

Matraleieigenschaften von dotierten Perowskiten des Typs LaCrO_3

Dissertation

zur Erlangung des Grades eines Doktors
der Naturwissenschaften

der Geowissenschaftlichen Fakultät
der Eberhard-Karls-Universität zu Tübingen

vorgelegt von

Holger Bausinger

aus Hechingen

2000

Tag der mündlichen Prüfung: 27.11.00

Dekan: Prof. Dr. Dr. h.c. Muharrem Satir

1. Berichterstatter: Prof. Dr. K.G. Nickel

2. Berichterstatter: Prof. Dr. D. Stolten

Tübinger Geowissenschaftliche Arbeiten (TGA) Reihe E:
Mineralogie, Petrologie und Geochemie

Band 1/2000

Holger Bausinger

**Materialeigenschaften von dotierten
Perowskiten des Typs LaCrO_3**

D 21 (Diss. Universität Tübingen)

Shaker Verlag
Aachen 2000

Die Deutsche Bibliothek - CIP-Einheitsaufnahme

Bausinger, Holger:

Materialeigenschaften von dotierten Perowskiten des Typs LaCrO_3 /

Holger Bausinger. Aachen : Shaker, 2000

(Tübinger Geowissenschaftliche Arbeiten (TGA) Reihe E: Mineralogie,
Petrologie und Geochemie ; Bd. 2000,1)

Zugl.: Tübingen, Univ., Diss., 2000

ISBN 3-8265-8322-1

Copyright Shaker Verlag 2000

Alle Rechte, auch das des auszugsweisen Nachdruckes, der auszugsweisen
oder vollständigen Wiedergabe, der Speicherung in Datenverarbeitungs-
anlagen und der Übersetzung, vorbehalten.

Printed in Germany.

ISBN 3-8265-8322-1

ISSN 1431-4533

Shaker Verlag GmbH • Postfach 1290 • 52013 Aachen

Telefon: 02407 / 95 96 - 0 • Telefax: 02407 / 95 96 - 9

Internet: www.shaker.de • eMail: info@shaker.de

Danksagung

Ich danke ganz besonders Herrn Prof. Dr. K.-G. Nickel für die wissenschaftliche Unterstützung seitens des Instituts für Mineralogie der Universität Tübingen. Viele Probleme konnten aufgrund seiner Anregungen geklärt werden.

Ganz herzlich bedanke ich mich bei Prof. Dr.-Ing. D. Stolten, vom Institut für Energieverfahrenstechnik (IEV) des Forschungszentrums Jülich, für die intensive Betreuung, für Ratschläge und die vielen hilfreichen Anregungen sowohl während als auch nach seiner Tätigkeit bei der Dornier GmbH.

Herrn Prof. Dr. W. Schmal vom Institut für Mineralogie der Universität Tübingen danke ich für die Unterstützung bei der Rietveld-Analyse und anderer kristallographischer Problemstellungen.

Herrn Dr. W. Schäfer und seiner gesamten Abteilung danke ich für die herzliche Atmosphäre und die erfolgreiche Teamarbeit während der Zeit bei der DaimlerChrysler Aerospace AG, Dornier GmbH. Trotz erschwelter äußerer Umstände trugen sie alle zum Gelingen der Arbeit bei.

Mein ganz spezieller Dank gebührt Doris Geyer und Gertrud Mayer vom Prüflabor für die thermische Analyse und die Dichtebestimmungen der unzähligen Proben, mit denen ich sie überhäuft habe.

Unerlässlich wertvolle Unterstützung experimenteller Art erhielt ich von Bertram Kaltenmark, Edmund Wegmann, Josef Kunemann und Dipl. Ing. (FH) Erik Floeth, bei denen ich mich ganz besonders bedanken möchte.

Danken möchte ich auch Dr. P.V. Hendriksen und Dr. F.W. Poulsen vom Risø National Laboratory, Dänemark für die Hochtemperatur-Röntgendiffraktometer-Analysen dieser Arbeit. Die Einladung nach Dänemark war nicht nur fachlich, sondern auch persönlich eine große Bereicherung.

Zwar an letzter Stelle, aber sicherlich nicht zuletzt, danke ich Herrn Dr. F. Boroomand vom Institut für Werkstoffe der Energietechnik (IWE) des Forschungszentrums Jülich für die tiefgreifenden Diskussionen, Anregungen und experimentellen Daten, die zum Gelingen der Arbeit beigetragen haben.

0.1	Zusammenfassung	1
0.2	Summary.....	3
1	Einleitung	5
2	Aufgabenstellung	7
3	Grundlagen	9
3.1	Hochtemperaturbrennstoffzellen	9
3.1.1	Funktionsprinzip der SOFC	10
3.1.2	Aufbau der SOFC.....	12
3.1.3	Werkstoffe der SOFC	13
3.1.3.1	Elektrolyt.....	14
3.1.3.2	Elektroden	15
3.1.3.3	Dichtungsmaterial	17
3.1.3.4	Lanthanchromit	17
3.2	Kristallstrukturen in Perowskiten	18
3.2.1	Ideale Perowskitstruktur.....	18
3.2.2	Reale Perowskitstrukturen.....	20
3.2.3	Gitterdeformation und Oktaederrotation in Lanthanchromit	22
3.2.3.1	Hexagonale und rhomboedrische Gitterkonstanten	22
3.2.3.2	Rotationswinkel und Deformation	23
3.2.4	Die Rietveld-Methode zur Strukturbestimmung	24
3.3	Elektrische Leitfähigkeit.....	27
3.3.1	Generelle Beschreibung.....	27
3.3.2	Polaronen-Leitfähigkeit in Perowskiten	27
3.4	Defektchemie.....	29
3.4.1	Modellbildung	29
3.4.2	Modellanwendung für die Leitfähigkeit	30
3.4.3	Modellanwendung für die Quellung	31
3.5	Sintermechanismen.....	33
3.5.1	Festkörpersinterung	34
3.5.2	Flüssigphasensinterung	37
4	Experimentelles	39
4.1	Versuchsplanung	39
4.1.1	Motivation/Zielsetzung.....	39
4.1.2	Struktur	39
4.1.3	Ausschlüsse	41
4.2	Keramisches Verfahren zur LaCrO_3 -Herstellung.....	43
4.2.1	Pulverherstellung.....	43
4.2.2	Pulveraufbereitung und Granulatherstellung	44
4.2.3	Pressen und Sintern	44
4.2.4	Probenherstellung	45
4.3	Charakterisierungsmethoden	45
4.3.1	Dichtebestimmung.....	45
4.3.2	Chemische Analytik.....	46
4.3.3	Röntgenbeugung	46
4.3.4	Dilatometrie	48
4.3.4.1	Sinterung	48
4.3.4.2	Thermische Ausdehnung	49

4.4	Aufbau und Inbetriebnahme von Testverfahren	49
4.4.1	Quelldilatometrie	49
4.4.1.1	Messprinzip	49
4.4.1.2	Teststandoptimierung	50
4.4.1.3	Quellmessungen an Lanthanchromitproben	53
4.4.2	Leitfähigkeitsmessstand	57
4.4.2.1	Versuchsaufbau	57
4.4.2.2	Messprinzip	58
4.4.2.3	Versuchsdurchführung	58
5	Ergebnisse und Diskussion	61
5.1	Phasenanalyse	61
5.1.1	Lanthanhaltige Fremdphasen	61
5.1.2	Chromhaltige Fremdphasen	63
5.2	Sintereigenschaften	65
5.2.1	Auswirkung verschiedener Dotierungen auf das Sinterverhalten	65
5.2.2	Einfluss des A:B-Verhältnisses auf das Sinterverhalten	74
5.2.3	Einfluss der Rohstoffauswahl auf die Sintereigenschaften	75
5.2.4	Zusammenfassung und Diskussion	77
5.3	Thermische Ausdehnung	80
5.3.1	Die thermische Ausdehnung bei verschiedenen Dotierungen	80
5.3.2	Zusammenhang zwischen Phasenübergangstemperaturen und Ionenradien	85
5.3.3	Zusammenfassung	91
5.4	Elektrische Leitfähigkeit	92
5.4.1	Reduktionsverhalten dotierter Lanthanchromite	92
5.4.2	Einfluss der Sinterung auf die Leitfähigkeit	96
5.4.3	Temperaturabhängigkeit	100
5.4.4	Zusammenfassung	103
5.5	Quellung	105
5.5.1	Quellung in Mg- und Al-dotiertem Lanthanchromit	105
5.5.1.1	Abhängigkeit vom Mg-Dotiergehalt	105
5.5.1.2	Abhängigkeit vom Al-Dotiergehalt	109
5.5.1.3	Ausblick	114
5.5.1.4	Anmerkung zur Reversibilität der Quellung	115
5.5.2	Quellung in Ca- und Sr-dotiertem Lanthanchromit	115
5.5.3	Auswirkungen verschiedener Dotierelemente auf die Quellung	118
5.5.4	Einfluss des A:B-Verhältnisses und der Rohstoffqualität	125
5.5.5	Zusammenfassung	126
5.6	Ionenradien in Lanthanchromit	128
5.6.1	Ionenwertigkeiten und -radien spezieller Dotierungen	128
5.6.2	Interpolation von Ionenradien durch Volumenbetrachtungen	130
5.6.3	Kristallographischer Zusammenhang zwischen Zellvolumen und Ionenradien	135
5.6.4	Zusammenfassung	141
5.7	Modelle der Quellung	142
5.7.1	Modellierung der Quellkoeffizienten	142
5.7.2	Nichtstöchiometrie-Modell	151
5.7.3	Vergleich der Modelle/Zusammenfassung	156
5.8	Gleichgewichtskonstanten aus Quell- und Leitfähigkeitsmessungen	159
5.8.1	Vergleich der Gleichgewichtskonstanten	159
5.8.2	Abhängigkeit der Gleichgewichtskonstanten von der Dotierung	162
5.8.3	Zusammenhang zwischen Gleichgewichtskonstanten und Quellkoeffizienten	164
5.9	Zusammenfassung	165

6 Optimierung der Materialeigenschaften	169
6.1 Zielsetzung	169
6.2 Qualifizierung optimierter Zusammensetzungen und Ergebnis	169
6.3 Zusammenfassung und Ausblick.....	171
7 Literatur	173
8 Anhang	179
8.1 Ionenradien nach Shannon&Prewitt	179
8.2 Phasenanalyse.....	181
8.3 ICP-Verunreinigungs-Analyse	182
8.4 Strukturdaten	183
8.5 Sintereigenschaften.....	184
8.6 Leitfähigkeitsdaten	185
8.7 Daten für Thermische Ausdehnung und Quellung	186
8.8 Diffraktogramme	187
8.9 Symbol- und Abkürzungsverzeichnis.....	192
9 Bildungsgang.....	195