}	Experimentell ermittelter Massenverlust
$M_{A'_\gamma O_\kappa}$	Molare Masse des Oxides des Elementes A'
$M_{A''_\lambda O_\sigma}$	Molare Masse des Oxides des Elementes A''
$M_{B'}$	Molare Masse des Elementes B'
$M_{B''}$	Molare Masse des Elementes B''

Die Herleitung von Gleichung (4.3) ist im Anhang A zu finden (S. 187 f.).

4.1.4 Hochtemperaturdilatometrie

Mithilfe der Dilatometrie kann die Längenänderung einer Probe in Abhängigkeit von der Temperatur bei vernachlässigbarer Probenbelastung bestimmt werden. Anhand der gemessenen Längenänderung können Sinterkenngrößen wie Sintertemperatur, Sinterintervall, Sinterrate, Schwindung, Dichteänderung und der thermische Ausdehnungskoeffizient ermittelt werden. Zur Untersuchung des Sinterverhaltens und des thermischen Ausdehnungsverhaltens wird das vertikale Hochtemperaturdilatometer TMA Setsys Evolution (Setaram, Frankreich) verwendet. Als Schutzgas wird Argon verwendet.

Sinterverhalten der Membranmaterialien

Da perowskitische Gastrennmembranen dicht gesintert werden müssen, wurde im Rahmen der vorliegenden Arbeit das Sinterverhalten einiger Materialien systematisch untersucht. Dazu wurden Schwindungskurven in Abhängigkeit von der Temperatur und der Zeit gemessen. Die gepressten zylindrischen Proben ($d = 8 \text{ mm}$, $h \approx 5 \text{ mm}$) wurden in öl- und partikelfreier Luft (20 ml/min bei Raumtemperatur) auf maximal $1350 \text{ }^\circ\text{C}$ aufgeheizt. Die Heizrate wurde oberhalb von $800 \text{ }^\circ\text{C}$ zwischen 2 K/min und 10 K/min in drei Schritten variiert. Aus den Schwindungskurven und Schwindungsraten wurden für jedes Material geeignete Sintertemperaturen abgeleitet. Des Weiteren wurde die Sinterhaltezeit zwischen 0,5 h und 6 h schrittweise variiert. Für alle Sinterexperimente wurde eine Probenbelastung von 5 g verwendet. Als Binder kam eine wässrige Carboxymethylcelluloselösung (1 Masse%) zum Einsatz.

Thermisches Ausdehnungsverhalten der Membranmaterialien

Die Hochtemperaturdilatometrie wurde außerdem zur Bestimmung des technischen thermischen Ausdehnungskoeffizienten der gesinterten Proben verwendet. Die dicht gesinterte Probe ($d \approx 6,5 \text{ mm}$, $h \approx 2 - 5,5 \text{ mm}$) wurde in einer definierten Gasatmosphäre im Temperaturbereich von $20 \text{ }^\circ\text{C}$ bis $1050 \text{ }^\circ\text{C}$ untersucht. Zur Gewährleistung des thermodynamischen Gleichgewichtes der Probe wurde diese zuerst auf $1050 \text{ }^\circ\text{C}$ aufgeheizt und die Temperatur 20 h gehalten. Anschließend wurde die Probe langsam auf $20 \text{ }^\circ\text{C}$ abgekühlt (-1 K/min). Danach erfolgte die eigentliche Messung der Längenänderung, wobei hier die Probe mit einer Heizrate von 3 K/min auf $1050 \text{ }^\circ\text{C}$ aufgeheizt wurde. Auch bei diesen Messungen wurde eine Probenbelastung von 5 g verwendet.

Die Untersuchungen erfolgten in verschiedenen Gasmischungen. Der Sauerstoffgehalt wurde hierbei zwischen 1 vol% und 80 vol% in Argon in drei Schritten variiert. Die Volumenströme der Einzelgase wurden bei Raumtemperatur so gewählt, dass ein Gesamtvolumenstrom von 100 ml/min gewährleistet wurde. Der Volumenstrom, der in das Hochtemperaturdilatometer geleitet wurde, wurde auf 20 ml/min bei Raumtemperatur gesenkt.

Bei der Berechnung des thermischen Ausdehnungskoeffizienten wird eine Temperatur von 20 °C als Referenztemperatur angenommen. Damit ergibt sich für den technischen thermischen Ausdehnungskoeffizienten α_{techn} :

$$\alpha_{\text{techn}} = \frac{\Delta L}{L_0} \cdot \frac{1}{\Delta T} = \frac{L - L_{20}}{L_0} \cdot \frac{1}{T - 293,15 \text{ K}} \quad (4.4)$$

L_{20}	Länge der Probe bei 20 °C
ΔT	Temperaturdifferenz
T	Absolute Temperatur der Probe

4.1.5 Thermogravimetrie

Mithilfe der Thermogravimetrie (TG) wird die Massenänderung einer Probe in Abhängigkeit von der Temperatur und Zeit gemessen. In der vorliegenden Arbeit wurde mittels Thermogravimetrie die Änderung der Sauerstoffunterstöchiometrie $\Delta\delta$ ermittelt. Für die Untersuchungen wurde die Präzisionsthermowaage UMT-5 (Mettler Toledo, Deutschland; Auflösungsvermögen: 0,1 µg) verwendet [MET00].

Die dicht gesinterte Probe ($m_{P,0} \approx 0,5 - 1,5 \text{ g}$) wurde in einer definierten Gasatmosphäre im Temperaturbereich von 200 °C bis 1100 °C untersucht. Die Minimal- und Maximaltemperatur wurde jeweils 6 h gehalten, um zu gewährleisten, dass sich die Probe möglichst im thermodynamischen Gleichgewicht befand. Die Probe wurde mit einer Kühlrate von -0,625 K/min von 1100 °C auf 200 °C abgekühlt und nach dem Haltesegment (6 h) mit einer Heizrate von 0,625 K/min von 200 °C auf 1100 °C aufgeheizt.

Die Versuche wurden in verschiedenen Gasatmosphären durchgeführt, wobei der Sauerstoffgehalt im umgebenden Medium zwischen 1 vol% und 80 vol% in Argon in drei Schritten variiert wurde. Die Volumenströme der Einzelgase wurden bei Raumtemperatur so eingestellt, dass ein Gesamtvolumenstrom von 100 ml/min gewährleistet wurde. Der Volumenstrom, der in die Thermowaage geleitet wurde, wurde auf 50 ml/min bei Raumtemperatur gesenkt.

Die Änderung der Sauerstoffunterstöchiometrie $\Delta\delta$ ergibt sich aus:

$$\Delta\delta = \frac{\Delta n_{\text{O}}}{n_{\text{A}'_{1-x-\psi}\text{A}''_x\text{B}'_{1-y}\text{B}''_y\text{O}_{3-\delta},0}} = \left(\frac{m_{\text{A}'_{1-x-\psi}\text{A}''_x\text{B}'_{1-y}\text{B}''_y\text{O}_{3-\delta}}}{m_{\text{A}'_{1-x-\psi}\text{A}''_x\text{B}'_{1-y}\text{B}''_y\text{O}_{3-\delta},0}} - 1 \right) \cdot \frac{M_{\text{A}'_{1-x-\psi}\text{A}''_x\text{B}'_{1-y}\text{B}''_y\text{O}_{3-\delta},0}}{M_{\text{O}}} \quad (4.5)$$

Δn_{O}	Änderung der Sauerstoffstoffmenge
$n_{\text{A}'_{1-x-\psi}\text{A}''_x\text{B}'_{1-y}\text{B}''_y\text{O}_{3-\delta},0}$	Stoffmenge des Perowskiten bei Raumtemperatur
$m_{\text{A}'_{1-x-\psi}\text{A}''_x\text{B}'_{1-y}\text{B}''_y\text{O}_{3-\delta}}$	Masse des Perowskiten bei einer beliebigen Temperatur
$m_{\text{A}'_{1-x-\psi}\text{A}''_x\text{B}'_{1-y}\text{B}''_y\text{O}_{3-\delta},0}$	Masse des Perowskiten bei Raumtemperatur
$M_{\text{A}'_{1-x-\psi}\text{A}''_x\text{B}'_{1-y}\text{B}''_y\text{O}_{3-\delta},0}$	Molare Masse des Perowskiten bei Raumtemperatur

4.1.6 Heißgasextraktion

Die Heißgasextraktion im Heliumstrom wurde zur Bestimmung der Sauerstoffstöchiometrie der Perowskite genutzt. Dieses Verfahren beruht auf der thermischen Zersetzung der Probe. Die Probe wird in einem Grafitiegel erhitzt, wobei der im Gitter vorhandene Sauerstoff freigesetzt wird und mit dem Grafitiegel vollständig zu CO_2 reagiert. Das freigesetzte CO_2 wird mittels Infrarotabsorption bzw. mithilfe eines CO_2 -Detektors quantitativ analysiert. Die freigesetzte Menge an CO_2 ist demnach ein Maß für die Sauerstoffstöchiometrie des Perowskiten. Für die Analyse der pulverförmigen Proben wurde das Gerät TCH600 Series (Leco, USA) verwendet. Die Nachweisgrenze des Gerätes liegt bei $0,5 \mu\text{g/g}$ [ZCH09].

4.1.7 Iodometrie

Die iodometrische Titration wurde ebenfalls zur Bestimmung der Sauerstoffstöchiometrie der Perowskite verwendet. Als Versuchsaufbau wird eine Versuchsanordnung in Anlehnung an NADALIN und BROZDA verwendet [NAD63]. Bei diesem nasschemischen Verfahren wird die pulverförmige Probe in Salzsäure gelöst, wobei infolge des Valenzwechsels der B-Seiten-Kationen des Perowskiten freie Elektronen entstehen. Die freien Elektronen werden von Chloridionen aufgenommen, wodurch molekulares Chlor

entsteht. Das freigesetzte Chlor wird mithilfe eines Trägergases (Stickstoff) in eine Kaliumiodidlösung geleitet und zur Reaktion gebracht:



Das entstandene Iod wird anschließend mit Natriumthiosulfat titriert:



Aus dem verbrauchten Volumen an Natriumthiosulfatlösung kann auf die freigesetzte Chlormenge und damit auf die Sauerstoffstöchiometrie des Perowskiten geschlossen werden.

Die Sauerstoffstöchiometrie o_{iodo} eines Perowskiten $\text{A}'_{1-x-\psi} \text{A}''_x \text{B}'_{1-y} \text{B}''_y \text{O}_{3-\delta}$ ergibt sich aus:

$$o_{\text{iodo}} = 1 + \frac{1-x-\psi}{2} \cdot z_{\text{A}'} + \frac{x}{2} \cdot z_{\text{A}''} + \frac{C_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3} \cdot V_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3} \cdot M_{\text{A}'_{1-x-\psi} \text{A}''_x \text{B}'_{1-y} \text{B}''_y \text{O}_{3-\delta}, 0}}{2 \cdot m_{\text{A}'_{1-x-\psi} \text{A}''_x \text{B}'_{1-y} \text{B}''_y \text{O}_{3-\delta}, 0}} \quad (4.8)$$

$z_{\text{A}'}$	Wertigkeit des A-Seiten-Elementes A'
$z_{\text{A}''}$	Wertigkeit des A-Seiten-Elementes A''
$C_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3}$	Konzentration der Natriumthiosulfatlösung
$V_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3}$	Verbrauchtes Volumen der Natriumthiosulfatlösung

Die Herleitung von Gleichung (4.8) ist im Anhang B (S. 189 ff.) zu finden.

4.1.8 Licht- und Rasterelektronenmikroskopie

Zur Beurteilung der Mikrostruktur der gesinterten und der ausgelagerten Proben wurde eine Querschliffanalyse durchgeführt. Für die bildanalytische Untersuchung wurden die Lichtmikroskopie und Rasterelektronenmikroskopie mit Röntgenanalyse (REM/EDX) verwendet. Es kamen das Lichtmikroskop Leica MEF4 (Leica Microsystems Wetzlar GmbH, Deutschland) und das Rasterelektronenmikroskop LEO440 Stereoscan (Carl Zeiss NTS GmbH, Deutschland) zum Einsatz. Das verwendete Rasterelektronenmikroskop verfügt über einen energiedispersiven Röntgendetektor (Si(Li)-Detektor, Oxford Instruments, Großbritannien). Die lichtmikroskopischen Untersuchungen erfolgten an Querschliffen; die rasterelektronenmikroskopischen Untersuchungen an Querbrüchen und Querschliffen. Vor der Querschliffanalyse wurden die Proben keramografisch

bearbeitet. Dazu wurden die Proben in Epoxidharz eingebettet. Anschließend wurde durch verschiedene Schleif- und Polierschritte ein Querschliff der Probe erzeugt. Als Einbettmittel wurde das Epoxidharz Epoxy 2000 Quickharz (Cloeren Technology GmbH, Deutschland) verwendet. Die Schleif- und Polierschritte sind in Anhang C (S. 193) zusammengefasst.

4.2 Auswahl und Herstellung der untersuchten Membranmaterialien

4.2.1 Auswahl geeigneter, perowskitischer Membranmaterialien

Als keramische Gastrennmembranen kommen verschiedene A- und B-Seiten dotierte Perowskite infrage. In der vorliegenden Arbeit wurden verschiedene Perowskite untersucht, bei denen folgende Parameter systematisch variiert wurden:

- **$\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{0,2}\text{Fe}_{0,8}\text{O}_{3-\delta}$ mit $x = 0,3 - 0,8$**
Variation des Lanthangehaltes der A-Seite bei gleicher chemischer Zusammensetzung der B-Seite
- **$\text{A}'_{0,3}\text{A}''_{0,7}\text{Co}_{0,2}\text{Fe}_{0,8}\text{O}_{3-\delta}$ mit $\text{A}' = \text{Ba, La}$ und $\text{A}'' = \text{Ba, Sr}$**
Variation der A-Seiten-Kationen bei gleicher Stöchiometrie der A-Seite und gleicher chemischer Zusammensetzung der B-Seite
- **$\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{3-\delta}$ mit $x = 0,5 - 0,7$ und $y = 0,2 - 0,8$**
Variation der Stöchiometrie der A- und B-Seite, wobei die Art der Kationen auf der A- und B-Seite nicht geändert wurde
- **$\text{La}_{1-x-\psi}\text{Sr}_x\text{Co}_{0,2}\text{Fe}_{0,8}\text{O}_{3-\delta}$ mit $x = 0,3 - 0,4$ und $\psi = 0,02$**
Variation der A-Seiten-Unterstöchiometrie und des Lanthangehaltes der A-Seite bei gleicher Dotierung der A-Seite und gleicher chemischer Zusammensetzung der B-Seite
- **$\text{A}'_{0,68}\text{Sr}_{0,3}\text{Co}_{0,2}\text{Fe}_{0,8}\text{O}_{3-\delta}$ mit $\text{A}' = \text{La, Nd, Pr}$**
Variation der A'-Seiten-Kationen bei gleicher A-Seiten-Unterstöchiometrie, gleicher Dotierung der A-Seite (A'') und gleicher chemischer Zusammensetzung der B-Seite

In Abb. 4.1 ist eine Übersicht aller in dieser Arbeit verwendeten perowskitischen Membranmaterialien dargestellt. Zur besseren Übersichtlichkeit werden im Folgenden für die Perowskite Abkürzungen verwendet. Sowohl die chemische Zusammensetzung der Perowskite als auch die im Weiteren verwendete Abkürzung sind in Tab. 4.1 zusammengefasst.

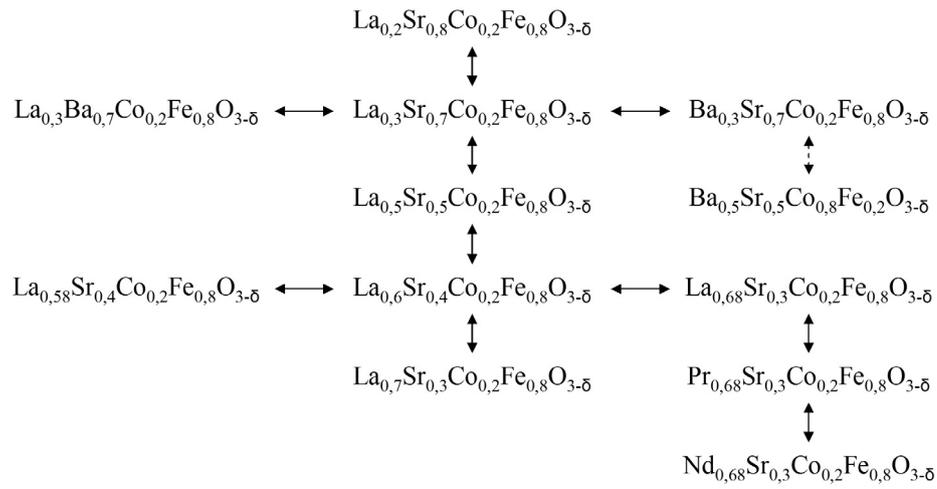


Abb. 4.1 Verwendete perowskitische Membranmaterialien

Tab. 4.1 Chemische Formel und Abkürzung der verwendeten Perowskite

	Chemische Formel	Abkürzung
A-Seiten-stöchiometrisch	$\text{La}_{0,2}\text{Sr}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{Fe}_{0,8}\text{O}_{3-\delta}$	LSCF2828
	$\text{La}_{0,3}\text{Sr}_{0,7}\text{Co}_{0,2}\text{Fe}_{0,8}\text{O}_{3-\delta}$	LSCF3728
	$\text{La}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{Co}_{0,2}\text{Fe}_{0,8}\text{O}_{3-\delta}$	LSCF5528
	$\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{Co}_{0,2}\text{Fe}_{0,8}\text{O}_{3-\delta}$	LSCF6428
	$\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{Co}_{0,2}\text{Fe}_{0,8}\text{O}_{3-\delta}$	LSCF7328
	$\text{La}_{0,3}\text{Ba}_{0,7}\text{Co}_{0,2}\text{Fe}_{0,8}\text{O}_{3-\delta}$	LBCF3728
	$\text{Ba}_{0,3}\text{Sr}_{0,7}\text{Co}_{0,2}\text{Fe}_{0,8}\text{O}_{3-\delta}$	BSCF3728
	$\text{Ba}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{Co}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$	BSCF5582
A-Seiten-unterstöchiometrisch	$\text{La}_{0,58}\text{Sr}_{0,4}\text{Co}_{0,2}\text{Fe}_{0,8}\text{O}_{3-\delta}$	LSCF58
	$\text{La}_{0,68}\text{Sr}_{0,3}\text{Co}_{0,2}\text{Fe}_{0,8}\text{O}_{3-\delta}$	LSCF68
	$\text{Pr}_{0,68}\text{Sr}_{0,3}\text{Co}_{0,2}\text{Fe}_{0,8}\text{O}_{3-\delta}$	PSCF68
	$\text{Nd}_{0,68}\text{Sr}_{0,3}\text{Co}_{0,2}\text{Fe}_{0,8}\text{O}_{3-\delta}$	NSCF68

4.2.2 Herstellung der untersuchten Membranmaterialien

$\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{0,2}\text{Fe}_{0,8}\text{O}_{3-\delta}$ und $\text{A}'_{0,3}\text{A}''_{0,7}\text{Co}_{0,2}\text{Fe}_{0,8}\text{O}_{3-\delta}$

Die Materialien $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{0,2}\text{Fe}_{0,8}\text{O}_{3-\delta}$ und $\text{A}'_{0,3}\text{A}''_{0,7}\text{Co}_{0,2}\text{Fe}_{0,8}\text{O}_{3-\delta}$ wurden mithilfe der keramischen Methode hergestellt. Die Kalzinierung der stöchiometrisch gemischten Ausgangsstoffe erfolgte in mehreren Schritten, wobei zwischen den einzelnen Schritten die Zwischenprodukte gemahlen wurden (Achathandmörser). Die für die Herstellung der Perowskite verwendeten Ausgangsstoffe sowie die Kalzinierungsbedingungen sind in Anhang D (S. 194) zusammengefasst. Die kalzinierten Materialien wurden anschließend in einer Kugelmühle (Kugelhärtung: 3 – 5 mm) auf eine Endfeinheit von $d_{50,3} = 0,5 \mu\text{m}$ gemahlen.

$\text{Ba}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{Co}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$

Das Membranmaterial BSCF5582 wurde vom Fraunhofer Institut für Keramische Technologien und Systeme (Institutsteil Hermsdorf, Deutschland) zur Verfügung gestellt. Dieses Material wurde ebenfalls mittels keramischer Methode synthetisiert.

$\text{La}_{1-x-\psi}\text{Sr}_x\text{Co}_{0,2}\text{Fe}_{0,8}\text{O}_{3-\delta}$ und $\text{A}'_{0,68}\text{Sr}_{0,3}\text{Co}_{0,2}\text{Fe}_{0,8}\text{O}_{3-\delta}$

Die Materialien der Reihen $\text{La}_{1-x-\psi}\text{Sr}_x\text{Co}_{0,2}\text{Fe}_{0,8}\text{O}_{3-\delta}$ und $\text{A}'_{0,68}\text{Sr}_{0,3}\text{Co}_{0,2}\text{Fe}_{0,8}\text{O}_{3-\delta}$ wurden vom Institut für Energieforschung 1 (Forschungszentrum Jülich GmbH, Deutschland) zur Verfügung gestellt. Der Perowskit LSCF58 wurde mittels Sprühtrocknung hergestellt; die Materialien LSCF68, PSCF68 und NSCF68 mithilfe des Pechini-Verfahrens. Die Kalzinierungsbedingungen sind ebenfalls in Anhang D (S. 194) aufgelistet.

4.3 Auslagerungsversuche zur Beurteilung der Korrosionsbeständigkeit

Anhand von Auslagerungsversuchen wurde die Korrosionsbeständigkeit der Membranmaterialien unter möglichst kraftwerksrelevanten Bedingungen untersucht. Dazu wurden zylindrische dicht gesinterte Proben ($d \approx 6,5 \text{ mm}$, $h \approx 2 \text{ mm}$) in einem Dreizonenofen (Prüfer, Deutschland) auf eine definierte Temperatur aufgeheizt und diese

Temperatur für 200 h konstant gehalten. Die Gasatmosphäre setzte sich dabei aus verschiedenen Gasen zusammen, wobei die Durchflussraten so eingestellt wurden, dass bei der jeweiligen Auslagerungstemperatur ein Gesamtvolumenstrom von 100 ml/min gewährleistet wurde. Auf Grundlage des derzeitigen Kenntnisstandes bezüglich der kraftwerksrelevanten Gaszusammensetzung wurden die Materialien folgenden Gas-mischungen ausgesetzt:

- I 20 vol% CO₂ in synthetischer Luft
- II 70 vol% CO₂ in synthetischer Luft
- III 20 vol% Wasserdampf in synthetischer Luft
- IV 20 vol% Wasserdampf in 20 vol% CO₂ in synthetischer Luft
- V 20 vol% Wasserdampf in 70 vol% CO₂ in synthetischer Luft

In Tab. 4.2 sind die Volumenanteile der Einzelgase im Mischgas sowie die Auslage-
 rungstemperaturen zusammengefasst. Die angegebenen Volumenanteile beziehen sich
 stets auf die Auslagerungstemperatur. Die Berechnung des Wassermassestromes, der
 bei Raumtemperatur einzustellen ist, ist im Anhang E (S. 195 f.) zu finden.

Tab. 4.2 Volumenanteile der Einzelgase im Mischgas und Auslagerungstemperaturen zur Unter-
 suchung der Korrosionsbeständigkeit der Membranmaterialien

Gemisch	Anteil CO ₂	Anteil O ₂	Anteil N ₂	Anteil H ₂ O _(g)	ϑ _{Auslagerung}
I	20,0 vol%	16,0 vol%	64,0 vol%	0	600 °C
					700 °C
					800 °C
II	70,0 vol%	6,0 vol%	24,0 vol%	0	600 °C
					700 °C
					800 °C
III	0	16,0 vol%	64,0 vol%	20,0 vol%	800 °C
IV	16,0 vol%	12,8 vol%	51,2 vol%	20,0 vol%	800 °C
V	56,0 vol%	4,8 vol%	19,2 vol%	20,0 vol%	800 °C

5 Ergebnisse und Diskussion

5.1 Theoretische Betrachtung der Stabilität der Perowskitstruktur

Wie bereits in Kapitel 3.2.1 (S. 8 ff.) erwähnt, können anhand des Toleranzfaktors nach GOLDSCHMIDT Aussagen über die Bildung der perowskitischen Struktur getroffen werden. Der Toleranzfaktor allein reicht jedoch nicht aus, um eindeutige Aussagen bezüglich der Stabilität der Perowskitstruktur treffen zu können. Daher werden zusätzlich der Oktaederfaktor nach WU und die Kriterien nach CHEN betrachtet.

Bei der Berechnung des Toleranzfaktors nach GOLDSCHMIDT und des Oktaederfaktors nach WU wurde angenommen, dass alle A-Seiten-Kationen zwölfach und die B-Seiten-Kationen sechsfach koordiniert sind sowie die B-Seiten-Kationen in der High-Spin-Konfiguration vorliegen. Weiterhin wurde eine Dreifachkoordination der Sauerstoffanionen angenommen sowie, dass die entstehenden Sauerstoffleerstellen denselben Ionenradius wie die Sauerstoffionen besitzen. Zudem wurde angenommen, dass die Valenzen der B-Seiten-Kationen auf beide B-Seiten-Elemente gleich verteilt sind. Für die Berechnungen wurden die Ionenradien nach SHANNON verwendet [SHA76]. Die Berechnung der mittleren Ionenradien der A- und B-Seiten-Kationen ist im Anhang F (S. 196 f.) zu finden; die entsprechenden Stoffdaten in Anhang G (S. 197).

5.1.1 Toleranzfaktor nach GOLDSCHMIDT

Wie aus Gleichung (3.5) hervorgeht, ist der Toleranzfaktor von den Ionenradien abhängig. Die hier untersuchten Perowskite $A'_{1-x-y} A''_x B'_{1-y} B''_y O_{3-\delta}$ zeichnen sich dadurch aus, dass sie bei höheren Temperaturen (≥ 450 °C) Sauerstoff aus dem Gitter ausbauen. Zur Erhaltung der Ladungsneutralität wird der Valenzzustand der B-Seiten-Kationen gesenkt. Dies hat zur Folge, dass sich die mittleren Ionenradien der B-Seiten-Kationen durch die Aufnahme von Elektronen vergrößern. Daher ist der Toleranzfaktor ebenfalls von der Sauerstoffunterstöchiometrie abhängig. Weiterhin ist bekannt, dass der Ausbau von Gittersauerstoff auch von der chemischen Zusammensetzung des Perowskiten und vom Sauerstoffpartialdruck abhängig ist.

Demnach kann der Toleranzfaktor wie folgt beschrieben werden:

$$\tau = F(r_A, r_B, r_O, x, y, \psi, \delta, T, p(O_2)) \quad (5.1)$$

In Abb. 5.1 sind die berechneten Toleranzfaktoren in Abhängigkeit von der Sauerstoffunterstöchiometrie für die hier verwendeten Perowskite dargestellt. Die Toleranzfaktoren wurden für eine Sauerstoffunterstöchiometrie im Bereich $\delta = 0,0 - 0,5$ berechnet. Eine Sauerstoffunterstöchiometrie von $\delta = 0,5$ wird im Allgemeinen als Stabilitätsgrenze betrachtet. Nimmt die Sauerstoffunterstöchiometrie Werte an, die größer als 0,5 sind, ist die Brownmilleritstruktur meist stabiler als die Perowskitstruktur [PRA04]. Eine Ausnahme bildet das Material BSCF5582. Dieser Perowskit ist auch bei sehr großen Sauerstoffunterstöchiometrien ($\delta \leq 0,82$) stabil [BOU06].

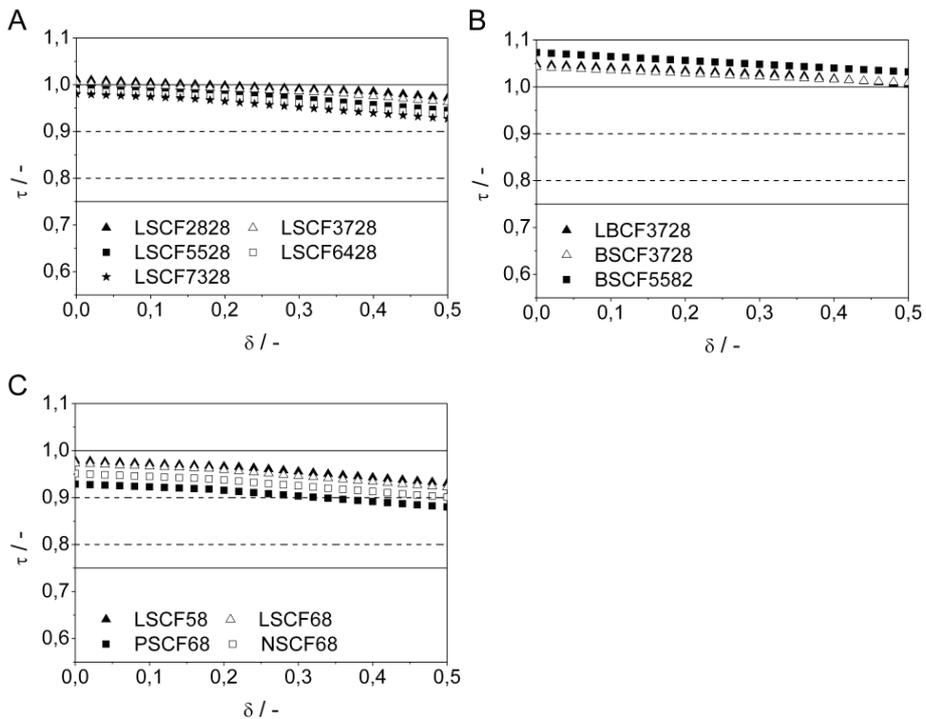


Abb. 5.1 Berechnete Toleranzfaktoren nach GOLDSCHMIDT in Abhängigkeit von der Sauerstoffunterstöchiometrie für die zu untersuchenden Perowskite (durchbrochene Linien: GOLDSCHMIDT-Bereich; durchgezogene Linien: CHEN-Bereich)

Die Berechnungen haben gezeigt, dass die Toleranzfaktoren der Perowskite der Reihe $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{0,2}\text{Fe}_{0,8}\text{O}_{3-\delta}$ sowie die der A-Seiten-unterstöchiometrischen Perowskite größ-

tenteils innerhalb des von CHEN angegebenen Bereiches ($\tau = 0,75 - 1,00$, durchgezogene Linien in Abb. 5.1) liegen. Im Gegensatz dazu liegen die Toleranzfaktoren der Barium dotierten Perowskite LBCF3728, BSCF3728 und BSCF5582 über der Grenze von $\tau = 1,00$. Das bedeutet, diese Perowskite weisen eine Gitterverzerrung auf. Die Gitterverzerrung ist auf die Größe der A-Seiten-Kationen zurückzuführen. Haben die A-Seiten-Kationen einen mittleren Ionenradius größer als $1,2 \text{ \AA}$, kann keine ideale Perowskitstruktur gebildet werden [STO06].

Wird der von GOLDSCHMIDT angegebene Bereich mit $\tau = 0,80 - 0,90$ betrachtet (durchbrochene Linien in Abb. 5.1), ist anhand der grafischen Darstellungen erkennbar, dass die Toleranzfaktoren der hier betrachteten Perowskite deutlich oberhalb des von GOLDSCHMIDT angegebenen Bereiches liegen. Das heißt, die Perowskite weisen keine ideale Struktur auf. Eine Ausnahme bildet das Material PSCF68. Hier liegt der Toleranzfaktor im GOLDSCHMIDT-Bereich, wenn die Sauerstoffunterstöchiometrie den Wert $0,3275$ überschreitet. Aus den grafischen Darstellungen geht außerdem hervor, dass der Toleranzfaktor mit steigender Sauerstoffunterstöchiometrie, das heißt mit zunehmendem Sauerstoffausbau und damit mit steigender Temperatur, stetig sinkt.

In Abb. 5.2 ist der berechnete Toleranzfaktor der Materialreihe $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{0,2}\text{Fe}_{0,8}\text{O}_{3-\delta}$ in Abhängigkeit von der A-Seiten-Stöchiometrie für verschiedene Werte der Sauerstoffunterstöchiometrie dargestellt.

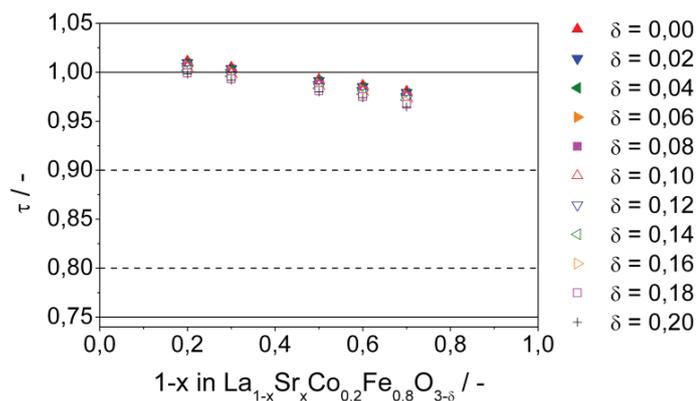


Abb. 5.2 Berechnete Toleranzfaktoren nach GOLDSCHMIDT in Abhängigkeit von der Stöchiometrie des Perowskiten für verschiedene Perowskite der Reihe $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{0,2}\text{Fe}_{0,8}\text{O}_{3-\delta}$ (durchbrochene Linien: GOLDSCHMIDT-Bereich; durchgezogene Linien: CHEN-Bereich)

Es ist erkennbar, dass der Toleranzfaktor mit zunehmendem Lanthangehalt (in Abb. 5.2: $1-x$ in $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{0,2}\text{Fe}_{0,8}\text{O}_{3-\delta}$) sinkt. Durch die Dotierung mit Lanthan wird der mittlere Ionenradius der A-Seiten-Kationen gesenkt, da Lanthan einen geringeren Ionenradius ($r_{\text{La}^{3+}} = 1,360 \text{ \AA}$) als Strontium ($r_{\text{Sr}^{2+}} = 1,440 \text{ \AA}$) aufweist. Wird der mittlere Ionenradius der A-Seiten-Kationen erniedrigt, hat dies zur Folge, dass der mittlere Ionenradius der B-Seiten-Kationen aufgrund des Ladungsausgleiches im Perowskitgitter zunimmt. Dies ist wie bereits erwähnt auf die Aufnahme von Elektronen zurückzuführen. Abb. 5.2 verdeutlicht die Abhängigkeit des Toleranzfaktors von der chemischen Zusammensetzung der A-Seite. Wie bereits erwähnt, liegen alle berechneten Werte des Toleranzfaktors deutlich außerhalb des von GOLDSCHMIDT angegebenen Bereiches.

Abb. 5.3 zeigt den Toleranzfaktor der Materialien der Reihe $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{0,2}\text{Fe}_{0,8}\text{O}_{3-\delta}$ ($0,3 \leq x \leq 0,8$) in Abhängigkeit vom mittleren Ionenradius der A-Seiten-Kationen für verschiedene Werte der Sauerstoffunterstöchiometrie. Durch das Dotieren der A-Seite mit dreiwertigem Lanthan, dessen Ionenradius kleiner ist als der des zweiwertigen Strontiums, sinkt der mittlere Ionenradius der A-Seiten-Kationen. Dies hat zur Folge, dass aufgrund des Ladungsausgleiches der mittlere Ionenradius der B-Seiten-Kationen zunimmt durch die Aufnahme von Elektronen. Das bedeutet, der Toleranzfaktor nimmt mit steigendem Ionenradius der A-Seiten-Kationen zu.

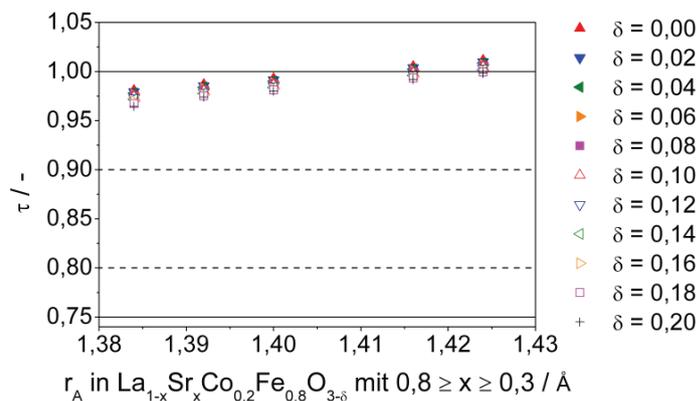


Abb. 5.3 Berechnete Toleranzfaktoren nach GOLDSCHMIDT in Abhängigkeit vom mittleren Ionenradius der A-Seiten-Kationen für verschiedene Perowskite der Reihe $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{0,2}\text{Fe}_{0,8}\text{O}_{3-\delta}$ (durchbrochene Linien: GOLDSCHMIDT-Bereich; durchgezogene Linien: CHEN-Bereich)

5.1.2 Oktaederfaktor nach WU

Der Oktaederfaktor ist von den Ionenradien der B-Seiten-Kationen und der Sauerstoffanionen abhängig (Gleichung (3.6)). Wie bereits erwähnt, wird die Valenz der B-Seiten-Kationen durch den Ausbau von Gittersauerstoff reduziert. Daher ist der Oktaederfaktor ebenfalls von der Sauerstoffunterstöchiometrie, der Temperatur und dem Sauerstoffpartialdruck abhängig. Da die Ionenradien von der chemischen Zusammensetzung des Perowskiten $A'_{1-x-\psi} A''_x B'_{1-y} B''_y O_{3-\delta}$ abhängen, kann der Oktaederfaktor auch als Funktion der Stöchiometrie geschrieben werden. Damit gilt:

$$f_O = F(r_A, r_B, r_O, x, y, \psi, \delta, T, p(O_2)) \quad (5.2)$$

In Abb. 5.4 sind die berechneten Oktaederfaktoren in Abhängigkeit von der Sauerstoffunterstöchiometrie für die untersuchten Perowskite dargestellt. Der Oktaederfaktor wurde ebenfalls für eine Sauerstoffunterstöchiometrie im Bereich $\delta = 0,0 - 0,5$ berechnet. Der von WU angegebene optimale Oktaederfaktor ($f_{O,opt} = 0,425$), bei dem die ideale Perowskitstruktur gebildet wird, ist als durchbrochene Linie angedeutet. Anhand der grafischen Darstellung ist erkennbar, dass der berechnete Oktaederfaktor der Materialien $La_{1-x}Sr_xCo_{0,2}Fe_{0,8}O_{3-\delta}$, der A-Seiten-unterstöchiometrischen Perowskite sowie des Perowskiten LBCF3728 deutlich oberhalb des Optimalwertes liegt. Der Oktaederfaktor des Perowskiten BSCF3728 (Abb. 5.4 B) ist für kleine Werte der Sauerstoffunterstöchiometrie ($\delta \leq 0,0317$) kleiner als der Optimalwert. Wird die Sauerstoffunterstöchiometrie infolge des Ausbaus von Gittersauerstoff erhöht, nimmt der Oktaederfaktor zu und erreicht Werte, die deutlich oberhalb des Optimalwertes liegen. Für Werte der Sauerstoffunterstöchiometrie von $\delta \leq 0,2438$ ist der Oktaederfaktor des Perowskiten BSCF5582 (Abb. 5.4 B) kleiner als der Optimalwert. Nimmt die Sauerstoffunterstöchiometrie weiter zu, steigt auch hier der Oktaederfaktor stetig.

Anhand der Gleichung für die Berechnung des Oktaederfaktors und dem Optimalwert kann ein kritischer Ionenradius der B-Seiten-Kationen berechnet werden. Der Oktaederfaktor ist kleiner als der Optimalwert ($f_{O,opt} = 0,425$), falls der mittlere Ionenradius der B-Seiten-Kationen einen kritischen Wert unterschreitet:

$$r_{B,krit} = f_{O,opt} \cdot r_O = 0,425 \cdot 1,36 \text{ \AA} = 0,578 \text{ \AA} \quad (5.3)$$

Ist der Ionenradius der B-Seiten-Kationen größer als der kritische Ionenradius, ist der Oktaederfaktor größer als der Optimalwert. Weicht der Oktaederfaktor vom Optimal-

wert ab, ist das Gitter des Perowskiten verzerrt. Das heißt, im Falle der Perowskite der Reihe $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{0,2}\text{Fe}_{0,8}\text{O}_{3-\delta}$, der A-Seiten-unterstöchiometrischen Perowskite sowie des Perowskiten LBCF3728 ist der mittlere Ionenradius der B-Seiten-Kationen größer als der kritische Ionenradius. Dagegen ist der mittlere Ionenradius der Perowskite BSCF3728 und BSCF5582 bis zu einer bestimmten Sauerstoffunterstöchiometrie kleiner als der kritische Wert. Nimmt die Sauerstoffunterstöchiometrie weiter zu, ist der mittlere Ionenradius der B-Seiten-Kationen größer als der kritische Wert. Daher weisen die in dieser Arbeit untersuchten Perowskite keine ideale Perowskitstruktur auf, sondern besitzen eine Gitterverzerrung.

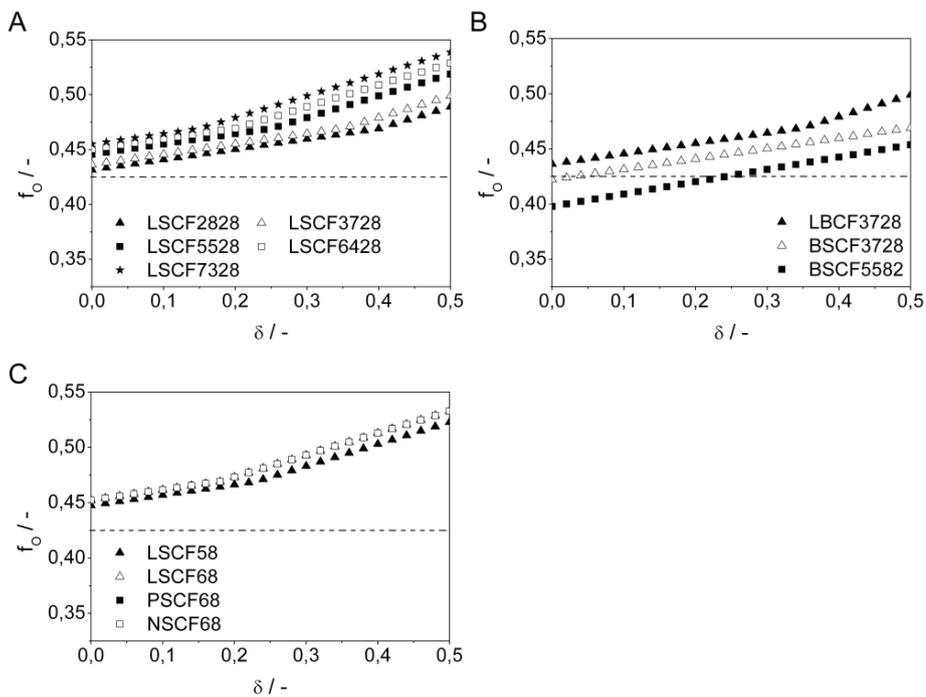


Abb. 5.4 Berechnete Oktaederfaktoren nach WU in Abhängigkeit von der Sauerstoffunterstöchiometrie für die untersuchten Perowskite (durchbrochene Linie: Idealwert nach WU)

In Abb. 5.5 ist der Oktaederfaktor der Materialreihe $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{0,2}\text{Fe}_{0,8}\text{O}_{3-\delta}$ in Abhängigkeit von der A-Seiten-Stöchiometrie für verschiedene Werte der Sauerstoffunterstöchiometrie dargestellt. Es ist erkennbar, dass der Oktaederfaktor mit zunehmendem Lanthangehalt (in Abb. 5.5: $1-x$ in $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{0,2}\text{Fe}_{0,8}\text{O}_{3-\delta}$) steigt. Die berechneten Werte des Oktaederfaktors liegen stets oberhalb des Optimalwertes.

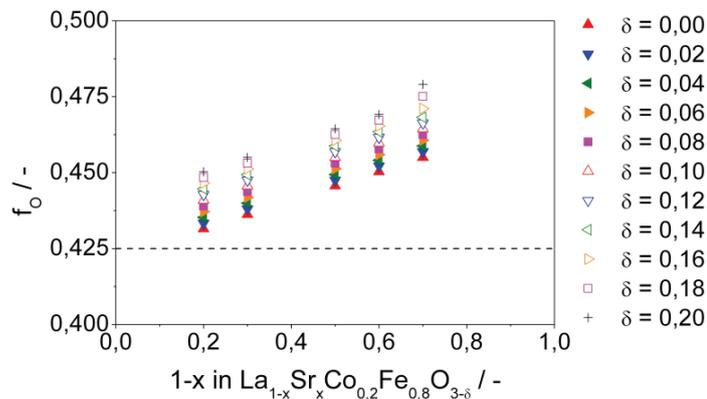


Abb. 5.5 Berechnete Oktaederfaktoren nach WU in Abhängigkeit von der Stöchiometrie des Perowskiten für verschiedene Perowskite der Reihe $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{0,2}\text{Fe}_{0,8}\text{O}_{3-\delta}$ (durchbrochene Linie: Idealwert nach WU)

5.1.3 Stabilitätskriterien nach CHEN

Zusätzlich zur Betrachtung des Toleranzfaktors nach GOLDSCHMIDT und dem Oktaederfaktor nach WU wurden die empirischen Kriterien nach CHEN betrachtet. Hierbei wurde angenommen, dass die A-Seiten-Kationen zwölfmal und die B-Seiten-Kationen sechsmal koordiniert sind und die B-Seiten-Kationen in der High-Spin-Konfiguration vorliegen. Des Weiteren wurde angenommen, dass die Valenzen der B-Seiten-Kationen auf beide B-Seiten-Elemente gleich verteilt sind. Für die Berechnung der Faktoren K_1 bis K_3 (Gleichungen (3.7) bis (3.9)) wurden die Ionenradien nach SHANNON verwendet [SHA76] (Anhang G, S. 198). Die jeweiligen Wertigkeiten, Elektronegativitätswerte sowie die Anzahl der d-Elektronen der äußeren Schale sind in Anhang G (S. 198) zusammengefasst. Die mittlere Wertigkeit sowie die mittlere Elektronegativität der A- und B-Seiten-Kationen ergeben sich aus der jeweiligen Stöchiometrie des betrachteten Perowskiten.

Kriterien für die Bildung der Perowskitstruktur nach CHEN

Die Faktoren K_1 und K_2 wurden für alle in dieser Arbeit betrachteten Perowskite für eine Sauerstoffunterstöchiometrie im Bereich $\delta = 0,0 - 0,5$ berechnet. Die Berechnungen haben gezeigt, dass das Kriterium K_1 für die untersuchten Materialien erfüllt wird. Das Kriterium K_2 wird für alle Materialien außer LSCF6428, LSCF7328, LBCF3728, PSCF68 und NSCF68 im gesamten betrachteten Bereich erfüllt. Nimmt die Sauerstoffunterstöchiometrie des Materials LSCF6428 Werte größer als 0,4214 an, wird

das Kriterium K_2 nicht mehr erfüllt. Das heißt, die Perowskitstruktur wird dann theoretisch nicht mehr gebildet. Gleiches gilt für die Materialien LSCF7328, LBCF3728, PSCF68 und NSCF68. Hier liegen die Grenzwerte für die Sauerstoffunterstöchiometrie bei 0,3819 (LSCF7328), 0,4535 (LBCF3728), 0,4969 (PSCF68) und 0,4723 (NSCF68). In Tab. 5.1 sind die ermittelten Minima und Maxima zusammengefasst.

Kriterium für die Gitterverzerrung der Perowskitstruktur nach CHEN

Weiterhin wurde der Faktor K_3 für eine Sauerstoffunterstöchiometrie im Bereich $\delta = 0,0 - 0,5$ berechnet. Die Berechnungen haben gezeigt, dass dieses Kriterium für alle untersuchten Materialien nicht erfüllt wird. Das heißt, die Perowskite weisen keine ideale Perowskitstruktur auf. In Tab. 5.1 sind die ermittelten Minima und Maxima zusammengefasst.

Tab. 5.1 Minima und Maxima der berechneten empirischen Kriterien K_1 , K_2 und K_3 nach CHEN

Perowskit	$K_1 > 0$	$K_2 < 0$	$K_3 = 13,07 - 13,83$
LSCF2828	0,0853 – 0,1496	-0,1975 – -0,0396	14,3663 – 14,6059
LSCF3728	0,0896 – 0,1621	-0,1905 – -0,0199	14,4198 – 14,6553
LSCF5528	0,0981 – 0,1868	-0,1758 – -0,0201	14,5269 – 14,7541
LSCF6428	0,1022 – 0,1991	-0,1681 – 0,0404	14,6630 – 14,8035
LSCF7328	0,1063 – 0,2113	-0,1602 – 0,0609	14,6340 – 14,8529
LBCF3728	0,0023 – 0,0701	-0,1468 – 0,0238	14,4616 – 14,6970
BSCF3728	0,0370 – 0,0849	-0,1918 – -0,0595	14,2772 – 14,5250
BSCF5582	0,1198 – 0,1959	-0,1961 – -0,0699	14,2477 – 14,4595
LSCF58	0,1033 – 0,1954	-0,1815 – -0,0194	14,3323 – 14,5578
LSCF68	0,1074 – 0,2076	-0,1737 – -0,0398	14,3858 – 14,6072
PSCF68	0,1530 – 0,2532	-0,2120 – 0,0016	13,8616 – 14,0830
NSCF68	0,1767 – 0,2768	-0,1993 – 0,0142	14,5770 – 14,7984

Die theoretischen Betrachtungen hinsichtlich der Bildung und möglichen Verzerrung der Perowskitstruktur haben gezeigt, dass die empirischen Gleichungen und Kriterien nicht ausreichen, um die Perowskitstruktur der hier verwendeten Materialien ausreichend zu beschreiben. Die berechneten Toleranzfaktoren liegen außerhalb der für die Bildung der idealen Perowskitstruktur angegebenen Bereiche. Auch die Berechnung des Oktaederfaktors hat gezeigt, dass dieser Faktor nicht zur Beschreibung der Stabilität der Perowskitstruktur ausreicht. Bei der Betrachtung der Kriterien nach CHEN wurde klar, dass diese empirischen Gleichungen nur Anhaltswerte für die Beurteilung der Perowskitstruktur bieten. Alle Berechnungen haben gezeigt, dass die in dieser Arbeit untersuchten Perowskite keine ideale Struktur bilden. Die röntgenografische Analyse der

Materialien wird zeigen, ob sich zumindest bei einigen Materialien die ideale kubische Struktur gebildet hat. Da die Berechnungen nur auf Grundlage von vereinfachten Annahmen möglich waren, ist anzunehmen, dass die Bildung der Perowskitstruktur sowie die Phasenstabilität der untersuchten Perowskite gewährleistet werden kann.

5.2 Charakterisierung der Membranmaterialien

In der vorliegenden Arbeit werden die perowskitischen Membranmaterialien hinsichtlich ihrer thermochemischen Eigenschaften untersucht. Dabei wird der Einfluss der chemischen Zusammensetzung (Stöchiometrie der A- und B-Seite, Dotierungselemente) auf die Eigenschaften untersucht. Dies kann jedoch nur dann erfolgen, wenn die Materialien keine Fremdphasen aufweisen. Es ist bekannt, dass Fremdphasen die Eigenschaften eines Materials beeinflussen können. Daher ist es zwingend erforderlich, dass diese potenziellen Membranmaterialien phasenrein sind und die exakte chemische Zusammensetzung aufweisen.

5.2.1 Phasenreinheit

Die Phasenreinheit wurde anhand von Röntgenstrukturuntersuchungen an pulverförmigen Proben untersucht. In Abb. 5.6 sind die entsprechenden Diffraktogramme aller hier untersuchten Perowskite dargestellt. Die Analysen haben gezeigt, dass alle Membranmaterialien einphasig sind. Die für die perowskitische Phase charakteristischen Linien sind mit einem Stern gekennzeichnet.

Die Materialien LSCF2828, LBCF3728, BSCF3728 und BSCF5582 weisen entgegen den theoretischen Betrachtungen bei Raumtemperatur die kubische Struktur auf. Die Materialien LSCF3728, LSCF5528, LSCF6428 und LSCF7328 sowie die Materialien LSCF58 und LSCF68 liegen in der trigonalen Kristallstruktur vor. Die Materialien PSCF68 und NSCF68 weisen die orthorhombische Kristallstruktur auf. Die Gitterparameter und die daraus berechneten theoretischen Dichten sind im Anhang H (S. 199) zu finden.

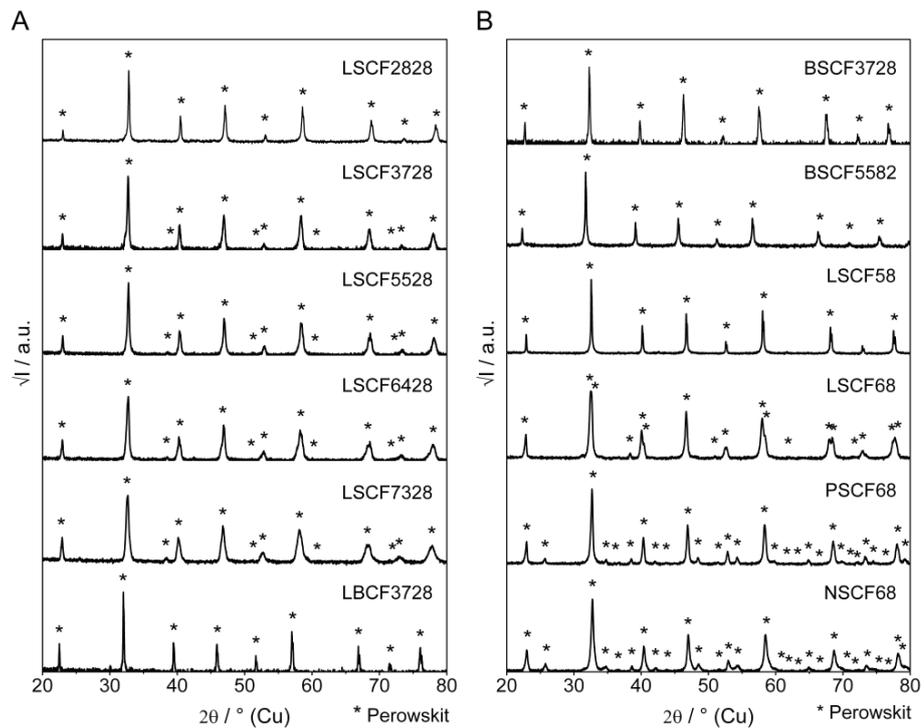


Abb. 5.6 Diffraktogramme der perowskitischen Membranmaterialien (Die charakteristischen Linien der perowskitischen Phase sind mit * gekennzeichnet.)

5.2.2 Chemische Zusammensetzung

Die chemische Zusammensetzung wurde mithilfe der Atomemissionsspektroskopie mit induktiv gekoppeltem Plasma überprüft. In Tab. 5.2 ist die jeweilige chemische Zusammensetzung für alle in dieser Arbeit verwendeten Perowskite zusammengefasst. Der angegebene Fehler bezieht sich auf einen Analysenfehler von ± 3 Masse%. Wie aus Tab. 5.2 hervorgeht, stimmen die ermittelten chemischen Zusammensetzungen mit den angestrebten Werten im Rahmen der Messgenauigkeit gut überein. Die Streuung der chemischen Analyse liegt im Bereich des Messfehlers.

Tab. 5.2 Chemische Zusammensetzung der Membranmaterialien (Die angegebene Abweichung entspricht einem Analysenmessfehler von ± 3 Masse%.)

Material	A'_{1-x} / mol	A''_x / mol	B'_{1-y} / mol	B''_y / mol
$\text{La}_{0,2}\text{Sr}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{Fe}_{0,8}\text{O}_{3-\delta}$	0,19 \pm 0,01	0,81 \pm 0,01	0,19 \pm 0,01	0,81 \pm 0,01
$\text{La}_{0,3}\text{Sr}_{0,7}\text{Co}_{0,2}\text{Fe}_{0,8}\text{O}_{3-\delta}$	0,29 \pm 0,01	0,71 \pm 0,01	0,19 \pm 0,01	0,81 \pm 0,01
$\text{La}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{Co}_{0,2}\text{Fe}_{0,8}\text{O}_{3-\delta}$	0,49 \pm 0,01	0,51 \pm 0,01	0,19 \pm 0,01	0,81 \pm 0,01
$\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{Co}_{0,2}\text{Fe}_{0,8}\text{O}_{3-\delta}$	0,59 \pm 0,01	0,41 \pm 0,01	0,19 \pm 0,01	0,81 \pm 0,01
$\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{Co}_{0,2}\text{Fe}_{0,8}\text{O}_{3-\delta}$	0,70 \pm 0,01	0,30 \pm 0,01	0,20 \pm 0,01	0,80 \pm 0,01
$\text{La}_{0,3}\text{Ba}_{0,7}\text{Co}_{0,2}\text{Fe}_{0,8}\text{O}_{3-\delta}$	0,30 \pm 0,01	0,70 \pm 0,01	0,19 \pm 0,01	0,81 \pm 0,01
$\text{Ba}_{0,3}\text{Sr}_{0,7}\text{Co}_{0,2}\text{Fe}_{0,8}\text{O}_{3-\delta}$	0,30 \pm 0,01	0,70 \pm 0,01	0,19 \pm 0,01	0,81 \pm 0,01
$\text{Ba}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{Co}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$	0,50 \pm 0,01	0,50 \pm 0,01	0,79 \pm 0,01	0,21 \pm 0,01
$\text{La}_{0,58}\text{Sr}_{0,4}\text{Co}_{0,2}\text{Fe}_{0,8}\text{O}_{3-\delta}$	0,58 \pm 0,01	0,40 \pm 0,01	0,20 \pm 0,01	0,80 \pm 0,01
$\text{La}_{0,68}\text{Sr}_{0,3}\text{Co}_{0,2}\text{Fe}_{0,8}\text{O}_{3-\delta}$	0,68 \pm 0,01	0,30 \pm 0,01	0,21 \pm 0,01	0,79 \pm 0,01
$\text{Pr}_{0,68}\text{Sr}_{0,3}\text{Co}_{0,2}\text{Fe}_{0,8}\text{O}_{3-\delta}$	0,68 \pm 0,01	0,30 \pm 0,01	0,20 \pm 0,01	0,80 \pm 0,01
$\text{Nd}_{0,68}\text{Sr}_{0,3}\text{Co}_{0,2}\text{Fe}_{0,8}\text{O}_{3-\delta}$	0,69 \pm 0,01	0,29 \pm 0,01	0,20 \pm 0,01	0,80 \pm 0,01

5.3 Sinterverhalten der Materialien $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{0,2}\text{Fe}_{0,8}\text{O}_{3-\delta}$

Keramische Gastrennmembranen sind gasdicht, wenn die relative Dichte mindestens 90 % der theoretischen Dichte beträgt [MOH07]. Da das Sinterverhalten eine Materialeigenschaft ist, wurde im Rahmen der vorliegenden Arbeit das Sinterverhalten der Materialien $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{0,2}\text{Fe}_{0,8}\text{O}_{3-\delta}$ mit $x = 0,3 - 0,8$ systematisch untersucht. Die Sinterparameter Heizrate, Sintertemperatur und Sinterhaltezeit wurden hierbei systematisch variiert.

5.3.1 Partielles Schmelzen der Membranmaterialien

Da die Membranmaterialien durch Festphasensintern verfestigt werden, ist die Bestimmung der Temperatur, bei der partielles Schmelzen der einphasigen Perowskite beginnt, erforderlich. Das partielle Schmelzen ist häufig auf die Reaktion des Membranmaterials mit der Unterlage (Korund) zurückzuführen. Die Bildung von Sekundärphasen ist dann nicht mehr ausgeschlossen.

In Tab. 5.3 sind die experimentell ermittelten Temperaturen, ab denen partielles Schmelzen auftritt, zusammengefasst und in Abb. 5.7 grafisch dargestellt. Wie aus den Ergebnissen hervorgeht, steigt scheinbar die Temperatur, bei der das partielle Schmelzen auftritt, mit zunehmendem Lanthangehalt im Perowskitgitter. Eine Ausnahme bildet

das Material LSCF3728, das erst bei Temperaturen von über 1500 °C partielles Schmelzen aufweist. Vorversuche haben jedoch gezeigt, dass bei diesem Material bei einer Probenbelastung von 5 g unterhalb von 1350 °C partielles Schmelzen auftritt. Dies ist vermutlich auf eine Reaktion des Probenmaterials mit der Unterlage (Korund) unter Belastung zurückzuführen.

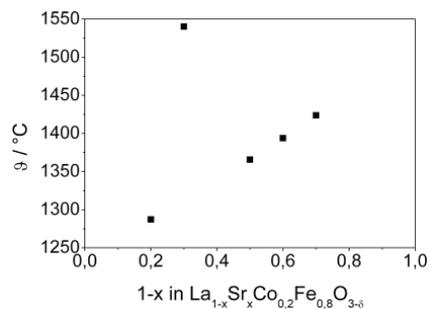


Abb. 5.7 Temperatur des partiellen Schmelzens in Abhängigkeit vom Lanthangehalt der Materialreihe $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$

Tab. 5.3 Temperatur des partiellen Schmelzens der Materialreihe $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$

Material	θ_{Schmelz}
LSCF2828	≈ 1287 °C
LSCF3728	≈ 1540 °C
LSCF5528	≈ 1366 °C
LSCF6428	≈ 1394 °C
LSCF7328	≈ 1424 °C

5.3.2 Einfluss der Heizrate auf die Schwindung

Zur Untersuchung des Einflusses der Heizrate auf das Schwindungsverhalten wurde die Heizrate oberhalb von 800 °C im Bereich 2 K/min bis 10 K/min in drei Schritten variiert. Die maximale Sintertemperatur wurde so gewählt, dass die Schmelztemperatur stets unterschritten wurde.

LSCF2828

In Abb. 5.8 A sind die gemessenen Schwindungskurven des Materials LSCF2828 in Abhängigkeit von der Temperatur und Zeit für verschiedene Heizraten dargestellt. Es ist ein signifikanter Einfluss der Heizrate auf den Verlauf der Schwindung erkennbar. Die Temperatur, bei der die Schwindung einsetzt, ist jedoch unabhängig von der Heizrate. Der Betrag der Schwindung scheint jedoch heizratenabhängig zu sein. Wird die Probe mit einer Heizrate von 2 K/min aufgeheizt, schwindet sie um 18,1 %; bei höheren Heizraten um 17,4 – 17,8 %. Die Erhöhung der Heizrate von 6 K/min auf 10 K/min scheint bei diesem Material im untersuchten Temperaturbereich keinen signifikanten Einfluss auf den Verlauf der Schwindung zu nehmen. Die gemessenen Kurven sind nahezu identisch. Im isothermen Haltesegment schwindet die Probe, die mit einer Heizrate von

10 K/min aufgeheizt wurde, etwas mehr als die, die mit einer Heizrate von 6 K/min aufgeheizt wurde.

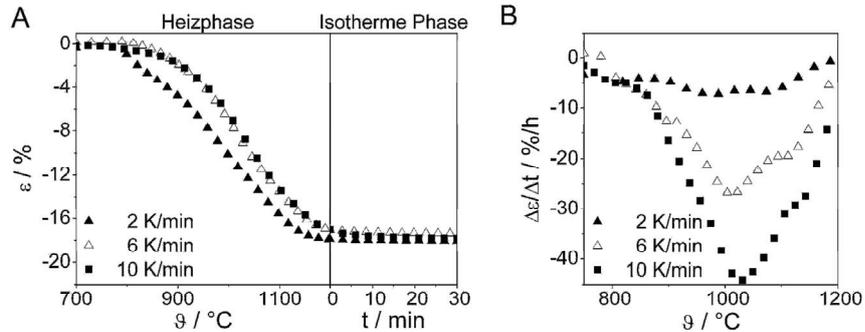


Abb. 5.8 Relative Schwindung (A) und Schwindungsgeschwindigkeit (B) des Materials LSCF2828 in Abhängigkeit von der Temperatur und Zeit bei unterschiedlichen Heizraten

Im Verlauf der Schwindungsgeschwindigkeit (Abb. 5.8 B) sind bei allen Heizraten zwei Minima erkennbar. Diese Minima weisen auf einen Wechsel im dominierenden Materialtransportmechanismus hin. Die Minima sind mit steigender Heizrate zu höheren Temperaturen verschoben. Da diese Minima aufgrund temperaturabhängiger Prozesse auftreten, kann sich die Lage der Minima bei hohen Heizraten zu höheren Temperaturen verschieben. Die Temperaturen der Minima sind in Tab. 5.4 in Abhängigkeit von der Heizrate zusammengefasst.

Anhand der Messungen der Schwindungskurven wurden geeignete Sintertemperaturen abgeleitet. Um den Einfluss der Materialtransportmechanismen auf die Schwindung der Proben zu untersuchen, wurde als Sintertemperatur eine Temperatur unterhalb des ersten Minimums der Schwindungsgeschwindigkeit ϑ_1 , eine Temperatur im Bereich des ersten Minimums ϑ_2 und eine Temperatur im Bereich des zweiten Minimums ϑ_3 gewählt. Die gewählten Temperaturen sind ebenfalls in Tab. 5.4 aufgelistet (S. 65).

LSCF3728

In Abb. 5.9 A sind die experimentell ermittelten Schwindungskurven des Materials LSCF3728 in Abhängigkeit von der Temperatur und Zeit für verschiedene Heizraten dargestellt. Auch bei diesem Material ist ein signifikanter Einfluss der Heizrate auf den Verlauf der Schwindung erkennbar. Die Temperatur, bei der die Schwindung einsetzt, ist jedoch unabhängig von der Heizrate. Der Betrag der Schwindung scheint bis zu einer

Temperatur von ca. 1100 °C heizratenabhängig zu sein. Unterhalb von 1100 °C schwindet die Probe, die mit einer Heizrate von 2 K/min aufgeheizt wurde, stärker als die Proben, die mit einer höheren Heizrate aufgeheizt wurden. Wird die Heizrate von 6 K/min auf 10 K/min erhöht, ist während der Heizphase kein Einfluss der Heizrate auf die Schwindung festzustellen. Die gemessenen Kurven sind nahezu identisch. Im isothermen Haltesegment schwindet die Probe, die mit einer Heizrate von 6 K/min aufgeheizt wurde, jedoch deutlich stärker. Hier wird eine relative Gesamtschwindung von 20,9 % erreicht. Die Proben, die mit einer Heizrate von 2 K/min bzw. 10 K/min aufgeheizt wurden, schwinden insgesamt um 19,1 % bzw. 18,6 %.

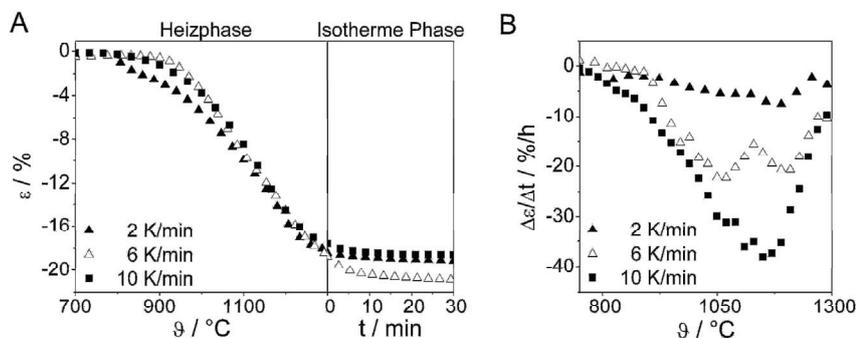


Abb. 5.9 Relative Schwindung (A) und Schwindungsgeschwindigkeit (B) des Materials LSCF3728 in Abhängigkeit von der Temperatur und Zeit bei unterschiedlichen Heizraten

Im Verlauf der Schwindungsgeschwindigkeit (Abb. 5.9 B) sind ebenfalls bei allen Heizraten zwei Minima erkennbar, die auf einen Wechsel im dominierenden Materialtransportmechanismus hinweisen. Die Minima liegen bei allen untersuchten Heizraten im gleichen Temperaturbereich und sind nicht aufgrund einer höheren Heizrate zu höheren Temperaturen verschoben. Die Temperaturen der Minima sind in Tab. 5.4 in Abhängigkeit von der Heizrate zusammengefasst. Wie bereits erwähnt, wurden anhand dieser Ergebnisse geeignete Sintertemperaturen abgeleitet, die ebenfalls in Tab. 5.4 zusammengefasst sind (S. 65).

LSCF5528

Abb. 5.10 A zeigt die gemessenen Schwindungskurven des Materials LSCF5528 in Abhängigkeit von der Temperatur und Zeit für verschiedene Heizraten. Die Untersuchungen haben gezeigt, dass die Heizrate unterhalb von 1200 °C kaum Einfluss auf den Verlauf der Schwindung hat. Die gemessenen Schwindungskurven sind nahezu iden-

tisch. Die Temperatur, bei der die Schwindung einsetzt, ist im hier untersuchten Heizraten- und Temperaturbereich nicht von der Heizrate abhängig. Oberhalb von 1200 °C nimmt die Schwindung in Abhängigkeit von der Heizrate zu. Das heißt, die Probe, die mit einer Heizrate von 2 K/min aufgeheizt wurde, schwindet weniger als die Proben, die mit einer höheren Heizrate aufgeheizt wurden. Auch im isothermen Haltesegment ist erkennbar, dass die sehr schnell aufgeheizte Probe stärker schwindet als die langsamer aufgeheizten Proben. Bei der Probe, die mit einer Heizrate von 10 K/min aufgeheizt wurde, wird eine relative Gesamtschwindung von 19,6 % erzielt. Die langsamer aufgeheizten Proben schwinden um 17,8 % (2 K/min) bzw. 18,8 % (6 K/min).

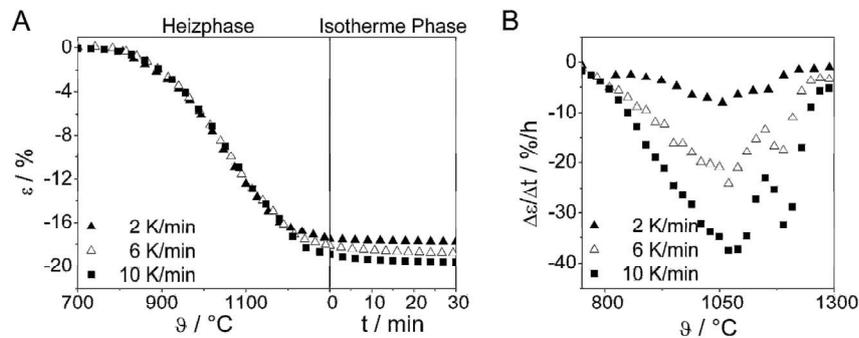


Abb. 5.10 Relative Schwindung (A) und Schwindungsgeschwindigkeit (B) des Materials LSCF5528 in Abhängigkeit von der Temperatur und Zeit bei unterschiedlichen Heizraten

Die im Verlauf der Schwindungsgeschwindigkeit (Abb. 5.10 B) auftretenden Minima sind aufgrund der verschiedenen Heizraten bei unterschiedlichen Temperaturen zu finden. Sie sind mit steigender Heizrate zu höheren Temperaturen verschoben. Die Temperaturen der Minima sowie die aus den Kurven abgeleiteten Sintertemperaturen sind in Tab. 5.4 aufgelistet (S. 65).

LSCF6428

In Abb. 5.11 A sind die gemessenen Schwindungskurven in Abhängigkeit von der Temperatur und Zeit für verschiedene Heizraten dargestellt. Auch bei diesem Material ist ein signifikanter Einfluss der Heizrate auf den Verlauf der Schwindung erkennbar. Die Temperatur, bei der die Schwindung einsetzt, ist jedoch unabhängig von der Heizrate. Bis zu einer Temperatur von 1250 °C ist die Schwindung mit sinkender Heizrate größer. Wird die Temperatur weiter erhöht, schwindet die Probe, die mit einer Heizrate von 6 K/min aufgeheizt wurde, stärker als die, die mit einer Heizrate von 2 K/min

aufgeheizt wurde. Im isothermen Haltesegment schwindet die Probe, die mit einer Heizrate von 6 K/min aufgeheizt wurde, am stärksten; die Probe, die mit einer Heizrate von 10 K/min aufgeheizt wurde, am wenigsten. Die mit einer Heizrate von 6 K/min aufgeheizte Probe schwindet insgesamt um 16,9 %. Die Proben, die mit einer Heizrate von 2 K/min bzw. 10 K/min aufgeheizt wurden, schwinden um 16,0 % bzw. 15,4 %.

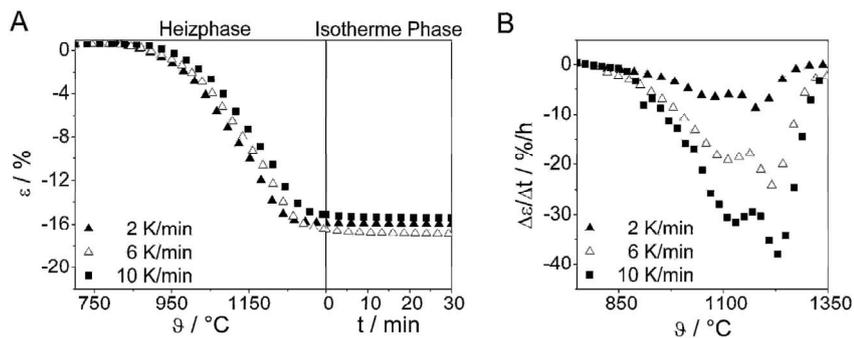


Abb. 5.11 Relative Schwindung (A) und Schwindungsgeschwindigkeit (B) des Materials LSCF6428 in Abhängigkeit von der Temperatur und Zeit bei unterschiedlichen Heizraten

Im Verlauf der Schwindungsgeschwindigkeit (Abb. 5.11 B) sind bei allen Heizraten zwei ausgeprägte Minima erkennbar. Das erste Minimum ist bei einer Heizrate von 6 K/min bzw. 10 K/min im Vergleich zur Lage des Minimums bei einer Heizrate von 2 K/min zu höheren Temperaturen verschoben. Die Temperaturen sind jedoch nahezu identisch. Das zweite Minimum ist mit steigender Heizrate zu höheren Temperaturen verschoben. Die Temperaturen der Minima in Abhängigkeit von der Heizrate sowie die gewählten Sinteremperaturen sind in Tab. 5.4 zusammengefasst (S. 65).

LSCF7328

Abb. 5.12 A zeigt die experimentell ermittelten Schwindungskurven des Materials LSCF7328 in Abhängigkeit von der Temperatur und Zeit für verschiedene Heizraten. Im untersuchten Heizraten- und Temperaturbereich ist kein Einfluss der Heizrate feststellbar. Die Proben schwinden um 17,5 % (6 K/min und 10 K/min) bzw. 17,6 % (2 K/min).

In Abb. 5.12 B ist die Schwindungsgeschwindigkeit in Abhängigkeit von der Temperatur dargestellt. Die auftretenden Minima sind aufgrund der verschiedenen Heizraten bei unterschiedlichen Temperaturen zu finden. Sie sind ebenfalls mit steigender Heizrate zu

höheren Temperaturen verschoben. Die Temperaturen der Minima sowie die aus den Ergebnissen abgeleiteten Sintertemperaturen sind in Tab. 5.4 aufgelistet.

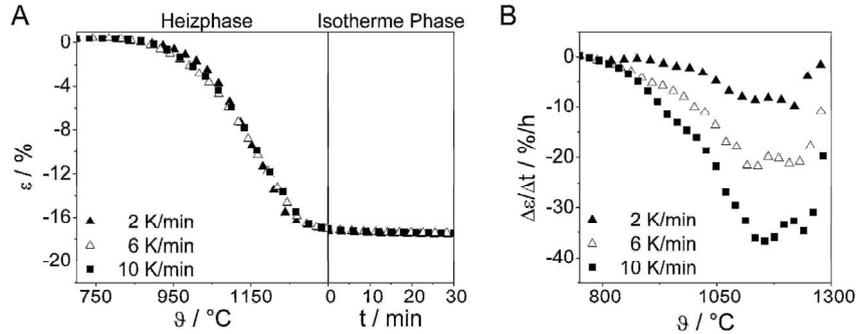


Abb. 5.12 Relative Schwindung (A) und Schwindungsgeschwindigkeit (B) des Materials LSCF7328 in Abhängigkeit von der Temperatur und Zeit bei unterschiedlichen Heizraten

Tab. 5.4 Temperaturen der Minima im Verlauf der Schwindungsgeschwindigkeit in Abhängigkeit von der Heizrate und ausgewählte Sintertemperaturen der Materialreihe $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$

Material	$\vartheta_{\text{min},i}$			$\vartheta_1 < \vartheta_{\text{min},1}$	$\vartheta_2 \approx \vartheta_{\text{min},1}$	$\vartheta_3 \approx \vartheta_{\text{min},2}$
	2 K/min	6 K/min	10 K/min			
LSCF2828	992 °C	1010 °C	1034 °C	950 °C	1050 °C	1150 °C
	1070 °C	1100 °C	1121 °C			
LSCF3728	1080 °C	1080 °C	1070 °C	950 °C	1050 °C	1250 °C
	1180 °C	1198 °C	1185 °C			
LSCF5528	1056 °C	1068 °C	1084 °C	950 °C	1050 °C	1150 °C
	1137 °C	1184 °C	1196 °C			
LSCF6428	1085 °C	1120 °C	1122 °C	1050 °C	1150 °C	1250 °C
	1180 °C	1215 °C	1230 °C			
LSCF7328	1137 °C	1146 °C	1165 °C	1050 °C	1150 °C	1250 °C
	1213 °C	1221 °C	1245 °C			

5.3.3 Einfluss der Sintertemperatur auf die Schwindung und die Dichte

Zur Beurteilung des Einflusses der Sintertemperatur auf das Schwindungsverhalten und die erzielbare Probendichte wurden bei einer konstanten Heizrate von 2 K/min oberhalb von 1000 °C Schwindungskurven gemessen (bis 800 °C: 10 K/min, zwischen 800 °C und 1000 °C: 6 K/min). Vorversuche mit den Materialien LSCF2828, LSCF3728 und LSCF5528 haben gezeigt, dass bei einer Sintertemperatur von 950 °C eine sehr niedrige Probendichte erzielt wird. Daher wurden für diese Versuchsbedingungen keine Schwin-

dingungskurven ermittelt. Abb. 5.13 zeigt die gemessenen Schwindungskurven in Abhängigkeit von der Sintertemperatur für die untersuchten Materialien.

Die Schwindungskurven der Materialien LSCF6428 und LSCF7328, die bei einer Sintertemperatur ($\vartheta_1 = 1050\text{ °C}$), die unterhalb des ersten Minimums der Schwindungsgeschwindigkeit liegt, gesintert wurden, sind in Abb. 5.13 A dargestellt. Die Sinterversuche haben gezeigt, dass die Verdichtung auch nach der 6-stündigen isothermen Phase nicht abgeschlossen ist. In der isothermen Phase erreicht die Schwindung keinen konstanten Wert. Das Material LSCF6428 schwindet insgesamt um 5 %; das Material LSCF7328 um 9 %. Die relativen Probedichten liegen bei 81 % und 86 % der theoretischen Dichte (Tab. 5.5, S. 67).

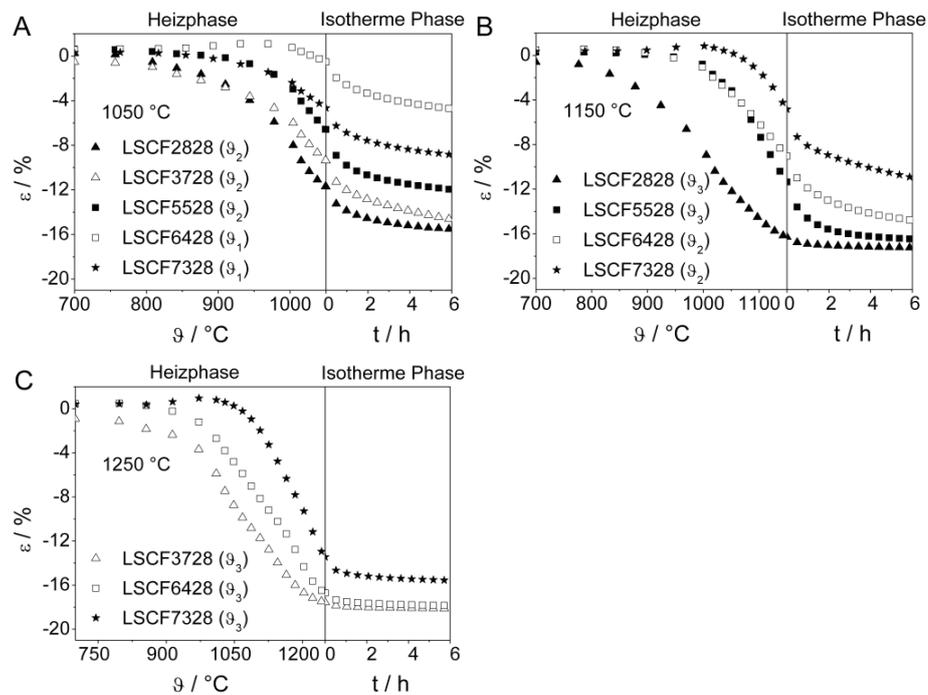


Abb. 5.13 Relative Schwindung in Abhängigkeit von der Sintertemperatur der Materialien der Reihe $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$

Wird die Sintertemperatur soweit erhöht, dass sie im Bereich des ersten Minimums der Schwindungsgeschwindigkeit liegt (ϑ_2), ist die Verdichtung der Materialien nach der 6-stündigen isothermen Phase ebenfalls nicht vollständig abgeschlossen. Die erzielte Probedichte ist jedoch höher. Die gemessenen Schwindungskurven der Materialien

LSCF2828, LSCF3728 und LSCF5528 sind in Abb. 5.13 A und die der Materialien LSCF6428 und LSCF7328 in Abb. 5.13 B dargestellt. Die Gesamtschwindung liegt für alle Materialien im Bereich 11 % bis 16 %. Die relativen Dichten sind um bis zu 12 % gestiegen und liegen im Bereich 89 % bis > 95 % der theoretischen Dichte (Tab. 5.5). Die Sinterexperimente bei einer Temperatur im Bereich des zweiten Minimums der Schwindungsgeschwindigkeit (ϑ_3) haben gezeigt, dass nach der isothermen Phase die Verdichtung der verschiedenen Materialien nahezu abgeschlossen ist. Die Schwindung erreicht innerhalb der isothermen Phase einen näherungsweise konstanten Wert. Die Schwindungskurven der Materialien LSCF2828 und LSCF5528 sind in Abb. 5.13 B und die der Materialien LSCF3728, LSCF6428 und LSCF7328 in Abb. 5.13 C dargestellt. Die Gesamtschwindung liegt für diese Versuche im Bereich 16 % bis 18 %. Die erzielten relativen Dichten sind für alle Materialien mindestens 95 % der theoretischen Dichte (Tab. 5.5).

Tab. 5.5 Relative Dichte der Proben in Abhängigkeit von der Sintertemperatur nach einer 6-stündigen Haltezeit

Material	1050 °C	1150 °C	1250 °C
LSCF2828	≈ 94 %	> 95 %	–
LSCF3728	≈ 92 %	–	> 95 %
LSCF5528	≈ 89 %	> 95 %	–
LSCF6428	≈ 81 %	≈ 92 %	> 95 %
LSCF7328	≈ 86 %	> 95 %	> 95 %

Zusammenfassend kann gesagt werden, dass bei einer konstanten Sintertemperatur die relative Schwindung mit sinkendem Lanthangehalt im Perowskitgitter steigt. Die Versuche haben jedoch gezeigt, dass dies bei einer Sintertemperatur von 1050 °C nicht zutrifft. Hier schwindet das Material LSCF6428 am wenigsten.

5.3.4 Einfluss der Sintertemperatur und Sinterhaltezeit auf die Mikrostruktur und Dichte

Zur Untersuchung des Einflusses der Sintertemperatur und Sinterhaltezeit auf die Mikrostruktur und die Probendichte wurden Proben bei den in Kapitel 5.3.3 erwähnten Sintertemperaturen gesintert. Die Sinterhaltezeit wurde in drei Schritten zwischen 30 min und 6 h variiert. Die Beurteilung der Mikrostruktur der gesinterten Proben erfolgte anhand von rasterelektronenmikroskopischen Aufnahmen (REM-Aufnahmen) der Querschliffe.

LSCF2828

Wie bereits erwähnt, haben Vorversuche gezeigt, dass bei einer Sintertemperatur, die unterhalb des ersten Minimums der Schwindungsgeschwindigkeit liegt (950 °C), nur eine geringe Probendichte erzielt werden konnte. Daher sind für diese Temperatur keine Versuche zum Einfluss der Sinterhaltezeit durchgeführt worden. In Abb. 5.14 sind REM-Aufnahmen der Querschliffe der LSCF2828-Proben dargestellt, die bei 1050 °C bzw. 1150 °C für 30 min bis 6 h gesintert wurden.

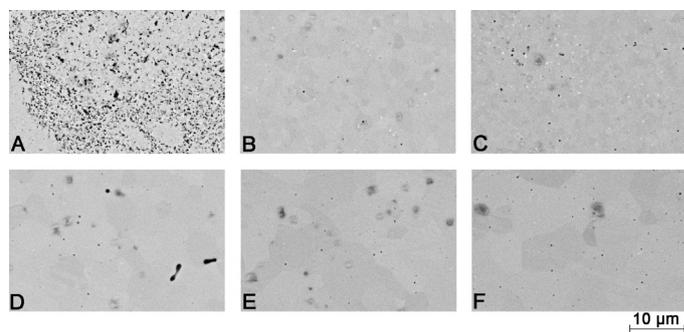


Abb. 5.14 REM-Aufnahmen der Querschliffe des Materials LSCF2828, gesintert bei 1050 °C und 1150 °C für 0,5 h, 3 h und 6 h (A: 1050 °C, 0,5 h; B: 1050 °C, 3 h; C: 1050 °C, 6 h; D: 1150 °C, 0,5 h; E: 1150 °C, 3 h; F: 1150 °C, 6 h)

Bei einer Sintertemperatur im Bereich des ersten Minimums der Schwindungsgeschwindigkeit (1050 °C) sind nach einer Haltezeit von 30 min im Gefüge Bereiche zu finden, die dichter sind als andere (Abb. 5.14 A). Diese unvollständige Verdichtung spiegelt sich auch in der gemessenen relativen Dichte wider. Diese liegt noch unterhalb von 90 % der theoretischen Dichte. Eine Erhöhung der Sinterdauer bei gleichbleibender Sintertemperatur führt zu einer weiteren Verdichtung des Materials (Abb. 5.14 B und Abb. 5.14 C). Nach einer 6-stündigen Sinterung wird eine relative Dichte von ≈ 94 % der theoretischen Dichte erzielt. Die gemessenen relativen Dichten sind in Tab. 5.6 (S. 74) zusammengefasst. Das Kornwachstum ist unter diesen Sinterbedingungen nicht sehr stark ausgeprägt.

Die Sinterversuche bei der Sintertemperatur, die im Bereich des zweiten Minimums der Schwindungsgeschwindigkeit liegt (1150 °C), haben gezeigt, dass bereits nach einer Sinterhaltezeit von 30 min deutliches Kornwachstum einsetzt (Abb. 5.14 D bis Abb. 5.14 F). Im Gefüge sind auch nach kurzen Haltezeiten große Körner erkennbar. Auch die gemessenen relativen Dichten sind bereits nach kurzen Haltezeiten größer als

90 % der theoretischen Dichte (Tab. 5.6). Im Gefüge sind kaum noch Poren vorhanden. Porenkanäle treten nicht mehr auf. Die Verdichtung des Materials verbessert sich jedoch nicht signifikant gegenüber den Versuchen bei einer geringeren Sintertemperatur und langen Sinterhaltezeiten.

LSCF3728

Auch bei dem Material LSCF3728 haben Vorversuche gezeigt, dass bei einer Sintertemperatur unterhalb des ersten Minimums der Schwindungsgeschwindigkeit (950 °C) nur geringe relative Dichten erzielt werden konnten. Der Einfluss der Sinterhaltezeit wurde daher bei dieser Temperatur nicht untersucht. Abb. 5.15 zeigt die REM-Aufnahmen der Querschliffe der LSCF3728-Proben, die bei 1050 °C bzw. 1250 °C für 30 min bis 6 h gesintert wurden.

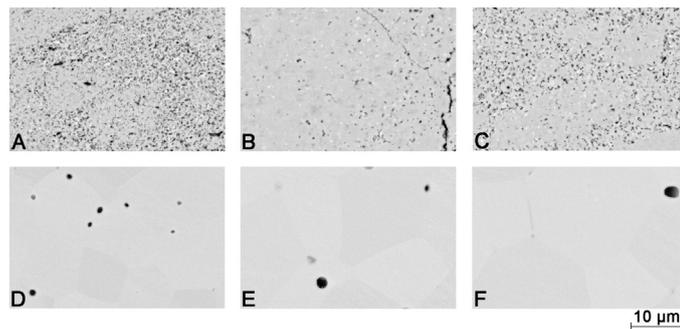


Abb. 5.15 REM-Aufnahmen der Querschliffe des Materials LSCF3728, gesintert bei 1050 °C und 1250 °C für 0,5 h, 3 h und 6 h (A: 1050 °C, 0,5 h; B: 1050 °C, 3 h; C: 1050 °C, 6 h; D: 1250 °C, 0,5 h; E: 1250 °C, 3 h; F: 1250 °C, 6 h)

Wird das Material bei einer Sintertemperatur im Bereich des ersten Minimums der Schwindungsgeschwindigkeit (1050 °C) gesintert, sind auch hier im Gefüge Bereiche zu finden, die dichter sind als andere (Abb. 5.15 A – C). Auch nach einer 6-stündigen Sinterung sind im Gefüge noch Bereiche erkennbar, die eine höhere Porosität als andere Bereiche aufweisen. Die gemessenen relativen Dichten liegen im Bereich 84 % bis 92 % der theoretischen Dichte (Tab. 5.6). Die Ergebnisse zeigen, dass eine Erhöhung der Sinterhaltezeit zu einer besseren Verdichtung führt. Allerdings erfolgt hier noch eine zu geringe Verdichtung, um praktisch einsetzbare Proben zu erzielen. Das Kornwachstum ist bei dieser Sintertemperatur noch nicht sehr ausgeprägt.

Wird die Sintertemperatur auf eine Temperatur, die im Bereich des zweiten Minimums der Schwindungsgeschwindigkeit liegt (1250 °C), erhöht, wird eine nahezu vollständige Verdichtung des Materials erreicht (Abb. 5.15 D – F). Hier werden bereits nach einer Sinterhaltezeit von 30 min relative Dichten von mehr als 95 % der theoretischen Dichte erzielt (Tab. 5.6). Auch das Kornwachstum ist bei dieser Sintertemperatur sehr ausgeprägt. Bereits nach 30 min Haltezeit sind große Körner im Gefüge erkennbar. Poren sind nur noch vereinzelt an Korngrenzen und im Korninneren vorhanden.

LSCF5528

Bei dem Material LSCF5528 haben ebenfalls Vorversuche gezeigt, dass bei einer Sintertemperatur unterhalb des ersten Minimums der Schwindungsgeschwindigkeit (950 °C) nur geringe relative Dichten erzielt werden konnten. Der Einfluss der Sinterhaltezeit wurde daher auch hier nicht untersucht. In Abb. 5.16 sind die REM-Aufnahmen der Querschliffe der LSCF5528-Proben, die bei 1050 °C bzw. 1150 °C für 30 min bis 6 h gesintert wurden, dargestellt.

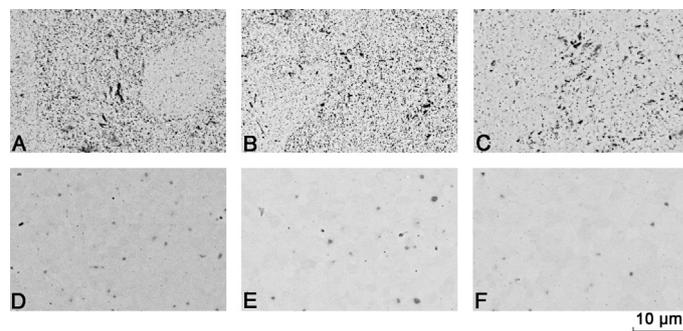


Abb. 5.16 REM-Aufnahmen der Querschliffe des Materials LSCF5528, gesintert bei 1050 °C und 1150 °C für 0,5 h, 3 h und 6 h (A: 1050 °C, 0,5 h; B: 1050 °C, 3 h; C: 1050 °C, 6 h; D: 1150 °C, 0,5 h; E: 1150 °C, 3 h; F: 1150 °C, 6 h)

Bei einer Sintertemperatur im Bereich des ersten Minimums der Schwindungsgeschwindigkeit (1050 °C) sind auch bei diesem Material im Gefüge Bereiche zu finden, die dichter sind als andere (Abb. 5.16 A – C). Eine Verlängerung der Sinterhaltezeit bewirkt eine Erhöhung der Probendichte. Diese Probendichte ist aber für eine praktische Anwendung noch nicht ausreichend. Es werden relative Dichten zwischen 83 % und 89 % der theoretischen Dichte erzielt (Tab. 5.6). Die geringere relative Dichte bei einer

Haltezeit von 3 h ist vermutlich auf Risse in der Probe zurückzuführen, die durch die Probenpräparation vor der Sinterung verursacht wurden.

Eine Erhöhung der Sintertemperatur auf eine Temperatur im Bereich des zweiten Minimums der Schwindungsgeschwindigkeit (1150 °C) führt zu einer deutlichen Erhöhung der Probendichte. Im Gefüge sind keine Bereiche zu finden, in denen eine hohe Porosität auftritt (Abb. 5.16 D – F). Es sind nur vereinzelt kleine Poren im Gefüge vorhanden. Bereits nach einer Sinterhaltezeit von 30 min wird eine relative Dichte von 94 % der theoretischen Dichte erzielt (Tab. 5.6).

Bei beiden Sintertemperaturen ist das Kornwachstum nicht sehr stark ausgeprägt. Durch die Erhöhung der Sintertemperatur setzt jedoch das Kornwachstum ein. Riesenkornwachstum, wie es bei den Materialien LSCF2828 und LSCF3728 zu finden ist, tritt hier noch nicht auf.

LSCF6428

Abb. 5.17 zeigt die REM-Aufnahmen der Querschliffe der LSCF6428-Proben, die bei 1050 °C, 1150 °C und 1250 °C für 30 min bis 6 h gesintert wurden.

Wird das Material bei einer Sintertemperatur, die unterhalb des ersten Minimums der Schwindungsgeschwindigkeit liegt (1050 °C), gesintert, sind im Gefüge auch nach langen Haltezeiten Bereiche zu finden, die eine hohe Porosität aufweisen (Abb. 5.17 A – C). Eine Verlängerung der Sinterhaltedauer führt zu einer weiteren Verdichtung der Probe. Die erzielten Probendichten sind jedoch für eine praktische Anwendung noch nicht ausreichend, da sie deutlich unter 90 % der theoretischen Dichte liegen (61 % bzw. 81 %, Tab. 5.6).

Bei einer Sintertemperatur im Bereich des ersten Minimums der Schwindungsgeschwindigkeit (1150 °C) ist eine deutliche Erhöhung der Probendichte erkennbar. Hier werden relative Dichten zwischen 80 % und 92 % der theoretischen Dichte erreicht (Tab. 5.6). Im Gefüge sind keine Bereiche zu finden, in denen eine hohe Porosität auftritt (Abb. 5.17 D – F). Vereinzelt treten kleine Poren im Gefüge auf. Eine relativ hohe Probendichte (92 % der theoretischen Dichte) ist erst nach einer 6-stündigen Haltezeit erreichbar. Diese Ergebnisse bestätigen die von SHAO et al. veröffentlichten Aussagen bezüglich des Sinterverhaltens perowskitischer Materialien [SHO07]. Die in Abb. 5.17 E und F erkennbaren Risse sind auf die Probenpräparation vor der Sinterung zurückzuführen.

Wird das Material bei einer Sintertemperatur im Bereich des zweiten Minimums der Schwindungsgeschwindigkeit (1250 °C) gesintert, werden höhere Probendichten erzielt (Abb. 5.17 G – I, Tab. 5.6). Die geringe relative Probendichte (87 % der theoretischen Dichte) nach einer Sinterhaltezeit von 30 min ist vermutlich auf Risse in der Probe zurückzuführen, die während der Probenpräparation vor dem Sintern entstehen können. Anhand des Gefügebildes ist ersichtlich, dass die Probe eine hohe relative Dichte aufweisen müsste, da kaum Poren im Gefüge erkennbar sind. Nach der 6-stündigen Haltezeit wird eine relative Dichte von 95 % der theoretischen Dichte erreicht. Auch diese Ergebnisse bestätigen die von SHAO et al. veröffentlichten Ergebnisse [SHO07]. Durch die Erhöhung der Sintertemperatur setzt das Kornwachstum verstärkt ein, wobei kein Riesenkornwachstum feststellbar ist. Nachteil der sehr hohen Sintertemperatur ist die Bildung von Sekundärphasen (in Abb. 5.17 I mit einem Pfeil gekennzeichnet). Wird die Sintertemperatur zu hoch und die Sinterhaltezeit zu lang gewählt, wird Kobaltoxid (vermutlich Co_3O_4) ausgeschieden.

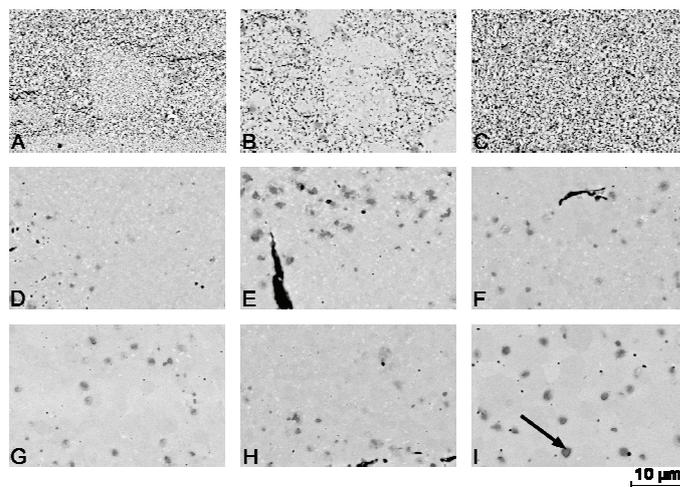


Abb. 5.17 REM-Aufnahmen der Querschliffe des Materials LSCF6428, gesintert bei 1050 °C, 1150 °C und 1250 °C für 0,5 h, 3 h und 6 h (A: 1050 °C, 0,5 h; B: 1050 °C, 3 h; C: 1050 °C, 6 h; D: 1150 °C, 0,5 h; E: 1150 °C, 3 h; F: 1150 °C, 6 h; G: 1250 °C, 0,5 h; H: 1250 °C, 3 h; I: 1250 °C, 6 h)

LSCF7328

In Abb. 5.18 sind die REM-Aufnahmen der Querschliffe der LSCF7328-Proben, die bei 1050 °C, 1150 °C und 1250 °C für 30 min bis 6 h gesintert wurden, dargestellt. Bei einer Sintertemperatur unterhalb des ersten Minimums der Schwindungsgeschwindig-

keit (1050 °C) sind bei allen untersuchten Sinterhaltezeiten im Gefüge Bereiche zu finden, die dichter sind als andere (Abb. 5.18 A – C). Eine Verlängerung der Sinterhaltezeit führt zwar zu einer weiteren Verdichtung der Probe; die erzielbare Probendichte ist jedoch für eine praktische Anwendung noch nicht ausreichend. Die gemessenen relativen Dichten liegen zwischen 80 % und 86 % der theoretischen Dichte (Tab. 5.6). Der in Abb. 5.18 C erkennbare Riss ist auf die Probenpräparation vor der Sinterung zurückzuführen.

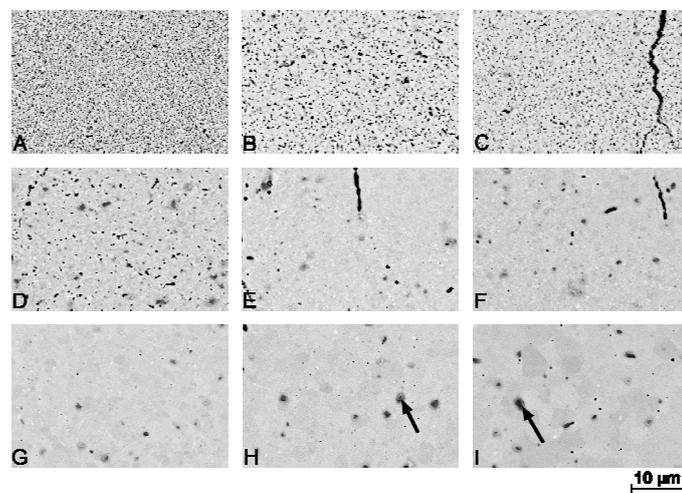


Abb. 5.18 REM-Aufnahmen der Querschliffe des Materials LSCF7328, gesintert bei 1050 °C, 1150 °C und 1250 °C für 0,5 h, 3 h und 6 h (A: 1050 °C, 0,5 h; B: 1050 °C, 3 h; C: 1050 °C, 6 h; D: 1150 °C, 0,5 h; E: 1150 °C, 3 h; F: 1150 °C, 6 h; G: 1250 °C, 0,5 h; H: 1250 °C, 3 h; I: 1250 °C, 6 h)

Bei einer Sintertemperatur im Bereich des ersten Minimums der Schwindungsgeschwindigkeit (1150 °C) ist eine deutliche Erhöhung der Probendichte ersichtlich (Abb. 5.18 D – F). Die erzielten Probendichten liegen bei deutlich über 90 % der theoretischen Dichte (Tab. 5.6). Nach einer Haltezeit von 30 min sind im Gefüge noch Poren erkennbar. Wird die Haltezeit jedoch erhöht, treten nur noch vereinzelt kleine Poren im Gefüge auf. Auch bei diesen Proben sind stellenweise Risse erkennbar, die ebenfalls auf die Probenpräparation zurückzuführen sind.

Wird die Sintertemperatur auf eine Temperatur im Bereich des zweiten Minimums der Schwindungsgeschwindigkeit erhöht (1250 °C), wird bereits nach einer Sinterhaltezeit von 30 min eine relative Probendichte von mehr als 95 % der theoretischen Dichte erreicht. Eine Verlängerung der Sinterhaltezeit führt hier zu keiner signifikant höheren

Probendichte (Abb. 5.18 G – I). Allerdings kommt es wie bei dem Material LSCF6428 zur Ausscheidung von Kobaltoxid. Diese Sekundärphasen sind in Abb. 5.18 H und I mit einem Pfeil gekennzeichnet. Durch die Erhöhung der Sintertemperatur setzt außerdem das Kornwachstum verstärkt ein. Es ist jedoch kein Riesenkorngwachstum erkennbar.

Tab. 5.6 Relative Dichten der verschiedenen Materialien in Abhängigkeit von der Sintertemperatur und Sinterhaltezeit

Material	Sintertemperatur	Haltezeit		
		0,5 h	3 h	6 h
LSCF2828	1050 °C	≈ 88 %	≈ 92 %	≈ 94 %
	1150 °C	≈ 93 %	≈ 93 %	> 95 %
LSCF3728	1050 °C	≈ 84 %	≈ 92 %	≈ 92 %
	1250 °C	> 95 %	> 95 %	> 95 %
LSCF5528	1050 °C	≈ 86 %	≈ 83 %	≈ 89 %
	1150 °C	≈ 94 %	≈ 94 %	> 95 %
LSCF6428	1050 °C	≈ 61 %	≈ 81 %	≈ 81 %
	1150 °C	≈ 80 %	≈ 88 %	≈ 92 %
	1250 °C	≈ 87 %	≈ 89 %	≈ 95 %
LSCF7328	1050 °C	≈ 80 %	≈ 83 %	≈ 86 %
	1150 °C	≈ 94 %	≈ 95 %	> 95 %
	1250 °C	> 95 %	> 95 %	> 95 %

Zusammenfassend kann gesagt werden, dass der Einfluss der Sintertemperatur auf die Verdichtung der Probe deutlicher ausgeprägt ist als der Einfluss der Sinterhaltezeit. Mit steigender Sintertemperatur wird eine höhere Verdichtung des Materials erzielt. Diese Ergebnisse bestätigen die in der Literatur angegebenen Zusammenhänge [MOH07], [WAN05]. Weiterhin konnte gezeigt werden, dass die Sintertemperatur das Kornwachstum stark beeinflusst. Mit steigender Sintertemperatur wird das Kornwachstum verstärkt. Dies wurde auch von SHAO et al. festgestellt [SHO07]. Im Rahmen der in dieser Arbeit untersuchten Sinterbedingungen konnte kein Einfluss des Lanthangehaltes auf die zu wählende Sintertemperatur und Haltezeit festgestellt werden. Die Versuche haben gezeigt, dass eine zu hohe Sintertemperatur zur Bildung von Sekundärphasen führt. Solche Sekundärphasen sind unerwünscht, da sie die Eigenschaften der potenziellen Membran beeinflussen können.

5.3.5 Sinterbedingungen

Aus den Ergebnissen der vorangegangenen Sinterexperimente wurden für die verschiedenen Materialien möglichst optimale Sinterbedingungen abgeleitet. Die ermittelten

Sintertemperaturen und Sinterhaltezeiten für die Materialreihe $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$ sind in Tab. 5.7 zusammengefasst.

Die Grünkörper werden bis 200 °C mit einer Heizrate von 10 K/min aufgeheizt. Zwischen 200 °C und 300 °C wird die Temperatur langsam erhöht (2 K/min), um den Binder aus dem Grünling zu entfernen. Anschließend wird mit einer Heizrate von 10 K/min auf 900 °C aufgeheizt. Bis zur Sintertemperatur wird mit einer Heizrate von 2 K/min geheizt. Nach der entsprechenden Sinterhaltezeit wird der Sinterkörper mit einer Kühlrate von 2 K/min auf 800 °C abgekühlt. Das Abkühlen auf Raumtemperatur erfolgt nur durch die Ofenkühlung.

Tab. 5.7 Sintertemperatur und Sinterhaltezeit für die Materialien der Reihe $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$

Material	Sintertemperatur	Sinterhaltezeit
LSCF2828	1050 °C	1 h
LSCF3728	1100 °C	1 h
LSCF5528	1100 °C	3 h
LSCF6428	1250 °C	1 h
LSCF7328	1200 °C	3 h

Die Sinterbedingungen der Materialien LBCF3728, $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{3-\delta}$ sowie der A-Seiten-unterstöchiometrischen Perowskite sind im Anhang I (S. 200) zusammengefasst. Im Gegensatz zu den in der Literatur veröffentlichten Sinterbedingungen für das Material BSCF5582 werden die Proben in der vorliegenden Arbeit bei 1080 °C für 3 h gesintert. MOHAMMADI et al. sowie WANG et al. sind bei ihren Sinterversuchen zu dem Schluss gekommen, dass dicht gesinterte Proben nur dann erzielbar sind, wenn die Sintertemperatur mindestens 1150 °C beträgt und die Sintertemperatur mindestens 5 h gehalten wird. Anhand der von MOHAMMADI et al. und WANG et al. veröffentlichten rasterelektronenmikroskopischen Aufnahmen der gesinterten Proben ist erkennbar, dass unter den angegebenen Versuchsbedingungen Schmelzphasen vorhanden waren [MOH07], [WAN05]. In der vorliegenden Arbeit wurden die Materialien nur durch Festphasensintern verdichtet, da das Vorhandensein von Schmelzphasen die Struktur des Materials maßgeblich beeinflussen kann. Dies sollte im Rahmen dieser Arbeit verhindert werden. Vorversuche haben gezeigt, dass mittels DTA partielles Schmelzen des BSCF5582 bei ≈ 1135 °C festgestellt werden konnte. Proben, die bei 1100 °C gesintert wurden, wiesen partielles Schmelzen auf, was vermutlich auf eine Reaktion

des Membranmaterials mit der Unterlage (Korund) zurückzuführen ist. Daher wurde die Sintertemperatur auf 1080 °C gesenkt.

5.4 Sauerstoffstöchiometrie der Membranmaterialien

Die in dieser Arbeit untersuchten Perowskite können auch bei Raumtemperatur eine Sauerstoffunterstöchiometrie aufweisen. In der Literatur sind für die hier untersuchten Perowskite nur teilweise Angaben zur Sauerstoffstöchiometrie zu finden (Kapitel 3.2.3, S. 17 ff.). Die Absolutwerte weichen zum Teil sehr stark voneinander ab, was vor allem auf die unterschiedlichen Messmethoden zurückzuführen ist. Daher wurde die Sauerstoffstöchiometrie der in dieser Arbeit verwendeten Perowskite bei Raumtemperatur mithilfe verschiedener Methoden ermittelt. Ziel dieser Untersuchungen war es, eine geeignete Methode für die Bestimmung der Sauerstoffstöchiometrie zu finden, mit der reproduzierbare Ergebnisse erzielt werden können. Die Bestimmung der Sauerstoffstöchiometrie der Perowskite erfolgte mittels iodometrischer Titration, thermischer Zersetzung in reduzierender Atmosphäre und Heißgasextraktion im Heliumstrom.

5.4.1 Iodometrische Titration

Mithilfe der iodometrischen Titration wurde die Sauerstoffstöchiometrie zweier ausgewählter Membranmaterialien ermittelt um zu überprüfen, ob die Methode geeignet ist. Vorversuche mit Manganoxid (MnO_2) und Kaliumpermanganat (KMnO_4) haben gezeigt, dass bei dieser Methode Abweichungen vom Sollwert auftreten. Manganoxid und Kaliumpermanganat wurden als Referenzmaterialien genutzt, da die Sauerstoffstöchiometrie dieser Materialien gut bekannt ist. Für Manganoxid wurde eine Sauerstoffstöchiometrie von 2,09 – 2,11 ermittelt. Für Kaliumpermanganat ergaben sich Werte zwischen 4,13 und 4,17. Der Fehler liegt daher zwischen 3,18 % und 5,35 %. Diese Abweichungen sind vor allem auf die Bestimmung des Endpunktes der Titration zurückzuführen.

Aus den zu untersuchenden Materialien wurden ein Barium dotierter Perowskit (BSCF5582) sowie ein Perowskit der Reihe $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{0,2}\text{Fe}_{0,8}\text{O}_{3-\delta}$ (LSCF2828) gewählt. Vor dem eigentlichen Versuch wurden die perowskitischen Materialien in Luft bei

750 °C für 8 h ausgelagert und langsam abgekühlt um zu gewährleisten, dass sich die Materialien im thermodynamischen Gleichgewicht befinden. Die Sauerstoffstöchiometrie wird mithilfe von Gleichung (4.8) ermittelt, wobei die Versuche jeweils fünfmal wiederholt wurden. Für das Material BSCF5582 wurde experimentell eine Sauerstoffstöchiometrie von 3,140 ermittelt; für LSCF2828 3,142. Werden die in den Vorversuchen ermittelten Fehler berücksichtigt, ergeben sich für BSCF5582 Werte zwischen 2,949 und 3,066; für LSCF2828 2,953 – 3,066. Die für die Berechnung benötigten Daten und die ermittelten mittleren Sauerstoffstöchiometrien sind in Tab. 5.8 aufgelistet.

Tab. 5.8 Experimentell mittels Iodometrie ermittelte Sauerstoffstöchiometrie der Perowskite BSCF5582 und LSCF2828

Material	$C_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3}$	$V_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3}$	$m_{\text{A}'_{1-x}\text{A}''_x\text{B}'_{1-y}\text{B}''_y\text{O}_{3-\delta}}$	O_{iodo}	$O_{\text{iodo},3,18\%}$	$O_{\text{iodo},5,35\%}$
BSCF5582	0,1004 mol/l	5,10 ml	0,0491 g	3,14	3,04	2,97
	0,1004 mol/l	5,12 ml	0,0502 g	3,12	3,02	2,95
	0,1002 mol/l	5,28 ml	0,0500 g	3,16	3,06	2,99
	0,1002 mol/l	5,30 ml	0,0498 g	3,17	3,07	3,00
	0,1004 mol/l	5,14 ml	0,0506 g	3,12	3,02	2,95
LSCF2828	0,1004 mol/l	5,06 ml	0,0503 g	3,12	3,02	2,95
	0,1002 mol/l	5,20 ml	0,0500 g	3,15	3,05	2,99
	0,1002 mol/l	5,24 ml	0,0498 g	3,17	3,07	3,00
	0,1004 mol/l	5,08 ml	0,0506 g	3,12	3,02	2,95
	0,1002 mol/l	5,18 ml	0,0502 g	3,15	3,05	2,98

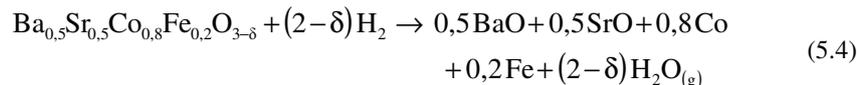
Die Ergebnisse zeigen, dass die iodometrische Titration keine exakten Werte für die Sauerstoffstöchiometrie liefern. Die experimentell ermittelten Werte stimmen nicht mit den in der Literatur angegebenen Werten überein. Für BSCF5582 wird eine Sauerstoffstöchiometrie zwischen 2,670 und 2,790 bei Raumtemperatur angegeben [HER08], [YAN02]. Die experimentell ermittelten Werte liegen deutlich über den Literaturdaten. Für LSCF2828 wird ein Wert von 2,960 in der Literatur angegeben [STE96]. Unter Berücksichtigung eines Messfehlers von 5,35 % werden experimentell ähnliche Werte ermittelt. Es kann davon ausgegangen werden, dass die iodometrische Titration für die Bestimmung der Sauerstoffstöchiometrie der hier untersuchten Perowskite nicht geeignet ist.

5.4.2 Thermische Zersetzung in reduzierender Atmosphäre

Eine weitere gängige Methode zur Bestimmung der Sauerstoffstöchiometrie von Perowskiten ist die thermische Zersetzung in reduzierender Atmosphäre. Hierbei wird die Probe in wasserstoffhaltiger Atmosphäre auf Temperaturen größer 1000 °C aufgeheizt und zersetzt. Wie bereits in Kapitel 4.1.3 erwähnt, liegen die A-Seiten-Elemente als Oxide und die B-Seiten-Elemente als metallische Phasen vor, wenn die Zersetzung vollständig abläuft. Auch hier wurden die Materialien BSCF5582 und LSCF2828 ausgewählt um zu überprüfen, ob die Methode geeignet ist.

BSCF5582

Es wurden pulverförmige Proben des Materials BSCF5582 in reduzierender Atmosphäre (4 vol% Wasserstoff in Argon) ausgelagert. Bei einer vollständigen Zersetzung des Perowskiten läuft gemäß Gleichung (4.2) folgende Reaktion ab:



In Abb. 5.19 ist die normierte Massenverlustkurve in Abhängigkeit von der Zeit dargestellt.

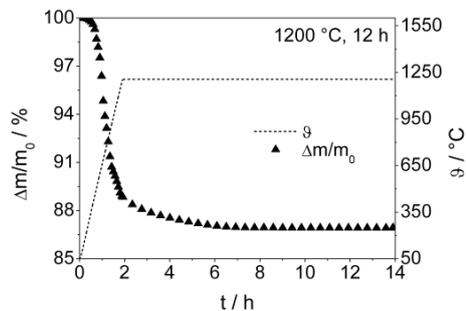


Abb. 5.19 Normierte Massenverlustkurve des Zersetzungsversuches mit BSCF5582 in 4 vol% H₂ in Argon bei 1200 °C, 12 h

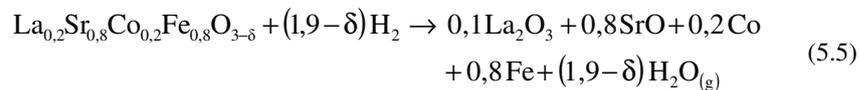
Nach der 6-stündigen Haltedauer ist das Massesignal nahezu konstant. Dies lässt darauf schließen, dass die Reaktion abgeschlossen ist. Experimentell wurde ein Massenverlust von 13,083 % ermittelt. Damit ergibt sich gemäß Gleichung (4.3) eine Sauerstoffstöchiometrie von 2,545. Dieser Wert ist jedoch etwas kleiner als die in der Literatur angegebenen Werte (2,670 – 2,790) [HER08], [YAN02]. Die röntgenografische Ana-

lyse der Zersetzungsprodukte hat ergeben, dass der Perowskit nach einer 12-stündigen Auslagerung bei 1200 °C in 4 vol% Wasserstoff in Argon vollständig zersetzt wurde. Das Diffraktogramm ist in Anhang J (S. 201) zu finden.

LSCF2828

Für das Material LSCF2828 wurden unterschiedliche Versuchsbedingungen gewählt, wobei der Wasserstoffgehalt konstant gehalten wurde (4 vol% H₂ in Ar). Es wurden Zersetzungsversuche bei 1200 °C und 1400 °C durchgeführt, wobei die Maximaltemperatur für 6 h bzw. 24 h konstant gehalten wurde.

Bei einer vollständigen Zersetzung des Perowskiten läuft gemäß Gleichung (4.2) folgende Reaktion ab:



In Abb. 5.20 sind die normierten Massenverlustkurven der Zersetzungsversuche bei 1200 °C und 1400 °C dargestellt. In beiden Diagrammen ist erkennbar, dass das Masse-signal auch nach einer 6- bzw. 24-stündigen Haltezeit nicht konstant bleibt. Dies lässt darauf schließen, dass die Zersetzung des Materials nicht abgeschlossen ist.

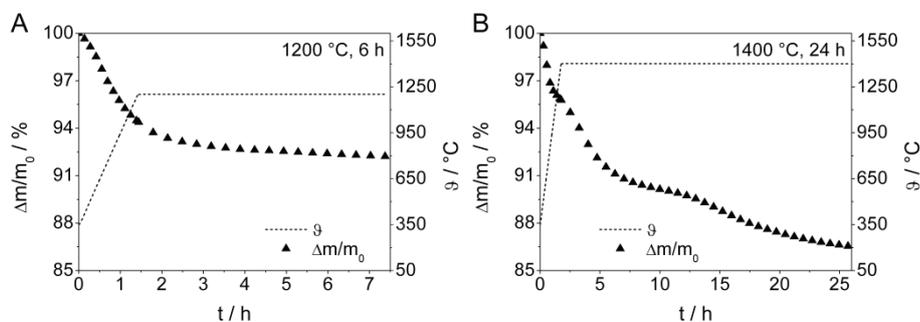


Abb. 5.20 Normierte Massenänderung in Abhängigkeit von der Zeit für die Zersetzung von LSCF2828 in 4 vol% H₂ in Argon bei 1200 °C, 6 h und 1400 °C, 24 h

Die röntgenografische Untersuchung der Reaktionsprodukte ergab, dass sich aus der perowskitischen Phase verschiedene komplexe Oxide und intermetallische Phasen des Kobalts und Eisens gebildet haben. Wird eine Zersetzungstemperatur von 1400 °C gewählt, reagiert die Probe zudem mit dem Korundtiegel, wobei aluminiumhaltige Spinelle entstehen. Eine vollständige Zersetzung und damit die Berechnung der

Sauerstoffstöchiometrie des Perowskiten ist unter diesen Versuchsbedingungen nicht möglich. Die Diffraktogramme der Zersetzungsprodukte sind im Anhang J (S. 201 f.) zu finden.

5.4.3 Heißgasextraktion im Heliumstrom

Die perowskitischen Materialien wurden vor der Sauerstoffbestimmung in Luft bei 750 °C für 8 h ausgelagert und langsam abgekühlt um zu gewährleisten, dass sich die Materialien im thermodynamischen Gleichgewicht befinden. Die Analyse ergab für die Materialreihe $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{0,2}\text{Fe}_{0,8}\text{O}_{3-\delta}$ Werte zwischen 2,942 und 3,027. Werte, die größer als 3,000 sind, weisen darauf hin, dass Zwischengitteratome vorhanden sind. Dies ist jedoch bei diesen Materialien ausgeschlossen, da sie eine dicht gepackte Struktur aufweisen.

Für das Material LSCF2828 wird in der Literatur eine Sauerstoffstöchiometrie von 2,960 angegeben [STE96]. Die mittels Heißgasextraktion ermittelte Sauerstoffstöchiometrie weicht etwas von diesem Wert ab (2,942). Deutlich größere Abweichungen von den in der Literatur angegebenen Werten sind bei den Materialien LSCF3728 und LSCF6428 festzustellen. Für das Material LSCF3728 wird eine Sauerstoffstöchiometrie von 2,910 angegeben [MIN00]. Der in dieser Arbeit experimentell ermittelte Wert 2,992 liegt deutlich über dem Literaturwert. Experimentell wurde für das Material LSCF6428 eine Sauerstoffstöchiometrie von 3,027 bestimmt. Zum einen ist dieser Wert größer als 3,000 und zum anderen weicht er von den Literaturwerten 2,966 – 3,000 deutlich ab [HAR00], [MIN05], [STE96].

Auch für das Material LBCF3728 wurde mittels Heißgasextraktion eine Sauerstoffstöchiometrie von über 3,000 ermittelt. STEVENSON et al. geben für die Materialien LBCF2828 und LBCF4628 eine Sauerstoffstöchiometrie von 2,750 bzw. 2,910 an [STE96]. Der Wert für LBCF3728 sollte zwischen diesen Werten liegen.

Für die Materialien BSCF3728 und BSCF5582 sowie für die A-Seiten-unterstöchiometrischen Materialien wurden Werte kleiner als 3,000 ermittelt. Das Material BSCF3728 besitzt eine Sauerstoffstöchiometrie von 2,837; BSCF5582 2,691. Der experimentell ermittelte Wert für BSCF5582 stimmt nahezu mit dem vom Hersteller angegebenen Wert (2,670) überein [HER08].

Für die A-Seiten-unterstöchiometrischen Materialien wurden experimentell Werte zwischen 2,833 und 2,932 ermittelt. Hierfür stehen keine Literaturwerte zum Vergleich

zur Verfügung. Es ist jedoch anzunehmen, dass sich infolge der A-Seiten-Unterstöchiometrie mehr Leerstellen im Gitter befinden. Demnach sollte die Sauerstoffstöchiometrie bei Raumtemperatur kleiner als die der entsprechenden A-Seiten-stöchiometrischen Materialien LSCF6428 und LSCF7328 sein. Dies konnte experimentell nachgewiesen werden.

Die Ergebnisse der Heißgasextraktion lassen darauf schließen, dass diese Methode zur Bestimmung der Sauerstoffstöchiometrie bedingt geeignet ist.

In Tab. 5.9 sind die mittels iodometrischer Titration, thermischer Zersetzung und mittels Heißgasextraktion ermittelten Sauerstoffstöchiometrien der verschiedenen Perowskite zusammengefasst. Zum Vergleich sind die Literaturwerte ebenfalls angegeben.

Tab. 5.9 Sauerstoffstöchiometrie o_i der Perowskite

Material	$o_{\text{iodo}} / -$	$o_{\text{therm}} / -$	$o_{\text{heißgas}} / -$	Literatur
LSCF2828	2,974 3,042	Zersetzung unvollständig	2,942	2,960 [STE96]
LSCF3728	–	–	2,992	2,910 [MIN00]
LSCF5528	–	–	3,000	–
LSCF6428	–	–	3,027	3,000 [HAR00], [STE96] 2,966 [MIN05] 2,974 [MIN05]
LSCF7328	–	–	2,992	–
LBCF3728	–	–	3,025	–
BSCF3728	–	–	2,837	–
BSCF5582	2,972 3,040	2,545	2,691	2,790 [YAN02] 2,670 [HER08]
LSCF58	–	–	2,882	–
LSCF68	–	–	2,899	–
PSCF68	–	–	2,833	–
NSCF68	–	–	2,932	–

Zusammenfassend kann gesagt werden, dass alle drei verwendeten Methoden unter den hier verwendeten Versuchsbedingungen meist keine exakten Werte für die Sauerstoffstöchiometrie liefern. Vielversprechend ist die thermische Zersetzung in reduzierender Atmosphäre. Das Material BSCF5582 konnte in 4 vol% H_2 in Argon vollständig zersetzt werden. Dagegen haben die Versuche mit dem Material LSCF2828 gezeigt, dass ein Wasserstoffgehalt von 4 vol% H_2 in Argon auch bei einer Auslagerungstemperatur von 1400 °C nach 24 h zu keiner vollständigen Zersetzung führt.

5.5 Änderung der Sauerstoffunterstöchiometrie der Membranmaterialien

Die Untersuchungen zur Sauerstoffstöchiometrie der Perowskite haben gezeigt, dass die Bestimmung sehr schwierig ist und mit unterschiedlichen Methoden zum Teil stark voneinander abweichende Werte erzielt werden. Daher wird im Folgenden nur die Änderung der Sauerstoffunterstöchiometrie $\Delta\delta$ betrachtet. Die Änderung der Sauerstoffstöchiometrie ergibt sich aus Gleichung (4.5) und wurde für verschiedene Sauerstoffgehalte im umgebenden Medium (Messgas) ermittelt. Dazu wurden die Proben thermisch zyklert und der Ein- und Ausbau von Sauerstoff während des Heizens und des Kühlens betrachtet.

Im Folgenden wird der Einfluss der Stöchiometrie der Perowskite sowie der Einfluss des Sauerstoffgehaltes im umgebenden Medium auf die Sauerstoffunterstöchiometrieänderung diskutiert.

5.5.1 Einfluss der Stöchiometrie des Perowskiten auf die Änderung der Sauerstoffunterstöchiometrie

Die Änderung der Sauerstoffunterstöchiometrie ist vor allem von der chemischen Zusammensetzung des Perowskiten abhängig [TAI95b], [ZHA90]. Um den Einfluss der chemischen Zusammensetzung der Perowskite zu untersuchen, wurden Reihenversuche durchgeführt, bei denen der Sauerstoffgehalt zwischen 1 vol% und 80 vol% in Argon variiert wurde.

Messung in 1 vol% O₂ in Argon

Abb. 5.21 zeigt die Änderung der Sauerstoffunterstöchiometrie der Materialreihe $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{0,2}\text{Fe}_{0,8}\text{O}_{3-\delta}$ in Abhängigkeit von der reziproken Temperatur für die Versuche in 1 vol% O₂ in Argon. Anhand der grafischen Darstellung ist eindeutig erkennbar, dass die chemische Zusammensetzung der Perowskite einen signifikanten Einfluss auf die Änderung der Sauerstoffunterstöchiometrie hat. Die Dotierung der A-Seite mit Lanthan bewirkt zum einen, dass der Beginn des Sauerstoffausbaus mit steigendem Lanthangehalt zu höheren Temperaturen verschoben ist. Zum anderen hat die Dotierung zur Folge, dass der Betrag des ausgebauten Sauerstoffs mit steigendem Lanthangehalt sinkt.

Bei den Materialien LSCF2828 und LSCF3728 beginnt der Sauerstoffausbau bei sehr niedrigen Temperaturen (ca. 280 °C). Wird der Lanthangehalt im Perowskitgitter erhöht, ist der Beginn des Ausbaus zu deutlich höheren Temperaturen verschoben (Tab. 5.10). Wie bereits erwähnt, beeinflusst auch die Dotierung der A-Seite den Betrag des ausgebauten Sauerstoffs. Wird eine konstante Temperatur betrachtet, sinkt der Betrag des ausgebauten Sauerstoffs mit steigendem Lanthangehalt. Bei einer Maximaltemperatur von 1090 °C wurde bei den Materialien LSCF2828 und LSCF3728 eine Änderung der Sauerstoffunterstöchiometrie von -0,28 erreicht. Bei höheren Lanthangehalten sinkt der Betrag des ausgebauten Sauerstoffs deutlich (Tab. 5.10). Das Material LSCF7328 baut am wenigstens Sauerstoff aus. Bei einer Maximaltemperatur von 1090 °C wurde für dieses Material eine Sauerstoffunterstöchiometrieänderung von -0,10 gemessen. Ist der Betrag des ausgebauten Sauerstoffs groß, ist eine höhere Permeationsleistung zu erwarten. Dies setzt jedoch voraus, dass die entstehenden Sauerstoffleerstellen mobil sind. Die Bildung von Sauerstoffleerstellen allein reicht nicht aus, um mehr Sauerstoff durch das Gitter transportieren zu können.

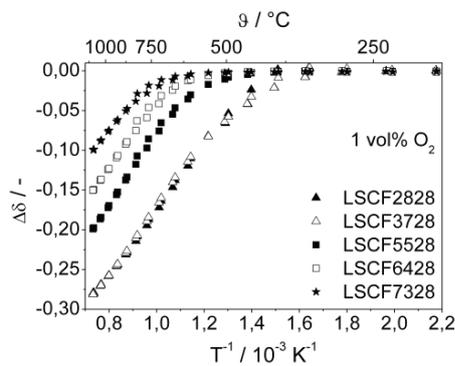


Abb. 5.21 Änderung der Sauerstoffunterstöchiometrie der Materialien $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{0,2}\text{Fe}_{0,8}\text{O}_{3-\delta}$ in Abhängigkeit von der reziproken Temperatur, gemessen in 1 vol% O_2 in Argon

Tab. 5.10 Temperatur, bei der der Sauerstoffausbau beginnt, Betrag des Sauerstoffausbaus bei 1090 °C, gemessen in 1 vol% O_2 in Argon sowie die mittleren Ionenradien der A-Seiten-Kationen

Material	$\vartheta_{\text{Beginn, O}}$	$\Delta\delta(\vartheta = 1090 \text{ °C})$	r_A
LSCF2828	280 °C	-0,28	1,424 Å
LSCF3728	280 °C	-0,28	1,416 Å
LSCF5528	425 °C	-0,20	1,400 Å
LSCF6428	525 °C	-0,15	1,392 Å
LSCF7328	535 °C	-0,10	1,384 Å

Des Weiteren wurde festgestellt, dass der Betrag des ausgebauten Sauerstoffs vom mittleren Ionenradius der A-Seiten-Kationen abhängig zu sein scheint (Tab. 5.10). Durch die Dotierung der A-Seite des Perowskiten mit Lanthan, dessen Ionenradius kleiner ist als der des Strontiums, sinkt der mittlere Ionenradius der A-Seite. Dies hat zur Folge, dass aufgrund der Erhaltung der Ladungsneutralität der mittlere Ionenradius der B-Seite zunimmt. Da durch die Dotierung der A-Seite mit dreiwertigen Kationen eine Mischvalenz im Bereich 2,0 ($\text{SrCo}_{0,2}\text{Fe}_{0,8}\text{O}_3$) bis 3,0 ($\text{LaCo}_{0,2}\text{Fe}_{0,8}\text{O}_3$) entsteht, weist die B-Seite entsprechend eine Mischvalenz im Bereich 3,0 ($\text{LaCo}_{0,2}\text{Fe}_{0,8}\text{O}_3$) bis 4,0 ($\text{SrCo}_{0,2}\text{Fe}_{0,8}\text{O}_3$) auf. Der Ladungsausgleich wird jedoch auch durch die Bildung von Leerstellen gewährleistet. Mit steigender Lanthandotierung und zunehmendem Ausbau von Gittersauerstoff sinkt der Anteil vierwertiger B-Seiten-Kationen. Wird davon ausgegangen, dass vierwertige Kationen relativ instabil sind und nach einem stabilen Zustand, das heißt nach einer geringeren Valenz, streben, ist dies durch die Bildung von Sauerstoffleerstellen realisierbar.

Das Material LSCF2828 hat bei einer Sauerstoffunterstöchiometrie von $\delta = 0$ eine Mischvalenz der B-Seiten-Kationen von 3,8. Das heißt, der Anteil vierwertiger Kationen ist sehr hoch. Durch den Ausbau von Sauerstoff wird dieser Valenzzustand infolge des Ladungsausgleiches gesenkt. Bei einer Sauerstoffunterstöchiometrie von 0,28, wie sie experimentell ermittelt wurde, liegt eine Mischvalenz der B-Seiten-Kationen von 3,24 vor.

Die Materialien LSCF5528 und LSCF7328 weisen dagegen bei einer Sauerstoffunterstöchiometrie von $\delta = 0$ eine Mischvalenz der B-Seiten-Kationen von 3,5 bzw. 3,3 auf. Das heißt, bei diesen Materialien ist der Anteil vierwertiger Kationen deutlich geringer. Demzufolge muss zur Realisierung des stabileren Zustandes der B-Seiten-Kationen (Valenz nahe 3,0) weniger Sauerstoff ausgebaut werden. Experimentell wurde bei der Maximaltemperatur der Versuche eine Sauerstoffunterstöchiometrieänderung von -0,20 für LSCF5528 und -0,10 für LSCF7328 erzielt. Damit ergibt sich bei beiden Materialien eine Mischvalenz der B-Seite von 3,1. Damit sind im Perowskitgitter überwiegend dreiwertige B-Seiten-Kationen vorhanden. Das System befindet sich in einem stabileren Zustand.

Der Ausbau des Sauerstoffs hat außerdem zur Folge, dass unter den genannten vereinfachten Annahmen der Toleranzfaktor sinkt und sich dem Idealwert nach GOLDSCHMIDT annähert (Kapitel 5.1.1, S. 49 ff.). Eine Annäherung des Toleranzfaktors an

den Idealwert bedeutet, dass die Gitterverzerrung geringer wird und sich eher die kubische Phase stabilisieren kann.

Auffällig ist, dass zwischen der Heiz- und Kühlkurve unterhalb von 850 °C teilweise eine Hysterese auftritt. Die Größe der Hysterese sowie der Temperaturbereich, über den sich diese erstreckt, sind materialabhängig. Eine eindeutige Korrelation zwischen dem Lanthangehalt und der Größe der Hysterese bzw. dem Temperaturbereich, in dem die Hysterese auftritt, ist nicht feststellbar. Unklar ist, auf welchen Prozess diese Hysterese zurückzuführen ist. Sowohl das Aufheizen der Proben als auch das Abkühlen erfolgt sehr langsam ($\pm 0,625$ K/min). Es besteht jedoch die Möglichkeit, dass auch eine Heiz- bzw. Kühlrate von 0,625 K/min zu groß ist und der Perowskit sich nicht im thermodynamischen Gleichgewicht befindet. Eine Phasenumwandlung, die den Sauerstoffein- bzw. -ausbau behindert, könnte eine weitere mögliche Ursache sein. Dazu sind jedoch unter gleichen Versuchsbedingungen Hochtemperaturröntgenstrukturanalysen erforderlich.

In Abb. 5.22 ist die Sauerstoffunterstöchiometrieänderung der Materialpaarungen $A'_{0,3}A''_{0,7}Co_{0,2}Fe_{0,8}O_{3-\delta}$ und $Ba_{1-x}Sr_xCo_{1-y}Fe_yO_{3-\delta}$ in Abhängigkeit von der reziproken Temperatur für die Untersuchungen in 1 vol% O_2 in Argon dargestellt. Auch bei diesen Materialien ist erkennbar, dass ein signifikanter Einfluss der chemischen Zusammensetzung der Perowskite auf die Änderung der Sauerstoffunterstöchiometrie vorhanden ist.

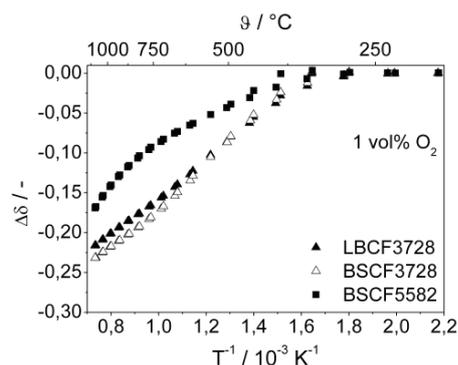


Abb. 5.22 Änderung der Sauerstoffunterstöchiometrie der Materialien LBCF3728, BSCF3728 und BSCF5582 in Abhängigkeit von der reziproken Temperatur, gemessen in 1 vol% O_2 in Argon

Die Materialien LBCF3728 und BSCF3728 unterscheiden sich hinsichtlich der Dotierung der A-Seite. Das stöchiometrische Verhältnis der A-Seiten-Elemente sowie die chemische Zusammensetzung der B-Seite sind identisch. Der Sauerstoffausbau beginnt bei beiden Materialien bei sehr niedrigen Temperaturen (ca. 265 °C). Gegenüber dem Material LSCF3728 ist der Beginn des Sauerstoffausbaus zu niedrigeren Temperaturen verschoben. Bei einer Maximaltemperatur von 1090 °C wurde für LBCF3728 eine Änderung der Sauerstoffunterstöchiometrie von -0,22 gemessen; für BSCF3728 -0,23. Der Kurvenverlauf ist bei diesen Materialien sehr ähnlich und unterscheidet sich nur oberhalb von 600 °C. Bei Temperaturen größer als 600 °C baut das Material BSCF3728 etwas mehr Sauerstoff aus als LBCF3728. Dies ist vermutlich auf die unterschiedlichen Dotierungselemente zurückzuführen.

Werden die Valenzzustände der B-Seiten-Kationen betrachtet, wird deutlich, dass die Materialien LBCF3728 und BSCF3728 bei einer Sauerstoffunterstöchiometrie von $\delta = 0$ eine Mischvalenz von 3,7 bzw. 4,0 aufweisen. Unter der Annahme, dass das System nach einem stabileren Zustand strebt (Valenz der B-Seite nahe 3,0), muss das Material BSCF3728 mehr Sauerstoff ausbauen. Im Gegensatz dazu weist das Material LBCF3728 bereits eine Mischvalenz von 3,7 auf. Das heißt, um einen stabileren Zustand zu erreichen, muss weniger Sauerstoff ausgebaut werden.

Wird zusätzlich die chemische Zusammensetzung der B-Seite des Strontium und Eisen dotierten Bariumkobaltiten verändert, hat dies zur Folge, dass sich sowohl der Beginn des Sauerstoffausbaus als auch der Betrag des ausgebauten Sauerstoffs ändern. Der Beginn des Sauerstoffausbaus ist bei dem Material BSCF5582 gegenüber BSCF3728 zu etwas höheren Temperaturen verschoben (290 °C). Bei einer Maximaltemperatur von 1090 °C wurde für das Material BSCF5582 experimentell eine Sauerstoffunterstöchiometrieänderung von -0,17 gemessen. Dieser Wert ist deutlich kleiner als der des Materials BSCF3728 bei gleicher Temperatur. Hinsichtlich des Valenzzustandes der A- und B-Seite unterscheiden sich beide Materialien nicht. Allerdings ist der Anteil kleinerer Kobaltionen im Material BSCF5582 deutlich höher. Dadurch weist BSCF5582 einen kleineren mittleren Ionenradius der B-Seite auf. Durch die unterschiedlichen stöchiometrischen Verhältnisse der A-Seiten-Elemente unterscheiden sich auch die mittleren Ionenradien der A-Seiten-Kationen. Anhand der experimentell ermittelten Werte kann angenommen werden, dass der Ausbau von Sauerstoff zu niedrigeren Temperaturen verschoben ist, wenn die B-Seite einen größeren mittleren Ionenradius und die A-Seite einen kleineren mittleren Ionenradius aufweist. Um diese These zu stützen, sind jedoch

weitere Untersuchungen an verschiedenen Materialien der Reihe $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{3-\delta}$ erforderlich.

Bei allen drei Materialien tritt zwischen der Heiz- und Kühlkurve bei Temperaturen unter 500 °C eine Hysterese auf. Auch hier ist unklar, auf welchen Prozess die Hysterese zurückzuführen ist. Mögliche Ursachen können, wie auch bei den Materialien der Reihe $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{0,2}\text{Fe}_{0,8}\text{O}_{3-\delta}$ erwähnt wurde, eine zu hohe Heiz- bzw. Kühlrate oder Phasenumwandlungen sein.

Abb. 5.23 zeigt die Änderung der Sauerstoffunterstöchiometrie der A-Seiten-unterstöchiometrischen Materialien $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{0,2}\text{Fe}_{0,8}\text{O}_{3-\delta}$ und $\text{A}'_{0,68}\text{Sr}_{0,3}\text{Co}_{0,2}\text{Fe}_{0,8}\text{O}_{3-\delta}$ für die Messungen in 1 vol\% O_2 in Argon. Auch bei diesen Materialien ist ein signifikanter Einfluss der chemischen Zusammensetzung der A-Seite des Perowskiten auf die Sauerstoffunterstöchiometrieänderung festzustellen.

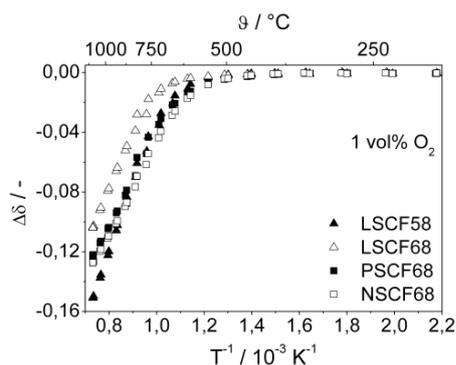


Abb. 5.23 Änderung der Sauerstoffunterstöchiometrie der A-Seiten-unterstöchiometrischen Materialien in Abhängigkeit von der reziproken Temperatur, gemessen in 1 vol\% O_2 in Argon

Werden die Materialien LSCF58 und LSCF68 betrachtet, die sich hinsichtlich des Lanthangehaltes unterscheiden, ist deutlich erkennbar, dass der Beginn des Sauerstoffausbaus und der Betrag des ausgebauten Sauerstoffs mit steigendem Lanthangehalt sinken. Dies wurde bereits bei den A-Seiten-stöchiometrischen Materialien der Reihe $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{0,2}\text{Fe}_{0,8}\text{O}_{3-\delta}$ gezeigt. Das Material LSCF58 baut bei Temperaturen oberhalb von ca. 520 °C Sauerstoff aus dem Gitter aus; LSCF68 oberhalb ca. 600 °C . Bei einer Maximaltemperatur von 1090 °C wurde für das Material LSCF58 eine Sauerstoffunterstöchiometrieänderung von $-0,15$ gemessen; für LSCF68 $-0,10$.

Die Materialien weisen bei einer Sauerstoffunterstöchiometrie von $\delta = 0$ eine Mischvalenz der B-Seite von 3,46 (LSCF58) bzw. 3,36 (LSCF68) auf. Wird auch hier angenommen, dass das System nach einem stabileren Zustand strebt (Valenz der B-Seite nahe 3,0), wird bei LSCF58 mehr Sauerstoff ausgebaut als LSCF68. Dies spiegelt sich in den experimentell ermittelten Sauerstoffunterstöchiometrieänderungen wider.

Der Vergleich der Werte für die Sauerstoffunterstöchiometrieänderung mit ähnlichen A-Seiten-stöchiometrischen Perowskiten (LSCF6428 und LSCF7328) zeigt, dass die A-Seiten-Unterstöchiometrie keinen signifikanten Einfluss auf den Betrag des ausgebauten Sauerstoffs hat. Sowohl die A-Seiten-stöchiometrischen als auch für die A-Seiten-unterstöchiometrischen Materialien weisen im betrachteten Temperaturbereich die gleiche Sauerstoffunterstöchiometrieänderung auf. Der Kurvenverlauf in Abhängigkeit von der Temperatur ist bei den Materialpaarungen LSCF58 und LSCF6428 bzw. LSCF68 und LSCF7328 nahezu identisch.

Wird Lanthan in LSCF68 gegen Praseodym bzw. Neodym ausgetauscht, hat dies zur Folge, dass der Beginn des Sauerstoffausbaus zu deutlich niedrigeren Temperaturen verschoben ist (425 °C – 450 °C). Des Weiteren bewirkt der Austausch des A'-Elementes, dass bei gleicher Temperatur mehr Sauerstoff ausgebaut wird. Experimentell wurden für PSCF68 und NSCF68 Sauerstoffunterstöchiometrieänderungen von -0,12 bzw. -0,13 bei 1090 °C gemessen. Hinsichtlich des Valenzzustandes der B-Seiten-Kationen bei gesättigten Perowskiten unterscheiden sich die Materialien nicht.

Auch bei den A-Seiten-unterstöchiometrischen Perowskiten tritt bei Temperaturen unter 850 °C eine Hysterese zwischen der Heiz- und Kühlkurve auf. Im Vergleich zu den entsprechenden A-Seiten-stöchiometrischen Perowskiten LSCF6428 und LSCF7328 lässt sich keine eindeutige Korrelation feststellen, ob die Größe der Hysterese und der Temperaturbereich, in dem die Hysterese auftritt, auf die A-Seiten-Unterstöchiometrie zurückzuführen sind. Als mögliche Ursachen sind auch hier eine zu hohe Heiz- bzw. Kühlrate sowie mögliche Phasenumwandlungen zu nennen.

Messung in 20 vol% O₂ in Argon

In Abb. 5.24 ist die Änderung der Sauerstoffunterstöchiometrie der Materialreihe $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{0,2}\text{Fe}_{0,8}\text{O}_{3-\delta}$ in Abhängigkeit von der reziproken Temperatur für die Messungen in 20 vol% O₂ in Argon dargestellt. Es ist eindeutig erkennbar, dass auch bei diesem Sauerstoffgehalt die chemische Zusammensetzung der Perowskite einen signifi-

kanten Einfluss auf die Änderung der Sauerstoffunterstöchiometrie hat. Wie auch bei den Versuchen in 1 vol% O₂ in Argon ist mit zunehmendem Lanthangehalt der Beginn des Sauerstoffausbaus zu höheren Temperaturen verschoben und der Betrag des Ausbaus von Gittersauerstoff gehemmt. Die Temperatur, bei der der Ausbau von Gittersauerstoff beginnt, sowie die gemessenen Werte der Sauerstoffunterstöchiometrieänderung bei 1090 °C sind in Tab. 5.11 zusammengefasst.

Für die Betrachtung der Änderung der B-Seiten-Valenz gilt die Theorie, die bei den Messungen in 1 vol% O₂ in Argon angegeben wurde. Das heißt, durch die Dotierung der A-Seite mit dreiwertigem Lanthan wird die mittlere Valenz der B-Seite gesenkt. Mit zunehmendem Lanthangehalt scheint der Ausbau von Sauerstoff gehemmt zu sein, da die stabileren dreiwertigen B-Seiten-Kationen bereits bei einer Sauerstoffunterstöchiometrie von $\delta = 0$ überwiegen.

Zwischen der Heiz- und Kühlkurve tritt bei den Materialien LSCF2828 und LSCF3728 unterhalb von 650 °C eine Hysterese auf. Bei den anderen Materialien dieser Reihe tritt die Hysterese bereits bei Temperaturen unterhalb von 950 °C auf.

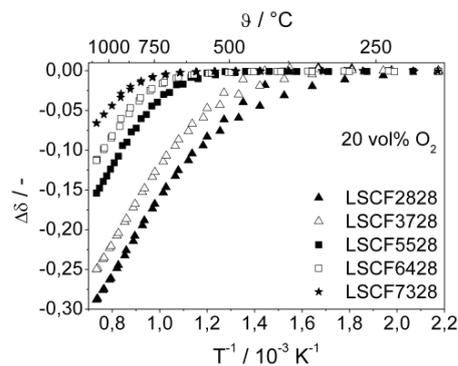


Abb. 5.24 Änderung der Sauerstoffunterstöchiometrie der Materialreihe $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{0,2}\text{Fe}_{0,8}\text{O}_{3-\delta}$ in Abhängigkeit von der reziproken Temperatur, gemessen in 20 vol% O₂ in Argon

Tab. 5.11 Temperatur, bei der der Sauerstoffausbau beginnt, Betrag des Sauerstoffausbaus bei 1090 °C, gemessen in 20 vol% O₂ in Argon sowie die mittleren Ionenradien der A-Seiten-Kationen

Material	$\vartheta_{\text{Beginn, O}}$	$\Delta\delta(\vartheta = 1090 \text{ °C})$	r_A
LSCF2828	230 °C	-0,29	1,424 Å
LSCF3728	300 °C	-0,25	1,416 Å
LSCF5528	500 °C	-0,15	1,400 Å
LSCF6428	560 °C	-0,11	1,392 Å
LSCF7328	650 °C	-0,07	1,384 Å

Abb. 5.25 zeigt die Änderung der Sauerstoffunterstöchiometrie der Materialpaarungen $A'_{0,3}A''_{0,7}Co_{0,2}Fe_{0,8}O_{3-\delta}$ und $Ba_{1-x}Sr_xCo_{1-y}Fe_yO_{3-\delta}$ in Abhängigkeit von der reziproken Temperatur für die Experimente in 20 vol% O_2 in Argon. Auch unter diesen Versuchsbedingungen ist ein signifikanter Einfluss der chemischen Zusammensetzung der Perowskite erkennbar.

Bei den Materialien LBCF3728 und BSCF3728 beginnt der Ausbau des Sauerstoffs bei geringeren Temperaturen (250 °C – 265 °C) im Vergleich zu dem Material LSCF3728. Experimentell wurde bei einer Maximaltemperatur von 1090 °C eine Sauerstoffunterstöchiometrieänderung von -0,23 (LBCF3728) bzw. -0,25 (BSCF3728) gemessen. Der Kurvenverlauf ist bei beiden Materialien sehr ähnlich und unterscheidet sich nur oberhalb von 700 °C. Bei Temperaturen größer 700 °C baut das Material BSCF3728 etwas mehr Sauerstoff aus als LBCF3728, was auch hier vermutlich auf die Dotierungselemente zurückzuführen ist.

Bezüglich des erhöhten Sauerstoffausbaus des BSCF3728 infolge des Valenzwechsels der B-Seiten-Kationen gilt die bereits bei den Messungen in 1 vol% O_2 in Argon angegebene Theorie. Das heißt, um einen Valenzzustand im Bereich 3,0 zu erreichen, muss das Material BSCF3728 mehr Sauerstoff ausbauen als LBCF3728.

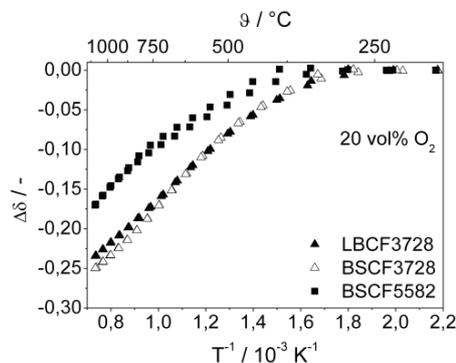


Abb. 5.25 Änderung der Sauerstoffunterstöchiometrie der Materialien LBCF3728, BSCF3728 und BSCF5582 in Abhängigkeit von der reziproken Temperatur, gemessen in 20 vol% O_2 in Argon

Wie auch bei den Versuchen in 1 vol% O_2 in Argon festgestellt werden konnte, hat auch die chemische Zusammensetzung der B-Seite des Strontium und Eisen dotierten Bariumkobaltiten Einfluss auf den Beginn des Sauerstoffausbaus und die Änderung der Sauerstoffunterstöchiometrie. Der Beginn des Sauerstoffausbaus ist gegenüber BSCF3728 bei dem Material BSCF5582 zu höheren Temperaturen verschoben (315 °C).

Bei einer Temperatur von 1090 °C wurde für das Material BSCF5582 experimentell eine Sauerstoffunterstöchiometrieänderung von -0,17 gemessen. Dieser Wert ist wie auch bei den Messungen in 1 vol% O₂ in Argon deutlich kleiner als der des Materials BSCF3728 bei gleicher Temperatur.

Bei allen drei Materialien tritt unter diesen Versuchsbedingungen zwischen der Heiz- und Kühlkurve eine Hysterese auf. Bei den Materialien LBCF3728 und BSCF3728 tritt die Hysterese bei Temperaturen unter 360 °C auf; bei BSCF5582 bei Temperaturen kleiner 915 °C. Die sehr große Hysterese bei dem Material BSCF5582 lässt vermuten, dass sich die Probe während des Versuches nicht im thermodynamischen Gleichgewicht befand. Wiederholungsversuche haben gezeigt, dass die Ergebnisse reproduzierbar sind. Daher ist anzunehmen, dass eine Phasenumwandlung, die den Sauerstoffein- bzw. -ausbau beeinflusst, erfolgt. Gesicherte Aussagen sind jedoch nur möglich, wenn Hochtemperaturröntgenstrukturanalysen unter gleichen Versuchsbedingungen durchgeführt werden.

In Abb. 5.26 ist die Änderung der Sauerstoffunterstöchiometrie der A-Seiten-unterstöchiometrischen Materialien $\text{La}_{1-x-y}\text{Sr}_x\text{Co}_{0,2}\text{Fe}_{0,8}\text{O}_{3-\delta}$ und $\text{A}'_{0,68}\text{Sr}_{0,3}\text{Co}_{0,2}\text{Fe}_{0,8}\text{O}_{3-\delta}$ für die Messungen in 20 vol% O₂ in Argon grafisch dargestellt. Unter diesen Versuchsbedingungen ist ebenfalls ein signifikanter Einfluss der chemischen Zusammensetzung der A-Seite des Perowskiten nachweisbar.

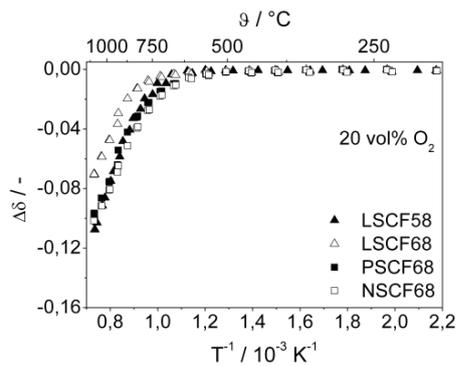


Abb. 5.26 Änderung der Sauerstoffunterstöchiometrie der A-Seiten-unterstöchiometrischen Materialien in Abhängigkeit von der reziproken Temperatur, gemessen in 20 vol% O₂ in Argon

Bei den A-Seiten-unterstöchiometrischen Lanthan und Kobalt dotierten Strontiumferriten LSCF58 und LSCF68 ist deutlich erkennbar, dass der Beginn des Sauerstoff-

ausbaus und der Betrag des ausgebauten Sauerstoffs mit steigendem Lanthangehalt sinken. Der Ausbau des Sauerstoffs beginnt bei dem Material LSCF58 bei 600 °C und bei LSCF68 bei 700 °C. Bei einer Maximaltemperatur von 1090 °C wurde bei LSCF58 eine Sauerstoffunterstöchiometrieänderung von -0,11 gemessen; bei LSCF68 -0,07. Auch hier gilt bezüglich der Theorie zum Valenzwechsel der B-Seiten-Kationen und des daraus resultierenden Sauerstoffausbaus das für die Versuche in 1 vol% O₂ in Argon Gesagte. Der Vergleich der Werte für die Sauerstoffunterstöchiometrieänderung mit ähnlichen A-Seiten-stöchiometrischen Perowskiten (LSCF6428 und LSCF7328) zeigt auch unter diesen Versuchsbedingungen, dass die A-Seiten-Unterstöchiometrie keinen signifikanten Einfluss auf den Betrag des ausgebauten Sauerstoffs hat. Sowohl die A-Seiten-stöchiometrischen als auch die A-Seiten-unterstöchiometrischen Materialien zeigen nahezu identische Werte der Sauerstoffunterstöchiometrieänderung. Der Kurvenverlauf in Abhängigkeit von der Temperatur ist bei den Materialpaarungen LSCF58 und LSCF6428 bzw. LSCF68 und LSCF7328 nahezu identisch.

Der Austausch des Dotierungselementes Lanthan in LSCF68 gegen Praseodym bzw. Neodym bewirkt auch bei einem Sauerstoffgehalt von 20 vol%, dass der Beginn des Sauerstoffausbaus zu deutlich niedrigeren Temperaturen verschoben ist (550 °C – 560 °C). Der Betrag des ausgebauten Sauerstoffs ist durch die Dotierung mit Praseodym bzw. Neodym ebenfalls größer als bei LSCF68. Experimentell wurde sowohl für PSCF68 als auch für NSCF68 eine Änderung der Sauerstoffunterstöchiometrie von -0,10 bei 1090 °C gemessen.

Bei Temperaturen unter 950 °C tritt auch bei einem Sauerstoffgehalt von 20 vol% bei diesen Materialien eine Hysterese zwischen der Heiz- und Kühlkurve auf. Die Größe der Hysterese scheint gegenüber den A-Seiten-stöchiometrischen Perowskiten (LSCF6428 bzw. LSCF7328) unter diesen Versuchsbedingungen hinsichtlich des Betrages der Sauerstoffunterstöchiometrie etwas größer zu sein. Allerdings tritt die Hysterese bei dem Material LSCF68 in einem engeren Temperaturbereich auf als bei den Materialien LSCF6428 und LSCF7328. Die Hysterese des Materials LSCF58 erstreckt sich dagegen bis in den Niedertemperaturbereich.

Messung in 80 vol% O₂ in Argon

Abb. 5.27 zeigt die Änderung der Sauerstoffunterstöchiometrie der Materialien der Reihe $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{0,2}\text{Fe}_{0,8}\text{O}_{3-\delta}$ in Abhängigkeit von der reziproken Temperatur für die

Messungen in 80 vol% O₂ in Argon. Auch unter diesen Versuchsbedingungen ist ein signifikanter Einfluss der chemischen Zusammensetzung der Perowskite auf die Sauerstoffunterstöchiometrieänderung erkennbar.

Wie bereits bei den Untersuchungen in 1 vol% und 20 vol% O₂ in Argon festgestellt wurde, ist der Beginn des Sauerstoffausbaus mit steigendem Lanthangehalt im Perowskitgitter zu höheren Temperaturen verschoben. Auch der Betrag des ausgebauten Sauerstoffs ist durch die Dotierung der A-Seite mit Lanthan gehemmt, wenn der Lanthangehalt zunimmt. Wie auch bei den Versuchen in 1 vol% und 20 vol% O₂ in Argon sinkt der Betrag des ausgebauten Sauerstoffs mit steigendem Lanthangehalt. Die Temperatur, bei der der Sauerstoffausbau beginnt, sowie der Betrag des ausgebauten Sauerstoffs bei 1090 °C sind in Tab. 5.12 zusammengefasst.

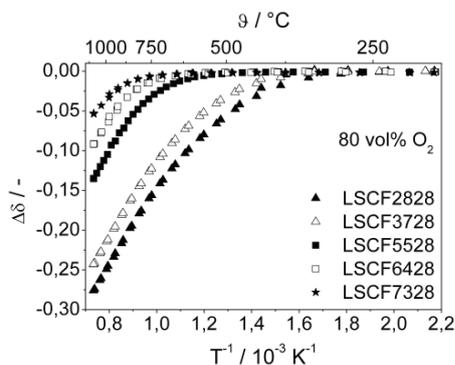


Abb. 5.27 Änderung der Sauerstoffunterstöchiometrie der Materialreihe $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$ in Abhängigkeit von der reziproken Temperatur, gemessen in 80 vol% O₂ in Argon

Für die Betrachtung der Änderung der B-Seiten-Valenz gilt auch hier die Theorie, die bei den Messungen in 1 vol% O₂ in Argon angegeben wurde.

Zwischen der Heiz- und Kühlkurve tritt bei den Materialien LSCF2828 und LSCF3728 unterhalb von 480 °C bzw. 465 °C eine Hysterese auf. Bei den Materialien LSCF6428 und LSCF7328 tritt die Hysterese bereits bei Temperaturen unterhalb von 1000 °C auf. Auffällig war, dass bei dem Material LSCF5528 unter diesen Versuchsbedingungen keine Hysterese aufgetreten ist.

Tab. 5.12 Temperatur, bei der der Sauerstoffausbau beginnt, Betrag des Sauerstoffausbaus bei 1090 °C, gemessen in 80 vol% O₂ in Argon sowie die mittleren Ionenradien der A-Seiten-Kationen

Material	$\vartheta_{\text{Beginn, O}}$	$\Delta\delta(\vartheta = 1090 \text{ °C})$	r_A
LSCF2828	265 °C	-0,28	1,424 Å
LSCF3728	330 °C	-0,24	1,416 Å
LSCF5528	510 °C	-0,14	1,400 Å
LSCF6428	590 °C	-0,09	1,392 Å
LSCF7328	660 °C	-0,05	1,384 Å

In Abb. 5.28 ist die Änderung der Sauerstoffunterstöchiometrie der Materialpaarungen $A'_{0,3}A''_{0,7}Co_{0,2}Fe_{0,8}O_{3-\delta}$ und $Ba_{1-x}Sr_xCo_{1-y}Fe_yO_{3-\delta}$ in Abhängigkeit von der reziproken Temperatur für die Messungen in 80 vol% O₂ in Argon grafisch dargestellt. Auch bei einem sehr hohen Sauerstoffgehalt ist ein signifikanter Einfluss der chemischen Zusammensetzung der Perowskite auf die Änderung der Sauerstoffunterstöchiometrie erkennbar. Alle drei Materialien bauen oberhalb von ca. 260 °C Sauerstoff aus dem Perowskitgitter aus. Der Beginn des Sauerstoffausbaus ist gegenüber dem Material LSCF3728 zu deutlich niedrigeren Temperaturen verschoben. Bei einer Maximaltemperatur von 1090 °C wurde für LBCF3728 eine Sauerstoffunterstöchiometrieänderung von -0,23 gemessen; für BSCF3728 -0,25. Der Kurvenverlauf ist bei den Materialien LBCF3728 und BSCF3728 sehr ähnlich und unterscheidet sich nur oberhalb von 600 °C. Bei Temperaturen größer 600 °C baut das Material BSCF3728 etwas mehr Sauerstoff als LBCF3728 aus, was, wie bereits erwähnt, vermutlich auf die Dotierungselemente zurückzuführen ist.

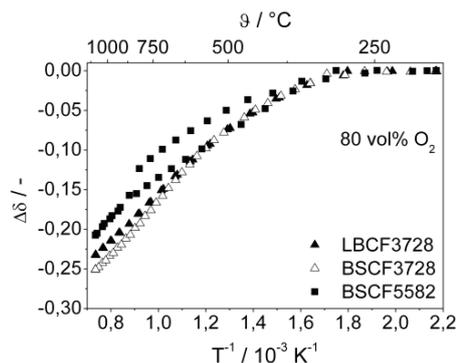


Abb. 5.28 Änderung der Sauerstoffunterstöchiometrie der Materialien LBCF3728, BSCF3728 und BSCF5582 in Abhängigkeit von der reziproken Temperatur, gemessen in 80 vol% O₂ in Argon

Auch bei einem Sauerstoffgehalt von 80 vol% konnte gezeigt werden, dass die chemische Zusammensetzung der B-Seite des Strontium und Eisen dotierten Bariumkobaltiten ebenfalls Einfluss auf die Änderung der Sauerstoffunterstöchiometrie hat. Jedoch ist hier der Beginn des Sauerstoffausbaus nicht zu höheren Temperaturen verschoben. Bei einer Temperatur von 1090 °C wurde für das Material BSCF5582 experimentell eine Sauerstoffunterstöchiometrieänderung von -0,21 gemessen. Dieser Wert ist wie auch bei den Messungen in 1 vol% und 20 vol% O₂ in Argon deutlich kleiner als der des Materials BSCF3728 bei gleicher Temperatur.

Bei allen drei Materialien tritt auch unter diesen Versuchsbedingungen zwischen der Heiz- und Kühlkurve eine Hysterese auf. Bei den Materialien LBCF3728 und BSCF3728 tritt die Hysterese bei Temperaturen unter 345 °C auf; bei BSCF5582 bei Temperaturen kleiner 880 °C. Die Hysterese ist bei dem Material BSCF5582 sehr groß und erstreckt sich bis in den Niedertemperaturbereich. Bei den Materialien LBCF3728 und BSCF3728 tritt die Hysterese dagegen nur in einem relativ engen Temperaturbereich auf.

Abb. 5.29 zeigt die Sauerstoffunterstöchiometrieänderung der A-Seiten-unterstöchiometrischen Materialien $\text{La}_{1-x-\psi}\text{Sr}_x\text{Co}_{0,2}\text{Fe}_{0,8}\text{O}_{3-\delta}$ und $\text{A}'_{0,68}\text{Sr}_{0,3}\text{Co}_{0,2}\text{Fe}_{0,8}\text{O}_{3-\delta}$ für die Messungen in 80 vol% O₂ in Argon. Es ist ein signifikanter Einfluss der chemischen Zusammensetzung der A-Seite des Perowskiten auf die Sauerstoffunterstöchiometrieänderung erkennbar.

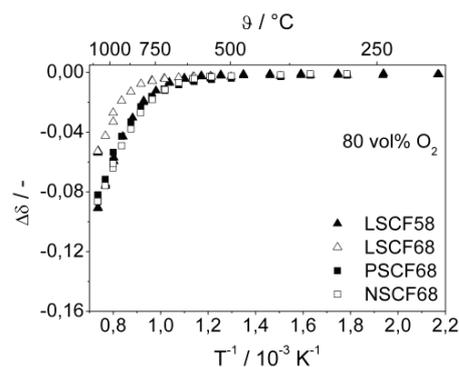


Abb. 5.29 Änderung der Sauerstoffunterstöchiometrie der A-Seiten-unterstöchiometrischen Materialien in Abhängigkeit von der reziproken Temperatur, gemessen in 80 vol% O₂ in Argon

Der Einfluss des stöchiometrischen Verhältnisses der A-Seiten-Elemente ist auch bei den Untersuchungen mit einem Sauerstoffgehalt von 80 vol% bei den Materialien LSCF58 und LSCF68 deutlich erkennbar. Der Beginn des Sauerstoffausbaus ist wie bei den A-Seiten-stöchiometrischen Materialien mit steigendem Lanthangehalt zu höheren Temperaturen verschoben. Der Ausbau des Sauerstoffs beginnt bei dem Material LSCF58 bei 600 °C und bei LSCF68 bei 700 °C. Bei einer Maximaltemperatur von 1090 °C wurde bei LSCF58 eine Sauerstoffunterstöchiometrieänderung von -0,09 und bei LSCF68 von -0,05 gemessen. Werden diese Werte mit den Werten der entsprechenden A-Seiten-stöchiometrischen Perowskiten (LSCF6428 und LSCF7328) verglichen, ist ersichtlich, dass auch unter diesen Versuchsbedingungen die A-Seiten-Unterstöchiometrie keinen signifikanten Einfluss auf den Betrag des ausgebauten Sauerstoffs hat. Sowohl für die A-Seiten-stöchiometrischen als auch für die A-Seiten-unterstöchiometrischen Materialien wurden gleiche Werte gemessen. Der Kurvenverlauf in Abhängigkeit von der Temperatur ist bei den Materialpaarungen LSCF58 und LSCF6428 bzw. LSCF68 und LSCF7328 nahezu identisch.

Infolge des Austauschs der Dotierungselemente in LSCF68 durch Praseodym bzw. Neodym ist der Beginn des Sauerstoffausbaus zu deutlich niedrigeren Temperaturen verschoben (480 °C – 560 °C). Auch der Betrag des ausgebauten Sauerstoffs ist durch die Dotierung mit Praseodym bzw. Neodym größer als bei LSCF68. Für PSCF68 wurde eine Änderung der Sauerstoffunterstöchiometrie von -0,08 und für NSCF68 -0,09 bei 1090 °C ermittelt.

Bei den A-Seiten-unterstöchiometrischen Perowskiten tritt bei Temperaturen unter 990 °C (LSCF58) bzw. 1000 °C (LSCF68, PSCF68) eine Hysterese zwischen der Heiz- und Kühlkurve auf. Eine Ausnahme bildet das Material NSCF68. Hier tritt im gesamten betrachteten Temperaturbereich keine Hysterese auf.

Die in diesem Kapitel beschriebenen Ergebnisse haben gezeigt, dass der prinzipielle Verlauf des Ausbaus von Sauerstoff in Abhängigkeit von der Temperatur unabhängig vom Sauerstoffgehalt im umgebenden Medium ist. Weiterhin konnte gezeigt werden, dass die chemische Zusammensetzung des Perowskiten einen deutlichen Einfluss auf die Änderung der Sauerstoffunterstöchiometrie hat. Der Ausbau von Sauerstoff nimmt mit steigendem Lanthangehalt bei den Materialien $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{0,2}\text{Fe}_{0,8}\text{O}_{3-\delta}$ deutlich ab. Auch der Austausch der Dotierungselemente (z. B. Strontium gegen Barium) führt zu einem geringeren Sauerstoffausbau bei sonst gleichem stöchiometrischen Verhältnis der

beiden A-Seiten-Elemente. Weiterhin konnte festgestellt werden, dass auch die Dotierung der B-Seite Einfluss auf die Änderung der Sauerstoffunterstöchiometrie hat. Um hier eindeutige Abhängigkeiten herausstellen zu können, sind jedoch weitere systematische Untersuchungen an der Materialreihe $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{3-\delta}$ erforderlich. Die Versuche mit A-Seiten-unterstöchiometrischen Materialien haben gezeigt, dass die Unterstöchiometrie nicht zu einem erhöhten Sauerstoffausbau führt. Der Austausch von Dotierungselementen bewirkt teilweise eine Erhöhung des Sauerstoffausbaus. Der Vergleich der A-Seiten-unterstöchiometrischen Materialien mit ähnlichen A-Seitenstöchiometrischen Materialien hat gezeigt, dass bei beiden Materialpaarungen nahezu identische Werte für die Änderung der Sauerstoffunterstöchiometrie erzielt werden konnten.

5.5.2 Einfluss des Sauerstoffgehaltes auf die Änderung der Sauerstoffunterstöchiometrie

Wie bereits erwähnt, ist die Änderung der Sauerstoffunterstöchiometrie von der chemischen Zusammensetzung der Perowskite abhängig. Weiterhin ist eine Abhängigkeit vom Sauerstoffgehalt im umgebenden Medium zu erwarten. Im Folgenden werden die Ergebnisse der Untersuchungen in Abhängigkeit vom Sauerstoffgehalt für die einzelnen Materialien diskutiert und mögliche Korrelationen herausgestellt.

$\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{0,2}\text{Fe}_{0,8}\text{O}_{3-\delta}$

Abb. 5.30 und Abb. 5.31 zeigen die Änderung der Sauerstoffunterstöchiometrie der Materialreihe $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{0,2}\text{Fe}_{0,8}\text{O}_{3-\delta}$ in Abhängigkeit von der reziproken Temperatur für verschiedene Sauerstoffgehalte im umgebenden Medium. Es ist ein signifikanter Einfluss des Sauerstoffgehaltes auf die Änderung der Sauerstoffunterstöchiometrie zu erkennen. Eine Ausnahme bildet das Material LSCF2828 (Abb. 5.30). Hier scheint der Sauerstoffgehalt die Änderung der Sauerstoffunterstöchiometrie nicht signifikant zu beeinflussen. Der Betrag des ausgebauten Sauerstoffs sowie der Kurvenverlauf in Abhängigkeit von der Temperatur sind bei allen untersuchten Sauerstoffgehalten sehr ähnlich. Im Niedertemperaturbereich bis etwa 600 °C ist die Änderung der Sauerstoffunterstöchiometrie, die bei einem Sauerstoffgehalt von 20 vol% gemessen wurde, etwas höher als die Werte, die bei einem Sauerstoffgehalt von 1 vol% bzw. 80 vol% gemessen wurden. Zwischen 550 °C und 925 °C baut das Material LSCF2828 bei einem

Sauerstoffgehalt von 1 vol% mehr Sauerstoff aus dem Gitter aus. Oberhalb von 925 °C wird bei einem Sauerstoffgehalt von 20 vol% mehr Sauerstoff ausgebaut. Der Sauerstoffausbau bei einem Sauerstoffgehalt von 80 vol% ist im gesamten betrachteten Temperaturbereich kleiner als in 1 vol% bzw. 20 vol%.

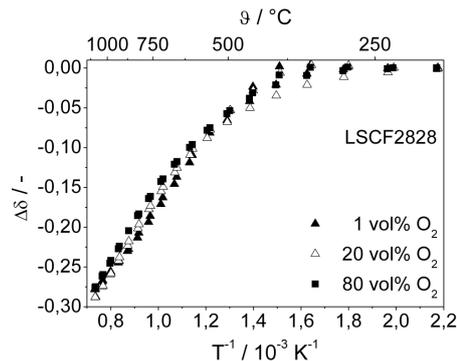


Abb. 5.30 Änderung der Sauerstoffunterstöchiometrie des Materials LSCF2828 in Abhängigkeit von der reziproken Temperatur für verschiedene Sauerstoffgehalte im umgebenden Medium

Bei den Materialien LSCF3728, LSCF5528, LSCF6428 und LSCF7328 ist dagegen der Einfluss des Sauerstoffgehaltes auf die Änderung der Sauerstoffunterstöchiometrie in Abhängigkeit von der Temperatur sehr deutlich ausgeprägt (Abb. 5.31). Anhand der grafischen Darstellungen ist erkennbar, dass bei einem Sauerstoffgehalt von 1 vol% deutlich mehr Sauerstoff aus dem Gitter ausgebaut wird als bei einem Sauerstoffgehalt von 20 vol% bzw. 80 vol%. Der Beginn des Ausbaus von Sauerstoff ist zu deutlich geringeren Temperaturen verschoben, wenn der Sauerstoffgehalt im umgebenden Medium gesenkt wird. Der Betrag des ausgebauten Sauerstoffs steigt mit sinkendem Sauerstoffgehalt. Es ist jedoch ein sehr viel größerer Unterschied zwischen den Messkurven, die in 1 vol% und 20 vol% gemessen wurden, erkennbar als bei den Kurven, die in 20 vol% bzw. 80 vol% gemessen wurden. Der verstärkte Ausbau von Gittersauerstoff bei geringeren Sauerstoffgehalten ist auf die höhere Triebkraft zurückzuführen. Das heißt, wird der Perowskit einem geringen Sauerstoffpartialdruck ausgesetzt, ist die Tendenz Sauerstoff auszubauen größer als bei höheren Sauerstoffpartialdrücken.

Auffällig ist außerdem, dass die Kurven, die in einem Sauerstoffgehalt von 1 vol% gemessen wurden, steiler verlaufen als die Kurven, die in einem Sauerstoffgehalt von 20 vol% bzw. 80 vol% gemessen wurden. Der Ausbau von Sauerstoff scheint demnach stark von der Temperatur abzuhängen. Um ähnliche Werte für die Änderung der

Sauerstoffunterstöchiometrie zu erzielen, wie sie bei den Versuchen in 1 vol% O₂ in Argon erzielt wurden, muss die Temperatur bei einem Sauerstoffgehalt von 20 vol% bzw. 80 vol% deutlich größer sein als bei einem Sauerstoffgehalt von 1 vol%.

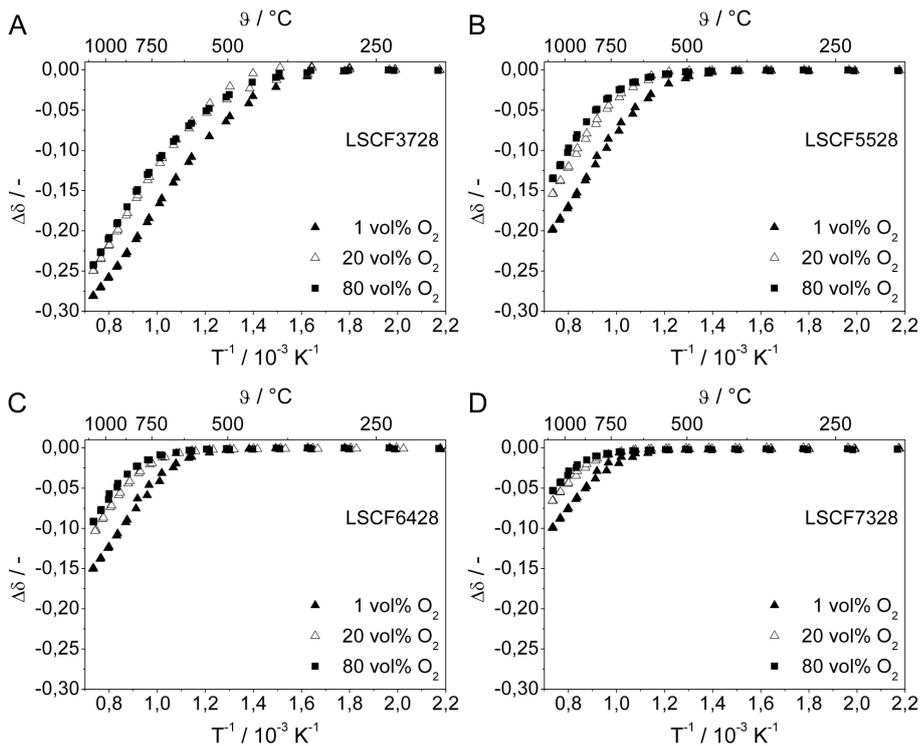


Abb. 5.31 Änderung der Sauerstoffunterstöchiometrie der Materialien LSCF3728 (A), LSCF5528 (B), LSCF6428 (C) und LSCF7328 (D) in Abhängigkeit von der reziproken Temperatur für verschiedene Sauerstoffgehalte im umgebenden Medium

A'_{0,3}A''_{0,7}Co_{0,2}Fe_{0,8}O_{3-δ} und Ba_{1-x}Sr_xCo_{1-y}Fe_yO_{3-δ}

In Abb. 5.32 und Abb. 5.33 ist die Änderung der Sauerstoffunterstöchiometrie in Abhängigkeit von der reziproken Temperatur der Materialien LBCF3728, BSCF3728 und BSCF5582 für verschiedene Sauerstoffgehalte im umgebenden Medium dargestellt. Bei diesen Materialien ist kein eindeutiger Einfluss des Sauerstoffgehaltes auf die Änderung der Sauerstoffunterstöchiometrie erkennbar.

Bei den Materialien LBCF3728 und BSCF3728 beginnt der Ausbau von Sauerstoff bei nahezu identischen Temperaturen (Abb. 5.32 A – B). Die gemessenen Kurven weisen einen sehr ähnlichen Verlauf aus und überschneiden sich bei bestimmten Temperaturen. Der Betrag des Sauerstoffausbaus des Materials LBCF3728 ist zwischen 380 °C und

990 °C in 20 vol% O₂ etwas größer als in 80 vol% O₂ (Abb. 5.32 A). Oberhalb von 990 °C sind die Kurven identisch. Im Temperaturbereich zwischen 430 °C und 660 °C ist die Änderung der Sauerstoffunterstöchiometrie, die in 1 vol% O₂ gemessen wurde, größer als die in 20 vol% und 80 vol% gemessenen Werte. Oberhalb von ca. 765 °C ist die Änderung der Sauerstoffunterstöchiometrie, die in 20 vol% O₂ und 80 vol% O₂ gemessen wurde, deutlich größer als die, die in 1 vol% O₂ ermittelt wurde.

Die Sauerstoffstöchiometrieänderung des Materials BSCF3728 ist zwischen 460 °C und 920 °C in 20 vol% O₂ etwas größer als in 80 vol% O₂ (Abb. 5.32 B). Oberhalb von etwa 920 °C sind die Kurven identisch. Zwischen 430 °C und 735 °C ist die Änderung des Sauerstoffunterstöchiometrie, die in 1 vol% O₂ gemessen wurde, größer als die Sauerstoffunterstöchiometrieänderungen, die in 20 vol% O₂ und 80 vol% O₂ gemessen wurden. Oberhalb von ca. 820 °C ist die Änderung der Sauerstoffunterstöchiometrie, die in 20 vol% O₂ und 80 vol% O₂ gemessen wurde, deutlich größer als die, die in 1 vol% O₂ ermittelt wurde.

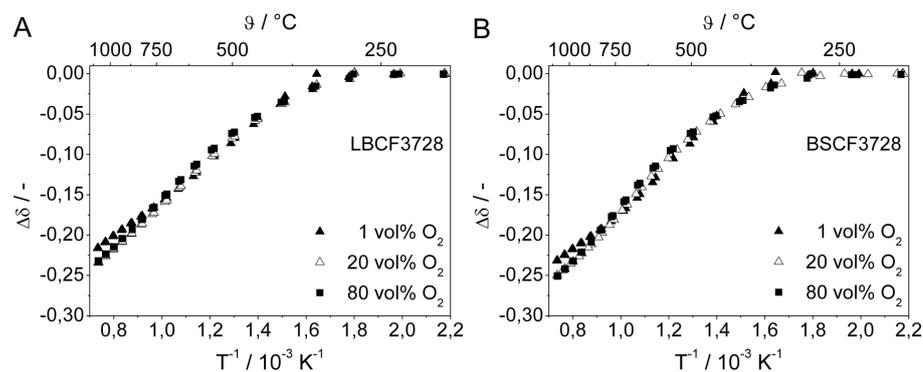


Abb. 5.32 Änderung der Sauerstoffunterstöchiometrie der Materialien LBCF3728 (A) und BSCF3728 (B) in Abhängigkeit von der reziproken Temperatur für verschiedene Sauerstoffgehalte im umgebenden Medium

Bei dem Material BSCF5582 ist der Beginn des Sauerstoffausbaus scheinbar nicht vom Sauerstoffgehalt abhängig (Abb. 5.33). Wird der Sauerstoffgehalt auf 1 vol% gesenkt, beginnt der Sauerstoffausbau bei etwa 290 °C. Bei einem Sauerstoffgehalt von 20 vol% beginnt der Ausbau von Gittersauerstoff bei 315 °C und bei 80 vol% bereits bei 260 °C. Die Änderung der Sauerstoffunterstöchiometrie ist über den gesamten betrachteten Temperaturbereich bei einem Sauerstoffgehalt von 80 vol% größer als die Änderung in 1 vol% O₂ bzw. 20 vol% O₂. Die experimentell ermittelten Werte für die Messungen in 1 vol% O₂ und 20 vol% O₂ unterscheiden sich nicht signifikant. Auffällig ist jedoch,

dass die Hysterese zwischen Heiz- und Kühlkurve bei der Messung in 20 vol% O₂ größer ist als in 1 vol% O₂. Bei einem Sauerstoffgehalt von 1 vol% tritt die Hysterese nur bei Temperaturen unterhalb von 500 °C auf. Bei höheren Sauerstoffgehalten erstreckt sich die Hysterese dagegen bis in den Hochtemperaturbereich (875 °C bzw. 900 °C). Die ausgeprägte Hysterese ist vermutlich darauf zurückzuführen, dass die Heiz- und Kühlrate zu hoch ist, weshalb sich das Material während der Messung nicht im thermodynamischen Gleichgewicht befindet.

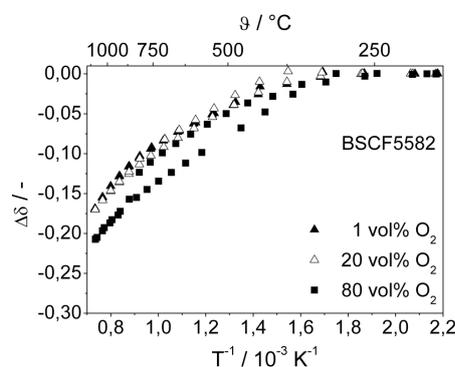


Abb. 5.33 Änderung der Sauerstoffunterstöchiometrie des Materials BSCF5582 in Abhängigkeit von der reziproken Temperatur für verschiedene Sauerstoffgehalte im umgebenden Medium

La_{1-x}ψSr_xCo_{0,2}Fe_{0,8}O_{3-δ} und A'_{0,68}Sr_{0,3}Co_{0,2}Fe_{0,8}O_{3-δ}

Abb. 5.34 zeigt die Sauerstoffunterstöchiometrieänderung der A-Seiten-unterstöchiometrischen Materialien in Abhängigkeit von der reziproken Temperatur für verschiedene Sauerstoffgehalte im umgebenden Medium.

Auch bei diesen Materialien ist ein signifikanter Einfluss des Sauerstoffgehaltes im umgebenden Medium auf die Änderung der Sauerstoffunterstöchiometrie zu erkennen. Der Betrag des ausgebauten Sauerstoffs steigt mit sinkendem Sauerstoffgehalt. Der Beginn des Sauerstoffausbaus ist teilweise zu höheren Temperaturen verschoben, wenn der Sauerstoffgehalt auf 20 vol% bzw. 80 vol% erhöht wird. Auffällig ist, dass der Unterschied zwischen den Messkurven, die in 1 vol% O₂ und 20 vol% O₂ gemessen wurden, viel größer ist als der Unterschied bei den Kurven, die in 20 vol% O₂ bzw. 80 vol% O₂ gemessen wurden.

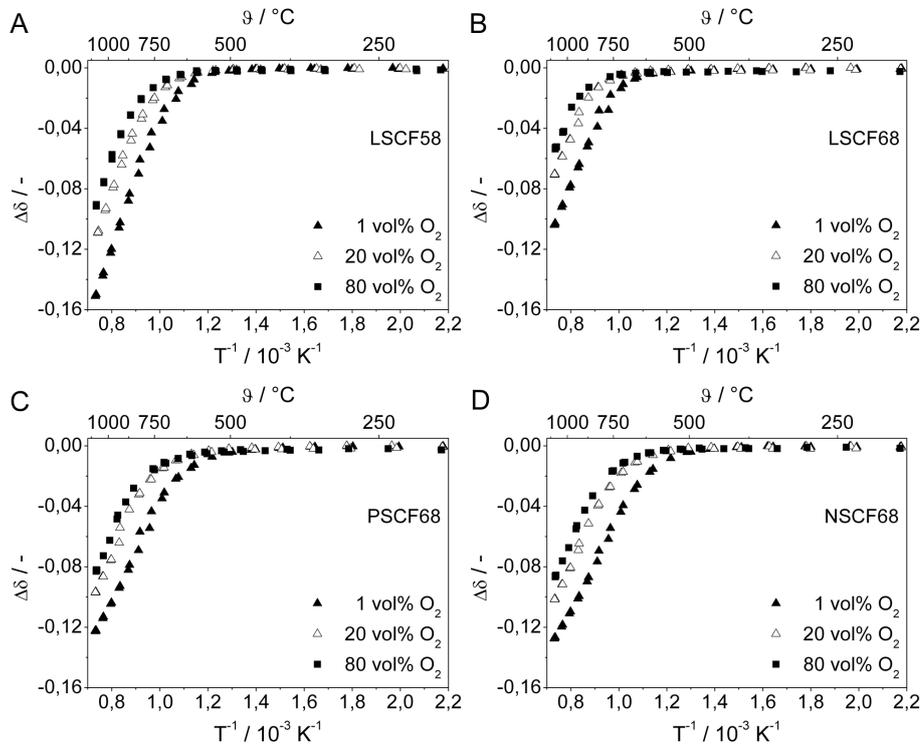


Abb. 5.34 Änderung der Sauerstoffunterstöchiometrie der Materialien LSCF58 (A), LSCF68 (B), PSCF68 (C) und NSCF68 (D) in Abhängigkeit von der reziproken Temperatur für verschiedene Sauerstoffgehalte im umgebenden Medium

Zusammenfassend kann gesagt werden, dass der Einfluss des Sauerstoffgehaltes im umgebenden Medium teils sehr ausgeprägt ist. Die untersuchten Materialien bauen zum Teil deutlich mehr Sauerstoff aus, wenn der Sauerstoffgehalt auf 1 vol% O_2 in Argon gesenkt wird. Dagegen sind die Unterschiede in den gemessenen Werten für die Untersuchungen in 20 vol% und 80 vol% O_2 in Argon nicht sehr deutlich ausgeprägt. Bei den Materialien der Reihe $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{0,2}\text{Fe}_{0,8}\text{O}_{3-\delta}$ ist der Einfluss des Sauerstoffgehaltes nur für Lanthangehalte von über 50 mol% signifikant. Dagegen ist der Einfluss des Sauerstoffgehaltes im umgebenden Medium bei den Materialien LSCF2828, LSCF3728, LBCF3728 und BSCF3728 vernachlässigbar. Bei diesen Materialien sind die gemessenen Sauerstoffunterstöchiometrieänderungen nahezu identisch. Die Kurven unterscheiden sich größtenteils nur im Hochtemperaturbereich. Bei den A-Seiten-unterstöchiometrischen Perowskiten ist jedoch eine deutliche Abhängigkeit vom Sauerstoffgehalt erkennbar. Prinzipiell ist der Sauerstoffausbau dann am größten, wenn ein

geringer Sauerstoffgehalt im umgebenden Medium vorliegt, da in diesem Fall die Triebkraft sehr hoch ist.

5.6 Thermochemisches Ausdehnungsverhalten der Membranmaterialien

Das thermochemische Ausdehnungsverhalten ist eine weitere für die praktische Anwendung der Membranen wichtige Materialeigenschaft. Wie in Kapitel 5.5 gezeigt wurde, ist der Sauerstoffausbau aus dem Perowskitgitter stark von der chemischen Zusammensetzung des Perowskiten und vom Sauerstoffgehalt in der Umgebung abhängig. Infolge des Sauerstoffausbaus bei höheren Temperaturen wird die thermische Dehnung des Perowskiten von der chemischen Dehnung überlagert (thermochemische Dehnung). Auf Grundlage der Ergebnisse aus Kapitel 5.5 ist anzunehmen, dass auch das thermochemische Ausdehnungsverhalten stark von der chemischen Zusammensetzung des Perowskiten und dem Sauerstoffgehalt in der Umgebung abhängig ist.

Sauerstoffionen leitende Membranen sind in der praktischen Anwendung einem Sauerstoffpartialdruckgradienten ausgesetzt. Die Membran kann daher auch einen Gradienten im thermochemischen Ausdehnungsverhalten aufweisen. Treten große Unterschiede im thermochemischen Ausdehnungsverhalten in verschiedenen Sauerstoffgehalten auf, kann dies beim praktischen Einsatz zu Spannungen im Material führen. Infolge der Spannungen im Materialinneren können Risse entstehen, die wiederum die Bildung von Leckströmen fördern oder zum Versagen der Membran führen können.

Des Weiteren ist es wichtig, das thermochemische Ausdehnungsverhalten der Membranmaterialien zu untersuchen, da es vor allem beim Fügen der Membran mit peripheren Anlagenteilen wichtig ist, dass sich die thermischen Ausdehnungskoeffizienten des Membranmaterials sowie der Anlagenteile oder Dichtungsmaterialien nicht zu stark unterscheiden. Sind die thermischen Ausdehnungskoeffizienten nicht kompatibel, kann dies ebenfalls zu Spannungen in den Membranen oder auch in Anlagenteilen führen. Auch hier sind Risse in den Membranen bei einer solchen mechanischen Beanspruchung nicht ausgeschlossen. Leckströme oder das Versagen der Membran können Folgen sein.

Im Folgenden wird der Einfluss der chemischen Zusammensetzung des Perowskiten sowie der Einfluss des Sauerstoffgehaltes im umgebenden Medium auf das thermische Ausdehnungsverhalten diskutiert. Der technische thermische Ausdehnungskoeffizient ergibt sich aus Gleichung (4.4), wobei als Referenztemperatur 20 °C angenommen wurde.

5.6.1 Einfluss der Stöchiometrie des Perowskiten auf das thermochemische Ausdehnungsverhalten

Es ist bekannt, dass Sauerstoffionen leitende Perowskite $A'_{1-x-y} A''_x B'_{1-y} B''_y O_{3-\delta}$ ein nichtlineares thermisches Ausdehnungsverhalten aufweisen [TAI95a], [TAK03], [ZHU06]. Des Weiteren ist das thermische Ausdehnungsverhalten stark von der chemischen Zusammensetzung des Perowskiten abhängig [FTI00], [KOS99], [PER00], [TAI95a], [TAI95b], [TAK03], [ULL00], [YAG06], [ZHU06]. Um den Einfluss der chemischen Zusammensetzung der Perowskite auf das thermochemische Ausdehnungsverhalten zu untersuchen, wurden Reihenversuche durchgeführt. Dazu wurden Untersuchungen in 1 vol%, 20 vol% und 80 vol% O₂ in Argon durchgeführt.

Messung in 1 vol% O₂ in Argon

In Abb. 5.35 sind die technischen thermischen Ausdehnungskoeffizienten der Materialreihe $La_{1-x}Sr_xCo_{0,2}Fe_{0,8}O_{3-\delta}$ in Abhängigkeit von der Temperatur für die Untersuchungen in 1 vol% O₂ in Argon dargestellt. Anhand der Messkurven ist deutlich erkennbar, dass die chemische Zusammensetzung der Perowskite einen signifikanten Einfluss auf das thermochemische Ausdehnungsverhalten hat. Entgegen den Ergebnissen von PETRIC et al. [PER00] und ULLMANN et al. [ULL00] ist unter diesen Versuchsbedingungen keine lineare Abhängigkeit des technischen thermischen Ausdehnungskoeffizienten vom Lanthangehalt erkennbar. TAI et al. [TAI95b] zeigten im Gegensatz zu PETRIC et al. und ULLMANN et al., dass der Lanthangehalt kaum Einfluss auf das thermische Ausdehnungsverhalten hat. Auch dies konnte unter diesen Versuchsbedingungen nicht bestätigt werden.

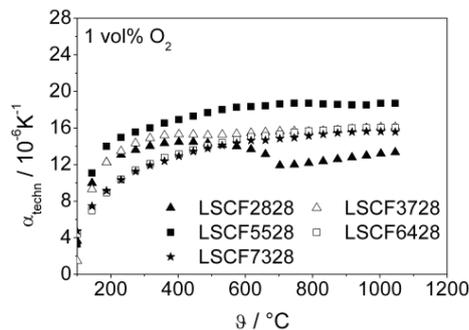


Abb. 5.35 Technischer thermischer Ausdehnungskoeffizient der Materialreihe $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$ in Abhängigkeit von der Temperatur, gemessen in 1 vol% O_2 in Argon

Besonders auffällig ist das scharfe Abknicken im Verlauf des technischen thermischen Ausdehnungskoeffizienten des Materials LSCF2828. Dieses Material dehnt sich bis zu Temperaturen um 400 °C. Im Temperaturbereich 400 °C bis 700 °C zieht es sich jedoch zusammen. Wird die Temperatur weiter erhöht, tritt eine weitere Dehnung auf. Der Verlauf des technischen thermischen Ausdehnungskoeffizienten ist hier linear. Wiederholungsversuche haben gezeigt, dass das scharfe Abknicken der Kurve reproduzierbar ist. Ein Messfehler kann somit ausgeschlossen werden. Eine Phasenumwandlung infolge des starken Sauerstoffausbaus, bei der das Perowskitgitter derart verändert wird, dass das Elementarzellvolumen deutlich reduziert wird, könnte die Ursache für ein solches Abknicken sein. Um eindeutige Aussagen treffen zu können, sind jedoch Hochtemperaturröntgenstrukturanalysen unter gleichen Versuchsbedingungen erforderlich. Da dieses Material im Hochtemperaturbereich und bei geringen Sauerstoffgehalten im umgebenden Medium sehr viel Sauerstoff aus dem Gitter ausbaut (Kapitel 5.5.1), ist anzunehmen, dass sich dies auch in sehr hohen Werten des technischen thermischen Ausdehnungskoeffizienten widerspiegelt. Die Versuche haben jedoch gezeigt, dass das Material oberhalb von ca. 530 °C den kleinsten technischen thermischen Ausdehnungskoeffizienten der untersuchten Materialreihe aufweist.

Das Material LSCF3728 zeigt ein ähnliches Verhalten. Hier ist jedoch das Abknicken nicht so stark ausgeprägt. Zwischen 465 °C und 830 °C sinkt der Ausdehnungskoeffizient leicht. Oberhalb von 830 °C wird das Gitter erneut gedehnt. Der Verlauf des technischen thermischen Ausdehnungskoeffizienten ist oberhalb dieser Temperatur nahezu linear.

Auch bei dem Material LSCF5528 ist der Einfluss der chemischen Dehnung nicht deutlich ausgeprägt. Dieses Material weist jedoch kein Abknicken auf. Der Ausdehnungs-

koeffizient steigt im Hochtemperaturbereich stetig an. Auffällig ist, dass dieses Material den größten technischen thermischen Ausdehnungskoeffizienten unter diesen Versuchsbedingungen aufweist.

Die gemessenen technischen thermischen Ausdehnungskoeffizienten der Materialien LSCF6428 und LSCF7328 sind nahezu identisch. Wie auch bei dem Material LSCF5528 steigt der Ausdehnungskoeffizient mit zunehmender Temperatur stetig an. Bei Temperaturen größer als 900 °C verläuft der Ausdehnungskoeffizient bei beiden Materialien konstant.

Die maximalen Ausdehnungskoeffizienten im Temperaturbereich von 20 °C bis 1050 °C sind in Tab. 5.13 zusammengefasst. Die in der Literatur angegebenen Werte für die Materialien sind ebenfalls aufgeführt. Da für die Untersuchungen in 1 vol% O₂ in Argon leider keine Literaturdaten zur Verfügung stehen, werden die Messdaten mit Daten, die in Luft gemessen wurden, verglichen. Der Vergleich zeigt, dass nur für das Material LSCF7328 ein ähnlicher Wert gemessen werden konnte ($15,55 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ (Experiment), $16,0 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ [PER00]). Die Werte für LSCF2828 ($13,35 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ (Experiment), $15,9 - 32,8 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ [SWI08]), LSCF3728 ($16,11 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ (Experiment), $27,1 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ [PER00]) und LSCF6428 ($16,00 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ (Experiment), $17,5 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ [PER00]) weichen zum Teil sehr stark von dem in der Literatur angegebenen Wert ab. Dies ist auf die abweichenden Versuchsbedingungen zurückzuführen.

Tab. 5.13 Technischer thermischer Ausdehnungskoeffizient der Materialreihe $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{0,2}\text{Fe}_{0,8}\text{O}_{3-\delta}$, gemessen in 1 vol% O₂ in Argon bei 1050 °C sowie Literaturdaten

Material	$\alpha_{\text{techn}} / 10^{-6} \text{ K}^{-1}$	
	1 vol% O ₂	Literatur (in Luft)
LSCF2828	13,35	15,9 (500 °C) [SWI08] 32,8 (800 °C) [SWI08]
LSCF3728	16,11	27,1 (1000 °C) [PER00]
LSCF5528	18,67	–
LSCF6428	16,00	17,5 (1000 °C) [PER00]
LSCF7328	15,55	16,0 (1000 °C) [PER00]

Der Einfluss der chemischen Dehnung ist bei dieser Materialreihe bei einem Sauerstoffgehalt von 1 vol% in Argon nicht sehr deutlich ausgeprägt. Dies widerspricht den Ergebnissen zur Untersuchung der Sauerstoffunterstöchiometrieänderung unter den gleichen Versuchsbedingungen (Kapitel 5.5.1). Bei einem Sauerstoffgehalt von 1 vol% in Argon bauen die Materialien mit sinkendem Lanthangehalt und steigender Temperatur mehr Sauerstoff aus dem Gitter aus. Infolge des Sauerstoffausbaus müsste auch der

Ausdehnungskoeffizient im Hochtemperaturbereich deutlich größere Werte annehmen. Auch der teilweise lineare Verlauf des technischen thermischen Ausdehnungskoeffizienten bei Temperaturen oberhalb von 700 °C bis 830 °C ist für Sauerstoffionen leitende Perowskite untypisch.

Abb. 5.36 zeigt die technischen thermischen Ausdehnungskoeffizienten der Materialpaarungen $A'_{0,3}A''_{0,7}Co_{0,2}Fe_{0,8}O_{3-\delta}$ und $Ba_{1-x}Sr_xCo_{1-y}Fe_yO_{3-\delta}$ in Abhängigkeit von der Temperatur, die in einem Sauerstoffgehalt von 1 vol% in Argon gemessen wurden. Auch bei diesen Materialien ist ein signifikanter Einfluss der chemischen Zusammensetzung der Perowskite erkennbar.

Auffällig ist, dass der Verlauf des technischen thermischen Ausdehnungskoeffizienten der Materialien LBCF3728 und BSCF3728 nahezu identisch ist. Zwischen 250 °C und 700 °C ist der Ausdehnungskoeffizient des Materials LBCF3728 etwas größer als der des Materials BSCF3728. Wie auch bei dem Material LSCF3728 ist im Verlauf des Ausdehnungskoeffizienten des Materials LBCF3728 ein leichtes Abknicken zu beobachten. Oberhalb von 720 °C scheint der Ausdehnungskoeffizient unabhängig von der Temperatur zu sein. Der Ausdehnungskoeffizient erreicht ein Plateau und verläuft mit steigender Temperatur konstant. Auch das Material BSCF3728 weist oberhalb von 600 °C einen nahezu konstanten Verlauf des Ausdehnungskoeffizienten auf.

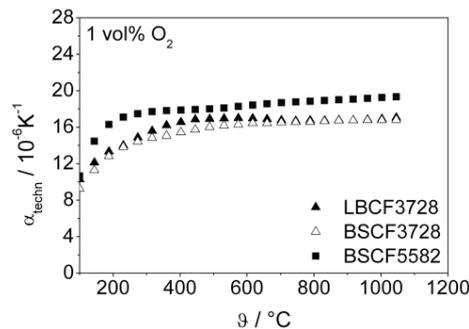


Abb. 5.36 Technischer thermischer Ausdehnungskoeffizient der Materialien LBCF3728, BSCF3728 und BSCF5582 in Abhängigkeit von der Temperatur, gemessen in 1 vol% O_2 in Argon

Wird zusätzlich die Stöchiometrie der B-Seite des Strontium und Eisen dotierten Bariumkobaltiten variiert, resultiert dies in einem Anstieg im Ausdehnungskoeffizienten. Das Material BSCF5582 weist gegenüber dem Material BSCF3728 einen höheren Ausdehnungskoeffizienten auf. Auf Grundlage der Ergebnisse zu den Untersuchungen

der Sauerstoffunterstöchiometrieänderung war jedoch zu erwarten, dass das Material BSCF3728 einen höheren Ausdehnungskoeffizienten aufweist, da dieses Material unter diesen Versuchsbedingungen mehr Sauerstoff aus dem Perowskitgitter ausbaut. Oberhalb von 500 °C ist im Verlauf des Ausdehnungskoeffizienten des Materials BSCF5582 ein Wechsel im Anstieg der Kurve zu beobachten. Diese Änderung des Anstieges ist auf die chemische Dehnung infolge des Sauerstoffausbaus zurückzuführen.

Der Einfluss der chemischen Dehnung ist bei allen untersuchten Materialien dieser Materialpaarungen bei einem Sauerstoffgehalt von 1 vol% in Argon nicht sehr stark ausgeprägt. Dies widerspricht den Ergebnissen zur Untersuchung der Sauerstoffunterstöchiometrieänderung unter den gleichen Versuchsbedingungen. Infolge des erhöhten Sauerstoffausbaus in niedrigen Sauerstoffgehalten müsste auch der Ausdehnungskoeffizient deutlich größere Werte annehmen.

Der experimentell ermittelte Wert für BSCF5582 stimmt mit dem von ZHU et al. [ZHU06] angegebenen Wert gut überein ($19,34 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ (Experiment), $19,1 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ [ZHU06]). Der von YANG et al. [YAG06] angegebene Wert ($31,0 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$) weicht erheblich vom experimentell in 1 vol% O₂ in Argon ermittelten Wert ab. Die Abweichung ist auf die unterschiedlichen Versuchsbedingungen zurückzuführen. Die gemessenen technischen thermischen Ausdehnungskoeffizienten und die Literaturdaten sind in Tab. 5.14 zusammengefasst.

Tab. 5.14 Technischer thermischer Ausdehnungskoeffizient der Materialien $A'_{0,3}A''_{0,7}Co_{0,2}Fe_{0,8}O_{3-\delta}$ und $Ba_{1-x}Sr_xCo_{1-y}Fe_yO_{3-\delta}$, gemessen in 1 vol% O₂ in Argon bei 1050 °C sowie Literaturdaten

Material	$\alpha_{\text{techn}} / 10^{-6} \text{ K}^{-1}$	
	1 vol% O ₂	Literatur (in Luft)
LBCF3728	17,06	–
BSCF3728	16,81	–
BSCF5582	19,34	19,1 (850 °C) [ZHU06] 31,0 (1100 °C) [YAG06]

In Abb. 5.37 sind die technischen thermischen Ausdehnungskoeffizienten der A-Seitenunterstöchiometrischen Materialien $La_{1-x-y}Sr_xCo_{0,2}Fe_{0,8}O_{3-\delta}$ und $A'_{0,68}Sr_{0,3}Co_{0,2}Fe_{0,8}O_{3-\delta}$ in Abhängigkeit von der Temperatur für die Messungen in 1 vol% O₂ in Argon dargestellt. Bei diesen Materialien scheint der Einfluss der chemischen Zusammensetzung auf das thermochemische Ausdehnungsverhalten unter diesen Versuchsbedingungen zum Teil nicht signifikant zu sein.

Werden die A-Seiten-unterstöchiometrischen Materialien LSCF58 und LSCF68 betrachtet, ist ein Einfluss des Lanthangehaltes auf das thermochemische Ausdehnungsverhalten erkennbar. Mit steigendem Lanthangehalt sinkt der technische thermische Ausdehnungskoeffizient. Dies ist auf den geringeren Sauerstoffausbau infolge der höheren Dotierung mit Lanthan zurückzuführen. Der Einfluss der chemischen Dehnung ist bei diesen Materialien ebenfalls nicht stark ausgeprägt.

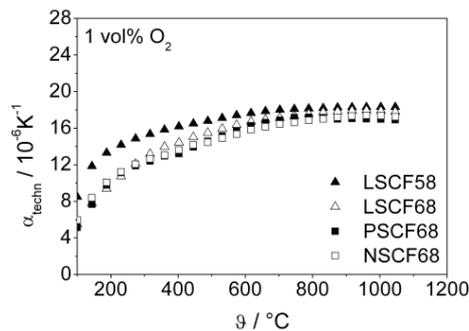


Abb. 5.37 Technischer thermischer Ausdehnungskoeffizient der A-Seiten-unterstöchiometrischen Materialien in Abhängigkeit von der Temperatur, gemessen in 1 vol% O₂ in Argon

Werden die A-Seiten-unterstöchiometrischen Materialien mit den entsprechenden A-Seiten-stöchiometrischen Materialien verglichen, ist erkennbar, dass der Ausdehnungskoeffizient der A-Seiten-unterstöchiometrischen Materialien deutlich größer ist als der der A-Seiten-stöchiometrischen Materialien LSCF6428 und LSCF7328. Auf Grundlage der Ergebnisse zu den Untersuchungen der Änderung der Sauerstoffunterstöchiometrie ist zu erwarten, dass sich die Ausdehnungskoeffizienten nicht signifikant unterscheiden. Die Untersuchungen hatten gezeigt, dass die A-Seiten-Unterstöchiometrie den Sauerstoffausbau nicht begünstigt. Dagegen scheint die A-Seiten-Unterstöchiometrie das thermochemische Ausdehnungsverhalten signifikant zu beeinflussen.

Wird Lanthan in LSCF68 gegen Praseodym bzw. Neodym ausgetauscht, bewirkt dies keine signifikante Änderung des thermochemischen Ausdehnungsverhaltens. Die gemessenen Kurven liegen sehr nahe beieinander. Die Untersuchungen zur Änderung der Sauerstoffunterstöchiometrie hatten gezeigt, dass der Austausch der Dotierungselemente den Betrag des Sauerstoffausbaus bei gleicher Temperatur erhöht. Infolge des vermehrten Ausbaus von Sauerstoff müsste der Ausdehnungskoeffizient zunehmen. Dies ist unter diesen Versuchsbedingungen experimentell nicht nachweisbar. Der

Ausdehnungskoeffizient des Materials LSCF68 ist etwas größer als der der Materialien PSCF68 und NSCF68.

Für die hier betrachteten A-Seiten-unterstöchiometrischen Materialien liegen keine Literaturdaten vor. Für das A-Seiten-unterstöchiometrische Material LSCF55 sind in der Literatur Angaben zum thermischen Ausdehnungsverhalten zu finden [KOS99]. Der Literaturwert für LSCF55 ($18,5 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$) stimmt mit dem für LSCF58 experimentell ermittelten Wert ($18,29 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$) nahezu überein. Eine direkte Vergleichbarkeit ist aufgrund der unterschiedlichen A-Seiten-Unterstöchiometrie nur bedingt möglich. Die gemessenen technischen thermischen Ausdehnungskoeffizienten sind in Tab. 5.15 aufgelistet.

Tab. 5.15 Technischer thermischer Ausdehnungskoeffizient der A-Seiten-unterstöchiometrischen Materialien, gemessen in 1 vol% O₂ in Argon bei 1050 °C sowie Literaturdaten

Material	$\alpha_{\text{techn}} / 10^{-6} \text{ K}^{-1}$	
	1 vol% O ₂	Literaturdaten (in Luft)
LSCF55	–	14,3 (700 °C) [KOS99] 18,5 (1000 °C) [KOS99]
LSCF58	18,29	–
LSCF68	17,77	–
PSCF68	16,90	–
NSCF68	17,20	–

Messung in 20 vol% O₂ in Argon

Abb. 5.38 zeigt die technischen thermischen Ausdehnungskoeffizienten der Materialien La_{1-x}Sr_xCo_{0,2}Fe_{0,8}O_{3-δ} in Abhängigkeit von der Temperatur für die Untersuchungen in 20 vol% O₂ in Argon. Auch bei einem Sauerstoffgehalt von 20 vol% hat die chemische Zusammensetzung der Perowskite einen signifikanten Einfluss auf das thermochemische Ausdehnungsverhalten. Wie aus Abb. 5.38 hervorgeht, sinkt der Ausdehnungskoeffizient mit steigendem Lanthangehalt. Dies bestätigt die von PETRIC et al. [PER00] und ULLMANN et al. [ULL00] angegebenen Zusammenhänge.

Der Einfluss der chemischen Dehnung ist bei den Materialien LSCF2828 und LSCF3728 besonders ausgeprägt. Bei ca. 400 °C ist eine sehr starke Änderung des Anstiegs der Kurve zu beobachten. Beide Materialien dehnen sich im Hochtemperaturbereich sehr stark. Dies ist auf den verstärkten Ausbau von Gittersauerstoff zurückzuführen. Die Materialien LSCF5528, LSCF6428 und LSCF7328 weisen einen deutlich geringeren Ausdehnungskoeffizienten auf. Dies ist auf den geringeren Ausbau von Gittersauerstoff zurückzuführen. Die gemessenen Kurven dieser Materialien sind bei

Temperaturen unter 550 °C nahezu identisch. Wird die Temperatur weiter erhöht, ist der Einfluss der chemischen Dehnung bei dem Material LSCF5528 deutlicher sichtbar. Die Kurven der Materialien LSCF6428 und LSCF7328 sind vor allem im Hochtemperaturbereich nahezu identisch.

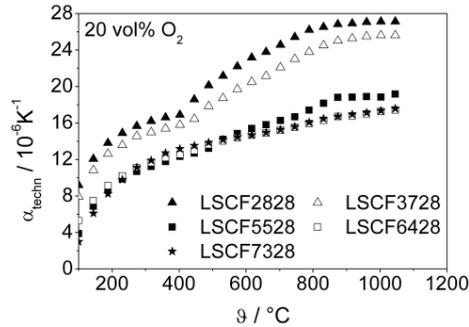


Abb. 5.38 Technischer thermischer Ausdehnungskoeffizient der Materialreihe $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$ in Abhängigkeit von der Temperatur, gemessen in 20 vol% O_2 in Argon

Der experimentell ermittelte Ausdehnungskoeffizient des Materials LSCF6428 ($17,44 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$) stimmt mit dem in der Literatur angegebenen Wert ($17,5 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ [PER00]) sehr gut überein. Der ermittelte Wert für LSCF3728 ($25,61 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$) ist etwas kleiner als der von PETRIC et al. angegebene Wert ($27,1 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ [PER00]). Der experimentell ermittelte Ausdehnungskoeffizient des Materials LSCF2828 ($27,12 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$) liegt zwischen den in der Literatur zu findenden Werten ($15,9 - 32,8 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ [SWI08]). Die großen Abweichungen sind vor allem auf die unterschiedlichen Bezugstemperaturen zurückzuführen. Der für LSCF7328 experimentell ermittelte Wert ($17,66 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$) ist größer als der Literaturwert ($16,0 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ [PER00]). Die gemessenen Ausdehnungskoeffizienten bei 1050 °C sowie die in der Literatur angegebenen Werte sind in Tab. 5.16 zusammengefasst.

Tab. 5.16 Technischer thermischer Ausdehnungskoeffizient der Materialreihe $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$, gemessen in 20 vol% O_2 in Argon bei 1050 °C sowie Literaturdaten

Material	$\alpha_{\text{techn}} / 10^{-6} \text{ K}^{-1}$	
	20 vol% O_2	Literatur (in Luft)
LSCF2828	27,12	15,9 (500 °C) [SWI08] 32,8 (800 °C) [SWI08]
LSCF3728	25,61	27,1 (1000 °C) [PER00]
LSCF5528	19,19	–
LSCF6428	17,44	17,5 (1000 °C) [PER00]
LSCF7328	17,66	16,0 (1000 °C) [PER00]

In Abb. 5.39 ist der technische thermische Ausdehnungskoeffizient der Materialpaarungen $A'_{0,3}A''_{0,7}Co_{0,2}Fe_{0,8}O_{3-\delta}$ und $Ba_{1-x}Sr_xCo_{1-y}Fe_yO_{3-\delta}$ in Abhängigkeit von der Temperatur für die Untersuchungen in 20 vol% O_2 in Argon dargestellt. Der Einfluss der chemischen Zusammensetzung der Perowskite auf das thermochemische Ausdehnungsverhalten ist auch unter diesen Versuchsbedingungen signifikant.

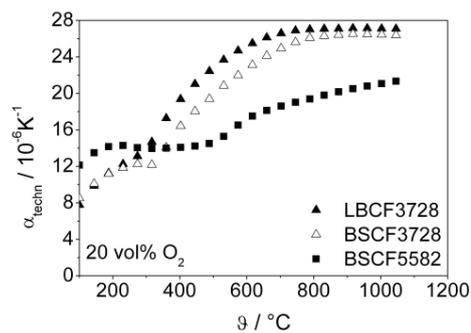


Abb. 5.39 Technischer thermischer Ausdehnungskoeffizient der Materialien LBCF3728, BSCF3728 und BSCF5582 in Abhängigkeit von der Temperatur, gemessen in 20 vol% O_2 in Argon

Werden die Materialien LBCF3728 und BSCF3728 betrachtet, die sich hinsichtlich der Dotierungselemente der A-Seite unterscheiden, ist bei beiden Materialien der Einfluss der chemischen Dehnung auf den thermischen Ausdehnungskoeffizienten sehr stark ausgeprägt. Im Kurvenverlauf ist ein deutlicher Wechsel im Anstieg bei Temperaturen um 275 °C (LBCF3728) bzw. 315 °C (BSCF3728) erkennbar. Die stärkere Dehnung des Gitters des Perowskiten LBCF3728 ist vermutlich auf den größeren mittleren Ionenradius der A-Seiten-Kationen zurückzuführen. Das Material LBCF3728 hat einen mittleren Ionenradius der A-Seite von 1,535 Å; BSCF3728 1,491 Å. Somit weist das Material LBCF3728 ein größeres Elementarzellvolumen auf. Beide Materialien bauen in Abhängigkeit von der Temperatur sehr viel Sauerstoff aus dem Gitter aus. Demzufolge werden sehr hohe Ausdehnungskoeffizienten gemessen. Auffällig ist, dass der Ausdehnungskoeffizient bei Temperaturen oberhalb von 800 °C nahezu konstant verläuft.

Wird auch die Stöchiometrie der B-Seite des Strontium und Eisen dotierten Bariumkobliten verändert, hat dies ebenfalls Einfluss auf das thermochemische Ausdehnungsverhalten. Der scheinbare Beginn der chemischen Dehnung ist bei dem Material BSCF5582 gegenüber dem Material BSCF3728 zu höheren Temperaturen verschoben. Hier ist die chemische Dehnung erst bei Temperaturen oberhalb von 400 °C im Verlauf

des Ausdehnungskoeffizienten erkennbar. Im Gegensatz zu dem Material BSCF3728 nimmt der Ausdehnungskoeffizient keinen konstanten Wert an. Auf Grundlage der Ergebnisse zu den Untersuchungen zur Änderung der Sauerstoffunterstöchiometrie ist zu erwarten, dass der Ausdehnungskoeffizient des Materials BSCF5582 kleiner ist als der des Materials BSCF3728.

Der experimentell ermittelte Wert für BSCF5582 ist gegenüber dem von ZHU et al. [ZHU06] angegebenen Wert größer. Dies ist vermutlich auf die höhere Temperatur im Experiment zurückzuführen. Auffällig ist, dass der von YANG et al. [YAG06] angegebene Wert deutlich größer ist als der experimentell ermittelte. Die gemessenen Ausdehnungskoeffizienten bei einer Temperatur von 1050 °C sowie die in der Literatur angegebenen Werte sind in Tab. 5.17 zusammengefasst.

Tab. 5.17 Technischer thermischer Ausdehnungskoeffizient der Materialien $A'_{0,3}A''_{0,7}Co_{0,2}Fe_{0,8}O_{3-\delta}$ und $Ba_{1-x}Sr_xCo_{1-y}Fe_yO_{3-\delta}$, gemessen in 20 vol% O₂ in Argon bei 1050 °C sowie Literaturdaten

Material	$\alpha_{\text{techn}} / 10^{-6} \text{ K}^{-1}$	
	20 vol% O ₂	Literatur (in Luft)
LBCF3728	27,08	–
BSCF3728	26,38	–
BSCF5582	21,36	19,1 (850 °C) [ZHU06] 31,0 (1100 °C) [YAG06]

Abb. 5.40 zeigt die gemessenen Kurven des technischen thermischen Ausdehnungskoeffizienten der A-Seiten-unterstöchiometrischen Materialien in Abhängigkeit von der Temperatur, die in 20 vol% O₂ in Argon gemessen wurden. Der Einfluss der chemischen Zusammensetzung der Perowskite auf das thermochemische Ausdehnungsverhalten ist unter diesen Versuchsbedingungen zum Teil signifikant.

Bei den Materialien LSCF58 und LSCF68 ist wie auch bei den A-Seiten-stöchiometrischen Materialien erkennbar, dass der Ausdehnungskoeffizient mit steigendem Lanthan-gehalt sinkt. Dies ist auf den geringeren Sauerstoffausbau infolge der höheren Lanthan-dotierung zurückzuführen.

Wird die Messkurve des Materials LSCF58 mit der des Materials LSCF6428 verglichen, ist erkennbar, dass der Ausdehnungskoeffizient bei Temperaturen unterhalb von 800 °C kleiner ist als der des A-Seiten-stöchiometrischen Materials. Bei Temperaturen oberhalb von 800 °C ist dagegen der Ausdehnungskoeffizient des Materials LSCF58 größer. Im Gegensatz dazu ist im gesamten betrachteten Temperaturbereich der Ausdehnungskoeffizient des Materials LSCF68 kleiner als der des Materials LSCF7328. Auf Grund-

lage der Ergebnisse zu den Untersuchungen der Änderung der Sauerstoffunterstöchiometrie war zu erwarten, dass sich die Ausdehnungskoeffizienten nicht signifikant unterscheiden.

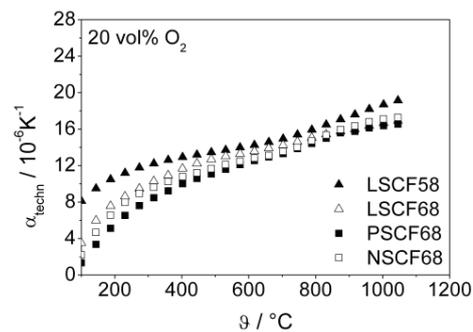


Abb. 5.40 Technischer thermischer Ausdehnungskoeffizient der A-Seiten-unterstöchiometrischen in Abhängigkeit von der Temperatur Materialien, gemessen in 20 vol% O₂ in Argon

Wird Lanthan in LSCF68 gegen Praseodym bzw. Neodym ausgetauscht, bewirkt dies vor allem bei Temperaturen kleiner 800 °C einen signifikanten Einfluss auf das thermochemische Ausdehnungsverhalten. Bei Temperaturen unterhalb von 800 °C ist der Ausdehnungskoeffizient des Materials LSCF68 größer als der der Materialien PSCF68 und NSCF68. Des Weiteren ist erkennbar, dass die Dotierung mit Praseodym zu einem geringeren Ausdehnungskoeffizienten führt als die Dotierung mit Neodym.

Wie bereits erwähnt, liegen für die hier betrachteten A-Seiten-unterstöchiometrischen Perowskite keine Literaturdaten vor. Der Vergleich des Literaturwertes für LSCF55 ($18,5 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ [KOS99]) mit dem für LSCF58 experimentell ermittelten Wert ($19,18 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$) zeigt, dass der experimentell ermittelte Wert deutlich vom Literaturwert abweicht. Dies ist zum einen auf die unterschiedliche A-Seiten-Unterstöchiometrie zurückzuführen. Zum anderen stimmen sowohl die Bezugstemperatur sowie die Gaszusammensetzung nicht überein. Die gemessenen technischen thermischen Ausdehnungskoeffizienten sind in Tab. 5.18 aufgelistet.

Tab. 5.18 Technischer thermischer Ausdehnungskoeffizient der A-Seiten-unterstöchiometrischen Materialien, gemessen in 20 vol% O₂ in Argon bei 1050 °C sowie Literaturdaten

Material	$\alpha_{\text{techn}} / 10^{-6} \text{ K}^{-1}$	
	20 vol% O ₂	Literaturdaten (in Luft)
LSCF55	–	14,3 (700 °C) [KOS99] 18,5 (1000 °C) [KOS99]
LSCF58	19,18	–
LSCF68	16,95	–
PSCF68	16,57	–
NSCF68	17,28	–

Messung in 80 vol% O₂ in Argon

In Abb. 5.41 sind die technischen thermischen Ausdehnungskoeffizienten der Materialien $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{0,2}\text{Fe}_{0,8}\text{O}_{3-\delta}$ in Abhängigkeit von der Temperatur dargestellt, die in einem Sauerstoffgehalt von 80 vol% in Argon gemessen wurden. Der Einfluss der chemischen Zusammensetzung auf das thermochemische Ausdehnungsverhalten ist bei dieser Materialreihe auch unter diesen Versuchsbedingungen signifikant. Die von PETRIC et al. [PER00] sowie ULLMANN et al. [ULL00] angegebene Korrelation zwischen Lanthangehalt und thermochemischer Ausdehnung konnte bestätigt werden. Mit steigendem Lanthangehalt sinkt der technische thermische Ausdehnungskoeffizient. Der Einfluss der chemischen Dehnung ist wie bei den Untersuchungen in 20 vol% O₂ in Argon bei den Materialien LSCF2828 und LSCF3728 besonders ausgeprägt. Der markante Wechsel im Anstieg der Kurven ist im Gegensatz zu den Messungen in 20 vol% O₂ in Argon zu etwas höheren Temperaturen (450 °C) verschoben. Im Hochtemperaturbereich werden auch unter diesen Versuchsbedingungen sehr hohe Werte für den technischen thermischen Ausdehnungskoeffizienten ($> 20 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$) gemessen. Die starke Dehnung war ausgehend von den Untersuchungen zur Sauerstoffunterstöchiometrieänderung zu erwarten.

Weniger deutlich ausgeprägt ist der Einfluss der chemischen Dehnung bei dem Material LSCF5528. Hier ist ein Wechsel im Anstieg der Kurve bei ca. 600 °C zu beobachten. Im Gegensatz dazu ist der Einfluss der chemischen Dehnung bei den Materialien LSCF6428 und LSCF7328 kaum erkennbar. Dies ist darauf zurückzuführen, dass diese Materialien im Vergleich zu den Materialien, die mit weniger Lanthan dotiert sind, deutlich weniger Sauerstoff aus dem Gitter ausbauen. Die gemessenen Kurven sind bis ca. 800 °C nahezu identisch. Oberhalb von 800 °C dehnt sich das Gitter des Perowskiten LSCF6428 etwas stärker als das des Materials LSCF7328.

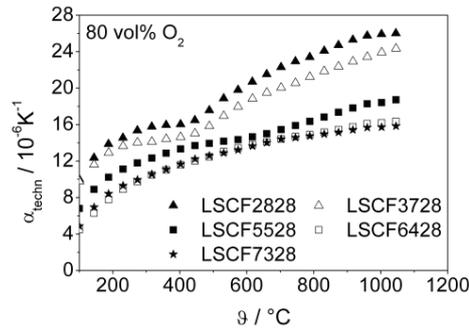


Abb. 5.41 Technischer thermischer Ausdehnungskoeffizient der Materialreihe $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$ in Abhängigkeit von der Temperatur, gemessen in 80 vol% O_2 in Argon

Auffällig ist, dass sich die Materialien mit steigender Lanthandotierung auch im Nieder-temperaturbereich weniger dehnen. Dies ist zum einen auf den temperaturabhängigen Beginn des Sauerstoffausbaus zurückzuführen. Zum anderen sinkt der mittlere Ionenradius der A-Seiten-Kationen mit steigendem Lanthangehalt, was dazu führt, dass das Elementarzellvolumen sinkt und damit kleinere technische thermische Ausdehnungskoeffizienten gemessen werden. Infolge der Dotierung des Perowskitgitters mit Lanthan steigt der mittlere Ionenradius der B-Seiten-Kationen, wodurch sich das Elementarzellvolumen vergrößert. Da die B-Seiten-Kationen jedoch sehr viel kleiner als die A-Seiten-Kationen sind, ist dieser Effekt vernachlässigbar.

Der experimentell ermittelte Ausdehnungskoeffizient des Materials LSCF2828 ($26,00 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$) liegt zwischen den in der Literatur zu findenden Werten ($15,9 - 32,8 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ [SWI08]). Die großen Abweichungen sind vor allem auf die unterschiedlichen Bezugstemperaturen und die unterschiedlichen Gaszusammensetzungen zurückzuführen. Der experimentell bestimmte Ausdehnungskoeffizient des Materials LSCF3728 ($24,35 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$) ist kleiner als der in der Literatur angegebene Wert ($27,1 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ [PER00]). Dies ist ebenfalls auf die unterschiedliche Gaszusammensetzung zurückzuführen. Wie die Untersuchungen zur Sauerstoffunterstöchiometrie-änderung gezeigt haben, baut das Material in 20 vol% O_2 in Argon etwas mehr Sauerstoff aus als in 80 vol% O_2 in Argon. Demzufolge ist zu erwarten, dass auch der Ausdehnungskoeffizient in 80 vol% O_2 in Argon etwas kleiner ist als in 20 vol% O_2 in Argon. Der experimentell ermittelte Wert für LSCF6428 ($16,37 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$) ist deutlich kleiner als der Literaturwert ($17,5 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ [PER00]). Auch diese Abweichung ist auf die unterschiedlichen Gaszusammensetzungen zurückzuführen. Auffällig ist, dass sich die Literaturwerte für das Material LSCF7328 nicht stark unterscheiden. Die gemess-

senen Ausdehnungskoeffizienten bei 1050 °C sowie die Literaturdaten sind in Tab. 5.19 zusammengefasst.

Tab. 5.19 Technischer thermischer Ausdehnungskoeffizient der Materialreihe $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{0,2}\text{Fe}_{0,8}\text{O}_{3-\delta}$, gemessen in 80 vol% O_2 in Argon bei 1050 °C sowie Literaturdaten

Material	$\alpha_{\text{techn}} / 10^{-6} \text{ K}^{-1}$	
	80 vol% O_2	Literatur (in Luft)
LSCF2828	26,00	15,9 (500 °C) [SWI08]
		32,8 (800 °C) [SWI08]
LSCF3728	24,35	27,1 (1000 °C) [PER00]
LSCF5528	18,76	–
LSCF6428	16,37	17,5 (1000 °C) [PER00]
LSCF7328	15,84	16,0 (1000 °C) [PER00]

Abb. 5.42 zeigt die in 80 vol% O_2 in Argon technischen thermischen Ausdehnungskoeffizienten der Materialien $\text{A}'_{0,3}\text{A}''_{0,7}\text{Co}_{0,2}\text{Fe}_{0,8}\text{O}_{3-\delta}$ und $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{3-\delta}$. Die chemische Zusammensetzung der Perowskite hat auch unter diesen Versuchsbedingungen einen signifikanten Einfluss auf das thermochemische Ausdehnungsverhalten. Werden die Materialien LBCF3728 und BSCF3728 betrachtet, ist bei beiden Materialien der Einfluss der chemischen Dehnung sehr stark ausgeprägt. Im Kurvenverlauf ist ein markanter Wechsel im Anstieg der Kurve bei Temperaturen um 280 °C zu beobachten. Beide Materialien bauen in Abhängigkeit von der Temperatur sehr viel Sauerstoff aus dem Gitter aus. Demzufolge werden sehr hohe Ausdehnungskoeffizienten gemessen. Auffällig ist, dass der Ausdehnungskoeffizient des Materials LBCF3728 bereits im Niedertemperaturbereich deutlich größer ist als der Ausdehnungskoeffizient des Materials BSCF3728. Die Untersuchungen zur Änderung der Sauerstoffunterstöchiometrie haben gezeigt, dass das Material BSCF3728 oberhalb von 600 °C mehr Sauerstoff ausbaut. Unterhalb dieser Temperatur waren die Kurven nahezu identisch. Die stärkere Dehnung des Gitters des Perowskiten LBCF3728 ist vermutlich auf den größeren mittleren Ionenradius der A-Seiten-Kationen zurückzuführen. Auffällig ist außerdem, dass bereits bei Temperaturen um 400 °C (LBCF3728) bzw. 550 °C (BSCF3728) der technische thermische Ausdehnungskoeffizient Werte größer als $20 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ annimmt.

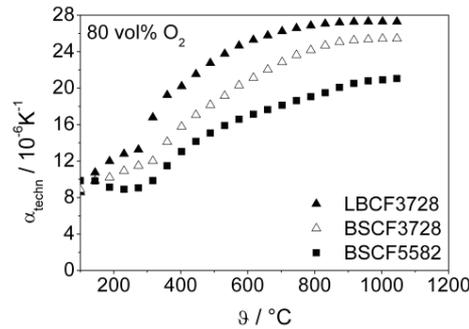


Abb. 5.42 Technischer thermischer Ausdehnungskoeffizient der Materialien LBCF3728, BSCF3728 und BSCF5582 in Abhängigkeit von der Temperatur, gemessen in 80 vol% O₂ in Argon

Das thermochemische Ausdehnungsverhalten der Materialien Ba_{1-x}Sr_xCo_{1-y}Fe_yO_{3-δ} wird ebenfalls von der chemischen Zusammensetzung der B-Seite beeinflusst. Die Untersuchungen haben gezeigt, dass der Einfluss der chemischen Dehnung bei dem Material BSCF5582 gegenüber dem Material BSCF3728 weniger stark ausgeprägt ist. Der Wechsel im Anstieg ist jedoch unter diesen Versuchsbedingungen nicht zu höheren Temperaturen verschoben. Der technische thermische Ausdehnungskoeffizient des Materials BSCF5582 ist deutlich kleiner als der des Materials BSCF3728. Dies ist auf den geringeren Ausbau von Sauerstoff des Materials BSCF5582 zurückzuführen.

Der experimentell ermittelte Ausdehnungskoeffizient des Material BSCF5582 ($21,06 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$) ist größer als der von ZHU et al. angegebene Wert ($19,1 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$) [ZHU06]. Der Unterschied ist einerseits auf die unterschiedlichen Bezugstemperaturen und andererseits auf die unterschiedlichen Gaszusammensetzungen zurückzuführen. Der experimentell ermittelte Wert ist deutlich kleiner als der von YANG et al. [YAG06] ermittelte Wert ($31,0 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$). Der extreme Unterschied ist ebenfalls auf die Unterschiede bezüglich der Gasmischung und der Bezugstemperaturen zurückzuführen. Die gemessenen Ausdehnungskoeffizienten bei einer Temperatur von 1050 °C sowie die Literaturdaten sind in Tab. 5.20 zusammengefasst.

Tab. 5.20 Technischer thermischer Ausdehnungskoeffizient der Materialien A'_{0,3}A''_{0,7}Co_{0,2}Fe_{0,8}O_{3-δ} und Ba_{1-x}Sr_xCo_{1-y}Fe_yO_{3-δ}, gemessen in 80 vol% O₂ in Argon bei 1050 °C sowie Literaturdaten

Material	$\alpha_{\text{techn}} / 10^{-6} \text{ K}^{-1}$	
	80 vol% O ₂	Literatur (in Luft)
LBCF3728	27,30	–
BSCF3728	25,42	–
BSCF5582	21,06	19,1 (850 °C) [ZHU06] 31,0 (1100 °C) [YAG06]

In Abb. 5.43 sind die technischen thermischen Ausdehnungskoeffizienten der A-Seiten-unterstöchiometrischen Materialien in Abhängigkeit von der Temperatur für die Untersuchungen in 80 vol% O₂ in Argon dargestellt. Der Einfluss der chemischen Zusammensetzung der Perowskite ist unter diesen Versuchsbedingungen ebenfalls signifikant, aber weniger stark ausgeprägt als bei den bisher betrachteten Materialpaarungen.

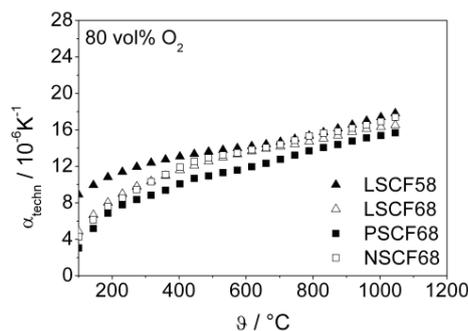


Abb. 5.43 Technischer thermischer Ausdehnungskoeffizient der A-Seiten-unterstöchiometrischen Materialien in Abhängigkeit von der Temperatur, gemessen in 80 vol% O₂ in Argon

Bei den Materialien LSCF58 und LSCF68 ist wie auch bei den A-Seiten-stöchiometrischen Materialien erkennbar, dass der Ausdehnungskoeffizient mit steigendem Lanthan-gehalt sinkt. Dies ist, wie bereits erwähnt, auf den geringeren Sauerstoffausbau durch die höhere Dotierung mit Lanthan zurückzuführen. Werden die Messwerte des Materials LSCF58 mit denen des Materials LSCF6428 verglichen, ist erkennbar, dass der Ausdehnungskoeffizient des A-Seiten-unterstöchiometrischen Materials im gesamten betrachteten Temperaturbereich größer ist als der des entsprechenden A-Seiten-stöchiometrischen Materials. Im Gegensatz dazu sind die gemessenen technischen thermischen Ausdehnungskoeffizienten der Materialien LSCF68 und LSCF7328 bis zu einer Temperatur von ca. 850 °C nahezu identisch. Wird die Temperatur weiter erhöht, ist der Ausdehnungskoeffizient des A-Seiten-unterstöchiometrischen Materials größer als der des entsprechenden A-Seiten-stöchiometrischen Materials. Auf Grundlage der Ergebnisse zu den Untersuchungen der Änderung der Sauerstoffunterstöchiometrie ist zu erwarten, dass sich die Ausdehnungskoeffizienten nicht signifikant unterscheiden. Diese Ergebnisse lassen darauf schließen, dass die A-Seiten-Unterstöchiometrie das thermochemische Ausdehnungsverhalten maßgeblich beeinflusst.

Wird Lanthan in LSCF68 gegen Praseodym bzw. Neodym ausgetauscht, hat dies nur teilweise Einfluss auf das thermochemische Ausdehnungsverhalten. Auffällig ist, dass

die gemessenen Kurven für die Materialien LSCF68 und NSCF68 im gesamten betrachteten Temperaturbereich nahezu identisch sind. Oberhalb von ca. 700 °C ist der technische thermische Ausdehnungskoeffizient des Materials NSCF68 etwas größer als der des Materials LSCF68. Des Weiteren ist erkennbar, dass die Dotierung mit Praseodym zu einem geringeren Ausdehnungskoeffizienten führt als die Dotierung mit Neodym. Experimentell wurde für den Perowskiten LSCF58 ein Ausdehnungskoeffizient von $17,85 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ ermittelt. Der in der Literatur angegebene Wert für LSCF55 liegt etwas oberhalb dieses Wertes ($18,5 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ [KOS99]). Es ist zu erwarten, dass das Material LSCF55 aufgrund der geringeren Lanthandotierung mehr Sauerstoff aus dem Perowskitgitter ausbaut als das Material LSCF58. Daher ist zu erwarten, dass auch der technische thermische Ausdehnungskoeffizient des Materials LSCF55 größer als der des Materials LSCF58 ist. Die Abweichungen sind u.a. auf die unterschiedlichen Versuchsbedingungen zurückzuführen. Die gemessenen technischen thermischen Ausdehnungskoeffizienten sind in Tab. 5.21 aufgelistet.

Tab. 5.21 Technischer thermischer Ausdehnungskoeffizient der A-Seiten-unterstöchiometrischen Materialien, gemessen in 80 vol% O₂ in Argon bei 1050 °C sowie Literaturdaten

Material	$\alpha_{\text{techn}} / 10^{-6} \text{ K}^{-1}$	
	80 vol% O ₂	Literaturdaten (in Luft)
LSCF55	–	14,3 (700 °C) [KOS99] 18,5 (1000 °C) [KOS99]
LSCF58	17,85	–
LSCF68	16,52	–
PSCF68	15,70	–
NSCF68	17,43	–

Die vorangegangenen Ergebnisse haben gezeigt, dass die chemische Zusammensetzung des Perowskiten einen deutlichen Einfluss auf das thermochemische Ausdehnungsverhalten hat. Auch der Austausch der Dotierungselemente beeinflusst das thermochemische Ausdehnungsverhalten. Zudem konnte festgestellt werden, dass auch die Dotierung der B-Seite Einfluss auf das thermochemische Ausdehnungsverhalten hat. Hierfür sind jedoch weitere systematische Untersuchungen an der Materialreihe $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{3-\delta}$ erforderlich. Die Versuche mit A-Seiten-unterstöchiometrischen Materialien haben gezeigt, dass die Unterstöchiometrie das thermochemische Ausdehnungsverhalten weniger stark beeinflusst als der Austausch der Dotierungselemente.

Weiterhin konnte gezeigt werden, dass der prinzipielle Verlauf des technischen thermischen Ausdehnungskoeffizienten abhängig vom Sauerstoffgehalt im umgebenden Medi-

um ist. Der Einfluss der chemischen Dehnung ist bei einem geringen Sauerstoffgehalt bei vielen Materialien kaum erkennbar. Wird der Sauerstoffgehalt erhöht, ist bei den meisten Materialien der Einfluss der chemischen Dehnung deutlich sichtbar.

5.6.2 Einfluss des Sauerstoffgehaltes auf das thermochemische Ausdehnungsverhalten

Wie in Kapitel 5.6.1 gezeigt werden konnte, ist das thermochemische Ausdehnungsverhalten Sauerstoffionen leitender Perowskite stark von der chemischen Zusammensetzung des Perowskiten abhängig. Weiterhin weisen die Ergebnisse daraufhin, dass der Sauerstoffgehalt in der Umgebung einen signifikanten Einfluss auf das thermochemische Ausdehnungsverhalten hat. Dies wurde auch von VENTE et al. [VEN06a] angedeutet. Im Folgenden werden daher die Ergebnisse in Abhängigkeit vom Sauerstoffgehalt im umgebenden Medium für die einzelnen Materialien diskutiert und mögliche Korrelationen herausgestellt.

$\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{0,2}\text{Fe}_{0,8}\text{O}_{3-\delta}$

In Abb. 5.44 sind die in verschiedenen Sauerstoffgehalten gemessenen technischen thermischen Ausdehnungskoeffizienten der Materialien LSCF2828 und LSCF3728 dargestellt. Es ist ein signifikanter Einfluss des Sauerstoffgehaltes auf das thermochemische Ausdehnungsverhalten erkennbar.

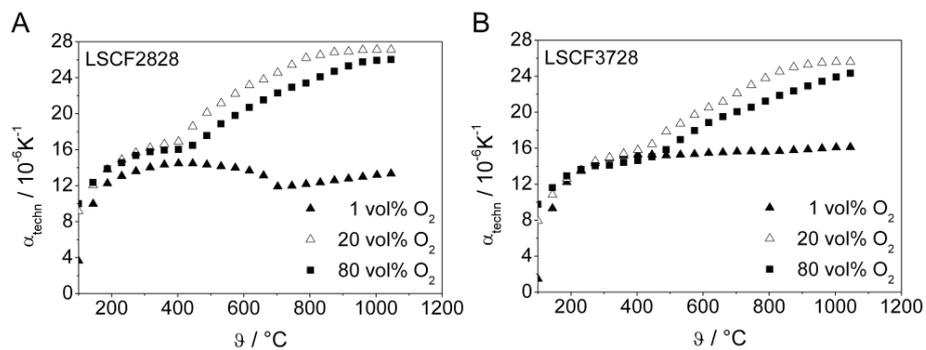


Abb. 5.44 Technischer thermischer Ausdehnungskoeffizient der Materialien LSCF2828 (A) und LSCF3728 (B), gemessen in verschiedenen Sauerstoffgehalten

Auffällig ist, dass die gemessenen Ausdehnungskoeffizienten beider Materialien bei einem Sauerstoffgehalt von 1 vol% in Argon deutlich kleiner sind als die in 20 vol% O_2

und 80 vol% O₂ in Argon gemessenen Werte. Bis zu einer Temperatur von 400 °C scheint das Ausdehnungsverhalten weniger stark vom Sauerstoffgehalt abhängig zu sein. Bis zu dieser Temperatur liegen die gemessenen Ausdehnungskoeffizienten sehr nahe beieinander und verlaufen nahezu parallel. Wird die Temperatur weiter erhöht, ist bei den Messungen in 20 vol% O₂ und 80 vol% O₂ in Argon die Überlagerung von chemischer und thermischer Dehnung zu beobachten, was durch den starken Anstieg der Steigung der Kurve zu erkennen ist. Erwartungsgemäß ist der Ausdehnungskoeffizient, der in 80 vol% O₂ in Argon gemessen wurde, etwas kleiner als der in 20 vol% O₂ in Argon gemessene Wert. Dies ist auf den geringeren Sauerstoffausbau bei sehr hohen Sauerstoffgehalten zurückzuführen. Im Gegensatz dazu bewirkt die Temperaturerhöhung bei den Messungen in 1 vol% O₂ in Argon, dass sich die Gitter über einen relativ breiten Temperaturbereich zusammenziehen. Dies ist bei dem Material LSCF2828 (Abb. 5.44 A) wesentlich stärker ausgeprägt als bei dem Material LSCF3728 (Abb. 5.44 B). Bei einer Temperatur von 700 °C (LSCF2828) bzw. 830 °C (LSCF3728) ist ein erneuter Wechsel im Anstieg der Kurve zu beobachten. Bei einer weiteren Temperaturerhöhung dehnt sich das Gitter erneut. Der Ausdehnungskoeffizient weist dann einen linearen Verlauf in Abhängigkeit von der Temperatur auf. Dieses untypische Verhalten ist vermutlich auf eine strukturelle Änderung des Materials während des Aufheizens bei einem geringen Sauerstoffgehalt im umgebenden Medium zurückzuführen. Ausgehend von den Untersuchungen der Sauerstoffunterstöchiometrieänderung war bei beiden Materialien zu erwarten, dass der Ausdehnungskoeffizient bei den Messungen in 1 vol% O₂ in Argon am größten ist.

Wie bereits erwähnt, sind die Membranen in der praktischen Anwendung einem Sauerstoffpartialdruckgradienten ausgesetzt. Die extremen Unterschiede im Ausdehnungsverhalten der Materialien LSCF2828 und LSCF3728 in Abhängigkeit vom Sauerstoffgehalt können während des Betriebes zu mechanischen Spannungen in den Materialien führen. Folgen dieser Spannungen können Risse oder das Versagen der Membran sein. Problematisch kann bei einem solchen thermochemischen Ausdehnungsverhalten auch das Fügen der Membran mit peripheren Anlagenteilen sein. Es ist zu erwarten, dass die Anlagenteile kein solch ungewöhnliches thermisches Ausdehnungsverhalten aufweisen.

Abb. 5.45 zeigt die technischen thermischen Ausdehnungskoeffizienten des Materials LSCF5528, die in 1 vol%, 20 vol% und 80 vol% O₂ in Argon gemessen wurden. Auch bei diesem Material ist ein signifikanter Einfluss des Sauerstoffgehaltes auf das thermo-

chemische Ausdehnungsverhalten zu beobachten. Erwartungsgemäß ist der gemessene Ausdehnungskoeffizient für die Messung in 1 vol% O₂ in Argon infolge des erhöhten Sauerstoffausbaus größer als die gemessenen Werte für die Untersuchungen bei höheren Sauerstoffgehalten. Auffällig ist jedoch, dass die technischen thermischen Ausdehnungskoeffizienten bei Temperaturen größer 900 °C nahezu identisch sind. Die Kurven der Messungen in 20 vol% O₂ und 80 vol% O₂ in Argon verlaufen sehr ähnlich. Bis zu einer Temperatur von ca. 520 °C ist die Ausdehnung in 80 vol% O₂ in Argon etwas größer als die Ausdehnung in 20 vol% O₂ in Argon. Wird die Temperatur jedoch weiter erhöht, dehnt sich das Perowskitgitter bei einem Sauerstoffgehalt von 20 vol% mehr. Dies war auf Grundlage der Untersuchungen zur Sauerstoffunterstöchiometrieänderung zu erwarten. Die Überlagerung der chemischen und thermischen Dehnung ist vor allem bei den Versuchen in 20 vol% O₂ und 80 vol% O₂ in Argon festzustellen. Im Gegensatz zu den Materialien, deren Lanthangehalt geringer ist, ist der Wechsel im Anstieg der Kurven nicht so markant. Dennoch verläuft der Ausdehnungskoeffizient in Abhängigkeit von der Temperatur bei Temperaturen größer als 500 °C (20 vol% O₂) bzw. 600 °C (80 vol% O₂) steiler. Der Einfluss der chemischen Dehnung ist bei der Messung in 1 vol% O₂ in Argon nicht erkennbar. Auffällig ist jedoch, dass sich das Gitter auch im Niedertemperaturbereich stärker dehnt, wenn ein geringer Sauerstoffgehalt vorliegt.

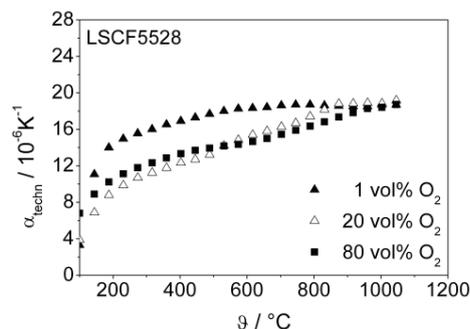


Abb. 5.45 Technischer thermischer Ausdehnungskoeffizient des Materials LSCF5528, gemessen in verschiedenen Sauerstoffgehalten

In Abb. 5.46 sind die in verschiedenen Sauerstoffgehalten gemessenen technischen thermischen Ausdehnungskoeffizienten der Materialien LSCF6428 (Abb. 5.46 A) und LSCF7328 (Abb. 5.46 B) dargestellt. Bei diesen Materialien ist der Einfluss des Sauerstoffgehaltes auf das thermochemische Ausdehnungsverhalten nicht stark ausgeprägt. Die gemessenen Ausdehnungskoeffizienten zeigen bei allen betrachteten Sauerstoff-

gehalten einen sehr ähnlichen Verlauf. Auch die gemessenen Werte unterscheiden sich nicht sehr deutlich voneinander. Dennoch kann gesagt werden, dass der Einfluss der chemischen Dehnung bei beiden Materialien bei den Untersuchungen in 20 vol% O₂ in Argon am deutlichsten ausgeprägt ist. Bei diesem Sauerstoffgehalt ist bei beiden Materialien eine signifikante Änderung im Anstieg der Kurven zu beobachten. Anhand der Ergebnisse zur Änderung der Sauerstoffunterstöchiometrie war zu erwarten, dass die Ausdehnungskoeffizienten infolge des erhöhten Ausbaus von Gittersauerstoff in 1 vol% O₂ in Argon größer sind als die gemessenen Werte für die Messungen in 20 vol% O₂ und 80 vol% O₂ in Argon. Dies konnte experimentell nicht bestätigt werden. Die in 1 vol% O₂ und 20 vol% O₂ gemessenen Kurven sind bis zu einer Temperatur von 750 °C (LSCF6428) bzw. 610 °C (LSCF7328) nahezu identisch. Wird die Temperatur weiter erhöht, dehnen sich die Materialien in einem Sauerstoffgehalt von 20 vol% mehr. Erwartungsgemäß ist die Dehnung in 80 vol% O₂ in Argon am kleinsten. Auffällig ist dennoch, dass die Ausdehnungskoeffizienten, die in 1 vol% O₂ und 80 vol% O₂ in Argon gemessen wurden, bei Temperaturen oberhalb von 900 °C nahezu identisch sind.

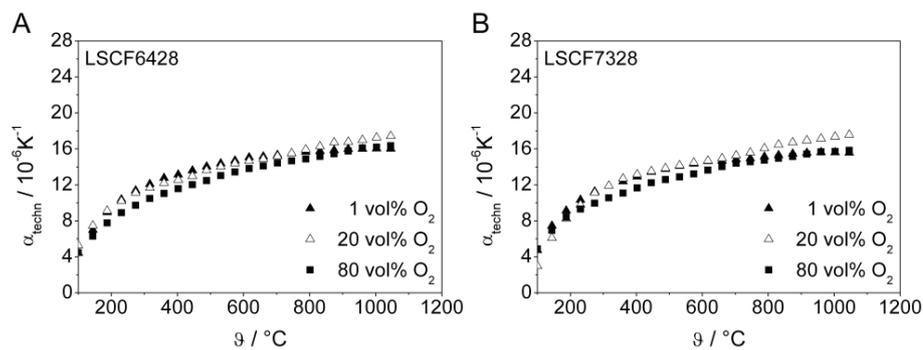


Abb. 5.46 Technischer thermischer Ausdehnungskoeffizient der Materialien LSCF6428 (A) und LSCF7328 (B), gemessen in verschiedenen Sauerstoffgehalten

Die Ergebnisse lassen darauf schließen, dass es bei diesen Materialien im praktischen Einsatz zu weniger mechanischen Spannungen innerhalb der Membran infolge des Sauerstoffpartialdruckgradienten kommt. Auch das Fügen mit peripheren Anlagenteilen sollte bei diesen Materialien weniger problematisch sein im Vergleich zu den Materialien LSCF2828 und LSCF3728.

$A'_{0,3}A''_{0,7}Co_{0,2}Fe_{0,8}O_{3-\delta}$ und $Ba_{1-x}Sr_xCo_{1-y}Fe_yO_{3-\delta}$

Abb. 5.47 zeigt die in 1 vol%, 20 vol% und 80 vol% O_2 in Argon gemessenen technischen thermischen Ausdehnungskoeffizienten der Materialien $A'_{0,3}A''_{0,7}Co_{0,2}Fe_{0,8}O_{3-\delta}$ und $Ba_{1-x}Sr_xCo_{1-y}Fe_yO_{3-\delta}$. Auch bei diesen Perowskiten ist ein signifikanter Einfluss des Sauerstoffgehaltes auf das thermochemische Ausdehnungsverhalten zu beobachten.

Anhand der Ergebnisse der Untersuchungen der Änderung der Sauerstoffunterstöchiometrie ist zu erwarten, dass sich die Ausdehnungskoeffizienten bei Temperaturen unterhalb von 765 °C (LBCF3728, Abb. 5.47 A) bzw. 820 °C (BSCF3728, Abb. 5.47 B) nicht signifikant unterscheiden. Oberhalb dieser Temperaturen bauen die Materialien mehr Sauerstoff aus, wenn ein erhöhter Sauerstoffgehalt vorliegt. Die Untersuchungen zum thermochemischen Ausdehnungsverhalten haben jedoch gezeigt, dass sich die gemessenen Ausdehnungskoeffizienten bereits bei Temperaturen oberhalb von 300 °C (LBCF3728) bzw. 400 °C (BSCF3728) sehr stark unterscheiden. Wird die Temperatur weiter erhöht, ist der Ausdehnungskoeffizient bei höheren Sauerstoffgehalten wesentlich größer als in 1 vol% O_2 in Argon.

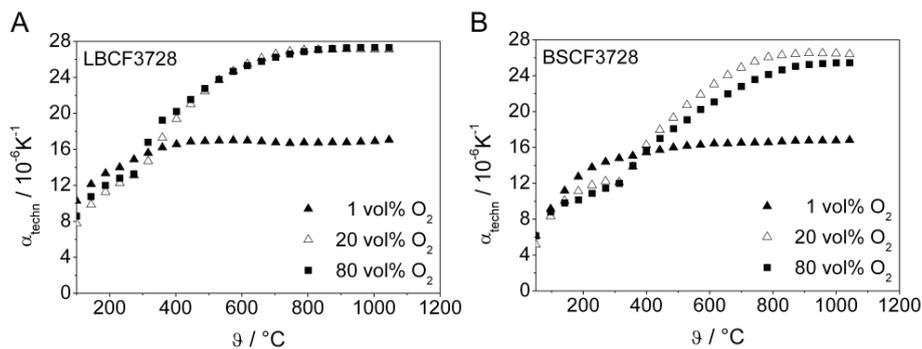


Abb. 5.47 Technischer thermischer Ausdehnungskoeffizient der Materialien LBCF3728 (A) und BSCF3728 (B), gemessen in verschiedenen Sauerstoffgehalten

Bei dem Material LBCF3728 sind die Ausdehnungskoeffizienten, die in 20 vol% und 80 vol% O_2 in Argon gemessen wurden, im betrachteten Temperaturbereich erwartungsgemäß nahezu identisch. Der Einfluss der chemischen Dehnung ist bei beiden Sauerstoffgehalten sehr stark ausgeprägt. Auffällig ist das thermochemische Ausdehnungsverhalten in 1 vol% O_2 in Argon. Ähnlich wie bei dem Material LSCF3728 sinkt der Ausdehnungskoeffizient im Temperaturbereich 500 °C bis 750 °C. Wird die Temperatur weiter erhöht, dehnt sich das Gitter erneut. Der Ausdehnungskoeffizient nimmt

jedoch nicht stark zu. Weiterhin ist auffällig, dass die gemessenen Werte des technischen thermischen Ausdehnungskoeffizienten, die in 1 vol% O₂ gemessen wurden, bei Temperaturen unter 300 °C größer sind als die in 20 vol% und 80 vol% O₂ gemessenen Werte.

Bei dem Material BSCF3728 unterscheiden sich die gemessenen Ausdehnungskoeffizienten der Messungen in 20 vol% und 80 vol% O₂ in Argon bereits bei Temperaturen größer als 300 °C. Dies war auf Grundlage der Untersuchungen zur Sauerstoffunterstöchiometrieänderung nicht zu erwarten. Die Überlagerung der thermischen und chemischen Dehnung ist bei beiden Sauerstoffgehalten deutlich zu erkennen. Wie auch bei den anderen Materialien ist der Einfluss der chemischen Dehnung bei der Messung in 1 vol% O₂ in Argon kaum sichtbar. Auffällig ist bei diesem Material, dass der Ausdehnungskoeffizient im Temperaturbereich 100 °C bis 400 °C größer ist als die in 20 vol% und 80 vol% O₂ in Argon gemessenen Werte.

Die extremen Unterschiede im technischen thermischen Ausdehnungskoeffizienten können bei der praktischen Anwendung der Materialien zu Problemen führen. Wie bereits bei den Materialien LSCF2828 und LSCF3728 erläutert, können die extremen Unterschiede im thermochemischen Ausdehnungsverhalten zu Rissen oder zum Versagen des Membranmoduls führen. Auch das Fügen der Membranen mit peripheren Anlagenteilen kann bei einem solchen thermochemischen Ausdehnungsverhalten problematisch sein.

In Abb. 5.48 sind die technischen thermischen Ausdehnungskoeffizienten, die in verschiedenen Sauerstoffgehalten gemessen wurden, für das Material BSCF5582 dargestellt. Auch bei diesem Material ist ein signifikanter Einfluss des Sauerstoffgehaltes auf das thermochemische Ausdehnungsverhalten erkennbar. Zudem weist dieses Material ein ähnlich extremes Verhalten auf wie die Materialien LBCF3728 und BSCF3728 sowie die Materialien LSCF2828 und LSCF3728. Vor allem die Messungen in 20 vol% O₂ und 80 vol% O₂ in Argon haben gezeigt, dass sich das Gitter bis zu einer Temperatur von 220 °C (20 vol% O₂ in Argon) bzw. 100 °C (80 vol% O₂ in Argon) dehnt. Wird die Temperatur weiter erhöht, zieht sich das Gitter zusammen. Oberhalb von 400 °C (20 vol% O₂ in Argon) bzw. 250 °C (80 vol% O₂ in Argon) dehnt sich das Gitter sehr stark. Die Überlagerung der chemischen und thermischen Dehnung ist deutlich erkennbar. Dagegen ist die chemische Dehnung bei der Messung in 1 vol% O₂ in Argon weniger stark ausgeprägt. Dennoch ist ein Wechsel im Anstieg der Kurve bei ca. 500 °C

zu erkennen. Wird das Material auf Temperaturen von über 750 °C aufgeheizt, werden bei einem Sauerstoffgehalt von 20 vol% und 80 vol% größere Ausdehnungskoeffizienten als in 1 vol% O₂ in Argon gemessen. Unterhalb von 750 °C ist der Ausdehnungskoeffizient, der in 1 vol% O₂ in Argon gemessen wurde, deutlich größer als die in 20 vol% und 80 vol% O₂ in Argon gemessenen Werte.

Die extremen Unterschiede im Ausdehnungskoeffizienten können auch hier problematisch für den praktischen Einsatz des Materials als Gastrennmembran sein.

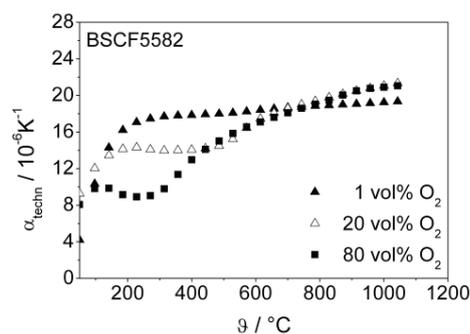


Abb. 5.48 Technischer thermischer Ausdehnungskoeffizient des Materials BSCF5582, gemessen in verschiedenen Sauerstoffgehalten

La_{1-x-ψ}Sr_xCo_{0,2}Fe_{0,8}O_{3-δ} und A'_{0,68}Sr_{0,3}Co_{0,2}Fe_{0,8}O_{3-δ}

Abb. 5.49 zeigt die technischen thermischen Ausdehnungskoeffizienten der A-Seiten-unterstöchiometrischen Materialien, die in 1 vol%, 20 vol% und 80 vol% O₂ in Argon gemessen wurden. Auch bei diesen Materialpaarungen ist ein signifikanter Einfluss des Sauerstoffgehaltes auf das thermochemische Ausdehnungsverhalten festzustellen. Auf Grundlage der Ergebnisse zur Änderung der Sauerstoffunterstöchiometrie war für alle A-Seiten-unterstöchiometrischen Materialien zu erwarten, dass die gemessenen Ausdehnungskoeffizienten der Messungen in 1 vol% O₂ in Argon größer sind als die bei höheren Sauerstoffgehalten gemessenen Werte. Dies konnte experimentell bestätigt werden. Die Ausdehnungskoeffizienten, die in 1 vol% O₂ in Argon gemessen wurden, sind im betrachteten Temperaturbereich größer als die in 20 vol% bzw. 80 vol% O₂ in Argon gemessenen Ausdehnungskoeffizienten. Eine Ausnahme bildet das Material LSCF58 (Abb. 5.49 A). Hier ist der Ausdehnungskoeffizient, der in 20 vol% O₂ in Argon gemessen wurde, bei Temperaturen größer 950 °C größer als die in 1 vol% bzw. 80 vol% O₂ gemessenen Werte.

Die Überlagerung der chemischen und thermischen Dehnung ist bei allen A-Seiten-unterstöchiometrischen Materialien nur bei hohen Sauerstoffgehalten erkennbar. Im Gegensatz zu den entsprechenden A-Seiten-stöchiometrischen Materialien ist bei den Materialien LSCF58 (Abb. 5.49 A) und LSCF68 (Abb. 5.49 B) ein deutlicher Unterschied zwischen den Messkurven, die in 1 vol% O₂ in Argon gemessen wurden, und denen, die in 20 vol% bzw. 80 vol% O₂ in Argon gemessen wurden, erkennbar.

Die Ausdehnungskoeffizienten der Materialien LSCF58 und LSCF68, die in 20 vol% und 80 vol% O₂ in Argon gemessen wurden, unterscheiden sich über einen breiten Temperaturbereich nicht signifikant. Im Hochtemperaturbereich ist die Dehnung des Gitters bei einem Sauerstoffgehalt von 20 vol% in Argon etwas größer.

Infolge des Austausches der Dotierungselemente in LSCF68 (Abb. 5.49 C, D) ändert sich das thermochemische Ausdehnungsverhalten nicht prinzipiell. Auffällig ist jedoch, dass bei dem Material PSCF68 (Abb. 5.49 C) die Überlagerung der chemischen und thermischen Dehnung in 1 vol% O₂ in Argon deutlicher erkennbar ist als bei allen anderen A-Seiten-unterstöchiometrischen Materialien.

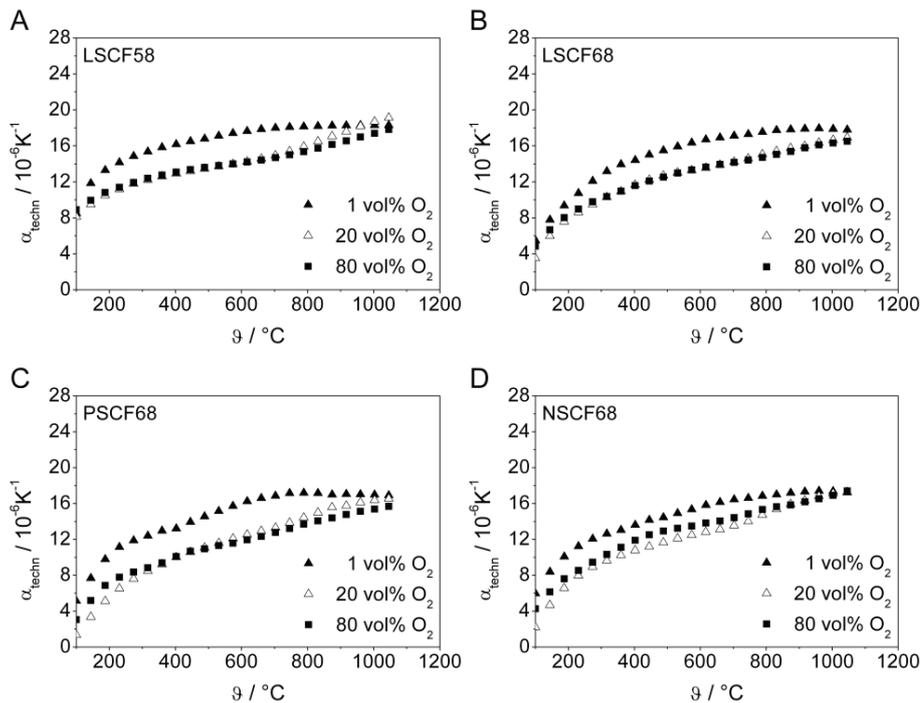


Abb. 5.49 Thermochemischer Ausdehnungskoeffizient der Materialien LSCF58 (A), LSCF68 (B), PSCF68 (C) und NSCF68 (D), gemessen in verschiedenen Sauerstoffgehalten

Zusammenfassend kann gesagt werden, dass der Einfluss des Sauerstoffgehaltes im umgebenden Medium auf das thermochemische Verhalten sehr ausgeprägt ist. Die gemessenen Ausdehnungskoeffizienten steigen mit sinkendem Sauerstoffgehalt, was auf den erhöhten Sauerstoffausbau bei geringen Sauerstoffgehalten im umgebenden Medium zurückzuführen ist. Die Materialien LSCF2828, LSCF3728, LBCF3728, BSCF3728 und teilweise BSCF5582 zeigen jedoch ein entgegengesetztes Verhalten. Bei diesen Materialien ist der Ausdehnungskoeffizient kleiner, obwohl die Untersuchungen zur Änderung der Sauerstoffunterstöchiometrie gezeigt haben, dass wesentlich mehr Sauerstoff aus dem Gitter ausgebaut wird. Der geringere Ausdehnungskoeffizient kann ein Hinweis auf eine strukturelle Änderung, das heißt eine Phasenumwandlung, im Perowskitgitter sein. Um eindeutige Aussagen treffen zu können, sind Hochtemperaturröntgenstrukturanalysen unter den hier betrachteten Versuchsbedingungen erforderlich. Phasenumwandlungen, durch die der Sauerstoffein- und -ausbau beeinträchtigt wird, können sich negativ auf die Permeationseigenschaften des jeweiligen Materials auswirken. So kann durch das Umklappen von Gittern die Mobilität vorhandener Sauerstoffleerstellen behindert werden.

Prinzipiell ist das thermochemische Ausdehnungsverhalten der Materialien der Reihe $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{0,2}\text{Fe}_{0,8}\text{O}_{3-\delta}$ vom Lanthangehalt und Sauerstoffgehalt abhängig. Wie bereits erwähnt, zeigen die Materialien LSCF2828 und LSCF3728 bei geringen Sauerstoffgehalten ein untypisches Verhalten.

Das thermochemische Ausdehnungsverhalten der A-Seiten-unterstöchiometrischen Materialien wird ebenfalls vom Sauerstoffgehalt in der Umgebung beeinflusst. Diese Materialien zeigen jedoch kein extremes Verhalten. Die Versuche haben gezeigt, dass die Erhöhung des Lanthangehaltes auf der A-Seite zu einem geringeren Ausdehnungskoeffizienten führt. Der Austausch der Dotierungselemente auf der A-Seite ruft kein signifikant anderes thermochemisches Ausdehnungsverhalten hervor. Bei allen hier untersuchten A-Seiten-unterstöchiometrischen Materialien ist der Ausdehnungskoeffizient in 1 vol% O_2 in Argon größer als in 20 vol% bzw. 80 vol% O_2 in Argon. Dies ist auf den erhöhten Sauerstoffausbau bei geringen Sauerstoffgehalten im umgebenden Medium zurückzuführen. Auffällig ist, dass sich die Ausdehnungskoeffizienten, die in 20 vol% und 80 vol% O_2 in Argon gemessen wurden, nicht deutlich unterscheiden.

Die extremen Unterschiede im Ausdehnungskoeffizienten einiger Materialien können beim praktischen Einsatz zu Spannungen im Material führen, was wiederum zum Versagen des Membranmoduls führen kann. Der praktische Einsatz der A-Seiten-unter-

stöchiometrischen Materialien sollte aufgrund der sehr ähnlichen Ausdehnungskoeffizienten, die in unterschiedlichen Sauerstoffgehalten im umgebenden Medium gemessen wurden, weniger problematisch sein wird.

Weiterhin ist vor allem bei den Materialien der Reihe $A'_{0,3}A''_{0,7}Co_{0,2}Fe_{0,8}O_{3-\delta}$ eine Abhängigkeit vom Ionenradius der A-Seiten-Kationen vorhanden. So dehnt sich beispielsweise das Material LBCF3728, das gegenüber BSCF3728 einen größeren Ionenradius der A-Seite aufweist, mehr.

5.7 Korrosionsbeständigkeit der Membranmaterialien

Für eine praktische Anwendung der Membranmaterialien als Gastrennmembran in Kraftwerken ist die Korrosionsbeständigkeit dieser Materialien eine wesentliche Voraussetzung. Daher wurde im Rahmen dieser Arbeit die Korrosionsbeständigkeit der Membranmaterialien bei kraftwerksrelevanten Temperaturen in aggressiven Gasen untersucht. Hierbei wurde neben dem Einfluss des CO_2 -Gehaltes und der Auslagerungstemperatur auf die Korrosionsbeständigkeit auch der Einfluss von Mischungen wasserdampf- und CO_2 -haltiger Atmosphären untersucht. Die gesinterten Proben wurden jeweils 200 h ausgelagert.

5.7.1 Einfluss des CO_2 -Gehaltes und der Auslagerungstemperatur auf die Korrosionsbeständigkeit

Zur Untersuchung des Einflusses des CO_2 -Gehaltes sowie der Auslagerungstemperatur auf die Korrosionsbeständigkeit wurden die alle in dieser Arbeit untersuchten Perowskite in 20 vol% und 70 vol% CO_2 in synthetischer Luft bei 600 °C bis 800 °C ausgelagert (vgl. Tab. 4.2, S. 48). Die Auslagerungstemperatur wurde dabei in drei Schritten variiert. Aus der Literatur ist bekannt, dass vor allem die Materialien Korrosionserscheinungen aufweisen, die viel Sauerstoff aus dem Gitter ausbauen, da die Reaktion mit CO_2 bevorzugt an Leerstellen an der Probenoberfläche stattfindet [CEN05]. Daher kann davon ausgegangen werden, dass die Materialien der Reihe $La_{1-x}Sr_xCo_{0,2}Fe_{0,8}O_{3-\delta}$, die mit sehr wenig Lanthan dotiert sind, sowie die Materialpaarungen $A'_{0,3}A''_{0,7}Co_{0,2}Fe_{0,8}O_{3-\delta}$ und $Ba_{1-x}Sr_xCo_{1-y}Fe_yO_{3-\delta}$ am ehesten Korrosions-

erscheinungen zeigen. Diese Materialien weisen eine große Änderung der Sauerstoffunterstöchiometrie auf (Kapitel 5.5). Dagegen sollten die Materialien der Reihe $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{0,2}\text{Fe}_{0,8}\text{O}_{3-\delta}$, deren Lanthangehalt sehr hoch ist, sowie die in dieser Arbeit untersuchten A-Seiten-unterstöchiometrischen Materialien keine oder nur geringe Korrosionserscheinungen zeigen.

Zeigt ein Material nach der 200-stündigen Auslagerung bei der lichtmikroskopischen Analyse des Querschliffs Korrosionserscheinungen, werden zusätzlich rasterelektronenmikroskopische Analysen (REM/EDX) zur Identifizierung der Sekundärphasen durchgeführt. Die detaillierten Ergebnisse der EDX-Analysen sind beispielhaft im Anhang K (S. 203 f.) zu finden.

$\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{0,2}\text{Fe}_{0,8}\text{O}_{3-\delta}$

Die Materialien der Reihe $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{0,2}\text{Fe}_{0,8}\text{O}_{3-\delta}$ sind im Temperaturbereich 600 °C bis 800 °C in 20 vol% CO_2 in synthetischer Luft mindestens 200 h stabil. Es konnten mittels Licht- und Rasterelektronenmikroskopie keine Hinweise auf Alterungserscheinungen festgestellt werden.

Wird der CO_2 -Gehalt auf 70 vol% in synthetischer Luft erhöht, tritt bei den untersuchten Materialien, die einen Lanthangehalt von mehr als 20 mol% aufweisen, im betrachteten Temperaturbereich keine Korrosion nach 200 h auf. Dagegen zeigt das Material LSCF2828 Korrosionserscheinungen bei allen betrachteten Auslagerungstemperaturen. Abb. 5.50 zeigt die REM-Aufnahmen der Querbrüche der bei 600 °C bis 800 °C ausgelagerten Proben. Im betrachteten Temperaturbereich sind auf den Probenoberflächen der ausgelagerten Proben Strontiumkarbonate zu finden. Bei einer Auslagerungstemperatur von 600 °C und 700 °C hat sich keine durchgehende Karbonatschicht auf den Proben gebildet. Die Karbonate treten bei diesen Temperaturen inselförmig auf. Auffällig ist, dass bei einer Auslagerungstemperatur von 700 °C im Grundmaterial Veränderungen festgestellt werden konnten. Hier sind in der Nähe der Probenoberfläche poröse Strukturen zu finden, die maximal 2 μm in das Grundmaterial hineinragen. Diese porösen Strukturen bestehen aus komplexen Oxiden. Aufgrund der geringen Größe ist es nicht möglich, die exakte kristallografische Struktur zu identifizieren. Vermutlich sind diese porösen Strukturen auf die Reaktion des Membranmaterials mit dem CO_2 zurückzuführen, da bei der Reaktion Strontium aus dem Grundmaterial herausgelöst wird. Daher ist zu vermuten, dass die porösen Strukturen strontiumärmer als das Grund-

material sind, da nur Strontiumkarbonat auf den Oberflächen gefunden wurde. Weiterhin ist auffällig, dass die gebildeten Karbonate bei einer Auslagerungstemperatur von 700 °C größer sind als bei den anderen betrachteten Auslagerungstemperaturen. Dies lässt vermuten, dass Strontiumkarbonat bevorzugt bei Temperaturen um 700 °C gebildet wird. Die geringe Größe der Karbonate bei einer Auslagerungstemperatur von 600 °C und 800 °C bestätigt die Theorie, dass die porösen Strukturen im Grundmaterial durch das Herauslösen von Strontium aus dem Grundmaterial entstehen.

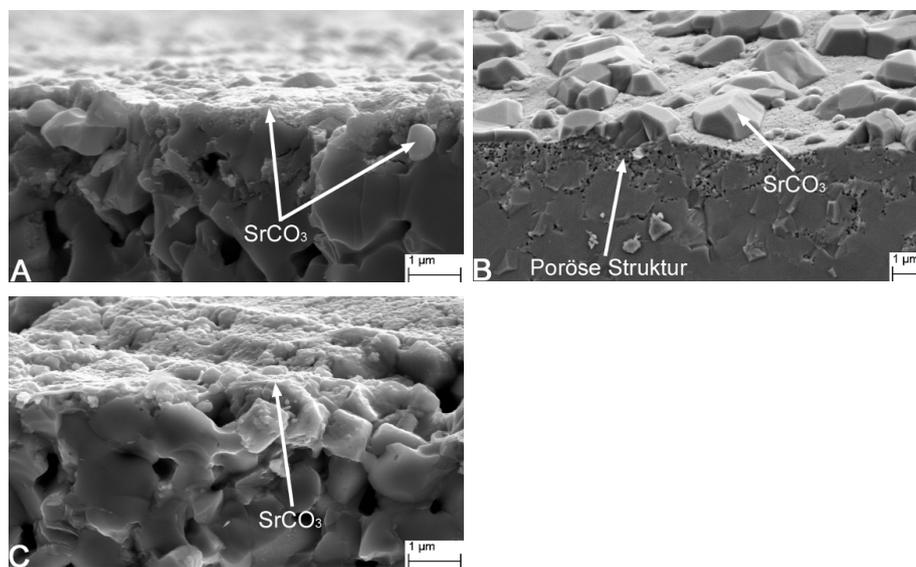


Abb. 5.50 REM-Aufnahmen der Querbrüche der in 70 vol% CO₂ in synthetischer Luft bei 600 °C (A), 700 °C (B) und 800 °C (C) ausgelagerten LSCF2828-Proben

A'_{0,3}A''_{0,7}Co_{0,2}Fe_{0,8}O_{3-δ} und Ba_{1-x}Sr_xCo_{1-y}Fe_yO_{3-δ}

Die Auslagerungsversuche haben gezeigt, dass die Korrosionsbeständigkeit der Materialpaarungen A'_{0,3}A''_{0,7}Co_{0,2}Fe_{0,8}O_{3-δ} und Ba_{1-x}Sr_xCo_{1-y}Fe_yO_{3-δ} vom CO₂-Gehalt und von der Auslagerungstemperatur abhängig ist.

Das Material LBCF3728 ist bei einem CO₂-Gehalt von 20 vol% in synthetischer Luft im betrachteten Temperaturbereich mindestens 200 h stabil. Wird jedoch der CO₂-Gehalt auf 70 vol% in synthetischer Luft erhöht, zeigt das Material nach 200 h bei allen untersuchten Auslagerungstemperaturen Korrosionserscheinungen. In Abb. 5.51 sind die REM-Aufnahmen der Querbrüche der in 70 vol% CO₂ in synthetischer Luft bei 600 °C bis 800 °C ausgelagerten Proben dargestellt.

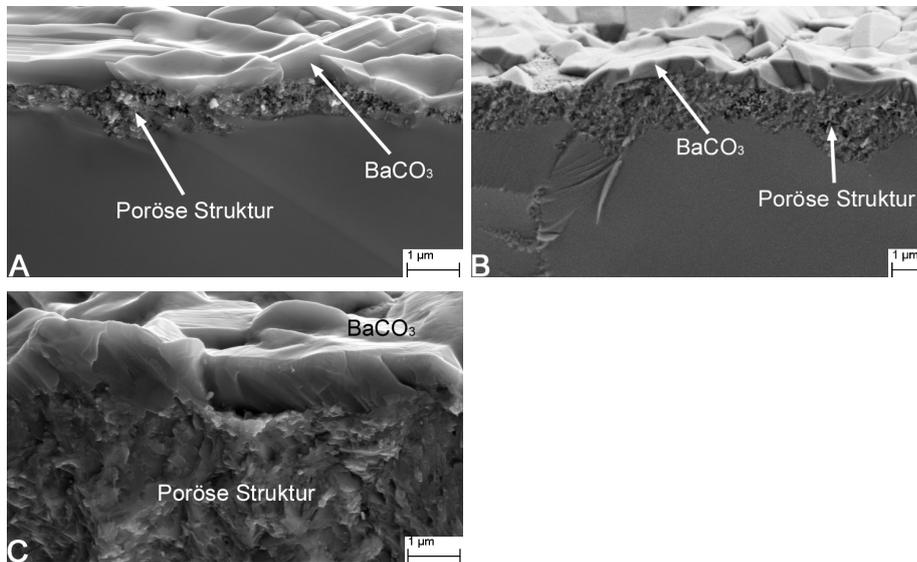


Abb. 5.51 REM-Aufnahmen der Querbrüche der in 70 vol% CO₂ in synthetischer Luft bei 600 °C (A), 700 °C (B) und 800 °C (C) ausgelagerten LBCF3728-Proben

Im gesamten betrachteten Temperaturbereich ist auf den Oberflächen der ausgelagerten Proben eine dichte Bariumkarbonatschicht zu finden. Die Schichtdicke ist stark von der Auslagerungstemperatur abhängig. Mit steigender Auslagerungstemperatur nimmt auch die Schichtdicke zu. Bei einer Auslagerungstemperatur von 600 °C ist eine 0,7 µm dicke Karbonatschicht auf der Probenoberfläche zu finden. Wird die Auslagerungstemperatur auf 700 °C erhöht, ist die Karbonatschicht dicker (0,8 µm). Eine Erhöhung der Auslagerungstemperatur auf 800 °C bewirkt, dass sich die Karbonatschichtdicke mehr als verdoppelt (1,5 µm) im Vergleich zur Schichtdicke bei einer Auslagerungstemperatur von 600 °C. Auffällig ist, dass auch im Grundmaterial Veränderungen sichtbar sind. Unterhalb der Karbonatschicht sind bei allen untersuchten Auslagerungstemperaturen poröse Strukturen zu finden. Die porösen Strukturen sind vermutlich auf die Reaktion des Materials mit CO₂ zurückzuführen, da während der Reaktion Barium aus dem Grundmaterial herausgelöst wird. Die porösen Strukturen bestehen aus komplexen Oxiden, wobei die exakte kristallografische Struktur aufgrund der geringen Größe nicht identifiziert werden konnte. Vermutlich sind die porösen Strukturen jedoch bariumärmer als das Grundmaterial, da nur Bariumkarbonat auf den Oberflächen identifiziert wurde. Die Schichtdicke ist ebenfalls stark von der Auslagerungstemperatur abhängig. Mit zunehmender Auslagerungstemperatur steigt die Schichtdicke. Bei einer Auslagerungstemperatur von 600 °C sind bis in eine Tiefe von ca. 1,0 µm poröse Struk-

turen im Grundmaterial zu finden. Wird die Auslagerungstemperatur auf 700 °C erhöht, verfünffacht sich die Schichtdicke (4,9 µm). Eine weitere Temperaturerhöhung um 100 °C bewirkt, dass die Schicht fast 9-mal so dick ist (8,7 µm) im Vergleich zu einer Auslagerungstemperatur von 600 °C.

Werden die Dotierungselemente Lanthan und Barium in LBCF3728 gegen Barium und Strontium ausgetauscht (BSCF3728), tritt bei einem CO₂-Gehalt von 20 vol% in synthetischer Luft teilweise Korrosion auf. Die Versuche haben gezeigt, dass das Material bei diesem CO₂-Gehalt bei 600 °C mindestens 200 h stabil ist. Wird die Auslagerungstemperatur erhöht, korrodiert das Material. In Abb. 5.52 sind die REM-Aufnahmen der Querbrüche der bei 700 °C und 800 °C ausgelagerten Proben dargestellt.

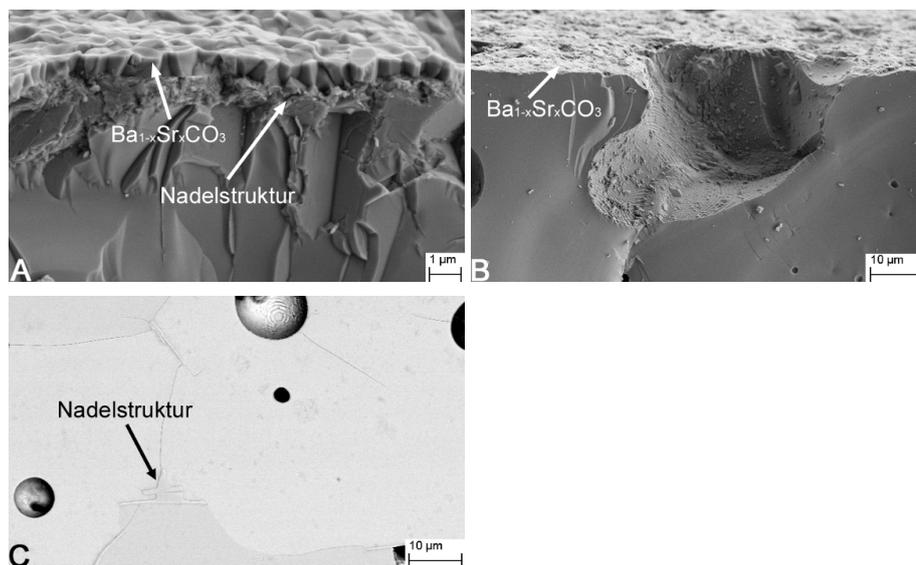


Abb. 5.52 REM-Aufnahmen der Querbrüche der in 20 vol% CO₂ in synthetischer Luft bei 700 °C (A) und 800 °C (B, C (Querschleiff)) ausgelagerten BSCF3728-Proben

Infolge der Temperaturerhöhung bilden sich Mischkarbonate (Ba_{1-x}Sr_xCO₃) auf der Probenoberfläche. Auf der Probenoberfläche der bei 700 °C ausgelagerten Probe hat sich eine 0,7 µm dicke Mischkarbonatschicht gebildet. Die Karbonatschicht auf der Probenoberfläche der bei 800 °C ausgelagerten Probe ist deutlich dünner. Unterhalb der Karbonatschicht sind teilweise nadelförmige Strukturen zu finden. Diese Nadelstrukturen weisen alle Elemente des Grundmaterials auf. Es ist aufgrund der geringen Größe der Nadeln allerdings nicht möglich, die exakte kristallografische Struktur zu identi-

fizieren. Mit Sicherheit kann jedoch gesagt werden, dass es komplexe Oxide sind. Bei einer Auslagerungstemperatur von 700 °C ist eine 7,2 µm dicke Schicht aus Nadelstrukturen unterhalb der Karbonatschicht zu finden. Auffällig ist, dass bei der Probe, die bei 800 °C ausgelagert wurde, in der Nähe der Probenoberfläche kaum Nadelstrukturen zu finden sind. Hier treten jedoch teilweise Nadelstrukturen im Inneren des Grundmaterials auf, wobei die Nadelstrukturen bevorzugt an Korngrenzen auftreten. Daher ist anzunehmen, dass die Bildung der Nadelstrukturen nicht nur auf die Reaktion des Materials mit dem umgebenden Medium zurückzuführen ist, sondern auch auf die thermische Beanspruchung des Materials. Durch die Zufuhr von Wärme kann eine Phasenumwandlung eintreten.

Wird der CO₂-Gehalt auf 70 vol% in synthetischer Luft erhöht, korrodiert das Material bei allen untersuchten Auslagerungstemperaturen. In Abb. 5.53 sind die REM-Aufnahmen der Querbrüche der bei 600 °C bis 800 °C ausgelagerten Proben dargestellt. Im betrachteten Temperaturbereich sind auf den Probenoberflächen Mischkarbonate zu finden. Die Schichtdicke ist ebenfalls stark von der Auslagerungstemperatur abhängig. Bei einer Auslagerungstemperatur von 600 °C hat die Karbonatschicht eine Dicke von 0,9 µm. Wird die Auslagerungstemperatur auf 700 °C erhöht, ist die Karbonatschicht 1,5-mal so dick (1,3 µm) im Vergleich zur Schichtdicke bei einer Auslagerungstemperatur von 600 °C. Wird die Temperatur um weitere 100 °C erhöht, ist die Karbonatschicht nahezu 3-mal so dick (2,6 µm) im Vergleich zur Schichtdicke bei einer Auslagerungstemperatur von 600 °C. Unterhalb der Karbonatschicht bilden sich wie auch bei den Versuchen in 20 vol% CO₂ in synthetischer Luft Nadelstrukturen aus. Die Schichtdicke der Nadelstrukturen ist hier ebenfalls stark von der Auslagerungstemperatur abhängig. Bei einer Auslagerungstemperatur von 600 °C entsteht eine 2,1 µm dicke Schicht. Wird die Temperatur auf 700 °C erhöht, ist die Schicht mehr als 4-mal so dick (8,9 µm). Eine weitere Temperaturerhöhung um 100 °C bewirkt, dass die Schichtdicke gegenüber der Schichtdicke bei 600 °C fast 11-mal so dick ist (22,4 µm).

Auffällig ist auch, dass die Schichtdicke der Karbonate bei einer Auslagerungstemperatur von 700 °C scheinbar nicht stark vom CO₂-Gehalt abhängig zu sein scheint. Sowohl die Versuche in 20 vol% CO₂ als auch die Versuche in 70 vol% CO₂ in synthetischer Luft haben gezeigt, dass sich eine ähnlich dicke Karbonatschicht auf der Probenoberfläche bildet. Dagegen sind bei den Schichtdicken der Nadelstrukturen deutlichere

Unterschiede festzustellen. Die entstehenden Nadelstrukturen reichen 7,2 μm (20 vol% CO_2) bzw. 8,9 μm (70 vol% CO_2) in das Grundmaterial hinein.

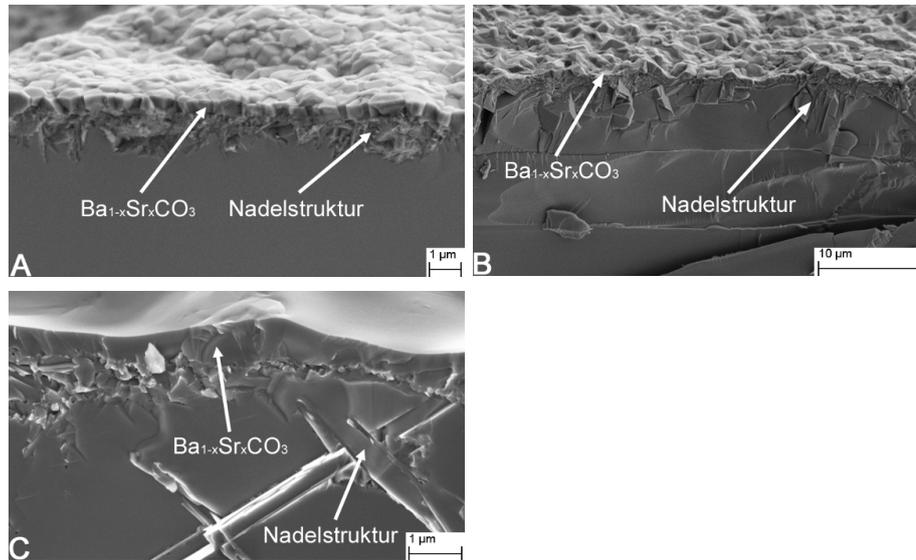


Abb. 5.53 REM-Aufnahmen der Querbrüche der in 70 vol% CO_2 in synthetischer Luft bei 600 °C (A), 700 °C (B) und 800 °C (C) ausgelagerten BSCF3728-Proben

Wird der Bariumgehalt in BSCF3728 auf 50 mol% erhöht und der Eisengehalt auf 20 mol% gesenkt (BSCF5582), tritt bereits bei kleineren CO_2 -Gehalten und im betrachteten Temperaturbereich Korrosion auf. Dies bestätigt die Ergebnisse, die von WAINDICH et al. veröffentlicht wurden. WAINDICH et al. zeigten, dass sich bereits bei einem CO_2 -Gehalt von 9 vol% in synthetischer Luft nach einer Auslagerungszeit von 200 h an der Probenoberfläche Mischkarbonate bilden [WAI09].

In Abb. 5.54 sind die REM-Aufnahmen der Querbrüche bzw. Querschliffe der in 20 vol% CO_2 in synthetischer Luft bei 600 °C bis 800 °C ausgelagerten Proben dargestellt. Im betrachteten Temperaturbereich sind deutliche Korrosionserscheinungen an der Probenoberfläche und zum Teil im Inneren des Grundmaterials zu erkennen. Auf den Probenoberflächen haben sich dichte Mischkarbonatschichten gebildet, deren Schichtdicken in Abhängigkeit von der Auslagerungstemperatur zunehmen. Bei einer Auslagerungstemperatur von 600 °C hat die Mischkarbonatschicht eine Dicke von 0,5 μm . Wird die Temperatur auf 700 °C erhöht, ist die Schicht mehr als 2,5-mal so dick (1,3 μm) im Vergleich zur Schichtdicke bei einer Auslagerungstemperatur von 600 °C. Eine weitere Temperaturerhöhung um 100 °C bewirkt, dass die Schicht auf eine

Dicke von $4,7\ \mu\text{m}$ wächst. Diese Ergebnisse bestätigen die von CHENG et al. angegebene Korrelation zwischen Schichtdickenwachstum und Auslagerungstemperatur [CHG08]. Unterhalb der Karbonatschichten sind bei allen Auslagerungstemperaturen mehr oder weniger dicke Schichten aus Nadelstrukturen zu finden. Auch bei diesem Material war es nicht möglich, die exakte kristallografische Struktur der Nadeln zu analysieren. Es konnte jedoch festgestellt werden, dass es ebenfalls komplexe Oxide sind, die die Elemente des Grundmaterials aufweisen. Die Schichtdicke der gebildeten Nadelstrukturen nimmt ebenfalls mit steigender Auslagerungstemperatur zu. Bei einer Auslagerungstemperatur von $600\ \text{°C}$ hat die Schicht eine Dicke von $15,2\ \mu\text{m}$; bei $700\ \text{°C}$ $22,9\ \mu\text{m}$. Wird die Auslagerungstemperatur auf $800\ \text{°C}$ erhöht, ist die Schicht im Vergleich zur Schichtdicke bei $600\ \text{°C}$ ca. 1,4-mal so dick ($21,3\ \mu\text{m}$).

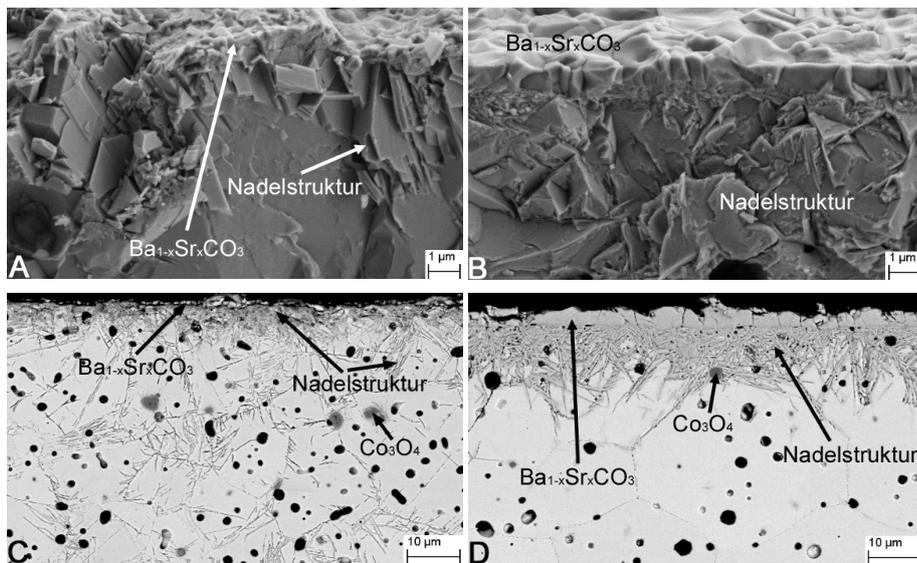


Abb. 5.54 REM-Aufnahmen der Querbrüche (A, B) und Querschliffe (C, D) der in 20 vol% CO_2 in synthetischer Luft bei $600\ \text{°C}$ (A), $700\ \text{°C}$ (B, C) und $800\ \text{°C}$ (D) ausgelagerten BSCF5582-Proben

Auffällig ist, dass sich bei einer Auslagerungstemperatur von $700\ \text{°C}$ die Nadelstrukturen auch im Inneren des Grundmaterials bilden (Abb. 5.54 C). Dies wurde auch bei dem Material BSCF3728 bei einer Auslagerungstemperatur von $800\ \text{°C}$ beobachtet. Es ist zu vermuten, dass die Nadelstrukturen nicht nur infolge der Reaktion des Materials mit CO_2 entstehen, sondern auch durch die thermische Beanspruchung hervorgerufen werden. Es ist möglich, dass bei dieser Temperatur eine partielle Phasenumwandlung

des Perowskiten stattfindet. Um gesicherte Aussagen treffen zu können, sind jedoch Hochtemperaturröntgenstrukturanalysen unter den gleichen Versuchsbedingungen erforderlich.

Wird der CO_2 -Gehalt auf 70 vol% in synthetischer Luft erhöht, wird das Wachstum der Mischkarbonatschichten und Nadelstrukturen vor allem bei hohen Auslagerungstemperaturen verstärkt (Abb. 5.55).

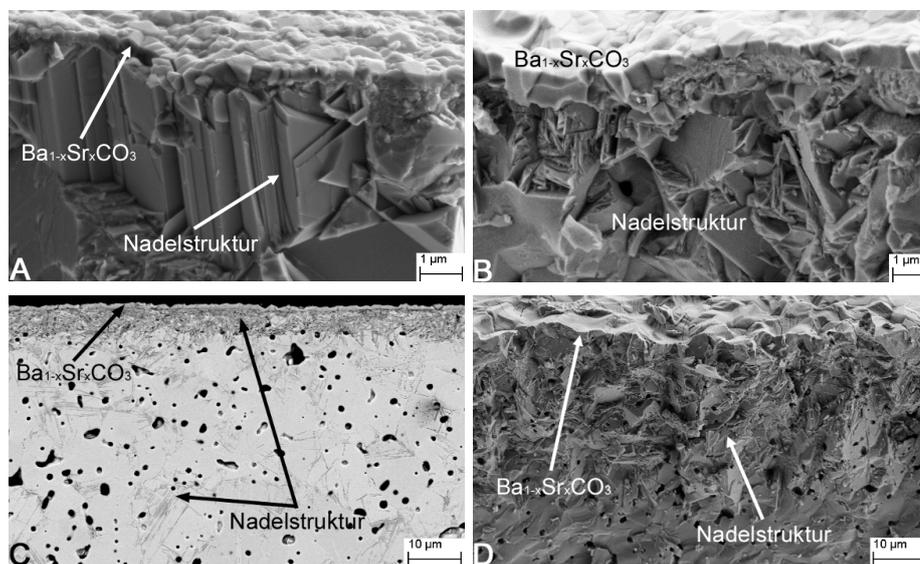


Abb. 5.55 REM-Aufnahmen der Querbrüche (A, B, D) und des Querschliffs (C) der in 70 vol% CO_2 in synthetischer Luft bei 600 °C (A), 700 °C (B, C) und 800 °C (D) ausgelagerten BSCF5582-Proben

Die Schichtdicke der Karbonatschicht wächst auch hier mit steigender Temperatur. Bei einer Auslagerungstemperatur von 600 °C ist die Karbonatschicht 0,5 µm dick; bei 700 °C 1,1 µm. Wird die Auslagerungstemperatur auf 800 °C erhöht, ist die Karbonatschicht im Vergleich zur Schichtdicke bei 600 °C 15-mal so dick (7,5 µm). Diese Ergebnisse bestätigen ebenfalls die von CHENG et al. angegebene Abhängigkeit der Schichtdicke von der Auslagerungstemperatur [CHG08]. Auch die Schichtdicken der Nadelstrukturen nehmen mit steigender Auslagerungstemperatur zu. Wird das Material bei 600 °C ausgelagert, ist die Schicht 13,3 µm dick. Wird die Auslagerungstemperatur auf 700 °C erhöht, ist die Schicht ähnlich dick (13,8 µm). Eine weitere Temperaturerhöhung um 100 °C bewirkt, dass die Schichtdicke auf das 2,75-fache (36,5 µm) im

Vergleich zur Auslagerung bei 600 °C steigt. Auffällig ist auch hier, dass sich bei einer Auslagerungstemperatur von 700 °C die Nadelstrukturen auch im Inneren des Grundmaterials bilden (Abb. 5.55 C). Somit ist zu vermuten, dass die Nadelstrukturen nicht nur infolge der Reaktion des Materials mit CO₂ entstehen, sondern auch durch die thermische Beanspruchung hervorgerufen werden. Wie bereits erwähnt, ist es möglich, dass bei dieser Temperatur eine partielle Phasenumwandlung des Perowskiten stattfindet.

Bei den meisten Proben dieses Materials wurde Kobaltoxid (vermutlich Co₃O₄) im Inneren des Grundmaterials sowie an Korngrenzen identifiziert (Abb. 5.54 C, D). Vorversuche haben gezeigt, dass sich das Oxid bereits während der Sinterung ausscheidet. Die thermische Beanspruchung während der Auslagerung kann jedoch ein verstärktes Anlagern und erneutes Ausscheiden des Oxides an den Korngrenzen bewirken.

Werden die Ergebnisse der Auslagerungsversuche bei konstanter Auslagerungstemperatur in Abhängigkeit vom CO₂-Gehalt betrachtet, ist erkennbar, dass die Schichtdicke der Karbonatschicht vor allem bei sehr hohen Auslagerungstemperaturen stark vom CO₂-Gehalt abhängt. Bei einer Auslagerungstemperatur von 600 °C und 700 °C werden bei beiden CO₂-Gehalten ähnliche Schichtdicken der Karbonatschichten ermittelt. Die Schichtdicke ist jedoch deutlich größer, wenn die Auslagerungstemperatur auf 800 °C erhöht wird (20 vol% CO₂: 4,7 µm; 70 vol% CO₂: 7,5 µm). Bei der Bildung der Nadelstrukturen scheint der Einfluss der Auslagerungstemperatur teilweise deutlich größer zu sein als der Einfluss der Auslagerungsatmosphäre. Eine eindeutige Korrelation lässt sich jedoch nicht feststellen.

La_{1-x-y}Sr_xCo_{0,2}Fe_{0,8}O_{3-δ} und A'_{0,68}Sr_{0,3}Co_{0,2}Fe_{0,8}O_{3-δ}

Die A-Seiten-unterstöchiometrischen Perowskite sind sowohl in 20 vol% CO₂ in synthetischer Luft als auch in 70 vol% CO₂ in synthetischer Luft im Temperaturbereich 600 °C bis 800 °C mindestens 200 h stabil. Mittels Licht- und Rasterelektronenmikroskopie konnte keine Korrosion festgestellt werden. Dies entspricht den Erwartungen auf Grundlage der thermochemischen Charakterisierung bezüglich der Sauerstoffunterstöchiometrieänderung. Alle in dieser Arbeit untersuchten A-Seiten-unterstöchiometrischen Perowskite weisen eine relativ kleine Änderung der Sauerstoffunterstöchiometrie

auf (Kapitel 5.5). Somit sind an der Probenoberfläche weniger Sauerstoffleerstellen vorhanden. Dies ist laut CHEN et al. ein Hinweis auf eine bessere thermochemische Stabilität (Korrosionsbeständigkeit) des Materials [CEN05].

5.7.2 Reversibilität der Reaktion mit CO₂

Die Perowskite LSCF2828, LBCF3728, BSCF3728 und BSCF5582 zeigten nach einer 200-stündigen Auslagerung in CO₂-haltiger Atmosphäre in Abhängigkeit von der Auslagerungstemperatur und des CO₂-Gehaltes Korrosionserscheinungen. Für eine praktische Anwendung der Materialien als Gastrennmembranen ist die Kenntnis über eine mögliche Reversibilität der Karbonatbildung wichtig. Daher wurden die Tendenz des jeweiligen Perowskiten zur Reaktion mit CO₂ und die Reversibilität der Karbonatbildung mittels DTA untersucht. Dazu wurden die Proben in Anwesenheit und Abwesenheit von CO₂ im umgebenden Medium thermisch zyklert. Als Maximaltemperatur wurde die Auslagerungstemperatur gewählt, bei der das jeweilige Material nach der Auslagerung Korrosionserscheinungen zeigte.

LSCF2828

Das Material LSCF2828 korrodiert bei der Auslagerung in 70 vol% CO₂ in synthetischer Luft bei 700 °C und 800 °C in Form einer inselförmigen Karbonatbildung auf der Probenoberfläche. Vorversuche mittels DTA haben gezeigt, dass die Karbonatbildung sowie die Reversibilität der Korrosion mit dieser Methode nicht nachweisbar sind. Dies ist darauf zurückzuführen, dass nach einer 200-stündigen Auslagerung nur sehr kleine Karbonatmengen gebildet werden. Die Messungen mithilfe der DTA werden jedoch nur mit einer Haltezeit von 30 min bei der Maximaltemperatur durchgeführt. Nach dieser kurzen Auslagerungszeit sind die gebildeten Karbonatmengen so klein, dass sie unter der Nachweisgrenze liegen.

LBCF3728

Die Auslagerungsversuche haben gezeigt, dass das Material LBCF3728 in 70 vol% CO₂ in synthetischer Luft bei 700 °C und 800 °C Korrosionserscheinungen aufweist. In Abb. 5.56 sind die normierten Massenverlustkurven in Abhängigkeit von der Temperatur für die Versuche in 70 vol% CO₂ in Luft bei einer Maximaltemperatur von 700 °C (Abb. 5.56 A) und 800 °C (Abb. 5.56 B) dargestellt.

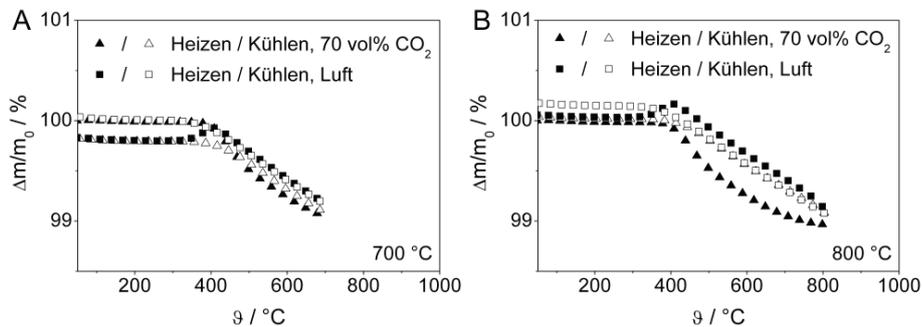


Abb. 5.56 Normierte Massenänderung des LBCF3728 in Abhängigkeit von der Temperatur für verschiedene Maximaltemperaturen für Messungen in 70 vol% CO₂ in Luft

Bei einer Maximaltemperatur von 700 °C wird der Ausgangswert der Masse nach den Heiz- und Kühlzyklen in 70 vol% CO₂ in Luft und in nahezu CO₂-freier Luft wieder erreicht. Dennoch ist eine Reaktion des Materials mit CO₂ zu erkennen. Während des Kühlens in CO₂-haltiger Atmosphäre ist eine relativ große Massenzunahme zu beobachten. Aufgrund des geringen Sauerstoffgehaltes im umgebenden Medium ist anzunehmen, dass der Perowskit im Vergleich zum Heiz- und Kühlzyklus in Luft nicht die gleiche Menge an Sauerstoff in das Gitter einbauen kann. Demnach ist die Massenzunahme zumindest teilweise auf die Karbonatbildung zurückzuführen.

Wird die Maximaltemperatur jedoch auf 800 °C erhöht, ist die Karbonatbildung deutlicher erkennbar. Während des Aufheizens in CO₂-haltiger Atmosphäre wird oberhalb von 350 °C Sauerstoff aus dem Perowskitgitter ausgebaut, der mit einem deutlichen Massenverlust verbunden ist. Nach der 30-minütigen Haltedauer bei 800 °C ist jedoch eine Massenzunahme von 0,123 % zu beobachten. Diese Massenzunahme ist auf die beginnende Karbonatbildung zurückzuführen. Wird das Material in CO₂-haltiger Atmosphäre abgekühlt, ist eine weitere Massenzunahme um 0,929 % zu beobachten. Diese Massenzunahme ist zum einen auf den Einbau von Sauerstoff in das Perowskitgitter und zum anderen auf eine fortschreitende Reaktion des Materials mit CO₂ zurückzuführen. Nach dem Abkühlen in CO₂-haltiger Atmosphäre ist eine bleibende Massenzunahme von 0,018 % gegenüber dem Ausgangswert zu beobachten. Reagiert das Material nicht mit CO₂, würde ein relativ großer bleibender Massenverlust nach dem Abkühlen auftreten, da das Material aufgrund des geringeren Sauerstoffgehaltes im umgebenden Medium weniger Sauerstoff in das Perowskitgitter einbauen kann. Während des erneuten Aufheizens des Materials in Luft tritt zwischen 290 °C und 400 °C eine deutliche Massenzunahme auf. Diese Massenzunahme ist auf die Sauerstoffaufnahme

zurückzuführen. Wird das Material weiter aufgeheizt, tritt ein Massenverlust auf, der auf den Ausbau von Gittersauerstoff und eine mögliche Zersetzung der gebildeten Karbonate zurückzuführen ist. Während der isothermen Phase tritt ein weiterer Massenverlust auf. Wird das Material in Luft abgekühlt, ist eine erneute Massenzunahme zu beobachten. Gegenüber dem Ausgangswert tritt eine bleibende Massenzunahme von 0,144 % auf. Es ist anzunehmen, dass ein Großteil der Massenzunahme während des Kühlens auf den Einbau von Sauerstoff in das Perowskitgitter zurückzuführen ist. Dennoch ist zu vermuten, dass die bleibende Massenzunahme auch auf die Karbonatbildung zurückgeführt werden kann. Es kann jedoch keine eindeutige Aussage über die Reversibilität der Reaktion mit CO_2 angegeben werden. Dazu sind weitere Untersuchungen mit deutlich längeren Haltezeiten erforderlich.

BSCF3728

Das Material BSCF3728 zeigt sowohl in 20 vol% als auch in 70 vol% CO_2 in synthetischer Luft in Abhängigkeit von der Auslagerungstemperatur Korrosionserscheinungen. In Abb. 5.57 sind die normierten Massenverlustkurven in Abhängigkeit von der Temperatur für die Versuche in 20 vol% CO_2 in Luft und in Luft bei einer Maximaltemperatur von 700 °C und 800 °C dargestellt. Während des Aufheizens in CO_2 -haltiger Atmosphäre tritt ein Massenverlust infolge des Sauerstoffausbaus auf (Abb. 5.57 A). Wird das Material von 700 °C auf 50 °C in CO_2 -haltiger Luft abgekühlt, ist eine Massenzunahme zu beobachten. Gegenüber dem Ausgangswert wurde jedoch ein bleibender Massenverlust von 0,07 % gemessen. Aufgrund des geringen Sauerstoffanteils im umgebenden Medium war zu erwarten, dass das Material weniger Sauerstoff in das Gitter einbauen kann und somit ein größerer bleibender Massenverlust nach dem Abkühlen auftritt. Da der bleibende Massenverlust klein ist, ist anzunehmen, dass die Massenaufnahme auch auf die Reaktion des Perowskiten mit dem CO_2 zurückzuführen ist. Wird die Probe erneut in nahezu CO_2 -freier Atmosphäre auf 700 °C aufgeheizt, ist im Temperaturbereich 360 °C bis 490 °C eine Massenzunahme infolge einer Sauerstoffaufnahme zu beobachten. Oberhalb von 490 °C tritt ein Massenverlust auf, der auf den Ausbau von Gittersauerstoff und eine mögliche Zersetzung der gebildeten Karbonate zurückzuführen ist. Nach dem Abkühlen in nahezu CO_2 -freier Luft wurde eine bleibende Massenzunahme von 0,021 % gegenüber dem Ausgangswert gemessen. Anhand

dieser Ergebnisse kann jedoch keine eindeutige Aussage über die Reversibilität der Reaktion des Perowskiten mit CO_2 getroffen werden.

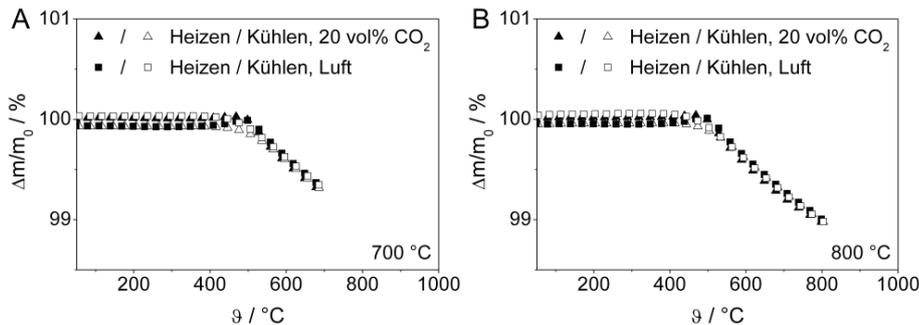


Abb. 5.57 Normierte Massenänderung des BSCF3728 in Abhängigkeit von der Temperatur für verschiedene Maximaltemperaturen für Messungen in 20 vol% CO_2 in Luft

Wird die Maximaltemperatur auf 800 °C erhöht (Abb. 5.57 B), ist während des Aufheizens in 20 vol% CO_2 in Luft eine Massenabnahme infolge des Sauerstoffausbaus zu beobachten. Nach dem Abkühlen in CO_2 -haltiger Atmosphäre tritt ein bleibender Massenverlust von 0,041 % gegenüber dem Ausgangswert auf. Dieser Massenverlust sollte aufgrund des geringeren Sauerstoffgehaltes größer sein, da der Perowskit weniger Sauerstoff in das Gitter einbauen kann. Im Vergleich zu dem Versuch bis 700 °C ist der bleibende Massenverlust kleiner. Dies lässt darauf schließen, dass das Material bei einer Maximaltemperatur von 800 °C stärker mit dem CO_2 reagiert. Dies haben auch die Auslagerungsversuche gezeigt. Während des Aufheizens in nahezu CO_2 -freier Luft ist zwischen 360 °C und 490 °C eine Massenzunahme infolge des Einbaus von Sauerstoff zu beobachten. Oberhalb von 490 °C tritt ein Massenverlust durch den Ausbau von Sauerstoff und einer möglichen Zersetzung der Karbonate auf. Nach dem Abkühlen in Luft wurde eine bleibende Massenzunahme von 0,046 % gegenüber dem Ausgangswert gemessen. Dieser Wert ist ebenfalls größer als bei der Untersuchung bis 700 °C. Die Ergebnisse der Auslagerungsversuche können damit bestätigt werden. Eindeutige Aussagen über die Reversibilität der Reaktion sind nicht gesichert möglich.

Die Erhöhung des CO_2 -Gehaltes auf 70 vol% in Luft zeigt auch mittels DTA die Korrosion des Materials zum Teil sehr deutlich. In Abb. 5.58 sind die normierten Massenverlustkurven in Abhängigkeit von der Temperatur für die Messungen bis 600 °C bis 800 °C dargestellt.

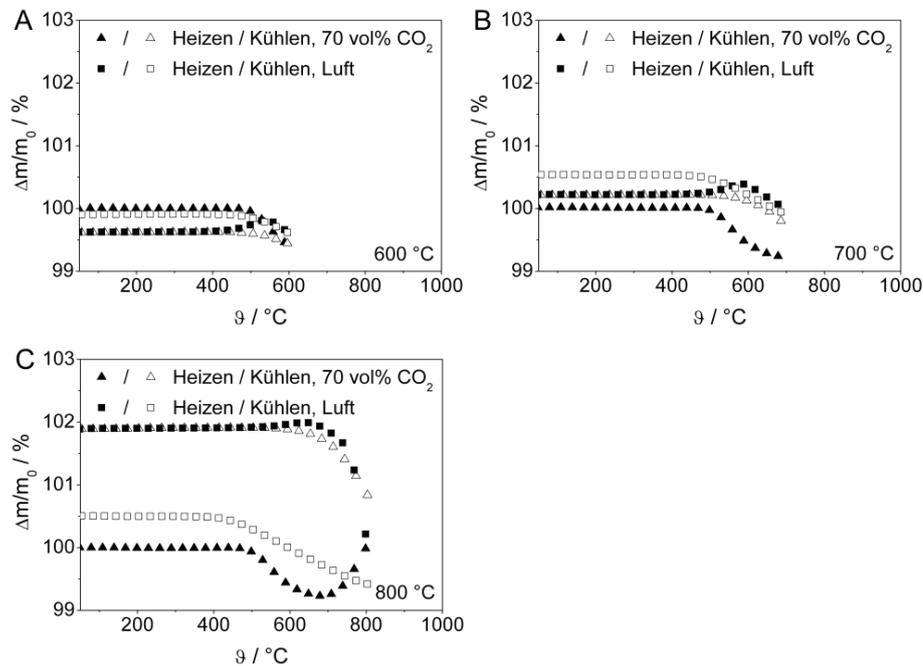


Abb. 5.58 Normierte Massenänderung des BSCF3728 in Abhängigkeit von der Temperatur für verschiedene Maximaltemperaturen für Messungen in 70 vol% CO₂ in Luft

Während des Aufheizens bis 600 °C in CO₂-haltiger Atmosphäre tritt ein Massenverlust infolge des Sauerstoffausbaus auf (Abb. 5.58 A). Wird das Material anschließend auf 50 °C in CO₂-haltiger Luft abgekühlt, ist eine Massenzunahme zu beobachten. Gegenüber dem Ausgangswert wurde jedoch ein bleibender Massenverlust von 0,375 % gemessen. Dieser bleibende Massenverlust ist relativ groß, was darauf schließen lässt, dass das Material innerhalb der kurzen Versuchszeit kaum Sekundärphasen bildet. Wird die Probe erneut in nahezu CO₂-freier Atmosphäre auf 600 °C aufgeheizt, ist im Temperaturbereich 330 °C bis 540 °C eine Massenzunahme zu beobachten. Diese Massenzunahme ist auf den Einbau von Sauerstoff in das Perowskitgitter zurückzuführen. Oberhalb von 540 °C tritt ein Massenverlust auf, der auf den Ausbau von Gittersauerstoff und eine mögliche Zersetzung der gebildeten Karbonate zurückzuführen ist. Nach dem Abkühlen in nahezu CO₂-freier Luft wurde ein bleibender Massenverlust von 0,091 % gegenüber dem Ausgangswert gemessen. Dies lässt darauf schließen, dass die Probe noch nicht gesättigt ist. Anhand der Ergebnisse kann keine eindeutige Aussage über die Reversibilität der Reaktion des Perowskiten mit CO₂ getroffen werden.

Wird die Probe in CO₂-haltiger Atmosphäre auf 700 °C aufgeheizt (Abb. 5.58 B), tritt bis 685 °C ein Massenverlust infolge des Ausbaus von Gittersauerstoff auf. Zwischen 685 °C und 700 °C ist eine Massenzunahme zu beobachten. Während der 30-minütigen Haltedauer bei 700 °C steigt die Massenzunahme um 0,458 % gegenüber dem Wert bei 685 °C. Wird das Material in CO₂-haltiger Atmosphäre auf 50 °C abgekühlt, steigt die Massenzunahme auf 0,517 % gegenüber dem Wert bei 685 °C. Gegenüber dem Ausgangswert wurde eine bleibende Massenzunahme von 0,216 % gemessen. Dies lässt darauf schließen, dass der Perowskit auch bei kurzen Versuchszeiten mit dem CO₂ reagiert. Wird das Material in nahezu CO₂-freier Atmosphäre aufgeheizt, tritt zwischen 390 °C und 580 °C eine Massenaufnahme infolge des Einbaus von Sauerstoff in das Perowskitgitter auf. Oberhalb von 580 °C baut das Material Sauerstoff aus dem Gitter aus und die gebildeten Karbonate werden vermutlich teilweise zersetzt. Auffällig ist, dass nach dem Abkühlen auf 50 °C eine bleibende Massenzunahme von 0,539 % gegenüber dem Ausgangswert gemessen wurde. Vermutlich ist die Karbonatbildung unter diesen Versuchsbedingungen nicht reversibel.

Besonders deutlich ist die Karbonatbildung bei einer Maximaltemperatur von 800 °C sichtbar (Abb. 5.58 C). Wird die Probe in CO₂-haltiger Atmosphäre aufgeheizt, tritt bis 685 °C ein Massenverlust auf. Oberhalb von 685 °C ist eine Massenzunahme zu beobachten. Diese Massenzunahme ist auf die Reaktion des Materials mit CO₂ zurückzuführen. Der Ausbau von Gittersauerstoff wird daher so stark von der Karbonatbildung überlagert, dass kein Massenverlust mehr zu beobachten ist. Beim Erreichen der Maximaltemperatur wurde eine Massenzunahme von 0,776 % gegenüber dem Wert bei 685 °C gemessen. Wird die Probe 30 min bei 800 °C ausgelagert, nimmt die Massenzunahme weiter zu. Gegenüber dem Wert bei 685 °C ist eine Massenzunahme von 1,639 % zu beobachten. Während des Abkühlens der Probe in CO₂-haltiger Luft ist eine Massenzunahme von 2,695 % gegenüber dem Wert von 685 °C zu verzeichnen. Diese Massenzunahme ist auf den Einbau von Sauerstoff in das Perowskitgitter sowie auf die fortschreitende Reaktion des Perowskiten mit CO₂ zurückzuführen. Nach dem Abkühlen wurde eine bleibende Massenzunahme von 1,889 % gegenüber dem Ausgangswert gemessen. Wird die Probe erneut auf 800 °C aufgeheizt, wobei nahezu CO₂-freie Luft benutzt wird, ist eine Massenzunahme zwischen 460 °C und 645 °C zu beobachten. Diese Massenzunahme ist wie auch bei den bisher erwähnten Versuchen auf den Einbau von Sauerstoff in das Perowskitgitter zurückzuführen. Wird die Temperatur weiter erhöht, ist eine Massenabnahme zu verzeichnen. Bis zu einer Temperatur von 750 °C

verläuft die Kurve in Abhängigkeit von der Temperatur relativ flach. Oberhalb von 750 °C ist ein sehr steiler Kurvenverlauf zu sehen. Beim Erreichen der Maximaltemperatur ist immer noch eine Massenzunahme von 0,139 % gegenüber dem Ausgangswert zu beobachten. Wird die Maximaltemperatur 30 min gehalten, sinkt die Masse weiter. Nach dem isothermen Haltesegment wurde ein Massenverlust von 0,718 % gegenüber dem Ausgangswert gemessen. Diese Ergebnisse lassen darauf schließen, dass die gebildeten Karbonate zumindest teilweise zersetzt werden. Die Karbonatbildung scheint jedoch unter diesen Versuchsbedingungen nicht vollständig reversibel zu sein, da nach dem Abkühlen in nahezu CO₂-freier Luft eine bleibende Massenzunahme von 0,502 % gegenüber dem Ausgangswert gemessen wurde.

BSCF5582

Das Material BSCF5582 bildet unter allen in dieser Arbeit untersuchten Auslagerungsbedingungen dichte Mischkarbonatschichten auf den Probenoberflächen. Die Untersuchungen mittels DTA sollen zeigen, ob diese starke Karbonatbildung zumindest teilweise reversibel ist.

Abb. 5.59 zeigt die normierte Massenverlustkurve in Abhängigkeit von der Temperatur für die Untersuchungen in 20 vol% CO₂ in Luft bei einer Maximaltemperatur von 600 °C. Bereits bei einer Maximaltemperatur von 600 °C ist die Karbonatbildung anhand von DTA-Messungen erkennbar. Wird die Probe in CO₂-haltiger Atmosphäre aufgeheizt, ist bis zu einer Temperatur von 510 °C ein Massenverlust zu beobachten. Eine weitere Temperaturerhöhung bewirkt einen starken Massenzuwachs. Beim Erreichen der Maximaltemperatur ist eine Massenzunahme von 0,772 % gegenüber dem Wert bei 510 °C zu verzeichnen. Wird die Probe 30 min bei 600 °C ausgelagert, steigt die Massenzunahme weiter an. Nach der Haltedauer wurde eine Massenzunahme von 1,040 % gegenüber dem Wert bei 510 °C gemessen. Die starke Massenzunahme ist auf die Reaktion des Materials mit CO₂ zurückzuführen. Nach dem Abkühlen der Probe auf 50 °C in CO₂-haltiger Atmosphäre wurde eine bleibende Massenzunahme von 0,894 % gegenüber dem Ausgangswert gemessen. Wird die Probe erneut in nahezu CO₂-freier Luft auf 600 °C aufgeheizt, tritt oberhalb von 465 °C eine Massenzunahme auf. Diese Massenzunahme ist auf den Einbau von Gittersauerstoff zurückzuführen. Während des isothermen Haltesegementes ist eine geringe Massenzunahme (0,021 %) zu beobachten. Auffällig ist, dass das Massesignal während des Kühlens in Luft nahezu konstant

verläuft. Nach dem Abkühlen wurde eine bleibende Massenzunahme von 0,946 % gegenüber dem Ausgangswert gemessen. Diese Ergebnisse lassen darauf schließen, dass unter diesen Versuchsbedingungen die Karbonatbildung nicht reversibel ist.

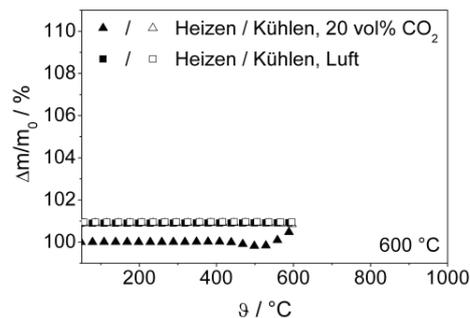


Abb. 5.59 Normierte Massenänderung des BSCF5582 in Abhängigkeit von der Temperatur für die Messung in 20 vol% CO₂ in Luft bis 600 °C

Wird die Maximaltemperatur auf 700 °C erhöht (Abb. 5.60), tritt wie bei dem Versuch bis 600 °C bis zu einer Temperatur von 510 °C ein Massenverlust infolge des Sauerstoffausbaus auf. Oberhalb von 510 °C ist eine starke Massenzunahme zu beobachten. Beim Erreichen der Maximaltemperatur wurde eine Massenzunahme von 1,291 % gegenüber dem Wert bei 510 °C gemessen. Nach 30-minütiger Auslagerung bei 700 °C ist die Massenzunahme auf 1,742 % gegenüber dem Wert bei 510 °C angestiegen. Wird die Probe anschließend in CO₂-haltiger Atmosphäre auf 50 °C abgekühlt, tritt eine weitere Massenzunahme auf. Gegenüber dem Ausgangswert ist eine bleibende Massenzunahme von 1,854 % gemessen worden. Während des erneuten Aufheizens in nahezu CO₂-freier Atmosphäre ist bei Temperaturen oberhalb von 465 °C eine leichte Massenzunahme zu beobachten. Dies ist auch hier auf den Einbau von Sauerstoff in das Perowskitgitter zurückzuführen. Während der isothermen Phase bei 700 °C ist ein weiterer Massenzuwachs von 0,077 % zu verzeichnen. Auch beim Abkühlen in Luft ist eine Massenzunahme zu beobachten. Nach dem Abkühlen wurde eine bleibende Massenzunahme von 2,125 % gegenüber dem Ausgangswert gemessen. Diese Ergebnisse lassen vermuten, dass die Karbonatbildung auch bei einer Maximaltemperatur von 700 °C nicht reversibel ist.

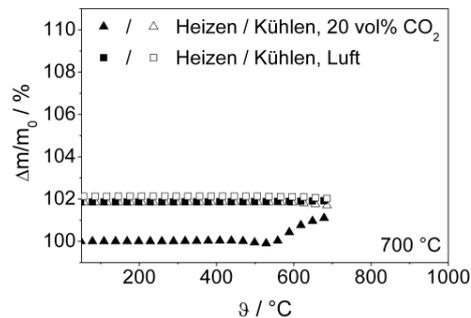


Abb. 5.60 Normierte Massenänderung des BSCF5582 in Abhängigkeit von der Temperatur für die Messung in 20 vol% CO₂ in Luft bis 700 °C

Wird die Maximaltemperatur auf 800 °C erhöht, ist die Reaktion des Perowskiten mit dem anwesenden CO₂ noch deutlicher erkennbar (Abb. 5.61). Wie auch bei den vorangegangenen Versuchen tritt oberhalb von 510 °C eine starke Massenzunahme auf. Beim Erreichen der Maximaltemperatur wurde eine Massenzunahme von 2,577 % gegenüber dem Wert bei 510 °C gemessen. Während der isothermen Haltedauer bei 800 °C steigt die Massenzunahme auf 5,954 % gegenüber dem Wert bei 510 °C an. Dies lässt darauf schließen, dass das Material deutlich mit dem CO₂ reagiert. Wird die Temperatur auf 50 °C in CO₂-haltiger Atmosphäre gesenkt, ist eine weitere Massenzunahme zu beobachten. Nach dem Abkühlen wurde eine bleibende Massenzunahme von 7,394 % gegenüber dem Ausgangswert gemessen. Wird die Probe erneut in nahezu CO₂-freier Atmosphäre aufgeheizt, tritt oberhalb von 590 °C ein Massenverlust auf. Dieser Massenverlust wird während der isothermen Phase des Versuches weiter verstärkt. Dies lässt darauf schließen, dass neben dem Sauerstoffausbau eine Zersetzung der Karbonate stattfindet. Während des Abkühlens in Luft ist bei Temperaturen oberhalb von 740 °C eine Massenabnahme und unterhalb von 740 °C eine leichte Massenzunahme zu beobachten. Die Massenabnahme ist vermutlich auf die beginnende Zersetzung der Karbonate zurückzuführen; die Massenaufnahme auf den Einbau von Sauerstoff in das Perowskitgitter. Nach dem Abkühlen wurde eine bleibende Massenzunahme von 4,662 % gegenüber dem Ausgangswert gemessen. Diese Ergebnisse zeigen, dass die Karbonatbildung zumindest teilweise reversibel zu sein scheint. Um gesicherte Aussagen bezüglich der Reversibilität der Karbonatbildung treffen zu können, sind jedoch Hochtemperaturröntgenstrukturanalysen unter den gleichen Versuchsbedingungen notwendig.

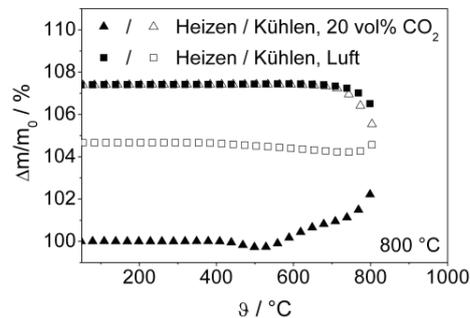


Abb. 5.61 Normierte Massenänderung des BSCF5582 in Abhängigkeit von der Temperatur für die Messung in 20 vol% CO₂ in Luft bis 800 °C

Die Reversibilität der Karbonatbildung wurde zusätzlich mittels Auslagerungsversuchen untersucht. Dazu wurden Proben in 20 vol% CO₂ in synthetischer Luft 200 h bei 800 °C ausgelagert. Anschließend wurde ein Teil der Proben weitere 200 h bei 800 °C in synthetischer Luft ausgelagert. In Abb. 5.62 sind die REM-Aufnahmen der Querschliffe der ausgelagerten Proben dargestellt.

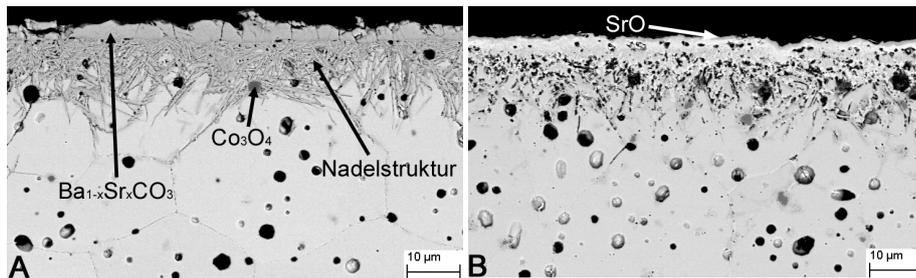


Abb. 5.62 REM-Aufnahmen der Querschliffe der in 20 vol% CO₂ in synthetischer Luft (A) und in 20 vol% CO₂ in synthetischer Luft und anschließend in synthetischer Luft (B) bei 800 °C ausgelagerten BSCF5582-Proben

Wie bereits erwähnt, bildet sich während der Auslagerung in CO₂-haltiger Atmosphäre eine dicke Karbonatschicht auf der Probenoberfläche. Unterhalb der Karbonatschicht ist eine Schicht nadelförmiger Strukturen zu finden. Wird eine bereits in CO₂ ausgelagerte Probe bei gleicher Temperatur und Verweilzeit in synthetischer Luft ausgelagert, wird die Karbonatschicht zerstört. Auf der Probenoberfläche sind mittels Rasterelektronenmikroskopie mit EDX-Analyse keine Karbonate nachweisbar. Allerdings hat sich eine etwa 1,0 μm dicke Schicht aus Strontiumoxid gebildet. Des Weiteren ist erkennbar, dass die Nadelstrukturen zerstört wurden. Das Grundmaterial hat sich jedoch nicht wieder vollständig zurückgebildet. Es liegt eine Schicht mit einer hohen Porosität vor. Anhand

dieser Ergebnisse konnten die mittels DTA gewonnenen Erkenntnisse über die Reversibilität der Karbonatbildung bestätigt werden.

Da die Versuche bis zu einer Maximaltemperatur von 800 °C gezeigt haben, dass die Karbonatbildung scheinbar reversibel ist, wurden weitere Untersuchungen bis 900 °C durchgeführt (Abb. 5.63).

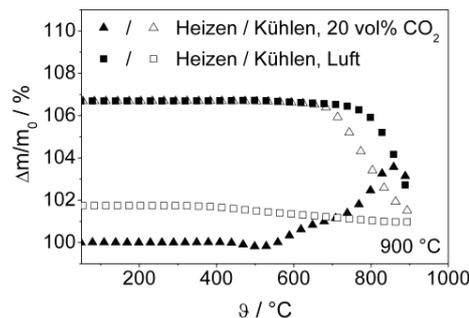


Abb. 5.63 Normierte Massenänderung des BSCF5582 in Abhängigkeit von der Temperatur für die Messung in 20 vol% CO₂ in Luft bis 900 °C

Wird das Material in CO₂-haltiger Atmosphäre aufgeheizt, ist unterhalb von 510 °C ein Massenverlust infolge des Sauerstoffausbaus zu beobachten. Zwischen 510 °C und 860 °C tritt ein Massenzuwachs von 3,762 % auf. Wird die Temperatur weiter erhöht, wird eine Massenabnahme von 0,829 % gegenüber dem Wert bei 860 °C gemessen. Während der isothermen Haltezeit bei 900 °C sinkt die Massenänderung um weitere 1,256 %. Wird das Material in CO₂-haltiger Atmosphäre abgekühlt, ist eine starke Massenzunahme zu beobachten. Dies ist vor allem auf eine erneute Karbonatbildung zurückzuführen. Nach dem Abkühlen wurde eine bleibende Massenzunahme von 6,686 % gegenüber dem Ausgangswert gemessen. Im Vergleich zu den Untersuchungen bis 800 °C ist dieser Wert geringer. Wird die Probe erneut in Luft auf 900 °C aufgeheizt, tritt oberhalb von 500 °C eine Massenabnahme auf. Beim Erreichen der Maximaltemperatur wurde eine Massenabnahme von 4,720 % gemessen. Während der isothermen Phase sinkt die Massenänderung um weitere 1,013 %. Dies lässt darauf schließen, dass die Karbonate zersetzt werden. Dennoch wurde eine bleibende Massenzunahme von 1,743 % nach dem Abkühlen in nahezu CO₂-freier Luft gemessen. Dieser Wert ist jedoch deutlich kleiner als die Werte, die bei den Versuchen bis 700 °C bzw. 800 °C gemessen wurden. Somit kann gesagt werden, dass die Bildung der Karbonate zumin-

dest teilweise reversibel ist, wenn die Regenerierungstemperatur entsprechend hoch gewählt wird.

Die Erhöhung des CO₂-Gehaltes auf 70 vol% in Luft bewirkt eine noch stärkere Korrosion des Materials. Dies spiegelt sich auch in den DTA-Messungen wider. In Abb. 5.64 sind die normierten Massenverlustkurven in Abhängigkeit von der Temperatur für die Untersuchungen in 70 vol% CO₂ in Luft und Maximaltemperaturen im Bereich 600 °C bis 800 °C dargestellt.

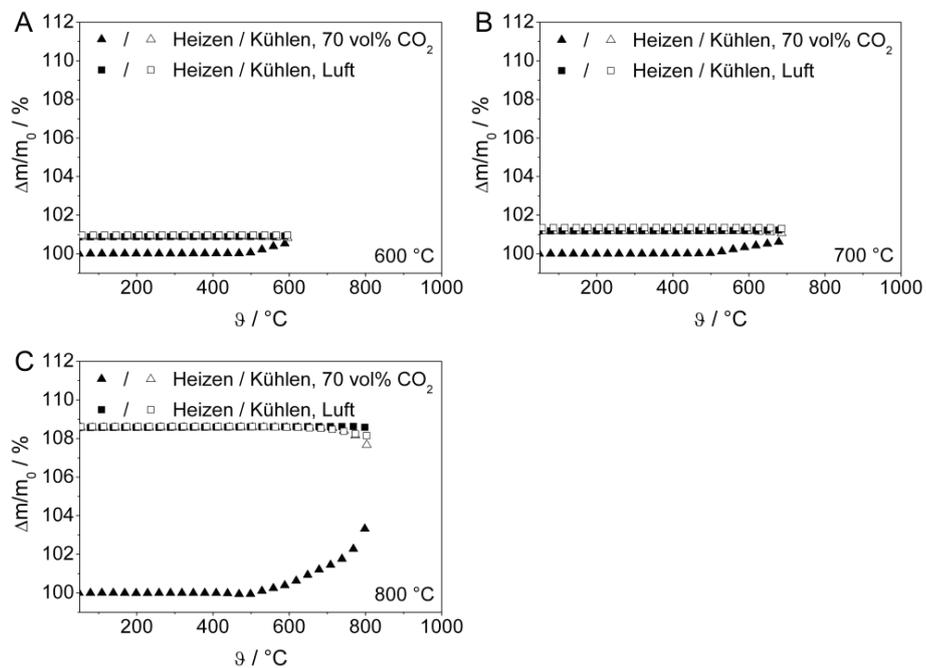


Abb. 5.64 Normierte Massenänderung des BSCF5582 in Abhängigkeit von der Temperatur für verschiedene Maximaltemperaturen für Messungen in 70 vol% CO₂ in Luft

Die Karbonatbildung ist bereits bei einer Maximaltemperatur von 600 °C (Abb. 5.64 A) anhand der normierten Massenverlustkurven deutlich erkennbar. Wird die Probe in CO₂-haltiger Atmosphäre aufgeheizt, ist bei Temperaturen oberhalb von 465 °C eine Massenzunahme zu beobachten. Auffällig ist, dass kein Massenverlust infolge des Ausbaus von Gittersauerstoff erkennbar ist. Beim Erreichen der Maximaltemperatur wurde eine Massenzunahme von 0,579 % gegenüber dem Ausgangswert gemessen. Während der 30-minütigen Auslagerung bei 600 °C stieg die Massenzunahme um

weitere 0,232 %. Dieser Massenzuwachs ist auf die Karbonatbildung zurückzuführen. Nach dem Abkühlen der Probe auf 50 °C in CO₂-haltiger Atmosphäre wurde eine bleibende Massenzunahme von 0,871 % gegenüber dem Ausgangswert gemessen. Wird die Probe erneut in nahezu CO₂-freier Luft auf 600 °C aufgeheizt, tritt oberhalb von 465 °C eine relativ kleine Massenzunahme auf. Diese Massenzunahme ist auf den Einbau von Gittersauerstoff zurückzuführen. Auch während des isothermen Haltesegementes ist eine geringe Massenzunahme (0,037 %) zu beobachten. Auffällig ist, dass während des Kühlens in Luft keine Massenänderung auftritt. Nach dem Abkühlen wurde eine bleibende Massenzunahme von 0,995 % gegenüber dem Ausgangswert gemessen. Diese Ergebnisse lassen darauf schließen, dass unter diesen Versuchsbedingungen die Karbonatbildung nicht reversibel ist.

Wird die Maximaltemperatur auf 700 °C erhöht (Abb. 5.64 B), tritt wie bei dem Versuch bis 600 °C oberhalb von 465 °C eine Massenzunahme auf. Auch unter diesen Versuchsbedingungen ist kein Massenverlust durch den Ausbau von Sauerstoff aus dem Perowskitgitter erkennbar. Beim Erreichen der Maximaltemperatur wurde eine Massenzunahme von 0,697 % gegenüber dem Ausgangswert gemessen. Während der 30-minütigen Auslagerung bei 700 °C steigt die Massenzunahme auf 1,030 %. Beim Abkühlen der Probe in CO₂-haltiger Atmosphäre tritt eine weitere Massenzunahme auf. Gegenüber dem Ausgangswert ist eine bleibende Massenzunahme von 1,178 % gemessen worden. Während des erneuten Aufheizens in nahezu CO₂-freier Luft ist bei Temperaturen oberhalb von 465 °C eine leichte Massenzunahme (0,059 %) zu beobachten. Dies ist auch hier auf den Einbau von Sauerstoff in das Perowskitgitter zurückzuführen. Während der isothermen Phase bei 700 °C wurde ein weiterer Massenzuwachs von 0,065 % registriert. Dieser Massenzuwachs stieg während des Kühlens um 0,057 %. Nach dem Abkühlen wurde eine bleibende Massenzunahme von 1,359 % gegenüber dem Ausgangswert gemessen. Diese Ergebnisse lassen darauf schließen, dass die Karbonatbildung auch bei einer Maximaltemperatur von 700 °C nicht reversibel ist.

Wird die Maximaltemperatur auf 800 °C erhöht, ist die Korrosion des Perowskiten besonders deutlich erkennbar (Abb. 5.64 C). Auch hier tritt bei Temperaturen oberhalb von 465 °C eine starke Massenzunahme auf. Beim Erreichen der Maximaltemperatur wurde eine Massenzunahme von 3,516 % gegenüber dem Wert bei 465 °C gemessen. Während der isothermen Haltedauer bei 800 °C steigt die Massenzunahme auf 7,733 % gegenüber dem Ausgangswert an. Bei dieser Temperatur ist die Reaktion des Perowskiten mit dem CO₂ sehr stark ausgeprägt. Wird die Temperatur auf 50 °C in CO₂-halti-

ger Atmosphäre gesenkt, ist eine weitere Massenzunahme zu beobachten. Nach dem Abkühlen wurde eine bleibende Massenzunahme von 8,556 % gegenüber dem Ausgangswert gemessen. Wird die Probe erneut in nahezu CO₂-freier Luft aufgeheizt, tritt keine Massenänderung auf. Während des isothermen Haltesegementes wurde ein Massenverlust von 0,428 % registriert. Allerdings trat beim Abkühlen auf 50 °C eine Massenzunahme von 0,467 % auf. Nach dem Abkühlen wurde eine bleibende Massenzunahme von 8,608 % gegenüber dem Ausgangswert gemessen. Diese Ergebnisse zeigen, dass die Karbonatbildung unter diesen Versuchsbedingungen nicht reversibel ist.

Die Versuche hinsichtlich der Tendenz zur Reaktion des Membranmaterials mit CO₂ und die Reversibilität der Karbonatbildung haben gezeigt, dass die Bildung von Karbonaten für das Material LSCF2828 mittels DTA nicht nachweisbar ist. Die möglicherweise innerhalb der kurzen Versuchszeiten gebildeten Karbonatmengen liegen unterhalb der Nachweisgrenze. Dagegen konnte für das Material LBCF3728 die Bildung von Karbonaten bei Maximaltemperaturen von 700 °C und 800 °C sowie einem CO₂-Gehalt von 70 vol% in Luft nachgewiesen werden. Die Reaktion scheint jedoch unter den hier verwendeten Versuchsbedingungen nicht reversibel zu sein. Dennoch kann gesagt werden, dass die Karbonatbildung durch die Erhöhung der Maximaltemperatur merklich verstärkt wird. Am deutlichsten ist die Karbonatbildung bei den Materialien BSCF3728 und BSCF5582 mittels DTA zu sehen. Hier konnte die Karbonatbildung bereits bei einem CO₂-Gehalt von 20 vol% in Luft gezeigt werden. Auch hier nimmt die Menge an gebildetem Karbonat mit steigender Maximaltemperatur zu. Dies spiegelt sich in den größeren Massenzunahmen wider. Weiterhin konnte gezeigt werden, dass die Karbonatbildung bei gleicher Maximaltemperatur aber höherem CO₂-Gehalt deutlich zunimmt. Die Reversibilität der Karbonatbildung ist jedoch nur bei dem Material BSCF5582 unter bestimmten Voraussetzungen gegeben. Zusätzliche Auslagerungsversuche haben gezeigt, dass zwar die Karbonate bei einer erneuten Auslagerung in CO₂-freier Atmosphäre (synthetische Luft) zerstört werden, aber dennoch Sekundärphasen in Form von Strontiumoxid auf der Probenoberfläche zu finden sind.

5.7.3 Einfluss von Wasserdampf und des CO₂-Gehaltes auf die Korrosionsbeständigkeit

Die Korrosionsbeständigkeit der Membranmaterialien wurde auch in wasserdampf- und CO₂-haltiger Atmosphäre bei 800 °C untersucht. Dazu wurden Auslagerungsversuche in 20 vol% Wasserdampf in synthetischer Luft, in 20 vol% Wasserdampf in 20 vol% CO₂ in synthetischer Luft und in 20 vol% Wasserdampf in 70 vol% CO₂ in synthetischer Luft durchgeführt (Tab. 4.2, S. 48).

Auffällig war bei diesen Untersuchungen, dass die Membranmaterialien mit dem Glasprobenträger reagieren, wenn Wasserdampf anwesend ist. Die Probenunterseite, das heißt die Probenoberfläche, die mit dem Glasprobenträger in Kontakt stand, weist eine Reaktionsschicht auf. Hier wurden Silikate gebildet. Die entsprechenden EDX-Analysen sind beispielhaft im Anhang K (S. 203 ff.) zu finden.

Auslagerung in 20 vol% Wasserdampf in synthetischer Luft

Die Auslagerungsversuche haben gezeigt, dass alle untersuchten Materialien mit Ausnahme der Materialien BSCF3728 und BSCF5582 in wasserdampfhaltiger Atmosphäre bei 800 °C nach 200 h keine Korrosionserscheinungen aufweisen.

In Abb. 5.65 sind die REM-Aufnahmen der Querschliffe der ausgelagerten BSCF3728- und BSCF5582-Probe dargestellt.

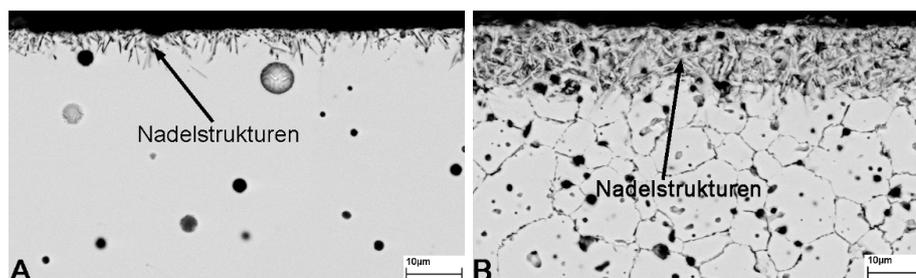


Abb. 5.65 REM-Aufnahmen der Querschliffe der in 20 vol% Wasserdampf in synthetischer Luft bei 800 °C ausgelagerten BSCF3728- (A) und BSCF5582-Probe (B)

An der Probenoberfläche, die keinen Kontakt zum Glasprobenträger hatte, haben sich bei beiden Materialien Nadelstrukturen gebildet. Diese Nadelstrukturen bestehen aus komplexen Oxiden, die die Elemente des Grundmaterials aufweisen. Eine exakte Analyse der kristallografischen Struktur war auch hier nicht möglich aufgrund der geringen Größe. Die Schicht hat bei dem Material BSCF3728 eine Dicke von 9,2 µm

(Abb. 5.65 A). Wird der Bariumgehalt auf 50 mol% erhöht und der Eisengehalt auf 20 mol% gesenkt (BSCF5582), ist die Schicht aus Nadelstrukturen 13,2 μm dick (Abb. 5.65 B). Somit scheint die Schichtdicke von der chemischen Zusammensetzung des Perowskiten abhängig zu sein. Die Nadelstrukturen traten bereits bei der Auslagerung in trockener CO_2 -haltiger Atmosphäre auf. Dies lässt den Schluss zu, dass die Bildung der Nadelstrukturen sowohl auf die thermische Beanspruchung der Materialien während der Auslagerung als auch auf den Einfluss des umgebenden Mediums zurückzuführen ist. Auf den Oberflächen der Proben konnten keine weiteren Sekundärphasen identifiziert werden.

Auslagerung in 20 vol% Wasserdampf in 20 vol% CO_2 in synthetischer Luft

Die Versuche haben gezeigt, dass die Materialien der Reihe $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{0,2}\text{Fe}_{0,8}\text{O}_{3-\delta}$ sowie die A-Seiten-unterstöchiometrischen Perowskite in 20 vol% Wasserdampf in 20 vol% CO_2 in synthetischer Luft nach einer 200-stündigen Auslagerung bei 800 °C keine Korrosionserscheinungen aufweisen. Dagegen zeigen die Materialien der Reihen $\text{A}'_{0,3}\text{A}''_{0,7}\text{Co}_{0,2}\text{Fe}_{0,8}\text{O}_{3-\delta}$ und $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{3-\delta}$ zum Teil sehr deutliche Korrosion. Unter den hier betrachteten Versuchsbedingungen weist das Material LBCF3728 nur stellenweise Korrosion auf. Abb. 5.66 zeigt REM-Aufnahmen des Querbruchs der ausgelagerten Probe.

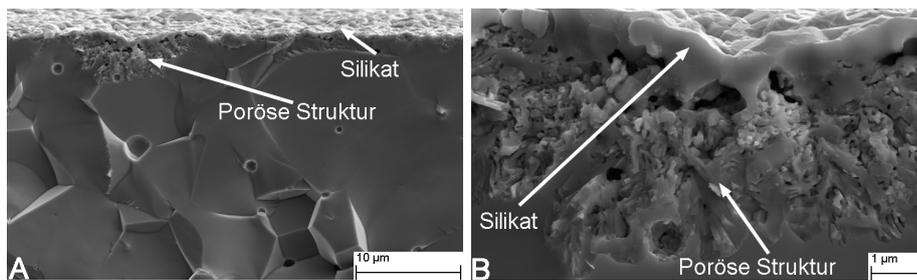


Abb. 5.66 REM-Aufnahmen des Querbruchs der in 20 vol% Wasserdampf in 20 vol% CO_2 in synthetischer Luft bei 800 °C ausgelagerten LBCF3728-Probe

In der Nähe der Probenoberfläche werden stellenweise poröse Strukturen gebildet, die aus komplexen Oxiden bestehen. Diese Strukturen ragen bis zu 4,1 μm in das Grundmaterial hinein. Solche porösen Strukturen wurden auch bei der Auslagerung in 70 vol% CO_2 in synthetischer Luft bei gleicher Auslagerungstemperatur und Auslage-

rungsdauer festgestellt. Daher wird angenommen, dass diese auf die thermische Beanspruchung zurückzuführen sind und damit nicht zwangsläufig infolge der Reaktion mit dem umgebenden Medium gebildet werden. Wird zusätzlich Wasserdampf in das umgebende Medium eingebracht, bildet sich wie bereits erwähnt eine dünne Silikatschicht auf der Probenoberfläche. Auffällig ist, dass sich die Silikate auch auf der Probenoberfläche bilden, die keinen Kontakt zum Glasprobenträger hatte. Karbonate konnten auf der Probenoberfläche nicht identifiziert werden.

Das Material BSCF3728, das sich im Vergleich zu dem Material LBCF3728 hinsichtlich der A-Seiten-Elemente unterscheidet, zeigt unter den gleichen Versuchsbedingungen deutlichere Korrosionserscheinungen. In Abb. 5.67 ist die REM-Aufnahme des Querbruchs der ausgelagerten Probe dargestellt.

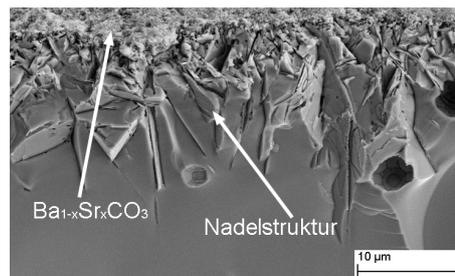


Abb. 5.67 REM-Aufnahme des Querbruchs der in 20 vol% Wasserdampf in 20 vol% CO₂ in synthetischer Luft bei 800 °C ausgelagerten BSCF3728-Probe

An der Probenoberfläche haben sich wie auch bei den Versuchen in trockener Atmosphäre Mischkarbonate gebildet. Die Karbonatbildung ist jedoch unter diesen Versuchsbedingungen noch nicht so weit vorgeschritten, dass sich eine dichte Schicht auf der Probenoberfläche gebildet hat. Unterhalb der Karbonate treten Nadelstrukturen aus komplexen Oxiden auf, die bis zu 17,8 µm in das Grundmaterial hineinragen. Da diese Nadelstrukturen auch bei den Auslagerungsversuchen in trockener Atmosphäre unter sonst gleichen Versuchsbedingungen auftraten, ist zu vermuten, dass die Bildung dieser Strukturen nicht zwangsläufig auf das umgebende Medium zurückzuführen ist, sondern auch auf die thermische Beanspruchung während der Auslagerung. Auffällig ist jedoch, dass bei Anwesenheit von Wasserdampf die Nadelstrukturen sehr weit in das Grundmaterial hineinragen. Somit scheint der Wasserdampf die Bildung der Nadelstrukturen zu begünstigen.

Das Material BSCF5582 zeigt wie auch bei den Versuchen in trockener Atmosphäre sehr starke Korrosionserscheinungen. In Abb. 5.68 sind REM-Aufnahmen des Querbruchs der ausgelagerten Probe dargestellt. Wie auch bei den Auslagerungsversuchen in trockener Atmosphäre hat sich eine Mischkarbonatschicht auf der Probenoberfläche gebildet. Diese Schicht ist gegenüber der Schichtdicke in trockener Atmosphäre 1,4-mal so dick ($6,7 \mu\text{m}$). Unterhalb der Karbonatschicht sind erneut Nadelstrukturen aus komplexen Oxiden zu finden. Die Nadelstrukturen reichen bis zu $44,9 \mu\text{m}$ in das Innere des Grundmaterials hinein. Auch hier scheint der Wasserdampf die Bildung dieser Strukturen zu unterstützen. Gegenüber der Auslagerung in trockener Atmosphäre bei gleichem CO_2 -Gehalt in synthetischer Luft hat sich die Schichtdicke mehr als verdoppelt. Auffällig ist hier, dass sich auf der Karbonatschicht eine ca. $1,1 \mu\text{m}$ dicke Schicht aus Silikaten gebildet hat. Da die Silikatschicht die oberste Schicht ist, ist anzunehmen, dass sich zu Beginn der Auslagerung nur die Karbonatschicht und die Nadelstrukturen ausbilden.

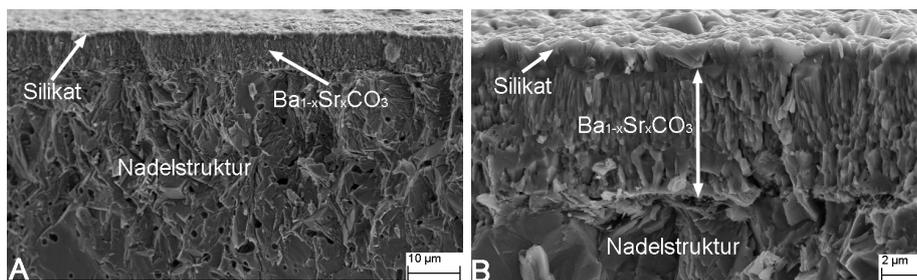


Abb. 5.68 REM-Aufnahmen des Querbruchs der in 20 vol% Wasserdampf in 20 vol% CO_2 in synthetischer Luft bei $800 \text{ }^\circ\text{C}$ ausgelagerten BSCF5582-Probe

Auslagerung in 20 vol% Wasserdampf in 70 vol% CO_2 in synthetischer Luft

Aus den Untersuchungen zur Korrosionsbeständigkeit in 20 vol% Wasserdampf in 70 vol% CO_2 in synthetischer Luft bei $800 \text{ }^\circ\text{C}$ über 200 h geht hervor, dass die Materialien der Reihe $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{0,2}\text{Fe}_{0,8}\text{O}_{3-\delta}$ nach 200 h keine Korrosionserscheinungen zeigen. Auffällig ist, dass das Material LSCF2828 keine Korrosionserscheinungen aufweist. Dieses Material korrodiert in trockener Atmosphäre bei einem CO_2 -Gehalt von 70 vol% bei Auslagerungstemperaturen von $600 \text{ }^\circ\text{C}$ bis $800 \text{ }^\circ\text{C}$. Die A-Seiten-unterstöchiometrischen Materialien sind ebenfalls mindestens 200 h in dieser aggressiven Atmosphäre stabil.

Die Materialpaarungen $A'_{0,3}A''_{0,7}Co_{0,2}Fe_{0,8}O_{3-\delta}$ und $Ba_{1-x}Sr_xCo_{1-y}Fe_yO_{3-\delta}$ weisen dagegen zum Teil sehr deutliche Korrosionserscheinungen nach der 200-stündigen Auslagerung auf. Abb. 5.69 zeigt die REM-Aufnahmen des Querbruchs der ausgelagerten LBCF3728-Probe. Unterhalb der Probenoberfläche bilden sich auch unter diesen Versuchsbedingungen stellenweise poröse Strukturen aus komplexen Oxiden. Diese Strukturen ragen bis zu $5,8\ \mu\text{m}$ in das Grundmaterial hinein. Auch hier wird angenommen, dass die Bildung der porösen Strukturen auch auf die thermische Beanspruchung zurückzuführen ist und damit nicht zwangsläufig infolge der Reaktion mit dem umgebenden Medium gebildet werden. Auf der Probenoberfläche sind ebenfalls Silikate zu finden. Karbonate konnten mittels EDX-Analyse nicht detektiert werden. Auffällig ist, dass die porösen Strukturen im Vergleich zu den Versuchen in trockener Atmosphäre weniger tief in das Grundmaterial hineinragen. Daher scheint der Wasserdampf die Bildung der porösen Strukturen unter diesen Versuchsbedingungen nicht zu begünstigen.

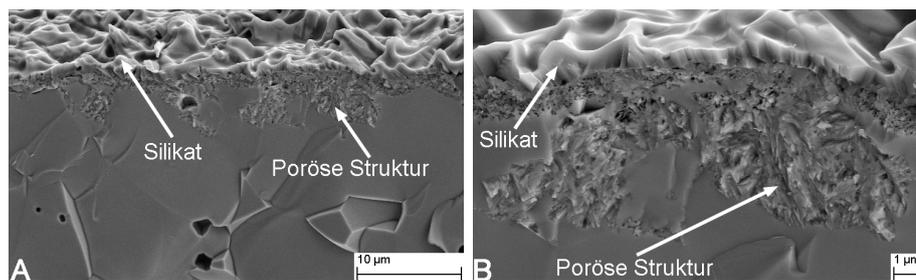


Abb. 5.69 REM-Aufnahmen des Querbruchs der in 20 vol% Wasserdampf in 70 vol% CO_2 in synthetischer Luft bei $800\ ^\circ\text{C}$ ausgelagerten LBCF3728-Probe

Das Material BSCF3728 zeigt unter den gleichen Versuchsbedingungen deutlichere Korrosionserscheinungen als das Material LBCF3728. In Abb. 5.70 sind die REM-Aufnahmen des Querbruchs der ausgelagerten Probe dargestellt. Auf der Probenoberfläche sind wider Erwarten keine Karbonate detektierbar. Dies ist möglicherweise darauf zurückzuführen, dass die Silikate auf der Oberfläche schneller gebildet werden und stabiler sind als Karbonate. Unter trockenen Versuchsbedingungen war beim gleichen CO_2 -Gehalt in synthetischer Luft eine $2,6\ \mu\text{m}$ dicke Mischkarbonatschicht auf der Probenoberfläche detektiert worden. In Oberflächennähe werden jedoch Nadelstrukturen aus komplexen Oxiden gebildet, die bis zu $17,4\ \mu\text{m}$ in das Grundmaterial hineinragen. Wie bereits erwähnt, treten die Nadelstrukturen sowohl in feuchter als auch trockener Atmosphäre auf. Daher wird auch hier angenommen, dass die Bildung dieser

Strukturen nicht zwangsläufig infolge der Reaktion mit dem umgebenden Medium auftritt, sondern auch eine Folge der thermischen Beanspruchung ist. Auffällig ist, dass bei diesen Versuchsbedingungen die Nadelstrukturen weniger tief in das Grundmaterial hineinragen im Vergleich zu den Ergebnissen, die in trockener Atmosphäre erzielt wurden. Somit scheint der Wasserdampf die Bildung der Nadelstrukturen nicht zu begünstigen.

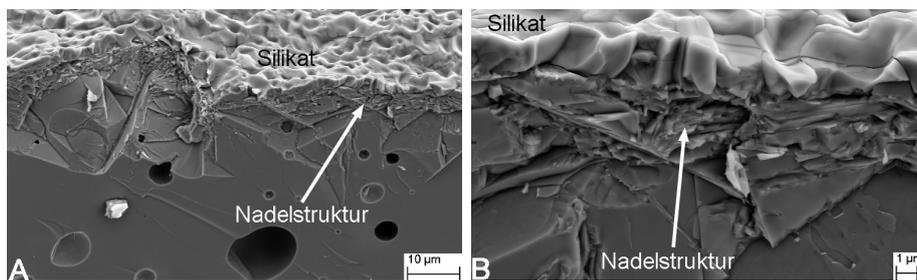


Abb. 5.70 REM-Aufnahme des Querbruchs der in 20 vol% Wasserdampf in 70 vol% CO₂ in synthetischer Luft bei 800 °C ausgelagerten BSCF3728-Probe

Wird der Bariumgehalt in BSCF3728 auf 50 mol% erhöht und der Eisengehalt auf 20 mol% gesenkt (BSCF5582), sind wesentlich stärkere Korrosionserscheinungen feststellbar. Abb. 5.71 zeigt die REM-Aufnahmen des Querbruchs der ausgelagerten Probe.

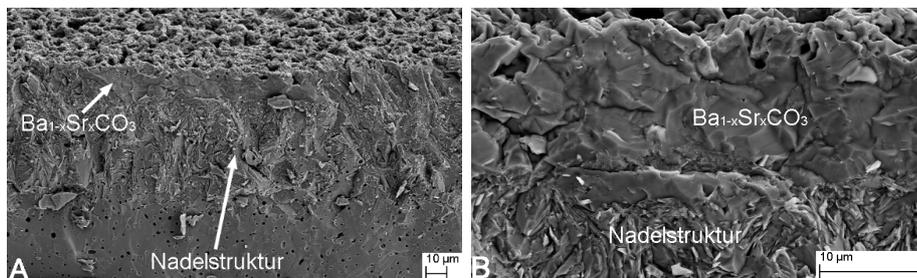


Abb. 5.71 REM-Aufnahme des Querbruchs der in 20 vol% Wasserdampf in 70 vol% CO₂ in synthetischer Luft bei 800 °C ausgelagerten BSCF5582-Probe

Wie auch bei den Auslagerungsversuchen in trockener Atmosphäre sowie in feuchter Atmosphäre und 20 vol% CO₂ in synthetischer Luft hat sich eine Mischkarbonatschicht auf der Probenoberfläche gebildet. Diese Schicht ist gegenüber der Schichtdicke in trockener Atmosphäre nahezu doppelt so dick (14,3 µm). Der Wasserdampf scheint die Bildung der Karbonate zu begünstigen. Unterhalb der Karbonatschicht sind erneut Nadelstrukturen aus komplexen Oxiden zu finden. Diese reichen bis zu 57,4 µm in das

Innere des Grundmaterials hinein. Werden die Schichtdicken der Versuche in feuchter und trockener Atmosphäre verglichen, ist erkennbar, dass der Wasserdampf die Bildung der Nadelstrukturen stark unterstützt. Im Gegensatz zu den Versuchen in feuchter Atmosphäre und einem CO₂-Gehalt von 20 vol% in synthetischer Luft sind auf der Probenoberfläche keine Silikate detektiert worden.

Zusammenfassend kann gesagt werden, dass die Korrosionserscheinungen mit zunehmender Aggressivität des umgebenden Mediums zunehmen. Wasserdampf allein bewirkt nur bei den Materialien BSCF3728 und BSCF5582 Korrosion. Wird dem umgebenden Medium CO₂ zugesetzt, sind mehr oder weniger dicke Schichten bestehend aus Mischkarbonaten auf der Probenoberfläche der Materialien LBCF3728, BSCF3728 und BSCF5582 zu finden. Die Anwesenheit von Wasserdampf scheint die Korrosion des Materials LBCF3728 kaum zu begünstigen. Ähnliche Ergebnisse wurden für das Material BSCF3728 erzielt. Wird das Material BSCF5582 betrachtet, ist anhand der erwähnten Korrosionserscheinungen erkennbar, dass die Anwesenheit von Wasserdampf die Korrosion des Materials verstärkt. Mit steigendem CO₂-Gehalt im umgebenden Medium nimmt auch die Korrosion zu. Sind sowohl CO₂ als auch Wasserdampf anwesend, korrodiert das Material besonders stark. Die Versuche in feuchter CO₂-haltiger Atmosphäre haben gezeigt, dass mit steigendem CO₂-Gehalt die Schichtdicke der Mischkarbonatschichten sowie die der Nadelstrukturen deutlich zunimmt.

6 Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit wurden verschiedene perowskitische Membranmaterialien für die Sauerstoffbereitstellung fossil gefeuerter Kraftwerksprozesse hinsichtlich ihrer thermochemischen Eigenschaften charakterisiert. Hierbei wurden Parameter wie die chemische Zusammensetzung, die Stöchiometrie der A- und B-Seite sowie die Unterstöchiometrie der A-Seite systematisch variiert. Die pulverförmigen Materialien wurden zu membranähnlichen Proben verpresst und zur mechanischen Verfestigung gesintert.

Die theoretischen Betrachtungen hinsichtlich der Bildung der perowskitischen Struktur sowie deren Stabilität haben gezeigt, dass die hier verwendeten Materialien keine ideale kubische Perowskitstruktur ausbilden. Dies ist vor allem auf die Größe der A-Seitenkationen zurückzuführen. Die Ionenradien der verwendeten A-Seiten-Elemente sind zu groß, um die ideale kubische Struktur ausbilden zu können, und bewirken dadurch eine Gitterverzerrung. Die Röntgenstrukturanalyse der hergestellten Perowskite hat jedoch gezeigt, dass einige Materialien bei Raumtemperatur eine kubische Struktur aufweisen. Daher können die empirischen Ansätze zur Beurteilung der Stabilität der idealen Perowskitstruktur nur als Anhaltswerte gesehen werden.

Die Gastrennung erfolgt bei perowskitischen Materialien über die Sauerstoffleerstellen-diffusion. Daher ist es erforderlich, gasdichte Membranen herzustellen. Die Bedingungen, unter denen die Membranmaterialien gesintert werden sollten, sind material-spezifisch. Die systematischen Untersuchungen zum Sinterverhalten der Materialien $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{0,2}\text{Fe}_{0,8}\text{O}_{3-\delta}$ haben gezeigt, dass diese Materialeigenschaft sehr stark von der Stöchiometrie der A-Seite des Perowskiten abhängig ist. Es konnte jedoch keine Korrelation zwischen Lanthangehalt und Sintertemperatur und Sinterhaltezeit abgeleitet werden. Die Versuche haben jedoch gezeigt, dass der Einfluss der Sintertemperatur auf die erzielbare Probendichte deutlich größer ist als der Einfluss der Sinterhaltezeit. Diese Ergebnisse bestätigen die in der Literatur angegebenen Zusammenhänge.

Eine weitere wichtige Materialeigenschaft ist die Sauerstoffstöchiometrie bzw. die Änderung der Sauerstoffunterstöchiometrie. Die in dieser Arbeit verwendeten Perowskite weisen auch bei Raumtemperatur teilweise eine Sauerstoffunterstöchiometrie auf.

Daher wurde nach einer geeigneten Methode gesucht, die Sauerstoffunterstöchiometrie bei Raumtemperatur zu bestimmen. Mittels Iodometrie und Heißgasextraktion im Heliumstrom konnte die Sauerstoffstöchiometrie nicht exakt bestimmt werden. Die thermische Zersetzung in reduzierender Atmosphäre ist dagegen vielversprechend. Dennoch gestaltete sich die Zersetzung teilweise schwierig. Eine vollständige Zersetzung in 4 vol% H₂ in Argon war nur bei dem Material Ba_{0,5}Sr_{0,5}Co_{0,8}Fe_{0,2}O_{3-δ} möglich. Auffällig war, dass sich die mithilfe der verschiedenen Methoden ermittelten Sauerstoffstöchiometrien zum Teil sehr stark unterschieden, obwohl die Vorbehandlung der Proben stets identisch war.

Die Änderung der Sauerstoffunterstöchiometrie wurde in Abhängigkeit von der Temperatur und des Sauerstoffgehaltes im umgebenden Medium mittels Thermogravimetrie ermittelt. Die Versuche haben gezeigt, dass die chemische Zusammensetzung einen signifikanten Einfluss auf die Änderung der Sauerstoffunterstöchiometrie hat. Der Lanthangehalt der Materialien La_{1-x}Sr_xCo_{0,2}Fe_{0,8}O_{3-δ} beeinflusst sowohl die Temperatur, bei der der Ausbau von Gittersauerstoff beginnt, als auch den Betrag des Sauerstoffausbaus. Weiterhin konnte gezeigt werden, dass die Dotierung des Materials La_{0,3}Sr_{0,7}Co_{0,2}Fe_{0,8}O_{3-δ} mit Barium anstelle von Strontium einen höheren Sauerstoffausbau bewirkt. Auch die Variation der Stöchiometrie der B-Seite der Perowskite hat gezeigt, dass der Einfluss der Stöchiometrie der B-Seite signifikant ist. Auffällig war, dass die A-Seiten-Unterstöchiometrie kaum Einfluss auf die Änderung der Sauerstoffunterstöchiometrie hat. Bei allen untersuchten Materialien konnte festgestellt werden, dass eine Reduzierung des Sauerstoffgehaltes im umgebenden Medium einen höheren Sauerstoffausbau und damit eine größere Änderung der Sauerstoffunterstöchiometrie bewirkt.

Das thermochemische Ausdehnungsverhalten der perowskitischen Membranmaterialien wurde ebenfalls systematisch untersucht. Die Versuche haben gezeigt, dass die thermochemische Ausdehnung ebenfalls stark von der Stöchiometrie des jeweiligen Perowskiten abhängig ist. Die chemische Dehnung infolge des Sauerstoffausbaus aus dem Perowskitgitter ist entgegen der Erwartung nur bei hohen Sauerstoffgehalten deutlich erkennbar. Auf Grundlage der Ergebnisse zu den systematischen Untersuchungen der Sauerstoffunterstöchiometrieänderung war zu erwarten, dass die Ausdehnungskoeffizienten, die bei geringen Sauerstoffgehalten im umgebenden Medium gemessen wurden,

größer sind als die in höheren Sauerstoffgehalten gemessenen Werte. Die hier untersuchten Perowskite weisen zum Teil sehr große Ausdehnungskoeffizienten von $> 20 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ auf, was beim Fügen der Membranen mit peripheren Anlagenteilen im Kraftwerk zu mechanischen Spannungen führen kann.

Für den praktischen Einsatz der Perowskite als Gastrennmembran im Kraftwerk ist die thermochemische Beständigkeit, das heißt das Korrosionsverhalten, besonders wichtig. Im Kraftwerk können die Membranmodule aggressiven Gasen wie Mischungen, die CO_2 und Wasserdampf enthalten, ausgesetzt sein. Die Untersuchungen unter kraftwerksrelevanten Bedingungen haben gezeigt, dass die Materialien der Reihe $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{0,2}\text{Fe}_{0,8}\text{O}_{3-\delta}$ weitestgehend in CO_2 - und wasserdampfhaltiger Atmosphäre mindestens 200 h stabil sind. Die Materialien $\text{La}_{0,3}\text{Ba}_{0,7}\text{Co}_{0,2}\text{Fe}_{0,8}\text{O}_{3-\delta}$ und $\text{Ba}_{0,3}\text{Sr}_{0,7}\text{Co}_{0,2}\text{Fe}_{0,8}\text{O}_{3-\delta}$ sind bei geringen CO_2 -Gehalten und moderaten Temperaturen mindestens 200 h stabil. Wird der CO_2 -Gehalt im umgebenden Medium erhöht, treten Korrosionserscheinungen auf. Wird zusätzlich Wasserdampf in das System eingebracht, wird die Korrosion der Materialien teilweise verstärkt. Besonders instabil ist das Material $\text{Ba}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{Co}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$. Dieses Material korrodiert bereits bei geringen CO_2 -Gehalten und auch in feuchter Luft. Dennoch sind solche Perowskite für die Anwendung in Kraftwerken geeignet, wenn die Prozessführung entsprechend den Materialien angepasst wird.

Literaturverzeichnis

- [AAR05] AARON, D., TSOURIS, C.: Separation of CO₂ from flue gas: A review, *Separation Science and Technology* 40 (2005), S. 321 – 348
- [ARA86] ARAI, H., YAMADA, T., EGUCHI, K., SEIYAMA, T.: Catalytic combustion of methane over various perovskite-type oxides, *Applied Catalysis* 26 (1986), S. 265 – 276
- [BAI94] BAIKER, A., MARTI, P.E., KEUSCH, P., FRITSCH, E., RELLER, A.: Influence of the A-site cation in ACoO₃ (A = La, Pr, Nd, Gd) perovskite-type oxides on catalytic activity for methane combustion, *Journal of Catalysis* 146 (1994), S. 268 – 276
- [BAL95] BALACHANDRAN, U., DUSEK, J.T., MIEVILLE, R.L., POEPEL, R.B., KLEEFISCH, M.S., PEI, S., KOBYLINSKI, T.P., UDOVICH, C.A., BOSE, A.C.: Dense ceramic membranes for partial oxidation of methane to syngas, *Applied Catalysis A: General* 133 (1995), S. 19 – 29
- [BEN99] BENSON, S.J., WALLER, D., KILNER, J.A.: Degradation of La_{0.6}Sr_{0.4}Fe_{0.8}Co_{0.2}O_{3-δ} in carbon dioxide and water atmosphere, *Journal of the Electrochemical Society* 146 (1999), S. 1305 – 1309
- [BOU06] BOUWMEESTER, H.J.M., MCINTOSH, S., VENDE, J.F., HAIJE, W.G., BLANK, D.H.A.: Structure and oxygen stoichiometry of SrCo_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-δ} and Ba_{0.5}Sr_{0.5}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-δ}, *Solid State Ionics* 177 (2006), S. 1737 – 742
- [BUC06] BUCHER, E., SITTE, W., CARAMAN, G.B., CHEREPANOV, V.A., AKSENOVA, T.V., ANANYEV, M.V.: Defect equilibria and partial molar properties of (La,Sr)(Co,Fe)O_{3-δ}, *Solid State Ionics* 177 (2006), S. 3109 – 3115
- [BUC08] BUCHER, E., EGGER, A., RIED, P., SITTE, W., HOLTAPPELS, P.: Oxygen nonstoichiometry and exchange kinetics of Ba_{0.5}Sr_{0.5}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-δ}, *Solid State Ionics* 179 (2008), S. 1023 – 1035
- [CEN05] CHEN, C., YI, J., FENG, S., ZUO, Y., LIU, W.: Oxygen permeability and stability of Sr_{0.95}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-δ} in a CO₂- and H₂O-containing atmosphere, *Chemistry of Materials* 17 (2005), S. 5856 – 5861
- [CHE98] CHE, S., SAKURAI, O., SHINOZAKI, K., MIZUTANI, N.: Particle structure control through intraparticle reactions by spray pyrolysis, *Journal of Aerosol Science* 29 (1998), S. 271 – 278
- [CHG08] CHENG, M., YAN, A., LIU, B., DONG, Y., TIAN, Z., WANG, D.: A temperature programmed desorption investigation on the interaction of Ba_{0.5}Sr_{0.5}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-δ} perovskite oxides with CO₂ in the absence and presence of H₂O and O₂, *Applied Catalysis B: Environmental* 80 (2008), S. 24 – 31

- [CHN02] CHEN, N., YE, C., YANG, J., YAO, L.: Regularities of formation and lattice distortion of perovskite-type compounds, *Chinese Science Bulletin* 47 (2002), S. 458 – 460
- [CHN04] CHEN, N., LU, W., YANG, J., LI, G.: *Support vector machine in chemistry*, World Scientific, 2004
- [CON89] CONDER, K., RUSIECKI, S., KALDIS, E.: High accuracy volumetric determination of oxygen in Y-Ba-Cu-O superconductors: $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.5+x}$, *Materials Research Bulletin* 24 (1989), S. 581 – 587
- [COO09] COORETEC: Initiative des Bundesministeriums für Wirtschaft und Technologie (BMWi), <http://www.cooretec.de/home>, 19.11.2009
- [DAM89] DAMEWOOD, J.R. Jr., KUMPF, R.A., MÜHLBAUER, W.C.F.: Interaction of carbon dioxide and water investigated by a combination of ab initio and SOLDRI-MM2 techniques, *The Journal of Physical Chemistry* 93 (1989), S. 7640 – 7644
- [DAV05] DAVISON, O., METZ, B.: Carbon dioxide capture and storage, Special Report, Intergovernmental Panel on Climate Change (IPCC), 2005
- [DRI01] DRIOLI, E., ROMANO, M.: Progress and new perspectives on integrated membrane operations for sustainable industrial growth, *Industrial & Engineering Chemistry Research* 40 (2001), S. 1277 – 1300
- [ELB95] EL BAYDI, M., TIWARI, S.K., SINGH, R.N., REHSPRINGER, J.-L., CHARTIER, P., KOENIG, J.F., POILLERAT, G.: High specific surface area nickel mixed oxide powders LaNiO_3 (perovskite) and NiCo_2O_4 (spinel) via sol-gel type routes for oxygen electrocatalysis in alkaline media, *Journal of Solid State Chemistry* 116 (1995), S. 157 – 169
- [FAV07] FAVRE, E.: Carbon dioxide recovery from post-combustion processes: Can gas permeation membranes compete with absorption?, *Journal of Membrane Science* 294 (2007), S. 50 – 59
- [FIE92] FIERRO, J.L.G.: Composition and structure of perovskite surfaces, Chapter 9 in *Properties and Applications of Perovskite-type Oxides*, (TEJUCA, L.G. and FIERRO, J.L.G.), CRC Press, 1992, S. 195 – 214
- [FTI00] FTIKOS, CH., KOSTOGLLOUDIS, G.CH.: Crystal structure, thermal expansion and electrical conductivity of $\text{Pr}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$ ($0 \leq x \leq 0.5$), *Solid State Ionics* 135 (2000), S. 537 – 541
- [GAK07] GAKI, A., KAKALI, G., CHRYSAFI, R.: Chemical synthesis of hydraulic calcium aluminate compounds using the Pechini technique, *Journal of the European Ceramic Society* 27 (2007), S. 1781 – 1784

- [GAL77] GALLAGHER, P.K., JOHNSON, D.W., VOGEL, E.M.: Preparation, structure, and selected catalytic properties of the System $\text{LaMn}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_{3-y}$, *Journal of the American Ceramic Society* 60 (1977), S. 28 – 31
- [GER84] GERMAN, R.M., CHURN, K.S.: Sintering atmosphere effects on the ductility of W-Ni-Fe heavy metals, *Metallurgical and Materials Transactions A* 15 (1984), S. 747 – 754
- [GIB08] GIBBINS, J., CHALMERS, H.: Carbon capture and storage, *Energy Policy* 36 (2008), S. 4317 – 4322
- [GOL26] GOLDSCHMIDT, V.M.: Geochemische Verteilungsgesetze der Elemente – VII Die Gesetze der Krystallochemie, *Skifer Norske Videnskaps-Akademi, Oslo, I. Mat.-Nat. Klasse* (1926), Nr. 2
- [GON97] GONZÁLES, A., TAMAYO, E.M., PORTER, A.B., CORBERÁN, V.C.: Synthesis of high surface area perovskite catalysts by non-conventional routes, *Catalysis Today* 33 (1997), S. 361 – 369
- [GUN96] GUNASEKARAN, N., SADDAWI, S., CARBERRY, J.J.: Effect of surface area on the oxidation of methane over solid oxide solution catalysts $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$, *Journal of Catalysis* 159 (1996), S. 107 – 111
- [HAR00] HARTLEY, A., SAHIBZADA, M., WESTON, M., METCALFE, I.S., MANTZAVINOS, D.: $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_3$ as the anode and cathode for intermediate temperature solid oxide fuel cells, *Catalysis Today* 55 (2000), S. 197 – 204
- [HEN98] HENDERSON, M.A.: Evidence for bicarbonate formation on vacuum annealed $\text{TiO}_2(110)$ resulting from a precursor-mediated interaction between CO_2 and H_2O , *Surface Science* 400 (1998), S. 203 – 219
- [HER08] Hermsdorfer Institut für Technische Keramik e.V.: Datenblatt für BSCF5582, Charge HITK P 218, 07.04.2008
- [JOH76] JOHNSON, D.W., GALLAGHER, P.K., SCHREY, F., RHODES, W.W.: Preparation of high surface area substituted LaMnO_3 catalysts, *American Ceramic Society Bulletin* 55 (1976), S. 520
- [JÖN75] JÖNSSON, B., KARLSTRÖM, G., WENNERSTRÖM, H.: Ab initio molecular orbital calculations on the water – carbon dioxide system. Molecular complexes, *Chemical Physics Letters* 58 (1975), S. 58 – 59
- [JÖN77] JÖNSSON, B., KARLSTRÖM, G., WENNERSTRÖM, H., FORSON, S., ROOS, B., ALMLÖF, J.: Ab initio molecular orbital calculations on the water – carbon dioxide system. Reaction pathway for $\text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{CO}_3$, *Journal of the American Chemical Society* 99 (1977), S. 4628 – 4632

- [KAL04] KALDIS, S.P., SKRODAS, G., SAKELLAROPOULOS, G.P.: Energy and capital cost analysis of CO₂ capture in coal IGCC processes via gas separation membranes, *Fuel Processing Technology* 85 (2004), S. 337 – 346
- [KAR02] KARPPINEN, M., MATVEJEFF, M., SALOMÄKI, K., YAMAUCHI, H.: Oxygen content analysis of functional perovskite-derived cobalt oxides, *Journal of Material Chemistry* 12 (2002), S. 1761 – 1764
- [KIR93] KIRCHNEROVA, J., KLVANA, D., VAILLANCOURT, J., CHAOUKI, J.: Evaluation of some cobalt and nickel based perovskites prepared by freeze-drying as combustion catalysts, *Catalysis Letters* 12 (1993), S. 77 – 87
- [KLE00] KLEVELAND, K., EINARSRUD, M.-A., GRANDE, T.: Sintering behavior, microstructure and phase composition of Sr(Fe,Co)O_{3-δ} ceramics, *Journal of the American Ceramic Society* 83 (2000), S. 3158 – 3164
- [KOS99] KOSTOGLLOUDIS, G. CH., FTIKOS, CH.: Properties of A-site-deficient La_{0.6}Sr_{0.4}Co_{0.2}Fe_{0.8}O_{3-δ}-based perovskite oxides, *Solid State Ionics* 126 (1999), S. 143 – 151
- [KUC75] KUCZYNSKI, G.C.: Statistical approach to the theory of sintering, *Material Science Res.* 10, 1975, S. 325 – 337
- [LIN01] LIN, Y.S.: Microporous and dense inorganic membranes: Current status and prospective, *Separation and Purification Technology* 25 (2001), S. 39 – 55
- [LIT96] LINTZ, H.-G., WITTSTOCK, K.: Catalytic combustion of solvent containing air on base metal catalysts, *Catalysis Today* 29 (1996), S. 457 – 461
- [LIU02] LIU, L., DONG, C., ZHANG, J., CEHN, H., CHEN, L.: A simple volumetric method for oxygen content determination in high-T_C doped YBCO compositions, *Physica C* 383 (2002), S. 17 – 22
- [MAR89] MARUYAMA, T., ITO, Y., SAITO, Y.: Nonstoichiometry in LiVO_{3-x} by coulometric titration, *Solid State Ionics* 31 (1989), S. 287 – 290
- [MCC90] MC CARTY, J.G., WISE, H.: Perovskite catalysts for methane combustion, *Catalysis Today* 8 (1990), S. 231 – 248
- [MER90] MERZ, K.M. Jr.: Gas-phase and solution-phase potential energy surfaces for CO₂ + nH₂O (n = 1, 2), *Journal of the American Chemical Society* 112 (1990), S. 7973 – 7980
- [MET00] METTLER-TOLEDO GMBH, Laboratory & Weighing Technologies: Technische Daten und Zubehör – METTLER TOLEDO AT/MT/UMT-Waagen, 2000

- [MEY93] MEYE, H., SCHUBERT, E., REINSTORF, A., HOHLFELD, F.: Katalysator zur Oxidation organischer Verbindungen, Offenlegungsschrift DE 42 17 339 A1, 1993
- [MIL96] MILT, V.G., SPRETZ, R., ULLA, M.A., LOMBARDO, E.A., FIERRO, J.L.G.: The nature of active sites for the oxidation of methane on La-based perovskites, *Catalysis Letters* 42 (1996), S. 57 – 63
- [MIN00] MINESHIGE, A., IZUTSU, J., NAKAMURA, M., NIGAKI, K., KOBUNE, M., FUJII, S., INABA, M., OGUMI, Z., YAO, T.: Electrical property, crystal structure and oxygen nonstoichiometry of $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$, *Electrochemistry* 68 (2000), S. 515 – 518
- [MIN05] MINESHIGE, A., IZUTSU, J., NAKAMURA, M., NIGAKI, K., ABE, J., KOBUNE, M., FUJII, S., YAZAWA, T.: Introduction of A-site deficiency into $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$ and its effect on structure and conductivity, *Solid State Ionics* 176 (2005), S. 1145 – 1149
- [MIZ91] MIZUSAKI, J., TAGAWA, H., NARAYA, K., SASAMOTO, T.: Nonstoichiometry and thermochemical stability of the perovskite-type $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_{3-\delta}$, *Solid State Ionics* 49 (2001), S. 111 – 118
- [MOH07] MOHAMMADI, T., MOSADEGHKHAH, A., ALAEE, M.A.: Effect of sintering temperature and dwell time and pressing pressure on $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ perovskite-type membranes, *Materials and Design* 28 (2007), S. 1699 – 1706
- [NAD63] NADALIN, R., BROZDA, W.: Chemical methods for the determination of the oxidizing (or reducing) power of certain materials containing a multivalent element in several oxidation states, *Analytica Chimica Acta* 28 (1963), S. 282 – 293
- [NET00] NETZSCH Gerätebau GmbH: STA 449 C Jupiter, Produktprospekt, 2000
- [NGU84] NGUYEN, M.T., HA, T.-K.: A theoretical study of the formation of carbonic acid from the hydration of carbon dioxide: A case of active solvent catalysis, *Journal of the American Chemical Society* 106 (1984), S. 599 – 602
- [NIT85] NITADORI, T., MISONO, M.: Catalytic properties of $\text{La}_{1-x}\text{A}'_x\text{FeO}_3$ ($\text{A}' = \text{Sr}, \text{Ce}$) and $\text{La}_{1-x}\text{Ce}_x\text{CoO}_3$, *Journal of Catalysis* 93 (1985), S. 459 – 466
- [NIT88] NITADORI, T., ICHIKI, T., MISONO, M.: Catalytic properties of perovskite-type mixed oxides (ABO_3) consisting of rare earth and 3d transition metals. The role of A- and B-site ions, *Bulletin of the Chemical Society of Japan* 61 (1988), S. 621 – 626
- [PAU60] PAULING, L.: The nature of chemical bonds, Ithaca Cornell University Press, 1960, S. 538

- [PEC67] PECHINI, M.P.: Method of preparing lead and alkaline earth titanates and niobates and coating method using the same to form a capacitor, United States Patent Office No. 3 330 697, 1967; Deutsche Fassung: Patent-Nr. 1 217 836, 1966
- [PER00] PETRIC, A., HUANG, P., TIETZ, F.: Evaluation of La-Sr-Co-Fe-O perovskites for solid oxide fuel cells and gas separation membranes, *Solid State Ionics* 135 (2000), S. 719 – 725
- [PET84] PETERSON, K.I., KLEMPERER, W.: Structure and internal rotation of H₂O–CO₂, HDO–CO₂ and D₂O–CO₂ van der Waals complexes, *The Journal of Chemical Physics* 80 (1984), S. 2439 – 2445
- [POU09] POULLIKKAS, A., HADJIPASCHALIS, I., CHRISTOU, C.: The cost of integration of zero emission power plants – A case study for the island of Cyprus, *Energy Policy* 37 (2009), S. 669 – 679
- [PRA04] PRADO, F., GRUNBAUM, N., CANEIRO, A., MANTHIRAM, A.: Effect of La³⁺ doping on the perovskite-to-brownmillerite transformation in Sr_{1-x}La_xCo_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-δ} (0 ≤ x ≤ 0.4), *Solid State Ionics* 167 (2004), S. 147 – 154
- [SAG00] SAGDAHL, L.T., EINARSRUD, M.-A., GRANDE, T.: Sintering of LaFeO₃ ceramics, *Journal of the American Ceramic Society* 83 (2000), S. 2318 – 2320
- [SAL07] SALMANG, H., SCHOLZE, H.: *Keramik*, Springer Verlag, Berlin, 2007
- [SAU43] SAUERWALD, F.: *Kolloid Zeitschrift* 104 (1943), S. 144
- [SAU52] SAUERWALD, F.: In: *Aktuelle Probleme der physikalischen Chemie*, Akademie-Verlag, Berlin, 1952
- [SCH92] SCHATT, W.: *Sintervorgänge – Grundlagen*, VDI-Verlag, Düsseldorf, 1992
- [SCN95] SCHNEIDER, R., KIEßLING, D., KRAAK, P., HAFTENDORN, M., WENDT, G.: Totaloxidation chlorierter Kohlenwasserstoffe an Perowskit-Katalysatoren, *Chemie-Technik* 4 (1995), S. 199
- [SHA76] SHANNON, R.D.: Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides, *Acta Crystallographica*. A32 (1976), S. 751 – 767
- [SHO07] SHAO, Z., ZENG, P., RAN, R., CHEN, Z., GU, H., DA COSTA, J.C. D., LIU, S.: Significant effects of sintering temperature on the performance of La_{0.6}Sr_{0.4}Co_{0.2}Fe_{0.8}O_{3-δ} oxygen selective membranes, *Journal of Membrane Science* 302 (2007), S. 171 – 179

- [SIT02] SITTE, W., BUCHER, E., PREIS, W.: Nonstoichiometry and transport properties of strontium-substituted lanthanum cobaltites, *Solid State Ionics* 154-155 (2002), S. 517 – 522
- [SON97] SONG, K.-S., KANG, S.-K., KIM, S.D.: Preparation and characterization of Ag/MnO_x/perovskite catalysts for CO oxidation, *Catalysis Letters* 49 (1997), S. 65 – 68
- [STE96] STEVENSON, J.W., ARMSTRONG, T.R., CARNEIM, R.D., PEDERSON, L.R., WEBER, W.J.: Electrochemical properties of mixed conducting perovskites La_{1-x}M_xCo_{1-y}Fe_yO_{3-δ} (M = Sr, Ba, Ca), *Journal of the Electrochemical Society* 143 (1996), S. 2722 – 2729
- [STO06] STØLEN, S.; BAKKEN, E.; MOHN, C.E.: Oxygen-deficient perovskites: linking structure, energetics and ion transport, *Physical Chemistry Chemical Physics* 8 (2006), S. 429 – 477
- [SWI08] SWIERCZEK, K.: Thermoanalysis, nonstoichiometry and thermal expansion of La_{0.4}Sr_{0.6}Co_{0.2}Fe_{0.8}O_{3-δ}, La_{0.2}Sr_{0.8}Co_{0.2}Fe_{0.8}O_{3-δ}, La_{0.9}Sr_{0.1}Co_{1/3}Fe_{1/3}Ni_{1/3}O_{3-δ} and La_{0.6}Sr_{0.4}Co_{0.2}Fe_{0.6}Ni_{0.2}O_{3-δ} perovskites, *Solid State Ionics* 179 (2008), S. 126 – 130
- [TAG93] TAGUCHI, H., YOSHIOKA, H., MATSUDA, D., NAGAO, M.: Crystal structure of LaMnO_{3+d} synthesized using poly(acrylic acid), *Journal of Solid State Chemistry* 104 (1993), S. 460 – 463
- [TAI95a] TAI, L.-W., NASRALLAH, M.M., ANDERSON, H.U., SPARLIN, D.M., SEHLIN, S.R.: Structure and electrical properties of La_{1-x}Sr_xCo_{1-y}Fe_yO₃. Part 1. The system La_{0.8}Sr_{0.2}Co_{1-y}Fe_yO₃, *Solid State Ionics* 76 (1995), S. 259 – 271
- [TAI95b] TAI, L.-W., NASRALLAH, M.M., ANDERSON, H.U., SPARLIN, D.M., SEHLIN, S.R.: Structure and electrical properties of La_{1-x}Sr_xCo_{1-y}Fe_yO₃. Part 2. The system La_{1-x}Sr_xCo_{0.2}Fe_{0.8}O₃, *Solid State Ionics* 76 (1995), S. 273 – 283
- [TAK03] TAKEDA, Y., QIU, L., ICHIKAWA, T., HIRANO, A., IMANISHI, N.: Ln_{1-x}Sr_xCo_{1-y}Fe_yO_{3-δ} (Ln = Pr, Nd, Gd; x = 0.2, 0.3) for the electrodes of solid oxide fuel cells, *Solid State Ionics* 158 (2003), S. 55 – 65
- [TEJ89] TEJUCA, L.G., FIERRO, J.L.G., TASCÓN, .M.D.: Structure and reactivity of perovskite-type oxides, *Advances in catalysis* 36 (1989), S. 237 – 328
- [THA88] THAMPI, K.R., RAO, M.S., SCHWARZ, W., GRÄTZEL, M., KIWI, J.: Preparation of SrTiO₃ by sol-gel-techniques for the photoinduced production of H₂ and surface peroxides from water, *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions* 1 84 (1988), S. 1703 – 1712
- [THÜ93] THÜMMLER, F., OBERACKER, R.: Introduction to powder metallurgy, The Institute of Materials, London, 1993

- [TRI95] TRIKALITIS, P.N., POMONIS, P.J.: Catalytic activity and selectivity of perovskites $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{V}_{1-x/3}\text{V}_{x/3}\text{O}_3$ for the transformation of isopropanol, *Applied Catalysis A: General* 131 (1995), S. 309 – 322
- [TWU92] TWU, J., GALLAGHER, P.K.: Preparation of bulk and supported perovskites, Chapter 1 in *Properties and Applications of Perovskite-type Oxides*, (TEJUCA, L.G. and FIERRO, J.L.G.), CRC Press, 1992, S. 1 – 23
- [TZI07] TZIMAS, E., MERCIER, A., CORMOS, C.-C., PETEVES, S.D.: Trade-off in emissions of acid pollutants and of carbon dioxide in fossil fuel power plants with carbon capture, *Energy Policy* 35 (2007), S. 3991 – 3998
- [UHL04] UHLENBRUCK, S., TIETZ, F.: High-temperature thermal expansion and conductivity of cobaltites: potentials for adaptation of the thermal expansion to the demands for solid oxide fuel cells, *Materials Science and Engineering B* 107 (2004), S. 277 – 282
- [ULL00] ULLMANN, H., TROFIMENKO, N., TIETZ, F., STÖVER, D., AHMAD-KHANLOU, A.: Correlation between thermal expansion and oxide ion transport in mixed conducting perovskite-type oxides for SOFC cathodes, *Solid State Ionics* 138 (2000), S. 79 – 90
- [VAS98] VASHOOK, V.V., TOLOCHKO, S.P., YUSHKEVICH, I.I., MAKHNACH, L.V., KONONYUK, I.F., ALTENBURG, H., HAUCK, J., ULLMANN, H.: Oxygen nonstoichiometry and electrical conductivity of the solid solutions $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_y$ ($0 \leq x \leq 0.5$), *Solid State Ionics* 110 (1998), S. 245 – 253
- [VAT09] VATTENFALL AG: <http://www.vattenfall.de/ccs/>, 12.02.2009
- [VEN06a] VENTE, J.F., HAIJE, W.G., RAK, Z.S.: Performance of functional perovskite membranes for oxygen production, *Journal of Membrane Science* 276 (2006), S. 178 – 184
- [VEN06b] VENTE, J.F., MCINTOSH, S., HAIJE, W.G., BOUWMEESTER, H.J.M.: Properties and performance of $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ materials for oxygen transport membranes, *Journal of Solid State Electrochemistry* 10 (2006), S. 581 – 588
- [WAC88] WACHOWSKI, L.: The activity of LaMeO_3 oxides obtained by various methods for the catalytic oxidation of CO and 1-butene, *Zeitschrift für Physikalische Chemie* 269 (1988), S. 743
- [WAI09] WAINDICH, A., MÖBIUS, A., MÜLLER, M.: Corrosion of $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{3-\delta}$ and $\text{La}_{0.3}\text{Ba}_{0.7}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$ materials for oxygen separating membranes under Oxycoal conditions, *Journal of Membrane Science* 337 (2009), S. 182 – 187

- [WAN05] WANG, H., TABLET, C., FELDHOFF, A., CARO, J.: Investigation of phase structure, sintering, and permeability of perovskite-type $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ membranes, *Journal of Membrane Science* 262 (2005), S. 20 – 26
- [WU04] WU, P., LI, C., SOH, K.C.K.: Formability of ABO_3 perovskites, *Journal of Alloys and Compounds* 372 (2004), S. 40 – 48
- [YAG06] YANG, W.S., LU, H., CONG, Y.: Oxygen permeability and stability of $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ as an oxygen-permeable membrane at high pressures, *Solid State Ionics* 177 (2006), S. 595 – 600
- [YAN02] YANG, W., WANG, H., CONG, Y.: Oxygen permeation study in a tubular $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ oxygen permeable membrane, *Journal of Membrane Science* 210 (2002), S. 259 – 271
- [YAS94] YASUDA, H., FUJIWARA, Y., MIZUNO, N., MISONO, M.: Oxidation of carbon monoxide on $\text{LaMn}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_3$ perovskite-type mixed oxides, *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions* 90 (1994), S. 1183 – 1189
- [YOO07] YOO, H.-I., SHIN, C.-J., LEE, C.-E.: Al-doped SrTiO_3 : Part I, anomalous oxygen nonstoichiometry, *Solid State Ionics* 178 (2007), S. 1081 – 1087
- [ZAN94] ZHANG, N.R., SHILLADY, D.D.: Ab initio equilibrium constants for $\text{H}_2\text{O}-\text{H}_2\text{O}$ and $\text{H}_2\text{O}-\text{CO}_2$, *The Journal of Chemical Physics* 100 (1994), S. 5230 – 5236
- [ZCH09] ZENTRALABTEILUNG FÜR CHEMISCHE ANALYSEN: C, S, O, N, H-Analyse, <http://www.fz-juelich.de/zch/csonha>, Forschungszentrum Jülich GmbH, 27.08.2009
- [ZHA90] ZHANG, H.M., SHIMIZU, Y., TERAOKA, Y., MIURA, N., YAMAZOE, N.: Oxygen sorption and catalytic properties of $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_3$ Perovskite-type oxides, *Journal of Catalysis* 121 (1990), S. 432 – 440
- [ZHU06] ZHU, Q., JIN, T., WANG, Y.: Thermal expansion behavior and chemical compatibility of $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{3-\delta}$ with 8YSZ and 20GDC, *Solid State Ionics* 177 (2006), S. 1199 – 1204
- [ZÜH99] ZÜHLKE, S.: Herstellung und Charakterisierung perowskitischer Katalysatoren zur Nachverbrennung organischer Komponenten, Dissertation, Universität Karlsruhe (TH), 1999

Symbolverzeichnis

a	Å	Gitterparameter
b	Å	Gitterparameter
c	Å	Gitterparameter
$C_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3}$	$\text{mol}\cdot\text{m}^{-3}$	Konzentration der Natriumthiosulfatlösung
d	mm	Durchmesser der Probe
$d_{50,3}$	μm	Mittlere Korngröße
$D(\text{A}-\text{O})$	Å	Bindungslänge zwischen A-Seiten-Kation und Sauerstoff-anion
$D(\text{B}-\text{O})$	Å	Bindungslänge zwischen B-Seiten-Kation und Sauerstoff-anion
f_{Cl_2}	mol	Gesamte freigesetzte Menge an Chlor infolge des Valenzwechsels von vier- zu zweiwertig sowie von drei- zu zweiwertig
$f_{\text{Cl}_2,1}$	mol	Freigesetzte Menge an Chlor infolge des Valenzwechsels von vier- zu zweiwertig
$f_{\text{Cl}_2,2}$	mol	Freigesetzte Menge an Chlor infolge des Valenzwechsels von drei- zu zweiwertig
f_{O}	-	Oktaederfaktor nach WU
$f_{\text{O,opt}}$	-	Optimalwert des Oktaederfaktors nach WU
h	mm	Höhe der Probe
I	a.u.	Intensität der Röntgenstrahlung
$j(\text{O}_2)$	$\text{cm}^3\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{min}^{-1}$	Sauerstoffpermeationsrate
K_1	-	Empirisches Kriterium nach CHEN
K_2	-	Empirisches Kriterium nach CHEN
K_3	-	Empirisches Kriterium nach CHEN
L	μm	Länge der Probe
L_0	μm	Ausgangslänge der Probe
L_{20}	μm	Länge der Probe bei 20 °C
$m_{\text{A}'_{1-x}\text{A}''_x\text{B}'_{1-y}\text{B}''_y\text{O}_{3-\delta}}$	g	Masse des Perowskiten bei einer beliebigen Temperatur
$m_{\text{A}'_{1-x}\text{A}''_x\text{B}'_{1-y}\text{B}''_y\text{O}_{3-\delta},0}$	g	Masse des Perowskiten bei Raumtemperatur
m_{O}	g	Masse des in Oxiden und Wasserdampf gebundenen Sauerstoffs
$m_{\text{O,H}_2\text{O}}$	g	Masse des in Wasserdampf gebundenen Sauerstoffs
$m_{\text{O,Oxid}}$	g	Masse des in Oxiden der A-Seiten-Elemente gebundenen Sauerstoffs
$m_{\text{P},0}$	g	Probenmasse bei Raumtemperatur
m_{RP}	g	Masse der Produkte
$M_{\text{A}'_{1-x}\text{A}''_x\text{B}'_{1-y}\text{B}''_y\text{O}_{3-\delta}}$	$\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$	Molare Masse des Perowskiten bei einer beliebigen Temperatur
$M_{\text{A}'_{1-x}\text{A}''_x\text{B}'_{1-y}\text{B}''_y\text{O}_{3-\delta},0}$	$\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$	Molare Masse des Perowskiten bei Raumtemperatur
$M_{\text{A}'_y\text{O}_\kappa}$	$\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$	Molare Masse des Oxides des Elementes A'
$M_{\text{A}''_\lambda\text{O}_\sigma}$	$\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$	Molare Masse des Oxides des Elementes A''
$M_{\text{B}'}$	$\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$	Molare Masse des Elementes B'

Symbolverzeichnis

$M_{B''}$	$\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$	Molare Masse des Elementes B''
$M_{\text{H}_2\text{O}}$	$\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$	Molare Masse des Wassers
M_i	$\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$	Molare Masse des Elementes i
M_{O}	$\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$	Molare Masse des Sauerstoffs
$\dot{m}_{\text{H}_2\text{O}}$	$\text{g}\cdot\text{h}^{-1}$	Massestrom des Wassers
$n_{A'_{1-x}A''_x B'_{1-y}B''_y O_{3-\delta},0}$	mol	Stoffmenge des Perowskiten bei Raumtemperatur
$n_{\text{Cl}_2,\text{exp}}$	mol	Experimentell ermittelte Stoffmenge des Chlors
$n_{\text{Cl}_2,\text{theo}}$	mol	Theoretisch freigesetzte Stoffmenge des Chlors
n_{I_2}	mol	Stoffmenge des entstandenen Iods
$n_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3}$	mol	Stoffmenge der Natriumthiosulfatlösung
n_{O}	-	Sauerstoffstöchiometrie des Perowskiten (thermische Zersetzung)
N_d	-	Anzahl der d-Elektronen der äußersten Schale der B-Seiten-Kationen
$\dot{n}_{\text{H}_2\text{O}}$	$\text{mol}\cdot\text{h}^{-1}$	Stoffmengenstrom des Wassers
$\dot{n}_{\text{H}_2\text{O}_D}$	$\text{mol}\cdot\text{h}^{-1}$	Stoffmengenstrom des Wasserdampfes
$O_{\text{heißgas}}$	-	Sauerstoffstöchiometrie des Perowskiten (Heißgasextraktion)
O_{iodo}	-	Sauerstoffstöchiometrie des Perowskiten (Iodometrie)
$O_{\text{iodo},3,18\%}$	-	Sauerstoffstöchiometrie des Perowskiten unter Berücksichtigung eines Fehlers von 3,18 % (Iodometrie)
$O_{\text{iodo},5,35\%}$	-	Sauerstoffstöchiometrie des Perowskiten unter Berücksichtigung eines Fehlers von 5,35 % (Iodometrie)
O_{therm}	-	Sauerstoffstöchiometrie des Perowskiten (thermische Zersetzung)
p	MPa	Druck
$p(\text{O}_2)$	Pa	Sauerstoffpartialdruck
r_A	Å	Mittlerer Ionenradius der A-Seiten-Kationen
$r_{A'}$	Å	Ionenradius der A'-Seiten-Kationen
$r_{A''}$	Å	Ionenradius der A''-Seiten-Kationen
$r_{A,\text{min}}$	Å	Kleinster zulässiger Ionenradius der A-Seiten-Kationen
r_B	Å	Mittlerer Ionenradius der B-Seiten-Kationen
r_B^*	Å	Mittlerer Ionenradius der B-Seiten-Kationen
$r_{B'}$	Å	Ionenradius der B'-Seiten-Kationen
$r_{B'^{+2}}$	Å	Ionenradius der zweiwertigen B'-Seiten-Kationen
$r_{B'^{+3}}$	Å	Ionenradius der dreiwertigen B'-Seiten-Kationen
$r_{B'^{+4}}$	Å	Ionenradius der vierwertigen B'-Seiten-Kationen
$r_{B''}$	Å	Ionenradius der B''-Seiten-Kationen
$r_{B''^{+2}}$	Å	Ionenradius der zweiwertigen B''-Seiten-Kationen
$r_{B''^{+3}}$	Å	Ionenradius der dreiwertigen B''-Seiten-Kationen
$r_{B''^{+4}}$	Å	Ionenradius der vierwertigen B''-Seiten-Kationen
$r_{B,\text{krit}}$	Å	Kritischer Ionenradius der B-Seiten-Kationen

$r_{B,min}$	Å	Kleinster zulässiger Ionenradius der B-Seiten-Kationen
r_i	Å	Ionenradius des Elementes i
$r_{La^{3+}}$	Å	Ionenradius des Elementes Lanthan
r_O	Å	Ionenradius der Sauerstoffionen
$r_{Sr^{2+}}$	Å	Ionenradius des Elementes Strontium
t	min	Zeit
t_{Kalz}	h	Gesamtdauer der Kalzinierung
t_{Sinter}	h	Sinterhaltezeit
T	K	Absolute Temperatur der Probe
T_2	K	Absolute Temperatur (Auslagerungstemperatur)
T^{-1}	K ⁻¹	Reziproke Temperatur
u	-	Anteil vierwertiger Ionen
$v_{H_2O_D}$	m ³ ·m ⁻³	Anteil Wasserdampf
V_{EZ}	Å ³	Elementarzellvolumen
$V_{Na_2S_2O_3}$	m ³	Volumen der verbrauchten Natriumthiosulfatlösung
$\dot{V}_{gesamt,2}$	m ³ ·h ⁻¹	Gesamtvolumenstrom bei der Temperatur T_2
$\dot{V}_{H_2O_D}$	m ³ ·h ⁻¹	Volumenstrom des Wasserdampfes
x	mol·mol ⁻¹	Molanteil des Elementes A''
y	mol·mol ⁻¹	Molanteil des Elementes B''
Z_A	-	Mittlere Wertigkeit der A-Seiten-Kationen
$Z_{A'}$	-	Wertigkeit der A'-Seiten-Kationen
$Z_{A''}$	-	Wertigkeit der A''-Seiten-Kationen
Z_B	-	Mittlere Wertigkeit der B-Seiten-Kationen
$Z_{B,1}$	-	Wertigkeit der B-Seiten-Kationen
$Z_{B,2}$	-	Wertigkeit der B-Seiten-Kationen
Z_i	-	Wertigkeit des Elementes i

Griechische Buchstaben

α_{techn}	K ⁻¹	Technischer Ausdehnungskoeffizient
γ	mol·mol ⁻¹	Molanteil des A'-Seiten-Kations im Oxid $A'_\gamma O_\kappa$
δ	-	Sauerstoffunterstöchiometrie
$\Delta\delta$	-	Änderung der Sauerstoffunterstöchiometrie
$\Delta\varepsilon$	%	Änderung der relativen Schwindung
ΔL	µm	Absolute Längenänderung
Δm_{exp}	-	Experimentell ermittelte Massendifferenz
$\Delta m / m_0$	%	Normierte Massenänderung
Δn_O	mol	Änderung der Sauerstoffstoffmenge
Δt	min	Zeitintervall
ΔT	K	Temperaturdifferenz
ε	%	Relative Schwindung
$\dot{\varepsilon}$	%·min ⁻¹	Schwindungsrate

Symbolverzeichnis

ζ	-	Anzahl Formeleinheiten
θ	°	Beugungswinkel
κ	mol·mol ⁻¹	Molanteil des Sauerstoffs im Oxid A' _γ O _κ
λ	mol·mol ⁻¹	Molanteil des A"-Seiten-Kations im Oxid A" _λ O _σ
ϑ	°C	Temperatur
$\vartheta_{\text{Auslagerung}}$	°C	Auslagerungstemperatur
$\vartheta_{\text{Beginn,O}}$	°C	Temperatur, bei der der Ausbau von Sauerstoff beginnt
ϑ_i	°C	Temperatur
$\vartheta_{\text{min,i}}$	°C	Temperatur des Minimums
ϑ_{Kalz}	°C	Kalziniertemperatur
$\vartheta_{\text{Schmelz}}$	°C	Schmelztemperatur
$\vartheta_{\text{Sinter}}$	°C	Sintertemperatur
ρ_{theo}	g·cm ⁻³	Theoretische Dichte (Röntgendichte)
σ	mol·mol ⁻¹	Molanteil des Sauerstoffs im Oxid A" _λ O _σ
τ	-	Toleranzfaktor nach GOLDSCHMIDT
χ_A	-	Mittlere Elektronegativität der A-Seiten-Kationen (BASANOV-Skala)
χ_B	-	Mittlere Elektronegativität der B-Seiten-Kationen (BASANOV-Skala)
χ_i	-	Elektronegativität des Elementes i
Ψ	mol·mol ⁻¹	Molanteil der A-Seiten-Unterstöchiometrie

Abkürzungen

CCS	Carbon Capture and Storage
COORETEC	CO ₂ -Reduktions-Technologien
DTA	Differenzielle Thermoanalyse
HITK	Hermisdorfer Institut für Technische Keramik e.V.
ICP-OES	Inductively Coupled Plasma with Optical Emission Spectroscopy
IPCC	Intergovernmental Panel on Climate Change
REM	Rasterelektronenmikroskopie
TG	Thermogravimetrie
TMA	Thermomechanische Analyse

Konstanten

$N_A = 6,02214 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$	Avogadrokonstante
$R = 8,31451 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$	Universelle Gaskonstante

Abbildungsverzeichnis

Abb. 3.1	Schematische Darstellung eines Kraftwerksprozesses mit integriertem Pre-Combustion-Prozess (hier: Sauerstoffbereitstellung mittels LINDE-Verfahren) [VAT09]	6
Abb. 3.2	Schematische Darstellung eines Kraftwerksprozesses mit integriertem Post-Combustion-Prozess (hier: CO ₂ -Abtrennung mittels Absorption) [VAT09].....	7
Abb. 3.3	Schematische Darstellung eines Kraftwerksprozesses mit integriertem Oxyfuel-Prozess (hier: Sauerstoffbereitstellung mittels LINDE-Verfahren) [VAT09]	8
Abb. 3.4	Schematische Darstellung der idealen kubischen Perowskitstruktur [STO06] (A: A-Seiten-Kation, B: B-Seiten-Kation, X: Anion)	9
Abb. 3.5	Schematischer Verdichtungsverlauf mit Sinterstadien bei konstanter Heizrate [SAL07].....	28
Abb. 3.6	Verdichtungskurve mit Schwindungsgeschwindigkeit in Anlehnung an [SCH92] (Minima im Verlauf der Schwindungsgeschwindigkeit sind mit einem Kreis markiert.)	28
Abb. 3.7	Schematische Darstellung des Anfangsstadiums als Zweiteilchenmodell ohne (A) und mit (B) Schwindung [SAL07].....	29
Abb. 3.8	Stadien des Zusammensinterns zweier sphärischer Teilchen nach dem Zweiteilchenmodell in Anlehnung an [SCH92]	31
Abb. 3.9	Schematische Darstellung der Transportwege von Materie zum Sinterhals (1 Verdampfung und Kondensation, 2 Oberflächendiffusion, 3 Volumendiffusion von der Oberfläche ausgehend, 4 Volumendiffusion von Korngrenzen ausgehend, 5 Grenzflächendiffusion entlang der Korngrenze) [SAL07]	32
Abb. 4.1	Verwendete perowskitische Membranmaterialien	46
Abb. 5.1	Berechnete Toleranzfaktoren nach GOLDSCHMIDT in Abhängigkeit von der Sauerstoffunterstöchiometrie für die zu untersuchenden Perowskite (durchbrochene Linien: GOLDSCHMIDT-Bereich; durchgezogene Linien: CHEN-Bereich)	50
Abb. 5.2	Berechnete Toleranzfaktoren nach GOLDSCHMIDT in Abhängigkeit von der Stöchiometrie des Perowskiten für verschiedene Perowskite der Reihe La _{1-x} Sr _x Co _{0,2} Fe _{0,8} O _{3-δ} (durchbrochene Linien: GOLDSCHMIDT-Bereich; durchgezogene Linien: CHEN-Bereich)	51
Abb. 5.3	Berechnete Toleranzfaktoren nach GOLDSCHMIDT in Abhängigkeit vom mittleren Ionenradius der A-Seiten-Kationen für verschiedene Perowskite der Reihe La _{1-x} Sr _x Co _{0,2} Fe _{0,8} O _{3-δ} (durchbrochene Linien: GOLDSCHMIDT-Bereich; durchgezogene Linien: CHEN-Bereich)	52
Abb. 5.4	Berechnete Oktaederfaktoren nach WU in Abhängigkeit von der Sauerstoffunterstöchiometrie für die untersuchten Perowskite (durchbrochene Linie: Idealwert nach WU).....	54
Abb. 5.5	Berechnete Oktaederfaktoren nach WU in Abhängigkeit von der Stöchiometrie des Perowskiten für verschiedene Perowskite der Reihe La _{1-x} Sr _x Co _{0,2} Fe _{0,8} O _{3-δ} (durchbrochene Linie: Idealwert nach WU).....	55
Abb. 5.6	Diffraktogramme der perowskitischen Membranmaterialien (Die charakteristischen Linien der perowskitischen Phase sind mit * gekennzeichnet.)	58
Abb. 5.7	Temperatur des partiellen Schmelzens in Abhängigkeit vom Lanthangehalt der Materialreihe La _{1-x} Sr _x Co _{0,2} Fe _{0,8} O _{3-δ}	60
Abb. 5.8	Relative Schwindung (A) und Schwindungsgeschwindigkeit (B) des Materials LSCF2828 in Abhängigkeit von der Temperatur und Zeit bei unterschiedlichen Heizraten	61
Abb. 5.9	Relative Schwindung (A) und Schwindungsgeschwindigkeit (B) des Materials LSCF3728 in Abhängigkeit von der Temperatur und Zeit bei unterschiedlichen Heizraten	62
Abb. 5.10	Relative Schwindung (A) und Schwindungsgeschwindigkeit (B) des Materials LSCF5528 in Abhängigkeit von der Temperatur und Zeit bei unterschiedlichen Heizraten	63

Abbildungsverzeichnis

Abb. 5.11 Relative Schwindung (A) und Schwindungsgeschwindigkeit (B) des Materials LSCF6428 in Abhängigkeit von der Temperatur und Zeit bei unterschiedlichen Heizraten.....	64
Abb. 5.12 Relative Schwindung (A) und Schwindungsgeschwindigkeit (B) des Materials LSCF7328 in Abhängigkeit von der Temperatur und Zeit bei unterschiedlichen Heizraten.....	65
Abb. 5.13 Relative Schwindung in Abhängigkeit von der Sintertemperatur der Materialien der Reihe $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{0,2}\text{Fe}_{0,8}\text{O}_{3-\delta}$	66
Abb. 5.14 REM-Aufnahmen der Querschliffe des Materials LSCF2828, gesintert bei 1050 °C und 1150 °C für 0,5 h, 3 h und 6 h (A: 1050 °C, 0,5 h; B: 1050 °C, 3 h; C: 1050 °C, 6 h; D: 1150 °C, 0,5 h; E: 1150 °C, 3 h; F: 1150 °C, 6 h).....	68
Abb. 5.15 REM-Aufnahmen der Querschliffe des Materials LSCF3728, gesintert bei 1050 °C und 1250 °C für 0,5 h, 3 h und 6 h (A: 1050 °C, 0,5 h; B: 1050 °C, 3 h; C: 1050 °C, 6 h; D: 1250 °C, 0,5 h; E: 1250 °C, 3 h; F: 1250 °C, 6 h).....	69
Abb. 5.16 REM-Aufnahmen der Querschliffe des Materials LSCF5528, gesintert bei 1050 °C und 1150 °C für 0,5 h, 3 h und 6 h (A: 1050 °C, 0,5 h; B: 1050 °C, 3 h; C: 1050 °C, 6 h; D: 1150 °C, 0,5 h; E: 1150 °C, 3 h; F: 1150 °C, 6 h).....	70
Abb. 5.17 REM-Aufnahmen der Querschliffe des Materials LSCF6428, gesintert bei 1050 °C, 1150 °C und 1250 °C für 0,5 h, 3 h und 6 h (A: 1050 °C, 0,5 h; B: 1050 °C, 3 h; C: 1050 °C, 6 h; D: 1150 °C, 0,5 h; E: 1150 °C, 3 h; F: 1150 °C, 6 h; G: 1250 °C, 0,5 h; H: 1250 °C, 3 h; I: 1250 °C, 6 h).....	72
Abb. 5.18 REM-Aufnahmen der Querschliffe des Materials LSCF7328, gesintert bei 1050 °C, 1150 °C und 1250 °C für 0,5 h, 3 h und 6 h (A: 1050 °C, 0,5 h; B: 1050 °C, 3 h; C: 1050 °C, 6 h; D: 1150 °C, 0,5 h; E: 1150 °C, 3 h; F: 1150 °C, 6 h; G: 1250 °C, 0,5 h; H: 1250 °C, 3 h; I: 1250 °C, 6 h).....	73
Abb. 5.19 Normierte Massenverlustkurve des Zersetzungsversuches mit BSCF5582 in 4 vol% H_2 in Argon bei 1200 °C, 12 h.....	78
Abb. 5.20 Normierte Massenänderung in Abhängigkeit von der Zeit für die Zersetzung von LSCF2828 in 4 vol% H_2 in Argon bei 1200 °C, 6 h und 1400 °C, 24 h.....	79
Abb. 5.21 Änderung der Sauerstoffunterstöchiometrie der Materialien $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{0,2}\text{Fe}_{0,8}\text{O}_{3-\delta}$ in Abhängigkeit von der reziproken Temperatur, gemessen in 1 vol% O_2 in Argon.....	83
Abb. 5.22 Änderung der Sauerstoffunterstöchiometrie der Materialien LBCF3728, BSCF3728 und BSCF5582 in Abhängigkeit von der reziproken Temperatur, gemessen in 1 vol% O_2 in Argon.....	85
Abb. 5.23 Änderung der Sauerstoffunterstöchiometrie der A-Seiten-unterstöchiometrischen Materialien in Abhängigkeit von der reziproken Temperatur, gemessen in 1 vol% O_2 in Argon.....	87
Abb. 5.24 Änderung der Sauerstoffunterstöchiometrie der Materialreihe $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{0,2}\text{Fe}_{0,8}\text{O}_{3-\delta}$ in Abhängigkeit von der reziproken Temperatur, gemessen in 20 vol% O_2 in Argon.....	89
Abb. 5.25 Änderung der Sauerstoffunterstöchiometrie der Materialien LBCF3728, BSCF3728 und BSCF5582 in Abhängigkeit von der reziproken Temperatur, gemessen in 20 vol% O_2 in Argon.....	90
Abb. 5.26 Änderung der Sauerstoffunterstöchiometrie der A-Seiten-unterstöchiometrischen Materialien in Abhängigkeit von der reziproken Temperatur, gemessen in 20 vol% O_2 in Argon.....	91
Abb. 5.27 Änderung der Sauerstoffunterstöchiometrie der Materialreihe $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{0,2}\text{Fe}_{0,8}\text{O}_{3-\delta}$ in Abhängigkeit von der reziproken Temperatur, gemessen in 80 vol% O_2 in Argon.....	93
Abb. 5.28 Änderung der Sauerstoffunterstöchiometrie der Materialien LBCF3728, BSCF3728 und BSCF5582 in Abhängigkeit von der reziproken Temperatur, gemessen in 80 vol% O_2 in Argon.....	94
Abb. 5.29 Änderung der Sauerstoffunterstöchiometrie der A-Seiten-unterstöchiometrischen Materialien in Abhängigkeit von der reziproken Temperatur, gemessen in 80 vol% O_2 in Argon.....	95
Abb. 5.30 Änderung der Sauerstoffunterstöchiometrie des Materials LSCF2828 in Abhängigkeit von der reziproken Temperatur für verschiedene Sauerstoffgehalte im umgebenden Medium.....	98

Abb. 5.31	Änderung der Sauerstoffunterstöchiometrie der Materialien LSCF3728 (A), LSCF5528 (B), LSCF6428 (C) und LSCF7328 (D) in Abhängigkeit von der reziproken Temperatur für verschiedene Sauerstoffgehalte im umgebenden Medium	99
Abb. 5.32	Änderung der Sauerstoffunterstöchiometrie der Materialien LBCF3728 (A) und BSCF3728 (B) in Abhängigkeit von der reziproken Temperatur für verschiedene Sauerstoffgehalte im umgebenden Medium.....	100
Abb. 5.33	Änderung der Sauerstoffunterstöchiometrie des Materials BSCF5582 in Abhängigkeit von der reziproken Temperatur für verschiedene Sauerstoffgehalte im umgebenden Medium	101
Abb. 5.34	Änderung der Sauerstoffunterstöchiometrie der Materialien LSCF58 (A), LSCF68 (B), PSCF68 (C) und NSCF68 (D) in Abhängigkeit von der reziproken Temperatur für verschiedene Sauerstoffgehalte im umgebenden Medium.....	102
Abb. 5.35	Technischer thermischer Ausdehnungskoeffizient der Materialreihe $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{0,2}\text{Fe}_{0,8}\text{O}_{3-\delta}$ in Abhängigkeit von der Temperatur, gemessen in 1 vol% O_2 in Argon.....	105
Abb. 5.36	Technischer thermischer Ausdehnungskoeffizient der Materialien LBCF3728, BSCF3728 und BSCF5582 in Abhängigkeit von der Temperatur, gemessen in 1 vol% O_2 in Argon	107
Abb. 5.37	Technischer thermischer Ausdehnungskoeffizient der A-Seiten-unterstöchiometrischen Materialien in Abhängigkeit von der Temperatur, gemessen in 1 vol% O_2 in Argon	109
Abb. 5.38	Technischer thermischer Ausdehnungskoeffizient der Materialreihe $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{0,2}\text{Fe}_{0,8}\text{O}_{3-\delta}$ in Abhängigkeit von der Temperatur, gemessen in 20 vol% O_2 in Argon.....	111
Abb. 5.39	Technischer thermischer Ausdehnungskoeffizient der Materialien LBCF3728, BSCF3728 und BSCF5582 in Abhängigkeit von der Temperatur, gemessen in 20 vol% O_2 in Argon ...	112
Abb. 5.40	Technischer thermischer Ausdehnungskoeffizient der A-Seiten-unterstöchiometrischen in Abhängigkeit von der Temperatur Materialien, gemessen in 20 vol% O_2 in Argon.....	114
Abb. 5.41	Technischer thermischer Ausdehnungskoeffizient der Materialreihe $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{0,2}\text{Fe}_{0,8}\text{O}_{3-\delta}$ in Abhängigkeit von der Temperatur, gemessen in 80 vol% O_2 in Argon.....	116
Abb. 5.42	Technischer thermischer Ausdehnungskoeffizient der Materialien LBCF3728, BSCF3728 und BSCF5582 in Abhängigkeit von der Temperatur, gemessen in 80 vol% O_2 in Argon ...	118
Abb. 5.43	Technischer thermischer Ausdehnungskoeffizient der A-Seiten-unterstöchiometrischen Materialien in Abhängigkeit von der Temperatur, gemessen in 80 vol% O_2 in Argon	119
Abb. 5.44	Technischer thermischer Ausdehnungskoeffizient der Materialien LSCF2828 (A) und LSCF3728 (B), gemessen in verschiedenen Sauerstoffgehalten	121
Abb. 5.45	Technischer thermischer Ausdehnungskoeffizient des Materials LSCF5528, gemessen in verschiedenen Sauerstoffgehalten.....	123
Abb. 5.46	Technischer thermischer Ausdehnungskoeffizient der Materialien LSCF6428 (A) und LSCF7328 (B), gemessen in verschiedenen Sauerstoffgehalten	124
Abb. 5.47	Technischer thermischer Ausdehnungskoeffizient der Materialien LBCF3728 (A) und BSCF3728 (B), gemessen in verschiedenen Sauerstoffgehalten	125
Abb. 5.48	Technischer thermischer Ausdehnungskoeffizient des Materials BSCF5582, gemessen in verschiedenen Sauerstoffgehalten.....	127
Abb. 5.49	Thermochemischer Ausdehnungskoeffizient der Materialien LSCF58 (A), LSCF68 (B), PSCF68 (C) und NSCF68 (D), gemessen in verschiedenen Sauerstoffgehalten	128
Abb. 5.50	REM-Aufnahmen der Querbrüche der in 70 vol% CO_2 in synthetischer Luft bei 600 °C (A), 700 °C (B) und 800 °C (C) ausgelagerten LSCF2828-Proben	132
Abb. 5.51	REM-Aufnahmen der Querbrüche der in 70 vol% CO_2 in synthetischer Luft bei 600 °C (A), 700 °C (B) und 800 °C (C) ausgelagerten LBCF3728-Proben.....	133
Abb. 5.52	REM-Aufnahmen der Querbrüche der in 20 vol% CO_2 in synthetischer Luft bei 700 °C (A) und 800 °C (B, C (Querschleiff)) ausgelagerten BSCF3728-Proben	134

Abbildungsverzeichnis

Abb. 5.53 REM-Aufnahmen der Querbrüche der in 70 vol% CO ₂ in synthetischer Luft bei 600 °C (A), 700 °C (B) und 800 °C (C) ausgelagerten BSCF3728-Proben	136
Abb. 5.54 REM-Aufnahmen der Querbrüche (A, B) und Querschliffe (C, D) der in 20 vol% CO ₂ in synthetischer Luft bei 600 °C (A), 700 °C (B, C) und 800 °C (D) ausgelagerten BSCF5582-Proben	137
Abb. 5.55 REM-Aufnahmen der Querbrüche (A, B, D) und des Querschliffs (C) der in 70 vol% CO ₂ in synthetischer Luft bei 600 °C (A), 700 °C (B, C) und 800 °C (D) ausgelagerten BSCF5582-Proben	138
Abb. 5.56 Normierte Massenänderung des LBCF3728 in Abhängigkeit von der Temperatur für verschiedene Maximaltemperaturen für Messungen in 70 vol% CO ₂ in Luft.....	141
Abb. 5.57 Normierte Massenänderung des BSCF3728 in Abhängigkeit von der Temperatur für verschiedene Maximaltemperaturen für Messungen in 20 vol% CO ₂ in Luft.....	143
Abb. 5.58 Normierte Massenänderung des BSCF3728 in Abhängigkeit von der Temperatur für verschiedene Maximaltemperaturen für Messungen in 70 vol% CO ₂ in Luft.....	144
Abb. 5.59 Normierte Massenänderung des BSCF5582 in Abhängigkeit von der Temperatur für die Messung in 20 vol% CO ₂ in Luft bis 600 °C	147
Abb. 5.60 Normierte Massenänderung des BSCF5582 in Abhängigkeit von der Temperatur für die Messung in 20 vol% CO ₂ in Luft bis 700 °C	148
Abb. 5.61 Normierte Massenänderung des BSCF5582 in Abhängigkeit von der Temperatur für die Messung in 20 vol% CO ₂ in Luft bis 800 °C	149
Abb. 5.62 REM-Aufnahmen der Querschliffe der in 20 vol% CO ₂ in synthetischer Luft (A) und in 20 vol% CO ₂ in synthetischer Luft und anschließend in synthetischer Luft (B) bei 800 °C ausgelagerten BSCF5582-Proben	149
Abb. 5.63 Normierte Massenänderung des BSCF5582 in Abhängigkeit von der Temperatur für die Messung in 20 vol% CO ₂ in Luft bis 900 °C	150
Abb. 5.64 Normierte Massenänderung des BSCF5582 in Abhängigkeit von der Temperatur für verschiedene Maximaltemperaturen für Messungen in 70 vol% CO ₂ in Luft.....	151
Abb. 5.65 REM-Aufnahmen der Querschliffe der in 20 vol% Wasserdampf in synthetischer Luft bei 800 °C ausgelagerten BSCF3728- (A) und BSCF5582-Probe (B)	154
Abb. 5.66 REM-Aufnahmen des Querbruchs der in 20 vol% Wasserdampf in 20 vol% CO ₂ in synthetischer Luft bei 800 °C ausgelagerten LBCF3728-Probe	155
Abb. 5.67 REM-Aufnahme des Querbruchs der in 20 vol% Wasserdampf in 20 vol% CO ₂ in synthetischer Luft bei 800 °C ausgelagerten BSCF3728-Probe	156
Abb. 5.68 REM-Aufnahmen des Querbruchs der in 20 vol% Wasserdampf in 20 vol% CO ₂ in synthetischer Luft bei 800 °C ausgelagerten BSCF5582-Probe	157
Abb. 5.69 REM-Aufnahmen des Querbruchs der in 20 vol% Wasserdampf in 70 vol% CO ₂ in synthetischer Luft bei 800 °C ausgelagerten LBCF3728-Probe	158
Abb. 5.70 REM-Aufnahme des Querbruchs der in 20 vol% Wasserdampf in 70 vol% CO ₂ in synthetischer Luft bei 800 °C ausgelagerten BSCF3728-Probe	159
Abb. 5.71 REM-Aufnahme des Querbruchs der in 20 vol% Wasserdampf in 70 vol% CO ₂ in synthetischer Luft bei 800 °C ausgelagerten BSCF5582-Probe	159
Abb. D.1 Normierte Massenverlustkurven zur Bestimmung der Kalzinierungstemperatur für die mittels keramischer Methode herzustellenden Perowskite.....	194
Abb. J.1 Diffraktogramm des Zersetzungsversuches mit BSCF5582 in 4 vol% H ₂ in Argon bei 1200 °C, 12 h	201
Abb. J.2 Diffraktogramm des Zersetzungsversuches mit LSCF2828 in 4 vol% H ₂ in Argon bei 1200 °C, 6 h	202
Abb. J.3 Diffraktogramm des Zersetzungsversuches mit LSCF2828 in 4 vol% H ₂ in Argon bei 1400 °C, 24 h	202

Abb. K.1	REM-Aufnahme der LSCF2828-Probe, die in 70 vol% CO ₂ in Luft bei 800 °C 200 h ausgelagert wurde und EDX-Spektrum der Sekundärphase.....	203
Abb. K.2	REM-Aufnahme der LBCF3728-Probe, die in 70 vol% CO ₂ in Luft bei 700 °C 200 h ausgelagert wurde und EDX-Spektren der an der Oberfläche gebildeten Sekundärphasen.....	204
Abb. K.3	REM-Aufnahme der BSCF3728-Probe, die in 20 vol% CO ₂ in Luft bei 700 °C 200 h ausgelagert wurde und EDX-Spektrum der an der Oberfläche des Materials gebildeten Sekundärphase	204
Abb. K.4	REM-Aufnahme der BSCF5582-Probe, die in 70 vol% CO ₂ in Luft bei 700 °C 200 h ausgelagert wurde und EDX-Spektrum der an der Oberfläche des Materials gebildeten Sekundärphase	205
Abb. K.5	REM-Aufnahme und EDX-Spektren des Grundmaterials LSCF3728 und der Sekundärphase infolge der Reaktion mit dem Glasprobenträger bei der Auslagerung in 20 vol% Wasserdampf bei 800 °C, 200 h	206
Abb. K.6	REM-Aufnahme und EDX-Spektren des Grundmaterials LSCF58 und der Sekundärphase infolge der Reaktion mit dem Glasprobenträger bei der Auslagerung in 20 vol% Wasserdampf bei 800 °C, 200 h	207
Abb. K.7	REM-Aufnahme und EDX-Spektren des Grundmaterials NSCF68 und der Sekundärphase infolge der Reaktion mit dem Glasprobenträger bei der Auslagerung in 20 vol% Wasserdampf bei 800 °C, 200 h.....	208

Tabellenverzeichnis

Tab. 3.1	Überblick über die gebräuchlichsten Methoden zur Perowskitherstellung [TEJ89].....	14
Tab. 3.2	Thermochemischer Ausdehnungskoeffizient verschiedener Sauerstoffionen leitender Perowskite (gemessen in Luft).....	20
Tab. 3.3	Sauerstoffstöchiometrie verschiedener Sauerstoffionen leitender Perowskite bei Raumtemperatur (Vorbehandlung variiert).....	23
Tab. 3.4	Materialtransportmechanismen bei diffusivem Sintern, Einteilung in Anlehnung an [THÜ93].....	32
Tab. 3.5	Mögliche Leerstellenquellen und Leerstellensenken [THÜ93].....	33
Tab. 4.1	Chemische Formel und Abkürzung der verwendeten Perowskite.....	46
Tab. 4.2	Volumenanteile der Einzelgase im Mischgas und Auslagerungstemperaturen zur Untersuchung der Korrosionsbeständigkeit der Membranmaterialien.....	48
Tab. 5.1	Minima und Maxima der berechneten empirischen Kriterien K_1 , K_2 und K_3 nach CHEN.....	56
Tab. 5.2	Chemische Zusammensetzung der Membranmaterialien (Die angegebene Abweichung entspricht einem Analysenmessfehler von ± 3 Masse%)......	59
Tab. 5.3	Temperatur des partiellen Schmelzens der Materialreihe $La_{1-x}Sr_xCo_{0,2}Fe_{0,8}O_{3-\delta}$	60
Tab. 5.4	Temperaturen der Minima im Verlauf der Schwindungsgeschwindigkeit in Abhängigkeit von der Heizrate und ausgewählte Sintertemperaturen der Materialreihe $La_{1-x}Sr_xCo_{0,2}Fe_{0,8}O_{3-\delta}$	65
Tab. 5.5	Relative Dichte der Proben in Abhängigkeit von der Sintertemperatur nach einer 6-stündigen Haltezeit.....	67
Tab. 5.6	Relative Dichten der verschiedenen Materialien in Abhängigkeit von der Sintertemperatur und Sinterhaltezeit.....	74
Tab. 5.7	Sintertemperatur und Sinterhaltezeit für die Materialien der Reihe $La_{1-x}Sr_xCo_{0,2}Fe_{0,8}O_{3-\delta}$	75
Tab. 5.8	Experimentell mittels Iodometrie ermittelte Sauerstoffstöchiometrie der Perowskite BSCF5582 und LSCF2828.....	77
Tab. 5.9	Sauerstoffstöchiometrie o_i der Perowskite.....	81
Tab. 5.10	Temperatur, bei der der Sauerstoffausbau beginnt, Betrag des Sauerstoffausbaus bei 1090 °C, gemessen in 1 vol% O_2 in Argon sowie die mittleren Ionenradien der A-Seitenkationen.....	83
Tab. 5.11	Temperatur, bei der der Sauerstoffausbau beginnt, Betrag des Sauerstoffausbaus bei 1090 °C, gemessen in 20 vol% O_2 in Argon sowie die mittleren Ionenradien der A-Seitenkationen.....	89
Tab. 5.12	Temperatur, bei der der Sauerstoffausbau beginnt, Betrag des Sauerstoffausbaus bei 1090 °C, gemessen in 80 vol% O_2 in Argon sowie die mittleren Ionenradien der A-Seitenkationen.....	94
Tab. 5.13	Technischer thermischer Ausdehnungskoeffizient der Materialreihe $La_{1-x}Sr_xCo_{0,2}Fe_{0,8}O_{3-\delta}$, gemessen in 1 vol% O_2 in Argon bei 1050 °C sowie Literaturdaten.....	106
Tab. 5.14	Technischer thermischer Ausdehnungskoeffizient der Materialien $A'_{0,3}A''_{0,7}Co_{0,2}Fe_{0,8}O_{3-\delta}$ und $Ba_{1-x}Sr_xCo_{1-y}Fe_yO_{3-\delta}$, gemessen in 1 vol% O_2 in Argon bei 1050 °C sowie Literaturdaten.....	108
Tab. 5.15	Technischer thermischer Ausdehnungskoeffizient der A-Seiten-unterstöchiometrischen Materialien, gemessen in 1 vol% O_2 in Argon bei 1050 °C sowie Literaturdaten.....	110
Tab. 5.16	Technischer thermischer Ausdehnungskoeffizient der Materialreihe $La_{1-x}Sr_xCo_{0,2}Fe_{0,8}O_{3-\delta}$, gemessen in 20 vol% O_2 in Argon bei 1050 °C sowie Literaturdaten.....	111

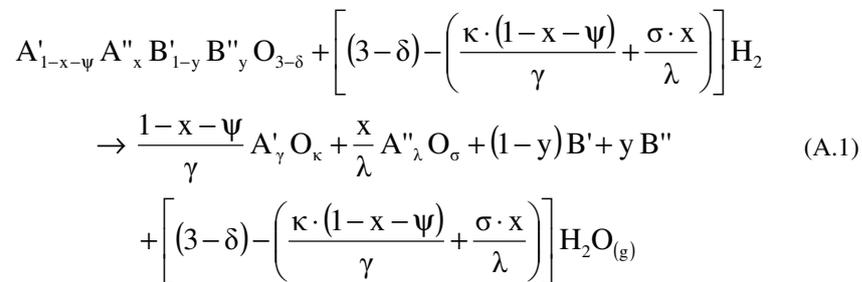
Tabellenverzeichnis

Tab. 5.17	Technischer thermischer Ausdehnungskoeffizient der Materialien $A'_{0,3}A''_{0,7}Co_{0,2}Fe_{0,8}O_{3-\delta}$ und $Ba_{1-x}Sr_xCo_{1-y}Fe_yO_{3-\delta}$, gemessen in 20 vol% O_2 in Argon bei 1050 °C sowie Literaturdaten	113
Tab. 5.18	Technischer thermischer Ausdehnungskoeffizient der A-Seiten-unterstöchiometrischen Materialien, gemessen in 20 vol% O_2 in Argon bei 1050 °C sowie Literaturdaten	115
Tab. 5.19	Technischer thermischer Ausdehnungskoeffizient der Materialreihe $La_{1-x}Sr_xCo_{0,2}Fe_{0,8}O_{3-\delta}$, gemessen in 80 vol% O_2 in Argon bei 1050 °C sowie Literaturdaten	117
Tab. 5.20	Technischer thermischer Ausdehnungskoeffizient der Materialien $A'_{0,3}A''_{0,7}Co_{0,2}Fe_{0,8}O_{3-\delta}$ und $Ba_{1-x}Sr_xCo_{1-y}Fe_yO_{3-\delta}$, gemessen in 80 vol% O_2 in Argon bei 1050 °C sowie Literaturdaten	118
Tab. 5.21	Technischer thermischer Ausdehnungskoeffizient der A-Seiten-unterstöchiometrischen Materialien, gemessen in 80 vol% O_2 in Argon bei 1050 °C sowie Literaturdaten	120
Tab. C.1	Schleifschritte für die keramografische Bearbeitung	193
Tab. C.2	Polierschritte für die keramografische Bearbeitung	193
Tab. D.1	Ausgangsstoffe und Kalzinierungsbedingungen für die Perowskitherstellung (*Fraunhofer Institut für Keramische Technologien und Systeme (Institutsteil Hermsdorf); ** Institut für Energieforschung 1 (Forschungszentrum Jülich GmbH))	194
Tab. G.1	Wertigkeit, Ionenradius, Elektronegativität, Anzahl der d-Elektronen der äußeren Schale und molare Masse verschiedener Elemente	198
Tab. H.1	Gitterparameter, Elementarzellvolumen und Röntgengichte der Perowskite.....	199
Tab. I.1	Sinterbedingungen der Materialien LBCF3728, $Ba_{1-x}Sr_xCo_{1-y}Fe_yO_{3-\delta}$ und der A-Seiten-unterstöchiometrischen Materialien	200

Anhang

A Bestimmung der Sauerstoffstöchiometrie mittels thermischer Zersetzung

Wird die Sauerstoffstöchiometrie eines Perowskiten mit der allgemeinen Gleichung $A'_{1-x-\psi} A''_x B'_{1-y} B''_y O_{3-\delta}$ mithilfe der thermischen Zersetzung in reduzierender Atmosphäre ermittelt, gilt folgende Zersetzungsreaktion:



Die Sauerstoffmenge m_O setzt sich aus der Menge des Sauerstoffs, der in den Oxiden gebunden ist und dem im Wasserdampf gebundenen, zusammen:

$$m_O = m_{O,Oxid} + m_{O,H_2O} \quad (A.2)$$

$m_{O,Oxid}$ Masse des in Oxiden der A-Seiten-Elemente gebundenen Sauerstoffs

m_{O,H_2O} Masse des in Wasserdampf gebundenen Sauerstoffs

Die Sauerstoffmenge, die in den Oxiden gebunden ist, ergibt sich aus der Masse der gebildeten Oxide $A'_\gamma O_\kappa$ und $A''_\lambda O_\sigma$:

$$m_{O,Oxid} = M_O \cdot \left(\frac{\kappa \cdot (1-x-\psi)}{\gamma} + \frac{\sigma \cdot x}{\lambda} \right) \quad (A.3)$$

M_O Molare Masse des Sauerstoffs

$x, \gamma, \kappa, \lambda, \sigma, \psi$ Molanteil

Die Sauerstoffmenge, die im Wasserdampf gebunden ist, ergibt sich aus der Masse der Oxide und metallischen Phasen m_{RP} , dem experimentell ermittelten Massenverlust Δm_{exp} und aus den molaren Massen von Sauerstoff und Wasser:

$$m_{O,H_2O} = \frac{M_O}{M_{H_2O}} \cdot \frac{\Delta m_{exp}}{1 - \Delta m_{exp}} \cdot m_{RP} \quad (A.4)$$

M_{H_2O} Molare Masse des Wassers

mit:

$$m_{RP} = \frac{1 - x - \psi}{\gamma} \cdot M_{A'\gamma O_\kappa} + \frac{x}{\lambda} \cdot M_{A''\lambda O_\sigma} + (1 - y) \cdot M_{B'} + y \cdot M_{B''} \quad (A.5)$$

$M_{A'\gamma O_\kappa}$ Molare Masse des Oxides des Elementes A'

$M_{A''\lambda O_\sigma}$ Molare Masse des Oxides des Elementes A''

$M_{B'}$ Molare Masse des Elementes B'

$M_{B''}$ Molare Masse des Elementes B''

Damit ergibt sich für die im Wasserdampf gebundene Menge an Sauerstoff:

$$m_{O,H_2O} = \frac{M_O}{M_{H_2O}} \cdot \frac{\Delta m_{exp}}{1 - \Delta m_{exp}} \cdot \left[\frac{1 - x - \psi}{\gamma} \cdot M_{A'\gamma O_\kappa} + \frac{x}{\lambda} \cdot M_{A''\lambda O_\sigma} + (1 - y) \cdot M_{B'} + y \cdot M_{B''} \right] \quad (A.6)$$

Die Sauerstoffstöchiometrie o_{therm} ergibt sich aus der Masse des Sauerstoffs und der molaren Masse des Sauerstoffs:

$$o_{therm} \equiv n_O = \frac{m_O}{M_O} \quad (A.7)$$

Werden Gleichung (A.3) und Gleichung (A.6) in Gleichung (A.2) eingesetzt, ergibt sich für die Sauerstoffstöchiometrie:

$$o_{therm} = \frac{\Delta m_{exp}}{M_{H_2O} \cdot (1 - \Delta m_{exp})} \cdot \left[\frac{1 - x - \psi}{\gamma} \cdot M_{A'\gamma O_\kappa} + \frac{x}{\lambda} \cdot M_{A''\lambda O_\sigma} + (1 - y) \cdot M_{B'} + y \cdot M_{B''} \right] + \frac{\kappa \cdot (1 - x - \psi)}{\gamma} + \frac{\sigma \cdot x}{\lambda} \quad (A.8)$$

B Bestimmung der Sauerstoffstöchiometrie mittels iodometrischer Titration

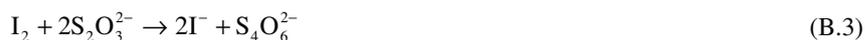
Die iodometrische Titration ist ein nasschemisches Verfahren zur Bestimmung der Sauerstoffstöchiometrie eines Perowskiten. Die pulverförmige Probe wird in Salzsäure gelöst, wobei infolge des Valenzwechsels der B-Seiten-Kationen des Perowskiten freie Elektronen entstehen. Diese freien Elektronen werden von Chloridionen aufgenommen, wobei molekulares Chlor entsteht:



Das freigesetzte Chlor wird mithilfe eines Trägergases (Stickstoff) in Kaliumiodid-lösung geleitet und zur Reaktion gebracht:



Die Menge des entstandenen Iods wird anschließend mit Natriumthiosulfat titriert:



Aus der Konzentration $C_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3}$ und dem verbrauchten Volumen der Natriumthiosulfat-lösung $V_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3}$ ergibt sich die Stoffmenge der Natriumthiosulfatlösung $n_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3}$:

$$n_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3} = C_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3} \cdot V_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3} \quad (\text{B.4})$$

Aus der Stoffmenge der Natriumthiosulfatlösung ergibt sich die Stoffmenge des gebildeten Iods n_{I_2} , aus der die Stoffmenge des freigesetzten Chlors berechnet wird:

$$n_{\text{I}_2} = \frac{1}{2} \cdot n_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3} \quad (\text{B.5})$$

$$n_{\text{Cl}_2, \text{exp}} = n_{\text{I}_2} \quad (\text{B.6})$$

Wird Gleichung (B.4) in Gleichung (B.5) und Gleichung (B.5) in Gleichung (B.6) eingesetzt, ergibt sich für die Stoffmenge des freigesetzten Chlors $n_{\text{Cl}_2, \text{exp}}$:

$$n_{\text{Cl}_2, \text{exp}} = \frac{1}{2} \cdot C_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3} \cdot V_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3} \quad (\text{B.7})$$

Aus der Stoffmenge des Chlors kann auf die Sauerstoffstöchiometrie des Perowskiten geschlossen werden. Werden Perowskite untersucht, die mit Eisen dotiert sind, wird Phosphorsäure als Stabilisator zugegeben. Diese bewirkt, dass das Eisen als zweiwertiges Eisen im sauren Milieu vorliegt.

Anhand des Valenzzustandes (Wertigkeit) der A-Seiten-Kationen $z_{A'}$ und $z_{A''}$ sowie des Sauerstoffs (-2) kann die mittlere Valenz der B-Seiten-Kationen z_B berechnet werden.

Für einen Perowskiten mit der allgemeinen Gleichung $A'_{1-x-\psi} A''_x B'_{1-y} B''_y O_{3-\delta}$ ergibt sich:

$$z_B = |3 \cdot -2| - ((1-x-\psi) \cdot z_{A'} + x \cdot z_{A''}) \quad (\text{B.8})$$

In erster Näherung wird angenommen, dass ein gesättigter Perowskit vorliegt ($\delta = 0$).

Der Valenzzustand der B-Seiten-Kationen wird von maximal +4 auf +2 reduziert. Infolge der Reduzierung der Valenz werden Elektronen freigesetzt. Es gilt:

- Reduzierung von $z_{B,1} = +4$ auf $z_{B,2} = +3$: 1 Elektron wird freigesetzt
- Reduzierung von $z_{B,1} = +4$ auf $z_{B,2} = +2$: 2 Elektronen werden freigesetzt

Da die Valenz der B-Seiten-Kationen eine Mischvalenz sein kann, müssen die Anteile der vierwertigen Valenzen u bestimmt werden:

$$z_B = u \cdot +4 + (1-u) \cdot +3 \quad (\text{B.9})$$

Der Faktor u gibt Auskunft über den Anteil vierwertiger B-Seiten-Kationen, die zu zweiwertigen Kationen reduziert werden. Wird Gleichung (B.9) nach u umgestellt, ergibt sich:

$$u = z_B - 3 \quad (\text{B.10})$$

Wird Gleichung (B.8) in Gleichung (B.10) eingesetzt, ergibt sich:

$$u = 3 - (1-x-\psi) \cdot z_{A'} - x \cdot z_{A''} \quad (\text{B.11})$$

Damit ergibt sich für die freigesetzte Menge an Chlor infolge der Reduzierung der vierwertigen B-Seiten-Kationen zu zweiwertigen Kationen $f_{Cl_2,1}$:

$$f_{Cl_2,1} = u \cdot 1 \text{ mol Cl}_2 \quad (\text{B.12})$$

Wird Gleichung (B.11) in Gleichung (B.12) eingesetzt, ergibt sich:

$$f_{Cl_2,1} = 3 - (1-x-\psi) \cdot z_{A'} - x \cdot z_{A''} \quad (\text{B.13})$$

Für den Anteil der dreiwertigen B-Seiten-Kationen, die zu zweiwertigen Kationen reduziert werden, gilt analog $f_{Cl_2,2}$:

$$f_{Cl_2,2} = (1-u) \cdot \frac{1}{2} \text{ mol Cl}_2 \quad (\text{B.14})$$

Wird Gleichung (B.11) in Gleichung (B.14) eingesetzt, ergibt sich:

$$f_{\text{Cl}_2,2} = \frac{1-x-\psi}{2} \cdot z_{\text{A}'} + \frac{x}{2} \cdot z_{\text{A}''} - 1 \quad (\text{B.15})$$

Damit ergibt sich als produzierte Stoffmenge an Chlor f_{Cl_2} bezogen auf ein Mol des Perowskiten:

$$f_{\text{Cl}_2} = f_{\text{Cl}_2,1} + f_{\text{Cl}_2,2} \quad (\text{B.16})$$

Werden Gleichung (B.13) und Gleichung (B.15) in Gleichung (B.16) eingesetzt, ergibt sich:

$$f_{\text{Cl}_2} = 2 - \frac{1-x-\psi}{2} \cdot z_{\text{A}'} - \frac{x}{2} \cdot z_{\text{A}''} \quad (\text{B.17})$$

Die Stoffmenge des Perowskiten $n_{\text{A}'_{1-x-\psi}\text{A}''_x\text{B}'_{1-y}\text{B}''_y\text{O}_{3-\delta}}$ ergibt sich aus der eingewogenen Masse $m_{\text{A}'_{1-x-\psi}\text{A}''_x\text{B}'_{1-y}\text{B}''_y\text{O}_{3-\delta}}$ und der molaren Masse des Perowskiten $M_{\text{A}'_{1-x-\psi}\text{A}''_x\text{B}'_{1-y}\text{B}''_y\text{O}_{3-\delta}}$, wobei auch hier in erster Näherung die Sauerstoffunterstöchiometrie als Null angenommen wird:

$$n_{\text{A}'_{1-x-\psi}\text{A}''_x\text{B}'_{1-y}\text{B}''_y\text{O}_{3-\delta}} = \frac{m_{\text{A}'_{1-x-\psi}\text{A}''_x\text{B}'_{1-y}\text{B}''_y\text{O}_{3-\delta,0}}}{M_{\text{A}'_{1-x-\psi}\text{A}''_x\text{B}'_{1-y}\text{B}''_y\text{O}_{3-\delta,0}}} \quad (\text{B.18})$$

Damit ergibt sich für die theoretisch freigesetzte Stoffmenge an Chlor $n_{\text{Cl}_2,\text{theo}}$:

$$n_{\text{Cl}_2,\text{theo}} = f_{\text{Cl}_2} \cdot n_{\text{A}'_{1-x-\psi}\text{A}''_x\text{B}'_{1-y}\text{B}''_y\text{O}_{3-\delta}} \quad (\text{B.19})$$

Werden Gleichung (B.17) und Gleichung (B.18) in Gleichung (B.19) eingesetzt, ergibt sich:

$$n_{\text{Cl}_2,\text{theo}} = \left[2 - \frac{1-x-\psi}{2} \cdot z_{\text{A}'} - \frac{x}{2} \cdot z_{\text{A}''} \right] \cdot \frac{m_{\text{A}'_{1-x-\psi}\text{A}''_x\text{B}'_{1-y}\text{B}''_y\text{O}_{3-\delta,0}}}{M_{\text{A}'_{1-x-\psi}\text{A}''_x\text{B}'_{1-y}\text{B}''_y\text{O}_{3-\delta,0}}} \quad (\text{B.20})$$

Für die Sauerstoffstöchiometrie o_{iodo} eines Perowskiten $\text{A}'_{1-x-\psi}\text{A}''_x\text{B}'_{1-y}\text{B}''_y\text{O}_{3-\delta}$ gilt:

$$o_{\text{iodo}} = (3 - f_{\text{Cl}_2}) + f_{\text{Cl}_2} \cdot \frac{n_{\text{Cl}_2,\text{exp}}}{n_{\text{Cl}_2,\text{theo}}} \quad (\text{B.21})$$

Werden Gleichung (B.7), Gleichung (B.17) und Gleichung (B.20) in Gleichung (B.21) eingesetzt, ergibt sich:

$$\begin{aligned}
 o_{\text{iodo}} = & 1 + \frac{1-x-\psi}{2} \cdot Z_{A'} + \frac{x}{2} \cdot Z_{A''} \\
 & + \frac{C_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3} \cdot V_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3} \cdot M_{A'_{1-x-\psi}A''_x B'_{1-y}B''_y O_{3-\delta},0}}{2 \cdot m_{A'_{1-x-\psi}A''_x B'_{1-y}B''_y O_{3-\delta},0}}
 \end{aligned} \tag{B.22}$$

C Schleif- und Polierschritte der keramografischen Bearbeitung

In Tab. C.1 und Tab. C.2 sind die Schleif- und Polierschritte für die keramografische Bearbeitung zusammengefasst.

Tab. C.1 Schleifschritte für die keramografische Bearbeitung

Schleifmittel	Schmiermittel	Druck / bar	Drehzahl / min ⁻¹	Dauer / min
P120	Wasser	1,5	40	2
P240	Wasser	1,5	40	2
P400	Wasser	1,5	40	2
P800	Wasser	1,5	40	5
P1200	Wasser	1,5	40	10

Tab. C.2 Polierschritte für die keramografische Bearbeitung

Poliermittel	Korngröße / μm	Schmiermittel	Druck / lbs	Drehzahl / min ⁻¹	Dauer / min
Läppscheibe	3,00	MetaDi	8	50	20
Mittelhartes Tuch	3,00	MetaDi	8	50	60
Weiches Tuch	3,00	MetaDi	8	50	60
Mittelhartes Tuch	1,00	MetaDi	8	50	60
Weiches Tuch	1,00	MetaDi	8	50	60
Micropolis 2 (Al ₂ O ₃ -Pulver)	0,05	Wasser	–	–	60 – 240

D Ausgangsstoffe und Kalzinierungsbedingungen für die Perowskitherstellung

Die für die Herstellung der Perowskite verwendeten Ausgangsstoffe sowie die Kalzinierungsbedingungen (Kalzinierungstemperatur und Gesamthaltezeit) sind in Tab. D.1 zusammengefasst. Die Kalzinierungstemperatur ergibt sich aus den normierten Massenverlustkurven der stöchiometrisch gemischten Ausgangsstoffe (DTA-Messung, Abb. D.1).

Tab. D.1 Ausgangsstoffe und Kalzinierungsbedingungen für die Perowskitherstellung (*Fraunhofer Institut für Keramische Technologien und Systeme (Institutsteil Hermsdorf); ** Institut für Energieforschung 1 (Forschungszentrum Jülich GmbH))

Material	Ausgangsstoffe	$\vartheta_{\text{Kalz}} / ^\circ\text{C}$	$t_{\text{Kalz}} / \text{h}$
LSCF2828	$\text{La}_2\text{O}_3, \text{SrCO}_3, \text{CoCO}_3, \text{Fe}_2\text{O}_3$	1150	6
LSCF3728	$\text{La}_2\text{O}_3, \text{SrCO}_3, \text{CoCO}_3, \text{Fe}_2\text{O}_3$	1150	18
LSCF5528	$\text{La}_2\text{O}_3, \text{SrCO}_3, \text{CoCO}_3, \text{Fe}_2\text{O}_3$	1150	18
LSCF6428	$\text{La}_2\text{O}_3, \text{SrCO}_3, \text{CoCO}_3, \text{Fe}_2\text{O}_3$	1150	24
LSCF7328	$\text{La}_2\text{O}_3, \text{SrCO}_3, \text{CoCO}_3, \text{Fe}_2\text{O}_3$	1150	15
LBCF3728	$\text{La}_2\text{O}_3, \text{BaCO}_3, \text{CoCO}_3, \text{Fe}_2\text{O}_3$	1250	24
BSCF3728	$\text{BaCO}_3, \text{SrCO}_3, \text{CoCO}_3, \text{Fe}_2\text{O}_3$	1200	15
BSCF5582*	unbekannt	unbekannt	unbekannt
LSCF58**	$\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}, \text{Sr}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O},$ $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}, \text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	900	5
LSCF68**	$\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}, \text{Sr}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O},$ $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}, \text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	900 1300	5 1
PSCF68**	$\text{Pr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}, \text{Sr}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O},$ $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}, \text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	900 1300	5 1
NSCF68**	$\text{Nd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}, \text{Sr}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O},$ $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}, \text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	900 1300	5 1

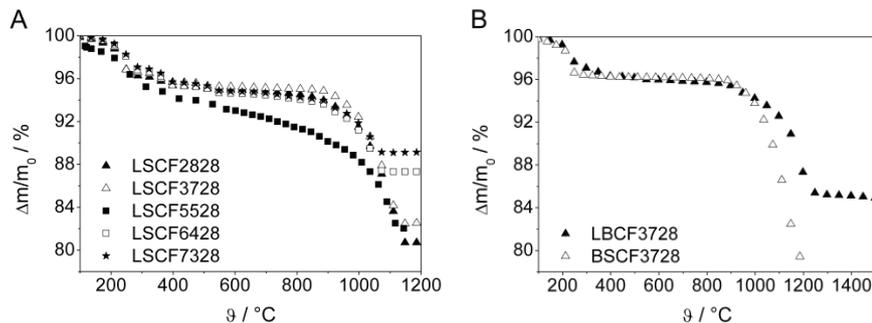


Abb. D.1 Normierte Massenverlustkurven zur Bestimmung der Kalzinierungstemperatur für die mittels keramischer Methode herzustellenden Perowskite

E Berechnung des Wassermassestromes für die Auslagerung in wasserdampfhaltiger Atmosphäre

Für die Auslagerungsversuche wird bei der jeweiligen Auslagerungstemperatur ein Gasvolumenstrom von 100 ml/min eingestellt. Bei der Auslagerung in wasserdampfhaltiger Atmosphäre wird der Wasserdampf als flüssiges Wasser direkt in die heiße Zone des Auslagerungsrofens dosiert.

Der Volumenstrom des Wasserdampfes $\dot{V}_{\text{H}_2\text{O}_\text{D}}$ ergibt sich aus dem Volumenanteil $v_{\text{H}_2\text{O}_\text{D}}$ und dem Gesamtvolumenstrom bei Auslagerungstemperatur $\dot{V}_{\text{gesamt},2}$:

$$\dot{V}_{\text{H}_2\text{O}_\text{D}} = v_{\text{H}_2\text{O}_\text{D}} \cdot \dot{V}_{\text{gesamt},2} \quad (\text{E.1})$$

Bei der Berechnung des Massestromes des Wassers wird der Wasserdampf in erster Näherung als ideales Gas angenommen. Daher gilt:

$$p \cdot \dot{V}_{\text{H}_2\text{O}_\text{D}} = \dot{n}_{\text{H}_2\text{O}_\text{D}} \cdot R \cdot T_2 \quad (\text{E.2})$$

p	Systemdruck (hier: 101.325 Pa)
$\dot{n}_{\text{H}_2\text{O}_\text{D}}$	Stoffmengenstrom des Wasserdampfes
R	Universelle Gaskonstante
T_2	Auslagerungstemperatur (absolute Temperatur)

Für den Stoffmengenstrom des flüssigen Wassers $\dot{n}_{\text{H}_2\text{O}}$ gilt:

$$\dot{n}_{\text{H}_2\text{O}} \equiv \dot{n}_{\text{H}_2\text{O}_\text{D}} = \frac{\dot{m}_{\text{H}_2\text{O}}}{M_{\text{H}_2\text{O}}} \quad (\text{E.3})$$

$\dot{m}_{\text{H}_2\text{O}}$	Massestrom des flüssigen Wassers
--------------------------------	----------------------------------

Werden Gleichung (E.1) und Gleichung (E.3) in Gleichung (E.2) eingesetzt, ergibt sich nach Umformung der Massestrom des flüssigen Wassers:

$$\dot{m}_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{p \cdot v_{\text{H}_2\text{O}} \cdot \dot{V}_{\text{gesamt},2} \cdot M_{\text{H}_2\text{O}}}{R \cdot T_2} \quad (\text{E.4})$$

F Berechnung der mittleren Ionenradien der A- und B-Seiten-Kationen

A-Seiten-Kationen

Der mittlere Ionenradius der A-Seiten-Kationen r_A ergibt sich aus dem stöchiometrischen Verhältnis (Molanteil, x) der beiden A-Seiten-Elemente sowie den Ionenradien $r_{A'}$ und $r_{A''}$.

Für einen Perowskiten mit der allgemeinen Formel $A'_{1-x-\psi} A''_x B'_{1-y} B''_y O_{3-\delta}$ ergibt sich:

$$r_A = (1 - x - \psi) \cdot r_{A'} + x \cdot r_{A''} \quad (\text{F.1})$$

B-Seiten-Kationen

Bei der Berechnung des mittleren Ionenradius der B-Seiten-Kationen spielt neben dem stöchiometrischen Verhältnis der B-Seiten-Elemente und den Ionenradien $r_{B'}$ und $r_{B''}$ auch der Valenzzustand der B-Seite eine Rolle. Wird ein Perowskit mit der allgemeinen Formel $A'_{1-x-\psi} A''_x B'_{1-y} B''_y O_{3-\delta}$ betrachtet, ergibt sich für den mittleren Ionenradius r_B :

$$r_B = (1 - y) \cdot r_{B'} + y \cdot r_{B''} \quad (\text{F.2})$$

Die Ionenradien $r_{B'}$ und $r_{B''}$ sind vom Valenzzustand der A- und B-Seite abhängig und damit von der Sauerstoffunterstöchiometrie des Perowskiten. Für den Valenzzustand (Wertigkeit) der B-Seite z_B eines Perowskiten mit der allgemeinen Formel $A'_{1-x-\psi} A''_x B'_{1-y} B''_y O_{3-\delta}$ gilt:

$$z_B = 2 \cdot (3 - \delta) - z_A = 2 \cdot (3 - \delta) - ((1 - x - \psi) \cdot z_{A'} + x \cdot z_{A''}) \quad (\text{F.3})$$

Die in dieser Arbeit untersuchten Perowskite besitzen eine Wertigkeit der A-Seite im Bereich +2 bis +3. Daher hat die B-Seite eine Wertigkeit im Bereich +3 bis +4. Damit ergibt sich für den mittleren Ionenradius der B-Seiten-Kationen:

$$r_B = (1 - y) \cdot \left[(1 - (4 - z_B)) \cdot r_{B'^{+4}} + (4 - z_B) \cdot r_{B''^{+3}} \right] + y \cdot \left[(1 - (4 - z_B)) \cdot r_{B'^{+4}} + (4 - z_B) \cdot r_{B''^{+3}} \right] \quad (\text{F.4})$$

$r_{B'^{+3}}$	Ionenradius der dreiwertigen B'-Seiten-Kationen
$r_{B''^{+4}}$	Ionenradius der vierwertigen B''-Seiten-Kationen
$r_{B''^{+3}}$	Ionenradius der dreiwertigen B''-Seiten-Kationen

$r_{B^{n+4}}$ Ionenradius der vierwertigen B''-Seiten-Kationen

Wird die Sauerstoffunterstöchiometrie erhöht, sinkt die Wertigkeit der B-Seiten-Kationen. Das heißt, die Wertigkeit der B-Seiten-Kationen kann dann auch im Bereich +2 bis +3 liegen. Damit ergibt sich für den mittleren Ionenradius der B-Seiten-Kationen

r_B^* :

$$r_B^* = (1 - y) \cdot \left[(1 - (3 - z_B)) \cdot r_{B^{n+3}} + (3 - z_B) \cdot r_{B^{n+2}} \right] + y \cdot \left[(1 - (3 - z_B)) \cdot r_{B^{n+3}} + (3 - z_B) \cdot r_{B^{n+2}} \right] \quad (\text{F.5})$$

$r_{B^{n+2}}$ Ionenradius der zweiwertigen B'-Seiten-Kationen

$r_{B^{n+2}}$ Ionenradius der zweiwertigen B''-Seiten-Kationen

G Stoffdaten verschiedener Elemente

In Tab. G.1 sind die Stoffdaten (Wertigkeit, Ionenradius, Elektronegativität (BASA-NOV-Skala), Anzahl der d-Elektronen und molare Masse) verschiedener Elemente zusammengefasst. Für das Element Praseodym liegen keine Werte des Ionenradius in der Zwölfachkoordination vor. Daher wurde in erster Näherung die Neunfachkoordination angenommen.

Tab. G.1 Wertigkeit, Ionenradius, Elektronegativität, Anzahl der d-Elektronen der äußeren Schale und molare Masse verschiedener Elemente

Element	$z_i / -$	$r_i / \text{Å}$	$\chi_i / -$	$N_d / -$	$M_i / \text{g/mol}$
Lanthan	+3	1,360	1,2	–	138,910
Strontium	+2	1,440	1,0	–	58,620
Barium	+2	1,610	0,9	–	137,330
Praseodym	+3	1,179	1,2	–	140,910
Neodym	+3	1,270	1,3	–	144,240
Kobalt	+2	0,745	1,7	7	58,930
Kobalt	+3	0,610	1,7	7	58,930
Kobalt	+4	0,530	1,7	7	58,930
Eisen	+2	0,780	1,7	6	55,850
Eisen	+3	0,645	1,8	6	55,850
Eisen	+4	0,585	1,9	6	55,850
Sauerstoff	–2	1,360	–	–	15,999

H Röntgenstrukturanalyse der Membranmaterialien

Die Phasenreinheit der Perowskite wurde mithilfe der Röntgenstrukturanalyse an pulverförmigen Proben überprüft. In Tab. H.1 sind die Gitterparameter, das Elementarzellvolumen sowie die berechnete Röntgendichte (Gleichung (4.1)) zusammengefasst.

Tab. H.1 Gitterparameter, Elementarzellvolumen und Röntgendichte der Perowskite

Material	a / Å	b / Å	c / Å	$V_{EZ} / \text{Å}^3$	$\rho_{\text{theo}} / \text{g/cm}^3$
LSCF2828	3,849	–	–	57,03	5,892
LSCF3728	5,486	–	13,395	349,12	5,921
LSCF5528	5,483	–	13,369	348,05	6,233
LSCF6428	5,493	–	13,364	349,20	6,358
LSCF7328	5,509	–	13,390	351,93	6,454
LBCF3728	3,955	–	–	61,85	6,504
BSCF3728	3,925	–	–	60,45	5,686
BSCF5582	3,979	–	–	60,99	5,767
LSCF58	5,501	–	13,371	350,44	6,257
LSCF68	5,121	–	13,381	352,10	6,373
PSCF68	5,466	7,7302	5,484	231,73	6,494
NSCF68	5,475	7,7718	5,456	230,58	6,592

I Sinterbedingungen der untersuchten Perowskite

In Tab. I.1 sind die Sintertemperatur $\vartheta_{\text{Sinter}}$ sowie die Sinterhaltezeit t_{Sinter} für die Materialien LBCF3728, $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{3-\delta}$ und die A-Seiten-unterstöchiometrischen Materialien zusammengefasst. Das Temperaturprogramm entspricht dem der Materialreihe $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{0,2}\text{Fe}_{0,8}\text{O}_{3-\delta}$.

Tab. I.1 Sinterbedingungen der Materialien LBCF3728, $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{3-\delta}$ und der A-Seiten-unterstöchiometrischen Materialien

Material	Sintertemperatur	Sinterhaltezeit
LBCF3728	1300 °C	5 h
BSCF3728	1200 °C	12 h
BSCF5582	1080 °C	3 h
LSCF58	1200 °C	5 h
LSCF68	1300 °C	5 h
PSCF68	1350 °C	8 h
NSCF68	1350 °C	8 h

J Röntgenstrukturanalyse der Zersetzungsprodukte

BSCF5582

In Abb. J.1 ist das Diffraktogramm der Zersetzungsprodukte dargestellt. Die Röntgenstrukturanalyse hat gezeigt, dass der Perowskit vollständig zersetzt wurde. Infolge der Reaktion der Zersetzungsprodukte mit der Luftfeuchtigkeit reagieren sowohl Bariumoxid als auch Strontiumoxid zu den entsprechenden Hydroxiden. Kobalt und Eisen liegen als metallische Phasen vor. Die Reflexe des Eisens sind jedoch nicht identifizierbar, da die Probenmasse sehr gering war ($m_{p,0} = 150$ mg). Da der Perowskit mit nur 20 mol% auf der B-Seite mit Eisen dotiert ist, liegt der Eisengehalt unter der Nachweisgrenze.

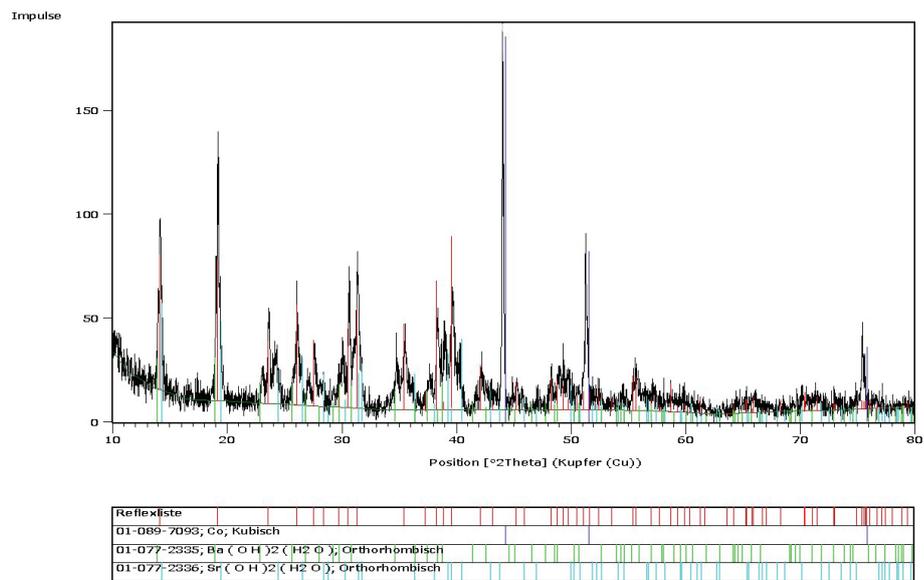


Abb. J.1 Diffraktogramm des Zersetzungsversuches mit BSCF5582 in 4 vol% H₂ in Argon bei 1200 °C, 12 h

LSCF2828

In Abb. J.2 und Abb. J.3 sind die Diffraktogramme der Zersetzungsprodukte dargestellt. Anhand der Röntgenstrukturanalyse ist erkennbar, dass keine vollständige Zersetzung in 4 vol% Wasserstoff in Argon möglich ist.

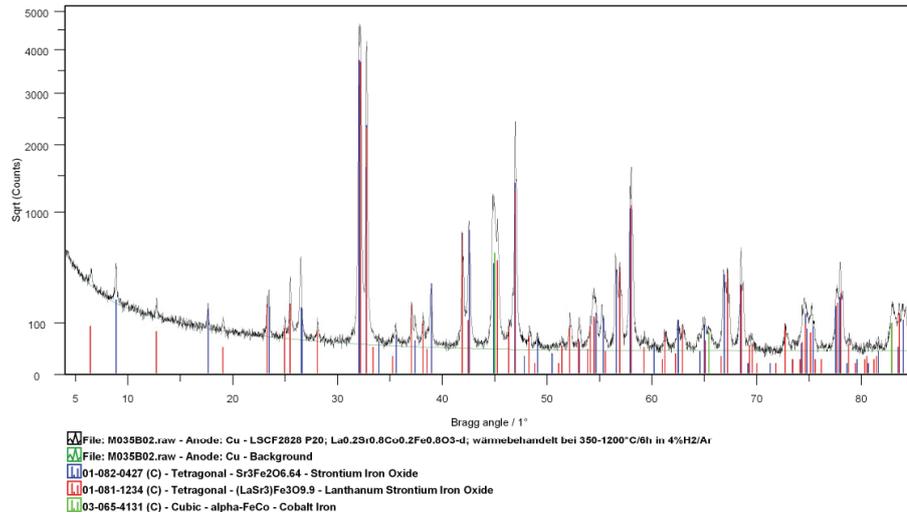


Abb. J.2 Diffraktogramm des Zersetzungsversuches mit LSCF2828 in 4 vol% H₂ in Argon bei 1200 °C, 6 h

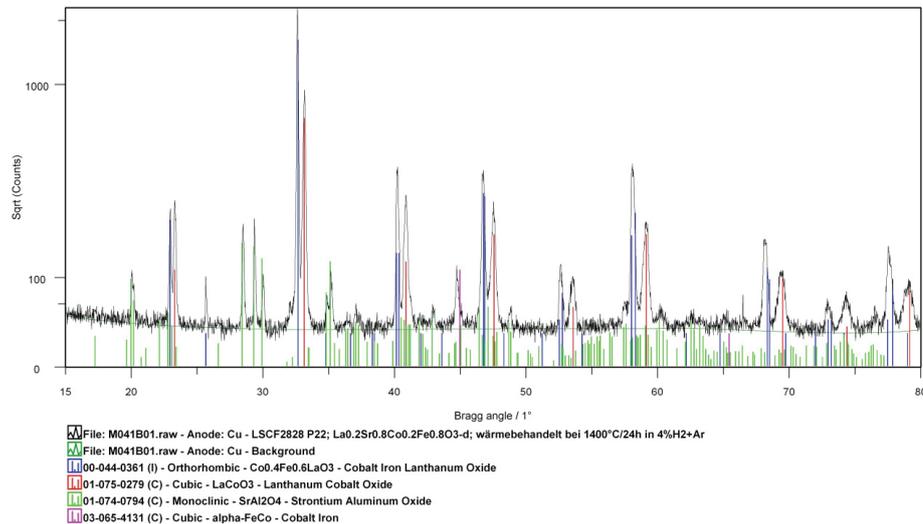


Abb. J.3 Diffraktogramm des Zersetzungsversuches mit LSCF2828 in 4 vol% H₂ in Argon bei 1400 °C, 24 h

K EDX-Analysen der ausgelagerten Perowskite

K.1 Auslagerung in CO₂-haltiger Atmosphäre

In Abb. K.1 bis Abb. K.4 sind beispielhaft REM-Aufnahmen der Membranmaterialien mit den zugehörigen EDX-Analysen dargestellt, die in der CO₂-haltigen Atmosphäre Korrosionserscheinungen aufweisen.

LSCF2828

Abb. K.1 zeigt eine REM-Aufnahme des Querbruchs der LSCF2828-Probe, die nach einer 200-stündigen Auslagerung bei 700 °C in 70 vol% CO₂ in synthetischer Luft Korrosionserscheinungen aufwies. Die EDX-Analyse hat gezeigt, dass auf der Probenoberfläche inselförmig Strontiumkarbonat zu finden ist (Punkt 1).

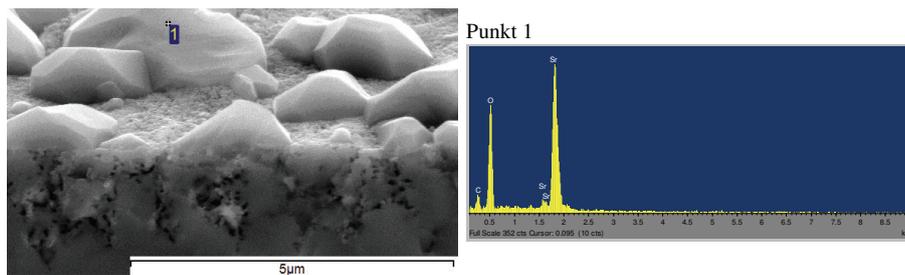
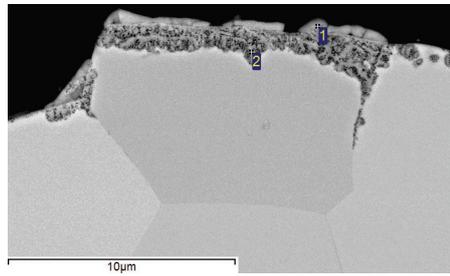


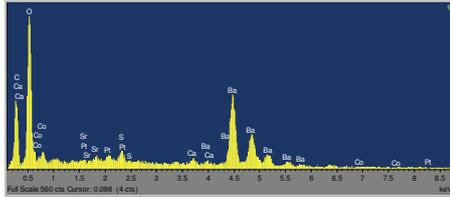
Abb. K.1 REM-Aufnahme der LSCF2828-Probe, die in 70 vol% CO₂ in Luft bei 800 °C 200 h ausgelagert wurde und EDX-Spektrum der Sekundärphase

LBCF3728

Abb. K.2 zeigt eine REM-Aufnahme des Querschliffs der LBCF3728-Probe, die nach einer 200-stündigen Auslagerung bei 700 °C in 70 vol% CO₂ in synthetischer Luft Korrosionserscheinungen aufwies. Die EDX-Analyse hat gezeigt, dass auf der Probenoberfläche inselförmig Bariumkarbonat zu finden ist (Punkt 1). In Punkt 2 in Abb. K.2 wurde die Nadelstruktur analysiert, die sich unterhalb der Karbonatschicht bildet. Unklar ist, ob die Nadelstrukturen die perowskitische Phase aufweisen. Eine eindeutige Identifizierung ist aufgrund der geringen Größe nicht möglich. Es handelt sich jedoch mit Sicherheit um komplexe Oxide, die die Kationen des Grundmaterials aufweisen.



Punkt 1



Punkt 2

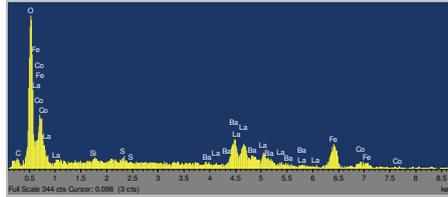
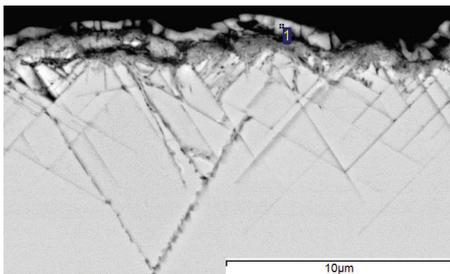


Abb. K.2 REM-Aufnahme der LBCF3728-Probe, die in 70 vol% CO₂ in Luft bei 700 °C 200 h ausgelagert wurde und EDX-Spektren der an der Oberfläche gebildeten Sekundärphasen

BSCF3728

In Abb. K.3 ist eine REM-Aufnahme des Querschliffs der BSCF3728-Probe dargestellt, die nach einer 200-stündigen Auslagerung bei 700 °C in 20 vol% CO₂ in synthetischer Luft Korrosionserscheinungen aufwies. Die EDX-Analyse hat gezeigt, dass sich auf der Probenoberfläche Mischkarbonate (Ba,Sr)CO₃ bilden (Punkt 1).



Punkt 1

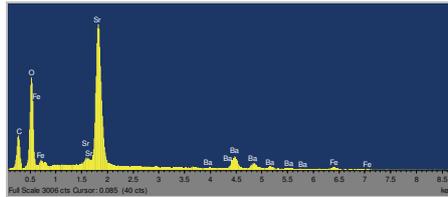


Abb. K.3 REM-Aufnahme der BSCF3728-Probe, die in 20 vol% CO₂ in Luft bei 700 °C 200 h ausgelagert wurde und EDX-Spektrum der an der Oberfläche des Materials gebildeten Sekundärphase

BSCF5582

Abb. K.4 zeigt eine REM-Aufnahme des Querschliffs der BSCF5582-Probe, die nach einer 200-stündigen Auslagerung bei 700 °C in 70 vol% CO₂ in synthetischer Luft Korrosionserscheinungen aufwies. Die EDX-Analyse hat gezeigt, dass sich auf der Probenoberfläche eine Schicht aus Mischkarbonaten (Ba,Sr)CO₃ bildet (Punkt 1). Die Risse in der Schicht sind auf das relativ schnelle Abkühlen bzw. auf die Querschliffpräparation zurückzuführen.

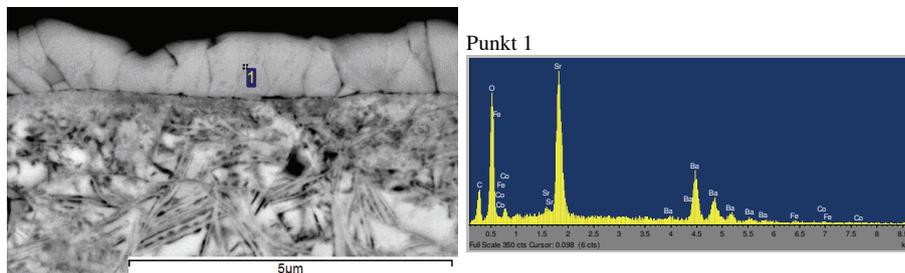


Abb. K.4 REM-Aufnahme der BSCF5582-Probe, die in 70 vol% CO₂ in Luft bei 700 °C 200 h ausgelagert wurde und EDX-Spektrum der an der Oberfläche des Materials gebildeten Sekundärphase

K.2 Auslagerung in wasserdampf- und CO₂-haltiger Atmosphäre

In Abb. K.5 bis Abb. K.7 sind beispielhaft REM-Aufnahmen verschiedener Membranmaterialien dargestellt, die nach der Auslagerung in wasserdampfhaltiger Atmosphäre an der Kontaktfläche Perowskit–Glasprobenträger Korrosionserscheinungen aufwies. Die Reaktion mit dem Glasprobenträger tritt bei allen untersuchten Membranmaterialien auf. Alle Reaktionsschichten bestehen aus verschiedenen Silikaten. Infolge der Auslagerung bei 800 °C in wasserdampfhaltiger Atmosphäre dampft Silizium von der Quarzglasoberfläche ab und reagiert mit den Kationen der Membranmaterialien zu Silikaten.

LSCF3728

Abb. K.5 zeigt die REM-Aufnahme des Querschliffs sowie die EDX-Spektren der bei 800 °C für 200 h in 20 vol% Wasserdampf in synthetischer Luft ausgelagerten

LSCF3728-Probe. Oberhalb des Grundmaterials (Punkt 5) werden Silikate gebildet, deren chemische Zusammensetzung verschieden ist. Die direkt auf der Probenoberfläche gebildeten Silikate (Punkte 3 und 4) sind Mischsilikate, die zum einen alle Elemente des Grundmaterials und zum anderen nur Lanthan und Strontium aufweisen (Punkt 2). Oberhalb dieser Silikate bilden sich Silikate, die mit Eisen und Lanthan angereichert sind (Punkt 1).

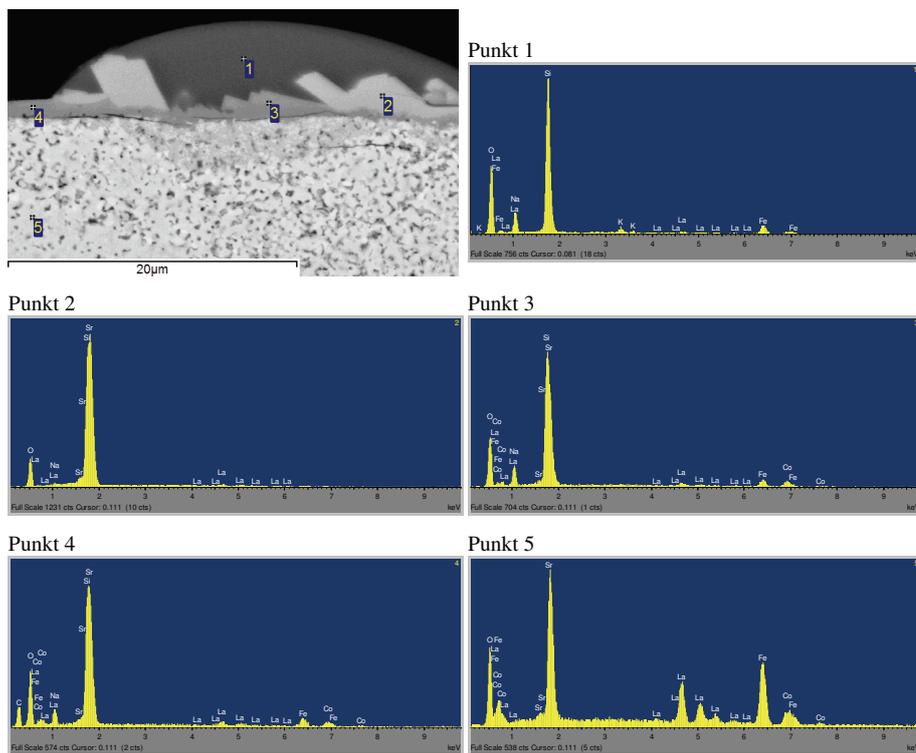


Abb. K.5 REM-Aufnahme und EDX-Spektren des Grundmaterials LSCF3728 und der Sekundärphase infolge der Reaktion mit dem Glasprobenträger bei der Auslagerung in 20 vol% Wasserdampf bei 800 °C, 200 h

LSCF58

In Abb. K.6 sind die REM-Aufnahme des Querschliffs sowie die EDX-Spektren der bei 800 °C für 200 h in 20 vol% Wasserdampf in synthetischer Luft ausgelagerten LSCF58-Probe dargestellt. Auch hier wurden infolge der Auslagerung verschiedene Silikate auf der Grenzfläche Perowskit–Quarzglas gebildet. Oberhalb des Grundmaterials LSCF58 (Punkt 4) werden Silikate gebildet, deren chemische Zusammensetzung sich unterscheidet. Direkt auf der Probenoberfläche bilden sich auch bei diesem Membranmaterial

Mischsilikate, die alle Elemente des Grundmaterials (Punkte 2 und 3) aufweisen. Oberhalb dieser Silikate bilden sich Silikate, die mit Eisen und Lanthan angereichert sind (Punkt 1). Kobalt und Strontium sind nicht nachweisbar.

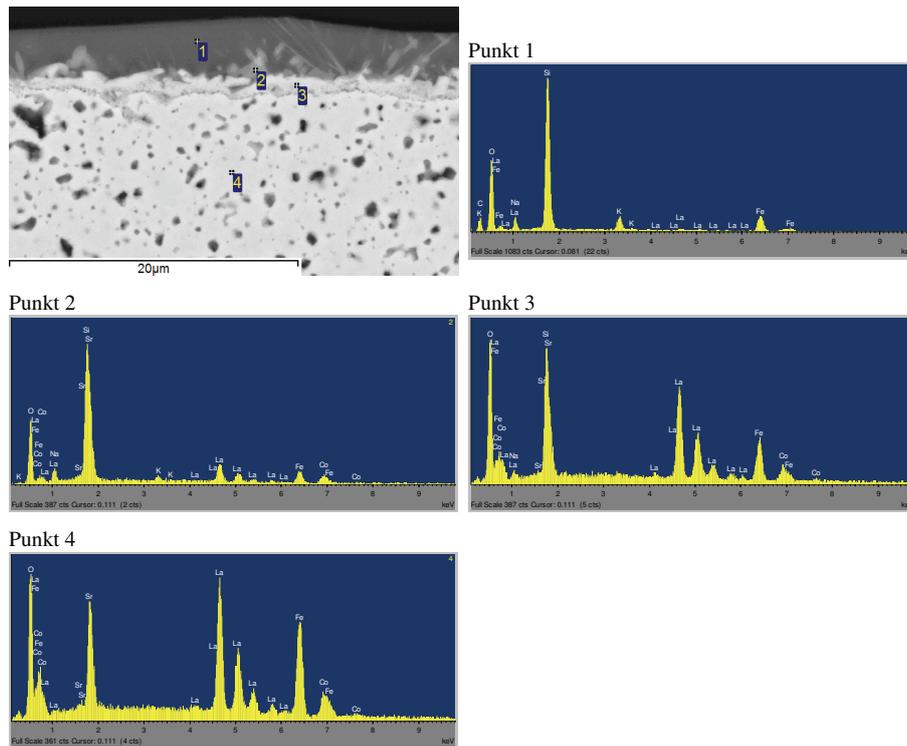


Abb. K.6 REM-Aufnahme und EDX-Spektren des Grundmaterials LSCF58 und der Sekundärphase infolge der Reaktion mit dem Glasprobenträger bei der Auslagerung in 20 vol% Wasserdampf bei 800 °C, 200 h

NSCF68

Abb. K.7 zeigt die REM-Aufnahme des Querschliffs sowie die EDX-Spektren der bei 800 °C für 200 h in 20 vol% Wasserdampf in synthetischer Luft ausgelagerten NSCF68-Probe. Oberhalb des Grundmaterials entsteht infolge der Reaktion des Membranmaterials mit dem Quarzglas eine sehr dünne Schicht, die aus Mischsilikaten besteht, die alle Elemente des Membranmaterials aufweisen (Punkt 2). Oberhalb dieser Silikate bilden sich Silikate, die mit Neodym und Eisen angereichert sind (Punkt 1).

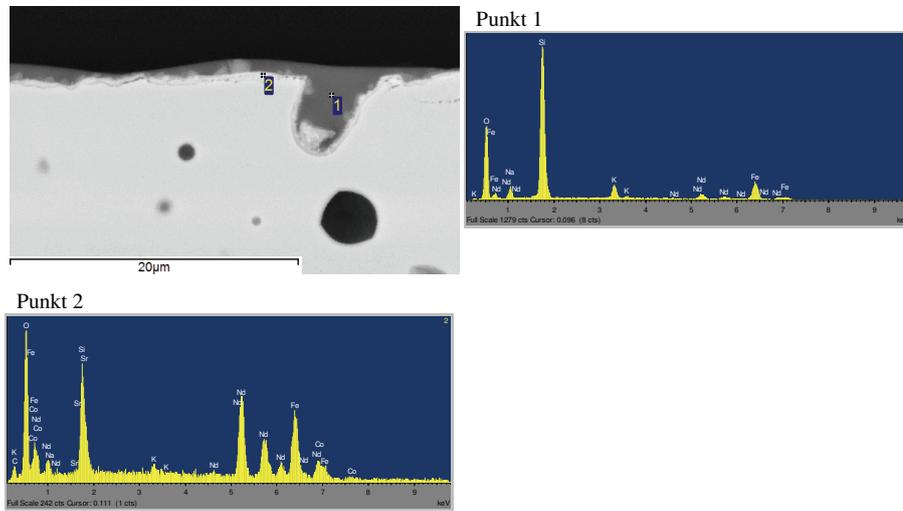


Abb. K.7 REM-Aufnahme und EDX-Spektren des Grundmaterials NSCF68 und der Sekundärphase infolge der Reaktion mit dem Glasprobenträger bei der Auslagerung in 20 vol% Wasserdampf bei 800 °C, 200 h

1. **Einsatz von multispektralen Satellitenbilddaten in der Wasserhaushalts- und Stoffstrommodellierung – dargestellt am Beispiel des Rureinzugsgebietes**
von C. Montzka (2008), XX, 238 Seiten
ISBN: 978-3-89336-508-1
2. **Ozone Production in the Atmosphere Simulation Chamber SAPHIR**
by C. A. Richter (2008), XIV, 147 pages
ISBN: 978-3-89336-513-5
3. **Entwicklung neuer Schutz- und Kontaktierungsschichten für Hochtemperatur-Brennstoffzellen**
von T. Kiefer (2008), 138 Seiten
ISBN: 978-3-89336-514-2
4. **Optimierung der Reflektivität keramischer Wärmedämmschichten aus Yttrium-teilstabilisiertem Zirkoniumdioxid für den Einsatz auf metallischen Komponenten in Gasturbinen**
von A. Stuke (2008), X, 201 Seiten
ISBN: 978-3-89336-515-9
5. **Lichtstreuende Oberflächen, Schichten und Schichtsysteme zur Verbesserung der Lichteinkopplung in Silizium-Dünnschichtsolarzellen**
von M. Berginski (2008), XV, 171 Seiten
ISBN: 978-3-89336-516-6
6. **Politiksznarien für den Klimaschutz IV – Szenarien bis 2030**
hrsg.von P. Markewitz, F. Chr. Matthes (2008), 376 Seiten
ISBN 978-3-89336-518-0
7. **Untersuchungen zum Verschmutzungsverhalten rheinischer Braunkohlen in Kohledampferzeugern**
von A. Schlüter (2008), 164 Seiten
ISBN 978-3-89336-524-1
8. **Inorganic Microporous Membranes for Gas Separation in Fossil Fuel Power Plants**
by G. van der Donk (2008), VI, 120 pages
ISBN: 978-3-89336-525-8
9. **Sinterung von Zirkoniumdioxid-Elektrolyten im Mehrlagenverbund der oxidkeramischen Brennstoffzelle (SOFC)**
von R. Mücke (2008), VI, 165 Seiten
ISBN: 978-3-89336-529-6
10. **Safety Considerations on Liquid Hydrogen**
by K. Verfondern (2008), VIII, 167 pages
ISBN: 978-3-89336-530-2

11. **Kerosinreformierung für Luftfahrtanwendungen**
von R. C. Samsun (2008), VII, 218 Seiten
ISBN: 978-3-89336-531-9
12. **Der 4. Deutsche Wasserstoff Congress 2008 – Tagungsband**
hrsg. von D. Stolten, B. Emonts, Th. Grube (2008), 269 Seiten
ISBN: 978-3-89336-533-3
13. **Organic matter in Late Devonian sediments as an indicator for environmental changes**
by M. Kloppisch (2008), XII, 188 pages
ISBN: 978-3-89336-534-0
14. **Entschwefelung von Mitteldestillaten für die Anwendung in mobilen Brennstoffzellen-Systemen**
von J. Latz (2008), XII, 215 Seiten
ISBN: 978-3-89336-535-7
15. **RED-IMPACT
Impact of Partitioning, Transmutation and Waste Reduction Technologies on the Final Nuclear Waste Disposal
SYNTHESIS REPORT**
ed. by W. von Lensa, R. Nabbi, M. Rossbach (2008), 178 pages
ISBN 978-3-89336-538-8
16. **Ferritic Steel Interconnectors and their Interactions with Ni Base Anodes in Solid Oxide Fuel Cells (SOFC)**
by J. H. Froitzheim (2008), 169 pages
ISBN: 978-3-89336-540-1
17. **Integrated Modelling of Nutrients in Selected River Basins of Turkey**
Results of a bilateral German-Turkish Research Project
project coord. M. Karpuzcu, F. Wendland (2008), XVI, 183 pages
ISBN: 978-3-89336-541-8
18. **Isotopengeochemische Studien zur klimatischen Ausprägung der Jüngerer Dryas in terrestrischen Archiven Eurasiens**
von J. Parplies (2008), XI, 155 Seiten, Anh.
ISBN: 978-3-89336-542-5
19. **Untersuchungen zur Klimavariabilität auf dem Tibetischen Plateau - Ein Beitrag auf der Basis stabiler Kohlenstoff- und Sauerstoffisotope in Jahringen von Bäumen waldgrenznaher Standorte**
von J. Griessinger (2008), XIII, 172 Seiten
ISBN: 978-3-89336-544-9

20. **Neutron-Irradiation + Helium Hardening & Embrittlement Modeling of 9%Cr-Steels in an Engineering Perspective (HELENA)**
by R. Chaouadi (2008), VIII, 139 pages
ISBN: 978-3-89336-545-6
21. **in Bearbeitung**
22. **Verbundvorhaben APAWAGS (AOEV und Wassergenerierung) – Teilprojekt: Brennstoffreformierung – Schlussbericht**
von R. Peters, R. C. Samsun, J. Pasel, Z. Porš, D. Stolten (2008), VI, 106 Seiten
ISBN: 978-3-89336-547-0
23. **FREEVAL**
Evaluation of a Fire Radiative Power Product derived from Meteosat 8/9 and Identification of Operational User Needs
Final Report
project coord. M. Schultz, M. Wooster (2008), 139 pages
ISBN: 978-3-89336-549-4
24. **Untersuchungen zum Alkaliverhalten unter Oxycoal-Bedingungen**
von C. Weber (2008), VII, 143, XII Seiten
ISBN: 978-3-89336-551-7
25. **Grundlegende Untersuchungen zur Freisetzung von Spurstoffen, Heißgaschemie, Korrosionsbeständigkeit keramischer Werkstoffe und Alkalirückhaltung in der Druckkohlenstaubfeuerung**
von M. Müller (2008), 207 Seiten
ISBN: 978-3-89336-552-4
26. **Analytik von ozoninduzierten phenolischen Sekundärmetaboliten in *Nicotiana tabacum* L. cv Bel W3 mittels LC-MS**
von I. Koch (2008), III, V, 153 Seiten
ISBN 978-3-89336-553-1
27. **IEF-3 Report 2009. Grundlagenforschung für die Anwendung**
(2009), ca. 230 Seiten
ISBN: 978-3-89336-554-8
28. **Influence of Composition and Processing in the Oxidation Behavior of MCrAlY-Coatings for TBC Applications**
by J. Toscano (2009), 168 pages
ISBN: 978-3-89336-556-2
29. **Modellgestützte Analyse signifikanter Phosphorbelastungen in hessischen Oberflächengewässern aus diffusen und punktuellen Quellen**
von B. Tetzlaff (2009), 149 Seiten
ISBN: 978-3-89336-557-9

30. **Nickelreaktivlot / Oxidkeramik – Fügungen als elektrisch isolierende Dichtungskonzepte für Hochtemperatur-Brennstoffzellen-Stacks**
von S. Zügner (2009), 136 Seiten
ISBN: 978-3-89336-558-6
31. **Langzeitbeobachtung der Dosisbelastung der Bevölkerung in radioaktiv kontaminierten Gebieten Weißrusslands – Korma-Studie**
von H. Dederichs, J. Pillath, B. Heuel-Fabianek, P. Hill, R. Lennartz (2009),
Getr. Pag.
ISBN: 978-3-89336-532-3
32. **Herstellung von Hochtemperatur-Brennstoffzellen über physikalische Gasphasenabscheidung**
von N. Jordán Escalona (2009), 148 Seiten
ISBN: 978-3-89336-532-3
33. **Real-time Digital Control of Plasma Position and Shape on the TEXTOR Tokamak**
by M. Mitri (2009), IV, 128 pages
ISBN: 978-3-89336-567-8
34. **Freisetzung und Einbindung von Alkalimetallverbindungen in kohlebefeuelten Kombikraftwerken**
von M. Müller (2009), 155 Seiten
ISBN: 978-3-89336-568-5
35. **Kosten von Brennstoffzellensystemen auf Massenbasis in Abhängigkeit von der Absatzmenge**
von J. Werhahn (2009), 242 Seiten
ISBN: 978-3-89336-569-2
36. **Einfluss von Reoxidationszyklen auf die Betriebsfestigkeit von anodengestützten Festoxid-Brennstoffzellen**
von M. Ettler (2009), 138 Seiten
ISBN: 978-3-89336-570-8
37. **Großflächige Plasmaabscheidung von mikrokristallinem Silizium für mikromorphe Dünnschichtsolarmodule**
von T. Kilper (2009), XVII, 154 Seiten
ISBN: 978-3-89336-572-2
38. **Generalized detailed balance theory of solar cells**
by T. Kirchartz (2009), IV, 198 pages
ISBN: 978-3-89336-573-9
39. **The Influence of the Dynamic Ergodic Divertor on the Radial Electric Field at the Tokamak TEXTOR**
von J. W. Coenen (2009), xii, 122, XXVI pages
ISBN: 978-3-89336-574-6

40. **Sicherheitstechnik im Wandel Nuklearer Systeme**
von K. Nünighoff (2009), viii, 215 Seiten
ISBN: 978-3-89336-578-4
41. **Pulvermetallurgie hochporöser NiTi-Legierungen für Implantat- und Dämpfungsanwendungen**
von M. Köhl (2009), XVII, 199 Seiten
ISBN: 978-3-89336-580-7
42. **Einfluss der Bondcoatzusammensetzung und Herstellungsparameter auf die Lebensdauer von Wärmedämmschichten bei zyklischer Temperaturbelastung**
von M. Subanovic (2009), 188, VI Seiten
ISBN: 978-3-89336-582-1
43. **Oxygen Permeation and Thermo-Chemical Stability of Oxygen Permeation Membrane Materials for the Oxyfuel Process**
by A. J. Ellett (2009), 176 pages
ISBN: 978-3-89336-581-4
44. **Korrosion von polykristallinem Aluminiumoxid (PCA) durch Metalljodidschmelzen sowie deren Benetzungseigenschaften**
von S. C. Fischer (2009), 148 Seiten
ISBN: 978-3-89336-584-5
45. **IEF-3 Report 2009. Basic Research for Applications**
(2009), 217 Seiten
ISBN: 978-3-89336-585-2
46. **Verbundvorhaben ELBASYS (Elektrische Basissysteme in einem CFK-Rumpf) - Teilprojekt: Brennstoffzellenabgase zur Tankinertisierung - Schlussbericht**
von R. Peters, J. Latz, J. Pasel, R. C. Samsun, D. Stolten
(2009), xi, 202 Seiten
ISBN: 978-3-89336-587-6
47. **Aging of ¹⁴C-labeled Atrazine Residues in Soil: Location, Characterization and Biological Accessibility**
by N. D. Jablonowski (2009), IX, 104 pages
ISBN: 978-3-89336-588-3
48. **Entwicklung eines energetischen Sanierungsmodells für den europäischen Wohngebäudesektor unter dem Aspekt der Erstellung von Szenarien für Energie- und CO₂ - Einsparpotenziale bis 2030**
von P. Hansen (2009), XXII, 281 Seiten
ISBN: 978-3-89336-590-6

49. **Reduktion der Chromfreisetzung aus metallischen Interkonnektoren für Hochtemperaturbrennstoffzellen durch Schutzschichtsysteme**
von R. Trebbels (2009), iii, 135 Seiten
ISBN: 978-3-89336-591-3
50. **Bruchmechanische Untersuchung von Metall / Keramik-Verbundsystemen für die Anwendung in der Hochtemperaturbrennstoffzelle**
von B. Kuhn (2009), 118 Seiten
ISBN: 978-3-89336-592-0
51. **Wasserstoff-Emissionen und ihre Auswirkungen auf den arktischen Ozonverlust**
Risikoanalyse einer globalen Wasserstoffwirtschaft
von T. Feck (2009), 180 Seiten
ISBN: 978-3-89336-593-7
52. **Development of a new Online Method for Compound Specific Measurements of Organic Aerosols**
by T. Hohaus (2009), 156 pages
ISBN: 978-3-89336-596-8
53. **Entwicklung einer FPGA basierten Ansteuerungselektronik für Justageeinheiten im Michelson Interferometer**
von H. Nöldgen (2009), 121 Seiten
ISBN: 978-3-89336-599-9
54. **Observation – and model – based study of the extratropical UT/LS**
by A. Kunz (2010), xii, 120, xii pages
ISBN: 978-3-89336-603-3
55. **Herstellung polykristalliner Szintillatoren für die Positronen-Emissions-Tomographie (PET)**
von S. K. Karim (2010), VIII, 154 Seiten
ISBN: 978-3-89336-610-1
56. **Kombination eines Gebäudekondensators mit H₂-Rekombinatorelementen in Leichwasserreaktoren**
von S. Kelm (2010), vii, 119 Seiten
ISBN: 978-3-89336-611-8
57. **Plant Leaf Motion Estimation Using A 5D Affine Optical Flow Model**
by T. Schuchert (2010), X, 143 pages
ISBN: 978-3-89336-613-2
58. **Tracer-tracer relations as a tool for research on polar ozone loss**
by R. Müller (2010), 116 pages
ISBN: 978-3-89336-614-9

59. **Sorption of polycyclic aromatic hydrocarbon (PAH) to Yangtze River sediments and their components**
by J. Zhang (2010), X, 109 pages
ISBN: 978-3-89336-616-3
60. **Weltweite Innovationen bei der Entwicklung von CCS-Technologien und Möglichkeiten der Nutzung und des Recyclings von CO₂**
Studie im Auftrag des BMWi
von W. Kuckshinrichs et al. (2010), X, 139 Seiten
ISBN: 978-3-89336-617-0
61. **Herstellung und Charakterisierung von sauerstoffionenleitenden Dünnschichtmembranstrukturen**
von M. Betz (2010), XII, 112 Seiten
ISBN: 978-3-89336-618-7
62. **Politiksznarien für den Klimaschutz V – auf dem Weg zum Strukturwandel, Treibhausgas-Emissionsszenarien bis zum Jahr 2030**
hrsg. von P. Hansen, F. Chr. Matthes (2010), 276 Seiten
ISBN: 978-3-89336-619-4
63. **Charakterisierung Biogener Sekundärer Organischer Aerosole mit Statistischen Methoden**
von C. Spindler (2010), iv, 163 Seiten
ISBN: 978-3-89336-622-4
64. **Stabile Algorithmen für die Magnetotomographie an Brennstoffzellen**
von M. Wannert (2010), ix, 119 Seiten
ISBN: 978-3-89336-623-1
65. **Sauerstofftransport und Degradationsverhalten von Hochtemperaturmembranen für CO₂-freie Kraftwerke**
von D. Schlehner (2010), VII, 139 Seiten
ISBN: 978-3-89336-630-9
66. **Entwicklung und Herstellung von foliengegossenen, anodengestützten Festoxidbrennstoffzellen**
von W. Schafbauer (2010), VI, 164 Seiten
ISBN: 978-3-89336-631-6
67. **Disposal strategy of proton irradiated mercury from high power spallation sources**
by S. Chiriki (2010), xiv, 124 pages
ISBN: 978-3-89336-632-3
68. **Oxides with polyatomic anions considered as new electrolyte materials for solid oxide fuel cells (SOFCs)**
by O. H. Bin Hassan (2010), vii, 121 pages
ISBN: 978-3-89336-633-0

69. **Von der Komponente zum Stack: Entwicklung und Auslegung von HT-PEFC-Stacks der 5 kW-Klasse**
von A. Bendzulla (2010), IX, 203 Seiten
ISBN: 978-3-89336-634-7
70. **Satellitengestützte Schwerwellenmessungen in der Atmosphäre und Perspektiven einer zukünftigen ESA Mission (PREMIER)**
von S. Höfer (2010), 81 Seiten
ISBN: 978-3-89336-637-8
71. **Untersuchungen der Verhältnisse stabiler Kohlenstoffisotope in atmosphärisch relevanten VOC in Simulations- und Feldexperimenten**
von H. Spahn (2010), IV, 210 Seiten
ISBN: 978-3-89336-638-5
72. **Entwicklung und Charakterisierung eines metallischen Substrats für nanostrukturierte keramische Gastrennmembranen**
von K. Brands (2010), vii, 137 Seiten
ISBN: 978-3-89336-640-8
73. **Hybridisierung und Regelung eines mobilen Direktmethanol-Brennstoffzellen-Systems**
von J. Chr. Wilhelm (2010), 220 Seiten
ISBN: 978-3-89336-642-2
74. **Charakterisierung perowskitischer Hochtemperaturmembranen zur Sauerstoffbereitstellung für fossil gefeuerte Kraftwerksprozesse**
von S.A. Möbius (2010) III, 208 Seiten
ISBN: 978-3-89336-643-9



Energie & Umwelt / Energy & Environment
Band / Volume 74
ISBN 978-3-89336-643-9

 **JÜLICH**
FORSCHUNGSZENTRUM