

Redox-Keramiken für thermochemische Kreisprozesse

Konstitution, Thermodynamik, Reaktionskinetik und mikrostrukturelles Design von CeO_2 -basierten Redoxmaterialien

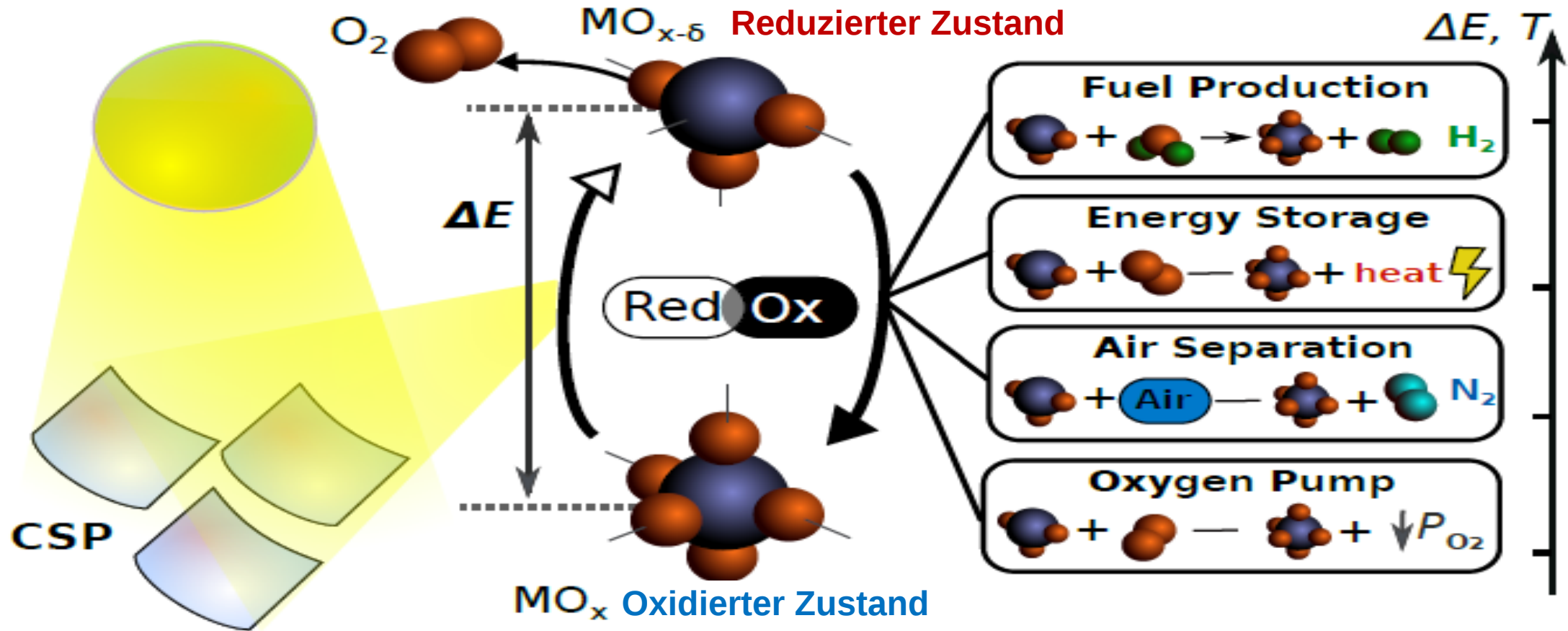
Martin Schmücker & Nicole Knoblauch



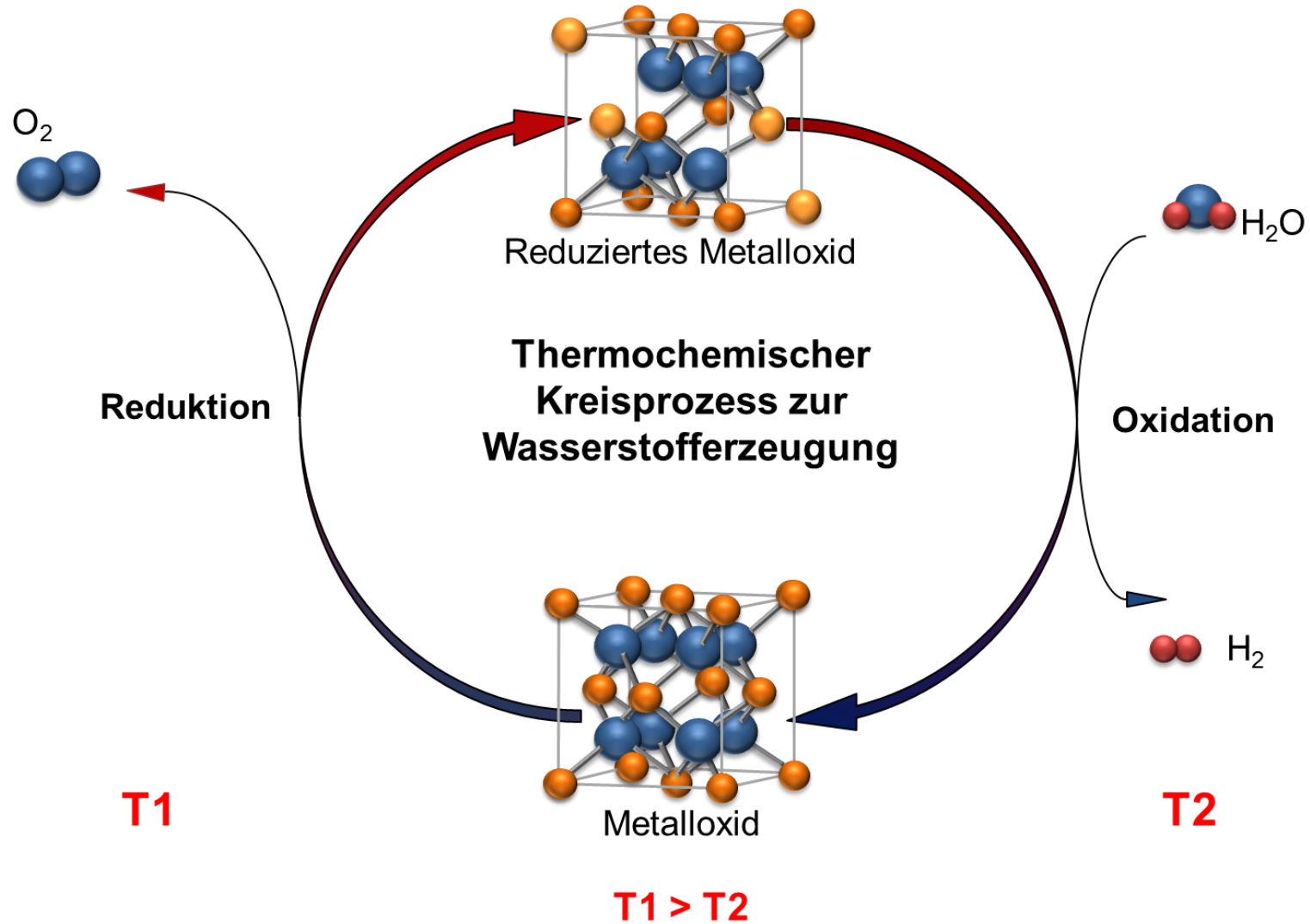
Wissen für Morgen



Solarthermisch betriebbare Redoxreaktionen

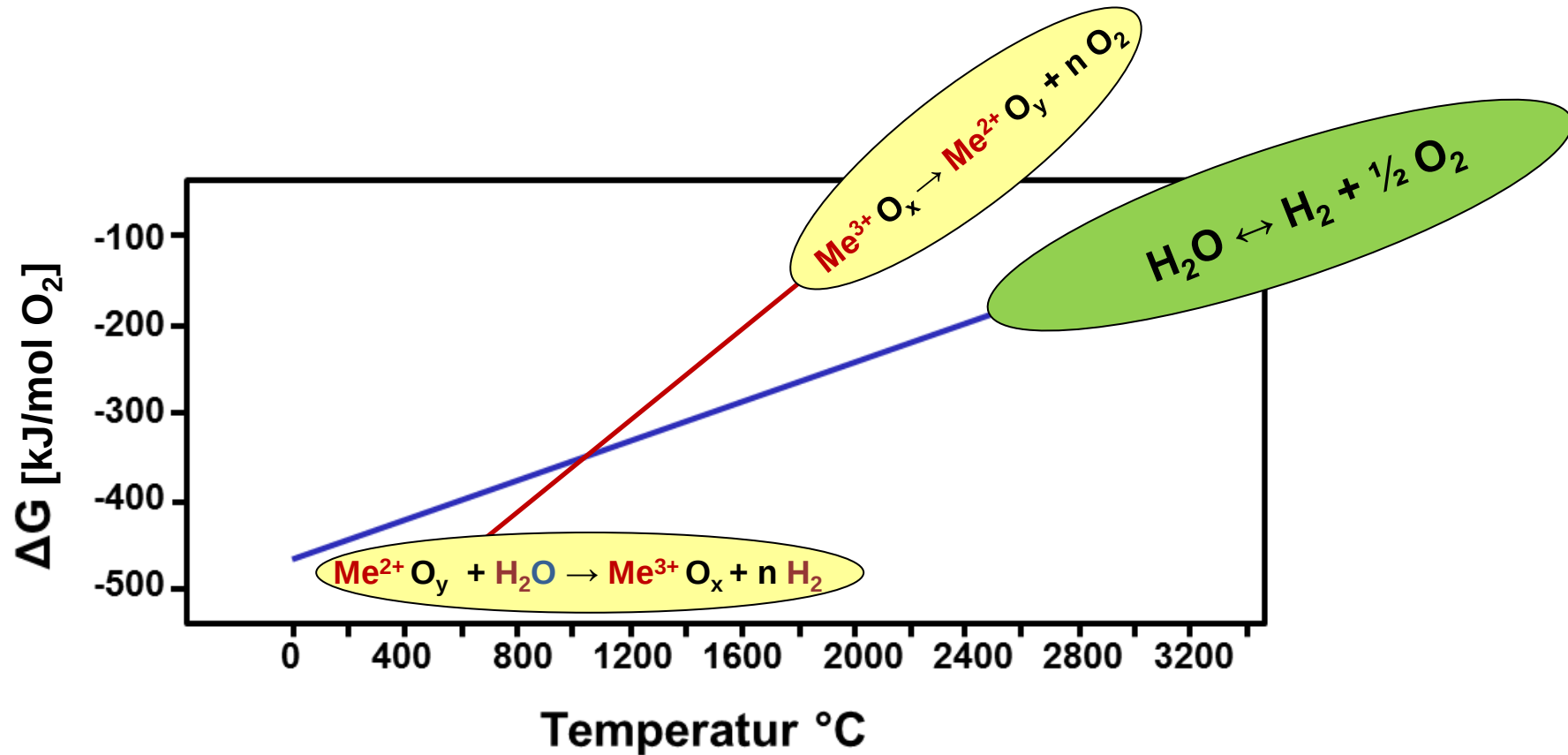


Redoxmaterialien zur Herstellung solarthermischer Brennstoffe



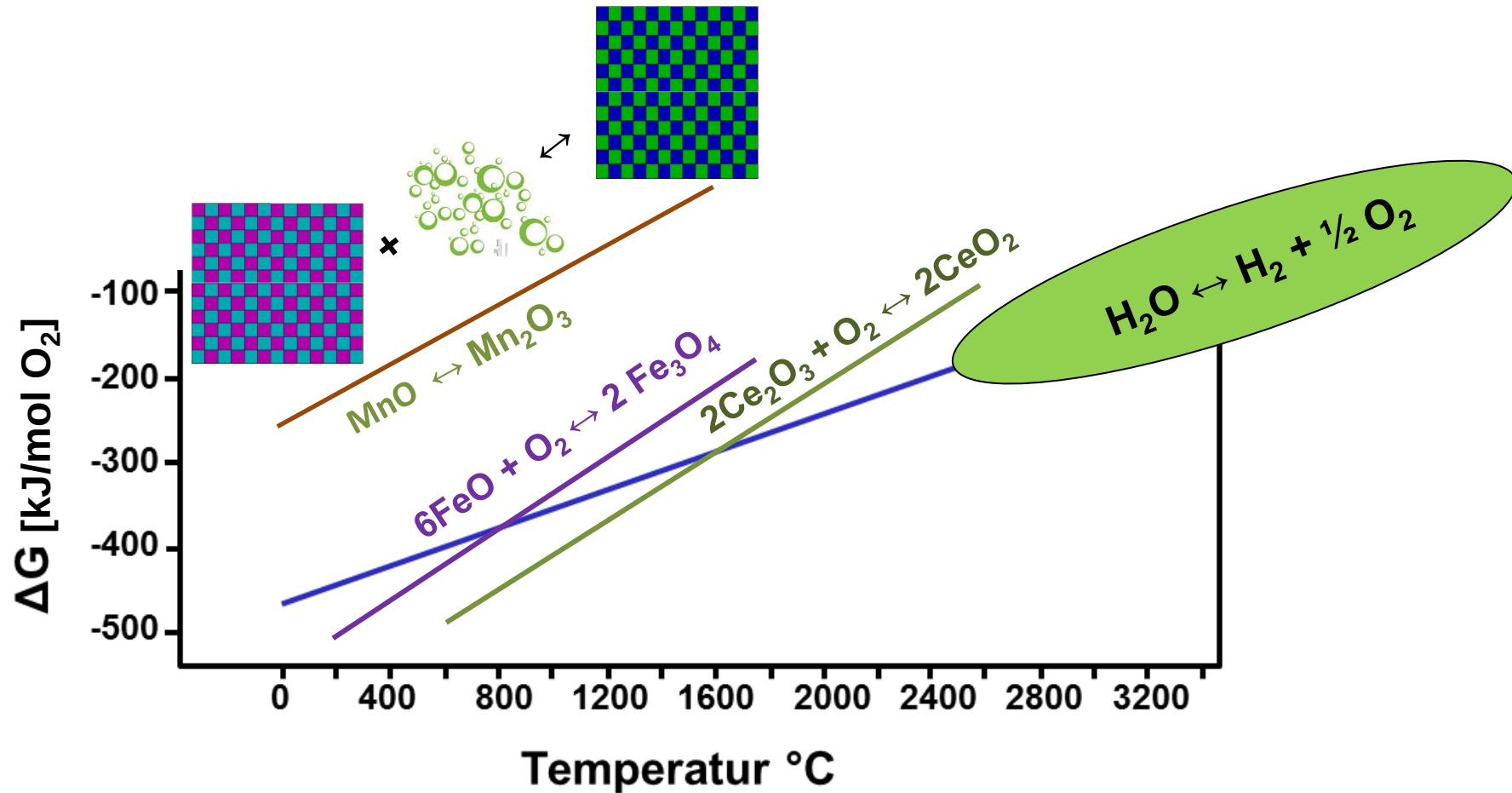
Redoxmaterialien zur Herstellung solarthermischer Brennstoffe

T
H
E
R
M
O
D
Y
N
A
M
I
K



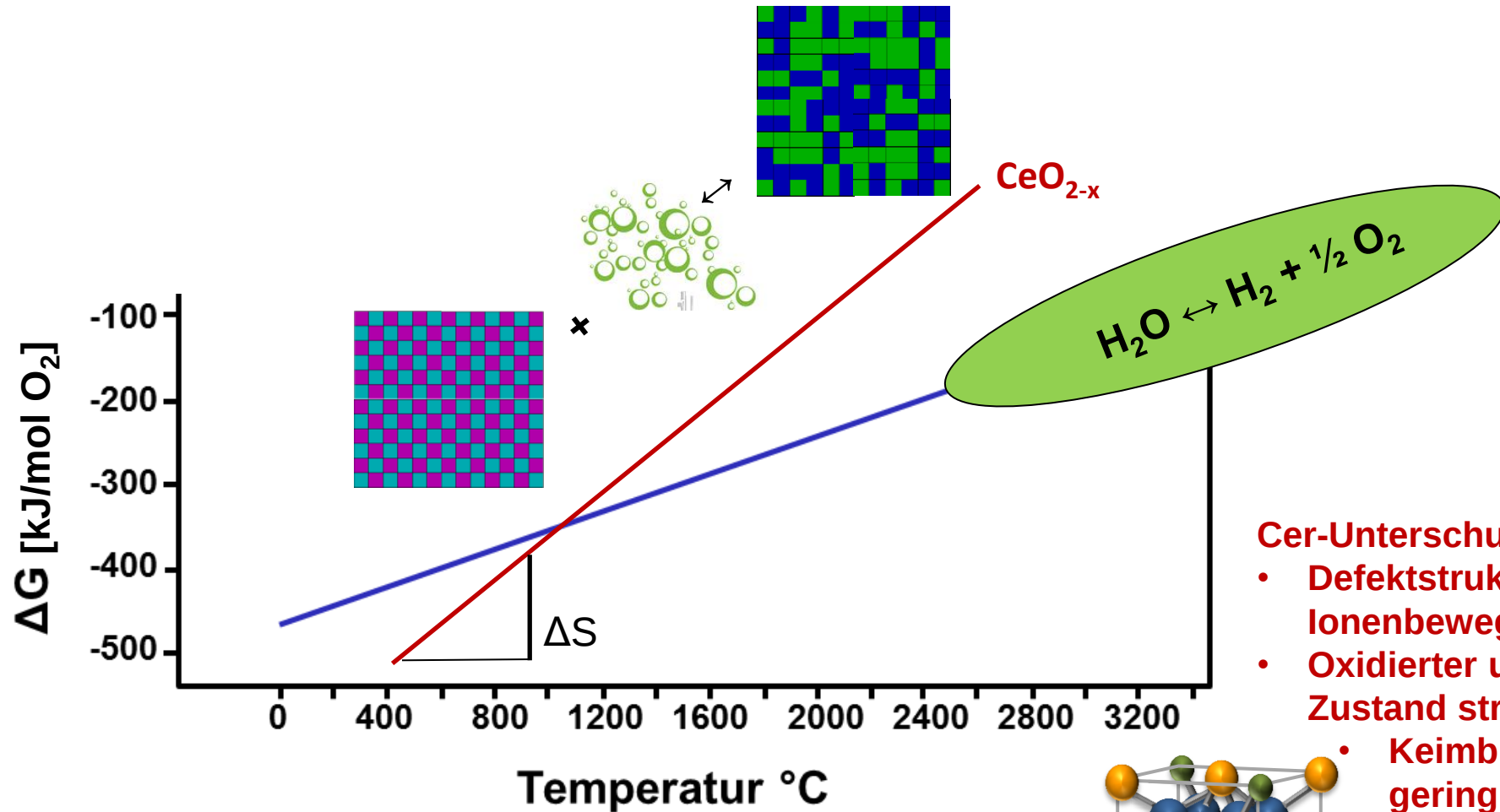
Redoxmaterialien zur Herstellung solarthermischer Brennstoffe

T
H
E
R
M
O
D
Y
N
A
M
I
K



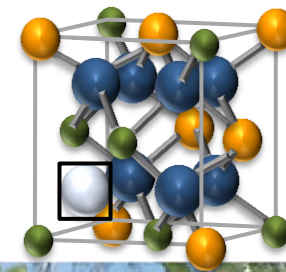
Redoxmaterialien zur Herstellung solarthermischer Brennstoffe

THERMODYNAMIK



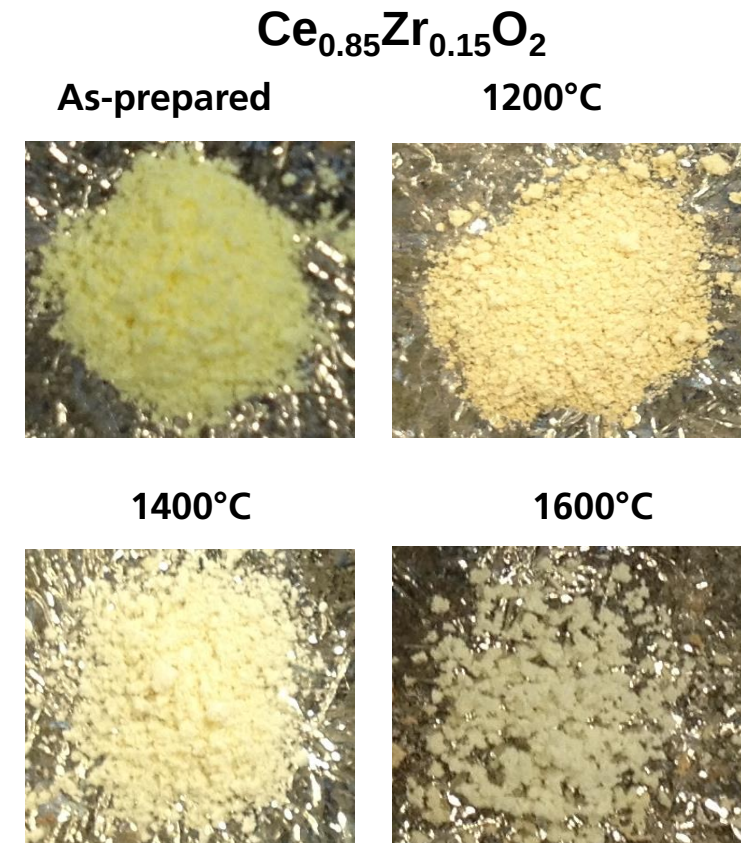
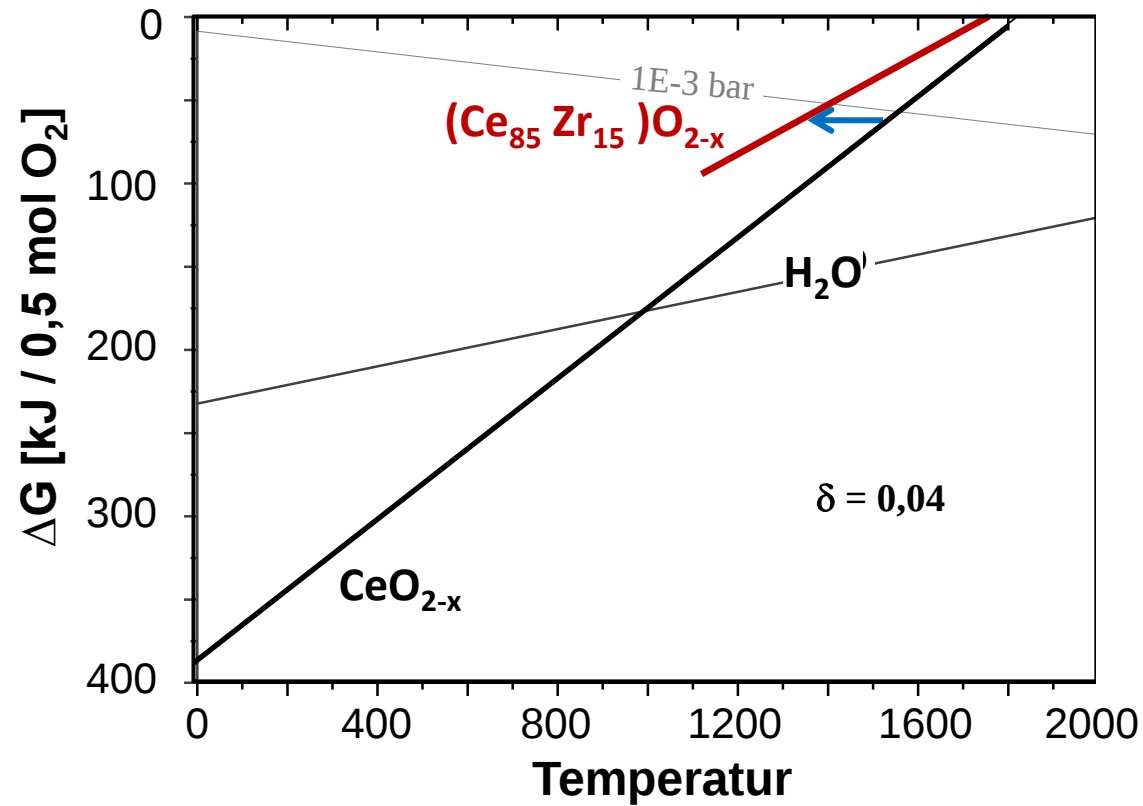
Cer-Unterschuss-Oxide:

- Defektstruktur: hohe Ionenbeweglichkeit
- Oxidierter und reduzierter Zustand strukturell ähnlich
- Keimbildungsbarriere gering,
- Volumenänderung gering

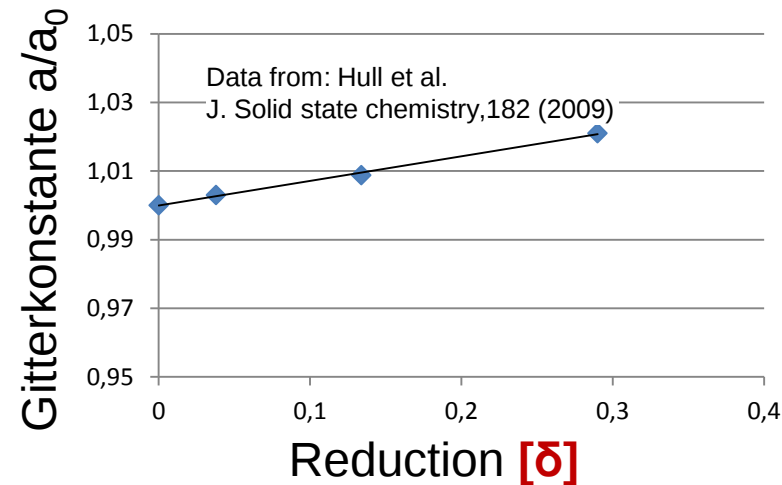


➤ CeO_{2-x} als Sauerstoffdefektstruktur ist ein vielversprechendes Redoxmaterial

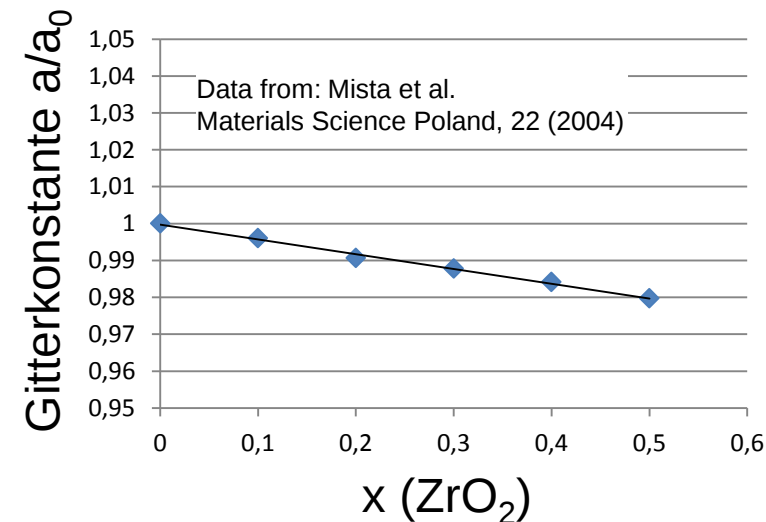
Erleichterte Reduktion in $(\text{CeZr})\text{O}_{2-\delta}$ -Mischkristallen



Erleichterte Reduktion in $(\text{CeZr})\text{O}_{2-\delta}$ - Mischkristallen: Kristallchemische Ursachen



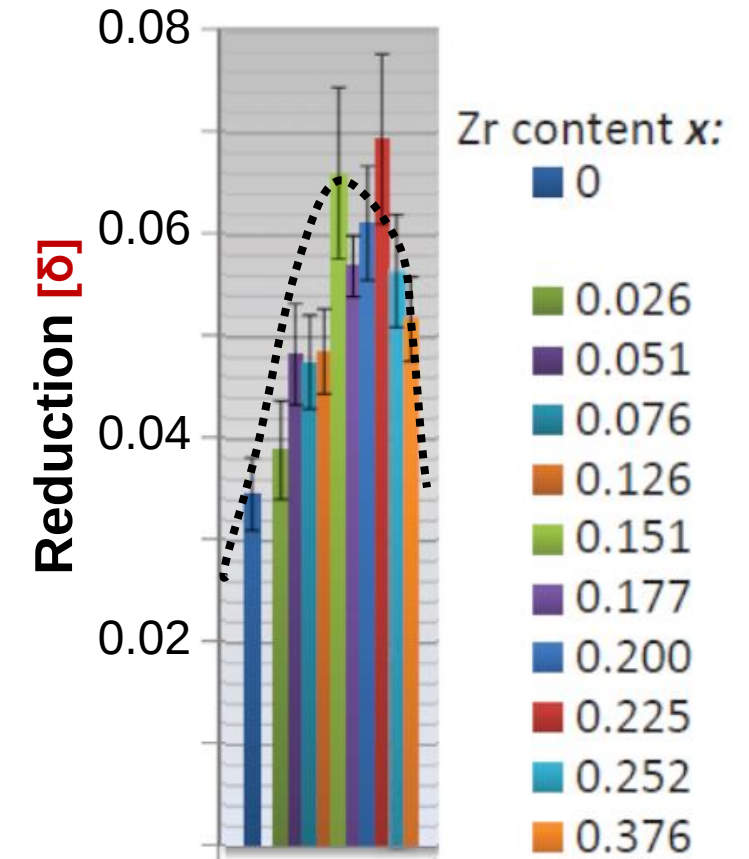
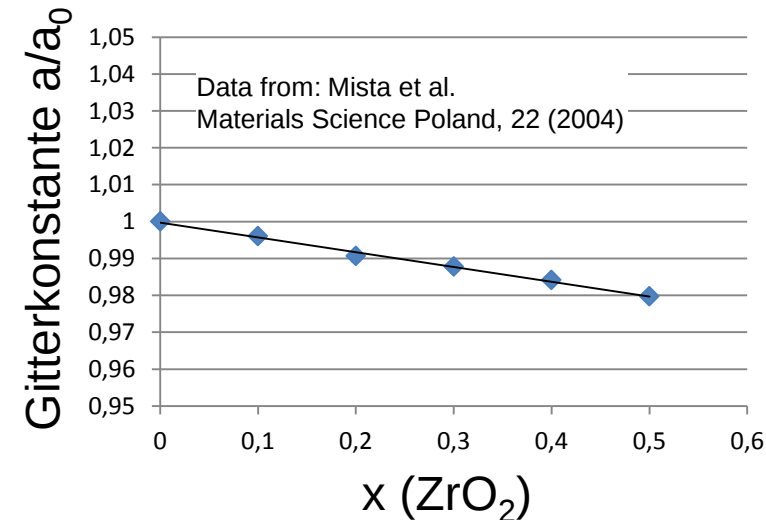
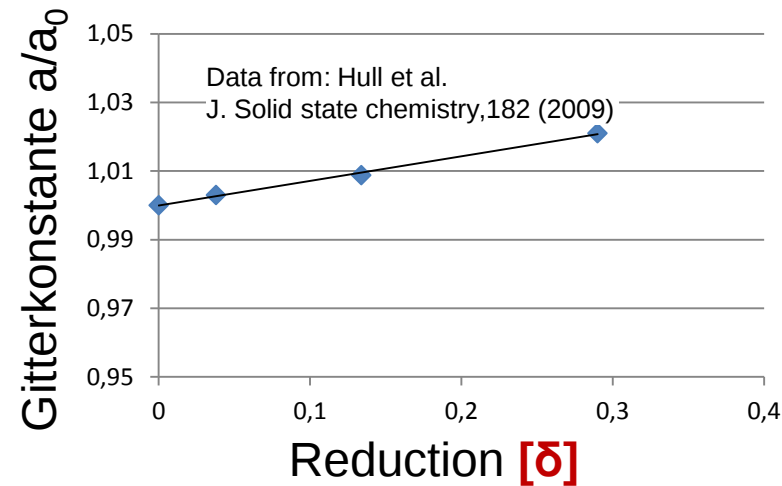
Volumen**expansion**
durch Reduktion von
 Ce^{4+} zu Ce^{3+}



Volumen**kontraktion**
durch Zr^{4+} -Einbau auf
 Ce^{4+} -Gitterplätze

**Kompensation beider Effekte, wenn
 $x (\text{ZrO}_2) \approx 2 \delta$**

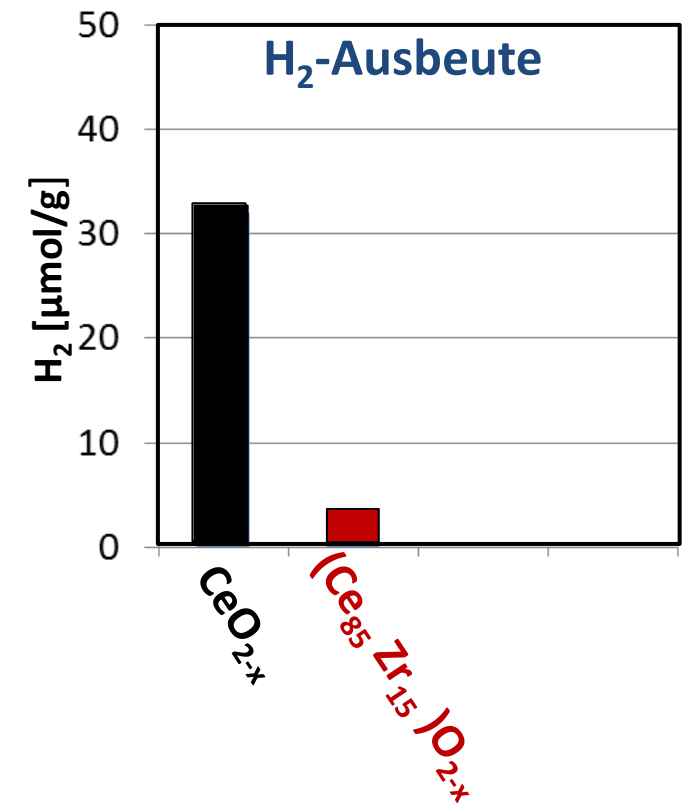
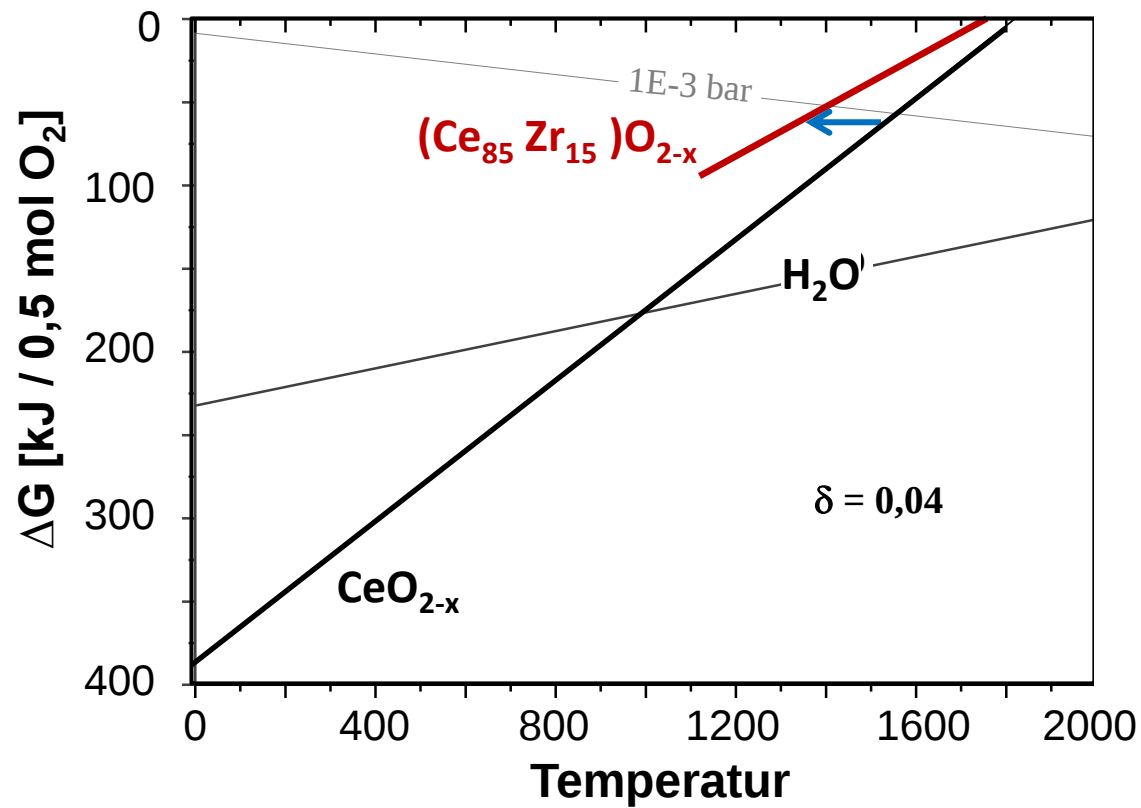
Erleichterte Reduktion in $(\text{CeZr})\text{O}_{2-\delta}$ - Mischkristallen: Kristallchemische Ursachen



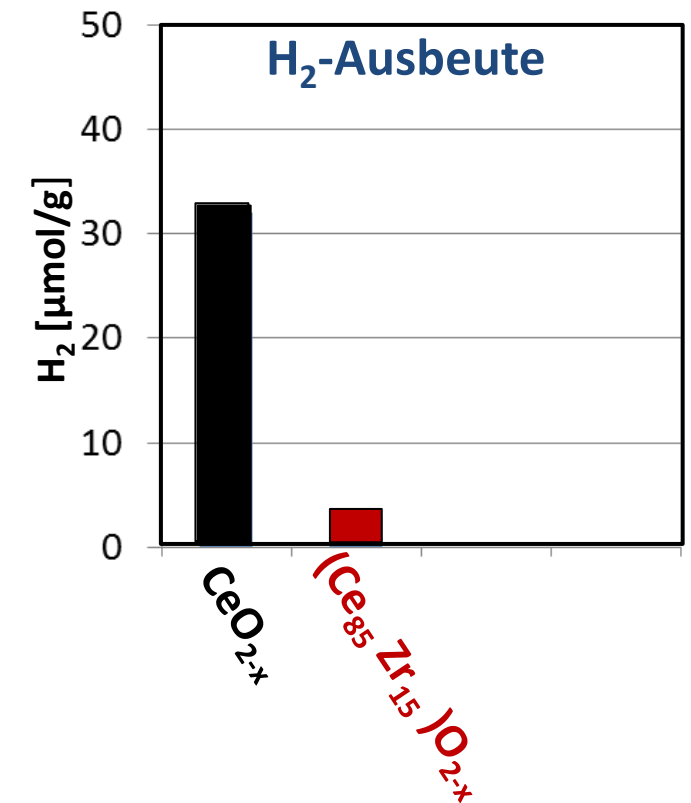
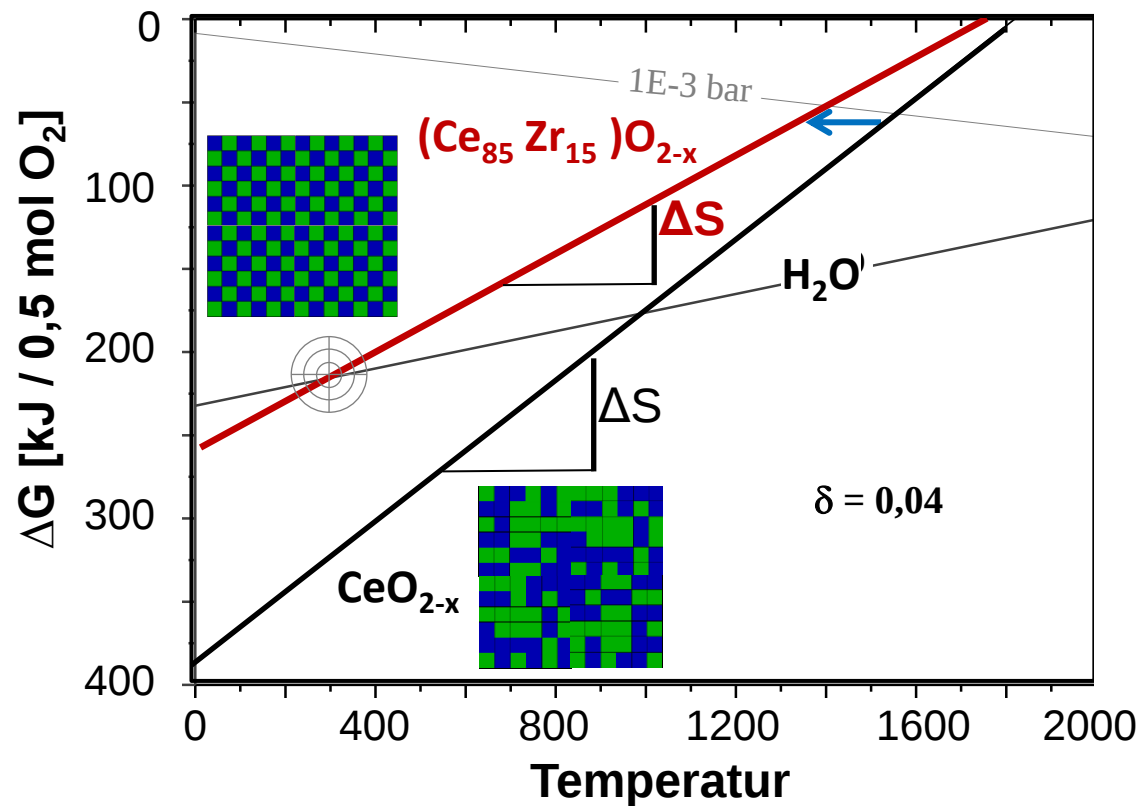
Kompensation beider Effekte, wenn
 $x (\text{ZrO}_2) \approx 2 \delta$

Erleichterte Reduktion in (CeZr)O_{2-δ} - Mischkristallen... aber...

T
H
E
R
M
O
D
Y
N
A
M
I
K

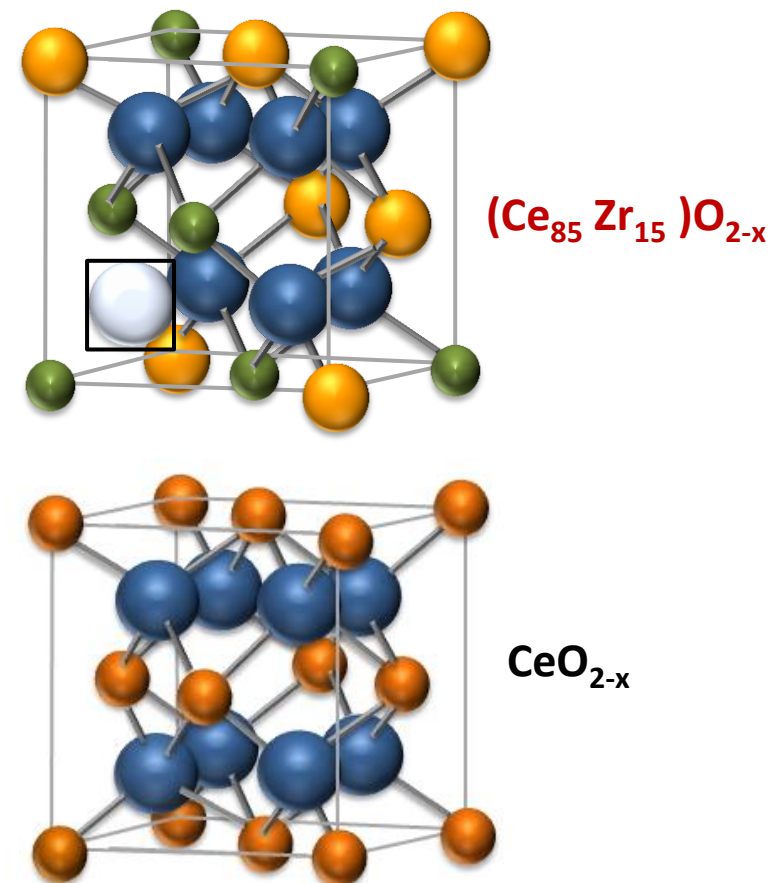
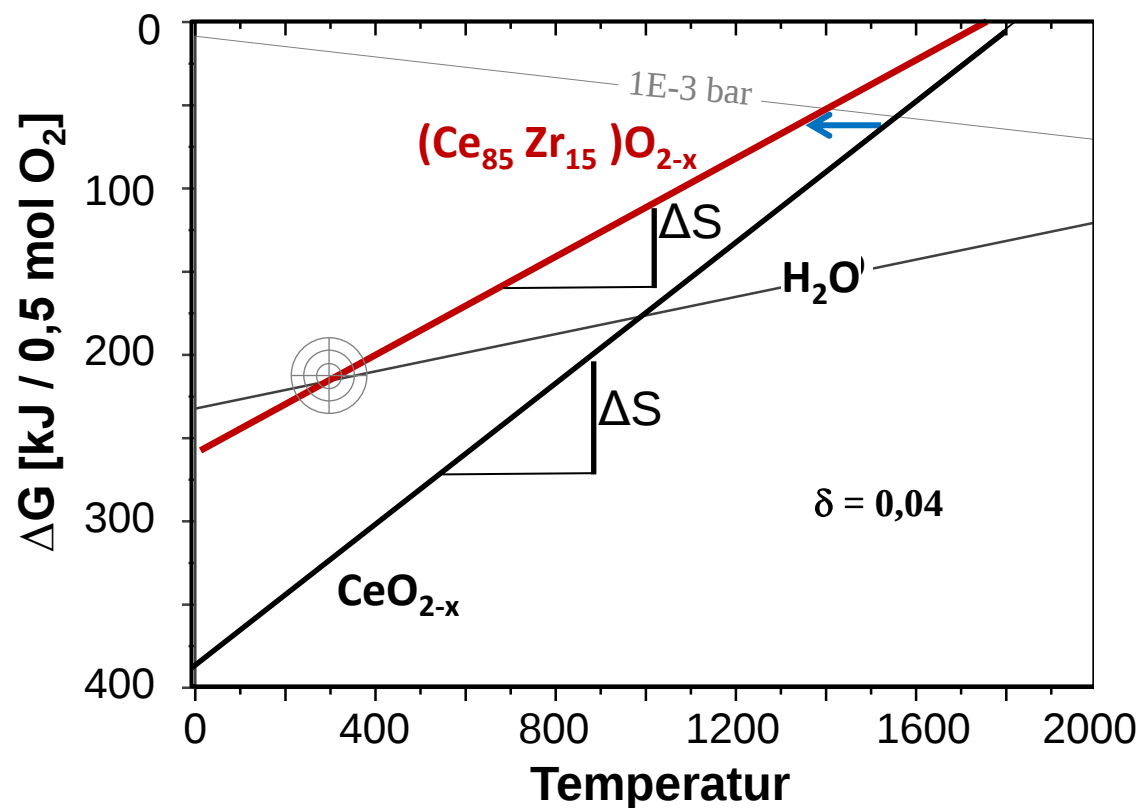


Erleichterte Reduktion in $(\text{CeZr})\text{O}_{2-\delta}$ - Mischkristallen... aber deutliche Absenkung der Temperatur zur Wasserspaltung



Erleichterte Reduktion in $(\text{CeZr})\text{O}_{2-\delta}$ - Mischkristallen... aber deutliche Absenkung der Temperatur zur Wasserspaltung

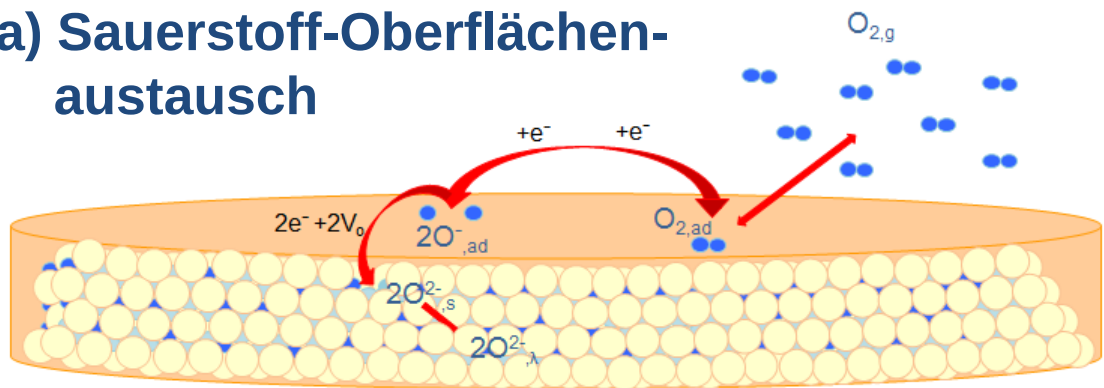
Strukturelle Ursachen der unterschiedlichen Redox-Entropien



Redoxmaterialien zur Herstellung solarthermischer Brennstoffe: Mechanismen der Redoxkinetik

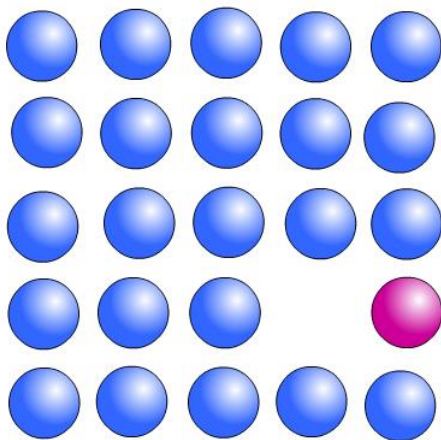
K
i
n
e
t
i
k

a) Sauerstoff-Oberflächen- austausch



- Desorption $\leftrightarrow$ Adsorption
- Rekombination $\leftrightarrow$ Dissoziation
- Ladungsübergänge
($O^{2-} \leftrightarrow O^{-1} \leftrightarrow O_2$)
- Übergang der O^{2-} -Ionen aus der oberflächennahen Raumladungsregion ins Volumen

b) Diffusion

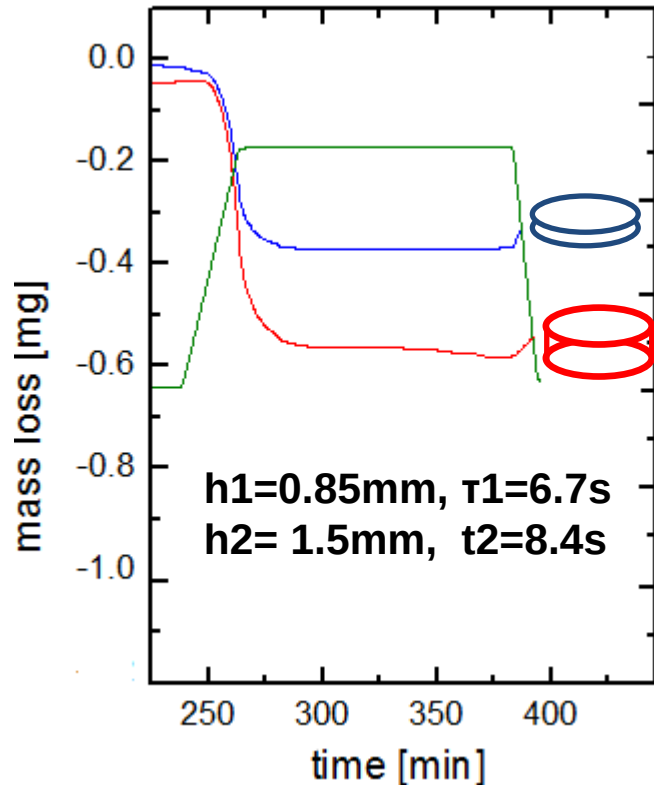


über Sauerstoffleerstellen;
LS-Konzentration =
f (Redoxbedingung, T, p)

Mechanismen der Redoxkinetik: Oberflächenaustausch vs. Diffusion

K
i
n
e
t
i
k

T > 1200 °C (Reduktion)



Diffusionskontrolliert:

$$\tau_1/\tau_2 = (h_1/h_2)^2 = 3$$

Oberflächenaustausch-
kontrolliert:

Keine Dickenabhängigkeit,
also $\tau_1/\tau_2 = 1$

Experiment:

$$\tau_1/\tau_2 = 1.2$$

⇒ bei **T > 1200 °C (Reduktion)**
sind Oberflächenaustausch-
reaktionen geschwindigkeits-
bestimmend.
Diffusion (Weglänge $\approx 1 \text{ mm}$) ist
der schnellere Prozess

T < 700 ° (Re-Oxidation)

$$D_{700 \text{ °C}} \approx 10^{-4} D_{1200 \text{ °C}}$$

Diffusionsweg **1200 °C** **700 °C**
1 mm **10 μm**

⇒ bei **T < 700 ° (Re-Oxidation)** ist eher die
O-Diffusion
geschwindigkeits-
bestimmend.

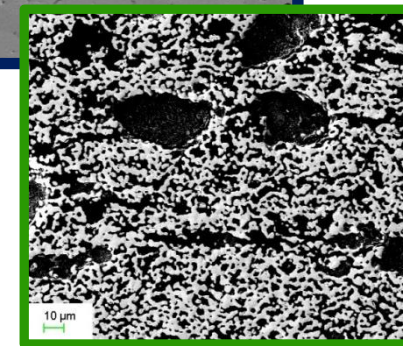
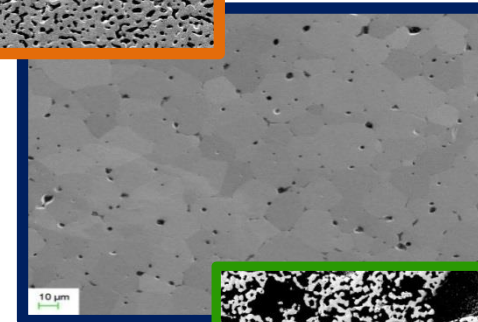
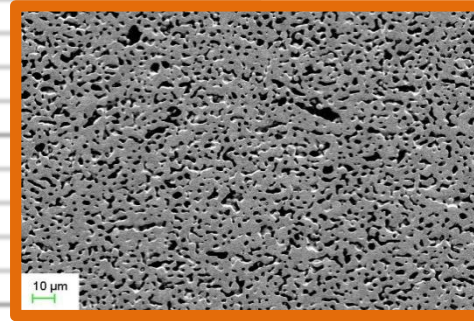
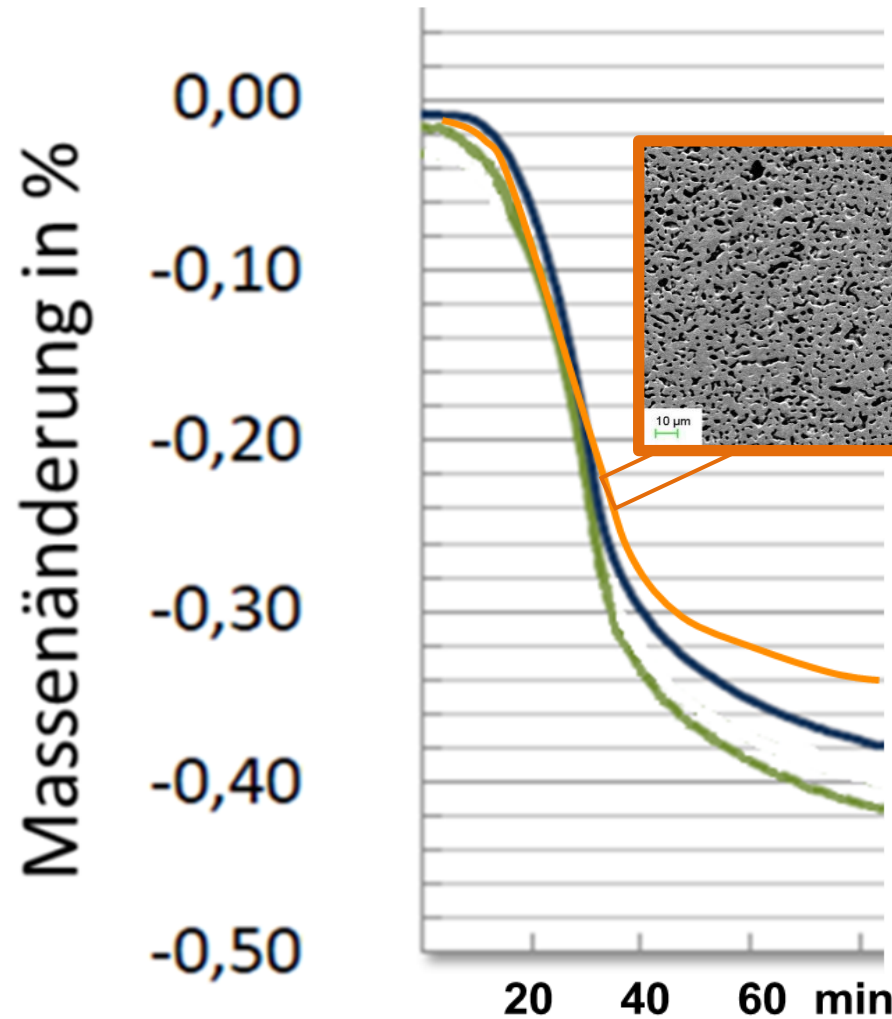
⇒ Höhere
Umwandlungskinetik
durch kurze
Diffusionswege

⇒ Poröse Keramiken

Umwandlungskinetik in porösen Redoxkeramiken

M
i
k
r
o
s
t
r
u
k
t
u
r

K
i
n
e
t
i
k



Trotz kurzer
Diffusionswege
langsame Umwandlung
⇒ **Gasaustausch im
Porennetzwerk ist eine
weitere wichtige
Einflussgröße**

**schnelle Umwandlung
bei ausreichend
großen Poren**

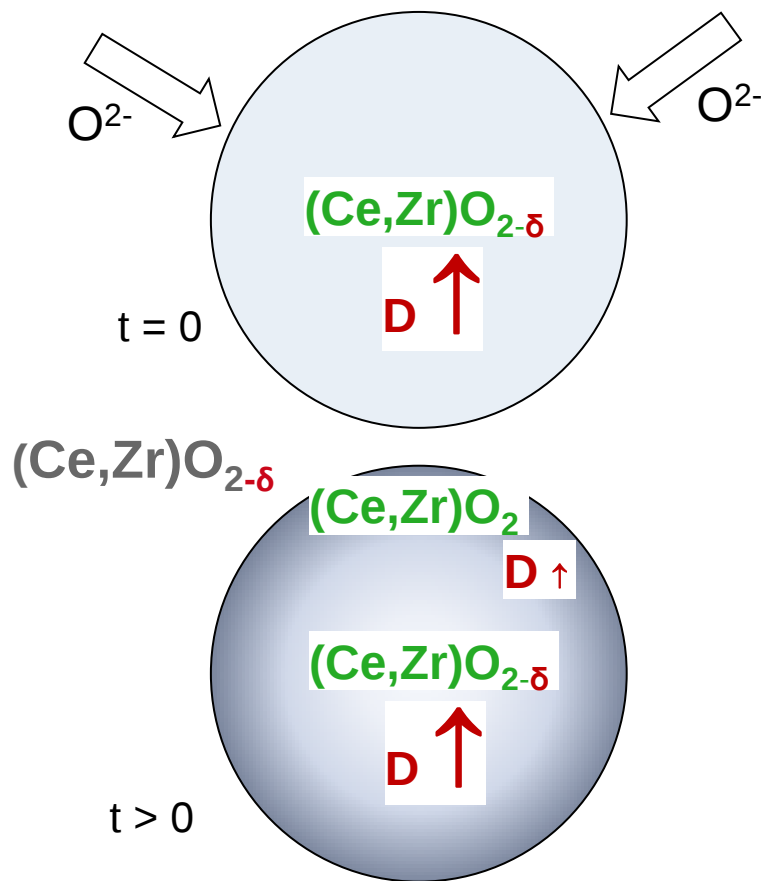
Erhöhung der Re-Oxidationskinetik von CeO_{2-x} durch Dotierung

K
i
n
e
t
i
k

Re-Oxidation:

Annihilation der strukturellen Sauerstoff-Leerstellen

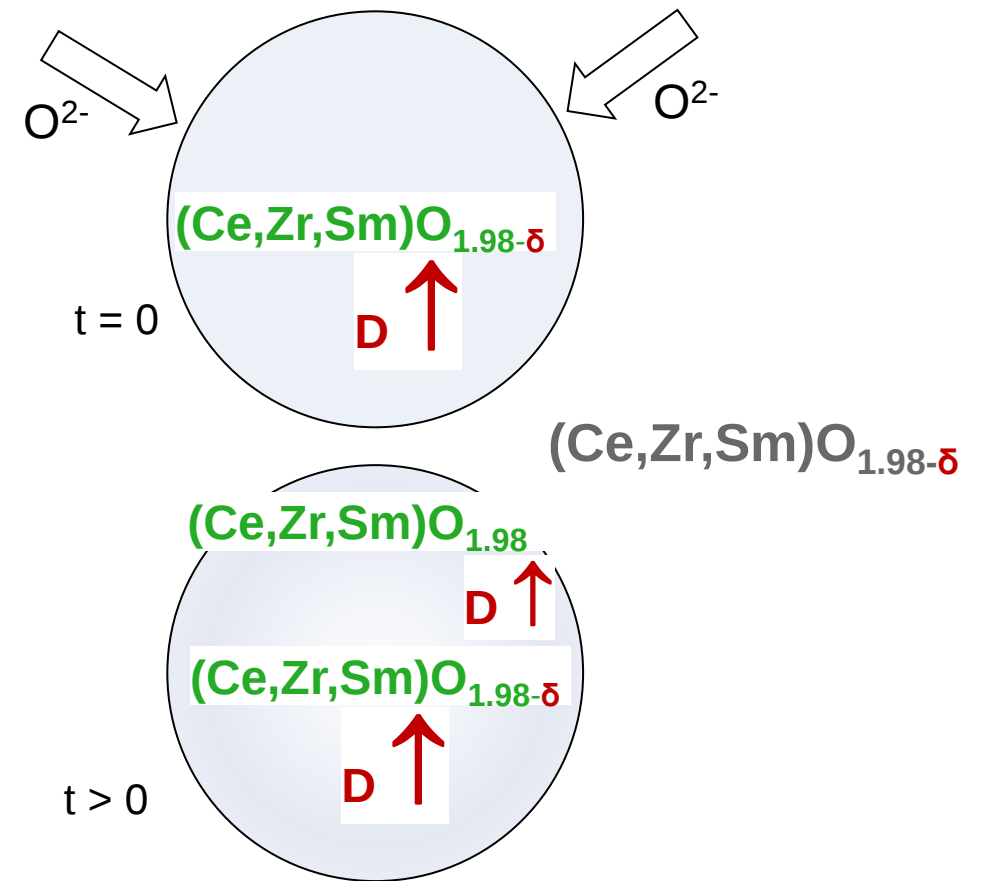
⇒ Abnahme der Diffusionsrate



Re-Oxidation:

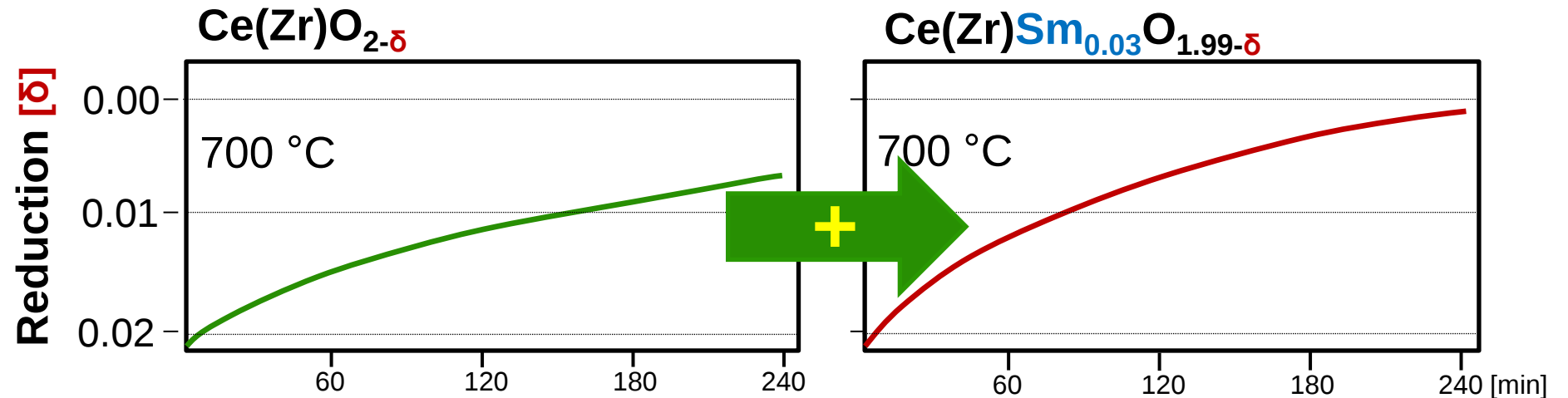
Erhalt der durch Sm^{3+} hervorgerufenen Sauerstoffleerstellen:

⇒ Diffusionsrate bleibt hoch

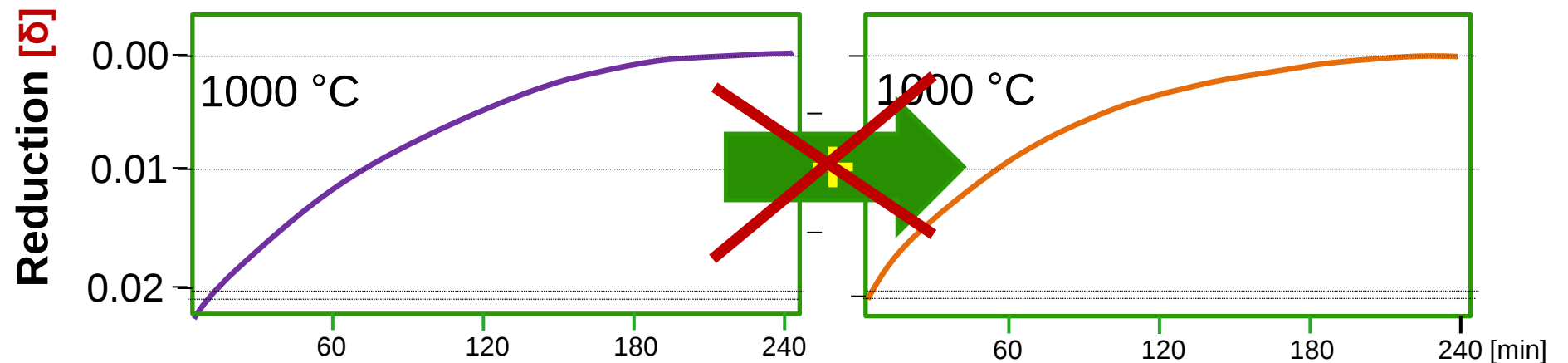


Erhöhung der Re-Oxidationskinetik von CeO_{2-x} durch Dotierung

K
i
n
e
t
i
k



700 °C: Erhöhung der Oxidationskinetik durch Sm^{3+} -Dotierung



1000 °C: keine Erhöhung der Oxidationskinetik durch Sm^{3+} -Dotierung, Reaktion offensichtlich nicht diffusionskontrolliert

Résumé zur Redoxkinetik von CeO_{2-x}

K i n e t i k

$T > \approx 1000 \text{ }^\circ\text{C}$:

- Diffusion bis zu Weglängen von $\approx 1\text{mm}$ sehr schnell
- Reaktionskinetik begrenzt durch Oberflächenaustauschkoeffizient K
- Erhöhung der Redoxkinetik evtl. durch katalytische Schichten möglich

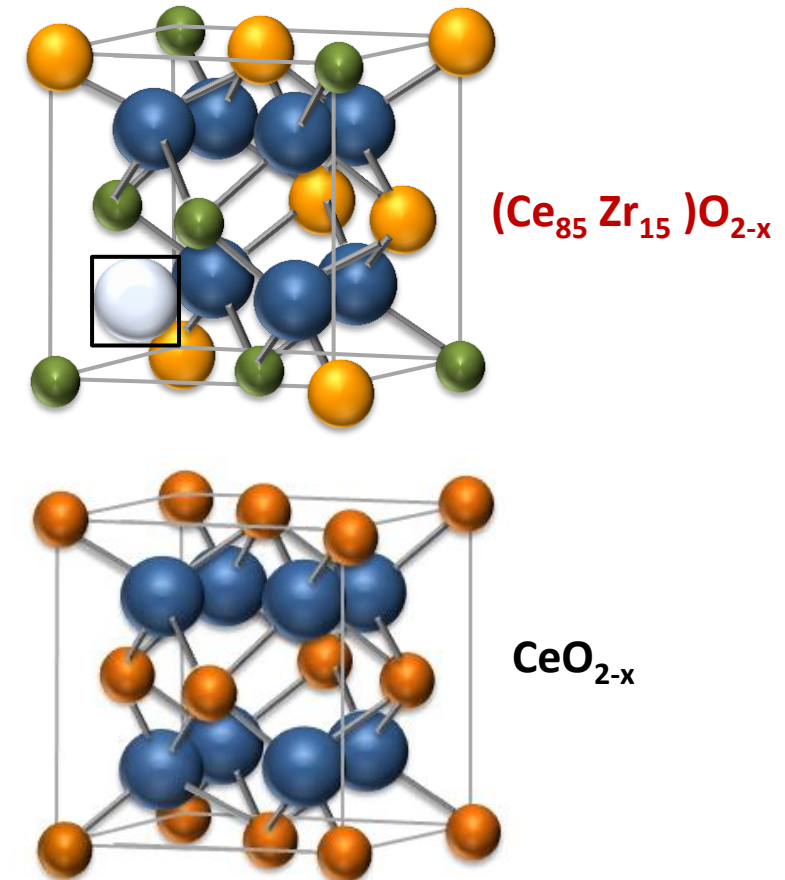
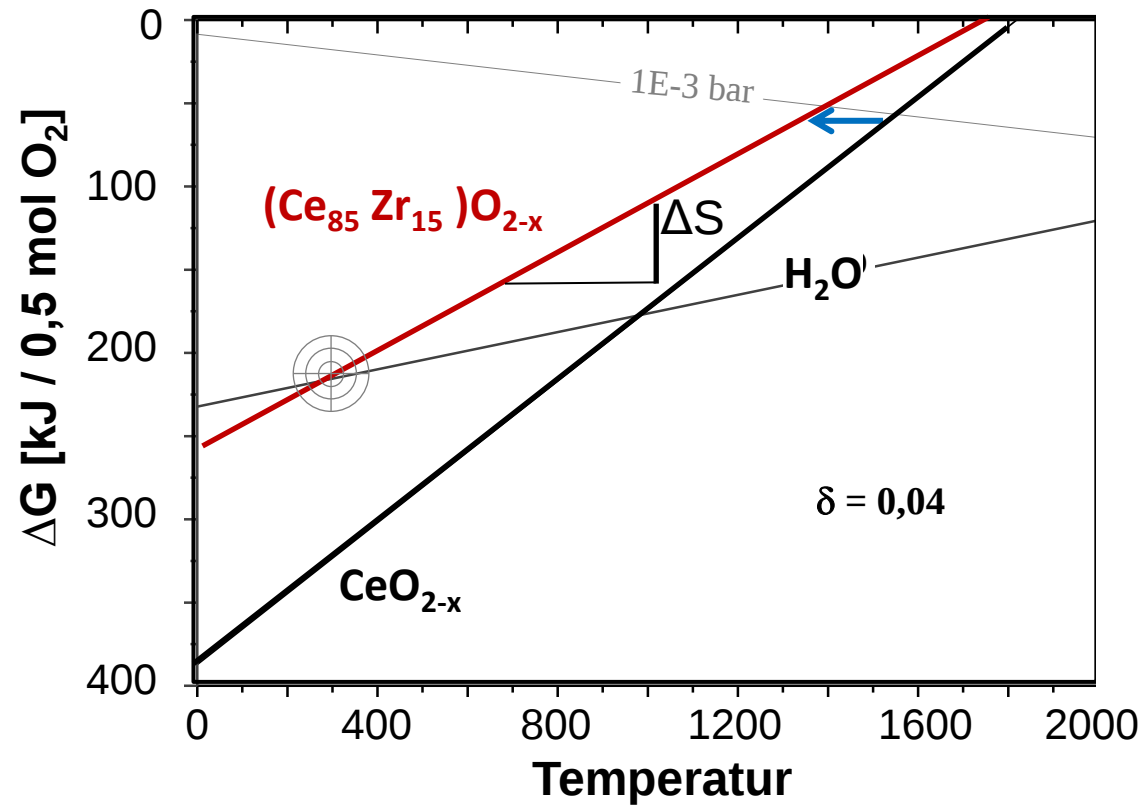
$T < \approx 1000 \text{ }^\circ\text{C}$:

- Reaktionskinetik begrenzt durch Diffusionskoeffizient D , D nimmt mit fallender Temperatur exponentiell ab
- Erhöhung der Redoxkinetik durch kurze Diffusionswege und /oder Dotierung mit Me^{3+} zur Erzeugung extrinsischer O-LS

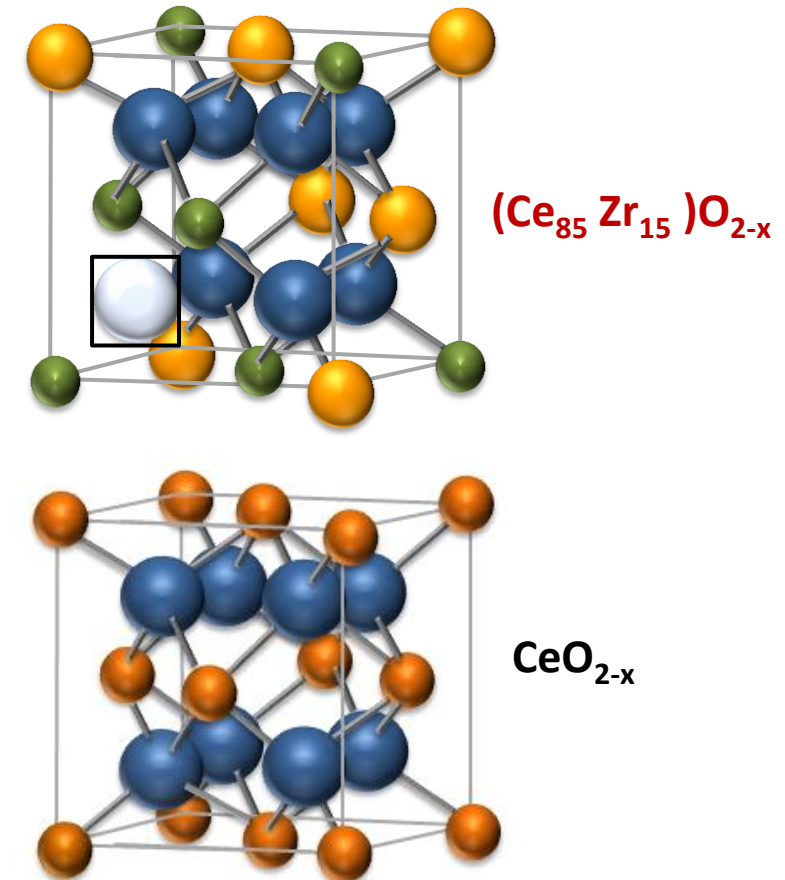
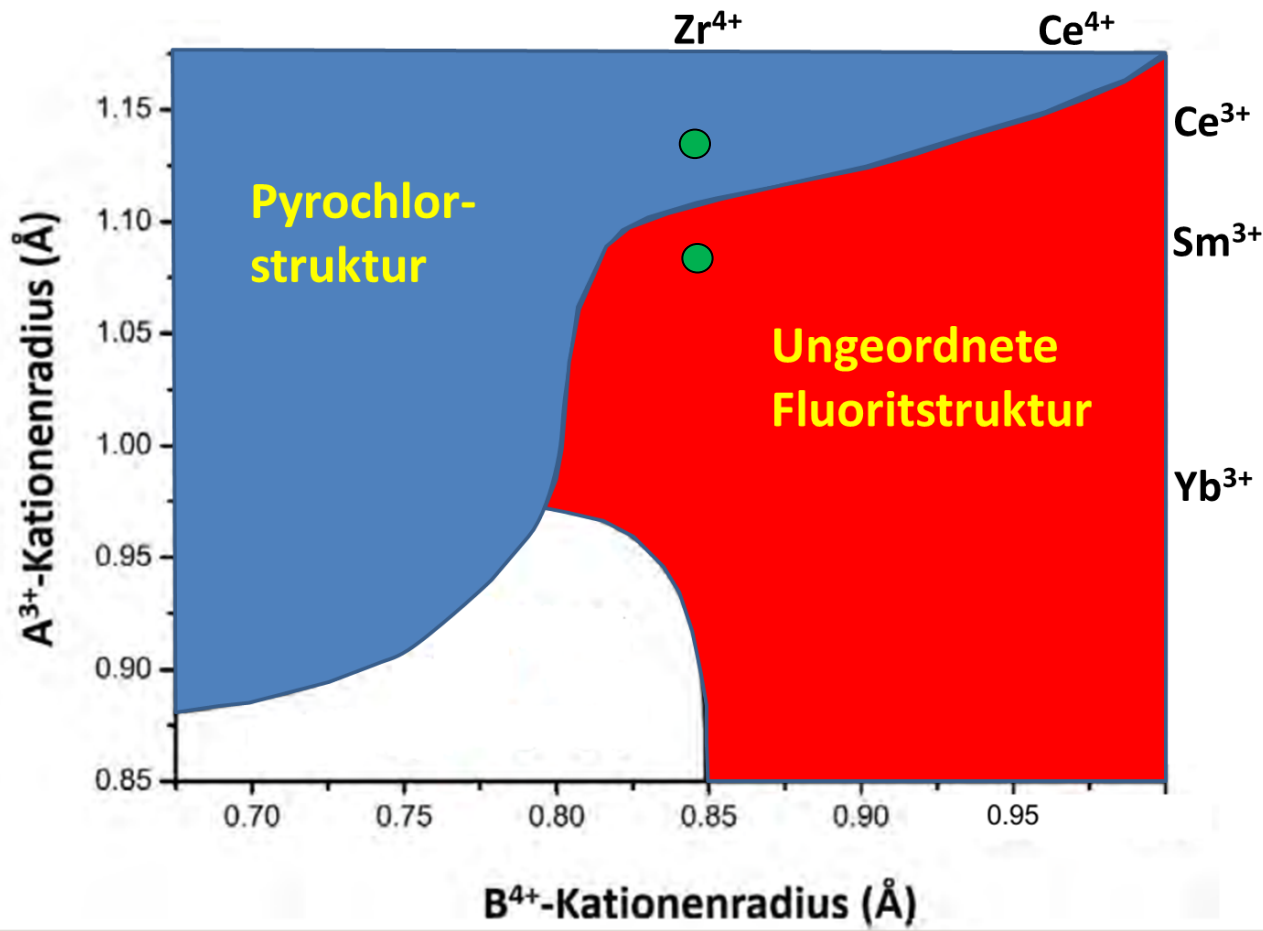


Erleichterte Reduktion in $(\text{CeZr})\text{O}_{2-x}$ -Mischkristallen... aber deutliche Absenkung der Temperatur zur Wasserspaltung

Strukturelle Ursachen der unterschiedlichen Redox-Entropien



Erleichterte Reduktion in $(\text{CeZr})\text{O}_{2-x}$ -Mischkristallen... aber deutliche Absenkung der Temperatur zur Wasserspaltung

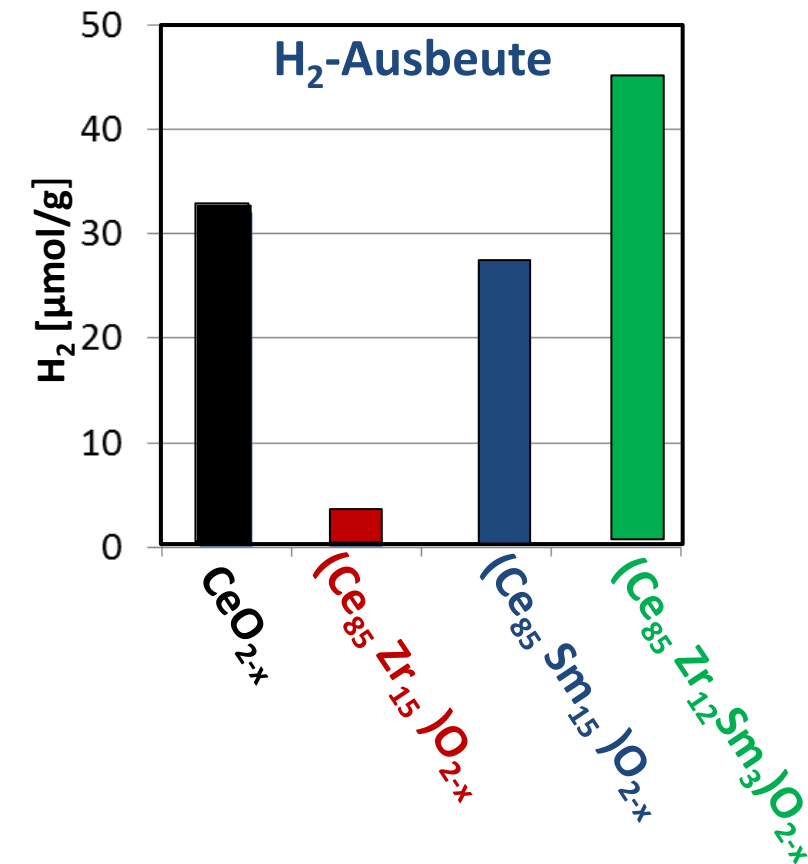
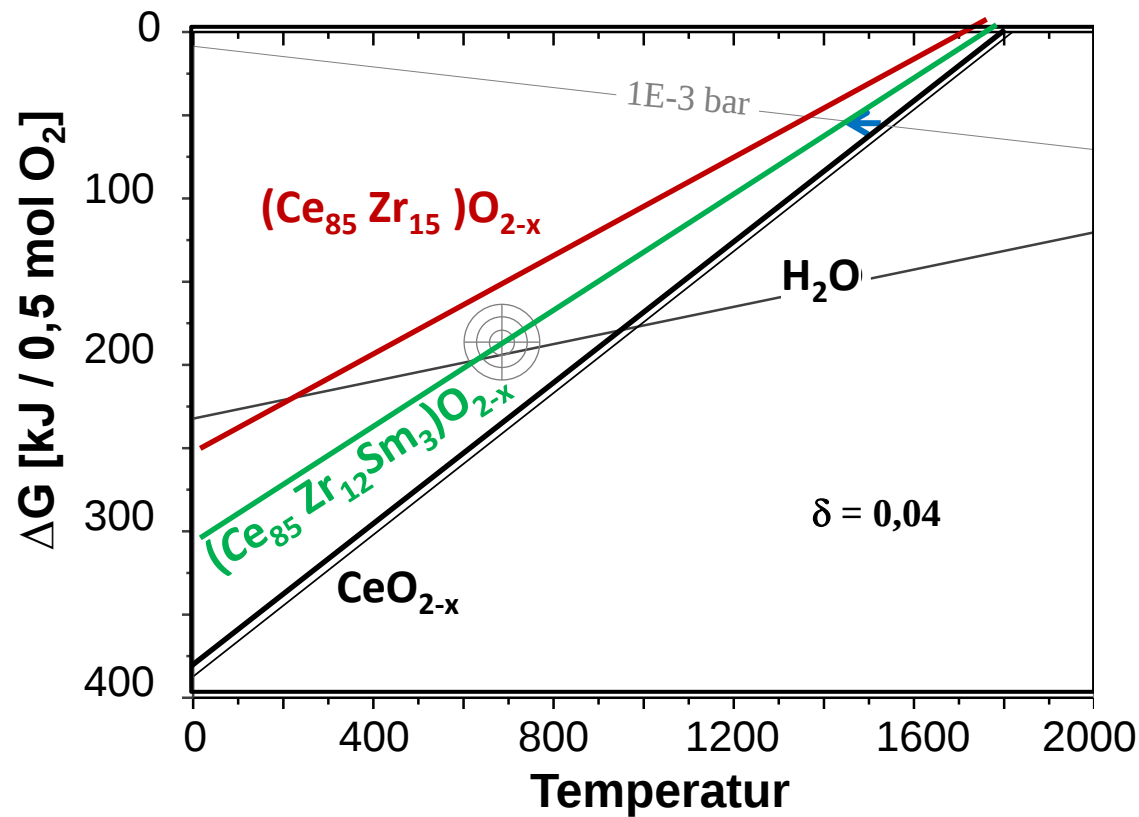


Ko-Dotierung von CeO_2 mit Zr^{4+} und Sm^{3+}

Thermodynamik
Kinetik

Dotierung mit Samarium

- Antidot für Zr; das kleinere 3-wertige Kation wirkt der geordneten Pyrochlor-Struktur entgegen
- Erhöhung der Diffusionskinetik durch zusätzliche extrinsische Leerstellen



Résumé zu Thermodynamik, Umwandlungskinetik und Mikrostruktur CeO₂-basierter Redoxkeramiken

T
h
e
r
m
o
d
y
n
a
m
i
k
M
i
k
r
o
s
t
r
u
k
t
u
r

Ko-Dotierung von CeO₂ mit Zr⁴⁺- und kleinem Me³⁺-Ion ermöglicht ein Fein-Tuning der thermodyn. Randbedingungen zur H₂O/CO₂-Spaltung

Synergistische Wirkung auf Diffusionskinetik durch extrinsische Sauerstoff-Leerstellen

Kurze Diffusionswege erleichtern die Re-Oxidation

Porenkanäle müssen hinreichend groß sein für Gasaustausch

Bei HT (> 1000 °, Reduktion) wird die Umwandlungskinetik durch den Sauerstoff-Oberflächenaustausch begrenzt

