

LANA-SIMONE UNGER

Phasenstabilisierung und Oberflächenaktivierung  
von Sauerstoffseparationsmembranen  
aus dotiertem  $\text{Ba}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{Co}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$





Lana-Simone Unger

**Phasenstabilisierung und Oberflächenaktivierung von Sauerstoffseparationsmembranen aus dotiertem  $\text{Ba}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{Co}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$**

Schriften des Instituts für Angewandte Materialien –  
Werkstoffe der Elektrotechnik  
Karlsruher Institut für Technologie

Band 34

Eine Übersicht aller bisher in dieser Schriftenreihe  
erschienenen Bände finden Sie am Ende des Buchs.

# Phasenstabilisierung und Oberflächenaktivierung von Sauerstoffseparationsmembranen aus dotiertem $\text{Ba}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{Co}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$

von  
Lana-Simone Unger

Karlsruher Institut für Technologie  
Institut für Angewandte Materialien – Werkstoffe der Elektrotechnik

Phasenstabilisierung und Oberflächenaktivierung von Sauerstoffseparationsmembranen aus dotiertem  $\text{Ba}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{Co}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$

Zur Erlangung des akademischen Grades eines Doktor-Ingenieurs  
von der KIT-Fakultät für Elektrotechnik und Informationstechnik des  
Karlsruher Instituts für Technologie (KIT) genehmigte Dissertation

von Dipl.-Ing. Lana-Simone Unger geboren in Kiel

Tag der mündlichen Prüfung: 07. Juni 2018  
Hauptreferentin: Prof. Dr.-Ing. Ellen Ivers-Tiffée  
Korreferentin: Prof. Dr. Dagmar Gerthsen

#### Impressum



Karlsruher Institut für Technologie (KIT)  
KIT Scientific Publishing  
Straße am Forum 2  
D-76131 Karlsruhe

KIT Scientific Publishing is a registered trademark  
of Karlsruhe Institute of Technology.

Reprint using the book cover is not allowed.

[www.ksp.kit.edu](http://www.ksp.kit.edu)



*This document – excluding the cover, pictures and graphs – is licensed  
under a Creative Commons Attribution-Share Alike 4.0 International License  
(CC BY-SA 4.0): <https://creativecommons.org/licenses/by-sa/4.0/deed.en>*



*The cover page is licensed under a Creative Commons  
Attribution-No Derivatives 4.0 International License (CC BY-ND 4.0):  
<https://creativecommons.org/licenses/by-nd/4.0/deed.en>*

Print on Demand 2019 – Gedruckt auf FSC-zertifiziertem Papier

ISSN 2365-8029

ISBN 978-3-7315-0847-2

DOI 10.5445/KSP/1000086074





# Danksagung

Die vorliegende Dissertationsschrift ist am Institut für Angewandte Materialien - Werkstoffe der Elektrotechnik (IAM-WET), ehemals Institut für Werkstoffe der Elektrotechnik (IWE) am Karlsruher Institut für Technologie (KIT) gewachsen. Für die Möglichkeit meine Dissertation an einem exzellent ausgestatteten Institut anzufertigen und meine Forschungsergebnisse auf internationalen Konferenzen zu präsentieren bedanke ich mich bei Professor Dr.-Ing. Ellen Ivers-Tiffée und Dr.-Ing. André Weber.

Ein besonderer Dank gilt Frau Professor Dr. Dagmar Gerthsen vom Laboratorium für Elektronenmikroskopie (LEM) am KIT für die Übernahme des Korreferats und die stets freundliche und respektvolle Zusammenarbeit.

Ganz herzlich möchte ich mich bei meiner Membrangruppe bedanken:

Dr.-Ing. Wolfgang Menesklou (das Herz des Institutes) war mit seiner fröhlichen und lebendigen Art immer ein Lichtblick in dunklen Promotionsphasen und stand mir bei allen fachlichen Problemen stets souverän zur Seite.

Dr.-Ing. Stefan F. Wagner hat mich, durch seinen unaufhaltsamen Glauben an mich, immer wieder motiviert und mir den physikalischen Blick auf die Wissenschaft aufgezeigt. Die resultierenden Auseinandersetzungen führten immer zu neuen Ideen und Ergebnissen.

Besten Dank an meine Kollegen Dr.-Ing. Christian Niedrig und Dr. Laura Almar von denen ich fachlich viel lernen durfte und zwischenmenschlich stets bestärkt wurde.

Ein großer Dank gilt meinen Studenten Dennis Otte, Johannes Westermann, Paul Schindler, Joël Schukraft, Fabian Sigloch und Felix Kullmann, die mich mit ihren Fragen immer wieder zu neuen Überlegungen und frischer Motivation angeregt haben.

Des Weiteren möchte ich mich ganz herzlich bei der Arbeitsgruppe des LEM, KIT, insbesondere bei Dr. rer. nat. Matthias Meffert, Virginia Wilde MSc und Dr.-Ing. Heike Störmer für die immer freundliche und unkomplizierte Zusammenarbeit bedanken.

Bei meinen engen Projekt- und Forschungspartnern Professor Dr. Wilhelm A. Meulenberg und Dr. Stefan Baumann, Abteilung Gastrennmembranen am Forschungszentrum Jülich (FZJ), möchte ich mich für die kompetente und immer herzliche Unterstützung und die Bestimmung des Sauerstoffflusses meiner Proben bedanken. Die fachlichen Diskussionen als auch die Projekt-treffen wurden durch ihre rheinländische Unkompliziertheit immer zu einem besonderen Vergnügen.

Zusätzlich gilt mein Dank Professor Dr. Henny J. M. Bouwmeester und seinem Mitarbeiter Rian Ruhl MSc, Fachbereich anorganische Membranen an der Universität in Twente, für die aufwändige Ermittlung der Sauerstofftransportparameter meiner Proben.

Herzlich möchte ich mich bei unserer Chemotechnikerin Sarah van den Hazel, der mechanischen Werkstatt mit Stefan Ziegler, Alexander Hettinger und Simon Rothardt, der elektronischen Werkstatt mit Christian Gabi und Torsten Johannsen und dem Sekretariat mit den Damen Andrea und Marika Schäfer bedanken. Ihr habt mir den Arbeitsalltag mit eurer immer freundlichen und zu-vorkommenden Art bei allen technischen und organisatorischen Aufgaben wesentlich erleichtert.

Ein ganz besonderer Dank gilt meinen werten und geschätzten Kollegen, die das Arbeitsklima am Institut maßgeblich durchweg positiv bestimmt haben. Danke an alle für die aufbauenden Worte, die spannenden Diskussionen, den Blick auf andere Fachbereiche, die offene Art und die ein oder andere private wie auch offizielle fesche Feier.

Elementarer Dank gilt natürlich meiner Familie. Allen voran meinen Eltern für die permanente Unterstützung und den Glauben an mich, gefolgt von meinem vorbildlichen Bruder, der in eini-gen Dingen, wie Studium und Promotion, Vorreiter war und meine Eltern daher schon wussten was ihnen blühen wird. Ohne euch wäre ich nicht da wo ich jetzt stehe.

Lana-Simone Unger

Karlsruhe, Juli 2018

# Inhalt

<b>1</b>	<b>Einleitung</b>	<b>1</b>
1.1	Motivation . . . . .	1
1.2	Anknüpfung an vorangehende Arbeiten . . . . .	4
1.3	Zielsetzung der Arbeit . . . . .	5
1.4	Übersicht . . . . .	6
1.4.1	Einbettung in Projektarbeiten . . . . .	6
1.4.2	Kapitelübersicht . . . . .	7
<b>2</b>	<b>Sauerstoffseparationsmembranen</b>	<b>11</b>
2.1	Funktionsprinzip . . . . .	11
2.2	Mischleitende Oxide und ihre Anforderungen . . . . .	13
2.3	Der Perowskit und seine Defektchemie . . . . .	14
2.4	Materialsystem $\text{Ba}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{Co}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$ (BSCF) . . . . .	17
2.5	Optimierungsstrategien . . . . .	20
2.5.1	Stabilisierung . . . . .	20
2.5.2	Oberflächenaktivierung . . . . .	23
<b>3</b>	<b>Experimentelles</b>	<b>27</b>
3.1	Probenpräparation . . . . .	27
3.1.1	Pulverherstellung . . . . .	27
3.1.2	Gesinterte Keramikproben . . . . .	32
3.1.3	Beschichtete Keramikproben . . . . .	36
3.1.4	Spezielle präparative Verfahren . . . . .	37
3.1.4.1	Präparation für REM- und TEM-Analysen (LEM) . . . . .	37
3.1.4.2	Präparation für die APT . . . . .	39

3.1.4.3	Präparation zur Analyse des Grenzschichtverhaltens LSC-beschichteter Keramikproben . . . . .	40
3.1.5	Thermische Behandlung . . . . .	40
3.2	Chemische und mikrostrukturelle Charakterisierung. . . . .	40
3.2.1	Partikelgrößenanalyse . . . . .	40
3.2.2	Dilatometer . . . . .	41
3.2.3	Thermogravimetrie (TG) . . . . .	42
3.2.4	Röntgendiffraktometrie (XRD) . . . . .	43
3.2.4.1	Messmethodik . . . . .	43
3.2.4.2	Bestimmung der Gitterkonstanten und Ausdehnungskoeffizienten	44
3.2.4.3	Bestimmung der Eindringtiefe bei BSCF . . . . .	46
3.2.5	Rasterelektronenmikroskopie (REM) und energiedispersive Röntgenspektroskopie (EDX) . . . . .	46
3.2.6	Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) . . . . .	47
3.2.7	Atomsondentomographie (APT) . . . . .	48
3.3	Elektrische Messverfahren . . . . .	49
3.3.1	Sauerstoffpumpe. . . . .	49
3.3.2	Elektrische Leitfähigkeitsmessungen . . . . .	51
3.3.2.1	Messplatz für temperaturabhängige Messungen. . . . .	52
3.3.2.2	Messplatz für zeitabhängige Messungen . . . . .	52
3.3.3	Sauerstoffpermeation . . . . .	53
3.3.4	Leitfähigkeitsrelaxationsmessungen (ECR). . . . .	54
3.3.4.1	Bestimmung der $D^{\delta}$ -Werte als $f(t, T)$ . . . . .	54
3.3.4.2	Bestimmung der $k^{\delta}$ -Werte als $f(pO_2, T)$ . . . . .	56
3.3.4.3	Auswertung der $D^{\delta}$ - und $k^{\delta}$ -Werte . . . . .	56
<b>4</b>	<b>Ergebnisse und Diskussion</b>	<b>61</b>
4.1	Einfluss der Dotierungen auf die Sinterbedingungen von BSCF . . . . .	62
4.2	Gitterkonstanten und Ausdehnungskoeffizienten von dotiertem BSCF . . . . .	70
4.2.1	Temperaturabhängigkeit in Luft und in $N_2$ . . . . .	72
4.2.2	Sauerstoffpartialdruckabhängigkeit . . . . .	78
4.3	Stabilitätsuntersuchungen an dotiertem BSCF . . . . .	79
4.3.1	Chemische Stabilität . . . . .	79
4.3.1.1	Coulometrische Titration / $pO_2$ -Stabilität . . . . .	79
4.3.1.2	$CO_2$ -Stabilität . . . . .	83
4.3.1.2.1	Thermogravimetrie . . . . .	84
4.3.1.2.2	XRD Analysen . . . . .	87
4.3.1.2.3	Mikrostrukturanalysen (REM, EDX) . . . . .	93
4.3.2	Thermische Stabilität. . . . .	96

4.3.2.1	Pulverauslagerungen . . . . .	97
4.3.2.2	Fremdphasenbildungen an Keramiken . . . . .	101
4.3.2.2.1	Mikrostrukturanalysen mittels REM . . . . .	101
4.3.2.2.2	Identifikation kleinster Fremdphasenteile mittels APT . . . . .	109
4.3.3	Langzeitverhalten . . . . .	111
4.3.3.1	Elektrische Leitfähigkeit . . . . .	111
4.3.3.2	Sauerstoffpermeation . . . . .	117
4.3.3.2.1	BSCF:10Y in Abhängigkeit von der Temperatur . . . . .	117
4.3.3.2.2	BSCF:10Y im Vergleich zu BSCF bei 800 °C . . . . .	122
4.3.4	Zusammenfassung der Ergebnisse zur Stabilität von dotiertem BSCF . . . . .	131
4.4	Sauerstofftransport bei dotiertem BSCF . . . . .	132
4.4.1	Elektrische Eigenschaften . . . . .	133
4.4.1.1	Bestimmung der Absolutwerte in Abhängigkeit von der Temperatur . . . . .	133
4.4.1.2	Bestimmung der Absolutwerte in Abhängigkeit von Sauerstoffpartialdruck und der Temperatur . . . . .	135
4.4.2	Sauerstoffpermeation . . . . .	138
4.4.2.1	Bestimmung der Absolutwerte in Abhängigkeit von der Temperatur . . . . .	138
4.4.3	Leitfähigkeitsrelaxationsmessungen (ECR). . . . .	143
4.4.3.1	$D^{\delta}$ -Werte in Abhängigkeit von der Zeit und der Temperatur . . . . .	145
4.4.4	Oberflächenaktivierung . . . . .	147
4.4.4.1	$k^{\delta}$ -Wert Bestimmung an beschichteten und unbeschichteten Substraten . . . . .	148
4.4.5	Zusammenfassung der Ergebnisse zum elektrischen und Sauerstofftransport von dotiertem BSCF . . . . .	151
4.5	Diskussion des Dotiereinflusses auf das BSCF-Materialsystem . . . . .	152
<b>5</b>	<b>Zusammenfassung und Ausblick</b>	<b>155</b>
	<b>Anhang</b>	<b>161</b>
<b>A</b>	<b>Volumenanteile der Sekundärphasen in dotiertem und reinem BSCF</b>	<b>161</b>
<b>B</b>	<b>Bestimmung von thermischen Gleichgewichtswerten der elektrischen Leitfähigkeit</b>	<b>163</b>
<b>C</b>	<b>Wechselwirkungen von BSCF:10Y- und LSC-Pulverproben</b>	<b>167</b>
<b>D</b>	<b>Beschichtungsverfahren zur Oberflächenaktivierung</b>	<b>173</b>
<b>E</b>	<b>Grenzschichtverhalten von LSC-beschichteten BSCF- und BSCF:10Y-Keramikproben</b>	<b>179</b>
<b>F</b>	<b>Probenübersicht</b>	<b>183</b>
F.1	Pulver . . . . .	183

F.2	Gesinterte Keramiken . . . . .	185
F.3	Beschichtete Keramiken. . . . .	211
<b>G</b>	<b>Eigene Publikationen</b>	<b>217</b>
G.1	Veröffentlichungen . . . . .	217
G.2	Tagungsbeiträge . . . . .	218
G.3	Betreute studentische Arbeiten . . . . .	223
	<b>Verzeichnisse</b>	<b>225</b>
	Literatur . . . . .	225
	Abkürzungen . . . . .	243
	Symbole . . . . .	244

# Kapitel 1

## Einleitung

### 1.1 Motivation

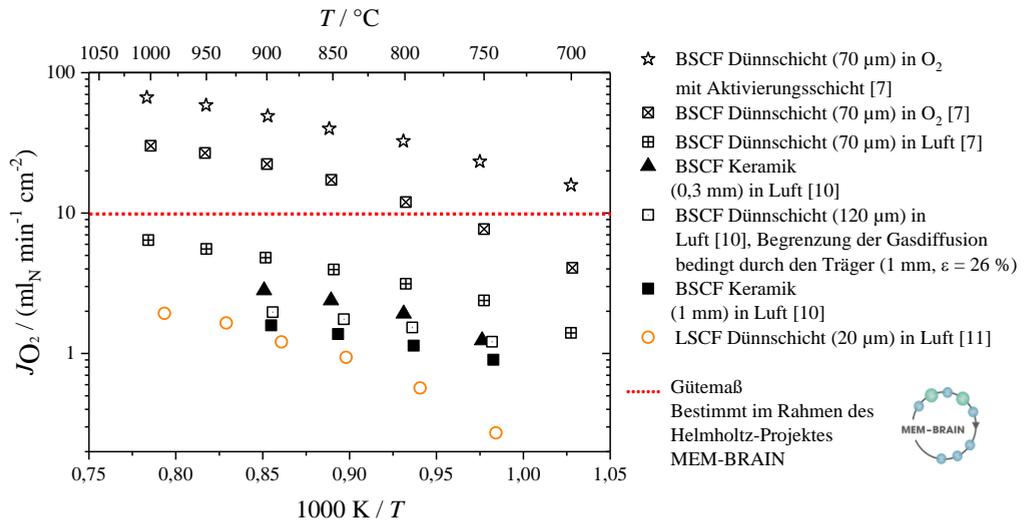
Reiner Sauerstoff ist ein in der Industrie vielfach benötigter Rohstoff, z.B. für die Oxyfuel-Verbrennung oder für chemische Reaktoren, wie etwa zur partiellen Oxidation von Methan [1], der bisher energieintensiv durch die Destillation verflüssigter Luft bei tiefen Temperaturen gewonnen wird (kryogenes Linde-Verfahren [2-4]). Eine energieeffizientere Alternative trennt Sauerstoff bei hohen Temperaturen aus verdichteter Luft mithilfe einer Membran ab [5;6]. Vielversprechende Membranwerkstoffe sind dabei mischleitende Perowskite ( $ABO_3$  mit A: Ba, La, Sr,... und B: Co, Fe,...), deren Mischleitung (MIEC: mixed ionic electronic conducting) der gasdichten Membran den ambipolaren Sauerstofftransport durch den Festkörper ohne zusätzliche Aufbringung von Elektroden ermöglicht.

Die Gewinnung von Sauerstoff auf diesem Weg ist aber nur dann wirtschaftlich, wenn der Ein- und Ausbau von Sauerstoff an den Membranoberflächen durch einen hohen chemischen Oberflächenaustauschkoeffizienten  $k^\delta(pO_2, T)$  und der Transport von Sauerstoffionen über Leerstellen im Wirtsgitter durch einen hohen chemischen Diffusionskoeffizienten  $D^\delta(pO_2, T)$  des Werkstoffs gewährleistet ist. Ein praktisches Gütemaß zur Bewertung einer Sauerstoffseparationsmembran stellt die Permeation  $JO_2$  dar, die die Durchdringung des Festkörpers mit Sauerstoff beschreibt. Hier zeichnete sich speziell der perowskitische Mischkristall  $Ba_{0,5}Sr_{0,5}Co_{0,8}Fe_{0,2}O_{3-\delta}$  (BSCF) durch ansonsten unerreichte Permeationseigenschaften [7] und gleichzeitig hohe chemische Stabilität bei niedrigen Sauerstoffpartialdrücken  $pO_2$  (in Abwesenheit von sauren Gasanteilen) aus [8]. Im Rahmen des bedeutenden europäischen Verbund-Forschungsprojektes MEM-BRAIN<sup>1,2</sup>

---

<sup>1</sup> Helmholtz Allianz MEM-BRAIN: “Gas separation membranes for zero-emission fossil power plants“, gemeinschaftlich gefördert durch die Helmholtz-Gemeinschaft Deutscher Forschungszentren, 2007-2011.

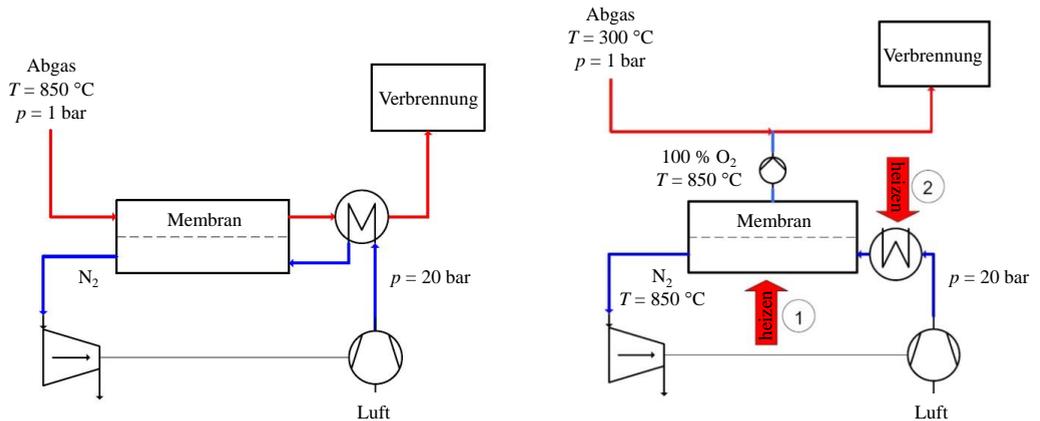
[5;9] wurde für den wirtschaftlichen Betrieb einer solchen Membran ein Richtwert für den Sauerstofffluss von  $10 \text{ ml}_N \text{ min}^{-1} \text{ cm}^{-2}$  abgeschätzt. Dieser Wert konnte durch eine geträgerte  $\text{Ba}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{Co}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$  (BSCF)-Membran (dünne BSCF-Schicht auf porösem keramischen BSCF-Träger) am Forschungszentrum Jülich (FZJ) übertroffen werden [7], veranschaulicht in Abbildung 1.1.



**Abb. 1.1:** Sauerstoffflüsse durch vielversprechende mischleitende Perovskite.  $\text{Ba}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{Co}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$ -Dünnschichten (BSCF) (offene Symbole) [7] und -Keramiken (gefüllte Symbole) [10] im Vergleich zu  $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{Co}_{0,2}\text{Fe}_{0,8}\text{O}_{3-\delta}$ -Dünnschichtmembranen (LSCF) (orange Kreise) [11]. Die relativ schlechte Leistungsfähigkeit der 120  $\mu\text{m}$  dicken Dünnschicht (offenes gepunktetes Quadrat) ist bedingt durch Polarisationsverluste im 1 mm dicken Träger mit einer unzureichenden Porosität von nur 26 %.

Der Sauerstofftransport durch die Membran wird durch einen an den MIEC-Werkstoff angelegten Sauerstoffpartialdruckgradienten (Gradient des chemischen Potentials des Sauerstoffs) erreicht. Für eine Sauerstoffseparationsmembran im Oxyfuel-Verbrennungsprozess kann dies in zwei grundsätzlichen Konzepten erfolgen [5;6], wie in Abbildung 1.2 gezeigt. In beiden der dargestellten Konzepten, sowohl im Vier-End- als auch im Drei-End-Betrieb, wird die Eingangsseite der Membran mit verdichteter Umgebungsluft angeströmt. Permeatseitig herrscht infolge der Absolutdruckdifferenz ein geringerer  $p_{\text{O}_2}$ . Im Vier-End-Betrieb muss aufgrund der Zirkulation des (sauerstoffverarmten) heißen Abgases die Membran nicht zusätzlich auf Betriebstemperatur (hier: um 850 °C) geheizt werden. Jedoch besteht mit diesem Verfahren ein direkter Kontakt mit ausströmendem Ruß,  $\text{SO}_x$  oder hochkonzentriertem  $\text{CO}_2$ , welche einen schädlichen Einfluss auf das Membranmaterial haben können und somit die chemische Stabilität herabsetzen.

<sup>2</sup> Helmholtz portfolio Projekt (HP-MEM): "Gasseparationsmembranen für  $\text{CO}_2$ -freie fossile Kraftwerke", gemeinschaftlich gefördert durch die Helmholtz-Gemeinschaft Deutscher Forschungszentren, 2011-2015.



**Abb. 1.2:** Druckgetriebener Vier- (links) und Drei-End-Betrieb (rechts) eines Modulkonzeptes zur möglichen Nutzung von Gasseparationsmembranen [12].

Das Drei-End-Modulkonzept ist eine eigenständige Einheit, die reinen Sauerstoff produziert, was nicht zwangsläufig zur Sauerstoffanreicherung des Abgases genutzt werden muss. Der reine Sauerstoff kann ebenfalls zur direkten Kraftstoffverbrennung oder für komplett andere Anwendungen genutzt werden. Der Partialdruckgradient entsteht hier mit Hilfe einer Vakuumpumpe auf der Permeatseite der Membran, was den Kontakt mit potenziell schädlichen chemischen Stoffen vermeidet. Allerdings erfordert dieser Ansatz das zusätzliche Heizen der Membran und der Gaszufuhr und bedingt zusätzliche Leistungsverluste aufgrund des Vakuumpumpensystems. (Eine Übersicht über weitere verschiedene ionenleitende Membrankonzepte für Hochtemperatur-(HT-)Anwendungen finden sich in [1;13].)

In nahezu  $\text{CO}_2$ -freien Atmosphären, wie beim Oxyfuel-Prozess im Drei-End-Betrieb, spielt das für Ba-haltige Perowskite bekannte Problem der Karbonatbildung [14] keine Rolle, so dass hier die großtechnische Sauerstofferzeugung mittels BSCF realisierbar erscheint. Allerdings muss hierfür die Materialstabilität über mehrere Jahre Betriebsdauer unter anwendungsrelevanten Temperaturen ( $700\text{...}900\text{ °C}$ ) und Sauerstoffpartialdrücken ( $10^{-3}\text{...}5\text{ bar}$ ) gewährleistet sein.

BSCF weist zwar mit Abstand den höchsten Sauerstofffluss auf, zeigt aber insbesondere bei Langzeitanwendungen im anwendungsrelevanten Temperaturbereich ( $700\text{ °C} \leq T \leq 900\text{ °C}$ ) Phasen-Instabilitäten auf [15-17], was zu einer starken zeitlichen Degradation in der Permeation führt.

## 1.2 Anknüpfung an vorangehende Arbeiten

P. Müller führte am KIT bereits 2013 ausführliche mikrostrukturelle Untersuchungen in Bezug auf die Zersetzung von kubischem  $\text{Ba}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{Co}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$  (BSCF) in einem Temperaturbereich von 600...900 °C durch [18] und konnte dabei eine Vielzahl unterschiedlich auftretender Sekundärphasen in der BSCF-Matrix nachweisen [17;19]. Zudem konnte die chemische Zusammensetzung der auftretenden Fremdphasen identifiziert werden. Durch Bestimmung der Co-Valenz im BSCF-Materialsystem konnte eine Korrelation zwischen der hiermit einhergehenden Veränderung des Ionenradius und der Ausbildung von Zweitphasen gezeigt werden, was zu einer Degradation der Leistungsfähigkeit über der Zeit führt. Zur Stabilisierung der kubischen Gitterstruktur von BSCF wurde der B-Platz versuchsweise mit monovalenten Elementen (Y oder Zr) mit 3 at% dotiert. Durch die Y-Dotierung konnte eine erste Teilstabilisierung des BSCF in einem Temperaturbereich von 700...1000 °C beobachtet werden.

C. Niedrig fokussierte sich parallel auf die elektrische und elektrochemische Charakterisierung verschiedener Perowskit-Mischkristalle, insbesondere von BSCF [20]. Durch die Weiterentwicklung einer geeigneten Messapparatur [8;21] gelang es, elektrochemische in-situ-Untersuchungen in einem ausgedehnten Sauerstoffpartialdruckbereich von  $10^{-20} \leq p\text{O}_2 / \text{bar} \leq 1$  zu realisieren, was zum einen die Bestimmung der Stabilitätsgrenzen von oxidischen Perowskiten zugänglich machte [8], zum anderen konnte die Änderung der elektrischen Leitfähigkeit in Abhängigkeit vom  $p\text{O}_2$  ( $\sim 10^{-6} \dots 1$  bar) in einem Temperaturbereich von 700...900 °C erstmals bestimmt werden. Zudem konnten die kinetischen Parameter für den Sauerstofftransport in einem Temperaturbereich von 700...900 °C und einem Sauerstoffpartialdruckbereich von  $10^{-4,5} \dots 0,1$  bar ermittelt werden. So konnten für BSCF insbesondere seine eingangsseitig herausragenden Sauerstofftransporteigenschaften explizit nachgewiesen werden [20]. Des Weiteren zeigten elektrische Langzeitleitfähigkeitsmessungen an BSCF eine Abnahme der Gesamtleitfähigkeit unterhalb von  $\sim 840$  °C [22], welche in einem abschließenden Vorversuch durch die Dotierung von 10 at% Y auf dem B-Platz über  $\sim 1700$  h jedoch stabilisiert werden konnte.

Dieterle und Hayd [23;24] gelang es, nanoskalige Dünnschichtkathoden aus  $(\text{La,Sr})\text{CoO}_{3-\delta}$  (LSC) [25;26] für die Hochtemperatur-Brennstoffzelle zu entwickeln und elektrochemisch sowie mikrostrukturell eingehend zu untersuchen. Sie konnten eine deutliche Erhöhung des Sauerstoff-Oberflächendurchtritts nachweisen im Vergleich zu  $\mu\text{m}$ -skaligen State-of-the-art-LSC-Kathoden. Dies war zum einen auf eine rein geometrische Oberflächenvergrößerung (Faktor 10) zurückzuführen, zum anderen aber auch auf die mutmaßliche Ausbildung eines katalytisch aktiven "Hetero-Interfaces" an der Grenzfläche Mischleiter/Gasatmosphäre (Steigerung des  $k^{\delta}$ -Wertes um bis zu einem Faktor 50 [27]).

## 1.3 Zielsetzung der Arbeit

Das Ziel dieser Arbeit ist zum einen, das Materialsystem  $\text{Ba}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{Co}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$  (BSCF) durch geschickt gewählte Dotierelemente hinsichtlich seiner Phasenzusammensetzung für einen Langzeitbetrieb zu stabilisieren (i), und zum anderen, die Leistungsfähigkeit einer solch optimierten Sauerstoffseparationsmembran durch eine nanoporöse Funktionsschicht zu erhöhen (ii). Diese Untersuchungen gliedern sich wie folgt auf:

- (i) Herstellung von B-Platz dotierten kubischen BSCF-Pulvern mit den Dotierelementen Y, Ti und Nb und den Dotierkonzentrationen 0, 1, 3 und 10 mol% und Gewährleistung der Herstellung reproduzierbar vergleichbaren keramischen Proben in Form von Porosität (möglichst gasdichte Proben) und Korngröße im Vergleich zu undotiertem BSCF.

Untersuchung des Einflusses der Dotierungen auf:

- Die chemische Stabilität in Zusammenhang mit der Bestimmung der  $p\text{O}_2$ -Stabilitätsgrenzen und in  $\text{CO}_2$ -haltigen Atmosphären,
- die thermische Stabilität in Bezug auf die Analyse des Existenzbereichs der kubischen Phase zu niedrigen Temperaturen, sowie die Identifikation von Art und Menge von Sekundärphasen, und deren Einfluss auf die Transporteigenschaften,
- sowie auf die elektrische Leitfähigkeit und den Sauerstofftransport in einem Temperaturbereich von 700...900 °C und einem Sauerstoffpartialdruckbereich von  $10^{-5}$ ...1 bar,
- die Langzeitstabilität in Form von elektrischen Leitfähigkeits- und Permeationsmessungen, sowie die Bestimmung der Diffusion durch den Festkörper in Abhängigkeit von der Zeit (0...2000 h) und der Temperatur (700...900 °C), zur Identifikation des Degradationsverhaltens.

- (ii) Hier gilt es zum einen die Kompatibilität zwischen LSC und (stabilisiertem) BSCF in einem Temperaturbereich von 600...800 °C zu beurteilen, zum anderen den  $p\text{O}_2$ - und temperaturabhängigen Oberflächenaustausch der LSC-beschichteten Substrate bei Temperaturen von 600 °C und 700 °C und einem Sauerstoffpartialdruck von  $10^{-5}$ ...1 bar zu ermitteln und mit denen von unbeschichteten Keramiken zu vergleichen, um somit die Wirksamkeit der Funktionsschicht für den Oberflächenaustausch zu bewerten.

In Abbildung 1.3 sind die Schwerpunkte der vorliegenden Arbeit schematisch zusammengefasst.

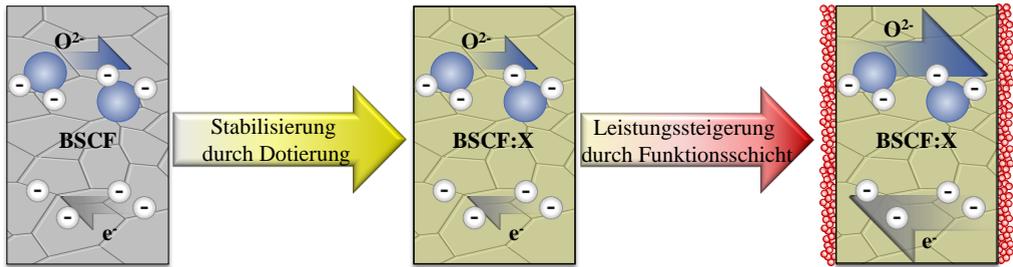


Abb. 1.3: Schematische Übersicht der Schwerpunkte dieser Arbeit.

## 1.4 Übersicht

### 1.4.1 Einbettung in Projektarbeiten

Die in dieser Arbeit präsentierten Messungen und Ergebnisse wurden am Institut für Angewandte Materialien - Werkstoffe der Elektrotechnik (IAM-WET) am Karlsruher Institut für Technologie (KIT) durchgeführt und erarbeitet und durch die Deutsche Forschungsgemeinschaft<sup>3</sup> (DFG) gefördert. Das DFG-Projekt wurde in enger Kooperation mit dem Laboratorium für Elektronenmikroskopie (LEM), KIT durchgeführt, wobei sich die Untersuchungsmethoden wie folgt aufteilten:

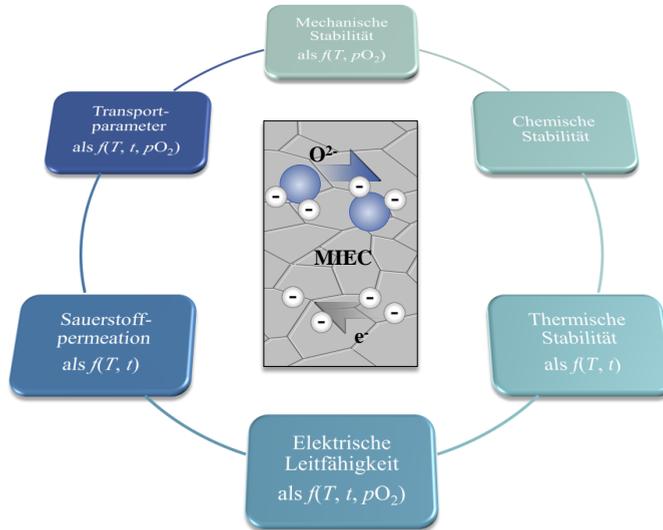
Am IAM-WET wurde die BSCF:X-Pulverpräparation durchgeführt, gesinterte Keramiken hergestellt und die nanoskaligen LSC-Funktionsschichten auf BSCF:X entwickelt. Mittels Leitfähigkeitsmessungen sollten Aussagen über den Einfluss der Dotierungen auf die elektrische Performance und mittels amperometrischer Titration über die  $pO_2$ -Stabilität von BSCF:X gewonnen werden. Weiterhin ließen sich aus Leitfähigkeitsrelaxationsexperimenten die wichtigen Transportparameter  $k^{\delta}$  (mit und ohne LSC-Funktionsschicht) und  $D^{\delta}$  gewinnen. Zudem bildeten die elektrischen Messungen über einen weiten  $pO_2$ -Bereich die Datenbasis für ein defektchemisches Verständnis des Dotiereinflusses.

Das LEM konzentrierte sich auf die Untersuchung der mikrostrukturellen Eigenschaften, wie die auftretenden Phasen, den Ort der Bildung und die chemische Zusammensetzung der Sekundärphasen mit hoher räumlicher Auflösung, Korngrößen, Defekte, sowie die tomographische Rekonstruktion von nanoporösen Funktionsschichten.

<sup>3</sup> DFG-Projekt: "Leistungsfähige mischleitende Membranen mit nanoskaligen Funktionsschichten", Geschäftszeichen IV 14/21-1, Laufzeit ab 2014.

## 1.4.2 Kapitelübersicht

In Abbildung 1.4 werden die unterschiedlichen physikalisch-chemischen Eigenschaften aufgezeigt, die Einfluss auf die Leistungsfähigkeit einer MIEC-Membran (in dieser Arbeit insbesondere BSCF und dotiertes BSCF) nehmen können.



**Abb. 1.4:** Schematische Übersicht der unterschiedlichen Eigenschaften, die Einfluss auf die Leistungsfähigkeit einer MIEC-Membran (in dieser Arbeit insbesondere BSCF und dotiertes BSCF) nehmen können.

Veränderungen in der elektrischen Leitfähigkeit aufgrund unterschiedlicher Sauerstoffpartialdrücke und/oder Temperaturen geben zum einen die veränderte Sauerstoffstöchiometrie im Material wieder und sind zudem ein Indikator für mögliche Phasenveränderungen, die während Langzeituntersuchungen auftreten können. Die Bestimmung der (Sauerstoff-)Transportparameter gibt Aufschluss über die Leistungsfähigkeit des Materials als Sauerstoffmembran, während Sauerstoffpumpenmessungen bei sehr niedrigen Sauerstoffpartialdrücken oder in situ XRD-Analysen und thermogravimetrische Untersuchungen in Atmosphären mit zusätzlichen sauren Gasanteilen (z. B. CO<sub>2</sub>) Auskunft über die chemische Stabilität liefern. Die Veränderung der Gitterkonstanten und Ausdehnungskoeffizienten durch Temperatur- bzw. Sauerstoffpartialdruckvariationen spiegelt die mechanische Stabilität wider. Sauerstoffflussmessungen schließlich komplettieren die Bewertung der Leistungsfähigkeit des Werkstoffs als Sauerstoffseparationsmembran. All diese Aspekte wurden in der vorliegenden Arbeit an BSCF im Vergleich zu dotiertem BSCF in Kooperation mit den Projektpartnern behandelt und untersucht.

Die folgende Auflistung gibt einen kurzen Einblick in die Gliederung der Arbeit und die Inhalte der einzelnen Kapitel.

**Kapitel 1** gibt eine kurze Einleitung über den Einsatz von Hochtemperatur-Membranen zur Gewinnung von reinem Sauerstoff und motiviert den Einsatz von BSCF als vielversprechendstem Material. Nach einer Auflistung zweier unterschiedlicher Membran-Modulkonzepte wird kurz auf die Vor- und Nachteile des Materialsystems BSCF eingegangen und zusammengefasst welche Vorarbeiten auf diesem Gebiet der Materialforschung geleistet wurden, gefolgt von den Zielen dieser Arbeit. Abschließend wird eine Übersicht der Projektarbeit dargelegt und der Kapitelinhalt im Einzelnen kurz zusammengefasst.

**Kapitel 2** behandelt das Funktionsprinzip von Sauerstoffseparationsmembranen, welche Anforderungen diesbezüglich an mischleitende Oxide gestellt werden, wie ein Perowskit aufgebaut ist und welche defektchemischen Eigenschaften für den Sauerstofftransport wichtig sind, die Entstehungsgeschichte des Materialsystems BSCF, sowie dessen Vor- und Nachteile, und schließt mit dem Ausblick auf Optimierungsstrategien hinsichtlich einer Phasenstabilisierung durch Dotierung sowie einer möglichen Flussssteigerung durch leistungssteigernde Funktionsschichten ab.

**Kapitel 3** beinhaltet den experimentellen Teil der Arbeit. Hier werden sämtliche Präparationsmethoden für die Herstellung von Pulvern, gesinterten Keramiken (sowohl in Quader- als auch in Tablettenform), mittels Spincoating beschichteten Keramiken sowie speziellen Präparationsverfahren zur Untersuchung der Fremdphasenanteile mittels REM und TEM (LEM), der atomsondentomographischen Analysen (IAM-WK, KIT), als auch die Präparation für EDXS-Elementanalysen (LEM) aufgeführt und beschrieben. Zusätzlich werden in diesem Kapitel die chemischen und mikrostrukturellen Charakterisierungsmethoden und die unterschiedlichen elektrischen und elektrochemischen Messverfahren erklärt.

In **Kapitel 4** werden die Ergebnisse dieser Arbeit präsentiert und diskutiert. Zu Beginn wird der Einfluss der Dotierungen auf das Sinterverhalten von BSCF:X in einem Temperaturbereich von 1025...1150 °C in Umgebungsluft auf die resultierende Porosität und die sich ausbildende Korngröße an keramischen Proben mittels REM untersucht. Aufschluss über die mechanische Stabilität des dotierten Materials im Vergleich zu reinem BSCF geben die Gitterkonstanten und Ausdehnungskoeffizienten. Diese wurden in situ im XRD an Pulverproben sowohl in synthetischer Luft als auch in Stickstoff in einem Temperaturbereich von 900 °C bis herunter zu Raumtemperatur mittels Rietveld-Methode bestimmt. Die Abhängigkeit vom Sauerstoffpartialdruck wurde bei 900 °C in einem  $p_{O_2}$ -Bereich von 0,21...~10<sup>-5</sup> bar untersucht.

Das Kapitel teilt sich in zwei große Unterkapitel auf, die sich zum einen mit der Stabilität und zum anderen mit dem Sauerstofftransport des dotierten BSCF befassen. Beide Unterkapitel schließen mit einem kurzen Zwischenfazit ab. Bei den Stabilitätsuntersuchungen wird zwischen

chemischer und thermischer Beständigkeit unterschieden. Erstere umfasst die Bestimmung der Stabilitätsgrenzen bei niedrigen Sauerstoffpartialdrücken ( $10^{-4}$ ... $10^{-14}$  bar) der Y-dotierten Pulverproben im Vergleich zu reinem BSCF bei 950 °C mit Hilfe der coulometrischen Titration in der Sauerstoffpumpe. Die Zersetzung des Pulvers wird durch REM-Analysen belegt. Des Weiteren wird die CO<sub>2</sub>-Beständigkeit sowohl an Pulvern (thermogravimetrisch) als auch an Keramiken in situ bei RT...800 °C (röntgendiffraktometrisch) mit einer CO<sub>2</sub>-Konzentration von 10 % in synthetischer Luft untersucht und eine qualitative Phasenanalyse durchgeführt. Zusätzliche Mikrostruktur- und Elementanalysen bestätigen die Zersetzung des Materials durch die CO<sub>2</sub>-Vergiftung. Das Reversibilitätsverhalten wurde bei 900 °C in synthetischer Luft analysiert. Die thermische Stabilität umfasst zum einen die zeitliche Entwicklung der Ausbildung der hexagonalen Phase an thermisch vorbehandelten Pulvern (800 °C, 0...30 d in Umgebungsluft) mittels XRD, zum anderen die Identifikation von verschiedensten Fremdphasen in thermisch vorbehandelten Keramiken (600...1100 °C, 10 d in Umgebungsluft) mittels REM (LEM). Elektrische- (in Umgebungsluft) sowie Permeations-Langzeitmessungen<sup>4</sup> (in synth. Luft) (FZJ) in einem Temperaturbereich von 700...900 °C für jeweils ca. 900 h runden die Stabilitätsuntersuchungen ab und geben Aufschluss über das Degradationsverhalten der dotierten Keramiken im Vergleich zu undotiertem BSCF. Zusätzliche elektronenmikroskopische REM- und HAADF-STEM-EDXS-Analysen der Oberfläche und des Keramikinneren (LEM) ermöglichen die weitere Untersuchung des Degradationsverhaltens.

Die elektrischen Eigenschaften umfassen die Bestimmung der Absolutwerte der Leitfähigkeit in Abhängigkeit von der Temperatur (550...900 °C) in Umgebungsluft und dem Sauerstoffpartialdruck ( $0,21$ ... $10^{-5}$  bar). Die Absolutwerte der Sauerstoffpermeation werden in einem Temperaturbereich von 650...1000 °C in synthetischer Luft bestimmt (FZJ) und auf eine Referenzdicke von 1 mm normiert, um einen probenunabhängigen aussagekräftigen Vergleich von dotiertem zu undotiertem BSCF zu gewährleisten. Unabhängig von der Permeationsrate lässt sich der Sauerstofftransport durch die Membran durch die Bestimmung des Oberflächenaustauschs ( $k^{\delta}$ ) und der Diffusion ( $D^{\delta}$ ) mittels elektrischer Leitfähigkeitsrelaxation (ECR) wesentlich exakter, da unbeeinflusst von etwaigen apparatbedingten Störeinflüssen bei Flussmessungen, bestimmen. An den mit Y-dotierten Keramiken wurden im Vergleich zu reinem BSCF bei 700 °C und 800 °C die  $D^{\delta}$ -Werte in Abhängigkeit von der Zeit (bis 200 h) (Universität Twente<sup>5</sup>) bestimmt, was einen zusätzlichen Einblick in das Degradationsverhalten liefert. Der letzte Teil des Kapitels befasst sich mit der Ermittlung der  $k^{\delta}$ -Werte an LSC-funktionsbeschichteten BSCF-Substraten im Vergleich zu unbeschichteten Substraten bei 600 °C und 700 °C in einem  $pO_2$ -Bereich von

---

<sup>4</sup> Das Forschungszentrum Jülich (FZJ) ermöglichte eine Durchführung von Sauerstoffflussmessungen an eigenen keramischen Proben (hergestellt am IAM-WET) und lieferte somit Aufschluss über die Leistungsfähigkeit von BSCF:X im Vergleich zu undotiertem BSCF in Bezug auf die Sauerstoffpermeation.

<sup>5</sup> Die Universität Twente führte Leitfähigkeitsrelaxationsmessungen an institutseigenen BSCF:Y-Keramiken (hergestellt am IAM-WET) durch, was einen Einblick sowohl in das Degradationsverhalten von BSCF im Vergleich zu Y-dotiertem BSCF über der Zeit, als auch die jeweiligen Diffusionskoeffizienten ermöglichte.

0,1...0,003 bar. Hier konnte eine Steigerung der effektiven  $k^\delta$ -Werte um den Faktor drei erzielt werden.

**Kapitel 5** fasst alle wichtigen Ergebnisse und Erkenntnisse noch einmal zusammen und gibt einen Ausblick auf weitere mögliche Forschungsaktivitäten am Materialsystem BSCF.

# Kapitel 2

## Sauerstoffseparationsmembranen

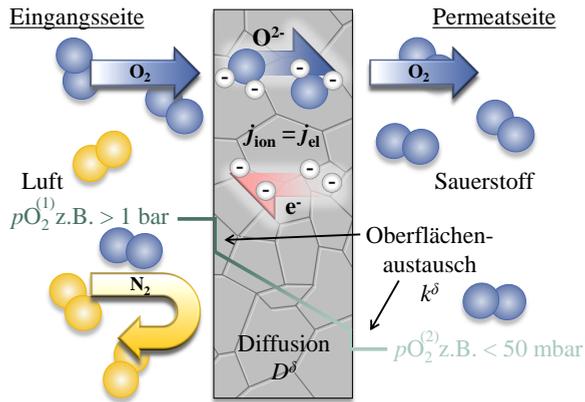
### 2.1 Funktionsprinzip

Eine Sauerstoffseparationsmembran ist ein Festkörper, der zwei Gasräume gasdicht abtrennt und für Sauerstoff 100 % selektiv ist. Der Sauerstoffionentransport durch die Membran findet kontinuierlich über einen an das gasdichte Material angelegten Gradienten im chemischen Sauerstoffpotential statt.

Der Sauerstofffluss durch eine MIEC-Membran der Dicke  $L$  wird im allgemeinen Fall durch die Wagner-Gleichung beschrieben (Oberflächeneinflüsse werden hier nicht berücksichtigt):

$$J_{\text{O}_2} = -\frac{RT}{4^2 F^2 L} \int_{\ln p\text{O}_2^{(1)}}^{\ln p\text{O}_2^{(2)}} \frac{\sigma_{\text{el}} \sigma_{\text{ion}}}{\sigma_{\text{el}} + \sigma_{\text{ion}}} d \ln p\text{O}_2 \quad (2.1)$$

Hierbei ist  $R$  die ideale Gaskonstante,  $F$  die Faraday-Konstante,  $p\text{O}_2^{(1)}$  und  $p\text{O}_2^{(2)}$  sind die Sauerstoffpartialdrücke sowohl auf der Eingangs- als auch auf der Permeatseite und  $\sigma_{\text{el}}$  und  $\sigma_{\text{ion}}$  sind die elektronische bzw. die ionische Leitfähigkeit des Werkstoffs [28]. Typische Werte für den technischen Anwendungsbereich liegen für den eingangsseitigen Sauerstoffpartialdruck zwischen  $1 \text{ bar} \leq p\text{O}_2^{(1)} \leq 5 \text{ bar}$  und permeatseitig bei  $p\text{O}_2^{(2)} \approx 10^{-3} \text{ bar}$  [20]. In Abbildung 2.1 ist das schematische Funktionsprinzip einer mischleitenden Sauerstoffseparationsmembran gezeigt.



**Abb. 2.1:** Schematische Darstellung einer mischleitenden Sauerstoffseparationsmembran. Eingangsseitig liegt an der Membran verdichtete Umgebungsluft ( $\sim 78 \text{ vol.}\% \text{ N}_2$ ,  $\sim 21 \text{ vol.}\% \text{ O}_2$ ,  $\sim 1 \text{ vol.}\% \text{ Ar}$  und  $0,09 \text{ }\% \text{ CO}_2$ ) an mit einem höheren Sauerstoffpartialdruck als auf der Permeatseite. Dieser Gradient ist die Triebkraft für die Sauerstoffionenleitung. Der gegenläufige Elektronenfluss sorgt dafür, dass sich kein elektrisches Feld aufbauen kann. Somit kann, aufgrund der hohen Ionenleitfähigkeit des Werkstoffs durch die hohe Nichtstöchiometrie im anionischen Subgitter des Perowskiten, reiner Sauerstoff separiert werden. Je dünner die Sauerstoffseparationsmembran ist, desto höher ist nach (2.1) der Sauerstofffluss.

Der Oberflächenaustausch von Sauerstoff an der Grenzfläche zwischen Gasatmosphäre und Festkörper auf beiden Seiten der Membran kann jeweils durch den  $p_{\text{O}_2}$ - und temperaturabhängigen Oberflächenaustauschkoeffizienten  $k^\delta$  wie folgt beschrieben werden:

$$\vec{n} \cdot \vec{j}_{\text{diff}, \text{O}^{2-}}(\vec{x}) = -k^\delta(p_{\text{O}_2}, T) \cdot (c_{\text{O}^{2-}, \text{eq}}(\vec{x}, t) - c_{\text{O}^{2-}}(\vec{x})) \quad (2.2)$$

hierbei ist  $\vec{n}$  die Einheitsflächennormale der Gas/MIEC Grenzfläche und  $c_{\text{O}^{2-}, \text{eq}}$  die äquilibrierte Sauerstoffionenkonzentration, die mit Hilfe von Sauerstoffnichtstöchiometrie-Messungen, wie in [29-31] beschrieben, berechnet werden kann [32].

Ist die elektronische Leitfähigkeit hoch genug, um lokale Elektroneutralität vorauszusetzen, so kann die Diffusion durch das Festkörpervolumen, welche durch den Konzentrationsgradienten  $\nabla c_{\text{O}^{2-}}(\vec{x})$  im Volumen selbst vorangetrieben wird, durch das Fick'sche Gesetz mit Hilfe des Diffusionskoeffizienten  $D^\delta(p_{\text{O}_2}, T)$  beschrieben werden:

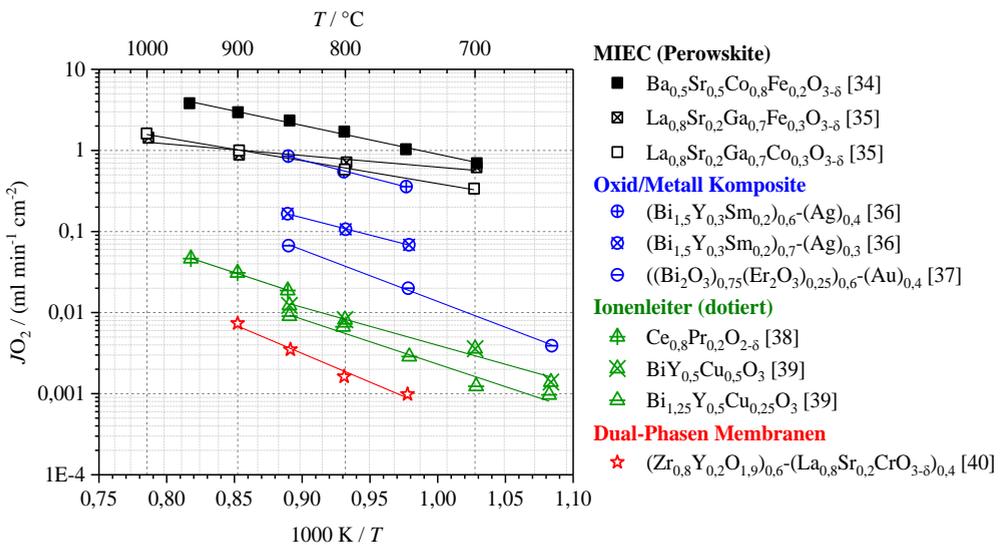
$$\vec{j}_{\text{diff}, \text{O}^{2-}}(\vec{x}) = -D^\delta(p_{\text{O}_2}, T) \cdot \nabla c_{\text{O}^{2-}}(\vec{x}) \quad (2.3)$$

Sind nun die materialspezifischen Parameter  $k^\delta(pO_2, T)$  und  $D^\delta(pO_2, T)$  für die relevanten Sauerstoffpartialdrücke und Temperaturen (unter Ableitung der Sauerstoffionenkonzentration im Gleichgewicht) bekannt, kann der Sauerstofffluss durch die Membran durch Integration der ioni- schen Stromdichte über die Querschnittsoberfläche  $A$  berechnet werden:

$$J_{O_2}(pO_2, T) = \frac{1}{2} \int_A \vec{n} \cdot \vec{j}_{\text{diff}, O^{2-}}(\vec{x}) dA \quad (2.4)$$

## 2.2 Mischleitende Oxide und ihre Anforderungen

Die bisher vielversprechendsten Materialien für Sauerstoffseparationsmembranen stellen gemischt ionisch sowie elektronisch leitende (MIEC, mixed ionic electronic conducting) Perowskite dar. Abbildung 2.2 zeigt eine Zusammenstellung unterschiedlicher anwendungs- relevanter Materialsysteme und mit ihnen erreichbare Sauerstoffflüsse.



**Abb. 2.2:** Temperaturabhängiger Sauerstofffluss unterschiedlicher Materialien (Daten aus [33]) nach unterschiedlichen Werkstoffklassen gruppiert. Hier zeigt sich deutlich, dass MIEC Materialien mit Abstand die besten Sauerstoffflüsse liefern.

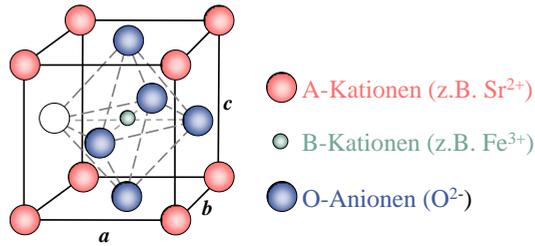
Perowskite kristallisieren in der Gitterstruktur  $ABO_3$  (mit A: Sr, Ba, La, ... und B: Fe, Co, Mn, ...) und zeigen außergewöhnliche Stabilität in Bezug auf die Kationensubstitution, was eine individuelle Zusammenstellung von Materialeigenschaften für unterschiedliche Anwendungen ermöglicht. Durch eine geschickte Wahl der Kationen können gezielt sowohl die elektronische

als auch die ionische Leitfähigkeit beeinflusst werden [41-43]. Der Sauerstoffionentransport wird durch eine hohe Nichtstöchiometrie im anionischen Subgitter ermöglicht. Aufgrund der guten elektronischen Leitfähigkeit wird der elektroneutrale Transport von Sauerstoff dabei durch den schnellen simultanen Elektronentransport gewährleistet [44]. Diese Transporte laufen kontinuierlich ab solange ein Gradient im chemischen Sauerstoffpotential (in diesem Falle ein Sauerstoffpartialdruck  $p_{\text{O}_2}$ ) an der gasdichten Membran anliegt. Aus ökonomischer Sicht ist die Anwendung solcher mischleitenden Oxide als Membran nur rentabel, wenn sowohl der Sauerstoffein- als auch -ausbau an den Oberflächen ausreichend schnell ablaufen kann. Hierbei handelt es sich im Detail um eine Adsorption des Sauerstoffs an der Oberfläche der MIEC-Keramik, der dann dissoziiert und anschließend ionisiert wird. Diese chemischen Prozesse ( $\delta$ ) werden durch den Oberflächenaustauschkoeffizienten  $k^\delta$  beschrieben. Eine Literaturübersicht hierzu findet sich in [45]. Der schnelle Sauerstoffionentransport durch das Gitter muss aufgrund einer guten Diffusion durch den Festkörper gewährleistet sein, welche durch einen hohen Wert des Diffusionskoeffizienten  $D^\delta$  charakterisiert wird. Sowohl  $k^\delta$  als auch  $D^\delta$  sind sowohl sauerstoffpartialdruck- als auch temperaturabhängig. Hohe  $k^\delta$ - und  $D^\delta$ -Werte ermöglichen einen effizienten Einsatz der mischleitenden Oxide für unterschiedliche Hochtemperaturanwendungen (HT-Anwendungen) wie z.B. als Kathodenmaterial für Festkörperbrennstoffzellen (SOFC, solid oxide fuel cell) [26;46-48], resistive Gassensoren [49;50] sowie Sauerstoffseparationsmembranen [28;33].

Zudem müssen die Materialien eine ausreichend hohe Stabilität gegenüber den Umgebungsbedingungen wie der hohen Temperatur (600...900 °C) und auch der Gasatmosphäre in Bezug auf niedrige Sauerstoffpartialdrücke (reduktionsstabil bis mindestens hin zu  $10^{-5}$  bar) [51] und gegebenenfalls auch in  $\text{CO}_2$ -belasteten Atmosphären [52] aufweisen. Zudem sollten die Materialien chemisch resistent und mechanisch kompatibel im Zusammenwirken mit anderen Werkstoffen sein, wie z.B. gegenüber porösen Trägerschichten für Dünnschichttechnologien, um Interdiffusion an den Grenzschichten der zusammengeführten Materialien zu vermeiden.

## 2.3 Der Perowskit und seine Defektchemie

Wie schon in den vorangehenden Unterkapiteln angemerkt, stellt die kristallographische Perowskitstruktur (Abbildung 2.3) die ideale Gitterstruktur für HT-MIEC-Sauerstoffseparationsmembranen dar. Im Folgenden soll näher auf die physikalisch-chemischen Eigenschaften dieser Materialien eingegangen werden.



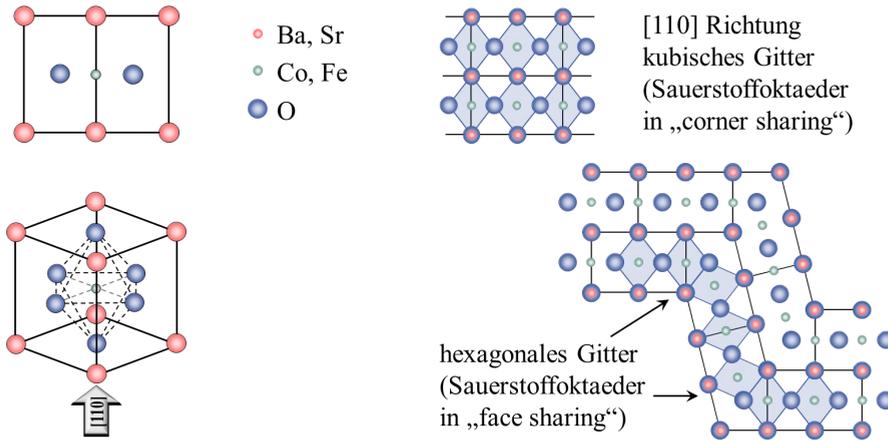
**Abb. 2.3:** Schematische Darstellung der kubischen Perowskitstruktur der chemischen Zusammensetzung  $\text{ABO}_3$  nach [53]. Der A-Platz (in rot) bildet das kubisch ( $a = b = c$ ) primitive Gitter, die B-Platz-Kationen (in grün) besetzen die Raumzentren und die Sauerstoff-Anionen (in blau) liegen als oktaedrisches Subgitter vor (hier mit einer Sauerstoffleerstelle in weiß gezeigt). Die Indizes  $a$ - $c$  geben die Gitterkonstanten an.

Die A-Platz-Kationen des Perowskiten sind umgeben von zwölf Sauerstoffionen und haben meist einen größeren Ionenradius als die B-Platz-Kationen, welche mit sechs benachbarten Sauerstoffionen koordiniert sind. Je nach Kationengröße kann es hier zu einer Umwandlung der Gitterstruktur kommen, abhängig vom energetisch bevorzugten Zustand. Eine Abschätzung der resultierenden Gitterstruktur ist mit dem Goldschmidtschen Toleranzfaktor  $t$  möglich [54], bei dem die Ionenradien der entsprechenden Gitterplätze ( $r_A$ ,  $r_B$ ,  $r_O$ ) wie folgt in Beziehung gesetzt werden [55]:

$$t = \frac{r_A + r_O}{\sqrt{2}(r_B + r_O)} \quad (2.5)$$

mit  $t = 1$  im idealen kubischen Fall [56;57]. Eine stabile perowskitische Struktur kann prinzipiell zwischen  $0,8 \leq t \leq 1$  erreicht werden [58], wobei die kubische Phase zwischen  $0,9 \leq t \leq 1$  vorliegt. Dieser weite Toleranzbereich des chemisch und mechanisch stabilen Perowskiten erlaubt somit einen großen Spielraum der Kationensubstitution. Hierbei wirken sich sowohl die Valenzzustände (monovalent/aliovalent) als auch die Ionenradien der Dotierelemente unterschiedlich aus, die perowskitische Gitterstruktur kann aber über einen weiten Bereich erhalten bleiben [59]. Erreicht der Goldschmidtsche Toleranzfaktor einen Wert größer 1, so klappt der Sauerstoffoktaeder von „corner sharing“ in „face sharing“ um und bildet so die hexagonale Gitterstruktur [60]. Veranschaulicht wird dies in Abbildung 2.4.

Bei dem Perowskit handelt es sich um einen Mischleiter, der sowohl einen elektronischen als auch ionischen Ladungstransport durch den Festkörper erlaubt. Dieser ist stark temperatur- als auch  $p\text{O}_2$ -abhängig und führt zu unterschiedlich dominierenden Anteilen der jeweiligen Leitfähigkeit. Speziell für Sauerstoffseparationsmembranen steht hier der defektchemische Transport von Sauerstoffleerstellen im Vordergrund. Zum näheren Verständnis der Ladungstransporte im Perowskiten kann die Defektchemie beitragen.



**Abb. 2.4:** Schematische Darstellung der Perowskitstruktur in [110] Richtung für die kubische Gitterstruktur, sowie das Umklappen des Sauerstoffoktaeders von „corner sharing“ in „face sharing“-Konfiguration, was der hexagonalen Gitterstruktur entspricht. Grund für diese Umwandlung ist der zu kleine Ionenradius des B-Platzes [60].

Abweichungen in einem idealen, einkristallinen Festkörper werden als „Defekte“ bezeichnet, im Speziellen untersucht und identifiziert durch Wagner, Schottky und Frenkel [61]. Die Defekte werden in Punktdefekte und mehrdimensionale Defekte unterteilt. Bei letzteren handelt es sich z.B. um Poren, Korngrenzen oder Versetzungen. Punktdefekte liegen zum einen elektronisch (Elektronen / Löcher) [62] vor, können aber auch sinnvoll durch Dotierungen bzw. Verunreinigungen (Störstellen), als auch durch Eigenfehlordnung (Leerstellen bzw. Zwischengitterplätze) hervorgerufen werden [63] und sind stark temperatur- und sauerstoffpartialdruckabhängig. So kommt es bei ausreichend hohen Temperaturen  $> 500\text{ °C}$  zum Ein- bzw. Ausbau von Sauerstoff in das bzw. aus dem Gitter. Dies führt zu Änderungen der Defektkonzentrationen durch Inhomogenitäten des elektrochemischen Potentials des Sauerstoffes [63]. Der Sauerstoffaustausch des Gitters mit der Atmosphäre resultiert in der Erzeugung oder Vernichtung von Sauerstoffleerstellen  $V_{\text{O}}^{\bullet\bullet}$  und kann mit Hilfe der Kröger-Vink Notation wie folgt beschrieben werden [62;64]:



und geht mit einem ionischen Ladungstransport einher. Für die elektrische Leitfähigkeit  $\sigma$  eines Materials gilt im allgemeinen:

$$\sigma = \sigma_{\text{elektronisch}} + \sigma_{\text{ionisch}} = \mu_n \cdot e \cdot n + \mu_p \cdot e \cdot p + \sum_i \mu_{\text{Ion}_i} \cdot z_i \cdot e \cdot [\text{Ion}_i] \quad (2.7)$$

hierbei handelt es sich bei  $\mu_n, \mu_p$  bzw.  $\mu_{\text{Ion}_i}$  um die Beweglichkeit der Elektronen, Löcher bzw. der Ionen, wobei  $z_i$  die Ladungszahl des Ions  $i$  ist und  $[\text{Ion}_i]$  seine Konzentration.

Sowohl die Beweglichkeiten der Elektronen, Löcher und Ionen, als auch ihre Konzentration zeigen hierbei folgende Proportionalitäten [53]:

$$\mu(T) \sim \frac{1}{T} \exp\left(-\frac{E_A}{k_B T}\right) \quad (2.8)$$

$$[Ion_i](T) \sim \exp\left(-\frac{E_s}{k_B T}\right) \quad (2.9)$$

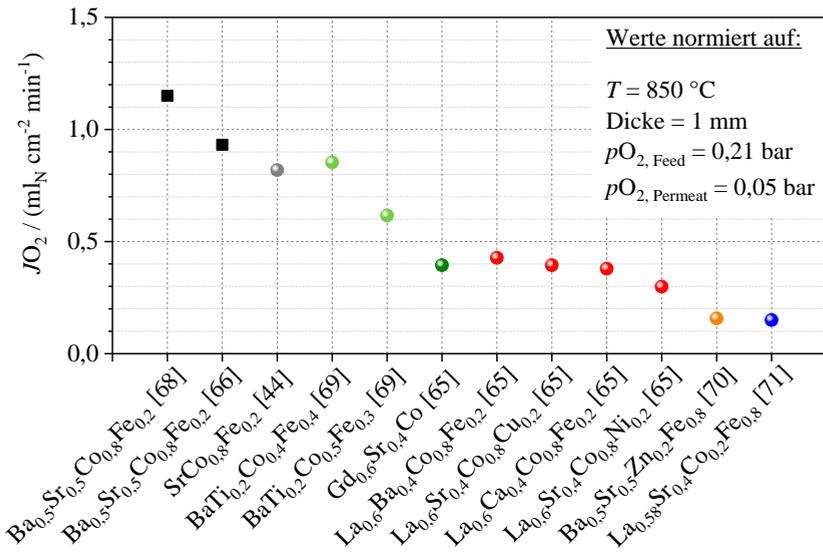
wobei  $E_A$  die benötigte Aktivierungsenergie,  $E_s$  die Schottkyfehlordnungsenergie und  $k_B$  die Boltzmannkonstante ist. Formel 2.8 und 2.9 verdeutlichen noch einmal die starke Temperaturabhängigkeit der elektrischen Leitfähigkeit.

## 2.4 Materialsystem $Ba_{0,5}Sr_{0,5}Co_{0,8}Fe_{0,2}O_{3-\delta}$ (BSCF)

Der Grundstein für das in dieser Arbeit untersuchte Materialsystem wurde bereits vor ca. 30 Jahren durch Teraoka et al. [44;65] gelegt. Dieser konnte nachweisen, dass mischleitende Oxide unterschiedlichster Zusammensetzungen ((A1, Sr)Co, (La, A2)(Co, Fe), (La, Sr)(Co, B), mit A1 = La, Pr, Nd, ..., A2 = Na, Ba, La, ... und B = Mn, Fe, Co, ...) in der Perowskit-Struktur hervorragende Sauerstofftransporteigenschaften besitzen und somit attraktive Materialien für Hochtemperaturanwendungen darstellen (siehe hierzu auch Abbildung 2.2). Speziell Perowskite der Stöchiometrie  $(A_xSr_{1-x})(Co_yFe_{1-y})O_{3-\delta}$  (mit A = La, Ba, Pr, ...) wiesen in einem Temperaturbereich von 600 °C...900 °C eine hohe Sauerstoffpermeabilität auf, was auf eine hohe Anzahl und Mobilität von Sauerstoffleerstellen und eine hinreichende elektronische Leitfähigkeit zurückzuführen ist.

Die außerordentliche Flexibilität, die durch die perowskitische  $ABO_3$ -Struktur in Bezug auf die Kationensubstitution gegeben ist, hat in den letzten drei Jahrzehnten ein großes Spektrum an vielversprechenden MIEC-Oxiden hervorgebracht. Als besonders leistungsstark zeigte sich hier das Materialsystem  $Ba_{0,5}Sr_{0,5}Co_{0,8}Fe_{0,2}O_{3-\delta}$  (BSCF) [66;67], welches einen herausragenden Sauerstoffpermeationsfluss aufweist [7]. Abbildung 2.5 zeigt eine Gegenüberstellung der Flussraten unterschiedlicher Perowskitmaterialien.

BSCF leitete sich aus dem Vorgängermaterial  $SrCo_{0,8}Fe_{0,2}O_{3-\delta}$  (SCF) ab [44;72-74]. Dieser kubische Perowskit unterlag jedoch einer Phasenumwandlung in eine orthorhombische Brownmillerit-Struktur aufgrund einer spontanen lokalisierten Ordnung (Gruppierung bzw. Clustering) von Sauerstoffleerstellen [74;75], welche eine verminderte Mobilität der Sauerstoffleerstellen mit sich führte. Im Zuge dessen galt es nun die kubische Gitterstruktur von SCF zu stabilisieren, was mit einer A-Platz-Dotierung von Barium erreicht werden konnte (BSCF) und sich auch im Hinblick auf die Sauerstoffpermeabilität positiv auswirkte [66].



**Abb. 2.5:** Gegenüberstellung der Sauerstoffpermeationen für vielversprechende Perowskitmaterialien nach Sunarso et al. [33]. Unter der Annahme, dass Diffusionsbegrenzung vorliegt, wurden die Werte mit Hilfe der Wagner-Gleichung (2.1) auf eine Membrandicke von 1 mm, einer Temperatur von 850 °C und Druckverhältnisse mit 0,21 bar  $p_{O_2}$  (Feed) und 0,05 bar  $p_{O_2}$  (Permeat) normiert. Für die Temperaturanpassung wurde für alle Materialien der bei Perowskiten in diesem Temperaturbereich in erster Näherung gültige Wert von  $d(\log(J))/d(1000/T) = -2,5$  angenommen.

Aufgrund der hohen Nichtstöchiometrie im anionischen Subgitter [31] wird der Sauerstoffionentransport zum einen durch freie Leerstellenplätze, zum anderen durch multivalente B-Platz-Kationen, im Besonderen Kobalt, begünstigt. Die elektronische Leitfähigkeit findet über den Hopping-Mechanismus statt.

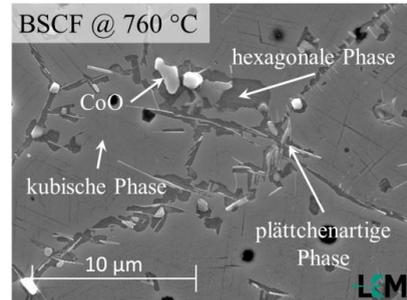
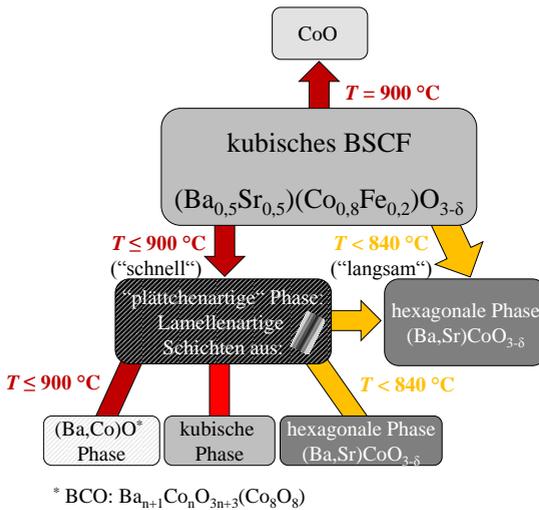
Zudem konnte nachgewiesen werden, dass BSCF selbst in stark reduzierenden Atmosphären bis hinunter zu einem Sauerstoffpartialdruck von  $10^{-10}$  bar bei 900 °C chemisch stabil ist [8;76-79]. Jedoch besitzt BSCF keine hinreichende chemische Stabilität in Zusammenhang mit säurehaltigen Verunreinigungen, die zwangsläufig in den meisten technischen Prozessen anzufinden sind. Schon kleine Mengen von  $SO_x$  oder  $CO_2$  [14;80-82] lassen das Material drastisch degradieren, was eine Anwendung z.B. als SOFC-Kathodenmaterial erschwert. Jedoch ist der Einsatz als Sauerstofftransportmembran in nahezu  $CO_2$ -freien Atmosphären, wie z.B. bei der Oxyfuel-Verbrennung im Drei-End-Betrieb (siehe hierzu Abbildung 1.2), denkbar [5;6], da hier keinerlei Probleme mit z.B. unerwünschten Karbonatbildungen auftraten, was BSCF für diese Fälle zu einem vielversprechenden Anwendungsmaterial macht. Bedingung hierfür ist jedoch eine

ausreichend lange Lebensdauer von mehreren Jahren bei Betriebstemperaturen von 700 °C...900 °C [83;84].

Bisherige Untersuchungen an BSCF zeigten jedoch eine unzureichende Phasenstabilität bei Temperaturen unterhalb von 900 °C, welche eine Degradation des Sauerstofftransportes nach sich zog. Es ist sicher anzunehmen, dass die Sauerstoffpermeation einer polykristallinen, ursprünglich kubischen BSCF-Membran sehr empfindlich auf Bildungen nicht-kubischer Zweitphasen reagiert. Švarcová et al. [15] konnten als Erste nachweisen, dass sich in BSCF eine hexagonale Zweitphase unterhalb von 850 °C ausbildete. Diese erwies sich in nachfolgenden Untersuchungen als eisenunterstöchiometrisch [16;85]. Der Grund für die Bildung der hexagonalen Phase liegt höchstwahrscheinlich in der Valenzänderung des Kobaltions (B-Platz). Kobalt ändert seine Valenz von +2,2 (kubisches BSCF) bis hin zu +2,8 (hexagonales BSCF) [86]. Dies hat Auswirkungen auf den Ionenradius: Je höher die Co-Valenz, desto geringer ist der Ionenradius. Dies führt zu einer Erhöhung des Goldschmidtschen Toleranzfaktors, was in einer Destabilisierung des kubischen Perowskiten durch sterische Effekte resultiert [86]. Neben der hexagonalen Phase finden sich zudem auch zahlreiche Kobaltoxid-Ausscheidungen [87-89]. Weitere Untersuchungen durch Müller et al. [19;90] konnten zusätzliche Segregationen einer "Plättchen-förmigen" Phase identifizieren. Diese komplexe nanoskalige Zweitphase bildet einen lamellenartigen Schichtverbund (Stacking) aus der hexagonalen, der kubischen und einer sogenannten BCO ( $\text{Ba}_{n+1}\text{Co}_n\text{O}_{3n+3}(\text{Co}_8\text{O}_8)$  ( $n \geq 2$ )) Phase, die sich aus einer Abfolge von  $\text{CdI}_2$ -Strukturen und perowskitischen Schichten zusammensetzt, aus [90;91]. Abbildung 2.6 zeigt rechts eine repräsentative REM-Analyse (SE-Detektor) mit entsprechenden Sekundärphasen in einer BSCF-Keramik nach Auslagerung für 10 d bei 760 °C in Umgebungsluft. Links wird eine schematische Darstellung der Fremdphasenausbildungen dargestellt, die die Komplexität der sich ausbildenden Phasen in Abhängigkeit von der Temperatur im Materialsystem BSCF verdeutlicht. Diese Zweitphasen können im REM deutlich durch verschiedene Bildintensitäten, bzw. Graustufen unterschieden werden. Mit Hilfe von TEM-Analysen konnte in [19] nachgewiesen werden, dass die mittlere Intensität die kubische Phase und die dunklen Areale die hexagonale Phase aufzeigen. Plättchenartige Strukturen treten mit einem helleren Kontrast in einer länglichen Formation auf und  $\text{Co}_x\text{O}_y$ -Ausscheidungen (je nach Temperaturbereich als  $\text{Co}_3\text{O}_4$  ( $< 1000$  °C) oder  $\text{CoO}$  ( $> 1000$  °C) auftretend [92]) bilden kugelartige Formen mit dem hellsten Kontrast aus. Die Zusammensetzungen der Sekundärphasen wurden zuvor von Müller et al. [90] publiziert.

Ferner konnte gezeigt werden, dass die elektrische Leitfähigkeit einer BSCF-Keramik nur bei 900 °C über mehrere hundert Stunden konstant war. Bei einer Temperatur von  $\leq 840$  °C und einer Zeitdauer von 860 h konnte hingegen eine Degradation von 3 % nachgewiesen werden [22].

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass für Temperaturen unterhalb von 900 °C eine maßgebliche Verschlechterung der Sauerstoffpermeation verzeichnet werden kann [66], was auf die partielle Zersetzung der kubischen BSCF-Phase zurückzuführen ist.



**Abb. 2.6:** Links: Schematische Darstellung der komplexen Ausbildungen von Zweitphasen im BSCF-Materialsystem in Abhängigkeit von der Temperatur nach [15;16;22;90;91;93;94]. Rechts: REM-Analyse einer keramischen BSCF-Probe, ausgelagert für 10 d bei  $760^\circ\text{C}$  in Umgebungsluft (durchgeführt von M. Meffert, LEM [95]). Die Ausbildungen unterschiedlichster Fremdphasen im BSCF-Materialsystem (unterhalb von  $840^\circ\text{C}$  [22]) ist deutlich zu erkennen.

Sowohl die außerordentlichen kinetischen Sauerstofftransporteigenschaften, die BSCF aufweist, als auch die einhergehenden Gitterinstabilitäten, sind vermutlich auf den gleichen mechanischen Ursprung zurückzuführen: den substanziellen Größenunterschied zwischen A- und B-Platz-Kationen in der derzeit bestehenden Stöchiometrie [96].

## 2.5 Optimierungsstrategien

Die Optimierungsstrategien für eine BSCF-Membran teilen sich in zwei Punkte auf: Zum einen muss BSCF in Bezug seine die Gitterstruktur für die anwendungsrelevanten Temperaturbereiche stabilisiert werden, zum anderen kann eine Steigerung des Sauerstofftransportes durch Aufbringen einer porösen Funktionsschicht auf die Membranoberfläche erzielt werden.

### 2.5.1 Stabilisierung

Das Materialsystem BSCF neigt nicht nur zu Phasenumwandlungen bei  $T < 840^\circ\text{C}$  [15;22;90], es zeigt auch eine starke Degradation in Bezug auf schon geringe Mengen an  $\text{CO}_2$  [14;80-82]. Um

die herausragende Leistungsfähigkeit, die BSCF in Bezug auf die Sauerstoffpermeabilität zeigt, zukünftig im anwendungsrelevanten Temperaturbereich nutzen zu können, ist nicht nur eine Verhinderung der Langzeitdegradation unabdingbar, sondern wäre es auch von Vorteil, eine gewisse CO<sub>2</sub>-Toleranz zu generieren, um den möglichen Anwendungsbereich zu erweitern.

In den letzten Jahren haben sich viele Gruppen mit der Stabilisierung der kubischen Phase des BSCF-Systems auseinandergesetzt (vgl. Abbildung 2.5). Als Hauptgrund für die Instabilität wurde Kobalt identifiziert, was dazu führte, dass Kobalt vollkommen durch z.B. Al, Cu oder Zn [70;97-101] substituiert wurde. Dies führte zwar zur gewünschten Stabilisierung der kubischen Phase, resultierte aber auch in einer starken Abnahme der Sauerstoffpermeabilität. Alternative Ansätze waren die partielle Substitution der B-Platz Ionen durch geeignete redox-stabile Kationen mit einer Valenz  $\geq 3$ , wie z.B. Yttrium [102-106], Zirkon [107-111], Niob [112;113] oder Antimon [114]. Bei den Letzteren zeigte sich Kobalt als stabilitätsmindernder Faktor, was auf seine Valenzänderung zurückgeführt wurde [86]. Neben diesen Dotierstrategien wurden auch zahlreiche andere Dotierelemente untersucht wie z.B. Molybdän, Wolfram [115;116], Scandium [106;117;118] und weitere [119;120]. Auch wenn viele dieser Untersuchungen nicht zielführend in Bezug auf die Phasenstabilisierung und die damit einhergehende Verminderung der Degradation der elektrochemischen Transporteigenschaften waren, zeigte sich eine B-Platz-Dotierung mit Yttrium als durchaus vielversprechend, erstmals publiziert durch Haworth et al. [102-104;121].

Auch in der Literatur zu finden ist ein Sr-freier und B-Platz-dotierter Perowskit, hauptsächlich für die low temperature-SOFC (LT-SOFC) Anwendung, zur Steigerung der Leistungsdichte [122-124], aber auch bei sauerstoffpermeablen Membranen zur Steigerung des Sauerstoffflusses [125]. Zudem gibt es natürlich auch die Möglichkeit den A-Platz zu dotieren [126;127]. Der Perowskit spannt ein großes Feld an Veränderungsmöglichkeiten auf und bietet somit eine ideale Grundlage für unterschiedlichste Dotierstrategien.

In dieser Arbeit wird sowohl der Einfluss der B-Platz-Dotierung von Yttrium als auch der B-Platz-Dotierungen Niob und Titan auf das Materialsystem BSCF untersucht. In Tabelle 2.1 sind alle relevanten Dotierelemente mit ihren Ionenradien und möglichen Valenzzuständen aufgeführt. Yttrium-Kationen besitzen einen höheren Ionenradius im Vergleich zu Kobalt [128] und liegen zudem monovalent vor, was einen unerwünschten Valenzwechsel ausschließt. Eine partielle Substitution des kleineren Co<sup>3+</sup> Kations, mit einem Ionenradius von ca. 55 pm, durch Y<sup>3+</sup> (mit einem Ionenradius von 90 pm) sollte in der Lage sein, die Phasenumwandlung von kubischer zu hexagonaler Phase zu unterdrücken (vgl. Kapitel 2.2) und so die gewünschte Phasenstabilität von BSCF zu gewährleisten [105]. Eisen liegt als monovalentes Kation vor [129], was einen Einfluss auf die Entstehung der hexagonalen Phase ausschließt. Die Dotierungen Nb<sup>5+</sup> und Ti<sup>2+...4+</sup> (multivalent) weisen, genau wie Y<sup>3+</sup>, einen höheren Ionenradius im Vergleich

zu  $\text{Co}^{2+,3+}$  auf. Durch diese Elemente soll zudem eine erhöhte  $\text{CO}_2$ -Toleranz erzielt werden [113], [130].

Element	Valenz	KZ	Ionenradius / pm			Schmelztemperatur / °C
			[128]	[131]	[55;132]	
Ba	2+	12	135 (KZ 6) 161 (KZ 12)	134	143	710
Sr	2+	12	118 (KZ 6) 144 (KZ 12)	112	127	770
Co	2+	6	75	72	82	1495
	3+		55	63	-	
Fe	3+	6	65	64	67	1539
Y	3+	6	90	89,3	106	1500
Ti	2+	6	86	94	80	1665
	3+		67	76	69	
	4+		61	68	64	
Nb	5+		64	69	69	2500
O	2-	6	140	132	132	-220

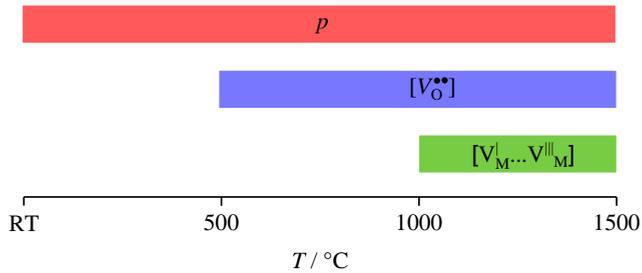
**Tab. 2.1:** Literaturzusammenfassung der elementbezogenen Ionenradien und deren zugehöriger Valenzzustände aus [134]. Zusätzlich mit aufgeführt sind die Koordinationszahlen (KZ), welche die Anzahl der nächsten Nachbarn in einer Gitterstruktur angeben, und die Schmelztemperaturen der einzelnen Elemente. In rot: Kationen des A-Platzes, in grün: Kationen des B-Platzes und in blau: oktaedisches Sauerstoffsüßgitter. Bei folgenden Angaben der Ionengrößen in Abhängigkeit von den Valenzzuständen wurde sich auf [128] bezogen.

Die in dieser Arbeit gewählten Dotierelemente ( $\text{Y}^{3+}$ ,  $\text{Ti}^{2+\dots 4+}$ ,  $\text{Nb}^{5+}$ ) wirken prinzipiell durch ihre Valenz als Donator  $[D^\bullet]^6$  je nach Dotierstoff. Die Kompensation der eingebrachten Ladung kann wie folgt beschrieben werden:

$$[D^\bullet] + p + 2[V_o^{\bullet\bullet}] = [V_M'] + n \quad (2.10)$$

Zur Gewährleistung der Ladungsneutralität kann die temperaturabhängige Kompensation dieser Überschussladung sowohl durch die Majoritätsladungsträgerkonzentrationen  $p$  (da  $p \gg n$ ), die Sauerstoffleerstellenkonzentration  $[V_o^{\bullet\bullet}]$  als auch durch die Metallkationenkonzentration  $[V_M']$ ,  $[V_M'']$  bzw.  $[V_M''']$  erfolgen. Abbildung 2.7 verdeutlicht schematisch, in welchem Temperaturbereich welche Kompensationsmechanismen in etwa greifen.

<sup>6</sup> Kann ein- oder mehrfach ionisiert sein.

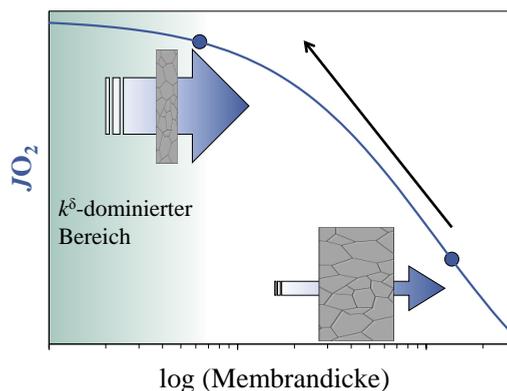


**Abb. 2.7:** Schematische Darstellung der temperaturabhängigen Kompensationsmechanismen. Je nachdem, welcher Mechanismus energetisch begünstigt wird, kann der Einfluss der Dotierung auf das Materialsystem entsprechend kompensiert werden.

## 2.5.2 Oberflächenaktivierung

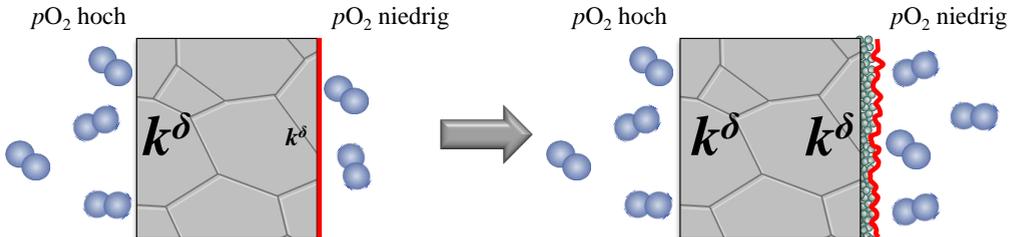
Ein höchstmöglicher Sauerstofffluss wird durch sehr dünne Membranschichten erreicht (vgl. Gleichung (2.1)), die unterhalb einer gewissen Dicke aber ein rein oberflächenkontrolliertes Ansprechverhalten aufweisen [28;33;135;136] (schematisch dargestellt in Abbildung 2.8).

Dies tritt typischerweise ein, wenn man sich unterhalb der sogenannten kritischen Länge [28] befindet, die aus dem Verhältnis von  $D^\delta$  zu  $k^\delta$  resultiert. Eine weitere Steigerung der Sauerstoffpermeation kann somit nur durch eine zusätzliche Aktivierung der Membranoberfläche erfolgen. Dies kann z.B. durch eine mikro- oder nanoporöse Funktionsschicht realisiert werden, die zu einer signifikanten Vergrößerung der aktiven Oberfläche führt.



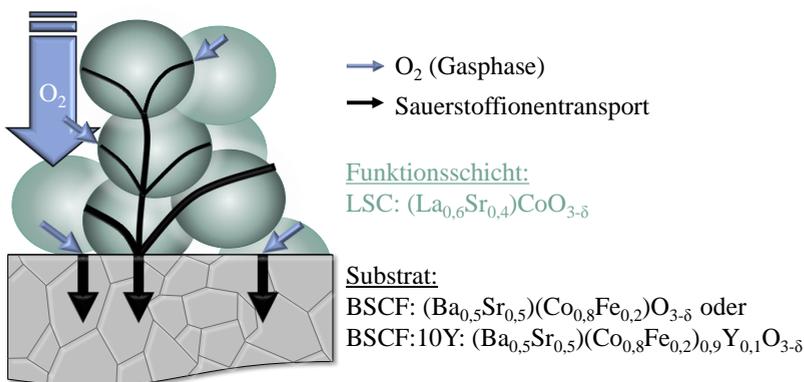
**Abb. 2.8:** Schematischer Zusammenhang der Membrandicke auf den Sauerstofffluss nach [28].

Die elektrochemisch aktiven Bereiche für oxidierende bzw. reduzierende Reaktionen steigen an und resultieren in einem Anstieg des effektiven  $k^\delta$ -Wertes. Da dieser sehr empfindlich vom  $pO_2$  abhängt [137], wird eine Oberflächenvergrößerung speziell auf der niedrigen Sauerstoffpartialdruckseite der Membran (Permeatseite) wichtig [11], veranschaulicht in Abbildung 2.9.



**Abb. 2.9:** Schematische Darstellung der  $pO_2$ -Abhängigkeit des Oberflächenaustauschkoeffizienten  $k^\delta$ . Durch eine nanoporöse Funktionsschicht kann der  $k^\delta$ -Wert aufgrund einer starken Oberflächenvergrößerung (rot) erheblich gesteigert werden.

Idealerweise sollte diese Funktionsschicht ebenfalls aus BSCF hergestellt werden, da dieses Materialsystem die höchsten  $k^\delta$ -Werte aufweist. Aufgrund der sehr hohen Sinteraktivität von BSCF und der hohen Anwendungstemperaturen ( $T \geq 700 \text{ }^\circ\text{C}$ ) erscheint jedoch der Einsatz eines Alternativmaterials als zielführender. Die bisherigen Erkenntnisse in Bezug auf LSC-Kathoden, in Kombination mit dem vorhandenen Fachwissen über Präparation und Charakterisierung [25-27;138], legen einen Transfer als nanoporöse Funktionsschicht für hinreichend dünne Sauerstofftransportmembranen nahe, um den Oberflächeneinbau des Sauerstoffs zu erhöhen. In Abbildung 2.10 wird dies schematisch dargestellt.



**Abb. 2.10:** Schematische Darstellung einer nanoporösen LSC-Funktionsschicht auf einem undotierten oder dotierten BSCF-Substrat zur Steigerung des Sauerstoffeinbaus in die Membran.

Der Oberflächendurchtritt an nanoskaligen LSC-Dünnschichtkathoden für die Hochtemperatur-Brennstoffzelle konnte so, im Vergleich zu  $\mu\text{m}$ -skaligen LSC-Kathoden, durch die rein geometrische Oberflächenvergrößerung um mehr als eine Zehnerpotenz gesteigert werden [25-27;139;140], durch die Ausbildung eines katalytisch aktiven "Hetero-Interfaces" (verschiedenartigen Grenzflächen)  $((\text{La,Sr})\text{CoO}_{3-\delta} / (\text{La,Sr})_2\text{CoO}_{4\pm\delta})$  an der Grenzfläche Mischleiter / Gasatmosphäre zusätzlich um den Faktor 50 [27]. Am Laboratorium für Elektronenmikroskopie (LEM) wurde mittels TEM auf atomarer Skala Kobaltoxid nachgewiesen, was die Vermutung nahelegt, dass z.B. die  $\text{Co}_3\text{O}_4$ -Phase oder/und eine Co-reiche Phase in Verbindung mit der Erhöhung der katalytischen Eigenschaften steht. Thermodynamische Kalkulationen führten zur Erklärung, dass sich während der Temperbehandlung ein Hetero-Interface bestehend aus Sub-nm-Kristalliten von  $(\text{La,Sr})_2\text{CoO}_{4\pm\delta}$  auf nm-skaligem  $(\text{La,Sr})\text{CoO}_{3-\delta}$  ausbildet, das auch bei höheren Temperaturen stabiler als die  $(\text{La,Sr})\text{CoO}_{3-\delta}$ -Phase ist [27].

Zudem konnte die Sauerstoffflussrate einer BSCF-Membran mit einer nanoporösen  $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{CoO}_3$ -Schicht vor allem bei dünnen BSCF-Substraten nahezu verdoppelt werden [141]. Auch in [142;143] konnte eine Flusssteigerung durch eine LSC-Beschichtung erzielt werden.



# Kapitel 3

## Experimentelles

### 3.1 Probenpräparation

#### 3.1.1 Pulverherstellung

Die Pulverherstellung für alle in dieser Arbeit gezeigten Messergebnisse und Analysen wurde am IAM-WET durchgeführt. An den Pulvern wurde sowohl die chemische Stabilitätsgrenze mittels coulometrischer Titration (siehe hierzu Kapitel 4.3.1.1) bestimmt als auch die  $\text{CO}_2$ - (Kapitel 4.3.1.2) und thermische-Stabilität (Kapitel 4.3.2) untersucht. Zudem wurden die Pulver verwendet, um gasdichte Keramiken (Bulks) und Permeationstabletten herzustellen. Alle in dieser Arbeit relevanten Pulver sind in Anhang F.1 Probenübersicht aufgeführt.

Die einzelnen Prozessschritte sind in Abbildung 3.1 als Ablaufdiagramm schematisch zusammengefasst. Die Pulverpräparation des reinen  $\text{Ba}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{Co}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$  (BSCF), sowie der unterschiedlich kationisch B-Platz-teilsubstituierten  $\text{Ba}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}(\text{Co}_{0,8}\text{Fe}_{0,2})_{1-x}\text{Z}_x\text{O}_{3-\delta}$ , mit einer Dotierkonzentration von  $0 < x < 0,1$  und Dotierelementen  $\text{Z} = \text{Y}, \text{Ti}, \text{Nb}$  (im Folgenden mit dem Schema „BSCF:100xZ“ abgekürzt), wurden mit dem Mischoxid-Verfahren durchgeführt. Hierzu wurden die einzelnen Edukte  $\text{BaCO}_3$ ,  $\text{SrCO}_3$  (beide der Firma Merck KGaA, Darmstadt, Deutschland, Reinheit  $\text{BaCO}_3$ : Selectipur<sup>®</sup>, Reinheit  $\text{SrCO}_3$ : Technipur<sup>®</sup>) und  $\text{Co}_3\text{O}_4$  (chemPUR, Karlsruhe, Deutschland, Reinheit: 99,975 %) auf eine definierte Partikelgröße von 500 nm aufgemahlen.  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (Alfa Aesar, Karlsruhe, Deutschland, Reinheit: 99,5 %) wies schon die gewünschten 500 nm auf. Für die Dotierstoffe wurde eine etwas kleinere Partikelgröße von 300 nm für  $\text{Y}_2\text{O}_3$  (Alfa Aesar, Reinheit: 99,99 %) und  $\text{TiO}_2$  (TILCOM HPT-1, Reinheit: >99,95 %) gewählt. Für  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  (Alfa Aesar, Reinheit: 99,9985 %) wurde diese aufgrund der Härte und der damit einhergehenden langen Mahldauer auf 440 nm festgelegt. Die Edukte wur-

den je nach gewünschter Zusammensetzung (Varianz in Dotierkonzentration, sowie Dotierelement) stöchiometrisch eingewogen und in 200 ml vollentsalztem (VE) (deionisiertem) Wasser mit ZrO<sub>2</sub>-Kugeln in einem Delrin-Becher 24 h auf einer Rollenbank (100 U/min) gemischt. Nach einem Filtrierungs- und Trocknungsprozess wurden die Edukte in einem Delrin-Mörser mit einem Pistill homogenisiert. Zur Ausbildung der gewünschten perowskitischen, einphasig kubischen Gitterstruktur wurde das Gemisch in einem Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Tiegel dem ersten Kalzinierschritt unterzogen.

Hierbei wird zwischen zwei verschiedenen Kalzinier-Routen unterschieden:

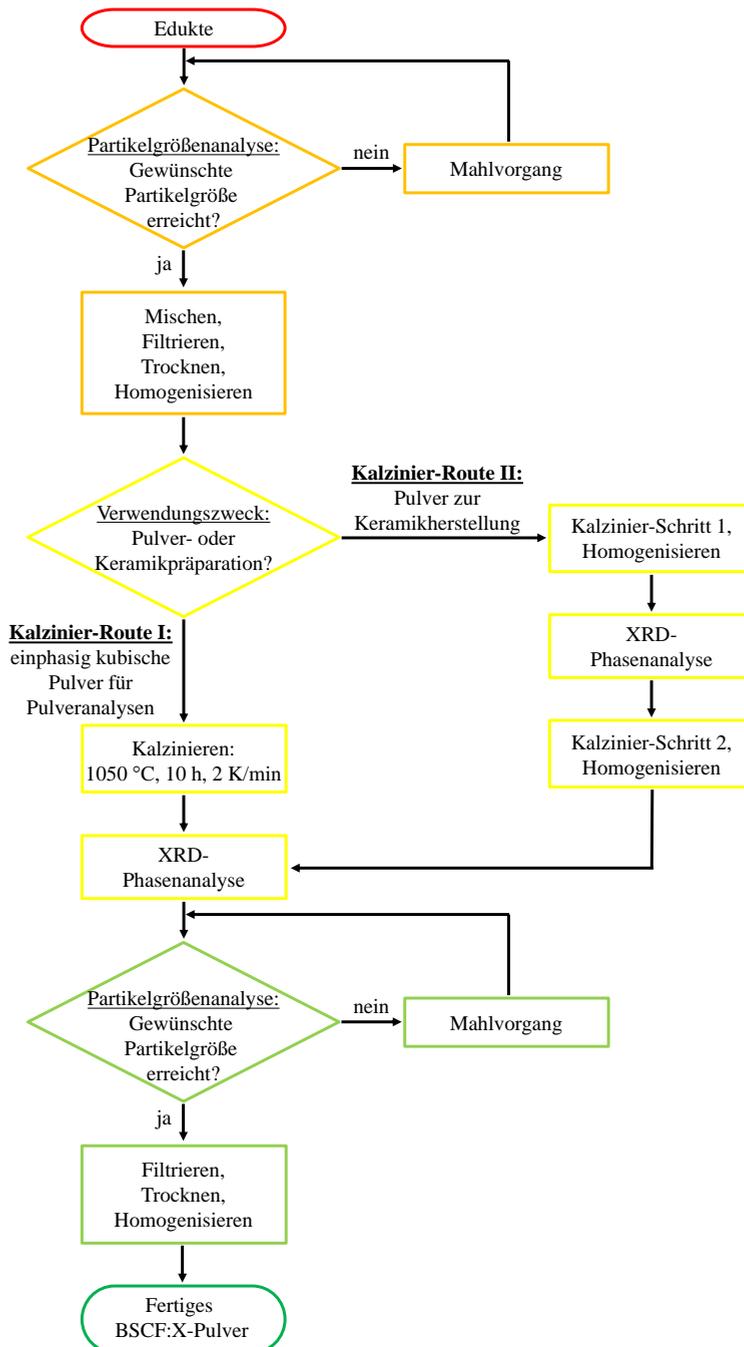
**Kalzinier-Route I:** Wird für Pulveranalysen angewandt. Um Phasenveränderungen sowohl durch thermische Alterung als auch durch CO<sub>2</sub>-haltige Atmosphären eindeutig identifizieren zu können, müssen die hierfür verwendeten Pulver zu Beginn jeder Analyse kubisch phasenrein sein. Hierfür werden die jeweiligen Pulver einmal 10 h bei 1050 °C mit einer Heizrate von 2 K/min kalzinieren. Es wird, im Gegensatz zu Kalzinier-Route II, nicht zwischen undotiertem BSCF und den unterschiedlich dotierten Pulvern unterschieden. Abbildung 3.3 zeigt ein exemplarisches Diffraktogramm dieser Route im Vergleich zu Kalzinier-Route II.

**Kalzinier-Route II:** Wird zur Herstellung von keramischen Proben verwendet. Die genauen Kalzinier-Temperaturen  $T$ , Haltezeiten  $t_{\text{halte}}$  und Heizraten  $\Delta T$  der einzelnen Zusammensetzungen sind aus Tabelle 3.1 zu entnehmen.

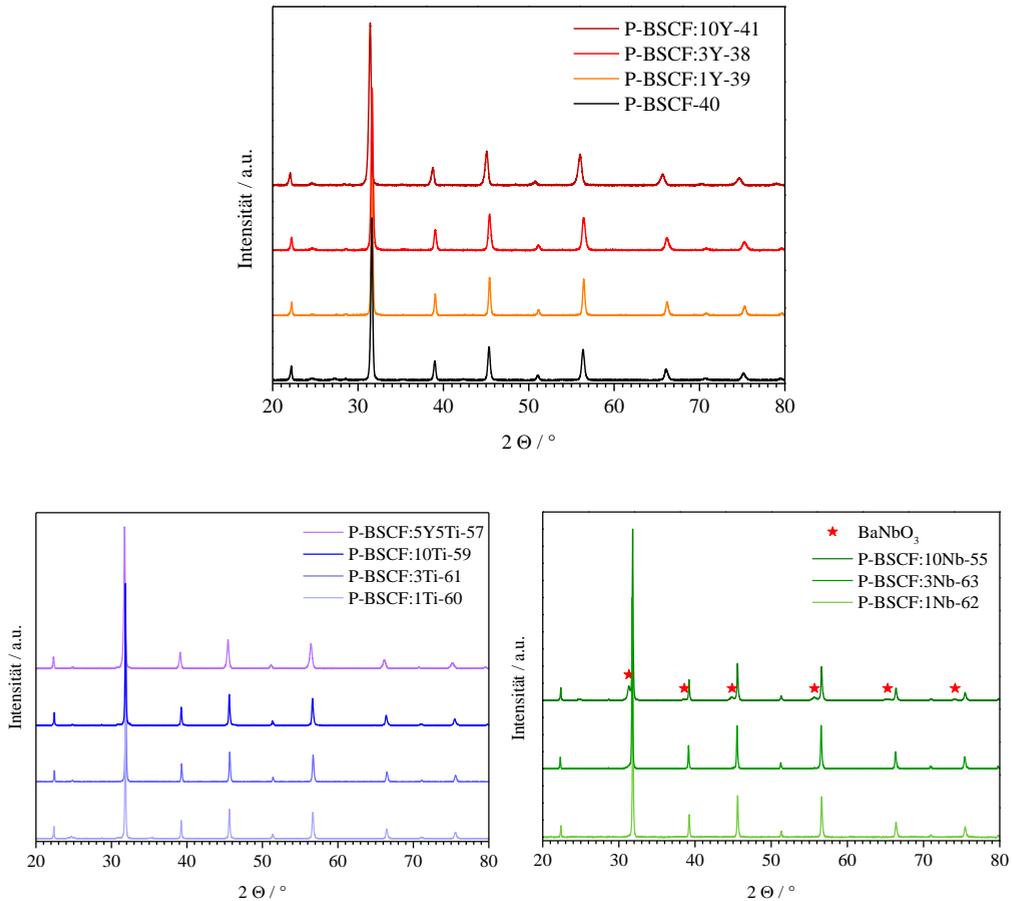
Pulver (zur Keramik- Herstellung)	P-BSCF, P-BSCF:3Y	P-BSCF:1Y	P-BSCF:10Y, P-BSCF:1Ti, P-BSCF:3Ti, P-BSCF:10Ti, P-BSCF:1Nb, P-BSCF:3Nb, P-BSCF:10Nb, P-BSCF:5Y5Ti	Kalzinier-Schritt		
				$T$	$\Delta T$	$t_{\text{halte}}$
1	880 °C	910 °C	950 °C	2 K/min	120 min	17 h
2	900 °C	930 °C	970 °C	2 K/min	240 min	19 h

**Tab. 3.1:** Kalzinier-Route II zur Herstellung gasdichter keramischer Proben. Das vorangestellte „P-“ gibt an, dass es sich um ein Pulver handelt (Nomenklatur siehe Seite 32).

Diese Route ist aufgrund der möglichst niedrig gewählten Kalziniertemperatur schonender, führt daher zu weicheren und weitaus besser verarbeitbaren Pulvern, weist aber direkt nach der Herstellung nicht immer die gewünschte kubische Einphasigkeit auf. In Abbildung 3.2 sind die Diffraktogramme der nach Kalzinier-Route II hergestellten Pulver aufgeführt.



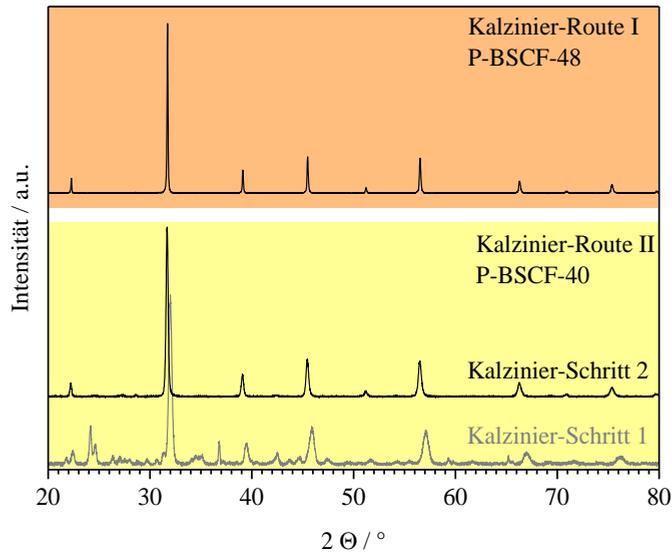
**Abb. 3.1:** Ablaufdiagramm für das Mischoxid-Verfahren zur Herstellung von Pulvern aus Oxiden und Karbonaten (oranger Bereich: Vorbereitung und Mischung der Edukte, gelb: Ausbildung und Überprüfung der perowskitischen Gitterstruktur, hellgrün: finale Bearbeitung des Produkts).



**Abb. 3.2:** Diffraktogramme der dotierten Pulver zur Herstellung von keramischen Proben nach Kalzinier-Route II.

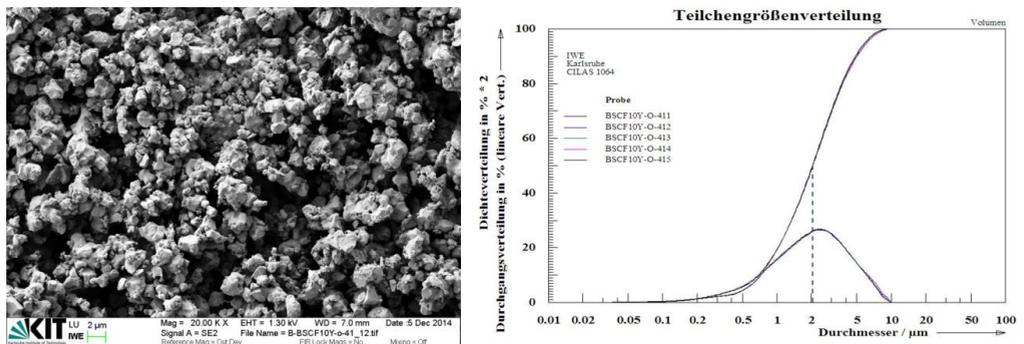
Da die Keramiken nach dem Verpressen einer weitaus höheren Sinteremperatur von mind. 1050 °C ausgesetzt werden, bildet sich so die gewünschte Gitterstruktur aus. Die XRD-Analysen an Keramiken sind in Kapitel 3.1.2, Abbildung 3.6 aufgezeigt. Die entsprechenden Kalzinier-Temperaturen wurden für Y-dotiertes BSCF bestimmt. Anhand dieser Erfahrungswerte wurden alle nachfolgenden dotierten und das kodotierte (BSCF5Y5Ti) Pulver wie BSCF:10Y kalzinieren, um die Einphasigkeit weitgehend sicherzustellen. Der Grund für eine höhere Kalzinier-Temperatur für BSCF:1Y konnte nicht identifiziert werden.

Zwischen den beiden Kalzinierschritten (Kalzinier-Route II) wird das Produkt im Mörser homogenisiert und eine erste XRD-Analyse durchgeführt. Der zweite Kalzinierschritt sorgt dafür, dass sich der Perowskit weitestgehend ausgebildet hat. Die entsprechenden Diffraktogramme der unterschiedlich kalzinierten Pulver sind in Abbildung 3.3 dargestellt.



**Abb. 3.3:** Diffraktogramme der beiden unterschiedlichen Kalzinier-Routen I und II, exemplarisch gezeigt für BSCF. Kalzinierschritt 1 der zweiten Route zeigt prägnante Restkarbonate, die Bildung der perowskitischen Struktur ist schon deutlich zu erkennen. Im zweiten Kalzinierschritt sind die Karbonate komplett zerfallen, der Perowskit liegt in seiner kubischen Gitterstruktur vor.

Zum Schluss werden die jeweiligen Produkte in VE-Wasser (vollentsalztem Wasser) und  $ZrO_2$ -Kugeln in einem Delrin-Becher auf einen  $D_{50}$ -Wert von  $2\ \mu\text{m}$  gemahlen, filtriert, getrocknet und abgefüllt. Das „P-“ vor jeder Zusammensetzung kennzeichnet eine Pulvercharge. Die fertigen Pulver weisen eine weitestgehend monomodale Partikelgrößenverteilung auf, wie in Abbildung 3.4 rechts an BSCF:10Y dargestellt.



**Abb. 3.4:** REM-Bild (links) und dazugehörige monomodale Partikelgrößenverteilung (rechts) mit einem  $D_{50}$ -Wert von  $2\ \mu\text{m}$ , hergestellt nach Kalzinier-Route II, exemplarisch an P-BSCF:10Y-41.

**Probenbezeichnung für Pulver:**

P-BSCF:	100 · Dotierkonzentration Dotierelement	-	Fortlaufende Nummer
---------	---	---	---------------------

z.B.: P-BSCF-40 (ohne Dotierung)

**3.1.2 Gesinterte Keramikproben**

Aus den in Kapitel 3.1.1 präparierten Pulvern wurden gasundurchlässige quaderförmige Keramiken (Bulks) hergestellt. Diese dienten sowohl zur Bestimmung der elektrischen Leitfähigkeit als auch zur mikrostrukturellen Untersuchung an gealterten (ausgelagerten) Proben. Zudem wurden tablettenförmige Keramiken (Tabletten) in zwei unterschiedlichen Durchmessern hergestellt. Die Tabletten mit dem kleinen Durchmesser von ca. 13 mm wurden für XRD-Analysen verwendet (Kapitel 4.3.1.2.2). Hieran wurde die CO<sub>2</sub>-Stabilität in situ mittels HT-Kammer untersucht. Die großen Tabletten mit einem Durchmesser von ca. 17 mm dienten zur Messung der Permeation (am FZJ, siehe Kapitel 4.3.3.2, bzw. 4.4.2) sowie zu Spin-Coating-Beschichtungen zur Untersuchung des Grenzschichtverhaltens von LSC auf BSCF (näheres hierzu in Anhang D und E). Alle in dieser Arbeit untersuchten und vermessenen keramischen Bulk-Proben sind in Anhang F.2 Probenübersicht im Detail aufgeführt und am IAM-WET hergestellt worden.

Zur Herstellung gasdichter Keramiken wurden die Pulver aus Kapitel 3.1.1 verwendet. Das jeweilige Pulver wurde im Verhältnis 10:1 mit dem organischen Bindemittel Mowiol (Polyvinylalkohol) Typ 18-88 im Achatmörser vermengt. Die maximale Pulvereinwaage ist hierbei aufgrund der Mörsergröße auf 15 g beschränkt (Anteil Mowiol hier 1,5 g). Die Mischung galt als ideal, sobald sich eine schuppenartige Konsistenz ausbildete. Die Vermengung wurde danach granuliert. Hierzu wurde eine zweistufige Siebkolonne mit einer groben und einer feinen Maschung von 500 µm und 100 µm verwendet. In dem groben Sieb befanden sich fünf ZrO<sub>2</sub>-Kugeln mit einem Durchmesser von 1 cm. Für die Herstellung der Grünlinge wurde nur das Granulat aus dem feinen Siebboden verwendet, welches nunmehr eine Partikelgröße < 500 µm und > 100 µm hatte. Pulverreste aus dem groben Sieb und der Auffangschale wurden zwischendurch im Achatmörser wieder homogenisiert und erneut gesiebt, um den Ausschuss möglichst gering zu halten. Das Granulat wurde in die entsprechende Pressform gefüllt und uniaxial zuerst vorverdichtet, entspannt und danach verpresst. Die genauen Mengen, sowie die dazugehörigen Verdichtungsbedingungen, sind in Tabelle 3.2 aufgeführt.

Bei der Wahl der Probengeometrie wurde darauf geachtet, dass das Verhältnis von Gesamtlänge (Bulk) bzw. Durchmesser zur Probendicke ca. 10:1 betragen sollte (nicht weniger als 10:2), um eine möglichst homogene Dichteverteilung zu gewährleisten [144;145].

	Abmaße Presswerkzeug	Einwaage	Vor- verdichtung	Verpressung	Anwendungsbereich
Bulk	20 x 7 mm <sup>2</sup>	1 g	100 bar, 30 s	120 bar, 60 s	$\sigma(T, t, pO_2)$ , Thermische Alterung, Bestimmung von $k^\delta$ und $D^\delta$
Tablette klein	Ø 15 mm	1 g	100 bar, 30 s	120 bar, 60 s	XRD-Analysen: CO <sub>2</sub> -Stabilität
Tablette groß	Ø 20 mm	2 g	100 bar, 30 s	170 bar, 60 s	$JO_2(T, t)$ , Grenzschichtverhalten LSC/BSCF bzw. LSC/BSCF:10Y

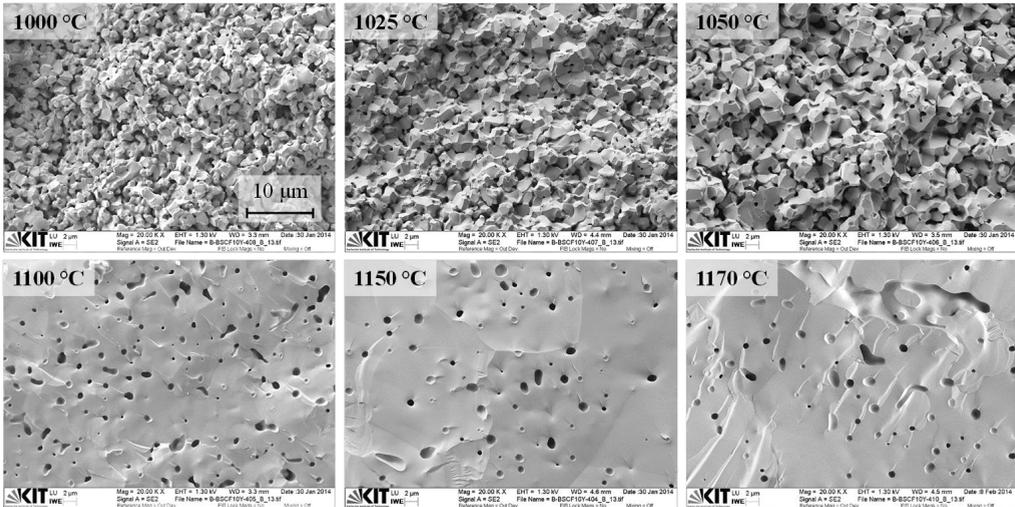
**Tab. 3.2:** Parameter zur Herstellung von Grünkörpern.

Die so hergestellten Grünlinge wurden geometrisch vermessen und die Gründichte bestimmt. Die optimale Gründichte beträgt ca. 60 % der theoretischen Dichte des jeweiligen Materials und ist in Anhang F.2 Probenübersicht ausgeführt. Zur Herstellung von gasdichten Keramiken müssen die Grünkörper gesintert werden. Diese wurden hierzu auf einem der Materialzusammensetzung angepassten Pulverbett in einem Korund- (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) Tiegel in einem Kammerofen (siehe hierzu Kapitel 3.1.5) gesintert. Hierzu wurde die Temperatur um 1 K/min auf 500 °C erhöht und 1 h bei dieser Temperatur gehalten, um den organischen Binder rückstandslos auszubrennen. Im zweiten Schritt wurde mit 5 K/min auf die maximale Sintertemperatur  $T_{\max}$  gefahren und diese für 2 h gehalten. Letztlich wurde die Temperatur mit 5 K/min auf RT abgesenkt. Sowohl die jeweiligen Dotierelemente als auch die gewählten -konzentrationen nehmen einen starken Einfluss auf die Sinterbedingungen. Abbildung 3.5 veranschaulicht exemplarisch den Einfluss der 10 mol% Y-Dotierung auf den B-Platz des BSCF.

Im Detail werden die Einflüsse der Dotierungselemente und deren -konzentration auf die Porosität und Korngröße in Kapitel 4.1 dargelegt. Zusammenfassend sind die Endtemperaturen aller Materialzusammensetzungen in Tabelle 3.3 aufgelistet.

$T_{\max}$	1050 °C	1100 °C	1125 °C	1150 °C
Zusammensetzung	B-BSCF	B-BSCF:1Y B-BSCF:3Y	B-BSCF:1Ti B-BSCF:3Ti B-BSCF:10Ti B-BSCF:1Nb B-BSCF:10Nb	B-BSCF:10Y

**Tab. 3.3:** Sintertemperaturen aller in dieser Arbeit gezeigten untersuchten Materialzusammensetzungen auf Basis von BSCF. Das vorangestellte „B-“ kennzeichnet eine gasdicht gesinterte keramische Probe („Bulk“).



**Abb. 3.5:** REM-Aufnahmen an Bruchkanten von unterschiedlich gesinterten BSCF:10Y-Keramiken mit einer 20.000-fachen Vergrößerung. Die Zahlen links oben geben die entsprechend gewählten maximalen Sintertemperaturen an. Das Kornwachstum steigt mit steigender Temperatur an, die Porosität nimmt entsprechend ab. Bei 1000 °C ist noch deutlich eine offene Porosität erkennbar. Bei einer Temperatur um 1100 °C sind die Körner so stark zusammengewachsen, dass sich eine geschlossene Porosität ausbildet.

Die dicht gesinterten keramischen Proben werden zwecks Abgrenzung zu Pulverproben mit einem „B“ (wie „Bulk“) gekennzeichnet. Die Porosität wurde mit einem am IAM-WET entwickelten Graustufen-Algorithmus<sup>7</sup> in MATLAB Simulink bestimmt. Hierbei wurde sowohl die Canny- [146] als auch die Sobel-Kantendetektion [147] verwendet und miteinander verglichen.

Um reproduzierbare Proben mit identischen Oberflächenbedingungen zur Bestimmung der kinetischen Koeffizienten  $k^\delta$  und  $D^\delta$  zu gewährleisten, wurden alle gesinterten Keramiken auf ca. 1 mm gedünnt und einem dreistufigen Polierprozess unterworfen, aufgelistet in Tabelle 3.4.

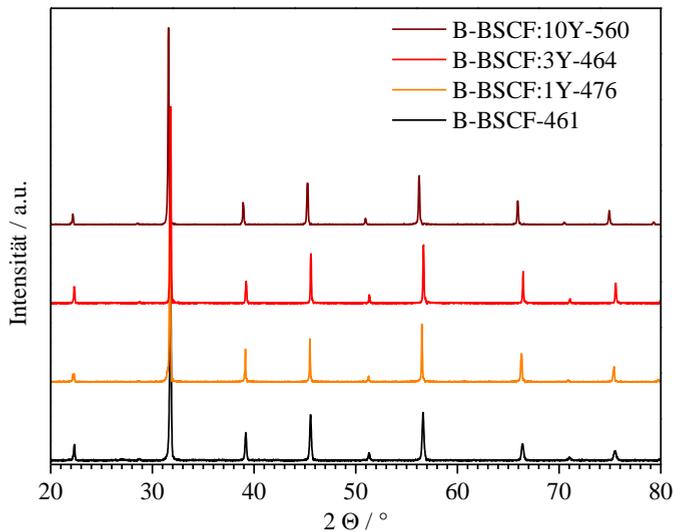
XRD-Analysen an optimal gesinterten und polierten BSCF:Y-Keramiken sind exemplarisch in Abbildung 3.6 aufgeführt.

Zur Messung der elektrischen Leitfähigkeit wurden die polierten Proben (endgültige Abmaße ca.: 17,5 x 6 x 1 mm<sup>3</sup>) mit Platin vierpunkt kontaktiert. Hierzu wurde eine speziell angefertigte Sputtermaske verwendet, die einen definierten Abstand zwischen den inneren Spannungsabgriffen ermöglichte.

<sup>7</sup> Studentische Hilfskraft: Jonas Krimmer, IAM-WET, KIT.

	Stufe 1 Planschleifen	Stufe 2 Vorschleifen	Stufe 3 1. PS*	Stufe 4 2. PS*	Stufe 5 3. PS*
Unterlage**	MD-Piano	MD-Piano	MD-Allegro	MD-Plan	MD-Dur**
S/P- Mittel**	Diamant	Diamant	DiaPro Allegro/Largo	DiaPro Dur	DiaPro Nap-B
Korngröße	#120	#1200	9 µm	3 µm	1 µm
Lubrikant	Wasser	Wasser	-	-	-
Rotation / U·min-1	300	300	150	150	150
Kraft / N	ca. 25	ca. 25	ca. 25	ca. 25	ca. 25
Zeit	bis plan	ca. 2 min	ca. 2 min	ca. 5 min	ca. 5 min
* PS (Polierschritt)    ** Struers GmbH					

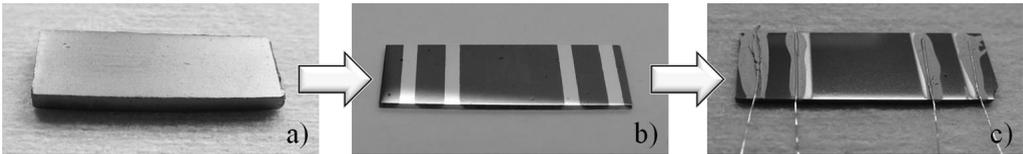
**Tab. 3.4:** Arbeitsschritte zur Nachbearbeitung der gesinterten gasdichten Keramiken.



**Abb. 3.6:** Diffraktogramme der optimal gesinterten und polierten Keramiken (kleine Tabletten) am Beispiel BSCF und BSCF:10Y. Wie auch in den Pulveranalysen zu sehen, wird das Gitter durch die Dotierung von Y aufgeweitet (Peakshift hin zu kleineren Winkeln).

Der Abstand der inneren Pt-Elektroden betrug 7 mm, der der äußeren 13 mm, die Breite der jeweiligen Elektroden wurde auf 1 mm festgelegt. Eine genaue Kenntnis der Probengeometrie der stromdurchflossenen Bulkfläche sowie der Abstand zwischen den inneren Spannungselektroden sind für die Berechnung der elektrischen Leitfähigkeit unabdingbar (siehe hierzu Kapitel 3.3.2). Zum Aufbringen der Pt-Kontakte wurde eine Magnetron-Sputteranlage (Von Ardenne CS730S) mit einem Standard Argon-Fluss von 80 sccm, einem Pumpendruck von  $5 \cdot 10^{-3}$  bar und einer

DC-Stromquelle (für Metalle) verwendet. Die Sputterzeit betrug ca. 7 min, was einer resultierenden Schichtdicke von ca. 700 nm entspricht. Auf diese gesputterten Kontakte wurde mit Pt-Draht und einer frittenfreien (frei von Si) Pt-Paste die elektrische Kontaktierung hergestellt. Die Pt-Paste wurde mit einer Heizrate von 5 K/min auf 180 °C, 350 °C und letztlich auf 1050 °C aufgeheizt und jeweils 30 min bei der entsprechenden Temperatur gehalten. Abbildung 3.7 zeigt die Bearbeitungsschritte zur Herstellung reproduzierbarer Keramiken zur Messung der elektrischen Leitfähigkeit.



**Abb. 3.7:** Bearbeitungsschritte zur Herstellung keramischer Proben zur Messung der elektrischen Leitfähigkeit: a) gesinterte unbehandelte Keramik, b) polierter, gedünnter und mit Pt-Kontakten besputterter Bulk, c) mit Pt-Draht und -Paste fertig kontaktierte Probe.

**Probenbezeichnung für Keramiken (Bulks):**

B-BSCF:	100 · Dotierkonzentration Dotierelement	-	Fortlaufende Nummer
---------	---	---	---------------------

z.B.: B-BSCF:10Y-560 (Dotierkonzentration: 0,1 mol% und Dotierelement: Y)

**3.1.3 Beschichtete Keramikproben**

Die detaillierte Synthese des Beschichtungssols ist in [24] ausführlich erläutert. Das hier in dieser Arbeit verwendete Sol weist einen Gewichtsanteil von 10 %  $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{CoO}_{3-\delta}$ , gelöst in Propionsäure ( $\text{C}_2\text{H}_5\text{COOH}$ ), auf. Bei den Substraten wurde sowohl undotiertes als auch Y-dotiertes BSCF verwendet. Je nach Anwendungszweck wurden Bulks (für kinetische Untersuchungen, Kapitel 4.4.4), kleine Tabletten ( $\varnothing$  15 mm, zu Beschichtungsversuchen, Anhang D) oder große Tabletten ( $\varnothing$  20 mm, zur Analyse des Grenzschichtverhaltens, Anhang E) beschichtet. Die verwendeten Keramiken wurden zuvor dem in Kapitel 3.1.2, Tabelle 3.4 beschriebenen Poliervorgang unterzogen.

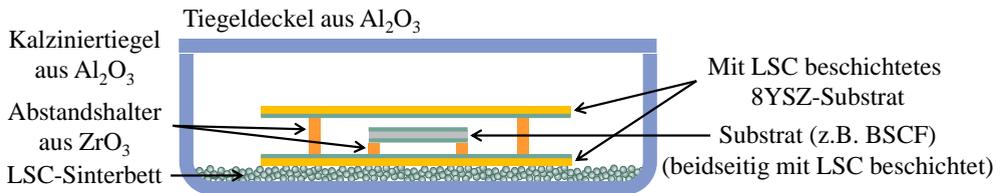
Die Beschichtung der BSCF- und BSCF:Y-Substrate erfolgte mittels Tauch- (dip-coating) oder Schleuderbeschichtung (spin-coating). Die Tauchbeschichtung wurde mit einer am IAM-WET entwickelten Apparatur durchgeführt. Die Eintauchgeschwindigkeit betrug 110 mm/min mit einer Verweildauer von 10 s, die Ziehgeschwindigkeit wurde auf 40 mm/min festgelegt.

Bei der Schleuderbeschichtung kam eine SPIN 150-V3 (SPS Coating, Niederlande) zum Einsatz. Die Beschichtungen wurden im institutseigenen Reinraum (Anzahl Partikel/m<sup>3</sup> > 1000)

durchgeführt. Das Beschichtungssol wurde mit Hilfe einer Pipette zum einen von Hand zum anderen beim Beschleunigungsvorgang mittig von oben dem Substrat zugeführt. Bei letzterem wurde eine Menge von 9 bis 15  $\mu\text{l}$  verwendet. Die Umdrehungszahl (rpm, rounds per minute) wurde konstant auf 2000 rpm gehalten. Die Beschleunigung (rpm/s, rounds per minute per second) wurde von 200 bis 800 rpm/s variiert und die Schleuderzeit betrug 20 s bzw. 30 s.

Alle Substrate wurden vor der Beschichtung 5 min in Isopropanol im Ultraschallbad gereinigt.

Nach der Beschichtung wurden die Proben 5 min bei RT und danach weitere 5 min in einem auf 170 °C vorgeheizten Trockenschrank getrocknet und einem Kalzinierschritt unterzogen. Hierbei wurden die beschichteten Substrate in einem LSC-Pulverbett in einem  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Tiegel mit Deckel in einem speziellen Schichtaufbau (siehe hierzu Abbildung 3.8) mit einer Heizrate von 3 K/min auf 700 °C aufgeheizt und sofort wieder mit 10 °C/min auf RT abgekühlt (engl.: rapid thermal annealing). Hierbei bildet sich die Perowskitstruktur aus und die Metallorganiken des Sols zerfallen aufgrund der thermischen Behandlung. Die resultierenden Schichtdicken betragen, abhängig von Beschichtungsparametern und -durchführungen 100...500 nm, wobei eine homogene rissfreie Oberflächenverteilung nur bei Schichtdicken < 200 nm gewährleistet werden konnte. Bei der Auftragung mehrerer Schichten wurde zwischen den Schleuderbeschichtungen eine fünfminütige Trocknung bei RT durchgeführt. Die Partikelgröße der Funktionsschicht beträgt 10...30 nm, diese weist eine Porosität von ca. 30 % auf.



**Abb. 3.8:** Schichtaufbau zur Kalzinierung der LSC-Schicht auf einem beliebigen Substrat.

Die detaillierten Präparationsparameter und die resultierenden Beschichtungen sind in Anhang D bzw. F.3 aufgeführt.

### 3.1.4 Spezielle präparative Verfahren

#### 3.1.4.1 Präparation für REM- und TEM-Analysen (LEM)

Die Probenpräparation für einige REM- und alle TEM-Analysen wurde, wie auch die Analysen selbst (siehe Kapitel 3.2.6, 4.3.2.2.1 sowie 4.3.3.2), am Laboratorium für Elektronenmikroskopie (LEM), Karlsruher Institut für Technologie (KIT) von Frau Virginia Wilde M. Sc. und

Dr. rer. nat. Matthias Meffert durchgeführt. Alle diese vom LEM durchgeführten Analysen und Aufnahmen sind entsprechend mit dessen Institutologo kenntlich gemacht.

Alle in dieser Dissertation veröffentlichten TEM-Analysen wurden im Rahmen einer Kooperation mit dem Laboratorium für Elektronenmikroskopie (LEM), Karlsruher Institut für Technologie (KIT) aufgenommen und im Rahmen eines DFG-Projektes<sup>8</sup> untersucht. Das Grenzschichtverhalten zwischen dotierten und undotierten BSCF-Substraten und der nanoporösen LSC-Funktionsschicht (siehe hierzu Anhang E) wurde von Frau Virginia Wilde M. Sc. untersucht, alle anderen TEM-Aufnahmen wurden von Dr. rer. nat. Matthias Meffert angefertigt. Die hierfür verwendeten Mikroskope, entsprechenden Detektoren, Analysemethoden sowie benötigten Gerätekonfigurationen können im Detail der Dissertation von Dr. rer. nat. Matthias Meffert entnommen werden [148].

Zur mikroskopischen Fremdphasenanalyse wurden die Proben am LEM erneut einem Diamantpolierprozess mit einer Korngröße von 30  $\mu\text{m}$  bis 0,5  $\mu\text{m}$  unterzogen. Um Zweitphasen sichtbar zu machen, wurden die Probenoberflächen mit einer kolloidalen  $\text{SiO}_2$ /Wasser-Suspension (MasterMet2, ITW Test & Measurement GmbH, Düsseldorf, Germany) angeätzt. Dieser Ätzprozess greift die verschiedenen harten Phasen im zu untersuchenden Material so an, dass topographische Unterschiede sichtbar werden und so im REM mikrostrukturell untersucht und im EDX auf ihre elementare Zusammensetzung hin analysiert werden können. Explizit wird diese Vorgehensweise in [17] erläutert.

Die Proben für die TEM-Analysen wurden konventionellen Präparationsmethoden unterzogen. Dies beinhaltet zum einen das Schneiden des Probenmaterials in dünne Scheibchen, die dann per Schleifverfahren gedünnt und poliert werden. Damit die Elektronen das Material durchstrahlen können, müssen die Probenscheibchen einem zusätzlichen Dimple-Prozess (Muldenschleifer) unterzogen werden. Hierbei wird von beiden Seiten eine Kuhle in das Material poliert, bis mittig eine Restdicke von ca. 1...2  $\mu\text{m}$  übrig bleibt. Anschließend wird die Probe Ionen-geätzt. Hierbei werden mit einer Energie von 2 kV hochenergetische  $\text{Ar}^+$ -Ionen mit einem Präzisions-Ionen-Ätzsystem (Gatan inc., model: 691) auf das Material geschossen, bis sich mittig ein kleines Loch ausbildet. Dieser entstandene Lochrand ist nun dünn genug, um TEM-Aufnahmen in diesem Bereich zu ermöglichen. Um Aufladungsphänomene zu vermeiden, wurden die Proben mit einem dünnen Kohlefilm beschichtet. Alle TEM-Analysen wurden mit einem Philips CM200FEG/ST und einem FEI Titan<sup>3</sup> 80-300 mit 200 kV bzw. 300 kV und einer räumlichen Auflösung von kleiner 0,1 nm durchgeführt.

---

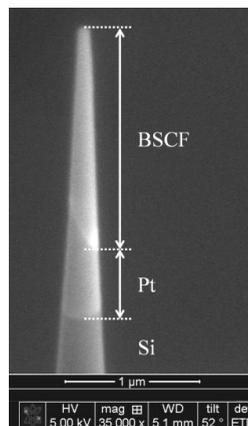
<sup>8</sup> Deutsche Forschungsgemeinschaft (DFG): "Leistungsfähige mischleitende Membranen mit nanoskaligen Funktionsschichten", 2015-2018.

### 3.1.4.2 Präparation für die APT

Die BSCF- und BSCF:10Y-Proben für die atomsondentomographischen Untersuchungen wurden, wie bereits in Kapitel 3.1.1 und 3.1.2 beschrieben, standardmäßig hergestellt. Um den Einfluss der Y-Dotierung auf das BSCF-System zu evaluieren, wurden die Proben entsprechend thermisch ausgelagert (siehe hierzu Kapitel 3.1.5 (thermische Behandlung)). Die Referenzproben wurden für ca. 24 h bei 1000 °C erhitzt. Die Analyseproben wurden zusätzlich für ca. 10 d bei 800 °C ausgelagert. Sowohl die Referenz- als auch die Analyseproben wurden nach der eingehaltenen Haltezeit im Wasserbad abgeschreckt.

Die weitere Probenpräparation wurde von Dr. Thomas Kresse am Institut für Angewandte Materialien – Werkstoffkunde (IAM-WK) am Karlsruher Institut für Technologie durchgeführt.

Für die Phasenanalyse mittels APT werden sehr spitze, nadelförmige Proben mit einer Länge von ca. 1,5 µm und einem Radius < 100 nm benötigt [149]. Diese können mit Hilfe einer Ionenfeinstrahlanlage (FIB/SEM) (Dual Beam System FEI Strata 400S) an den analytisch interessanten Stellen aus der Keramik herausgeschnitten werden [150]. Die „Lift-out-Methode“ (Mikromanipulator) erlaubt das Platzieren der BSCF-Spitze auf einem vorgefertigten Si-Probenträger. Das zu untersuchende Material wird dann mit einer Pt-Abscheidung an der Si-Mikrospitze fixiert. Zum Schluss wird die komplette Spitze ringförmig abgefräst, um eine spitze nadelförmige Probe zu erhalten. Abbildung 3.9 zeigt eine solche Probenspitze.



**Abb. 3.9:** Fertig präparierte Probenspitze für atomsondentomographische Elementanalysen.

### **3.1.4.3 Präparation zur Analyse des Grenzschichtverhaltens LSC-beschichteter Keramikproben**

Um EDXS-Analysen an LSC-beschichteten BSCF- und BSCF:10Y-Substraten durchführen zu können, wurden die keramischen Substrate einem speziellen Verfahren unterzogen, um eine möglichst glatte Oberfläche zu erhalten. Hierfür wurden die großen Tabletten (Herstellung siehe hierzu Tabelle 3.2) nach der Politur (Tabelle 3.4) einer zusätzlichen thermischen Behandlung („Temperung“) ausgesetzt. Das Temperprofil wurde wie folgt gewählt: Mit einer Heizrate von 3 K/min wurden 1000 °C angefahren, hier 3 h gehalten und mit einer Abkühlrate von 5 K/min auf RT abgekühlt. Nach der Temperung der Substrate wurde, wie in Kapitel 3.1.3 beschrieben, die LSC-Funktionsschicht aufgebracht. Hierfür wurden 15 µl LSC-Sol per Schleuderbeschichtung aufgetragen, die Parameter wurden auf 2000 Umdrehungen pro Minute (revolutions per minute, rpm) mit einer Beschleunigung von 800 rpm/s und einer Rotationszeit von 30 s festgelegt. Diese Prozedur wurde zweimal durchgeführt, um eine möglichst dicke Funktionsschicht zu erhalten. Zwischen den beiden Beschichtungsdurchläufen wurden die Substrate 5 min in Raumluft getrocknet. Auch hier wurde die Schleuderbeschichtung im institutseigenen Reinraum durchgeführt. Die LSC-Funktionsschicht wurde wie in Kapitel 3.1.3 beschrieben kalziniert. Die Ergebnisse zum Grenzschichtverhalten werden in Anhang E aufgezeigt.

### **3.1.5 Thermische Behandlung**

Thermische Herstellungsprozesse für sowohl Pulver als auch Keramiken wurden in Öfen der Firma Nabertherm unter Umgebungsatmosphäre durchgeführt. Die Pulver wurden hier kalziniert, die Keramiken gesintert, elektrisch kontaktiert (Einbrennen der Pt-Paste) und ggf. ausgelagert (thermisch gealtert). Die entsprechenden Heizprofile (Heizraten, Haltezeiten, Temperaturen) sind aus Kapitel 3.1 zu entnehmen. Sofern nicht anders angegeben wurden alle thermisch gealterten Proben nach Ablauf der Auslagerungszeit in Wasser mit einer Temperatur von ca. 15 °C abgeschreckt, um mögliche HT-Phasenbildungen zu konservieren und deren thermodynamische Rückbildung während des Abkühlens zu unterbinden.

## **3.2 Chemische und mikrostrukturelle Charakterisierung**

### **3.2.1 Partikelgrößenanalyse**

Mit Hilfe von Laserbeugung an unterschiedlich großen Partikeln kann anhand des Interferenzverhaltens die Partikelgröße und die Größenverteilung an Pulvern bestimmt werden. Die

Partikelgrößen der eigens am IAM-WET hergestellten Pulver wurden mit einem CILAS 1064L Particle Sizer in einem Bereich von 0,04 bis 500  $\mu\text{m}$  bestimmt. Hierzu werden nacheinander automatisch fünf Messungen durchgeführt (siehe hierzu Bild 3.4, rechts in Kapitel 3.1.1). Hierbei richtet man sich nach dem sogenannten  $D_{50}$ -Wert, der die mittlere Partikelgröße angibt und sich in der Dichteverteilungskurve als lokales Maximum zeigt. Dies wird auch als monomodale Verteilung bezeichnet. Finden sich beim  $D_{50}$ -Wert zwei oder mehrere Maxima, so spricht man von einer bi- bzw. multimodalen Verteilung. Für unsere Anwendungen wird eine monomodale Partikelgrößenverteilung angestrebt, um möglichst reproduzierbare Pulver mit einer definierten Partikelgröße zu gewährleisten.

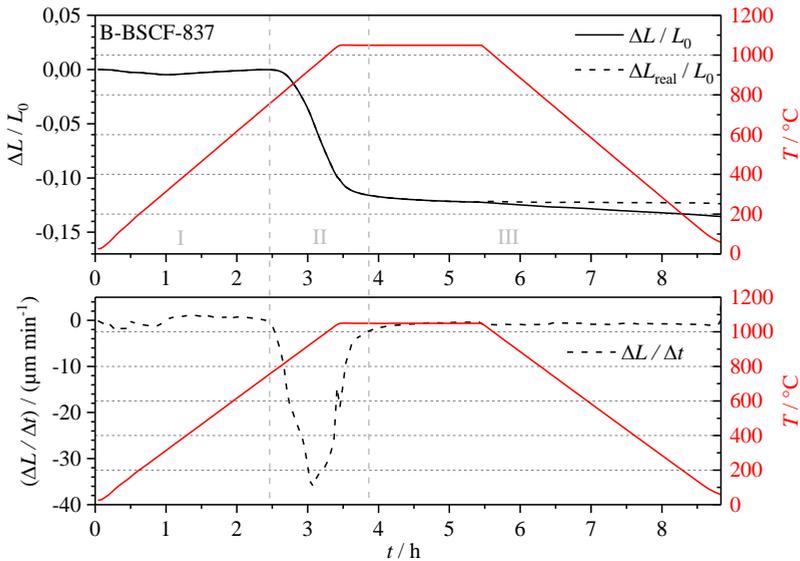
### 3.2.2 Dilatometer

Das Sinterverhalten der unterschiedlichen Materialien wurde mit einem Dilatometer DIL 402 C der Firma NETZSCH analysiert. Hierbei wird die Längenänderung eines Grünkörpers unter Einfluss eines entsprechenden Temperaturprofils in Abhängigkeit von der Zeit aufgezeichnet. Die Längenänderung setzt sich zusammen aus der Wärmeausdehnung des Materials und dem Sinterschrumpf ( $< 0$ ). Die Wärmeausdehnung kann wie folgt berechnet werden:

$$\Delta L_{\text{therm}} \approx \alpha \cdot L_0 \cdot \Delta T \quad (3.1)$$

wobei  $\alpha > 0$  der Längenausdehnungskoeffizient ist, der bei BSCF sowohl temperatur- als auch sauerstoffpartialdruckabhängig ist [31],  $L_0$  ist die Länge der Probe bei der Ausgangstemperatur der Messung und  $\Delta T$  stellt die durchlaufene Temperaturänderung dar. Der effektive Sinterschrumpf kann somit ermittelt werden.

Die Temperatur wurde mit 5 K/min auf 1050 °C (für BSCF) erhöht, 2 h bei dieser Temperatur gehalten und danach wieder mit der gleichen Heizrate auf RT abgekühlt. Die vermessenen Grünkörper hatten einen Durchmesser von ca. 6 mm und eine Höhe von ca. 5 mm. Abbildung 3.10 zeigt die entsprechende Dilatometermessung exemplarisch für BSCF. Im Anfangsstadium (Bereich I) findet noch keine merkliche Längenänderung statt. Erst ab einer Temperatur von ca. 750 °C beginnt der Schwindungsprozess (Bereich II). Nach 85 min ist die Versinterung komplett abgeschlossen (Bereich III). In diesem Endstadium ist eine Längenänderung kaum noch zu beobachten. In diesem Bereich findet nunmehr das Kornwachstum statt. Das bedeutet, dass die 2 h Haltezeit, die für die Herstellung der Keramiken gewählt wurde, ausreichend ist, um eine vollständige Versinterung zu gewährleisten und eine möglichst porositätsfreie Probe herzustellen. Die aus dem gewählten Sinterprofil resultierenden Porositäten sind aus Kapitel 4.1 zu entnehmen. Die Probenpräparation zur Herstellung einer gasdichten Keramik ist ausführlich in Kapitel 3.1.2 erläutert.



**Abb. 3.10:** Dilatometermessung zur Bestimmung der Sinteraktivität an BSCF. Oben: Längenänderung, die gestrichelte Linie zeigt den realen Verlauf der Längenänderung abzüglich der thermischen Ausdehnung an. Unten: Längenänderungsrate. In rot jeweils das abgefahrene Temperaturprofil. Nach ca. 85 min ist der Sintervorgang bei einer Endtemperatur von 1050 °C komplett abgeschlossen.

### 3.2.3 Thermogravimetrie (TG)

Die zeit- und temperaturabhängige Massenänderung der Pulver wurde unter Einfluss einer CO<sub>2</sub>-haltigen Atmosphäre mit einer Thermowaage TG 439 der Firma NETZSCH untersucht. Voraussetzung dieser Messmethode sind Stoffumwandlungen unter Bildung flüchtiger Komponenten, wie z.B. Gase, die sich durch Oxidation oder Zersetzung mit der jeweiligen Probe bilden [151]. Das Referenzgewicht stellt hierbei Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> mit annähernd gleicher Masse dar, welches in dem verwendeten Temperaturbereich inert ist und somit selbst keine Massenänderung aufweist. Sowohl die Pulverprobe als auch das Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> wurden in einem Pt-Tiegel thermogravimetrisch vermessen. Die Pulverproben wurden mit einer Heizrate von 1 K/min und einer Temperatur um 800 °C in einer Atmosphäre von 10 % CO<sub>2</sub> in syn. Luft (20,5 ± 0,5 % O<sub>2</sub> in N<sub>2</sub>, Air Liquide, Alphagaz™) aufgeheizt und der Masseverlust mit einer Empfindlichkeit von 1 μg im 100 mg Wägebereich aufgezeichnet. Der eingestellte Gasfluss betrug 90 ml/min.

Die Ergebnisse der thermogravimetrischen Untersuchungen sind in Kapitel 4.3.1.2.1 zu finden.

### 3.2.4 Röntgendiffraktometrie (XRD)

Chemische Zusammensetzungen können mit Hilfe einer Röntgenbeugungsanalyse (X-ray diffraction, XRD) ermittelt werden. Hierbei können die aufgenommenen Spektren anhand von Referenzdiffraktogrammen aus der Literatur verglichen und die entsprechenden Phasenbildungen identifiziert werden.

#### 3.2.4.1 Messmethodik

Alle röntgendiffraktometrischen Analysen an Pulvern und Keramiken wurden mit einem Siemens D8-ADVANCE A25 Spektrometer (Bruker-AXS, Karlsruhe, Deutschland) mit einer  $\text{CuK}\alpha$ -Strahlung ( $\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$ ) unter Verwendung eines Liniendetektors durchgeführt. Parallele monochromatische Röntgenstrahlen treffen unter dem Glanzwinkel  $\Theta$  auf die zu untersuchende Probe und werden an deren Gitterebenen gebeugt. Der  $2\Theta$ -Winkelbereich wurde von  $20^\circ$  bis  $80^\circ$  abgefahren mit einer Schrittweite von  $0,01^\circ$ . Der Röntgenstrahlengenerator wurde mit einem Röhrenstrom von 40 mA und einer Spannung von 40 kV betrieben.

Pulveranalysen wurden mit der Bragg-Brentano-Konfiguration auf einem rotierenden Probenhalter (5 rpm) und mit einer Abtastgeschwindigkeit von 1 s pro Schritt vermessen.

Hochtemperatur-Messungen an kleinen Tabletten ( $\varnothing \approx 13 \text{ mm}$ ) wurden in entsprechend definierten Atmosphären ( $\sim 10^{-5} \text{ bar} < p\text{O}_2 < 0,21 \text{ bar}$ ) in einer Hochtemperaturkammer (XRK 900, Anton Paar) mit Hilfe eines Göbelspiegels für Parallelstrahl-Diffraktometrie mit einer Abtastgeschwindigkeit von 0,4 s pro Schritt untersucht. Aufgrund der hohen Intensitäten dieser Messkonfiguration sind hier kürzere Abtastgeschwindigkeiten bzw. Messzeiten im Vergleich zur Bragg-Brentano-Konfiguration möglich [152]. Die Proben wurden zunächst bei Raumtemperatur (RT) vermessen, dann mit einer Heizrate von 12 K/min auf  $900^\circ\text{C}$  aufgeheizt und absteigend alle  $100^\circ\text{C}$ -Schritte ein Diffraktogramm aufgenommen. Letztlich wurde die Probe erneut bei RT ( $25^\circ\text{C}$ ) vermessen. Die Haltezeiten  $t_{\text{halte}}$  für die entsprechenden Temperaturbereiche bzw.  $p\text{O}_2$ -Bereiche sind aus Tabelle 3.5 und 3.6 zu entnehmen. Die Flussraten für die unterschiedlichen Atmosphären von synthetischer Luft ( $20,5 \pm 0,5 \% \text{ O}_2$  in  $\text{N}_2$ , Air Liquide, Alphagaz<sup>TM</sup>) bis hin zu reinem  $\text{N}_2$  betragen 100 ml/min. Die Messungen in unterschiedlichen Sauerstoffpartialdruckbereichen wurden von 0,21 bar (1. Messung) bis hin zu  $10^{-3} \text{ bar}$  (4. Messung) durchgeführt. Die Gitterkonstanten und Ausdehnungskoeffizienten in reinem Stickstoff wurden temperaturabhängig separat analysiert (siehe hierzu Kapitel 4.2). Die gemessenen Diffraktogramme wurden mit dem Auswertprogramm EVA<sup>9</sup> der Firma Bruker-AXS mit Spektren aus Datenbanken<sup>10,11</sup> verglichen, um eine qualitative Phasenanalyse vorzunehmen.

<sup>9</sup> EVA V2, Release 2015, ©Bruker AXS 2010-2015, Version 4.1.1

<sup>10</sup> Crystallography Open Database (REV 89244 2013.10.11)

<sup>11</sup> PDF-2 2002 (Sets 1-52 plus 65 plus 70-89)

Messung	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
$T / ^\circ\text{C}$	25	900	800	700	600	500	400	300	200	100	25
$t_{\text{halte}} / \text{min}$	0	10	10	30	120	120	120	10	10	10	10

**Tab. 3.5:** Haltezeiten bei den entsprechenden Temperaturen zur Äquilibration der keramischen Proben für die Bestimmung der Gitterkonstanten und der Ausdehnungskoeffizienten.

$p\text{O}_2 / \text{bar}$	0,21	0,1	0,01	0,001	reiner $\text{N}_2$
$t_{\text{halte}} / \text{min}$	15	20	30	100	10

**Tab. 3.6:** Haltezeiten bei den Sauerstoffpartialdruckbereichen bei 900 °C. Die hier angegebenen Haltezeiten geben die Äquilibrationszeiten (bestimmt aus Abbildung 4.7 aus Kapitel 4.2) an. Bei der  $p\text{O}_2$ -Variation ( $0,1 \dots 10^{-3}$  bar) kommt noch eine zehnmünütige Wartezeit hinzu, die durch den Atmosphären austausch in den Gaszuleitungen und der HT-Kammer resultiert [153].

Bei allen in dieser Arbeit gezeigten Spektren wurde sowohl die Untergrund- als auch die  $\text{CuK}_{\alpha 2}$ -Strahlung abgezogen. Die  $\text{K}_{\beta}$ -Strahlung wird standardmäßig durch eine seriell zum Strahlengang geschaltete Blende herausgefiltert [152].

Rietveld Analysen wurden mit der Software TOPAS (Bruker-AXS) durchgeführt. Beim Datenimport war ein Abzug der Untergrund- und  $\text{CuK}_{\alpha 2}$ -Strahlung nicht von Nöten, da TOPAS diese Korrekturen selbstständig durchführt. Die Bestimmung der Gitterkonstanten wird explizit in folgendem Kapitel (3.2.4.2) erläutert. Die Ergebnisse hierzu und die entsprechenden Ausdehnungskoeffizienten werden in Kapitel 4.2 aufgezeigt.

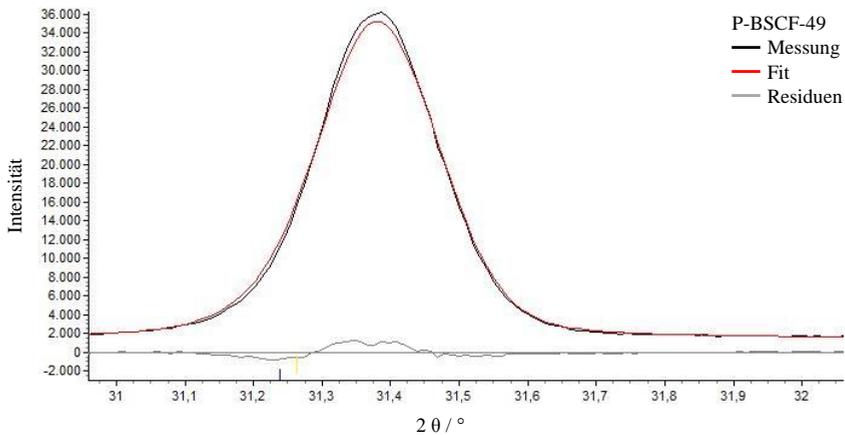
### 3.2.4.2 Bestimmung der Gitterkonstanten und Ausdehnungskoeffizienten

Unter Verwendung des Göbelspiegels, in Zusammenhang mit der Hochtemperaturkammer zur in-situ-Bestimmung der Gitterkonstanten, musste ein neuer Standard zur Auswertung der Spektren entwickelt werden.

Bei der Rietveld-Analyse wird bei der Aufnahme der Diffraktogramme von einem divergenten Strahlenverlauf ausgegangen. Dies sorgt jedoch bei in-situ-Messungen, bedingt durch die thermische Ausdehnung der Probe, für einen Höhenfehler in z-Richtung. Unter Verwendung des Göbelspiegels (parallel beam diffraction, PBD) kann aufgrund des parallelisierten Strahls des parabelförmigen Multi-Layer-Spiegels dieser Fehler korrigiert werden, was den Einsatz des Göbelspiegels in Zusammenhang mit in-situ-Analysen unabdingbar macht.

Die geräteeigene Software TOPAS bot jedoch keine Berücksichtigung des Göbelspiegels bei der Auswertung der Gitterkonstanten an. Eine Rekonstruktion des Spektrums unter Berücksichtigung der Geräteparameter wurde so verfälscht, was sich in einer imaginären Peakaufspaltung im Diffraktogramm äußerte. Aufgrund dessen wurde ein neuer Standard zur Bestimmung der Gitterparameter mit Göbelspiegel entwickelt.

Prinzipiell werden die Gitterkonstanten unter Berücksichtigung sämtlicher Gerätekonfigurationen und Materialparameter mathematisch bestimmt. Die Auswertesoftware TOPAS generiert eine Modellfunktion, die im Idealfall mit dem realen Diffraktogramm übereinstimmt. Abbildung 3.11 zeigt ein entsprechendes Diffraktogramm einer BSCF-Pulverprobe.



**Abb. 3.11:** Fitergebnis des kubischen Hauptpeaks (Gitterebene 110) einer BSCF-Pulverprobe. In schwarz das gemessene Diffraktogramm, in rot der mathematische Fit und in grau die entsprechenden Fehler.

Zur Berücksichtigung des Göbelspiegels wurde sowohl ein Korrekturfaktor bei der Verschiebung in z-Richtung, als auch bei der Neigung der Probe im Auswerteprogramm TOPAS hinterlegt, um die von der Software vorgegebene Verwendung der Parallelstrahl-Geometrie auszugleichen. Zudem muss die Polarisierung des Röntgenstrahls im Göbelspiegel mittels Lorentz-Polarisationsfaktor berücksichtigt werden. Die genauen Gerätekonfigurationen und Vorgehensweisen zur Bestimmung der Gitterkonstanten mit und ohne Berücksichtigung des Göbelspiegels finden sich im Detail in [153;154].

Die Genauigkeit bei der Bestimmung der Gitterkonstanten kann mit einem maximalen Fehler von  $\pm 0,0028 \text{ \AA}$  angegeben werden [153;154]. Dieser setzt sich zum einen aus der Ungenauigkeit der XRD-Messeinrichtung, zum anderen aus dem Fehler der Fitroutine der Auswertesoftware TOPAS zusammen.

Zur Bestimmung der Ausdehnungskoeffizienten wurde ein linearer Fit angewandt. Für die Messungen in synthetischer Luft wurde der thermische Ausdehnungskoeffizient in einem Temperaturbereich von RT...200 °C angefitet und bestimmt, da hier ein Sauerstoffaustausch der Probe mit der Atmosphäre ausgeschlossen werden kann. Der Gesamtausdehnungskoeffizient, der sich aus thermischem und chemischem Part zusammensetzt, wird in einem Temperaturbereich von 600...900 °C angefitet und bestimmt. Bei den Messungen in N<sub>2</sub> wurde der gesamte durchgeführte Temperaturbereich (RT...900°C) für den linearen Fit verwendet. Bei allen angegebenen Ausdehnungskoeffizienten handelt es sich um relative Werte, d.h. die durch die Fitgraden berechneten Steigungen wurden durch  $a_0$  (Gitterkonstante bei RT) dividiert.

### **3.2.4.3 Bestimmung der Eindringtiefe bei BSCF**

Die Eindringtiefe kann mit der Software AbsorbDX der Firma Bruker-AXS durch Eingabe der chemischen Zusammensetzung, der Dichte, der Anodenspannung und des -stromes und eines gewählten Winkels, bei dem die Eindringtiefe maximal wird (40 °) berechnet werden. Bei 90 % Schwächung des Signals ergibt sich somit eine Eindringtiefe für BSCF von max. 7 µm.

### **3.2.5 Rasterelektronenmikroskopie (REM) und energiedispersive Röntgenspektroskopie (EDX)**

Für die Gefügeanalyse der Proben im mikro- bis nanoskaligen Bereich wurde ein REM des Typs GEMINI 1540 XB der Firma Carl Zeiss verwendet. Dieses Rasterelektronenmikroskop ist zudem mit einem energiedispersiven Röntgenspektrometer (energy dispersive X-ray spectroscopy, EDX) ausgestattet, welches detaillierte Elementanalysen erlaubt. Die gewählte Beschleunigungsspannung (EHT) im kV-Bereich, der Arbeitsabstand (working distance, WD) von Probe zu Detektor, der verwendete Detektor (InLens oder SE2) sowie der Bildvergrößerungsbereich sind jeweils in den Fußzeilen der entsprechenden REM-Aufnahmen zu entnehmen. Generell wurde für REM-Analysen eine Beschleunigungsspannung von 1,3 kV verwendet.

Generell wird in einem REM die zu untersuchende Probe im Vakuum mit einem fokussierten Primärelektronenstrahl mit einer Beschleunigungsspannung von 1 kV bis maximal 30 kV abgerastert [155]. Je nach Materialbeschaffenheit sind verschiedene Wechselwirkungen möglich, welche sich in Intensitätsunterschieden bei der Signaldetektion erfassen lassen. Inelastisch gestreute, energiearme Sekundärelektronen (SE) werden durch ein zusätzlich angelegtes elektrisches Feld zum SE-Detektor hin abgesaugt. Diese Art der Detektion eignet sich für topographische Abbildungen. Alternativ kann auch der InLens-Detektor verwendet werden. Dieser sitzt im Polschuh innerhalb des Strahlengangs und erlaubt hochauflösende Abbildungen. Prinzipiell wird der

fokussierte Elektronenstrahl durch Magnetspulen auf der Probenoberfläche fokussiert und zeilenweise über den zu untersuchenden Bereich geführt. Die hier ausgelösten Elektronen werden sodann detektiert, verstärkt und entsprechenden Graustufen zugewiesen. So entsteht eine hochauflösende zweidimensionale topographische Abbildung der analysierten Probenoberfläche [156].

Schlägt ein Elektron ein kernnahes Elektron aus seiner Atomhülle, so wird dieser unbesetzte Platz mit einem energetisch höheren Elektron aus einem höheren Orbital besetzt. Die Energiedifferenz wird in Form eines Röntgenquants frei und so die charakteristische Röntgenstrahlung emittiert. Diese kann mit Hilfe eines energiedispersiven Röntgenspektrometers ausgewertet werden und gibt Aufschluss auf die elementare Zusammensetzung des analysierten Materials. Das für diese Arbeit verwendete EDX-Gerät ist von der Firma Bruker und wurde zur Elementanalyse mit einer höheren Beschleunigungsspannung von 20 kV betrieben (im Gegensatz zu REM-Bildern mit 1,3 kV). Das EDX-System Quantax wird mit der Software Esprit Version 1.8.2 betrieben.

### **3.2.6 Transmissionselektronenmikroskopie (TEM)**

Alle in dieser Dissertation veröffentlichten TEM-Analysen wurden im Rahmen einer Kooperation mit dem Laboratorium für Elektronenmikroskopie (LEM), Karlsruher Institut für Technologie (KIT) aufgenommen und im Rahmen eines DFG-Projektes<sup>12</sup> untersucht. Das Grenzschichtverhalten zwischen dotierten und undotierten BSCF-Substraten und der nanoporösen LSC-Funktionsschicht (siehe hierzu Anhang E) wurde von Frau Virginia Wilde M. Sc. untersucht, alle anderen TEM-Aufnahmen wurden von Dr. rer. nat. Matthias Meffert angefertigt. Die hierfür verwendeten Mikroskope, entsprechenden Detektoren, Analysemethoden sowie benötigten Gerätekonfigurationen können im Detail der Dissertation von Dr. rer. nat. Matthias Meffert entnommen werden [148].

Transmissionselektronenmikroskopische Analysen ermöglichen mikrostrukturelle Untersuchungen mit einer höheren Auflösung ( $< 0,1$  nm) als REM-Aufnahmen. Da bei diesem Verfahren die Probe mit Elektronen durchstrahlt wird, müssen die zu untersuchenden Materialien sehr dünn präpariert werden (siehe hierzu Kapitel 3.1.4.1). TEM-Analysen wurden mit einem Philips CM200FEG/ST und einem FEI Titan<sup>3</sup> 80-300 mit 200 kV bzw. 300 kV durchgeführt.

---

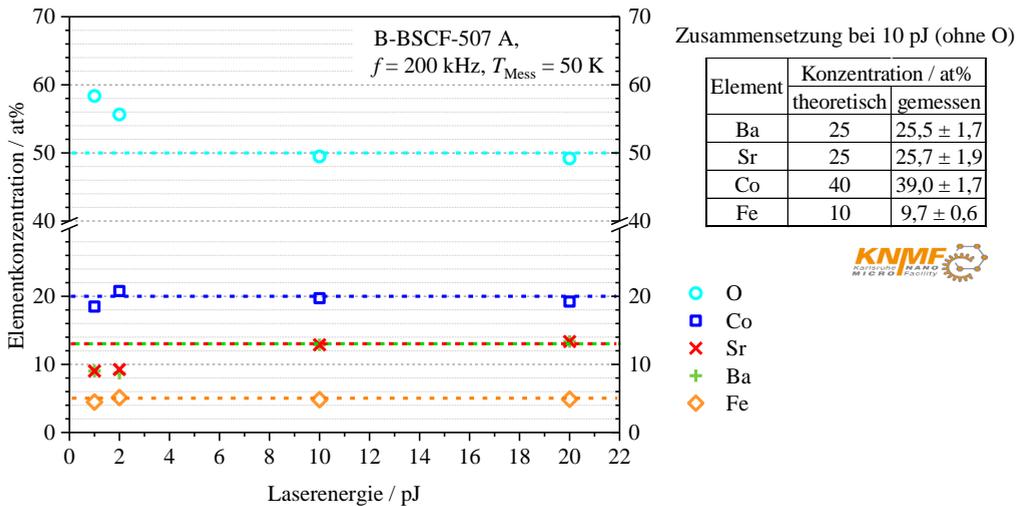
<sup>12</sup> Deutsche Forschungsgemeinschaft (DFG): "Leistungsfähige mischleitende Membranen mit nanoskaligen Funktionsschichten", 2015-2018.

### 3.2.7 Atomsondentomographie (APT)

Die Atomsondentomographie (atom probe tomography, APT) eignet sich für hochauflösende dreidimensionale Elementanalysen im Subnano-Bereich und besitzt somit eine höhere Auflösung als TEM-EDX. Für die hier gezeigten Analysen wurde ein Gerät des Typs LEAP 4000X HR der Firma CAMECA verwendet. Alle in dieser Dissertation veröffentlichten Aufnahmen wurden von Dr. Thomas Kresse am Institut für Angewandte Materialien – Werkstoffkunde (IAM-WK) am Karlsruher Institut für Technologie durchgeführt.

Generell arbeitet eine APT mit dem Prinzip der Feldverdampfung [157;158]. In einer Hochvakuumkammer wird bei Temperaturen von 50 K bis 70 K ein starkes elektrisches Feld (Basisspannung) so an die zu untersuchende nadelförmige Probe angelegt, dass es noch zu keiner Evaporation der Atome kommen kann. In Abhängigkeit von der elektrischen Leitfähigkeit und der mechanischen Stabilität des zu analysierenden Materials werden mehrere Oberflächenatome entweder durch eine zusätzlich zur Basisspannung angelegte gepulste Spannung oder durch, in diesem Falle, thermische Aufheizung durch einen gepulsten Laser ionisiert. Die benötigte Laserenergie für BSCF sollte 10 pJ betragen, da es ansonsten zu Fehlern in der Angabe der Stöchiometrie vor allem bei Ba und O kommen kann. Diese ermittelte Laserenergie deckt sich mit Ergebnissen aus der Literatur für den Perowskiten  $\text{Ba}_{0,5}\text{Ce}_{0,2}\text{Zr}_{0,7}\text{Y}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$  [159]. Weitere vorangehende Untersuchungen an Keramiken sind unter anderem in [160;161] veröffentlicht. Der Grund für die mögliche falsche Bestimmung der Stöchiometrie ist durch das kleinste Evaporationsfeld für Ba zu erklären im Vergleich zum großen Evaporationsfeld für den Sauerstoff. Verdeutlicht wird dies in Abbildung 3.12, was die Elementkonzentration in Abhängigkeit von der Laserenergie zeigt. Bei Verwendung von zu kleinen Laserenergien findet die Evaporation bereits durch die Grundspannung statt, was einer verringerten Detektion leicht evaporierender Elemente entspricht.

Die Pulsfrequenz sollte von 160 kHz bis 200 kHz gewählt werden. Die ionisierten Atome können dann mit Hilfe eines ortsempfindlichen PSD-Detektors (position sensitive device) registriert und ausgewertet werden. Die Flugzeit kann durch den gepulsten Laser bestimmt werden und somit Rückschlüsse auf die Masse des verdampften Atoms liefern. Somit kann eine dreidimensionale elementare Rekonstruktion des durch den Laser abgetragenen Volumens berechnet werden [149].



**Abb. 3.12:** Abhängigkeit der gemessenen Elementkonzentrationen von der Laserenergie für eine keramische BSCF-Probe, ausgelagert für 24 h bei 1000 °C, vermessen mit einer Frequenz von 200 kHz und einer Temperatur von 50 K. Die gestrichelten Linien geben die nominell korrekte Stöchiometrie an (siehe hierzu auch die Tabelle rechts). Zu gering gewählte Laserenergien führen zu falschen Elektronenkonzentrationen, ab einer Laserenergie von 10 pJ können korrekte Stöchiometrien nachgewiesen werden, Quelle: Dr. Thomas Kresse, IAM-WK, KIT.

### 3.3 Elektrische Messverfahren

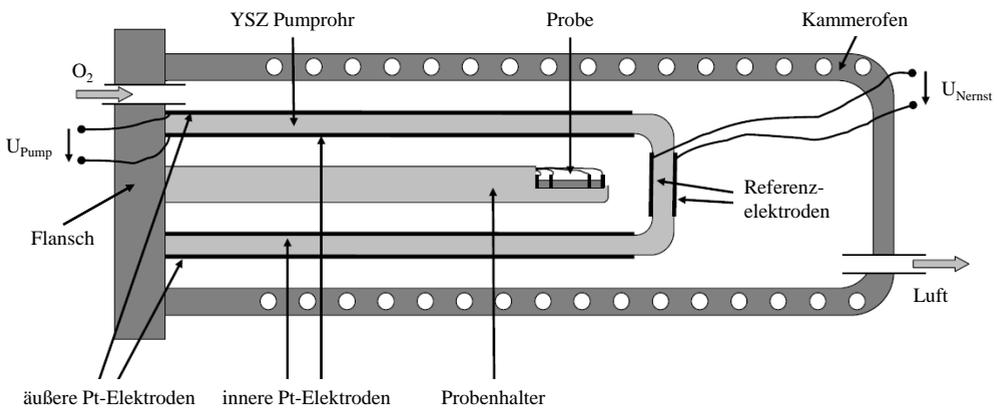
Bei allen hier durchgeführten Messungen wurden neue Keramiken („as prepared“) verwendet. Das heißt, die vermessenen Proben hatten keinerlei thermische Vorgeschichte durch vorangehende Messungen.

#### 3.3.1 Sauerstoffpumpe

Die geschlossene Festelektrolyt-Sauerstoffpumpe [8;79;162] eignet sich zur Untersuchung von MIEC-Proben bei sehr kleinen Sauerstoffpartialdrücken. Zum einen lässt sich bei Pulverproben die chemische Stabilitätsgrenze bestimmen (coulometrische Titration, siehe hierzu Kapitel 4.3.1.1), zum anderen können keramische Bulkproben elektrisch vermessen werden. Hierbei kann nicht nur die elektrische Leitfähigkeit in Abhängigkeit vom Sauerstoffpartialdruck  $\sigma(pO_2)$  ermittelt werden (in Kapitel 4.4.1.2 aufgeführt), sondern die Sauerstoffpumpe erlaubt auch die Messung von elektrischen Leitfähigkeitsrelaxationsmessungen (ECR) zur Bestimmung der kinetischen Parameter  $k^{\delta}$  und  $D^{\delta}$  [137]. Prinzipiell kann diese Messanlage in einem Temperatur-

bereich von 700...900 °C und einem Sauerstoffpartialdruck von 1 bar bis hin zu  $10^{-18}$  bar betrieben werden.

Das Grundprinzip der Sauerstoffpumpe ist der selektive Sauerstofftransport mit Hilfe eines sauerstoffionenleitenden Festelektrolyten. Dieser besteht aus einem gasdichten Yttrium-stabilisierten  $ZrO_2$ -Rohr (YSZ) [163], zu sehen in Abbildung 3.13, welches den Probenraum vollständig umschließt. Sowohl auf der Innen- als auch auf der Außenseite des Rohres sind poröse Pt-Elektroden aufgebracht. Oberhalb von 600 °C ist der Festelektrolyt, durch Anlegen einer sogenannten Pumpspannung  $U_{\text{Pump}}$  an die Pt-Elektroden, in der Lage, selektiv Sauerstoff in den Probenraum hinein oder hinaus zu transportieren (Einsatzbereich von YSZ liegt zwischen 600...1100 °C [162;164;165]). Außerhalb des Pumprohres wird mit reinem Sauerstoff oder Druckluft gespült, um eine definierte Referenz-Außenatmosphäre ( $pO_{2,\text{ausßen}}$ ) zu gewährleisten. Um Einflüsse von unerwünschten Gasen aus der Atmosphäre, wie z. B.  $N_2$  und  $CO_2$ , ausschließen zu können, wird der Probenraum vor Beginn jeder Messung mit reinem Sauerstoff (99,95 % Reinheit) gespült.



**Abb. 3.13:** Schematisch dargestellter Aufbau der Sauerstoffpumpe mit einer vierpunkt-kontaktierten keramischen Probe [166].

Durch Anlegen der definiert veränderlichen Spannung  $U_{\text{Pump}} = 1 \text{ mV/min}$  ist es möglich, den  $pO_2$  in der Probenkammer sukzessive gezielt zu verringern. Um den präzisen Sauerstoffpartialdruck in Probennähe bestimmen zu können, wird das Nernst-Sonde-Prinzip ausgenutzt (Nernst-Gleichung):

$$U_{\text{Nernst}} = \frac{RT}{4F} \ln \frac{pO_{2,\text{ausßen}}}{pO_{2,\text{innen}}} \quad (3.2)$$

$R$  ist hierbei die universelle Gaskonstante,  $T$  die Temperatur,  $F$  die Faraday-Konstante und  $pO_{2,\text{innen}}$  der Sauerstoffpartialdruck innerhalb der Probenkammer. Herrschen an den inneren und äußeren Pt-Elektroden unterschiedliche Sauerstoffpartialdrücke, so bildet sich über dem

Festelektrolyten ein Konzentrationsgradient aus, der einen Sauerstoffionen-Diffusionsstrom zur Folge hat. An der Seite mit höheren  $p_{\text{O}_2}$  wird Sauerstoff dissoziiert und in das Gitter des YSZ eingebaut. Sauerstoffionen diffundieren durch die Pumpzelle hin zum niedrigeren  $p_{\text{O}_2}$ -Bereich. Das sich entgegengesetzt aufbauende elektrische Feld erzeugt so die Nernst-Spannung. Ein institionsinterner elektronischer Aufbau kontrolliert den  $p_{\text{O}_2}$  und misst den entsprechenden Pumpstrom. Ein Kleinflansch (KF) am kühleren Ende des YSZ-Rohres wird wassergekühlt und dichtet das komplette System ab.

Elektrische Leitfähigkeitsmessungen an Keramiken wurden mit einem Mikroohmmeter des Typs 34420 A der Firma Agilent in Vierpunkt-Kontaktierung durchgeführt. Elektrische Leitfähigkeitswerte wurden in einem  $p_{\text{O}_2}$ -Bereich von 1 bar bis zu  $10^{-4}$  bar ermittelt (siehe hierzu Kapitel 4.4.1.2). Um eine ausreichende Äquilibrierungszeit zu gewährleisten, wurden bei jedem  $p_{\text{O}_2}$ -Bereich die in Tabelle 3.7 angegebenen Haltezeiten gewählt.

$p_{\text{O}_2}$	Temperaturbereich		
	900 °C	800 °C	700 °C
0,21 bar	2 h	6 h	6 h
0,1 bar	3 h	6 h	6 h
0,01 bar	3 h	6 h	6 h
$1 \cdot 10^{-3}$ bar	3 h	6 h	8 h
$1 \cdot 10^{-4}$ bar	4 h	6 h	8 h

**Tab. 3.7:** Äquilibrierungszeiten der angefahrenen  $p_{\text{O}_2}$ -Bereiche in Abhängigkeit von der Temperatur.

Coulometrische Titrations an Pulverproben (Einwaage: 0,5 g) wurden in einem Pt-Tiegel bei 950 °C und einem  $p_{\text{O}_2}$  von bis zu  $10^{-14}$  bar durchgeführt (näheres hierzu in Kapitel 4.3.1.1). Der Vierpunkt-Probenhalter zur Bestimmung der elektrischen Leitfähigkeit wurde hierfür gegen einen einfachen Probenträger mit entsprechender Ablagefläche für den Pt-Tiegel getauscht, dieser befand sich somit nahe den Referenzelektroden (ca. 1 cm).

### 3.3.2 Elektrische Leitfähigkeitsmessungen

Die elektrische Leitfähigkeit  $\sigma$  der keramischen Proben wurde mittels Vier-Punkt-Messung in einem Kammerofen auf einem  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Probenträger in Umgebungsluft durchgeführt. Die elektrische Leitfähigkeit kann durch Anlegen eines Stromes  $I$  und durch Messung der elektrischen Spannung  $U$  und bekannten Proben-Geometrien, insbesondere dem Abstand zwischen den Spannungselektroden  $l$  und der stromdurchflossenen Fläche  $A$ , wie folgt berechnet werden:

$$\sigma = \frac{I}{U} \cdot \frac{l}{A} \quad (3.3)$$

Über eine institutseigene Software<sup>13</sup> können entsprechende Skripte geladen bzw. gewünschte Temperaturen, Haltezeiten und Heizraten eingestellt werden.

### 3.3.2.1 Messplatz für temperaturabhängige Messungen

Die elektrische Leitfähigkeit in Abhängigkeit von der Temperatur wurde im institutseigenen Messplatz LF1 vermessen. Für die Vier-Punkt-Messung wurde ein Mikroohmmeter 34420A der Firma Agilent verwendet. Zur Bestimmung der elektrischen Leitfähigkeit wurde die jeweilige keramische Probe mit einer Heizrate von 5 K/min auf 900 °C aufgeheizt, bei dieser Temperatur 1 h gehalten und danach in 50-K-Schritten bis 600 °C verringert. Die Haltezeiten bei den jeweiligen Temperaturen sind in Tabelle 3.8 aufgeführt. Danach wurde wieder mit der gleichen Heizrate auf RT abgekühlt.

$T$	900 °C	850 °C	800 °C	750 °C	700 °C	650 °C	600 °C
$t_{\text{halte}}$	1 h	1 h	1 h	1 h	5 h	20 h	50 h

**Tab. 3.8:** Äquilibrierungszeiten für die Bestimmung der Absolutwerte der temperaturabhängigen elektrischen Leitfähigkeiten.

Der Messplatz bietet zudem die Möglichkeit, unterschiedliche Sauerstoffpartialdrücke einzustellen. Diese wurden für ECR-Messungen in Form von sprungförmigen  $p\text{O}_2$ -Änderungen angefahren (siehe hierzu Kapitel 3.3.4.2 und 4.4.4). Zudem wurden die in Anhang B gezeigten Messungen in diesem Messplatz durchgeführt.

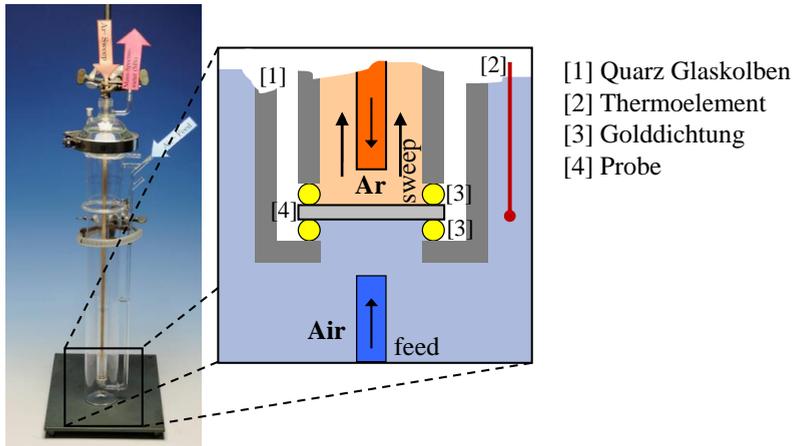
### 3.3.2.2 Messplatz für zeitabhängige Messungen

Für Langzeitleitfähigkeitsmessungen zur Überprüfung des Degradationsverhaltens über der Zeit wurde der institutseigene Messplatz LF3 verwendet. Von Vorteil ist hier die Möglichkeit der parallelen Vermessung von bis zu fünf Proben. Eine Konstantstromquelle (Keithley 224 Programmable Current Source) treibt den Strom seriell durch alle eingebauten Proben. Die jeweiligen Spannungen werden mit den entsprechenden Kanälen eines Keithley 2000 Multimeters aufgenommen (siehe hierzu Kapitel 4.3.3.1). Vorhergehende Untersuchungen schließen eine (durch einen zu hohen Strom möglicherweise bedingte) Kationenmigration aus [20].

<sup>13</sup> A. Krügel, Software „AKSOFC“, Universität Karlsruhe (TH)

### 3.3.3 Sauerstoffpermeation

Alle hier veröffentlichten Permeationsmessungen wurden in Kooperation mit dem Forschungszentrum Jülich GmbH (FZJ) von Dr. Stefan Baumann, Institut für Energie- und Klimaforschung, Werkstoffsynthese und Herstellungsverfahren (IEK-1), durchgeführt. Abbildung 3.14 zeigt dessen Permeationsmessstand zur Ermittlung des Sauerstoffflusses durch die Membran.



**Abb. 3.14:** Permeationsmessstand am FZJ mit schematischer Skizze in Probennähe (Foto links: FZJ, Graphik rechts: erstellt nach [87;167]).

Sauerstoffpermeationsmessungen wurden in einem eigens am FZJ entwickelten Messstand durchgeführt, im Detail erläutert in [87]. Die tablettenförmige Probe ( $\varnothing$  ca. 17 mm) befindet sich in einem Quarz-Glaskolben und wird mit Goldringen abgedichtet. Hierzu wird die Probe auf 1000 °C aufgeheizt, um eine gasdichte Trennung zwischen Feed- und Sweep-Seite zu gewährleisten. Bei der Zufuhr (Feed) wird die Probe entweder mit Luft oder synthetischer Luft mit einer Flussrate von 250 ml<sub>N</sub>/min angeströmt. Die Permeatseite (Sweep) wird unter Argon-Atmosphäre und einer Flussrate von 50 ml<sub>N</sub>/min betrieben. Die permeatseitige Zusammensetzung aus Argon und durch die Probe transportiertem Sauerstoff wird dann mit Hilfe eines Massenspektrometers (Omnistar, Pfeiffer Vacuum) kontinuierlich aufgenommen. Die Sauerstoffkonzentration wird dann zur Ermittlung der Sauerstoffpermeationsrate herangezogen.

Bei Langzeitpermeationsmessungen  $JO_2(t)$  wurden Untersuchungen bei Temperaturen von 700...900 °C durchgeführt, in einem Zeitbereich von 600...1600 h. Generell wurde alle 3 h ein Messwert aufgenommen. Aufgrund von starken thermisch bedingten Schwankungen in der Messapparatur wurden die Messdaten entsprechend ausgedünnt (siehe hierzu Kapitel 4.3.3.2).

Bei Permeationsmessungen in Abhängigkeit von der Temperatur  $J_{O_2}(T)$  wurde die Temperatur von 1000 °C schrittweise um 50 K verringert bis hin zu 750 °C. Die Haltezeit pro Temperaturschritt betrug 2,5 h. Die Ergebnisse aus diesen Messungen werden in Kapitel 4.4.2 aufgeführt.

### 3.3.4 Leitfähigkeitsrelaxationsmessungen (ECR)

Aufschluss über den Sauerstoffein- und -ausbau im thermischen und elektrochemischen Gleichgewicht geben die kinetischen Materialparameter  $k^\delta$  und  $D^\delta$ . Diese sind sowohl stark temperatur- als auch sauerstoffpartialdruckabhängig. Voraussetzung für eine Bestimmung der kinetischen Parameter ist die Generierung eines ausreichend schnellen  $p_{O_2}$ -Sprunges [20].

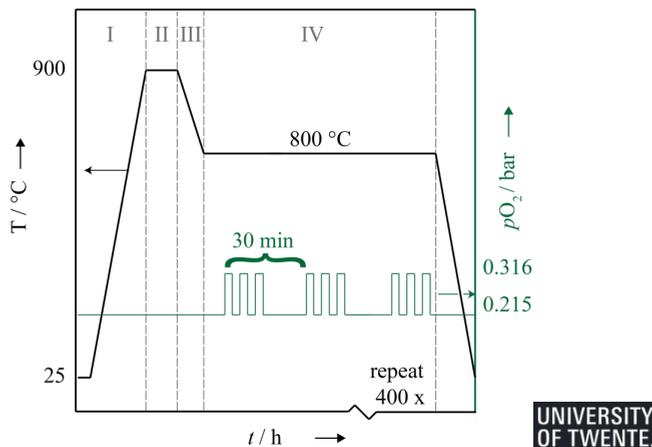
#### 3.3.4.1 Bestimmung der $D^\delta$ -Werte als $f(t, T)$

Die Messungen zur  $D^\delta$ -Wert-Bestimmung wurden von Rian Ruhl M. Sc., Electrochemistry Research Group, Membrane Science and Technology, Faculty of Science and Technology am MESA+ Institute for Nanotechnology an der Universität von Twente, Enschede/Niederlande durchgeführt und sind in [95] veröffentlicht. Die resultierenden  $D^\delta$ -Werte werden in Kapitel 4.4.3.1 für Y-dotiertes BSCF in unterschiedlicher Dotierkonzentration im Vergleich zu undotiertem BSCF für 800 °C und 700 °C bei einem  $p_{O_2}$  von 0,215 bar gezeigt. Die Durchführung der Messung wird im Folgenden erläutert.

Die ECR-Messungen wurden in einem Sprungintervall von 0,215 bar  $\leftrightarrow$  0,316 bar bei der entsprechenden Endtemperatur durchgeführt. Zuvor wurden die zu vermessenen Proben mit Reinstwasser vorgereinigt und darauffolgend mit Ethanol gesäubert. Die elektrischen Leitfähigkeitswerte wurden mit einer DC-Vier-Punkt-Messung durchgeführt. Hierzu wurden die am IAM-WET standardmäßig hergestellten Proben (siehe hierzu Kapitel 3.1.2) mit Gold-Drähten ( $\varnothing = 0,25$  mm, Alfa Aesar) an den Enden der Keramik umwickelt (Stromversorgung). Zum Spannungsabgriff wurden zwei zusätzliche Golddrähte 0,2...0,4 cm entfernt vom jeweiligen Probenende um die zu vermessene Keramik gewickelt. Zur Gewährleistung des elektrischen Kontaktes wurden die Drähte mit einer schwefelfreien Goldpaste (MaTeck GmbH, Jülich, Deutschland) fixiert. Der Probenhalter mit der entsprechend elektrisch kontaktierten Keramik befindet sich zur Vermessung in einem Aluminiumoxid-Gehäuse mit einem inneren Volumen von ca. 2,6 cm<sup>3</sup>. Hier muss vor allem ein freier Gasfluss um die zu vermessende Probe gewährleistet werden. In einem Abstand von wenigen Millimetern befindet sich ein Thermoelement des Typs K nahe der Keramik. Zwei Gasflusszuleitungen mit unterschiedlichem  $p_{O_2}$  können jeweils in die Probenkammer eingeleitet werden. Der gewünschte  $p_{O_2}$  wird mit einer Flussrate von 300 ml min<sup>-1</sup> durch Mischung von N<sub>2</sub> und O<sub>2</sub> mit Hilfe von Massenstromreglern (Brooks GF40) eingestellt und mit einem

Sauerstoffsensor (Systech Model Zr893/4) überwacht. Mit einem pneumatischen Vierwegeventil ist es möglich, rasch zwischen den beiden  $p\text{O}_2$ -Bereichen umzuschalten und so eine instantane  $p\text{O}_2$ -Änderung zu generieren. Die Spülzeit, um den Probenraum komplett mit dem veränderten  $p\text{O}_2$  zu fluten, beträgt typischerweise weniger als 0,15 s. Die elektrischen Leitfähigkeitsmessungen werden mit zwei Keithley 2400 SourceMeters<sup>®</sup> durchgeführt. Eines dieser Messgeräte dient zur Bereitstellung eines konstanten Stromes von 300 mA, das andere wird zur Spannungsmessung genutzt.

Ein LabVIEW Programm überwacht und kontrolliert die Temperatur und den  $p\text{O}_2$  während der ECR-Messungen und dient zur Datenerfassung. Abbildung 3.15 zeigt die thermische Vorbehandlung sowie den  $p\text{O}_2$ -Verlauf während der ECR-Messung schematisch auf.



**Abb. 3.15:** Schematische Darstellung des Messablaufes während der ECR-Messungen zur Bestimmung der Diffusionskoeffizienten (aus Kapitel 4.4.3) [95].

Bei jeder Messung wird mit einer Heizrate von 10 K/min auf 900 °C aufgeheizt und hier 1 h gehalten, um mögliche Fremdphasenbildungen im Material zu unterbinden (Region I bzw. II in Abbildung 3.15). Daraufhin wird die entsprechende Probe rasch auf 800 °C (Region III) abgekühlt und dann die ECR-Messung gestartet. Innerhalb der anhaltenden thermischen Belastung von 200 h werden alle 30 min Intervalle aus drei aufeinanderfolgenden oxidierenden und reduzierenden  $p\text{O}_2$ -Sprüngen (0,215 bar  $\leftrightarrow$  0,316 bar) durchgeführt (Region IV). Dieses Messskript wurde sowohl bei 800 °C als auch bei 700 °C verwendet. Das genaue Messverfahren zur Bestimmung der  $D^\delta$ -Werte ist Kapitel 3.3.4.1 zu entnehmen. Die entsprechende Auswertung der gewonnenen Daten wird ausführlich in Kapitel 3.3.4.3 beschrieben. Die extrahierten  $D^\delta$ -Werte sind aus Kapitel 4.4.3.1 zu entnehmen.

### 3.3.4.2 Bestimmung der $k^\delta$ -Werte als $f(pO_2, T)$

ECR-Messungen zur Bestimmung der Oberflächenaustauschkoeffizienten von unbeschichteten und LSC-beschichteten BSCF-Substraten aus Kapitel 4.4.4.1 wurden am IAM-WET im Leitfähigkeitsmessstand 1 (LF1) durchgeführt bei Temperaturen von 600 °C und 700 °C in einem  $pO_2$ -Bereich von 0,003...0,1 bar. Für die Vier-Punkt-Messung wurde ein Mikroohmmeter 34420A der Firma Agilent verwendet. Zwei Gasflusszuleitungen mit unterschiedlichem  $pO_2$  können jeweils in die Probenkammer eingeleitet und mit einem Ventil geschaltet werden. Der gewünschte  $pO_2$  wird mit einer Flussrate von 400 ml min<sup>-1</sup> durch Mischung von N<sub>2</sub> und O<sub>2</sub> mit Hilfe von Massenstromreglern eingestellt. Die jeweilige Probe wurde mit 10 K/min auf die entsprechende Endtemperatur erhitzt und hier 20 min vor Beginn der Messung gewartet, um eine Ausbildung von möglichen Fremdphasen während der Messdauer vorzubeugen. Das Intervall zur Bestimmung der  $k^\delta$ -Werte wurde dreimal durchlaufen. Hier wurde der  $pO_2$  sukzessive sprungartig von 0,1...0,003 bar reduziert und danach wieder oxidiert. Die Auswertung der Daten wird ausführlich in Kapitel 3.3.4.3 beschrieben. Die ermittelten  $k^\delta$ -Werte in Abhängigkeit vom  $pO_2$  bei 600 °C und 700 °C sind in Kapitel 4.4.4.1 dargelegt.

### 3.3.4.3 Auswertung der $D^\delta$ - und $k^\delta$ -Werte

Prinzipiell können die kinetischen Parameter, Oberflächenaustauschkoeffizient  $k^\delta$  und Diffusionskoeffizient  $D^\delta$ , welche sowohl den Sauerstoffein- und ausbau in bzw. aus, als auch den Sauerstofftransport durch den Festkörper beschreiben, durch eine nichtlineare Methode der kleinsten Quadrate (least-squares) mathematisch bestimmt werden. Hierbei wird an die experimentell ermittelte, normierte Leitfähigkeitsrelaxation (Sprungantwort der Probe) die Lösung der zweidimensionalen Diffusionsgleichung angefitet (explizit erläutert von den Otter et al. [168],[169]):

$$\sigma_{\text{norm}} = \frac{\sigma(t) - \sigma_0}{\sigma_\infty - \sigma_0} = 1 - \exp\left(-\frac{t}{\tau_f}\right) - \sum_{n=1}^{\infty} \sum_{m=1}^{\infty} A_{n,m} \frac{\tau_{n,m}}{\tau_{n,m} - \tau_f} \left( \exp\left(-\frac{t}{\tau_{n,m}}\right) - \exp\left(-\frac{t}{\tau_f}\right) \right) \quad (3.4)$$

Hierbei sind  $\sigma_0$  und  $\sigma_\infty$  die entsprechenden Leitfähigkeiten zum Zeitpunkt  $t = 0$  und  $t = \infty$ ,  $\tau_f$  ist die Zeit, in der 63 % der  $pO_2$ -Änderung vollzogen sind (Gasspülungszeit / engl.: flush time<sup>14</sup>) und  $A_{n,m}$  sind prä-exponentielle Faktoren, die explizit in [169] beschrieben werden.

Die Gasspülung erfolgt im Probenraum und muss ausreichend schnell ablaufen, um einen möglichst instantanen  $pO_2$ -Sprung zu ermöglichen.

---

<sup>14</sup> im Modell eines CSTR (continuous stirred tank reactor) [170].

Die Zeitkonstanten  $\tau_{n,m}$  werden wie folgt berechnet:

$$\tau_{n,m} = \frac{1}{D^\delta \cdot \left[ (\beta_{x,n}/b_x)^2 + (\beta_{y,m}/b_y)^2 \right]} \quad (3.5)$$

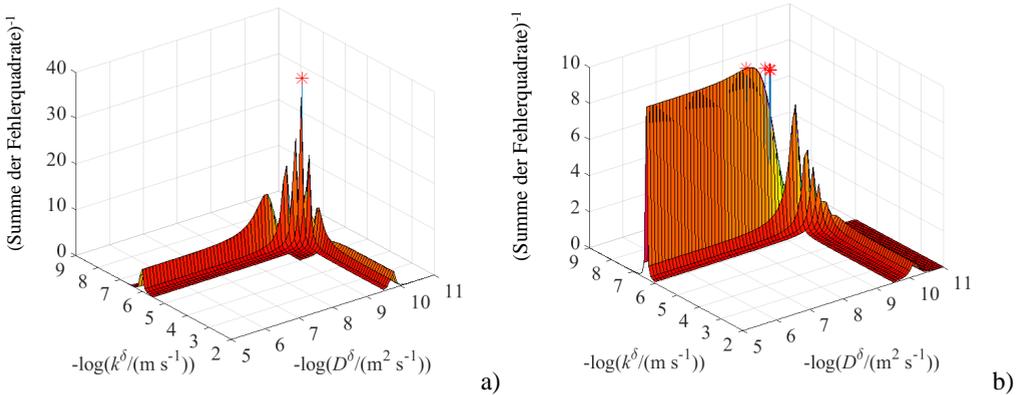
wobei  $2b_i$  die Probendimension entlang der Koordinate  $i$  ist. Des Weiteren werden der Parameter  $\beta_{m,i}$ , wie in Gleichung 3.6 beschrieben, bestimmt.

$$\beta_{m,i} \tan \beta_{m,i} = L_i = \frac{b_i k^\delta}{D^\delta} \quad (3.6)$$

Die mathematischen Herleitungen sind ausführlich in [169] erklärt und beschrieben. Mit Hilfe von Gleichung 3.4 ist es somit generell möglich,  $k^\delta$ - und  $D^\delta$ -Werte zu ermitteln. Hierbei spielt die Probendicke jedoch eine entscheidende Rolle: Ist die Probe sehr dünn, so dominiert der Oberflächenaustausch den Sauerstofftransport, bei dicken Proben hingegen die Diffusion durch den Festkörper. Berücksichtigt wird dies durch den Parameter  $L_i$ . Dieser muss zwischen  $0,03 < L_i < 30$  liegen, um sowohl  $k^\delta$  als auch  $D^\delta$  simultan aus den experimentell ermittelten Leitfähigkeitsrelaxationsdaten bestimmen zu können [169]. Ist  $L_i < 0,03$ , so ist eine Bestimmung von  $D^\delta$  nicht möglich: es handelt sich hierbei um eine oberflächenkontrollierte Probe. Andererseits kann  $k^\delta$  nicht ermittelt werden wenn  $L_i > 30$  ist. Eine detaillierte Zusammenfassung, sowohl der Leitfähigkeitsrelaxationsmessungen als auch der entsprechenden Modelle zum Anfitzen der mathematischen Ausdrücke an die realen Messkurven, ist in [168;169] explizit dargelegt.

Zur automatisierten Auswertung von Datensätzen wurde am IAM-WET ein Auswertetool in MATLAB<sup>15</sup> entwickelt [137;171-173], welches zudem ermöglicht, die Qualität der ausgegebenen  $k^\delta$ - und  $D^\delta$ -Werte zu bewerten. Abbildung 3.16 zeigt die visualisierten Fitergebnisse des Auswertetools, im Detail wird dies in [20] erläutert.

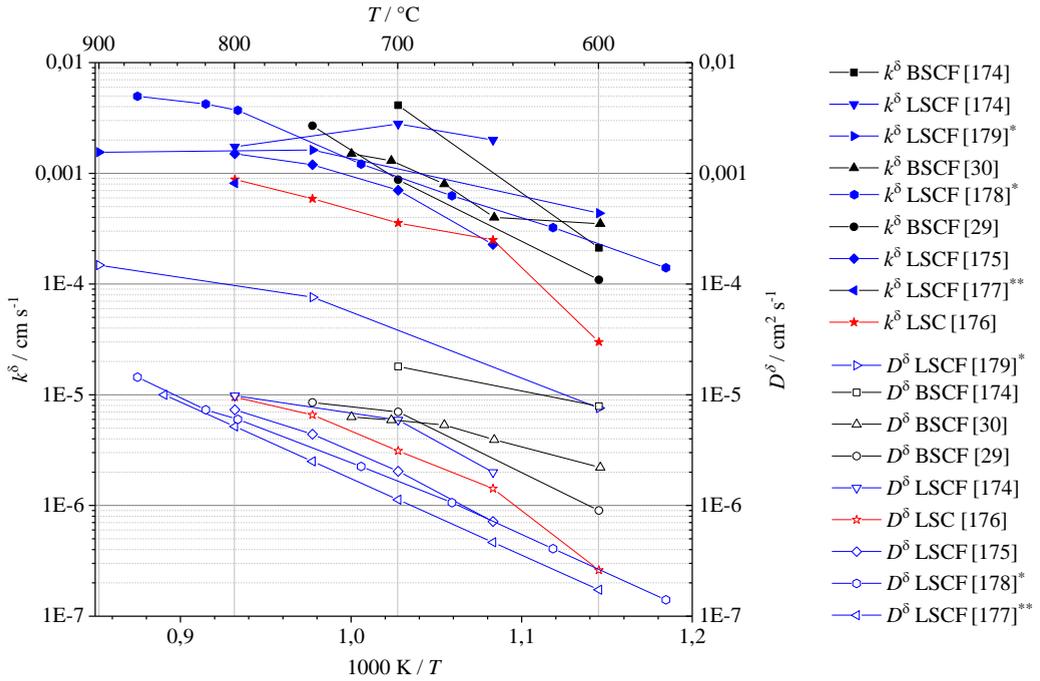
<sup>15</sup> MATLAB® (MATrix LABoratory) R2014b, Software des Unternehmens MathWorks® zur Lösung mathematischer Probleme



**Abb. 3.16:** Visualisierung der invertierten Summe der Fehlerquadrate für BSCF bei 900 °C [137]. Der scharfe Peak zeigt das  $k^\delta$ - und  $D^\delta$ -Tupel an, mit welchem der beste Fit generiert werden konnte, eindeutig gekennzeichnet mit einem Sternchen in Graph a). Hier konnte eine exakte Zuordnung der kinetischen Parameter erfolgen (reduzierender  $pO_2$ -Sprung auf  $3,55 \cdot 10^{-5}$  bar). In Graph b) hingegen ist eine deutliche Ausprägung einer Schulter parallel zur  $\log(D^\delta)$ -Achse zu erkennen (reduzierender  $pO_2$ -Sprung auf  $9,8 \cdot 10^{-6}$  bar). Dies zeigt, dass der Diffusionskoeffizient nicht eindeutig bestimmt, aber der Oberflächenkoeffizient präzise ermittelt werden kann.

Dass die Bestimmung der kinetischen Parameter  $k^\delta$  und  $D^\delta$  kein triviales Problem darstellt und starken Schwankungen unterliegt, zeigt die Literaturübersicht in Abbildung 3.17.

Hier wird deutlich, dass sich die Literaturwerte schon für ein Materialsystem mit annähernd identischen Stöchiometrien um Dekaden unterscheiden können. Gründe hierfür sind zum einen die unterschiedlichen Probenarten, die sich z.B. in Korngrößen, Probengeometrien, thermischer Vorgeschichte und der Oberflächenstruktur unterscheiden, zum anderen die klassischen Messfehler, wie z.B. die Messmethodik (Größe der Änderung der Probenatmosphäre zur Generierung des  $pO_2$ -Sprunges, daraus folgende Nichtlinearitäten usw.) [179].



**Abb. 3.17:** Literaturübersicht der kinetischen Parameter  $k^\delta$  und  $D^\delta$  von BSCF, LSCF und LSC in Abhängigkeit von der Temperatur. Leicht abweichende Stöchiometrien bei \*( $\text{La}_{0,58}\text{Sr}_{0,4}\text{Co}_{0,2}\text{Fe}_{0,8}\text{O}_{3-\delta}$ ) und \*\*( $(\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4})_{0,99}\text{Co}_{0,2}\text{Fe}_{0,8}\text{O}_{3-\delta}$ ).



# Kapitel 4

## Ergebnisse und Diskussion

In diesem Kapitel werden die Ergebnisse der elektrochemischen und mikrostrukturellen Charakterisierungen sowie der Einfluss der Dotierungen auf das Materialsystem BSCF dargelegt und diskutiert.

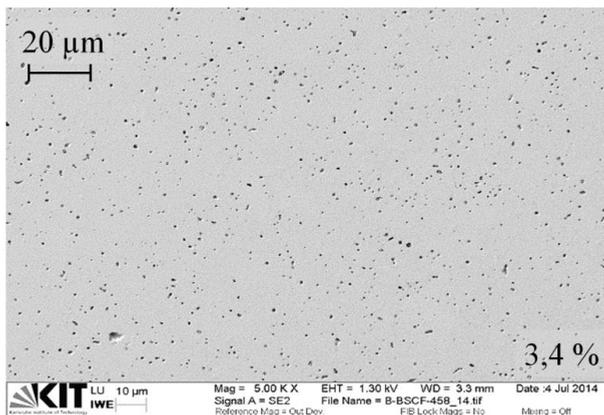
In Kapitel 4.1 werden die grundlegenden Herstellungsparameter bestimmt, um vergleichbare keramische Proben in Bezug auf Porosität und Korngröße zu gewährleisten. Dies ist die Voraussetzung für einen belastbaren Vergleich der an Proben unterschiedlicher Materialzusammensetzung bestimmten elektrochemischen Ergebnisse. Kapitel 4.2 legt Aussagen zur mechanischen Stabilität (Ausdehnungskoeffizienten) in Abhängigkeit von der Temperatur und dem Sauerstoffpartialdruck dar. In Kapitel 4.3 wird das Stabilitätsverhalten von dotiertem BSCF analysiert. Hier wird im Speziellen auf die chemische und thermische Stabilität, sowie auf das Langzeitverhalten der elektrischen Leitfähigkeit und der Sauerstoffpermeation eingegangen. Kapitel 4.4 behandelt den Sauerstofftransport bei dotiertem BSCF. Hier wird zum einen auf die Bestimmung der Absolutwerte der elektrischen Leitfähigkeit und der Sauerstoffpermeation eingegangen, zum anderen werden die kinetischen Sauerstofftransport-Parameter  $k^\delta$  und  $D^\delta$  bestimmt. Zudem wird in Kapitel 4.4 der Einfluss einer nanoporösen LSC-Funktionsschicht auf den Sauerstoffeinbau ins BSCF untersucht. Kapitel 4.5 fasst alle Ergebnisse noch einmal tabellarisch zusammen.

## 4.1 Einfluss der Dotierungen auf die Sinterbedingungen von BSCF

Für die Messung der elektrischen Leitfähigkeit und der Permeation und zur Analyse der Mikrostruktur ist es wichtig, unabhängig von der Materialzusammensetzung, reproduzier- und vergleichbare Proben zu verwenden. Aus diesem Grund wurden in dem folgenden Kapitel die Herstellungsbedingungen bestimmt.

Während bei BSCF sehr geringe Rest-Porositäten von ca. 3,4 % bei 1050 °C gesinterten Keramiken erzielt werden, können sich die Sintereigenschaften durch Zudotierungen verändern, was sich speziell in der Mikrostruktur zeigt. Um möglichst vergleichbare keramische Proben in Bezug auf Porosität und Korngröße herzustellen, wurden daher diese Parameter bei unterschiedlichen Temperaturen bestimmt.

Für alle Zusammensetzungen wurden die optimalen Sintertemperaturen identifiziert. Hierzu diente eine qualitative Bestimmung der Porositäten bei einer 5000-fachen Vergrößerung. Als Referenzprobe diente stets die in Abbildung 4.1 gezeigte REM-Aufnahme von BSCF. Abbildungen 4.2, 4.3 und 4.5 zeigen die durchgeführten Sintertests mit den dazugehörig ermittelten Porositäten.



**Abb. 4.1:** REM-Aufnahme einer polierten Bruchfläche einer bei 1050 °C für 2 h gesinterten BSCF-Keramik mit einer Porosität von 3,4 % [180]. Das genaue Sinterprofil und die Bestimmung der Porosität sind aus Kapitel 3.1.2 zu entnehmen. Diese REM-Analyse dient exemplarisch als Referenzaufnahme für die Bestimmung der optimalen Sinterbedingungen des dotierten BSCF.

Zusätzlich wurde das Sinterverhalten exemplarisch von BSCF:10Ti und BSCF:10Nb mittels Dilatometer im Vergleich zu BSCF als Referenzprobe (Kapitel 3.2.2, Abbildung 3.10) untersucht. Diese zusätzliche Analyse ermöglicht die Überprüfung der gewählten Haltezeit bei der gewählten Sintertemperatur.

## BSCF:Y

Abbildung 4.2 zeigt die REM-Sintermatrix der BSCF:Y-Reihe an polierten Bruchflächen, gesintert in einem Temperaturbereich von 1025...1150 °C. Die genauen Herstellungsbedingungen, Sinterprofile und Politurschritte sind in Kapitel 3.1.2 aufgeführt, Abbildung 3.5 aus diesem Kapitel zeigt exemplarisch unpolierte Bruchflächen der BSCF:10Y-Proben, die das Kornwachstum in Abhängigkeit von der Sintertemperatur zeigen.

Während BSCF standardmäßig bei 1050 °C gesintert wird (siehe hierzu Abbildung 4.1), wird durch Zugabe von Y die Sinteraktivität stark herabgesetzt. Das heißt, um vergleichbare Dichten zu reinem BSCF gewährleisten zu können, muss die Sintertemperatur mit steigendem Y-Gehalt erhöht werden. Bei 1150 °C bei BSCF:1Y ein erhöhtes Porenwachstum (mit einhergehender steigender Porosität) auf, was auf den Beginn einer Flüssigphasensinterung hindeutet, da der Schmelzpunkt von reinem BSCF bei 1180 °C liegt [181]. Ein ähnliches Verhalten konnte sowohl für undotiertes BSCF [87], als auch für andere Perowskite, wie  $(\text{La,Sr})(\text{Co,Fe})\text{O}_{3-\delta}$  [182] kurz unterhalb des spezifischen Schmelzpunkts identifiziert werden.

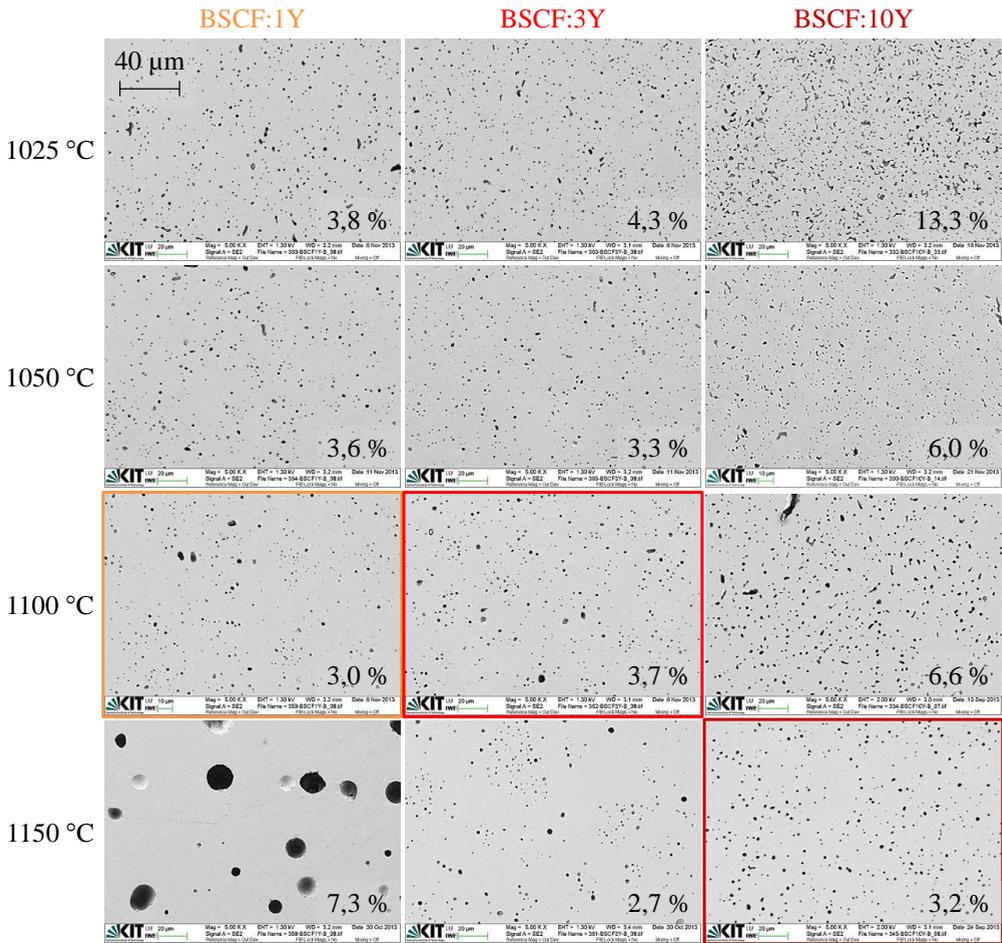
Die geringsten Porositäten von 3,0 %, 2,7 % und 3,2 % konnten bei 1100 °C für BSCF:1Y beziehungsweise bei 1150 °C für BSCF:3Y und BSCF:10Y erreicht werden. Tabelle 4.1 zeigt exemplarisch die Abhängigkeit des Kornwachstums von der Sintertemperatur für BSCF und BSCF:10Y aus [183].

Sintertemperatur	BSCF	BSCF:10Y
1050 °C	~7 µm	-
1070 °C	~5-15 µm	~2-6 µm
1120 °C	~5-30 µm	~3-10 µm
1170 °C	~75-110 µm	~5-30 µm
1220 °C	-	~10-60 µm

**Tab. 4.1:** Das Kornwachstum in Abhängigkeit von der Sintertemperatur von BSCF:10Y im Vergleich zu reinem BSCF [183].

Hier zeigt sich, dass das Kornwachstum bei reinem BSCF mit steigender Sintertemperatur stark ansteigt [87]. Durch den hohen Y-Gehalt wird das Kornwachstum erheblich verringert und die Versinterung stark gehemmt, was sich auch bei der bei 1025 °C gesinterten BSCF:10Y-Probe merklich durch eine 3,5-fache Porosität im Vergleich zur BSCF:1Y-Probe verdeutlicht.

Aus diesem Grund wurden die optimalen Sintertemperaturen auf 1100 °C für BSCF:1Y und BSCF:3Y und auf 1150 °C für BSCF:10Y festgelegt (farblich markiert in Abbildung 4.2). Die resultierenden Porositäten liegen nun bei 3,0 %, 3,7 % sowie 3,2 %, was sehr ähnlich zu reinem BSCF (3,4 %) liegt.



**Abb. 4.2:** REM-Sintermatrix für Y-dotiertes BSCF an polierten Bruchflächen [180]. Die Zahlen rechts unten geben die jeweiligen Porositäten an (siehe hierzu auch Kapitel 3.2). Die gewählten optimalen Sintertemperaturen der jeweiligen Dotierkonzentrationen sind farblich eingerahmt.

Tabelle 4.2 gibt eine Übersicht der Korngrößen und Porositäten der unterschiedlichen Y-Dotierkonzentrationen im Vergleich zu reinem BSCF bei den optimalen Sintertemperaturen wieder.

	BSCF	BSCF:1Y	BSCF:3Y	BSCF:10Y
Sintertemperatur	1050 °C	1100 °C	1100 °C	1150 °C
Korngröße	~7 µm	~10-20 µm	~10-20 µm	~10-20 µm
Porosität	3,4 %	3,0 %	3,7 %	3,2 %

**Tab. 4.2:** Übersicht der Korngrößen und der Porosität der BSCF:Y Proben im Vergleich zu reinem BSCF bei den als optimal identifizierten Sintertemperaturen.

## BSCF:Ti

Abbildung 4.3 zeigt die REM-Sintermatrix für Ti-dotiertes BSCF an polierten Bruchflächen inklusive der entsprechend ermittelten Porositäten. Die Dotierkonzentration hat im Gegensatz zu den BSCF:Y-Proben einen nicht so starken Einfluss auf die Porosität. Jedoch wird der Sinterprozess durch Zugabe von Ti erheblich gesenkt. Zu sehen ist dies besonders in den bei 1050 °C gesinterten Proben im Vergleich zu reinem BSCF (Abbildung 4.1), welches die optimale Sinter Temperatur bei 1050 °C hat. Die bei BSCF:Ti erreichten Porositäten liegen um den Faktor 2-3 über der von BSCF mit 3,4 %. Auch durch Erhöhung der Sintertemperatur konnte ein so geringer Wert wie bei BSCF nicht erreicht werden. Bei 1125 °C kann jedoch eine minimale Porosität für alle drei Dotierkonzentrationen erzielt werden. Diese liegt bei BSCF:1Ti bei 4,9 %, bei BSCF:3Ti bei 4,6 % und bei BSCF:10Ti bei 4,0 %. Ab einer Temperatur von 1150 °C kommt es bei allen drei Ti-Dotierungen zu Flüssigphasensinterung (s. vorhergehenden Abschnitt). Das Kornwachstum in Abhängigkeit von der Sintertemperatur (ab 1100 °C) ist in Tabelle 4.3 aufgeführt.

Sintertemperatur	BSCF:1Ti	BSCF:3Ti	BSCF:10Ti
1100 °C	~10-15 µm	~10-15 µm	~5-10 µm
1125 °C	~15-20 µm	~15-20 µm	~5-10 µm
1150 °C	~55-75 µm	~50-100 µm	~50-80 µm
1200 °C	-	-	~50-90 µm

**Tab. 4.3:** Das Kornwachstum in Abhängigkeit von der Sintertemperatur der BSCF:Ti-Reihe.

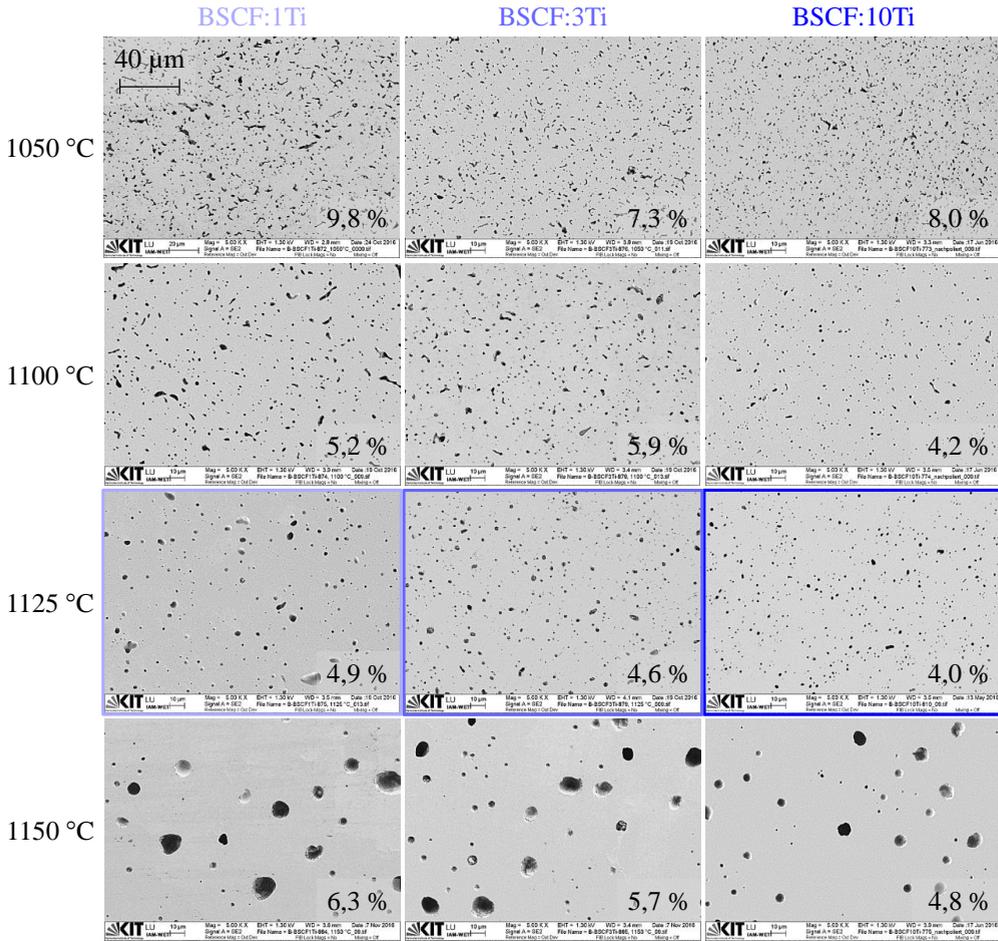
Das Kornwachstum wurde bei geringen Temperaturen (bis 1125 °C) mit hoher Dotierkonzentration von 10 mol% leicht herab gesetzt. Zudem zeigt sich die höchste Dichte bei BSCF:10Ti. Sowohl Korngröße, als auch Porosität liegen hier am nächsten an den BSCF-Werten.

Die optimale Sintertemperatur wurde daher für alle drei Ti-Dotierkonzentrationen auf 1125 °C festgelegt. Tabelle 4.4 fasst die Korngröße und die Porosität für die als optimal identifizierten Sintertemperaturen im Vergleich zu BSCF zusammen.

	BSCF	BSCF:1Ti	BSCF:3Ti	BSCF:10Ti
Sintertemperatur	1050 °C	1125 °C	1125 °C	1125 °C
Korngröße	~7 µm	~15-20 µm	~15-20 µm	~5-10 µm
Porosität	3,4 %	4,9 %	4,6 %	4,0 %

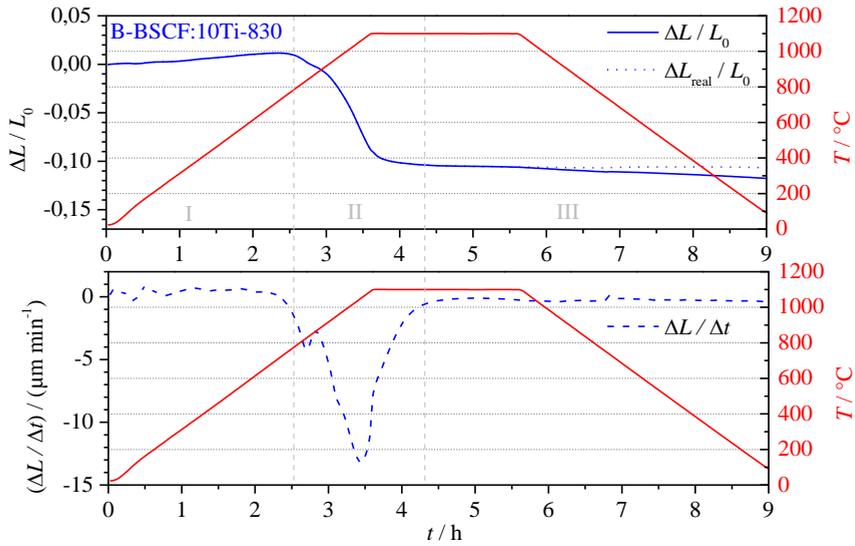
**Tab. 4.4:** Übersicht der Korngrößen und der Porosität der BSCF:Ti Proben im Vergleich zu reinem BSCF bei den als optimal identifizierten Sintertemperaturen.

Wie schon die REM-Aufnahmen zeigen, wirkt Ti sinterhemmend auf das BSCF-System. Durch Dilatometermessungen an zylindrischen Grünkörpern ( $\varnothing = 6$  mm, Höhe = 5 mm) (siehe hierzu auch Kapitel 3.2.2) kann zusätzlich die gewählte Haltezeit überprüft werden. Prinzipiell zeigt sich in Kapitel 3.2.2, Abbildung 3.10, dass eine Haltezeit von 2 h bei einer Sintertemperatur von 1050°C ausreichend für reines BSCF ist, da die Dauer des Schwindungsstadiums (Bereich II) ca. 75 min betrug. Abbildung 4.4 zeigt die Dilatometermessung einer BSCF:10Ti-Probe.



**Abb. 4.3:** REM-Sintermatrix für Ti-dotiertes BSCF an polierten Bruchflächen. Die Zahlen rechts unten geben die jeweiligen Porositäten an. Die gewählten optimalen Sintertemperaturen der jeweiligen Dotierkonzentrationen sind farblich eingrahmt.

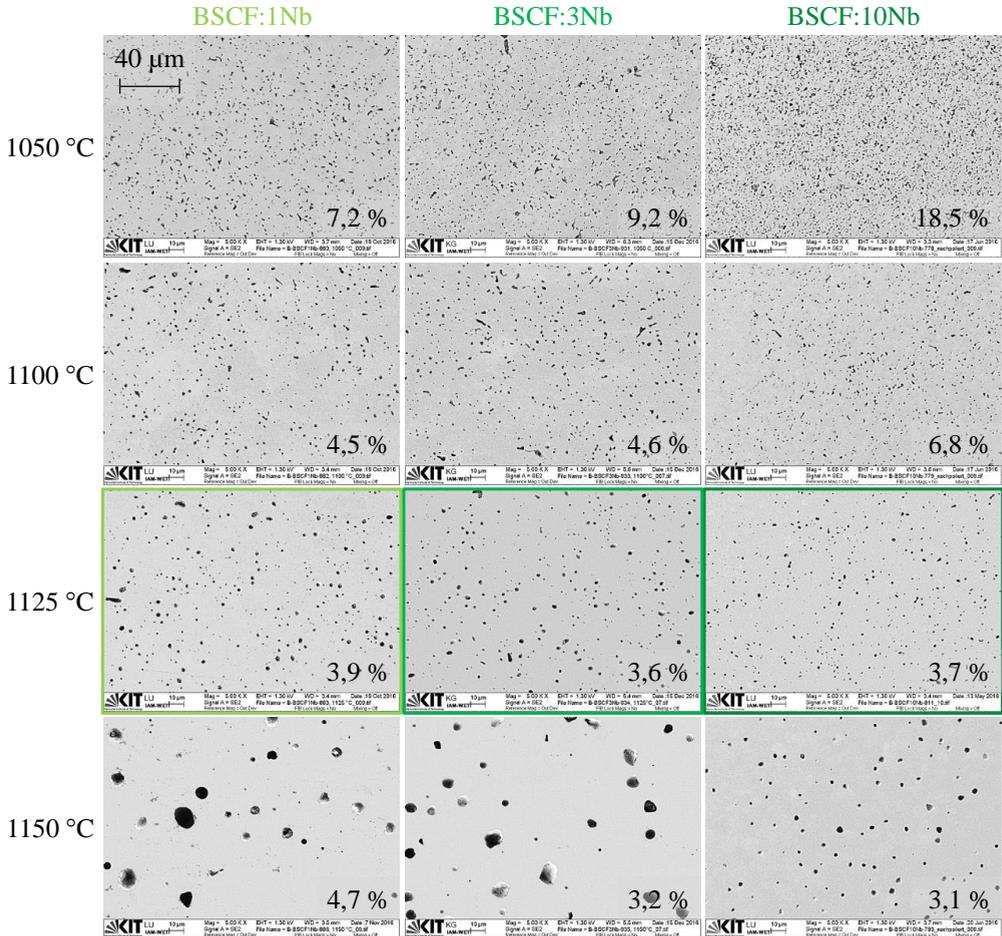
Obwohl bei dieser Analyse  $T_{\max} = 1100 \text{ °C}$  gesetzt wurde, zeigt sich trotz der etwas geringeren Sinteremperatur, dass der Sinterschwund bei etwa  $800 \text{ °C}$  beginnt und nach ca. 100 min abgeschlossen ist. Demnach ist noch vor Ende der gewählten Haltezeit von 2 h der Sintervorgang komplett abgeschlossen. Die Triebkräfte des Sintervorgangs sind aufgebraucht und gehen in einen stationären Längenzustand über [184], unter Berücksichtigung des thermischen Ausdehnungskoeffizienten (Bestimmung des thermischen Ausdehnungskoeffizienten für BSCF:10Ti in Kapitel 4.2). Die Längenänderungsrate ist bei BSCF mit ca.  $35 \text{ µm/min}$  mehr als 2,5-mal so hoch, wie die von BSCF:10Ti mit  $13 \text{ µm/min}$ , was die sinterhemmende Eigenschaft von Ti unterstreicht. Im Endstadium des Sinterprozesses (Bereich III) kann kaum mehr eine Längenänderung beobachtet werden. Hier findet nur noch hauptsächlich das Kornwachstum statt.



**Abb. 4.4:** Dilatometermessung zur Bestimmung der Sinteraktivität an BSCF:10Ti. Oben: Längenänderung, die gestrichelte Linie zeigt den realen Verlauf der Längenänderung abzüglich der thermischen Ausdehnung an. Unten: Längenänderungsrate. In rot jeweils das abgefahrte Temperaturprofil (5 K/min,  $T_{max} = 1100$  °C). Nach ca. 100 min ist der Sintervorgang komplett abgeschlossen.

## BSCF:Nb

Die REM-Sintermatrix der Nb-dotierten BSCF-Proben ist in Abbildung 4.5 für einen Temperaturbereich von 1050...1150 °C dargestellt.



**Abb. 4.5:** REM-Sintermatrix für Nb-dotiertes BSCF an polierten Bruchflächen. Die Zahlen rechts unten geben die jeweiligen Porositäten an. Die gewählten optimalen Sintertemperaturen der jeweiligen Dotierkonzentrationen sind farblich eingerahmt.

Bei Temperaturen unterhalb von 1125 °C wird der Einfluss der Dotierkonzentration auf die Porosität sichtbar. Je höher der Nb-Anteil im Material, desto größer ist die Porosität. Auch hier wirkt die Dotierung sinterhemmend auf das BSCF-System. Bei 1125 °C zeigen alle Keramiken eine ähnliche Porosität, woraufhin diese als optimale Sintertemperatur identifiziert wurde. Oberhalb dieser Temperatur kommt es bei geringer Dotierkonzentration zur Flüssigphasenbildung. Das Kornwachstum wird durch eine erhöhte Nb-Konzentration stark gehemmt. So konnte

ausschließlich mit BSCF:10Nb eine vergleichbare Korngröße im Vergleich zu BSCF erzielt werden (siehe hierzu Tabelle 4.6).

Tabelle 4.5 fasst den Einfluss der Nb-Dotierkonzentration auf das Kornwachstum in Abhängigkeit der Sintertemperatur zusammen.

Sintertemperatur	BSCF:1Nb	BSCF:3Nb	BSCF:10Nb
1100 °C	~10-15 $\mu\text{m}$	~8-13 $\mu\text{m}$	~1-3 $\mu\text{m}$
1125 °C	~15-20 $\mu\text{m}$	~12-17 $\mu\text{m}$	~3-6 $\mu\text{m}$
1150 °C	~50-80 $\mu\text{m}$	~10-50 $\mu\text{m}$	~5-15 $\mu\text{m}$
1200 °C	-	-	~10-30 $\mu\text{m}$

**Tab. 4.5:** Das Kornwachstum in Abhängigkeit von der Sintertemperatur der BSCF:Nb-Reihe.

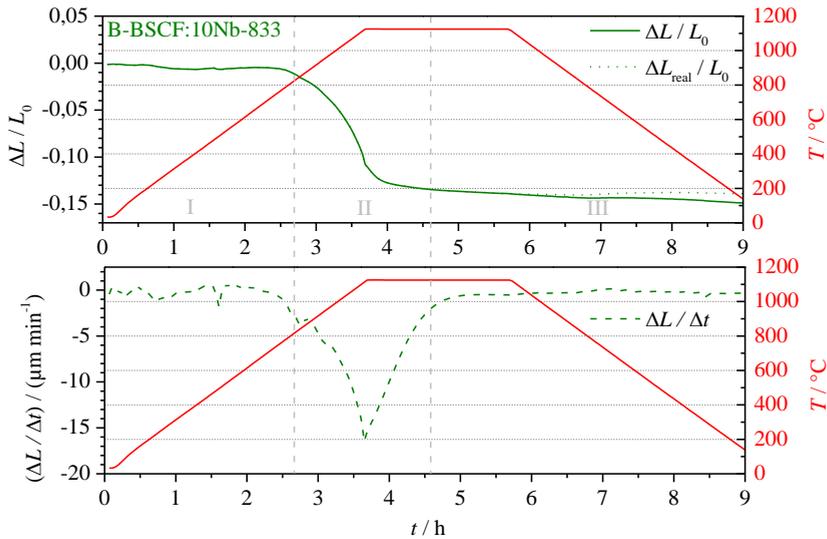
	BSCF	BSCF:1Nb	BSCF:3Nb	BSCF:10Nb
Sintertemperatur	1050 °C	1125 °C	1125 °C	1125 °C
Korngröße	~7 $\mu\text{m}$	~15-20 $\mu\text{m}$	~12-17 $\mu\text{m}$	~3-6 $\mu\text{m}$
Porosität	3,4 %	3,9 %	3,6 %	3,7 %

**Tab. 4.6:** Übersicht der Korngrößen und der Porosität der BSCF:Nb Proben im Vergleich zu reinem BSCF bei den als optimal identifizierten Sintertemperaturen.

Zudem sollte berücksichtigt werden, dass Nb nicht komplett in das BSCF-Gitter eingebaut werden konnte (Kapitel 3.1.1, Abbildung 3.2) und in BSCF:10Nb eine  $\text{BaNbO}_3$ -Phase identifiziert wurde. Dies steht im Gegensatz zu Fang et al. [112], die bis zu 20 mol% Nb auf den B-Platz einbauen konnten. Ein möglicher Grund hierfür könnte die generell verkürzte Kalzinierzeit und die geringere Kalzinier Temperatur im 2. Kalzinierschritt (Kapitel 3.1.1, Tabelle 3.1) sein.

Abbildung 4.6 zeigt die Dilatometermessung eines zylindrischen BSCF:10Nb-Grünkörpers ( $\varnothing = 6 \text{ mm}$ , Höhe = 5 mm). Bei dieser Analyse wurde die Sintertemperatur  $T_{\text{max}} = 1125 \text{ °C}$  gewählt und die Haltezeit von 2 h beibehalten. Auch hier beginnt der Sinterschrumpf bei ca. 800 °C. Die Dauer der Versinterung von ca. 115 min ist bei BSCF:10Nb wesentlich höher als bei reinem BSCF mit 75 min. Die Haltezeit von 2 h ist aber immer noch ausreichend. Auch hier zeigt sich eine sinterhemmende Wirkung auf das BSCF-System durch Zugabe der Nb-Dotierung.

Die optimalen Sintertemperaturen jeder einzelnen Zusammensetzung sind in Kapitel 3.1.2 in Tabelle 3.3 zusammengefasst.



**Abb. 4.6:** Dilatometermessung zur Bestimmung der Sinteraktivität an BSCF:10Nb. Oben: Längenänderung, die gestrichelte Linie zeigt den realen Verlauf der Längenänderung abzüglich der thermischen Ausdehnung an. Unten: Längenänderungsrate. In rot jeweils das abgefahrte Temperaturprofil (5 K/min,  $T_{\max} = 1125 \text{ }^\circ\text{C}$ ). Nach ca. 115 min ist der Sintervorgang komplett abgeschlossen.

## 4.2 Gitterkonstanten und Ausdehnungskoeffizienten von dotiertem BSCF

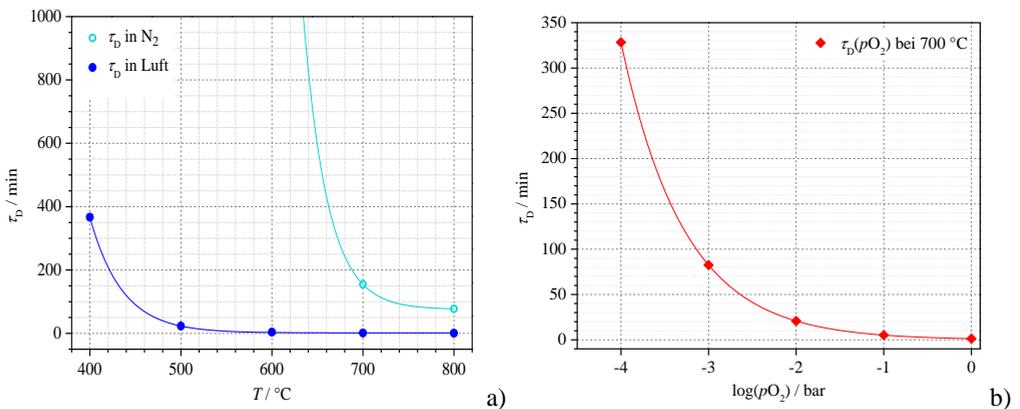
Bei der Bestimmung der Gitterkonstanten muss auf eine ausreichend lange Äquilibrierungszeit bei den entsprechenden Temperaturen und Sauerstoffpartialdrücken geachtet werden, da die Diffusion im Festkörper in reduzierender Atmosphäre weitaus langsamer von statten geht als in Luft [174]. Mit empirischen Werten für Diffusionskonstanten  $D^\delta$  aus der Literatur [174] und der entsprechenden Probendicke  $d$  können so mit folgender Formel:

$$\tau_D \approx 0,22 \cdot \frac{d^2}{D^\delta} \quad (4.1)$$

die Diffusionszeitkonstanten  $\tau_D$  berechnet werden [185;186].

Wie in Abbildung 4.7 gezeigt, steigt  $\tau_D$  bei niedrigeren Temperaturen und bei geringen Sauerstoffpartialdrücken quasi exponentiell an. Die nach diesen Berechnungen gewählten Diffusionszeitkonstanten sind in Kapitel 3.2.4.1, Tabelle 3.5 ( $\tau_D(T)$ ) und 3.6 ( $\tau_D(pO_2)$ ) explizit aufgeführt.

Durch Zugabe von Dotierelementen in unterschiedlichen Konzentrationen werden die Gitterparameter des BSCF-Perowskiten zwangsläufig beeinflusst. Je nach Ionenradius und der Valenz des eingebrachten Kations wird nicht nur das Gitter verändert, sondern auch die materialspezifischen chemischen und thermischen Ausdehnungskoeffizienten. Wird bei einer Veränderung des Ionenradius der Perowskit quasi mechanisch geweitet oder verkleinert (sterische Effekte), so kann das Einbringen zusätzlicher Valenzelektronen eine gegenläufige Wirkung auf das Ausdehnungsverhalten des Gitters haben. Je mehr Valenzelektronen in das System eingebracht werden, desto geringer ist die Anzahl an Sauerstoffleerstellen. Somit wird der Sauerstoff im Gitter stärker ionisch gebunden, was ein Zusammenziehen des Gitters mit sich führt. Somit spielen sowohl der Ionenradius als auch der Valenzzustand der gewählten Dotierelemente eine große Rolle bei der Veränderung der Gitterstruktur.



**Abb. 4.7:** Diffusionszeitkonstanten  $\tau_D$  in Luft und in Stickstoff berechnet für eine 1 mm dicke BSCF-Keramik. a) in Abhängigkeit von der Temperatur und b) in Abhängigkeit vom Sauerstoffpartialdruck. Die zur Berechnung benötigten Diffusionskonstanten sind aus [174] entnommen.

Die Gitterkonstanten und Ausdehnungskoeffizienten wurden sowohl an Pulvern als auch exemplarisch an BSCF:Y-Keramiken bestimmt. Die Ergebnisse der keramischen Proben sind in [180] veröffentlicht, die Pulveruntersuchungen werden im Folgenden erläutert. Die Messungen wurden in einem Temperaturbereich von RT ( $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) bis  $900\text{ }^{\circ}\text{C}$  in einer Atmosphäre von synthetischer Luft bis hin zu reinem Stickstoff, was einem Sauerstoffpartialdruckbereich von  $p\text{O}_2 \sim 10^{-5} \dots 0,21$  bar entspricht, durchgeführt. Die Bestimmung der Gitterparameter erfolgte mittels Rietveld-Verfeinerung. Hierbei wird das Spektrum unter Berücksichtigung des Gitters und der Geräteparameter rekonstruiert. Bei Verwendung der Hochtemperaturkammer werden die Analysen mit dem Göbelspiegel durchgeführt. Eine Ausdehnung in z-Richtung, bedingt durch die thermische Ausdehnung des Materials, verfälscht somit nicht die so aufgenommenen Diffraktogramme. Problematisch war hier jedoch, dass das Auswertprogramm TOPAS den Göbelspiegel in seiner Fitroutine nicht berücksichtigt (nur für Bragg-Brentano-Konfiguration ausgelegt). Dies

wirkt sich zwar minimal auf die Gitterkonstanten aus, führt bei der Aufnahme der Diffraktogramme jedoch zu Artefakten in Form von Peakaufspaltungen. Somit war es erforderlich, für die Bestimmung der Gitterkonstanten, vermessen mit dem Göbelspiegel, einen neuen Standard zur Auswertung der Diffraktogramme zu erstellen (siehe Kapitel 3.2.4.2, bzw. [187]).

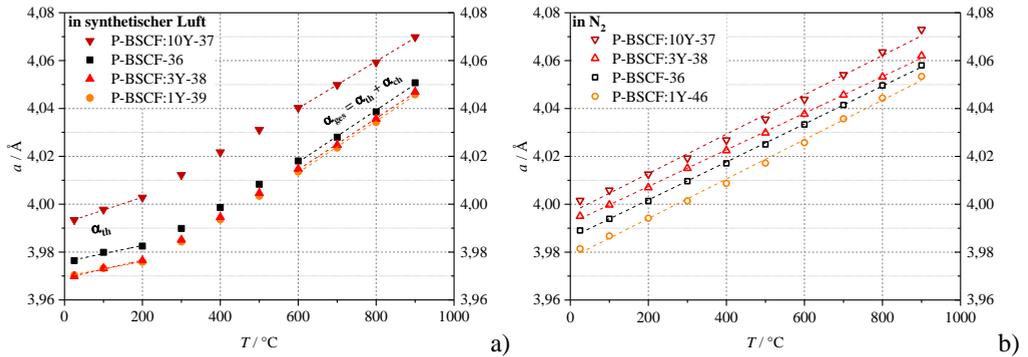
### 4.2.1 Temperaturabhängigkeit in Luft und in N<sub>2</sub>

Da eine Einbringung von größeren monovalenten Kationen Einfluss auf sowohl die Gitterkonstanten als auch thermische und chemische Ausdehnungen haben kann, wurden im Folgenden XRD-Messungen an Pulverproben aller Zusammensetzungen durchgeführt.

Um den jeweiligen Pulvern eine Einstellung des chemischen Gleichgewichts mit der Umgebungsluft bei Temperaturen über 300 °C zu ermöglichen (wo bereits Sauerstoffaustausch mit der Gasphase stattfinden kann), wurde mit den Messungen zunächst bei der höchsten Temperatur von 900 °C nach einer Haltezeit von 10 min begonnen. Nach jeder Messung wurde die Temperatur um 100 °C verringert und eine weitere Haltezeit bei der neuen Temperatur abgewartet. Diese Haltezeiten wurden festgelegt auf 10 min (800 °C), 30 min (700 °C), 2 h (600 °C, 500 °C und 400 °C) innerhalb derer – unter Berücksichtigung von Oberflächenaustausch- und Diffusionskoeffizienten für BSCF – eine chemische Gleichgewichtseinstellung innerhalb der Oberflächenregion, die zu den Röntgenreflexionen beiträgt (für reines BSCF ca. 7 µm, berechnet mit der Software Absorb DX von Bruker, siehe hierzu Kapitel 3.2.4.3) sichergestellt werden kann. Die Haltezeiten bei Temperaturen von 300 °C und darunter wurden auf 10 min festgelegt, da hier keinerlei Sauerstoffaustausch zwischen Probe und Gasphase mehr stattfinden kann und somit nur das thermische Gleichgewicht sichergestellt werden muss.

### BSCF:Y

Abb. 4.8 zeigt die extrahierten Gitterkonstanten für alle Y-Konzentrationen in synthetischer Luft (links) und reinem Stickstoff (rechts). In beiden Gasatmosphären kann festgestellt werden, dass BSCF:10Y eine um ca. 0,5 % größere Gitterkonstante aufweist als reines BSCF. Bei den anderen Konzentrationen zeigt sich, dass die Werte für 1 mol% und 3 mol% Yttriumgehalt leicht unterhalb dem von reinem BSCF liegen. Dies könnte durch frühere Resultate [105;106] erklärt werden, die eine gewisse Menge der Yttriumdotierung auf dem A-Platz des Gitters nachweisen konnten (durchgeführt an nominell identischen IAM-WET-Proben). Das A/B-Verhältnis war dabei etwa 50/50 in BSCF:1Y und BSCF:3Y, nahm aber ab auf 25/75 in BSCF:10Y. Da Y einen kleineren Ionenradius aufweist als Ba und Sr, aber einen größeren im Vergleich zu Co und Fe, kann dies – zusammen mit dem Einfluss der Dotierung auf die Sauerstoffleerstellenkonzentration im System – eine Erklärung für das festgestellte Verhalten sein.



**Abb. 4.8:** Gitterparameter der unterschiedlichen P-BSCF:Y-Zusammensetzungen. Gefüllte Symbole in a) zeigen die ermittelten Daten vermessen in synthetischer Luft, die offenen Symbole in b) vermessen in N<sub>2</sub>. Die gestrichelten Linien in a) geben den linearen Fit zur Bestimmung der Ausdehnungskoeffizienten im niedrigen (RT...200 °C), sowie im hohen (600...900 °C) Temperaturbereich in synthetischer Luft an, in b) über den gesamten Temperaturbereich.

Bei den Messungen in synthetischer Luft wurden lineare Fits in den Temperaturbereichen von 25 °C bis 200 °C und von 600 °C bis 900 °C durchgeführt, um die Ausdehnungskoeffizienten zu bestimmen. Während diese im niedrigen Temperaturbereich nahezu ausschließlich die thermische Ausdehnung beinhalten ( $\alpha_{th}$ ), kommt im höheren Temperaturbereich ein Beitrag der chemischen Ausdehnung ( $\alpha_{ch}$ ) aufgrund des sich ändernden Sauerstoffgehalts im Gitter zur Gesamtausdehnung ( $\alpha_{ges}$ ) hinzu. In reinem N<sub>2</sub> wurde der Fit über den gesamten Temperaturbereich durchgeführt.

In reiner Stickstoffatmosphäre sind die Gitterkonstanten für alle Zusammensetzungen größer als in synthetischer Luft, da die sich einstellende niedrigere Sauerstoffkonzentration im Gitter die ionischen Bindungskräfte reduziert. Für niedrige und hohe Temperaturen ist keine Änderung des Ausdehnungsverhaltens erkennbar. Dies liegt darin begründet, dass die Messungen wie o. a. von der höchsten zur niedrigsten Temperatur durchgeführt wurden. Die Sauerstoffleerstellenkonzentration im Gitter ist bei der Starttemperatur am höchsten und eine Verringerung der Messtemperatur kann nicht zu einem Anstieg des Sauerstoffgehalts führen, da im Stickstoffspülgas der notwendige Sauerstoff nicht vorhanden ist. Effektiv ist damit das chemische Gleichgewicht von 900 °C im Gitter eingefroren und es kann lediglich thermische Ausdehnung stattfinden. Diese Tatsache spiegelt sich in den größeren thermischen Ausdehnungskoeffizienten für alle Y-Konzentrationen in dieser Atmosphäre wider im direkten Vergleich mit den rein thermischen Ausdehnungskoeffizienten der Proben bei niedrigen Temperaturen in synthetischer Luft, da in den Stickstoffmessungen die höhere Sauerstoffleerstellenkonzentration für geringere ionische Bindungskräfte verantwortlich ist und somit die thermischen Ausdehnungskoeffizienten größer ausfallen.

Alle Werte wurden berechnet auf der Basis des Gitterkonstantenwertes  $a_0$  bei 25 °C und sind in Tab. 4.7 angegeben.

<b>In synth. Luft</b>	P-BSCF-36	P-BSCF:1Y-39 P-BSCF:1Y-46	P-BSCF:3Y-38	P-BSCF:10Y-37
$a_0 / \text{Å}$	3,976	3,970	3,970	3,993
$\alpha_{\text{th}} / 10^{-6} \cdot \text{K}^{-1}$	$8,58 \pm 1,40$	$7,82 \pm 0,87$	$9,44 \pm 0,77$	$13,41 \pm 0,55$
$\alpha_{\text{ch}} / 10^{-6} \cdot \text{K}^{-1}$	$18,73 \pm 1,66$	$19,18 \pm 1,08$	$17,61 \pm 0,93$	$11,16 \pm 0,72$
$\alpha_{\text{ges}} / 10^{-6} \cdot \text{K}^{-1}$	$27,31 \pm 0,90$	$27,00 \pm 0,63$	$27,05 \pm 0,51$	$24,57 \pm 0,47$
<b>In N<sub>2</sub></b>				
$a_0 / \text{Å}$	3,989	3,981	3,995	4,002
$\alpha_{\text{th}} / 10^{-6} \cdot \text{K}^{-1} =$ $\alpha_{\text{ges}} / 10^{-6} \cdot \text{K}^{-1}$	$19,94 \pm 0,16$	$20,69 \pm 0,39$	$19,16 \pm 0,16$	$20,59 \pm 0,59$

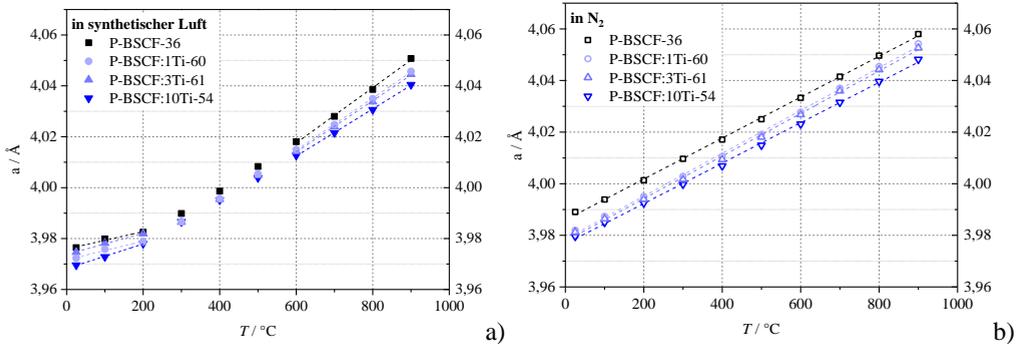
**Tab. 4.7:** Gitterparameter und Ausdehnungskoeffizienten (thermisch, chemisch und gesamt) in synth. Luft und Stickstoff für alle P-BSCF:Y Zusammensetzungen im Vergleich zu undotiertem BSCF-Pulver.

In synthetischer Luft steigt  $\alpha_{\text{th}}$  konstant mit zunehmender Y-Konzentration an, während  $\alpha_{\text{ch}}$  geringer wird. Dies lässt darauf schließen, dass die Änderungen der Sauerstoffleerstellenkonzentration bei hohem Y-Gehalt geringer ausfallen als bei geringer Dotierung. Dadurch könnte auch die mögliche Sauerstofftransportrate durch Membranen aus Y-dotiertem BSCF betroffen sein (siehe hierzu Kapitel 4.4.2.1).

In reiner Stickstoffatmosphäre zeigen sich die Werte für  $\alpha_{\text{th}}$  nahezu unbeeinflusst durch die verschiedenen Y-Gehalte. Die unterschiedlichen Gitterkonstanten könnten auch hier durch die unterschiedlichen Besetzungen der Y-Konzentrationen auf dem A- und B-Platz zurückzuführen sein, da in reiner N<sub>2</sub>-Atmosphäre der Sauerstoffaustausch zum Erliegen kommt und ausschließlich der Ionenradius Auswirkungen auf die Gitterstruktur hat. Die erhöhte A-Platz-Besetzung durch Y ist somit gleichbedeutend mit einer Gitterverkleinerung, da Y<sup>3+</sup> mit 90 pm einen kleineren Ionenradius besitzt als die A-Platz-Kationen. Bei stärkerer Besetzung des B-Platzes durch Y<sup>3+</sup> wird das Gitter aufgeweitet, da Y<sup>3+</sup> einen größeren Ionenradius besitzt als Co<sup>2+,3+</sup> und Fe<sup>3+</sup>.

## BSCF:Ti

In Abbildung 4.9 werden die extrahierten Gitterkonstanten für alle Ti-Konzentrationen in synthetischer Luft (links) und reinem Stickstoff (rechts) aufgezeigt.



**Abb. 4.9:** Gitterparameter der unterschiedlichen P-BSCF:Ti-Zusammensetzungen. Gefüllte Symbole in a) zeigen die ermittelten Daten vermessen in synthetischer Luft, die offenen Symbole in b) vermessen in  $N_2$ . Die gestrichelten Linien in a) geben den linearen Fit zur Bestimmung der Ausdehnungskoeffizienten im niedrigen ( $RT \dots 200 \text{ }^\circ\text{C}$ ), sowie im hohen ( $600 \dots 900 \text{ }^\circ\text{C}$ ) Temperaturbereich in synthetischer Luft an, in b) über den gesamten Temperaturbereich.

Analog zu BSCF:Y sind die Gitterkonstanten in  $N_2$  höher als in synth. Luft. Die gestrichelten Linien geben die Fitbereiche für die Bestimmung der Ausdehnungskoeffizienten an.

Bei den Ti-dotierten BSCF Pulvern verringert sich die Gitterkonstante in beiden Atmosphären mit zunehmender Ti-Konzentration. In synth. Luft kann dies zum einen mit einem kleineren Ionenradius, zum anderen mit einer höheren Valenz des Titans und einer daraus resultierenden Sauerstoffleerstellenvernichtung eingegangen, was ein Zusammenziehen des Gitters mit sich führt. Aus Tabelle 2.1, Kapitel 2 sind die unterschiedlichen Valenzzustände mit den entsprechenden Ionenradien zu entnehmen. Aufgrund dieser Messergebnisse scheint das multivalente Ti somit ausschließlich Valenzzustände von  $3+$  ( $r_{\text{Ion}} = 67 \text{ pm}$ ) bzw.  $4+$  ( $r_{\text{Ion}} = 61 \text{ pm}$ ) anzunehmen. Aufgrund dieser geringen Ionenradien ist eine kombinierte A/B-Platz Belegung hier unwahrscheinlich. In reinem Stickstoff wirkt sich ausschließlich, wie schon bei BSCF:Y beschrieben, der Ionenradius auf die Gitterkonstanten aus, was die vorangehende Hypothese unterstützt.

Alle Ausdehnungskoeffizienten wurden berechnet auf der Basis des Gitterkonstantenwertes  $a_0$  bei  $25 \text{ }^\circ\text{C}$  und sind in Tab. 4.8 angegeben.

In synth. Luft	P-BSCF-36	P-BSCF:1Ti-60	P-BSCF:3Ti-61	P-BSCF:10Ti-54
$a_0 / \text{Å}$	3,976	3,972	3,975	3,970
$\alpha_{\text{th}} / 10^{-6} \cdot \text{K}^{-1}$	$8,58 \pm 1,40$	$9,24 \pm 1,18$	$10,45 \pm 0,72$	$12,18 \pm 0,61$
$\alpha_{\text{ch}} / 10^{-6} \cdot \text{K}^{-1}$	$18,73 \pm 1,66$	$16,53 \pm 1,24$	$14,90 \pm 1,01$	$11,15 \pm 0,73$
$\alpha_{\text{ges}} / 10^{-6} \cdot \text{K}^{-1}$	$27,31 \pm 0,90$	$25,77 \pm 0,37$	$25,35 \pm 0,71$	$23,33 \pm 0,41$
In N <sub>2</sub>				
$a_0 / \text{Å}$	3,989	3,982	3,981	3,980
$\alpha_{\text{th}} / 10^{-6} \cdot \text{K}^{-1} =$ $\alpha_{\text{ges}} / 10^{-6} \cdot \text{K}^{-1}$	$19,94 \pm 0,16$	$20,85 \pm 0,25$	$20,70 \pm 0,26$	$19,72 \pm 0,22$

**Tab. 4.8:** Gitterparameter und Ausdehnungskoeffizienten (thermisch, chemisch und gesamt) in synth. Luft und Stickstoff für alle P-BSCF:Ti Zusammensetzungen im Vergleich zu undotiertem BSCF-Pulver.

Wie schon beim Y-dotierten Materialsystem zeigt sich auch beim Ti-dotierten BSCF eine Zunahme des  $\alpha_{\text{th}}$ , gefolgt von einer Abnahme des  $\alpha_{\text{ch}}$  mit zunehmender Dotierkonzentration. Auch dies lässt auf einen verminderten Sauerstoffaustausch mit der Atmosphäre schließen, was einen negativen Einfluss der Dotierung auf den Sauerstofftransport haben könnte (siehe hierzu auch Kapitel 4.4.2.1). In reiner Stickstoffatmosphäre zeigen sich die Werte für  $\alpha_{\text{th}}$  nahezu unbeeinflusst durch die verschiedenen Ti-Gehalte.

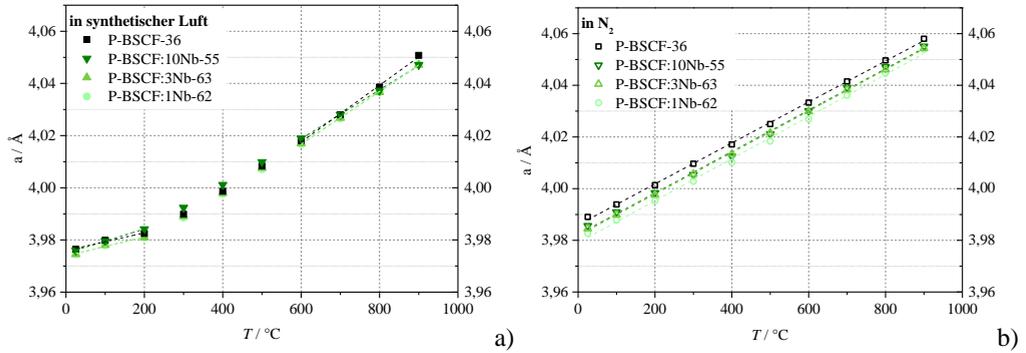
## BSCF:Nb

Abbildung 4.10 zeigt die extrahierten Gitterkonstanten für alle Nb-Konzentrationen in synthetischer Luft (links) und reinem Stickstoff (rechts).

Analog zu BSCF:Y und BSCF:Ti sind die Gitterkonstanten bei BSCF:Nb in N<sub>2</sub> höher als in synthetischer Luft. Die gestrichelten Linien geben die Fitbereiche für die Bestimmung der Ausdehnungskoeffizienten an.

Bei den mit monovalentem Nb<sup>5+</sup> dotierten Pulvern zeigt sich in synth. Luft kaum eine Veränderung der Gitterparameter. In N<sub>2</sub> liegen die Gitterkonstanten leicht unterhalb von reinem BSCF, eine Systematik durch die Dotierkonzentration ist nicht zu erkennen. Grund hierfür ist die Löslichkeitsgrenze des Nb. Aus Kapitel 3, Abbildung 3.2 ist bekannt, dass sich beim BSCF:10Nb-Rohpulver eine zusätzliche BaNbO<sub>3</sub>-Phase zeigt. Diese könnte auch zu kleinen Anteilen im 3 mol% Nb-dotierten Materialsystem auftreten, was mittels XRD nicht detektierbar wäre. Anders als in der Literatur berichtet [112], konnte Nb hier nicht vollständig in den Perowskiten eingebaut werden und hat somit kaum Einfluss auf die Gitterparameter. Fang et al. [112] zeigten eine deutliche Gitteraufweitung durch die Zudotierung von Nb und konnten einen kompletten Einbau in den BSCF-Perowskiten bis 20 mol% Nb belegen. Dies könnte möglicherweise durch

unterschiedliche Präparationsschritte bzw. -parameter bei der Herstellung der Pulver begründet sein. In synth. Luft zeigt sich eine geringe Verkleinerung des Gitters, was auf den kleineren Ionenradius des  $\text{Nb}^{5+}$  von  $\sim 64$  pm im Vergleich zu dem B-Platz-dominierenden  $\text{Co}^{2+}$  mit 75 pm (im kubischen Perowskiten) zurückzuführen ist.



**Abb. 4.10:** Gitterparameter der unterschiedlichen P-BSCF:Nb-Zusammensetzungen. Gefüllte Symbole in a) zeigen die ermittelten Daten vermessen in synthetischer Luft, die offenen Symbole in b) vermessen in  $\text{N}_2$ . Die gestrichelten Linien in a) geben den linearen Fit zur Bestimmung der Ausdehnungskoeffizienten im niedrigen ( $RT \dots 200$  °C), sowie im hohen ( $600 \dots 900$  °C) Temperaturbereich in synthetischer Luft an, in b) über den gesamten Temperaturbereich.

Alle Ausdehnungskoeffizienten wurden berechnet auf der Basis des Gitterkonstantenwertes  $a_0$  bei 25 °C und sind in Tab. 4.9 angegeben.

In synth. Luft	P-BSCF-36	P-BSCF:1Nb-62	P-BSCF:3Nb-63	P-BSCF:10Nb-55
$a_0 / \text{Å}$	3,976	3,975	3,975	3,976
$\alpha_{\text{th}} / 10^{-6} \cdot \text{K}^{-1}$	$8,58 \pm 1,40$	$8,94 \pm 1,17$	$9,13 \pm 0,35$	$11,70 \pm 0,14$
$\alpha_{\text{ch}} / 10^{-6} \cdot \text{K}^{-1}$	$18,73 \pm 1,66$	$16,74 \pm 1,24$	$16,08 \pm 0,45$	$11,88 \pm 0,34$
$\alpha_{\text{ges}} / 10^{-6} \cdot \text{K}^{-1}$	$27,31 \pm 0,90$	$25,68 \pm 0,40$	$25,21 \pm 0,28$	$23,58 \pm 0,31$
In $\text{N}_2$				
$a_0 / \text{Å}$	3,989	3,983	3,985	3,986
$\alpha_{\text{th}} / 10^{-6} \cdot \text{K}^{-1} = \alpha_{\text{ges}} / 10^{-6} \cdot \text{K}^{-1}$	$19,94 \pm 0,16$	$20,49 \pm 0,34$	$20,15 \pm 0,10$	$20,18 \pm 0,31$

**Tab. 4.9:** Gitterparameter und Ausdehnungskoeffizienten (thermisch, chemisch und gesamt) in synth. Luft und Stickstoff für alle P-BSCF:Nb Zusammensetzungen im Vergleich zu undotiertem BSCF-Pulver.

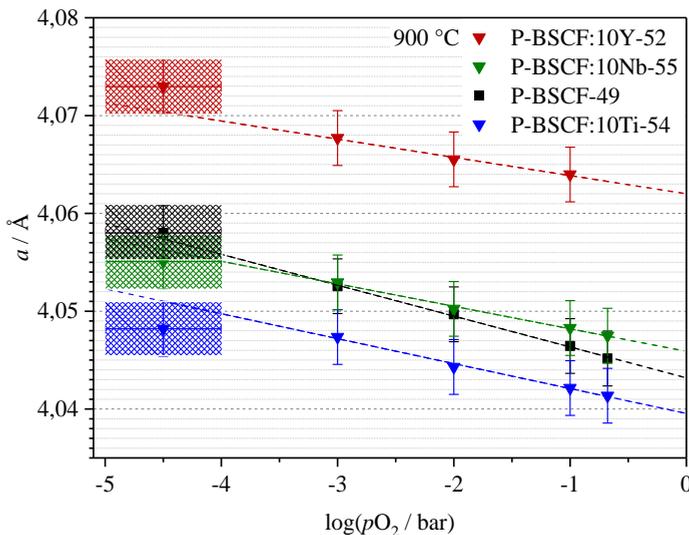
Analog zu dem Y- und Ti-dotierten BSCF zeigt sich auch hier eine Zunahme des  $\alpha_{\text{th}}$ , gefolgt von einer Abnahme des  $\alpha_{\text{ch}}$  mit zunehmender Dotierkonzentration. Der  $\alpha_{\text{ges}}$  fällt jedoch mit Zunahme

der Nb-Konzentration. In  $N_2$  ist  $\alpha_{th}$  nahezu unbeeinflusst durch die verschiedenen Nb-Konzentrationen und stimmt mit den Werten von BSCF:Y und BSCF:Ti überein.

## 4.2.2 Sauerstoffpartialdruckabhängigkeit

Die Sauerstoffpartialdruckabhängigkeit wurde an den mit 10 mol/% dotierten Pulverproben im Vergleich zu reinem BSCF untersucht, aufgrund des bei jenen am stärksten zu erwartenden Einflusses der Dotierkonzentration auf das Materialsystem.

Durch eine Gitterkonstantenbestimmung in niedrigen  $pO_2$ -Bereichen lassen sich Rückschlüsse auf das Sauerstoffein- bzw. -ausbauverhalten ziehen. Je niedriger der  $pO_2$ , desto mehr weitet sich das Gitter auf, da die sich einstellende niedrigere Sauerstoffkonzentration im Gitter die ionischen Bindungskräfte reduziert. Abbildung 4.11 zeigt die Sauerstoffpartialdruckabhängigkeit der Gitterkonstanten bei 900 °C. Die Haltezeiten bei den entsprechenden  $pO_2$ -Bereichen sind aus Tabelle 3.6 aus Kapitel 3.2.4.1 zu entnehmen.



**Abb. 4.11:** Gitterkonstanten der 10 mol% dotierten Pulverproben im Vergleich zu reinem BSCF in Abhängigkeit vom Sauerstoffpartialdruck bei 900 °C. In reinem Stickstoff ist der  $pO_2$  nicht genau definiert und wird hier aus diesem Grunde mit einem schraffierten Bereich gekennzeichnet ( $10^{-5} \dots 10^{-4}$  bar). Die gestrichelten Linien geben die linearen Fits ( $0,21 \dots 10^{-3}$  bar) und die Fortführung dieser bis  $10^{-5}$  bar wieder.

Es zeigt sich ein lineares Ausdehnungsverhalten aller Pulverproben bei 900 °C. Aufgrund der konstanten Temperatur ist die Ausdehnung des Gitters rein auf die Bildung weiterer Sauerstoff-leerstellen zurückzuführen. Bei Temperaturen > 500 °C wird Sauerstoff aus dem Gitter ausge-baut, was durch fehlende Anionen zu einer Verringerung der ionischen Bindungsenergie im Gitter führt. Dies zeigt sich in einem Anstieg der Gitterparameter, hervorgerufen durch eine stei-gende Konzentration an Sauerstoffleerstellen.

Es zeigt sich, dass BSCF die größte Steigung im Gegensatz zu den dotierten Pulvern aufweist. Dies lässt auf eine geringere Bindung von Sauerstoff im Gitter schließen. Das BSCF-Gitter „atmet“ stärker als die dotierten Pulver, gibt somit schneller Sauerstoff ab bzw. nimmt schneller Sauerstoff auf. Die Konzentration an Sauerstoffleerstellen ist, aufgrund der geringsten Steigung, in BSCF:10Y am geringsten.

## 4.3 Stabilitätsuntersuchungen an dotiertem BSCF

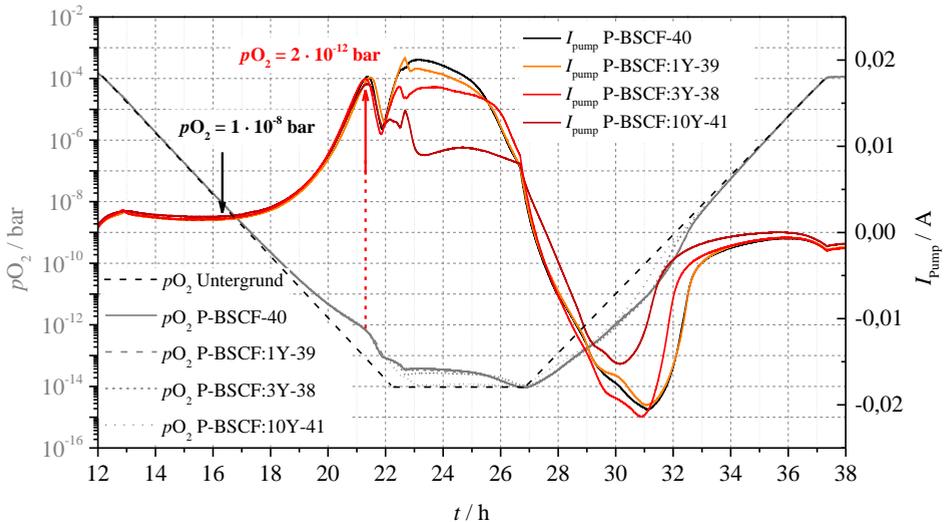
In diesem Kapitel werden die Ergebnisse der Stabilitätsuntersuchungen von dotiertem BSCF im Vergleich zu reinem BSCF dargelegt und diskutiert. Hier wird im Speziellen auf die chemische und thermische Stabilität, sowie auf das Langzeitverhalten der elektrischen Leitfähigkeit und der Sauerstoffpermeation eingegangen.

### 4.3.1 Chemische Stabilität

#### 4.3.1.1 Coulometrische Titration / $pO_2$ -Stabilität

Die Einführung eines fünften Kations in das kubische BSCF-Gitter zur Steigerung der kubischen Phasenstabilität in den relevanten Anwendungsbereichen könnte einen ungewollten Einfluss auf das System bei niedrigen Sauerstoffpartialdrücken mit sich führen, wie etwa eine Änderung in der chemischen Reduktionsstabilität. Aus diesem Grund wurden coulometrische Titrations in der Sauerstoffpumpe an BSCF:Y-Pulvern durchgeführt. Genaueres siehe hierzu Kapitel 3.3.1 oder auch [8]. Diese Messungen ermöglichen eine Bestimmung der Stabilitätsgrenzen von Mischoxiden als  $f(pO_2)$  bis hin zu einem Sauerstoffpartialdruck von  $\sim 10^{-18}$  bar. In früheren Unter-suchungen wurden mit dieser Messmethode die  $pO_2$ -abhängigen Änderungen der Sauerstoffstö-chiometrie für reines BSCF ermittelt [8]. In diesen Untersuchungen wurden sowohl das große Totvolumen der Messapparatur als auch die parasitären Effekte speziell in sehr reduzierenden Bedingungen berücksichtigt, um Messfehler zu vermeiden. Parasitäre Effekte sind hier z.B. der  $pO_2$ -abhängige Beitrag des YSZ-Pumprohres auf den gesamten Pumpstrom oder mögliche

Leckageströme. Um das reale  $pO_2$ -abhängige Verhalten der Pulverproben identifizieren zu können, wird somit vor jeder Messreihe eine Leermessung (ausschließlich Probenhalter ohne Pulverprobe) durchgeführt, um die oben angegebenen Einflüsse identifizieren zu können. Diese Leermessung wird dann von der gemessenen Titrationskurve abgezogen. Der resultierende Verlauf des Pumpstromes liefert somit Informationen zur Identifizierung der  $pO_2$ -Stabilitätsgrenze. Gezeigt wurde dies zuvor an LSCF, PSCF und LSC im Vergleich zu BSCF in [79]. Abbildung 4.12 zeigt die coulometrischen Titrationskurven der verschieden dotierten BSCF:Y-Pulver im Vergleich zu reinem BSCF bei 950 °C ( $dU_{\text{pump}}/dt = 1 \text{ mV/min}$ ) in einem  $pO_2$ -Bereich von  $10^{-4} \dots 10^{-14}$  bar.



**Abb. 4.12:** Vergleich der coulometrischen Titrationskurven der verschieden dotierten BSCF:Y-Pulver zu reinem BSCF [180]. Alle Pulver wurden bei 950 °C von  $10^{-4}$  bar bis hin zu sehr niedrigen Sauerstoffpartialdrücken von  $10^{-14}$  bar mit einer Pumprate  $dU_{\text{pump}}/dt$  von 1 mV/min vermessen. Die farbigen Kurven zeigen den Pumpstrom (rechte Achse), die schwarz gestrichelte Linie gibt den eingestellten  $pO_2$  (Sollwert) wieder. Die grauen Linien zeigen den realen in situ gemessenen  $pO_2$  (Istwert) zur jeweiligen Pulverprobe. Dieser weicht vom Sollwert ab, sobald die Pulverproben verstärkt Sauerstoff aus dem Gitter ausbauen und an die Atmosphäre abgeben.

Durch Messung des Pumpstromes der jeweiligen Pulverprobe konnte eine (im Rahmen der Messgenauigkeit) identische Stabilitätsgrenze zu reinem BSCF ermittelt werden. Ab einem  $pO_2$  von ca.  $10^{-8}$  bar fängt das Pulver an, vermehrt Sauerstoff aus seinem Gitter auszubauen und an die Atmosphäre abzugeben. Der Pumpstrom steigt somit an, um den Sollwert des  $pO_2$  wieder zu erreichen. Der Pumpstrom erreicht sein Maximum bei ca.  $2 \cdot 10^{-12}$  bar für alle untersuchten Pulverproben. Dieser Wert stimmt sehr gut mit der zuvor ermittelten Stabilitätsgrenze von BSCF über-

ein [8]. In diesem  $pO_2$ -Bereich wird so viel Sauerstoff aus der Probe ausgebaut, dass es zu einer Zersetzung des Perowskiten aufgrund der Instabilität des oktaedrischen Sauerstoffsubgitters kommt. Der Pumpstrom bricht nach dem ersten Hauptpeak ein, was einer irreversiblen Dekomposition entspricht, wie am Beispiel des BSCF auch durch Post-Test-XRD-Analysen bestätigt wurde [8]. Abbildung 4.13 zeigt exemplarisch REM-Analysen des BSCF:10Y-Pulvers a) nach Herstellung und b) nach coulometrischer Titration (Messung gezeigt in Abbildung 4.12).



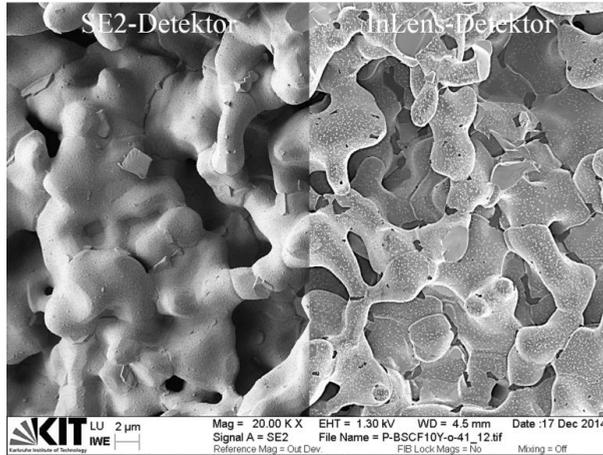
**Abb. 4.13:** REM-Analysen an P-BSCF:10Y-41 vor und nach der coulometrischen Titration (gezeigt in Abbildung 4.12). a) Pulver nach der Herstellung mit einer Partikelgröße von etwa 2 µm, b) Zersetztes Pulver nach coulometrischer Titration bei 950 °C. Es werden deutliche Ausscheidungen an Zweitphasen sichtbar.

Die REM-Analysen zeigen deutlich die Bildung von Fremdphasen. Bei den im InLens-Detektor als helle Punkte sichtbaren Ausscheidungen kann aufgrund von Untersuchungen vom LEM (Abbildung 2.6 bzw. [148]) davon ausgegangen werden, dass es sich um Cobaltoxid ( $Co_3O_4$ ) handelt, was die irreversible Zersetzung der Pulver nahelegt. Bei den ca. 1 µm großen schwarzen Oktaedern handelt es sich um eine Zusammensetzung mit einer höheren elektrischen Leitfähigkeit, da der Kontrast im InLens-Detektor sehr dunkel ist. Eine genaue Phasenidentifikation wurde bei diesen Untersuchungen aufgrund der schwierigen Präparation der Pulver für TEM-Analysen nicht durchgeführt. Eine detaillierte Phasenanalyse bei thermisch behandelten keramischen Proben wird in Kapitel 4.3.2.2 gezeigt.

Aufgrund der hoch gewählten Titrationstemperatur von 950 °C kommt es zu einer leichten Versinterung des Pulvers. Es bilden sich Sinterhalse aus, es kommt zum Wachstum von oktaedrischen Körnern [144], was in Abbildung 4.14 verdeutlicht wird.

Die hohe Titrationstemperatur bietet den Vorteil, dass Fremdphasenbildungen aufgrund der thermischen Bedingungen weitgehend ausgeschlossen werden können (siehe hierzu Kapitel 4.3.2.2), da BSCF unterhalb von 840 °C zur Ausbildung der hexagonalen Phase neigt [15;22]. Die Bestim-

mung der  $pO_2$ -abhängigen Stabilitätsgrenze mittels coulometrischer Titration wurde somit nicht durch die thermischen Messbedingungen verfälscht.



**Abb. 4.14:** REM-Analyse an P-BSCF:10Y-41 nach der coulometrischen Titration bei 950 °C. Das Pulver bildet aufgrund der hohen Temperatur Sinterhölse aus, die 2 µm großen Partikel beginnen sich als Korn auszubilden.

Die coulometrischen Titrations aller Zusammensetzungen zeigen ein identisches Stabilitätsverhalten. Die Absolutwerte der Zersetzungsgrenzen repräsentieren jedoch eine leichte Überbewertung des Stabilitätsbereiches bei dieser Methode, aufgrund der kinetischen Aspekte, wie in [137] diskutiert. Hier wird eine Abschätzung der  $k^{\delta}$ -Werte für BSCF bei  $pO_2 < 10^{-6}$  bar durchgeführt, die eine Äquilibrierungszeit für Pulver mit Partikelgrößen von 2...3 µm von ca. 1 h voraussetzen. Die Zersetzungsgrenze wird somit um ca. eine Dekade bei dieser Messmethode unterschätzt. Jedoch belegen elektrische Langzeitleitfähigkeitsmessungen an keramischen BSCF-Proben, dass die Stabilitätsgrenzen bei diesen sehr geringen Sauerstoffpartialdrücken erreicht werden können [20]. Abbildung 4.15 fasst die  $pO_2$ -abhängigen Stabilitätsbereiche des BSCF-Materialsystems im Vergleich zu Literaturwerten zusammen.

Abschließend konnte gezeigt werden, dass Y-Dotierungen in unterschiedlicher Konzentration keinen messbaren Einfluss auf die  $pO_2$ -abhängige Stabilitätsgrenze von BSCF haben. Die Zersetzungsgrenzen sind ausreichend gering, so dass ein Einsatz für die meisten Anwendungen als Sauerstoffseparationsmembran möglich ist (anwendungsrelevanter Bereich bis mindestens  $10^{-5}$  bar).

Die coulometrische Titration wurde exemplarisch für reines BSCF und mit Y dotiertes BSCF durchgeführt. Die Ti- und die Nb-Dotierungen wurden hier nicht weiter untersucht, da von einer vergleichbaren chemischen Stabilität ausgegangen werden kann.

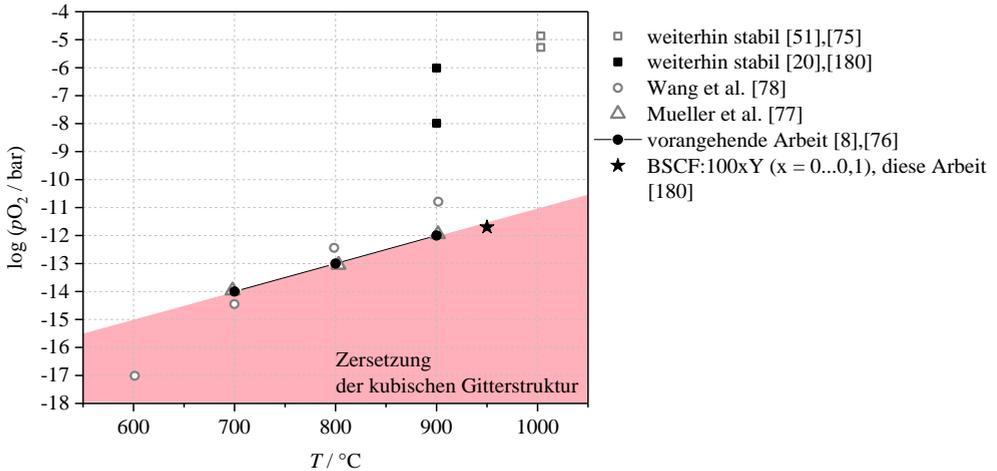


Abb. 4.15:  $pO_2$ -abhängige Stabilitätsgrenze des BSCF-Materialsystems [180]

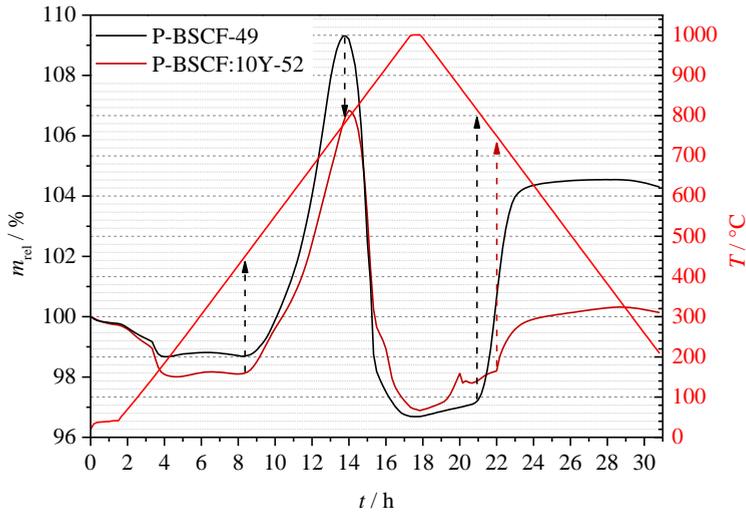
#### 4.3.1.2 $CO_2$ -Stabilität

Die  $CO_2$ -Stabilität von BSCF wurde in etlichen Quellen als unzureichend bewertet [14;52;80;82]. So zeigten Arnold et al. dass eine 72 h Beanspruchung einer BSCF-Membran mit reinem  $CO_2$  die Perowskitstruktur bis zu einer Eindringtiefe von 50  $\mu\text{m}$  komplett zersetzt und dass die Permeation auf 78 % innerhalb der ersten 120 min abnimmt [14]. Yan et al. konnten nachweisen, dass schon kleine Konzentrationen an  $CO_2$  (0,28...3,07 %) sowohl einen negativen Effekt auf die Zellleistung von IT-SOFC haben, als auch die Oberflächenstruktur bei einem Betrieb bei 450  $^\circ\text{C}$  für 24 h (1 %  $CO_2$ ) durch Karbonatbildungen beeinträchtigt wird [52;80].

Bei der BSCF-Pulverpräparation werden die Edukte  $BaCO_3$  und  $SrCO_3$  eingewogen. Das Pulver wird einem Kalzinierschritt bei Temperaturen  $> 900$   $^\circ\text{C}$  unterzogen, damit die Karbonate ( $CO_3$ ) zerfallen und sich die perowskitische Gitterstruktur ausbilden kann. Wird das Material (egal ob in Pulver- oder in keramischer Form) nun wieder einer  $CO_2$ -Konzentration bei einer Temperatur unterhalb von 800...900  $^\circ\text{C}$  [188] ausgesetzt, so bilden sich erneut die oben angegebenen Karbonate. Der Vorgang des Karbonatzerfalls ist somit reversibel, die Perowskitstruktur wird wieder zerstört. Unterhalb welcher Temperaturen sich erneut Karbonate bilden bzw. oberhalb welcher Temperaturen diese zerfallen und inwiefern die Dotierungen Einfluss auf das BSCF-System in Kontakt mit  $CO_2$  nehmen, soll in diesem Kapitel untersucht werden.

In Abbildung 4.16 wird das chemische Potential des  $CO_2$  in Abhängigkeit von der Temperatur dargestellt [188]. Aus diesem Diagramm lässt sich die thermodynamische Stabilität von unterschiedlichen Karbonaten bei einem entsprechenden  $CO_2$ -Partialdruck und der Temperatur ablesen. So zerfällt z.B.  $SrCO_3$  in Luft ab  $T > 720$   $^\circ\text{C}$  zu  $SrO + CO_2$ .

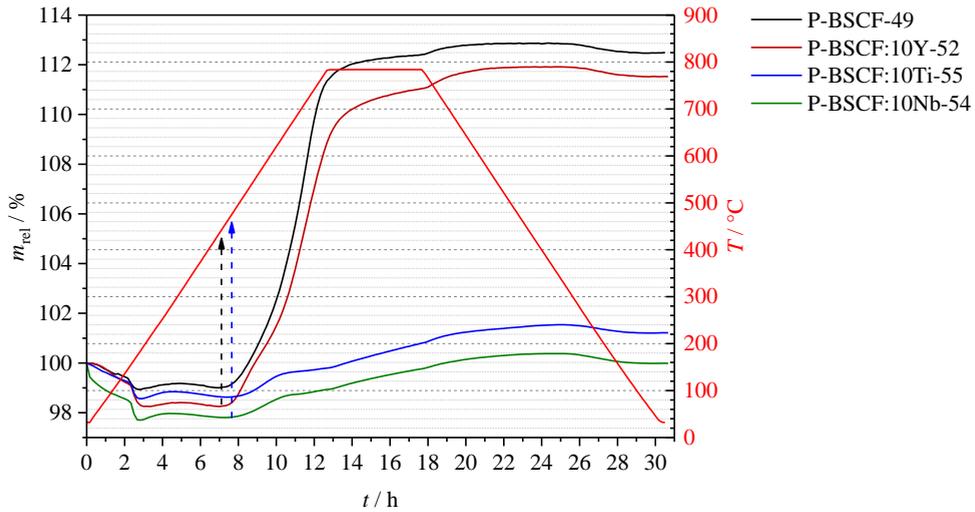




**Abb. 4.17:** Relative Masse von BSCF- und BSCF:10Y Pulvern unter 10 %  $\text{CO}_2$ -haltiger synthetischer Luft in Abhängigkeit von der Temperatur. Die Partikelgröße der Pulver betrug jeweils  $\sim 2 \mu\text{m}$ . Das Temperaturprofil (rot) wurde mit 1 K/min auf 1000 °C gefahren und für 30 min bei dieser Temperatur gehalten.

Die relative Masse wird zu Beginn jeder Messung als 100 % angenommen. Der anfängliche Massenverlust ist auf Restfeuchtigkeit im Pulver zurückzuführen, welche bei ca. 100 °C verdampft. Ab 440 °C ist eine starke Massenzunahme identifizierbar, welche die erhöhte Aufnahme von  $\text{CO}_2$  repräsentiert. Der Höhepunkt für BSCF wird bei ca. 780 °C und für BSCF:10Y bei 820 °C erreicht. Ab diesen Temperaturen zerfallen die Karbonate wieder, was sich in einer Verringerung der relativen Massenänderung zeigt. Bei 1000 °C kommt es zu einer leichten Versinterung der Pulverproben. Beim Abkühlvorgang werden ab ca. 800 °C für BSCF und 740 °C für BSCF:10Y wieder Karbonate gebildet. Dies hält bis zum Ende der thermogravimetrischen Untersuchung an. BSCF und BSCF:10 Y verhalten sich hier sehr ähnlich. Zusammenfassend bilden sich Karbonate in einem Temperaturfenster von 440...800 °C. Bei höheren Temperaturen zerfallen die Karbonate, eine  $\text{CO}_2$ -Schädigung kann hier ausgeschlossen werden.

Um den Einfluss der  $\text{CO}_2$ -haltigen Atmosphäre auf die unterschiedlichen Dotierungen zu identifizieren, wurde eine thermogravimetrische Analyse auch an BSCF:10Ti- und BSCF:10Nb-Pulverproben durchgeführt. Hier wurde die Maximaltemperatur mit 780 °C bewusst leicht unterhalb der Zerfallsgrenze der Karbonate ( $> 800 \text{ °C}$ ) festgesetzt, um einen möglichen Einfluss der Dotierung auf die Karbonatbildung zu verifizieren. Abbildung 4.18 zeigt die relative Massenänderung in Abhängigkeit von der Temperatur aller 10 mol% dotierten Pulver im Vergleich zu reinem BSCF.



**Abb. 4.18:** Relative Masse an BSCF-, BSCF:10Y-, BSCF:10Ti- und BSCF:10Nb-Pulverproben unter 10 % CO<sub>2</sub>-haltiger synthetischer Luft in Abhängigkeit von der Temperatur. Das abgefahrte Temperaturprofil (rot) wurde mit 1 K/min auf 780 °C gefahren und für 5 h bei dieser Temperatur gehalten.

Wie schon in Abbildung 4.17 zu sehen, fängt die Karbonatbildung bei BSCF und BSCF:10Y bei 440 °C an. Bei der erreichten Endtemperatur nimmt das Gitter weiterhin kontinuierlich CO<sub>2</sub> auf, die Reaktionsgeschwindigkeit nimmt jedoch stark ab. Bei BSCF:10Ti und BSCF:10Nb beginnt die Massenänderung etwas später bei einer Temperatur von ca. 480 °C. Die Karbonatbildung fällt hier jedoch wesentlich geringer aus. Ähnliches konnte auch in [130] für BSCF:5Ti und BSCF:10Ti im Vergleich zu reinem BSCF identifiziert werden. Hier war der Unterschied des Massenzuwachses von BSCF und dem Ti-dotiertem Material wesentlich geringer als in der hier veröffentlichten Analyse. Grund hierfür könnte zum einen das unterschiedlich gefahrene Temperaturprofil sein. In [130] wurde mit einer Heizrate von 10 K/min auf 600 °C gefahren, 3 h gehalten. Zum anderen wurden die Analysen in reinem CO<sub>2</sub> durchgeführt, was selbstverständlich einen erheblicheren Einfluss auf die Karbonatbildung ausübt. Auch für BSCF:Nb findet sich in [113] ein ähnlich unterdrücktes Verhalten wie in Abbildung 4.18. Bei diesem Vergleich sollte aber beachtet werden, dass in [113] nur der Eisenplatz mit Nb substituiert wurde. Zusammenfassend zeigt sich eine wesentlich geringere Aufnahme von CO<sub>2</sub> bei BSCF:10Ti und BSCF:10Nb im Vergleich zu reinem und Y-dotiertem BSCF.

#### 4.3.1.2.2 XRD-Analysen

Mit Hilfe der thermogravimetrischen Messungen aus dem vorherigen Kapitel (4.3.1.2.1) konnte die obere Temperaturgrenze zur Bildung von Karbonaten bestimmt werden. Zur genaueren Phasenanalyse wurden in diesem Kapitel XRD-Untersuchungen sowohl in situ als auch bei RT durchgeführt. Für diese Analysen wurden zwei Temperaturbereiche gewählt: zum einen bei 800 °C, um möglichst direkt an der Zerfallsgrenze zu messen, zum anderen bei 750 °C, wo eine Karbonatbildung gewährleistet werden kann. Beide Messverfahren wurden mit 10 % CO<sub>2</sub> in synth. Luft durchgeführt. Auch bei den anschließenden RT-Analysen wurde die CO<sub>2</sub>-Beaufschlagung konstant beibehalten. Alle hier veröffentlichten Diffraktogramme wurden identisch aufgenommen, die zur Herstellung der keramischen Proben verwendeten Pulver wiesen eine identische Partikelgröße von ~2 µm auf.

In Abbildung 4.19 sind die unterschiedlichen Diffraktogramme der keramischen BSCF-Proben dargestellt.

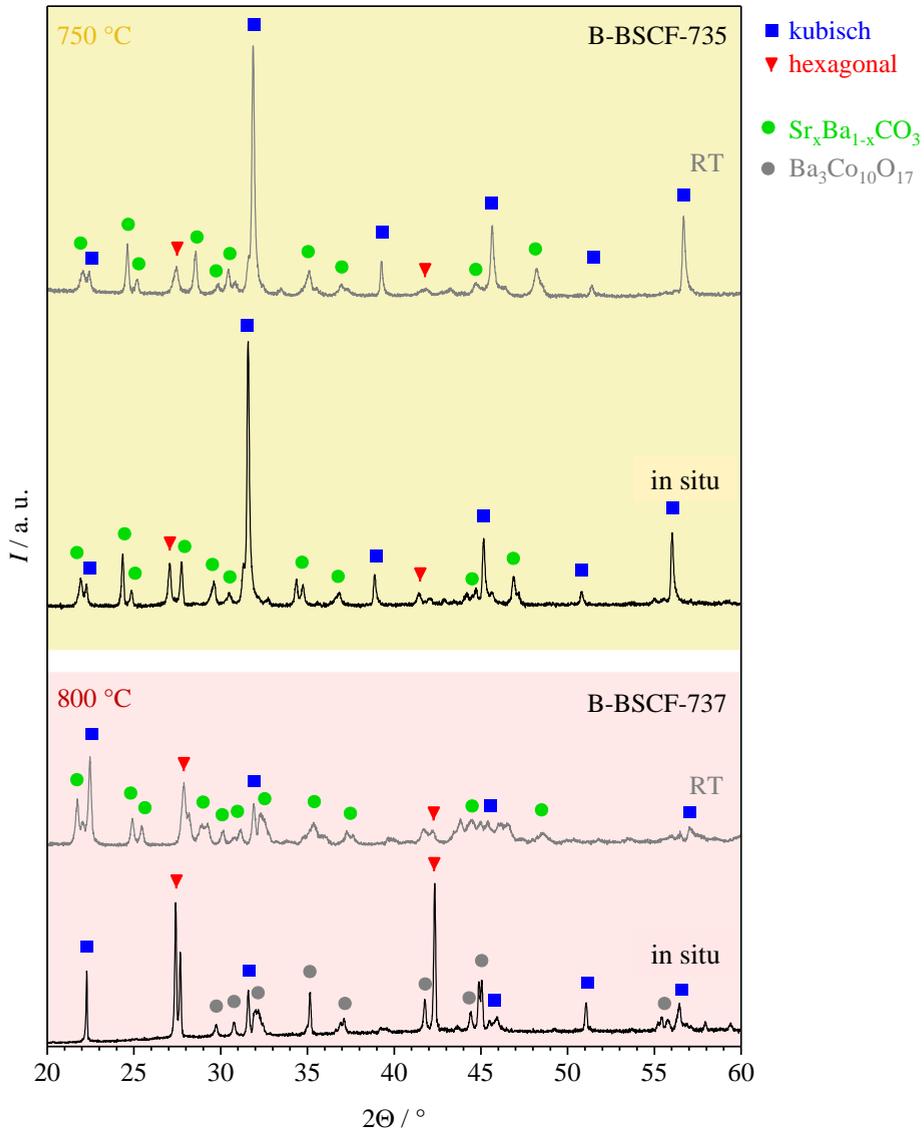
Bei 750 °C (gelber Bereich) zeigen sich keine großen Unterschiede zwischen in-situ- und RT-Messung. Dies bestätigt eine korrekt gewählte Temperatur, um eine Karbonatbildung zu gewährleisten. Hier zeigt sich die Bildung von Ba<sub>x</sub>Sr<sub>1-x</sub>CO<sub>3</sub> unbekannter Stöchiometrie, welche sich durch den charakteristischen Doppelpeak bei ca. 25° auszeichnet. Der kubische Restperowskit bleibt aufgrund der geringen Ausbildung der hex. Phase stärker erhalten als bei 800 °C. Dies ist auf die langsamere Bildungskinetik der hex. Phase bei 750 °C zurückzuführen.

Die Messung bei 800 °C (roter Bereich) zeigt deutliche Unterschiede im Spektrum der in-situ- zur RT-Messung. Die Ausbildung der hex. Phase dominiert bei der in-situ-Messung nahe der Zerfallsgrenze. Dies kann durch die zusätzliche Bereitstellung von Sauerstoff durch das CO<sub>2</sub> begründet werden. Dadurch steigt der  $pO_2$  und es kann mehr O<sup>2-</sup> im Gitter gebunden werden. Aufgrund der Elektroneutralität erhöht sich die Co-Valenz auf Co<sup>3+</sup>. Dies wiederum führt zur Ausbildung der hex. Phase. Beim Durchfahren des Temperaturbereiches < 800 °C kommt es dann zur Karbonatbildung. Der kubische Restperowskit ist sowohl bei, als auch nach der in-situ-Messung bei RT komplett zersetzt.

Bei der in situ Analyse bei 800 °C bildet sich Ba<sub>3</sub>Co<sub>10</sub>O<sub>17</sub> aus [190]. Unterhalb dieser Temperatur, bei 750 °C in situ und den bei RT durchgeführten Messungen, kommt es zur Bildung der Sr<sub>x</sub>Ba<sub>1-x</sub>CO<sub>3</sub>, zu erkennen an dem charakteristischen Doppelpeak bei ~25°.

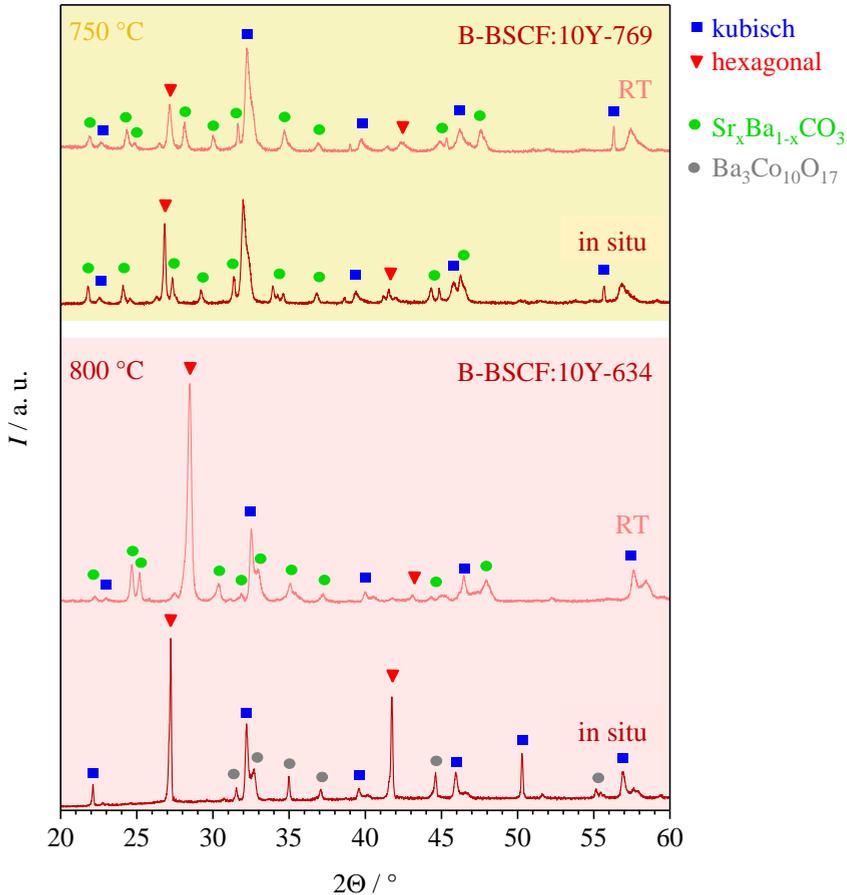
In Abbildung 4.20 sind die Diffraktogramme der in situ und der anschließenden XRD-Analyse bei RT von keramischen BSCF:10Y-Proben bei 800 °C im Vergleich zu 750 °C dargestellt.

BSCF:10Y zeigt im Vergleich zu undotiertem BSCF keine Verbesserung der CO<sub>2</sub>-Stabilität. Auch hier zeigt sich die starke Ausbildung der hex. Phase bei 800 °C und 750 °C, der kubische Restperowskit ist auch hier komplett zersetzt.



**Abb. 4.19:** In situ und anschließende XRD-Analyse bei RT von keramischen BSCF Proben bei 800 °C im Vergleich zu 750 °C. Die Messungen wurden 35 h bei 800 °C bzw. 750 °C in 10% CO<sub>2</sub>-haltiger synth. Luft durchgeführt. Die RT-Messung wurde nach der Temperaturbehandlung durchgeführt.

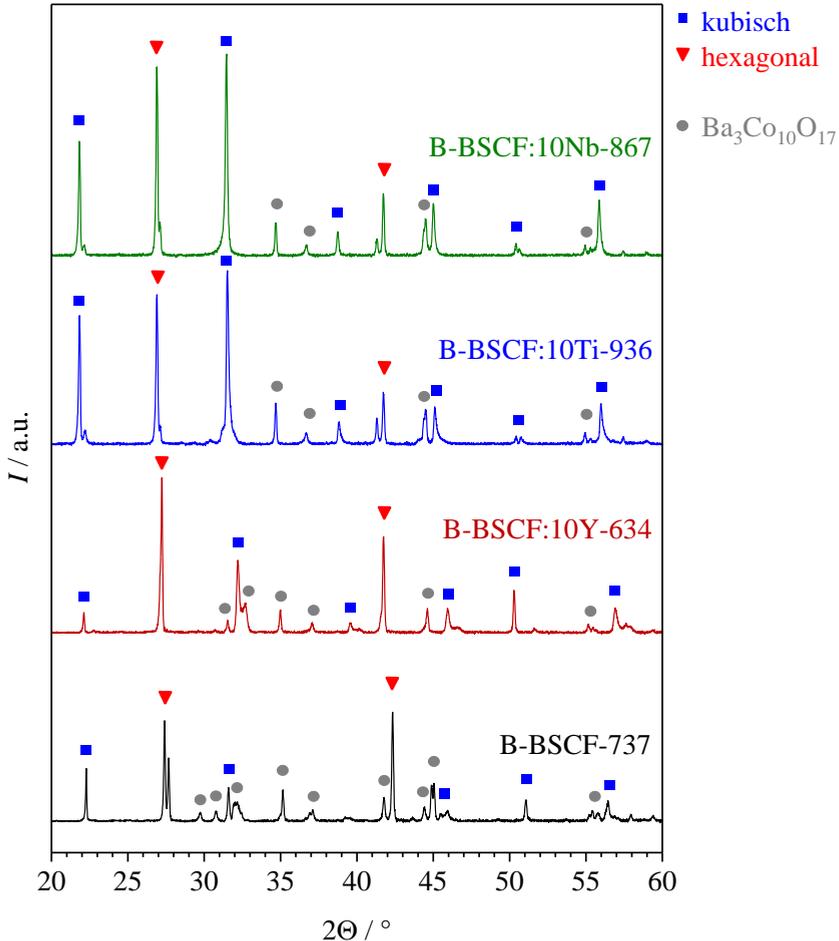
Um einen näheren Vergleich des undotierten und des mit Y-, Ti- und Nb- dotierten BSCF-Materialsystems vorzunehmen, wurden alle 10 mol% dotierten Keramiken im Vergleich zu BSCF bei 800 °C in 10% CO<sub>2</sub>-haltiger synth. Luft zum einen in situ (Abbildung 4.21), und zum anderen bei anschließender RT-Messung (Abbildung 4.22) dargestellt.



**Abb. 4.20:** In situ und anschließende XRD-Analyse bei RT von keramischen BSCF:10Y Proben bei 800 °C im Vergleich zu 750 °C. Die Messungen wurden 35 h bei 800 °C bzw. 750 °C in 10% CO<sub>2</sub>-haltiger synth. Luft durchgeführt. Die RT-Messung wurde nach der Temperaturbehandlung durchgeführt.

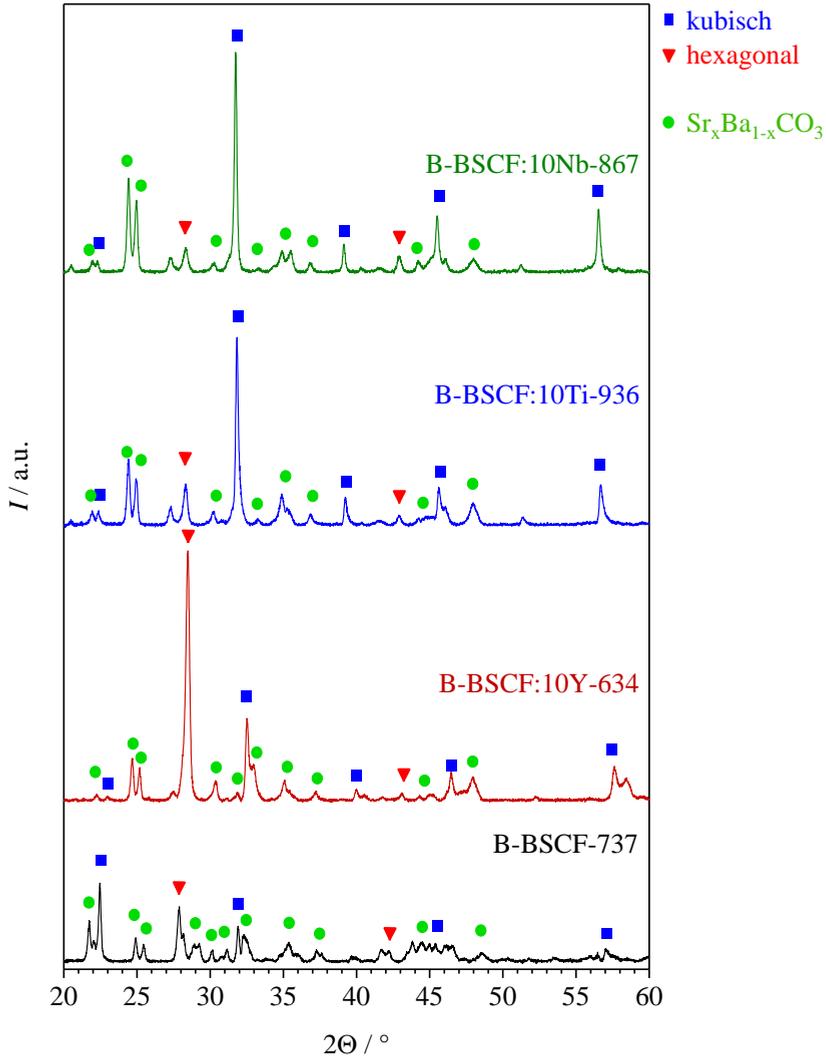
Die Ausbildung der hexagonalen Phase ist bei allen Keramiken stark ausgeprägt, was den Ergebnissen aus Kapitel 4.3.2 widerspricht. Dies bestätigt die Theorie, dass durch die CO<sub>2</sub>-Beaufschlagung die Ausbildung der hex. Phase beschleunigt und begünstigt wird. Der kubische Restperowskit ist bei BSCF:10Ti und BSCF:10Nb wesentlich stärker ausgeprägt als bei BSCF und BSCF:10Y. Dies kann durch die wesentlich geringer ausgebildete Nadelstruktur (siehe hierzu

Abbildung 4.25) begründet werden. Die Eindringtiefe des XRD wurde zu max. 7  $\mu\text{m}$  bestimmt (Kapitel 3.2.4.3). Da in diesem Bereich weder bei Ti- noch beim Nb-dotiertem BSCF die Nadelstruktur identifiziert werden konnte, zeigt sich im Diffraktogramm ein wesentlich höherer Anteil an kubischer Phase als bei BSCF und BSCF:10Y.



**Abb. 4.21:** In situ XRD-Analyse aller 10 mol%-dotierten keramischen Proben im Vergleich zu BSCF. Die Messungen wurden 35 h bei 800 °C in 10%  $\text{CO}_2$ -haltiger synth. Luft durchgeführt. Die blauen Quadrate symbolisieren die kubische, die roten Dreiecke die hexagonale Phase und die grauen Punkte eine  $\text{Ba}_3\text{Co}_{10}\text{O}_{17}$ -Phase [190].

Bei der anschließenden Messung bei RT bildet sich die hex. Phase bei BSCF:10Ti und BSCF:10Nb wesentlich stärker zurück, bzw. der kubische Anteil steigt hier an. Es kommt zur Bildung von  $\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x}\text{CO}_3$ , aufgrund des Durchfahrens des Temperaturbereiches, in dem das Karbonat stabil ist ( $< 800$  °C).



**Abb. 4.22:** XRD-Analyse aller 10 mol%-dotierten keramischen Proben im Vergleich zu BSCF. Die Messungen wurden 35 h bei 800 °C in 10% CO<sub>2</sub>-haltiger synth. Luft durchgeführt, hier gezeigt ist die RT-Messung nach der Temperaturbeaufschlagung. Die blauen Quadrate symbolisieren die kubische, die roten Dreiecke die hexagonale Phase.

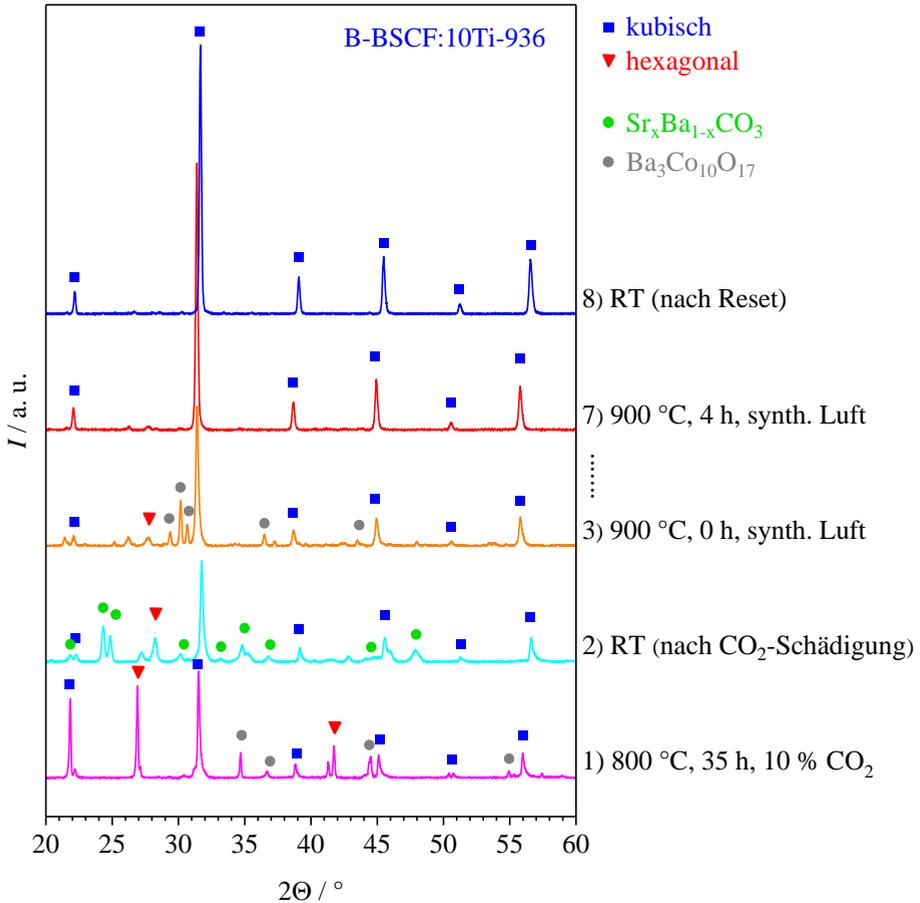
Das ähnliche Verhalten des Ti- und Nb-dotierten BSCF-Materialsystems in Bezug auf die CO<sub>2</sub>-Stabilität könnte auf den Säuregehalt der Ionen zurückzuführen sein, die mit der Lewis-Säure/-Basen-Theorie beschrieben wird [191;192]. CO<sub>2</sub>, welches einen hohen Säuregehalt aufweist, reagiert am stärksten mit einem Molekül mit niedrigem Säuregehalt. Vergleich man nun die A-Platz-Kationen Ba und Sr mit einem relativen Säuregehalt von 0,938 (BaO) bzw. 0,978 (SrO) mit denen der B-Platz-Kationen Fe mit 2,49 (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) und Co mit 2,63 (Co<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) [193], so

gehen die A-Platz-Kationen mit einer höheren Wahrscheinlichkeit Verbindungen mit dem  $\text{CO}_2$  ein, was auch in den XRD- und REM-Analysen belegt werden konnte. In [194] konnte nachgewiesen werden, dass  $\text{Ti}^{4+}$  über eine starke Ti-O-Verbindung verfügt und somit eine erhöhte  $\text{CO}_2$ -Stabilität aufwies. Auch in [130] konnte mittels thermogravimetrischen Untersuchungen eine  $\text{CO}_2$ -Stabilität nachgewiesen werden. Laut [193] liegt der Säuregehalt von  $\text{TiO}_2$  im Vergleich zu den A-Platz-Kationen sehr hoch, bei 3,05. Dies würde die Lewis-Säure/-Basen-Theorie bestärken. Für  $\text{Y}_2\text{O}_3$  wurde ein Säuregehalt von 1,59 und für  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  von 3,9 ermittelt [193]. Zusammenfassend zeigt sich hier ein hoher Säuregehalt bei Nb und Ti, was eine erhöhte  $\text{CO}_2$ -Stabilität im Vergleich zu Y-dotiertem und zu reinem BSCF mit sich bringt. Dies könnte den stärker ausgeprägten kubischen Restperowskiten sowohl bei der in-situ- als auch bei der anschließenden RT-Messung erklären.

In Abbildung 4.23 wird die Reversibilität an einer keramischen BSCF:10Ti Probe gezeigt. Die Gitterkonstanten der kubischen (blaue Quadrate) und hexagonalen Phase (rote Dreiecke) unterscheiden sich in den einzelnen Spektren leicht, da es bei den HT-Messungen zu einer Gitteraufweitung proportional zur Messtemperatur kommt (siehe hierzu auch Ergebnisse aus Kapitel 4.2.1).

Nach der  $\text{CO}_2$ -Beaufschlagung bei  $800\text{ }^\circ\text{C}$  (10 %  $\text{CO}_2$  in synth. Luft, 35 h) bildet sich nach erneutem Aufheizen auf  $900\text{ }^\circ\text{C}$  in synth. Luft bereits nach 4 h der rein kubische Perowskit aus, die  $\text{CO}_2$ -Schädigung ist vollständig reversibel, was nach den thermogravimetrischen Analysen, Abbildung 4.17, zu erwarten war. Die Reversibilität wurde auch an B-BSCF:10Nb-867 durchgeführt, mit identischem Ergebnis (siehe hierzu [153]). Aus diesem Grund wurden für die Mikrostrukturanalysen in folgendem Kapitel identisch  $\text{CO}_2$ -beaufschlagte BSCF:10Ti- und BSCF:10Nb-Proben ohne  $900\text{ }^\circ\text{C}$ -Reversibilitätsschritt verwendet. Die XRD-Analysen dieser Proben waren identisch zu denen aus Abbildung 4.21 und 4.22.

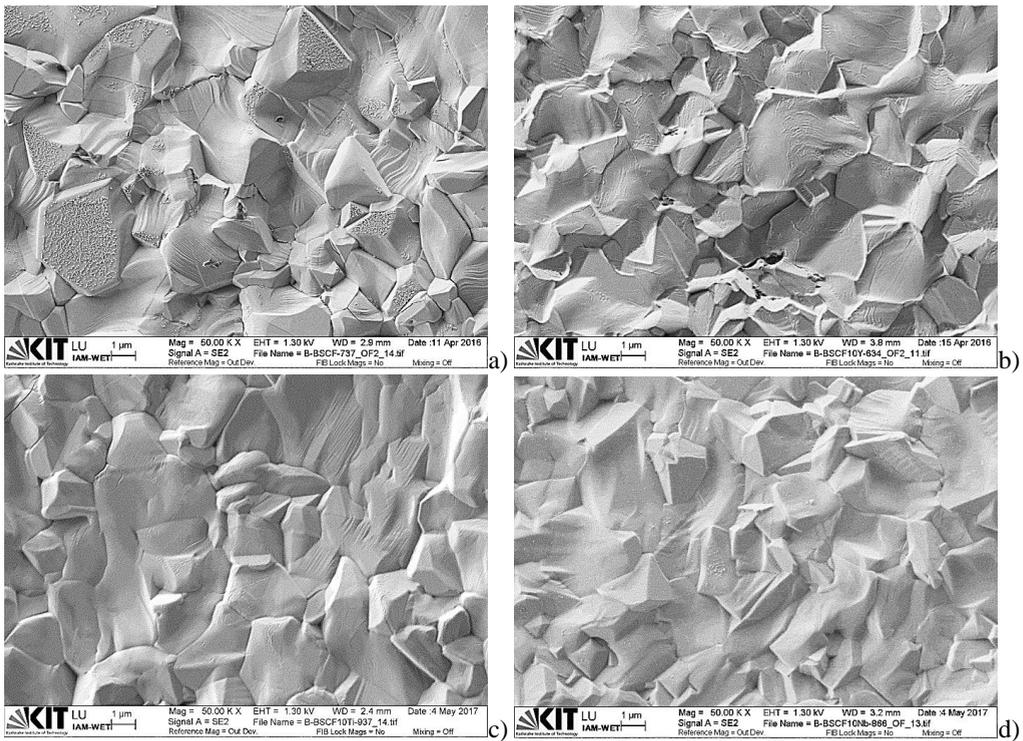
Zudem wurde unter anderem die  $\text{CO}_2$ -Stabilität an porösen Elektroden für alle 10 mol% dotierten BSCF-Materialsysteme im Vergleich zu reinem BSCF in [195;196] untersucht. Hierbei konnte eine geringere Degradation bei der Messung des flächenspezifischen Widerstandes (engl.: area specific resistance, ASR) in  $\text{CO}_2$ -haltigen Atmosphären (0,1...1,2 %  $\text{CO}_2$  in synth. Luft) im Vergleich zu reinem BSCF für alle Dotierungen bei  $700\text{ }^\circ\text{C}$  nachgewiesen werden.



**Abb. 4.23:** Überprüfung der Reversibilität an B-BSCF:10Ti-936. Gezeigt sind fünf von acht durchgeführten Messungen. In situ HT-Diffraktogramme: 1) nach 35 h bei 800 °C in 10% CO<sub>2</sub>-haltiger synth. Luft (pink), deutliche Ausbildung der hex. Phase. Die Ausbildung der Karbonate ist, aufgrund der gewählten Temperatur nahe der Karbonatzerfallsgrenze, gering. 3)...7) Reversibilitätstest bei 900 °C in synth. Luft. Nach 4 h liegt die rein kubische Gitterstruktur vor. RT-Messungen: 2) CO<sub>2</sub>-Beaufschlagung nach Messung 1) noch aktiv (cyan). Durch den Abkühlvorgang bilden sich hier vermehrt Karbonate aus, deutlich zu erkennen an dem charakteristischen SrBaCO<sub>3</sub>-Doppelppeak bei ~25°. 8) nach 4 h in synth. Luft zeigt sich bei RT der rein kubische Perowskit („Reset“) (dunkelblau).

#### 4.3.1.2.3 Mikrostrukturanalysen (REM, EDX)

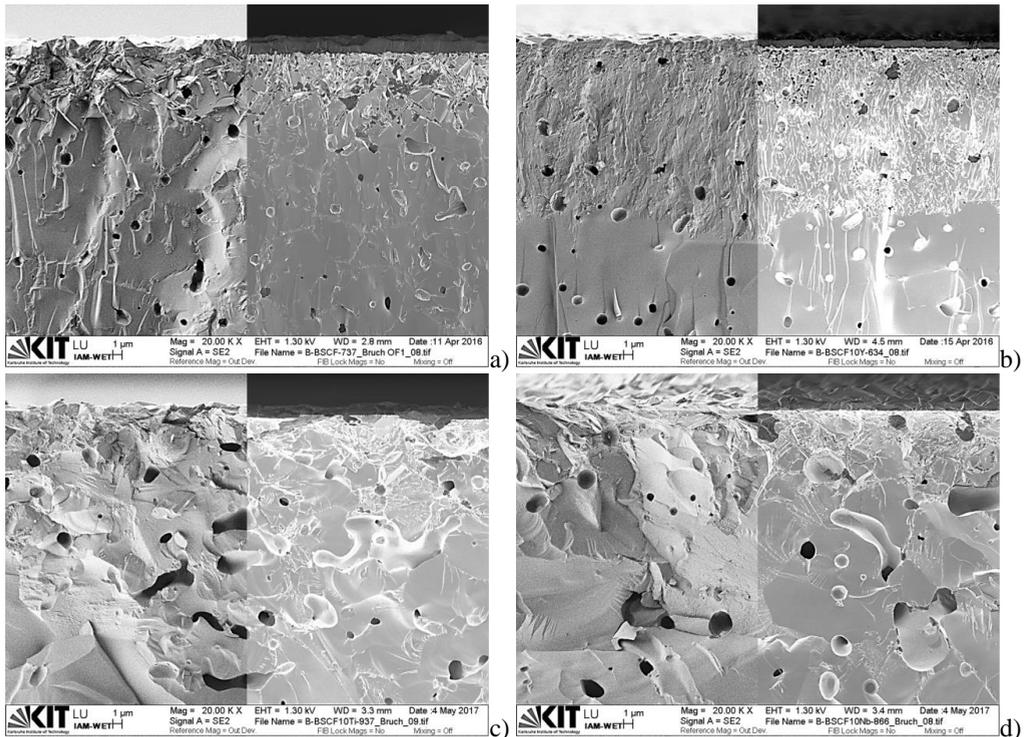
Wie stark die CO<sub>2</sub>-Beaufschlagung die Oberflächen der keramischen Proben verändert, zeigen die folgenden REM-Analysen in Abbildung 4.24 und 4.25.



**Abb. 4.24:** REM-Analysen der Oberflächen von a) B-BSCF-737, b) B-BSCF:10Y-634, c) B-BSCF:10Ti-937 und d) B-BSCF:10Nb-866 nach der CO<sub>2</sub>-Schädigung im HT-XRD. 10 % CO<sub>2</sub> in synth. Luft, bei 800 °C für ca. 35 h. Die Oberflächenveränderung aller Proben ist bis auf zusätzliche winzige Ausscheidungen (im Falle von BSCF) identisch.

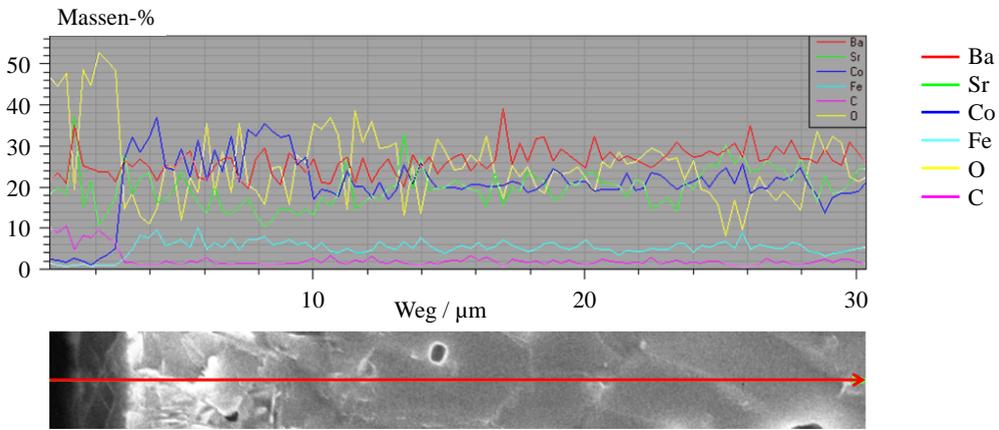
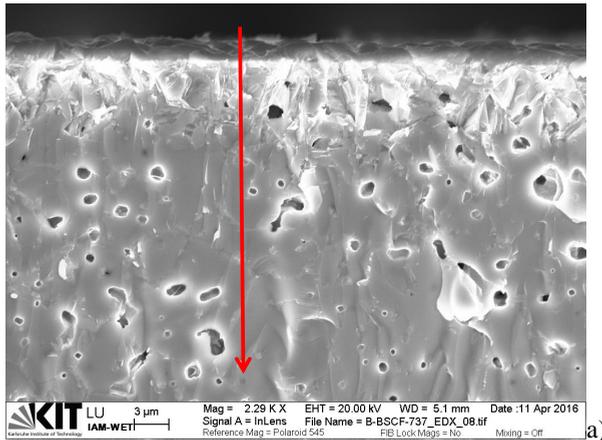
Auf den Oberflächen bildet sich bei BSCF eine 2 μm dicke Schicht aus, bei den Y-, Ti- und Nb-dotierten Keramiken eine etwa halb so dicke Schicht mit ~1 μm. Hierbei handelt es sich vermutlich um Ba<sub>x</sub>Sr<sub>1-x</sub>CO<sub>3</sub> unbekannter Stöchiometrie, wie auch schon von Möbius et al. [82;197] berichtet. Auch die hier identifizierte Nadelstruktur (~10 μm Schichtdicke bei Möbius et al. [197]) lässt sich in BSCF nachweisen. In BSCF:10Y scheint diese etwas geringer ausgebildet zu sein. Die Eindringtiefe der CO<sub>2</sub>-Schädigung ist in BSCF ca. 7-10 μm und in BSCF:10Y mit ca. 17 μm doppelt so tief. Bei den mit 10 mol% Ti- und Nb-dotierten Keramiken zeigt sich kaum eine Ausbildung der Nadelstruktur.

Abbildung 4.26 zeigt die entsprechende EDX-Analyse zu B-BSCF-737. Auch hier zeigt sich, wie auch schon in [82;197] veröffentlicht, die Ba<sub>x</sub>Sr<sub>1-x</sub>CO<sub>3</sub>-Bildung an der Oberfläche der Probe. Die darunter entstehende Nadelstruktur scheint einen erhöhten Anteil an Co aufzuweisen.



**Abb. 4.25:** REM-Analysen der Bruchkanten von a) B-BSCF-737, b) B-BSCF:10Y-634, c) B-BSCF:10Ti-937 und d) B-BSCF:10Nb-866 nach der CO<sub>2</sub>-Beaufschlagung im HT-XRD. 10 % CO<sub>2</sub> in synth. Luft, bei 800 °C für ca. 35 h.

Prinzipiell zeigt sich sowohl bei den XRD-, als auch bei den REM-Analysen eine starke Oberflächenveränderung durch die Beaufschlagung von 10 % CO<sub>2</sub> bei 800 °C (bzw. 750 °C). Zum einen wirkt das CO<sub>2</sub> als Sauerstofflieferant, der Sauerstoffpartialdruck steigt und es wird mehr Sauerstoff im Gitter gebunden. Die Kobaltvalenz ändert sich tendenziell von Co<sup>2+</sup> auf Co<sup>3+</sup>, was in der Bildung der hex. Phase resultiert (siehe hierzu auch Kapitel 2.4). Zudem bildet sich an der Oberfläche eine Ba<sub>x</sub>Sr<sub>1-x</sub>CO<sub>3</sub>-Schicht aus, welche eine Kationenwanderung bedingt. Hierbei werden Ba und Sr aus dem Keramikinneren an die Oberfläche transportiert, der Restperowskit weist in diesem Bereich eine Ba<sub>x</sub>Sr<sub>1-x</sub>Co<sub>0.8</sub>Fe<sub>0.2</sub>O<sub>3-δ</sub>-Phase unbekannter Stöchiometrie auf. Es handelt sich hier nicht mehr um reines BSCF.



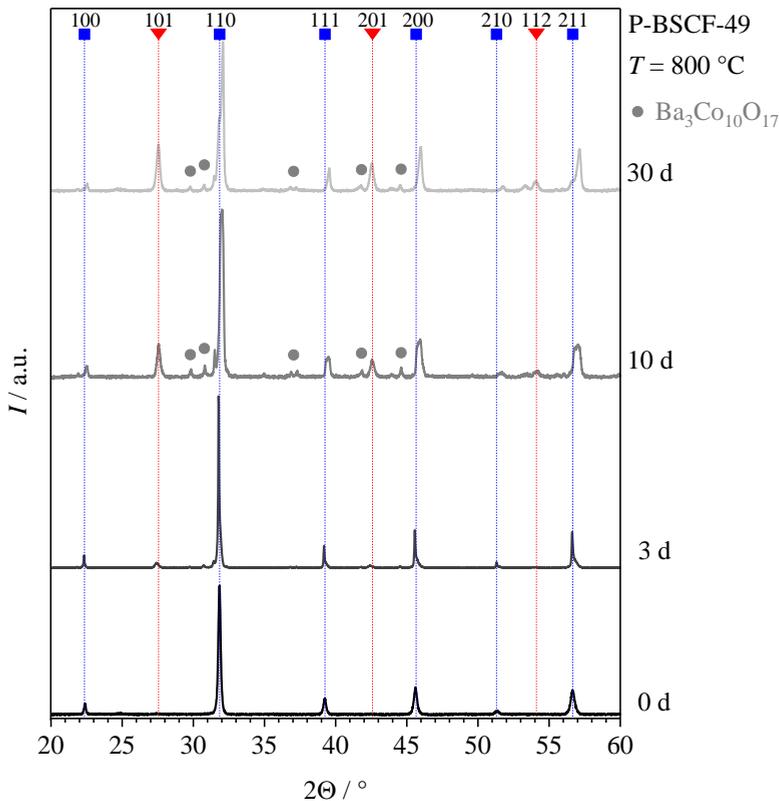
**Abb. 4.26:** EDX-Analyse an B-BSCF-737 nach der  $\text{CO}_2$ -Schädigung im HT-XRD. 10 %  $\text{CO}_2$  in synth. Luft, bei  $800^\circ\text{C}$  für ca. 35 h. a) REM-Analyse und b) EDX-Linescan.

### 4.3.2 Thermische Stabilität

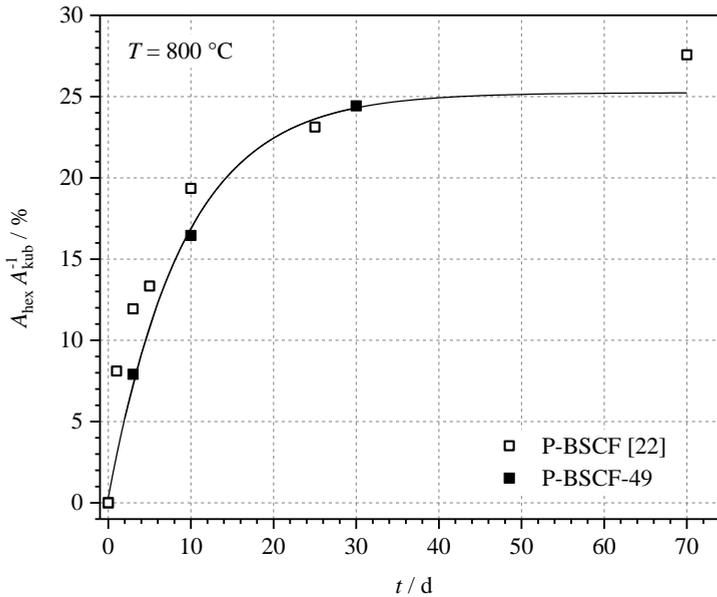
Für die Nutzung der Sauerstoffseparationsmembranen in einem energieeffizienteren, niedrigeren Betriebstemperaturbereich ( $T \leq 800^\circ\text{C}$ ), ist die Analyse der thermischen Stabilität in Abhängigkeit von den jeweiligen Dotierungen elementar. In diesem Kapitel wird hierauf im Speziellen eingegangen.

### 4.3.2.1 Pulverauslagerungen

Um die entstehenden Phasenveränderungen in einphasig-kubischen Pulvern des BSCF-Materialsystems zu analysieren, wurden alle 10 mol% dotierten Pulver im Vergleich zu reinem BSCF in einem externen Ofen thermisch gealtert und danach bei RT im XRD nach Sekundärphasen untersucht. Die unterschiedlichen Pulverproben wurden alle zur gleichen Zeit im identischen Ofen für jeweils 3, 10 und 30 Tage ausgelagert. Die Abkühlrate betrug 5 K/min. Zur Gewichtung der Ergebnisse wurden die Flächen unter den Halbwertsbreiten des hexagonalen und des kubischen Hauptpeaks bestimmt und deren Verhältnis gebildet (siehe hierzu auch Tabelle 4.10).



**Abb. 4.27 a:** Zeitliche Entwicklung der hexagonalen Phase bei P-BSCF-49: XRD-Analysen bei RT an bei  $800\text{ °C}$  ausgelagertem Pulver nach 0...30 d. Die roten Dreiecke geben die hexagonalen Peaks der entsprechenden Raumgruppe an, die blauen Quadrate die der kubischen Phase. Die grauen Kreise symbolisieren eine zusätzliche  $\text{Ba}_3\text{Co}_{10}\text{O}_{17}$ -Phase [91;190].



**Abb. 4.27 b:** Zeitliche Entwicklung der hexagonalen Phase bei P-BSCF-49: Prozentuale Ausbildung der Fläche des hex. Hauptpeaks im Verhältnis zur Fläche des kubischen Hauptpeaks im Vergleich zu Literaturwerten aus [22] in Abhängigkeit von der Zeit.

Abbildung 4.27 a) und b) zeigt deutlich die Ausbildung der hex. Phase über der Zeit, wie auch schon ausführlich in [15;22;85;100] berichtet: Niedrig et al. [22] zeigten, dass eine Koexistenz zwischen hex. und kubischer Phase besteht und es sich nicht um eine vollständige Zersetzung letzterer handelt. Zudem konnte nachgewiesen werden, dass die Ausbildung der hex. Phase scheinbar unbeeinflusst von Spurengasen aus der Atmosphäre ist. Auch bei den hier durchgeführten Untersuchungen konnte eine Äquilibrierungszeit beider Phasen von  $> 30$  d bestätigt werden. Die BSCF-Gitterkonstanten von sowohl der kubischen, als auch der hex. Phase wurden nach allen Auslagerungen bei RT mittels Rietveldverfeinerung durchgeführt und in Tabelle 4.10 aufgelistet. Die Raumgruppe für den kubischen Fit ist  $Pm\bar{3}m$ , für den hexagonalen Fit wurde die Raumgruppe  $P6_3/mmc$  gewählt.

BSCF bei 800 °C	0 d	3 d	10 d	30 d
$a_{\text{kubisch}} / \text{Å}$	3,982	3,979	3,967	3,949
$a, b_{\text{hexagonal}} / \text{Å}$	-	5,612	5,622	5,629
$c_{\text{hexagonal}} / \text{Å}$	-	4,348	4,374	4,334

**Tab. 4.10:** Gitterparameter der kubischen und der hexagonalen Phase bei 800 °C bei reinem BSCF-Pulver in Abhängigkeit von der Auslagerungszeit. Der Fehler bei der Bestimmung der Gitterkonstanten lässt sich zu jeweils  $0,0028 \text{ Å}$  abschätzen.

Auch hier wird eine Verkleinerung des kubischen BSCF mit einhergehender Vergrößerung der hex. Gitterparameter deutlich.

Zusätzlich bildet sich nach mehr als drei Tagen bei 800 °C eine zusätzliche Sekundärphase aus. Ravkina et al. [198] konnten eine trigonale  $\text{Ba}_3\text{Co}_{10}\text{O}_{17}$ -Phase identifizieren, welche sich zwischen ~350...400 °C ausbildet, in Koexistenz zur kubischen Phase steht und bis hin zu 850 °C stabil ist. Auch Geiger et al. [190] konnten diese Phase bei einer thermischen Alterung für 2 h bei 900 °C nachweisen. Die hier wesentlich schnellere Ausbildungskinetik ist vermutlich auf die höher gewählte Temperatur zurückzuführen. Auch in den Diffraktogrammen bei 800 °C von Müller et al. [85] ist diese Fremdphase schon deutlich zu erkennen, sowohl in Pulveranalysen als auch an Keramiken, was dort aber nicht weiter untersucht wurde.

Hauptpeak	$2\Theta$ -Bereich / °				
	BSCF	BSCF:10Y	BSCF:5Y5Ti	BSCF:10Ti	BSCF:10Nb
kubisch	31,9...32,1	31,6...31,8	31,8...32,0	31,8...31,9	31,7...31,8
hexagonal	27,4...27,7	27,4...27,7	27,4...27,7	27,2...27,4	27,2...27,4

**Tab. 4.11:** Halbwertsbreiten des kubischen und des hexagonalen Hauptpeaks zur Berechnung der darunterliegenden Flächen nach 30 d bei 800 °C.

Der Vergleich des reinen BSCF mit den 10 mol% dotierten Pulvern (Y, Ti, Nb) und der Kodotierung aus Y und Ti nach thermischer Auslagerung für 30 d bei 800 °C ist in Abbildung 4.28 a) zusammengefasst. Zusätzlich wird in Abbildung 4.28 b) die Ausbildung der hex. Phase über der Zeit in Abhängigkeit von den verschiedenen Dotierungen veranschaulicht.

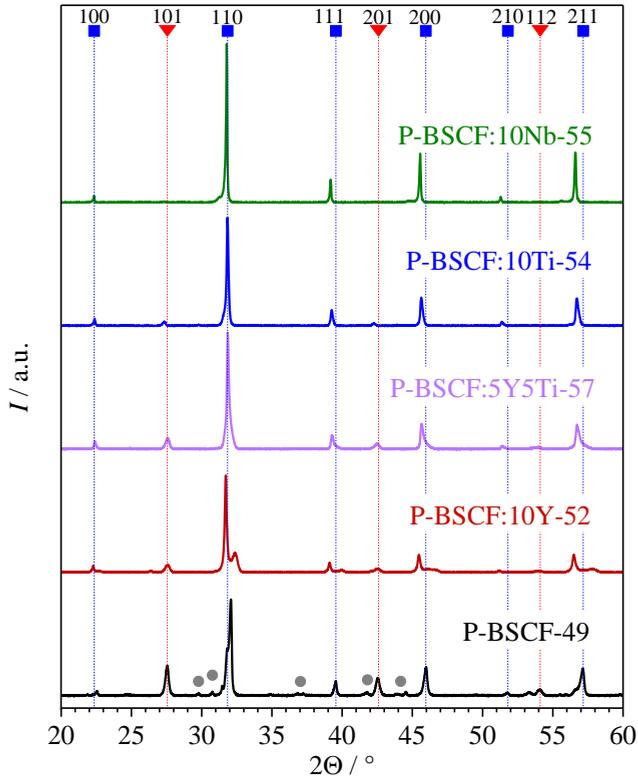
In Tabelle 4.12 sind die Gitterkonstanten für die kubische und die hexagonale Phase der bei 800 °C für 30 d ausgelagerten Pulver aus Abbildung 4.28 zusammengefasst.

30 d bei 800 °C	BSCF	BSCF:10Y	BSCF:10Ti	BSCF:10Nb
$a_{\text{kubisch}} / \text{Å}$	3,949	3,988	3,972	3,981
$a, b_{\text{hexagonal}} / \text{Å}$	5,629	5,645	5,666	5,694
$c_{\text{hexagonal}} / \text{Å}$	4,334	4,314	4,369	4,421

**Tab. 4.12:** Gitterparameter der kubischen und der hexagonalen Phase bei 800 °C bei reinem BSCF und aller 10 mol% dotierten BSCF-Materialsysteme (Pulver) nach einer Auslagerungszeit von 30 d. Der Fehler bei der Bestimmung der Gitterkonstanten lässt sich zu jeweils 0,0028 Å abschätzen.

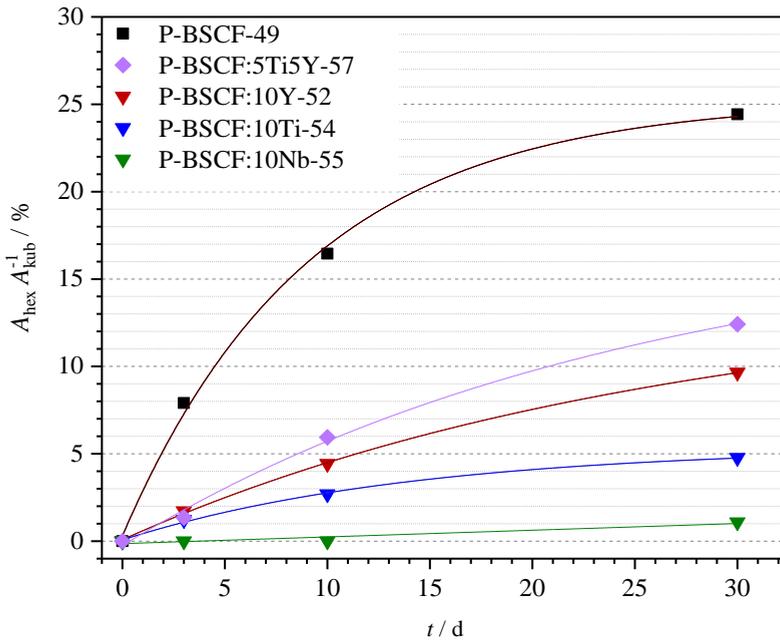
Die Gitterkonstanten für BSCF, ausgelagert für 30 d bei 800 °C, stimmen sehr gut mit den Literaturwerten überein [15;22;93]. Bei BSCF:10Y bildet sich, hin zu größeren Winkeln, ein zweiter kubischer Perowskit unbekannter Stöchiometrie aus, welcher eine entsprechend kleinere Gitterkonstante von  $a_{\text{BSCF:10Y, kubischII}} = 3,915\text{Å}$  aufweist. Begründet kann dies durch die starke Verzerrung des Gitters durch die hohe Y-Dotierkonzentration werden. Aus [106] ist bekannt, dass  $\text{Y}^{3+}$

aufgrund seines, im Verhältnis zum B-Platz, großen Ionenradius von 90 pm bei 10 mol% Y mit 25 % auch den A-Platz besetzt. Dies führt zu einer zusätzlichen Verzerrung des Gitters. Die daraus resultierende kleinere Gitterkonstante für diesen kubischen Zweitperowskit ist darin begründet, dass es durch die A-Platz-Belegung der Y-Dotierung zu einer Gitterverkleinerung kommt, da  $\text{Ba}^{2+}$  (135 pm) und  $\text{Sr}^{2+}$  (118 pm) einen wesentlich größeren Ionenradius besitzen.



**Abb. 4.28 a:** Zeitliche Entwicklung der hexagonalen Phase bei allen 10 mol% dotierten Pulvern und des kodotierten Pulvers im Vergleich zu reinem BSCF: XRD-Analysen bei RT an ausgelagerten Pulvern nach 30 d bei 800 °C. Die roten Dreiecke geben die hexagonalen Peaks der entsprechenden Raumgruppe an, die blauen Quadrate die der kubischen Phase. Die grünen Sterne symbolisieren eine zusätzliche  $\text{Ba}_3\text{Co}_{10}\text{O}_{17}$  Phase [91;190].

Die Ausprägung der hexagonalen Phase wird durch alle 10 mol% dotierten BSCF-Materialsysteme gehemmt, wobei BSCF:10Y am schlechtesten abschneidet im Vergleich zu BSCF:Ti und BSCF:Nb. Die Nb-Dotierung weist mit Abstand den geringsten Anteil an hexagonaler Phase im Diffraktogramm auf, die überhaupt erst ab  $t > 10$  d (thermische Alterung bei 800 °C in Umgebungsluft) detektiert werden kann.



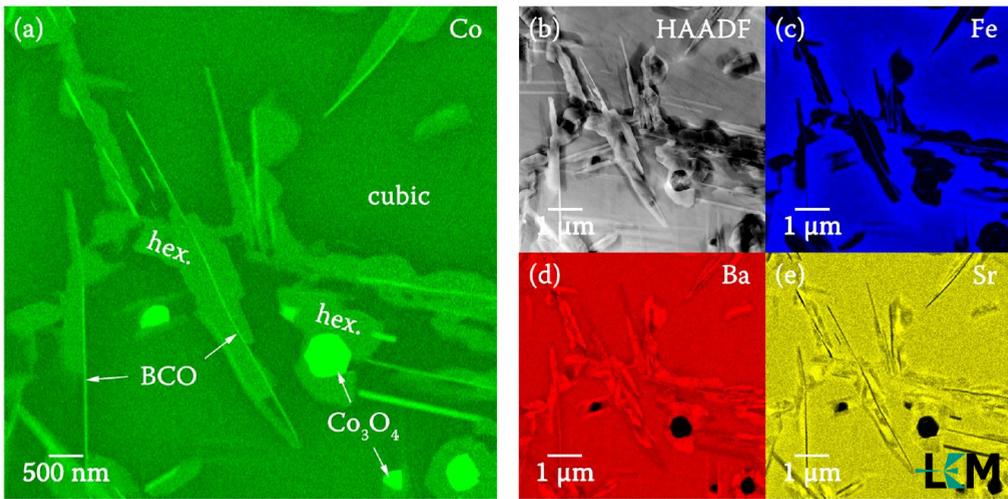
**Abb. 4.28 b:** Zeitliche Entwicklung der hexagonalen Phase bei allen 10 mol% dotierten Pulvern und des kodotierten Pulvers im Vergleich zu reinem BSCF: Prozentuale Entwicklung der hexagonalen Phase in Abhängigkeit von der Zeit. Die berechneten Halbwertsbreiten sind in Tabelle 4.11 dokumentiert.

### 4.3.2.2 Fremdphasenbildungen an Keramiken

#### 4.3.2.2.1 Mikrostrukturanalysen mittels REM

Detaillierte Strukturanalysen an dotierten BSCF-Keramiken, ausgelagert bei unterschiedlichen Temperaturen für 10 d in Umgebungsluft und anschließendem Abschrecken der Proben in Wasser zur Konservierung der sich ausgebildeten Fremdphasen, wurden mittels REM durchgeführt und mit denen an reinem BSCF verglichen. Alle Proben wurden zuvor für 24 h einer Temperatur von 1100 °C (bzw. 1000 °C) ausgesetzt, um eine rein kubische Gitterstruktur zu gewährleisten (Referenzproben). Nach dieser Behandlung wurden die Proben bei den entsprechenden Endtemperaturen ausgelagert (siehe hierzu Kapitel 3.1.5). Die genaue Vorgehensweise der hierfür notwendigen Probenpräparation ist aus Kapitel 3.1.4.1 oder [19;90] zu entnehmen.

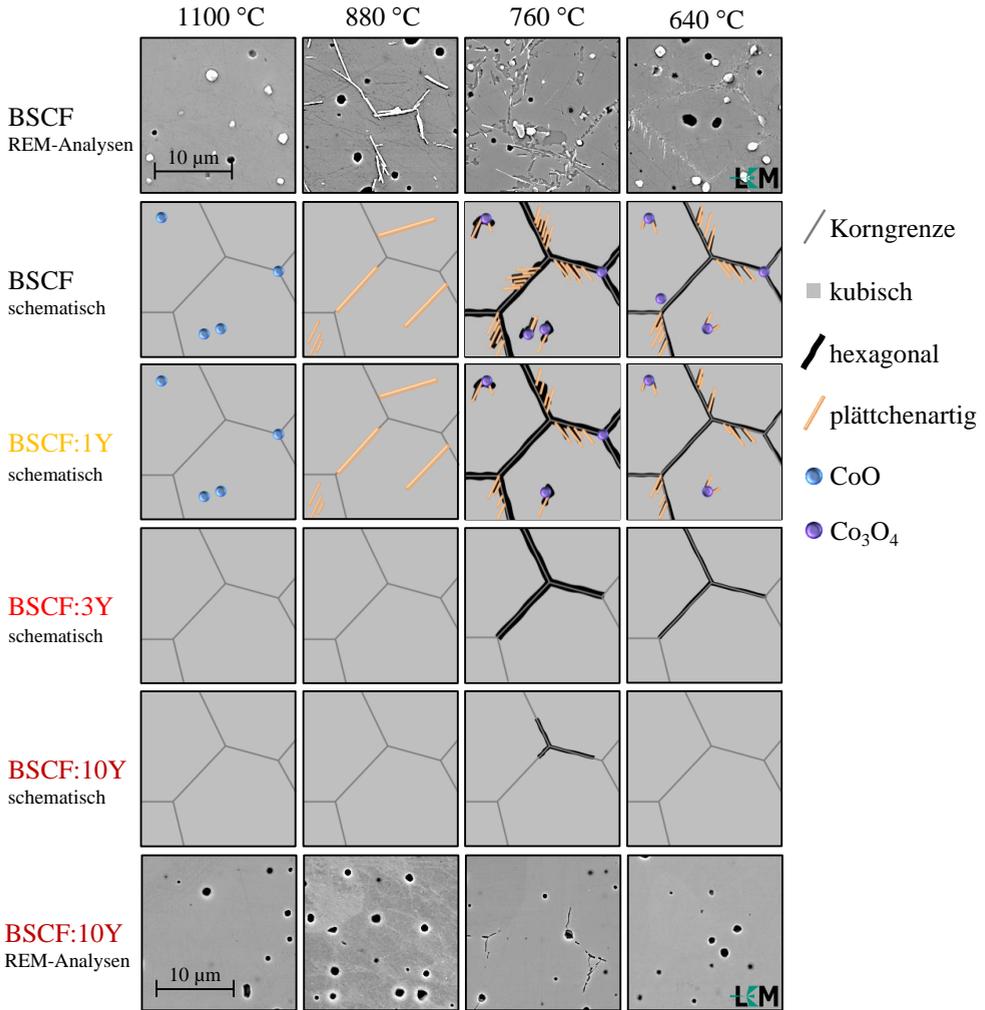
Abbildung 4.29 zeigt die quantifizierten Elementanalysen der unterschiedlichen Fremdphasen, aufgenommen mittels STEM EDXS [148].



**Abb. 4.29:** Übersicht der Fremdphasen in einer thermisch behandelten BSCF-Keramik (760 °C, 10 d, IAM-WET). Quantifizierte STEM-EDXS-Elementanalyse (durchgeführt vom LEM) von a) Co, c) Fe, d) Ba und e) Sr. In b) ist die dazugehörige HAADF-STEM-Analyse abgebildet [148].

Die Ausbildungen der Fremdphasen in undotiertem und in mit unterschiedlicher Y-Konzentration dotiertem BSCF sind in Abbildung 4.30 in Abhängigkeit von der Temperatur dargestellt. Die keramischen Proben wurden in Umgebungsluft den entsprechenden Auslagerungstemperaturen (24 h bei 1100 °C (Referenzprobe) und ggf. danach noch weitere 10 d bei 880...640 °C) ausgesetzt. Repräsentative REM-Analysen von BSCF und BSCF:10Y sind in der ersten und letzten Zeile aufgeführt. Schematische Sekundärphasenskizzen verdeutlichen die Ausbildung der unterschiedlichen Fremdphasen (Zeile 2...5), die im Probenvolumen mittels REM gefunden und mit Hilfe von TEM untersucht und eindeutig identifiziert wurden.

Undotiertes BSCF weist keinerlei hexagonale Phase bei 1100 °C auf. Ausschließlich die kubische Phase und CoO-Ausscheidungen mit einem Durchmesser von max. 1 μm sind vorhanden. Bei 880 °C ist die plättchenartige Struktur vorhanden mit einer Länge von mehreren μm, welche sich aus  $Ba_{n+1}Co_nO_{3n+3}(Co_8O_8)$  ( $n \geq 2$ ) (BCO) bildet. Eine Auslagerung bei 760 °C resultiert in der Formation einer perkolierenden hexagonalen Phase entlang der Korngrenzen, welche mit Resultaten aus elektrischen Langzeitleitfähigkeitsmessungen korreliert [22], sowie plättchenartigen Regionen und  $Co_3O_4$ -Ausscheidungen.



**Abb. 4.30:** Vergleich der Fremdphasenbildungen in Y-dotierten und reinem BSCF [95]. REM-Analysen in der ersten und sechsten Zeile für BSCF und BSCF:10Y, nach Auslagerung für 10 d in Umgebungsluft (1100...640 °C). Zeile zwei bis fünf zeigt der Übersichtlichkeit halber entsprechende Fremdphasenskizzen der untersuchten Keramiken. Bei den schwarzen, runden Regionen in den REM-Bildern handelt es sich um Poren. Alle Zusammensetzungen (0...10 mol%Y) wurden gleichzeitig bei der jeweiligen Endtemperatur ausgelagert. Alle REM Aufnahmen sind in [148] veröffentlicht und wurden vom LEM durchgeführt.

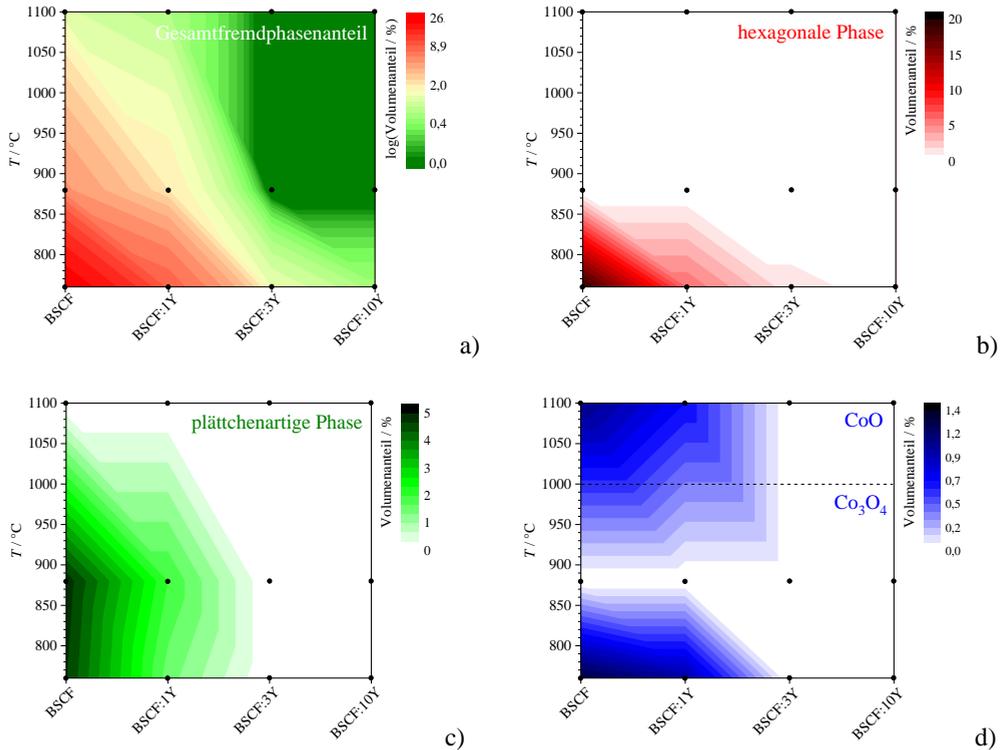
Die Ausbildung der hexagonalen Phase wird ausgelöst durch ein Ansteigen des im Gitter gebundenen Sauerstoffes mit fallender Temperatur, was zu einer Oxidation von  $\text{Co}^{2+}$  zu  $\text{Co}^{3+}$  führt. Die dadurch bedingte Änderung des Ionenradius (von ~65 pm für  $\text{Co}^{2+}$  zu ~55 pm für  $\text{Co}^{3+}$  [199]) fördert die Ausbildung der hex. Phase. Diese tritt somit vermehrt an geeigneten

Keimbildungszentren, wie z.B. Korngrenzen,  $\text{Co}_x\text{O}_y$  und plättchenartige Anlagerungen, auf. Letztere weisen bei Temperaturen unterhalb von  $\sim 800\text{ °C}$  eine komplexe lamellenförmige Schichtabfolge (stacking) aus BCO, kubischem und hexagonalem BSCF auf [90]. Die Sekundärphasenzusammensetzungen bei den bei  $640\text{ °C}$  ausgelagerten Keramiken sind identisch zu denen bei  $760\text{ °C}$ , jedoch mit einem signifikant geringeren Volumenanteil an Zweitphasen aufgrund der langsameren Ausbildungskinetik bei geringeren Temperaturen.

Während die Ausbildung der plättchenartigen Phase, des BCO und der  $\text{Co}_x\text{O}_y$ -Ausscheidungen in BSCF:1Y nur geringfügig reduziert wird, werden diese Sekundärphasen in den Proben mit 3 mol% und 10 mol% Y-Dotierung bei allen Temperaturen komplett unterdrückt. BSCF:3Y weist jedoch eine perkolierende hexagonale Phase entlang der Korngrenzen bei  $760\text{ °C}$  auf, die bei niedrigeren Temperaturen ( $640\text{ °C}$ ) in einem geringeren Ausmaß auftritt. Diese Ergebnisse stehen in guter Übereinstimmung mit den Phasenanalysen von Müller et al. [60]. Die Unterdrückung der  $\text{Co}_x\text{O}_y$ -Ausscheidungen ist essentiell, da diese als Keimbildungszentren für andere Zweitphasen wirken. Das Verdrängen dieser ist gekoppelt mit einem B-Platz-Kationenmangel. Obwohl die Y-Dotierung stöchiometrisch auf den B-Platz eingewogen wird, zeigte sich bei weiteren Analysen, dass sich Y sowohl auf den A- als auch auf den B-Platz einbaute [106].

Eine Dotierkonzentration von 10 mol% Y scheint die kubische Phase des BSCF in allen untersuchten Temperaturbereichen unterhalb von  $760\text{ °C}$  zu stabilisieren, wobei anzumerken ist, dass hier noch kleine Bereiche der hexagonalen Phase an einigen wenigen Korngrenzen nachgewiesen werden konnten [148]. Eine Übersicht der prozentualen Anteile der Sekundärphasen im untersuchten Volumen in einem Temperaturbereich von  $1100\text{...}600\text{ °C}$  ist in den Tabellen A.1 und A.2 in Anhang A aufgeführt (siehe hierzu auch [148]).

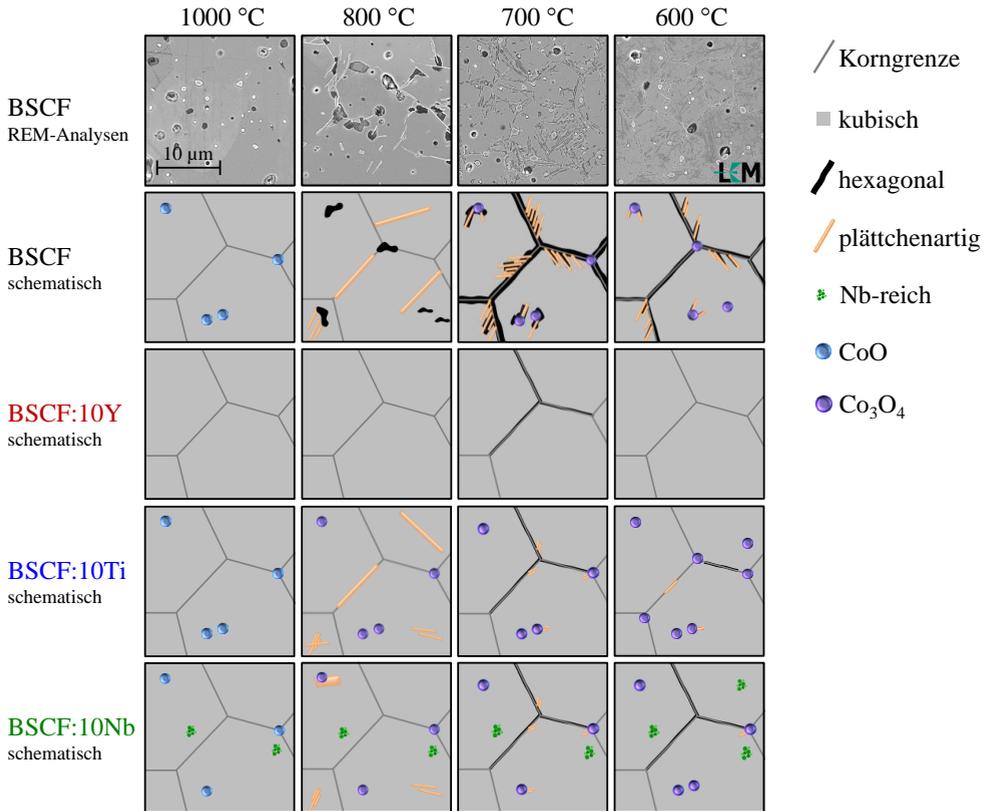
Abbildung 4.31 verdeutlicht die Ausbildung der Sekundärphasen im Volumen in Abhängigkeit von der Y-Dotierkonzentration ( $0\text{...}10\text{ mol\% Y}$ ) (a) und der jeweilig auftretenden einzelnen Fremdphasen (b-d). Auffällig hier sind die anscheinend nicht auftretenden  $\text{Co}_3\text{O}_4$ -Ausscheidungen bei  $880\text{ °C}$ , die mit den Analysen von Müller [60] und Niedrig [20] nicht übereinstimmen. Grund hierfür könnte jedoch die nicht explizit durchgeführten Analysen bei  $880\text{ °C}$  sein. Meffert erklärt dies mit der kompletten Zersetzung der  $\text{Co}_3\text{O}_4$ -Phase in die lamellenförmige BCO-Phase (bei  $880\text{ °C}$ ) [148]. Auch weitere Untersuchungen an BSCF zeigen keine  $\text{Co}_3\text{O}_4$ -Ausscheidungen bei  $800\text{ °C}$  (siehe hierzu Abbildung 4.32).



**Abb. 4.31:** Fremdphasen-Volumenverteilung in Abhängigkeit von der Temperatur sowie der Y-Dotierkonzentration (0...10 mol%). a) Gesamtphasenanteile in logarithmischer Auftragung, b) die hexagonale Phase, die sich unterhalb von 840 °C [15;22] ausbildet, c) die plättchenartige Phase, die einen Schichtverbund aus kubischer, hexagonaler und BCO Phase darstellt und d) der Fremdphasenanteil der CoO- bzw. Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-Ausscheidungen (CoO bei  $T > \sim 1000$  °C [92]). Werte nach Tabelle A.1 (Anhang A), die schwarzen Punkte symbolisieren die realen Datenpunkte.

Zusätzliche Langzeit-Auslagerungsexperimente zeigen keinerlei Zweitphasen in BSCF:10Y nach 1060 h bei 800 °C in Umgebungsluft [148] gezeigt in Kapitel 4.3.3.2.2, Abbildung 4.49 b). Der Grund hierfür liegt nicht nur in der Unterdrückung der Fremdphasen (plättchenartig, Co<sub>x</sub>O<sub>y</sub>, BCO), sondern auch im erhöhten Goldschmidt-Toleranzfaktor. Das monovalente Y weist einen Ionenradius von  $\sim 90$  pm auf, welcher weitaus größer ist als der des Co<sup>2+</sup> ( $\sim 65$  pm) und Co<sup>3+</sup> ( $\sim 55$  pm) [199]. Die scheinbare Abwesenheit der hex. Phase nach Auslagerung bei 640 °C für 10 d ist in der langsamen Ausbildungskinetik, bedingt durch die niedrige Temperatur, begründet.

Der Vergleich der Fremdphasenbildungen bei allen 10 mol% dotierten BSCF Proben im Vergleich zu reinem BSCF ist in Form von Schemaskizzen in Abbildung 4.32 für einen Temperaturbereich von 1000 °C (Referenzproben) bis 600 °C aufgeführt. Deutlich zu erkennen ist, dass alle Dotierungen den Fremdphasenanteil im Volumen deutlich senken.

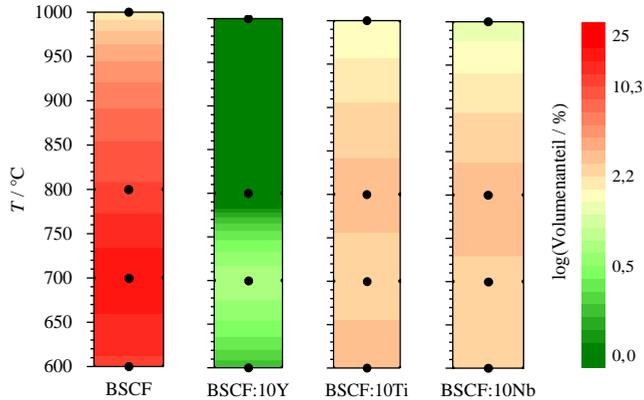


**Abb. 4.32:** Vergleich der Fremdphasenausbildungen in 10 mol%-dotiertem BSCF (Y, Ti, Nb) im Vergleich zu reinem BSCF, nach Auslagerung für 10 d in Umgebungsluft (1000...600 °C). Alle Zusammensetzungen (BSCF, BSCF:10Y, BSCF:10Ti, BSCF:10Nb) wurden gleichzeitig bei der jeweiligen Endtemperatur ausgelagert.

BSCF:10Y unterdrückt in allen Temperaturbereichen komplett die  $\text{Co}_x\text{O}_y$ -Ausscheidungen und die plättchenartige Phase. Erst unterhalb von 760 °C bildet sich noch vereinzelt an den Korngrenzen die hex. Phase aus mit einem maximalen Anteil von 0,7 vol.-% (700 °C) nach 10 d. BSCF:10Ti und BSCF:10 Nb verhalten sich sehr ähnlich, was auf die nahezu identischen Ionenradien zurückzuführen ist ( $\text{Ti}^{2+}$  ~86 pm,  $\text{Ti}^{3+}$  ~67 pm,  $\text{Ti}^{4+}$  ~61 pm,  $\text{Nb}^{4+}$  ~68 pm,  $\text{Nb}^{5+}$  ~64 pm [199]). Die Referenzproben (1000 °C) weisen nach wie vor CoO-Ausscheidungen auf. In allen BSCF:10Nb-Keramiken konnte zusätzlich noch eine Nb-reiche Phase identifiziert werden. Dies war zu erwarten, da die XRD-Diffraktogramme (Kapitel 3, Abbildung 3.2) hier schon eine  $\text{BaNbO}_3$ -Zweitphase aufwiesen und somit gezeigt wurde, dass sich der Nb-Anteil nicht komplett in das Gitter einbauen konnte. Die hex. Phase konnte auch mit 10 mol% Ti und Nb bis 800 °C komplett unterdrückt werden. Hier zeigten sich ausschließlich  $\text{Co}_3\text{O}_4$  und die Plättchenstruktur. Unterhalb von 700 °C zeigen alle Dotierungen (Y, Ti, Nb) einen ähnlich hohen Anteil an hex.

Phase. Der  $\text{Co}_x\text{O}_y$ -Anteil im BSCF:10Ti liegt leicht über dem des Nb-dotierten BSCF. Eine detaillierte Zweitphasenanalyse ist in Tabelle A.2 (Anhang A) aufgeführt.

Abbildung 4.33 fasst den Einfluss der 10 mol% Dotierungen im gesamten untersuchten Temperaturbereich auf das BSCF-Materialsystem zusammen. Der Volumenanteil ist hier logarithmisch aufgetragen, um die kleinen Anteile stärker zu gewichten.

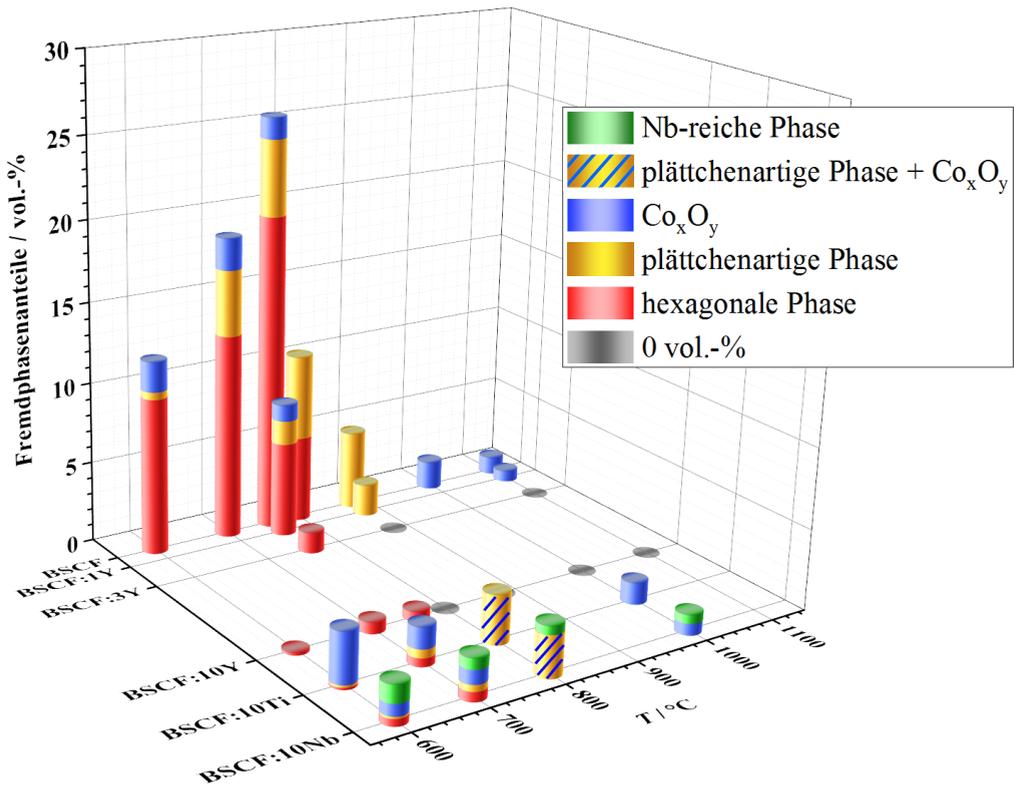


**Abb. 4.33:** Gesamtfremdphasen-Volumenverteilung (logarithmische Auftragung) aller 10 mol% dotierter Materialsysteme im Vergleich zu BSCF in Abhängigkeit von der Temperatur (600...1000 °C). Werte nach Tabelle A.2, die schwarzen Punkte symbolisieren die tatsächlich quantitativ analysierten Proben.

BSCF:10Y zeigt mit Abstand den geringsten Anteil an Fremdphasen über den kompletten Temperaturbereich mit einem maximalen Anteil von 0,7 vol.-% bei 700 °C, was ausschließlich durch die Bildung der hex. Phase bedingt ist.  $\text{Co}_x\text{O}_y$ -Ausscheidungen und die plättchenartige Phase werden durch 10 mol% Y im gesamten Temperaturbereich komplett unterdrückt.

BSCF:10Ti und BSCF:10Nb zeigen ein ähnliches Stabilisierungsverhalten. Der maximale Fremdphasenanteil ist mit 3,3 vol.-% für BSCF:10Ti (bei 600 °C) und mit 3,1 vol.-% für BSCF:10Nb (bei 800 °C) immer noch sehr gering im Vergleich zu reinem BSCF mit einem minimalen Anteil CoO von 1,1 vol.-% (bei 1000 °C) und einem Maximalwert von 25,7 vol.-% (bei 760 °C).

BSCF:10Nb wies zudem in allen untersuchten Proben eine Nb-reiche Fremdphase auf, was mit den Vorergebnissen aus Kapitel 3.1.1 zu erwarten war. Abbildung 4.34 fasst die Sekundärphasenausbildungen aller untersuchten Materialsysteme in Abhängigkeit von der Temperatur noch einmal zusammen. Speziell bei BSCF zeigt sich hier ein maximaler Volumenanteil der hexagonalen Phase bei Temperaturen unterhalb 900 °C, was auch in der Literatur belegt wurde [15;19;22].



**Abb. 4.34:** Übersicht der Fremdphasenanteile in dotiertem BSCF in Abhängigkeit vom Dotierelement (Y, Ti, Nb) und der Dotierkonzentration (Y) im Vergleich zu reinem BSCF für alle untersuchten Temperaturen (600...1100 °C).

Alle Dotierungen mit einer Dotierkonzentration von 10 mol% senken die Grenze zur Ausbildung der hex. Phase um ca. 100 °C herab. Bildet sich die hex. Phase bei reinem BSCF unterhalb von 840 °C [15;22], so wird diese durch die Dotierung auf maximal ~760 °C (BSCF:10Y) verschoben.

In Anbetracht dieser Ergebnisse und der Vermutung, dass die hex. Phase den stärksten Einfluss auf die elektrische Leitfähigkeit hat, sollten alle 10 mol% dotierten Materialien ein ähnliches elektrisches Langzeitverhalten aufweisen. Näheres hierzu findet sich in Unterkapitel 4.3.3.1.

Nach den Untersuchungen an Pulvern aus Kapitel 4.3.2.1, zeigt sich ganz deutlich ein unterschiedliches Verhalten von Pulvern zu keramischen Proben. Dies lässt sich auf die größere Oberfläche der Pulverproben zurückführen (ca. Faktor 1600 bei einer Partikelgröße von 2 µm), an der weitaus schneller Zersetzungsreaktionen ablaufen können als an den polierten Oberflächen der Keramiken. Besonders deutlich zu erkennen war dies bei BSCF:10Y. Hier zeigte sich bei thermischer Alterung einer Pulverprobe nach 30 d bei 800 °C eine deutliche Ausbildung der hex. Phase

( $A_{\text{hex}}/A_{\text{kub}} \sim 10\%$ ). Dieses Verhalten konnte an Keramiken nicht bestätigt werden. Im Inneren der Keramik konnten keinerlei Sekundärphasen identifiziert werden. Auch im elektrischen Langzeitverhalten (Kapitel 4.3.3.1) konnte keine Degradation bei BSCF:10Y festgestellt werden. Zusätzliche Untersuchungen an thermisch gealterten BSCF:10Y-Keramiken aus Abbildung 4.49 b) zeigen, dass auch nach 1060 h bei 800 °C keine Fremdphasen im Keramikinneren nachgewiesen werden konnten. An der Oberfläche bildeten sich jedoch Ausscheidungen im nm-Bereich, die nicht bestimmt werden konnten. Dies deckt sich auch mit Untersuchungen aus Anhang E. Zusammenfassend muss ganz klar zwischen Pulveranalysen und Untersuchungen an Keramiken unterschieden werden.

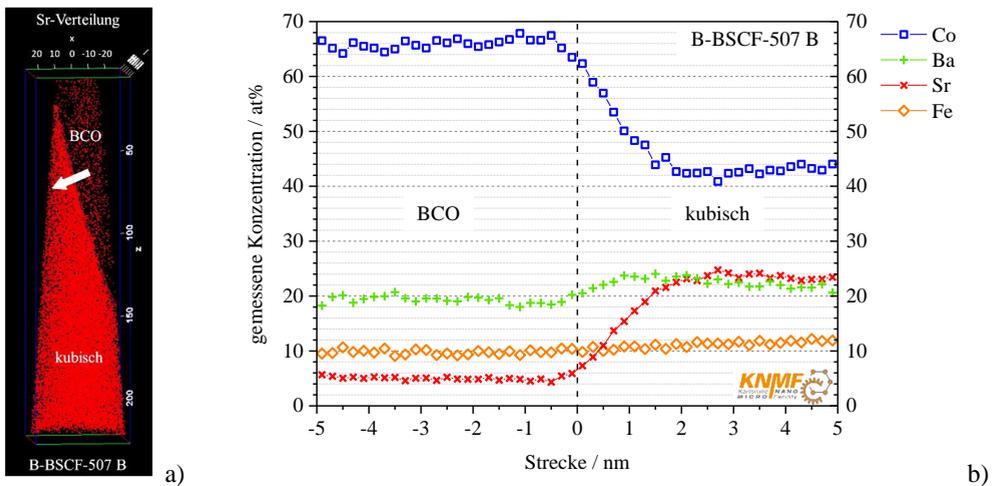
Die hier gezeigten Ergebnisse geben die Fremdphasenbildungen in Abhängigkeit von der Temperatur wieder. Interessant wären zudem Analysen zur Sekundärphasenbildung in Abhängigkeit vom Sauerstoffpartialdruck, die schon ansatzweise in [198] veröffentlicht wurden. Ravkina et al. wiesen für BSCF nach, dass sich ab einer Temperatur von ca. 360...400 °C und einem Sauerstoffpartialdruck von  $p_{\text{O}_2} = 1$  bar neben der hexagonalen Phase eine lamellenförmige  $\text{Ba}_3\text{Co}_{10}\text{O}_{17}$ -Phase ausbildet. Begründet wurde die Entstehung dieser Fremdphase durch die Ausbildung von Kobaltoxid-Ausscheidungen, welche als Nukleationszentren für die  $\text{Ba}_3\text{Co}_{10}\text{O}_{17}$ -Phase dienten. Durch die Unterdrückung der  $\text{Co}_x\text{O}_y$ -Ausscheidungen durch BSCF:3Y und BSCF:10Y sollte somit auch die Entstehung der  $\text{Ba}_3\text{Co}_{10}\text{O}_{17}$ -Phase unterbunden werden können.

#### 4.3.2.2 Identifikation kleinster Fremdphasenanteile mittels APT

Wie in Abbildung 4.29 schon verdeutlicht, neigt BSCF zu starker Sekundärphasenbildung in Abhängigkeit von den jeweiligen Umgebungsbedingungen ( $T$ ,  $p_{\text{O}_2}$ ), was die kubische Gitterstruktur schwächt und somit den Sauerstofffluss herabsetzt. Zur Analyse der Zusammensetzungen komplexer Fremdphasen, wie der plättchenartigen Struktur, welche ein lamellares Schichtsystem aus BCO, kubischer und hexagonaler Phase darstellt, wird eine Analyse-Methode mit hoher Auflösung benötigt. Eine gängige Methode stellt hier die TEM/EDXS-Analyse dar. Eine detaillierte Untersuchung der plättchenartigen sowie der hexagonalen Phase wurde von Müller [60] mittels qualitativem EDXS-Mapping bereits ausführlich untersucht. Hier zeigte sich, dass die hex. Phase einen geringeren Fe-Anteil aufwies, was durch einen erhöhten Co-Anteil kompensiert wurde. Die BCO-Phase zeichnete sich durch das Fehlen von Sr und Fe aus. Zur Analyse dieser sehr kleinen Phasenübergänge im 10-nm-Bereich braucht man eine Analyse-Methode mit weitaus höherer lateraler Auflösung als elektronenmikroskopische Verfahren. Hier bietet sich die APT an. In Kapitel 3.2.7 wird die Funktionsweise dieser Analysemethode vorgestellt und in Kapitel 3.1.4.2 wird auf die spezielle Probenpräparation eingegangen. Alle in dieser Dissertation veröffentlichten atomsondentomographischen Analysen wurden von Dr. Thomas Kresse am Institut

für Angewandte Materialien – Werkstoffkunde (IAM-WK) am Karlsruher Institut für Technologie durchgeführt.

Bei einer der hier untersuchten Proben handelt es sich um eine thermisch gealterte keramische BSCF-Spitze. Diese wurde nach der Präparation bei 1000 °C für 24 h homogenisiert und dann für 10 d einer Temperatur von 800 °C ausgesetzt. Letztlich wurde die Probe in Wasser bei RT abgeschreckt, um die ausgebildeten Fremdphasen zu konservieren. Abbildung 4.35 zeigt die dreidimensionale Sr-Verteilung einer für die APT präparierten Spitze aus BSCF mit einem Durchmesser < 100 nm und einer Länge von ca. 1 µm (a) und die daran durchgeführte Elementanalyse (b). Tabelle 4.13 gibt den prozentualen Anteil (at%) dieser Elementverteilung in den unterschiedlichen Phasen wieder und vergleicht diese mit Literaturwerten.



**Abb. 4.35:** APT an einer mittels fokussiertem Ionenstrahl (FIB: focussed ion beam) präparierten BSCF-Spitze. Die keramische Probe (Bulk) wurde zuvor bei 800 °C für 10 d ausgelagert. In a) ist die dreidimensionale Sr-Verteilung an einem Phasenübergang von BCO zu kubischer Phase dargestellt, der weiße Pfeil symbolisiert die in b) durchgeführte Elementanalyse, Quelle: Dr. Thomas Kresse, IAM-WK, KIT.

Phase		Ba / at%	Sr / at%	Co / at%	Fe / at%
BCO	APT	19,5 ± 0,7	5,0 ± 0,3	65,8 ± 0,9	9,7 ± 0,4
	EDXS [90]	21,5 ± 3,0	3,0 ± 1,0	67,5 ± 2,5	8,0 ± 1,0
kubisch	APT	22,2 ± 0,8	23,4 ± 0,6	42,9 ± 0,8	11,5 ± 0,4
	EDXS [90]	26,0 ± 1,0	25,5 ± 1,5	40,0 ± 1,5	8,5 ± 1,0

**Tab. 4.13:** Bestimmung der Fremdphasenzusammensetzungen mittels APT einer in Umgebungsluft gealterten BSCF-Keramik (siehe Abb. 4.35), im quantitativen Vergleich zu Literaturwerten [90] bestimmt mittels TEM/EDXS-Analysen.

Abbildung 4.35 a) zeigt einen deutlichen Phasenübergang anhand der Sr-Verteilung zwischen BCO und kubischer Phase. Die entsprechende Elementanalyse zeigt eine annähernd korrekte Stöchiometrie des kubischen BSCF. Ba und Sr sollten hier mit zu je 25 at% den A-Platz belegen und die Co-zu-Fe-Konzentration sollte mit 40 at% zu 10 at% auf dem B-Platz vorliegen. Bei diesen Untersuchungen zeigt der B-Platz eine leicht erhöhte Stöchiometrie und führt auch im Gesamtverhalten zu leicht abweichenden Werten zur Literatur. Nichtsdestotrotz kann eindeutig die BCO Phase identifiziert werden, welche sich in erster Linie durch eine herabgesetzte Sr-Konzentration äußert und auch mit der Literatur recht gut übereinstimmt. Hervorzuheben ist bei dieser Analyseverfahren die sehr hohe Auflösung. Der Bereich des Phasenübergangs kann präzise innerhalb von 2 nm mit 10 Messpunkten aufgelöst werden (was einem Messwert alle 0,2 nm entspricht), was eine Bestimmung der Elementverteilung in den Korngrenzen mit einer hohen Genauigkeit ermöglicht und um ein vielfaches präziser ist als TEM/EDXS-Verfahren. Bei letzterem spielen natürlich die Probenpräparation (Dicke der TEM-Lamelle), die gewählte Beschleunigungsspannung und der Durchmesser des Elektronenstrahls eine große Rolle hinsichtlich der resultierenden lateralen Auflösung.

Es wurden auch thermisch gealterte BSCF:10Y-Proben mit APT analysiert. Da hier jedoch, wie im vorherigen Kapitel (4.3.2.2.1) schon gezeigt, bei 800 °C keinerlei Fremdphasen mittels REM identifiziert werden konnten, stellte sich eine Probenpräparation an interessanten Bereichen, wie Korngrenzen, als schwierig heraus.

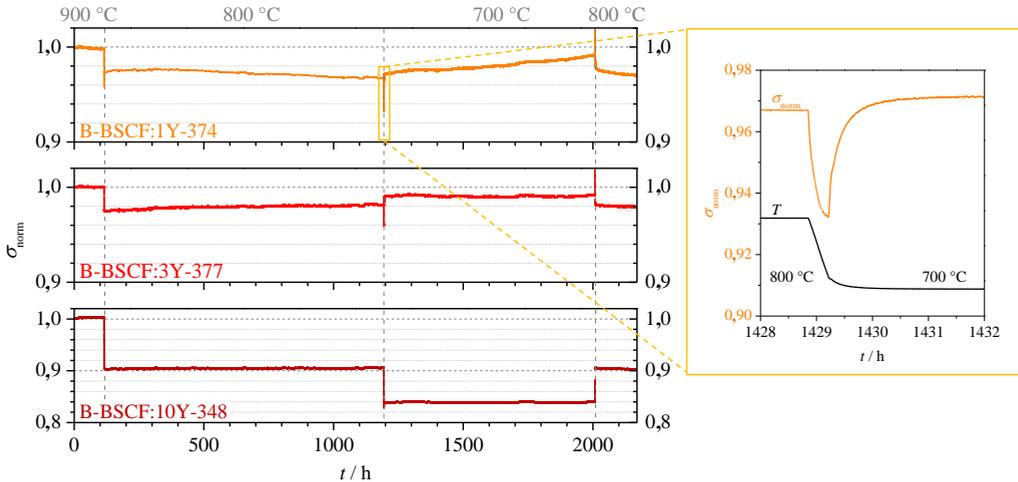
### 4.3.3 Langzeitverhalten

#### 4.3.3.1 Elektrische Leitfähigkeit

Mit Hilfe einer hochpräzisen Langzeit-Leitfähigkeitsmessung ist es möglich, schon kleinste Veränderungen in der Mikrostruktur, wie langsame Zweitphasenbildungen oder Materialersetzungen, in keramischen Proben zu detektieren. In diesem Zuge wurde das Stabilitätsverhalten von reinem BSCF weitläufig untersucht [22]. Identische Messungen wurden an keramischen Proben der unterschiedlich dotierten Materialsysteme durchgeführt. Abbildung 4.36 zeigt einen entsprechenden Messverlauf in Temperaturbereichen von 900...700 °C.

Ein besonderer Vorteil dieser Messung ist die simultane Datenaufnahme von bis zu fünf Proben im Messstand. Bei allen Langzeituntersuchungen wurden die Luftdruckschwankungen, durch parallele Messung der barometrischen Messdaten, nach [22] korrigiert. Zeitgleiche Sprünge in der elektrischen Leitfähigkeit verdeutlichen die simultane Vermessung der BSCF:Y-Proben. Bei den Kurven (von 0...1200 h) erwies sich eine Korrektur der Luftdruckdaten als schwieriger, da diese für diese Messreihe vom Institut für Meteorologie und Klimaforschung – Department Troposphärenforschung IMK-TRO von PD Dr. Michael Kunz und Dipl.-Met. Bernhard Mühr,

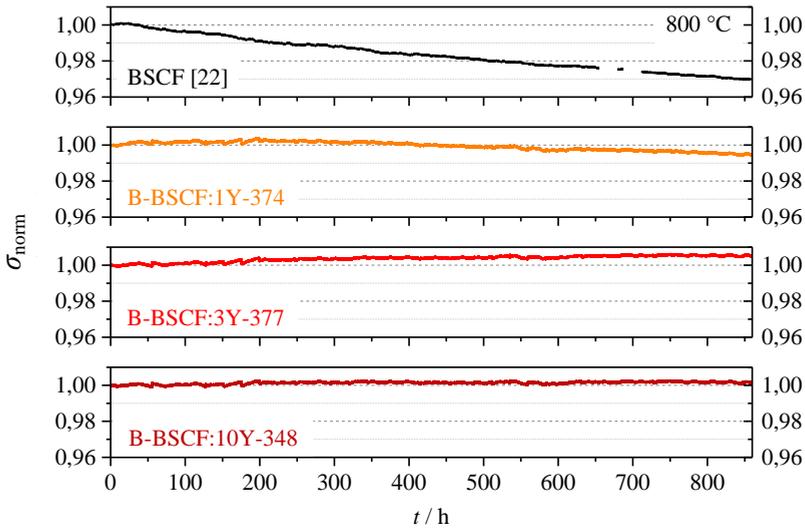
KIT, durchgeführt wurde und nur alle 24 h ein barometrischer Wert aufgezeichnet wurde. Dies begründet die besonders starken Schwankungen trotz Luftdruckkorrektur innerhalb der ersten 200 h. Ab den Messungen bei 700 °C ( $t < 1200$  h) wurden die barometrischen Daten simultan zur Langzeitmessung am IAM-WET aufgezeichnet (alle 10 min ein Messwert), was nach Korrektur in glatteren Leitfähigkeitskurven resultiert.



**Abb. 4.36:** Simultan gemessene und normierte elektrische Langzeitleitfähigkeit der BSCF:Y-Probenreihe. Starttemperatur: 900 °C (~100 h), anschließend 800 °C (1075 h), 700 °C (800 h) und letztlich noch einmal 800 °C (150 h), vermessen in Umgebungsluft. BSCF:10Y zeigt in allen Temperaturbereichen ein stabiles Verhalten. Die Über- bzw. Unterschinger bei Veränderung der Temperatur sind im rechten Bildausschnitt exemplarisch für BSCF:1Y bei einem Temperaturwechsel von 800 °C auf 700 °C vergrößert dargestellt [95].

Das Unterschwingen bei dem in Abbildung 4.36 rechts vergrößerten Bereich während der Temperaturänderung von 800 °C auf 700 °C, lässt sich auf einen zweischrittigen Prozess zurückführen: Dieser besteht zum einen aus dem Absinken der elektrischen Leitfähigkeit während der Temperaturänderung, gefolgt von einem Anstieg der elektrischen Leitfähigkeit aufgrund der Sauerstoffaufnahme, welche zu einer Erhöhung der p-Ladungsträgerkonzentration führt.

Generell reflektieren Leitfähigkeitsmessungen in Abhängigkeit von der Zeit die Ergebnisse der Mikrostrukturanalysen, gezeigt in Kapitel 4.3.2.2, Abbildung 4.30. Abbildung 4.37 zeigt das Langzeitverhalten der BSCF:Y-Probenreihe bei 800 °C im Vergleich zu der identisch ermittelten Messkurve von BSCF [22] für ~850 h.



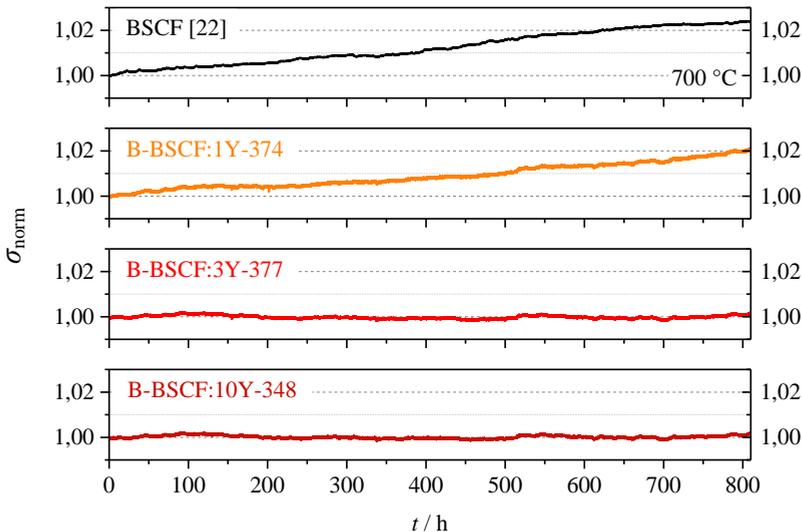
**Abb. 4.37:** Langzeitmessung der el. Leitfähigkeit bei 800 °C an BSCF:Y im Vergleich zu BSCF [22], vermessen in Umgebungsluft in der identischen Messapparatur. Die Messwerte wurden auf den Startwert  $\sigma(t=0)$  normiert [95].

Während die elektrische Leitfähigkeit von BSCF um ca. 3 % über 850 h degradiert, bleibt  $\sigma$  von BSCF:10Y hauptsächlich konstant, was die Abwesenheit von Zweitphasen in den Mikrostrukturergebnissen widerspiegelt. BSCF:1Y zeigt eine leichte Degradation über der Zeit aufgrund der nicht ausreichend unterdrückten Zweitphasenausbildung. Bei BSCF:3Y steigt die elektrische Leitfähigkeit konstant über der Zeit an, obwohl eine Dotierkonzentration von 3 mol% Y ausreichend wirkt, um  $\text{Co}_x\text{O}_y$ -Ausscheidungen und die plättchenartige Struktur zu unterdrücken. Ausschließlich die hexagonale Phase bildet sich aus. Wenngleich letztere Phase schädlich für die Sauerstoffionenleitfähigkeit wirkt, was anhand von Permeationsmessungen nachgewiesen werden konnte [66;200] und eine starke Degradation des Sauerstoffflusses bei 800 °C zeigte, scheint die hexagonale dennoch einen höhere elektronische Leitfähigkeit<sup>16</sup> aufzuweisen als die kubische Phase. In Anbetracht der Tatsache, dass sich die hexagonale Phase bevorzugt an den Korngrenzen bildet (dabei teilweise perkolierend), könnte der Anstieg der elektrischen Leitfähigkeit über der Zeit hierdurch begründet sein.

Diese Behauptung lässt sich auch durch die Langzeitmessungen bei 700 °C aus Abbildung 4.38 untermauern. Die elektrische Leitfähigkeit von BSCF:1Y steigt bei 700 °C über der Zeit an, mutmaßlich durch die Ausbildung der hexagonalen Phase. BSCF:3Y bleibt nahezu konstant bei dieser Temperatur, da entweder unterhalb von 760 °C die Formation der hex. Phase weitaus

<sup>16</sup> In der Literatur wurden derzeit noch keine Leitfähigkeitsdaten von hexagonalem BSCF bei hohen Temperaturen veröffentlicht.

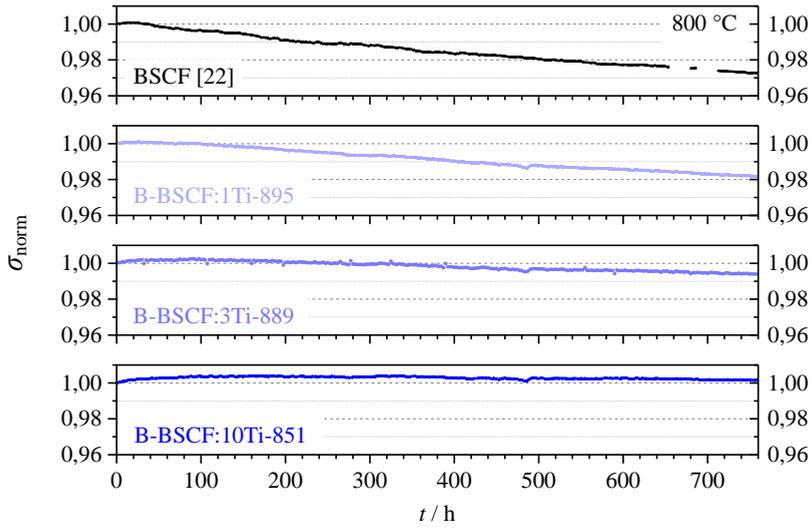
langsamer stattfindet als bei 800 °C oder sich das kubisch-hexagonale Phasengleichgewicht von dem bei 800 °C unterscheidet, was schon in [22] für reines BSCF angedeutet wurde. In jedem Fall wird das weitere Wachstum der hexagonalen Phasenregionen, welche sich bereits während der bisherigen Haltezeit bei 800 °C ausgebildet haben, vermutlich vernachlässigbar sein. BSCF:10Y ist auch bei 700 °C elektrisch stabil, was darauf hindeutet, dass die Ausbildung der hex. Phase in dieser Zusammensetzung und bei dieser Temperatur nicht von Belang ist.



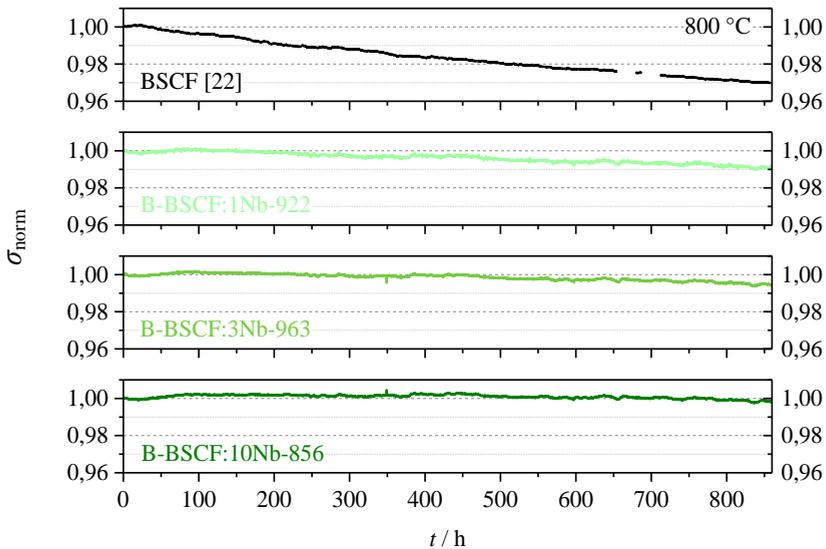
**Abb. 4.38:** Langzeitmessung der el. Leitfähigkeit bei 700 °C an BSCF:Y im Vergleich zu BSCF [22], vermessen in Umgebungsluft in der identischen Messapparatur. Die Messwerte wurden auf den Startwert  $\sigma(t = 0)$  normiert.

Abbildung 4.39 zeigt die normierte elektrische Leitfähigkeit in Abhängigkeit von der Zeit bei 800 °C für die unterschiedlichen Ti-dotierten BSCF-Keramiken. Die Ausbildung der hex. Phase zeigt sich bei BSCF:10Ti nahezu identisch zu BSCF:10Y im kompletten Temperaturbereich (siehe hierzu Abbildung 4.32, Kapitel 4.3.2.2.1), was das elektrische Langzeitverhalten widerspiegelt. Je höher die Dotierkonzentration, desto stärker wird die elektrische Leitfähigkeit über der Zeit stabilisiert. Schon 1 mol% Ti zeigt eine leichte Verbesserung bei 800 °C im Vergleich zu reinem BSCF. Die Degradation von 1 und 3 mol% Ti-dotiertem BSCF ist vermutlich durch eine fortgeschrittene Ausbildung der Plättchenstruktur zu erklären.

In Abbildung 4.40 wird die normierte elektrische Leitfähigkeit der Nb-Reihe bei 800 °C dargestellt. Auch hier wird der Einfluss der Dotierung deutlich sichtbar. Mit steigender Dotierkonzentration wird die Degradation verringert. Vergleicht man auch hier die Mikrostrukturanalysen der 10 mol% dotierten Keramiken aus Abbildung 4.32, Kapitel 4.3.2.2.1, so zeigt sich bei 10 mol% Nb eine vollständige Unterdrückung der hex. Phase bei 800 °C.



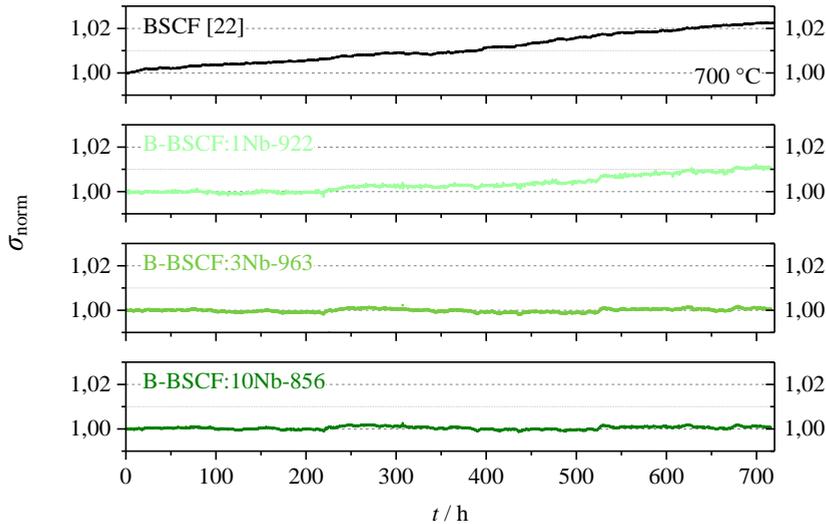
**Abb. 4.39:** Langzeitmessung der el. Leitfähigkeit bei 800 °C an BSCF:Ti im Vergleich zu BSCF [22], vermessen in Umgebungsluft in der identischen Messapparatur. Die Messwerte wurden auf den Startwert  $\sigma(t = 0)$  normiert.



**Abb. 4.40:** Langzeitmessung der el. Leitfähigkeit bei 800 °C an BSCF:Nb im Vergleich zu BSCF [22], vermessen in Umgebungsluft in der identischen Messapparatur. Die Messwerte wurden auf den Startwert  $\sigma(t = 0)$  normiert.

Die elektrische Leitfähigkeit wird im Vergleich zu BSCF:1Ti bei BSCF:1Nb stärker stabilisiert.

Bei 700 °C zeigt die BSCF:Nb-Reihe ein sehr ähnliches Verhalten wie das Y-dotierte BSCF (Abb. 4.41). Der Anstieg von BSCF:1Nb ist vermutlich durch die Ausbildung der hex. Phase begründbar. Prinzipiell kann die elektrische Leitfähigkeit von BSCF schon mit einer Zudotierung von 3 mol% Nb bei 700 °C stabilisiert werden.



**Abb. 4.41:** Langzeitmessung der el. Leitfähigkeit bei 700 °C an BSCF:Nb im Vergleich zu BSCF [22], vermessen in Umgebungsluft in der identischen Messapparatur. Die Messwerte wurden auf den Startwert  $\sigma(t = 0)$  normiert.

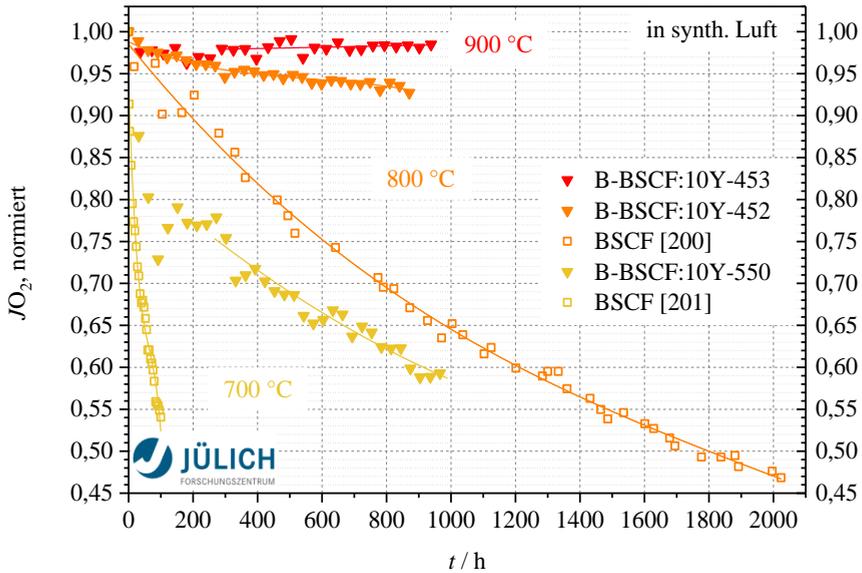
Die Messung der elektrischen Leitfähigkeit in Abhängigkeit von der Zeit zeigt sich als Indikator für Strukturänderungen: Die elektrische Leitfähigkeit steigt stark an, wenn der Anteil an hex. Phase im Material hoch ist. Halten sich hex. Phase und restliche Fremdphasen, wie die Plättchenstruktur und die  $\text{Co}_3\text{O}_4$ -Ausscheidungen, prozentual im Gleichgewicht, führt dies zu einer Degradation. Bei kompletter Unterdrückung der hex. Phase kann die elektrische Leitfähigkeit stabilisiert werden.

Alle hier untersuchten 10 mol%-Dotierungen zeigen eine ähnlich gute Stabilisierung der elektrischen Leitfähigkeit, was die Untersuchungen zur Mikrostruktur aus Kapitel 4.3.2.2 untermauert.

### 4.3.3.2 Sauerstoffpermeation

#### 4.3.3.2.1 BSCF:10Y in Abhängigkeit von der Temperatur

Vergleicht man die Langzeitpermeation von BSCF:10Y im Vergleich zu Literaturwerten zu undotiertem BSCF, so zeigen sich die in Abbildung 4.42 gezeigten Verläufe in Abhängigkeit von der Zeit und der Temperatur.



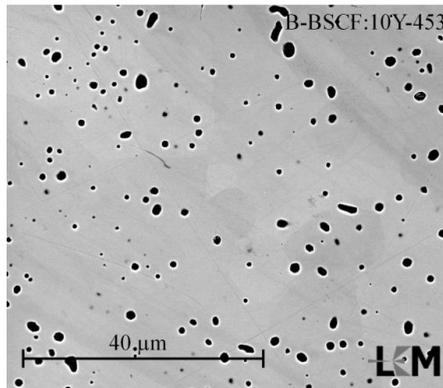
**Abb. 4.42:** Langzeitpermeation von BSCF:10Y im Vergleich zu BSCF-Literaturwerten [200;201] in Abhängigkeit von der Temperatur, vermessen in synthetischer Luft. Die Messungen wurden durchgeführt von Dr. Stefan Baumann, FZJ.

Bei 900 °C zeigt sich ein konstanter Sauerstofffluss. Bei 800 °C wird eine leichte Degradation von ~8 % nach 900 h bei BSCF:10Y deutlich. Im Vergleich zu den Literaturwerten [200] zeigt sich hier aber trotz allem eine wesentlich bessere Leistungsfähigkeit im Vergleich zu reinem BSCF, welche nach 900 h in etwa eine Degradation von 32 % aufweist (Faktor vier). Bei 700 °C fällt die unterschiedliche Leistungsfähigkeit noch stärker ins Gewicht. Die Degradation, die BSCF nach ca. 100 h erfährt, wird von BSCF:10Y erst nach über 1000 h erreicht.

Um diese Degradationsmechanismen genauer zu verstehen, wurden Mikrostrukturanalysen sowohl an den feed- und permeatseitigen Oberflächen, als auch im Inneren der Keramik an den BSCF:10Y-Proben durchgeführt.

**900 °C**

Die Oberflächenanalysen der bei 900 °C vermessenen BSCF:10Y-Permeationstablette (B-BSCF:10Y-453) wurden ausführlich in [148] diskutiert. Hier zeigten sich mittig der eingangseitigen Oberfläche Schwefelverbindungen (vornehmlich  $\text{BaSO}_4$ ), die vermutlich durch eine verunreinigte Gaszufuhr der Messapparatur begründet werden können, die sich mittig über der zu vermessenen Probe befindet. Am Probenrand konnten keinerlei Sekundärphasen identifiziert werden.  $\text{BaSO}_4$  gilt als chemisch sehr beständig [202] und zerfällt erst bei Temperaturen oberhalb von 1150 °C (1400 K [203]). Die Korngrenzen auf der Permeatseite zeigten eine starke mikrostrukturelle Veränderung. Hier konnte eine erhöhte Sr- und eine verringerte Ba-Konzentration nachgewiesen werden [148]. Diese Oberflächeneffekte scheinen jedoch kaum Einfluss auf die Langzeitpermeation zu nehmen, da ein konstanter Sauerstofffluss (Abbildung 4.42) erreicht wird.



**Abb. 4.43:** REM-Analyse des Querschnitts der BSCF:10Y-Probe, nach der Permeationsmessung bei 900 °C nach ~960 h in synth. Luft. Es sind keinerlei Fremdphasen in der Keramik nachweisbar, Quelle: LEM.

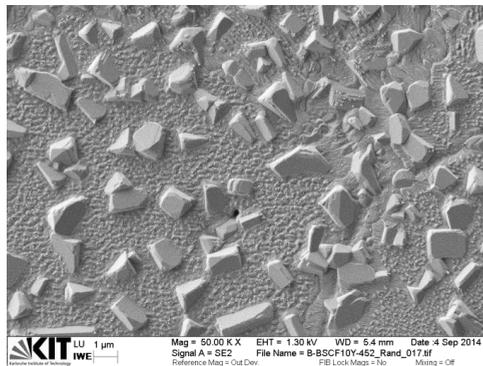
In Abbildung 4.43 ist die REM-Analyse des Keramikinneren dargestellt. Hier zeigt sich ein rein kubisches Materialsystem. Dies war zu erwarten und deckt sich mit den Ergebnissen aus Kapitel 4.3.2.2.

**800 °C**

Die in Abbildung 4.42 vermessene BSCF:10Y-Permeationstablette wurde vor der Messung in synth. Luft 300 h bei 800 °C in Umgebungsluft betrieben. Aufgrund der sich hier stark ausbildenden Degradation, wurde die Probe für 16 h bei 950 °C aufgeheizt, um mögliche Fremdphasenbildungen, die bei 800 °C entstanden sein könnten, auszuheizen. Nach dieser thermischen Zurücksetzung der Probe im Messstand wurde die Permeationstablette wieder auf 800 °C

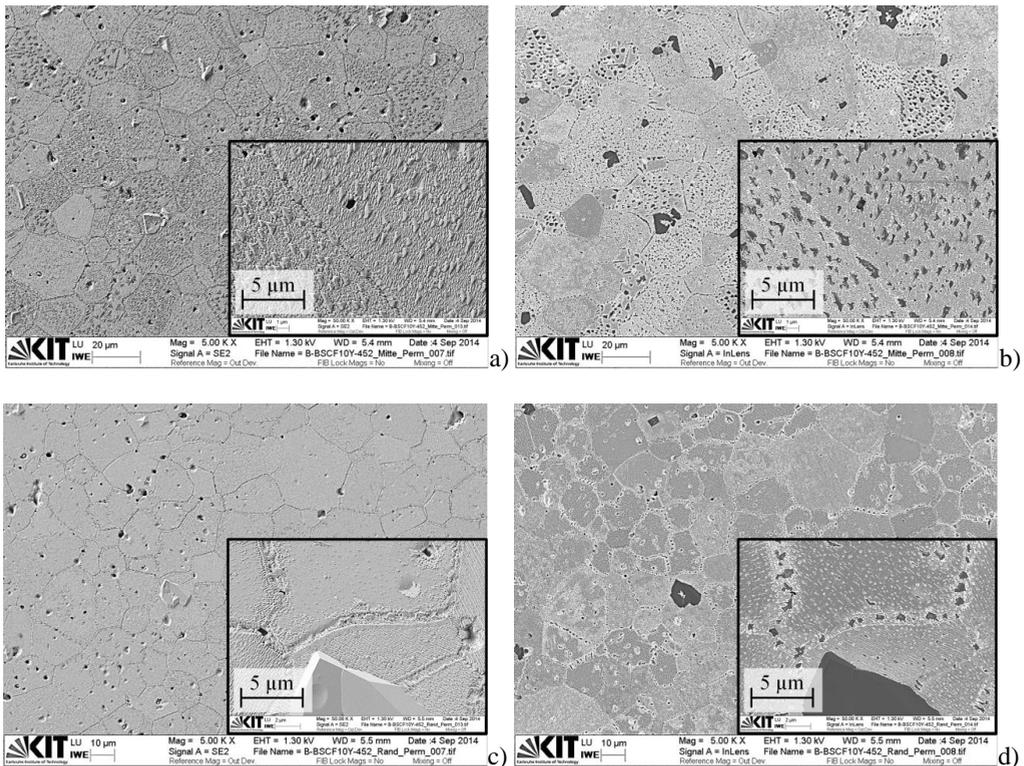
Betriebstemperatur gebracht und dann in synth. Luft für 1600 h vermessen. Die in Abbildung 4.42 gezeigte Langzeitpermeation von BSCF:10Y bei 800 °C zeigt nur Messwerte bis 900 h, da nach dieser Zeit das Massenspektrometer ausgefallen war und somit keine weiteren Messwerte aufgezeichnet werden konnten. Infolgedessen erfuhr diese Probe eine thermische Belastung von 1600 h bei 800 °C im Messstand, was einen deutlichen Einfluss auf die Mikrostruktur hat. Um einen möglichen Einfluss der vorherigen Messung in Umgebungsluft auf das Degradationsverhalten ausschließen zu können, wurde eine zweite Referenzprobe (B-BSCF:10Y-544) in synth. Luft bei 800 °C für ca. 300 h vermessen. Diese zeigte, in Anbetracht der Fehlertoleranzen, ein identisches Degradationsverhalten und ist daher aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht in Abbildung 4.42 dargestellt.

Auch die Oberflächen der bei 800 °C vermessenen BSCF:10Y-Probe zeigen starke mikrostrukturelle Veränderungen. In Abbildung 4.44 ist eine REM-Analyse der eingangsseitigen Oberfläche zu sehen. Aufgrund der langen Betriebszeit von insgesamt 1900 h bei 800 °C ist die Oberfläche sowohl am Rand als auch mittig komplett mit Schwefelverbindungen belegt.



**Abb. 4.44:** REM-Analyse der eingangsseitigen Oberfläche (Feed-Seite) am Randbereich der B-BSCF:10Y-452-Permeationstablette, nach 1600 h (bzw. 1900 h) bei 800 °C. Hier ist die Oberfläche fast komplett mit Schwefelverbindungen (vornehmlich BaSO<sub>4</sub>) belegt.

Bei diesen Schwefelverbindungen handelt es sich vornehmlich um BaSO<sub>4</sub>-Kristallite (mit orthorhombischer Gitterstruktur [204]), die durch das LEM bestätigt wurden, wie in [148] veröffentlicht. Die Ausprägung dieser Oberflächenbelegung war so stark, dass selbst mit dem XRD BaSO<sub>4</sub> nachgewiesen werden konnte. Der Grund für die starke Belegung der Feed-Seite ist vermutlich auf die lange Messzeit sowohl in Umgebungsluft als auch in synth. Luft zurückzuführen. Da BaSO<sub>4</sub> erst oberhalb von 1150 °C zerfällt ( $2\text{BaSO}_4 \rightarrow 2\text{BaO} + 2\text{SO}_2 + \text{O}_2$  [202]) konnte durch die thermische Ausheizung zwischen der Messung in Umgebungsluft und synth. Luft bei 950 °C für 16 h die Oberflächenbedeckung durch die Schwefelverbindungen nicht komplett wieder in den Anfangszustand zurückgeführt werden.

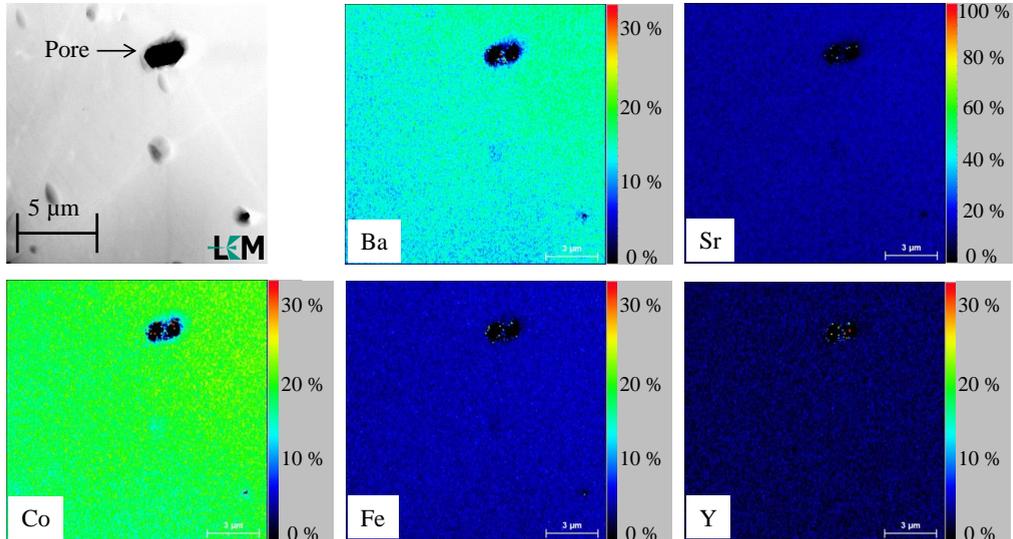


**Abb. 4.45:** REM-Analysen der permeatseitigen Oberfläche in a), b) der Mitte der B-BSCF:10Y-452-Permeationstablette als auch c), d) am Randbereich. Links die Aufnahmen mittels SE2-Detektor, rechts die des InLens-Detektors. Die BSCF:10Y-Tablette wurde zuvor 1600 h (bzw. 1900 h) bei 800 °C im Messstand betrieben.

Auch die Permeatseite zeigt starke mikrostrukturelle Veränderungen mit vereinzelter BaSO<sub>4</sub>-Kristallitbildung [148]. In Abbildung 4.45 werden die REM-Analysen der ausgangsseitigen (Permeat-) Oberfläche sowohl in der Mitte (Abb. 4.45 a), b)) als auch am Randbereich (Abb. 4.45 c), d)) gezeigt. Um sowohl die topographischen als auch die elementspezifischen Oberflächenveränderungen sichtbar zu machen, wurden die REM-Analysen sowohl mit dem SE2-Detektor, Abb. 4.45, a) und c), als auch mit dem InLens-Detektor, Abb. 4.45, b) und d) durchgeführt.

Hier zeigen sich leichte Unterschiede in der Probenmitte im Vergleich zum Randbereich. Zeigt die Mitte auch starke Ansammlungen von Schwefelverbindungen im Korn (dunkle Partikel), so sind im Randbereich ausschließlich die Korngrenzen mit kleinen Ausscheidungen belegt. Eine Diffusion des Schwefels durch den Festkörper ist aufgrund des großen Ionenradius von 184 pm [199] prinzipiell auszuschließen. Daher muss die Annahme getroffen werden, dass auch hier Verunreinigungen des Messplatzes eine wesentliche Rolle in Bezug auf die Oberflächenbedeckung mit S spielen.

Trotz dieser starken Oberflächenbelegung ist im Vergleich zu reinem BSCF kaum eine Verschlechterung des Sauerstoffflusses zu verzeichnen. Der Grund hierfür findet sich in der Analyse auf Fremdphasen im Querschnitt der BSCF:10Y-Tablette, gezeigt in Abbildung 4.46. Hier finden sich nach 1600 h bei 800 °C keinerlei Fremdphasen im Keramikinneren.

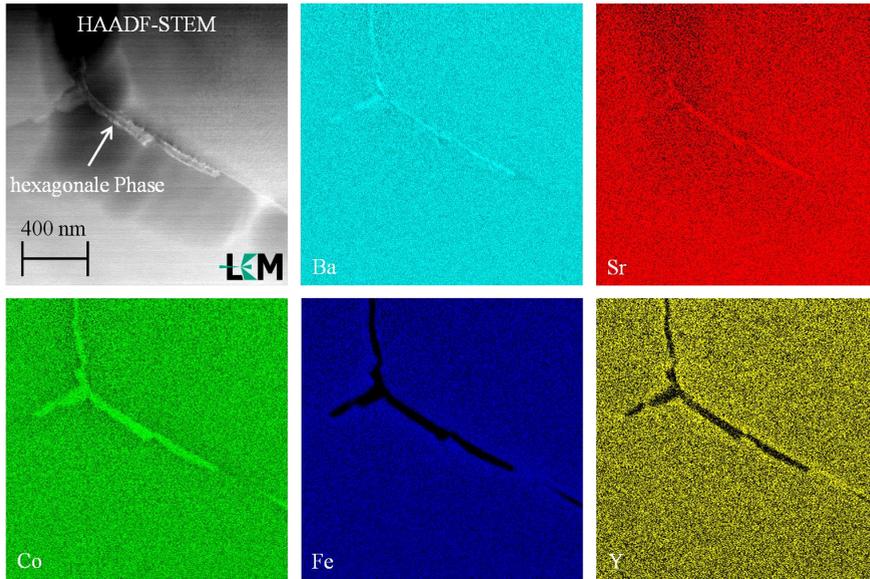


**Abb. 4.46:** HAADF-STEM- und EDXS-Analyse des Querschnittes der B-BSCF:10Y-452-Permeationstablette, vermessen bei 800 °C in synth. Luft für 1600 h, Quelle: LEM.

### 700 °C

Auch hier zeigten sich, wie schon in Abbildung 4.44 gezeigt, vereinzelte Schwefelverbindungen ( $\text{BaSO}_4$ ) an den Oberflächen der BSCF:10Y-Permeationstablette, vermessen bei 700 °C nach ca. 1000 h. Die starke Degradation des Sauerstoffflusses über der Zeit lässt sich hier sehr wahrscheinlich auf die Ausbildung der hexagonalen Phase im Keramikinneren zurückführen. Abbildung 4.47 zeigt die entsprechende Elementanalyse.

Deutlich zu erkennen ist hier die charakteristische Elementverteilung der hex. Phase, die sich durch ein Fehlen von Fe hervorhebt [85;198]. Zusammenfassend zeigt BSCF:10Y im Vergleich zu Literaturwerten an reinem BSCF eine wesentlich bessere Leistungsfähigkeit. Zwar kann eine Degradation durch die Zudotierung von 10 mol% Y nicht komplett verhindert, jedoch stark gehemmt werden.



**Abb. 4.47:** HAADF-STEM Bild und EDXS Elementanalyse des Inneren der B-BSCF:10Y-550-Permeationstabelle, vermessen in synth. Luft bei 700 °C für ca. 1000 h, Quelle: LEM.

Auf allen Oberflächen der im Permeationsmessstand betriebenen Tabletten ließen sich vornehmlich  $\text{BaSO}_4$ -Kristallite nachweisen, die mutmaßlich auf Verunreinigungen im Messstand zurückzuführen sind.

Die gemessene Degradation ist somit ein Zusammenspiel von Oberflächenbelegung durch Schwefelverbindungen sowie der Ausbildung der hexagonalen Phase im Keramikinneren, wobei letztere den wesentlichen Einfluss auf die Degradation hat. Dies ist bei der 700 °C-Messung deutlich zu erkennen. Zudem zeigen sich geringe Anteile von hex. Phase an der Oberfläche, was sich mit den Ergebnissen an Pulverauslagerungen (800 °C) deckt (Kapitel 4.3.2.1).

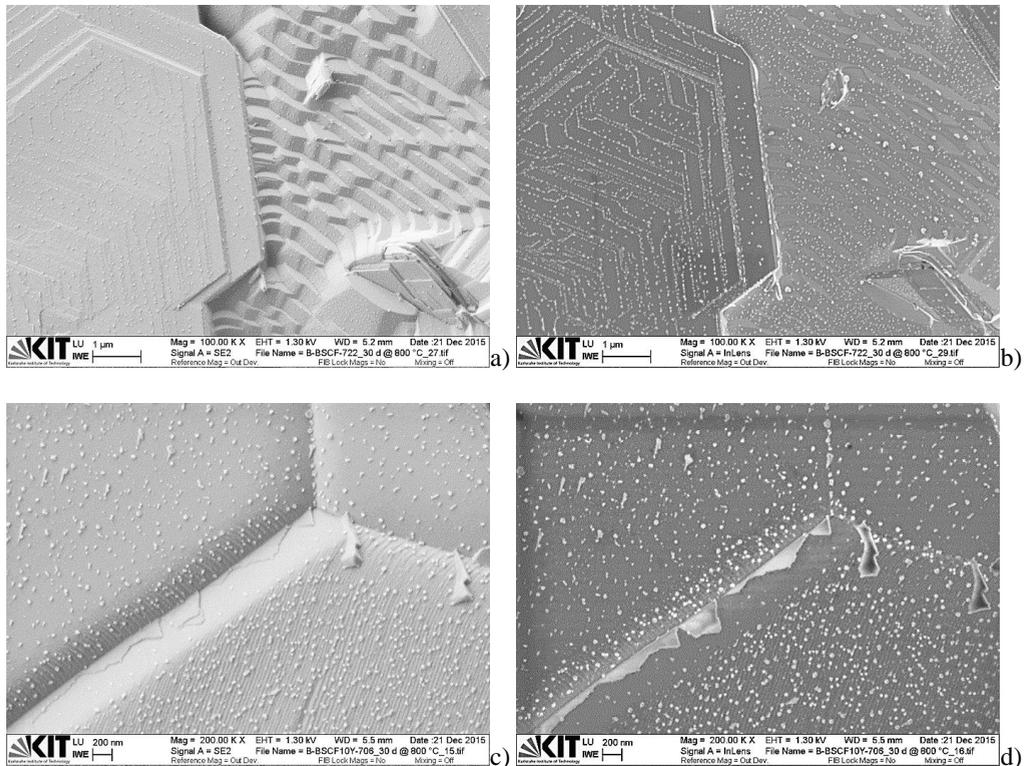
#### 4.3.3.2.2 BSCF:10Y im Vergleich zu BSCF bei 800 °C

Um einen messstandunabhängigen Vergleich von BSCF:10Y zu reinem BSCF durchzuführen und zudem eine Aussage über das Langzeitverhalten im realen Betrieb treffen zu können, wurden im folgenden Kapitel beide Materialsysteme einer thermischen Vorbehandlung unterzogen. Hierbei wurden Permeationstabelle aus reinem BSCF und 10 mol% Y-dotiertem BSCF gleichzeitig in Umgebungsluft im Ofen thermisch bei 800 °C für 1060 h gealtert (1000 °C, 12 h zur Homogenisierung, danach 1060 h bei 800 °C, nicht abgeschreckt, Heiz- und Abkühlrate: 3 K/min).

Danach wurden sie mikrostrukturell untersucht, anschließend im Permeationsmessstand vermessen und post mortem erneut mikrostrukturell untersucht.

### REM-Analysen an thermisch gealterten Permeationstabletten (vor der $JO_2$ -Messung)

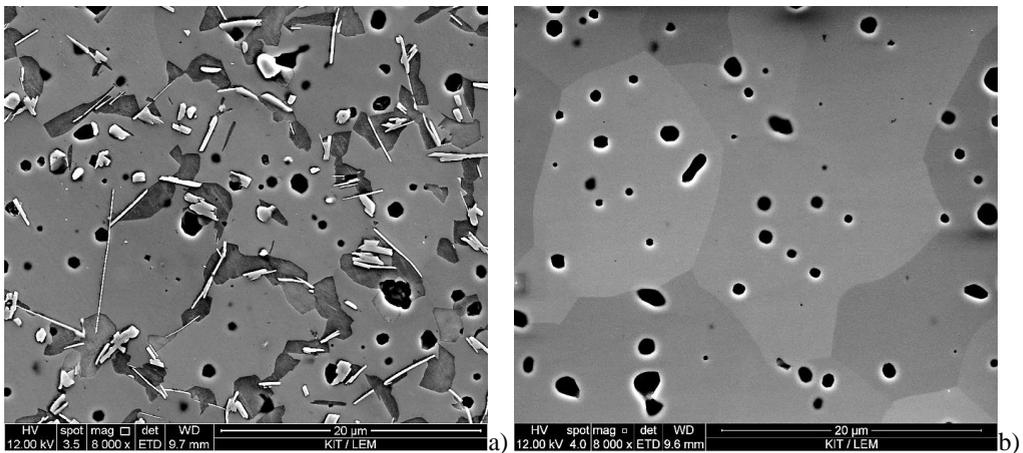
Die Oberflächen der BSCF- im Vergleich zur BSCF:10Y-Tablette direkt nach der thermischen Vorbehandlung bei 800 °C für 1060 h in Umgebungsluft sind in Abbildung 4.48 dargestellt. Hierbei handelt es sich um identisch hergestellte (siehe Kapitel 3.1.2, Tabelle 3.2) und zur mikrostrukturellen Untersuchung simultan gealterte Referenzproben zu den später im  $JO_2$ -Messstand betriebenen Proben.



**Abb. 4.48:** REM-Oberflächenanalysen der zuvor für 1060 h bei 800 °C gealterten Permeationstabletten (vor Messung im Permeationsmessstand). a), b) B-BSCF-722 im Vergleich zu c), d) B-BSCF:10Y-706. Die linken Aufnahmen wurden mit dem SE2-, die rechten mit dem InLens-Detektor durchgeführt.

Die Oberflächen der Referenzproben zeigen deutliche Unterschiede zwischen BSCF und BSCF:10Y. Ist die Oberfläche des undotierten Materials komplett zersetzt (terrassenförmige Mikrostruktur, aus Festkörper wachsende Plättchenstruktur, Ausscheidungen im Subnanobereich), so zeigen sich bei dem 10 mol% Y-dotierten Material nur leichte Fremdphasen an den Korngrenzen und Ausscheidungen im Subnanobereich. Bei diesen Sekundärphasen handelt es sich vermutlich um winzigste  $\text{Co}_3\text{O}_4$ -Ausscheidungen. Die Dekoration der Korngrenzen stellt aufgrund des Kontrastes vermutlich die plättchenartige Phase dar.

Diese Analysen decken sich nur bedingt mit den Mikrostrukturuntersuchungen an thermisch gealterten Proben aus Kapitel 4.3.2.2. Hier wurde der polierte, angeätzte Querschnitt der thermisch ausgelagerten Keramiken untersucht (LEM). Vergleicht man nun die Analysen aus Kapitel 4.3.2.2 mit dem polierten Querschnitt der hier untersuchten Keramiken, so zeigt sich das in Abbildung 4.49 dargestellte Ergebnis.



**Abb. 4.49:** REM-Querschnittanalysen der zuvor für 1060 h bei 800 °C gealterten Permeationstabletten (vor Messung im Permeationsmessstand), Quelle: LEM. a) B-BSCF-722 im Vergleich zu b) B-BSCF:10Y-706.

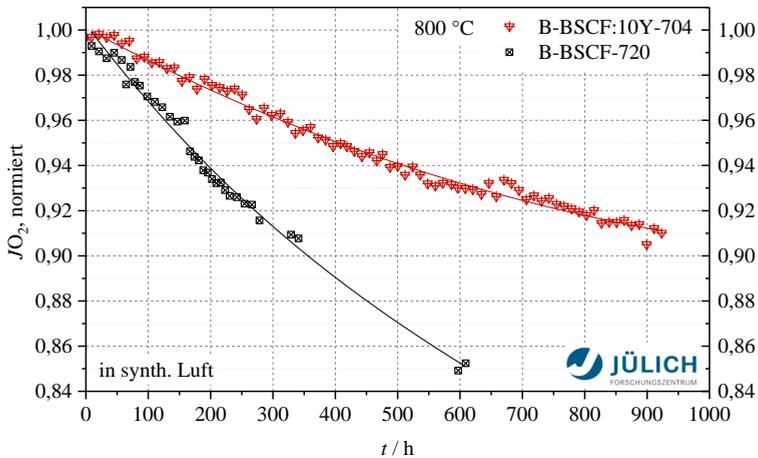
Die REM-Analysen des Querschnitts stimmen mit den Untersuchungen der Fremdphasenbildungen an Keramiken überein. Hier zeigt sich wie erwartet eine starke Ausprägung von Sekundärphasen im Keramikinneren des BSCF im Vergleich zum rein kubischen BSCF:10Y-System.

Diese Analysen belegen die unterschiedliche Fremdphasenbildung bei BSCF:10Y an der Oberfläche im Vergleich zum Keramikinneren und erklären somit die abweichende Ausbildung der hex. Phase bei Pulverauslagerungen (Kapitel 4.3.2.1) und in Keramiken (Kapitel 4.3.2.2).

### Permeationsmessungen an zuvor thermisch gealterten Proben

An den zuvor thermisch für 1060 h bei 800 °C gealterten Permeationstabletten wurden Flussmessungen durchgeführt, gezeigt in Abbildung 4.50.

Die Degradation von BSCF:10Y bleibt, wie auch schon in Abbildung 4.42 dargelegt, gleich und erreicht auch nach einer thermischen Belastung von insgesamt ~2000 h bei 800 °C keinen Endwert. Im Vergleich zu reinem BSCF ist das Langzeitverhalten bei Flussmessungen von BSCF:10Y deutlich besser. Eine Langzeitstabilität kann jedoch auch hier nicht erreicht werden. Der Grund für die konstante Degradation von BSCF:10Y wird in folgendem Kapitel erläutert.



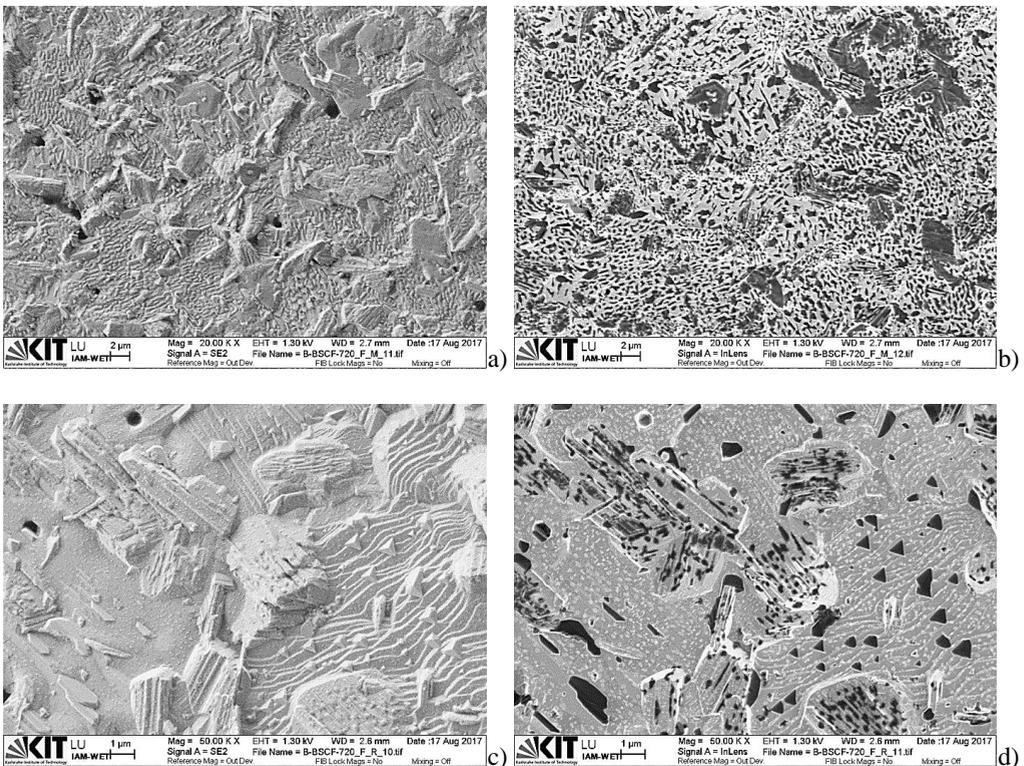
**Abb. 4.50:** Permeationsmessungen an zuvor thermisch gealterten Tabletten (BSCF im Vergleich zu BSCF:10Y). Die Proben wurden zuvor am IAM-WET im Ofen bei 800 °C, 1060 h in Umgebungsluft ausgelagert und dann am FZJ bei 800 °C in synth. Luft vermessen.

### REM-Analysen an thermisch gealterten Permeationstabletten (nach der $J_{O_2}$ -Messung)

Die zuvor am IAM-WET thermisch gealterten BSCF- und BSCF:10Y-Tabletten (1060 h, 800 °C) wurden im Anschluss im Permeationsmessstand am FZJ bei 800 °C für 600 h bzw. 900 h betrieben. Die mikrostrukturelle Analyse der Oberflächen und des Keramikinneren nach der Flussmessung wird hier diskutiert. Die REM-Aufnahmen wurden sowohl mit dem SE2- als auch mit dem InLens-Detektor durchgeführt, um zum einen die topographischen Veränderungen der Oberflä-

chen (SE2), zum anderen auch mögliche Fremdphasen mittels Kontrastunterschied (InLens) sichtbar zu machen.

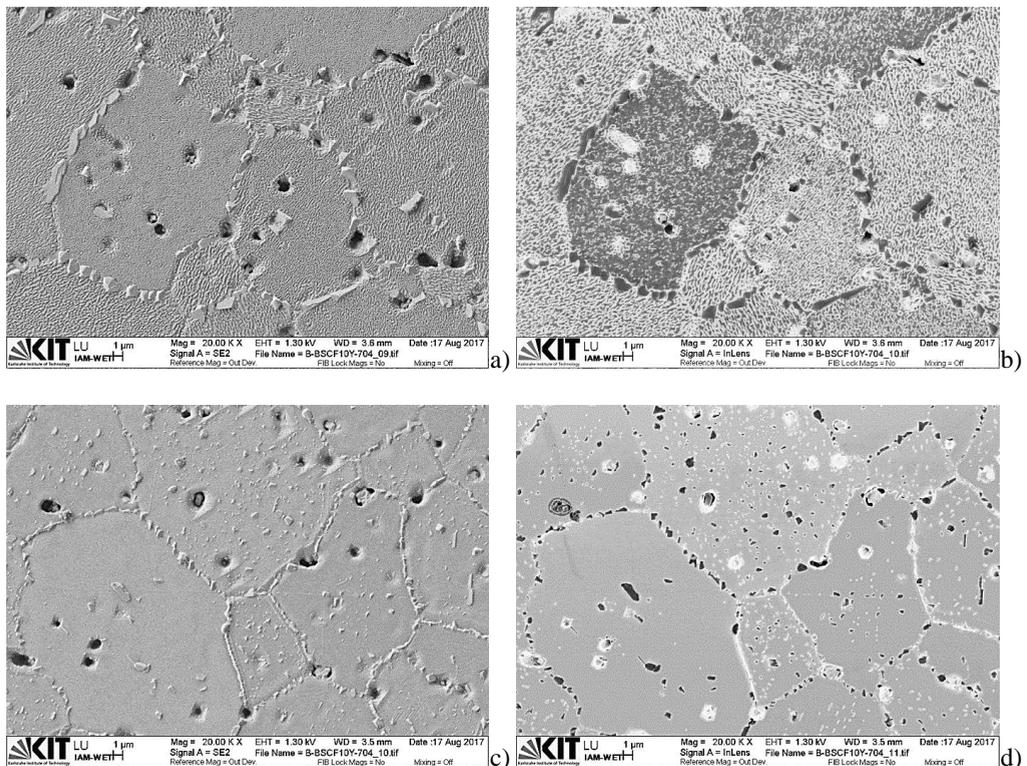
Die Abbildungen 4.51 (BSCF) und 4.52 (BSCF:10Y) zeigen beide, wie schon im vorangehenden Kapitel diskutiert, eine ausgeprägte (vermeintliche) Schwefelkontamination (dunkle Partikel), die sich vor allem in der Mitte der Probenoberfläche häuft. Aufgrund der vorangehenden ausführlichen Fremdphasenanalysen durchs LEM wurden bei den hier gezeigten Oberflächen keine weiteren Elementuntersuchungen durchgeführt. Abbildung 4.45 und der direkte Vergleich zu den unvermessenen, thermisch gealterten Oberflächen (Abbildung 4.48), lassen aber den Schluss zu, dass es sich um Schwefelverbindungen an den Oberflächen handelt, die mutmaßlich durch die Flussratenbestimmung im Messstand hervorgerufen werden.



**Abb. 4.51:** REM-Analysen der eingangsseitigen Oberfläche in a), b) der Mitte der B-BSCF-720-Permeationstablette als auch c), d) am Randbereich. Links die Aufnahmen mittels SE2-Detektor, rechts die des InLens-Detektors. Die BSCF-Tablette wurde zuvor 1060 h bei 800 °C im externen Ofen ausgelagert und anschließend im Permeationsmessstand für 600 h bei 800 °C betrieben.

Die eingangsseitige Oberfläche von BSCF weist nach wie vor eine komplett zersetzte Mikrostruktur auf. Hier zeigt sich, wie auch schon nach der thermischen Alterung, eine terrassenförmige Struktur, vermeintliche  $\text{Co}_3\text{O}_4$ -Ausscheidungen im Subnanobereich und die aus dem Festkörper wachsenden Plättchen. Diese Oberflächenveränderungen sind daher thermischen Ursprungs.

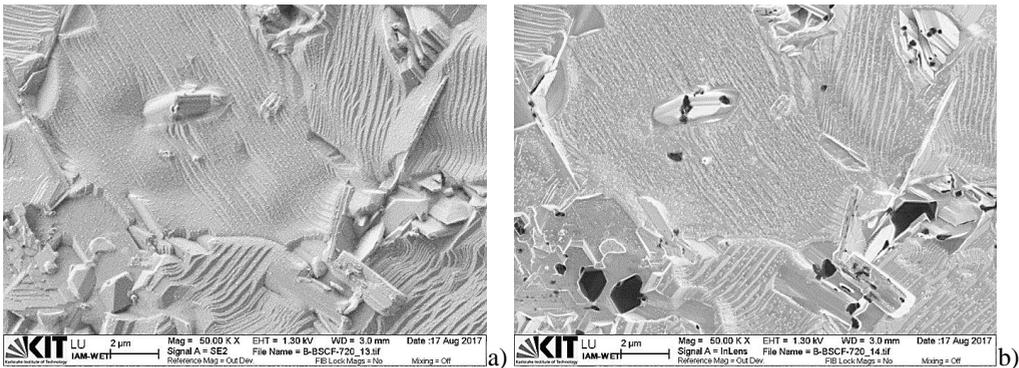
Die Schwefelkontamination der eingangsseitigen Oberfläche von BSCF:10Y ist in der Probenmitte stark vorangeschritten und unterscheidet sich hier vor allem durch eine Belegung kleinster Partikel. Die größeren S-Verbindungen treten sowohl im Korn als auch an den Korngrenzen auf. Die hellen Kontraste an den Korngrenzen lassen auf ein weiteres Anwachsen der plättchenartigen Struktur schließen, die nach der thermischen Alterung bereits nachgewiesen werden konnte (Abbildung 4.48).



**Abb. 4.52:** REM-Analysen der eingangsseitigen Oberfläche in a), b) der Mitte der B-BSCF:10Y-704-Permeationstablette als auch c), d) am Randbereich. Links die Aufnahmen mittels SE2-Detektor, rechts die des InLens-Detektors. Die BSCF:10Y-Tablette wurde zuvor 1060 h bei 800 °C im externen Ofen ausgelagert und anschließend im Permeationsmessstand für 900 h bei 800 °C betrieben.

BSCF:10Y zeigt jedoch im direkten Vergleich der eingangsseitigen Oberflächen ein wesentlich stabileres Mikrostrukturverhalten im Gegensatz zu undotiertem BSCF.

Die permeatseitige Oberfläche von BSCF nach Messung der Flussrate (Abbildung 4.53) weist sowohl am Rand, als auch probenmittig die identische Mikrostruktur auf und unterscheidet sich kaum von der rein thermisch gealterten Oberfläche. Auch hier lassen sich vereinzelt dunkle Bereiche detektieren, bei denen es sich vermutlich um S-Verbindungen handelt. Genauere Informationen hierzu gibt die Mikrostrukturanalyse im Keramikinneren.

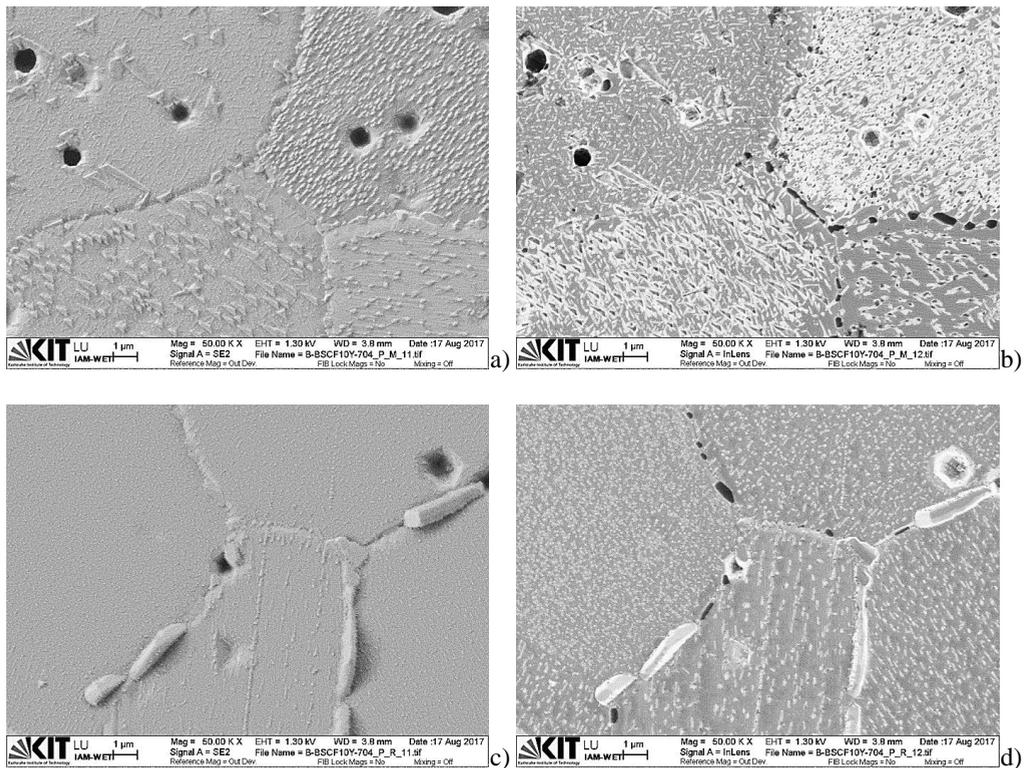


**Abb. 4.53:** REM-Analysen der permeatseitigen Oberfläche der B-BSCF-720-Permeationstablette a) mittels SE2-Detektor und b) mittels InLens-Detektor. Die BSCF-Tablette wurde zuvor 1060 h bei 800 °C im externen Ofen ausgelagert und anschließend im Permeationsmessstand für 600 h bei 800 °C betrieben.

Die REM-Analyse der Permeatseite der BSCF:10Y-Tablette nach Messung im  $JO_2$ -Messstand (900 h, 800 °C) ist in Abbildung 4.54 dargestellt.

Auch hier zeigt sich analog zu der vermessenen BSCF-Probe ein geringer Anteil an S-Kontamination vornehmlich an den Korngrenzen. Die Mikrostruktur mittig der Oberfläche hat sich über der Zeit weiter verändert. Hier wachsen auch im Korn zusätzliche Plättchenstrukturen heraus, je nach Kristallorientierung des Kornes. Am Rand der 10Y-Permeationstablette wächst die auch schon vor der Flussmessung aufgetretene Fremdphase, an den Korngrenzen kontinuierlich über der Zeit weiterhin an.

In Abbildung 4.55 sind die REM-Analysen des Keramikinneren nach dem Betrieb über mehrere hundert Stunden im Permeationsmessstand zu sehen: links die BSCF-Tablette, im Vergleich zu der BSCF:10Y-Probe (rechts).



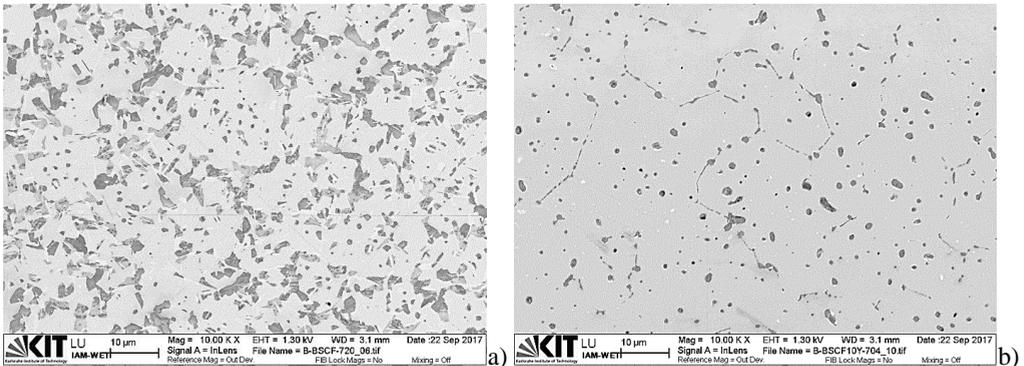
**Abb. 4.54:** REM-Analysen der permeatseitigen Oberfläche in a), b) der Mitte der B-BSCF:10Y-704-Permeationstablette als auch c), d) am Randbereich. Links die Aufnahmen mittels SE2-Detektor, rechts die des InLens-Detektors. Die BSCF:10Y-Tablette wurde zuvor 1060 h bei 800 °C im externen Ofen ausgelagert und anschließend im Permeationsmessstand für 900 h bei 800 °C betrieben.

BSCF zeigt wie erwartet eine starke Zersetzung der Keramik (Vergleiche hierzu siehe Kapitel 4.3.2.2.1) durch Ausbildung diverser Fremdphasen. Diese sind sowohl im Keramikinneren als auch an den Randbereichen (eingangs- und permeatseitige Oberflächen) gleich stark ausgeprägt. BSCF:10Y zeigt im realen Betrieb eine leichte Bildung der hex. Phase an den Korngrenzen. Diese ist auch nahe einer Oberfläche vertreten und bildet sich auf der Permeatseite aufgrund des hier niedrigeren  $pO_2$  etwas geringer aus, was auch mit den Analysen aus [148] übereinstimmt.

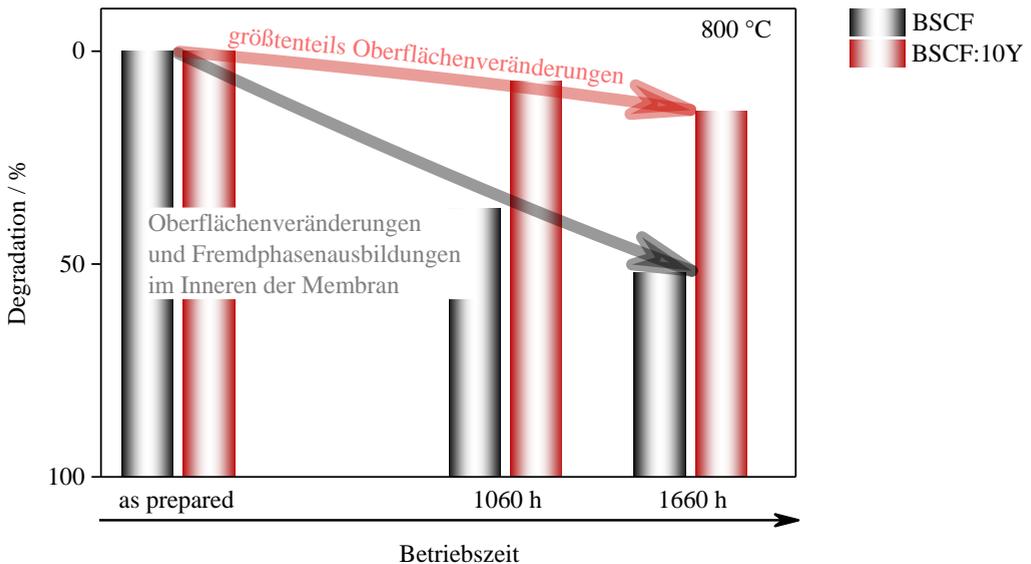
Eine Diffusion des Schwefels durch die Membran kann durch diese Analysen somit ausgeschlossen werden.

Die Degradation der BSCF:10Y-Permeationstablette im realen Betrieb kann somit zum einen durch die oberflächliche Bildung von Nanopartikeln sowohl an den Korngrenzen als auch im

Korn erklärt werden [205], zum anderen durch einen geringen Anteil der hex. Phase im Inneren der Keramik.



**Abb. 4.55:** REM-Analysen des Keramikinneren, aufgenommen mit dem InLens-Detektor: Die Permeationstabletten wurden zuvor 1060 h bei 800 °C im externen Ofen ausgelagert und danach im Permeationsmessstand vermessen. In a) B-BSCF-720, diese Probe wurde für 600 h bei 800 °C betrieben, b) zeigt B-BSCF:10Y-704, die ca. 900 h bei 800 °C betrieben wurde.



**Abb. 4.56:** Schematische Zusammenfassung des Degradationsverhaltens von BSCF (schwarze Balken) in Vergleich zu BSCF:10Y (rote Balken). Die hier dargestellte Degradation ist eine Abschätzung aus den in Abbildung 4.42 und 4.50 veröffentlichten Werten. Die Degradationsrate von BSCF stimmt sehr gut überein mit den Daten aus der Literatur [200] (Abbildung 4.42).

Abbildung 4.56 zeigt eine schematische Zusammenfassung des Degradationsverhaltens der BSCF-Permeationstablette im Vergleich zu BSCF:10Y.

Trotz den thermischen Untersuchungen aus Kapitel 4.3.2.2 zeigt BSCF:10Y im realen Betrieb bei 800 °C unerwarteter Weise eine leichte Degradation in der Langzeitpermeation. Im Gegensatz zu der geringen Ausbildung der hex. Phase im Keramikinneren, zeigt sich bei BSCF:10Y eine relativ starke mikrostrukturelle Veränderung der Oberflächen. Zieht man hier die Ergebnisse der HT-XRD-Untersuchungen an Pulvern aus Kapitel 4.3.2.1, Abbildung 4.28 b) zu Rate, bei denen sich Oberflächenreaktionen mit starker Gewichtung bemerkbar machen, so zeigt sich auch hier die Ausbildung der hex. Phase nach 30 d (720 h) bei 800 °C (ca. 40 % der Ausbildung der hex. Phase von reinem BSCF) [153]. Zudem konnten auch im Falle der Untersuchung zur Oberflächenaktivierung (vgl. Kap. 4.4.4)  $\text{Co}_3\text{O}_4$ -Ausscheidungen an der Grenzfläche von LSC-beschichteten BSCF:10Y-Substraten nachgewiesen werden (siehe hierzu Anhang E). Die Degradation von BSCF:10Y wird somit hauptsächlich durch die zuvor beschriebenen Oberflächenphänomene bestimmt.

#### 4.3.4 Zusammenfassung der Ergebnisse zur Stabilität von dotiertem BSCF

- Bei den mit Yttrium dotierten Pulvern konnten – im Rahmen der Messgenauigkeit – dieselben  $p\text{O}_2$ -abhängigen chemischen Stabilitätsgrenzen wie bei undotiertem BSCF nachgewiesen werden. Die reduktive Zersetzungsgrenze konnte bei 950 °C zu ca.  $10^{-12}$  bar bestimmt werden.
- Bei der  $\text{CO}_2$ -Beaufschlagung konnte für BSCF:10Ti und BSCF:10Nb eine bessere  $\text{CO}_2$ -Stabilität nachgewiesen werden im Vergleich zu reinem BSCF und BSCF:10Y. Sowohl BSCF:10Ti und BSCF:10Nb als auch BSCF:10Y und reines BSCF zeigten jeweils ein paarweise vergleichbares Verhalten.
- Zudem konnte die thermische Zerfallsgrenze der Karbonatbildung beim BSCF-Materialsystem bestimmt werden (stabil nur unterhalb  $\sim 800$  °C).
- Bei den thermischen Stabilitätsuntersuchungen zeigten sich deutliche Unterschiede zwischen den Ergebnissen aus Pulveranalysen (Oberflächenphänomene) und den Untersuchungen der Mikrostrukturveränderungen im Inneren gesinterter Keramiken.
- Der hexagonale Zweitphasen-Anteil war nach Pulverauslagerungen (30 d bei 800 °C in Umgebungsluft) im 10 mol% Nb-dotierten BSCF am geringsten, gefolgt von BSCF:10Ti, BSCF:10Y und letztlich reinem BSCF (höchster Anteil).
- Die Fremdphasenanalysen an thermisch gealterten Keramiken zeigten ein vergleichbares Verhalten von BSCF:10Nb und BSCF:10Ti. Beide Dotierungen wiesen eine ähnlich starke Unterdrückung der hexagonalen Phase bei 800 °C (in Luft) auf. Die Ausbildung der plättchenartigen Phase und der Cobaltoxidausscheidungen konnte zwar jeweils verringert,

aber nicht vollständig unterbunden werden. Zusätzlich wurde in BSCF:10Nb eine Nb-reiche Fremdphase identifiziert.

- Die mit Y dotierten BSCF-Keramiken zeigten mit Abstand die beste thermische Stabilität. Ab 3 mol% Y konnten sowohl die plättchenartige Struktur, als auch die Cobaltoxidausscheidungen in allen untersuchten Temperaturbereichen (1100...600 °C) komplett unterdrückt werden. Die Ausbildung der hexagonalen Phase konnte ebenfalls stark unterdrückt werden; erst unterhalb von 800 °C wurde die hexagonale Phase in geringer Menge an den Korngrenzen nachgewiesen.
- Die BSCF:10Y-Keramik zeigte die beste thermische Stabilität aller untersuchten BSCF:X-Materialsysteme und neigte ausschließlich in einem Temperaturbereich von 760...700 °C zu einer geringen Ausbildung der hexagonalen Phase.
- Beim elektrischen Langzeitverhalten konnte für alle drei Dotierelemente (Y, Ti, Nb) eine Stabilisierung der elektrischen Leitfähigkeit in Abhängigkeit von der Dotierkonzentration nachgewiesen werden:
  - Bei 800 °C zeigten alle 10 mol% dotierten BSCF-Keramiken eine konstante elektrische Leitfähigkeit über mindestens 760 h.
  - Bei 700 °C konnte diese Stabilität bereits mit 3 mol% (Y und Nb) über einen Zeitraum von mind. 720 h erreicht werden.
- Zudem konnte ein Zusammenhang des elektrischen Langzeitverhaltens und der Mikrostruktur an thermisch gealterten Keramiken identifiziert werden:
  - Anteil hexagonale Phase im Material hoch →  $\sigma_{el}$  steigt
  - Anteil hexagonaler Phase, plättchenartige Struktur und  $\text{Co}_3\text{O}_4$ -Ausscheidungen prozentual im Gleichgewicht →  $\sigma_{el}$  sinkt
  - Komplette Unterdrückung der hexagonalen Phase →  $\sigma_{el}$  konstant
- Bei der Langzeit-Sauerstoffpermeation konnte die Degradation von BSCF bei 800 °C und 700 °C durch 10 mol% Y erheblich verringert werden. Eine komplette Stabilisierung ließ sich aber auch mit BSCF:10Y, mutmaßlich aufgrund von Oberflächenveränderungen und einem geringen Anteil an hexagonaler Phase im Keramikinneren (nach fast 2000 h bei 800 °C), nicht realisieren.

## 4.4 Sauerstofftransport bei dotiertem BSCF

In diesem Kapitel wird der Einfluss der Dotierungen auf das Materialsystem BSCF im Zusammenhang mit dem Sauerstofftransport dargelegt und diskutiert. Hier wird zum einen auf die Bestimmung der Absolutwerte in Bezug auf die elektrische Leitfähigkeit und die Sauerstoffpermeation eingegangen, zum anderen werden die kinetischen Parameter  $k^\delta$  und  $D^\delta$

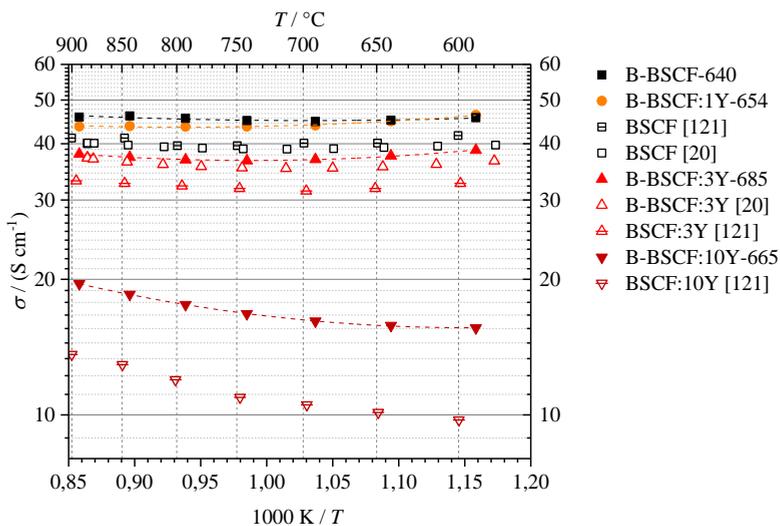
bestimmt. Zudem wird der Einfluss einer nanoporösen LSC-Funktionsschicht auf den Sauerstofffeinbau untersucht.

## 4.4.1 Elektrische Eigenschaften

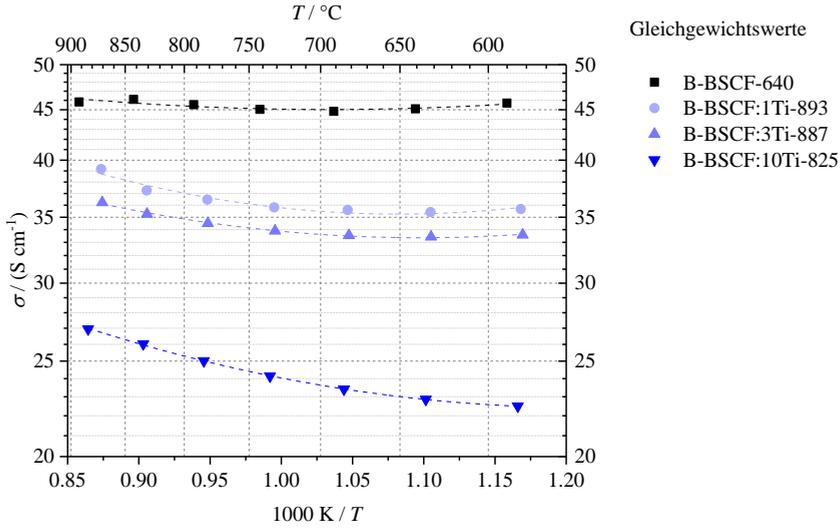
### 4.4.1.1 Bestimmung der Absolutwerte in Abhängigkeit von der Temperatur

Die Bestimmung der absoluten elektrischen Leitfähigkeitswerte ist stark von der Messmethodik abhängig [20] und kann so zu unterschiedlichen Absolutwerten führen, was eine Erklärung für teils stark streuende Literaturwerte sein kann. Diese Problematik wird explizit in Anhang B aufgegriffen.

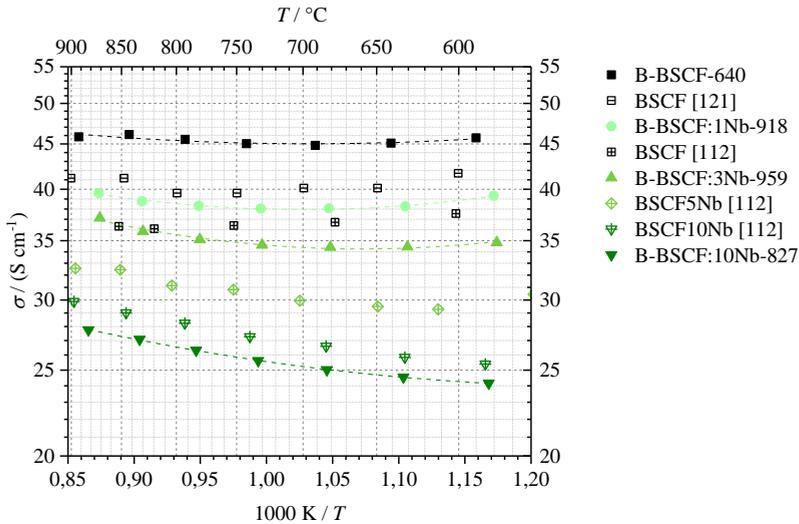
Abbildungen 4.57 – 4.59 zeigen die elektrischen Eigenschaften der unterschiedlich dotierten keramischen BSCF-Proben (Abkühlkurven) in Abhängigkeit von der Temperatur als Arrhenius-Plot in einem Temperaturbereich von 560...~900 °C. Die Graphen geben die elektrischen Leitfähigkeiten nach Einhaltung der Äquilibrierungszeiten (Kapitel 3.3.2.1, Tabelle 3.8) wieder.



**Abb. 4.57:** Elektrische Leitfähigkeit in Abhängigkeit von der Temperatur der BSCF:Y-Reihe im Vergleich zu BSCF und Literaturwerten [180]. In [121] wurde eine Haltezeit von 20 min bei jeder Messtemperatur eingehalten.



**Abb. 4.58:** Elektrische Leitfähigkeitswerte in Abhängigkeit von der Temperatur der BSCF:Ti-Reihe im Vergleich zu reinem BSCF. Bei den hier gezeigten Messwerten handelt es sich um Abkühlkurven mit Einhaltung der Äquilibrierungszeiten aus Tabelle 3.8, Kapitel 3.3.2.1.



**Abb. 4.59:** Elektrische Leitfähigkeitswerte in Abhängigkeit von der Temperatur für die BSCF:Nb-Reihe im Vergleich zu BSCF und Literaturwerten. Die Äquilibrierungszeiten wurden eingehalten und bei den gezeigten Kurven handelt es sich um Abkühlkurven. Bei [112] wurde bei jedem Messpunkt eine Haltezeit von 1 h und bei [121] eine Äquilibrierungszeit von 20 min berücksichtigt.

Obwohl alle Dotierungen die elektrische Leitfähigkeit systematisch mit zunehmender Dotierkonzentration stark herabsetzen, bleibt das generelle Hoch-Temperatur Leitfähigkeitsverhalten hauptsächlich unbeeinflusst. Im Vergleich zu den Literaturwerten zeigen alle einen vergleichbaren Trend (Leitfähigkeit zu Temperatur) und eine gute Übereinstimmung. Diskrepanzen zwischen den Absolutwerten können zum einen durch unterschiedliche Probenpräparationen und –abmessungen (siehe hierzu: Berechnung der elektrischen Leitfähigkeit aus Kapitel 3.3.2, Formel 3.3), zum anderen durch abweichende experimentelle Bedingungen herrühren.

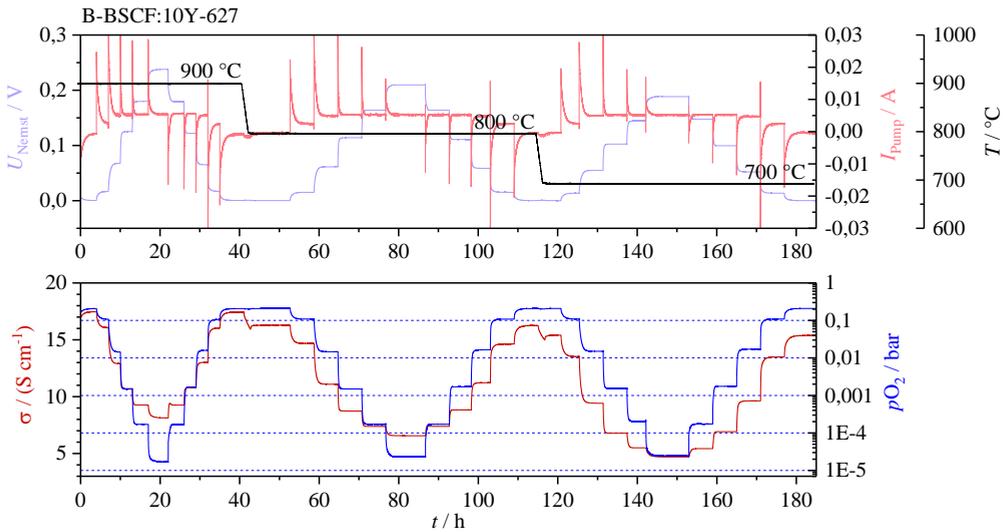
Letzteres beinhaltet unterschiedlich gewählte Haltezeiten bzw. die Einhaltung bzw. Nichteinhaltung von Äquilibrierungszeiten. Zudem weisen die Vergleichsproben aufgrund von unterschiedlichen Herstellungsbedingungen, wie Pulverherstellung im Allgemeinen und Sinterbedingungen, unterschiedliche Porositäten sowie Korngrößen auf, was hier zu abweichenden Absolutwerten in der elektrischen Leitfähigkeit führen kann.

#### **4.4.1.2 Bestimmung der Absolutwerte in Abhängigkeit von Sauerstoffpartialdruck und der Temperatur**

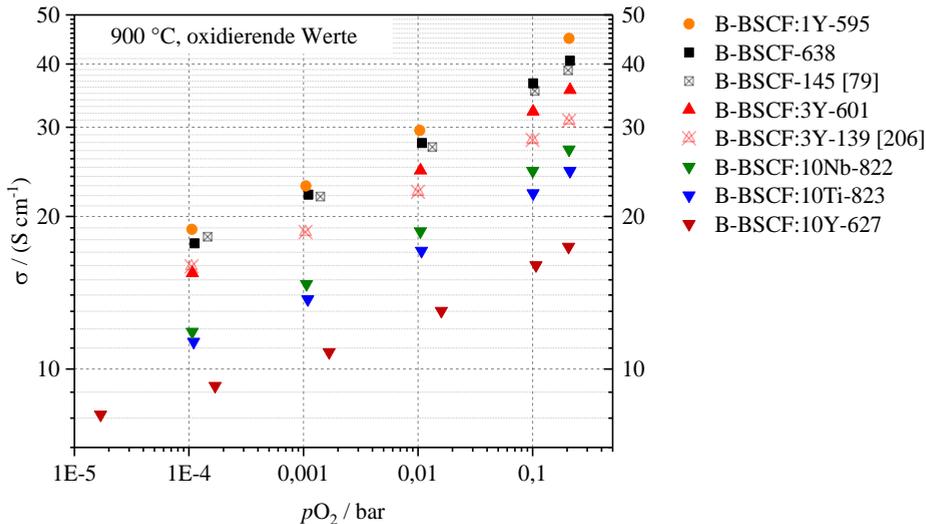
In Abbildung 4.60 ist der Messablauf zur Bestimmung der elektrischen Leitfähigkeit in Abhängigkeit vom Sauerstoffpartialdruck exemplarisch für BSCF:10Y aufgezeigt. Diese Messungen wurden in der Sauerstoffpumpe durchgeführt. Die Funktionsweise dieser Messapparatur ist in Kapitel 3.3.1 genauestens erläutert.

Bei dieser Messung werden nacheinander die Temperaturen 900...700 °C in absteigender Reihenfolge angefahren und die  $pO_2$ -Variation durchgeführt. Bei den folgenden Graphen werden nur die äquilibrierten Absolutwerte (Leitfähigkeitsendwerte bei einer oxidierenden  $pO_2$ -Änderung) gezeigt. Die gewählten Äquilibrierungszeiten in Abhängigkeit von der Temperatur und dem  $pO_2$ -Bereich sind in Kapitel 3.3.1, Tabelle 3.7 aufgelistet.

Abbildung 4.61 zeigt die Absolutwerte der elektrischen Leitfähigkeit in Abhängigkeit vom Sauerstoffpartialdruck ( $\sim 10^{-5} \dots 0,21$  bar) bei 900 °C für BSCF, die BSCF:Y-Reihe, BSCF:10Ti und BSCF:10Nb.



**Abb. 4.60:** Messablauf zur Bestimmung der el. Leitfähigkeit in Abhängigkeit vom  $pO_2$  in der Sauerstoffpumpe, hier exemplarisch gezeigt für BSCF:10Y.



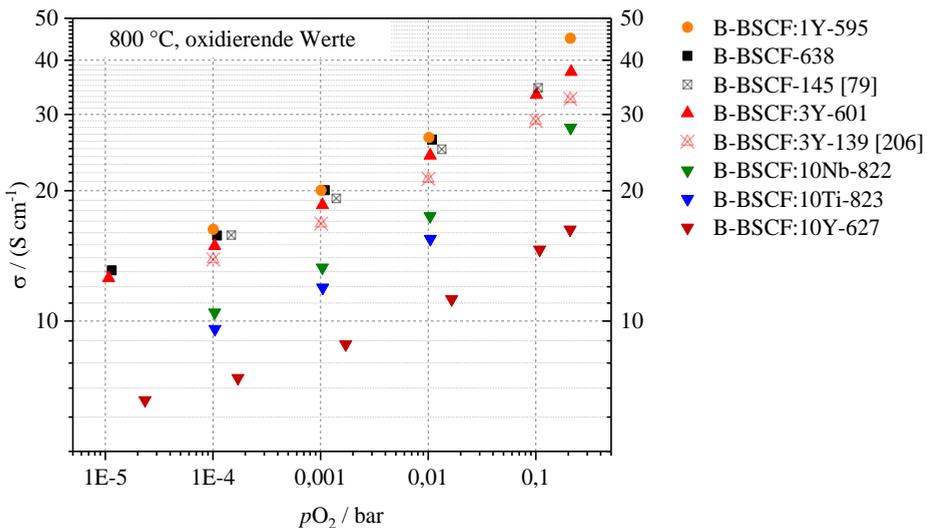
**Abb. 4.61:** Absolutwerte der el. Leitfähigkeit von BSCF, BSCF:Y, BSCF:10Ti und BSCF:10Nb in Abhängigkeit vom  $pO_2$  ( $\sim 10^{-5}$  ... 0,21 bar) bei 900 °C, bestimmt in der Sauerstoffpumpe, im Vergleich zu Messungen an BSCF [79] und BSCF:3Y [206]. Der Literaturwert für BSCF:3Y [206] weicht von den in dieser Arbeit veröffentlichten Messpunkten aufgrund von unterschiedlichen Pulverherstellungsparametern (Hersteller: Fraunhofer IKTS, Partikelgröße: 6,5  $\mu\text{m}$ , Sintertemperatur 1150 °C, Porosität: 14 %) ab.

Im Vergleich zu Messungen an BSCF [79] und BSCF:3Y [206] stimmen die Werte für BSCF sehr gut überein. Literaturwerte für BSCF:3Y [206] weisen hingegen wesentlich geringere Werte als die hier bestimmten Absolutwerte auf. Der Grund hierfür liegt in der unterschiedlichen Herstellung beider Pulver.

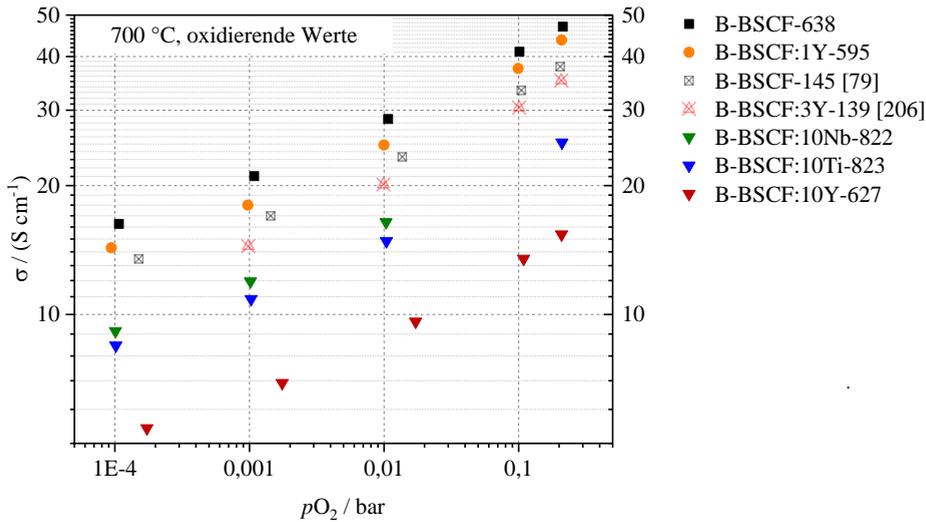
Auch hier zeigt sich, wie schon aus Kapitel 4.4.1.1 bekannt, eine geringere elektrische Leitfähigkeit mit zunehmender Dotierung. Alle Zusammensetzungen zeigen eine Löcherleitung (p-Typ), welche sich durch geringere elektrische Leitfähigkeitswerte bei niedrigen Sauerstoffpartialdrücken äußert.

Die erhöhten Werte von BSCF:1Y im Vergleich zu reinem BSCF können durch die unterschiedlich langen Wartezeiten bei 900 °C vor Beginn der Messung stammen, was in Anhang B, Abbildung B.1 verdeutlicht wird.

Je niedriger die Temperatur, desto geringer sind die Absolutwerte der elektrischen Leitfähigkeit in Abhängigkeit vom  $pO_2$ . Die ermittelten Absolutwerte bei  $\sim 10^{-5} \dots 0,21$  bar bei 800 °C und 700 °C für BSCF, die BSCF:Y-Reihe, BSCF:10Ti und BSCF:10Nb sind in den Abbildungen 4.62 und 4.63 zusammengefasst.



**Abb. 4.62:** Absolutwerte der el. Leitfähigkeit von BSCF, BSCF:Y, BSCF:10Ti und BSCF:10Nb in Abhängigkeit vom  $pO_2$  ( $\sim 10^{-5} \dots 0,21$  bar) bei 800 °C, bestimmt in der Sauerstoffpumpe, im Vergleich zu Messungen an BSCF [79] und BSCF:3Y [206]. Der Literaturwert für BSCF:3Y [206] weicht von den in dieser Arbeit veröffentlichten Messpunkten aufgrund von unterschiedlichen Pulverherstellungsparametern (Hersteller: Fraunhofer IKTS, Partikelgröße: 6,5  $\mu m$ , Sintertemperatur 1150 °C, Porosität: 14 %) ab.



**Abb. 4.63:** Absolutwerte der el. Leitfähigkeit von BSCF, BSCF:Y, BSCF:10Ti und BSCF:10Nb in Abhängigkeit vom  $pO_2$  ( $\sim 10^{-5}$  ... 0,21 bar) bei 700 °C, bestimmt in der Sauerstoffpumpe, im Vergleich zu Messungen an BSCF [79] und BSCF:3Y [206]. BSCF:10Y weist bei  $2,43 \cdot 10^{-5}$  bar eine el. Leitfähigkeit von  $4,69 \text{ S cm}^{-1}$  auf (im Graph nicht mit aufgeführt).

## 4.4.2 Sauerstoffpermeation

Um eine Bewertung und einen Vergleich der Leistungsfähigkeit der hier verwendeten Membranmaterialien durchführen zu können, sind Sauerstoffpermeationsmessungen von großer Bedeutung. Alle in dieser Arbeit gezeigten Permeationsmessungen wurden von Dr. Stefan Baumann am FZJ an IAM-WET Proben durchgeführt.

### 4.4.2.1 Bestimmung der Absolutwerte in Abhängigkeit von der Temperatur

Das Verhalten der Sauerstoffpermeation in einem Temperaturbereich von 650...1000 °C wird in Abbildung 4.64 für gasdichte Tabletten aus BSCF und Y-dotiertem BSCF dargestellt. Die hier gezeigten Messungen wurden in synthetischer Luft durchgeführt, siehe hierzu auch Kapitel 3.3.3. Die Flussdaten wurden, aufgrund von leichten Abweichungen in den Probendicken, was zu erheblichen Unterschieden in den Flussraten führen kann [200], auf eine Referenzdicke von

1 mm durch Anwendung der modifizierten Wagner Gleichung (welche den Einfluss der Oberfläche mit berücksichtigt) normiert:

$$J_{\text{O}_2} = -\frac{RT}{4^2 F^2} \frac{1}{L + L_c} \int_{\ln p\text{O}_2^{(1)}}^{\ln p\text{O}_2^{(2)}} \frac{\sigma_{\text{el}} \sigma_{\text{ion}}}{\sigma_{\text{el}} + \sigma_{\text{ion}}} d \ln p\text{O}_2 \quad (4.2)$$

Hierbei ist  $L$  die Membrandicke,  $L_c$  die sogenannte charakteristische Membrandicke (bzw. kritische Länge),  $R$  die ideale Gaskonstante,  $F$  die Faraday Konstante,  $p\text{O}_2^{(1)}$  und  $p\text{O}_2^{(2)}$  sind die ein- und permeatseitigen Sauerstoffpartialdrücke an der Membran und  $\sigma_{\text{el}}$  und  $\sigma_{\text{ion}}$  sind die elektronische bzw. die ionische Leitfähigkeit [207].

$L_c$ , definiert als das Verhältnis zwischen Diffusions- und Oberflächenaustauschkoeffizienten, gibt an, ob die Sauerstoffpermeation durch eine Probe mit der Dicke  $L$  diffusionskontrolliert (bei großen Werten) oder oberflächenkontrolliert (bei kleinen Werten) ist. Durch die Ermittlung von  $L_c$  können die gemessenen Sauerstoffflüsse wie oben beschrieben normiert werden.

In der Literatur stellt sich dies offenbar als recht anspruchsvoll heraus, was eine Bestimmung von  $L_c$  in jedem Falle notwendig macht: Für BSCF liegt  $L_c$ , laut Bucher et al., in einem Bereich von 50...100  $\mu\text{m}$  in einem Temperaturbereich von 600...700  $^\circ\text{C}$  [30;174]. Girdauskaite et al. führten jedoch Werte leicht über 100  $\mu\text{m}$  im gleichen Temperaturbereich an [29]. Unsere Veröffentlichung zur Bestimmung von  $k^\delta$  und  $D^\delta$  durch ECR-Messungen [95] zeigte wesentlich geringere Werte zwischen 10...30  $\mu\text{m}$ , die sowohl für BSCF als auch für BSCF:10Y bei 700  $^\circ\text{C}$  und 800  $^\circ\text{C}$  abgeleitet werden konnten. Niehoff et al. [208] publizierten  $L_c$ -Werte um ca. 40  $\mu\text{m}$  für 900  $^\circ\text{C}$ , welche sehr gut zu den in dieser Arbeit ermittelten Werten passen. In niedrigeren  $p\text{O}_2$ -Bereichen von ca.  $10^{-3.5}$  bar bei 900  $^\circ\text{C}$  konnten Niedrig et al. [137] eine kritische Länge für BSCF von ca. 20  $\mu\text{m}$  bestimmen. Im Vergleich zu all diesen Daten, scheinen Werte für  $L_c$  von ca. 1 mm, publiziert von Hong et al. [141], völlig aus dem Rahmen zu fallen. Der Grund hierfür ist vermutlich die Bestimmung der  $k^\delta$ - und  $D^\delta$ -Werte durch Anfitten der Permeationsdaten. Diese Methode ist offensichtlich weitaus unzuverlässiger als die Bestimmung der  $k^\delta$ - und  $D^\delta$ -Werte durch eine hochauflösende ECR-Messung. Unter Berücksichtigung all dieser Informationen wurde eine kritische Länge für alle Dotierungen von 50  $\mu\text{m}$  angenommen, um eine Normierung nach Gleichung 4.2 durchzuführen, ungeachtet dessen, dass Haworth et al. unterschiedliche  $L_c$ -Werte für verschiedene Y-Dotierkonzentrationen angaben [104]. Zudem scheinen die dort angegebenen Werte viel zu groß zu sein, da die bestimmten  $k^\delta$ -Werte um ca. eine Dekade kleiner sind im Vergleich zu den hier publizierten Werten [95].

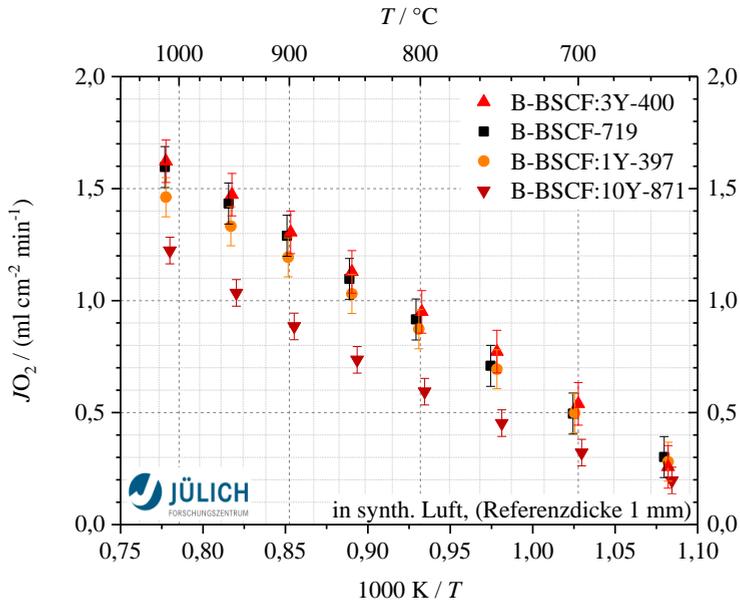
## BSCF:Y

Innerhalb der gegebenen Messungenauigkeit zeigen die erzielten Sauerstoffpermeationsraten in Abbildung 4.64 keinen signifikanten Unterschied für BSCF, BSCF:1Y und BSCF:3Y. Ausschließlich BSCF:10Y zeigt einen deutlich geringen Fluss. Haworth et al. konnten durch die Zudotierung von 1 bzw. 3 mol% Y im Vergleich zu reinem BSCF eine leicht erhöhte Permeation erreichen [102;121]. In der hier gezeigten Messung könnte man auch eine leichte Verbesserung durch 3 mol% Y-Dotierung zu BSCF erkennen, was aber aufgrund der Messungenauigkeit nicht eindeutig bestätigt werden kann.

Da die Zudotierung durch Y nachteilig auf die gesamte Leitfähigkeit wirkt, wie in Kapitel 4.4.1 beschrieben, kann die ionische Leitfähigkeit, in diesem Falle für BSCF:3Y, durch Y-Dotierung nur günstig beeinflusst werden, was für eine maßgeblich erhöhte ambipolare Leitfähigkeit spricht (siehe hierzu Gleichung 4.1).

Im Gegensatz zu Haworth, der eine leicht abweichende Dotierstrategie verfolgte, um eine Steigerung der Sauerstoffpermeationsraten zu erreichen, zielt die hier vorliegende Arbeit auf die Stabilisierung der kubischen Perowskitstruktur ab. Haworth [102] substituierte nominell nur den Eisenanteil des B-Platzes und konnte so einen höheren Sauerstofffluss für eine Y-Dotierung von bis zu 10 mol% erzielen. Für geringere Dotierkonzentrationen von 1...5 mol% konnte der Fluss signifikant gesteigert werden im Vergleich zu reinem BSCF. Durch geringe Substitution des Fe durch Y wird die Sauerstoffleerstellenkonzentration geringfügig erhöht [102], was einer höheren Permeation entspricht. Plausibel wird dies auch in Bezug auf den Anstieg der Gitterparameter (siehe hierzu auch Kapitel 4.2) [102]. Folglich, da nominelle Oxidationszahlen sich nicht verändern ( $\text{Fe}^{3+} \rightarrow \text{Y}^{3+}$ ) [86], fördern verringerte ionische Bindungskräfte die Ausbildung von Sauerstoffleerstellen. Jedoch besteht in [102] eine Diskrepanz zwischen Sauerstoffstöchiometrieänderungen und erzieltm Sauerstofffluss, welcher somit auf ein höheres Gittervolumen aufgrund der vergrößerten Gitterparameter zurückzuführen ist. In der hier vorliegenden Arbeit wurde nicht nur das Fe substituiert, sondern beide B-Platz-Kationen. Da Co zu 80 % den B-Platz besetzt, wurde mit unserer Dotierstrategie effektiv eine höhere Y-Dotierkonzentration in das BSCF-System eingebracht. Hauptsächlich Co mit einer durchschnittlichen Valenz von +2,2 [86], welche keinen Hinweis auf eine Erhöhung der Sauerstoffleerstellenkonzentration liefert, da zusätzlich eingebrachte Elektronen entweder eine Verringerung der Co-Oxidationsstufen hervorrufen oder durch Sauerstoffaufnahme ins Gitter kompensiert werden, führt zu einer verminderten Sauerstoffleerstellenkonzentration. Diese Art der B-Platz-Dotierung mit  $\text{Y}^{3+}$  sollte somit ein Hinweis auf einen generell niedrigeren Sauerstofffluss sein, was auch für BSCF:10Y in Abbildung 4.64 eindeutig gezeigt werden kann. Ein möglicher geringer Anstieg des Flusses für geringe Dotierkonzentrationen kann auch nicht einer generellen Gitteraufweitung zugeschrieben werden, wie in Kapitel 4.2 gezeigt. Jedoch wird der größere Ionenradius von  $\text{Y}^{3+}$  zu einer lokalen Aufweitung des Gitters führen, je nachdem in welcher Einheitszelle das Y eingebaut ist. Dies könnte sich

begünstigend auf das Sauerstoffionenhopping auswirken. Die signifikant verringerte Sauerstoffleerstellenkonzentration durch Zugabe von zu großen Anteilen an Y könnte diesen Effekt aber wieder negieren. Zusätzlich sollte berücksichtigt werden, dass die stöchiometrische Substitution des B-Platzes durch Y realiter zu einer Besetzung sowohl des A- als auch des B-Platzes führt [105;106].



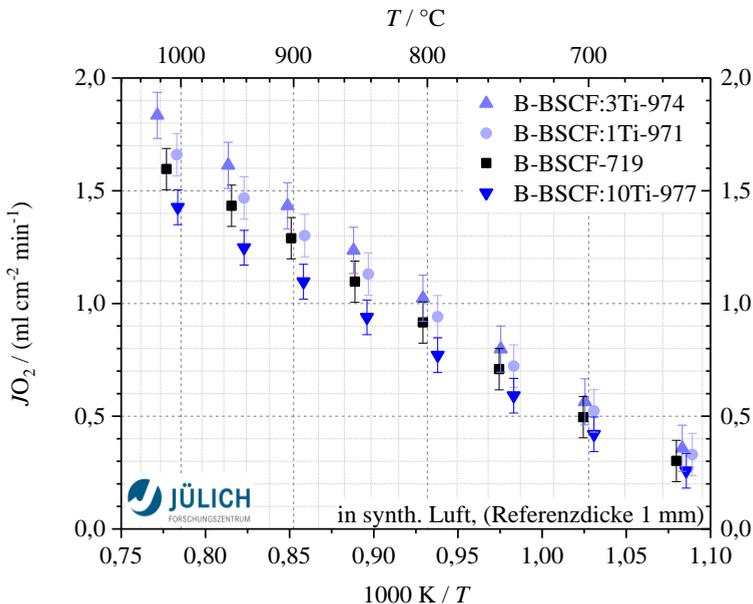
**Abb. 4.64:** Sauerstoffpermeationsdaten für Y-dotiertes BSCF im Vergleich zu reinem BSCF gemessen an gasdichten keramischen Tabletten. Die Daten wurden auf eine Referenzdicke von 1 mm durch die modifizierte Wagner-Gleichung normiert. Bei den Fehlerbalken handelt es sich um einen systematischen empirischen Gesamtfehler, der bei 10 % des jeweiligen  $JO_2$ -Wertes bei 800 °C angenommen wurde [209].

Im Allgemeinen stellen leicht geringere Sauerstoffpermeationsraten durch eine BSCF:10Y-Membran keinen signifikanten Nachteil dar, da hier die Phasenstabilität überwiegt und so ein verlustfreier Fluss bei Anwendungstemperaturen unterhalb von 840 °C ermöglicht wird, im Gegensatz zu reinem BSCF, welches zu starker Degradation neigt. Dies wird nicht nur in den Mikrostrukturergebnissen aus Kapitel 4.3.2.2 belegt, sondern zudem in den Langzeit-ECR-Messungen in [95], Kapitel 4.4.3.1. Hier zeigten die extrahierten Diffusionskonstanten für BSCF:10Y einen konstanten Wert bei 800 °C für ca. 100 h im Vergleich zu unstablisiertem BSCF.

## BSCF:Ti

Die Permeationsdaten der Ti-dotierten BSCF-Tabletten sind in Abbildung 4.65 dargestellt. Der Einfluss der Dotierung mit 1 mol% Ti zeigt sich im Permeationsverhalten nur gering und ist (unter Berücksichtigung der Messungenauigkeit) der des reinen BSCF vergleichbar. Ab einer Dotierkonzentration von 3 mol% Ti ist eine deutlich erhöhte Permeation ab  $T > 950\text{ °C}$  zu erkennen. Im Gegensatz hierzu senken 10 mol% Ti den Fluss ab einer Temperatur von  $\sim 850\text{ °C}$  deutlich zu reinem BSCF ab.

Analog zu den BSCF:Y-Untersuchungen zeigt auch die Zudotierung mit Ti einen nachteiligen Einfluss auf die Gesamtleitfähigkeit (Kapitel 4.4.1). BSCF:3Ti zeigt hier jedoch eine höhere ionische Leitfähigkeit, was auch hier auf eine erhöhte ambipolare Leitfähigkeit schließen lässt (siehe hierzu Gleichung 4.1).



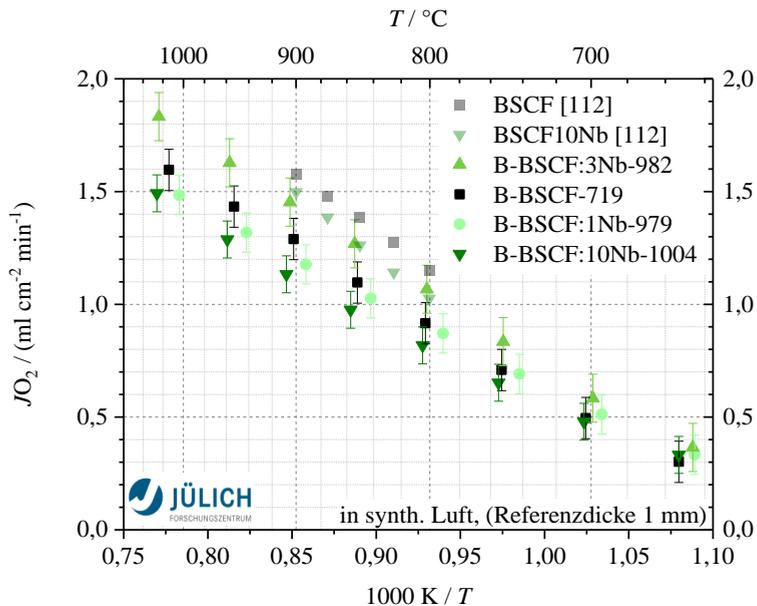
**Abb. 4.65:** Sauerstoffpermeationsdaten für Ti-dotiertes BSCF im Vergleich zu reinem BSCF gemessen an gasdichten keramischen Tabletten. Die Daten wurden auf eine Referenzdicke von 1 mm durch die modifizierte Wagner-Gleichung normiert. Bei den Fehlerbalken handelt es sich um einen systematischen empirischen Gesamtfehler, der bei 10 % des jeweiligen  $JO_2$ -Wertes bei  $800\text{ °C}$  angenommen wurde, Quelle: FZJ.

Mit dem Dotierelement Ti wurde ein multivalentes Kation gewählt, welches einen Ionenradius, je nach Valenzzustand, von 61 pm ( $Ti^{4+}$ ) bis 86 pm ( $Ti^{2+}$ ) aufweist [199]. Die Analyse der Gitterkonstanten aus Kapitel 4.2.1 zeigte eine systematische Gitterverkleinerung durch Zugabe von Ti.

Dies würde darauf schließen lassen, dass Ti eine höhere Valenz als 2+ aufweist, somit mehr Elektronen in das System einbringt und Sauerstoffleerstellen daraufhin vernichtet werden. Dies würde in einer höheren ionischen Bindungskraft resultieren, was ein Zusammenziehen des Gitters mit sich bringt. Dies steht im Konflikt zu den Permeationsmessungen. Ausschließlich BSCF:10Ti zeigt einen geringeren Sauerstofffluss im Gegensatz zu reinem BSCF, was auf eine verringerte Sauerstoffleerstellenkonzentration schließen lässt. Die Unterschiede in den Flussraten könnten somit durch Valenzänderungen des Ti begründet sein.

## BSCF:Nb

Die Sauerstoffpermeation in Abhängigkeit von der Dotierkonzentration und der Temperatur der Nb-dotierten Keramiken ist in Abbildung 4.66 dargestellt. Auch hier zeigen sich keine systematischen Abhängigkeiten. BSCF, BSCF:1Nb und BSCF10:Nb zeigen einen ähnlichen Fluss innerhalb der aufgezeigten Fehlertoleranzen. Ausschließlich BSCF:3Nb weist ab einer Temperatur > 950 °C einen erhöhten Sauerstofffluss auf.



**Abb. 4.66:** Sauerstoffpermeationsdaten für Nb-dotiertes BSCF im Vergleich zu reinem BSCF gemessen an gasdichten keramischen Tabletten. Die Daten wurden auf eine Referenzdicke von 1 mm durch die modifizierte Wagner-Gleichung normiert. Bei den Fehlerbalken handelt es sich um einen systematischen empirischen Gesamtfehler, der bei 10 % des jeweiligen  $J_{O_2}$ -Wertes bei 800 °C angenommen wurde, Quelle: FZJ.

Im Vergleich zu den Literaturwerten [112], sind die hier bestimmten Flussraten etwas geringer. Der Trend ist jedoch vergleichbar. Gründe für diese Unterschiede können weder die Proben-dicken (1 mm) noch die Messkonfigurationen sein. Theoretisch müssten die hier ermittelten Flüsse höher sein, als die Vergleichswerte, da der gewählte Gasfluss auf der Feedseite (beide synthetische Luft) 2,5-mal höher ist als bei Fang et al [6]. Die Sweeprate wurde bei beiden Mes-sungen identisch gewählt, nur wurde in der Literatur gegen He gemessen, anstatt gegen Ar. Die-ser Unterschied sollte jedoch keinen nennenswerten Einfluss auf den Sauerstofffluss haben. Auch wurde bei Fang et al. eine Äquilibrierungszeit von ein paar Stunden bei jeweiliger Temperatur eingehalten. Prinzipiell muss bei den am IAM-WET hergestellten Proben erwähnt bleiben, dass sich Nb bei zu hoher Dotierkonzentration nicht komplett ins Gitter einbauen konnte und sich eine zusätzliche  $\text{BaNbO}_3$ -Phase bei BSCF:10Nb ausbildete. Dies spiegelt sich auch in den unveränderten Gitterparametern zu BSCF (Kapitel 4.2.1, Abbildung 4.10, a) wider. Aussagen über den Ein-fluss der Nb-Dotierung auf die Permeation sind somit potentiell fehlerbehaftet. Prinzipiell wäre zu erwarten, dass eine erhöhte Zugabe des monovalenten  $\text{Nb}^{5+}$  die Sauerstoffleerstellenkonzentration erheblich mindert, da durch die zusätzlichen Elektronen mehr Sauerstoff im Gitter gebun-den werden kann.

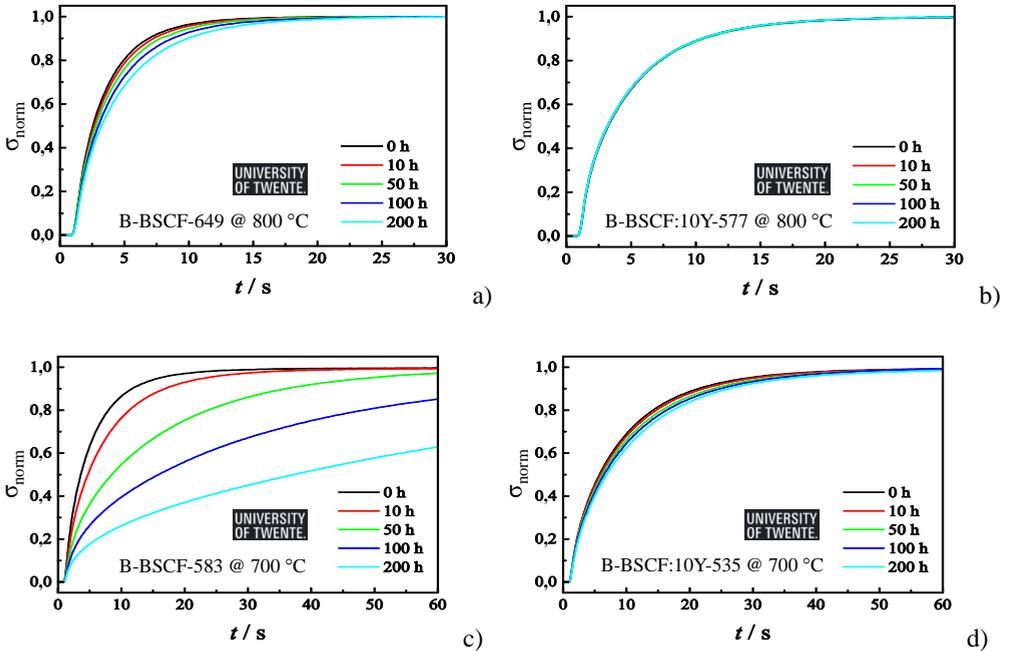
### 4.4.3 Leitfähigkeitsrelaxationsmessungen (ECR)

Die in diesem Kapitel gezeigten Messungen wurden von Rian Ruhl M. Sc., Electrochemistry Research Group, Membrane Science and Technology, Faculty of Science and Technology am MESA+ Institute for Nanotechnology an der Universität von Twente, Enschede/Niederlande durchgeführt und sind in einer gemeinsamen Publikation [95] veröffentlicht. Die Beschreibung der Messdurchführung wird in Kapitel 3.3.4.1 explizit erläutert.

Leitfähigkeitsrelaxationsmessungen wurden an BSCF- und BSCF:Y-Keramiken durchgeführt, um die Sauerstofftransportparameter in Abhängigkeit von der Zeit und der Temperatur zu bestimmen. Hierbei wurde der typische normalisierte Leitfähigkeitsverlauf beim Ausgleichsvorgang zweier unterschiedlicher  $p_{\text{O}_2}$ -Bereiche (0,215 bar  $\leftrightarrow$  0,316 bar) gemessen bei Tempera-turen von 700 °C und 800 °C. Abbildung 4.67 zeigt diese entsprechenden normierten elektrischen Leitfähigkeitskurven in Abhängigkeit von der Zeit und der Temperatur.

Deutlich zu erkennen ist hier der unterschiedliche Leitfähigkeitsverlauf in Abhängigkeit von der Zeit von reinem BSCF im Vergleich zu Y-dotiertem BSCF. BSCF zeigt klar eine wesentlich langsamere Reäquilibrierung mit steigender Zeit bei beiden Temperaturen. Der Leitfähigkeits-verlauf von BSCF:10Y bei 800 °C bleibt unverändert über 200 h. Bei 700 °C verlangsamt sich die Äquilibrierungszeit in Abhängigkeit von der Auslagerungszeit, wenngleich diese wesentlich geringer ist, als bei reinem BSCF bei dieser Temperatur.

Dieses Verhalten lässt auf stark voneinander abweichende kinetische Eigenschaften von undotiertem und Y-dotiertem BSCF schließen. Die entsprechenden  $D^\delta$ -Werte werden in folgendem Kapitel diskutiert.

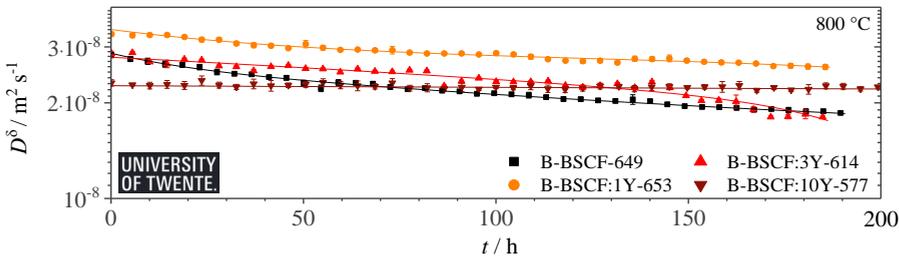


**Abb. 4.67:** Normierter Ausgleichsvorgang der el. Leitfähigkeit innerhalb der durchgeführten  $pO_2$ -Änderung (0,215 bar  $\rightarrow$  0,316 bar) in Abhängigkeit von der Zeit bei 800 °C für BSCF (a) und BSCF:10Y (b) und bei 700 °C für BSCF (c) und BSCF:10Y (d) [95]. Zum eindeutigen Vergleich sind hier nur die Daten des oxidierenden Sprunges gezeigt.

#### 4.4.3.1 $D^\delta$ -Werte in Abhängigkeit von der Zeit und der Temperatur

Abbildung 4.68 zeigt die durch das Anfitzen an den Relaxationsverlauf der elektrischen Leitfähigkeit bestimmten  $D^\delta$ -Werte in Abhängigkeit von der Zeit bei 800 °C für alle unterschiedlichen Y-Konzentrationen im Vergleich zu reinem BSCF. Aufgrund der Probendicken zeigten sich vorwiegend diffusionskontrollierte Relaxationen, weshalb hier keine vertrauenswürdigen  $k^\delta$ -Werte bestimmt werden konnten. Es wurden  $D^\delta$ -Werte sowohl für reduzierende als auch für oxidierende Sprünge ausgewertet, die beide ähnliche Ergebnisse lieferten. In dieser Arbeit werden jedoch ausschließlich die Ergebnisse bei oxidierenden Bedingungen gezeigt. Deutlich zu erkennen ist eine Degradation von BSCF, BSCF:1Y und BSCF:3Y von bis zu ~35 % innerhalb von 200 h bei 800 °C. BSCF:10Y hingegen zeigt ein nahezu konstantes Verhalten mit einer Degradation von

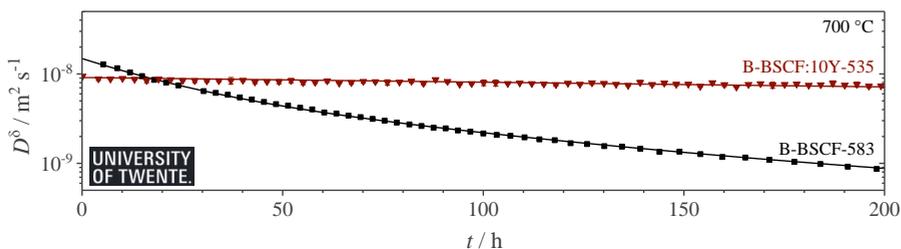
~3 %. Die  $D^\delta$ -Werte werden durch eine Zudotierung von 10 mol% Y im Vergleich zu reinem BSCF zwar um den Faktor 1,2 gesenkt (bei  $t = 0$ ), liegen jedoch, aufgrund der geringeren Degradation, nach 190 h um den gleichen Faktor höher als reines BSCF.



**Abb. 4.68:** Chemischer Diffusionskoeffizient  $D^\delta$  für BSCF und unterschiedlich Y-dotiertes BSCF in Abhängigkeit von der Zeit bei 800 °C [95]. Zum eindeutigen Vergleich wird hier nur jeder siebente Datenpunkt von ausschließlich oxidierenden Sprüngen gezeigt.

In Übereinstimmung mit zuvor veröffentlichten Ergebnissen an BSCF:Zr [111], ist eine Degradation der  $D^\delta$ -Werte bei 700 °C stärker ausgeprägt als bei 800 °C, wie in Abbildung 4.68 dargestellt. Dieses Verhalten lässt sich durch die höhere Triebkraft der Zersetzung und der Bildung von Sekundärphasen bei geringeren Temperaturen erklären.

Die obigen Ergebnisse bestätigen, dass eine Verschlechterung des Sauerstofftransportes in BSCF bei 800 °C mit einer Dotierung von 10 mol% Y fast vollständig unterdrückt werden kann. Jedoch kann BSCF:10Y bei 700 °C keine komplette Stabilisierung der Sauerstoffdiffusion über der Zeit durch den Festkörper garantieren. BSCF zeigt eine stärkere Degradation bei 700 °C mit ~40 % auf als bei 800 °C und auch BSCF:10Y degradiert über 200 h um ~24 %.



**Abb. 4.69:** Chemischer Diffusionskoeffizient  $D^\delta$  für BSCF und BSCF:10Y in Abhängigkeit von der Zeit bei 700 °C [95]. Zum eindeutigen Vergleich wird hier nur jeder siebente Datenpunkt von ausschließlich oxidierenden Sprüngen gezeigt.

Zusammenfassend zeigt BSCF:10Y die geringsten  $D^{\delta}$ -Werte bei allen vier Zusammensetzungen. Jedoch zeigt sich bei 800 °C eine über 200 h nahezu konstante Sauerstoffdiffusion durch den Festkörper. Bei 700 °C wird die Diffusion nach 200 h um den Faktor 1,2 gesenkt. Jedoch kann durch BSCF:10Y nach 200 h eine um ca. eine Dekade erhöhte Sauerstoffdiffusion im Vergleich zu BSCF verzeichnet werden. Die Leistungsfähigkeit von BSCF:10Y übersteigt die von BSCF bei 800 °C nach 70 h, bei 700 °C sogar schon nach 20 h. Diese Ergebnisse decken sich mit den Erkenntnissen der Mikrostrukturanalysen aus Kapitel 4.3.2.2, sowie den elektrischen Langzeitleitfähigkeitsmessungen aus Kapitel 4.3.3.1.

#### 4.4.4 Oberflächenaktivierung

Der Sauerstofffluss durch eine Sauerstoffseparationsmembran kann durch Verringerung der Dicke der aktiven Membran gesteigert werden [28], [33]. Jedoch kommt die Flusstesigerung unterhalb einer bestimmten Dicke zum Erliegen, in diesem Bereich spielt die Diffusion eine untergeordnete Rolle und der Oberflächenaustausch wird zum limitierenden Faktor.

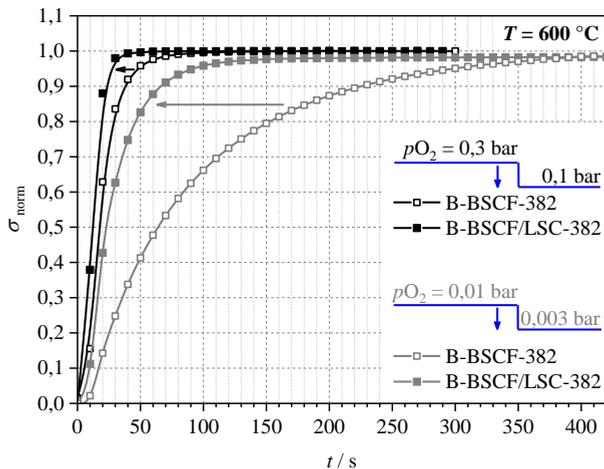
Zur Steigerung des Sauerstoffaustauschkoeffizienten kann eine Oberflächenvergrößerung durch Aufbringen einer homogenen, möglichst nanoporösen Funktionsschicht erzielt werden. Leider eignet sich BSCF aufgrund seiner hohen Sinteraktivität nicht als aktivierende Funktionsschicht [141]. Aus vorangegangenen Untersuchungen an stabilen  $(\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4})\text{Co}_{1,05}\text{O}_{3-\delta}$ -Nanokathoden aus dem Bereich der Festelektrolytbrennstoffzelle (SOFC, solid oxide fuel cell) konnte ein vielversprechendes Alternativmaterial als Funktionsschicht gefunden werden [26;27]. Wechselwirkungen von BSCF:10Y- und LSC-Pulverproben wurden in Anhang C untersucht. Der prinzipielle Herstellungsprozess ist in Kapitel 3.1.3 beschrieben. In Anhang D sind die Beschichtungsverfahren zur Oberflächenaktivierung im Detail aufgeführt.

Zusätzlich besteht die Möglichkeit, dass sich bei solchen Oberflächenaktivierungsschichten eine katalytisch förderliche Zweitphase ausbildet. So konnte für nanoporöse  $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{CoO}_{3-\delta}$ - (LSC) Dünnschichten für SOFC-Anwendungen [26] ein erhöhter Sauerstoffoberflächenaustausch mit einer Steigerung des  $k^{\delta}$ -Wertes von mehr als einer Dekade bei Temperaturen von 400...700 °C erreicht werden [25;27;140]. Die enorme Steigerung des Oberflächenaustausches wird auf die Bildung von chemischen LSC/(La,Sr)<sub>2</sub>CoO<sub>4±δ</sub>-Grenzflächen, sogenannten „hetero-interfaces“, zurückgeführt, die eine katalytisch aktivierende Wirkung auf den Sauerstoffein- bzw. ausbau haben sollen [210-214] und somit zu der höchsten jemals erreichten Leistungsfähigkeit für SOFC-Kathoden führten [27]. Erste Ergebnisse zu diesem Kapitel wurden in [215] veröffentlicht. Das Grenzschichtverhalten von LSC-beschichteten BSCF- und BSCF:10Y-Substraten wurde explizit in Anhang E untersucht.

#### 4.4.4.1 $k^\delta$ -Wert-Bestimmung an beschichteten und unbeschichteten Substraten

Nanoporöse  $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{CoO}_{3-\delta}$  (LSC) Dünnschichten mit einer Dicke zwischen 100...500 nm wurden mit Hilfe eines metall-organischen Vorstufenpulvers (Fraunhofer, ISC Würzburg) hergestellt (näheres siehe Kapitel 3.1.3). Das hieraus angefertigte Sol wurde auf ca. 400  $\mu\text{m}$  dünne BSCF-Substrate mittels Tauchbeschichtung aufgebracht, um den Sauerstoffaustausch an der Oberfläche zu erhöhen. Der Oberflächenaustauschkoeffizient  $k^\delta$  von unbeschichteten und mit LSC beschichteten dichten BSCF-Keramiken wurde mittels elektrischer Leitfähigkeitsrelaxationsmessung (electrical conductivity relaxation, ECR) bestimmt. Das Besondere bei diesen Messungen ist, dass dieselbe Probe zuvor unbeschichtet vermessen wurde (also das reine BSCF-Substrat), danach mit der LSC-Funktionsschicht versehen und erneut der  $k^\delta$ -Wert bestimmt wurde, was den direkten Vergleich der  $k^\delta$ -Werte ohne probenbedingte Unsicherheiten (Streuungen) ermöglicht.

Abbildung 4.70 zeigt die normierte elektrische Leitfähigkeitsänderung reiner BSCF-Proben im Vergleich zu LSC-beschichteten BSCF-Substraten bei 600 °C für zwei unterschiedliche, nahezu instantane Sauerstoffpartialdrucksprünge (0,3 bar  $\rightarrow$  0,1 bar und 0,01 bar  $\rightarrow$  0,003 bar).



**Abb. 4.70:** ECR-Messung bei 600 °C an unbeschichtetem (offene Quadrate) und LSC-beschichtetem BSCF (geschlossene Quadrate). Die el. Leitfähigkeit (normiert) wurde während zwei  $p\text{O}_2$ -Sprüngen gemessen. Zum einen wurde eine reduzierende Druckänderung von 0,3 auf 0,1 bar durchgeführt (schwarze Kurven), zum anderen eine von 0,01 auf 0,003 bar (graue Kurven) [215].

Deutlich zu erkennen ist hier in beiden Fällen das wesentlich schneller ablaufende Relaxationsverhalten der LSC-beschichteten Proben im Vergleich zu den unbeschichteten BSCF-Proben, was durch die erhebliche Vergrößerung der aktiven Oberfläche begründet ist. Identifizierbar ist dies durch die Reduzierung der Reaktionszeit  $t_{90}$ , bei der 90 % der Leitfähigkeitsänderung vollzogen ist. Für eine  $p\text{O}_2$ -Änderung von 0,3 auf 0,1 bar entspricht dies in etwa eine Verkürzung von  $\sim 40\text{ s}$

auf  $\sim 20$  s, was einer Halbierung der  $t_{90}$ -Zeit entspricht. Die elektrische Leitfähigkeit im niedrigeren  $p\text{O}_2$ -Bereich (0,01 auf 0,003 bar) erreicht aufgrund der LSC-Beschichtung bereits nach einem Drittel der Zeit (von 230 s auf 70 s) 90 % des Endwertes.

Die Abbildungen 4.71 und 4.72 zeigen die effektiven  $k^\delta$ -Werte für unbeschichtetes und LSC-beschichtetes BSCF bei 600 °C (4.71) und bei 700 °C (4.72) in Abhängigkeit vom  $p\text{O}_2$  (0,1...0,003 bar) im Vergleich zu Literaturwerten.

Die Steigung der  $k^\delta$ -Werte als  $f(p\text{O}_2)$  passt mit den Literaturwerten von Ried et al. [174] und Girdauskaite et al. [29] sehr gut überein. Während die  $k^\delta$ -Absolutwerte für reines BSCF bei 700 °C sehr gut mit den Literaturwerten übereinstimmen, unterscheiden sich die Werte bei 600 °C um ca. eine Dekade von denen von Ried et al. [174]. Besser passen die  $k^\delta$ -Werte aus vorangehenden Messungen an polykristallinen BSCF-Dünnschichten, wie in [216] präsentiert.

Deutlich zu erkennen ist jedoch beim direkten Vergleich von unbeschichtetem BSCF zu LSC-beschichteten Proben sowohl bei 600 °C als auch bei 700 °C die Steigerung der Oberflächenaustauschreaktion durch die nanoporöse LSC-Schicht, der  $k^\delta$ -Wert erhöht sich um ca. den Faktor drei. Dabei zeigt sich, dass eine LSC-beschichtete Probe bei 600 °C die gleiche Leistungsfähigkeit zeigt wie unbeschichtetes BSCF bei 700 °C. Dies bestätigt die Möglichkeit einer reduzierten Anwendungstemperatur für Sauerstoffseparationsmembranen ohne Leistungseinbußen.

Zusammenfassend konnte der Sauerstoffoberflächenaustausch von BSCF durch Aufbringung einer nanoporösen LSC-Funktionsschicht aufgrund einer signifikanten Oberflächenvergrößerung um ca. den Faktor drei, erhöht werden. Zusätzlich besteht die Möglichkeit, dass die katalytische Aktivität durch die Bildung von verschiedenartigen Grenzflächen  $\text{LSC}/(\text{La,Sr})_2\text{CoO}_{4\pm\delta}$  (heterointerfaces), wie es auch schon für SOFC-Kathoden berichtet wurde [27], begünstigt wird.

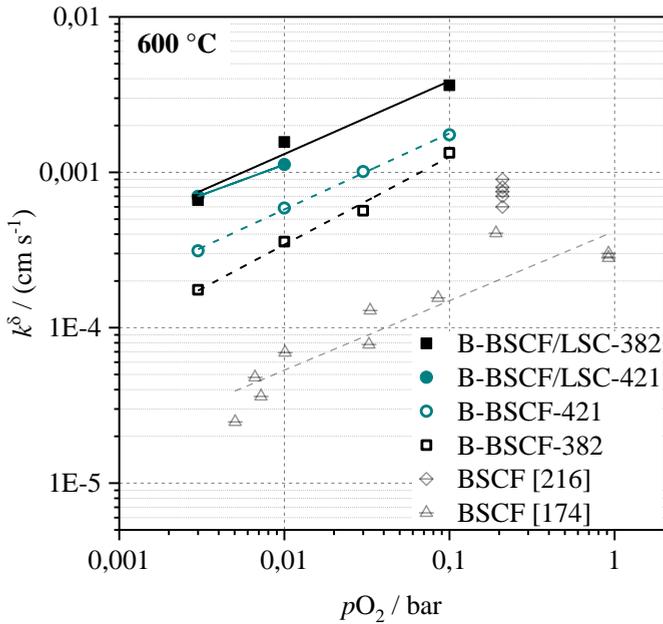


Abb. 4.71: Effektive  $k^\delta$ -Werte für undotierte (offene Symbole) und LSC-beschichtete (geschlossene Symbole) BSCF-Proben bei 600 °C in Abhängigkeit des  $p\text{O}_2$  im Vergleich zu Literaturwerten [215].

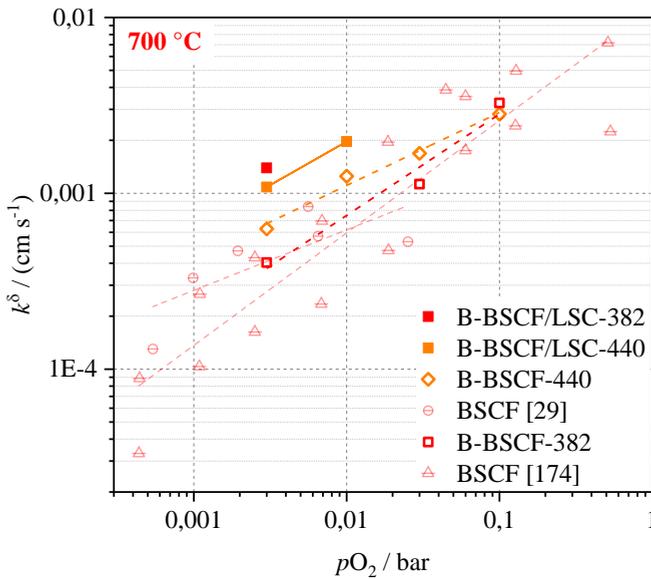


Abb. 4.72: Effektive  $k^\delta$ -Werte für undotierte (offene Symbole) und LSC-beschichtete (geschlossene Symbole) BSCF-Proben bei 700 °C in Abhängigkeit des  $p\text{O}_2$  im Vergleich zu Literaturwerten [215].

#### 4.4.5 Zusammenfassung der Ergebnisse zum elektrischen und Sauerstofftransport von dotiertem BSCF

- Alle Dotierelemente (Y, Ti, Nb) verringern die elektrische Leitfähigkeit von BSCF in Abhängigkeit von der Dotierkonzentration (1...10 mol%). Hierbei zeigen Ti und Nb ein nahezu identisches Verhalten, Yttrium zeigt den größten Einfluss und senkt die elektrische Leitfähigkeit am stärksten ab. Das thermische Leitfähigkeitsverhalten wird jedoch durch Dotierung nicht wesentlich beeinflusst.
- Bei der temperaturabhängigen Sauerstoffpermeation zeigen alle Dotierungen ein vergleichbares Verhalten. Die Absolutwerte des Sauerstoffflusses für Dotierkonzentrationen von 1 mol% und 3 mol% sind (im Rahmen der Messgenauigkeit) zu denen von reinem BSCF vergleichbar. Erst ab einer hinreichend hohen Temperatur ( $T > 950$  °C) scheinen BSCF:3Ti und BSCF:3Nb den Sauerstofffluss im Vergleich zu reinem BSCF leicht zu erhöhen. Bei allen 10 mol% dotierten Materialsystemen wird die Permeation hingegen leicht gehemmt.
- BSCF:10Y mindert den Absolutwert des Sauerstoffflusses von allen untersuchten Zusammensetzungen am stärksten: um max. 25 % (bei 1000 °C) im Vergleich zu BSCF.
- Der mittels Leitfähigkeitsrelaxation charakterisierte Sauerstofftransport bei Y-dotiertem BSCF ist abhängig von der Dotierkonzentration. Für BSCF:1Y zeigt sich bei 800 °C die höchste Sauerstoffdiffusion durch den Festkörper. Diese Konzentration führt jedoch zu keiner Stabilisierung des Diffusionskoeffizienten über der Zeit (vgl. Kapitel 4.3.4).
- Mit 10 mol% Y kann diese Degradation unterbunden werden. BSCF:10Y weist zwar zu Beginn die geringste Sauerstoffdiffusion der BSCF:X-Reihe auf, diese übertrifft jedoch bereits nach ca. 70 h den Wert von undotiertem BSCF, dessen Diffusionskoeffizient aufgrund der fortschreitenden Degradation mit der Zeit weiter absinkt.
- Dieses Ergebnis zeigt das große Potential von BSCF:10Y im Hinblick auf Langzeitanwendungen in einem Temperaturfenster um 800 °C auf (etwa für Separationsmembranen im Kraftwerkbereich, wo Betriebsdauern im Bereich von bis zu 10000 h angestrebt sind). Durch 10 % B-Platz-Dotierung mit Yttrium scheint das thermische Stabilitätsfenster von BSCF von  $> 840$  °C zu tieferen Betriebstemperaturen abgesenkt zu werden.
- Bei 700 °C sinkt die Diffusion von BSCF:10Y nach 200 h zwar um den Faktor 1,2 ab; jedoch degradiert die Diffusion in reinem BSCF zeitgleich um mehr als eine Dekade.
- Der Sauerstoff-Oberflächenaustausch von BSCF bei mittleren Temperaturen von 600 °C und 700 °C konnte durch das Aufbringen einer offen nanoporösen LSC-Funktionsschicht um den Faktor drei gesteigert werden. Grund hierfür ist die stark vergrößerte elektrochemisch aktive Oberfläche; die zusätzliche Wirksamkeit von in der Literatur berichteten chemischen „hetero-interfaces“ ist denkbar, wurde hier jedoch nicht weiter untersucht.

## 4.5 Diskussion des Dotiereinflusses auf das BSCF-Materialsystem

Das Primärziel dieser Arbeit, kubisches BSCF durch geschickt gewählte Dotierelemente (Y, Ti, Nb) mit B-Platz-Konzentrationen von 0...10 % hinsichtlich seiner Phasenzusammensetzung für einen Langzeitbetrieb z.B. als Sauerstoffseparationsmembran in einem Temperaturfenster von 700...900 °C zu stabilisieren, konnte in weiten Teilen erreicht werden.

Gitterparameter und thermische Ausdehnung reagierten in chemisch erwartbarer Weise auf die eingebrachte Dotierung (vgl. Kap. 4.2), die Reduktionsstabilität (untere Grenze: ca.  $10^{-12}$  bar bei 950 °C, vgl. Kap. 4.3.1.1) hingegen blieb im Rahmen der Messgenauigkeit unbeeinflusst (im Falle des Y überprüft) und steht einer möglichen Anwendung als OTM nicht im Wege. Nach einem sorgfältigen Screening der durch Dotierung empfindlich beeinflussten Sinterereigenschaften (Kap. 4.1) wurden die BSCF:X-Materialzusammensetzungen zu dichten keramischen Festkörpern versintert, deren mikrostrukturelle Beschaffenheiten dotierungunabhängig zueinander vergleichbar waren. An diesen konnten ausführliche Messreihen zu den elektrochemischen Eigenschaften von BSCF:X, dem Sauerstofftransport im Festkörper (Kap. 4.4) sowie den mikrostrukturellen und elektrischen Eigenschaften nach thermischen Langzeitbelastungen (Kap. 4.3) durchgeführt werden, ohne durch merkliche Korngrößen- oder Porositätsschwankungen unerwünschte Quereinflüsse dabei berücksichtigen zu müssen.

Aus den Ergebnissen der Kapitel 4.3 (Stabilitätsuntersuchungen) und 4.4 (elektrische Eigenschaften und Sauerstofftransport) lässt sich das in Tab. 4.14 tabellarisch zusammengefasste Fazit zum Einfluss der in dieser Arbeit untersuchten B-Platz-Dotierstoffe (Y, Ti, Nb) auf das Materialsystem BSCF ziehen. Alle Dotierelemente (Y, Ti, Nb) verringern die elektrische Leitfähigkeit von BSCF, ohne jedoch das thermische Aktivierungsverhalten oder das partialdruckabhängige Verhalten maßgeblich zu beeinflussen. Der Sauerstofftransport wird durch geringe Dotierkonzentrationen (1...3 mol-%) nur geringfügig beeinflusst, erst bei 10 mol% Dotierstoff sinken sowohl der erreichbare Sauerstofffluss (um max. 25 % für BSCF:10Y, vgl. Kap. 4.4.2), als auch der Sauerstoffdiffusionskoeffizient (Kap. 4.4.3) ab.

Die thermische Stabilität betreffend, zeigt sich jedoch der erfolgreiche Einfluss der Dotierstoffe: Elektrische Langzeitstudien bei 700...800 °C in Luft weisen keine Veränderungen der Leitfähigkeit für mit 10 mol% dotierten (Y bzw. Nb) BSCF-Systeme über einen Zeitraum von mehr als 700 Stunden in situ auf (s. Kap. 4.3.3). Dieses deutliche Indiz auf eine Stabilisierung des BSCF-Gitters wird gestützt durch mikrostrukturelle (REM-) Analysen. Letztere zeigen ein vergleichbares Verhalten von BSCF:10Nb und BSCF:10Ti mit einer deutlichen Verringerung, allerdings nicht vollständigen Unterdrückung der Fremdphasenanteile. Die mit Y dotierten BSCF-Keramiken weisen mit Abstand die beste thermische Stabilität auf: bereits mit 3 mol% Y können in allen untersuchten Temperaturbereichen zwischen 600...1100 °C die meisten Fremdphasen komplett unterdrückt und die hexagonale Phase zumindest stark unterdrückt werden, so dass letztere nur an den Korngrenzen in geringer Menge nachgewiesen werden kann (vgl. Kap. 4.3.2.2). Die BSCF:10Y-Keramik zeigt die beste thermische Stabilität aller untersuchten

BSCF:X-Materialsysteme und neigt ausschließlich in einem schmalen Temperaturfenster von 760...700 °C zu einer – allerdings sehr geringen – Ausbildung der hexagonalen Phase.

Dotierelement und -konzentration		Stabilität					Sauerstofftransport			
		Chemisch (CO <sub>2</sub> )	Thermisch		$\sigma$ (T, t)	JO <sub>2</sub> (T, t)	$\sigma$ (T, pO <sub>2</sub> )	JO <sub>2</sub> (T)	D <sup>δ</sup> (T)	D <sup>δ</sup> (t)
			Pulver	Bulk						
Yttrium	1 mol%			○	○		○	○	++	○
	3 mol%			++	+		-	○	○	○
	10 mol%	○	+	++	++	++	--	--	-	++
Titan	1 mol%				○		-	○		
	3 mol%				+		-	○		
	10 mol%	+	++	+	++		--	-		
Niob	1 mol%				○		-	○		
	3 mol%				+		-	○		
	10 mol%	+	++	+	++		--	-		

 Verbesserung gegenüber BSCF     
  Verschlechterung gegenüber BSCF  
 gleichbleibend gegenüber BSCF     
  keine Daten

**Tab. 4.14:** Zusammenfassung der Ergebnisse aus Kapitel 4.3 und 4.4.

Aus der Korrelation von elektrischem Langzeitverhalten und der Mikrostruktur an thermisch gealterten Keramiken lässt sich schließen, dass ein ausgeprägter (perkolierender) hexagonaler Phasenanteil durchweg zu einer Erhöhung der elektronischen Gesamtleitfähigkeit führt, weitere Fremdphasen (plättchenartige Struktur und Co<sub>x</sub>O<sub>y</sub>-Ausscheidungen) hingegen nachteiligen Einfluss haben. Aus einer zeitlichen Konstanz der Gesamtleitfähigkeit in Langzeitstudien kann daher mit einigem Recht auf eine (von Randeffekten abgesehene) Unterdrückung der hexagonalen Phase geschlossen werden.

Ebenfalls festzuhalten bleibt aber, dass sich bei den thermischen Stabilitätsuntersuchungen deutliche Unterschiede zwischen den Ergebnissen aus Pulveranalysen (4.3.2.1) und den Mikrostrukturveränderungen im Inneren gesinterter Keramiken (4.3.2.2) ergaben. Dies ist sicher einerseits kinetisch bedingt, andererseits aber auch durch die unterschiedlich gewichteten Grenzflächen (Oberfläche bei Pulverproben hier um ca. Faktor 1600 größer). Ein hexagonaler Zweitphasen-Anteil war nach Pulverauslagerungen (30 d bei 800 °C in Umgebungsluft) noch in allen BSCF:10X-Zusammensetzungen nachweisbar (mit Nb allerdings am geringsten: max. 1 % nach 30 d). In jedem Fall sind solche Oberflächenphänomene aber für tatsächliche Anwendungen in einem Bauteil von großer Bedeutung – bei einer Membran können sie wegen des seriellen Sauerstofftransports durch Oberfläche und Festkörper empfindlich für eine Degradation des Fluss-

ses verantwortlich sein. Die in den Abbildungen 4.42 und 4.56 skizzierten Ergebnisse der Langzeit-Permeation lassen Rückschlüsse darauf zu, dass die beobachtete (Rest-)Degradation tatsächlich auf Oberflächenphänomene zurückzuführen sein dürfte. Zwar kann durch 10 mol-% Y die Degradation in der Langzeit-Sauerstoffpermeation der BSCF-Matrix bei 800 °C und 700 °C erheblich verringert werden; eine komplette Stabilisierung lässt sich aber auch mit BSCF:10Y, mutmaßlich aufgrund der angesprochenen Oberflächenveränderungen und einem geringen Anteil an hexagonaler Phase im Keramikinneren (nach fast 2000 h bei 800 °C), nicht realisieren.

Hinsichtlich einer Verbesserung der Stabilität von BSCF im Kontakt mit kohlendioxidhaltigen Atmosphären konnte bei der CO<sub>2</sub>-Beaufschlagung für BSCF:10Ti und BSCF:10Nb zwar eine bessere CO<sub>2</sub>-Stabilität nachgewiesen werden im Vergleich zu reinem BSCF und BSCF:10Y, die Karbonatbildung, die – als explizites Oberflächenphänomen – einen empfindlichen Einfluss auf die Leistungsfähigkeit von BSCF unterhalb von ~ 800 °C besitzt (wo die jeweiligen Karbonate thermodynamisch stabil sind) kann aber weder vollständig noch in nennenswertem Ausmaß unterdrückt werden. Insofern scheint eine Anwendung von BSCF:X in einer Gasatmosphäre mit signifikantem CO<sub>2</sub>-Anteil, wie etwa eine OTM im Vier-End-Betrieb mit Rauchgasrückführung, derzeit undenkbar. Hier sind in jedem Fall weitergehende Studien nötig, ebenso im Hinblick auf weitere Kontaminanten (z.B. SO<sub>x</sub>) in der Gasphase.

Die Ergebnisse zur Oberflächenaktivierung hingegen zeigen einen vielversprechenden Effekt. Durch den günstigen Einfluss einer nanoporösen (La,Sr)CoO<sub>3-δ</sub>-Funktionsschicht auf den Sauerstoff-Oberflächendurchtritt an BSCF-Substraten (Kap. 4.4.4) lässt sich der Austauschkoefizient bei 600 °C und 700 °C um den Faktor drei steigern, was zum einen durch die stark vergrößerte aktive Oberfläche, die für die Austauschreaktion zur Verfügung steht, erklärbar ist. Ein zusätzlicher Einfluss durch in der Literatur berichtete katalytisch aktive „hetero-interfaces“ ist dabei ebenfalls denkbar, konnte aber in dieser Arbeit nicht bestätigt werden.

# Kapitel 5

## Zusammenfassung und Ausblick

Der Bedarf an reinem Sauerstoff besteht für eine Vielzahl von industriellen Prozessen. Durch den Einsatz von sauerstoffleitenden Hochtemperatur-Membranen in Kraftwerken ist es möglich, CO<sub>2</sub> abzuscheiden und somit separat zu speichern (CCS: CO<sub>2</sub> Capture and Sequestration). Ein weit verbreitetes Verfahren in Kraftwerksprozessen stellt der „Oxyfuel-Prozess“ dar. Hierbei wird mit reinem Sauerstoff verbrannt, um Stickoxide und Stickstoff im Abgas zu vermeiden. Als Verbrennungsprodukte entstehen so im wesentlichen H<sub>2</sub>O, das sich durch Kondensation abscheiden lässt, und reines CO<sub>2</sub>. Hier kommt zum einen die Druckwechsel-Adsorption, vor allem aber das etablierte Verfahren der kryogenen Luftzerlegung zum Einsatz, welche eine partielle Destillation von verflüssigtem Sauerstoff darstellt. Da dies jedoch sehr energieaufwändig ist, bietet der Einsatz von keramischen Hochtemperatur Membranen eine effiziente Alternative vor allem in der Anwendung für CO<sub>2</sub>-neutrale Kraftwerke. Zudem sind auch Membrankonzepte zur Bereitstellung von gasförmigem Sauerstoff für z.B. Membranreaktoren zur partiellen Oxidation bzw. oxidativen Kopplung von Methan oder für die Synthese höherer Kohlenwasserstoffe vielversprechend. Eine gasdichte, mischleitende Membran ist in der Lage den ambipolaren Sauerstofftransport durch den Festkörper ohne zusätzliche Aufbringung von Elektroden zu ermöglichen. Die Sauerstoffseparationsmembran bietet eine Selektivität von nahezu 100 % O<sub>2</sub> aus einer Gasmischung von O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> und potentiellen Verunreinigungen wie z.B. CO<sub>2</sub> und SO<sub>x</sub>.

Ein äußerst vielversprechendes Membranmaterial sind mischleitende Perowskite. Diese können Sauerstoffionen über Fehlstellen im anionischen Subgitter leiten und die entstehende Ladungsverschiebung durch schnelle elektronische Transportprozesse ausgleichen. Speziell Ba<sub>0,5</sub>Sr<sub>0,5</sub>Co<sub>0,8</sub>Fe<sub>0,2</sub>O<sub>3-δ</sub> (BSCF) zeichnet sich durch seine hohe Sauerstoffpermeation aus. Für den anwendungsrelevanten Temperaturbereich ( $700\text{ °C} \leq T \leq 900\text{ °C}$ ) zeigten sich jedoch aus der

Literatur und aus Voruntersuchungen Instabilitäten in den elektrischen Eigenschaften und im Sauerstofftransport. Diese sind auf strukturelle Änderungen des kubischen Kristallgitters (Phasentransformation) zurückzuführen, hauptsächlich bedingt durch eine Änderung der Cobalt-Valenz auf dem B-Platz infolge thermodynamischer Prozesse (Sauerstoffaustausch mit der Gasphase) und daraus resultierender Änderungen des Ionenradius. Dies führt zu einer Phasenumwandlung von kubischer zu hexagonaler Phase, was die Leistungsfähigkeit der Membran herab setzt. Hinzu kommen weitere Fremdphasen wie Kobaltoxid-Ausscheidungen, eine plättchenartige Phase sowie eine BCO-Phase.

Zur Stabilisierung des Materialsystems wurde daher der B-Platz der perowskitischen Kristallstruktur mit den Elementen Y, Ti und Nb dotiert, deren Neigung zur Valenzänderung weitaus geringer als die des Cobalts ist. Des Weiteren kann zur Leistungssteigerung einer dotierten BSCF-Membran eine elektrochemisch verbesserte Grenzfläche von Membran zur Gasatmosphäre geschaffen werden, wie etwa mittels einer  $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{CoO}_{3-\delta}$  (LSC) Oberflächen-Nanostrukturierung zur Begünstigung des Sauerstoffaustauschs mit der Umgebungsatmosphäre.

Welche Auswirkungen diese Substitutionen (Dotierelement und -konzentration) auf die elektrochemischen Eigenschaften der mischleitenden HT-Membranen haben, ist ein Hauptbestandteil dieser Arbeit. Zudem sollte der Einfluss von nanoskaligen und/oder katalytisch aktiven Funktionsschichten auf die Leistungssteigerung einer Membran in Bezug auf den Sauerstoffoberflächenaustausch und möglicher Grenzflächenveränderungen analysiert und bestimmt werden.

Die Dotierungen Y, Ti und Nb wurden in die BSCF-Matrix phasenrein eingebracht (nur beim Nb waren Fremdphasen unvermeidbar) und wirkten bei den jeweils drei gewählten Dotierkonzentrationen (1, 3, 10 %) sinterhemmend auf das Materialsystem BSCF. Der stärkste Einfluss zeigt sich für 10 % Y. Durch geeignete Wahl der Sinterbedingungen konnte für alle Dotierelemente eine ähnliche Porosität und Korngröße erreicht werden wie bei reinem BSCF.

Der Einfluss der eingebrachten Dotierungen auf die Gitterkonstanten und die thermische Ausdehnung wurde untersucht: Mit 10 % Y zeigte sich sowohl in synth. Luft als auch in  $\text{N}_2$  die größte Gitteraufweitung. Beim Ti-dotierten BSCF wird das Gitter mit steigender Dotierkonzentration systematisch zusammengezogen (synth. Luft und  $\text{N}_2$ ). Nb-dotiertes BSCF zeigte den geringsten Einfluss in beiden untersuchten Atmosphären, was u. a. durch eine nicht erreichte Nb-Löslichkeit im BSCF-Gitter begründet werden konnte.

Stabilitätsuntersuchungen an dotiertem BSCF zeigten, dass bei den Y-dotierten Proben eine identische Reduktionsstabilität ( $p\text{O}_2$ ) im Vergleich zu undotiertem BSCF nachgewiesen werden konnte. Die untere Zersetzungsgrenze konnte bei 950 °C auf einen Wert von ca.  $10^{-12}$  bar identifiziert werden.

Bei der CO<sub>2</sub>-Beaufschlagung – ein sehr kritischer Punkt für das System BSCF – konnte für 10 % Ti und 10 % Nb eine bessere CO<sub>2</sub>-Stabilität nachgewiesen werden im Vergleich zu reinem BSCF und BSCF mit 10 % Y. Hierbei zeigte sich zum einen bei Ti und Nb, zum anderen bei BSCF und Y ein paarweise vergleichbares Verhalten. Zudem konnte die thermische Karbonaterfallsgrenze für das BSCF-Materialsystem auf ~ 800 °C festgelegt werden. Hier kommt es zum einen, beschleunigt durch die CO<sub>2</sub>-haltige Atmosphäre, zur Bildung der hexagonalen Phase, zum anderen konnte Ba<sub>3</sub>Co<sub>10</sub>O<sub>17</sub> nachgewiesen werden. Unterhalb der 800 °C bildet sich Sr<sub>x</sub>Ba<sub>1-x</sub>CO<sub>3</sub>.

Bei den thermischen Stabilitätsuntersuchungen zeigten sich deutliche Unterschiede zwischen Pulveranalysen (Oberflächenphänomene dominierend) und Mikrostrukturveränderungen im Keramikinneren. Bei den Pulverauslagerungen nach 30 d bei 800 °C zeigte das 10 % Nb-dotierte BSCF-Pulver den geringsten Anteil an hexagonaler Phase, gefolgt von 10 % Ti, 10 % Y und letztlich reinem BSCF. Die Fremdphasenanalysen an thermisch gealterten Keramiken zeigten ein vergleichbares Verhalten von BSCF mit 10 % Nb und 10 % Ti. Beide Dotierungen wiesen eine ähnlich starke Unterdrückung der hexagonalen Phase bei 800 °C auf. Die Ausbildung der plättchenartigen Phase und der Cobaltoxid-Ausscheidungen konnte zwar verringert, aber nicht vollständig unterbunden werden. Die mit Y dotierten BSCF-Keramiken zeigten mit Abstand die beste thermische Stabilität. Ab 3 % Y konnten sowohl die plättchenartige Struktur, als auch die Cobaltoxid-Ausscheidungen in allen untersuchten Temperaturbereichen, in denen die Proben thermisch ausgelagert worden waren (600...1100 °C), komplett unterdrückt werden. Die Ausbildung der hexagonalen Phase konnte für Temperaturen von 800 °C und darüber vermieden werden. Die BSCF-Keramik mit 10 % Y zeigte die beste thermische Stabilität und neigte ausschließlich in einem Temperaturbereich von 700...760 °C zu einer geringfügigen Ausbildung der hexagonalen Phase.

Bei keiner der Dotierungen konnte ein merklicher Einfluss auf die elektrischen Leitfähigkeitsmechanismen in Abhängigkeit von der Temperatur und vom Sauerstoffpartialdruck von BSCF nachgewiesen werden. Die Transportprozesse wurden durch Y, Ti und Nb nicht maßgeblich verändert (abgesehen von verringerten Absolutwerten der elektrischen Leitfähigkeit in Abhängigkeit von der Dotierkonzentration).

Beim elektrischen Langzeitverhalten konnte für alle drei Dotierelemente eine Stabilisierung in Abhängigkeit von der Dotierkonzentration nachgewiesen werden. Bei 800 °C zeigten alle 10 % dotierten BSCF-Keramiken eine konstante elektrische Leitfähigkeit über mindestens 760 h. Bei 700 °C konnte diese Stabilität bereits mit 3 % (Y und Nb) über einen Zeitraum von mindestens 720 h erreicht werden. Zudem konnte ein Zusammenhang des elektrischen Langzeitverhaltens mit der Mikrostruktur an thermisch gealterten Keramiken identifiziert werden:

- Ist der Anteil der hexagonalen Phase im Material hoch, so steigt die elektrische Leitfähigkeit.
- Halten sich hexagonale Phase und restliche Fremdphasen, wie die Plättchenstruktur und die  $\text{Co}_3\text{O}_4$ -Ausscheidungen, prozentual im Gleichgewicht, führt dies zu einer Degradation der elektrischen Leitfähigkeit.
- Kann die Bildung der hexagonalen Phase komplett unterdrückt werden, so bleibt die elektrische Leitfähigkeit konstant über der Zeit.

Bei der Langzeit-Sauerstoffpermeation konnte die Flussdegradation von BSCF bei 800 °C und 700 °C durch 10 % Y erheblich verringert werden. Eine komplette Stabilisierung ließ sich aber auch mit 10 % Y-dotiertem BSCF, mutmaßlich aufgrund von Oberflächenveränderungen und einem vernachlässigbaren Anteil an hexagonaler Phase im Keramikinneren (nach fast 2000 h bei 800 °C), nicht realisieren.

Bei der Sauerstoffpermeation in Abhängigkeit von der Temperatur zeigten alle Dotierungen ein vergleichbares Verhalten. Die Absolutwerte der Dotierkonzentrationen 1 % und 3 % lagen im angegebenen Fehlerbereich von reinem BSCF. Erst ab einer hinreichend hohen Temperatur ( $T > 950$  °C) schienen 3 % Ti und 3 % Nb den Sauerstofffluss in Vergleich zu BSCF zu erhöhen. Bei allen 10 % dotierten Materialsystemen wurde die Permeation leicht gehemmt. 10 % Y senkte den Sauerstofffluss am stärksten um max. 25 % (bei 1000 °C) im Vergleich zu BSCF.

Der Sauerstofftransport bei Y-dotiertem BSCF ist ebenso abhängig von der Dotierkonzentration, wie durch ECR nachgewiesen werden konnte. Für 1 % Y zeigte sich bei 800 °C die höchste Sauerstoffdiffusion durch den Festkörper. Diese Konzentration führte jedoch zu keiner Stabilisierung des Diffusionskoeffizienten über der Zeit. Mit 10 % Y konnte diese Degradation unterbunden werden. Hier zeigte sich bei 800 °C eine über 200 h nahezu konstante Sauerstoffdiffusion durch den Festkörper. Bei 700 °C wurde die Diffusion nach 200 h um den Faktor 1,2 gesenkt. Jedoch konnte durch 10 % Y-dotiertes BSCF nach 200 h eine um ca. eine Dekade erhöhte Sauerstoffdiffusion im Vergleich zu reinem BSCF erreicht werden. Die Leistungsfähigkeit von 10 % Y übersteigt die von BSCF bei 800 °C nach 70 h, bei 700 °C sogar schon nach 20 h.

Der Sauerstoffeinbau konnte durch das Aufbringen einer nanoporösen LSC-Funktionsschicht um den Faktor drei für 600 °C und 700 °C gesteigert werden.

## Ausblick

Wie sich in Langzeit-Pulveranalysen (bis zu 30 d) an dotierten BSCF-Pulvern gezeigt hat, ist die Ausbildung der hexagonalen Phase sehr stark vom Dotierstoff abhängig: bei 10 % Ti und 10 % Nb ist sie deutlich verringert gegenüber 10 % Y. Die nicht vollständig unterdrückbare Langzeitdegradation (bei 800 °C) der Sauerstoffpermeation an 10 % Y ist mutmaßlich auf diesen Ober-/Grenzflächeneffekt zurückzuführen, da die Fremdphasenausbildung im Volumen weitestgehend unterdrückt ist. Zur weitergehenden Bewertung der Leistungsfähigkeit der Dotierungen wäre also eine Untersuchung der Sauerstoffpermeation über der Zeit (0...1000 h) auch an 10 % Ti- und 10 % Nb-Keramiken von großer Bedeutung. Dazu wäre eine weitere Untersuchung der realen A- und B-Platz-Belegung der mit Ti- und Nb-dotierten BSCF-Systeme, etwa mit elektronenmikroskopischen Methoden (ALCHEMI), sinnvoll, um ein näheres Verständnis zur korrekten Materialstöchiometrie zu erlangen.

Bezüglich der Wirksamkeit einer Erhöhung der Oberflächenkinetik durch LSC-Funktionsschichten wäre ergänzend eine Untersuchung der (Langzeit-)Permeation an LSC-beschichtetem, stabilisiertem BSCF im Temperaturbereich 600...700 °C (in dem mit der weitgehenden Erhaltung der Nanopositivität der Funktionsschicht zu rechnen ist) interessant.

Des Weiteren wäre eine Realisierung einer (durch geeignete Dotierung) langzeitstabilen porös geträgerten BSCF-Membran z.B. in Rohrgeometrie denkbar. Durch die Dotierung des BSCF wird dessen Sinteraktivität je nach Dotierstoff und -konzentration hin zu höheren Temperaturen verschoben; außerdem wird die Phasenstabilität des Materials wesentlich erhöht – unter weitgehender Beibehaltung seiner thermischen und chemischen Ausdehnungseigenschaften sowie unter Gewährleistung der chemischen Kompatibilität zwischen Träger und Funktionsschicht. Somit wird eine Herstellung in Co-Sinterung von offenporösem Träger (durch Einbringung zusätzlicher Porenformer) und gasdichter, elektrochemisch aktiver Membran möglich und die Langzeitstabilität im Vergleich zu undotiertem BSCF gewährleistet.



# Anhang A

## Volumenanteile der Sekundärphasen in dotiertem und reinem BSCF

Die in den folgenden Tabellen veröffentlichten Werte wurden von Virginia Wilde M. Sc., LEM, KIT bestimmt.

Die thermische Alterung wurde an Keramiken durchgeführt. Die Proben zu den jeweiligen Endtemperaturen wurden alle zeitgleich im selben Ofen ausgelagert. Nach der thermischen Behandlung wurden die Keramiken in Wasser (RT) abgeschreckt.

LEM	1100 °C	880 °C	760 °C
BSCF	Hexagonal: 0 % Plättchenartig: 0 % CoO: 1,1 %	Hexagonal: 0 % Plättchenartig: 4,9 % Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> : 0 %	Hexagonal: 19,7 % Plättchenartig: 4,7 % Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> : 1,3 %
BSCF:1Y	Hexagonal: 0 % Plättchenartig: 0 % CoO: 0,7 %	Hexagonal: 0 % Plättchenartig: 2 % Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> : 0 %	Hexagonal: 5,9 % Plättchenartig: 1,5 % Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> : 1,0 %
BSCF:3Y	Hexagonal: 0 % Plättchenartig: 0 % CoO: 0 %	Hexagonal: 0 % Plättchenartig: 0 % Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> : 0 %	Hexagonal: 1,3 % Plättchenartig: 0 % Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> : 0 %
BSCF:10Y	Hexagonal: 0 % Plättchenartig: 0 % CoO: 0 %	Hexagonal: 0 % Plättchenartig: 0 % Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> : 0 %	Hexagonal: 0,6 % Plättchenartig: 0 % Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> : 0 %

**Tab. A.1:** Volumenanteile der verschiedenen Sekundärphasen in BSCF:Y (0...10 mol% Y). Alle Proben wurden zu Beginn 24 h bei 1100 °C ausgelagert und danach für weitere 10 d der entsprechenden Endtemperatur (880 °C ...640 °C) ausgesetzt.

LEM	1000 °C	800 °C	700 °C	600 °C
BSCF	Hex.: 0 % Plätt.: 0 % CoO: 1,8 %	Hex.: 5,4 % Plätt.: 5,3 %	Hex.: 12,8 % Plätt.: 4,1 % Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> : 1,9 %	Hex.: 9,8 % Plätt.: 0,5 % Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> : 1,8 %
BSCF:10Y	Hex.: 0 % Plätt.: 0 % CoO: 0 %	Hex.: 0 % Plätt.: 0 % Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> : 0 %	Hex.: 0,7 % Plätt.: 0 % Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> : 0 %	Hex.: 0,2 % Plätt.: 0 % Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> : 0 %
BSCF:10Ti	Hex.: 0 % Plätt.: 0 % CoO: 1,4 %	Hex.: 0 % Plätt./Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> : 3,1 %	Hex.: 0,5 % Plätt.: 0,5 % Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> : 1,3 %	Hex.: 0,1 % Plätt.: 0,1 % Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> : 3,1 %
BSCF:10Nb	Hex.: 0 % Plätt.: 0 % CoO: 0,7 % Nb-reich: 0,5 %	Hex.: 0 % Plätt./Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> : 2,6 % Nb-reich: 0,5 %	Hex.: 0,6 % Plätt.: 0,4 % Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> : 0,9 % Nb-reich: 0,7 %	Hex.: 0,5 % Plätt.: 0,1 % Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> : 0,7 % Nb-reich: 1,1 %

**Tab. A.2:** Volumenanteile der verschiedenen Sekundärphasen in 10 mol% dotiertem BSCF (Y, Ti, Nb) im Vergleich zu reinem BSCF. Alle Proben wurden zu Beginn 24 h bei 1000 °C ausgelagert und danach für weitere 10 d der entsprechenden Endtemperatur (800 °C ... 600 °C) ausgesetzt.

Die Werte aus Tabelle A.1 wurden in Abbildung 4.31 und 4.34 graphisch dargestellt. Die Graphen 4.33 sowie 4.34 aus Kapitel 4 beruhen auf den Werten aus Tabelle A.2.

## Anhang B

# Bestimmung von thermischen Gleichgewichtswerten der elektrischen Leitfähigkeit

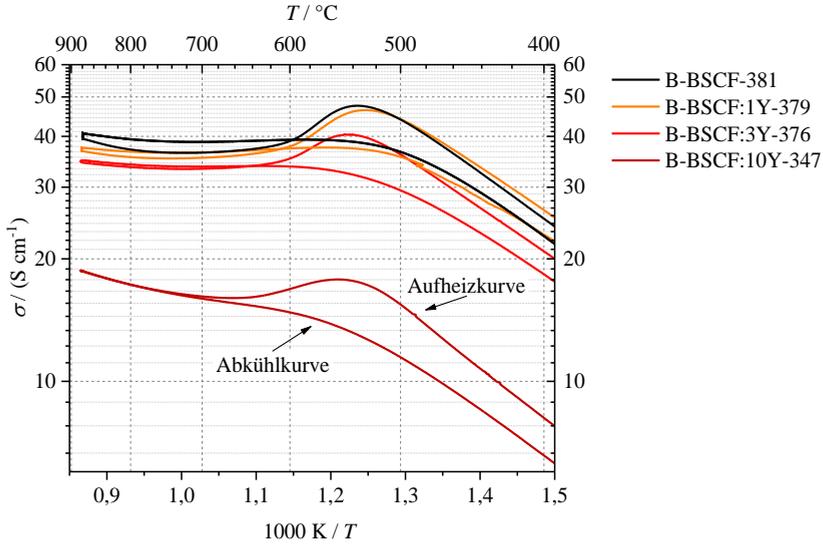
Die Bestimmung der Absolutwerte ist stark von der thermischen Vorbehandlung und dem gewählten Messskript (Temperaturbereich, Haltezeiten, Heizrate) abhängig. Zudem muss je nach Temperatur und Atmosphäre eine gewisse Äquilibrationszeit eingehalten werden, in der sich die Proben ausgleichen können, wie Voruntersuchungen aus [20] belegen. Diese Äquilibrationszeiten steigen stark unterhalb von 700 °C an und liegen bei 600 °C bei ca. 50 h (siehe hierzu Tabelle 3.8, Kapitel 3). In Anbetracht dieser Voraussetzungen muss der Vergleich zu Literaturwerten sorgfältig vergleichen und überprüft werden.

Abbildung B.1 zeigt die el. Leitfähigkeit der unterschiedlich Y-dotierten BSCF-Keramiken während des Aufheiz- und Abkühlvorgangs (RT...900 °C...RT) mit einer Heizrate von 2 K/min und einer Haltezeit von 2 h bei 900 °C.

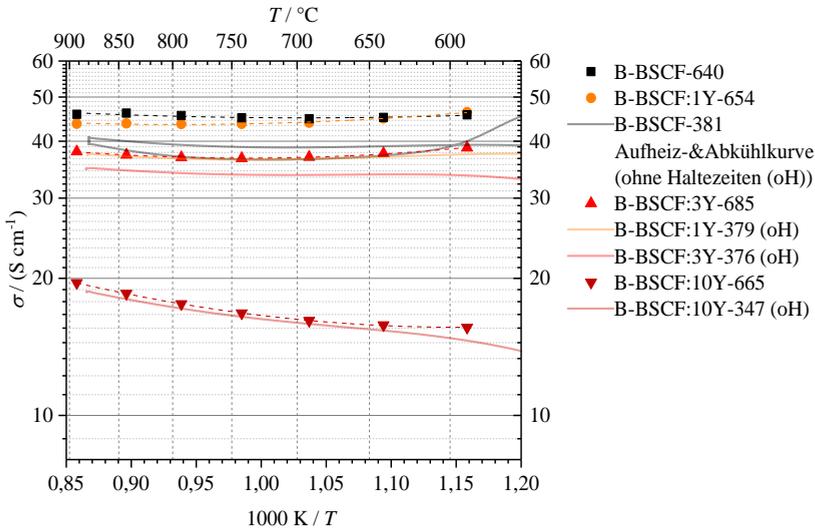
Hier wird deutlich, dass sich die Aufheizkurve stark von der Abkühlkurve unterscheidet, was durch thermodynamische Veränderungen in der Sauerstoffstöchiometrie begründet werden kann.

Zudem zeigt sich hier schon ein unterschiedliches Verhalten der Y-dotierten Keramiken im Vergleich zu BSCF. Je höher die Dotierkonzentration, desto langsamer wird die Leitfähigkeitsänderung im System. So zeigt BSCF:10Y kaum eine Veränderung der el. Leitfähigkeit bei Aufheiz- und Abkühlkurve, reines BSCF hingegen zeigt große Unterschiede auf und steigt mit zunehmender Haltezeit merklich an. Deutlicher wird dies in Abbildung B.2. Hier sind die el. Leitfähigkeitswerte der Abkühlkurven der 1...10 mol% Y-dotierten im Vergleich zu Absolutwerten

ermittelt durch Einhaltung von Haltezeiten bei den entsprechenden Temperaturen aufgezeigt. Zur Verdeutlichung des starken Einflusses der Haltezeiten wurde zusätzlich die Aufheiz- und Abkühlkurve von B-BSCF-381 hinzugefügt. Eine Auflistung der jeweiligen Äquilibrierungszeiten ist in Kapitel 3.3.2.1, Tabelle 3.8 hinterlegt.



**Abb. B.1:** Elektrische Leitfähigkeitswerte in Abhängigkeit von der Temperatur (Aufheiz- und Abkühlkurven), vermessen im LF1 ohne Haltezeiten (2 K/min auf 900 °C, 2h, 2 K/min auf RT).



**Abb. B.2:** Elektrische Leitfähigkeit in Abhängigkeit von der Temperatur der BSCF:Y-Reihe im Vergleich zu BSCF und Literaturwerten.

Die Äquilibrierungszeiten zeigen bei BSCF den größten Einfluss auf die Bestimmung der Absolutwerte der elektrischen Leitfähigkeit. Dies verdeutlicht noch einmal die schwierige Vergleichbarkeit der ermittelten Werte mit in der Literatur veröffentlichten Werten. Hinzu kommt die schlechte Gegenüberstellung der hieraus bestimmten Aktivierungsenergien, die somit stark vom Temperaturprofil, der Heizrate und den ggf. eingehaltenen Haltezeiten abhängen.



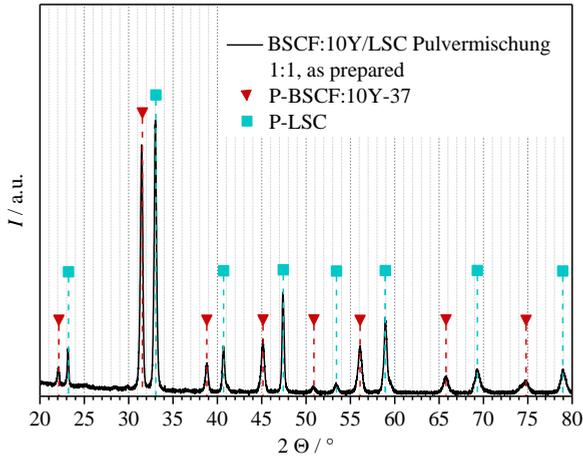
## Anhang C

# Wechselwirkungen von BSCF:10Y- und LSC-Pulverproben

Die Wechselwirkungen, die zwischen dem BSCF/BSCF:10Y-Substrat und der LSC-Funktionsschicht ablaufen gilt es zu untersuchen und zu verstehen. In Anhang E wird das Grenzschichtverhalten der realen beschichteten Keramiken in einem Temperaturbereich von 600...800 °C untersucht. Da sich eine röntgendiffraktometrische Untersuchung einer sehr dünnen, nanoskalierten Funktionsschicht aufgrund der geringen Auflösung des XRDs als sehr schwierig erweist, wurden Voruntersuchungen an Pulvermischungen durchgeführt um die chemische Stabilität zwischen BSCF:10Y und LSC zu analysieren. Hierdurch wird quasi künstlich eine sehr große Grenzfläche geschaffen. Die hier gezeigten Ergebnisse sind auch in [154] im Detail nachzulesen.

Die Pulver wurden standardmäßig am IAM-WET hergestellt (siehe hierzu Kapitel 3.1.1). Die Pulvermischung aus P-BSCF:10Y-37 und P-LSC ( $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{Co}_{1,05}\text{O}_{3,6}$ ) wurde im Massenverhältnis 1:1 gemischt. Die Partikelgrößen waren mit ca. 2  $\mu\text{m}$  (P-BSCF:10Y-37) und 1,8  $\mu\text{m}$  (P-LSC) schon gut aufeinander angepasst, sodass von einer weitestgehend homogenen Partikelgrößenverteilung ausgegangen werden konnte. Zur weiteren Analyse im XRD wurden aus der homogenisierten Pulvermischung ein Grünling in Form einer kleinen Tablette (siehe hierzu Tabelle 3.2) hergestellt und mit Hilfe der Parallelstrahl-Diffraktometrie in der Hochtemperaturkammer vermessen (siehe hierzu auch Kapitel 3.2.4.1). Abbildung C.1 zeigt das Diffraktogramm dieser Probe nach der Herstellung (as prepared).

Wie zu erwarten war, zeigen sich hier ausschließlich die kubischen Peaks der Perowskite BSCF:10Y und LSC, die sich deutlich voneinander trennen lassen.

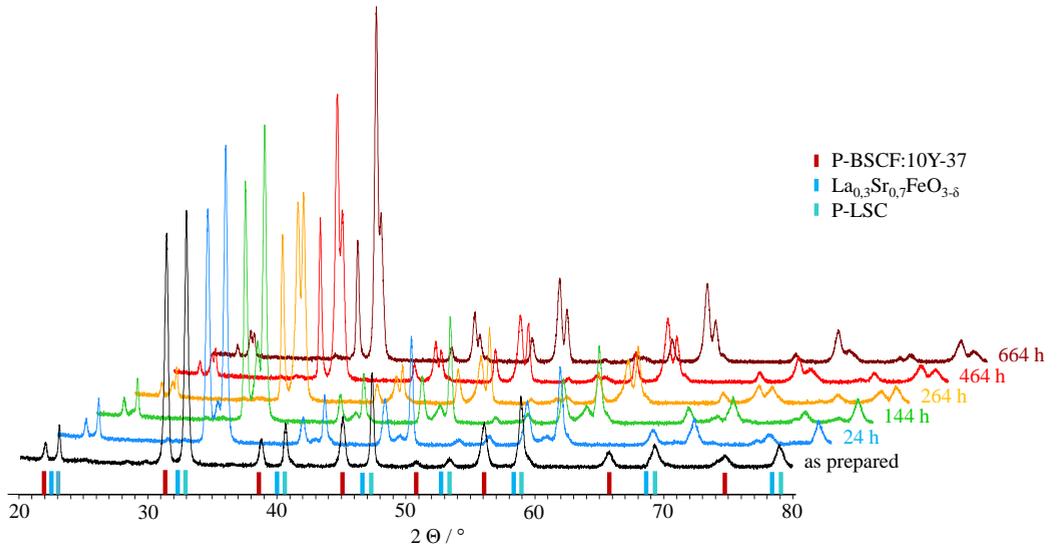


**Abb. C.1:** Diffraktogramm der 1:1 Pulvermischung aus BSCF:10Y und LSC (as prepared), vermessen bei RT in Umgebungsluft.

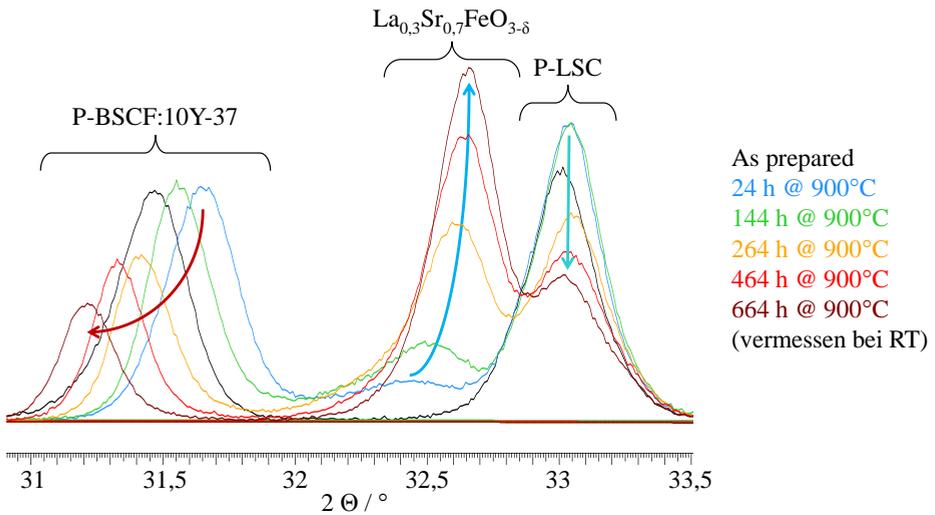
Für die Untersuchung der Grenzfläche wurde die Tablette in der HT-Kammer des XRD mit 5 K/min auf 900 °C aufgeheizt und hier unterschiedlichen Zeitintervallen in Umgebungsluft ausgesetzt. Zwischen jeder hier gezeigten Messung wurde die HT-Kammer immer wieder auf RT heruntergefahren und dann das Diffraktogramm aufgenommen, um eine dauerhafte Belastung der HT-Kammer bei 900 °C zu vermeiden. Die Diffraktogramme der thermisch gealterten Probe (von 0...664 h) sind in Abbildung C.2 dargestellt.

Schon nach 24 h bildet sich ein deutlicher zusätzlicher Perowskit (rhomboedrisch) mit der Stöchiometrie  $\text{La}_{0,3}\text{Sr}_{0,7}\text{FeO}_{3-\delta}$  (LSF) aus, der über der Zeit stark dominiert. Abbildung C.3 verdeutlicht noch einmal die zeitliche Entwicklung der Hauptpeaks in einem Winkelbereich von 30,9...33,5 °.

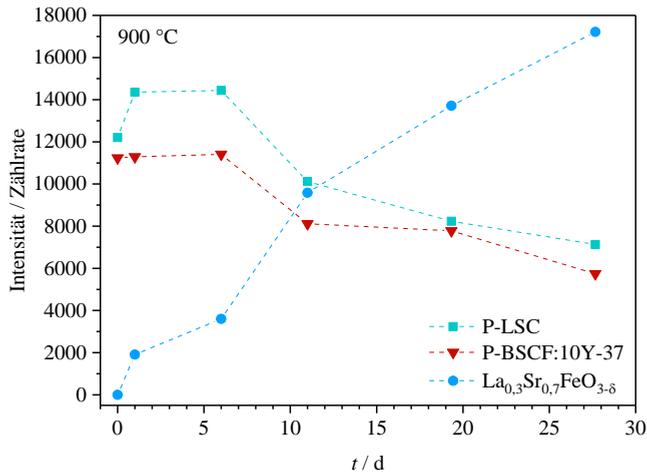
In Abhängigkeit von der Zeit kommt es zu einer starken Peakverschiebung des kubischen BSCF:10Y-Hauptpeaks hin zu kleineren Winkeln, was auf eine Gitteraufweitung schließen lässt. Zudem wächst der Hauptpeak der LSF-Phase stark an, was mit einem Zusammenziehen des Gitters einhergeht. Der LSC-Hauptpeak verliert ausschließlich an Intensität und erfährt nahezu keine Gitterveränderung. Demzufolge wird aus dem BSCF:10Y Eisen ausgebaut, was in einer Verringerung der Intensität und einer Aufweitung des kubischen Gitters resultiert [121]. Der LSC-Perowskit bildet sich zurück und es findet aufgrund der sich neu bildenden LSF-Phase eine Fe-Interdiffusion zwischen BSCF:10Y und LSC statt. Die unterschiedlichen Peaklagen und Intensitäten des Referenzdiffraktogramms (as prepared,  $t = 0$  h) im Vergleich zu dem nach 24 h bei 900 °C bei RT aufgenommenen Spektrums lässt sich auf die Sauerstoffnichtstöchiometrie des Gitters zurückführen. Der Vergleich der Peakintensitäten der drei Hauptphasen in Abhängigkeit der Zeit bei 900 °C ist in Abbildung C.4 zusammengefasst.



**Abb. C.2:** XRD-Analyse an der BSCF:10Y/LSC-Pulvermischung bei 900 °C in Abhängigkeit von der Zeit (bis 664 h), vermessen bei RT in Umgebungsluft.

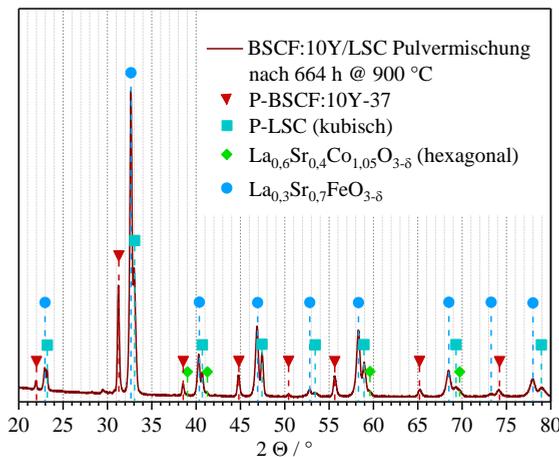


**Abb. C.3:** Zeitliche Entwicklung der Hauptpeaks bei einer thermischen Auslagerung bei 900 °C für 0...664 h in einem Winkelbereich von 30,9...33,5 °.



**Abb. C.4:** Vergleich der Intensitäten der Hauptpeaks der unterschiedlichen Phasen in Abhängigkeit von der Zeit bei thermischer Alterung bei 900 °C.

Zusätzlich zu dem sich neu bildenden LSF-Perowskiten bei 900 °C konnte eine hexagonale Phase des LSC bei 900 °C nach 664 h nachgewiesen werden was in Abbildung C.5 verdeutlicht wird.



**Abb. C.5:** Phasenidentifikation an der BSCF:10Y/LSC-Pulvermischung (1:1) nach einer thermischen Alterung bei 900 °C für 664 h, vermessen bei RT in Umgebungsluft.

Nach den 664 h in Umgebungsluft bei 900 °C zeigt sich auch hier deutlich das aufgeweitete Gitter des kubischen BSCF:10Y (Vergleich Peaklage mit Abbildung C.1). Die LSC-Peaks bleiben konstant. Zusätzlich zu den hier gezeigten Ergebnissen wurden auch thermische Alterungen an

BSCF/LSC-Pulvermischungen bei Temperaturen von 700, 800 und 900 °C für jeweils 10 h und 100 h in Umgebungsluft durchgeführt. Diese Proben wurden in Gegensatz zu den hier gezeigten Analysen im externen Ofen ausgelagert (siehe hierzu Kapitel 3.1.5) und anschließend bei RT im XRD vermessen. Auch hier bildete sich ein deutlicher LSF-Perowskit bei 900 °C aus. Bei den niedrigeren Temperaturen war die Peakintensität aber weitaus schwächer, aufgrund der temperaturbedingten gehemmten Ausbildungskinetik. Anders als bei der BSCF:10Y/LSC-Pulvermischung wurde der kubische BSCF-Hauptpeak aufgrund der sich neu ausbildenden Phase hier stark dezimiert. Zusätzlich zeigten sich bei 800 °C und 700 °C die typischen Peaks der hexagonalen BSCF-Phase.



## Anhang D

### Beschichtungsverfahren zur Oberflächenaktivierung

Die Beschichtungsverfahren werden im Detail in Kapitel 3.1.3 erläutert. Zur Bestimmung der Grenzflächenreaktionen wurden schleuderbeschichtete Tabletten untersucht (siehe Anhang E). Zur Bestimmung der Oberflächenaustauschkoeffizienten in Kapitel 4.4.4 wurden tauchbeschichtete quadratische Keramiken verwendet um eine definierte elektrische Leitfähigkeitsmessung an unbeschichteten Referenzproben durchführen zu können und diese dann erneut nach Durchführung der LSC-Beschichtung zu vermessen und die erneut ermittelten  $k^{\delta}$ -Werte direkt miteinander vergleichen zu können.

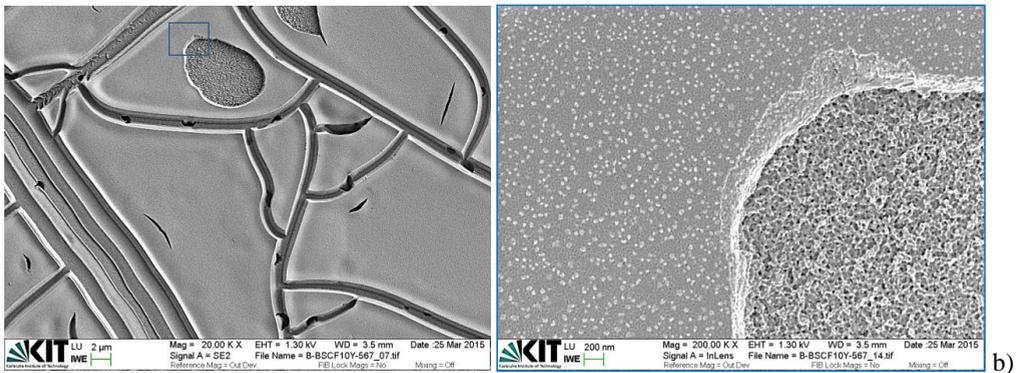
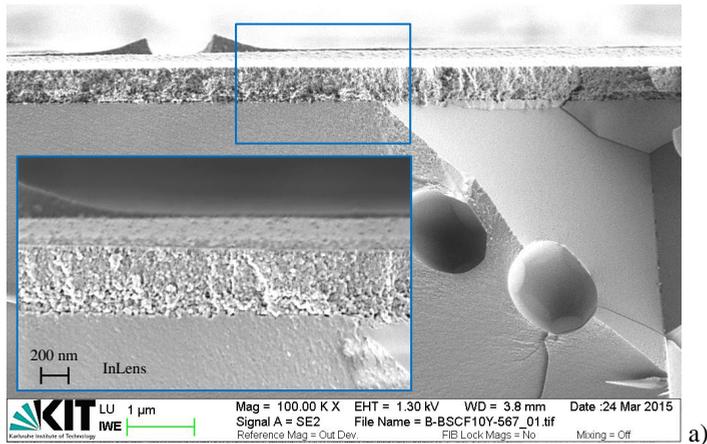
Schleuderbeschichtung (spin-coating)

Die prinzipiellen Beschichtungsparameter wurden ausführlich in [24] identifiziert. Hayd verwendete in seiner Arbeit  $\text{Ce}_{0,9}\text{Gd}_{0,1}\text{O}_{1,95}$  (CGO) Substrate, welche eine andere Oberflächenbeschaffenheit aufwiesen als die BSCF-basierten Substrate. Aus diesem Grunde mussten die Beschichtungsbedingungen für dieses System neu identifiziert werden. Die Herstellungsparameter der entsprechenden Beschichtungsversuche sind in Tabelle D.1 aufgeführt. Alle Schleuderbeschichtungen wurden im Reinraum durchgeführt.

In Abbildung D.1 bis Abbildung D.3 sind die systematischen Ergebnisse der Beschichtungsversuche aufgeführt. Bei dem ersten Beschichtungsversuch wurde das Sol noch per Hand aufgebracht und anschließend dem Schleuderprozess unterzogen um überschüssiges Sol aufzutragen. Hierbei zeigte sich eine Schichtdicke von ca. 500 nm. Die Oberfläche war aufgrund der zu hohen Solmenge stark rissbehaftet. Zudem kam es vereinzelt zum Abplatzen der Funktionsschicht. Die erforderliche Adhäsion konnte somit nicht gewährleistet werden.

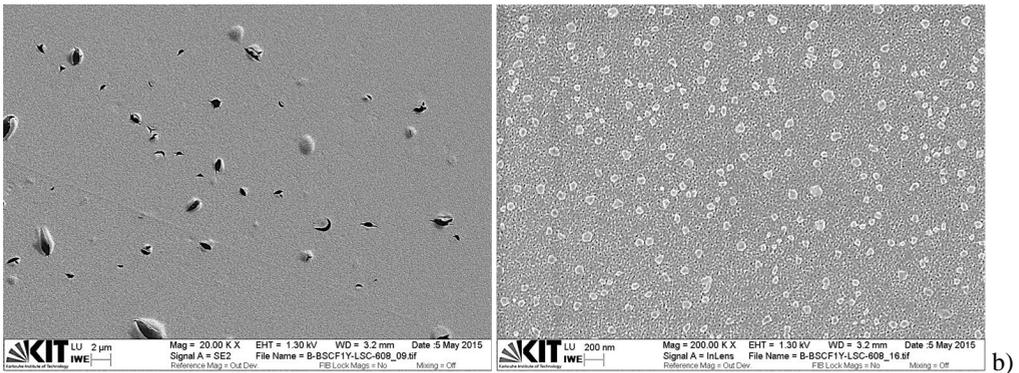
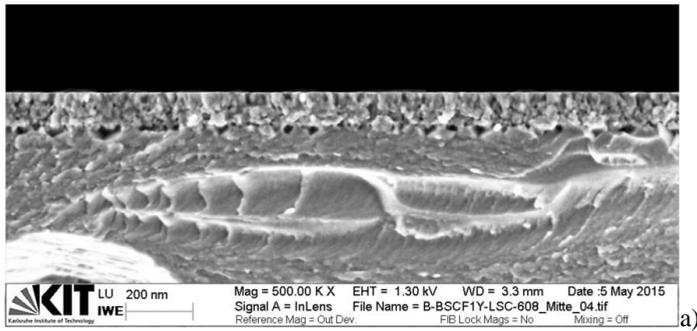
Probe	Solmenge	Zeit	rpm	rpm / s	Schichten	Resultierende Schichtdicke	Analyse
B-BSCF10Y/ LSC-567	von Hand aufgetragen	20 s	2000	200	1	~ 500 nm	REM Abb. D.1
B-BSCF1Y/ LSC-608	9 $\mu\text{l}$	30 s	2000	200	1	100 nm	REM Abb. D.2
B-BSCF1Y/ LSC-606	9 $\mu\text{l}$	30 s	2000	800	2 (nach Trocknung, 5 min in Luft)	130...150 nm	REM Abb. D.3
B-BSCF/ LSC- 739...742  B-BSCF:10Y/ LSC- 744...747	15 $\mu\text{l}$	30 s	2000	800	2 (nach Trocknung, 5 min in Luft)	130...170 nm	EDXS Abb. E.1, Anhang E

**Tab. D.1:** Versuchsdurchführung zur Identifizierung der optimalen Beschichtungsbedingungen per Schleuderbeschichtung.



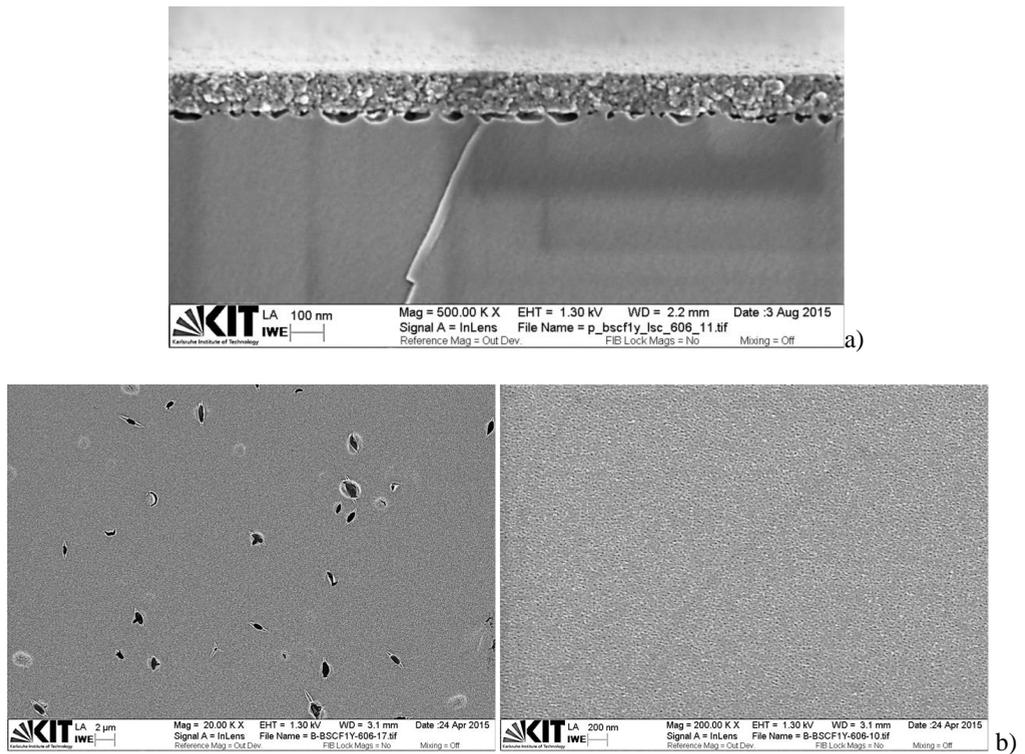
**Abb. D.1:** REM-Analysen der B-BSCF10Y/LSC-567 a) vom Bruch und b) der Oberfläche einer schleuderbeschichteten kleinen Tablette (links eine REM-Aufnahme mit dem SE2-Detektor, rechts mit dem InLens Detektor). Das Sol wurde hierbei vor dem Spin-Coating Prozess per Hand aufgetragen.

Die Solmenge wurde daraufhin auf 9 µl begrenzt und während des Spin-Coating Prozesses aufgetropft. Die resultierende Schichtdicke wurde daraufhin auf 100 nm herabgesetzt. Es konnte somit eine homogene Oberflächenstruktur erzeugt werden.



**Abb. D.2:** REM-Analysen der B-BSCF:1Y/LSC-608 a) vom Bruch und b) der Oberfläche einer schleuderbeschichteten kleinen Tablette (links eine REM-Aufnahme mit dem SE2-Detektor, rechts mit dem InLens Detektor). Das Sol wurde hierbei mit einer definierten Solmenge von 9  $\mu\text{l}$  beim Rotationsprozess aufgetragen.

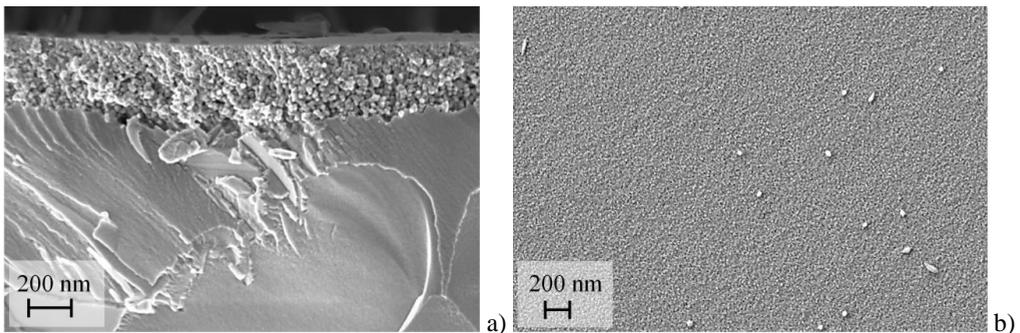
Die letzte mikrostrukturelle Untersuchung (Abbildung D.3) zeigt eine zweifach beschichtete Probe. Diese wies die gewünschten Funktionsschichtparameter auf. Die Schichtdicke betrug 130...150 nm mit einer Partikelgröße von ca. 10...30 nm und einer Porosität von 30 %. Die hier ermittelten Herstellungsparameter wurden bei den Untersuchungen des Grenzschichtverhaltens (Anhang E) verwendet (ausschließlich die Solmenge wurde auf 15  $\mu\text{l}$  erhöht).



**Abb. D.3:** REM-Analysen der B-BSCF:1Y/LSC-606 a) vom Bruch und b) der Oberfläche einer schleuderbeschichteten kleinen Tablette. Das Sol wurde hierbei mit einer definierten Solmenge von 9  $\mu\text{l}$  beim Rotationsprozess aufgetragen. Die Beschichtung wurde hierbei zweimal durchgeführt.

Tauchbeschichtung (dip-coating)

Abbildung D.4 zeigt exemplarisch eine, wie in Kapitel 3.1.3 beschrieben, tauchbeschichtete quadratische Keramik, deren  $k^{\delta}$ -Werte in Kapitel 4.4.4 ermittelt wurden. Die BSCF-Substratdicke belief sich auf ca. 400  $\mu\text{m}$ . Der Bruch in a) zeigt eine gute Haftung der nanoporösen LSC-Schicht auf dem Substrat. Die LSC Partikelgröße beträgt  $\sim 20$  nm mit einer Schichtdicke zwischen 100 nm (in der Mitte der Probe) und 500 nm (am Rand der Probe), was durch den Tauchbeschichtungsprozess bedingt ist. Die Porosität der LSC-Funktionsschicht wird mit ca. 30 %, identisch zu [26], angegeben. In Abbildung D.4 b) ist die Oberfläche aus der Mitte der Probe zu sehen. Hier zeigt sich eine homogen beschichtete Oberfläche ohne Löcher oder Risse. Nur eine geringe Anzahl von Zweitphasen lassen sich auf der Oberfläche erkennen. Hierbei handelt es sich vermutlich um Kobaltoxid-Ausscheidungen, die auch schon bei Hayd et al. identifiziert werden konnten [26]. Am Rande der Probe zeigten sich jedoch eine geringe Anzahl von Rissen in der LSC-Beschichtung aufgrund der wesentlich höheren Schichtdicke am Probenrand. Dies wird jedoch kaum Einfluss auf die Bestimmung der Oberflächenaustauschkoeffizienten haben, da es sich hier um vier-punkt-kontaktierte Proben handelt, deren maßgebliche Oberfläche in der Probenmitte liegt.



**Abb. D.4:** REM-Analysen der tauchbeschichteten B-BSCF/LSC-421 a) vom Bruch und b) der Oberfläche [215].

## Anhang E

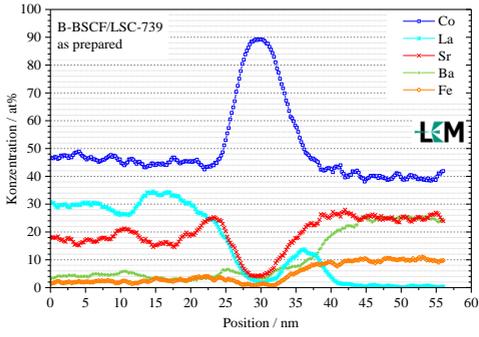
# Grenzschichtverhalten von LSC-beschichteten BSCF- und BSCF:10Y- Keramikproben

Das Grenzschichtverhalten von LSC-beschichteten BSCF- und BSCF:10Y-Substraten wurde an thermisch gealterten und ungealterten (Referenzprobe, „as prepared“) Proben analysiert. Bei der thermischen Alterung wurden die jeweiligen Proben einer Temperatur von 600...800 °C für ca. 100 h ausgesetzt und anschließend abgeschreckt (in Wasser, RT). Die Probenpräparation ist in Kapitel 3.1.3 bzw. 3.1.4.3 im Detail beschrieben. Alle hier gezeigten Elementanalysen wurden von Virginia Wilde M. Sc. (KIT, LEM) durchgeführt.

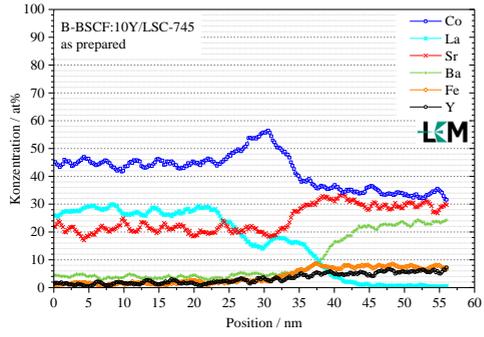
Die Herstellungsparameter zum Beschichtungsverfahren finden sich in Anhang D, Tabelle D.1.

Abbildung E.1 zeigt den Vergleich der LSC-beschichteten keramischen BSCF-Substrate (links) im Vergleich zu den beschichteten BSCF:10Y-Substraten (rechts). Hier wurden sowohl die Referenzproben (1. Zeile), als auch die unterschiedlich thermisch gealterten Proben (600...800 °C, Zeile 2...4) analysiert.

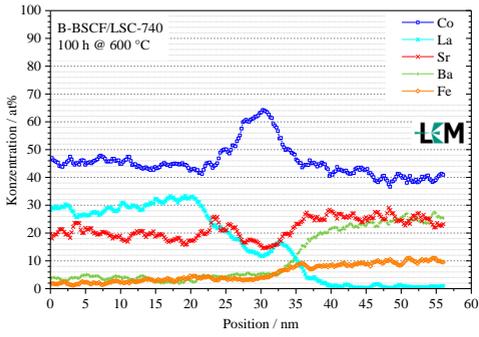
Auffällig hier ist der starke Anstieg der Co-Konzentration zwischen Substrat und Funktionsschicht explizit bei den Referenzproben. Grund hierfür ist die zusätzliche Temperatur, die speziell für diese Proben durchgeführt wurde, um eine möglichst glatte Substratoberfläche zu generieren. Dieser Tempersschritt wurde ausschließlich bei den Proben aus Abbildung E.1 durchgeführt. Die Proben aus Anhang D sowie Kapitel 4.4.4, wurden ohne diese zusätzliche thermische Behandlung hergestellt.



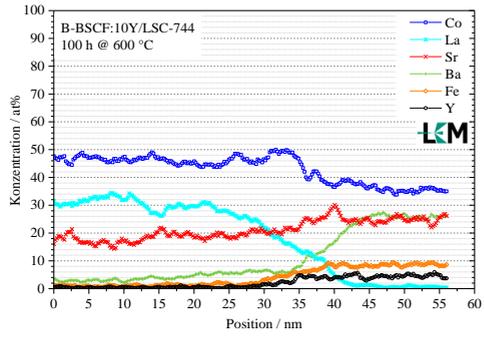
a)



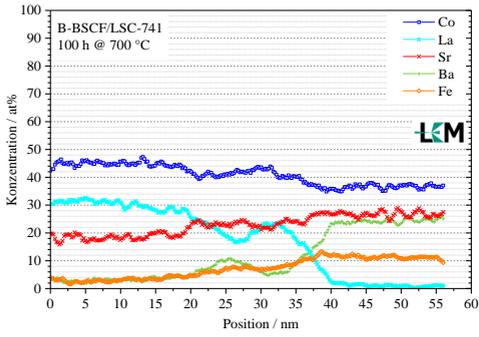
b)



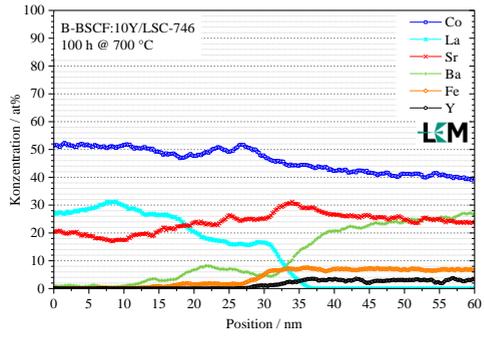
c)



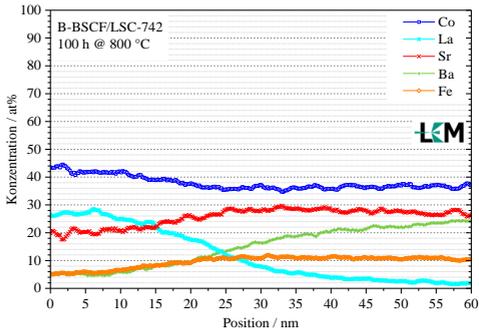
d)



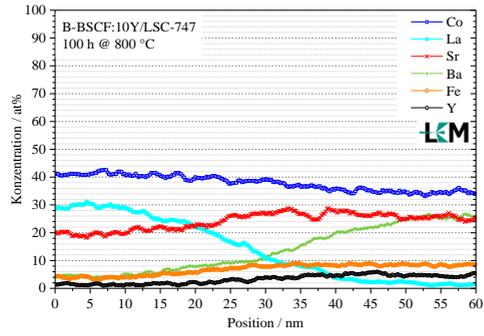
e)



f)



g)



h)

**Abb. E.1:** EDXS Elementanalyse (Linienscan) von LSC-beschichteten keramischen Substraten aus a), c), e), g) BSCF und b), d), f), h) BSCF:10Y nach zum Teil thermischer Alterung. Abbildung a) und b) zeigen die Proben direkt nach der Herstellung (Referenzproben, „as prepared“). Die Proben c) bis h) wurden thermisch für jeweils 100 h gealtert (in Umgebungsluft im externen Ofen) und danach abgeschreckt. c) und d) zeigen die Alterung bei 600 °C, e) und f) bei 700 °C und g) und h) bei 800 °C. Alle hier gezeigten Elementanalysen wurden von Virginia Wilde M. Sc. (KIT, LEM) durchgeführt.

Aus der Dissertation von Meffert [148] geht eindeutig hervor, dass eine Herstellung ohne eine zusätzliche Temperung für einen klaren Übergang der Co-Konzentration an der Grenzfläche LSC/BSCF:10Y sorgt. Der starke Anstieg der Co-Konzentration lässt sich auf die sich bildenden  $\text{Co}_3\text{O}_4$ -Ausscheidungen, wie auch schon ausführlich in Kapitel 4.3.2.2 erläutert, zurückführen. Hier zeigten sich zwar im Probenvolumen bei BSCF:10Y keinerlei  $\text{Co}_3\text{O}_4$ -Ausscheidungen, jedoch konnten an thermisch gealterten Tabletten für Permeationsmessungen kleinste Fremdphasen an der Oberfläche nachgewiesen werden (siehe hierzu Kapitel 4.3.3.2.2, Abbildung 4.48). Mit zunehmender Temperatur wird die Co-Anreicherung immer geringer, was sich auf die Eigenschaft des Co sich aus dem Material auszuschcheiden zurückzuführen ist. Ab 700 °C verschwindet der Co-Peak bei BSCF komplett nach 100 h, bei BSCF:10Y liegt ein homogener Übergang bereits bei 600 °C nach 100 h vor. Auch in der Literatur finden sich Nachweise bzgl.  $\text{Co}_3\text{O}_4$ -Ausscheidungen in Sol-Gel [217-219] als auch in Pyrolyse Herstellungsprozessen [23].

Die Stöchiometrie bleibt sowohl bei der LSC-Funktionsschicht als auch bei den Substraten BSCF und BSCF:10Y nahezu konstant. Sehr schön bei diesen Analysen zu erkennen ist die geringere Co-Konzentration bei den BSCF:10Y-Substraten, was auf die hauptsächliche Substituierung des Co durch Y zurückzuführen ist. Hier zeigen sich durchgängig ca. 35 at% Co bei BSCF:10Y im Vergleich zu den BSCF-Substraten mit ca. 40 at% Co. Erst bei 800 °C nach 100 h findet eine leichte Interdiffusion zwischen La, Ba und Fe statt. Dies lässt sich sehr gut mit den Ergebnissen der chemischen Stabilität an der Pulvermischung aus Anhang C vereinbaren. Zudem wird die Co-Konzentration in der LSC-Schicht geringer, was auf einen Austausch des Kobalts mit der Atmosphäre spricht [25]. Eine generelle Verringerung des Co-Anteils in der LSC-Funktionsschicht aufgrund von Co-Ausscheidungen fördert die Bildung der katalytisch wirkenden Zweitphase  $(\text{La,Sr})_{2-x}\text{Co}_{1+x}\text{O}_{4\pm\delta}$  ( $\text{LSC}_{\text{RP}}$ ), auch Ruddlesden-Popper-Phase genannt [220;221]. Eine solche Phasenbildung konnte bei den hier durchgeführten Untersuchungen jedoch nicht identifiziert werden.

Mit zunehmender Auslagerungstemperatur lässt sich auch eine Vergrößerung des Grenzflächenbereiches wahrnehmen. Findet der stöchiometrischer Übergang von LSC zu BSCF bei der Referenzprobe in einem Bereich von ~20 nm statt, so erhöht sich diese Übergangszone bei der bei 800 °C für 100 h ausgelagerten Probe auf ~40 nm. Gleiches Verhalten zeigt sich bei dem Übergang von LSC zu BSCF:10Y. Hier weist die Referenzprobe eine ~15 nm breite Übergangszone

auf bis hin zu ~35 nm für die für 100 h bei 800 °C ausgelagerte Probe. Dies lässt auf eine weitergehende Interdiffusion vornehmlich für La, Ba und Fe über der Zeit und in Abhängigkeit von der Temperatur schließen.

Zusammenfassend muss auf eine zusätzliche Temperung zum Glätten der Substratoberfläche beim künftigen Herstellungsprozess verzichtet werden. Die erforderliche Adhäsion ist, wie im vorangehenden Kapitel erläutert, auch ohne thermische Vorbehandlung gegeben. Zudem finden, Interdiffusionsprozesse (La ↔ Ba, Fe) auch an der Grenzfläche der keramischen Proben statt, welche durch eine höhere Alterungstemperatur beschleunigt werden.

# Anhang F

## Probenübersicht

### F.1 Pulverproben

Die unterschiedlichen Kalzinier-Routen I und II finden sich im Detail in Kapitel 3.1.1, bzw. in Tabelle 3.1. Bei den mit A und B unterschiedenen Pulverchargen wurde der Ansatz halbiert und entsprechend Kalzinier-Route I bzw. II unterzogen.

Probenbezeichnung	Zusammensetzung	Kalzinier-Route	Partikelgröße $D_{50}$ / $\mu\text{m}$	Abbildung
P-BSCF-36	$\text{Ba}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{Co}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$	II	2,0	4.8, 4.9, 4.10
P-BSCF:10Y-37	$(\text{Ba}_{0,5}\text{Sr}_{0,5})(\text{Co}_{0,8}\text{Fe}_{0,2})_{0,90}\text{Y}_{0,10}\text{O}_{3-\delta}$	II	1,97	4.8, C.1-C.5
P-BSCF:3Y-38	$(\text{Ba}_{0,5}\text{Sr}_{0,5})(\text{Co}_{0,8}\text{Fe}_{0,2})_{0,97}\text{Y}_{0,03}\text{O}_{3-\delta}$	II	2,0	3.2, 4.8, 4.12
P-BSCF:1Y-39	$(\text{Ba}_{0,5}\text{Sr}_{0,5})(\text{Co}_{0,8}\text{Fe}_{0,2})_{0,99}\text{Y}_{0,01}\text{O}_{3-\delta}$	II	2,1	3.2, 4.8 a), 4.12
P-BSCF-40	$\text{Ba}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{Co}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$	II	1,9	3.2, 3.3; 4.12
P-BSCF:10Y-41	$(\text{Ba}_{0,5}\text{Sr}_{0,5})(\text{Co}_{0,8}\text{Fe}_{0,2})_{0,90}\text{Y}_{0,10}\text{O}_{3-\delta}$	II	2,0	3.2, 3.4; 4.12, 4.13, 4.14
P-BSCF:1Y-46	$(\text{Ba}_{0,5}\text{Sr}_{0,5})(\text{Co}_{0,8}\text{Fe}_{0,2})_{0,99}\text{Y}_{0,01}\text{O}_{3-\delta}$	II	2,2	4.8 b)
P-BSCF-48	$\text{Ba}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{Co}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$	I	2,0	3.3
P-BSCF-49	$\text{Ba}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{Co}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$	II	2,1	3.11, 4.11, 4.17, 4.18, 4.27, 4.28
P-BSCF:10Y-52	$(\text{Ba}_{0,5}\text{Sr}_{0,5})(\text{Co}_{0,8}\text{Fe}_{0,2})_{0,90}\text{Y}_{0,10}\text{O}_{3-\delta}$	II	2,0	4.11, 4.17, 4.18, 4.28

Proben- bezeichnung	Zusammensetzung	Kalzinier- Route	Partikelgröße $D_{50}$ / $\mu\text{m}$	Ab- bildung
P-BSCF:10Ti-54 A	$(\text{Ba}_{0,5}\text{Sr}_{0,5})(\text{Co}_{0,8}\text{Fe}_{0,2})_{0,90}\text{Ti}_{0,10}\text{O}_{3-\delta}$	II	2,0	4.9, 4.11, 4.18, 4.28
P-BSCF:10Ti-54 B	$(\text{Ba}_{0,5}\text{Sr}_{0,5})(\text{Co}_{0,8}\text{Fe}_{0,2})_{0,90}\text{Ti}_{0,10}\text{O}_{3-\delta}$	I	2,5	4.9, 4.11, 4.18, 4.28
P-BSCF:10Nb-55 A	$(\text{Ba}_{0,5}\text{Sr}_{0,5})(\text{Co}_{0,8}\text{Fe}_{0,2})_{0,90}\text{Nb}_{0,10}\text{O}_{3-\delta}$	II	2,0	3.2, 4.14, 4.11, 4.18, 4.28
P-BSCF:10Nb-55 B	$(\text{Ba}_{0,5}\text{Sr}_{0,5})(\text{Co}_{0,8}\text{Fe}_{0,2})_{0,90}\text{Nb}_{0,10}\text{O}_{3-\delta}$	I	2,3	3.2, 4.10, 4.11, 4.18, 4.28
P-BSCF:5Y5Ti- 57	$(\text{Ba}_{0,5}\text{Sr}_{0,5})(\text{Co}_{0,8}\text{Fe}_{0,2})_{0,90}\text{Y}_{0,05}\text{Ti}_{0,05}\text{O}_{3-\delta}$	I	3,0	3.2, 4.28
P-BSCF:10Ti-59 A	$(\text{Ba}_{0,5}\text{Sr}_{0,5})(\text{Co}_{0,8}\text{Fe}_{0,2})_{0,90}\text{Ti}_{0,10}\text{O}_{3-\delta}$	II	2,2	3.2
P-BSCF:10Ti-59 B	$(\text{Ba}_{0,5}\text{Sr}_{0,5})(\text{Co}_{0,8}\text{Fe}_{0,2})_{0,90}\text{Ti}_{0,10}\text{O}_{3-\delta}$	I	2,5	3.2
P-BSCF:1Ti-60 A	$(\text{Ba}_{0,5}\text{Sr}_{0,5})(\text{Co}_{0,8}\text{Fe}_{0,2})_{0,99}\text{Ti}_{0,01}\text{O}_{3-\delta}$	II	2,7	3.2, 4.9
P-BSCF:1Ti-60 B	$(\text{Ba}_{0,5}\text{Sr}_{0,5})(\text{Co}_{0,8}\text{Fe}_{0,2})_{0,99}\text{Ti}_{0,01}\text{O}_{3-\delta}$	I	2,7	3.2, 4.9
P-BSCF:3Ti-61	$(\text{Ba}_{0,5}\text{Sr}_{0,5})(\text{Co}_{0,8}\text{Fe}_{0,2})_{0,97}\text{Ti}_{0,03}\text{O}_{3-\delta}$	II	2,7	3.2, 4.9
P-BSCF:1Nb-62	$(\text{Ba}_{0,5}\text{Sr}_{0,5})(\text{Co}_{0,8}\text{Fe}_{0,2})_{0,99}\text{Nb}_{0,01}\text{O}_{3-\delta}$	II	2,7	3.2, 4.10
P-BSCF:3Nb-63	$(\text{Ba}_{0,5}\text{Sr}_{0,5})(\text{Co}_{0,8}\text{Fe}_{0,2})_{0,97}\text{Nb}_{0,03}\text{O}_{3-\delta}$	II	2,7	3.2, 4.10

## **F.2 Gesinterte Keramiken**

Die in dieser Arbeit verwendeten gesinterten Keramiken sind auf den folgenden Seiten aufgelistet. Zu beachten ist die doppelseitige Auflistung.

Bei den mit A bzw. B gekennzeichneten Proben handelt es sich um nach der Sinterung halbierte Proben. Die Parameter zur Herstellung der Grünkörper, wie z. B. die Pulvereinwaage und die Verpressung finden sich in Tabelle 3.2, Kapitel 3. Das Politurverfahren zur Oberflächenbehandlung findet sich in Tabelle 3.4.

<b>Proben- bezeichnung</b>	<b>Zusammensetzung</b>	<b>Partikelgröße Pulvercharge <math>D_{50}</math> / <math>\mu\text{m}</math></b>	<b>Proben- abmessungen</b>
B-BSCF:10Y-332	$(\text{Ba}_{0,5}\text{Sr}_{0,5})(\text{Co}_{0,8}\text{Fe}_{0,2})_{0,90}\text{Y}_{0,10}\text{O}_{3-\delta}$	2,0	$\sim 17,5 \times 6 \times 2 \text{ mm}^3$
B-BSCF:10Y-334	$(\text{Ba}_{0,5}\text{Sr}_{0,5})(\text{Co}_{0,8}\text{Fe}_{0,2})_{0,90}\text{Y}_{0,10}\text{O}_{3-\delta}$	2,0	$\sim 17,5 \times 6 \times 2 \text{ mm}^3$
B-BSCF:10Y-345	$(\text{Ba}_{0,5}\text{Sr}_{0,5})(\text{Co}_{0,8}\text{Fe}_{0,2})_{0,90}\text{Y}_{0,10}\text{O}_{3-\delta}$	2,0	$\sim 17,5 \times 6 \times 2 \text{ mm}^3$
B-BSCF:10Y-347	$(\text{Ba}_{0,5}\text{Sr}_{0,5})(\text{Co}_{0,8}\text{Fe}_{0,2})_{0,90}\text{Y}_{0,10}\text{O}_{3-\delta}$	2,0	$16,1 \times 5,5 \times 1,7 \text{ mm}^3$
B-BSCF:10Y-348	$(\text{Ba}_{0,5}\text{Sr}_{0,5})(\text{Co}_{0,8}\text{Fe}_{0,2})_{0,90}\text{Y}_{0,10}\text{O}_{3-\delta}$	2,0	$\sim 17,5 \times 6 \times 1,5 \text{ mm}^3$
B-BSCF:1Y-358	$(\text{Ba}_{0,5}\text{Sr}_{0,5})(\text{Co}_{0,8}\text{Fe}_{0,2})_{0,99}\text{Y}_{0,01}\text{O}_{3-\delta}$	2,1	$\sim 17,5 \times 6 \times 2 \text{ mm}^3$
B-BSCF:1Y-359	$(\text{Ba}_{0,5}\text{Sr}_{0,5})(\text{Co}_{0,8}\text{Fe}_{0,2})_{0,99}\text{Y}_{0,01}\text{O}_{3-\delta}$	2,1	$\sim 17,5 \times 6 \times 2 \text{ mm}^3$
B-BSCF:1Y-360	$(\text{Ba}_{0,5}\text{Sr}_{0,5})(\text{Co}_{0,8}\text{Fe}_{0,2})_{0,99}\text{Y}_{0,01}\text{O}_{3-\delta}$	2,1	$\sim 17,5 \times 6 \times 2 \text{ mm}^3$
B-BSCF:3Y-361	$(\text{Ba}_{0,5}\text{Sr}_{0,5})(\text{Co}_{0,8}\text{Fe}_{0,2})_{0,97}\text{Y}_{0,03}\text{O}_{3-\delta}$	2,1	$\sim 17,5 \times 6 \times 2 \text{ mm}^3$
B-BSCF:3Y-362	$(\text{Ba}_{0,5}\text{Sr}_{0,5})(\text{Co}_{0,8}\text{Fe}_{0,2})_{0,97}\text{Y}_{0,03}\text{O}_{3-\delta}$	2,1	$\sim 17,5 \times 6 \times 2 \text{ mm}^3$
B-BSCF:3Y-363	$(\text{Ba}_{0,5}\text{Sr}_{0,5})(\text{Co}_{0,8}\text{Fe}_{0,2})_{0,97}\text{Y}_{0,03}\text{O}_{3-\delta}$	2,1	$\sim 17,5 \times 6 \times 2 \text{ mm}^3$
B-BSCF:1Y-364	$(\text{Ba}_{0,5}\text{Sr}_{0,5})(\text{Co}_{0,8}\text{Fe}_{0,2})_{0,99}\text{Y}_{0,01}\text{O}_{3-\delta}$	2,1	$\sim 17,5 \times 6 \times 2 \text{ mm}^3$
B-BSCF:3Y-365	$(\text{Ba}_{0,5}\text{Sr}_{0,5})(\text{Co}_{0,8}\text{Fe}_{0,2})_{0,97}\text{Y}_{0,03}\text{O}_{3-\delta}$	2,1	$\sim 17,5 \times 6 \times 2 \text{ mm}^3$

Gründichte / %	Sinterdichte / %	Sinterprofil (in Luft)	Korngröße / $\mu\text{m}$	Anmerkungen	Abbildung
60,5	86,5	5 K/min, 1025 °C, 12 h	2	Porosität, REM-Analyse an pol. Bruch	4.2
60,7	91,5	5 K/min, 1100 °C, 12 h	3...10	Porosität, REM-Analyse an pol. Bruch	4.2
60,4	87,6	5 K/min, 1150 °C, 12 h	10...20	Porosität, REM-Analyse an pol. Bruch	4.2
59,4	90,1	5 K/min, 1150 °C, 12 h	10...20	Pt-kontaktiert, $\sigma_f(T)$ : 2 K/min, 900 °C, 2 h	B.1 B.2
58,1	91,9	5 K/min, 1150 °C, 12 h	10...20	Pt-kontaktiert, $\sigma_f(T, t)$ : 900 °C, 100 h, 800 °C, 1075 h, 700 °C, 800 h	4.36, 4.37, 4.38
59,3	89,2	5 K/min, 1150 °C, 12 h	-	Porosität, REM-Analyse an pol. Bruch	4.2
60,9	92,9	5 K/min, 1100 °C, 12 h	10...20	Porosität, REM-Analyse an pol. Bruch	4.2
58,5	92,0	5 K/min, 1025 °C, 12 h	-	Porosität, REM-Analyse an pol. Bruch	4.2
59,8	90,7	5 K/min, 1150 °C, 12 h	-	Porosität, REM-Analyse an pol. Bruch	4.2
58,2	92,0	5 K/min, 1100 °C, 12 h	10...20	Porosität, REM-Analyse an pol. Bruch	4.2
59,6	93,5	5 K/min, 1025 °C, 12 h	-	Porosität, REM-Analyse an pol. Bruch	4.2
-	-	5 K/min, 1050 °C, 12 h	-	Porosität, REM-Analyse an pol. Bruch	4.2
58,4	91,1	5 K/min, 1050 °C, 12 h	-	Porosität, REM-Analyse an pol. Bruch	4.2

Proben- bezeichnung	Zusammensetzung	Partikelgröße Pulvercharge $D_{50} / \mu\text{m}$	Proben- abmessungen
B-BSCF:1Y-374	$(\text{Ba}_{0,5}\text{Sr}_{0,5})(\text{Co}_{0,8}\text{Fe}_{0,2})_{0,99}\text{Y}_{0,01}\text{O}_{3-\delta}$	2,1	16 x 5,5 x 1,8 $\text{mm}^3$
B-BSCF:3Y-376	$(\text{Ba}_{0,5}\text{Sr}_{0,5})(\text{Co}_{0,8}\text{Fe}_{0,2})_{0,97}\text{Y}_{0,03}\text{O}_{3-\delta}$	2,1	~ 17,5 x 6 x 1,5 $\text{mm}^3$
B-BSCF:3Y-377	$(\text{Ba}_{0,5}\text{Sr}_{0,5})(\text{Co}_{0,8}\text{Fe}_{0,2})_{0,97}\text{Y}_{0,03}\text{O}_{3-\delta}$	2,1	15,9 x 5,5 x 1,8 $\text{mm}^3$
B-BSCF:1Y-379	$(\text{Ba}_{0,5}\text{Sr}_{0,5})(\text{Co}_{0,8}\text{Fe}_{0,2})_{0,99}\text{Y}_{0,01}\text{O}_{3-\delta}$	2,1	16,0 x 5,5 x 1,8 $\text{mm}^3$
B-BSCF-381	$\text{Ba}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{Co}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$	1,7	15,8 x 5,4 x 1,8 $\text{mm}^3$
B-BSCF-382	$\text{Ba}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{Co}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$	1,7	17,5 x 6 x 0,3 $\text{mm}^3$
B-BSCF:10Y-390	$(\text{Ba}_{0,5}\text{Sr}_{0,5})(\text{Co}_{0,8}\text{Fe}_{0,2})_{0,90}\text{Y}_{0,10}\text{O}_{3-\delta}$	2,0	~ 17,5 x 6 x 2 $\text{mm}^3$
B-BSCF:1Y-397	$(\text{Ba}_{0,5}\text{Sr}_{0,5})(\text{Co}_{0,8}\text{Fe}_{0,2})_{0,99}\text{Y}_{0,01}\text{O}_{3-\delta}$	2,1	$\varnothing$ 14,8 x 0,7 $\text{mm}^2$
B-BSCF:3Y-400	$(\text{Ba}_{0,5}\text{Sr}_{0,5})(\text{Co}_{0,8}\text{Fe}_{0,2})_{0,97}\text{Y}_{0,03}\text{O}_{3-\delta}$	2,1	$\varnothing$ 14,7 x 0,8 $\text{mm}^2$
B-BSCF:10Y-404 B	$(\text{Ba}_{0,5}\text{Sr}_{0,5})(\text{Co}_{0,8}\text{Fe}_{0,2})_{0,90}\text{Y}_{0,10}\text{O}_{3-\delta}$	2,0	~ 17,5 x 6 x 2 $\text{mm}^3$
B-BSCF:10Y-405 B	$(\text{Ba}_{0,5}\text{Sr}_{0,5})(\text{Co}_{0,8}\text{Fe}_{0,2})_{0,90}\text{Y}_{0,10}\text{O}_{3-\delta}$	2,0	~ 17,5 x 6 x 2 $\text{mm}^3$
B-BSCF:10Y-406 B	$(\text{Ba}_{0,5}\text{Sr}_{0,5})(\text{Co}_{0,8}\text{Fe}_{0,2})_{0,90}\text{Y}_{0,10}\text{O}_{3-\delta}$	2,0	~ 17,5 x 6 x 2 $\text{mm}^3$

Gründichte / %	Sinterdichte / %	Sinterprofil (in Luft)	Korngröße / $\mu\text{m}$	Anmerkungen	Abbildung
59,1	95,1	5 K/min, 1100 °C, 12 h	10...20	Pt-kontaktiert, $\sigma_f(T, t)$ : 900 °C, 100 h, 800 °C, 1075 h, 700 °C, 800 h	4.36, 4.37, 4.38
59,7	95,9	5 K/min, 1150 °C, 12 h	-	Pt-kontaktiert, $\sigma_f(T)$ : 2 K/min, 900 °C, 2 h	B.1 B.2
60,6	96,2	5 K/min, 1150 °C, 12 h	-	Pt-kontaktiert, $\sigma_f(T, t)$ : 900 °C, 100 h, 800 °C, 1075 h, 700 °C, 800 h	4.36, 4.37, 4.38
60,4	95,8	5 K/min, 1100 °C, 12 h	10...20	Pt-kontaktiert, $\sigma_f(T)$ : 2 K/min, 900 °C, 2 h	B.1 B.2
58,6	96,4	5 K/min, 1050 °C, 12 h	7	Pt-kontaktiert, $\sigma_f(T)$ : 2 K/min, 900 °C, 2 h	B.1 B.2
58,7	96,1	5 K/min, 1050 °C, 12 h	7	Pt-kontaktiert, $k^3$ -Wert: 600 °C, 700 °C, 0,1...0,003 bar	4.70, 4.71
-	-	5 K/min, 1050 °C, 12 h	3...4	Porosität, REM-Analyse an pol. Bruch	4.2
60,5	94,2	5 K/min, 1100 °C, 12 h	10...20	Au-Dichtung, $JO_2f(T)$ : 1000...640 °C	4.64
61,2	98,1	5 K/min, 1150 °C, 12 h	-	Au-Dichtung, $JO_2f(T)$ : 1000...640 °C	4.64
62,7	96,6	5 K/min, 1150 °C, 12 h	10...20	Porosität, REM-Analyse an pol. Bruch	3.5
63,8	93,5	1 K/min, 500 °C, 1 h, 5 K/min, 1100 °C, 2 h	3...10	Porosität, REM-Analyse an pol. Bruch	3.5
69,0	89,7	1 K/min, 500 °C, 1 h, 5 K/min, 1050 °C, 2 h	3...4	Porosität, REM-Analyse an pol. Bruch	3.5

Probenbezeichnung	Zusammensetzung	Partikelgröße Pulvercharge $D_{50} / \mu\text{m}$	Probenabmessungen
B-BSCF:10Y-407 B	$(\text{Ba}_{0,5}\text{Sr}_{0,5})(\text{Co}_{0,8}\text{Fe}_{0,2})_{0,90}\text{Y}_{0,10}\text{O}_{3-\delta}$	2,0	$\sim 17,5 \times 6 \times 2 \text{ mm}^3$
B-BSCF:10Y-408 B	$(\text{Ba}_{0,5}\text{Sr}_{0,5})(\text{Co}_{0,8}\text{Fe}_{0,2})_{0,90}\text{Y}_{0,10}\text{O}_{3-\delta}$	2,0	$\sim 17,5 \times 6 \times 2 \text{ mm}^3$
B-BSCF:10Y-410 B	$(\text{Ba}_{0,5}\text{Sr}_{0,5})(\text{Co}_{0,8}\text{Fe}_{0,2})_{0,90}\text{Y}_{0,10}\text{O}_{3-\delta}$	2,0	$\sim 17,5 \times 6 \times 2 \text{ mm}^3$
B-BSCF-421	$\text{Ba}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{Co}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$	1,7	$17,5 \times 5,9 \times 0,4 \text{ mm}^3$
B-BSCF-440	$\text{Ba}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{Co}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$	1,7	$17,5 \times 6,1 \times 0,5 \text{ mm}^3$
B-BSCF:10Y-452	$(\text{Ba}_{0,5}\text{Sr}_{0,5})(\text{Co}_{0,8}\text{Fe}_{0,2})_{0,90}\text{Y}_{0,10}\text{O}_{3-\delta}$	1,9	$\text{Ø } 17,1 \times 1,0 \text{ mm}^2$
B-BSCF:10Y-453	$(\text{Ba}_{0,5}\text{Sr}_{0,5})(\text{Co}_{0,8}\text{Fe}_{0,2})_{0,90}\text{Y}_{0,10}\text{O}_{3-\delta}$	1,9	$\text{Ø } 17,1 \times 1,3 \text{ mm}^2$
B-BSCF-458	$\text{Ba}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{Co}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$	1,7	$17,4 \times 6,1 \times 0,7 \text{ mm}^3$
B-BSCF-461	$\text{Ba}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{Co}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$	2,0	$\text{Ø } 12,5 \times 1,5 \text{ mm}^2$
B-BSCF:3Y-464	$(\text{Ba}_{0,5}\text{Sr}_{0,5})(\text{Co}_{0,8}\text{Fe}_{0,2})_{0,97}\text{Y}_{0,03}\text{O}_{3-\delta}$	2,0	$\text{Ø } 12,8 \times 1,2 \text{ mm}^2$
B-BSCF:1Y-476	$(\text{Ba}_{0,5}\text{Sr}_{0,5})(\text{Co}_{0,8}\text{Fe}_{0,2})_{0,99}\text{Y}_{0,01}\text{O}_{3-\delta}$	2,1	$\text{Ø } 13,0 \times 1,1 \text{ mm}^2$
B-BSCF-506 A	$\text{Ba}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{Co}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$	1,9	$17,5 \times 6 \times 1 \text{ mm}^3$
B-BSCF-506 B	$\text{Ba}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{Co}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$	1,9	$17,5 \times 6 \times 1 \text{ mm}^3$

Gründichte / %	Sinterdichte / %	Sinterprofil (in Luft)	Korngröße / $\mu\text{m}$	Anmerkungen	Abbildung
68,8	84,2	1 K/min, 500 °C, 1 h, 5 K/min, 1020 °C, 2 h	2	Porosität, REM-Analyse an pol. Bruch	3.5
69,7	80,0	1 K/min, 500 °C, 1 h, 5 K/min, 1000 °C, 2 h	1	Porosität, REM-Analyse an pol. Bruch	3.5
65,3	96,2	1 K/min, 500 °C, 1 h, 5 K/min, 1170 °C, 2 h	5...30	Porosität, REM-Analyse an pol. Bruch	3.5
62,0	95,3	1 K/min, 500 °C, 1 h, 5 K/min, 1050 °C, 2 h	7	Pt-kontaktiert, $k^{\delta}$ -Wert: 600 °C 0,1...0,003 bar	4.71 a)
64,0	96,3	1 K/min, 500 °C, 1 h, 5 K/min, 1050 °C, 2 h	7	Pt-kontaktiert, $k^{\delta}$ -Wert: 700 °C 0,1...0,003 bar	4.71 b)
68,0	95,0	1 K/min, 500 °C, 1 h, 5 K/min, 1150 °C, 2 h	10...20	Au-Dichtung, $JO_2f(t)$ : 800 °C, 1600 h, REM/EDX-Analyse an OF	4.42, 4.44, 4.45, 4.46
68,1	95,1	1 K/min, 500 °C, 1 h, 5 K/min, 1150 °C, 2 h	10...20	Au-Dichtung, $JO_2f(t)$ : 900 °C, 960 h, REM-Analyse an pol. Bruch	4.42, 4.43
66,1	96,1	1 K/min, 500 °C, 1 h, 5 K/min, 1050 °C, 2 h	7	Porosität, REM-Analyse an pol. Bruch	4.1
60,5	92,9	1 K/min, 500 °C, 1 h, 5 K/min, 1050 °C, 2 h	7	XRD-Analyse	3.6
63,5	96,4	1 K/min, 500 °C, 1 h, 5 K/min, 1100 °C, 2 h	10...20	XRD-Analyse	3.6
69,5	91,9	1 K/min, 500 °C, 1 h, 5 K/min, 1100 °C, 2 h	10...20	XRD-Analyse	3.6
65,2	94,9	1 K/min, 500 °C, 1 h, 5 K/min, 1050 °C, 2 h	7	therm. Alterung: 1100 °C, 24 h REM-Analyse an pol. Bruch	4.30
65,2	94,9	1 K/min, 500 °C, 1 h, 5 K/min, 1050 °C, 2 h	7	therm. Alterung: 1100 °C, 24 h 640 °C, 10 d REM-Analyse an pol. Bruch	4.30

<b>Proben- bezeichnung</b>	<b>Zusammensetzung</b>	<b>Partikelgröße Pulvercharge <math>D_{50}</math> / <math>\mu\text{m}</math></b>	<b>Proben- abmessungen</b>
B-BSCF-507 A	$\text{Ba}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{Co}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$	1,9	$17,5 \times 6 \times 1 \text{ mm}^3$
B-BSCF-507 B	$\text{Ba}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{Co}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$	1,9	$17,5 \times 6 \times 1 \text{ mm}^3$
B-BSCF:10Y-508 A	$(\text{Ba}_{0,5}\text{Sr}_{0,5})(\text{Co}_{0,8}\text{Fe}_{0,2})_{0,90}\text{Y}_{0,10}\text{O}_{3-\delta}$	2,0	$17,5 \times 6 \times 1 \text{ mm}^3$
B-BSCF:10Y-508 B	$(\text{Ba}_{0,5}\text{Sr}_{0,5})(\text{Co}_{0,8}\text{Fe}_{0,2})_{0,90}\text{Y}_{0,10}\text{O}_{3-\delta}$	2,0	$17,5 \times 6 \times 1 \text{ mm}^3$
B-BSCF:10Y-535	$(\text{Ba}_{0,5}\text{Sr}_{0,5})(\text{Co}_{0,8}\text{Fe}_{0,2})_{0,90}\text{Y}_{0,10}\text{O}_{3-\delta}$	2,0	$17,5 \times 6 \times 1 \text{ mm}^3$
B-BSCF:10Y-550	$(\text{Ba}_{0,5}\text{Sr}_{0,5})(\text{Co}_{0,8}\text{Fe}_{0,2})_{0,90}\text{Y}_{0,10}\text{O}_{3-\delta}$	2,0	$\varnothing 16,8 \times 1,0 \text{ mm}^2$
B-BSCF:10Y-560	$(\text{Ba}_{0,5}\text{Sr}_{0,5})(\text{Co}_{0,8}\text{Fe}_{0,2})_{0,90}\text{Y}_{0,10}\text{O}_{3-\delta}$	2,0	$\varnothing 12 \times 0,9 \text{ mm}^2$
B-BSCF:10Y-567	$(\text{Ba}_{0,5}\text{Sr}_{0,5})(\text{Co}_{0,8}\text{Fe}_{0,2})_{0,90}\text{Y}_{0,10}\text{O}_{3-\delta}$	2,0	$\varnothing 12 \times 1,0 \text{ mm}^2$
B-BSCF:10Y-577	$(\text{Ba}_{0,5}\text{Sr}_{0,5})(\text{Co}_{0,8}\text{Fe}_{0,2})_{0,90}\text{Y}_{0,10}\text{O}_{3-\delta}$	2,0	$17,5 \times 6,0 \times 1,0 \text{ mm}^3$
B-BSCF-583	$\text{Ba}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{Co}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$	1,9	$17,5 \times 6,1 \times 0,9 \text{ mm}^3$
B-BSCF:1Y-595	$(\text{Ba}_{0,5}\text{Sr}_{0,5})(\text{Co}_{0,8}\text{Fe}_{0,2})_{0,99}\text{Y}_{0,01}\text{O}_{3-\delta}$	2,1	$17,5 \times 6,2 \times 0,7 \text{ mm}^3$
B-BSCF:3Y-601	$(\text{Ba}_{0,5}\text{Sr}_{0,5})(\text{Co}_{0,8}\text{Fe}_{0,2})_{0,97}\text{Y}_{0,03}\text{O}_{3-\delta}$	2,0	$17,5 \times 6,0 \times 1,1 \text{ mm}^3$

Gründichte / %	Sinterdichte / %	Sinterprofil (in Luft)	Korngröße / $\mu\text{m}$	Anmerkungen	Abbildung
62,6	93,8	1 K/min, 500 °C, 1 h, 5 K/min, 1050 °C, 2 h	7	APT-Analyse: Bestimmung der Laserenergie	3.12
62,6	93,8	1 K/min, 500 °C, 1 h, 5 K/min, 1050 °C, 2 h	7	APT-Analyse: 3D-Elementanalyse	3.9, 4.35
66,3	94,2	1 K/min, 500 °C, 1 h, 5 K/min, 1150 °C, 2 h	10...20	therm. Alterung: 1100 °C, 24 h REM-Analyse an pol. Bruch	4.30
66,3	94,2	1 K/min, 500 °C, 1 h, 5 K/min, 1150 °C, 2 h	10...20	therm. Alterung: 1100 °C, 24 h, 640 °C, 10 d REM-Analyse an pol. Bruch	4.30
65,0	89,9	1 K/min, 500 °C, 1 h, 5 K/min, 1150 °C, 2 h	10...20	Au-kontaktiert, ECR: 700 °C, 0,215 → 0,316 bar	4.67 d), 4.69
64,6	95,2	1 K/min, 500 °C, 1 h, 5 K/min, 1150 °C, 2 h	10...20	Au-Dichtung, $JO_2f(t)$ : 700 °C, 1000 h, EDXS-Analyse an pol. Bruch	4.42, 4.47
60,7	92,0	1 K/min, 500 °C, 1 h, 5 K/min, 1150 °C, 2 h	10...20	XRD-Analyse	3,6
60,3	94,3	1 K/min, 500 °C, 1 h, 5 K/min, 1150 °C, 2 h	10...20	LSC-Beschichtung, REM-Analyse an Bruch und OF	D.2
62,3	92,5	1 K/min, 500 °C, 1 h, 5 K/min, 1150 °C, 2 h	10...20	Au-kontaktiert, ECR: 800 °C, 0,215 → 0,316 bar	4.67 b), 4.68
61,7	93,0	1 K/min, 500 °C, 1 h, 5 K/min, 1050 °C, 2 h	7	Au-kontaktiert, ECR: 700 °C, 0,215 → 0,316 bar	4.67 c) 4.69
63,0	96,4	1 K/min, 500 °C, 1 h, 5 K/min, 1100 °C, 2 h	10...20	Pt-kontaktiert, $\sigma f(T, pO_2)$ : 900...700 °C, 0,21...10 <sup>-5</sup> bar	4.61, 4.62, 4.63
62,1	91,9	1 K/min, 500 °C, 1 h, 5 K/min, 1100 °C, 2 h	10...20	Pt-kontaktiert, $\sigma f(T, pO_2)$ : 900...800 °C, 0,21...10 <sup>-5</sup> bar	4.61, 4.62, 4.63

Probenbezeichnung	Zusammensetzung	Partikelgröße Pulvercharge $D_{50}$ / $\mu\text{m}$	Probenabmessungen
B-BSCF:1Y-606	$(\text{Ba}_{0,5}\text{Sr}_{0,5})(\text{Co}_{0,8}\text{Fe}_{0,2})_{0,99}\text{Y}_{0,01}\text{O}_{3-\delta}$	2,1	$\varnothing 13 \times 0,8 \text{ mm}^2$
B-BSCF:1Y-608	$(\text{Ba}_{0,5}\text{Sr}_{0,5})(\text{Co}_{0,8}\text{Fe}_{0,2})_{0,99}\text{Y}_{0,01}\text{O}_{3-\delta}$	2,1	$\varnothing 13 \times 0,9 \text{ mm}^2$
B-BSCF:3Y-614	$(\text{Ba}_{0,5}\text{Sr}_{0,5})(\text{Co}_{0,8}\text{Fe}_{0,2})_{0,97}\text{Y}_{0,03}\text{O}_{3-\delta}$	2,0	$17,5 \times 6,0 \times 1,0 \text{ mm}^3$
B-BSCF:10Y-627	$(\text{Ba}_{0,5}\text{Sr}_{0,5})(\text{Co}_{0,8}\text{Fe}_{0,2})_{0,90}\text{Y}_{0,10}\text{O}_{3-\delta}$	2,0	$17,1 \times 6,0 \times 1,0 \text{ mm}^3$
B-BSCF:10Y-634	$(\text{Ba}_{0,5}\text{Sr}_{0,5})(\text{Co}_{0,8}\text{Fe}_{0,2})_{0,90}\text{Y}_{0,10}\text{O}_{3-\delta}$	2,0	$\varnothing 12,7 \times 1,0 \text{ mm}^2$
B-BSCF-638	$\text{Ba}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{Co}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$	2,0	$17,4 \times 6,3 \times 0,9 \text{ mm}^3$
B-BSCF-640	$\text{Ba}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{Co}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$	2,0	$17,6 \times 6,3 \times 0,9 \text{ mm}^3$
B-BSCF-649	$\text{Ba}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{Co}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$	2,0	$17,5 \times 6,3 \times 1,0 \text{ mm}^3$
B-BSCF:1Y-653	$(\text{Ba}_{0,5}\text{Sr}_{0,5})(\text{Co}_{0,8}\text{Fe}_{0,2})_{0,99}\text{Y}_{0,01}\text{O}_{3-\delta}$	2,1	$17,5 \times 6,2 \times 1,0 \text{ mm}^3$
B-BSCF:1Y-654	$(\text{Ba}_{0,5}\text{Sr}_{0,5})(\text{Co}_{0,8}\text{Fe}_{0,2})_{0,99}\text{Y}_{0,01}\text{O}_{3-\delta}$	2,1	$17,4 \times 6,2 \times 1,0 \text{ mm}^3$
B-BSCF:10Y-665	$(\text{Ba}_{0,5}\text{Sr}_{0,5})(\text{Co}_{0,8}\text{Fe}_{0,2})_{0,90}\text{Y}_{0,10}\text{O}_{3-\delta}$	2,0	$17,4 \times 6,1 \times 0,9 \text{ mm}^3$
B-BSCF:3Y-685	$(\text{Ba}_{0,5}\text{Sr}_{0,5})(\text{Co}_{0,8}\text{Fe}_{0,2})_{0,97}\text{Y}_{0,03}\text{O}_{3-\delta}$	2,0	$17,4 \times 6,1 \times 1,0 \text{ mm}^3$

Gründichte / %	Sinterdichte / %	Sinterprofil (in Luft)	Korngröße / $\mu\text{m}$	Anmerkungen	Abbildung
66,8	97,8	1 K/min, 500 °C, 1 h, 5 K/min, 1100 °C, 2 h	10...20	LSC-Beschichtung, REM-Analyse an Bruch und OF	D.4
63,2	94,0	1 K/min, 500 °C, 1 h, 5 K/min, 1100 °C, 2 h	10...20	LSC-Beschichtung, REM-Analyse an Bruch und OF	D.3
61,5	95,5	1 K/min, 500 °C, 1 h, 5 K/min, 1100 °C, 2 h	10...20	Au-kontaktiert, ECR: 800 °C, 0,215 → 0,316 bar	4.68
-	95,5	1 K/min, 500 °C, 1 h, 5 K/min, 1150 °C, 2 h	10...20	Pt-kontaktiert, $\sigma_f(T, p\text{O}_2)$ : 900...700 °C, 0,21...10 <sup>-5</sup> bar	4.60, 4.61, 4.62, 4.63
-	95,1	1 K/min, 500 °C, 1 h, 5 K/min, 1150 °C, 2 h	10...20	HT-XRD-Analyse: in-situ, RT, 800 °C, 35 h, 10 % CO <sub>2</sub> in synth. Luft	4.20, 4.21, 4.22, 4.24 b), 4.25 b)
-	98,7	1 K/min, 500 °C, 1 h, 5 K/min, 1050 °C, 2 h	7	Pt-kontaktiert, $\sigma_f(T, p\text{O}_2)$ : 900...700 °C, 0,21...10 <sup>-5</sup> bar	4.61, 4.62, 4.63
-	95,9	1 K/min, 500 °C, 1 h, 5 K/min, 1050 °C, 2 h	7	Pt-kontaktiert, $\sigma_f(T)$ : 900...600 °C	4.57, 4.58, 4.59 B.2
-	96,7	1 K/min, 500 °C, 1 h, 5 K/min, 1050 °C, 2 h	7	Au-kontaktiert, ECR: 800 °C, 0,215 → 0,316 bar	4.67 a), 4.68
-	91	1 K/min, 500 °C, 1 h, 5 K/min, 1100 °C, 2 h	10...20	Au-kontaktiert, ECR: 800 °C, 0,215 → 0,316 bar	4.68
-	94,4	1 K/min, 500 °C, 1 h, 5 K/min, 1100 °C, 2 h	10...20	Pt-kontaktiert, $\sigma_f(T)$ : 900...600 °C	4.57, B.2
-	95,6	1 K/min, 500 °C, 1 h, 5 K/min, 1150 °C, 2 h	10...20	Pt-kontaktiert, $\sigma_f(T)$ : 900...600 °C	4.57 B.2
-	93,3	1 K/min, 500 °C, 1 h, 5 K/min, 1100 °C, 2 h	10...20	Pt-kontaktiert, $\sigma_f(T)$ : 900...600 °C	4.57, B.2

Proben- bezeichnung	Zusammensetzung	Partikelgröße Pulvercharge $D_{50} / \mu\text{m}$	Proben- abmessungen
B-BSCF:10Y-704	$(\text{Ba}_{0,5}\text{Sr}_{0,5})(\text{Co}_{0,8}\text{Fe}_{0,2})_{0,90}\text{Y}_{0,10}\text{O}_{3-\delta}$	2,0	$\varnothing 16,8 \times 1,0 \text{ mm}^2$
B-BSCF:10Y-706	$(\text{Ba}_{0,5}\text{Sr}_{0,5})(\text{Co}_{0,8}\text{Fe}_{0,2})_{0,90}\text{Y}_{0,10}\text{O}_{3-\delta}$	2,0	$\varnothing 16,6 \times 1,0 \text{ mm}^2$
B-BSCF-719	$\text{Ba}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{Co}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$	1,9	$\varnothing 17,0 \times 0,9 \text{ mm}^2$
B-BSCF-720	$\text{Ba}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{Co}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$	1,9	$\varnothing 16,9 \times 0,9 \text{ mm}^2$
B-BSCF-722	$\text{Ba}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{Co}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$	1,9	$\varnothing 16,9 \times 1,0 \text{ mm}^2$
B-BSCF-725	$\text{Ba}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{Co}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$	2,0	$\varnothing 13,1 \times 1,3 \text{ mm}^2$
B-BSCF-726	$\text{Ba}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{Co}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$	2,0	$\varnothing 13,1 \times 1,3 \text{ mm}^2$
B-BSCF-727	$\text{Ba}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{Co}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$	2,0	$\varnothing 13,1 \times 1,3 \text{ mm}^2$

Gründichte / %	Sinterdichte / %	Sinterprofil (in Luft)	Korngröße / $\mu\text{m}$	Anmerkungen	Abbildung
59,9	96,9	1 K/min, 500 °C, 1 h, 5 K/min, 1150 °C, 2 h	10...20	therm. Alterung: 1000 °C, 24 h, 800 °C, 1060 h, Au-Dichtung, $JO_2f(t)$ : 800 °C, ~930 h, REM-Analyse an pol. Bruch und OF	4.50, 4.52, 4.54, 4.55 b)
59,0	96,5	1 K/min, 500 °C, 1 h, 5 K/min, 1150 °C, 2 h	10...20	therm. Alterung: 1000 °C, 24 h, 800 °C, 1060 h, REM-Analyse an pol. Bruch und OF	4.48 c) d), 4.49 b)
-	97,2	1 K/min, 500 °C, 1 h, 5 K/min, 1050 °C, 2 h	7	Au-Dichtung, $JO_2f(T)$ : 1000...640 °C	4.64, 4.65, 4.66
-	96,8	1 K/min, 500 °C, 1 h, 5 K/min, 1050 °C, 2 h	7	therm. Alterung: 1000 °C, 24 h, 800 °C, 1060 h, Au-Dichtung, $JO_2f(t)$ : 800 °C, ~600 h, REM-Analyse an pol. Bruch und OF	4.50, 4.51, 4.53, 4.55 a)
-	97,1	1 K/min, 500 °C, 1 h, 5 K/min, 1050 °C, 2 h	7	therm. Alterung: 1000 °C, 24 h, 800 °C, 1060 h, REM-Analyse an pol. Bruch und OF	4.48 a) b), 4.49 a)
64,0	95,3	1 K/min, 500 °C, 1 h, 5 K/min, 1050 °C, 2 h	7	therm. Alterung: 1000 °C, 24 h, 700 °C, 10 d REM-Analyse an pol. Bruch	4.32
65,1	96,3	1 K/min, 500 °C, 1 h, 5 K/min, 1050 °C, 2 h	7	therm. Alterung: 1000 °C, 24 h, REM-Analyse an pol. Bruch	4.32
66,0	95,9	1 K/min, 500 °C, 1 h, 5 K/min, 1050 °C, 2 h	7	therm. Alterung: 1000 °C, 24 h, 800 °C, 10 d REM-Analyse an pol. Bruch	4.32

<b>Proben- bezeichnung</b>	<b>Zusammensetzung</b>	<b>Partikelgröße Pulvercharge <math>D_{50}</math> / <math>\mu\text{m}</math></b>	<b>Proben- abmessungen</b>
B-BSCF-728	$\text{Ba}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{Co}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$	2,0	$\text{Ø } 13,0 \times 1,4 \text{ mm}^2$
B-BSCF-735	$\text{Ba}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{Co}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$	2,0	$\text{Ø } 13,0 \times 1,4 \text{ mm}^2$
B-BSCF-737	$\text{Ba}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{Co}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$	2,0	$\text{Ø } 12,9 \times 1,4 \text{ mm}^2$
B-BSCF-739	$\text{Ba}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{Co}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$	2,2	$\text{Ø } 17,3 \times 1,0 \text{ mm}^2$
B-BSCF-740	$\text{Ba}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{Co}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$	2,2	$\text{Ø } 17,3 \times 1,0 \text{ mm}^2$
B-BSCF-741	$\text{Ba}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{Co}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$	2,2	$\text{Ø } 17,3 \times 1,0 \text{ mm}^2$

Gründichte / %	Sinterdichte / %	Sinterprofil (in Luft)	Korngröße / $\mu\text{m}$	Anmerkungen	Abbildung
62,5	96,1	1 K/min, 500 °C, 1 h, 5 K/min, 1050 °C, 2 h	7	therm. Alterung: 1000 °C, 24 h, 600 °C, 10 d, REM-Analyse an pol. Bruch	4.32
64,3	95,6	1 K/min, 500 °C, 1 h, 5 K/min, 1050 °C, 2 h	7	HT-XRD-Analyse: in situ, RT, 750 °C, 35 h, 10 % CO <sub>2</sub> in synth. Luft	4.19
62,9	95,5	1 K/min, 500 °C, 1 h, 5 K/min, 1050 °C, 2 h	7	HT-XRD-Analyse: in situ, RT, 750 °C, 35 h, 10 % CO <sub>2</sub> in synth. Luft, REM/EDX-Analyse an Bruch und OF	4.19, 4.21, 4.22, 4.24 a), 4.25 a), 4.26
60,5	90,8	1 K/min, 500 °C, 1 h, 5 K/min, 1050 °C, 2 h	7	Temperung: 3 K/min, 1000 °C, 3LSC-Beschichtung, EDXS-Analyse an pol. Bruch	E.1 a)
62,5	95,8	1 K/min, 500 °C, 1 h, 5 K/min, 1050 °C, 2 h	7	Temperung: 3 K/min, 1000 °C, 3LSC-Beschichtung, therm. Alterung: 600 °C, 100 h, EDXS-Analyse an pol. Bruch	E.1 c)
63,1	94,6	1 K/min, 500 °C, 1 h, 5 K/min, 1050 °C, 2 h	7	Temperung: 3 K/min, 1000 °C, 3LSC-Beschichtung, therm. Alterung: 700 °C, 100 h, EDXS-Analyse an pol. Bruch	E.1 e)

Proben- bezeichnung	Zusammensetzung	Partikelgröße Pulvercharge $D_{50} / \mu\text{m}$	Proben- abmessungen
B-BSCF-742	$\text{Ba}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{Co}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$	2,2	$\text{Ø } 17,3 \times 1,0 \text{ mm}^2$
B-BSCF:10Y-744	$(\text{Ba}_{0,5}\text{Sr}_{0,5})(\text{Co}_{0,8}\text{Fe}_{0,2})_{0,90}\text{Y}_{0,10}\text{O}_{3-\delta}$	2,0	$\text{Ø } 17,3 \times 1,0 \text{ mm}^2$
B-BSCF:10Y-745	$(\text{Ba}_{0,5}\text{Sr}_{0,5})(\text{Co}_{0,8}\text{Fe}_{0,2})_{0,90}\text{Y}_{0,10}\text{O}_{3-\delta}$	2,0	$\text{Ø } 17,3 \times 1,0 \text{ mm}^2$
B-BSCF:10Y-746	$(\text{Ba}_{0,5}\text{Sr}_{0,5})(\text{Co}_{0,8}\text{Fe}_{0,2})_{0,90}\text{Y}_{0,10}\text{O}_{3-\delta}$	2,0	$\text{Ø } 17,3 \times 1,0 \text{ mm}^2$
B-BSCF:10Y-747	$(\text{Ba}_{0,5}\text{Sr}_{0,5})(\text{Co}_{0,8}\text{Fe}_{0,2})_{0,90}\text{Y}_{0,10}\text{O}_{3-\delta}$	2,0	$\text{Ø } 17,3 \times 1,0 \text{ mm}^2$
B-BSCF:10Y-769	$(\text{Ba}_{0,5}\text{Sr}_{0,5})(\text{Co}_{0,8}\text{Fe}_{0,2})_{0,90}\text{Y}_{0,10}\text{O}_{3-\delta}$	2,0	$\text{Ø } 12,7 \times 1,1 \text{ mm}^2$
B-BSCF:10Ti-773	$(\text{Ba}_{0,5}\text{Sr}_{0,5})(\text{Co}_{0,8}\text{Fe}_{0,2})_{0,90}\text{Ti}_{0,10}\text{O}_{3-\delta}$	2,0	$17,8 \times 6,1 \times 1,6 \text{ mm}^3$

Gründichte / %	Sinterdichte / %	Sinterprofil (in Luft)	Korngröße / $\mu\text{m}$	Anmerkungen	Abbildung
62,9	92,8	1 K/min, 500 °C, 1 h, 5 K/min, 1050 °C, 2 h	7	Temperatur: 3 K/min, 1000 °C, 3LSC-Beschichtung, therm. Alterung: 800 °C, 100 h, EDXS-Analyse an pol. Bruch	E.1 g)
63,1	-	1 K/min, 500 °C, 1 h, 5 K/min, 1150 °C, 2 h	10...20	Temperatur: 3 K/min, 1000 °C, 3LSC-Beschichtung, therm. Alterung: 600 °C, 100 h, EDXS-Analyse an pol. Bruch	E.1 d)
62,7	-	1 K/min, 500 °C, 1 h, 5 K/min, 1150 °C, 2 h	10...20	Temperatur: 3 K/min, 1000 °C, 3LSC-Beschichtung, EDXS-Analyse an pol. Bruch	E.1 b)
62,9	-	1 K/min, 500 °C, 1 h, 5 K/min, 1150 °C, 2 h	10...20	Temperatur: 3 K/min, 1000 °C, 3LSC-Beschichtung, therm. Alterung: 700 °C, 100 h, EDXS-Analyse an pol. Bruch	E.1 f)
63,0	-	1 K/min, 500 °C, 1 h, 5 K/min, 1150 °C, 2 h	10...20	Temperatur: 3 K/min, 1000 °C, 3LSC-Beschichtung, therm. Alterung: 800 °C, 100 h, EDXS-Analyse an pol. Bruch	E.1 h)
60,6	95,2	1 K/min, 500 °C, 1 h, 5 K/min, 1150 °C, 2 h	10...20	HT-XRD-Analyse: in situ, RT, 750 °C, 35 h, 10 % CO <sub>2</sub> in synth. Luft,	4.20
68,0	95,9	1 K/min, 500 °C, 1 h, 5 K/min, 1050 °C, 2 h	-	Porosität, REM-Analyse an pol. Bruch	4.3

Probenbezeichnung	Zusammensetzung	Partikelgröße Pulvercharge $D_{50}$ / $\mu\text{m}$	Probenabmessungen
B-BSCF:10Ti-774	$(\text{Ba}_{0,5}\text{Sr}_{0,5})(\text{Co}_{0,8}\text{Fe}_{0,2})_{0,90}\text{Ti}_{0,10}\text{O}_{3-\delta}$	2,0	17,7 x 6,2 x 1,5 $\text{mm}^3$
B-BSCF:10Ti-775	$(\text{Ba}_{0,5}\text{Sr}_{0,5})(\text{Co}_{0,8}\text{Fe}_{0,2})_{0,90}\text{Ti}_{0,10}\text{O}_{3-\delta}$	2,0	17,4 x 6,0 x 1,7 $\text{mm}^3$
B-BSCF:10Nb-778	$(\text{Ba}_{0,5}\text{Sr}_{0,5})(\text{Co}_{0,8}\text{Fe}_{0,2})_{0,90}\text{Nb}_{0,10}\text{O}_{3-\delta}$	2,0	18,3 x 6,3 x 1,7 $\text{mm}^3$
B-BSCF:10Nb-779	$(\text{Ba}_{0,5}\text{Sr}_{0,5})(\text{Co}_{0,8}\text{Fe}_{0,2})_{0,90}\text{Nb}_{0,10}\text{O}_{3-\delta}$	2,0	17,7 x 6,2 x 1,7 $\text{mm}^3$
B-BSCF:10Nb-780	$(\text{Ba}_{0,5}\text{Sr}_{0,5})(\text{Co}_{0,8}\text{Fe}_{0,2})_{0,90}\text{Nb}_{0,10}\text{O}_{3-\delta}$	2,0	17,5 x 6,0 x 1,7 $\text{mm}^3$
B-BSCF:10Ti-810	$(\text{Ba}_{0,5}\text{Sr}_{0,5})(\text{Co}_{0,8}\text{Fe}_{0,2})_{0,90}\text{Ti}_{0,10}\text{O}_{3-\delta}$	2,0	17,4 x 6,0 x 1,7 $\text{mm}^3$
B-BSCF:10Nb-811	$(\text{Ba}_{0,5}\text{Sr}_{0,5})(\text{Co}_{0,8}\text{Fe}_{0,2})_{0,90}\text{Nb}_{0,10}\text{O}_{3-\delta}$	2,0	17,5 x 6,0 x 1,7 $\text{mm}^3$
B-BSCF:10Nb-822	$(\text{Ba}_{0,5}\text{Sr}_{0,5})(\text{Co}_{0,8}\text{Fe}_{0,2})_{0,90}\text{Nb}_{0,10}\text{O}_{3-\delta}$	2,0	17,6 x 6,0 x 0,9 $\text{mm}^3$
B-BSCF:10Ti-823	$(\text{Ba}_{0,5}\text{Sr}_{0,5})(\text{Co}_{0,8}\text{Fe}_{0,2})_{0,90}\text{Ti}_{0,10}\text{O}_{3-\delta}$	2,0	17,7 x 6,2 x 1,0 $\text{mm}^3$
B-BSCF:10Ti-825	$(\text{Ba}_{0,5}\text{Sr}_{0,5})(\text{Co}_{0,8}\text{Fe}_{0,2})_{0,90}\text{Ti}_{0,10}\text{O}_{3-\delta}$	2,0	17,7 x 6,2 x 1,0 $\text{mm}^3$
B-BSCF:10Nb-827	$(\text{Ba}_{0,5}\text{Sr}_{0,5})(\text{Co}_{0,8}\text{Fe}_{0,2})_{0,90}\text{Nb}_{0,10}\text{O}_{3-\delta}$	2,0	17,6 x 6,2 x 1,0 $\text{mm}^3$
B-BSCF:10Ti-830	$(\text{Ba}_{0,5}\text{Sr}_{0,5})(\text{Co}_{0,8}\text{Fe}_{0,2})_{0,90}\text{Ti}_{0,10}\text{O}_{3-\delta}$	2,5	$\text{Ø } 5,3 \times 4,2 \text{ mm}^2$
B-BSCF:10Nb-833	$(\text{Ba}_{0,5}\text{Sr}_{0,5})(\text{Co}_{0,8}\text{Fe}_{0,2})_{0,90}\text{Nb}_{0,10}\text{O}_{3-\delta}$	2,3	$\text{Ø } 5,3 \times 4,1 \text{ mm}^2$
B-BSCF-837	$\text{Ba}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{Co}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$	2,1	$\text{Ø } 5,3 \times 4,3 \text{ mm}^2$
B-BSCF:10Ti-851	$(\text{Ba}_{0,5}\text{Sr}_{0,5})(\text{Co}_{0,8}\text{Fe}_{0,2})_{0,90}\text{Ti}_{0,10}\text{O}_{3-\delta}$	2,0	17,7 x 6,1 x 1,0 $\text{mm}^3$

Gründichte / %	Sinterdichte / %	Sinterprofil (in Luft)	Korngröße / $\mu\text{m}$	Anmerkungen	Abbildung
68,2	97,4	1 K/min, 500 °C, 1 h, 5 K/min, 1100 °C, 2 h	5...10	Porosität, REM-Analyse an pol. Bruch	4.3
66,5	96,9	1 K/min, 500 °C, 1 h, 5 K/min, 1150 °C, 2 h	50...80	Porosität, REM-Analyse an pol. Bruch	4.3
66,9	86,6	1 K/min, 500 °C, 1 h, 5 K/min, 1050 °C, 2 h	-	Porosität, REM-Analyse an pol. Bruch	4.5
66,9	93,9	1 K/min, 500 °C, 1 h, 5 K/min, 1100 °C, 2 h	1...3	Porosität, REM-Analyse an pol. Bruch	4.5
66,1	99,3	1 K/min, 500 °C, 1 h, 5 K/min, 1150 °C, 2 h	5...15	Porosität, REM-Analyse an pol. Bruch	4.5
65,8	97,2	1 K/min, 500 °C, 1 h, 5 K/min, 1125 °C, 2 h	5...10	Porosität, REM-Analyse an pol. Bruch	4.3
66,0	96,7	1 K/min, 500 °C, 1 h, 5 K/min, 1125 °C, 2 h	3...6	Porosität, REM-Analyse an pol. Bruch	4.5
67,36	97,36	1 K/min, 500 °C, 1 h, 5 K/min, 1125 °C, 2 h	3...6	Pt-kontaktiert, $\sigma_f(T, p_{\text{O}_2})$ : 900...700 °C, 0,21...10 <sup>-5</sup> bar	4.61, 4.62, 4.63
67,22	96,25	1 K/min, 500 °C, 1 h, 5 K/min, 1125 °C, 2 h	5...10	Pt-kontaktiert, $\sigma_f(T, p_{\text{O}_2})$ : 900...700 °C, 0,21...10 <sup>-5</sup> bar	4.61, 4.62, 4.63
69,3	98,4	1 K/min, 500 °C, 1 h, 5 K/min, 1125 °C, 2 h	5...10	Pt-kontaktiert, $\sigma_f(T)$ : 900...600 °C	4.58
64,7	95,0	1 K/min, 500 °C, 1 h, 5 K/min, 1125 °C, 2 h	3...6	Pt-kontaktiert, $\sigma_f(T)$ : 900...600 °C	4.59
65,5	98,0	5 K/min, 1100 °C, 2 h	-	Dilatometer	4.4
66,0	98,5	5 K/min, 1125 °C, 2 h	-	Dilatometer	4.6
64,1	94,7	5 K/min, 1050 °C, 2 h	-	Dilatometer	3.10
64,1	93,4	1 K/min, 500 °C, 1 h, 5 K/min, 1125 °C, 2 h	5...10	Pt-kontaktiert, $\sigma_f(T, t)$ : 900 °C, 100 h, 800 °C, 760 h,	4.39

Proben- bezeichnung	Zusammensetzung	Partikelgröße Pulvercharge $D_{50} / \mu\text{m}$	Proben- abmessungen
B-BSCF: 10Nb-856	$(\text{Ba}_{0,5}\text{Sr}_{0,5})(\text{Co}_{0,8}\text{Fe}_{0,2})_{0,90}\text{Nb}_{0,10}\text{O}_{3-\delta}$	2,0	$17,6 \times 6,2 \times 1,0$ $\text{mm}^3$
B-BSCF: 10Nb-866	$(\text{Ba}_{0,5}\text{Sr}_{0,5})(\text{Co}_{0,8}\text{Fe}_{0,2})_{0,90}\text{Nb}_{0,10}\text{O}_{3-\delta}$	2,0	$\varnothing 13,0 \times 0,7 \text{ mm}^2$
B-BSCF: 10Nb-867	$(\text{Ba}_{0,5}\text{Sr}_{0,5})(\text{Co}_{0,8}\text{Fe}_{0,2})_{0,90}\text{Nb}_{0,10}\text{O}_{3-\delta}$	2,0	$\varnothing 13,0 \times 0,6 \text{ mm}^2$
B-BSCF: 10Y-871	$(\text{Ba}_{0,5}\text{Sr}_{0,5})(\text{Co}_{0,8}\text{Fe}_{0,2})_{0,90}\text{Y}_{0,10}\text{O}_{3-\delta}$	2,0	$\varnothing 16,8 \times 1,0 \text{ mm}^2$
B-BSCF: 1Ti-872	$(\text{Ba}_{0,5}\text{Sr}_{0,5})(\text{Co}_{0,8}\text{Fe}_{0,2})_{0,99}\text{Ti}_{0,01}\text{O}_{3-\delta}$	2,7	$\sim 17,5 \times 6 \times 2 \text{ mm}^3$
B-BSCF: 1Ti-874	$(\text{Ba}_{0,5}\text{Sr}_{0,5})(\text{Co}_{0,8}\text{Fe}_{0,2})_{0,99}\text{Ti}_{0,01}\text{O}_{3-\delta}$	2,7	$\sim 17,5 \times 6 \times 2 \text{ mm}^3$
B-BSCF: 1Ti-875	$(\text{Ba}_{0,5}\text{Sr}_{0,5})(\text{Co}_{0,8}\text{Fe}_{0,2})_{0,99}\text{Ti}_{0,01}\text{O}_{3-\delta}$	2,7	$\sim 17,5 \times 6 \times 2 \text{ mm}^3$
B-BSCF: 3Ti-876	$(\text{Ba}_{0,5}\text{Sr}_{0,5})(\text{Co}_{0,8}\text{Fe}_{0,2})_{0,97}\text{Ti}_{0,03}\text{O}_{3-\delta}$	2,7	$\sim 17,5 \times 6 \times 2 \text{ mm}^3$
B-BSCF: 3Ti-878	$(\text{Ba}_{0,5}\text{Sr}_{0,5})(\text{Co}_{0,8}\text{Fe}_{0,2})_{0,97}\text{Ti}_{0,03}\text{O}_{3-\delta}$	2,7	$\sim 17,5 \times 6 \times 2 \text{ mm}^3$
B-BSCF: 3Ti-879	$(\text{Ba}_{0,5}\text{Sr}_{0,5})(\text{Co}_{0,8}\text{Fe}_{0,2})_{0,97}\text{Ti}_{0,03}\text{O}_{3-\delta}$	2,7	$\sim 17,5 \times 6 \times 2 \text{ mm}^3$
B-BSCF: 1Nb-880	$(\text{Ba}_{0,5}\text{Sr}_{0,5})(\text{Co}_{0,8}\text{Fe}_{0,2})_{0,99}\text{Nb}_{0,01}\text{O}_{3-\delta}$	2,7	$\sim 17,5 \times 6 \times 2 \text{ mm}^3$
B-BSCF: 1Nb-882	$(\text{Ba}_{0,5}\text{Sr}_{0,5})(\text{Co}_{0,8}\text{Fe}_{0,2})_{0,99}\text{Nb}_{0,01}\text{O}_{3-\delta}$	2,7	$\sim 17,5 \times 6 \times 2 \text{ mm}^3$

Gründichte / %	Sinterdichte / %	Sinterprofil (in Luft)	Korngröße / $\mu\text{m}$	Anmerkungen	Abbildung
65,5	93,4	1 K/min, 500 °C, 1 h, 5 K/min, 1125 °C, 2 h	3...6	Pt-kontaktiert, $\sigma_f(T, t)$ : 900 °C, 100 h, 800 °C, 860 h, 700 °C, 720 h	4.40, 4.41
66,3	98,3	1 K/min, 500 °C, 1 h, 5 K/min, 1125 °C, 2 h	3...6	HT-XRD-Analyse: in situ, RT, 800 °C, 35 h, 10 % CO <sub>2</sub> in synth. Luft, REM-Analyse an Bruch und OF	4.24 d), 4.25 d)
65,9	98,6	1 K/min, 500 °C, 1 h, 5 K/min, 1125 °C, 2 h	3...6	HT-XRD-Analyse: in situ, RT, 800 °C, 35 h, 10 % CO <sub>2</sub> in synth. Luft	4.21, 4.22
60,6		1 K/min, 500 °C, 1 h, 5 K/min, 1150 °C, 2 h	10...20	Au-Dichtung, $J_{O_2}(T)$ : 1000...640 °C	4.64
63,3	-	1 K/min, 500 °C, 1 h, 5 K/min, 1050 °C, 2 h	-	Porosität, REM-Analyse an pol. Bruch	4.3
62,0	-	1 K/min, 500 °C, 1 h, 5 K/min, 1000 °C, 2 h	-	Porosität, REM-Analyse an pol. Bruch	4.3
61,9	-	1 K/min, 500 °C, 1 h, 5 K/min, 1125 °C, 2 h	15...20	Porosität, REM-Analyse an pol. Bruch	4.3
67,5	-	1 K/min, 500 °C, 1 h, 5 K/min, 1050 °C, 2 h	-	Porosität, REM-Analyse an pol. Bruch	4.3
65,9	-	1 K/min, 500 °C, 1 h, 5 K/min, 1100 °C, 2 h	10...15	Porosität, REM-Analyse an pol. Bruch	4.3
64,5	-	1 K/min, 500 °C, 1 h, 5 K/min, 1125 °C, 2 h	15...20	Porosität, REM-Analyse an pol. Bruch	4.3
65,4	-	1 K/min, 500 °C, 1 h, 5 K/min, 1050 °C, 2 h	-	Porosität, REM-Analyse an pol. Bruch	4.5
63,9	-	1 K/min, 500 °C, 1 h, 5 K/min, 1100 °C, 2 h	10...15	Porosität, REM-Analyse an pol. Bruch	4.5

<b>Proben- bezeichnung</b>	<b>Zusammensetzung</b>	<b>Partikelgröße Pulvercharge <math>D_{50}</math> / <math>\mu\text{m}</math></b>	<b>Proben- abmessungen</b>
B-BSCF:1Nb-883	$(\text{Ba}_{0,5}\text{Sr}_{0,5})(\text{Co}_{0,8}\text{Fe}_{0,2})_{0,99}\text{Nb}_{0,01}\text{O}_{3-\delta}$	2,7	$\sim 17,5 \times 6 \times 2 \text{ mm}^3$
B-BSCF:1Ti-884	$(\text{Ba}_{0,5}\text{Sr}_{0,5})(\text{Co}_{0,8}\text{Fe}_{0,2})_{0,99}\text{Ti}_{0,01}\text{O}_{3-\delta}$	2,7	$\sim 17,5 \times 6 \times 2 \text{ mm}^3$
B-BSCF:3Ti-885	$(\text{Ba}_{0,5}\text{Sr}_{0,5})(\text{Co}_{0,8}\text{Fe}_{0,2})_{0,97}\text{Ti}_{0,03}\text{O}_{3-\delta}$	2,7	$\sim 17,5 \times 6 \times 2 \text{ mm}^3$
B-BSCF:1Nb-886	$(\text{Ba}_{0,5}\text{Sr}_{0,5})(\text{Co}_{0,8}\text{Fe}_{0,2})_{0,99}\text{Nb}_{0,01}\text{O}_{3-\delta}$	2,7	$\sim 17,5 \times 6 \times 2 \text{ mm}^3$
B-BSCF:3Ti-887	$(\text{Ba}_{0,5}\text{Sr}_{0,5})(\text{Co}_{0,8}\text{Fe}_{0,2})_{0,97}\text{Ti}_{0,03}\text{O}_{3-\delta}$	2,7	$17,5 \times 6,2 \times 1,0 \text{ mm}^3$
B-BSCF:3Ti-889	$(\text{Ba}_{0,5}\text{Sr}_{0,5})(\text{Co}_{0,8}\text{Fe}_{0,2})_{0,97}\text{Ti}_{0,03}\text{O}_{3-\delta}$	2,7	$17,6 \times 6,2 \times 1,1 \text{ mm}^3$
B-BSCF:1Ti-893	$(\text{Ba}_{0,5}\text{Sr}_{0,5})(\text{Co}_{0,8}\text{Fe}_{0,2})_{0,99}\text{Ti}_{0,01}\text{O}_{3-\delta}$	2,7	$17,6 \times 6,1 \times 1,1 \text{ mm}^3$
B-BSCF:1Ti-895	$(\text{Ba}_{0,5}\text{Sr}_{0,5})(\text{Co}_{0,8}\text{Fe}_{0,2})_{0,99}\text{Ti}_{0,01}\text{O}_{3-\delta}$	2,7	$17,5 \times 6,2 \times 1,0 \text{ mm}^3$
B-BSCF:1Nb-918	$(\text{Ba}_{0,5}\text{Sr}_{0,5})(\text{Co}_{0,8}\text{Fe}_{0,2})_{0,99}\text{Nb}_{0,01}\text{O}_{3-\delta}$	2,7	$17,4 \times 6,1 \times 1,0 \text{ mm}^3$
B-BSCF:1Nb-922	$(\text{Ba}_{0,5}\text{Sr}_{0,5})(\text{Co}_{0,8}\text{Fe}_{0,2})_{0,99}\text{Nb}_{0,01}\text{O}_{3-\delta}$	2,7	$17,4 \times 6,1 \times 1,0 \text{ mm}^3$
B-BSCF:3Nb-931	$(\text{Ba}_{0,5}\text{Sr}_{0,5})(\text{Co}_{0,8}\text{Fe}_{0,2})_{0,97}\text{Nb}_{0,03}\text{O}_{3-\delta}$	2,7	$\sim 17,5 \times 6 \times 2 \text{ mm}^3$
B-BSCF:3Nb-933	$(\text{Ba}_{0,5}\text{Sr}_{0,5})(\text{Co}_{0,8}\text{Fe}_{0,2})_{0,97}\text{Nb}_{0,03}\text{O}_{3-\delta}$	2,7	$\sim 17,5 \times 6 \times 2 \text{ mm}^3$
B-BSCF:3Nb-934	$(\text{Ba}_{0,5}\text{Sr}_{0,5})(\text{Co}_{0,8}\text{Fe}_{0,2})_{0,97}\text{Nb}_{0,03}\text{O}_{3-\delta}$	2,7	$\sim 17,5 \times 6 \times 2 \text{ mm}^3$

Gründichte / %	Sinterdichte / %	Sinterprofil (in Luft)	Korngröße / $\mu\text{m}$	Anmerkungen	Abbildung
62,7	-	1 K/min, 500 °C, 1 h, 5 K/min, 1125 °C, 2 h	15...20	Porosität, REM-Analyse an pol. Bruch	4.5
67,2	-	1 K/min, 500 °C, 1 h, 5 K/min, 1150 °C, 2 h	55...75	Porosität, REM-Analyse an pol. Bruch	4.3
66,3	-	1 K/min, 500 °C, 1 h, 5 K/min, 1150 °C, 2 h	50...100	Porosität, REM-Analyse an pol. Bruch	4.3
64,6	-	1 K/min, 500 °C, 1 h, 5 K/min, 1150 °C, 2 h	50...80	Porosität, REM-Analyse an pol. Bruch	4.5
66,9	93,9	1 K/min, 500 °C, 1 h, 5 K/min, 1125 °C, 2 h	15...20	Pt-kontaktiert, $\sigma_f(T)$ : 900...600 °C	4.58
66,6	95,8	1 K/min, 500 °C, 1 h, 5 K/min, 1125 °C, 2 h	15...20	Pt-kontaktiert, $\sigma_f(T, t)$ : 900 °C, 100 h, 800 °C, 760 h	4.39
66,5	94,9	1 K/min, 500 °C, 1 h, 5 K/min, 1125 °C, 2 h	15...20	Pt-kontaktiert, $\sigma_f(T)$ : 900...600 °C	4.58
67,3	91,7	1 K/min, 500 °C, 1 h, 5 K/min, 1125 °C, 2 h	15...20	Pt-kontaktiert, $\sigma_f(T, t)$ : 900 °C, 100 h, 800 °C, 760 h	4.39
63,0	97,0	1 K/min, 500 °C, 1 h, 5 K/min, 1125 °C, 2 h	15...20	Pt-kontaktiert, $\sigma_f(T)$ : 900...600 °C	4.59
62,6	96,5	1 K/min, 500 °C, 1 h, 5 K/min, 1125 °C, 2 h	15...20	Pt-kontaktiert, $\sigma_f(T, t)$ : 900 °C, 100 h, 800 °C, 860 h, 700 °C, 720 h	4.40, 4.41
69,5	-	1 K/min, 500 °C, 1 h, 5 K/min, 1050 °C, 2 h	-	Porosität, REM-Analyse an pol. Bruch	4.5
69,3	-	1 K/min, 500 °C, 1 h, 5 K/min, 1100 °C, 2 h	8...13	Porosität, REM-Analyse an pol. Bruch	4.5
68,9	-	1 K/min, 500 °C, 1 h, 5 K/min, 1125 °C, 2 h	12...17	Porosität, REM-Analyse an pol. Bruch	4.5

Proben- bezeichnung	Zusammensetzung	Partikelgröße Pulvercharge $D_{50} / \mu\text{m}$	Proben- abmessungen
B-BSCF:3Nb-935	$(\text{Ba}_{0,5}\text{Sr}_{0,5})(\text{Co}_{0,8}\text{Fe}_{0,2})_{0,97}\text{Nb}_{0,03}\text{O}_{3-\delta}$	2,7	$\sim 17,5 \times 6 \times 2 \text{ mm}^3$
B-BSCF:10Ti-936	$(\text{Ba}_{0,5}\text{Sr}_{0,5})(\text{Co}_{0,8}\text{Fe}_{0,2})_{0,90}\text{Ti}_{0,10}\text{O}_{3-\delta}$	2,0	$\varnothing 13,3 \times 1,0 \text{ mm}^2$
B-BSCF:10Ti-937	$(\text{Ba}_{0,5}\text{Sr}_{0,5})(\text{Co}_{0,8}\text{Fe}_{0,2})_{0,90}\text{Ti}_{0,10}\text{O}_{3-\delta}$	2,0	$\varnothing 13,3 \times 1,0 \text{ mm}^2$
B-BSCF:3Nb-959	$(\text{Ba}_{0,5}\text{Sr}_{0,5})(\text{Co}_{0,8}\text{Fe}_{0,2})_{0,97}\text{Nb}_{0,03}\text{O}_{3-\delta}$	2,7	$17,9 \times 6,4 \times 0,9 \text{ mm}^3$
B-BSCF:3Nb-963	$(\text{Ba}_{0,5}\text{Sr}_{0,5})(\text{Co}_{0,8}\text{Fe}_{0,2})_{0,97}\text{Nb}_{0,03}\text{O}_{3-\delta}$	2,7	$17,9 \times 6,3 \times 1,0 \text{ mm}^3$
B-BSCF:1Ti-971	$(\text{Ba}_{0,5}\text{Sr}_{0,5})(\text{Co}_{0,8}\text{Fe}_{0,2})_{0,99}\text{Ti}_{0,01}\text{O}_{3-\delta}$	2,7	$\varnothing 17,0 \times 1,0 \text{ mm}^2$
B-BSCF:3Ti-974	$(\text{Ba}_{0,5}\text{Sr}_{0,5})(\text{Co}_{0,8}\text{Fe}_{0,2})_{0,97}\text{Ti}_{0,03}\text{O}_{3-\delta}$	2,7	$\varnothing 17,0 \times 1,0 \text{ mm}^2$
B-BSCF:10Ti-977	$(\text{Ba}_{0,5}\text{Sr}_{0,5})(\text{Co}_{0,8}\text{Fe}_{0,2})_{0,90}\text{Ti}_{0,10}\text{O}_{3-\delta}$	2,0	$\varnothing 17,0 \times 1,0 \text{ mm}^2$
B-BSCF:1Nb-979	$(\text{Ba}_{0,5}\text{Sr}_{0,5})(\text{Co}_{0,8}\text{Fe}_{0,2})_{0,99}\text{Nb}_{0,01}\text{O}_{3-\delta}$	2,7	$\varnothing 17,0 \times 1,0 \text{ mm}^2$
B-BSCF:3Nb-982	$(\text{Ba}_{0,5}\text{Sr}_{0,5})(\text{Co}_{0,8}\text{Fe}_{0,2})_{0,97}\text{Nb}_{0,03}\text{O}_{3-\delta}$	2,7	$\varnothing 17,0 \times 1,0 \text{ mm}^2$
B-BSCF:10Nb-1004	$(\text{Ba}_{0,5}\text{Sr}_{0,5})(\text{Co}_{0,8}\text{Fe}_{0,2})_{0,90}\text{Nb}_{0,10}\text{O}_{3-\delta}$	2,0	$\varnothing 17,1 \times 1,1 \text{ mm}^2$

Gründichte / %	Sinterdichte / %	Sinterprofil (in Luft)	Korngröße / $\mu\text{m}$	Anmerkungen	Abbildung
67,8	-	1 K/min, 500 °C, 1 h, 5 K/min, 1150 °C, 2 h	10...50	Porosität, REM-Analyse an pol. Bruch	4.5
67,1	91,4	1 K/min, 500 °C, 1 h, 5 K/min, 1125 °C, 2 h	5...10	HT-XRD-Analyse: in situ, RT, 800 °C, 35 h, 10 % CO <sub>2</sub> in synth. Luft, 900 °C, 4 h, synth. Luft	4.21, 4.22, 4.23
67,8	92,7	1 K/min, 500 °C, 1 h, 5 K/min, 1125 °C, 2 h	5...10	HT-XRD-Analyse: in situ, RT, 800 °C, 35 h, 10 % CO <sub>2</sub> in synth. Luft, REM-Analyse an Bruch und OF	4.24 c), 4.25 c)
68,6	95,3	1 K/min, 500 °C, 1 h, 5 K/min, 1125 °C, 2 h	12...17	Pt-kontaktiert, $\sigma_f(T)$ : 900...600 °C	4.59
69,8	96,6	1 K/min, 500 °C, 1 h, 5 K/min, 1125 °C, 2 h	12...17	Pt-kontaktiert, $\sigma_f(T, t)$ : 900 °C, 100 h, 800 °C, 860 h, 700 °C, 720 h	4.40, 4.41
64,3	92,4	1 K/min, 500 °C, 1 h, 5 K/min, 1125 °C, 2 h	15...20	Au-Dichtung, $JO_2/f(T)$ : 1000...640 °C	4.65
62,1	94,4	1 K/min, 500 °C, 1 h, 5 K/min, 1125 °C, 2 h	15...20	Au-Dichtung, $JO_2/f(T)$ : 1000...640 °C	4.65
61,8	92,9	1 K/min, 500 °C, 1 h, 5 K/min, 1125 °C, 2 h	5...10	Au-Dichtung, $JO_2/f(T)$ : 1000...640 °C	4.65
62,6	93,9	1 K/min, 500 °C, 1 h, 5 K/min, 1125 °C, 2 h	15...20	Au-Dichtung, $JO_2/f(T)$ : 1000...640 °C	4.66
68,2	93,5	1 K/min, 500 °C, 1 h, 5 K/min, 1125 °C, 2 h	12...17	Au-Dichtung, $JO_2/f(T)$ : 1000...640 °C	4.66
63,3	97,8	1 K/min, 500 °C, 1 h, 5 K/min, 1125 °C, 2 h	3...6	Au-Dichtung, $JO_2/f(T)$ : 1000...640 °C	4.66



### F.3 Beschichtete Keramiken

Die in dieser Arbeit verwendeten kalzinierten LSC-Dünnschichtproben (vgl. Kapitel 4.4.4 und Anhang D und E) auf dotiertem und undotiertem BSCF-Substrat sind auf den folgenden Seiten aufgelistet. Zu beachten ist die doppelseitige Auflistung.

Bei dem Beschichtungssol handelt es sich bei allen Proben um  $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{CoO}_{3-\delta}$  (LSC) mit einem Gewichtsanteil von 10 %, gelöst in Propionsäure ( $\text{C}_2\text{H}_5\text{COOH}$ ).

Die Beschichtung der Substrate wurde im Reinraum für die schleuderbeschichteten Proben durchgeführt, die tauchbeschichteten Proben wurden unter einem Abzug (Chemielabor) präpariert.

Die Trocknung des Sols nach dem (jeweiligen) Beschichtungsvorgang wurde bei allen Proben identisch durchgeführt:

1. Trocknung bei RT in Umgebungsluft für 5 min,
2. Trocknung im Trockenschrank bei 170 °C in Umgebungsluft für 5 min

Das Kalzinieren der LSC-Schicht erfolgte in Umgebungsluft durch Aufheizen mit 3 K/min auf 700 °C, ohne Haltezeit und anschließendem Abkühlen mit 3 K/min auf RT (engl.: rapid thermal annealing).

<b>Probenbezeichnung</b>	<b>Zusammensetzung Substrat</b>	<b>Beschichtungsverfahren</b>
B-BSCF/LSC-382	$\text{Ba}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{Co}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$	Tauchbeschichtung
B-BSCF/LSC-421	$\text{Ba}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{Co}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$	Tauchbeschichtung
B-BSCF/LSC-440	$\text{Ba}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{Co}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$	Tauchbeschichtung
B-BSCF:10Y/LSC-567	$(\text{Ba}_{0,5}\text{Sr}_{0,5})(\text{Co}_{0,8}\text{Fe}_{0,2})_{0,99}\text{Y}_{0,10}\text{O}_{3-\delta}$	Schleuderbeschichtung
B-BSCF:1Y/LSC-606	$(\text{Ba}_{0,5}\text{Sr}_{0,5})(\text{Co}_{0,8}\text{Fe}_{0,2})_{0,99}\text{Y}_{0,01}\text{O}_{3-\delta}$	Schleuderbeschichtung
B-BSCF:1Y/LSC-608	$(\text{Ba}_{0,5}\text{Sr}_{0,5})(\text{Co}_{0,8}\text{Fe}_{0,2})_{0,99}\text{Y}_{0,01}\text{O}_{3-\delta}$	Schleuderbeschichtung
B-BSCF/LSC-739	$\text{Ba}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{Co}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$	Schleuderbeschichtung
B-BSCF/LSC-740	$\text{Ba}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{Co}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$	Schleuderbeschichtung
B-BSCF/LSC-741	$\text{Ba}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{Co}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$	Schleuderbeschichtung
B-BSCF/LSC-742	$\text{Ba}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{Co}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$	Schleuderbeschichtung

Parameter	Schichtdicke / nm	Anmerkungen	Abbildung
Eintauchgeschwindigkeit: 110 mm/min Verweildauer: 10 s Geschwindigkeit hoch: 40 mm/min Beschichtung: 1	100...500	Pt-kontaktiert, $k^{\delta}$ -Wert: 600 °C, 700 °C, 0,1...0,003 bar	4.70, 4.71, 4.72
	100...500	Pt-kontaktiert, $k^{\delta}$ -Wert: 600 °C, 0,1...0,003 bar	4.71, D.5
	100...500	Pt-kontaktiert, $k^{\delta}$ -Wert: 700 °C, 0,1...0,003 bar	4.72
Solmenge: von Hand aufgetragen Geschwindigkeit: 2000 rpm Beschleunigung: 200 rpm / s Zeit: 20 s Beschichtung: 1	500	REM-Analyse an Bruch und OF	D.2
Solmenge: 9 $\mu$ l Geschwindigkeit: 2000 rpm Beschleunigung: 800 rpm / s Zeit: 30 s Beschichtung: 2	130...150	REM-Analyse an Bruch und OF	D.4
Solmenge: 9 $\mu$ l Geschwindigkeit: 2000 rpm Beschleunigung: 200 rpm / s Zeit: 30 s Beschichtung: 1	100	REM-Analyse an Bruch und OF	D.3
Solmenge: 15 $\mu$ l Geschwindigkeit: 2000 rpm Beschleunigung: 800 rpm / s Zeit: 30 s Beschichtung: 2	130...170	EDXS-Analyse an pol. Bruch	E.1
	130...170	therm. Alterung: 600 °C, 100 h, EDXS-Analyse an pol. Bruch	E.1
	130...170	therm. Alterung: 700 °C, 100 h, EDXS-Analyse an pol. Bruch	E.1
	130...170	therm. Alterung: 800 °C, 100 h, EDXS-Analyse an pol. Bruch	E.1

<b>Probenbezeichnung</b>	<b>Zusammensetzung Substrat</b>	<b>Beschichtungsverfahren</b>
B-BSCF:10Y/LSC-744	$(\text{Ba}_{0,5}\text{Sr}_{0,5})(\text{Co}_{0,8}\text{Fe}_{0,2})_{0,90}\text{Y}_{0,10}\text{O}_{3-\delta}$	Schleuderbeschichtung
B-BSCF:10Y/LSC-745	$(\text{Ba}_{0,5}\text{Sr}_{0,5})(\text{Co}_{0,8}\text{Fe}_{0,2})_{0,90}\text{Y}_{0,10}\text{O}_{3-\delta}$	Schleuderbeschichtung
B-BSCF:10Y/LSC-746	$(\text{Ba}_{0,5}\text{Sr}_{0,5})(\text{Co}_{0,8}\text{Fe}_{0,2})_{0,90}\text{Y}_{0,10}\text{O}_{3-\delta}$	Schleuderbeschichtung
B-BSCF:10Y/LSC-747	$(\text{Ba}_{0,5}\text{Sr}_{0,5})(\text{Co}_{0,8}\text{Fe}_{0,2})_{0,90}\text{Y}_{0,10}\text{O}_{3-\delta}$	Schleuderbeschichtung

Parameter	Schichtdicke / nm	Anmerkungen	Abbildung
Solmenge: 15 $\mu$ l Geschwindigkeit: 2000 rpm Beschleunigung: 800 rpm / s Zeit: 30 s Beschichtung: 2	130...170	therm. Alterung: 600 °C, 100 h, EDXS-Analyse an pol. Bruch	E.1
	130...170	EDXS-Analyse an pol. Bruch	E.1
	130...170	therm. Alterung: 700 °C, 100 h, EDXS-Analyse an pol. Bruch	E.1
	130...170	therm. Alterung: 800 °C, 100 h, EDXS-Analyse an pol. Bruch	E.1



# Anhang G

## Eigene Publikationen

Die im Laufe des Promotionsvorhabens erzielten Ergebnisse wurden auf nationalen und internationalen Konferenzen Vertretern aus Wissenschaft und Industrie zugänglich gemacht. Im Folgenden findet sich eine Liste erfolgter Veröffentlichungen und Tagungsbeiträge.

### G.1 Veröffentlichungen

- M. Meffert, L.-S. Unger, H. Störmer, F. Sigloch, S. F. Wagner, E. Ivers-Tiffée, D. Gerthsen, "The effect of B-site Y substitution on cubic phase stabilization in  $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ ", *Journal of the American Ceramic Society* (2018), eingereicht.
- L.-S. Unger, R. Ruhl, M. Meffert, C. Niedrig, W. Menesklou, S. F. Wagner, H. J. M. Bouwmeester, D. Gerthsen and E. Ivers-Tiffée, "Yttrium Doping of  $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$  Part II: Influence on Oxygen Transport and Phase Stability", *Journal of the European Ceramic Society* **38** (2018), 2388-2395.
- L.-S. Unger, C. Niedrig, S. F. Wagner, W. Menesklou, S. Baumann, W. A. Meulenber and E. Ivers-Tiffée, "Yttrium Doping of  $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$  Part I: Influence on Oxygen Permeation, Electrical Properties, Reductive Stability, and Lattice Parameters", *Journal of the European Ceramic Society* **38** (2018), 2378-2387.
- D. Gerthsen, M. Meffert, H. Störmer, V. Wilde, L. Almar, F. Sigloch, L.-S. Unger, S. F. Wagner, E. Ivers-Tiffée, "The effect of dopants on the stabilization of the cubic BSCF phase in  $\text{O}_2$ - and  $\text{CO}_2$ -containing atmospheres", *ECS Transactions* **77** (2017), 35-39.

- M. Meffert, L.-S. Unger, L. Grünewald, H. Störmer, S. F. Wagner, E. Ivers-Tiffée, D. Gerthsen, "The impact of grain size and A/B-cation ratio on secondary phase formation in  $(\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5})(\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2})\text{O}_{3-\delta}$ ", *Journal of Materials Science* **52** (2017), 2705-2719.
- L.-S. Unger, M. Meffert, V. Wilde, H. Störmer, C. Niedrig, W. Menesklou, S. F. Wagner, D. Gerthsen, E. Ivers-Tiffée, "Influence of a  $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{CoO}_{3-\delta}$  Functional Layer on  $(\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5})(\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2})\text{O}_{3-\delta}$  Oxygen Transport Membranes (OTMs)", *ECS Transactions* **72** (2016), 37-45.
- M. Meffert, P. Müller, H. Störmer, L.-S. Unger, C. Niedrig, S. F. Wagner, S. Saher, H. Bouwmeester, E. Ivers-Tiffée, D. Gerthsen, "Effect of Yttrium (Y) and Zirconium (Zr) Doping on the Thermodynamical Stability of the Cubic  $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$  Phase", *Microsc. Microanal.* **20** (Suppl 3) (2014), 466-467.

## G.2 Tagungsbeiträge

- V. Wilde, L.-S. Unger, M. Meffert, L. Grünewald, H. Störmer, S. F. Wagner, E. Ivers-Tiffée, D. Gerthsen, "Influence of B-site doping with Ti and Nb on microstructural characteristics and phase constitution of BSCF", Vortrag auf der *2018 E-MRS Spring*, Straßburg/Frankreich, Juni 2018.
- L. Almar, L.-S. Unger, V. Wilde, M. Meffert, C. Niedrig, W. Menesklou, S. F. Wagner, D. Gerthsen, E. Ivers-Tiffée, "Enhancing the oxygen transport kinetics of phase-stabilized BSCF through nanostructures and hetero-interfaces in LSC thin films", eingeladener Vortrag auf der *3rd Functional Oxide Thin Films for Advanced Energy Conference (OTF)*, Rom/Italien, Juli 2017.
- R. Ruhl, L.-S. Unger, C. Niedrig, W. Menesklou, S. F. Wagner, E. Ivers-Tiffée, H. J. M. Bouwmeester, "Influence of Y-doping on long-term stability and oxygen transport of  $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ ", Vortrag auf der *21st International Conference on Solid State Ionics (SSI-21)*, Padua/Italien, Juni 2017.
- V. Wilde, L. Grünewald, M. Meffert, F. Sigloch, L.-S. Unger, H. Störmer, E. Ivers-Tiffée, D. Gerthsen, "Electron Microscopy Studies of the Effect of B-Site Doping on Microstructure and Phase Constitution of BSCF", Posterbeitrag auf der *21st International Conference on Solid State Ionics (SSI-21)*, Padua/Italien, Juni 2017.
- M. Meffert, L.-S. Unger, H. Störmer, S. F. Wagner, E. Ivers-Tiffée, D. Gerthsen, "Analytical TEM techniques to gain new insights into tailored materials for energy-related research", Vortrag auf der *21st International Conference on Solid State Ionics (SSI-21)*, Padua/Italien, Juni 2017.

- L.-S. Unger, V. Wilde, M. Meffert, L. Almar, S. F. Wagner, D. Gerthsen, E. Ivers-Tiffée, "Surface Activation of Y-doped and Undoped BSCF by Nanoscaled Layers", Posterbeitrag auf der *21st International Conference on Solid State Ionics (SSI-21)*, Padua/Italien, Juni 2017.
- L.-S. Unger, F. Sigloch, V. Wilde, S. Baumann, M. Meffert, C. Niedrig, W. Menesklou, H. Störmer, S. F. Wagner, D. Gerthsen, E. Ivers-Tiffée, "Electrochemical Performance, Oxygen Permeation, and Stability of BSCF:X (X = Y, Ti, or Nb)", Vortrag auf der *21st International Conference on Solid State Ionics (SSI-21)*, Padua/Italien, Juni 2017.
- D. Gerthsen, M. Meffert, H. Störmer, V. Wilde, L. Almar, F. Sigloch, L.-S. Unger, S. F. Wagner, E. Ivers-Tiffée, "The effect of dopants on the stabilization of the cubic BSCF phase in O<sub>2</sub>- and CO<sub>2</sub>-containing atmospheres", eingeladener Vortrag auf der *231st Meeting of The Electrochemical Society (ECS 231<sup>st</sup>)*, New Orleans LA/USA, Mai/Juni 2017.
- L.-S. Unger, S. Baumann, C. Niedrig, W. Menesklou, S. F. Wagner, E. Ivers-Tiffée, "Investigation of B-Site Substitution by Y, Ti, or Nb on the Performance of BSCF as Oxygen Separation Membrane", Vortrag auf der *8th International Conference on Electroceramics (ICE2017)*, Nagoya/Japan, Mai 2017.
- M. Meffert, L.-S. Unger, S. Baumann, C. Niedrig, H. Störmer, W. Menesklou, S. F. Wagner, W. A. Meulenberg, E. Ivers-Tiffée, D. Gerthsen, "Stabilization of the cubic perovskite BSCF phase by Y-doping", Vortrag auf der *16th European Microscopy Congress (emc 2016)*, Lyon/Frankreich, August/September 2016.
- L.-S. Unger, M. Meffert, V. Wilde, H. Störmer, W. Menesklou, S. F. Wagner, D. Gerthsen, E. Ivers-Tiffée, "Influence of a La<sub>0,6</sub>Sr<sub>0,4</sub>CoO<sub>3-δ</sub> Functional Layer on (Ba<sub>0,5</sub>Sr<sub>0,5</sub>)(Co<sub>0,8</sub>Fe<sub>0,2</sub>)O<sub>3-δ</sub> Oxygen Transport Membranes (OTMs)", Vortrag auf der *229th Meeting of The Electrochemical Society (ECS)*, San Diego CA/USA, Mai/Juni 2016.
- L.-S. Unger, M. Meffert, S. Baumann, C. Niedrig, H. Störmer, W. Menesklou, S. F. Wagner, W. A. Meulenberg, D. Gerthsen, E. Ivers-Tiffée, "Stabilizing the High-Performance Cubic Perovskite Ba<sub>0,5</sub>Sr<sub>0,5</sub>Co<sub>0,8</sub>Fe<sub>0,2</sub>O<sub>3-δ</sub> Lattice by Yttrium Doping", Posterbeitrag auf der *2016 E-MRS Spring*, Lille/Frankreich, Mai 2016.
- C. Niedrig, L.-S. Unger, W. Menesklou, S. F. Wagner, E. Ivers-Tiffée, "Oxygen exchange kinetics of select mixed-conducting perovskite oxides determined at 900 °C in an oxygen pump setup", Posterbeitrag auf der *2016 E-MRS Spring*, Lille/Frankreich, Mai 2016.
- C. Niedrig, L.-S. Unger, W. Menesklou, S. F. Wagner, E. Ivers-Tiffée, "Slow Conductivity Equilibration of the BSCF System at Intermediate Temperatures and in Reducing Atmospheres", Posterbeitrag auf der *2016 E-MRS Spring*, Lille/Frankreich, Mai 2016.

- L.-S. Unger, T. Kresse, J. N. Wagner, C. Niedrig, S. F. Wagner, W. Menesklou, E. Ivers-Tiffée, "Atom probe tomography (APT) Analysis of the Grain Boundary Region in  $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$  (BSCF) and  $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}(\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2})_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$  (BSCF10Y)", Vortrag auf der *2016 E-MRS Spring*, Lille/Frankreich, Mai 2016.
- L.-S. Unger, M. Meffert, S. Baumann, W. A. Meulenberg, W. Menesklou, S. F. Wagner, H. Störmer, D. Gerthsen, E. Ivers-Tiffée, "Stabilization of  $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$  (BSCF) by Yttrium (Y) Doping", Posterbeitrag auf der *Summer School on "Inorganic membranes for green chemical production and clean power generation"*, Valencia/Spanien, September 2015.
- L. Almar, A. Weber, L.-S. Unger, C. Niedrig, W. Menesklou, S. F. Wagner and E. Ivers-Tiffée, "Oxygen Transport Properties and detailed Electrochemical Analysis of  $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$  determined by Impedance Spectroscopy", Posterbeitrag auf der *Summer School on "Inorganic membranes for green chemical production and clean power generation"*, Valencia/Spanien, September 2015.
- L. Grünewald, M. Meffert, H. Störmer, L.-S. Unger, S. F. Wagner, E. Ivers-Tiffée, D. Gerthsen, "Electron microscopic characterization of Yttrium-doped BSCF ceramics", Posterbeitrag auf der *Microscopy Conference 2015*, Göttingen/Deutschland, September 2015.
- L.-S. Unger, M. Meffert, S. Baumann, H. Störmer, W. Menesklou, S. F. Wagner, W. A. Meulenberg, D. Gerthsen and E. Ivers-Tiffée, "Nanoscaled  $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{CoO}_{3-\delta}$  Functional Layer for Enhanced Surface Kinetics of  $(\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5})(\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2})\text{O}_{3-\delta}$  Oxygen Transport Membranes (OTMs)", Vortrag auf der *14th International Conference of the European Ceramic Society (ECerS 2015)*, Toledo/Spanien, Juni 2015.
- L.-S. Unger, M. Meffert, S. Baumann, H. Störmer, W. Menesklou, S. F. Wagner, W. A. Meulenberg, D. Gerthsen and E. Ivers-Tiffée, "Effect of Yttrium (Y) doping in  $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$  (BSCF)", Posterbeitrag auf der *14th International Conference of the European Ceramic Society (ECerS 2015)*, Toledo/Spanien, Juni 2015.
- L.-S. Unger, S. Baumann, C. Niedrig, W. Menesklou, S. F. Wagner, W. A. Meulenberg and E. Ivers-Tiffée, "Influence of Yttrium Doping on  $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ ", eingeladener Vortrag auf der *20th International Conference on Solid State Ionics (SSI-20)*, Keystone CO/USA, Juni 2015.
- L.-S. Unger, C. Niedrig, W. Menesklou, S. F. Wagner and E. Ivers-Tiffée, "Oxygen Transport in  $(\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5})(\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2})_{1-x}\text{Y}_x\text{O}_{3-\delta}$  ( $x = 0.01 \dots 0.1$ ) Determined by ECR Measurements", Posterbeitrag auf der *20th International Conference on Solid State Ionics (SSI-20)*, Keystone CO/USA, Juni 2015.

- M. Meffert, L.-S. Unger, H. Störmer, C. Niedrig, S. F. Wagner, E. Ivers-Tiffée, D. Gerthsen, "Study of Y-doped  $(\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5})(\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2})\text{O}_{3-\delta}$  by Analytical Transmission Electron Microscopy", Posterbeitrag auf der *20th International Conference on Solid State Ionics (SSI-20)*, Keystone CO/USA, Juni 2015.
- L.-S. Unger, T. Kresse, J. N. Wagner, S. F. Wagner, W. Menesklou, E. Ivers-Tiffée, "Atom probe tomography (APT) on  $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$  (BSCF) and  $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}(\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2})_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$  (BSCF10Y)", Posterbeitrag auf der *EST 2015 Congress and Exhibition on Energy Science and Technology*, Karlsruhe/Deutschland, Mai 2015.
- S. F. Wagner, C. Niedrig, A. Häffelin, L.-S. Unger, W. Menesklou, E. Ivers-Tiffée, "Electrochemical Characterization and Performance Modeling of Mixed-Conducting (MIEC) Materials for Oxygen-Transport Membranes", Posterbeitrag auf der *2015 German-American Frontiers of Engineering Symposium* (Alexander von Humboldt Foundation/National Academy of Engineering), Potsdam/Deutschland, April 2015.
- M. Meffert, P. Müller, H. Störmer, L.-S. Unger, C. Niedrig, S. F. Wagner, S. Saher, H. Bouwmeester, E. Ivers-Tiffée, D. Gerthsen, "Effect of yttrium (Y) and zirconium (Zr) doping on the thermodynamical stability of the cubic  $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$  phase", Vortrag auf der *Microscopy & Microanalysis 2014 conference*, Hartford CT/USA, August 2014.
- L.-S. Unger, C. Niedrig, W. Menesklou, S. F. Wagner, E. Ivers-Tiffée, "Stability of Selected Mixed Conducting Perovskite Oxides at Low Oxygen Partial Pressures", Posterbeitrag auf der *13th International Conference on Inorganic Membranes (ICIM 2014)*, Brisbane/Australien, Juli 2014.
- M. Meffert, P. Müller, H. Störmer, L.-S. Unger, C. Niedrig, S. F. Wagner, E. Ivers-Tiffée, D. Gerthsen, "Effect of Yttrium (Y) doping on the thermodynamical stability of the cubic  $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$  phase", Posterbeitrag auf der *13th International Conference on Inorganic Membranes (ICIM 2014)*, Brisbane/Australien, Juli 2014.
- L.-S. Unger, S. Baumann, W. Menesklou, S. F. Wagner, W. A. Meulenber, E. Ivers-Tiffée, "Oxygen-exchange kinetics, permeation and electrical properties of Y-doped BSCF", Vortrag auf der *13th International Conference on Inorganic Membranes (ICIM 2014)*, Brisbane/Australien, Juli 2014.
- M. Meffert, P. Müller, H. Störmer, L.-S. Unger, C. Niedrig, S. F. Wagner, E. Ivers-Tiffée, D. Gerthsen, "Electron microscopy study of yttrium doped  $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ ", Posterbeitrag auf der *3. Jahrestagung KIT-Zentrum Energie*, Karlsruhe/Deutschland, Juni 2014.

- L.-S. Unger, M. Meffert, H. Störmer, C. Niedrig, S. F. Wagner, W. Menesklou, D. Gerthsen, E. Ivers-Tiffée, "Surface activation of  $(\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5})(\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2})\text{O}_{3-\delta}$  by means of a  $(\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4})\text{CoO}_{3-\delta}$  functional layer", Vortrag auf der *Electroceramics XIV Conference*, Bucharest/Romania, Juni 2014.
- M. Meffert, P. Müller, H. Störmer, L.-S. Unger, C. Niedrig, S. F. Wagner, E. Ivers-Tiffée, D. Gerthsen, "Effect of yttrium doping on the cubic phase of  $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$  studied by electron microscopy", Vortrag auf der *Electroceramics XIV Conference*, Bucharest/Rumänien, Juni 2014.
- L.-S. Unger, C. Niedrig, W. Menesklou, S. F. Wagner, E. Ivers-Tiffée, " $p\text{O}_2$  Stability of Mixed Conducting Perovskites", Posterbeitrag auf der *Electroceramics XIV Conference*, Bucharest/Rumänien, Juni 2014.
- L.-S. Unger, M. Meffert, C. Niedrig, H. Störmer, W. Menesklou, S. F. Wagner, D. Gerthsen, E. Ivers-Tiffée, "Enhanced Oxygen Surface Reaction in  $(\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5})(\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2})\text{O}_{3-\delta}$  by Nanoscaled  $(\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4})\text{CoO}_{3-\delta}$  Functional Layer", Vortrag auf der *E-MRS Spring Meeting 2014*, Lille/Frankreich, Mai 2014.
- C. Niedrig, L. Wolff, L.-S. Unger, W. Menesklou, S. F. Wagner, E. Ivers-Tiffée, "High-Temperature Setup for Hall Measurements on Mixed Conductors", Posterbeitrag auf der *E-MRS Spring Meeting 2014*, Lille/Frankreich, Mai 2014.
- C. Niedrig, L. Willms, L.-S. Unger, W. Menesklou, S. F. Wagner, E. Ivers-Tiffée, "Evaluation of ECR Measurements on MIEC Oxides Performed in an 'Oxygen Pump' Setup", Posterbeitrag auf der *E-MRS Spring Meeting 2014*, Lille/Frankreich, Mai 2014.
- C. Niedrig, L.-S. Unger, S. F. Wagner, W. Menesklou, E. Ivers-Tiffée, "Characterization of Oxygen Stoichiometry Changes of Selected Mixed Conducting Perovskites", Posterbeitrag auf der *E-MRS Spring Meeting 2014*, Lille/Frankreich, Mai 2014.
- L.-S. Unger, C. Niedrig, S. F. Wagner, W. Menesklou, E. Ivers-Tiffée, "Sintering behavior and electrical characterization of  $(\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5})(\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2})_{1-y}\text{X}_y\text{O}_{3-\delta}$  ( $X = \text{Y}, \text{Zr}$ ,  $y = 0.01 \dots 0.1$ )", Posterbeitrag auf der *MRS Fall Meeting 2013*, Boston MA/USA, Dezember 2013.
- L.-S. Unger, C. Niedrig, S. F. Wagner, W. Menesklou, E. Ivers-Tiffée, "Electrical Characterization and Sintering Properties of  $(\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5})(\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2})_{0.97}\text{X}_{0.03}\text{O}_{3-\delta}$  ( $X = \text{Y}, \text{Zr}$ )", Posterbeitrag auf der *Summer School on "Inorganic membranes for green chemical production and clean power generation"*, Valencia/Spanien, September 2013.

### G.3 Betreute studentische Arbeiten

- Felix Kullmann, "Einfluss von Nb- und Ti-Dotierungen auf die CO<sub>2</sub>-Stabilität von porösen Elektroden aus Ba<sub>0,5</sub>Sr<sub>0,5</sub>Co<sub>0,8</sub>Fe<sub>0,2</sub>O<sub>3-δ</sub> (BSCF)", Bachelorarbeit, Institut für Angewandte Materialien-Werkstoffe der Elektrotechnik (IAM-WET), Karlsruher Institut für Technologie (KIT), Mai 2017, ausgezeichnet mit dem ITK Student Award 2018 / ITK Engineering GmbH, Rülzheim/Deutschland.
- Fabian Sigloch, "Röntgendiffraktometrische in-situ-Analysen an kationisch substituierten HT-MIEC auf Basis von BSCF5582", Bachelorarbeit, Institut für Angewandte Materialien-Werkstoffe der Elektrotechnik (IAM-WET), Karlsruher Institut für Technologie (KIT), November 2016.
- Joél Schukraft, "Einfluss von B-Platz-Dotierungen auf die Eigenschaften von MIEC-Materialien", Bachelorarbeit, Institut für Angewandte Materialien-Werkstoffe der Elektrotechnik (IAM-WET), Karlsruher Institut für Technologie (KIT), August 2016.
- Paul Schindler, "Bestimmung der kinetischen Parameter von MIEC-Sauerstoffmembranen", Bachelorarbeit, Institut für Angewandte Materialien-Werkstoffe der Elektrotechnik (IAM-WET), Karlsruher Institut für Technologie (KIT), April 2016.
- Johannes Westermann, "In situ-Hochtemperatur XRD-Analyse von oberflächenaktivierten Sauerstoffseparationsmembranen", Bachelorarbeit, Institut für Werkstoffe der Elektrotechnik (IWE), Karlsruher Institut für Technologie (KIT), September 2014.
- Dennis Otte, "Analyse der Signalbildung elektrochemischer Pumpzellen zur Untersuchung von Hochtemperatur-Werkstoffen", Diplomarbeit, Institut für Werkstoffe der Elektrotechnik (IWE), Karlsruher Institut für Technologie (KIT), Juli 2014.



# Verzeichnisse

## Literatur

- [1] W. Deibert, M. E. Ivanova, S. Baumann, O. Guillon und W. A. Meulenber, "Ion-conducting ceramic membrane reactors for high-temperature applications", *Journal of Membrane Science* **543**, pp. 79-97 (2017).
- [2] M. H. Thiemens und D. Meagher, "Cryogenic Separation of Nitrogen and Oxygen in Air for Determination of Isotopic Ratios by Mass Spectrometry", *Analytical Chemistry* **56**, pp. 201-203 (1984).
- [3] A. Hnydiuk-Stefan und J. Skladzién, "Analysis of supercritical coal fired oxy combustion power plant with cryogenic oxygen unit and turbo-compressor", *Energy* **128**, pp. 271-283 (2017).
- [4] A. Ebrahimi und M. Ziabasharhagh, "Optimal design and interation of a cryogenic Air Separation Unit (ASU) with Liquefied Natural Gas (LNG) as heat sink, thermodynamic and economic analyses", *Energy* **126**, pp. 868-885 (2017).
- [5] M. Czaperek, P. Zapp, H. J. M. Bouwmeester, M. Modigell, K. Ebert, I. Voigt, W. A. Meulenber, L. Singheiser und D. Stöver, "Gas separation membranes for zero-emission fossil power plants: MEM-BRAIN", *Journal of Membrane Science* **359**, pp. 149-159 (2010).
- [6] H. Stadler, F. Beggel, M. Habermehl, B. Persigehl, R. Kneer, M. Modigell und P. Jeschke, "Oxyfuel coal combustion by efficient integration of oxygen transport membranes", *International Journal of Greenhouse Gas Control* **5**, pp. 7-15 (2011).
- [7] S. Baumann, J. M. Serra, M. P. Lobera, S. Escolástico, F. Schulze-Küppers und W. A. Meulenber, "Ultrahigh oxygen permeation flux through supported  $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$  membranes", *Journal of Membrane Science* **377**, pp. 198-205 (2011).

- [8] C. Niedrig, W. Meneskluou, S. F. Wagner und E. Ivers-Tiffée, "High-Temperature  $pO_2$  Stability of Metal Oxides Determined by Amperometric Oxygen Titration", *Journal of The Electrochemical Society* **160**, p. F135-F140 (2013).
- [9] M. Czaperek, P. Zapp, H. J. M. Bouwmeester, M. Modigell, K.-V. Peinemann, I. Voigt, W. A. Meulenber, L. Singheiser und D. Stöver, "MEM-BRAIN gas separation membranes for zero-emission fossil power plants", *Energy Procedia* **1**, pp. 303-310 (2009).
- [10] M. Betz, F. Schulze-Küppers, S. Baumann, W. A. Meulenber und D. Stöver, "Supported oxygen transport membranes for oxyfuel power plants", *Advances in Science and Technology* **72**, pp. 93-98 (2010).
- [11] A. Häffelin, C. Niedrig, S. F. Wagner, S. Baumann, W. A. Meulenber und E. Ivers-Tiffée, "Three-Dimensional Performance Model for Oxygen Transport Membranes", *Journal of The Electrochemical Society* **161**, p. F1409-F1415 (2014).
- [12] F. Beggel, S. Engels, M. Modigell und N. Nauels, "OXYCOAL-AC: Integration of High Temperature Membranes for Air Separation into Oxyfuel Power Plants", Cottbus/Germany: 2009.
- [13] J. Sunarso, S. S. Hashim, N. Zhu und W. Zhou, "Perovskite oxides applications in high temperature oxygen separation, solid oxide fuel cell und membrane reactor: A review", *Progress in Energy and Combustion Science* **61**, pp. 57-77 (2017).
- [14] M. Arnold, H. Wang und A. Feldhoff, "Influence of  $CO_2$  on the oxygen permeation performance and the microstructure of perovskite-type  $(Ba_{0.5}Sr_{0.5})(Co_{0.8}Fe_{0.2})O_{3-\delta}$  membranes", *Journal of Membrane Science* **293**, pp. 44-52 (2007).
- [15] S. Švarcová, K. Wiik, J. Tolchard, H. J. M. Bouwmeester und T. Grande, "Structural instability of cubic perovskite  $Ba_xSr_{1-x}Co_{1-y}Fe_yO_{3-\delta}$ ", *Solid State Ionics* **178**, pp. 1787-1791 (2008).
- [16] K. Efimov, Q. Xu und A. Feldhoff, "Transmission Electron Microscopy Study of  $Ba_{0.5}Sr_{0.5}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-\delta}$  Perovskite Decomposition at Intermediate Temperatures", *Chemistry of Materials* **22**, pp. 5866-5875 (2010).
- [17] P. Müller, H. Störmer, M. Meffert, L. Dieterle, C. Niedrig, S. F. Wagner, E. Ivers-Tiffée und D. Gerthsen, "Secondary Phase Formation in  $Ba_{0.5}Sr_{0.5}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-\delta}$  Studied by Electron Microscopy", *Chemistry of Materials* **25**, pp. 564-573 (2012).
- [18] P. Müller, *Electron Microscopical Investigations of Doped and Undoped  $Ba_{0.5}Sr_{0.5}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-\delta}$  for Oxygen Separation Membranes*, Dissertation Karlsruher Institut für Technologie (KIT) (2013).
- [19] P. Müller, H. Störmer, L. Dieterle, C. Niedrig, E. Ivers-Tiffée und D. Gerthsen, "Decomposition pathway of cubic  $Ba_{0.5}Sr_{0.5}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-\delta}$  between 700 °C and 1000 °C analyzed by electron microscopic techniques", *Solid State Ionics* **206**, pp. 57-66 (2012).

- [20] C. Niedrig, *Electrochemical Performance and Stability of  $Ba_{0.5}Sr_{0.5}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-\delta}$  for Oxygen Transport Membranes*, Karlsruhe: KIT Scientific Publishing (2015).
- [21] C. Niedrig, P. Braun, W. Menesklou, S. F. Wagner und E. Ivers-Tiffée, "Investigation of MIEC Materials using an Amperometric Oxygen Titration Method", *ECS Transactions* **45**, pp. 75-85 (2012).
- [22] C. Niedrig, S. Taufall, M. Burriel, W. Menesklou, S. F. Wagner, S. Baumann und E. Ivers-Tiffée, "Thermal stability of the cubic phase in  $Ba_{0.5}Sr_{0.5}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-\delta}$  (BSCF)", *Solid State Ionics* **197**, pp. 25-31 (2011).
- [23] L. Dieterle, *Electron microscopy study of pure and Sr-substituted  $LaCoO_3$* , Karlsruhe: KIT Scientific Publishing (2012).
- [24] J. Hayd, *Nanoskalige Kathoden für den Einsatz in Festelektrolyt-Brennstoffzellen bei abgesenkten Betriebstemperaturen*, Karlsruhe: KIT Scientific Publishing (2012).
- [25] L. Dieterle, P. Bockstaller, D. Gerthsen, J. Hayd, E. Ivers-Tiffée und U. Guntow, "Microstructure of Nanoscaled  $La_{0.6}Sr_{0.4}CoO_{3-\delta}$  Cathodes for Intermediate-Temperature Solid Oxide Fuel Cells", *Advanced Energy Materials* **1**, pp. 249-258 (2011).
- [26] J. Hayd, L. Dieterle, U. Guntow, D. Gerthsen und E. Ivers-Tiffée, "Nanoscaled  $La_{0.6}Sr_{0.4}CoO_{3-\delta}$  as intermediate temperature SOFC cathode: Microstructure and electrochemical performance", *Journal of Power Sources* **196**, pp. 7263-7270 (2011).
- [27] J. Hayd, H. Yokokawa und E. Ivers-Tiffée, "Hetero-Interfaces at Nanoscaled  $(La,Sr)CoO_{3-\delta}$  Thin-Film Cathodes Enhancing Oxygen Surface-Exchange Properties", *Journal of The Electrochemical Society* **160**, p. F351-F359 (2013).
- [28] H. J. M. Bouwmeester und A. J. Burggraaf, "Dense Ceramic Membranes for Oxygen Separation", in P. J. Gellings und H. J. M. Bouwmeester (Eds.), *The CRC Handbook of Solid State Electrochemistry*, Boca Raton, FL: CRC Press, pp. 481-553 (1997).
- [29] E. Girdauskaite, H. Ullmann, V. V. Vashook, U. Guth, G. B. Caraman, E. Bucher und W. Sitte, "Oxygen transport properties of  $Ba_{0.5}Sr_{0.5}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-x}$  and  $Ca_{0.5}Sr_{0.5}Mn_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-x}$  obtained from permeation and conductivity relaxation experiments", *Solid State Ionics* **179**, pp. 385-392 (2008).
- [30] E. Bucher, A. Egger, P. Ried, W. Sitte und P. Holtappels, "Oxygen nonstoichiometry and exchange kinetics of  $Ba_{0.5}Sr_{0.5}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-\delta}$ ", *Solid State Ionics* **179**, pp. 1032-1035 (2008).
- [31] S. McIntosh, J. F. Vente, W. G. Haije, D. H. A. Blank und H. J. M. Bouwmeester, "Oxygen stoichiometry and chemical expansion of  $Ba_{0.5}Sr_{0.5}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-\delta}$  measured by in situ neutron diffraction", *Chemistry of Materials* **18**, pp. 2187-2193 (2006).
- [32] A. Häffelin, C. Niedrig, S. F. Wagner, S. Baumann, W. A. Meulenber und E. Ivers-Tiffée, "Three-Dimensional Performance Model for Oxygen Transport Membranes", *Journal of The Electrochemical Society* **161**, p. F1409-F1415 (2014).

- [33] J. Sunarso, S. Baumann, J. M. Serra, W. A. Meulenber, Y. S. Lin und J. C. Diniz da Costa, "Mixed ionic-electronic conducting (MIEC) ceramic-based membranes for oxygen separation", *Journal of Membrane Science* **320**, pp. 13-41 (2008).
- [34] S. Liu und G. R. Gavalas, "Oxygen selective ceramic hollow fiber membranes", *Journal of Membrane Science* **246**, pp. 103-108 (2005).
- [35] T. Ishihara, T. Yamada, H. Arikawa, H. Nishiguchi und Y. Takita, "Mixed electronic-oxide ionic conductivity and oxygen permeating property of Fe-, Co- or Ni-doped LaGaO<sub>3</sub> perovskite oxide", *Solid State Ionics* **135**, pp. 631-636 (2000).
- [36] J. Kim und Y. S. Lin, "Synthesis and oxygen permeation properties of ceramic-metal dual-phase membranes", *Journal of Membrane Science* **167**, pp. 123-133 (2000).
- [37] C. S. Chen, H. Kruidhof, H. J. M. Bouwmeester, H. Verweij und A. J. Burggraaf, "Oxygen permeation through oxygen ion oxide-noble metal dual phase composites", *Solid State Ionics* **86-8**, pp. 569-572 (1996).
- [38] D. P. Fagg, I. P. Marozau, A. L. Shaula, V. V. Kharton und J. R. Frade, "Oxygen permeability, thermal expansion and mixed conductivity of Gd<sub>x</sub>Ce<sub>0.8-x</sub>Pr<sub>0.2</sub>O<sub>2-δ</sub>, x=0, 0.15, 0.2", *Journal of Solid State Chemistry* **179**, pp. 3347-3356 (2006).
- [39] J. Han, Y. Zeng und Y. S. Lin, "Oxygen permeation through fluorite-type bismuth-yttrium-copper oxide membranes", *Journal of Membrane Science* **132**, pp. 235-243 (1997).
- [40] B. Wang, M. C. Zhan, D. C. Zhu, W. Liu und C. S. Chen, "Oxygen permeation and stability of Zr<sub>0.8</sub>Y<sub>0.2</sub>O<sub>0.9</sub>-La<sub>0.8</sub>Sr<sub>0.2</sub>CrO<sub>3-δ</sub> dual-phase composite", *Journal of Solid State Electrochemistry* **10**, pp. 625-628 (2006).
- [41] Y. Teraoka, H. M. Zhang, K. Okamoto und N. Yamazoe, "Mixed ionic-electronic conductivity of La<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>Co<sub>1-y</sub>Fe<sub>y</sub>O<sub>3-δ</sub> perovskite-type oxides", *Materials Research Bulletin* **23**, pp. 51-58 (1988).
- [42] H. Yokokawa, N. Sakai, T. Kawada und M. Dokiya, "Thermodynamic Stabilities of Perovskite Oxides for Electrodes and Other Electrochemical Materials", *Solid State Ionics* **52**, pp. 43-56 (1992).
- [43] V. V. Kharton, A. V. Kovalevsky, V. N. Tikhonovich, E. N. Naumovich und A. P. Viskup, "Mixed electronic and ionic conductivity of LaCo(M)O<sub>3</sub> (M = Ga, Cr, Fe or Ni). II. Oxygen permeation through Cr- and Ni-substituted LaCoO<sub>3</sub>", *Solid State Ionics* **110**, pp. 53-60 (1998).
- [44] Y. Teraoka, H. M. Zhang, S. Furukawa und N. Yamazoe, "Oxygen Permeation Through Perovskite-Type Oxides", *Chemistry Letters*, pp. 1743-1746 (1985).
- [45] A. A. Yaremchenko, D. D. Khalyavin und M. V. Patrakeev, "Uncertainty of oxygen content in highly nonstoichiometric oxides from neutron diffraction data: example of perovskite-type Ba<sub>0.5</sub>Sr<sub>0.5</sub>Co<sub>0.8</sub>Fe<sub>0.2</sub>O<sub>3-δ</sub>", *Journal of Materials Chemistry A* **5**, pp. 3456-3463 (2017).

- [46] O. Yamamoto, "Low temperature electrolytes and catalysts", in W. Vielstich, A. Lamm, und H. A. Gasteiger (Eds.), *Handbook of Fuel Cells - Vol. 4*, Chichester, England: John Wiley & Sons Ltd., pp. 1002-1014 (2003).
- [47] A. Weber und E. Ivers-Tiffée, "Materials and concepts for solid oxide fuel cells (SOFCs) in stationary and mobile applications", *Journal of Power Sources* **127**, pp. 273-283 (2004).
- [48] E. Ivers-Tiffée, A. Weber und H. Schichlein, "O<sub>2</sub>-reduction at high temperatures: SOFC", *Handbook of Fuel Cells* **2**, pp. 587-600 (2003).
- [49] W. Menesklou, H.-J. Schreiner, K. H. Härdtl und E. Ivers-Tiffée, "High temperature oxygen sensors based on doped SrTiO<sub>3</sub>", *Sensors and Actuators B-Chemical* **59**, pp. 184-189 (1999).
- [50] A. Rothschild, W. Menesklou, H. L. Tuller und E. Ivers-Tiffée, "Electronic structure, defect chemistry, and transport properties of SrTi<sub>1-x</sub>Fe<sub>x</sub>O<sub>3-y</sub> solid solutions", *Chemistry of Materials* **18**, pp. 3651-3659 (2006).
- [51] J. Ovenstone, J. I. Jung, J. S. White, D. D. Edwards und S. T. Misture, "Phase stability of BSCF in low oxygen partial pressures", *Journal of Solid State Chemistry* **181**, pp. 576-586 (2008).
- [52] A. Yan, V. Maragou, A. Arico, M. Cheng und P. Tsiakaras, "Investigation of a Ba<sub>0.5</sub>Sr<sub>0.5</sub>Co<sub>0.8</sub>Fe<sub>0.2</sub>O<sub>3-δ</sub> based cathode SOFC II. The effect of CO<sub>2</sub> on the chemical stability", *Applied Catalysis B: Environmental* **76**, pp. 320-327 (2007).
- [53] E. Ivers-Tiffée und W. von Münch, *Werkstoffe der Elektrotechnik*, 10 ed., Wiesbaden, Germany: B.G. Teubner Verlag (2007).
- [54] S. Somiya, F. Aldinger, N. Claussen, R. Spriggs, K. Uchino, K. Koumoto, und M. Kaneo, *Handbook of Advanced Ceramics*, Waltham/Massachusetts: Elsevier Academic Press (2013).
- [55] V. M. Goldschmidt, "Die Gesetze der Krystallochemie", *Die Naturwissenschaften* **14**, pp. 477-485 (1926).
- [56] F. S. Galasso, *Structure, Properties and Preparation of Perovskite-Type Compounds*, Oxford: Pergamon Press (1969).
- [57] W. Kleber, *Einführung in die Kristallographie*, 18. Auflage ed., Berlin: Verlag Technik (1998).
- [58] V. M. Goldschmidt, "Geochemische Verteilungsgesetze der Elemente", in *Skrifter der Norske Videnskaps-Akademi*, Oslo, I.Mat.-Naturv Kl. (1926).
- [59] D. M. Smyth, "Defects and Structural Changes in Perovskite Systems: From Insulators to Superconductors", *Crystallization Lattice Defects and Amorphous Materials* **18**, pp. 355-375 (1989).

- [60] P. Müller, *Electron Microscopical Investigations of Doped and Undoped Ba<sub>0.5</sub>Sr<sub>0.5</sub>Co<sub>0.8</sub>Fe<sub>0.2</sub>O<sub>3-d</sub> for Oxygen Separation Membranes*, Karlsruhe: KIT Scientific Publishing (2013).
- [61] J. Maier, *Festkörper - Fehler und Funktion*, Stuttgart Leipzig: B.G. Teubner (2000).
- [62] F. A. Kröger und H. J. Vink, "Relations Between the Concentrations of Imperfections in Crystalline Solids", *Solid State Physics-Advances in Research and Applications* **3**, pp. 307-435 (1956).
- [63] S. F. Wagner, *Untersuchungen zur Kinetik des Sauerstoffaustauschs an modifizierten Perowskitgrenzflächen*, Karlsruhe: KIT Scientific Publishing (2009).
- [64] F. A. Kröger, *The Chemistry of Imperfect Crystals*, Amsterdam: North-Holland Publishing Company (1964).
- [65] Y. Teraoka, T. Nobunaga und Y. Noboru, "Effect of Cation Substitution on the Oxygen Semipermeability of Perovskite-type Oxides", *Chemistry Letters* **3**, pp. 503-506 (1988).
- [66] Z. P. Shao, W. S. Yang, Y. Cong, H. Dong, J. H. Tong und G. X. Xiong, "Investigation of the permeation behavior and stability of a Ba<sub>0.5</sub>Sr<sub>0.5</sub>Co<sub>0.8</sub>Fe<sub>0.2</sub>O<sub>3-δ</sub> oxygen membrane", *Journal of Membrane Science* **172**, pp. 177-188 (2000).
- [67] Z. P. Shao, G. X. Xiong, J. H. Tong, H. Dong und W. S. Yang, "Ba effect in doped Sr(Co<sub>0.8</sub>Fe<sub>0.2</sub>)O<sub>3-δ</sub> on the phase structure and oxygen permeation properties of the dense ceramic membranes", *Separation and Purification Technology* **25**, pp. 419-429 (2001).
- [68] H. Wang, Y. Cong und W. Yang, "Oxygen permeation study in a tubular Ba<sub>0.5</sub>Sr<sub>0.5</sub>Co<sub>0.8</sub>Fe<sub>0.2</sub>O<sub>3-δ</sub> oxygen permeable membrane", *Journal of Membrane Science* **210**, pp. 259-271 (2002).
- [69] J. Tong, W. Yang, R. Cai, B. Zhu, G. Xiong und L. Lin, "Investigation on the structure stability and oxygen permeability of titanium-doped perovskite-type oxides of BaTi<sub>0.2</sub>Co<sub>x</sub>Fe<sub>0.8-x</sub>O<sub>3-δ</sub> (x = 0.2-0.6)", *Separation and Purification Technology* **32**, pp. 289-299 (2003).
- [70] H. Wang, C. Tablet, A. Feldhoff und J. Caro, "A Cobalt-Free Oxygen-Permeable Membrane Based on the Perovskite-Type Oxide Ba<sub>0.5</sub>Sr<sub>0.5</sub>Zn<sub>0.2</sub>Fe<sub>0.8</sub>O<sub>3-δ</sub>", *Advanced Materials* **17**, pp. 1785-1788 (2005).
- [71] D. Schlehüser, E. Wessel, L. Singheiser und T. Markus, "Long-term operation of a La<sub>0.58</sub>Sr<sub>0.4</sub>Co<sub>0.2</sub>Fe<sub>0.8</sub>O<sub>3-δ</sub>-membrane for oxygen separation", *Journal of Membrane Science* **351**, pp. 16-20 (2010).
- [72] V. V. Kharton, E. N. Naumovich und A. V. Nikolaev, "Materials of high-temperature electrochemical oxygen membranes", *Journal of Membrane Science* **111**, pp. 149-157 (1996).
- [73] L. Qiu, T. H. Lee, L.-M. Liu, Y. L. Yang und A. J. Jacobson, "Oxygen permeation studies of SrCo<sub>0.8</sub>Fe<sub>0.2</sub>O<sub>3-δ</sub>", *Solid State Ionics* **76**, pp. 321-329 (1995).

- [74] H. Kruidhof, H. J. M. Bouwmeester, R. H. E. Vondorn und A. J. Burggraaf, "Influence of Order-Disorder Transitions on Oxygen Permeability Through Selected Nonstoichiometric Perovskite-Type Oxides", *Solid State Ionics* **63-65**, pp. 816-822 (1993).
- [75] S. McIntosh, J. F. Vente, W. G. Haije, D. H. A. Blank und H. J. M. Bouwmeester, "Structure and oxygen stoichiometry of  $\text{SrCo}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$  and  $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ ", *Solid State Ionics* **177**, pp. 1737-1742 (2006).
- [76] S. F. Wagner, S. Taufall, C. Niedrig, H. Götz, W. Menesklou, S. Baumann und E. Ivers-Tiffée, " $p\text{O}_2$  stability of  $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ ", in N.N. (Ed.), *Materials Research Society Symposium Proceedings* **1309**, pp. 57-64 (2011).
- [77] D. N. Mueller, R. A. De Souza, H.-I. Yoo und M. Martin, "Phase Stability and Oxygen Nonstoichiometry of Highly Oxygen-Deficient Perovskite-Type Oxides: A Case Study of  $(\text{Ba,Sr})(\text{Co,Fe})\text{O}_{3-\delta}$ ", *Chemistry of Materials* **24**, pp. 269-274 (2012).
- [78] F. Wang, T. Nakamura, K. Yashiro, J. Mizusaki und K. Amezawa, "The crystal structure, oxygen nonstoichiometry and chemical stability of  $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$  (BSCF)", *Physical Chemistry Chemical Physics* **16**, pp. 7307-7314 (2014).
- [79] C. Niedrig, S. F. Wagner, W. Menesklou und E. Ivers-Tiffée, "Characterization of oxygen-dependent stability of selected mixed-conducting perovskite oxides", *Solid State Ionics* **273**, pp. 41-45 (2015).
- [80] A. Yan, M. Cheng, Y. L. Dong, W. S. Yang, V. Maragou, S. Q. Song und P. Tsiakaras, "Investigation of a  $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$  based cathode IT-SOFC I. The effect of  $\text{CO}_2$  on the cell performance", *Applied Catalysis B-Environmental* **66**, pp. 64-71 (2006).
- [81] E. Bucher, A. Egger, G. B. Caraman und W. Sitte, "Stability of the SOFC cathode material  $(\text{Ba,Sr})(\text{Co,Fe})\text{O}_{3-\delta}$  in  $\text{CO}_2$ -containing atmospheres", *Journal of The Electrochemical Society* **155**, p. B1218-B1224 (2008).
- [82] A. Waindich, A. Möbius und M. Müller, "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**, pp. 182-187 (2009).
- [83] F. Beggel, N. Nauels und M. Modigell, " $\text{CO}_2$  Separation via the Oxyfuel Process with  $\text{O}_2$ -Transport Membranes in Coal Power Plants", in D. Stolten und V. Scherer (Eds.), *Process Engineering for CSS Power Plants*, Weinheim: Wiley-VCH, pp. 405-430 (2011).
- [84] S. Engels, F. Beggel, M. Modigell und H. Stadler, "Simulation of a membrane unit for oxyfuel power plants under consideration of realistic BSCF membrane properties", *Journal of Membrane Science* **359**, pp. 93-101 (2010).
- [85] D. N. Müller, R. A. De Souza, T. E. Weirich, D. Roehrens, J. Mayer und M. Martin, "A kinetic study of the decomposition of the cubic perovskite-type oxide  $\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$  (BSCF) ( $x=0.1$  and  $0.5$ )", *Physical Chemistry Chemical Physics* **12**, pp. 10320-10328 (2010).

- [86] P. Müller, M. Meffert, H. Störmer und D. Gerthsen, "Fast Mapping of the Cobalt-Valence State in  $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-d}$  by Electron Energy Loss Spectroscopy", *Microscopy and Microanalysis* **19**, pp. 1595-1605 (2013).
- [87] S. Baumann, F. Schulze-Küppers, S. Roitsch, M. Betz, M. Zwick, E. M. Pfaff, W. A. Meulenberg, J. Mayer und D. Stöver, "Influence of sintering conditions on microstructure and oxygen permeation of  $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$  (BSCF) oxygen transport membranes", *Journal of Membrane Science* **359**, pp. 102-109 (2010).
- [88] C. Buysse, A. Kovalevsky, F. Snijkers, A. Buekenhoudt, S. Mullens, J. Luyten, J. Kretzschmar und S. Lenaerts, "Development, performance and stability of sulfur-free, macrovoid-free BSCF capillaries for high temperature oxygen separation from air", *Journal of Membrane Science* **372**, pp. 239-248 (2011).
- [89] M. Meffert, L.-S. Unger, L. Grünwald, H. Störmer, S. F. Wagner, E. Ivers-Tiffée und D. Gerthsen, "The impact of grain size and A/B-cation ratio on secondary phase formation in  $(\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5})(\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2})\text{O}_{3-\delta}$ ", *Journal of Materials Science* **52**, pp. 2705-2719 (2016).
- [90] P. Müller, H. Störmer, M. Meffert, L. Dieterle, C. Niedrig, S. F. Wagner, E. Ivers-Tiffée und D. Gerthsen, "Secondary phase formation in  $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-d}$  studied by electron microscopy", *Chemistry of Materials* **25**, pp. 564-573 (2013).
- [91] J. Sun, M. Yang, G. Li, T. Yang, F. Liao, Y. Wang, M. Xiong und J. Lin, "New Barium Cobaltite Series  $\text{Ba}_{n+1}\text{Co}_n\text{O}_{3n+3}(\text{Co}_8\text{O}_8)$ : Intergrowth Structure Containing Perovskite and  $\text{CdI}_2$ -Type Layers", *Inorganic Chemistry* **45**, pp. 9151-9153 (2006).
- [92] M. Chen, B. Hallstedt und L. J. Gauckler, "Thermodynamic Assessment of the Co-O System", *Journal of Phase Equilibria* **24**, pp. 212-227 (2003).
- [93] D. N. Mueller, R. A. de Souza, T. E. Weirich, D. Roehrens, J. Mayer und M. Martin, "A kinetic study of the decomposition of the cubic perovskite-type oxide  $\text{Ba}_x\text{Sr}_{x-1}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$  (BSCF) ( $x = 0.1$  and  $0.5$ )", *Physical Chemistry Chemical Physics* **12**, pp. 10320-10328 (2010).
- [94] M. Arnold, T. M. Gesing, J. Martynczuk und A. Feldhoff, "Correlation of the formation and the decomposition process of the BSCF perovskite at intermediate temperatures", *Chemistry of Materials* **20**, pp. 5851-5858 (2008).
- [95] L.-S. Unger, R. Ruhl, M. Meffert, C. Niedrig, W. Menesklou, S. F. Wagner, H. J. M. Bouwmeester, D. Gerthsen und E. Ivers-Tiffée, "Yttrium Doping of  $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$  Part II: Influence on Oxygen Transport and Phase Stability", *Journal of the European Ceramic Society* **38**, p. 2388- 2395 (2017).
- [96] M. M. Kuklja, E. A. Kotomin, R. Merkle, Y. A. Mastrikov und J. Maier, "Combined theoretical and experimental analysis of processes determining cathode performance in solid oxide fuel cells", *Physical Chemistry Chemical Physics* **15**, pp. 5443-5471 (2013).
- [97] J. Martynczuk, F. Liang, M. Arnold, V. Sepelák und A. Feldhoff, "Aluminum-Doped Perovskites As High-Performance Oxygen Permeation Materials", *Chemistry of Materials* **21**, pp. 1586-1594 (2009).

- [98] A. Feldhoff, J. Martynczuk und H. Wang, "Advanced  $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Zn}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$  perovskite-type ceramics as oxygen selective membranes: Evaluation of the synthetic process", *Progress in Solid State Chemistry* **35**, pp. 339-353 (2007).
- [99] J. Martynczuk, K. Efimov, L. Robben und A. Feldhoff, "Performance of zinc-doped perovskite-type membranes at intermediate temperatures for long-term oxygen permeation and under a carbon dioxide atmosphere", *Journal of Membrane Science* **344**, pp. 62-70 (2009).
- [100] K. Efimov, T. Halfer, A. Kuhn, P. Heithans, J. Caro und A. Feldhoff, "Novel Cobalt-Free Oxygen-Permeable Perovskite-Type Membrane", *Chemistry of Materials* **22**, pp. 1540-1544 (2010).
- [101] X. Zhang, J. Motuzas, S. Liu und J. C. Diniz da Costa, "Zinc-doped BSCF perovskite membranes for oxygen separation", *Separation and Purification Technology* **189**, pp. 399-404 (2017).
- [102] P. Haworth, S. Smart, J. Glasscock und J. C. Diniz da Costa, "Yttrium doped BSCF membranes for oxygen separation", *Separation and Purification Technology* **81**, pp. 88-93 (2011).
- [103] P. Haworth, S. Smart, J. Glasscock und J. C. Diniz da Costa, "High performance yttrium-doped BSCF hollow fibre membranes", *Separation and Purification Technology* **94**, pp. 16-22 (2012).
- [104] P. F. Haworth, S. Smart, J. M. Serra und D. da Costa, "Combined investigation of bulk diffusion and surface exchange parameters of silver catalyst coated yttrium-doped BSCF membranes", *Physical Chemistry Chemical Physics* **14**, pp. 9104-9111 (2012).
- [105] M. Meffert, H. Störmer und D. Gerthsen, "Capabilities of Analytical Transmission Electron Microscopy for the Analysis of Structural, Chemical and Electronic Properties Exemplified by the Study of Y-Doped  $(\text{Ba,Sr})(\text{Co,Fe})\text{O}_{3-\delta}$ ", *ECS Transactions* **66**, pp. 143-146 (2015).
- [106] M. Meffert, H. Störmer und D. Gerthsen, "Dopant-Site Determination in Y- and Sc-Doped  $(\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5})(\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2})\text{O}_{3-\delta}$  by Atom Location by Channeling Enhanced Microanalysis and the Role of Dopant Site on Secondary Phase Formation", *Microscopy and Microanalysis* **22**, pp. 113-121 (2016).
- [107] S. Yakovlev, C.-Y. Yoo, S. Fang und H. J. M. Bouwmeester, "Phase transformation and oxygen equilibration kinetics of pure and Zr-doped  $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$  perovskite oxide probed by electrical conductivity relaxation", *Applied Physics Letters* **96**, pp. 254101-1-254101-3 (2010).
- [108] O. Ravkina, T. Klande und A. Feldhoff, "Investigation of Zr-doped BSCF perovskite membrane for oxygen separation in the intermediate temperature range", *Journal of Solid State Chemistry* **201**, pp. 101-106 (2013).
- [109] X. Meng, N. Yang, B. Meng, X. Tan, Z.-F. Ma und S. Liu, "Zirconium stabilized  $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}(\text{Co}_{0.8-x}\text{Zr}_x)\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$  perovskite hollow fibre membranes for oxygen separation", *Ceramics International* **37**, pp. 2701-2709 (2011).

- [110] M. Meffert, P. Müller, H. Störmer, L.-S. Unger, C. Niedrig, S. F. Wagner, S. Saher, H. Bouwmeester, E. Ivers-Tiffée und D. Gerthsen, "Effect of Yttrium (Y) and Zirconium (Zr) Doping on the Thermodynamical Stability of the Cubic  $Ba_{0.5}Sr_{0.5}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-\delta}$  Phase", *Microscopy and Microanalysis* **20** (Suppl. 3), pp. 466-467 (2014).
- [111] S. Saher, M. Meffert, H. Störmer, D. Gerthsen und H. J. M. Bouwmeester, "Grain-size dependence of the deterioration of oxygen transport for pure and 3 mol% Zr-doped  $Ba_{0.5}Sr_{0.5}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-\delta}$  induced by thermal annealing", *Journal of Materials Chemistry A* **5**, pp. 4982-4990 (2017).
- [112] S. M. Fang, C.-Y. Yoo und H. J. M. Bouwmeester, "Performance and stability of niobium-substituted  $Ba_{0.5}Sr_{0.5}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-\delta}$  membranes", *Solid State Ionics* **195**, pp. 1-6 (2011).
- [113] F. Wang, T. Nakamura, K. Yashiro, J. Mizusaki und K. Amezawa, "Effect of Nb doping on the chemical stability of BSCF-based solid solutions", *Solid State Ionics* **262**, pp. 719-723 (2014).
- [114] F. Wang, K. Igarashi, T. Nakamura, K. Yashiro, J. Mizusaki und K. Amezawa, "Tailoring the chemical stability of cobalt-rich perovskite mixed conductor", *Solid State Ionics* **288**, pp. 2-5 (2016).
- [115] M. P. Popov, I. A. Starkov, S. F. Bychkov und A. P. Nemudry, "Improvement of  $Ba_{0.5}Sr_{0.5}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-\delta}$  functional properties by partial substitution of cobalt with tungsten", *Journal of Membrane Science* **469**, pp. 88-94 (2014).
- [116] J. F. Shin, W. Xu, M. Zanella, K. Dawson, S. N. Savvin, J. B. Claridge und M. J. Rosseinsky, "Self-assembled dynamic perovskite composite cathodes for intermediate temperature solid oxide fuel cells", *Nature Energy* **2**, p. 16214 (2017).
- [117] M. Meffert, *Elektronenmikroskopische Untersuchung von  $(Ba_{0.5}Sr_{0.5})(Co_{0.8}Fe_{0.2})_{0.97}X_{0.03}O_{3-\delta}$  ( $X=Zr, Sc, Y$ )*, Diplomarbeit Karlsruher Institut für Technologie (KIT) (2012).
- [118] D. D. Athayde, D. F. Souza, A. M. A. Silva, D. Vasconcelos, E. H. M. Nunes, J. Motuzas, J. C. Diniz da Costa und W. L. Vasconcelos, "Carbonation passivation layer of scandium loaded BSCF perovskite", *Ceramics International* **43**, pp. 15179-15184 (2017).
- [119] L. Wang, R. Dou, Y. Li, H. Lu, M. Bai, D. Hall und Y. Chen, "Microstructure and mechanical properties of  $Ba_{0.5}Sr_{0.5}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-\delta}$  perovskite-structured oxides doped with different contents of Ni", *Materials Science & Engineering A* **658**, pp. 280-288 (2016).
- [120] A. Leo, J. Motuzas, C. Yacou, S. Liu, J. M. Serra, L. Navarrete, J. Drennan, A. Julbe und J. C. Diniz da Costa, "Copper oxide - perovskite mixed matrix membranes delivering very high oxygen fluxes", *Journal of Membrane Science* **526**, pp. 323-333 (2017).
- [121] P. F. Haworth, *The Effect of Yttrium Substitution and Surface Modification on BSCF Perovskites*, Dissertation University of Queensland, Australia (2012).

- [122] M. Shang, J. Tong und R. O'Hayre, "A promising cathode for intermediate temperature protonic ceramic fuel cells:  $\text{BaCo}_{0.4}\text{Fe}_{0.4}\text{Zr}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ ", *RSC Advances* **3**, pp. 15769-15775 (2013).
- [123] C. Duan, D. Hook, Y. Chen, J. Tong, O'Hayre und Ryan, "Zr and Y co-doped perovskite as a stable, high performance cathode for solid oxid fuel cells operating below 500 °C", *Energy Environ. Sci.* **10**, pp. 176-182 (2017).
- [124] W. He, X. Wu, G. Yang, H. Shi, F. Dong und M. Ni, " $\text{BaCo}_{0.7}\text{Fe}_{0.22}\text{Y}_{0.08}\text{O}_{3-\delta}$  as an Active Oxygen Reduction Electrocatalyst for Low-Temperature Solid Oxide Fuel Cells below 600 °C", *ACS Energy Letters* **2**, pp. 301-305 (2017).
- [125] M. Harada, K. Domen, M. Hara und T. Tatsumi, "Oxygen-permeable Membranes of  $\text{Ba}_{1.0}\text{Co}_{0.7}\text{Fe}_{0.2}\text{Nb}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$  for Preparation of Synthesis Gas from Methane by Partial Oxidation", *Chemistry Letters* **35**, pp. 968-969 (2006).
- [126] S. Li, Z. Lü, N. Ai, K. Chen und W. Su, "Electrochemical performance of  $(\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5})_{0.9}\text{Sm}_{0.1}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$  as an intermediate temperature solid oxide fuel cell cathode", *J. Power Sources* **165**, pp. 97-101 (2007).
- [127] S. Li, Z. Lü, X. Huang und W. Su, "Thermal, electrical, and electrochemical properties of Nd-doped  $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$  as a cathode material for SOFC", *Solid State Ionics* **178**, pp. 1853-1858 (2008).
- [128] R. D. Shannon, "Revised Effective Ionic Radii and Systematic Studies of Interatomic Distances in Halides and Chaleogenides", *Acta Crystallographica* **A32**, pp. 751-767 (1976).
- [129] A. S. Harvey, F. J. Litterst, Z. Yang, J. L. M. Rupp, A. Infortuna und L. J. Gauckler, "Oxidation states of Co and Fe in  $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{3-\delta}$  ( $x, y = 0.2-0.8$ ) and oxygen desorption in the temperature range 300-1273 K", *Physical Chemistry Chemical Physics* **11**, pp. 3090-3098 (2009).
- [130] L. Bi, E. Fabbri und E. Traversa, "Novel  $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}(\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2})_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_{3-\delta}$  ( $x = 0, 0.05, \text{ and } 0.1$ ) cathode materials for proton-conducting solid oxide fuel cells", *Solid State Ionics* **214**, pp. 1-5 (2012).
- [131] R. C. Weast, *Handbook of Chemistry and Physics*, 49 th ed., Cleveland, Ohio: The Chemical Rubber Co. (1968).
- [132] V. M. Goldschmidt, "Crystal Structure and Chemical Constitutions", *Transactions of the Faraday Society* **25**, p. 293 (1929).
- [133] D. Stull und G. Sinke, *Thermodynamic Properties of the Elements*, Washington: American Chemical Society (1956).
- [134] G. V. Samsonov, *Handbook of the Physicochemical Properties of the Elements*, London: Oldbourne Book Co. Ltd. (1968).
- [135] F. Schulze-Küppers, S. Baumann, W. A. Meulenber, D. Stöver und H. P. Buchkremer, "Manufacturing and performance of advanced supported  $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$  (BSCF) oxygen transport membranes", *Journal of Membrane Science* **433**, pp. 121-125 (2013).

- [136] M. Burriel, C. Niedrig, W. Menesklou, S. F. Wagner, J. Santiso und E. Ivers-Tiffée, "BSCF epitaxial thin films: Electrical transport and oxygen surface exchange", *Solid State Ionics* **181**, pp. 602-608 (2010).
- [137] C. Niedrig, S. F. Wagner, W. Menesklou, S. Baumann und E. Ivers-Tiffée, "Oxygen equilibration kinetics of mixed-conducting perovskites BSCF, LSCF, and PSCF at 900 °C determined by electrical conductivity relaxation", *Solid State Ionics* **283**, pp. 30-37 (2015).
- [138] C. Peters, A. Weber und E. Ivers-Tiffée, "Nanoscaled (La<sub>0.5</sub>Sr<sub>0.5</sub>)CoO<sub>3-δ</sub> Thin Film Cathodes for SOFC Application at 500°C < T < 700°C", *Journal of The Electrochemical Society* **155**, p. B730-B737 (2008).
- [139] T. Horita, K. Yamaji, N. Sakai, H. Yokokawa, A. Weber und E. Ivers-Tiffée, "Oxygen reduction mechanism at porous La<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>CoO<sub>3-δ</sub> cathodes La<sub>0.8</sub>Sr<sub>0.2</sub>Ga<sub>0.8</sub>Mg<sub>0.2</sub>O<sub>2.8</sub> electrolyte interface for solid oxide fuel cells", *Electrochimica Acta* **46**, pp. 1837-1845 (2001).
- [140] M. Sase, F. Hermes, K. Yashiro, K. Sato, J. Mizusaki, T. Kawada, N. Sakai und H. Yokokawa, "Enhancement of Oxygen Surface Exchange at the Hetero-interface of (La,Sr)CoO<sub>3</sub>/(La,Sr)<sub>2</sub>CoO<sub>4</sub> with PLD-Layered Films", *Journal of The Electrochemical Society* **155**, p. B793-B797 (2008).
- [141] W. K. Hong und G. M. Choi, "Oxygen permeation of BSCF membrane with varying thickness and surface coating", *Journal of Membrane Science* **346**, pp. 353-360 (2010).
- [142] S. Guo, J. Zhu, L. Zhengkun, X. Jiang, Z. Zhang und W. Jin, "Enhanced High Oxygen Permeation of Mixed-Conducting Multichannel Hollow Fiber Membrane via Surface Modified Porous Layer", *Industrial & Engineering Chemistry Research* **54**, pp. 6985-6992 (2015).
- [143] J. H. Park, E. Magnone, J. P. Kim und S. H. Choi, "Oxygen permeation performance of Ba<sub>0.5</sub>Sr<sub>0.5</sub>Co<sub>0.8</sub>Fe<sub>0.2</sub>O<sub>3-δ</sub> membrane after surface modification", *Korean Journal of Chemical Engineering* **29**, pp. 235-242 (2012).
- [144] H. Salmang und H. Scholze, *Keramik*, 7 ed., Berlin, Heidelberg: Rainer Telle, Springer-Verlag (2007).
- [145] H. Zipse, "Finite-Element Simulation of the Die Pressing and Sintering of a Ceramic Component", *Journal of the European Ceramic Society* **17**, pp. 1707-1713 (1997).
- [146] J. Canny, "A Computational Approach to Edge Detection", *Ieee Transactions on Pattern Analysis and Machine Intelligence* **PAMI-8**, pp. 679-698 (1986).
- [147] I. Sobel, "Neighborhood Coding of Binary Images for Fast Contour Following and General Binary Array Processing", *Computer Graphics and Image Processing* **8**, pp. 127-135 (1978).
- [148] M. Meffert, *Electron microscopy studies of Y-, Sc- and Zr-doped Ba<sub>0.5</sub>Sr<sub>0.5</sub>Co<sub>0.8</sub>Fe<sub>0.2</sub>O<sub>3-δ</sub> ceramics for oxygen separation membranes*, Karlsruhe: KIT Scientific Publishing (2016).

- [149] T. Kresse, *Nickel-Diffusion in  $\alpha$ -Eisen übersättigt mit Kohlenstoff*, Dissertation Georg-August-Universität Göttingen (2013).
- [150] M. K. Miller, K. F. Russell, K. Thompson, R. Alvis und D. J. Larson, "Review of Atom Probe FIB-Based Specimen Preparation Methods", *Microscopy and Microanalysis* **13**, pp. 428-436 (2007).
- [151] W. F. Hemminger, *Methoden der Thermischen Analyse*, Berlin: Springer-Verlag (1989).
- [152] L. Spieß, G. Teichert, R. Schwarzer, H. Behnken, und C. Genzel, *Moderne Röntgenbeugung: Röntgendiffraktometrie für Materialwissenschaftler, Physiker und Chemiker*, 2<sup>nd</sup> ed., Wiesbaden: Vieweg+Teubner (2009).
- [153] F. Sigloch, *Röntgendiffraktometrische In-situ-Analysen an kationisch substituierten HT-MIEC auf Basis von BSCF5582*, Bachelorarbeit Karlsruher Institut für Technologie (KIT) (2016).
- [154] J. Westermann, *In-Situ-Hochtemperatur XRD-Analyse von oberflächenaktivierten Sauerstoffseparationsmembranen*, Bachelorarbeit Karlsruher Institut für Technologie (KIT) (2014).
- [155] J. Ohnsorge und R. Holm, *Rasterelektronenmikroskopie: Eine Einführung für Mediziner und Biologen*, Stuttgart: Thieme (1978).
- [156] L. Reimer, *Transmission Electron Microscopy: Physics of Image Formation and Microanalysis*, New York: Springer series in optical sciences (1993).
- [157] M. K. Miller, *Atom Probe Tomography: Analysis at the Atomic Level*, New York: Kluwer Academic/Plenum Publishers (2000).
- [158] D. Blavette, A. Bostel, J. M. Sarrau, B. Deconilhout und A. Menand, "An atom probe for three-dimensional tomography", *Nature* **363**, pp. 432-435 (1993).
- [159] D. R. Diercks, B. P. Gorman, A. Manerbino und G. Coors, "Atom Probe Tomography of Yttrium-Doped Barium-Cerium-Zirconium Oxide with NiO Addition", *Journal of the American Ceramic Society* **97**, pp. 3301-3306 (2014).
- [160] R. Kirchhofer, D. R. Diercks, B. P. Gorman, J. F. Ihlefeld, P. G. Kotula, C. T. Shelton und G. L. Brennecke, "Quantifying Compositional Homogeneity in Pb(Zr,Ti)O<sub>3</sub> Using Atom Probe Tomography", *Journal of the American Ceramic Society* **97**, pp. 2677-2697 (2014).
- [161] Y. M. Chen, T. Ohkubo, M. Kodzuka, K. Morita und K. Hono, "Laser-assisted atom probe analysis of zirconia/spinel nanocomposite ceramics", *Scripta Materialia* **61**, pp. 693-696 (2009).
- [162] K. Beetz, *Die geschlossene Festelektrolyt-Sauerstoffpumpe*, Düsseldorf: VDI Verlag GmbH (1993).
- [163] B. Butz, P. Kruse, H. Störmer, D. Gerthsen, A. C. Müller, A. Weber und E. Ivers-Tiffée, "Correlation between microstructure and degradation in conductivity for cubic Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-doped ZrO<sub>2</sub>", *Solid State Ionics* **177**, pp. 3275-3284 (2006).

- [164] M. Kleitz, E. Siebert und J. Fouletier, "Recent developments in oxygen sensing with a solid electrolyte cell", in T. Seiyama, K. Fueki, und J. Shiokawa (Eds.), *Proceedings on the International Meeting on Chemical Sensors, Fukuoka/Japan, 19.- 22.Sept.*, Tokyo: Elsevier, pp. 262-272 (1983).
- [165] M. Kleitz, E. Siebert, E. Fabry und J. Fouletier, "Solid-State Electrochemical Sensors", *Sensors, a comprehensive survey*, Weinheim: VCV-Verlag, pp. 343-422 (1991).
- [166] J. Hayd, "Sauerstoffpumpe: Funktionsweise, Aufbau und Anwendung", Karlsruhe/Deutschland: 2007.
- [167] S. Baumann, P. Niehoff, F. Schulze-Küppers, M. Ramasamy, W. A. Meulenber und O. Guillon, "The Role of Solid-Gas Electrochemical Interfaces for Mixed Ionic Electronic Conducting Oxygen Transport Membranes", *ECS Transactions* **66**, pp. 21-33 (2015).
- [168] M. W. den Otter, *A study of oxygen transport in mixed conducting oxides using isotopic exchange and conductivity relaxation*, Enschede: Febodruk (2000).
- [169] M. W. den Otter, H. J. M. Bouwmeester, B. A. Boukamp und H. Verweij, "Reactor Flush Time Correction in Relaxation Experiments", *Journal of The Electrochemical Society* **148**, p. J1-J6 (2001).
- [170] D. R. Mason und E. L. Piret, "Continuous flow stirred tank reactor systems", *Industrial and Engineering Chemistry* **42**, pp. 817-825 (1950).
- [171] L. Willms, *Numerische Analyse der elektrochemischen Übertragungsfunktion von Mischleitern*, Bachelorarbeit Karlsruher Institut für Technologie (KIT) (2013).
- [172] D. Otte, *Analyse der Signalbildung elektrochemischer Pumpzellen als Funktion von Temperatur und Sauerstoffkonzentration*, Diplomarbeit Karlsruher Institut für Technologie (KIT) (2014).
- [173] P. Schindler, *Bestimmung der kinetischen Parameter von MIEC-Sauerstoffmembranen*, Bachelorarbeit Karlsruher Institut für Technologie (KIT) (2016).
- [174] P. Ried, E. Bucher, W. Preis, W. Sitte und P. Holtappels, "Characterisation of  $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$  and  $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$  as Cathode Materials for the Application in Intermediate Temperature Fuel Cells", *ECS Transactions* **7**, pp. 1217-1224 (2007).
- [175] H. J. M. Bouwmeester, M. W. den Otter und B. A. Boukamp, "Oxygen transport in  $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{3-\delta}$ ", *Journal of Solid State Electrochemistry* **8**, pp. 599-605 (2004).
- [176] L. M. van der Haar, M. W. den Otter, M. Morskate, H. J. M. Bouwmeester und H. Verweij, "Chemical diffusion and oxygen surface transfer of  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_{3-\delta}$  studied with electrical conductivity relaxation", *Journal of The Electrochemical Society* **149**, p. J41-J46 (2002).
- [177] M. Søggaard, P. V. Hendriksen, T. Jacobsen und M. Mogensen, "Modelling of the Polarization Resistance from Surface Exchange and Diffusion Coefficient Data", in J. A. Kilner (Ed.), *Proceedings of the 7th European Solid Oxide Fuel Cell Forum*, p. B064 (2006).

- [178] A. Leonide, *SOFC Modelling and Parameter Identification by means of Impedance Spectroscopy*, Karlsruhe: KIT Scientific Publishing (2010).
- [179] C. Endler-Schuck, J. Joos, C. Niedrig, A. Weber und E. Ivers-Tiffée, "The chemical oxygen surface exchange and bulk diffusion coefficient determined by impedance spectroscopy of porous  $\text{La}_{0.58}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$  (LSCF) cathodes", *Solid State Ionics* **269**, pp. 67-79 (2015).
- [180] L.-S. Unger, C. Niedrig, S. F. Wagner, W. Menesklou, S. Baumann, W. A. Meulenber und E. Ivers-Tiffée, "Yttrium Doping of  $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$  Part I: Influence on Oxygen Permeation, Electrical Properties, Reductive Stability, and Lattice Parameters", *Journal of the European Ceramic Society* **38**, p. 2378-2387 (2017).
- [181] H. Wang, W. Yang, Y. Cong, X. Zhu und Y. S. Lin, "Structure and oxygen permeability of a dual-phase membrane", *Journal of Membrane Science* **224**, pp. 107-115 (2003).
- [182] F. Schulze-Küppers, S. Baumann, F. Tietz, H. J. M. Bouwmeester und W. A. Meulenber, "Towards the fabrication of  $\text{La}_{0.98-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$  perovskite-type oxygen transport membranes", *Journal of the European Ceramic Society* **34**, pp. 3741-3748 (2014).
- [183] M. Meffert, L.-S. Unger, L. Grünewald, H. Störmer, S. F. Wagner, E. Ivers-Tiffée und D. Gerthsen, "The impact of grain size, A/B-cation ratio, and Y-doping on secondary phase formation in  $(\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5})(\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2})\text{O}_{3-\delta}$ ", *Journal of Material Science* **52**, pp. 2705-2719 (2017).
- [184] J. Schukraft, *Einfluss von B-Platz-Dotierungen auf die elektrischen Eigenschaften von MIEC-Perowskiten*, Bachelorarbeit Karlsruher Institut für Technologie (KIT) (2016).
- [185] A. Müller, *Untersuchung von Diffusionsvorgängen in resistiven Sauerstoffsensoren*, Düsseldorf: VDI Verlag GmbH (1988).
- [186] W. Menesklou, *Optimierung des Ansprechverhaltens resistiver Sauerstoffsensoren*, Diplomarbeit Universität Karlsruhe (TH) (1991).
- [187] F. Sigloch, *Röntgendiffraktometrische In-situ-Analysen an kationisch substituierten HT-MIEC auf Basis von BSCF5582*, Bachelorarbeit Karlsruher Institut für Technologie (KIT) (2016).
- [188] K. Efimov, T. Klande, N. Juditzki und A. Feldhoff, "Ca-containing  $\text{CO}_2$ -tolerant perovskite materials for oxygen separation", *Journal of Membrane Science* **389**, pp. 205-215 (2012).
- [189] A. Darde, R. Prabhakar, J.-P. Tranier und N. Perrin, "Air separation and flue gas compression and purification units for oxy-coal combustion systems", *Energy Procedia* **1**, pp. 527-534 (2009).
- [190] P. T. Geiger, O. Clemens, N. H. Khansur, M. Hinterstein, M. G. Sahini, T. Grande, P. Tung, J. E. Daniels und K. G. Webber, "Nonlinear mechanical behaviour of  $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$  and *in situ* stress dependent synchrotron X-ray diffraction study", *Solid State Ionics* **300**, pp. 106-113 (2017).

- [191] J. Yi, M. Schroeder, T. Weirich und J. Mayer, "Behavior of Ba(Co,Fe,Nb)O<sub>3-δ</sub> Perovskite in CO<sub>2</sub>-Containing Atmospheres: Degradation Mechanism and Materials Design", *Chemistry of Materials* **22**, pp. 6246-6253 (2010).
- [192] R. T. Sanderson, "Electronegativity and Bonding of Transitional Elements", *Inorganic Chemistry* **25**, pp. 3518-3522 (1986).
- [193] N. C. Joeng, J. S. Lee, E. L. Tae, Y. J. Lee und K. B. Yoon, "Acidity Scale for Metal Oxides and Sanderson's Electronegativities of Lanthanide Elements", *Angewandte Chemie International Edition* **47**, pp. 10128-10132 (2008).
- [194] K. Xie, R. Yan und X. Liu, "Stable BaCe<sub>0.7</sub>Ti<sub>0.1</sub>Y<sub>0.2</sub>O<sub>3-δ</sub> proton conductor for solid oxide fuel cells", *Journal of Alloys and Compounds* **479**, p. L40-L42 (2009).
- [195] E. Ivers-Tiffée, L. Almar, J. Szász, M. Meffert, H. Störmer und D. Gerthsen, "Enhancing Phase Stability an CO<sub>2</sub> Tolerance of Ba<sub>0.5</sub>Sr<sub>0.5</sub>Co<sub>0.8</sub>Fe<sub>0.2</sub>O<sub>3-δ</sub>", *ECS Transactions* **80**, pp. 13-19 (2017).
- [196] F. Kullmann, *Einfluss von Nb- und Ti-Dotierungen auf die CO<sub>2</sub>-Stabilität von porösen Elektroden aus Ba<sub>0.5</sub>Sr<sub>0.5</sub>Co<sub>0.8</sub>Fe<sub>0.2</sub>O<sub>3-δ</sub> (BSCF)*, Bachelorarbeit Karlsruher Institut für Technologie (KIT) (2017).
- [197] S. A. Möbius, *Charakterisierung perowskitischer Hochtemperaturmembranen zur Sauerstoffbereitstellung für fossil gefeuerte Kraftwerksprozesse*, Dissertation RWTH Aachen (2010).
- [198] O. Ravkina, A. Yaremchenko und A. Feldhoff, "Phase separation in BSCF perovskite under elevated oxygen pressures ranging from 1 to 50 bar", *Journal of Membrane Science* **520**, pp. 76-88 (2016).
- [199] R. D. Shannon, "Revised Effective Ionic Radii and Systematic Studies of Interatomic Distances in Halides and Chalcogenides", *Acta Crystallographica* **A32**, pp. 751-767 (1976).
- [200] X. Li, T. Kerstiens und T. Markus, "Oxygen permeability and phase stability of Ba<sub>0.5</sub>Sr<sub>0.5</sub>Co<sub>0.8</sub>Fe<sub>0.2</sub>O<sub>3-δ</sub> perovskite at intermediate temperatures", *Journal of Membrane Science* **438**, pp. 83-89 (2013).
- [201] Y. Liu, X. Zhu und W. Yang, "Degradation Mechanism Analysis of Ba<sub>0.5</sub>Sr<sub>0.5</sub>Co<sub>0.8</sub>Fe<sub>0.2</sub>O<sub>3-δ</sub> Membranes at Intermediate-Low Temperatures", *AIChE Journal* **61**, pp. 3879-3888 (2015).
- [202] A. F. Holleman und N. Wiberg, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, 102. Auflage ed., Berlin: Walter de Gruyter & Co. (2007).
- [203] Landolt-Börnstein, "Thermodynamic Properties of Compounds, CaB<sub>6</sub> to BaO-WO<sub>3</sub>", in Springer Materials (Ed.), Group IV Physical Chemistry, Heidelberg: Springer-Verlag Berlin, (1999).

- [204] R. A. Khasanov, N. M. Nizamutdinov, N. M. Khasanova, G. G. Akhmanov, E. A. Korolev und V. G. Izotov, "Features of Structural Changes in Travertine like Barite Influenced by X-Ray Irradiation and Thermal Exposure", *Procedia Earth and Planetary Science* **15**, pp. 933-939 (2015).
- [205] Y. Liu, X. Zhu, M. Li, R. P. O'Hayre und W. Yang, "Nanoparticles at Grain Boundaries Inhibit the Phase Transformation of Perovskite Membrane", *Nano Letters* **15**, pp. 7678-7683 (2015).
- [206] L.-S. Unger, *Elektrische Messungen an kationisch teilsubstituierten Hochtemperatur-Mischleitern auf Basis von BSCF5582*, Studienarbeit Karlsruher Institut für Technologie (KIT) (2012).
- [207] H. J. Bouwmeester und A. J. Burggraaf, "Dense ceramic membranes for oxygen separation", in A. J. Burggraaf und L. Cot (Eds.), *Membrane Science and Technology*, 4 ed., Amsterdam: Elsevier, pp. 435-528 (1996).
- [208] P. Niehoff, S. Baumann, F. Schulze-Küppers, R. S. Bradley, I. Shapiro, W. A. Meulenber, P. J. Withers und R. Vaßen, "Oxygen transport through supported  $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$  membranes", *Separation and Purification Technology* **121**, pp. 60-67 (2014).
- [209] S. Baumann, "persönliche Mitteilung", 2015.
- [210] M. Sase, K. Yashiro, K. Sato, J. Mizusaki, T. Kawada, N. Sakai, K. Yamaji, T. Horita und H. Yokokawa, "Enhancement of oxygen exchange at the hetero interface of  $(\text{La,Sr})\text{CoO}_3/(\text{La,Sr})_2\text{CoO}_4$  in composite ceramics", *Solid State Ionics* **178**, pp. 1843-1852 (2008).
- [211] E. J. Crumlin, E. Mutoro, S. J. Ahn, G. J. la O', D. N. Leonard, A. Borisevich, M. D. Biegalski, H. M. Christen und Y. Shao-Horn, "Oxygen Reduction Kinetics Enhancement on a Heterostructured Oxide Surface for Solid Oxide Fuel Cells", *The Journal of Physical Chemistry Letters* **1**, pp. 3149-3155 (2010).
- [212] J. W. Han und B. Yildiz, "Mechanism for enhanced oxygen reduction kinetics at the  $(\text{La,Sr})\text{CoO}_{3-\delta}/(\text{La,Sr})_2\text{Co}_{4+\delta}$  hetero-interface", *Energy and Environmental Science* **5**, pp. 8598-8607 (2012).
- [213] Y. Chen, H. Téllez, M. Burriel, F. Yang, N. Tsvetkov, Z. Cai, D. W. McComb, J. A. Kilner und B. Yildiz, "Segregated Chemistry and Structure on (001) and (100) Surfaces of  $(\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x)_2\text{CoO}_4$  Override the Crystal Anisotropy in Oxygen Exchange Kinetics", *Chemistry of Materials* **27**, p. 5436-5450 (2015).
- [214] Y. Chen, Z. Cai, Y. Kuru, W. Ma, H. L. Tuller und B. Yildiz, "Electronic Activation of Cathode Superlattices at Elevated Temperatures - Source of Markedly Accelerated Oxygen Reduction Kinetics", *Advanced Energy Materials* **3**, pp. 1221-1229 (2013).
- [215] L.-S. Unger, M. Meffert, V. Wilde, H. Störmer, W. Menesklou, S. F. Wagner und E. Ivers-Tiffée, "Influence of a  $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{CoO}_{3-\delta}$  Functional Layer on  $(\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5})(\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2})\text{O}_{3-\delta}$  Oxygen Transport Membranes (OTMs)", *ECS Transactions* **72**, pp. 37-45 (2016).

- [216] K. Asano, C. Niedrig, W. Menesklou, S. F. Wagner und E. Ivers-Tiffée, "(Ba<sub>0,5</sub>Sr<sub>0,5</sub>)(Co<sub>0,8</sub>Fe<sub>0,2</sub>)O<sub>3-δ</sub> Thin Films Derived by Metal-Organic Deposition: Preparation of Nanoscaled Surface Modifications and Electrochemical Characterization", *Journal of The Electrochemical Society* **163**, p. F302-F307 (2016).
- [217] S. Cizauskaite und A. Kareiva, "Sol-Gel Preparation and Characterization of Non-Substituted and Sr-Substituted Lanthanum Cobaltates", *Central European Journal of Chemistry* **6**, pp. 456-464 (2008).
- [218] C. Peters, *Grain-size Effects in Nanoscaled Electrolyte and Cathode Thin Films for Solid Oxide Fuel Cells (SOFC)*, Karlsruhe: KIT Scientific Publishing (2009).
- [219] N. P. Bansal und B. Wise, "Sol-gel synthesis of La<sub>0,6</sub>Sr<sub>0,4</sub>CoO<sub>3-x</sub> and Sm<sub>0,5</sub>Sr<sub>0,5</sub>CoO<sub>3-x</sub> cathode nanopowders for solid oxide fuel cells", *Ceramics International* **38**, pp. 5535-5541 (2012).
- [220] S. N. Ruddlesden und P. Popper, "New compounds of the K<sub>2</sub>NiF<sub>4</sub> type", *Acta Crystallographica* **10**, pp. 538-539 (1957).
- [221] S. N. Ruddlesden und P. Popper, "The compound Sr<sub>3</sub>Ti<sub>2</sub>O<sub>7</sub> and its structure", *Acta Crystallographica* **11**, pp. 54-55 (1958).

# Abkürzungen

APT	Atomsondentomographie (atom probe tomography)
BCO	$\text{Ba}_{n+1}\text{Co}_n\text{O}_{3n+3}(\text{Co}_8\text{O}_8)$ ( $n \geq 2$ )
BSCF	Barium-Strontium-Cobalt-Eisen-Oxid ( $\text{Ba}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{Co}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$ )
BSCF:yX	Barium-Strontium-Cobalt-Eisen-Oxid mit y mol% Dotieranteil X $((\text{Ba}_{0,5}\text{Sr}_{0,5})(\text{Co}_{0,8}\text{Fe}_{0,2})_{1-y}\text{X}_y\text{O}_{3-\delta})$ mit $y = 1 \dots 10$ mol % und $X = \text{Y}, \text{Nb}, \text{Ti}$
ECR	elektrische Leitfähigkeitsrelaxationsmessungen (electrical conductivity relaxation)
EDX	Energiedispersive Röntgendiffraktometrie (energy dispersive X-ray spectroscopy)
EELS	Elektronen-Energieverlustspektroskopie (electron energy loss spectroscopy)
EHT	Beschleunigungsspannung (electron high voltage)
FIB	Fokussierter Ionenstrahl (focussed ion beam)
FZJ	Forschungszentrum Jülich
HT	Hochtemperatur
IAM-WET	Institut für Angewandte Materialien - Werkstoffe der Elektrotechnik, Karlsruher Institut für Technologie (KIT)
IAM-WK	Institut für Angewandte Materialien - Werkstoffkunde, Karlsruher Institut für Technologie (KIT)
IEK-1	Institut für Energie- und Klimaforschung, Werkstoffsynthese und Herstellungsverfahren, Forschungszentrum Jülich
IT-SOFC	Mitteltemperatur Festelektrolytbrennstoffzelle (intermediate temperature solid oxide fuel cell)
KF	Kleinflansch
LEM	Laboratorium für Elektronenmikroskopie, KIT
LF1	Leitfähigkeitsmessstand 1
LF3	Leitfähigkeitsmessstand 3 (Langzeitmessstand)
LSC	Lanthan-Strontium-Cobaltat ( $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{CoO}_{3-\delta}$ )
MIEC	Mischleiter (mixed ionic electronic conductor)
OTM	Sauerstofftransportmembran (oxygen transport membrane)

PBD	Parallelstrahlbeugung (parallel beam diffraction)
PSD	ortempfindlicher Detektor (position sensitive device)
REM	Rasterelektronenmikroskop(ie)
RT	Raumtemperatur
SE	Sekundärelektronen
SOFC	Festelektrolytbrennstoffzelle (solid oxide fuel cell)
SSP	Sauerstoffpumpe
STO	Strontiumtitanat ( $\text{SrTiO}_3$ )
TEM	Transmissionselektronenmikroskop(ie)
TG	Thermogravimetrie
VE-Wasser	vollentsalztes / demineralisiertes / deionisiertes Wasser
WD	Arbeitsabstand (working distance)
XRD	Röntgendiffraktometer/Röntgendiffraktometrie (x-ray diffraction)
YSZ	yttriumstabilisiertes Zirkonoxid ( $\text{ZrO}_2$ und $\text{Y}_2\text{O}_3$ )

## Symbole

$\nabla c_{\text{O}^{2-}}$	Konzentrationsgradient der Sauerstoffionen
$\Delta L_{\text{therm}}$	Wärmeausdehnung
$\Delta T$	Heizrate, Temperaturänderung
$\alpha$	Längenausdehnungskoeffizient
$\beta_{x,n}, \beta_{y,m}$	Eigenwerte
$\delta$	Sauerstoffleerstellenkonzentration
$\mu_n, \mu_p, \mu_{\text{Ion}}$	Beweglichkeit der Elektronen, der Löcher, der Ionen
$\sigma$	elektrische Leitfähigkeit
$\sigma_0$	elektrische Leitfähigkeit zum Zeitpunkt $t = 0$
$\sigma_\infty$	elektrische Leitfähigkeit zum Zeitpunkt $t = \infty$

$\sigma_{el}$	elektronische Leitfähigkeit
$\sigma_{ion}$	ionische Leitfähigkeit
$\sigma_{norm}$	normierte Leitfähigkeit
$\tau_f$	Gasspülzeit / flush time
$\tau_{n,m}$	Zeitkonstanten
$A$	Querschnittsfläche, stromdurchflossene Fläche
$A_{n,m}$	prä-exponentielle Faktoren
$b_x, b_y, b_i$	Probendimension entlang der Koordinate x bzw. y
$c_{O_2,eq}$	äquilibrierte Sauerstoffionenkonzentration
$D^\delta$	Diffusionskoeffizient
$D_{50}$	mittlere Partikelgröße
$[D^\bullet]$	Donatorkonzentration (Kröger-Vink-Notation)
$E_a$	Aktivierungsenergie
$E_S$	Schottkyfehlordnungsenergie
$e$	Elementarladung
$e'$	Elektron (relative Ladung = einfach negativ) (Kröger-Vink-Notation)
$F$	Faraday Konstante
$I$	elektrischer Strom, Intensität (XRD-Analysen)
$I_{Pump}$	Pumpstrom
$[Ion_i]$	Konzentration des Ions i
$JO_2$	Sauerstofffluss
$\vec{j}_{diff,O_2}$	Diffusion durch das Festkörpervolumen
$K_\alpha, K_\beta$	charakteristische Linien des Röntgenspektrums
$k_B$	Boltzmannkonstante
$k^\delta$	Oberflächenaustauschkoeffizient
$L$	Membrandicke

$L_0$	Länge der Probe zum Zeitpunkt $t = 0$
$L_c, L_i$	kritische Dicke
$l$	Abstand zwischen den Spannungselektroden
$n$	Elektronendichte
$\vec{n}$	Einheitsflächennormale
$O_o^x$	Sauerstoffion auf einer Sauerstoffgitterposition (relative Ladung = Null) (Kröger-Vink-Notation)
$p$	Lochdichte
$pO_2$	Sauerstoffpartialdruck
$pO_2^{(1)}$	eingangsseitiger Sauerstoffpartialdruck
$pO_2^{(2)}$	permeatseitiger Sauerstoffpartialdruck
$pO_{2,aussen}$	Sauerstoffpartialdruck außerhalb des YSZ-Pumprohres (Referenzatmosphäre)
$pO_{2,innen}$	Sauerstoffpartialdruck innerhalb des YSZ-Pumprohres (Probenkammer)
$R$	ideale Gaskonstante
$r_A$	Ionenradius des A-Gitterplatzes
$r_B$	Ionenradius des B-Gitterplatzes
$r_O$	Ionenradius des O-Gitterplatzes
$T$	Temperatur
$t$	Zeit, Goldschmidtscher Toleranzfaktor
$t_{halte}$	Haltezeit
$U$	elektrische Spannung
$U_{Nernst}$	Nernstspannung
$U_{Pump}$	Pumpspannung
$V_O^{\bullet\bullet}$	Sauerstoffleerstellen (relative Ladung = zweifach positiv) (Kröger-Vink-Notation)
$[V_M']$	Metallkationenkonzentration (Kröger-Vink-Notation)
$z_i$	Ladungszahl des Ions $i$





## **Werkstoffwissenschaft @ Elektrotechnik /**

Universität Karlsruhe, Institut für Werkstoffe der Elektrotechnik

---

- Band 1** Helge Schichlein  
**Experimentelle Modellbildung für die Hochtemperatur-Brennstoffzelle SOFC.** 2003  
ISBN 3-86130-229-2
- Band 2** Dirk Herbstritt  
**Entwicklung und Optimierung einer leistungsfähigen Kathodenstruktur für die Hochtemperatur-Brennstoffzelle SOFC.** 2003  
ISBN 3-86130-230-6
- Band 3** Frédéric Zimmermann  
**Steuerbare Mikrowellendielektrika aus ferroelektrischen Dickschichten.** 2003  
ISBN 3-86130-231-4
- Band 4** Barbara Hippauf  
**Kinetik von selbsttragenden, offenporösen Sauerstoffsensoren auf der Basis von  $\text{Sr}(\text{Ti},\text{Fe})\text{O}_3$ .** 2005  
ISBN 3-86130-232-2
- Band 5** Daniel Fouquet  
**Einsatz von Kohlenwasserstoffen in der Hochtemperatur-Brennstoffzelle SOFC.** 2005  
ISBN 3-86130-233-0
- Band 6** Volker Fischer  
**Nanoskalige Nioboxidschichten für den Einsatz in hochkapazitiven Niob-Elektrolytkondensatoren.** 2005  
ISBN 3-86130-234-9
- Band 7** Thomas Schneider  
**Strontiumtitanferrit-Abgassensoren. Stabilitätsgrenzen / Betriebsfelder.** 2005  
ISBN 3-86130-235-7
- Band 8** Markus J. Heneka  
**Alterung der Festelektrolyt-Brennstoffzelle unter thermischen und elektrischen Lastwechseln.** 2006  
ISBN 3-86130-236-5

- Band 9** Thilo Hilpert  
**Elektrische Charakterisierung von Wärmedämmschichten  
mittels Impedanzspektroskopie.** 2007  
ISBN 3-86130-237-3
- Band 10** Michael Becker  
**Parameterstudie zur Langzeitbeständigkeit von  
Hochtemperaturbrennstoffzellen (SOFC).** 2007  
ISBN 3-86130-239-X
- Band 11** Jin Xu  
**Nonlinear Dielectric Thin Films for Tunable Microwave  
Applications.** 2007  
ISBN 3-86130-238-1
- Band 12** Patrick König  
**Modellgestützte Analyse und Simulation von stationären  
Brennstoffzellensystemen.** 2007  
ISBN 3-86130-241-1
- Band 13** Steffen Eccarius  
**Approaches to Passive Operation of a Direct  
Methanol Fuel Cell.** 2007  
ISBN 3-86130-242-X

Fortführung als

**Schriften des Instituts für Werkstoffe der Elektrotechnik,  
Karlsruher Institut für Technologie (ISSN 1868-1603)**

bei KIT Scientific Publishing

---

- Band 14**    Stefan F. Wagner  
Untersuchungen zur Kinetik des Sauerstoffaustauschs  
an modifizierten Perowskitgrenzflächen. 2009  
ISBN 978-3-86644-362-4
- Band 15**    Christoph Peters  
Grain-Size Effects in Nanoscaled Electrolyte and Cathode  
Thin Films for Solid Oxide Fuel Cells (SOFC). 2009  
ISBN 978-3-86644-336-5
- Band 16**    Bernd Rüger  
Mikrostrukturmodellierung von Elektroden für die  
Festelektrolytbrennstoffzelle. 2009  
ISBN 978-3-86644-409-6
- Band 17**    Henrik Timmermann  
Untersuchungen zum Einsatz von Reformat aus flüssigen Kohlen-  
wasserstoffen in der Hochtemperaturbrennstoffzelle SOFC. 2010  
ISBN 978-3-86644-478-2
- Band 18**    André Leonide  
SOFC Modelling and Parameter Identification by Means  
of Impedance Spectroscopy. 2010  
ISBN 978-3-86644-538-3
- Band 19**    Cornelia Endler-Schuck  
Alterungsverhalten mischleitender LSCF Kathoden für  
Hochtemperatur-Festoxid-Brennstoffzellen (SOFCs). 2011  
ISBN 978-3-86644-652-6
- Band 20**    Annika Utz  
The Electrochemical Oxidation of H<sub>2</sub> and CO at Patterned  
Ni Anodes of SOFCs. 2011  
ISBN 978-3-86644-686-1

- Band 21** Jan Hayd  
**Nanoskalige Kathoden für den Einsatz in Festelektrolyt-Brennstoffzellen bei abgesenkten Betriebstemperaturen.** 2012  
ISBN 978-3-86644-838-4
- Band 22** Michael Kornely  
**Elektrische Charakterisierung und Modellierung von metallischen Interkonnektoren (MIC) des SOFC-Stacks.** 2012  
ISBN 978-3-86644-833-9
- Band 23** Dino Klotz  
**Characterization and Modeling of Electrochemical Energy Conversion Systems by Impedance Techniques.** 2012  
ISBN 978-3-86644-903-9
- Band 24** Alexander Kromp  
**Model-based Interpretation of the Performance and Degradation of Reformate Fueled Solid Oxide Fuel Cells.** 2013  
ISBN 978-3-7315-0006-3
- Band 25** Jan Philipp Schmidt  
**Verfahren zur Charakterisierung und Modellierung von Lithium-Ionen Zellen.** 2013  
ISBN 978-3-7315-0115-2
- Band 26** Moses Ender  
**Mikrostrukturelle Charakterisierung, Modellentwicklung und Simulation poröser Elektroden für Lithiumionenzellen.** 2014  
ISBN 978-3-7315-0205-0
- Band 27** Jörg Illig  
**Physically based Impedance Modelling of Lithium-Ion Cells.** 2014  
ISBN 978-3-7315-0246-3

Fortführung als

**Schriften des Instituts für Angewandte Materialien –  
Werkstoffe der Elektrotechnik  
Karlsruher Institut für Technologie (ISSN 2365-8029)**

bei KIT Scientific Publishing

---

- Band 28** Christian Niedrig  
**Electrochemical Performance and Stability of  $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$   
for Oxygen Transport Membranes.** 2015  
ISBN 978-3-7315-0437-5
- Band 29** Daniel Manka  
**Elektrochemisch-optische Impedanzspektroskopie.** 2016  
ISBN 978-3-7315-0547-1
- Band 30** Jochen Joos  
**Microstructural Characterisation, Modelling and Simulation  
of Solid Oxide Fuel Cell Cathodes.** 2017  
ISBN 978-3-7315-0625-6
- Band 31** Christian Uhlmann  
**Charakterisierung und Modellierung der wässrigen  
Lithium-Luft Batterie.** 2017  
ISBN 978-3-7315-0671-3
- Band 32** Michael Schönleber  
**Verfahren zur Charakterisierung des Niederfrequenzverhaltens  
von Lithium-Ionen Batterien.** 2017  
ISBN 978-3-7315-0685-0
- Band 33** Janina Costard  
**Einfluss von Mikrostruktur und Materialparametern  
auf die Leistungsfähigkeit poröser Elektroden für  
Lithium-Ionen Batterien.** 2018  
ISBN 978-3-7315-0821-2
- Band 34** Lana-Simone Unger  
**Phasenstabilisierung und Oberflächenaktivierung von  
Sauerstoffseparationsmembranen aus dotiertem  
 $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$**  2019  
ISBN 978-3-7315-0847-2

# IAM-WET

SCHRIFTEN DES INSTITUTS FÜR ANGEWANDTE MATERIALIEN –  
WERKSTOFFE DER ELEKTROTECHNIK  
KARLSRUHER INSTITUT FÜR TECHNOLOGIE (KIT) | BAND 34

Der Bedarf an reinem Sauerstoff besteht für eine Vielzahl von industriellen Prozessen. Ein etabliertes Verfahren zur Bereitstellung von reinem Sauerstoff ist die kryogene Luftzerlegung, die jedoch sehr energieaufwändig ist. Der Einsatz von keramischen Hochtemperatur-Membranen bietet hier eine effiziente Alternative. Äußerst vielversprechende Membranmaterialien sind mischleitende Perowskite. Speziell  $\text{Ba}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{Co}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$  (BSCF) zeichnet sich durch seine exzellente Sauerstoffpermeation aus. Im anwendungsrelevanten Temperaturbereich ( $700\text{ °C} \leq T \leq 900\text{ °C}$ ) treten jedoch Instabilitäten in den elektrischen Eigenschaften und im Sauerstofftransport auf, welche auf diverse strukturelle Änderungen im idealerweise kubischen Kristallgitter zurückzuführen sind. Durch geschickte Dotierung des BSCF-Materialsystems mit den Elementen Y, Ti und Nb soll die Stabilität der kubischen Gitterstruktur gewährleistet werden. Welche Auswirkungen diese Substitutionen auf die elektrochemischen Eigenschaften der mischleitenden Hochtemperatur-Membranen haben und ob sich die Leistungsfähigkeit einer stabilisierten Membran zusätzlich durch eine nanoporöse Funktionsschicht steigern lässt, sind die zentralen Fragestellungen dieser Arbeit.

ISSN 2365-8029  
ISBN 978-3-7315-0847-2

Gedruckt auf FSC-zertifiziertem Papier

ISBN 978-3-7315-0847-2



9 783731 508472 >