

Anorganische Chemie

**Einfluss des Zirkonium-Gehalts auf die
Leitfähigkeitseigenschaften
dotierter Cerdioxid-Zirkondioxidssysteme**

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung des Doktorgrades

der Naturwissenschaften im Fachbereich Chemie und Pharmazie

der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät

der Westfälischen Wilhelms-Universität Münster

vorgelegt von

Vera Rührup

aus Marburg

-2005-

Dekan:	Prof. Dr. Bernhard Wunsch
Erster Gutachter:	Prof. Dr. Hans-Dieter Wiemhöfer
Zweiter Gutachter:	Prof. Dr. Rainer Pöttgen
Tag der mündlichen Prüfungen:	06., 08. und 09.02.2006
Tag der Promotion:	09.02.2006

Der experimentelle Teil dieser Arbeit wurde in der Zeit vom Juni 2001 bis Oktober 2005 im Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Westfälischen Wilhelms-Universität unter Anleitung von Herrn Prof. Dr. Hans-Dieter Wiemhöfer durchgeführt.

Herrn Prof. Dr. Hans-Dieter Wiemhöfer möchte ich besonders für die Stellung des interessanten Themas dieser Arbeit, seine stete Diskussionsbereitschaft und seine gute Betreuung danken.

Meinen Eltern und Frank

Inhaltsverzeichnis

1	EINLEITUNG.....	1
2	GRUNDLAGEN.....	7
2.1	Präparation.....	7
2.2	Struktur.....	12
2.3	Sauerstoffionenleitfähigkeit.....	14
2.3.1	Sauerstoffionenleitende Verbindungen.....	14
2.3.2	Ionische Defekte.....	14
2.4	Elektronenleitfähigkeit.....	17
2.4.1	Defektchemie der elektronischen Ladungsträger.....	17
2.4.2	Elektronische Zustände im Festkörper.....	21
2.5	Bestimmung der elektronischen Leitfähigkeit.....	27
2.5.1	Ladungstransport in gemischtleitenden Systemen.....	27
2.5.2	Elektronische Teilleitfähigkeiten in gemischtleitenden Systemen.....	28
2.5.3	Stationäre Polarisationsmessungen mit Mikrokontakten.....	30
2.6	Bestimmung von Diffusionskoeffizienten.....	37
2.6.1	Leitfähigkeit und Diffusion.....	37
2.6.2	Diffusion der Sauerstoffionen.....	38
2.6.3	Diffusion der Elektronen und Defektelektronen.....	39
2.6.4	Instationäre Polarisationsmessungen mit Mikrokontakten.....	41
3	EXPERIMENTALTEIL.....	47
3.1	Präparation.....	47
3.1.1	Darstellung nach dem Mixed-Oxide-Verfahren.....	47
3.1.2	Herstellung von Maßlösungen aus den entsprechenden Metallsalzen.....	47
3.1.3	Darstellung der dotierten Cerdioxidpulver.....	49
3.1.4	Herstellung von Presslingen.....	51
3.1.5	Dichtebestimmung.....	52
3.1.6	Herstellung der Referenzelektroden.....	53
3.2	Probencharakterisierung.....	54
3.2.1	Rasterelektronenmikroskopie.....	54
3.2.2	Röntgenographische Untersuchungen.....	54
3.3	Impedanzspektroskopie.....	55
3.4	Strom-Spannungsmessungen.....	56

3.4.1	Stationäre Strom-Spannungsmessungen.....	56
3.4.2	Instationäre Strom-Spannungsmessungen.....	58
4	ERGEBNISSE.....	59
4.1	Ergebnisse der Präparation.....	59
4.1.1	Phasenreinheit und Gitterkonstanten.....	60
4.1.2	Dichten der hergestellten Proben.....	66
4.2	Impedanzmessungen.....	69
4.2.1	Überblick über Literaturdaten.....	69
4.2.2	Impedanzmessungen an Y- und Gd-dotiertem CeO ₂ / ZrO ₂	71
4.2.3	Impedanzmessungen an Gd-dotiertem CeO ₂ / ZrO ₂	73
4.2.4	Impedanzmessungen an Y-dotiertem CeO ₂ / ZrO ₂	78
4.2.5	Vergleich der Ergebnisse an Gd- und Y-dotierten Proben.....	81
4.3	Stationäre Strom-Spannungsmessungen.....	83
4.3.1	Überblick über Literaturdaten.....	83
4.3.2	Messungen mit Mikrokontakten - Einige Details.....	87
4.3.3	Stationäre Strom-Spannungsmessungen an Ce _{0,8} Gd _{0,2} O _{1,9}	94
4.3.4	Stationäre Strom-Spannungsmessungen an Gd-dotiertem CeO ₂ / ZrO ₂	99
4.3.5	Stationäre Strom-Spannungsmessungen an Ce _{0,8} Y _{0,2} O _{1,9}	109
4.3.6	Stationäre Strom-Spannungsmessungen an Y-dotiertem CeO ₂ / ZrO ₂	111
4.3.7	Vergleich Gd- und Y-dotierter Proben.....	116
4.3.8	Vergleich von CZY-Proben unterschiedlicher Herkunft.....	118
4.4	Instationäre Strom-Spannungsmessungen.....	121
4.5	Diskussion.....	132
4.5.1	Diskussion der Ergebnisse der Polarisationsmessungen.....	132
4.5.2	Diskussion der Ergebnisse aus Kooperationen.....	134
4.5.3	Schlussbetrachtung.....	138
5	ZUSAMMENFASSUNG UND AUSBLICK.....	141
6	LITERATURVERZEICHNIS.....	143
7	ANHANG.....	157
7.1	Abkürzungen.....	157
7.2	Verwendete Software.....	160
7.3	Ergebnisse.....	161
7.3.1	Reflexe und Indizierung der Guinier-Röntgenaufnahmen.....	161
7.3.2	Stationäre Strom-Spannungsmessungen.....	174
7.3.3	Instationäre Strom-Spannungsmessungen.....	204

1 Einleitung

Sauerstoffionenleitende Systeme sind aufgrund ihrer unterschiedlichen Anwendungsgebiete von besonderem Interesse in der anorganischen Festkörperchemie. Die reinen Sauerstoffionenleiter werden als Elektrolytmaterial in Brennstoffzellen, Sensoren und Sauerstoffpumpen eingesetzt. Im Bereich der Katalyse und der Elektrodenmaterialien hingegen ist zusätzliche elektronische Leitfähigkeit erwünscht.

Wegen ihrer hohen Sauerstoffionenleitfähigkeit gehören die dotierten Cerdioxid- und Zirkondioxidverbindungen zu den am häufigsten untersuchten Systemen. Vergleichbar hohe Sauerstoffionenleitfähigkeiten finden sich noch bei dotierten Lanthangallaten oder Bismutoxiden, deren Anwendung jedoch aufgrund der Instabilität im reduzierenden Bereich begrenzt ist [Ina 96, Shu 96, Ste 98, Wei 02]. Von Lacorre wird über dotiertes $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ als neuartigem Sauerstoffionenleiter berichtet. Die bisher erreichten Sauerstoffionenleitfähigkeiten liegen in der Größenordnung des Yttrium-stabilisierten Zirkondioxids (YSZ) [Lac 00]. Eine umfangreiche Zusammenstellung sauerstoffionenleitender Systeme findet man in der Literatur [Boi 98].

Die Eigenschaften von Cerdioxid sind vielfältig und können durch gezielte Dotierung oder Kombination mit anderen Materialien auf das Anwendungsgebiet angepasst werden. So eignet sich Gadolinium- oder Samarium-dotiertes Cerdioxid wegen der hervorragenden Sauerstoffionenleitfähigkeit zur Anwendung als Festelektrolyt in Brennstoffzellen im mittleren Temperaturbereich von 500 – 700 °C. In Kombination mit Nickel oder Platin wird Cerdioxid als Anodenmaterial z. B. für Direkt-Methanolbrennstoffzellen eingesetzt [Mog 00].

Im folgenden sollen die wichtigsten Einsatzgebiete des Cerdioxids genauer beleuchtet werden.

- ***Elektrolytmaterial***

An die Eigenschaften eines Festelektrolyten in Hochtemperaturbrennstoffzellen werden besondere Anforderungen gestellt. Neben der hohen ionischen und geringen elektronischen Leitfähigkeit sollte das Material gute thermische und chemische Stabilität besitzen und möglichst den gleichen thermischen Ausdehnungs-

koeffizienten wie die Elektrodenmaterialien haben. Zudem ist eine einfache und kostengünstige Herstellung wünschenswert [Möb 64, Yam 00].

In Hochtemperaturbrennstoffzellen mit Betriebstemperaturen im Bereich von 1000 °C findet dotiertes Zirkondioxid seit langem Verwendung als Sauerstoffionenleiter. Dotiertes Cerdioxid zeigt bei niedrigeren Temperaturen deutlich höhere ionische Leitfähigkeiten [Ina 96, Yah 88], sowie eine bessere Elektrodenskinetik als YSZ. Durch den Einsatz von Cerdioxid ist eine Absenkung der Betriebstemperatur möglich, wodurch Kosten reduziert und die Lebensdauer der Brennstoffzelle erhöht werden können [Ina 96, Mar 92, Ste 01].

Der entscheidende Nachteil von Cerdioxid gegenüber Zirkondioxid liegt in der leichten Reduzierbarkeit des Ce^{4+} zu Ce^{3+} bei geringen Sauerstoffpartialdrücken [Boi 98, Ets 70]. Die damit verbundene erhöhte elektronische Leitfähigkeit verringert den Wirkungsgrad der Brennstoffzelle [Tul 92, Wep 76]. Im wesentlichen gibt es drei Ansätze um dotiertes Cerdioxid als Elektrolyt nutzbar zu machen:

- *Optimierung der Betriebsbedingungen der Brennstoffzelle:*

Eine Senkung der elektronischen Leitfähigkeit konnte durch die Verringerung der Betriebstemperatur einerseits und die Erhöhung des Sauerstoffpartialdrucks durch Anfeuchten des Brenngases andererseits erreicht werden [Mat 05]. Idealerweise sollte die Betriebstemperatur unterhalb von 600 °C liegen [Yam 00]. Über 800 °C treten zusätzlich Probleme mit der mechanischen Stabilität auf [Yas 98].

- *Abschirmung des Cerdioxids:*

Das Aufbringen eines dünnen YSZ-Films oder die Nutzung eines Kompositmaterials aus dotierten Cerdioxid und Zirkondioxid verringert den Kontakt mit Sauerstoff und somit die Reduzierbarkeit verglichen mit reinem Cerdioxid [Egu 92, Mis 98].

- *Vergrößerung des elektrolytischen Bereichs durch geeignete Dotierungen:*

Eine zum Gadolinium zusätzlich eingebrachte Praseodym-Dotierung führt zu einer Verschiebung des elektrolytischen Bereichs zu geringeren Sauerstoffpartialdrücken, was die Anwendbarkeit unter reduzierenden Bedingungen verbessert [Lüb 99a, Maf 98].

Dotierungen sind jedoch nur bedingt geeignet, den elektrolytischen Bereich zu vergrößern, da das Einbringen zwei- oder dreiwertiger Kationen die Reduktionsenergie des Ce^{4+} im allgemeinen noch weiter senkt [Ber 97, Oza 99]. Die Ursache

hierfür liegt in einer Verminderung der Gitterverzerrung, die durch die Reduktion des Ce^{4+} zum Ce^{3+} hervorgerufen wird. Der erhöhte Platzbedarf des Ce^{3+} verursacht Spannungen, die durch Sauerstoffleerstellen in einer benachbarten Position verringert werden können. Eine Vergrößerung der Gitterkonstante durch große Dotierungskationen trägt ebenfalls zur Stabilisierung des reduzierten Zustandes und einer erhöhten Reduzierbarkeit bei [Bal 03].

Durch die Dotierung mit Zirkondioxid wird die Reduktion des Ce^{4+} ebenfalls begünstigt [Oza 99]. Der Einfluss der homovalenten Zr-Dotierung ist noch nicht komplett verstanden. Die Bildung von Defektassoziaten zwischen Ce^{3+} und Sauerstoffleerstellen spielt vermutlich auch hier eine entscheidende Rolle [Bal 97, Bal 00].

Die leichte Reduzierbarkeit, sowie die damit verbundene erhöhte elektronische Leitfähigkeit sind zwar für reine Festelektrolyten unerwünscht, für Anwendungen, die gemischte Leitfähigkeit erfordern, jedoch von großem Vorteil. Gemischtleitende Verbindungen werden z. B. in der Katalyse, als Elektrodenmaterial oder Sauerstoffmembran eingesetzt [Tul 97].

• **Katalyse**

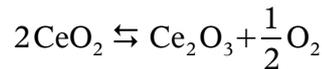
Cerdioxid besitzt einige für die Katalyse interessante Eigenschaften. Die verschiedenen Einsatzgebiete wurden bereits in Übersichtsartikeln zusammengestellt [Kas 99, Oza 98, Tro 99].

Cerdioxid spielt als Hauptbestandteil oder Zusatz vor allem in drei Bereichen der Katalyse eine große Rolle:

- Reinigung von Abgasen im FCC (fluid catalytic cracking)-Prozess.
- Umwandlung von CO , NO und Kohlenwasserstoffen in CO_2 , N_2 und H_2O im 3-Wege-Katalysator.
- Oxidation organischer Bestandteile im Abwasser (Catalytic wet oxidation).

Die katalytisch nützlichen Eigenschaften des Cerdioxids sind die hohe ionische und zusätzliche elektronische Leitfähigkeit, die leichte Sauerstoffaufnahme und -abgabe, die Sauerstoffspeicherfähigkeit, sowie die Stabilisierung dispergierter Edelmetallkatalysatoren [Kas 99, Oza 98, Tro 99].

Die Sauerstoffspeicherfähigkeit des Cerdioxids ist mit dem Redoxverhalten des Cers verbunden:



Eine erhebliche Erhöhung der Sauerstoffspeicherfähigkeit findet man bei Cerdioxid- / Zirkondioxidssystemen, da zusätzlich zur Reduktion der Oberfläche, wie im reinen Cerdioxid, eine bulk-Reduktion möglich ist [Bal 95, Boz 01, For 95, For 96]. Die höchste Sauerstoffspeicherfähigkeit findet man bei einem Verhältnis Ce : Zr = 1 : 1 [Tro 97]. Solche Zr-dotierten Systeme zeigen zusätzlich eine erhöhte thermische Stabilität der Oberfläche [Bun 97]. Die Sauerstoffspeicherung wird durch die Anwesenheit von Edelmetallen begünstigt [Bed 02].

- ***Anodenmaterial, sauerstoffdurchlässige Membranen***

Beim Einsatz als Anodenmaterial in Brennstoffzellen haben gemischtleitende Verbindungen gegenüber reinen Elektronenleitern den Vorteil, dass der Sauerstoffeinbau nicht auf die Dreiphasengrenze Anode / Elektrolyt / Gasphase beschränkt ist. Lange Zeit wurden in Hochtemperaturbrennstoffzellen Kompositmaterialien aus Nickel und YSZ eingesetzt. Bei Brennstoffzellen im mittleren Temperaturbereich wurde YSZ teilweise oder vollständig durch dotiertes Cerdioxid ersetzt [Ste 00].

Die unter reduzierenden Bedingungen erhöhte elektronische Leitfähigkeit des dotierten Cerdioxids verbunden mit einer hohen katalytischen Aktivität ist beim Einsatz als Anodenmaterial von großer Bedeutung [Mur 99]. Weitere Gründe für die Verwendung von Cerdioxid, z. B. in der Direkt-Methanolbrennstoffzelle liegen in der Beschleunigung der Oxidation von Kohlenwasserstoffen, sowie der Sauerstoffspeicherfähigkeit, die durch die gute Sauerstoffionenleitfähigkeit unterstützt wird [Mur 99]. Nachteilig ist die mit der Reduktion des Ce^{4+} zu Ce^{3+} verbundene starke Ausdehnung des Materials wegen des deutlich zunehmenden Ionenradius [Mog 94]. Durch geeignete Dotierung kann dieses Problem möglicherweise behoben werden.

Die Anforderungen an eine sauerstoffdurchlässige Membranen sind vergleichbar mit denen eines Anodenmaterials. Die Durchlässigkeit für Sauerstoff in einem vorwiegend ionischen Leiter wie YSZ kann durch Erhöhung der Elektronenleitfähigkeit gesteigert werden [Nig 95]. Dies kann durch die Dotierung mit Elementen erfolgen, die in mehreren Oxidationsstufen vorliegen können, wie z. B. Cer oder Titan [Nig 97, Wor 92].

Bei allen beschriebenen Anwendungen sind die Leitfähigkeitseigenschaften von herausragendem Interesse. In der vorliegenden Arbeit soll die elektronische Leitfähigkeit von Gadolinium- und Yttrium-dotierten Verbindungen auf der Basis von Cerdioxid und Zirkondioxid bestimmt werden. Die Bestimmung soll über einen weiten Bereich an Sauerstoffpartialdrücken bei den anwendungstechnisch relevanten Temperaturen von 600 bis 750 °C durchgeführt werden.

Hierzu ist zunächst ein Verfahren zur Präparation phasenreiner Proben mit hohen Dichten erforderlich. An diesen Proben soll die reine Elektronenleitfähigkeit unter Blockierung des Ionenstroms bestimmt werden. Der Einfluss der Zr-Dotierung auf die Leitfähigkeitseigenschaften soll hierbei im Vordergrund stehen.

Weiterhin sollen Diffusionskoeffizienten für die Elektronen- und Defektelektronenleitung bestimmt werden, die aus zeitabhängigen Polarisationsmessungen zugänglich sind.

Durch den Vergleich der elektronischen mit der ionischen Leitfähigkeit können Aussagen zur Anwendbarkeit als Festelektrolyt getroffen werden. Hierzu muss zusätzlich die Ionenleitfähigkeit der Verbindungen bestimmt werden.

2 Grundlagen

2.1 Präparation

Das Ziel der im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Präparationsmethoden ist die Darstellung phasenreiner, möglichst dichter Probenkörper für die elektrochemischen Untersuchungen. Um dies zu erreichen, benötigt man einerseits eine gleichmäßige Verteilung der eingesetzten Metallionen im Ausgangsmaterial, andererseits möglichst feine Pulver mit hoher Sinteraktivität.

Im einfachsten Fall geht von den Feststoffen aus, die im stöchiometrischen Verhältnis zusammengegeben werden (Mixed-Oxide-Verfahren).

Um im Ausgangsmaterial eine möglichst homogene Verteilung der Metallionen zu erreichen, ist es vorteilhaft von den Metallsalzlösungen auszugehen. Es gibt verschiedene Verfahren, um die in der Lösung optimal verteilten Metallionen in einen Feststoff zu überführen, ohne dass eine Auskristallisation bzw. Segregation einzelner Edukte stattfindet, beispielsweise Sol-Gel- oder Fällungsmethoden. Durch die feine Verteilung sind niedrigere Sintertemperaturen und kürzere Sinterzeiten möglich.

Geringe Konzentrationen an Sinterzusätzen, wie z. B. Co, Fe oder Cu-Dotierungen ermöglichen die Herstellung dichter Keramiken bei niedrigen Temperaturen und kurzen Sinterzeiten [Fag 02, Fag 04, Zha 04]. Diese Zusätze haben jedoch einen deutlichen Einfluss auf die elektronische Leitfähigkeit [Fag 02, Fag 04] und sind somit im Rahmen dieser Untersuchungen ungeeignet.

- ***Mixed-Oxide-Verfahren***

Der konventionelle Weg zur Darstellung oxidischer Systeme ist das Mixed-Oxide Verfahren. Als Ausgangsmaterialien dienen die binären Oxide, Carbonate, Hydroxide oder Nitrate, die als Feststoffe im stöchiometrischen Verhältnis zusammengegeben werden. Die gewünschte Verbindung wird durch eine Festkörperreaktion erhalten [Tej 89], weswegen eine gute Homogenisierung der Ausgangsstoffe wichtig ist. Die Reaktion über Diffusionsvorgänge im Festkörper verläuft nur langsam, was hohe Sintertemperaturen und lange Sinterzeiten erforderlich macht. Die Überwindung von Korngrenzen stellt ein zusätzliches Hindernis dar. Durch Mahlen in der Kugelmühle lassen sich sehr feine Pulver

erzeugen, jedoch können durch Materialabrieb Verunreinigungen eingetragen werden.

Trotz dieser Nachteile wird das wenig aufwändige Mixed-Oxide-Verfahren vielfach angewendet, da es häufig Proben von hoher Qualität liefert. Auch die Präparation dotierter Systeme auf der Basis von Cerdioxid und Zirkondioxid erfolgt oftmals über das Mixed-Oxide-Verfahren [Ana 90, Ara 95, Ben 90, Cal 84, Gro 04, Guo 05, Kaw 98, Lee 00, Nig 97, Sam 99, Xio 01]. Hierbei konnten Proben mit Dichten von mehr als 95 % erreicht werden [Ara 95, Guo 05, Lee 00, Nig 97, Sam 99, Xio 01].

• *Fällungsmethoden und Hydrothermalsynthese*

Ein ebenfalls häufig eingesetztes Verfahren ist die Fällung der Metallhydroxide aus wässriger Lösung durch Zusatz basischer Reagenzien wie z. B. Ammoniak [Chu 03, Duh 89, Hua 97a, Lee 04, Yam 95, Zho 93] oder NaOH-Lösung [Hua 97a]. Bei dieser Methode lassen sich Form und Größe der gefällten Teilchen nur schlecht kontrollieren. Besser geeignet sind Fällungsreagenzien wie z. B. Harnstoff oder Hexamethylentetramine, bei deren Zersetzung langsam Ammoniak freigesetzt wird [Che 93]. Auf diese Weise können feinverteilte Pulver mit hoher Sinterfähigkeit hergestellt werden.

Bei der Hydrothermalsynthese wird die erhaltene Fällung zusätzlich im Autoklaven unter hohem Druck bei Temperaturen von ca. 300 °C behandelt [Chu 03, Hua 97a, Yam 95, Zho 93]. Durch diese Methode ist die Herstellung von Proben mit Dichten > 95 % bei Sintertemperaturen unter 1400 °C möglich [Chu 03, Hua 97a, Zho 93].

Außer der Fällung der Metallionen als Hydroxide ist auch die Fällung als Oxalate möglich. Van Herle präparierte dotierte Cerdioxide aus Oxalatfällungen und erreichte Dichten > 97 % bei einer Sintertemperatur von 1300 °C [Van 96].

• *Sol-Gel-Methoden*

Hierbei geht man von einer meist wässrigen Metallsalzlösung der gewünschten Stöchiometrie aus. Zu dieser Lösung wird ein Gelbildner als Stabilisator zugesetzt [Bay 82, Zha 87]. Als Komplexbildner kommen nur Stoffe in Frage, die ausschließlich gasförmige Zersetzungsprodukte liefern. Die Kationen werden kom-

plexiert und z. B. durch mehrzählige Liganden dreidimensional vernetzt. In dem nach dem Entfernen des Lösungsmittels entstehenden hochviskosen Gel sind die Metallionen in mikroskopischen Agglomeraten stabilisiert. Bei 400 bis 600 °C wird das restliche Wasser entfernt, gleichzeitig zersetzt sich ein Großteil der organischen Bestandteile zu Carbonaten oder Oxiden. Bei 600 bis 950 °C findet die vollständige Zersetzung, sowie die teilweise Kristallisation der Verbindungen statt.

Sakai et al. nutzten die Komplexbildung mit Zitronensäure zur Herstellung von $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2\text{-YO}_{1.5}$ -Systemen, Alifanti et al. zur Herstellung der undotierten $\text{CeO}_2/\text{ZrO}_2$ -Systeme [Ali 03, Sak 01].

Huang et al. stellten Sm-dotierte $\text{CeO}_2/\text{ZrO}_2$ -Systeme her, indem sie zunächst die Metallhydroxide mit Ammoniak fällten. Durch anschließende Zugabe von Salpetersäure erhielten sie eine stabile Lösung, welche durch Trocknen bei 95 °C in ein Gel überführt wurde. Durch Sintern bei 1400 bis 1450 °C wurden Proben mit Dichten > 95 % erhalten [Hua 97b].

• ***Sprüh-Gefrier-Verfahren***

Eine weitere Möglichkeit der Herstellung sehr feiner Pulver ist die Sprüh-Gefriermethode, die ebenfalls von Lösungen und damit ideal verteilten Teilchen ausgeht. Diese Methode wurde von Roehrig zur Darstellung metallischer oder oxidischer Materialien beschrieben [Roe 72]. Wang et al. stellten Gd-dotiertes Cerdioxid auf diesem Wege her [Wan 97].

Bei der Sprüh-Gefriermethode wird die direkte Sublimation von Wasser unter vermindertem Gasdruck ausgenutzt. Der Vorgang ist schematisch in Abbildung 2.1 wiedergegeben. Die wässrige Lösung der Metallsalze (1) wird über eine feine Düse in flüssigen Stickstoff eingesprüht, wobei sie sofort gefriert (2). Unter vermindertem Druck (3) findet bei langsamer Temperaturerhöhung (4) die Sublimation statt. Um ultrafeine Pulver zu erhalten ist ein extrem schnelles Gefrieren, sowie die Vermeidung des Antauens der gefrorenen Lösung unbedingt erforderlich [Roe 72].

Die erhaltenen Pulver werden durch thermische Zersetzung in die Oxide überführt.

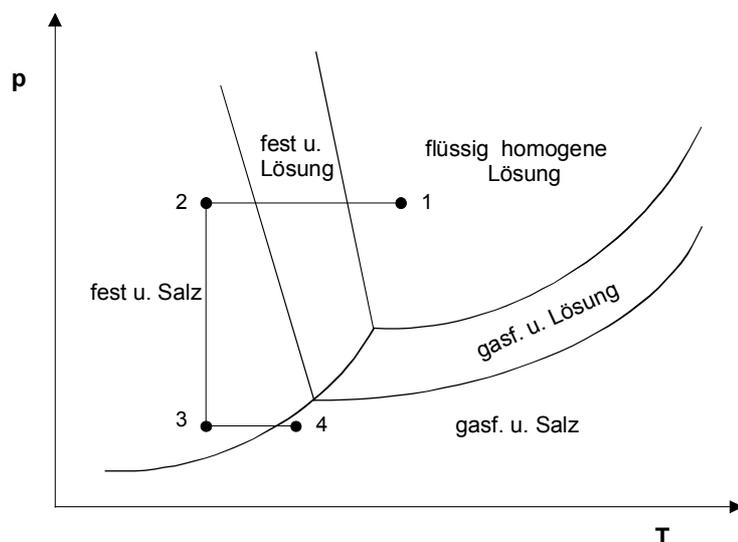


Abbildung 2.1: Prinzip der Sprühmethode mit anschließender Gefriertrocknung, verdeutlicht anhand des Phasendiagramms nach [Roe 72]. Die Schritte von 1 - 4 beschreiben die Vorgänge während des Sprüh-Gefrierverfahrens.

Der Vorteil dieser Methode ist die Herstellung feiner, homogen verteilter Pulver ohne den Zusatz von Hilfsstoffen oder das Mahlen in der Kugelmühle, wodurch Verunreinigungen weitestgehend ausgeschlossen werden können.

In dieser Arbeit wurden neben dem Mixed-Oxide-Verfahren zwei von wässrigen Lösungen ausgehende Methoden angewandt, zum einen ein Sol-Gel-Verfahren unter Verwendung von Zitronensäure als Komplexbildner, zum anderen ein Sprüh-Gefriertrocknungsverfahren. In Abbildung 2.2 ist eine Übersicht über die drei verschiedenen durchgeführten Präparationsmethoden gegeben.

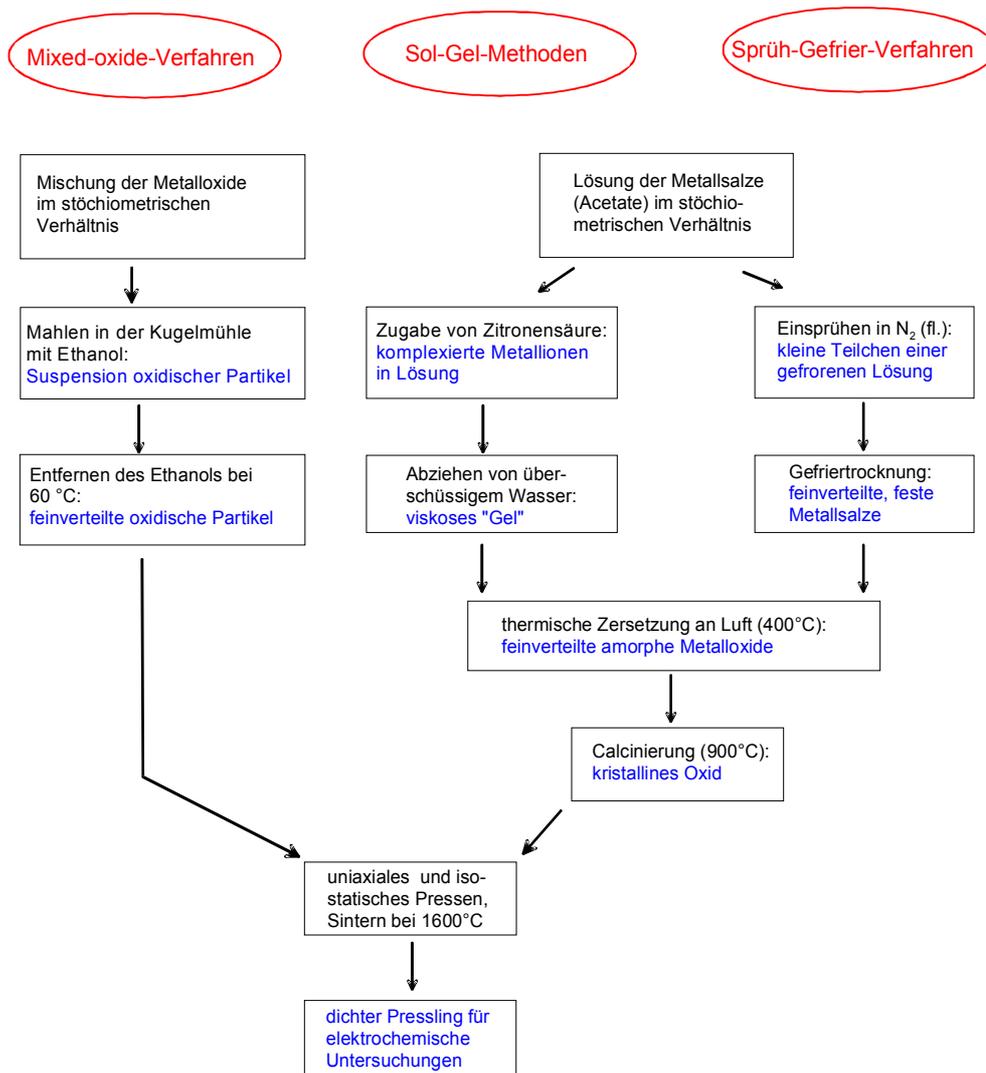


Abbildung 2.2: Präparationsschema der in dieser Arbeit verwendeten Methoden.

2.2 Struktur

Cerndioxid kristallisiert in einer kubisch-flächenzentrierten CaF_2 -Struktur mit der Raumgruppe $Fm\bar{3}m$ und einer Gitterkonstanten von 5.411\AA [Gme 74]. Die Ce^{4+} Ionen sind würfelförmig von acht O^{2-} -Ionen koordiniert, die O^{2-} -Ionen sind tetraedrisch von Ce^{4+} umgeben.

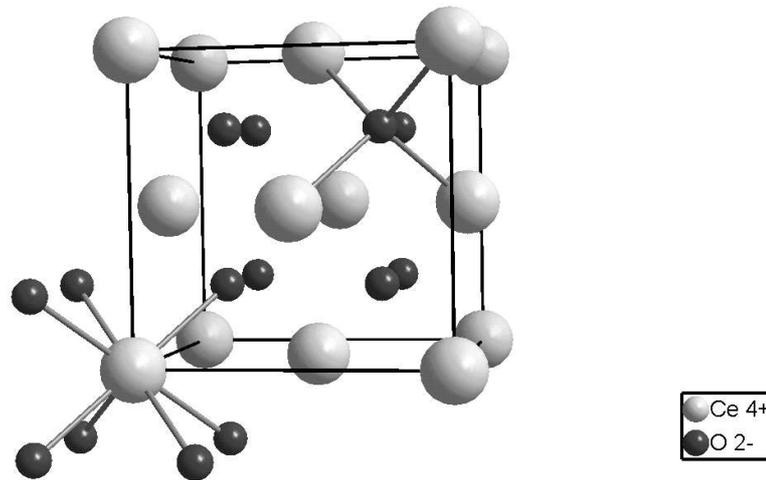


Abbildung 2.3: Struktur des Cerndioxids.

Die achtfache Koordination des Kations ist bei einem Radienverhältnis $r_{\text{Kation}} / r_{\text{Anion}} \geq 0.732$ zu erwarten, das Radienverhältnis von Ce^{4+} und O^{2-} ist jedoch kleiner: $r_{\text{Ce}^{4+}} / r_{\text{O}^{2-}} = 0.97 / 1.38 = 0.70$ (Ionenradien nach [Sha 76]).

Dennoch ist die Fluoritstruktur sehr stabil und weist eine große Toleranz gegenüber dem Einbau zwei- oder dreiwertiger Kationen auf [Ets 70]. Dies ermöglicht hohe Konzentrationen von Dotierungskationen, ohne dass das Auftreten anderer Strukturen beobachtet wird. Die Gitterkonstanten unterschiedlich dotierter Cerndioxidssysteme zeigen den entsprechend der Vegardschen Regel erwarteten, linearen Verlauf.

Für dotierte Systeme auf der Basis von Cerndioxid wurde von Kim eine einfache Regel zur Berechnung der Gitterkonstanten a aufgestellt [Kim 89]:

$$a_{\text{Ce}} = 0.5413 + \sum_k (0.0212 \Delta r_k + 0.00015 \Delta z_k) m_k \quad (2.1)$$

Hierbei ist Δr_k die Differenz der Ionenradien von Ce^{4+} und dem Dotierungskation, Δz_k die Differenz der Ionenladungen und m_k die Dotierungskonzentration in mol%. Die Berechnung der Gitterkonstanten ergab eine gute Übereinstimmung

mit experimentell ermittelten Werten [Kim 89].

Hong et al. gehen bei ihrer Methode zur Berechnung der Gitterkonstanten von dem einfachen Modell aus:

$$a = \frac{4}{\sqrt{3}}(r_{Kation} + r_{Anion}) \quad (2.2)$$

Hierbei muß zusätzlich der Einfluss der Sauerstoffleerstellen, die bei Dotierung mit Kationen geringerer Wertigkeit entstehen, berücksichtigt werden. Auch bei der Anwendung dieser Formel konnten gute Übereinstimmungen mit den experimentell bestimmten Werten erreicht werden [Hon 95].

2.3 Sauerstoffionenleitfähigkeit

2.3.1 Sauerstoffionenleitende Verbindungen

Sauerstoffionenleitfähigkeit ist bei verschiedenen oxidischen Systemen seit langem bekannt. Gute Sauerstoffionenleiter besitzen Fluoritstruktur, bzw. verwandte Strukturen (z. B. ZrO_2 , CeO_2 , δ - Bi_2O_3), Perowskitstruktur (dotiertes $LaGaO_3$) oder davon abgeleitete Strukturen wie Pyrochlor (z. B. $Gd_2Zr_2O_7$), Brownmillerit (z. B. $Ba_2In_2O_5$) oder die Ruddlesden-Popper-Struktur (z. B. $Sr_3Ti_2O_7$) [Boi 98]. Hohe Sauerstoffionenleitfähigkeit wurde auch an Ce-dotiertem Y_2O_3 gefunden, dessen Struktur Verwandtschaft zum Cerdioxid aufweist. Verglichen mit der Struktur des Cerdioxids tritt eine regelmäßige Anordnung von Sauerstoffleerstellen auf, die die Struktur des Yttriumoxids ausmacht. Bei teilweiser Dotierung mit Ce^{4+} werden diese Positionen besetzt und die Sauerstoffionenleitung erfolgt über einen Zwischengittermechanismus [Mar 91].

2.3.2 Ionische Defekte

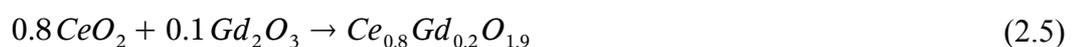
Selbst reine Kristalle zeigen oberhalb des Nullpunktes Defekte im Gitter. Durch die Dotierung mit zweiwertigen Kationen, z. B. Erdalkalimetallen, oder mit dreiwertigen Kationen, z. B. Lanthanoiden wird die Konzentration an Sauerstoffleerstellen im Gitter erheblich erhöht. Die Sauerstoffionenleitfähigkeit nimmt dadurch gegenüber reinem Cerdioxid um mehr als zwei Zehnerpotenzen zu [Yah 88].

Zur Beschreibung von Punktdefekten wird üblicherweise die von Kröger und Vink eingeführte Schreibweise verwendet. Für eine Sauerstoffleerstelle ergibt sich das Symbol $V_O^{\cdot\cdot}$, wobei V für vacancy steht, der obere Index die relative Ladung zum idealen Gitter (hier: zweifach positiv) und der untere Index die Bezeichnung des Gitterplatzes (hier: Sauerstoff) angibt.

Der Einbau zwei- oder dreiwertiger Kationen kann wie folgt beschrieben werden:



M stellt hierbei ein zweiwertiges Kation dar, Ln steht für ein Lanthanoid. Nach der einfachsten Vorstellung wird beim Einbau eines zweiwertigen Kations oder zwei dreiwertiger Kationen eine Sauerstoffleerstelle erzeugt, z. B.:



Die Konzentration der Leerstellen entspricht der Nichtstöchiometrie in der Formel $\text{CeO}_{2-\delta}$.

Diese Vorstellung erwies sich jedoch im Hinblick auf die Leitfähigkeitseigenschaften als unzureichend. Einerseits hängt die Leitfähigkeit nicht linear von der Konzentration der Sauerstoffleerstellen, bzw. der Dotierungskonzentration ab. Andererseits hat die Art des Dotierungskations einen deutlichen Einfluss auf die Sauerstoffionenleitfähigkeit [Ina 96, Kil 00, Kos 00].

Bereits 1981 wurde von Gerhardt et al. der Einfluss verschiedener Dotierungsmittel auf die Sauerstoffionenleitfähigkeit des Cerdioxids untersucht. Die Leitfähigkeit wurde hierbei in Verbindung zur Assoziationsenthalpie des dreiwertigen Ions und der Sauerstoffleerstelle gesetzt. Bei der Dotierung mit Gadolinium wurde die höchste Leitfähigkeit gemessen, was in Übereinstimmung mit der geringsten Assoziationsenergie zwischen Gd^{3+} und $V_{\text{O}}^{\bullet\bullet}$ steht [Ger 81]. Diese Ergebnisse wurden von Butler und Catlow theoretisch bestätigt [But 83, Cat 84]. Die geringste Assoziationsenthalpie des Gadoliniums lässt sich anhand der Größe des Gd^{3+} -Ions erklären. Bei kleineren Dotierungskationen ist eine Relaxation des dreiwertigen Ions zur Sauerstoffleerstelle möglich, wodurch der Komplex aus Dotierungskation und Fehlstelle stabilisiert wird. Bei größeren Dotierungskationen wird die Verzerrung des Gitters durch die Entstehung der Sauerstoffleerstelle vermindert, was ebenfalls zu einer Stabilisierung des Komplexes führt [But 83].

Unterscheiden sich die Radien der Dotierungskationen und der Ionen des Wirtsgitters nur wenig, so tritt ein Minimum der Assoziationsenthalpie auf. Schwach gebundenen Sauerstoffleerstellen können in größerem Ausmaß zur Leitfähigkeit beitragen als stärker in Assoziaten gebundene Leerstellen, da die Aktivierungsenergie für den Sprung auf einen benachbarten Platz geringer und die Beweglichkeit somit höher ist.

Der Einfluss der Assoziatbildung auf die Sauerstoffionenleitung wurde auch von Kilner beschrieben. Demnach setzt sich die Aktivierungsenergie für die Sauerstoffionenleitung aus der Migrationsenthalpie der Sauerstoffionen und der Assoziationsenergie der Defekte zusammen [Kil 82a].

Das Auftreten von Defekten kann anhand von Leitfähigkeitsdaten in drei Bereiche unterteilt werden [Kil 82b]:

- I. Leitfähigkeit aufgrund intrinsischer Defekte (Frenkel oder Schottky) bei hohen Temperaturen.
- II. Leitfähigkeit aufgrund extrinsischer Defekte durch Dotierung.
- III. Leitfähigkeit wird bestimmt vom thermodynamischen Gleichgewicht zwischen freien Ionen und Defektassoziaten.

Neuere Untersuchungen gehen davon aus, dass bei der Defektassoziatbildung unterschiedliche Positionen der Sauerstoffleerstelle relativ zum Dotierungskation berücksichtigt werden müssen. Während kleine Ionen die nächsten Leerstellenpositionen bevorzugen, bilden größere Kationen Defektassoziate zu entfernteren Sauerstoffleerstellen aus. Bei Gd^{3+} findet ein Übergang von Defektassoziaten mit direkt benachbarten zu Defektassoziaten mit entfernteren Leerstellen statt [Min 99]. Aus Messungen der Nichtstöchiometrie des Sauerstoffs kann auf das Vorhandensein von $[Ce'_{Ce}V''_O Ce'_{Ce}]^x$ -Clustern geschlossen werden [Ota 03].

Auch der Einfluss der Dotierungskonzentration auf die Sauerstoffionenleitfähigkeit wurde untersucht. Ein Maximum der Leitfähigkeit wird bei Dotierungen von 12-20 % erreicht [Kos 00, Jun 02]. Bei höheren Konzentrationen spielen Defektwechselwirkungen eine zunehmend größere Rolle. Hierbei kann es sich um abstoßende Wechselwirkungen zwischen zwei Sauerstoffleerstellen und anziehende Wechselwirkungen zwischen Sauerstoffleerstelle und Dotierungskation handeln [Kos 00].

Je nach Art des Kations, Konzentration der Sauerstoffleerstellen und Temperatur können folgende Defektassoziate vorliegen [Ina 96]:



Eine Verbesserung der Sauerstoffionenleitfähigkeit des Cerdioxids wird nicht nur durch Optimierung des Dotierungskations, bzw. der Konzentration erreicht, sondern auch durch co-Dotierung, z. B. mit Gd^{3+} und gleichzeitig Sm^{3+} [Wan 04].

Bei der homovalenten Dotierung mit Zr^{4+} hingegen wurde bis zum Verhältnis $Ce : Zr = 1 : 1$ eine Verringerung der Leitfähigkeit beobachtet [Hua 00, Sam 97]. Noch höhere Zr-Gehalte führten zu einem erneuten Anstieg der Leitfähigkeit [Hua 00, Lee 00].

2.4 Elektronenleitfähigkeit

2.4.1 Defektchemie der elektronischen Ladungsträger

Durch reduzierende oder oxidierende Einflüsse der Gasphase wird die Konzentration der Defekte stark beeinflusst.

Die Konzentration der Sauerstoffleerstellen, die durch Dotierung mit zwei- bzw. dreiwertigen Kationen entsteht, ist relativ groß verglichen mit der Konzentrationsänderung, die durch unterschiedliche Sauerstoffpartialdrücke hervorgerufen wird. Daher kann die Konzentration der Sauerstoffionen im Festelektrolyten über einen weiten Bereich als unabhängig vom Sauerstoffpartialdruck angenommen werden.

$$[V_o^{\bullet\bullet}] \simeq \text{const.} \quad (2.9)$$

Bei der Konzentration der Elektronen und Defektelektronen hingegen kann eine starke Abhängigkeit von der umgebenden Gasphase festgestellt werden.

Die nach dem klassischen Defektmodell zu erwartenden Defektkonzentrationen sind im Brouwer-Diagramm (Abbildung 4.2) dargestellt.

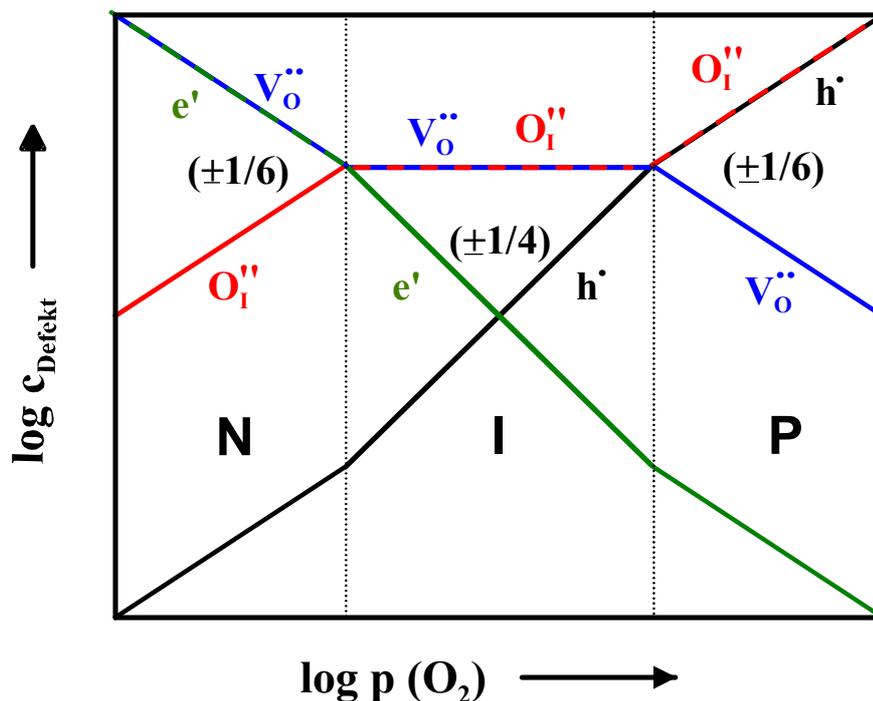


Abbildung 2.4: Defektkonzentrationen in Abhängigkeit vom Sauerstoffpartialdruck (Brouwer-Diagramm), entnommen aus [Mai 00]. Die Buchstaben N, I und P kennzeichnen die Bereiche, in denen vor allem ein Defekt vorliegt (N: Elektronen, I: Ionen, P: Defektelektronen). $V_o^{\bullet\bullet}$ steht für Sauerstoffleerstellen, $O_I^{\bullet\bullet}$ für Sauerstoffzwischen-gitter-teilchen, e' für Elektronen und h' für Defektelektronen.

Demnach lassen sich drei Bereiche einteilen, in denen jeweils ein Defekt die Leitfähigkeit maßgeblich bestimmt:

• ***n-leitender Bereich:***

Bei sehr geringen Sauerstoffpartialdrücken befindet man sich im n-leitenden Bereich. Die Konzentrationsänderung der Elektronen in Abhängigkeit vom Sauerstoffpartialdruck zeigt in der doppeltlogarithmischen Auftragung eine -1/6-Steigung. Dem liegt folgende Vorstellung zugrunde:

Bei sehr geringen Sauerstoffpartialdrücken wird Sauerstoff aus dem Gitter ausgebaut:



Das zugehörige Massenwirkungsgesetz lautet:

$$K = p_{O_2}^{1/2} \cdot [V_o^{\cdot\cdot}] \cdot [e']^2 \quad (2.11)$$

Aufgrund der Elektroneutralitätsbedingung muß die Konzentrationsänderung der Sauerstoffleerstellen, bei Vernachlässigung der Defektelektronen, halb so groß sein wie die Konzentrationsänderung der Elektronen:

$$2[V_o^{\cdot\cdot}] = [e'] \quad (2.12)$$

Durch Einsetzen der Gleichung 2.11 in Gleichung 2.10 erhält man:

$$K = \frac{1}{2} \cdot p_{O_2}^{1/2} \cdot [e']^3 \quad (2.13)$$

Hieraus ist unmittelbar ersichtlich, dass die Konzentration der Elektronen $[e']$ proportional zu $p_{O_2}^{-1/6}$ ist.

• ***p-leitender Bereich:***

Bei sehr hohen Sauerstoffpartialdrücken tritt vorwiegend p-Leitfähigkeit auf. Die Abhängigkeit vom Sauerstoffpartialdruck kann analog zum n-leitenden Bereich beschrieben werden. Die Einbaugleichung für Sauerstoff aus der Gasphase in das Gitter lautet:



mit dem Massenwirkungsgesetz:

$$K = p_{O_2}^{-1/2} \cdot [V_{O^{\cdot\cdot}}]^{-1} \cdot [h^{\cdot}]^2 \quad (2.15)$$

In diesem Bereich kann die Konzentrationen der Elektronen vernachlässigt werden, so dass sich aus der Neutralitätsbedingung ergibt:

$$2[V_{O^{\cdot\cdot}}] = -[h^{\cdot}] \quad (2.16)$$

Durch Einsetzen dieser Gleichung in Gleichung 2.14 erhält man:

$$K = -\frac{1}{2} \cdot p_{O_2}^{-1/2} \cdot [h^{\cdot}]^3 \quad (2.17)$$

Somit ergibt sich, dass die Konzentration der Defektelektronen proportional zu $p_{O_2}^{1/6}$ ist.

• **ionenleitender Bereich:**

Der für die Strom-Spannungsmessungen relevante Bereich ist der vorwiegend ionenleitende Bereich. Am stöchiometrischen Punkt liegen gleiche Konzentrationen von Elektronen und Defektelektronen vor. Dieser Punkt liegt nur bei einem bestimmten Sauerstoffpartialdruck vor, der sich mit der Temperatur verändert. Erhöht man ausgehend von diesem Punkt den Sauerstoffpartialdruck, so werden, wie bereits oben beschrieben, Sauerstoffionen in das Gitter eingebaut. Umgekehrt findet bei einer Verringerung des Sauerstoffpartialdrucks ein Sauerstoffausbau statt. Während im n- bzw. p-leitenden Bereich die Näherung darin besteht, die Konzentration der Defektelektronen bzw. Elektronen zu vernachlässigen, wird im ionischen Bereich angenommen, dass die Konzentration der Sauerstoffleerstellen konstant ist. Die sich daraus ergebenden Abhängigkeiten sind in Abbildung 2.5 zusammengefasst.

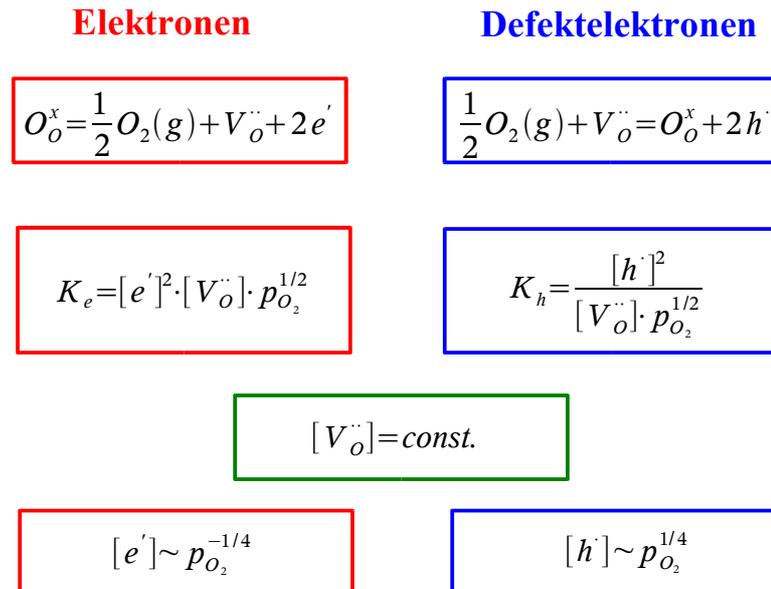


Abbildung 2.5: Abhängigkeit der Elektronen- und Defektelektronenkonzentration vom Sauerstoffpartialdruck im vorwiegend ionisch leitenden Bereich.

Die Leitfähigkeit σ_i ist direkt von der Konzentration der Ladungsträger c_i abhängig:

$$\sigma_i = z_i \cdot F \cdot u_i \cdot c_i \quad (2.18)$$

Hierbei ist z_i die Ladungszahl, u_i die Beweglichkeit und F die Faraday-Konstante. Somit zeigt die elektronische Leitfähigkeit bei konstanter Beweglichkeit der Teilchen die gleiche Abhängigkeit vom Sauerstoffpartialdruck wie die Konzentration der Ladungsträger. Die doppeltlogarithmische Auftragung der elektronischen Leitfähigkeiten σ_e und Sauerstoffionenleitfähigkeit σ_{O_2} gegen den Sauerstoffpartialdruck ist in Abbildung 2.6 dargestellt.

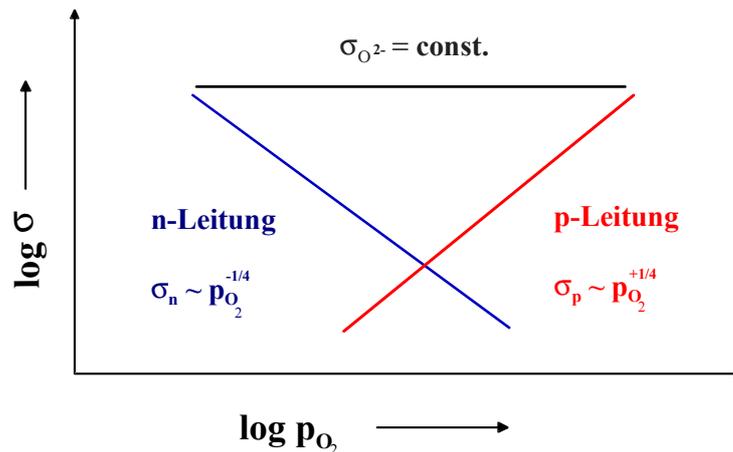


Abbildung 2.6: Schematische Darstellung der Abhängigkeit der Sauerstoffionenleitfähigkeit $\sigma_{O^{2-}}$ und der Leitfähigkeiten der Elektronen σ_n und Defektelektronen σ_p vom Sauerstoffpartialdruck.

2.4.2 Elektronische Zustände im Festkörper

Zu einem tiefergehenden Verständnis der elektronischen Eigenschaften von Festelektrolyten ist die Betrachtung des Bändermodells von großem Nutzen.

Der Zusammenhang zwischen elektronischen Niveaus, der Größe der Bandlücke und den elektronischen Eigenschaften wurde zur gezielten Optimierung der Eigenschaften von Festelektrolyten genutzt [Goo 97, Tul 97]. Eine ausführliche Beschreibung der statistischen Zusammenhänge, sowie der Einfluss oxidierender, bzw. reduzierender Bedingungen auf die Besetzung elektronischer Zustände sind bei [Göp 00] zu finden.

- **Bandschema des Cerdioxids**

Die scharfen Energieniveaus, die man in isolierten Atomen findet, treten im Festkörper aufgrund der Wechselwirkungen zwischen den Atomen als Energiebänder auf, die sich aus einer sehr dichten Folge ähnlicher energetischer Zustände zusammensetzen. Die höchsten besetzten Energieniveaus bilden das Valenzband, die niedrigsten unbesetzten Zustände das Leitungsband. Je nach Größe der Bandlücke unterscheidet man Metalle, Halbleiter und Isolatoren.

Im Cerdioxid ist das energetisch höchste besetzte Niveau (Valenzbandoberkante) das $O(2p)$ -Niveau. Das Leitungsband besteht aus $Ce(6s)$ - und $Ce(5d)$ -Niveaus. Die Größe der Bandlücke beträgt 5.6 eV [Pfa 94]. Somit sollte Cerdioxid ein

Isolator mit vergleichbaren elektronischen Leitfähigkeiten wie Zirkondioxid sein. Die in Wirklichkeit deutlich höhere elektronische Leitfähigkeit beruht darauf, dass sich etwa in der Mitte zwischen Valenz- und Leitungsband ein weiteres elektronisches Niveau befindet, das Ce(4f)-Niveau. Da die 4f-Orbitale vergleichsweise tief im Inneren des Atoms liegen, werden sie durch Wechselwirkungen mit anderen Atomen nur wenig beeinflusst. Das Ce(4f)-Niveau tritt daher nicht als breites Band, sondern als relativ scharfes Niveau auf.

Durch das Ce(4f)-Niveau wird die effektive Größe der Bandlücke verringert, da die Anregung eines Elektrons in das Ce(4f)-Niveau sehr viel leichter möglich ist als die Anhebung in das Leitungsband (vergleiche auch Abbildung 2.7).

Die elektronische Leitfähigkeit erfolgt über einen hopping-Prozess des Elektrons zwischen zwei benachbarten Ceratomen.

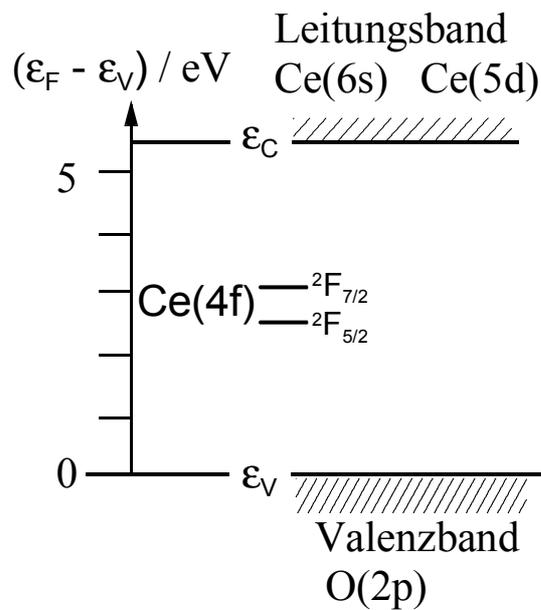


Abbildung 2.7: Modell des Bandschemas von Cerdioxid. ϵ_V ist die Energie der Oberkante des Valenzbandes, die als Bezugspunkt gewählt wird, ϵ_C ist die Energie der Unterkante des Leitungsbandes und ϵ_F das Fermi-Niveau.

Das Ce^{3+} -Ion besitzt die Elektronenkonfiguration $[\text{Xe}] 4f^1$. Der Grundterm dieser Elektronenkonfiguration ist der 2F -Term, wobei sich das F aus der Nebenquantenzahl ($l = 3$) der Index 2 aus der Spinmultiplizität ($2S + 1$) ergibt.

1							
1 =	3	2	1	0	-1	-2	-3

Durch die Spin-Bahn-Kopplung spaltet das 4f-Niveau in zwei Terme auf, den ${}^2F_{5/2}$ – und den ${}^2F_{7/2}$ -Term. Diese ergeben sich aus $l = 3$ und $s = \pm 1/2$. Die Übergänge zwischen den unterschiedlichen elektronischen Zuständen lassen sich durch spektroskopische Methoden bestimmen.

• ***Spektroskopische Informationen***

Es gibt eine Vielzahl spektroskopischer Methoden, die Informationen über die elektronische Struktur eines Festkörpers liefern. Die Anregung erfolgt z. B. über Photonen (X-ray Photoelectron Spectroscopy - XPS, Ultraviolett-Photoelektronenspektroskopie - UPS, Absorptionsspektroskopie, Photolumineszenz - PL) oder energiereiche Elektronen (Augerelektronenspektroskopie - AES, Elektronenenergieverlustspektroskopie - EELS).

Während XPS und AES geeignet sind, energetisch tiefliegende elektronische Niveaus zu untersuchen, nutzt man die anderen Verfahren zur Bestimmung elektronischer Niveaus im Bereich des Valenzbandes. Diese Methoden sollen im folgenden kurz beschrieben werden.

UPS:

Bei der Ultraviolett-Photoelektronenspektroskopie werden Elektronen aus dem Valenzband bzw. valenzbandnahen Niveaus durch Photonen mit der Energie $h\nu$ angeregt. Die zugeführte Energie ist so hoch, dass die Elektronen die Elektronenhülle verlassen und das Atom ionisiert wird. Anhand der kinetischen Energie E_{kin} der austretenden Elektronen kann man deren Bindungsenergien E_b im Festkörper bestimmen. Die maximal mögliche Energie der austretenden Elektronen ist:

$$E_{kin} = h\nu - \Phi \quad (2.19)$$

wobei Φ die Austrittsarbeit des Elektrons aus dem Festkörper darstellt. Bei den Elektronen auf energetisch tieferen Niveaus muß zusätzlich die Bindungsenergie berücksichtigt werden:

$$E_{kin} = h\nu - E_b - \Phi \quad (2.20)$$

Mit der UPS-Spektroskopie können nur Energien besetzter elektronischer Niveaus bestimmt werden, da die angeregten Elektronen den Festkörper verlassen. Informationen über besetzte und unbesetzte elektronische Zustände erhält man, wenn das angeregte Elektron, wie bei EELS, PL oder Absorptionsspektroskopie, im Kristall bleibt.

EELS:

Die Elektronenenergieverlustspektroskopie beruht darauf, dass Elektronen mit ausreichend hoher Energie einen Festkörper durchdringen können. Ein großer Teil der ausgesendeten Elektronen gelangt ohne Energieverlust durch die Probe (Nullverlustpeak). Ein Teil der Elektronen erfährt jedoch einen Energieverlust oder eine Richtungsänderung. Aus dem Energieverlust des anregenden Elektrons kann auf die Energiedifferenz zwischen Grundzustand und angeregten Zustand des Elektrons im Kristall geschlossen werden.

Absorptionsspektroskopie:

Bei der Absorptionsspektroskopie wird Licht unterschiedlicher Wellenlänge durch die Probe geschickt und die Absorption in Abhängigkeit von der Wellenlänge aufgenommen. Aus den Absorptionsmaxima lassen sich Differenzen verschiedener elektronischer Niveaus berechnen. Der Nachteil dieser Methode ist, dass oftmals lichtdurchlässige Proben erforderlich sind.

Photolumineszenz:

Mit Photolumineszenzmessungen lassen sich elektronische Übergänge in der Bandlücke mit Energien im UV-VIS-Bereich beobachten. Hierbei werden die Elektronen im Festkörper mit Hilfe eines Laserstrahls angeregt. Beim Rückfall des angeregten Elektrons auf ein energetisch tieferliegendes Niveau kann Licht emittiert werden, dessen Wellenlänge Auskunft über die Energiedifferenz der elektronischen Niveaus gibt. Im Normalfall beobachtet man bei Photolumineszenzmessungen den Rückfall des Elektrons vom niedrigsten Leitungsbandniveau auf das höchste Niveau des valenzbandnahen Bereichs.

• ***Besetzung der elektronischen Niveaus und Einfluss auf die Leitfähigkeitseigenschaften***

Die Besetzung der elektronischen Niveaus wird durch die Fermi-Dirac-Statistik der Elektronen beschrieben. Der Wendepunkt der Fermi-Dirac-Verteilungsfunktion entspricht dem Übergang zwischen besetzten und unbesetzten elektronischen Zuständen. Die zugehörige Energie wird als Fermi-Energie (ε_F) bezeichnet. Liegt das Fermi-Niveau genau auf einem bestimmten elektronischen Zustand, so ist dieser gerade halbbesetzt.

Durch das Anlegen einer positiven Spannung verschiebt man im Festelektrolyten die Lage des Fermi-Niveaus in Richtung Valenzband, es findet eine Oxidation statt. Geht man vom n-leitenden Bereich aus, so wird zunächst vorhandenes Ce^{3+} zu Ce^{4+} oxidiert, bzw. die Elektronen aus dem $\text{Ce}(4f)$ -Niveau entfernt. Hierdurch nimmt die n-Leitfähigkeit ab. Unter stärker oxidierenden Bedingungen werden Elektronen aus dem Valenzband entfernt, wodurch die p-Leitfähigkeit ansteigt.

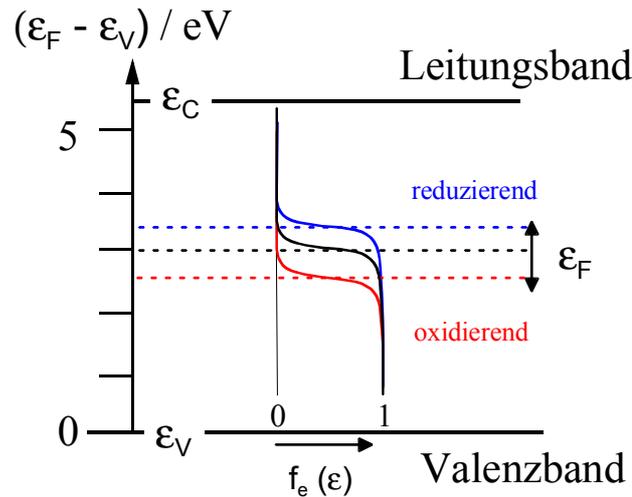


Abbildung 2.8: Die Verschiebung des Fermi-Niveaus durch angelegte Spannungen. Die rote Kurve zeigt die Fermi-Dirac Verteilungsfunktion für eine Verschiebung des Fermi-Niveaus ϵ_F in Richtung Valenzband unter oxidierenden Bedingungen, die blaue Kurve zeigt die Fermi-Dirac-Verteilungsfunktion für eine Verschiebung von ϵ_F zum Leitungsband unter reduzierenden Bedingungen.

Im umgekehrten Fall wird beim Anlegen einer negativen Spannung das Fermi-Niveau in Richtung des $\text{Ce}(4f)$ -Niveaus verschoben. Dies hat eine Erhöhung der Elektronenkonzentration im $\text{Ce}(4f)$ -Niveau und somit eine erhöhte n-Leitfähigkeit zur Folge.

$$\sigma_n = e \cdot u \cdot N_{C,eff} \cdot \left[\exp\left(\frac{\epsilon_C - \epsilon_F}{kT}\right) + 1 \right]^{-1} \quad (2.21)$$

$$\sigma_p = e \cdot u \cdot N_{V,eff} \cdot \left[\exp\left(\frac{\epsilon_F - \epsilon_V}{kT}\right) + 1 \right]^{-1} \quad (2.22)$$

Aus den Gleichungen 2.20 und 2.21 ist ersichtlich, dass nicht nur eine Verschiebung des Fermi-Niveaus ϵ_F , sondern auch eine Veränderung der Lage des

Valenz- bzw. Leitungsbandes (ε_V , bzw. ε_C) einen direkten Einfluss auf die Konzentration der Löcher, bzw. Elektronen und damit auf die elektronische Leitfähigkeit hat. Elektronische Zustände in der Bandlücke haben, wenn sie außerhalb des Meßbereichs liegen, denselben Effekt.

Elektronische Zustände zwischen Messbereich und Valenzband führen zu einer Erhöhung der p-Leitfähigkeit. Dieser Effekt wurde zum Beispiel an Pr-dotierten Cerdioxid beobachtet [Lüb 99a]. Bei Kenntnis der Lage der elektronischen Niveaus kann man also gezielt die Leitfähigkeit beeinflussen. Für Zirkondioxid wurde bereits die Lage elektronischer Niveaus in der Bandlücke, verursacht durch Dotierungselemente, umfassend untersucht [Sas 00].

Liegen die elektronischen Zustände innerhalb des Messbereichs, kommt es zum Auftreten eines Maximums der Leitfähigkeit, dessen Höhepunkt bei einer Halbbesetzung dieses Zustands erreicht ist (Abbildung 2.9).

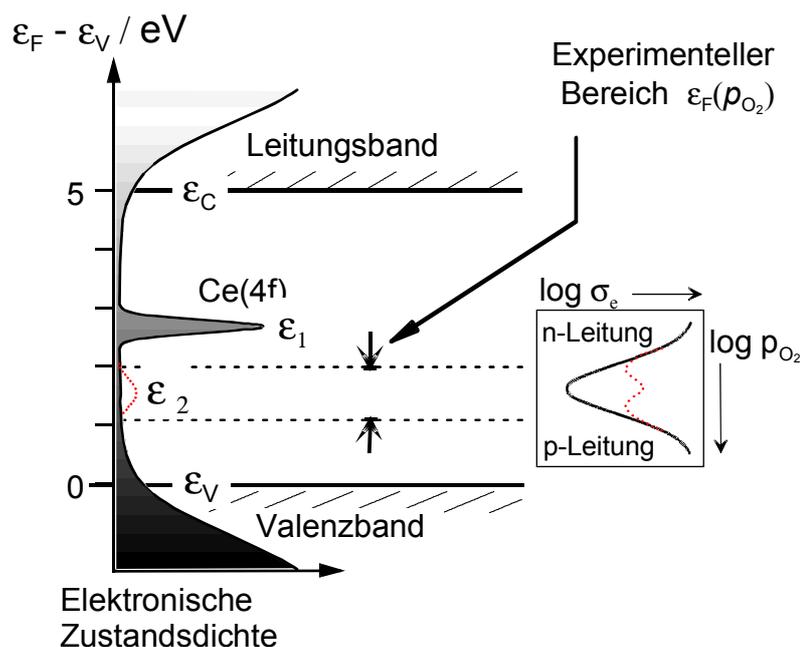


Abbildung 2.9: Der Einfluss elektronischer Zustände im Messbereich auf die elektronische Leitfähigkeit.

2.5 Bestimmung der elektronischen Leitfähigkeit

2.5.1 Ladungstransport in gemischtleitenden Systemen

In einem gemischtleitenden System setzt sich die Gesamtleitfähigkeit σ_{ges} aus einem ionischen Anteil $\sigma_{O^{2-}}$ und einem elektronischen Anteil σ_e zusammen:

$$\sigma_{ges} = \sigma_{O^{2-}} + \sigma_e \quad (2.23)$$

Beim Ladungstransport im Festkörper liegen nicht ausschließlich elektrische Potentialdifferenzen, sondern zusätzlich Gradienten des chemischen Potentials vor. Ausgehend vom Ohmschen Gesetz $i = -\sigma \cdot \nabla \varphi$ mit der elektrischen Stromdichte i , der Leitfähigkeit σ und dem Gradienten des elektrischen Potentials, kann man unter Verwendung des Ausdrucks für das elektrochemische Potential $\tilde{\mu}_i = \mu_i + z \cdot F \cdot \varphi$ einen erweiterten Ausdruck für die elektrischen Teilstromdichten in einem gemischtleitenden Material formulieren:

$$i_{O^{2-}} = -\frac{\sigma_{O^{2-}}}{z_{O^{2-}} \cdot F} \cdot \frac{\partial \tilde{\mu}_{O^{2-}}}{dx} \quad (2.24)$$

bzw.

$$i_e = -\frac{\sigma_e}{z_e \cdot F} \cdot \frac{\partial \tilde{\mu}_e}{dx} = \frac{\sigma_e}{F} \cdot \frac{\partial \tilde{\mu}_e}{dx} \quad (2.25)$$

Die Teilchenstromdichte j_i entspricht der elektrischen Teilstromdichte i_i , wobei zur Umrechnung die Teilstromdichte durch die Ladungszahl z_i und die Faraday-Konstante F dividiert werden muß:

$$j_i = \frac{i_i}{z_i \cdot F} \quad (2.26)$$

Unter Berücksichtigung von Gleichung 2.26 ergibt sich aus den Gleichungen 2.24 und 2.25:

$$j_{O^{2-}} = -\frac{\sigma_{O^{2-}}}{z_{O^{2-}}^2 \cdot F^2} \cdot \frac{\partial \tilde{\mu}_{O^{2-}}}{\partial x} \quad (2.27)$$

$$j_e = -\frac{\sigma_e}{F^2} \cdot \frac{\partial \tilde{\mu}_e}{\partial x} \quad (2.28)$$

Die elektrische Gesamtstromdichte i_{ges} in einer gemischtleitenden Verbindung setzt sich aus den jeweiligen Teilstromdichten zusammen:

$$i_{ges} = i_{O^{2-}} + i_e = -F(2j_{O^{2-}} + j_e) \quad (2.29)$$

Wenn ein lokales Gleichgewicht zwischen Elektronen und Ionen besteht, gilt für einen Sauerstoffionenleiter gemäß der Dissoziationsgleichung von Sauerstoff $O_2 = 2O^{2-} - 4e^-$ für die Gradienten der elektrochemischen Potentiale:

$$\frac{d\mu_{O_2}}{dx} = 2 \frac{d\tilde{\mu}_{O^{2-}}}{dx} - 4 \frac{d\tilde{\mu}_e}{dx} \quad (2.30)$$

Mit den Gleichungen 2.26 - 2.28 und 2.30 kann man die beiden elektrochemischen Potentialgradienten eliminieren und erhält:

$$j_{O^{2-}} = - \frac{\sigma_{O^{2-}} \cdot \sigma_e}{\sigma_{O^{2-}} + \sigma_e} \cdot \frac{1}{8 \cdot F^2} \cdot \frac{d\mu_{O_2}}{dx} - \frac{\sigma_{O^{2-}}}{\sigma_{O^{2-}} + \sigma_e} \cdot \frac{i_{ges}}{2 \cdot F} \quad (2.31)$$

$$j_e = \frac{\sigma_{O^{2-}} \cdot \sigma_e}{\sigma_{O^{2-}} + \sigma_e} \cdot \frac{1}{4 \cdot F^2} \cdot \frac{d\mu_{O_2}}{dx} - \frac{\sigma_{O^{2-}}}{\sigma_{O^{2-}} + \sigma_e} \cdot \frac{i_{ges}}{F} \quad (2.32)$$

Jede der beiden Teilchenstromdichten setzt sich also aus einem chemischen Anteil, proportional zum chemischen Potentialgradienten und einem elektrischen Anteil zusammen. Während letzterer beim Einschalten des Stromes wegen der hohen Sauerstoffionenleitfähigkeit sofort gleich null wird, beschreibt der chemische Anteil den Abbau eines Konzentrationsgradienten im gemischten Leiter, der stromlos stattfinden kann (Diffusion).

2.5.2 Elektronische Teilleitfähigkeiten in gemischtleitenden Systemen

Elektronische Teilleitfähigkeiten in gemischtleitenden Systemen können durch unterschiedliche Messverfahren bestimmt werden [Ric 73, Mai 00]. Die im folgenden vorgestellten Methoden dienen der Bestimmung der Überföhrungszahl, bzw. der elektronischen Leitfähigkeit in einem Festelektrolyten mit vorwiegender Sauerstoffionenleitfähigkeit und geringer elektronischer Leitfähigkeit.

• *Coulometrie*

Eine Möglichkeit zur Bestimmung der Überföhrungszahl ist die coulometrische Methode nach Tubandt. Hierbei wird eine definierte Ladungsmenge ΔQ durch die Probe geschickt. Der Ladung bewegt sich in Form von elektronischen und ionischen Ladungsträgern. Der durch den Ionenfluss transportierte Sauerstoff wird aufgefangen und die entstandene Menge Δn_{O_2} mit der geflossenen Ladung ΔQ verglichen. Die Überföhrungszahl $t_{O^{2-}}$ des Sauerstoffs berechnet sich nach:

$$t_{O^{2-}} = \frac{4F \Delta n_{O_2}}{\Delta Q} \quad (2.33)$$

- **Sauerstoffpermeationsmessungen**

Ein vergleichbares Verfahren, bei dem jedoch keine Spannung angelegt wird ist die Messung der Sauerstoffpermeation. Hierbei wandern die Sauerstoffionen aufgrund eines Gradienten des Sauerstoffpartialdrucks. Diese Methode wurde von Nigara et al. angewandt [Nig 95, Nig 96, Nig 97]. Anders als bei der Coulometrie kann aus dem Sauerstofffluss durch den Festelektrolyten direkt die Elektronenleitfähigkeit berechnet werden, da die Wanderung der Sauerstoffionen an die Bewegung der Elektronen gekoppelt ist.

- **Defektchemischer Ansatz**

Von Tuller und Nowick wurde die elektronische Leitfähigkeit mit Hilfe eines defektchemischen Ansatzes aus der Messung der Gesamtleitfähigkeit bestimmt [Tul 92]. Hierbei wird ausgenutzt, dass die elektronische Leitfähigkeit – im Gegensatz zur ionischen Leitfähigkeit – vom Sauerstoffpartialdruck abhängt:

$$\sigma_{ges}(\mu_{O_2}) = \sigma_{O^{2-}} + \sigma_{e^-}(\mu_{O_2}) \quad (2.34)$$

Unter stark reduzierenden Bedingungen überwiegt die elektronische Leitfähigkeit gegenüber der ionischen. Aus der Partialdruckabhängigkeit der elektronischen Leitfähigkeit lassen sich Rückschlüsse auf die elektronische Leitfähigkeit im Bereich höherer Sauerstoffpartialdrücke ziehen. Diese Methode wurde unter anderem von Calès und Baumard zur Bestimmung der Teilleitfähigkeiten in ZrO_2 - CeO_2 - Y_2O_3 -Systemen genutzt [Cal 84].

- **EMK-Messungen**

Die Bestimmung der Überföhrungszahlen durch EMK-Messungen wurde von Wagner hergeleitet und von Schmalzried auf dotiertes Zirkondioxid angewandt.

Für eine galvanischen Kette mit verschiedenen Sauerstoffpartialdrücken und einem Sauerstoffionenleiter als Festelektrolyt ergibt sich:

$$EMK = \frac{1}{4F} \int_{\mu_{O_2}'}^{\mu_{O_2}''} t_{ion} d\mu_{O_2} \quad (2.35)$$

Im Falle reiner Ionenleitung geht Gleichung 2.35 mit der Überföhrungszahl $t_{ion} = 1$ und unter Verwendung der Definition des chemischen Potentials von Sauerstoff $\mu_{O_2} = \mu_{O_2}^\circ + RT \ln p_{O_2}$ in die Nernstsche Gleichung über:

$$EMK = \frac{RT}{4F} \ln \frac{p_{O_2}''}{p_{O_2}'} \quad (2.36)$$

Bei zusätzlicher elektronischer Leitfähigkeit verringert sich die EMK der Zelle gemäß Gleichung 2.35 um einen entsprechenden Anteil. Dies kann ausgenutzt werden, um die Überföhrungszahl aus EMK-Messungen zu bestimmen.

Die EMK-Messung, häufig in Kombination mit der Messung der elektrischen Leitfähigkeit, ist ein gängiges Verfahren zur Bestimmung der Leitfähigkeitseigenschaften von Festelektrolyten [Ana 90, Hua 00, Pas 83, Yah 88, Yah 86].

- **Hebb-Wagner-Polarisationsmessungen**

Bei der in dieser Arbeit angewandten Hebb-Wagner-Polarisationsmessung wird mit Hilfe blockierender Elektroden lediglich der Teilchenfluss der Minoritätsladungsträger zugelassen [Heb 52, Wag 56]. Es werden unterschiedliche Spannungen angelegt und der Strom im Gleichgewichtszustand gemessen. Mit Hilfe des Ohmschen Gesetzes kann aus den so erhaltenen Strom-Spannungskurven die Leitfähigkeit berechnet werden. Diese Methode wurde bereits erfolgreich zur Bestimmung der elektronischen Teilleitfähigkeit in vorwiegend sauerstoffionenleitenden Oxiden verwendet [Liu 99, Lüb 98, Lüb 99a, Lüb 99b, Wei 02, Xio 01, Xio 02, Xio 04]. Im folgenden soll diese Methode eingehender betrachtet werden.

2.5.3 Stationäre Polarisationsmessungen mit Mikrokontakten

- **Messanordnung:**

Für die Messung der Elektronenleitfähigkeit nach der Hebb-Wagner-Polarisationsmethode wird die folgende Anordnung benutzt:



Abbildung 2.10: Verwendete Messanordnung.

Das Platin dient als ionenblockierende Messelektrode. Beim Anlegen einer Spannung ist ausschließlich ein Elektronenstrom durch die Platinelektrode möglich. Im Festelektrolyten sind sowohl Elektronen als auch Ionen beweglich. Da der Ionenstrom jedoch blockiert wird, entspricht der im stationären Zustand gemessene Strom dem reinen Elektronenstrom. Als reversible Elektrode dient ein Gemisch aus Cu(I)/Cu(II)-Oxid, das einen konstanten Sauerstoffpartialdruck vorgibt. Auf die Referenzelektrode wird in Kapitel 4.3.2 auf Seite 93 noch genauer eingegangen.

- **Geometrie der Messelektrode**

Als Messelektroden können prinzipiell planare Platinelektroden verwendet werden. Von Miyatani wurden erstmals Punktkontakte zur Bestimmung der elektronischen Leitfähigkeit eingesetzt [Miy 56].

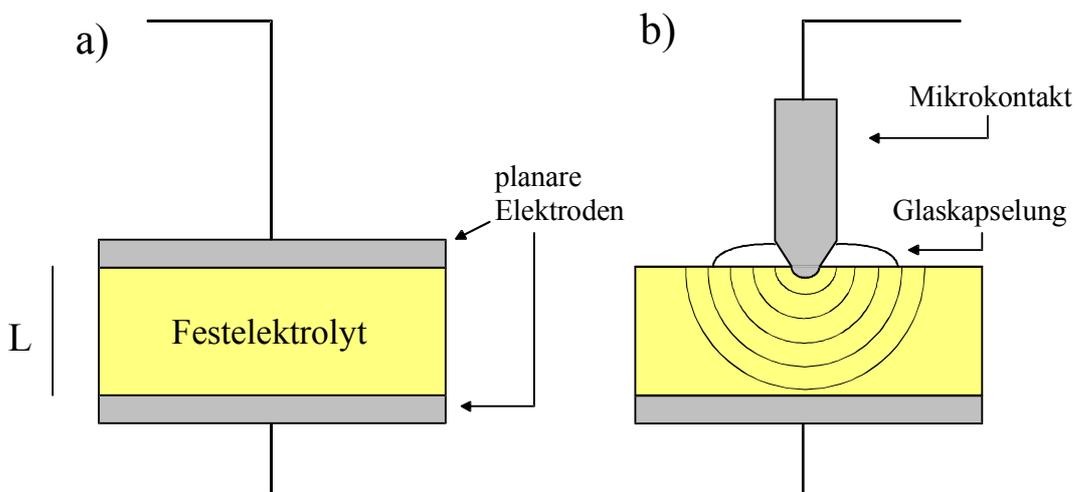


Abbildung 2.11: Vergleich planare Elektrode a) und Mikrokontakt mit Glaskapselung b).

Mikrokontakte bieten gegenüber großflächigen Elektroden einige Vorteile. Durch die geringe Kontaktfläche erfahren nur kleine Bereiche der Probe in der Nähe des Mikrokontakts (3 bis 5-facher Spitzenradius) eine Stöchiometrieänderung durch

die angelegte Spannung. Die Zeit t bis zur Einstellung eines stationären Zustandes kann mit Hilfe der Einstein-Gleichung $t=L^2/(2D)$ berechnet werden, wobei L die charakteristische Diffusionslänge und D der Diffusionskoeffizient ist. Bei der Nutzung eines Mikrokontaktes liegt L in der Größenordnung des Spitzenradius a . Bei planaren Elektroden entspricht L dem halben Elektrodenabstand und liegt somit größenordnungsmäßig im Bereich der Probendicke. Bei einem Spitzenradius von $100\ \mu\text{m}$ und einer Probendicke von $2\ \text{mm}$ ergibt sich für eine Messanordnung mit planaren Elektroden eine um Faktor 100 längere Wartezeit bis zur Gleichgewichtseinstellung. Durch die Anwendung der Mikroelektrodenteknik ist also auch die Messung langsamer Diffusionsvorgänge möglich.

Außerdem können unregelmäßig geformte Proben gemessen oder orts aufgelöste Messungen durchgeführt werden. Bei Mikrokontakten ist zudem eine bessere Kontrolle der Kontaktfläche zum Elektrolyten möglich, da großflächige Elektroden oftmals poröse Kontaktflächen aufweisen. Die Verwirklichung ionenblockierender Bedingungen ist im Falle der Mikrokontakte deutlich einfacher.

Die kleine Kontaktfläche hat jedoch auch Nachteile. Durch das Auftreten hoher Stromdichten kann es zu Phasenumwandlungen kommen. Bereits geringe Verunreinigungen oder Unebenheiten der Probe können wegen der geringen Ausdehnung der Kontaktfläche große Einflüsse haben.

Für die Spitze des Mikrokontaktes sind prinzipiell zwei Geometrien möglich:

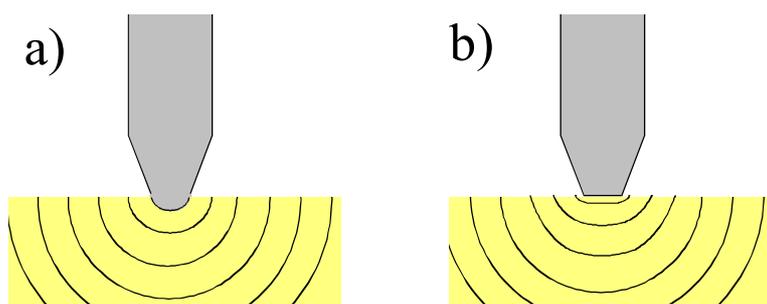


Abbildung 2.12: Vergleich halb-kugelförmige a) und planare b) Geometrie der Spitze.

Besteht der Mikrokontakt aus einem harten Material, z. B. Y-stabilisiertem Zirkondioxid, so kann man von einer halb-kugelförmigen Geometrie ausgehen (Abbildung 2.12a). Weicheres Material, beispielsweise Platin, wird an der harten Probenoberfläche flachgedrückt, so dass ein scheibenförmiger Kontakt angenommen werden muss (Abbildung 2.12b).

Bei der Bestimmung des Widerstandes muss ein geometrischer Faktor berücksichtigt werden:

$$R = \frac{1}{2 \cdot \pi \cdot a \cdot \sigma_e} \quad (\text{Halbkugel}) \quad (2.37)$$

$$R = \frac{1}{4 \cdot a \cdot \sigma_e} \quad (\text{Scheibe}) \quad (2.38)$$

• **Sauerstoffpartialdruck am Mikrokontakt**

Ein großer Vorteil der durchgeführten Strom-Spannungsmessungen ist die apparativ einfache Möglichkeit, unterschiedliche Sauerstoffpartialdrücke am Mikrokontakt durch das Anlegen verschiedener Spannungen zu erzeugen. Es soll gezeigt werden, dass die an die Messanordnung angelegte Spannung mit den Sauerstoffpartialdrücken an Mikrokontakt und Referenzelektrode gemäß der Nernstschen Gleichung verbunden ist.

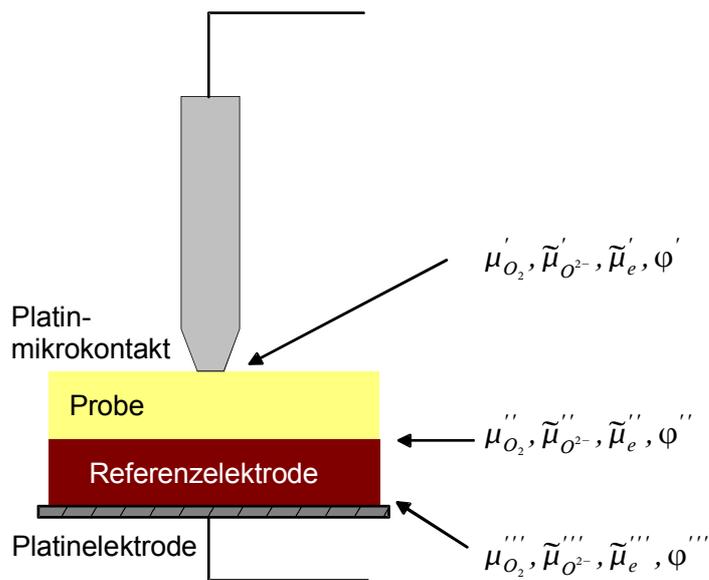


Abbildung 2.13: Schematischer Aufbau der Messanordnung.

Mit dem Index ' werden im folgenden die Potentiale an der Grenzfläche Mikrokontakt / Probe bezeichnet, der Index '' kennzeichnet Grenzfläche Probe / Referenz und der Index ''' steht für die Grenzfläche Referenz / Platinelektrode.

Die zwischen Mikrokontakt (') und Platinelektrode (''') angelegte Spannung lässt sich einerseits als Gradient des elektrischen Potentials φ ausdrücken, andererseits

ist sie aber auch ein Maß für den Gradienten des elektrochemischen Potentials der Elektronen $\tilde{\mu}_e$:

$$U = \varphi' - \varphi''' = -\frac{(\tilde{\mu}'_e - \tilde{\mu}''''_e)}{F} \quad (2.39)$$

Die Differenz der elektrochemischen Potentiale $\tilde{\mu}'_e - \tilde{\mu}''''_e$ lässt sich als Summe der Differenzen $\tilde{\mu}'_e - \tilde{\mu}''_e$ und $\tilde{\mu}''_e - \tilde{\mu}''''_e$ ausdrücken. Mit Gleichung 2.39 ergibt sich hieraus:

$$-U \cdot F = (\tilde{\mu}'_e - \tilde{\mu}''_e) + (\tilde{\mu}''_e - \tilde{\mu}''''_e) \quad (2.40)$$

Der zweite Term $\tilde{\mu}''_e - \tilde{\mu}''''_e$ ist wegen der hohen elektronischen Leitfähigkeit des Referenzelektrodenmaterials gleich null.

Die elektrochemischen Potentiale der Elektronen lassen sich mit der leicht umgeformten Dissoziationsgleichung des Sauerstoffs $e = \frac{1}{2} O^{2-} - \frac{1}{4} O_2$ über das elektrochemische Potential der Sauerstoffionen $\tilde{\mu}_{O^{2-}}$ und das chemische Potential des Sauerstoffs μ_{O_2} ausdrücken:

$$-U \cdot F = \frac{1}{2}(\tilde{\mu}'_{O^{2-}} - \tilde{\mu}''_{O^{2-}}) - \frac{1}{4}(\mu'_{O_2} - \mu''_{O_2}) \quad (2.41)$$

Wegen der hohen Sauerstoffionenleitfähigkeit der Probe ist in Gleichung 2.41 der erste Term $\frac{1}{2}(\tilde{\mu}'_{O^{2-}} - \tilde{\mu}''_{O^{2-}})$ gleich null. Daraus folgt:

$$U \cdot F = \frac{1}{4}(\mu'_{O_2} - \mu''_{O_2}) \quad (2.42)$$

Das chemische Potential des Sauerstoffs kann ausgedrückt werden als:

$$\mu_{O_2} = \mu_{O_2}^\circ + RT \cdot \ln \frac{p_{O_2}}{p_{O_2}^\circ} \quad (2.43)$$

Durch Einsetzen von Gleichung 2.43 in Gleichung 2.42 ergibt sich die Nernstsche Gleichung:

$$U = \frac{RT}{4F} \ln \frac{p'_{O_2}}{p''_{O_2}} \quad (2.44)$$

p''_{O_2} ist der Sauerstoffpartialdruck an der Referenzelektrode, der durch das Zweiphasengemisch CuO/Cu₂O temperaturabhängig vorgegeben wird (Abbildung 2.14). Der Sauerstoffpartialdruck p'_{O_2} am Mikrokontakt kann somit direkt über die angelegte Spannung eingestellt werden.

Der Sauerstoffpartialdruck an der Referenzelektrode ist aus thermodynamischen Daten leicht zugänglich. Durch die Nutzung unterschiedlicher Referenzmaterialien werden beim Anlegen gleicher Spannungen unterschiedliche Sauerstoffpartialdrücke am Mikrokontakt eingestellt.

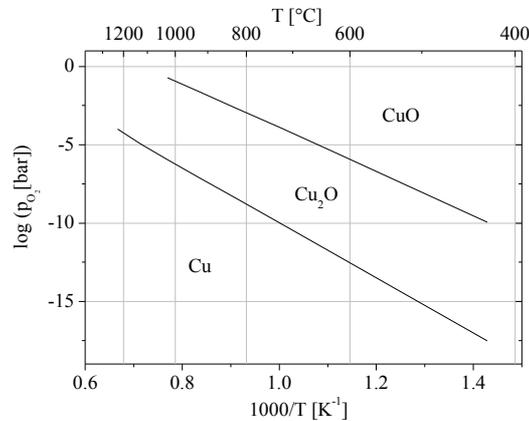


Abbildung 2.14: Temperaturabhängigkeit der Sauerstoffpartialdrücke der Zweiphasengemische Cu/Cu₂O und Cu₂O/CuO nach [Bar 96].

Eine Übersicht über die Sauerstoffpartialdrücke anderer Referenzsysteme findet sich bei Patterson [Pat 67].

• *Leitfähigkeit des Probenmaterials*

Aus der Steigung der Strom-Spannungskurve lässt sich die elektronische Leitfähigkeit bei halbkugelförmiger Symmetrie der Spitze berechnen:

$$\sigma_e = \frac{1}{2 \cdot \pi \cdot r} \cdot \frac{dI}{dU} \quad (2.45)$$

Dieser Zusammenhang soll im folgenden hergeleitet werden:

Wenn im stationären Zustand der elektronische Strom I_e durch die Kette fließt, so findet man im Abstand r vom Mittelpunkt der Spitze für die Stromdichte:

$$i_e = \frac{I_e}{2 \cdot \pi \cdot r^2} \quad (2.46a)$$

bzw. für den Strom:

$$I_e = 2 \cdot \pi \cdot r^2 \cdot i_e \quad (2.46b)$$

Ein weiterer Ausdruck für die Stromdichte ergibt aus der auf die radialen Verhältnisse angepassten Gleichung 2.25:

$$i_e = \frac{\sigma_e}{F} \cdot \frac{d\tilde{\mu}_e}{dr} \quad (2.47)$$

Durch Einsetzen von 2.47 in 2.46b erhält man für den Strom I_e :

$$I_e = \sigma_e \cdot \frac{2 \cdot \pi \cdot r^2}{F} \cdot \frac{d\tilde{\mu}_e}{dr} \quad (2.48)$$

Falls kein Gradient des elektrochemischen Potentials der Sauerstoffionen vorliegt, lässt sich gemäß Gleichung 2.30 $d\tilde{\mu}_e$ durch $-1/4 d\tilde{\mu}_{O_2}$ ersetzen:

$$I_e = -\sigma_e \cdot \frac{\pi \cdot r^2}{2 \cdot F} \cdot \frac{d\mu_{O_2}}{dr} \quad (2.49)$$

Unter der Annahme, dass die Ausdehnung des Elektrolyten groß gegenüber dem Spitzenradius ist, führt die Integration in den Grenzen von $\mu_{O_2} = \mu'_{O_2}$ bis $\mu_{O_2} = \mu''_{O_2}$ und den zugehörigen Abständen vom Kugelmittelpunkt $r = a$ und $r = \infty$ zu der Gleichung:

$$I_e = -\frac{\pi}{2 \cdot F} \cdot \frac{\int_{\mu'_{O_2}}^{\mu''_{O_2}} \sigma_e d\mu_{O_2}}{\int_a^{\infty} \frac{1}{r^2} dr} \quad (2.50)$$

Nach Integration des Nenners erhält man:

$$I_e = -\frac{\pi}{2 \cdot F} \cdot a \cdot \int_{\mu'_{O_2}}^{\mu''_{O_2}} \sigma_e d\mu_{O_2} \quad (2.51)$$

und durch Ableiten nach der oberen Integrationsgrenze:

$$\frac{dI_e}{d\mu_{O_2}} \Big|_{\mu_{O_2} = \mu'_{O_2}} = \frac{\pi}{2 \cdot F} \cdot a \cdot \sigma_e(r=a) \quad (2.52)$$

Durch Auflösen nach der Leitfähigkeit σ_e und Ersetzen des chemischen Potentials μ_{O_2} durch die Spannung U nach Gleichung 2.42 die eingangs erwähnte Gleichung 2.45.

Für die Annahme einer scheibenförmigen Kontaktfläche zwischen Mikrokontakt und Probe ist folgende Gleichung zu benutzen:

$$\sigma_e = \frac{1}{4 \cdot a} \cdot \frac{dI}{dU} \quad (2.53)$$

2.6 Bestimmung von Diffusionskoeffizienten

2.6.1 Leitfähigkeit und Diffusion

Im Festkörper erfolgt die Teilchenbewegung j_i der Komponente i aufgrund eines Gradienten des elektrochemischen Potentials $\tilde{\mu}_i$, wobei β einen verallgemeinerten Transportkoeffizienten darstellt:

$$j_i = -\beta \nabla \tilde{\mu}_i \quad (2.54)$$

Das elektrochemische Potential lässt sich formal in einen chemischen (μ_i) und des elektrischen ($z_i \cdot F \cdot \varphi$) Anteil auftrennen:

$$\tilde{\mu}_i = \mu_i + z_i \cdot F \cdot \varphi \quad (2.55)$$

Der durch den chemischen Potentialgradienten verursachte Transportvorgang wird als Diffusion bezeichnet, während die Teilchenbewegung aufgrund des Gradienten des elektrischen Potentials Leitung genannt wird.

Durch Einsetzen der Gleichung 2.55 in Gleichung 2.54 erhält man folgenden Ausdruck für die Teilchenstromdichte j_i :

$$j_i = -\beta \nabla \mu_i - \beta \cdot z_i \cdot F \cdot \nabla \varphi = j_{i,Diff} + j_{i,Leit} \quad (2.56)$$

Der Diffusionsterm $-\beta \nabla \mu_i$ und der Migrationsterm $-\beta \cdot z_i \cdot F \cdot \nabla \varphi$ sollen im folgenden genauer betrachtet werden:

Der Diffusionsterm $j_{i,Diff} = -\beta \cdot \nabla \mu_i$ kann durch Einsetzen von $\mu = \mu^\circ + RT \ln c$ wie folgt ausgedrückt werden:

$$j_{i,Diff} = -\beta \cdot RT \cdot \nabla (\ln c_i) \quad (2.57)$$

Für den idealen Fall folgt mit der Näherung $\nabla (\ln c) = \nabla c / c$:

$$j_{i,Diff} = -\beta \frac{RT}{c_i} \nabla c_i \quad (2.58)$$

Der Vergleich mit dem ersten Fickschen Gesetz $j = -D \nabla c$ liefert:

$$D = \beta \cdot \frac{RT}{c_i} \quad (2.59)$$

Auf ähnliche Weise verfährt man mit dem Leitungsterm. Aus $j_{i,Leit} = -\beta \cdot z_i \cdot F \cdot \nabla \varphi$ erhält man mit der Teilstromdichte $i_i = z_i \cdot F \cdot j_i$ für die Komponente i :

$$i_i = -\beta \cdot z_i^2 \cdot F^2 \nabla \varphi \quad (2.60)$$

Durch Vergleich mit dem Ohmschen Gesetz $i = -\sigma \nabla \varphi$ ergibt sich:

$$\sigma_i = \beta \cdot z_i^2 \cdot F^2 \quad (2.61)$$

Durch das Gleichsetzen der Ausdrücke für β in den Gleichungen 2.60 und 2.63 ergibt sich die Nernst-Einstein-Gleichung:

$$\frac{D}{R \cdot T} = \frac{\sigma_i}{c_i \cdot z_i^2 \cdot F^2} = \frac{u_i}{z_i \cdot F} \quad (2.62)$$

Die Leitfähigkeit σ_i kann aus stationären Polarisationsmessungen ermittelt werden, der Diffusionskoeffizient wird aus instationären Messungen bestimmt. Durch das Einsetzen dieser Werte in Gleichung 2.64 kann die Elektronenkonzentration c_i berechnet werden.

2.6.2 Diffusion der Sauerstoffionen

• *Selbstdiffusionskoeffizient*

Liegen in einer Probe keine Konzentrationsgradienten vor, so erfolgt die Teilchenbewegung aufgrund von statistischen Zufallsereignissen. Dieser Vorgang wird durch den Selbstdiffusionskoeffizienten beschrieben.

• *Tracerdiffusionskoeffizient*

Eine experimentelle Bestimmung des Selbstdiffusionskoeffizienten ist über Tracerdiffusionsmessungen möglich. Hierbei wird die Probe in Kontakt mit einem Isotop des beweglichen Ions gebracht, das mit der Zeit in die Probe hineinwandert. Zur Bestimmung des Tracerdiffusionskoeffizienten für die Sauerstoffionenleitung kann beispielsweise ein $^{16}\text{O}/^{18}\text{O}$ -Isotopenaustausch vorgenommen werden. Das Konzentrationsprofil kann mittels Sekundärionen-Massenspektrometrie (SIMS) bestimmt werden. Der Tracerdiffusionskoeffizient entspricht bis auf einen strukturabhängigen Korrelationsfaktor dem Selbstdiffusionskoeffizienten.

• *Defektdiffusionskoeffizient*

Aus der Gesamtleitfähigkeit, die in guter Näherung der Sauerstoffionenleitfähigkeit entspricht, können mit Hilfe der Nernst-Einstein-Gleichung (2.64) der Selbstdiffusionskoeffizient, sowie der Leerstellendiffusionskoeffizient ermittelt werden.

Im ersten Fall wird als Konzentration c die Konzentration der Sauerstoffionen, im zweiten Fall die Konzentration der Fehlstellen eingesetzt.

2.6.3 Diffusion der Elektronen und Defektelektronen

- **Komponentendiffusionskoeffizient D_K**

Wenn sich die diffundierenden Teilchen ideal verhalten, ist die Teilchenstromdichte j mit dem Fickschen Diffusionskoeffizienten D wie folgt verbunden:

$$j = -\frac{D \cdot c}{R \cdot T} \nabla \mu \quad (2.63)$$

Analog zu diesem Ausdruck wurde von C. Wagner et al. eine Beziehung für den nichtidealen Fall definiert. Hierbei ist D_K der Komponentendiffusionskoeffizient:

$$j = -\frac{D_K \cdot c}{R \cdot T} \nabla \mu \quad (2.64)$$

Mit der Aktivitätsabhängigkeit des chemischen Potentials

$$\mu = \mu^\circ + RT \ln a \quad (2.65)$$

erhält man den Zusammenhang zwischen Komponentendiffusionskoeffizienten und Fickschem Diffusionskoeffizienten:

$$D = D_K \cdot \frac{d \ln a}{d \ln c} \quad (2.66)$$

Der Faktor $d \ln a / d \ln c$ wird als thermodynamischer Faktor bezeichnet und kann als Maß für die Nichtidealität des Systems angesehen werden. Die Bestimmung der Aktivität a erfordert eine unabhängige Messung, beispielsweise eine coulometrische Titration.

- **Chemischer Diffusionskoeffizient \tilde{D}**

Die Bestimmung des Diffusionskoeffizienten der Elektronen bzw. Defektelektronen ist aus zeitabhängigen Messungen möglich. Wegen der hohen Sauerstoffionenleitfähigkeit entspricht der hierbei ermittelte chemische Diffusionskoeffizient dem Diffusionskoeffizienten der Elektronen, wie im folgenden gezeigt wird.

In sauerstoffionenleitenden Oxiden bewegt sich der Sauerstoff in Form von Sauerstoffionen und Elektronen. Aufgrund der Ladungsneutralität sind beide Flüsse miteinander gekoppelt:

$$j_o = j_{o^{2-}} = -\frac{1}{2} j_e \quad (2.67)$$

Einsetzen der Teilchenstromdichte der Elektronen

$$j_e = -\frac{\sigma_e}{F^2} \nabla \tilde{\mu}_e \quad (2.68)$$

in Gleichung 2.67 ergibt sich für die Teilchenstromdichte des Sauerstoffs:

$$j_o = -\frac{1}{2} j_e = \frac{1}{2} \cdot \frac{\sigma_e}{F^2} \nabla \tilde{\mu}_e \quad (2.69)$$

Das chemische Potential des neutralen Sauerstoffatoms μ_o kann durch die elektrochemische Potentiale der Sauerstoffionen $\tilde{\mu}_{o^{2-}}$ und der Elektronen $\tilde{\mu}_e$ ausgedrückt werden:

$$\mu_o = \tilde{\mu}_{o^{2-}} - 2\tilde{\mu}_e \quad (2.70)$$

Aufgrund der hohen Sauerstoffionenleitfähigkeit ergibt sich für den Gradienten des elektrochemischen Potentials der Elektronen:

$$d\tilde{\mu}_e = -\frac{1}{2} d\mu_o \quad (2.71)$$

Durch Kombination der Gleichungen 2.69 und 2.71 erhält man für die Teilchenstromdichte j_o :

$$j_o = -\frac{1}{4} \cdot \frac{\sigma_e}{F^2} \frac{\partial \mu_o}{\partial x} \quad (2.72)$$

Mit der Aufspaltung des chemischen Potentials des Sauerstoffs:

$$\mu_o = \mu_o^\circ + RT \ln a_o \quad (2.73)$$

erhält man

$$j_o = -\frac{1}{4} \cdot \frac{\sigma_e}{F^2} \cdot RT \cdot \frac{\partial \ln a_o}{\partial x} \quad (2.74)$$

Bei Anwendung der Nernst-Einstein-Gleichung ergibt sich für die Teilchenstromdichte des Sauerstoffs:

$$j_o = -\frac{c_e D_{K,e}}{4} \cdot \frac{\partial \ln a_o}{\partial x} \quad (2.75)$$

Durch Umformung mit $\partial \ln c_e = \partial c_e / c$ erhält man aus Gleichung 2.75:

$$j_o = -\frac{D_{K,e}}{4} \cdot \frac{\partial \ln a_o}{\partial \ln c_e} \cdot \frac{\partial c_e}{\partial x} \quad (2.76)$$

Der Vergleich mit dem ersten Fickschen Gesetz liefert den Zusammenhang zwischen dem chemischen Diffusionskoeffizienten \tilde{D} des Sauerstoffs und dem Komponentendiffusionskoeffizienten der Elektronen $D_{K,e}$:

$$\tilde{D} = \frac{D_{K,e}}{4} \cdot \frac{\partial \ln a_o}{\partial \ln c_e} \cdot \frac{\partial c_e}{\partial c_o} \quad (2.77)$$

Die letzten beiden Brüche lassen sich wie folgt berechnen:

Betrachtet man in der Ausbaugleichung von Sauerstoff $O_o^x = \frac{1}{2} O_2(g) + 2e' + V_o^\cdot$ die Konzentration der Sauerstoffleerstellen bzw. der besetzten Sauerstoffplätze als konstant, so ergibt sich für das Massenwirkungsgesetz dieser Gleichung $K = a_o \cdot c_e^2$ bzw. $\ln a_o = \ln K - 2 \ln c_e$ und daraus

$$\frac{\partial \ln a_o}{\partial \ln c_e} = -2 \quad (2.78)$$

Die Änderung der Konzentration der Elektronen ∂c_e ist aus Gründen der Elektroneutralität entgegengesetzt zweimal so groß wie die Änderung der Konzentration der Sauerstoffionen $\partial c_{O^{2-}}$ bzw. des Sauerstoffs ∂c_o :

$$\frac{\partial c_e}{\partial c_o} = -2 \quad (2.79)$$

Eingesetzt in Gleichung 2.77 ergibt sich für die chemische Diffusion im n-leitenden Bereich:

$$\tilde{D} = D_{K,e}$$

2.6.4 Instationäre Polarisationsmessungen mit Mikrokontakten

Die Durchführung der instationären Polarisationsmessungen erfolgt unter Verwendung der gleichen Messanordnung wie im stationären Fall (vergleiche Abbildung 2.13 auf Seite 33).

Ausgehend vom stationären Gleichgewicht wird an die Probe eine Spannung angelegt. Die Ionen oder Elektronen streben dem neuen stationären Zustand zu. Aus dem zeitlichen Verlauf des Stromflusses kann der Diffusionskoeffizient der

Elektronen bzw. Defektelektronen unter den folgenden Voraussetzungen bestimmt werden:

1. Die Sauerstoffionenleitfähigkeit und die Konzentration der Sauerstoffleerstellen ist sehr viel größer als die Elektronenleitfähigkeit und die Konzentration der Elektronen, bzw. Defektelektronen.
2. Das elektrische Feld im Inneren des Ionenleiters kann wegen der hohen Ionenleitfähigkeit und der Bedingung des fehlenden Ionenstroms gleich Null gesetzt werden.
3. Der Ionenstrom wird gleich Null gesetzt, ein Stöchiometrieausgleich durch gekoppelte Diffusion mit Elektronen oder Defektelektronen kann jedoch ablaufen.

Wegen der hohen Sauerstoffionenleitfähigkeit liegt kein Gradient des elektrochemischen Potentials der Sauerstoffionen vor ($d\tilde{\mu}_{O^{2-}} = 0$).

Durch die hohe Fehlordnung kann das chemische Potential der Sauerstoffionen ebenfalls als konstant angesehen werden ($d\mu_{O^{2-}} = 0$).

Das elektrochemische Potential der Sauerstoffionen kann in einen chemischen und einen elektrischen Teil aufgespalten werden:

$$\tilde{\mu}_{O^{2-}} = \mu_{O^{2-}} - 2F\varphi \quad (2.80)$$

Wenn das elektrochemische und das chemische Potential der Sauerstoffionen gleich null ist, so folgt, dass im Elektrolyten kein elektrisches Feld vorliegt.

Auch das elektrochemische Potential der Elektronen kann in einen chemischen und einen elektrischen Anteil aufgespalten werden:

$$\tilde{\mu}_e = \mu_e - F\varphi \quad (2.81)$$

Da kein elektrisches Feld vorliegt ergibt sich somit:

$$d\tilde{\mu}_e = d\mu_e \quad (2.82)$$

Änderungen im elektrochemischen Potential der Elektronen sind also ausschließlich auf Änderungen des chemischen Potentials der Elektronen zurückzuführen.

Bei den folgenden Betrachtungen wird vereinfachend angenommen, dass entweder die Konzentration der Elektronen oder der Defektelektronen vernachlässigt werden kann.

Die zeitliche Änderung von Konzentrationen wird durch das 2. Ficksche Gesetz beschrieben:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} \quad (2.83)$$

oder für den radialsymmetrischen Fall [Cra 79]:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \left(\frac{\partial^2 c}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \cdot \frac{\partial c}{\partial r} \right) \quad (2.84)$$

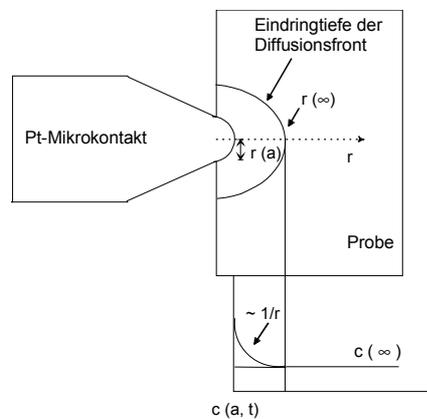


Abbildung 2.15: Konzentrationsprofil in der Probe bei anliegender Polarisationsspannung.

Eine Lösung der Diffusionsgleichung kann für bestimmte Randbedingungen abgeleitet werden [Cra 79, Wie 82]:

1. Zu Beginn des Experimentes liegt eine homogene Verteilung der Elektronen in der Probe vor:

$$c(x, t=0) = c_0 \quad (2.85)$$

2. Für sehr große Abstände von der Spitze ändert sich die Konzentration nicht:

$$\left(\frac{\partial c}{\partial r} \right)_{r \rightarrow \infty} = 0 \quad (2.86)$$

3. An der Elektrodenoberfläche stellt sich eine zeitlich konstante Elektronenkonzentration ein:

$$\left(\frac{\partial c}{\partial t} \right)_{r=a} = 0 \quad (2.87)$$

Die Auswertung der Messungen erfolgt mit Hilfe der Cottrell-Gleichung:

$$I = \sqrt{\frac{D}{\pi \cdot t}} \cdot z \cdot F \cdot A \cdot c \quad (2.88)$$

Für die Konzentration c wird die Differenz zwischen der Elektronenkonzentration nach dem Einschalten $c(t)$ und der Konzentration im Ausgangszustand c_0 eingesetzt:

$$I = \sqrt{\frac{D}{\pi \cdot t}} \cdot z \cdot F \cdot A \cdot (c(t) - c_0) \quad (2.89)$$

Durch Einsetzen dieser Gleichung in das 1. Ficksche Gesetz der Form

$$i = e \cdot D \cdot \text{grad } c \quad (2.90)$$

erhält man unter Berücksichtigung des Spitzenradius a :

$$(\text{grad } c)_{r=a} = -\frac{c(t) - c_0}{a} \left(1 + \frac{a}{\sqrt{\pi D t}} \right) \quad (2.91)$$

Eingesetzt in Gleichung 2.91 ergibt sich für die Stromdichte i :

$$i = e \cdot D \cdot \text{grad } c = -\frac{e \cdot D \cdot (c(t) - c_0)}{a} \left(1 + \frac{a}{\sqrt{\pi \cdot D \cdot t}} \right) \quad (2.92)$$

Der Strom ergibt sich aus der Stromdichte durch die Multiplikation mit der Kontaktfläche $A = 2\pi a^2$

$$I = e \cdot D \cdot A \cdot \text{grad } c = -\frac{e \cdot D \cdot A \cdot (c(t) - c_0)}{a} \left(1 + \frac{a}{\sqrt{\pi \cdot D \cdot t}} \right) \quad (2.93)$$

Gleichung 2.95 stellt die zur Auswertung verwendete Geradengleichung dar. Zur Auswertung wird I gegen $t^{1/2}$ aufgetragen. Für sehr lange Zeiten $t \rightarrow \infty$ geht der

Term $\frac{a}{\sqrt{\pi \cdot D \cdot t}}$ gegen Null und Gleichung 2.95 vereinfacht sich zu:

$$I_\infty = -\frac{e \cdot D \cdot A \cdot (c(t) - c_0)}{a} \quad (2.94)$$

Gleichung 2.96 beschreibt den y-Achsenabschnitt. Zur Bestimmung des Diffusionskoeffizienten wird die Steigung der Geradengleichung genutzt:

$$m = -\frac{e \cdot A \cdot (c(t) - c_0)}{a} \cdot \frac{a}{\sqrt{\pi \cdot D}} \quad (2.95)$$

Durch Einsetzen von Gleichung 2.96 in Gleichung 2.97 erhält man den folgenden Ausdruck für die Steigung:

$$m = \frac{I_{\infty} \cdot a}{\sqrt{\pi \cdot D}} \quad (2.96)$$

Der Diffusionskoeffizient berechnet sich demnach folgendermaßen:

$$D = \frac{I_{\infty}^2 \cdot a^2}{m^2 \cdot \pi} \quad (2.97)$$

Sowohl für kurze, als auch für lange Zeiten ergeben sich Abweichungen vom Idealverhalten durch eine veränderte Ausbreitung der Diffusionsfront, wie in Abbildung 2.16 dargestellt:

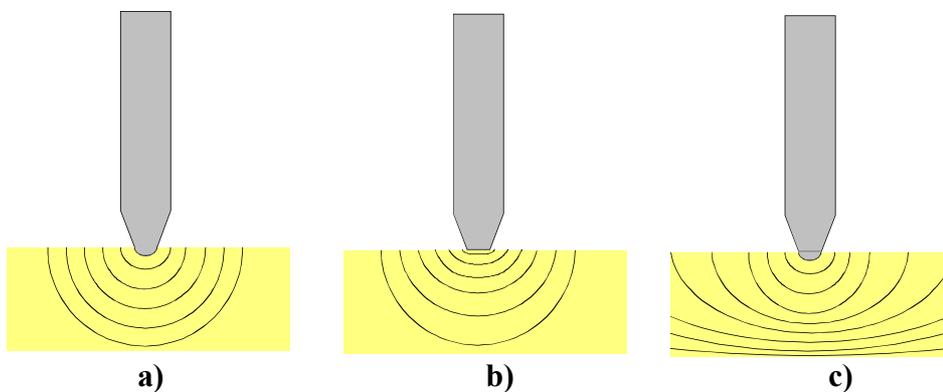


Abbildung 2.16: Idealer Verlauf der Diffusionsfront a) und Abweichungen vom Idealverhalten für kurze b) und lange c) Polarisationszeiten.

Die verwendete Spitze besitzt nicht die ideale halb-kugelförmige Geometrie, sondern ist abgeflacht. Wenn sich die Diffusionsfront um die Länge a , die in etwa dem Spitzenradius entspricht, vom Mikrokontakt entfernt hat, so nähert sie sich der halb-kugelförmigen Symmetrie an. Bei Messzeiten, die kürzer als $t = a^2 / (2D)$ sind, kann eine durch die Geometrie bedingte Abweichung auftreten. Desweiteren ist zu berücksichtigen, dass der Kontakt zwischen Mikroelektrode und Probe nicht an jedem Punkt optimal ist. Erst in einem gewissen Abstand zum Mikrokontakt wird sich eine gleichmäßige Diffusionsfront ausbilden. Bei langen Messzeiten $t \geq L^2 / (2D)$ erreicht die Diffusionsfront das Probenende. Auch durch diesen Effekt können Abweichungen vom erwarteten Verlauf auftreten.

3 Experimentalteil

3.1 Präparation

Zur Synthese wurden drei der bereits ausführlich in Kapitel 2.1 beschriebenen Präparationsmethoden durchgeführt:

- Mixed-Oxide-Verfahren
- Citratmethode
- Sprüh-Gefrierverfahren

3.1.1 Darstellung nach dem Mixed-Oxide-Verfahren

Die oxidischen Ausgangsmaterialien (siehe Tabelle 3.1) wurden im gewünschten stöchiometrischen Verhältnis eingewogen und 24 Stunden in der Kugelmühle (Pulverisette 7, Firma Fritsch) mit Ethanol gemahlen. Das Tiegelmaterial und die Kugeln bestehen aus Zirkondioxid. Nach dem Mahlen wurde das Pulver sorgfältig zunächst bei 50 °C, zuletzt bei 100 °C getrocknet.

Substanz	Molekulargewicht [g/mol]	angegebene Reinheit [%]	Hersteller
CeO ₂	172.12	99.9	Chempur
ZrO ₂	123.22	99.9	Chempur
Gd ₂ O ₃	362.50	99.9	Chempur
Y ₂ O ₃	225.81	99.9	Chempur

Tabelle 3.1: Ausgangsmaterialien für das Mixed-Oxide-Verfahren, sowie die vom Hersteller angegebenen Reinheiten.

3.1.2 Herstellung von Maßlösungen aus den entsprechenden Metallsalzen

Die bei der Citratmethode und dem Sprüh-Gefrierverfahren eingesetzten Lösungen wurden aus den Metallacetaten, bzw. im Falle des Zirkoniums aus dem Hydroxidacetat, hergestellt. Die verwendeten Chemikalien sind in Tabelle 3.2 angegeben.

Substanz	Molekulargewicht [g/mol]	angegebene Reinheit [%]	Hersteller
$\text{Ce}(\text{CH}_3\text{COO})_3 \cdot x \text{H}_2\text{O}$	317.12	99.9	Chempur
$\text{Zr}(\text{CH}_3\text{COO})_x(\text{OH})_y$	keine Angabe ¹	keine Angabe ¹	Aldrich
$\text{Gd}(\text{CH}_3\text{COO})_3 \cdot x \text{H}_2\text{O}$	334.25	99.9	Aldrich
$\text{Y}(\text{CH}_3\text{COO})_3 \cdot x \text{H}_2\text{O}$	268.22	99.9	Chempur

Tabelle 3.2: Ausgangsmaterialien für die verwendeten Lösungen, sowie die vom Hersteller angegebenen Reinheiten.

Die Konzentrationen der Lösungen lagen zwischen 0.1 mol/l und 0.2 mol/l. Die genauen Konzentrationen der Cer-, Gadolinium- und Yttriumlösung wurden mittels komplexometrischer Titration mit $\text{Na}_2\text{-EDTA}$ (Titriplex® III der Firma Merck) bestimmt.

Im Falle des Zirkoniums erwies sich die komplexometrische Bestimmung als ungeeignet, da bei der Zugabe von EDTA ein schwerlöslicher Rückstand ausgefällt wurde. Die aus dem Verbrauch ermittelten Konzentrationen waren deutlich zu gering. Ähnliche Probleme traten bei der Rücktitration mit Fe(III)-Lösung auf.

Eine gravimetrische Bestimmung über das Zirkoniumoxinat konnte durchgeführt werden. Wegen der starken Haftung des Zirkoniumoxinats an den verwendeten Erlenmeyerkolben waren jedoch das Überführen und Auswiegen nicht vollständig möglich. Eine Bestimmung auf diesem Wege konnte durchgeführt werden, war allerdings sehr aufwändig und leicht fehlerbehaftet.

Eine schnellere und präzisere Bestimmung war durch ICP-OES (Induktiv gekoppeltes Plasma – Optische Emissionsspektrometrie) möglich².

• *Gravimetrische Bestimmung von Zr^{4+} als Zirkoniumoxinat*

Die salpetersaure Probelösung mit etwa 50 mg Zr^{4+} wird auf dem Wasserbad stark eingengt. Man gibt 20 ml konz. HNO_3 hinzu und dampft erneut bis fast zur Trockne ein. Der Rückstand wird mit 150 ml Wasser aufgenommen und bei 60 °C

¹ Wegen des unbestimmten Anteils an CH_3COO^- und OH^- ist vom Hersteller keine Auskunft zum Molekulargewicht und zur Reinheit zu erhalten.

² Die Messungen wurden freundlicherweise von Herrn Dipl.-Chem. Carsten Engelhard (Arbeitsgruppe Buscher) durchgeführt.

mit 30 ml 3%ige alkoholische Reagenzlösung und 70 ml 2 N Ammoniumacetatlösung versetzt. Die Lösung wird zum Sieden erhitzt, bis der flockige Niederschlag feinkristallin und hellgelb geworden ist. Man filtriert und wäscht ihn zuerst mit heißem, acetathaltigem Wasser, schließlich kalt mit reinem Wasser. Der Rückstand wird bei 130 bis 140 °C getrocknet und als Oxinat $Zr(C_9H_6ON)_4$ abgewogen.

- **Titration von Ce^{3+} mit Titriplex III[®] (Na₂-EDTA-Lösung)** [Mer 87]

Zu der Lösung, die bis zu 100 mg Cer enthalten kann, werden 10 ml schweflige Säure gegeben und auf dem Wasserbad ca. 5 Minuten erhitzt. Danach werden 10 ml Titriplex III[®]-Lösung (0.1 M) hinzugegeben. Nach der Neutralisation mit Ammoniaklösung werden noch weitere 2 ml Ammoniaklösung im Überschuss zugefügt. Nach Zugabe von 0.5 ml Indikatorlösung [PAN: 1-(2-Pyridylazo)-2-naphthol; Lösung aus 0.1 % in 95 % Ethanol] wird der Titriplex III[®]-Überschuss mit Zinksulfatlösung (0.1 M) bis zum Farbumschlag von gelbbrot nach violett zurücktitriert.

- **Titration von Gd^{3+} und Y^{3+} mit Titriplex III[®] (Na₂-EDTA-Lösung)** [Kol 63]

Die Menge des zu titrierenden Gadoliniums bzw. Yttriums sollte zwischen 80 und 400 mg in 100 ml liegen. Mit Ammoniaklösung wird der pH-Wert der Lösung auf etwa 5 eingestellt. Anschließend werden mit 10 ml Acetatpuffer (100 ml 0.1 M Essigsäure und 200 ml 0.1 M Natriumacetatlösung) hinzugefügt. Nach der Zugabe von einem Tropfen Pyridin und etwa sechs Tropfen Indikatorlösung (0.1 g Xylenolorange in 100 ml Wasser) wird mit Titriplex III[®]-Lösung (0.1 M) nach gelb titriert. Um den Endpunkt deutlicher zu erkennen, wird dann noch ein Tropfen Pyridin zugegeben und bis konstant reingelb weitertitriert.

3.1.3 Darstellung der dotierten Cerdioxidpulver

- **Citrat-Methode**

Die Citrat-Methode ist eine Sol-Gel analoge Methode, bei der Zitronensäure als Komplexbildner eingesetzt wird.

Eine Lösung, die die stöchiometrischen Mengen der entsprechenden Metallsalze enthielt, wurde mit einem ca. 10 %igem Überschuß an Zitronensäure versetzt.

Diese Lösung wurde am Vakuumrotationsverdampfer ($p \approx 10^{-2}$ bar) bei einer Temperatur von $80\text{ }^{\circ}\text{C}$ eingengt. Das erhaltene gelartige Produkt wurde bei $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ thermisch zersetzt, wobei sich das Produkt durch die entstehenden Gase stark aufblähte. Das erhaltene grobkörnige, poröse Pulver bestand aus amorphen Oxiden, bzw. Carbonaten der entsprechenden Metallionen. Zum Calcinieren wurde das Pulver zunächst auf $400\text{ }^{\circ}\text{C}$ erhitzt und 2 Stunden bei dieser Temperatur gehalten. Anschließend wurde auf $900\text{ }^{\circ}\text{C}$ erhitzt und über Nacht auf dieser Temperatur gehalten, wobei sich das gewünschte Oxid bildete.

• *Sprüh-Gefriertrocknungsmethode*

Bei dieser Methode wurde die Metallsalzlösung in Form eines feinen Aerosols durch Einsprühen in flüssigen Stickstoff eingefroren und das Wasser anschließend durch Sublimation entfernt. Für den Einsprühvorgang wurde die in Abbildung 3.1 schematisch gezeigte, speziell für diesen Zweck entwickelte Apparatur verwendet [Jar 97a].

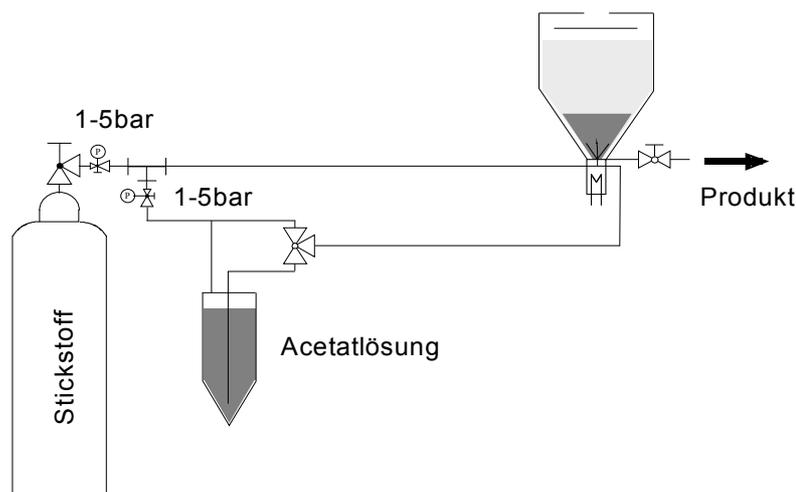


Abbildung 3.1: Apparatur zum Einsprühen der Acetatlösungen in flüssigen Stickstoff nach [Jar 97a].

Die Lösung wird durch eine feine, beheizbare Zweistoffdüse der Firma Spraying Systems zerstäubt und in flüssigen Stickstoff eingesprüht. Durch das spontane Gefrieren der Lösung bleibt die optimale homogene Verteilung der Metallionen erhalten. Die gefrorene Lösung wurde in einen Rundkolben überführt und nach dem Verdampfen des flüssigen Stickstoffs an eine Gefriertrocknungsanlage

(Alpha 1-2, Firma Christ) angebracht. Das Wasser sublimiert unter Vakuum ($p \approx 10^{-2}$ mbar), während die gleichmäßig feinverteilten Metallsalze zurückbleiben.

Zu Beginn der Trocknung sublimiert das Wasser sehr schnell aus den oberflächennahen Schichten. Mit fortschreitender Trocknung muß das Wasser aus dem Inneren die bereits getrockneten Schichten durchdringen, wodurch sich der Sublimationsvorgang verlangsamt. Um eine vollständige Trocknung zu gewährleisten, wurde die Substanz 5-7 Tage gefriergetrocknet.

Die erhaltene sehr feine Mischung der Metallacetate wurde anschließend in zwei Schritten, zuerst 2 Stunden bei 400 °C, anschließend über Nacht bei 900 °C calciniert.

3.1.4 Herstellung von Presslingen

Aus den erhaltenen oxidischen Pulvern wurden Tabletten für die elektrochemischen Untersuchungen gepresst. Mit Hilfe einer uniaxialen Presse (Modell PW 10, Firma Weber) wurden Presslinge mit einem Durchmesser von 8 mm und einer Dicke von ca. 2-3 mm hergestellt. Der Pressdruck lag bei etwa 3.5 kbar.

Anschließend wurden die Tabletten durch kaltisostatisches Pressen (KIP 100 ES-PRESSYS, Firma Weber) weiter verdichtet. Hierbei wurde folgendes Programm benutzt:

30 min → 700 kN, 10 min halten

30 min → 950 kN, 2 h halten

30 min → 0 kN

Die Angabe in kN ist bezogen auf die Presskammer, deren Durchmesser 40 mm beträgt.

Das anschließende Sintern der Presslinge erfolgte nach folgendem Programm bei einer Maximaltemperatur von 1600 °C:

300 °C / h → 1300 °C

150 °C / h → 1600 °C, 10 Stunden halten

150 °C / h → 1300 °C

300 °C / h → RT

Die Oberflächen der gesinterten Tabletten wurden mit 1200er und 2500er Schleifpapier geglättet und anschließend mit Diamantpasten (Firma Wirtz Bühler) der Körnung 15 μm , 6 μm , 3 μm und 1 μm poliert. Die zunehmende Glättung wurde unter dem Lichtmikroskop verfolgt. Die polierten Proben zeigten einen spiegelnden Glanz.

3.1.5 Dichtebestimmung

Die Dichten der Tabletten wurden über die archimedische Methode bestimmt. Die Tablette wurde mehrmals abwechselnd an Luft und an Wasser gewogen. Zur Verringerung der Oberflächenspannung enthielt das Wasser einen Tropfen eines Tensids.

Die Dichte der Tabletten, die sogenannte praktische Dichte ρ_{prakt} , lässt sich unter Berücksichtigung der Dichte von Wasser bei der Wägetemperatur, des Auftriebs an Luft sowie einer gerätespezifischen Konstante wie folgt berechnen:

$$\rho_{\text{prakt}} = \frac{m_{\text{Luft}} \cdot (\rho_{\text{Wasser}} - 0.0012 \text{ g/cm}^3)}{0.99983 \cdot (m_{\text{Luft}} - m_{\text{Wasser}})} + 0.0012 \text{ g/cm}^3 \quad (3.1)$$

Dabei sind m_{Luft} die Masse der Tablette in Luft, m_{Wasser} die Masse der Tablette in Wasser und ρ_{Wasser} die Dichte des Wassers bei der Wägetemperatur. Die Genauigkeit dieser Methode liegt bei $\pm 1 \%$.

Unter Verwendung der Gitterkonstanten einer Verbindung, die aus röntgenographischen Untersuchungen ermittelt werden kann, lässt sich die theoretische Dichte ρ_{theor} berechnen:

$$\rho_{\text{theor}} = \frac{M \cdot Z}{N_A \cdot V_A} \quad (3.2)$$

Hierbei ist M die molare Masse, Z die Zahl der Formeleinheiten pro Elementarzelle, N_A die Avogadrozahl und V_A das Volumen der Elementarzelle.

Der Fehler dieser Bestimmung liegt ebenfalls bei $\pm 1 \%$.

Die relative Dichte ρ_{rel} ist der Quotient aus praktischer und theoretischer Dichte.

$$\rho_{\text{rel}} [\%] = \frac{\rho_{\text{prakt}}}{\rho_{\text{theor}}} \cdot 100 \quad (3.3)$$

Die relative Dichte wird im weiteren als Angabe für die Dichte verwendet.

Aufgrund der Fehler in der Ermittlung der praktischen und theoretischen Dichte ergibt sich für die relative Dichte ein Fehler von $\pm 2\%$.

3.1.6 Herstellung der Referenzelektroden

Zur Herstellung der Referenzelektroden wurden die Metalloxide (Cu_2O , CuO) im gewünschten Verhältnis gemischt, gemörsert und anschließend uniaxial bei 2 kbar und isostatisch bei folgendem Druck gepresst:

30 min \rightarrow 900 kN, 1 h halten

30 min \rightarrow 0 kN

Der Druck in kN bezieht sich auf die Presskammer, deren Durchmesser 40 mm beträgt.

In Tabelle 3.3 sind die Gleichgewichtssauerstoffpartialdrücke des verwendeten Referenzsystems bei den Messtemperaturen angegeben.

T [°C]	p(O ₂) von Cu ₂ O/CuO [bar]
600	$1.16 \cdot 10^{-6}$
650	$8.67 \cdot 10^{-6}$
700	$5.25 \cdot 10^{-5}$
750	$2.67 \cdot 10^{-4}$

Tabelle 3.3: Sauerstoffpartialdrücke des Zweiphasengemischs $\text{Cu}_2\text{O}/\text{CuO}$ in Abhängigkeit von der Temperatur berechnet nach [Bar 96].

3.2 Probencharakterisierung

3.2.1 Rasterelektronenmikroskopie

Zur optischen Überprüfung der Phasenreinheit und der Dichte, bzw. Porosität der Proben wurden die Oberflächen an einem Rasterelektronenmikroskop (Leica, Typ Stereoskop 402i) untersucht. Hierbei konnte gleichzeitig mit einer EDX-Analyse (energy-dispersive X-ray analysis) die Zusammensetzung der Proben überprüft werden.

3.2.2 Röntgenographische Untersuchungen

Zur Überprüfung der Phasenreinheit und zur Ermittlung der Struktur, sowie der Gitterkonstanten wurden die dargestellten Verbindungen röntgenographisch untersucht. Hierzu wurden Röntgenaufnahmen nach der Guinier-Pulvermethode angefertigt. Das verwendete Pulver wurde aus den bereits gesinterten Tabletten hergestellt.

Die Guinier-Pulveraufnahmen wurden an Flachpräparatekameras (Enraf - Nonius, Fr 552) mit monochromatischer Cu-K α -Strahlung erstellt. Die Aufnahme der Reflexe erfolgte mit Hilfe von „Imaging Plates“, die computergesteuert mit dem BAS1800-II imaging plate scanner ausgelesen wurden. Die Bearbeitung der Daten erfolgte mit Hilfe des Programms „AIDA“.

Mit den Quarzreflexen, die als Standard verwendet wurden, konnte über das Programm „korpow“ eine Korrektur der Reflexe vorgenommen werden. Die Reflexe wurden mit Hilfe des Programms „WinXPOW“ zugeordnet. Details zur Aufnahme und Auswertung sind unter [Esc 05] beschrieben.

3.3 Impedanzspektroskopie

Zur Durchführung der Impedanzmessungen wurden die polierten Tabletten beidseitig mit Platinpaste (6402 1001 der Firma Degussa-Hüls) bestrichen. Die Platinpaste wurde bei 1200 °C eingebrannt. Die Kontaktierung erfolgte in einer Messzelle aus Quarzglas durch das Anpressen zweier mit Platindrähten verbundener Platinbleche. Eine schematische Darstellung der verwendeten Messzelle ist in Abbildung 3.2 gezeigt.

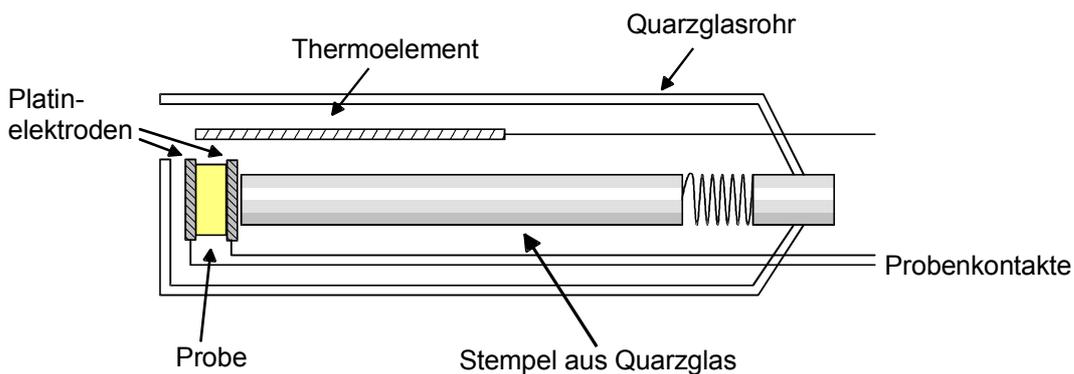


Abbildung 3.2: Schematische Darstellung der für die Impedanzmessung verwendeten Messzelle.

Die Messungen wurden in einem gleichstrombeheizten Ofen bei Temperaturen zwischen 300 °C und 800 °C aufgenommen. Die Temperaturen wurden mit Hilfe eines LabView-Programmes [Hag 05] eingestellt und mit einem Ni/NiCr-Thermoelement kontrolliert.

Die Aufnahme der Spektren erfolgte mit einem Frequenzganganalysator der Firma Solartron/Schlumberger (SI 1260), gesteuert von dem Programm ZPlot (Scriber Associates, Inc.).

Die Auswertungen wurden mit Hilfe der Programme ZView und Origin vorgenommen. Hierbei wurden die aufgenommenen Spektren unter Verwendung des in Abbildung 3.3 gezeigten Ersatzschaltbildes angefüttet.

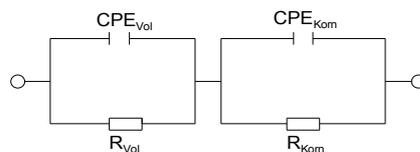


Abbildung 3.3: Für den Fit verwendetes Ersatzschaltbild. Abkürzungen und Indices: CPE = Konstantphasenelement, R = Ohmscher Widerstand, Vol = Volumen, Korn = Korngrenze.

3.4 Strom-Spannungsmessungen

3.4.1 Stationäre Strom-Spannungsmessungen

Die Messungen der elektronischen Leitfähigkeit nach der Hebb-Wagner-Methode wurden in der in Abbildung 3.4 schematisch gezeigten Apparatur durchgeführt.

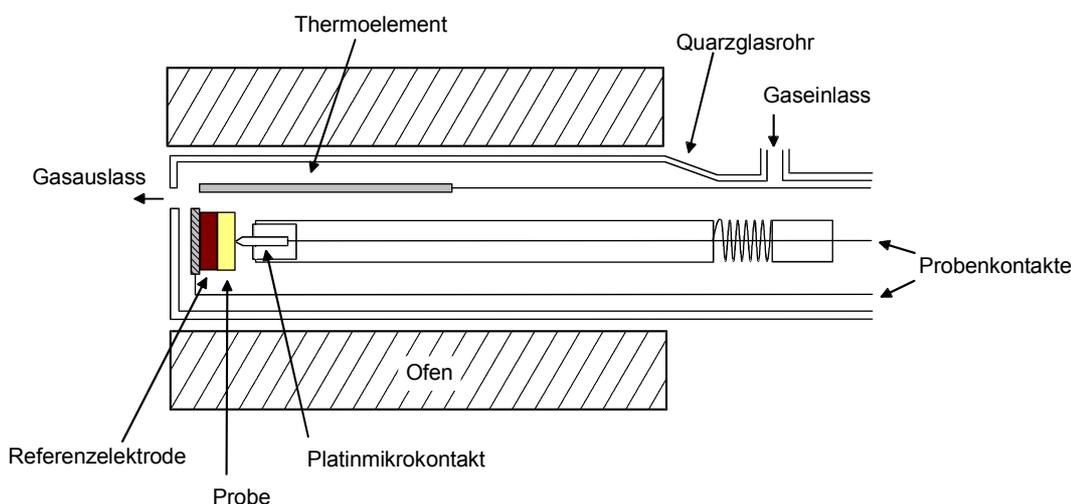


Abbildung 3.4: Messzelle zur Durchführung der stationären und instationären Strom-Spannungsmessungen.

Die aus Quarzglas bestehende Messzelle kann für Messungen unter verschiedenen Gasatmosphären gasdicht verschlossen werden. Während der Messung befand sich die Messzelle waagrecht in einem mit Gleichstrom beheizten Ofen. Um die empfindliche Messung kleiner Ströme von störenden Einflüssen der Ofenheizung abzuschirmen, war die Messzelle von einem Edelstahlrohr umgeben.

Die Oberfläche der zu untersuchenden Tablette wurde vor der Messung sorgfältig glattgeschliffen und poliert, um einen optimalen Kontakt zwischen Mikrokontakt und Probe zu ermöglichen.

Diese Probe befand sich zwischen dem Platin-Mikrokontakt und der Referenzelektrode aus $\text{Cu}_2\text{O}/\text{CuO}$, die zusätzlich mit einem Platinblech kontaktiert war.

Die Herstellung des Platinmikrokontaktes erfolgte durch Schleifen eines Platindrahtes mit 2 mm Durchmesser. Die mit dem Lichtmikroskop bestimmten Kontaktradien lagen zwischen 70 und 160 μm .

Die Spitze wurde mit einer Feder auf die Probe gedrückt und anschließend durch das Aufbringen einer Glaspaste (IP 041, Firma Heraeus) gekapselt, um bei der

Messung einen Austausch mit der Gasphase zu verhindern. Das Einbrennen der Glaspaste erfolgte nach folgendem Temperaturprogramm:

- 4 Stunden → 600 °C
- 2 Stunden → 850 °C, 15 min halten
- 1 Stunde → 750 °C

Nach Beendigung der Strom-Spannungsmessungen konnte anhand des Abdrucks des Mikrokontaktes in der eingebrannten Glaspaste zusätzlich die Geometrie der Spitze unter dem Mikroskop kontrolliert werden.

Zur rechnergestützten Aufnahme der Strom-Spannungsmessungen wurde ein mit der Software Testpoint erstelltes Programm genutzt [Jar 97b].

Die Vorgabe der verschiedenen Spannungen, sowie die Messung der Ströme erfolgte mittels eines Potentiostaten (Jaissle 1002 T-NC) und einer DA-Wandlerkarte (Keithley Modell DAS 1701 AO). Der Anschluss der Messzelle an die Messgeräte ist in Abbildung 3.5 gezeigt.

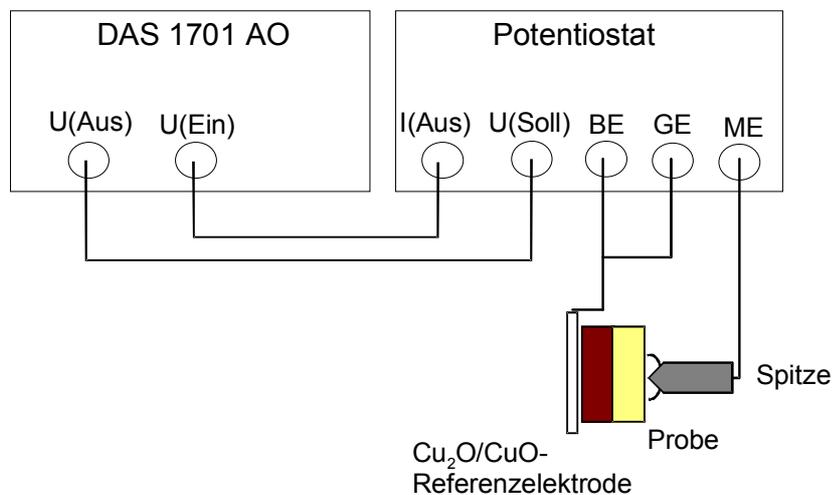


Abbildung 3.5: Anschluss von Messzelle, DA-Wandlerkarte und Potentiostat. Der Platinmikrokontakt wird mit ME (Messelektrode) verbunden, die $\text{Cu}_2\text{O}/\text{CuO}$ -Referenz mit BE (Bezugselektrode) und GE (Gegenelektrode).

Bei den durchgeführten Messungen wurde ein Messbereich von -500 mV bis +150 mV durchlaufen, wobei die Spannung in 10 mV Schritten variiert wurde. Nach einer bestimmten Zeit nach Änderung der Spannung wurde jeweils der

Strom gemessen. Die Haltezeit lag, abgesehen von wenigen Ausnahmen, bei 120 s pro Punkt.

Um die Einstellung des stationären Zustandes zu gewährleisten, wurde die im folgenden beschriebene Spannungsrampe durchlaufen. Ausgehend von 0 mV wurde die Spannung schrittweise erhöht, bis der positive Maximalwert erreicht wurde. Von dort aus wurde die Spannung schrittweise bis zum negativen Maximalwert verringert. Anschließend wurde die Spannung wiederum erhöht, bis der Nullpunkt erreicht war. Wenn der stationäre Zustand eingestellt ist, ist eine hysteresefreie Messung zu erwarten. Veränderungen des Materials oder der Elektrodengeometrie können auf diese Weise ebenfalls kontrolliert werden.

Die Temperatur wurde in 50 °C Schritten zwischen 600 °C und 750 °C variiert. Eine Kontrolle der Temperatur wurde unmittelbar an der Probe mit Hilfe eines Ni/NiCr Thermoelements durchgeführt. Die Sauerstoffpartialdrücke der Referenzelektroden bei diesen Temperaturen sind in Tabelle 3.3 (Kapitel 3.1.6) angegeben.

3.4.2 Instationäre Strom-Spannungsmessungen

Die instationären Messungen wurden in der gleichen Messzelle wie die stationären Strom-Spannungsmessungen durchgeführt. Die Messungen werden mit dem Potentiostaten Model 273A der Firma EG&G und unter Verwendung der Software CorrWare aufgenommen.

Ausgehend vom Ruhepotential wurden Spannungen von -300 mV und +150 mV gegenüber der $\text{Cu}_2\text{O}/\text{CuO}$ -Referenz angelegt und der zeitliche Verlauf des Stromflusses aufgenommen.

4 Ergebnisse

4.1 Ergebnisse der Präparation

Die zu untersuchenden Verbindungen sind Systeme auf der Basis von Cerdioxid und Zirkondioxid, zusätzlich mit einem dreiwertigen Kation (Gadolinium oder Yttrium) dotiert. Der Cer- bzw. Zirkoniumgehalt wurde variiert, während der Gehalt an Yttrium und Gadolinium konstant gehalten wurde.

Zur Darstellung der benötigten Proben wurden, wie in Kapitel 3.1 beschrieben, verschiedene Präparationsmethoden durchgeführt.

Die Gd-dotierten Verbindungen wurden nach dem Sprühverfahren, dem Citratverfahren (beide beschrieben in Kapitel 3.1.3) und dem Mixed-Oxide-Verfahren (Kapitel 3.1.1) hergestellt.

Die dichtesten Proben wurden aus Pulvern nach dem Mixed-Oxide-Verfahren erhalten, daher wurde die Reihe der Y-dotierten Proben fast ausschließlich nach dem Mixed-Oxide-Verfahren hergestellt. Der Nachteil des Mixed-Oxide-Verfahrens liegt in der Verunreinigung der Proben durch Abrieb von Zirkondioxid aus den Mahlbechern und -kugeln. Das Zr-freie $\text{Ce}_{0,8}\text{Y}_{0,2}\text{O}_{1,9}$ wurde daher zusätzlich nach dem Sprüh- und Citratverfahren hergestellt.

In Tabelle 4.1 sind die hergestellten Verbindungen, sowie die im folgenden verwendeten Abkürzungen angegeben.

Aufgrund der Genauigkeit der komplexometrischen Titration ergibt sich bei der Probenzusammensetzung ein relativer Fehler von $\pm 1\%$.

Beim Mixed-Oxide-Verfahren liegt der Wägefehler bei deutlich unter $\pm 1\%$. Durch den Abrieb aus den Mahlbechern kann der Zr-Anteil an den Proben geringfügig erhöht werden.

Neben den selbst hergestellten Proben wurden einige der Y-dotierten Proben von H. Yokokawa zur Verfügung gestellt.

Abkürzungen	Probenzusammensetzung	Darstellung
CG 82	$\text{Ce}_{0.8}\text{Gd}_{0.2}\text{O}_{1.9}$	Sprüh-, Citratmethode Mixed-Oxide
CZG 912	$(\text{Ce}_{0.9}\text{Zr}_{0.1})_{0.8}\text{Gd}_{0.2}\text{O}_{1.9}$	Sprüh-, Citratmethode Mixed-Oxide
CZG 822	$(\text{Ce}_{0.8}\text{Zr}_{0.2})_{0.8}\text{Gd}_{0.2}\text{O}_{1.9}$	Mixed-Oxide
CZG 732	$(\text{Ce}_{0.7}\text{Zr}_{0.3})_{0.8}\text{Gd}_{0.2}\text{O}_{1.9}$	Sprüh-, Citratmethode Mixed-Oxide
CZG 642	$(\text{Ce}_{0.6}\text{Zr}_{0.4})_{0.8}\text{Gd}_{0.2}\text{O}_{1.9}$	Mixed-Oxide
CZG 552	$(\text{Ce}_{0.5}\text{Zr}_{0.5})_{0.8}\text{Gd}_{0.2}\text{O}_{1.9}$	Sprüh-, Citratmethode Mixed-Oxide
CZG 462	$(\text{Ce}_{0.4}\text{Zr}_{0.6})_{0.8}\text{Gd}_{0.2}\text{O}_{1.9}$	Mixed-Oxide
CZG 372	$(\text{Ce}_{0.3}\text{Zr}_{0.7})_{0.8}\text{Gd}_{0.2}\text{O}_{1.9}$	Sprüh-, Citratmethode Mixed-Oxide
CZG 192	$(\text{Ce}_{0.1}\text{Zr}_{0.9})_{0.8}\text{Gd}_{0.2}\text{O}_{1.9}$	Sprüh-, Citratmethode Mixed-Oxide
ZG 82	$\text{Zr}_{0.8}\text{Gd}_{0.2}\text{O}_{1.9}$	Sprüh-, Citratmethode
CY 82	$\text{Ce}_{0.8}\text{Y}_{0.2}\text{O}_{1.9}$	Sprüh-, Citratmethode Mixed-Oxide ¹
CZY 912	$(\text{Ce}_{0.9}\text{Zr}_{0.1})_{0.8}\text{Y}_{0.2}\text{O}_{1.9}$	Mixed-Oxide ¹
CZY 822	$(\text{Ce}_{0.8}\text{Zr}_{0.2})_{0.8}\text{Y}_{0.2}\text{O}_{1.9}$	Mixed-Oxide
CZY 732	$(\text{Ce}_{0.7}\text{Zr}_{0.3})_{0.8}\text{Y}_{0.2}\text{O}_{1.9}$	Mixed-Oxide
CZY 642	$(\text{Ce}_{0.6}\text{Zr}_{0.4})_{0.8}\text{Y}_{0.2}\text{O}_{1.9}$	Mixed-Oxide
CZY 552	$(\text{Ce}_{0.5}\text{Zr}_{0.5})_{0.8}\text{Y}_{0.2}\text{O}_{1.9}$	Mixed-Oxide ¹
CZY 192	$(\text{Ce}_{0.1}\text{Zr}_{0.9})_{0.8}\text{Y}_{0.2}\text{O}_{1.9}$	Mixed-Oxide ¹
ZY 82	$\text{Zr}_{0.8}\text{Y}_{0.2}\text{O}_{1.9}$	¹

Tabelle 4.1: Übersicht über die hergestellten Probenzusammensetzungen, sowie deren im folgenden verwendeten Abkürzungen.

4.1.1 Phasenreinheit und Gitterkonstanten

Systeme auf der Basis von CeO_2 und ZrO_2 mit Gd- und/oder Y-Dotierung wurden bereits früher hergestellt und untersucht. Bezüglich der Phasenreinheit findet man unterschiedliche Aussagen. Von Calès und Baumard, sowie von Ananthapad-

¹ Diese Proben wurden zusätzlich freundlicherweise von H.Yokokawa zur Verfügung gestellt.

manabhan et al. wurde das System $(\text{Ce}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_2)_{0.9}(\text{Y}_2\text{O}_3)_{0.1}$ nach dem Mixed-Oxide-Verfahren hergestellt [Cal 84, Ana 90]. Sie konnten phasenreine Materialien für alle Ce/Zr-Verhältnisse herstellen. Bentzen et al. und Tsoga et al. fanden bei den zusätzlich Gd-dotierten Verbindungen ebenfalls einphasige Systeme [Ben 90, Tso 00]. Im Gegensatz dazu zeigt das Phasendiagramm von Hinatsu et al. bei 1600 °C für das System $[(\text{CeO}_2)_{1-x}(\text{ZrO}_2)_x]_{0.9}(\text{Y}_2\text{O}_3)_{0.1}$ eine Mischungslücke für $x \approx 0.4 - 0.6$ [Hin 86]. Die gleiche Beobachtung wurde von Sammes et al. an $(\text{CeO}_2)_{1-x}(\text{8YSZ})_x$ für $x \approx 0.4 - 0.6$ gemacht [Sam 99]. Neuere Untersuchungen von Sakai et al. und Yokokawa et al. zeigen, dass die Mischungslücke von $[(\text{CeO}_2)_{1-x}(\text{ZrO}_2)_x]_{0.9}(\text{Y}_2\text{O}_3)_{0.1}$ lediglich unterhalb von 1000 °C auftritt [Sak 01, Yok 01]. Sie vermuten, dass die bei Hinatsu und Sammes gefundene Mischungslücke auf einer unvollständigen Festkörperreaktion beruht.

• *Rasterelektronenmikroskopie*

Zur Überprüfung der Dichte und Phasenreinheit der Tabletten wurden Rasterelektronenmikroskopaufnahmen angefertigt. Abbildung 4.1 zeigt die Rasterelektronenmikroskopaufnahmen der gesinterten und polierten Tabletten von CZG 912 und CZG 732. Man erkennt deutlich eine geschlossene Oberfläche mit geringer Porosität. Es gibt keinen Hinweis auf die Existenz einer zweiten Phase.

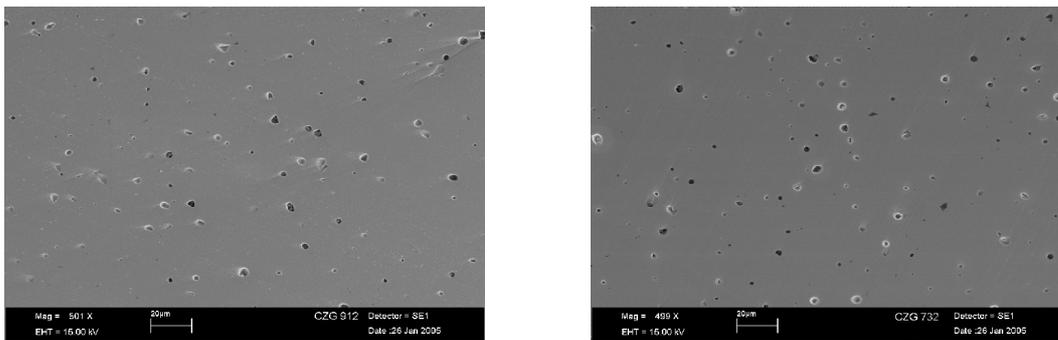


Abbildung 4.1: Rasterelektronenmikroskopaufnahmen von CZG 912 und CZG 732, hergestellt nach dem Mixed-Oxide-Verfahren. Die relativen Dichten der Proben sind 98 % bei CZG 912 und 97 % bei CZG 732.

• *Guinieraufnahmen*

Zur zusätzlichen Überprüfung der Phasenreinheit und zur Bestimmung der Gitterkonstanten der hergestellten Proben wurden Röntgenaufnahmen nach der Guinier-Pulvermethode angefertigt.

Eine Zusammenstellung der Reflexdaten mit Indizierung, sowie der zugehörigen Intensitäten befindet sich im Anhang.

Sämtliche hergestellten Verbindungen besitzen die kubische CaF_2 -Struktur mit der Raumgruppe $Fm\bar{3}m$. In keiner Verbindung konnten Fremdreflexe, die auf die Entstehung anderer Phasen hindeuten, gefunden werden.

Durch den Einbau von Zr^{4+} auf Ce^{4+} -Plätze verringert sich der Wert für die Gitterkonstante linear mit zunehmendem Zr-Gehalt. Dies stimmt mit den auf Grundlage der Ionenradien erwarteten Tendenzen überein (Ionenradien s. Tabelle 4.2).

Die Gd-dotierten Proben weisen bei gleichem Ce/Zr-Verhältnis größere Gitterkonstanten auf als die entsprechenden Y-dotierten Proben. Auch dies ist aufgrund der Ionenradien zu erwarten.

Ion	Radius (nm)
Ce^{4+}	0.097
Zr^{4+}	0.084
Gd^{3+}	0.105
Y^{3+}	0.102

Tabelle 4.2: Ionenradien der beteiligten Elemente nach Shannon [Sha 76].

Gd-dotierte Proben:

In Abbildung 4.2 sind die Gitterkonstanten der Gd-dotierten Proben in Abhängigkeit vom Zr-Gehalt dargestellt. Die nach verschiedenen Präparationsmethoden hergestellten Verbindungen zeigen eine gute Übereinstimmung der Gitterkonstanten. Die nach dem Mixed-Oxide-Verfahren hergestellten Proben zeigen keine merklich geringeren Gitterkonstanten, so dass der ZrO_2 -Abrieb aus den Mahlbechern vernachlässigt werden kann.

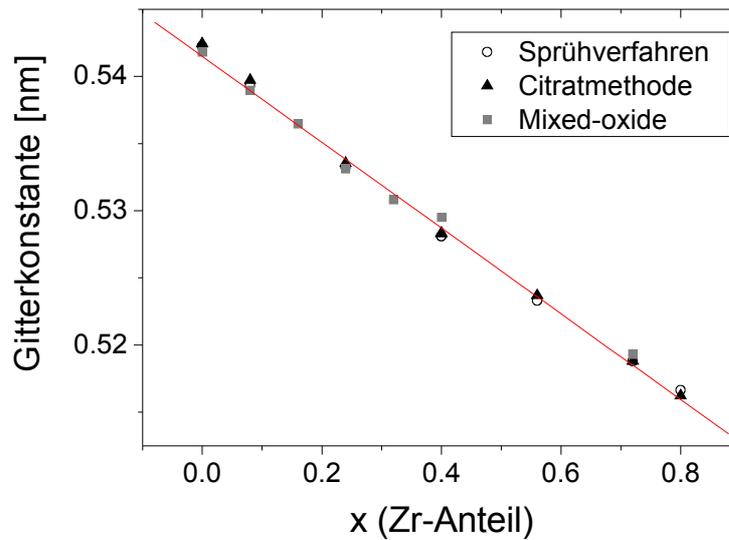


Abbildung 4.2: Gitterkonstanten der nach unterschiedlichen Präparationsmethoden hergestellten Gd-dotierten Proben in Abhängigkeit vom Zr-Gehalt.

In Tabelle 4.3 sind die Gitterkonstanten und einige Vergleichsdaten aus der Literatur angegeben.

Die selbst ermittelten Gitterkonstanten für $\text{Ce}_{0.8}\text{Gd}_{0.2}\text{O}_{1.9}$ stimmen gut mit den Literaturwerten überein. Die von Sammes [Sam 97] bestimmten Gitterkonstanten liegen unter den ermittelten Werten, während die von Grover darüber liegen. Die größten Abweichungen (maximal 0.3 %) treten gegenüber den von Grover bestimmten Werten auf.

Das System $(\text{Ce}_{1-x}\text{Zr}_x)_{0.8}\text{Gd}_{0.2}\text{O}_{1.9}$ wurde bisher nur wenig untersucht. Die einzigen vorhandenen Vergleichsdaten stammen von Grover [Gro 04]. Die von ihm bestimmten Gitterkonstanten weisen auch hier bei allen verglichenen Verbindungen höhere Werte auf.

Verbindung	Gitterkonstanten (nm)			Vergleichsdaten (nm)
	Sprühmethode	Citratmethode	Mixed-Oxide	
CG 82	0.5422	0.5424	0.5418	0.5428 [Lüb 99b] 0.5422 [Tso 00] 0.5425 [Yam 95] 0.5417 [Sam 97] 0.5432 [Gro 04]
CZG 912	0.5393	0.5397	0.5390	--
CZG 822	--	--	0.5365	0.5388 [Gro 04]
CZG 732	0.5333	0.5335	0.5331	--
CZG 642	--	--	0.5308	--
CZG 552	0.5281	0.5284	0.5295	0.5294 [Gro 04]
CZG 372	0.5233	0.5237	0.5244	--
CZG 192	0.5188	0.5188	0.5193	--
ZG 82	0.5167	0.5162	--	0.5171 [Gro 04]

Tabelle 4.3: Gitterkonstanten der untersuchten Proben im Vergleich mit Literaturdaten.

Y-dotierte Proben:

Y-dotierten Proben gleicher Zusammensetzung wurden bereits von Sakai [Sak 01] hergestellt und röntgenographisch untersucht. In Tabelle 4.4 sind die selbst ermittelten Werte den Literaturdaten gegenübergestellt.

Verbindung	Gitterkonstanten (nm)			Vergleichsdaten (nm)
	Sprüh- methode	Citrat- methode	Mixed oxide	
CY 82	0.5400	0.5405	0.5404	0.5413 [Dir 79] 0.5412 [Yam 95] 0.5410 [And 02] 0.5405 [Sak 01]
CZY 912	0.5375	0.5376	0.5365	0.5381 [Sak 01]
CZY 822	--	--	0.5341	0.5355 [Sak 01]
CZY 732	--	0.5316	0.5316	0.5328 [Sak 01]
CZY 642	--	--	0.5293	0.5302 [Sak 01]
CZY 552	--	0.5270	0.5271	0.5275 [Sak 01]
CZY 372	--	--	0.5225	0.5223 [Sak 01]
CZY 192	--	--	0.5176	0.5173 [Sak 01]

Tabelle 4.4: Gitterkonstanten der untersuchten Proben im Vergleich mit Literaturdaten.

Neben den von Sakai hergestellten Verbindungen wurde von Ananthapadmanabhan [Ana 90] und Calès [Cal 84] das System $(\text{Ce}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_2)_{0.9}(\text{Y}_2\text{O}_3)_{0.1}$ untersucht. Da die Abweichungen der Zusammensetzung nur geringfügig sind, wurden diese Daten, bezogen auf den gleichen Zr-Gehalt, ebenfalls zum Vergleich in Abbildung 4.3 dargestellt.

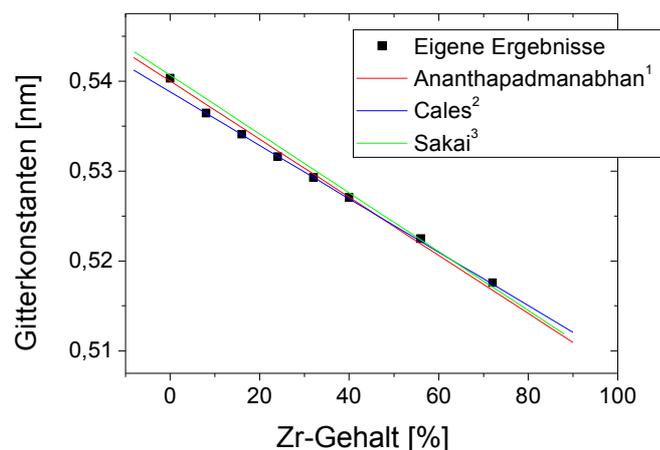


Abbildung 4.3: Gitterkonstanten von $(\text{Ce}_{1-x}\text{Zr}_x)_{0.8}\text{Y}_{0.2}\text{O}_{1.9}$ im Vergleich mit Literaturdaten.

4.1.2 Dichten der hergestellten Proben

Die praktischen Dichten der gesinterten Proben wurden mit Hilfe der Archimedischen Methode ermittelt. Die theoretische Dichte ergibt sich aus dem jeweiligen Zellvolumen, das aus den Röntgenaufnahmen bestimmt wird. Bei der kubischen CaF_2 -Struktur enthält eine Elementarzelle vier Formeleinheiten.

Bei allen Präparationsmethoden zeigte sich, dass es bei steigendem Zr-Gehalt zunehmend schwieriger wird, gute Dichten zu erreichen. Im folgenden sind nur die Proben angegeben, deren Dichten $\geq 95\%$ waren und die somit die Anforderungen für die elektrochemischen Messungen erfüllten.

In Tabelle 4.5 ist eine Übersicht über die nach dem Sprüh-Gefriertrocknungsverfahren hergestellten Proben gegeben.

Bei geringem Zr-Anteil lassen sich problemlos Proben mit sehr hohen Dichten herstellen. Dies gilt sowohl für die Gd-, als auch für die Y-dotierten Systeme.

Bei höheren Zr-Gehalten (ab CZG 732) nimmt die Dichte sehr stark ab. Bei der Optimierung der Calciniert- und Sinterbedingungen zeigte sich, dass durch niedrige Calciniertemperaturen (600 °C) die Dichte geringfügig erhöht werden kann. Die auf diese Art verbesserten Dichten liegen im Falle des CZG 732 bei ca. 93% , bei CZG 552 bei 89% . Die optimale Sintertemperatur liegt bei 1600 °C . Eine Erhöhung der Sintertemperatur auf 1650 °C zeigte keinen Einfluss auf die Dichten der Proben. Bei niedrigeren Sintertemperaturen verschlechterten sich die Dichten beträchtlich.

Bemerkenswert bei den nach dem Sprüh-Gefriertrocknungsverfahren hergestellten Proben ist, dass bei sehr hohen Zr-Gehalten (CZG 192, ZG 82) wieder gute Dichten erreicht werden konnten.

Probenbezeichnung	Molekulargewicht (g/mol)	Volumen (Å ³)	Theoretische Dichte (g/cm ³)	Praktische Dichte (g/cm ³)	Relative Dichte (%)
CG 82	173.94	159.43	7.25	7.11	98
CZG 912	170.03	156.84	7.20	7.05	98
CZG 192	138.73	139.64	6.59	6.44	98
ZG 82	134.82	137.91	6.49	6.38	98
CY 82	160.28	157.46	6.75	6.68	99
CZY 912	156.36	155.26	6.56	6.69	98

Tabelle 4.5: Theoretische, praktische und relative Dichten der nach dem Sprühverfahren hergestellten Proben.

Bei den nach dem Citratverfahren hergestellten Proben zeigt sich ein ähnliches Bild. Während bei niedrigen Zr-Gehalten gute Dichten erhalten wurden, sind die Dichten bei mittleren und hohen Zr-Anteilen relativ gering. Die Dichten von CZG 192 und ZG 82, welches nach dem Citrat-Verfahren hergestellt wurde, liegen bei 92 %, bzw. 85 %. Sie sind somit deutlich geringer als die nach dem Sprühverfahren hergestellten Proben.

Probenbezeichnung	Molekulargewicht (g/mol)	Volumen (Å ³)	Theoretische Dichte (g/cm ³)	Praktische Dichte (g/cm ³)	Relative Dichte (%)
CG 82	173.94	159.60	7.24	7.07	98
CZG 912	170.03	157.21	7.18	7.07	98
CY 82	160.28	157.91	6.77	6.41	95
CZY 912	156.36	155.38	6.69	6.65	99
CZY 732	148.54	150.21	6.58	6.32	96

Tabelle 4.6: Theoretische, praktische und relative Dichten der nach dem Citratverfahren hergestellten Proben.

Das Mixed-Oxide-Verfahren ist ein einfaches und schnelles Verfahren, mit dem bei allen Zusammensetzungen hohe Dichten erreicht werden konnten. Auch hier zeigt sich eine Abnahme der Dichten bei Proben mit hohem Zr-Anteil, die geringsten Dichten (95 %) sind jedoch für die elektrochemischen Untersuchungen noch geeignet.

Beim Sintern zeigte sich, dass die optimale Sintertemperatur für die Proben nach dem Sprüh-Gefrier- und Citratverfahren auch für die nach dem Mixed-Oxide-Verfahren hergestellten Proben ausreicht. Eine Verlängerung der Sinterdauer war ebenfalls nicht nötig.

Probenbezeichnung	Molekulargewicht (g/mol)	Volumen (Å ³)	Theoretische Dichte (g/cm ³)	Praktische Dichte (g/cm ³)	Relative Dichte (%)
CG 82	173.94	159.05	7.26	7.11	98
CZG 912	170.03	156.56	7.21	7.07	98
CZG 822	166.12	154.40	7.15	7.09	99
CZG 732	162.21	151.53	7.11	6.90	97
CZG 642	158.30	149.58	7.03	6.95	99
CZG 552	154.38	148.49	6.91	6.75	98
CZG 372	146.56	144.19	6.75	6.45	96
CZG 192	138.73	140.07	6.58	6.28	95
CY 82	160.28	157.77	6.75	6.60	98
CZY 912	156.36	154.40	6.73	6.64	96
CZY 822	152.45	152.38	6.65	6.42	97
CZY 732	148.54	150.25	6.57	6.38	97
CZY 642	144.63	148.29	6.48	6.29	97
CZY 552	140.72	146.43	6.38	6.08	95
CZY 372	132.89	142.64	6.18	5.92	96
CZY 192	125.07	138.68	5.99	5.71	95

Tabelle 4.7: Theoretische, praktische und relative Dichten der nach dem Mixed-Oxide-Verfahren hergestellten Proben.

4.2 Impedanzmessungen

4.2.1 Überblick über Literaturdaten

Es existiert eine Fülle von Daten zur Gesamtleitfähigkeit von dotiertem Cerdioxid und dotiertem Zirkondioxid [Ina 96]. Eine Optimierung der Leitfähigkeit wurde bezüglich der Dotierungsionen, sowie ihrer Konzentration durchgeführt, wie bereits in Kapitel 2.3.2 beschrieben wurde. Auch die undotierten Cerdioxid/Zirkondioxidsysteme wurden vielfach untersucht [Chi 96].

Zu Gesamtleitfähigkeiten an dotierten Systemen auf der Basis von Cerdioxid und Zirkondioxid, insbesondere im Hinblick auf den Einfluss des Zr-Gehaltes, ist bisher deutlich weniger bekannt.

Die Gesamtleitfähigkeiten einiger dotierter Cerdioxid- und Zirkondioxidsysteme wurden über eine 4-Punkt-Anordnung gemessen. Der Schwerpunkt lag hierbei oftmals nicht auf der Abhängigkeit der Leitfähigkeit vom Zr-Gehalt, sondern auf der Abhängigkeit vom Sauerstoffpartialdruck.

Bentzen et al. untersuchten die Gesamtleitfähigkeit von $\text{ZrO}_2\text{-CeO}_2\text{-Gd}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3$ -Verbindungen in unterschiedlichen Gasatmosphären und fanden eine deutlich erhöhte Leitfähigkeit der Ce-reichen Verbindung unter reduzierenden Bedingungen, welche auf eine erhöhte Konzentration an Ce^{3+} zurückgeführt wurde [Ben 90].

Calès und Baumard bestimmten die Gesamtleitfähigkeit ebenfalls über die Messung in einer 4-Punkt-Anordnung. Auch hier wurde vor allem die Partialdruckabhängigkeit der Leitfähigkeit betrachtet [Cal 84].

Arashi et al. untersuchten die elektrischen Eigenschaften von $\text{ZrO}_2\text{-CeO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$ -Systemen [Ara 95]. Aus den Messungen der Gesamt- und der Ionenleitfähigkeit wurde die elektronische Leitfähigkeit in Abhängigkeit vom Sauerstoffpartialdruck ermittelt. Der untersuchte Temperaturbereich lag bei 900 – 1500 °C. Die Gesamtleitfähigkeit von $[(\text{ZrO}_2)_{0.6}(\text{CeO}_2)_{0.4}(\text{Y}_2\text{O}_3)_{0.1}]$ bei 1200 °C liegt bei 10^{-1} S/cm.

Kawamura et al. führten Leitfähigkeitsmessungen an $[(\text{ZrO}_2)_{0.8}(\text{CeO}_2)_{0.2}]_{0.9}(\text{CaO})_{0.1}$ durch. Auch hier wurde der Einfluss des Sauerstoffpartialdrucks auf die Gesamtleitfähigkeit untersucht [Kaw 98].

Lee et al. beschäftigten sich mit dem Einfluss der Y-Dotierung auf Ce-reiche Cerdioxid-Zirkondioxidsysteme [Lee 04]. Während bei Y-freien Systemen die elektronische Leitfähigkeit vorherrscht, gewinnt mit zunehmender Y-Dotierung die

Sauerstoffionenleitung an Bedeutung. Bei 10 %iger Dotierung mit Y_2O_3 liegt die Leitfähigkeit im Bereich von Gd-dotierten Cerdioxid (ca. 10^{-1} S/cm bei 900 °C).

Untersuchungen an tetragonalem Zirkondioxid mit geringer Cer- und Yttrium-dotierung wurden unter anderem von Chiou et al. und Leach et al. durchgeführt [Chi 90, Lea 92].

Von Ananthapadmanabhan et al. wurde die Gesamtleitfähigkeit an dem System $[(\text{ZrO}_2)_{1-x}(\text{CeO}_2)_x(\text{Y}_2\text{O}_3)_{0.1}]$ über eine 4-Punkt-Anordnung im Temperaturbereich von 800 – 1400 °C gemessen [Ana 90]. Die Leitfähigkeiten weisen ein Minimum bei gleichen Verhältnissen von Ce und Zr auf. Die höchste Leitfähigkeit besitzt die Zr-freie Verbindung. Die Leitfähigkeit von $[(\text{ZrO}_2)_{0.5}(\text{CeO}_2)_{0.5}(\text{Y}_2\text{O}_3)_{0.1}]$ liegt bei 800 °C bei ca. $2.5 \cdot 10^{-3}$ S/cm, die Leitfähigkeit von $(\text{CeO}_2)_{0.9}(\text{Y}_2\text{O}_3)_{0.1}$ ist unter gleichen Bedingungen etwa eine Größenordnung kleiner (ca. 0.03 S/cm). Die ermittelten Leitfähigkeiten stimmen mit dem von Arashi et al. bestimmten Wert sehr gut überein. Die Aktivierungsenergien zeigen einen zu den Leitfähigkeiten entgegengesetzten Verlauf. Bei einem Verhältnis von Ce : Zr = 1 : 1 ist die Aktivierungsenergie mit 1.25 eV am höchsten, $(\text{CeO}_2)_{0.9}(\text{Y}_2\text{O}_3)_{0.1}$ und $(\text{ZrO}_2)_{0.9}(\text{Y}_2\text{O}_3)_{0.1}$ zeigen die niedrigsten Aktivierungsenergien mit 0.75 eV [Ana 90].

Lee et al. untersuchten mit Hilfe von 4-Punkt-Messungen den Einfluss der Ce-Dotierung auf die Leitfähigkeit von YSZ. Ausgehend von Ce-freiem YSZ beobachteten sie mit zunehmendem Ce-Gehalt (bis $x = 0.5$) ebenfalls abnehmende Leitfähigkeiten und eine Zunahme der Aktivierungsenergie [Lee 00].

Auch Tsoga et al. fanden für die Gesamtleitfähigkeit an ZrO_2 - CeO_2 - Y_2O_3 - Gd_2O_3 - Systemen ein Minimum bei gleichen Anteilen an Cer und Zirkonium [Tso 00].

Die unseres Wissens einzigen Impedanzmessungen an vergleichbar dotierten Cerdioxid/Zirkondioxidssystemen wurden von Huang et al. durchgeführt [Hua 00]. Das System $(\text{Ce}_{0.83}\text{Sm}_{0.17})_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_{2-\delta}$ zeigt eine um etwa den Faktor 20 verringerte Leitfähigkeit bei zunehmender Zr-Dotierung von $x = 0$ bis $x = 0.3$. Bei 800 °C beträgt die Leitfähigkeit von $\text{Ce}_{0.83}\text{Sm}_{0.17}\text{O}_{2-\delta}$ ca. 0.03 S/cm, die Leitfähigkeit von $(\text{Ce}_{0.83}\text{Sm}_{0.17})_{0.7}\text{Zr}_{0.3}\text{O}_{2-\delta}$ ca. $1.3 \cdot 10^{-3}$ S/cm. Die Aktivierungsenergien steigen durch die Zr-Dotierung von 0.85 eV ($x = 0$) auf 1.15 eV ($x = 0.2$) und bleiben bei Zr-Konzentrationen bis $x = 0.5$ nahezu konstant. Die Leitfähigkeiten bei noch höheren Zr-Anteilen ($x \geq 0.5$) wurden bisher nicht untersucht.

Im Rahmen dieser Arbeit wurden Impedanzmessungen an den Systemen $(\text{Ce}_{1-x}\text{Zr}_x)_{0.8}(\text{Gd}/\text{Y})_{0.2}\text{O}_{1.9}$ mit $x = 0 - 0.9$ im Temperaturbereich von 300 - 800 °C durchgeführt. Die ermittelten Leitfähigkeiten wurden im Hinblick auf den Einfluss des Zr-Gehalts sowie die Art der Dotierung (Gd im Vergleich zu Y) untersucht. Eine vergleichbare Zusammenstellung ist aus der Literatur bisher nicht bekannt.

4.2.2 Impedanzmessungen an Y- und Gd-dotiertem $\text{CeO}_2 / \text{ZrO}_2$

Die Impedanzspektroskopie besitzt gegenüber der Messung über eine 4-Punkt-Anordnung den Vorteil, dass Verfälschungen der Leitfähigkeit durch den Einfluss von Korngrenzen oder Kontaktflächen zu Elektroden ausgeschlossen werden können [Ina 96]. Mit Hilfe der Impedanzspektroskopie ist eine Unterscheidung von Volumen - und Korngrenzleitfähigkeit möglich, da diese Transportvorgänge einen stark unterschiedlichen kapazitiven Beitrag zur Impedanz leisten. In Übereinstimmung mit der Literatur lassen sich bei den untersuchten Systemen drei unterschiedliche Kapazitäten unterscheiden:

- Volumenkapazität
- Korngrenzkapazität
- Elektrodenkapazität

Diese unterscheiden sich um Größenordnungen und sind für das Auftreten der Halbkreise verantwortlich.

In den Abbildungen 4.4 und 4.5 sind am Beispiel des CZY 552 Nyquist- und Bodediagramm gezeigt. Im Nyquist-Diagramm sind zwei Halbkreise zu erkennen. Der erste Halbkreis bei hohen Frequenzen ist dem Volumenwiderstand R_V sowie der zugehörigen Volumenkapazität C_V zuzuordnen. Der zweite Halbkreis bei niedrigeren Frequenzen kommt durch den Korngrenzwiderstand R_{kg} und die zugehörige Korngrenzkapazität C_{kg} zustande.

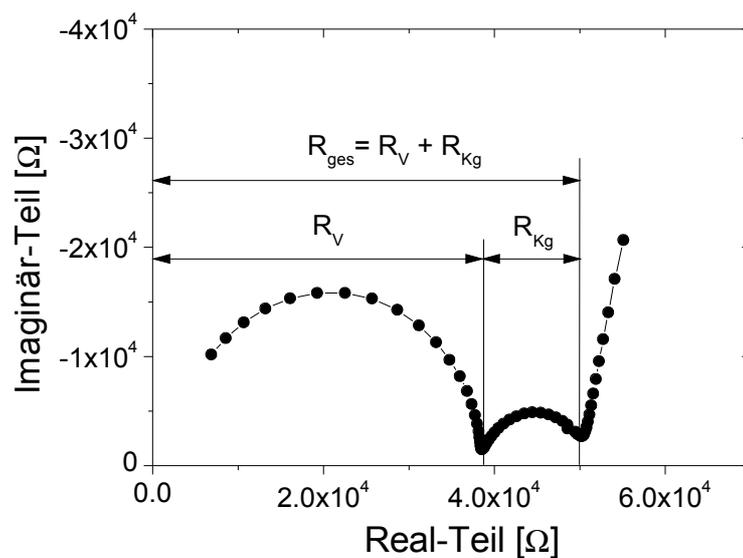


Abbildung 4.4: Impedanzspektrum von CZY 552 bei 450 °C (Nyquist-Diagramm).

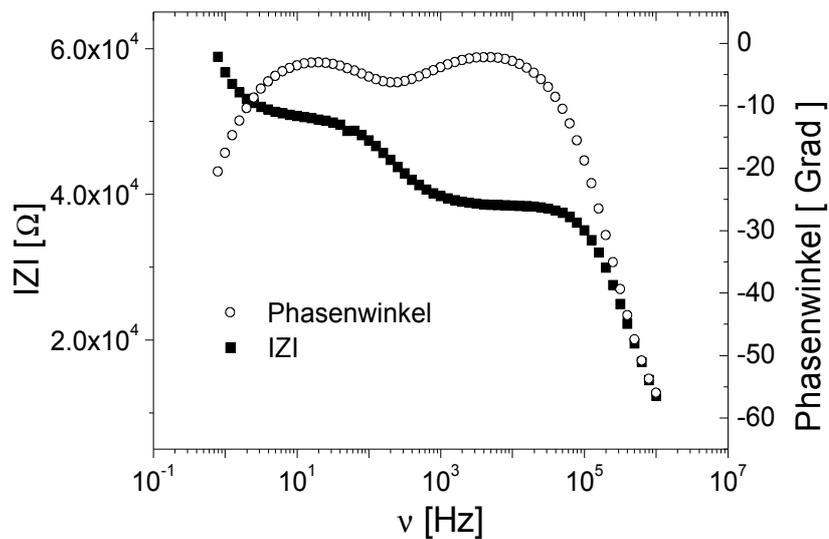


Abbildung 4.5: Impedanzspektrum von CZY 552 bei 450 °C (Bodediagramm).

Unter Verwendung der Software ZView wurden die Halbkreise angefitzt und aus deren X-Achsenabschnitten der Volumen- und der Korngrenzimpedanz bestimmt (R_V , R_{kg}).

Aus den einzelnen Größen der Widerstände und den Abmessungen der einzelnen Tabletten (Dicke l und Fläche A) können mit Hilfe der folgenden Gleichung die jeweiligen spezifischen Leitfähigkeiten berechnet werden:

$$\sigma_{R_V, R_{kg}, R_{Ges}} = \frac{l}{R \cdot A} \quad (4.1)$$

Die Temperaturabhängigkeit der Ionenleitfähigkeit in Festkörpern lässt sich mit Hilfe einer Arrheniusgleichung beschreiben:

$$\sigma = A \cdot e^{\frac{-E_A}{RT}} \quad (4.2)$$

E_A ist die Aktivierungsenergie, die im allgemeinen einer Summe aus Energiebarrieren für den Platzwechsel der Ionen und der Enthalpie für die Erzeugung der Defekte entspricht. Bei sehr hohen Defektkonzentrationen ist letztere meist vernachlässigbar und die Aktivierungsenergie wird ausschließlich von der Platzwechselenergie bestimmt. Der Faktor A (präexponentieller Faktor) ist proportional zur reziproken Temperatur. Zur Bestimmung der Aktivierungsenergie trägt man das Produkt aus dekadischem Logarithmus der Leitfähigkeit und der Temperatur gegen $1/T$ auf. Aus der Steigung m der Geraden lässt sich die Aktivierungsenergie mit Hilfe der folgenden Gleichung berechnen:

$$E_A = -\ln 10 \cdot \left(8.314 \frac{\text{J}}{\text{mol} \cdot \text{K}}\right) \cdot m \quad (4.3)$$

Die Steigung der Geraden und deren Fehler wurden durch lineare Regression bestimmt.

Um eine Vergleichbarkeit mit Literaturdaten zu erhalten wurden die erhaltenen Werte für die Aktivierungsenergien von J/mol in eV umgerechnet, wobei 1 eV = 96485 J/mol entspricht.

4.2.3 Impedanzmessungen an Gd-dotiertem $\text{CeO}_2 / \text{ZrO}_2$

Die aus den Impedanzmessungen ermittelten Leitfähigkeiten an Gd-dotierten Systemen auf der Basis von Cerdioxid und Zirkondioxid zeigen eine Temperaturabhängigkeit, die durch einen Arrheniusansatz beschrieben werden kann. In Abbildung 4.6 sind Volumen-, Korngrenz- und Gesamtleitfähigkeit von $(\text{Ce}_{0.8}\text{Zr}_{0.8})_{0.8}\text{Gd}_{0.2}\text{O}_{1.9}$ dargestellt. Die Korngrenzleitfähigkeit ist bei allen Proben im gemessenen Temperaturbereich deutlich größer als die Volumenleitfähigkeit. Dies stimmt mit den Ergebnissen von Huang et al. überein [Hua 00]. Im Gegen-

satz dazu werden bei den Zr-freien Proben höhere Volumenleitfähigkeiten beobachtet [Lüb 99b].

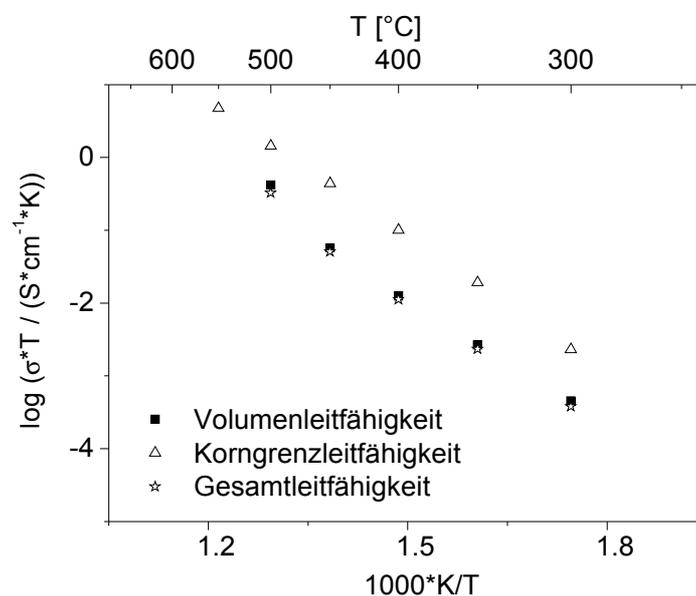


Abbildung 4.6: Volumen- Korngrenz- und Gesamtleitfähigkeit von $(\text{Ce}_{0.8}\text{Zr}_{0.8})_{0.8}\text{Gd}_{0.2}\text{O}_{1.9}$.

In den Abbildungen 4.7 - 4.9 sind Volumen-, Korngrenz- und Gesamtleitfähigkeit von Proben mit verschiedenen Zirkoniumgehalten angegeben. Die aus den Steigungen ermittelten Aktivierungsenergien sind in Tabelle 4.8 (Seite 77) zusammengefasst.

Die Volumenleitfähigkeit ist stark vom Zr-Gehalt abhängig. Die Leitfähigkeit des $\text{Ce}_{0.8}\text{Gd}_{0.2}\text{O}_{1.9}$ ist um vier Größenordnungen höher als die des CZG 552, welches die niedrigste Leitfähigkeit besitzt. Die Volumenleitfähigkeiten durchlaufen ein Minimum bei einem Verhältnis $\text{Ce} : \text{Zr} = 1 : 1$.

Die Abnahme der Volumenleitfähigkeit wurde bereits bei geringen Zr-Dotierungen beobachtet [Lüb 99b].

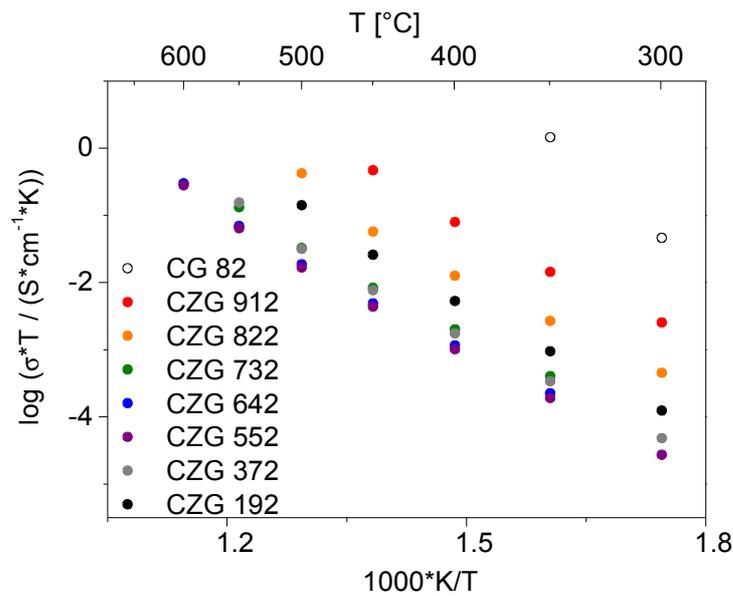


Abbildung 4.7: Volumenleitfähigkeiten von $(\text{Ce}_{1-x}\text{Zr}_x)_{0.8}\text{Gd}_{0.2}\text{O}_{1.9}$ für Zr-Gehalte von $x = 0.0$ bis $x = 0.9$).

Bei den Korngrenzleitfähigkeiten liegen die Unterschiede nur im Bereich von ein bis zwei Größenordnungen (siehe Abbildung 4.8). Eine Abhängigkeit vom Zr-Gehalt ist in diesem Fall nicht so eindeutig zu beobachten wie bei den Volumenleitfähigkeiten. Eine höhere Korngrenzleitfähigkeit wird tendenziell eher bei Proben mit geringen Zr-Gehalten beobachtet.

Der Gesamtwiderstand (Abbildung 4.9) der Probe setzt sich aus Korngrenz- und Volumenwiderstand zusammen. Da der Volumenwiderstand deutlich größer ist als der Korngrenzwiderstand wird der Gesamtwiderstand vor allem durch das Volumenverhalten bestimmt. Die Gesamtleitfähigkeit zeigt daher die gleichen Tendenzen wie die Volumenleitfähigkeit. Ein Minimum der Gesamtleitfähigkeit tritt gleichen Anteilen von Ce und Zr auf.

Die aus den Arrhenius-Auftragungen bestimmten Aktivierungsenergien sind in Tabelle 4.8 zusammengestellt. Die Aktivierungsenergien der Zr-haltigen Proben sind gegenüber dem Zr-freien CG 82 etwas erhöht. Beim Vergleich der Proben mit unterschiedlichen Zr-Gehalten findet man keine deutlichen Unterschiede in den Aktivierungsenergien. Die Aktivierungsenergien steigen durch die Zr-Dotierung von 1.03 eV für $\text{Ce}_{0.8}\text{Gd}_{0.2}\text{O}_{1.9}$ auf 1.23 – 1.47 eV für die Zr-haltigen Proben.

Die beobachteten Tendenzen stimmen bezüglich der Leitfähigkeiten und Aktivierungsenergien mit denen der Literatur überein [Ana 90, Hua 00, Lee 00].

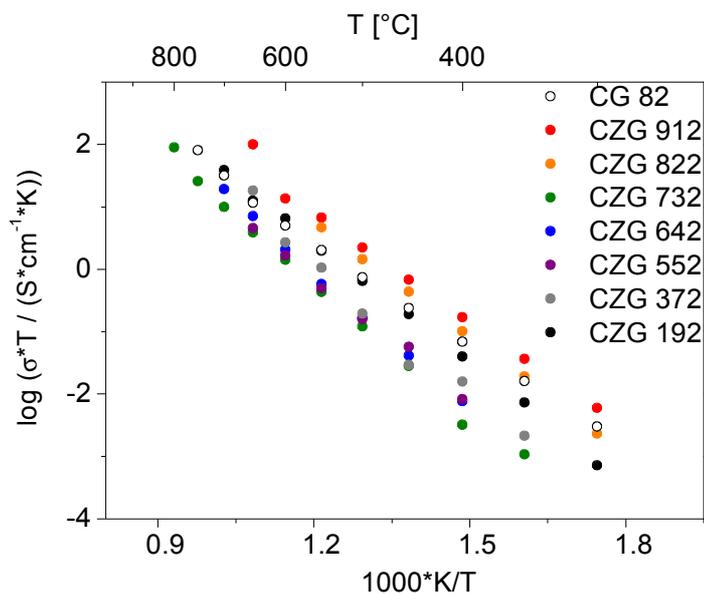


Abbildung 4.8: Korngrenzleitfähigkeiten von $(\text{Ce}_{1-x}\text{Zr}_x)_{0.8}\text{Gd}_{0.2}\text{O}_{1.9}$ für Zr-Gehalte von $x = 0.0$ bis $x = 0.9$).

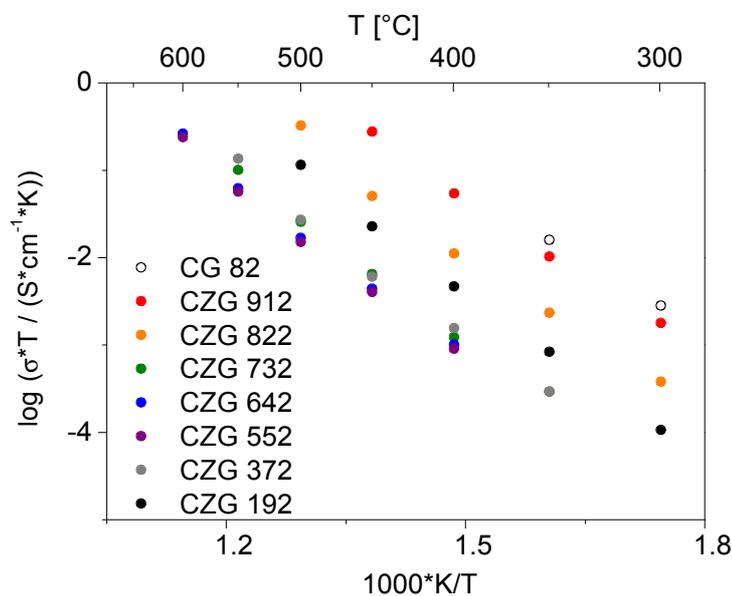


Abbildung 4.9: Gesamtleitfähigkeiten von $(\text{Ce}_{1-x}\text{Zr}_x)_{0.8}\text{Gd}_{0.2}\text{O}_{1.9}$ für Zr-Gehalte von $x = 0.0$ bis $x = 0.9$).

Probe	$E_{A,V}$ [eV]	$E_{A,Kg}$ [eV]	$E_{A,Ges}$ [eV]
CG 82 [Lüb 99b]	0.81 ± 0.04	1.03 ± 0.03	0.88 ± 0.02
CZG 912	1.23 ± 0.07	1.20 ± 0.05	1.20 ± 0.05
CZG 822	1.27 ± 0.08	1.23 ± 0.01	1.26 ± 0.07
CZG 732	1.27 ± 0.04	1.46 ± 0.04	1.30 ± 0.05
CZG 642	1.33 ± 0.05	1.47 ± 0.03	1.39 ± 0.06
CZG 552	1.30 ± 0.04	1.32 ± 0.04	1.39 ± 0.06
CZG 372	1.29 ± 0.04	1.44 ± 0.10	1.33 ± 0.07
CZG 192	1.33 ± 0.04	1.28 ± 0.01	1.32 ± 0.03

Tabelle 4.8: Aktivierungsenergien für Volumen-, Korngrenz- und Gesamtleitfähigkeit für unterschiedliche Ce/Zr-Verhältnisse.

Zur besseren Übersicht sind Volumen-, Korngrenz- und Gesamtleitfähigkeit in Abhängigkeit vom Zr-Gehalt bei 400 °C aufgetragen. Hierbei ist sehr deutlich das bereits erwähnte Minimum bei CZG 552 zu erkennen.

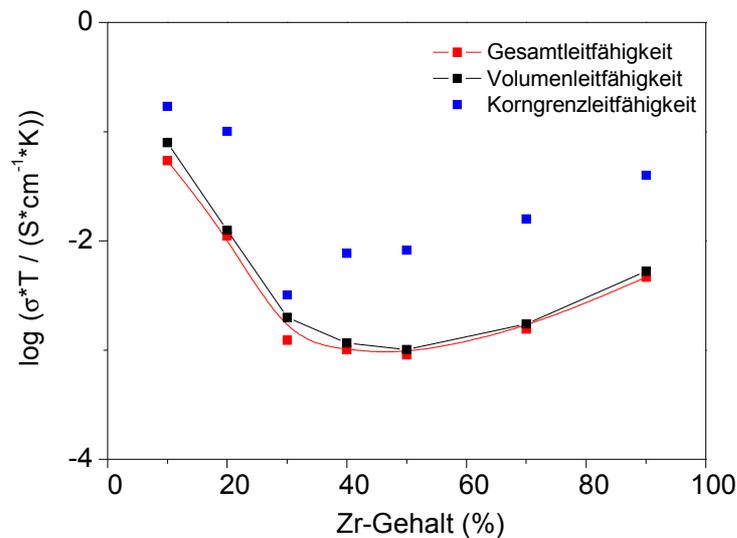


Abbildung 4.10: Volumen-, Korngrenz- und Gesamtleitfähigkeiten von $(\text{Ce}_{1-x}\text{Zr}_x)_{0.8}\text{Gd}_{0.2}\text{O}_{1.9}$ für Zr-Gehalte von $x = 0.0$ bis $x = 0.9$ bei 400 °C.

Die beobachtete hohe Korngrenzleitfähigkeit dieser Systeme kann ausgenutzt werden, um die Ionenleitfähigkeit deutlich zu steigern. In nanokristallinen Systemen sollte die Ionenleitfähigkeit merklich höher sein.

4.2.4 Impedanzmessungen an Y-dotiertem $\text{CeO}_2 / \text{ZrO}_2$

Die Leitfähigkeiten der Y-dotierten Proben wurden ebenfalls durch Impedanzmessungen bestimmt. Volumen-, Korngrenz- und Gesamtleitfähigkeiten der Y-dotierten Proben sind in den Abbildungen 4.11 - 4.13 aufgetragen. Eine Zusammenstellung der Aktivierungsenergien ist in Tabelle 4.9 gegeben.

Die Volumenleitfähigkeiten der Y-dotierten Proben zeigen ähnliche Abhängigkeiten wie die Gd-dotierten Proben. Auch hier nimmt die Volumenleitfähigkeit mit zunehmendem Zr-Gehalt zunächst deutlich ab und erreicht ein Minimum bei einem Verhältnis von $\text{Ce} : \text{Zr} = 1 : 1$.

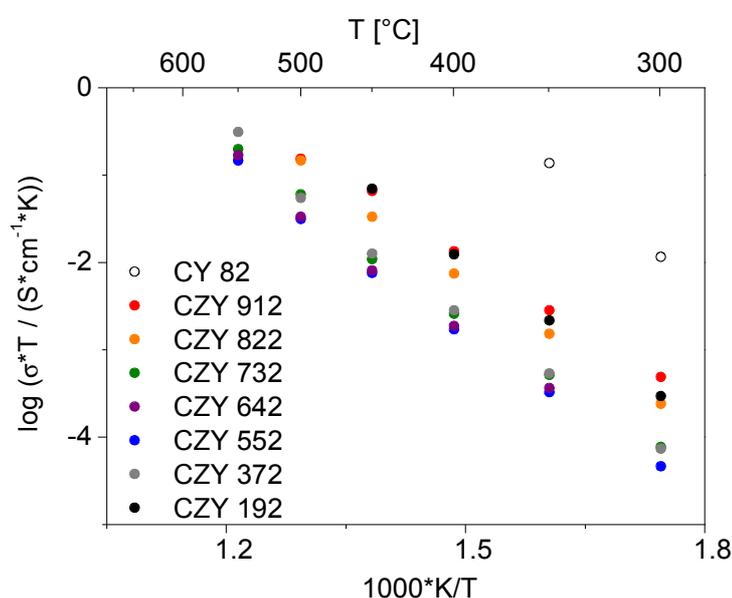


Abbildung 4.11: Volumenleitfähigkeiten von $(\text{Ce}_{1-x}\text{Zr}_x)_{0.8}\text{Y}_{0.2}\text{O}_{1.9}$ für Zr-Gehalte von $x = 0.0$ bis $x = 0.9$).

Bei den Korngrenzleitfähigkeiten ist, wie auch bei den Gd-dotierten Proben kein eindeutiger Zusammenhang zu erkennen. Die Korngrenzleitfähigkeiten von Proben mit hohem Zr-Gehalt (CZY 192 und CZY 372) sind hier höher als die der Proben mit niedrigen Zr-Gehalten. Bei mittleren Zr-Gehalten ist die Korngrenzleitfähigkeit am geringsten (siehe auch Abbildung 4.14 auf Seite 81).

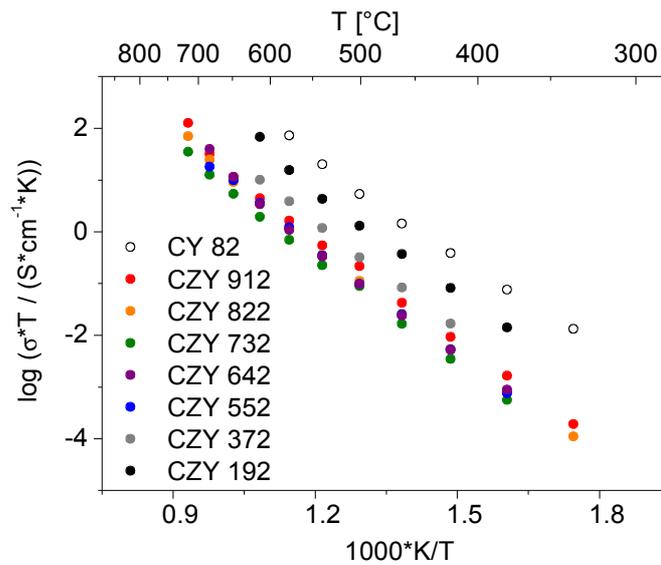


Abbildung 4.12: Korngrenzleitfähigkeiten von $(\text{Ce}_{1-x}\text{Zr}_x)_{0.8}\text{Y}_{0.2}\text{O}_{1.9}$ für Zr-Gehalte von $x = 0.0$ bis $x = 0.9$).

Auch hier spiegelt die Gesamtleitfähigkeit die Tendenzen der Volumenleitfähigkeit wider. Ein Leitfähigkeitsminimum tritt ebenfalls bei mittleren Zr-Gehalten auf. Anders als bei den Gd-dotierten Proben ist die Gesamtleitfähigkeit der Zr-reichen größer als die der Proben mit geringen Zr-Gehalten. Dieses soll in Kapitel 4.2.5 noch genauer beschrieben werden.

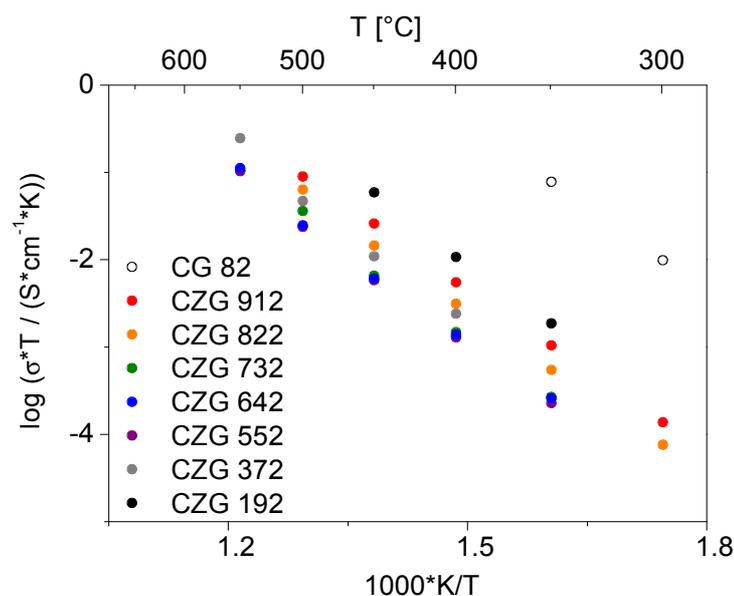


Abbildung 4.13: Gesamtleitfähigkeiten von $(\text{Ce}_{1-x}\text{Zr}_x)_{0.8}\text{Y}_{0.2}\text{O}_{1.9}$ für Zr-Gehalte von $x = 0.0$ bis $x = 0.9$).

Die aus der Temperaturabhängigkeit der Leitfähigkeiten bestimmten Aktivierungsenergien sind in Tabelle 4.9 aufgetragen. Mit geringen Zr-Dotierungen kann zunächst eine Zunahme der Aktivierungsenergien beobachtet werden. Bei Zr-Gehalten von 30 - 90 % sind die Aktivierungsenergien mit 1.27 - 1.33 eV nahezu konstant. Die Aktivierungsenergien liegen in der gleichen Größenordnung wie die der Gd-dotierten Verbindungen.

Probe	$E_{A,V}$ [eV]	$E_{A,Kg}$ [eV]	$E_{A,Ges}$ [eV]
CY82		1.22 ± 0.04	
CZY 912	1.12 ± 0.03	1.37 ± 0.03	1.24 ± 0.01
CZY 822	1.21 ± 0.03	1.40 ± 0.02	1.27 ± 0.02
CZY 732	1.27 ± 0.04	1.39 ± 0.02	1.34 ± 0.04
CZY 642	1.33 ± 0.06	1.44 ± 0.04	1.32 ± 0.05
CZY 552	1.29 ± 0.04	1.40 ± 0.02	1.34 ± 0.04
CZY 372	1.33 ± 0.05	1.37 ± 0.01	1.46 ± 0.09
CZY 192	1.29 ± 0.04	1.36 ± 0.05	1.34 ± 0.05

Tabelle 4.9: Aktivierungsenergien für Volumen-, Korngrenz- und Gesamtleitfähigkeit für unterschiedliche Ce/Zr-Verhältnisse.

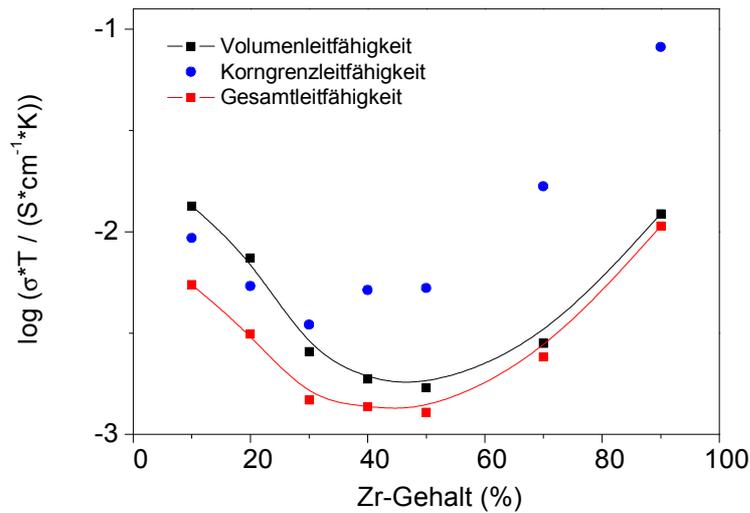


Abbildung 4.14: Volumen-, Korngrenz- und Gesamtleitfähigkeiten von $(\text{Ce}_{1-x}\text{Zr}_x)_{0.8}\text{Y}_{0.2}\text{O}_{1.9}$ für Zr-Gehalte von $x = 0.0$ bis $x = 0.9$ bei 400 °C .

4.2.5 Vergleich der Ergebnisse an Gd- und Y-dotierten Proben

Abschließend sollen die Leitfähigkeiten der Gd- und Y-dotierten Proben direkt miteinander verglichen werden. In den Abbildungen 4.15 und 4.16 sind Volumen- und Gesamtleitfähigkeiten der Gd- und Y-dotierten Proben für drei unterschiedliche Ce/Zr-Verhältnisse aufgetragen.

Während bei den Ce-reichen Verbindungen die Gd-dotierte Probe die deutlich höhere Leitfähigkeit besitzt, sind die Verhältnisse bei den Zr-reichen Proben umgekehrt. Dies kann mit Hilfe der Ionenradien des Dotierungsmittels erklärt werden. Wie bereits in Abschnitt 2.3.2 ausführlich beschrieben, kann die Leitfähigkeit durch die Größenverhältnisse zwischen dem Radius des Dotierungions und der Gitterkonstante der Verbindung beeinflusst werden. Dies hängt mit der Assoziationsenthalpie zwischen Dotierungion und Sauerstoffleerstelle zusammen, die am geringsten ist, wenn das Dotierungion einen ähnlichen Radius besitzt wie das Kation des Wirtsgitters. Bei den Ce-reichen Verbindungen ist die Gd^{3+} -Dotierung optimal. Mit zunehmendem Zr-Gehalt verringert sich die Gitterkonstante, so dass die Dotierung mit dem kleineren Y^{3+} -Ion besser geeignet ist, um hohe Leitfähigkeiten zu erreichen.

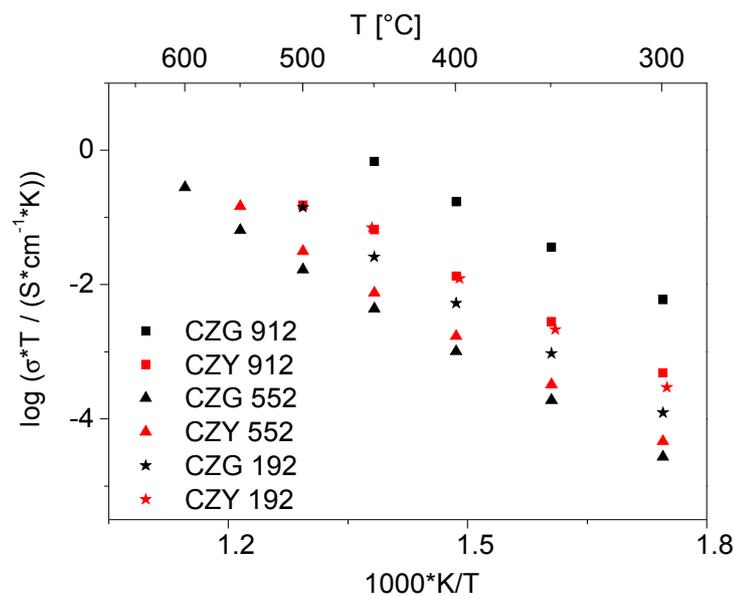


Abbildung 4.15: Volumenleitfähigkeiten von $(\text{Ce}_{1-x}\text{Zr}_x)_{0.8}(\text{Gd}/\text{Y})_{0.2}\text{O}_{1.9}$ für Zr-Gehalte von $x = 0.1, 0.5$ und 0.9 .

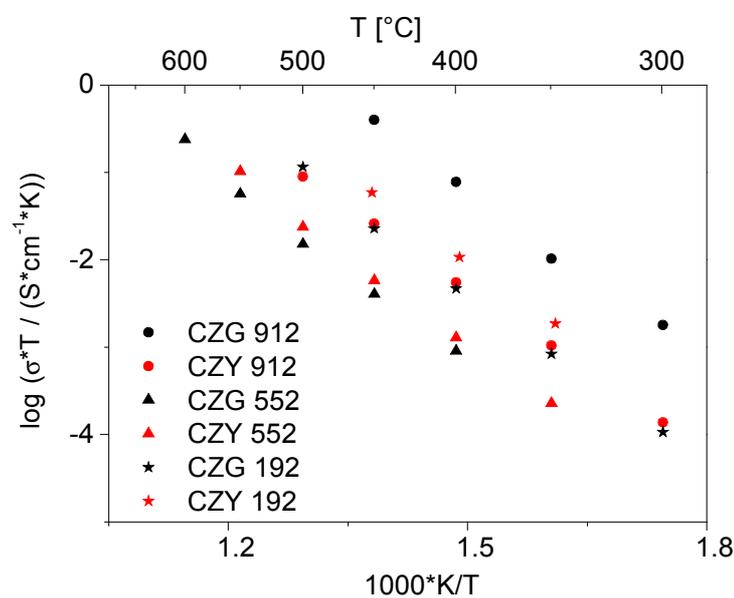


Abbildung 4.16: Gesamtleitfähigkeiten von $(\text{Ce}_{1-x}\text{Zr}_x)_{0.8}(\text{Gd}/\text{Y})_{0.2}\text{O}_{1.9}$ für Zr-Gehalte von $x = 0.1, 0.5$ und 0.9 .

4.3 Stationäre Strom-Spannungsmessungen

4.3.1 Überblick über Literaturdaten

Die Bestimmung der elektronischen Leitfähigkeit in Festelektrolyten ist wegen der um Größenordnungen höheren ionischen Leitfähigkeit schwierig. Einige Methoden zur Bestimmung sind in Kapitel 2.5.2 beschrieben.

Indirekte Bestimmungsmethoden wie die EMK-Messung oder die Berechnung der Elektronenleitfähigkeit aus der Gesamtleitfähigkeit sind stark fehlerbehaftet. Von Xiong et al. wurden Werte für die Elektronenleitfähigkeit unterschiedlich dotierter Cerdioxidsysteme zusammengestellt [Xio 04]. Die nach verschiedenen Methoden ermittelten Werte weisen zum Teil erhebliche Unterschiede auf.

Da die Elektronenleitfähigkeit nicht nur von der Zusammensetzung und der Temperatur abhängt, sondern auch in großem Maße vom Sauerstoffpartialdruck, bietet sie ein weites Feld für elektrochemische Untersuchungen.

Im folgenden soll ein kurzer Überblick über die Elektronenleitfähigkeiten dotierter Cerdioxidsysteme gegeben werden. Ein direkter Vergleich der Literaturdaten ist wegen der Vielzahl an Variablen und experimentellen Einflüssen häufig nicht möglich.

• *Cerdioxid-basierte Systeme*

Die Systeme auf der Basis von Cerdioxid werden oftmals im Hinblick auf die Anwendung als Festelektrolyt in der Brennstoffzelle untersucht. Die höchste Gesamtleitfähigkeit wurde bei Sm- bzw. Gd-Dotierung gefunden (siehe auch Kapitel 2.3.2), daher wurden diese Verbindungen vergleichsweise häufig untersucht.

Matsui und seine Mitarbeiter bestimmten die elektronische Leitfähigkeit von $\text{Ce}_{0,8}\text{Sm}_{0,2}\text{O}_{1,9}$ aus der Gesamtleitfähigkeit. Bei 600 °C liegt die elektronische Leitfähigkeit bei einem Sauerstoffpartialdruck von 10^{-15} bar bei etwa 10^{-4} S/cm, bei 10^{-25} bar bereits bei ca. 0.03 S/cm. Die Überföhrungszahl der Sauerstoffionen $t_{\text{O}^{2-}}$ liegt bei Sauerstoffpartialdröcken oberhalb von ca. 10^{-10} bar nahezu bei 1. Bei niedrigeren Sauerstoffpartialdröcken wird die Überföhrungszahl deutlich kleiner und liegt bei 10^{-25} bar schon unterhalb von 0.2 [Mat 05].

Shimonosono et al. bestimmten die elektronische Leitfähigkeit von $\text{Ce}_{0,8}\text{Sm}_{0,2}\text{O}_{1,9}$ und $\text{Ce}_{0,8}\text{La}_{0,2}\text{O}_{1,9}$ im reduzierenden Bereich [Shi 04]. Die Unterschiede der Leit-

fähigkeiten dieser beiden Verbindungen sind minimal. Bei einem Sauerstoffpartialdruck von 10^{-5} bar und einer Temperatur von 840 °C liegt die Leitfähigkeit der La-dotierten Verbindung bei ca. $3 \cdot 10^{-4}$ S/cm. Bei gleichem Sauerstoffpartialdruck und 800 °C liegt die Leitfähigkeit der Sm-dotierten Verbindung bei ca. $1.6 \cdot 10^{-4}$ S/cm. Bei geringeren Sauerstoffpartialdrücken (10^{-15} bar) steigen die Leitfähigkeiten auf ca. 0.03 S/cm für die La-dotierte Verbindung und ca. 0.04 S/cm für das Sm-dotierte Cerdioxid.

Thangadurai und Weppner bestimmten die elektronische Leitfähigkeit von Sm-dotiertem Cerdioxid unter Verwendung ionenblockierender Kontakte. Bei 550 °C liegen die Leitfähigkeiten bei 1 bar Sauerstoffpartialdruck bei $9.68 \cdot 10^{-7}$ S/cm, bei 10^{-3} bar Sauerstoffpartialdruck bei $2.07 \cdot 10^{-7}$ S/cm [Tha 04].

Navarro et al. nutzten ebenfalls ionenblockierende Kontakte zur Bestimmung der n-Leitfähigkeit Gd-dotierter Cerdioxidsysteme [Nav 97]. Bei 800 °C und 1 bar Sauerstoffpartialdruck fanden sie für die Leitfähigkeiten von $\text{Ce}_{0.8}\text{Gd}_{0.2}\text{O}_{1.9}$ ca. $2.9 \cdot 10^{-6}$ S/cm, von $\text{Ce}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_{1.95}$ $2.0 \cdot 10^{-6}$ S/cm und von $\text{Ce}_{0.8}\text{Gd}_{0.18}\text{Pr}_{0.02}\text{O}_{1.9}$ ca. $1.5 \cdot 10^{-6}$ S/cm.

An ähnlichen Systemen wurde von Lübke und Wiemhöfer die Elektronenleitfähigkeit durch Hebb-Wagner Polarisationsmessungen mit Mikrokontakten bestimmt [Lüb 98, Lüb 99a]. Die Leitfähigkeit von Gd-dotiertem Cerdioxid liegt bei 700 °C und einem Sauerstoffpartialdruck von 0.2 bar bei $6.3 \cdot 10^{-5}$ S/cm. Ein Leitfähigkeitsminimum wurde bei einem Sauerstoffpartialdruck von ca. 10^{-4} bar gefunden. Die ermittelten Aktivierungsenergien betragen 2.59 eV für die Elektronenleitung und 1.16 eV für die Defektelektronenleitung. Durch eine 3% ige Dotierung mit Pr^{3+} steigt die p-Leitfähigkeit um etwa eine Zehnerpotenz [Lüb 99a]. Durch geringe Dotierungen mit YSZ kann ebenfalls eine deutliche Erhöhung der Elektronenleitfähigkeit hervorgerufen werden [Lüb 99b].

Liu und Weppner untersuchten die elektronische Leitfähigkeit von $\text{Ce}_{0.8}\text{Gd}_{0.2}\text{O}_{1.9}$ in einer modifizierten Hebb-Wagner-Anordnung, die nur eine Messung unter nicht vollständig blockierenden Bedingungen möglich macht [Liu 99]. Bei 700 °C und 0.1 bar Sauerstoffpartialdruck beträgt die elektronische Leitfähigkeit 10^{-6} S/cm, bei 10^{-20} bar ca. 0.06 S/cm.

Der Einfluss geringer Fe, Cu und Co-Dotierungen auf die elektronische Leitfähigkeit von Gd-dotiertem Cerdioxid wurde von Fagg et al. durch die Bestimmung

von Überföhrungszahlen untersucht [Fag 02, Fag 04]. Durch eine 2 %ige Co-Dotierung ändert sich die n-Leitfähigkeit kaum, die p-Leitfähigkeit hingegen steigt bei 800 °C und einem Sauerstoffpartialdruck von 1 bar von ca. 10^{-4} S/cm auf ca. $5 \cdot 10^{-3}$ S/cm.

Katsuki et al. untersuchten die Leitfähigkeiten der Gd-dotierten Probe im reduzierenden Bereich [Kat 02]. Bei 900 °C und 10^{-15} bar Sauerstoffpartialdruck liegt die Leitfähigkeit von $\text{Ce}_{0.8}\text{Gd}_{0.2}\text{O}_{1.9}$ bei 3 S/cm und übersteigt damit schon deutlich die Ionenleitfähigkeit.

Von Xiong et al. wurden die elektronischen Leitfähigkeiten von Y-dotiertem Cerdioxid und Y-dotiertem Zirkondioxid bestimmt [Xio 02]. Bei 700 °C ist ein Leitfähigkeitsminimum bei einem Sauerstoffpartialdruck im Bereich von 10^{-4} bis 10^{-5} bar zu erkennen. Die Leitfähigkeit beim Sauerstoffpartialdruck von Luft beträgt bei 700 °C etwa $2.5 \cdot 10^{-5}$ S/cm. Als Aktivierungsenergien wurden für das Y-dotierte CeO_2 2.25 eV für die Elektronenleitung und 1.24 eV für die Defekt-elektronenleitung bestimmt. Bei der Messung der elektronischen Leitfähigkeit von unterschiedlich dotierten Cerdioxiden wurden für Y-, Gd- und Sm-Dotierung nahezu gleiche Leitfähigkeiten gefunden, für Nd und La geringfügig höhere Werte [Xio 04]. Insgesamt scheint es, anders als bei der Ionenleitfähigkeit, keinen signifikanten Einfluss der Art der Dotierungskationen auf die Elektronenleitfähigkeit zu geben.

• *Cerdioxid/Zirkondioxid-basierte Systeme*

Auch die Leitfähigkeitseigenschaften der dotierten $\text{CeO}_2/\text{ZrO}_2$ -Systeme wurde untersucht. Die Vielfalt an Dotierungsmöglichkeiten ist hier noch sehr viel größer. Ein umfassendes Bild zu den elektronischen Leitfähigkeiten dieser Systeme kann aus den Literaturdaten nicht erhalten werden. Einige Einflüsse unterschiedlicher Dotierungen sollen jedoch im weiteren beschrieben werden.

Calès und Baumard bestimmten die Elektronenleitfähigkeit aus Messungen der Gesamtleitfähigkeit [Cal 84]. Bei 1200 °C liegt die Elektronenleitfähigkeit von $[(\text{ZrO}_2)_{0.9}(\text{CeO}_2)_{0.1}]_{0.9}(\text{Y}_2\text{O}_3)_{0.1}$ bei 10^{-9} bar Sauerstoffpartialdruck bei ca. 0.25 S/cm. Die Leitfähigkeiten von $[(\text{ZrO}_2)_{0.5}(\text{CeO}_2)_{0.5}]_{0.9}(\text{Y}_2\text{O}_3)_{0.1}$ liegen bei 1100 °C und 10^{-9} bar bei ca. 30 S/cm und bei 10^{-4} bar bei 0.5 S/cm. Die elektronische Leitfähigkeit ist also beim System mit gleichen Anteilen an Cer und Zirkonium deutlich höher als bei dem Zr-reichen System.

Arashi et al. bestimmten aus Messungen der Gesamt- und Ionenleitfähigkeit die elektronische Leitfähigkeit von $[(\text{ZrO}_2)_{0.7}(\text{CeO}_2)_{0.3}]_{0.9}(\text{Y}_2\text{O}_3)_{0.1}$ für unterschiedliche Sauerstoffpartialdrücke [Ara 95]. Ausgehend vom Sauerstoffpartialdruck von Luft steigt die Elektronenleitfähigkeit zunächst und erreicht ein Maximum ca. 10^{-8} bar bei 1200 °C. Die Leitfähigkeit bei einem Sauerstoffpartialdruck von 10^{-2} bar liegt bei ca. 0.03 S/cm. Die Gesamtleitfähigkeit liegt unter gleichen Bedingungen bei etwa 0.12 S/cm.

Nigara et al. führten an Ca- und Mg-dotierten Cerdioxid/Zirkondioxidssystemen Sauerstoffpermeationsmessungen durch [Nig 95, Nig 96, Nig 97]. Da die Sauerstoffpermeation aus elektrostatischen Gründen an den gleichzeitigen Transport der Minoritätsladungsträger gebunden und letzterer geschwindigkeitsbestimmend ist, lässt sich hieraus ebenfalls die Elektronenleitfähigkeit berechnen (vergleiche auch Kapitel 2.5.2). Mit steigendem Ce-Gehalt lässt sich eine Zunahme der elektronischen Leitfähigkeit beobachten. Die Leitfähigkeit von $[(\text{ZrO}_2)_{0.5}(\text{CeO}_2)_{0.5}]_{0.9}(\text{MgO})_{0.1}$ liegt bei 927 °C bei etwa $2 \cdot 10^{-4}$ S/cm, die von $[(\text{ZrO}_2)_{0.6}(\text{CeO}_2)_{0.4}]_{0.9}(\text{CaO})_{0.1}$ bei ca. $6 \cdot 10^{-4}$ S/cm.

Huang et al. bestimmten für das System $(\text{Ce}_{0.83}\text{Sm}_{0.17})_{0.7}\text{Zr}_{0.3}\text{O}_{2-\delta}$ bei 700 °C Gesamtleitfähigkeiten von $6.3 \cdot 10^{-4}$ S/cm und Überführungszahlen für Sauerstoffionen zwischen 0.7 und 0.8 [Hua 00]. Für die elektronische Leitfähigkeit beim Sauerstoffpartialdruck von Luft ergibt sich somit ein Wert von ca. $1.5 \cdot 10^{-4}$ S/cm.

Kawada und Mitarbeiter untersuchten die Elektronenleitfähigkeit von $[(\text{ZrO}_2)_{0.8}(\text{CeO}_2)_{0.2}]_{0.9}(\text{CaO})_{0.1}$. Bei 900 °C liegt die Leitfähigkeit bei 10^{-10} bar Sauerstoffpartialdruck bei ca. $6 \cdot 10^{-4}$ S/cm, bei 10^{-20} bar bei ca. $3 \cdot 10^{-3}$ S/cm.

Lee et al. bestimmten die Elektronenleitfähigkeit von CeO_2 - ZrO_2 - Y_2O_3 -Systemen aus der Gesamtleitfähigkeit [Lee 00, Lee 04]. Die elektronische Leitfähigkeit von $[(\text{ZrO}_2)_{1-x}(\text{CeO}_2)_x]_{0.92}(\text{Y}_2\text{O}_3)_{0.08}$ beträgt für $x = 0.1$ ca. $4 \cdot 10^{-3}$ S/cm und für $x = 0.3$

ca. 0.05 S/cm bei 1000 °C und 10^{-10} bar [Lee 00]. Mit steigender Y-Konzentration nimmt die elektronische Leitfähigkeit ab, was durch eine erschwerte Reduzierbarkeit des Cers erklärt wird [Lee 04].

Der Einfluss des Zirkoniumgehaltes auf die elektronische Leitfähigkeit über den gesamten Bereich an Ce : Zr-Verhältnissen wurde unseres Wissens bisher nur von Xiong et al. am Beispiel der Y-dotierten Verbindung untersucht. Die Bestimmung der elektronischen Leitfähigkeit erfolgte mit Hilfe der Hebb-Wagner-Technik bei unterschiedlichen Sauerstoffpartialdrücken an verschiedenen Systemen der allgemeinen Zusammensetzung $[(\text{ZrO}_2)_{1-x}(\text{CeO}_2)_x]_{0.8}(\text{YO}_{1.5})_{0.2}$. Die Messungen fanden im Temperaturbereich von 800 °C bis 1000 °C statt [Xio 01]. Im reduzierenden Bereich konnte bei der doppeltlogarithmischen Auftragung der Leitfähigkeit gegen den Sauerstoffpartialdruck eine $-1/4$ -Steigung gefunden werden. Ein Maximum der elektronischen Leitfähigkeit trat bei gleichen Anteilen an Ce und Zr auf. Die Leitfähigkeit dieses Systems liegt bei 1000 °C und einem Sauerstoffpartialdruck von Luft bei ca. $1.5 \cdot 10^{-3}$ S/cm.

Bisher kaum untersucht ist die elektronische Leitfähigkeit im Temperaturbereich von 600 bis 800 °C. Zu den ausschließlich Gd-dotierten Verbindungen sind noch keine Leitfähigkeitseigenschaften bekannt.

In der vorliegenden Arbeit sollen die elektronischen Leitfähigkeiten der Gd- und Y-dotierten $\text{CeO}_2/\text{ZrO}_2$ -Systeme über einen weiten Bereich unterschiedlicher Ce/Zr-Verhältnisse in Abhängigkeit vom Sauerstoffpartialdruck untersucht werden. Die Bestimmung der elektronischen Leitfähigkeit erfolgte über die Hebb-Wagner Polarisationsmethode. Diese direkte Methode zur Bestimmung der Elektronenleitfähigkeit sollte sehr zuverlässige Ergebnisse liefern.

4.3.2 Messungen mit Mikrokontakten - Einige Details

Die Durchführung von Hebb-Wagner-Polarisationsmessungen unter Verwendung von Mikrokontakten ermöglicht eine schnelle und apparativ vergleichsweise wenig aufwändige Bestimmung der elektronischen Leitfähigkeit von Festelektrolyten. Die Vor- und Nachteile bei der Verwendung von Mikrokontakten wurden bereits ausführlich diskutiert (Kapitel 2.5.3). Einige Details bei der Durchführung der Messung sollen genauer betrachtet werden.

• *Spannungsbereich*

Durch das Anlegen einer Spannung wird, wie bereits in Kapitel 2.5.3 beschrieben, ein bestimmter Sauerstoffpartialdruck am Mikrokontakt eingestellt. Im Bereich positiver Spannungen (oxidierender Bereich) liegt der Pluspol am Mikrokontakt an, d. h. mit zunehmender Spannung wird der Sauerstoffpartialdruck größer. Beim Anlegen negativer Spannungen (reduzierender Bereich) nimmt der Sauerstoffpartialdruck ab.

Wenn zu hohe Sauerstoffpartialdrücke entstehen, kann Sauerstoff ausgebaut werden, was man in Form kleiner Gasblasen in der sich abhebenden Glaspaste beobachten kann [Nig 00]. Abgesehen von diesem unerwünschten Effekt entspricht der berechnete Sauerstoffpartialdruck bei zu hohen Drücken nicht mehr dem tatsächlich am Mikrokontakt vorhandenen Druck. Dies macht sich zum einen durch das Auftreten einer Hysterese in den Strom-Spannungsmessungen bemerkbar (Abbildung 4.17), zum anderen als Abweichung von der idealen $\frac{1}{4}$ -Steigung im p-leitenden Bereich, wie in Abbildung 4.18 zu erkennen ist. Daher wurden bei den Messungen Spannungen vermieden, bei denen Drücke entstehen, die größer als der Atmosphärendruck sind.

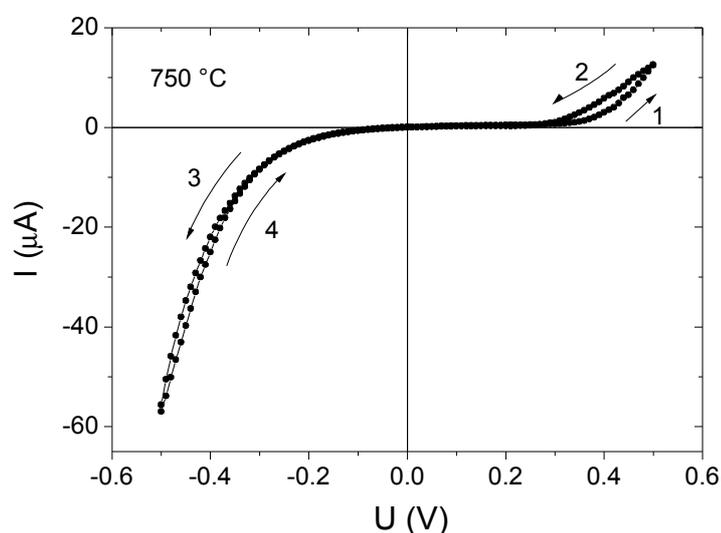


Abbildung 4.17: Strom-Spannungsmessung an CZY 552 in Abhängigkeit vom Sauerstoffpartialdruck bei 750 °C. Der Startpunkt der Messung lag bei 0 mV. Zuerst wurden positive, dann negative Spannungen angelegt. Die Haltezeit zwischen zwei Messpunkten (10 mV Schritte) betrug 300 s.

Neben den Abweichungen im oxidierenden Bereich zeigt Abbildung 4.17 auch im reduzierenden Bereich eine leichte Hysterese. Dies kann auf eine überlagerte Drift unter stark reduzierenden Bedingungen hindeuten. Ein solcher Effekt kann durch eine langsame Stöchiometrieänderung in einem weiteren Bereich der Probe oder auf langsame Diffusion der Y^{3+} -Ionen erklärt werden. Beide möglichen Vorgänge sind deutlich langsamer als die Konzentrationsrelaxation in der Nähe des Mikrokontaktes und werden daher für lange Messzeiten und hohe Gradienten bemerkbar.

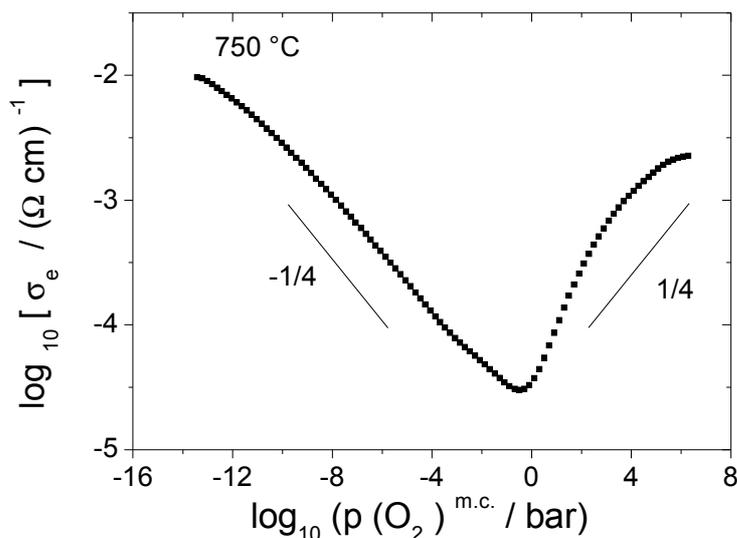


Abbildung 4.18: Leitfähigkeit von CZY 552 in Abhängigkeit vom Sauerstoffpartialdruck bei $750 \text{ }^\circ\text{C}$, berechnet aus der Strom-Spannungskurve in Abbildung 4.17.

• *Glaskapselung*

Wenn die angelegte Spannung negativ ist, ist ein Überschuss an Elektronen im Bereich des Mikrokontaktes vorhanden. An der Dreiphasengrenzfläche (Mikrokontakt/Gasphase/Probe) kann gasförmiger Sauerstoff in Form von Sauerstoffionen ins Gitter eingebaut werden. Umgekehrt wird beim Anlegen einer positiven Spannung Sauerstoff ausgebaut, wobei die Elektronen im Gitter zurückbleiben. Dies führt zu einem erheblichen zusätzlichen Anteil des gemessenen Stroms durch Sauerstoffionenleitung (Abbildung 4.19).

Dieser Strom kann bei entsprechender Geschwindigkeit des Sauerstoffaustauschs die Messwerte erheblich verfälschen. Um den Einfluß einer Sauerstoffaus-

tauschreaktion zu vermeiden, wurde um den Mikrokontakt eine Glaskapselung aufgebracht (siehe Kapitel 3.4).

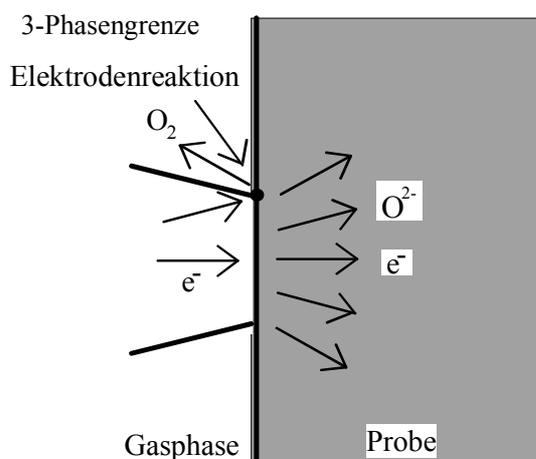


Abbildung 4.19: Mögliche Reaktion an der Dreiphasengrenzfläche.

Die Glaskapselung verhindert den Austausch mit der Gasphase. Die Nachteile der Glaskapselung liegen in der relativ langen Einbrenndauer und einer möglichen chemischen Veränderung im Bereich des Mikrokontakts. Eine Reaktion der Glaspaste mit der Probe ist nicht völlig auszuschließen. Durch das Verflüssigen der Glaspaste bei hohen Temperaturen ($T \geq 850 \text{ }^\circ\text{C}$) ist der Temperaturbereich, in dem die Messung stattfinden kann, eingeschränkt. Dennoch ist für eine zuverlässige Bestimmung der elektronischen Leitfähigkeit eine Kapselung notwendig, wenn eine Reaktion der Probe mit der Gasphase ausgeschlossen werden soll.

Exemplarisch wurde am CZY 912¹ eine Messung mit und ohne Glaskapselung durchgeführt. In den Abbildungen 4.20 und 4.21 sind die Strom-Spannungskurven bei den unterschiedlichen Messtemperaturen dargestellt.

Es fällt auf, dass bei niedrigen Temperaturen (Abbildung 4.20) die Strom-Spannungskurven noch recht gut übereinstimmen, während bei höheren Temperaturen (Abbildung 4.21) die Messungen in gekapselter Anordnung eine stärkere Hysterese und höhere Leitfähigkeiten zeigen. Höhere Ströme beruhen auf einem höheren Gradienten des Sauerstoffpartialdrucks. Offensichtlich ist die Proben im gekapselten Zustand stärker reduzierbar. Ein Abbau des Gradienten findet langsamer statt als im ungekapselten Fall, was sich an der Hysterese bemerkbar macht.

¹ Diese Probe wurde freundlicherweise von H. Yokokawa zur Verfügung gestellt.

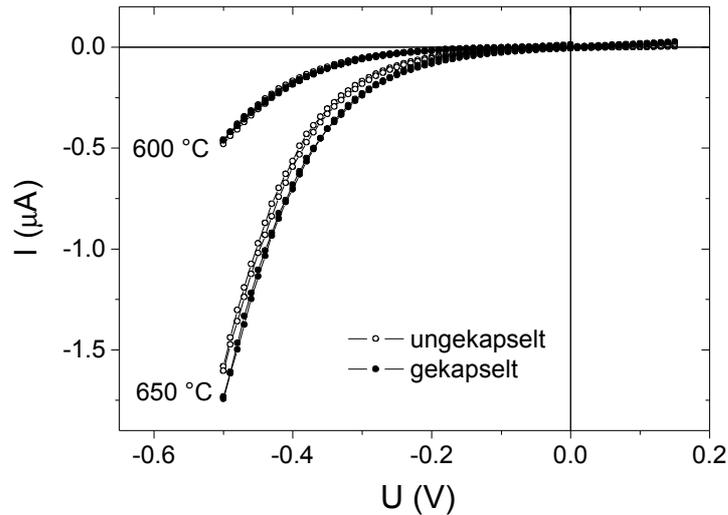


Abbildung 4.20: Strom-Spannungskurven von CZY 912 in ungekapselter und in gekapselter Anordnung bei 600 °C und 650 °C.

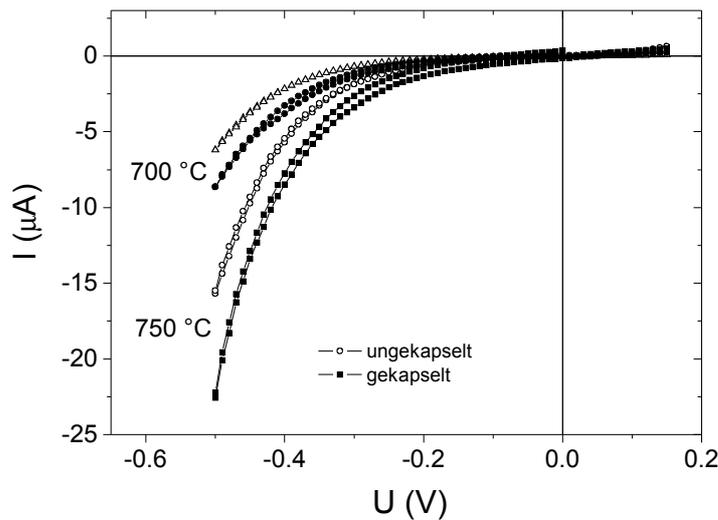


Abbildung 4.21: Strom-Spannungskurven von CZY 912 in ungekapselter und in gekapselter Anordnung bei 700 °C und 750 °C.

Die Ursache für dieses Phänomen kann wie auch beim bereits beschriebenen CZY 552 in einer überlagerten Reaktion, beispielsweise der Diffusion von Yttriumionen liegen. Die Einflüsse der Glaspaste bei den höheren Temperaturen wären hierbei noch genauer zu untersuchen.

Die Leitfähigkeit in Abhängigkeit vom Sauerstoffpartialdruck ist in Abbildung 4.22 aufgetragen. Die Unterschiede der n-Leitfähigkeit sind minimal, im p-leiten-

den Bereich ist bei 750 °C eine erhöhte Leitfähigkeit zu beobachten, bei niedrigeren Temperaturen sind die Unterschiede vernachlässigbar. Die insgesamt nur kleinen Unterschiede zwischen dem gekapselten und ungekapselten Fall lassen sich in diesem Fall mit dem verschwindend geringen Sauerstoffpartialdruck in der N₂-Atmosphäre erklären. Dass Abweichungen vor allem in Bereich positiver Spannungen auftreten ist zu erwarten, da der Sauerstoffausbau aus kinetischen Gründen leichter möglich ist und zudem das Vorhandensein von Sauerstoff in der Gasphase nicht erforderlich ist.

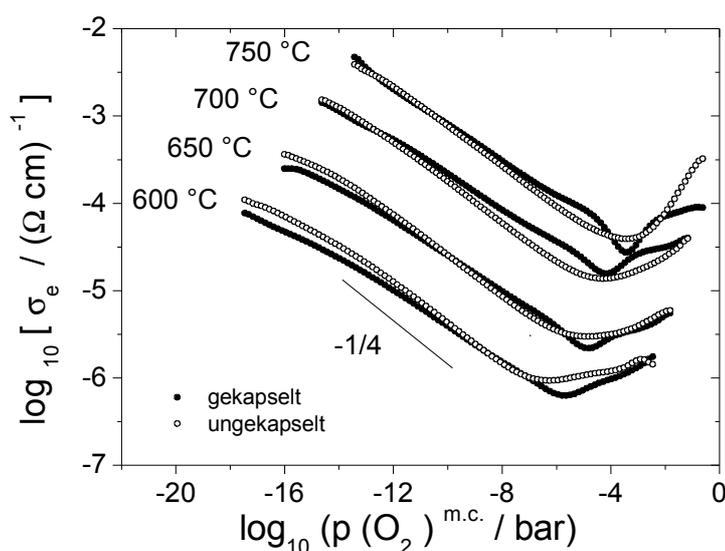


Abbildung 4.22: Leitfähigkeit von CZY 912 in Abhängigkeit vom Sauerstoffpartialdruck im Temperaturbereich von 600 bis 750 °C.

Die Beobachtung, dass der Sauerstoffeinbau aus der Gasphase nur langsam stattfindet, wurde allerdings auch in einem anderen Zusammenhang an CZG 912 und CZG 732 gemacht. Die Durchführung von ¹⁸O-Tracerdiffusionsmessungen an diesem Material wurde durch den, verglichen mit der bulk-Leitfähigkeit, sehr langsamen Sauerstoffeinbau erheblich erschwert [Arg 05]. Dies lässt sich möglicherweise mit der geringen Porosität (kleiner Oberfläche) der Proben zusammen mit der langsamen Einbaukinetik aufgrund der gehemmten O₂-Dissoziation erklären.

Bei sehr hohen Zr-Gehalten (CZG 192) tritt bei der Kapselung des Mikrokontaktes eine erhebliche Hysterese auf. Dies deutet darauf hin, dass der Gleichgewichtszustand in der Probe nicht eingestellt wurde. Dieses Problem ließ sich auch durch

lange Polarisationszeiten (600 s / Messpunkt) nicht beheben. Demgegenüber ist ohne Glaspaste eine hysteresefreie Messung möglich. Diese Messungen werden ausführlicher in Kapitel 4.3.4 beschrieben.

• Referenzelektrode

Die Referenzelektrode muss verschiedene Anforderungen erfüllen. Als reversible Elektrode ist sie sowohl für Elektronen als auch für Sauerstoffionen durchlässig. Die elektronische Leitfähigkeit der Referenzelektrode muss, verglichen mit der der Probe deutlich größer sein, damit der Widerstand der Referenzelektrode vernachlässigbar ist. Die wichtigste Funktion ist die Einstellung eines konstanten Sauerstoffpartialdrucks. Um dies zu gewährleisten, werden oxidische Systeme verwendet, in denen das Metall in zwei unterschiedlichen Oxidationsstufen vorliegt. Mögliche Referenzsysteme sind z.B. Cu/Cu₂O, Cu₂O/CuO, Ni/NiO, Fe/FeO. Hierbei ist darauf zu achten, dass sich der an der Referenz eingestellte Sauerstoffpartialdruck nur geringfügig von der umgebenden Gasatmosphäre unterscheidet, so dass das System über längere Zeit stabil bleibt. Bei großen Unterschieden zwischen dem Sauerstoffpartialdruck der Referenz und der Gasphase wird die Referenz durch die umgebende Gasphase oxidiert oder reduziert und kann nicht mehr den an der Zweiphasengrenze vorliegenden Sauerstoffpartialdruck einstellen.

In der verwendeten Stickstoffatmosphäre hat sich die Cu₂O/CuO-Referenz, wie erwartet, als sehr viel stabiler erwiesen als die Cu/Cu₂O oder Fe/FeO-Referenz.

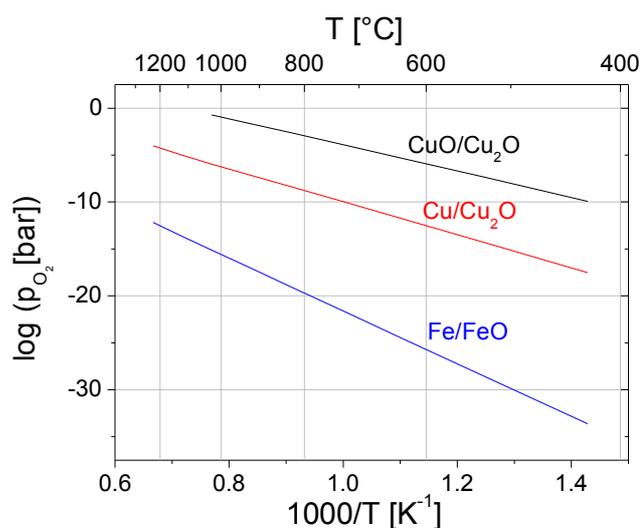


Abbildung 4.23: Gleichgewichtssauerstoffpartialdrücke unterschiedlicher Referenzsysteme.

• Messbedingungen

Aus den oben genannten Aspekten ergeben sich die Messbedingungen:

Die Messungen wurden in Stickstoffatmosphäre bei Temperaturen von 600 – 750 °C aufgenommen. Der Platinmikrokontakt war hierbei gasdicht eingekapselt. Bei den Messungen wurde ein Spannungsbereich von – 500 mV bis + 150 mV durchlaufen, der Abstand zwischen zwei Messpunkten betrug 10 mV. Die optimale Haltezeit zwischen zwei Punkten lag bei 60 s - 300 s, bei den meisten Messungen wurde eine Haltezeit von 120 s eingestellt. Beim Gd-dotierten Cerdioxid war bereits nach einer Haltezeit von 60 s der Gleichgewichtszustand eingestellt, beim Zr-reichen System CZG 192 wurde die Wartezeit bis auf 600 s erhöht, was die Hysterese jedoch nur unerheblich verringerte.

Die im folgenden beschriebenen Untersuchungen der elektronischen Leitfähigkeit wurden, wenn nicht besonders gekennzeichnet, an Proben durchgeführt, die nach dem Mixed-Oxide-Verfahren hergestellt wurden (siehe Abschnitt 3.1.1).

4.3.3 Stationäre Strom-Spannungsmessungen an $\text{Ce}_{0.8}\text{Gd}_{0.2}\text{O}_{1.9}$

$\text{Ce}_{0.8}\text{Gd}_{0.2}\text{O}_{1.9}$ wurde nach verschiedenen Präparationsmethoden hergestellt, da das nach dem Mixed-Oxide-Verfahren hergestellte Pulver durch den Abrieb der Mahlbecher Zirkonium enthalten kann.

Die Strom-Spannungskurven der nach der Sprüh-Gefriertrocknungsmethode hergestellten Proben zeigen den typischen S-förmigen Verlauf, wenn auch durch die Wahl des Messbereichs der n-leitende Bereich stärker betont wird.

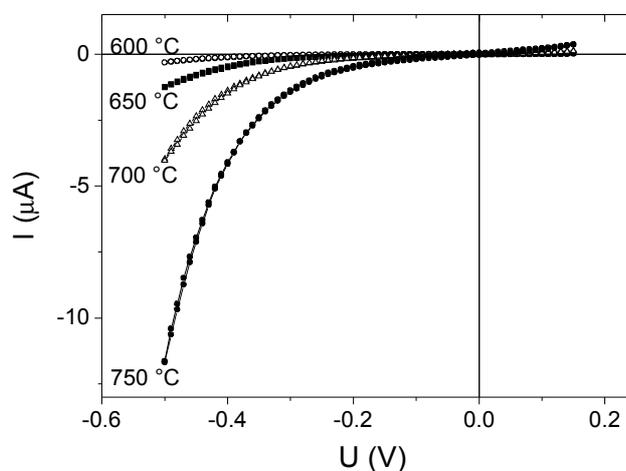


Abbildung 4.24: Stationäre Strom-Spannungsmessung an CG 82 im Temperaturbereich von 600 – 750 °C.

Durch die Strom-Spannungskurven wurden standardmäßig mit Hilfe des Programms „werte-aus“ Fitfunktionen gelegt, die die Grundlage für die Auswertung der Strom-Spannungskurven bildeten [Roc 99].

Das Strom-Spannungsverhalten spiegelt sich auch in der doppeltlogarithmischen Auftragung der Leitfähigkeit gegen den Sauerstoffpartialdruck wider. Im n-leitenden Bereich ist eine nur geringfügig flachere Steigung als die erwartete $-1/4$ -Steigung zu erkennen. Deutlich erkennbar ist der Übergang in den p-leitenden Bereich. Das Minimum der Leitfähigkeit liegt bei 600 - 750 °C bei Sauerstoffpartialdrücken von 10^{-4} bis 10^{-6} bar. Die Lage der Leitfähigkeitsminima stimmt hervorragend mit den Ergebnissen von Lübke und Xiong überein [Lüb 98, Xio 04].

Die von Lübke bestimmte Leitfähigkeit am Minimum liegt bei 700 °C bei $4 \cdot 10^{-6}$ S/cm [Lüb 98], Xiong ermittelte unter den gleichen Bedingungen eine Leitfähigkeit, die geringfügig höher als 10^{-5} S/cm ist [Xio 04]. In dieser Arbeit wurde bei 700 °C am Minimum eine Leitfähigkeit von $1.23 \cdot 10^{-5}$ S/cm bestimmt. Somit ist auch bei den Leitfähigkeiten eine gute Übereinstimmung gegeben.

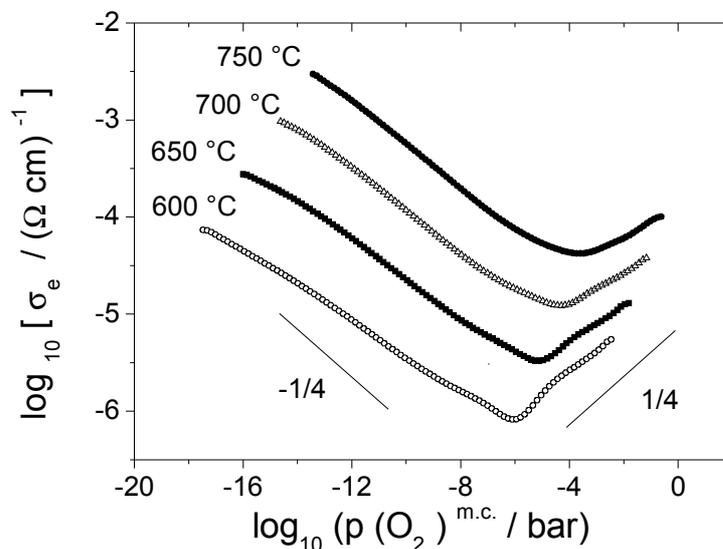


Abbildung 4.25: Elektronische Leitfähigkeiten von CG 82 in Abhängigkeit vom Sauerstoffpartialdruck.

Aus der Temperaturabhängigkeit der elektronischen Leitfähigkeit lässt sich die Aktivierungsenergie bestimmen. Hierzu wird der Logarithmus der Leitfähigkeit bei konstantem Sauerstoffpartialdruck gegen $1/T$ aufgetragen. Aus der Steigung

der Arrheniusauftragung lässt sich mit Hilfe der folgenden Formel die Aktivierungsenergie berechnen:

$$E_A = -\ln 10 \cdot \left(8.314 \frac{J}{mol \cdot K}\right) \cdot m \quad (4.4)$$

Die Auftragung der Leitfähigkeiten bei ausgewählten Sauerstoffpartialdrücken gegen $1/T$ ist in den Abbildungen 4.26 und 4.27 gegeben, die daraus ermittelten Aktivierungsenergien im Vergleich mit Literaturdaten befinden sich in den Tabellen 4.10 und 4.11. Die Aktivierungsenergien stimmen gut mit den von Lübke und Xiong bestimmten Werten überein.

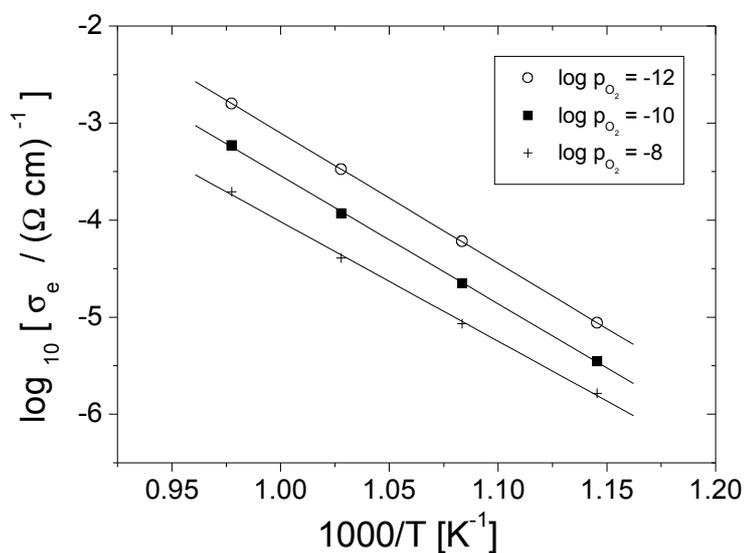


Abbildung 4.26: Temperaturabhängigkeit der elektronischen Leitfähigkeit bei unterschiedlichen Sauerstoffpartialdrücken im n-leitenden Bereich.

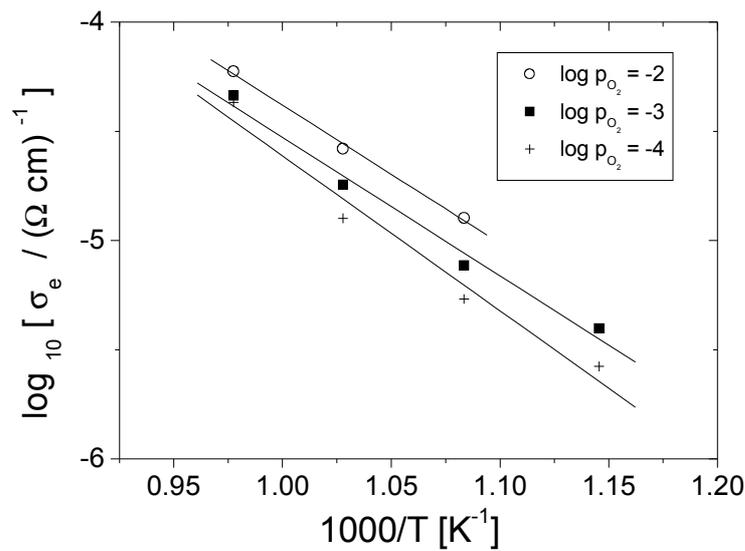


Abbildung 4.27: Temperaturabhängigkeit der elektronischen Leitfähigkeit bei unterschiedlichen Sauerstoffpartialdrücken im p-leitenden Bereich.

$\log p (\text{O}_2)$	E_A [eV]
-8	2.44 ± 0.06
-10	2.62 ± 0.03
-12	2.67 ± 0.01
[Lüb 98]	2.59
[Xio 04]	2.33

Tabelle 4.10: Ermittelte Aktivierungsenergien für die Elektronenleitfähigkeit bei unterschiedlichen Sauerstoffpartialdrücken im n-leitenden Bereich.

$\log p (\text{O}_2)$	E_A [eV]
-2	1.26 ± 0.08
-3	1.26 ± 0.11
-4	1.41 ± 0.17
[Lüb 98]	1.16
[Xio 04]	1.23

Tabelle 4.11: Ermittelte Aktivierungsenergien für die Defektelektronenleitfähigkeit bei unterschiedlichen Sauerstoffpartialdrücken im p-leitenden Bereich.

Zum Vergleich wurden auch Messungen an einer nach dem Mixed-Oxide-Verfahren hergestellten Probe durchgeführt. Im n-leitenden Bereich stimmen die gemessenen Kurven sehr gut überein. Bei niedrigeren Temperaturen ist die n-Leitfähigkeit des nach dem Sprüh-Verfahren hergestellten Materials etwas größer. Im p-leitenden Bereich zeigt die nach dem Mixed-Oxide hergestellte Probe bei niedrigen Temperaturen die höhere Leitfähigkeit.

Bei merklichen Verunreinigungen durch einen Abrieb von ZrO_2 wäre eine deutliche Erhöhung der Leitfähigkeit bei Sauerstoffpartialdrücken $\geq 10^{-10}$ bar zu erwarten, wie sie bei schon bei 1-3 %igen Zr-Dotierungen auftritt [Lüb 99b].

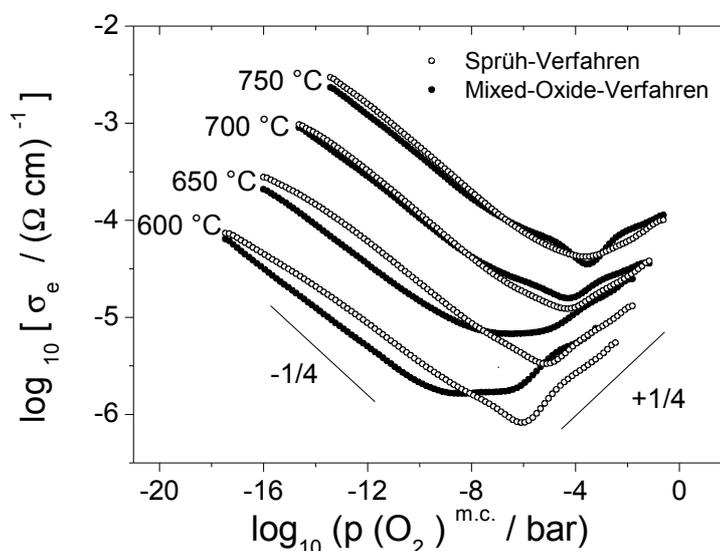


Abbildung 4.28: Vergleich der Leitfähigkeiten von CG 82, hergestellt nach dem Sprüh- und dem Mixed-Oxide-Verfahren.

4.3.4 Stationäre Strom-Spannungsmessungen an Gd-dotiertem $\text{CeO}_2 / \text{ZrO}_2$

Der Einfluss unterschiedlicher Zr-Gehalte auf die elektronische Leitfähigkeit von dotierten $\text{CeO}_2/\text{ZrO}_2$ -Systemen wurde untersucht. Sämtliche Strom-Spannungskurven, Leitfähigkeitskurven und Arrhenius-Auftragungen befinden sich im Anhang. An dieser Stelle sollen lediglich exemplarisch die Besonderheiten der Zr-dotierten Proben und der Verlauf der Leitfähigkeiten mit zunehmendem Zr-Gehalt dargestellt werden.

• CZG 732

Als typisches Beispiel für die Gd-dotierten $\text{CeO}_2/\text{ZrO}_2$ -Systeme wurde die Probe mit der Zusammensetzung $(\text{Ce}_{0.7}\text{Zr}_{0.3})_{0.8}\text{Gd}_{0.2}\text{O}_{1.9}$ (CZG 732) ausgewählt. Die Strom-Spannungskurven sind in Abbildung 4.30 dargestellt.

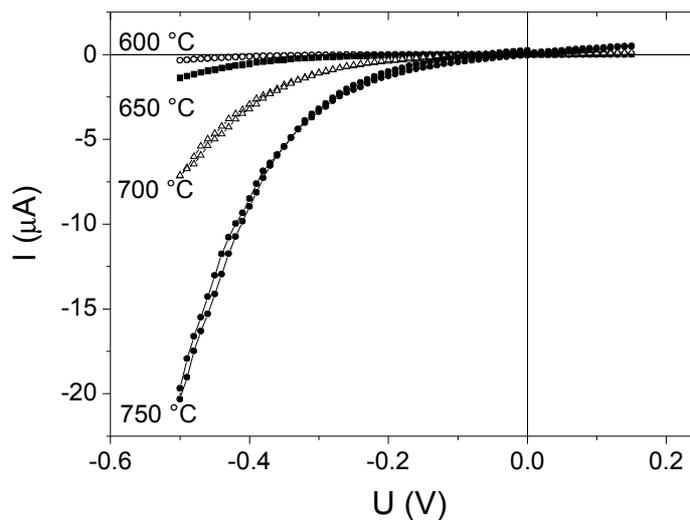


Abbildung 4.29: Stationäre Strom-Spannungsmessung an CZG 732 im Temperaturbereich von 600 – 750 °C. Die Messung wurde in gekapselter Anordnung durchgeführt, die Haltezeit zwischen zwei Punkten betrug 120 s.

Im Bereich negativer Spannungen (n-leitender Bereich) zeigt sich der nahezu ideale Verlauf. Die Strom-Spannungskurven zeigen nur geringe Hysterese. Im Bereich positiver Spannungen ist ein Abflachen der Kurve, jedoch kein Übergang in den p-leitenden Bereich zu beobachten. Dies ist noch deutlicher in der doppelt-logarithmischen Auftragung der Leitfähigkeit gegen den Sauerstoffpartialdruck zu beobachten (Abbildung 4.30). Bei geringen Sauerstoffpartialdrücken zeigt sich

nahezu die ideal erwartete $-1/4$ -Steigung, im Bereich hoher Sauerstoffpartialdrücke treten jedoch Unregelmäßigkeiten im Verlauf auf. Eine $1/4$ -Steigung kann nicht beobachtet werden.

Die rot eingezeichneten Punkte geben die jeweiligen Nullpunkte der Spannung an. Es ist deutlich ist zu erkennen, dass die Unregelmäßigkeiten erst beim Anlegen positiver Spannungen auftreten. Dies kann mit einem Ausbau von Sauerstoff zusammenhängen, der bei den gemischten Ce/Zr-Oxiden bevorzugt stattfindet. Durch die beim Ausbau von Sauerstoff im Kristall zurückbleibenden Elektronen wird der Elektronenmangel, der die p-Leitfähigkeit verursacht, ausgeglichen. Die elektronische Leitfähigkeit ändert sich kaum.

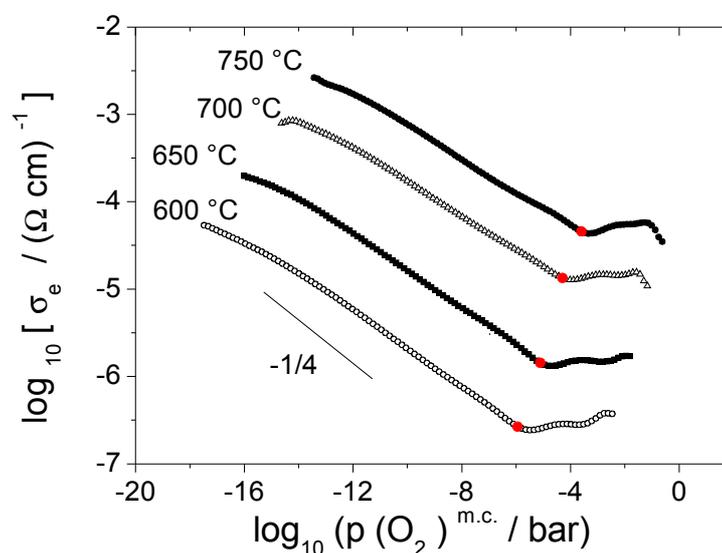


Abbildung 4.30: Elektronische Leitfähigkeiten von CZG 732 in Abhängigkeit vom Sauerstoffpartialdruck.

Um zu überprüfen, ob es sich bei diesen Abweichungen um einen realen Effekt oder ein durch die Fitfunktion verursachtes Artefakt handelt, wurden die Rohdaten ausgewertet und zusammen mit den aus der Fitfunktion erhaltenen Daten aufgetragen (Abbildung 4.31).

Die aus der Fitfunktion erhaltenen Daten stimmen gut mit den aus den Rohdaten erhaltenen Verläufen überein. Bezüglich der Abweichungen vom Idealverhalten im Übergangsbereich kann man sagen, dass die Streuung der Werte in diesem Bereich größer ist und kein deutlicher Übergang zum p-leitenden Bereich beobachtet werden kann.

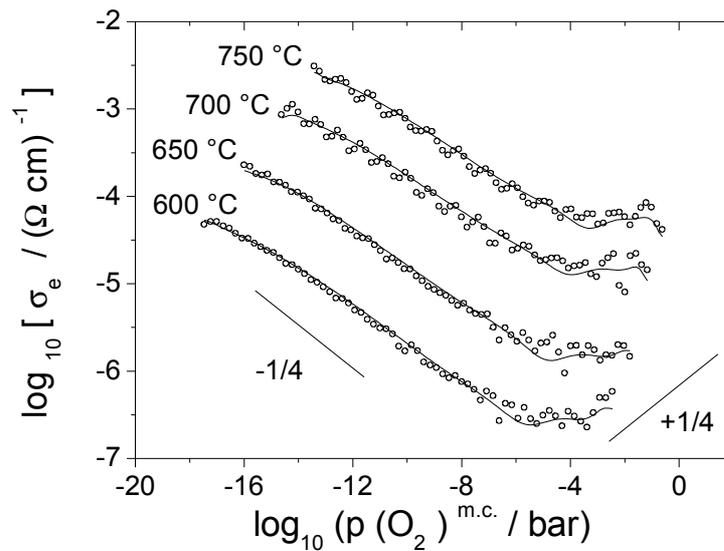


Abbildung 4.31: Vergleich der ausgewerteten Rohdaten mit den aus der Fitfunktion erhaltenen Werten.

Die Arrhenius-Auftragung der Leitfähigkeiten im n-leitenden Bereich spiegelt die Abhängigkeit der Leitfähigkeit vom Sauerstoffpartialdruck wider. Die Aktivierungsenergien, die bei unterschiedlichen Sauerstoffpartialdrücken bestimmt wurden, unterscheiden sich nur geringfügig (siehe Tabelle 4.12). Verglichen mit CG 82 liegen die Aktivierungsenergien um etwa 0.5 eV höher.

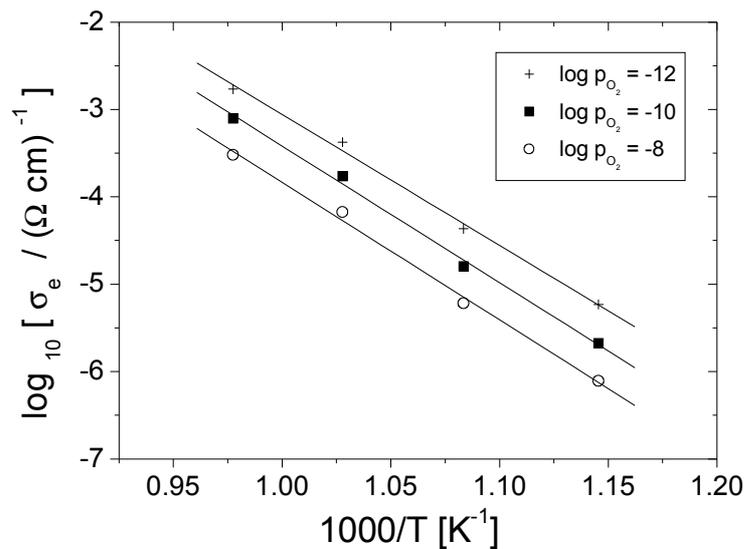


Abbildung 4.32: Temperaturabhängigkeit der elektronischen Leitfähigkeit bei unterschiedlichen Sauerstoffpartialdrücken im n-leitenden Bereich.

$\log p (\text{O}_2)$	E_A [eV]
-8	3.12 ± 0.14
-10	3.10 ± 0.14
-12	2.97 ± 0.14

Tabelle 4.12: Ermittelte Aktivierungsenergien für die Elektronenleitfähigkeit bei unterschiedlichen Sauerstoffpartialdrücken.

Bei höheren Sauerstoffpartialdrücken (p-leitender Bereich) sind die Leitfähigkeiten bei den ausgewählten Sauerstoffpartialdrücken nahezu konstant. (Abbildung 4.33). Insgesamt liegen die Aktivierungsenergien etwas niedriger als im n-leitenden Bereich. Wegen des unregelmäßigen Verlaufs der Strom-Spannungskurven in diesem Bereich ist der Wert für die Aktivierungsenergien stärker fehlerbehaftet.

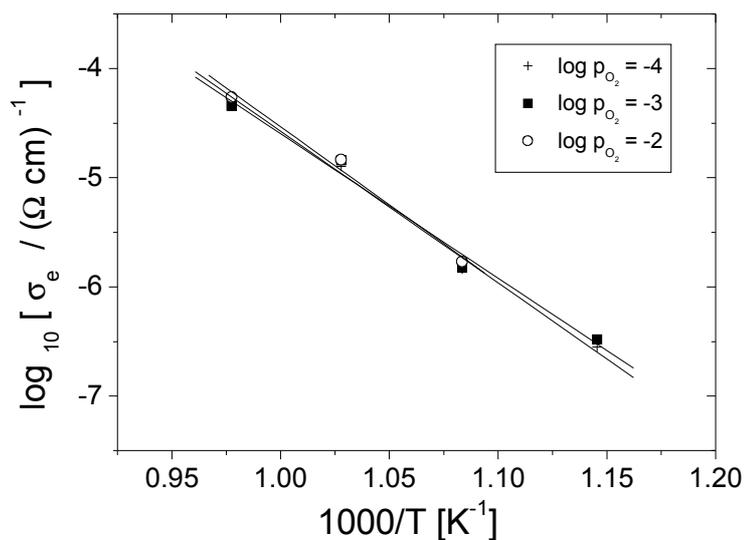


Abbildung 4.33: Temperaturabhängigkeit der elektronischen Leitfähigkeit bei unterschiedlichen Sauerstoffpartialdrücken im p-leitenden Bereich.

$\log p (\text{O}_2)$	E_A [eV]
-2	2.83 ± 0.31
-3	2.62 ± 0.21
-4	2.75 ± 0.15

Tabelle 4.13: Ermittelte Aktivierungsenergien für die Defektelektronenleitfähigkeit bei unterschiedlichen Sauerstoffpartialdrücken.

• **CZG 192**

Mit zunehmendem Zr-Gehalt werden die Hysteresen in den Strom-Spannungskurven tendenziell größer. Dennoch waren bei allen Verbindungen, mit Ausnahme des CZG 192, Messungen mit akzeptabler Hysterese möglich (siehe Anhang). Auf die Messungen an der Verbindung CZG 192 soll an dieser Stelle noch einmal genauer eingegangen werden.

Die Strom-Spannungskurven (Abbildung 4.34) zeigen im n-leitenden Bereich so deutliche Hysteresen, dass die Zulässigkeit der Auswertung nach dem üblichen Verfahren überprüft werden muß.

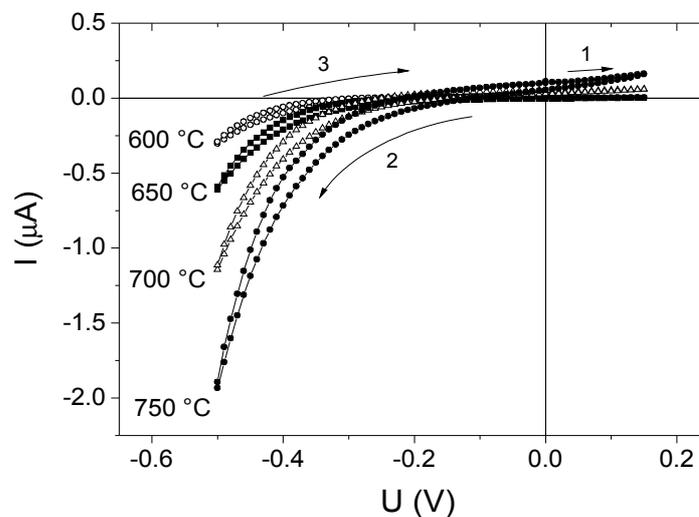


Abbildung 4.34: Stationäre Strom-Spannungsmessungen an CZG 192, gemessen in gekapselter Anordnung im Temperaturbereich von 600 – 750 °C. Die Haltezeit zwischen zwei Punkten (10 mV Schritte) betrug 120 s.

Die nach dem Standard-Verfahren ausgewerteten Strom-Spannungskurven ergeben die in Abbildung 4.35 dargestellten Leitfähigkeiten.

Auffällig ist, dass trotz der Hysterese im n-leitenden Bereich eine hervorragende Übereinstimmung mit der erwarteten $-1/4$ -Steigung zu beobachten ist. Dies gibt einen ersten Hinweis darauf, dass in diesem Bereich eine Auswertbarkeit gegeben ist.

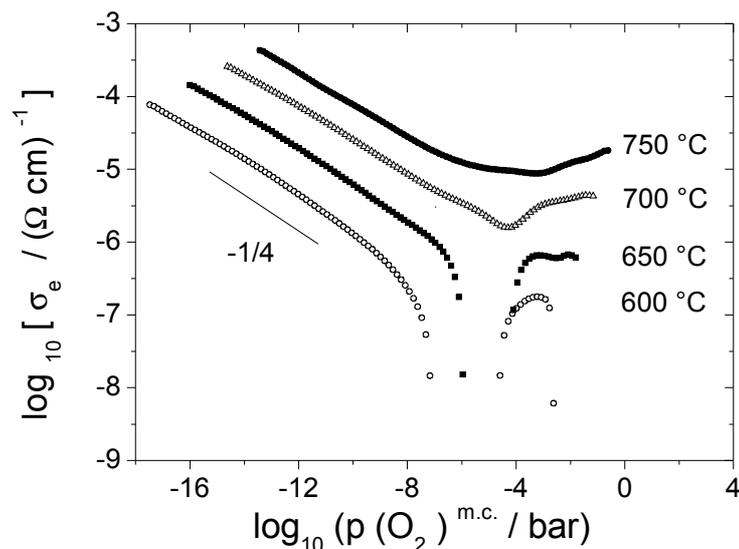


Abbildung 4.35: Elektronische Leitfähigkeiten von CZG 192 in Abhängigkeit vom Sauerstoffpartialdruck, ermittelt aus den Strom-Spannungskurven in Abbildung 4.34.

Bei 600 °C und 650 °C ist im Bereich von 10^{-4} bis 10^{-8} bar die Leitfähigkeit nicht durchgängig zu bestimmen. Im Bereich des Nullpunkts (Beginn und Ende der Messung) tritt ein Sprung auf. Die Zone um den Mikrokontakt hat dabei eine Sauerstoffaktivität, die sich nicht vollständig durch die angelegte Spannung ändern lässt. Dies deutet auf sehr langsame Transportvorgänge hin.

Zum Vergleich wurde eine weitere Auswertung durchgeführt, bei der nur ein Teil der Strom-Spannungskurve (Schritt 2 in Abbildung 4.34) berücksichtigt wurde. Die Ergebnisse dieser Auswertung sind in Abbildung 4.36 dargestellt. Im n-leitenden Bereich zeigen die Leitfähigkeiten aus den beiden Auswertungen trotz der starken Hysterese eine gute Übereinstimmung. Bei hohen Temperaturen ist auch im p-leitenden Bereich eine zufriedenstellende Ähnlichkeit gegeben. Bei den niedrigeren Temperaturen müssen die Leitfähigkeiten im p-leitenden Bereich, sowie im Übergangsbereich als unzuverlässig angesehen werden.

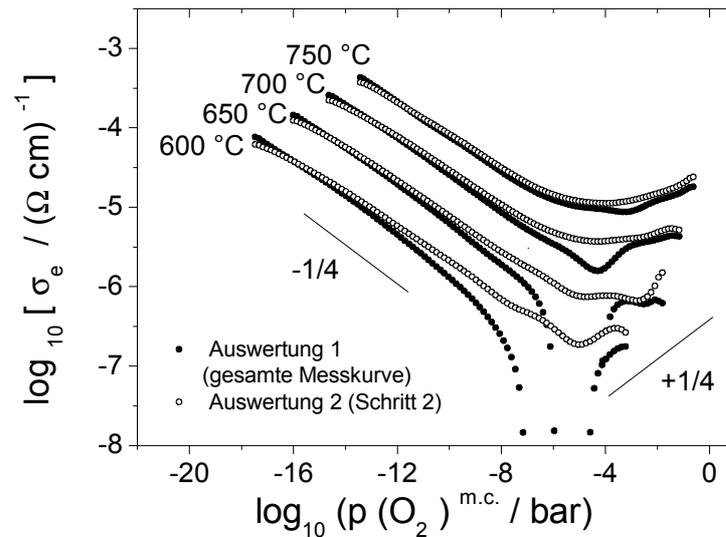


Abbildung 4.36: Elektronische Leitfähigkeiten von CZG 192 in Abhängigkeit vom Sauerstoffpartialdruck, ermittelt aus den Strom-Spannungskurven in Abbildung 4.34. Die schwarzen Kurven geben die aus der Fitfunktion der gesamten Strom-Spannungskurven ermittelten Leitfähigkeiten wieder. Für die weiß dargestellten Kurven wurde lediglich Schritt 2 in Abbildung 4.34 ausgewertet.

Die aus ungekapselten Messungen bestimmten Leitfähigkeiten unterscheiden sich von denen aus gekapselten Messungen ermittelten oft nur geringfügig, wie bereits in Kapitel 4.3.2 gezeigt. Wegen der üblicherweise geringeren Hysterese wurden in diesem Fall zusätzlich ungekapselte Messungen durchgeführt. Die Strom-Spannungs- und Leitfähigkeitskurven sind in den Abbildungen 4.37 und 4.38 dargestellt. Bei den Leitfähigkeitskurven ist im n-leitenden Bereich, besonders bei höheren Temperaturen, nahezu ideales Verhalten zu beobachten. Im Bereich höherer Sauerstoffpartialdrücke treten erneut starke Abweichungen und Unregelmäßigkeiten auf.

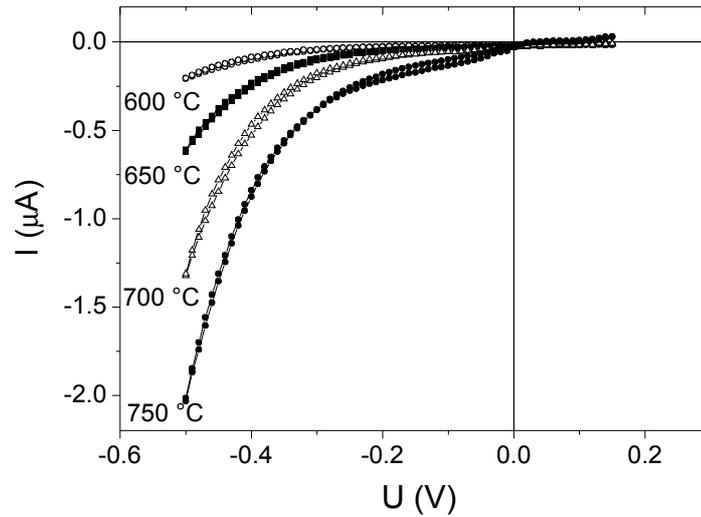


Abbildung 4.37: Stationäre Strom-Spannungsmessung an CZG 192, gemessen in ungekapselter Anordnung im Temperaturbereich von 600 – 750 °C. Die Haltezeit zwischen zwei Punkten (10 mV Schritte) betrug 120 s.

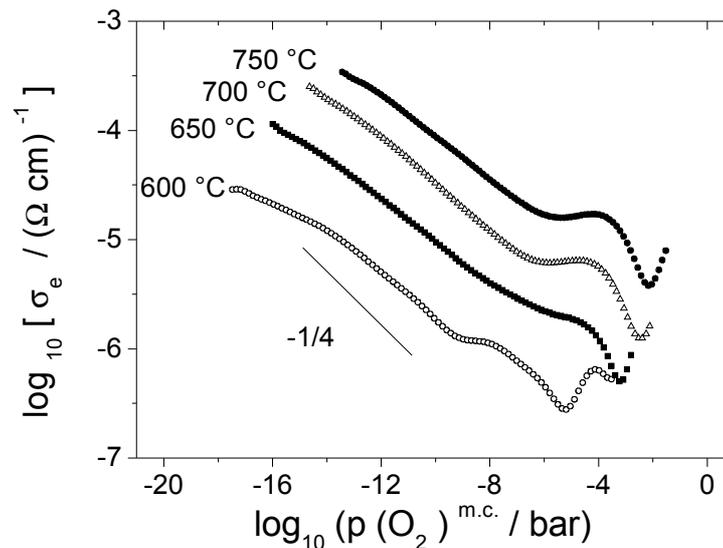


Abbildung 4.38: Elektronische Leitfähigkeiten von CZG 192 in Abhängigkeit vom Sauerstoffpartialdruck, ermittelt aus den Strom-Spannungskurven in Abbildung 4.37.

Vergleicht man die Ergebnisse der gekapselten und der ungekapselten Messungen (Abbildung 4.39), so sieht man im n-leitenden Bereich eine sehr gute Übereinstimmung, bei höheren Sauerstoffpartialdrücken jedoch starke Abweichungen. Eine genauere Bestimmung der p-Leitfähigkeit ist auf diese Weise offensichtlich

nicht möglich. Die aus Auswertung 2 bestimmten Leitfähigkeiten können am vermutlich am ehesten als Anhaltspunkt dienen.

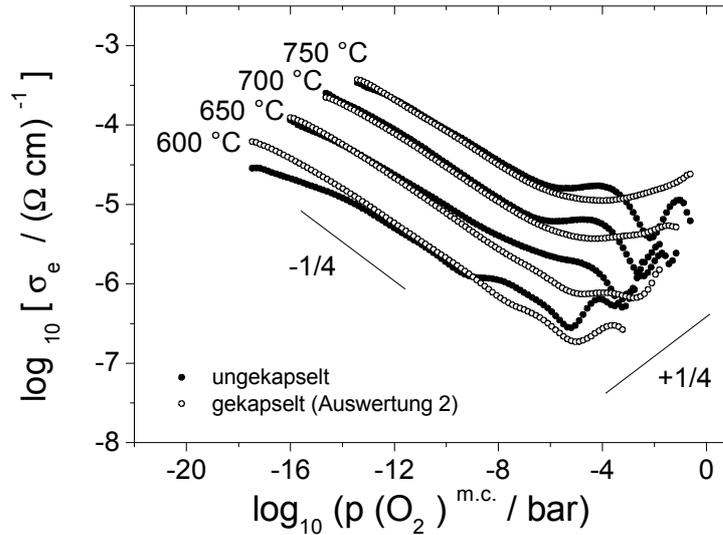


Abbildung 4.39: Vergleich der Leitfähigkeiten von CZG 192, die aus der gekapselten Messung (weiß) und der ungekapselten Messung (schwarz) bestimmt wurden.

- **Vergleich von Proben mit unterschiedlichen Zr-Gehalten**

Eine wesentliche Fragestellung dieser Arbeit ist der Einfluss des Zr-Gehaltes auf die elektronische Leitfähigkeit der CZG-Systeme. Die Ergebnisse im Übergangsbereich zur p-Leitung sind aufgrund der Abweichungen vom Idealverhalten schwerer zu vergleichen und zu interpretieren. Daher wurde beim Vergleich ausschließlich der n-leitende Bereich betrachtet. In Abbildung 4.40 sind die Leitfähigkeiten von Verbindungen mit unterschiedlichen Zr-Gehalten bei 700 °C angegeben. Ausgehend vom geringsten Zr-Gehalt (CZG 912) steigt zunächst mit zunehmendem Zr-Anteil auch die Leitfähigkeit an. Bei CZG 552 ist ein Maximum erreicht, bei höheren Zr-Gehalten sinkt die Leitfähigkeit wieder deutlich ab. Die niedrigste Leitfähigkeit besitzt das System mit dem höchsten Zr-Gehalt (CZG 192). Die beobachtete Tendenz stimmt mit den von Xiong an den Systemen $[(\text{ZrO}_2)_{1-x}(\text{CeO}_2)_x]_{0.8}(\text{YO}_{1.5})_{0.2}$ bestimmten elektronischen Leitfähigkeiten überein [Xio 01]. Die Ursachen für diesen Verlauf der Leitfähigkeiten werden in Kapitel 4.5.1 diskutiert.

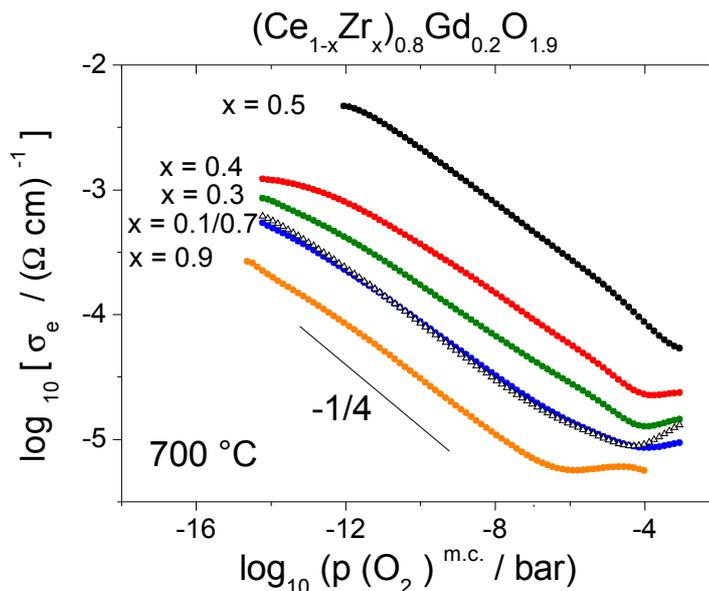


Abbildung 4.40: Leitfähigkeiten von $(\text{Ce}_{1-x}\text{Zr}_x)_{0.8}\text{Gd}_{0.2}\text{O}_{1.9}$ in Abhängigkeit vom Sauerstoffpartialdruck bei 700 °C, gemessen in gekapselter Anordnung.

In den Tabellen 4.14 und 4.15 sind die Aktivierungsenergien an den Gd-dotierten Proben zusammengestellt.

Die Aktivierungsenergien für die Defektelektronenleitung sind, abgesehen von wenigen Ausnahmen, kleiner als die der Elektronenleitung. An dieser Stelle ist darauf hinzuweisen, dass bei fast allen Zr-dotierten Proben die Aktivierungsenergien für die Defektelektronenleitung wegen des unregelmäßigen Verlaufes der Strom-Spannungskurven in diesem Bereich stärker fehlerbehaftet sind.

Probe	$\log p(\text{O}_2) = -8$	$\log p(\text{O}_2) = -10$	$\log p(\text{O}_2) = -12$
CG 82	2.44 ± 0.06 eV	2.62 ± 0.03 eV	2.67 ± 0.01 eV
CZG 912	2.51 ± 0.06 eV	2.68 ± 0.03 eV	2.68 ± 0.05 eV
CZG 822	2.90 ± 0.12 eV	2.97 ± 0.12 eV	2.92 ± 0.09 eV
CZG 732	3.12 ± 0.14 eV	3.10 ± 0.14 eV	2.97 ± 0.14 eV
CZG 642	2.85 ± 0.13 eV	2.78 ± 0.13 eV	2.65 ± 0.15 eV
CZG 552	2.30 ± 0.07 eV	2.30 ± 0.07 eV	2.24 ± 0.08 eV
CZG 372	2.44 ± 0.06 eV	2.62 ± 0.03 eV	2.67 ± 0.01 eV
CZG 192	1.96 ± 0.04 eV	1.88 ± 0.05 eV	1.86 ± 0.05 eV

Tabelle 4.14: Ermittelte Aktivierungsenergien für die Elektronenleitfähigkeit bei unterschiedlichen Sauerstoffpartialdrücken.

Probe	$\log p(\text{O}_2) = -2$	$\log p(\text{O}_2) = -3$	$\log p(\text{O}_2) = -4$
CG 82	$1.26 \pm 0.08 \text{ eV}$	$1.26 \pm 0.11 \text{ eV}$	$1.41 \pm 0.17 \text{ eV}$
CZG 912	$1.52 \pm 0.18 \text{ eV}$	$1.45 \pm 0.24 \text{ eV}$	$1.66 \pm 0.28 \text{ eV}$
CZG 822	$2.83 \pm 0.39 \text{ eV}$	$2.54 \pm 0.16 \text{ eV}$	$2.38 \pm 0.24 \text{ eV}$
CZG 732	$2.83 \pm 0.31 \text{ eV}$	$2.62 \pm 0.21 \text{ eV}$	$2.75 \pm 0.15 \text{ eV}$
CZG 642	$2.98 \pm 0.32 \text{ eV}$	$2.78 \pm 0.20 \text{ eV}$	$2.84 \pm 0.12 \text{ eV}$
CZG 552	$2.93 \pm 0.49 \text{ eV}$	$2.85 \pm 0.31 \text{ eV}$	$2.21 \pm 0.04 \text{ eV}$
CZG 372	$1.26 \pm 0.07 \text{ eV}$	$1.26 \pm 0.09 \text{ eV}$	$1.41 \pm 0.09 \text{ eV}$
CZG 192	$1.97 \pm 0.03 \text{ eV}$	$2.10 \pm 0.17 \text{ eV}$	$1.95 \pm 0.13 \text{ eV}$

Tabelle 4.15: Ermittelte Aktivierungsenergien für die Defektelektronenleitfähigkeit bei unterschiedlichen Sauerstoffpartialdrücken.

4.3.5 Stationäre Strom-Spannungsmessungen an $\text{Ce}_{0.8}\text{Y}_{0.2}\text{O}_{1.9}$

Das Y-dotierten Cerdioxid wurde, wie auch das Gd-dotierten Cerdioxid, sowohl nach dem Sprüh-Gefrierverfahren als auch nach dem Mixed-Oxide-Verfahren hergestellt. Die Strom-Spannungs- und Leitfähigkeitskurven der nach dem Sprüh-Gefrierverfahren hergestellten Probe sind in den Abbildungen 4.41 und 4.42 gezeigt. Um die Einflüsse der Hysterese im Bereich des Nullpunkts auszuschließen, wurde lediglich die Kurve von + 100 mV abwärts bis - 500 mV ausgewertet. Als Ursache für die Hysterese kommen, wie bereits in Kapitel 4.3.2 angesprochen wurde, überlagerte Transportvorgänge, beispielsweise die Diffusion des Dotierungskations in Frage.

Die zum Vergleich gemessene, nach dem Mixed-Oxide-Verfahren hergestellte Probe zeigt ebenfalls eine deutlich erkennbare Hysterese (siehe Anhang). Die Auswertung erfolgte auf gleiche Weise wie bei der nach dem Sprüh-Verfahren präparierten Probe.

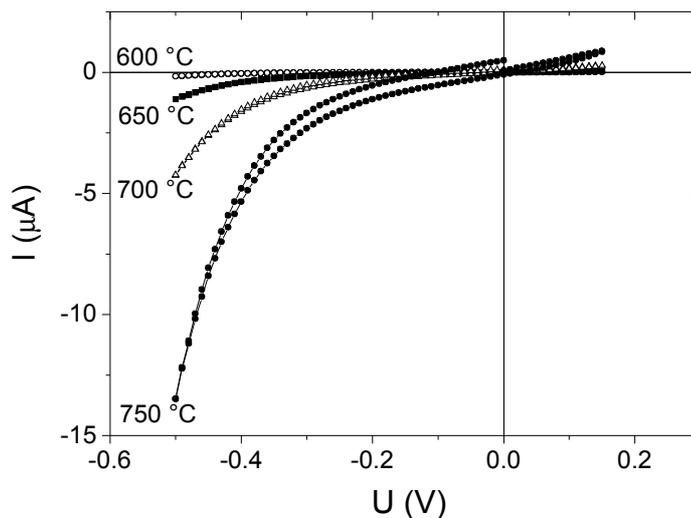


Abbildung 4.41: Stationäre Strom-Spannungsmessung an CY 82 im Temperaturbereich von 600 – 750 °C.

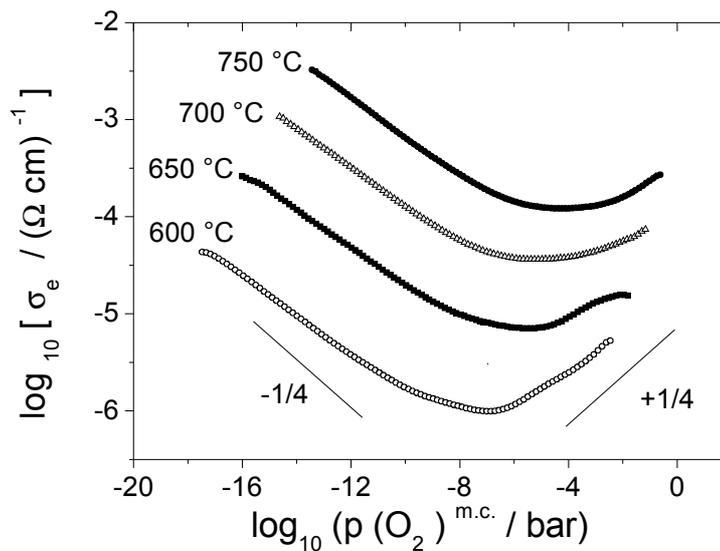


Abbildung 4.42: Elektronische Leitfähigkeiten von CY 82 in Abhängigkeit vom Sauerstoffpartialdruck.

Die an den unterschiedlich präparierten Proben bestimmten Leitfähigkeiten sind in Abbildung 4.43 dargestellt. Wie auch bei den Gd-dotierten Verbindungen zeigen die Proben eine sehr gute Übereinstimmung der elektronischen Leitfähigkeit.

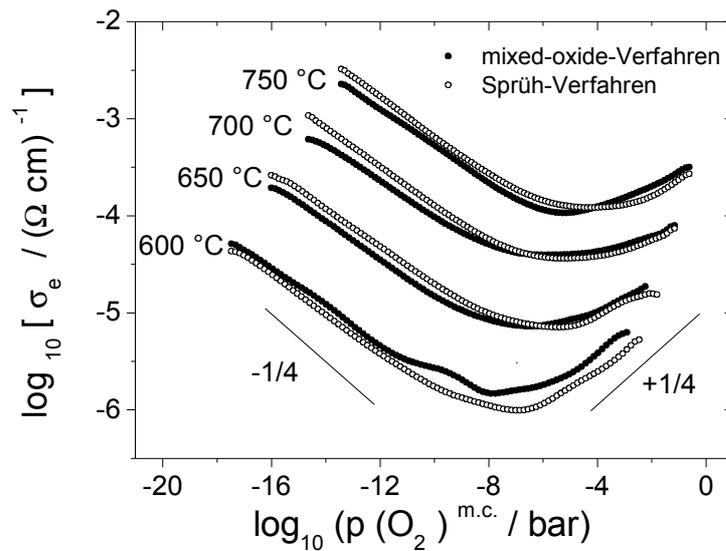


Abbildung 4.43: Vergleich der Leitfähigkeiten von CY 82, hergestellt nach dem Sprüh- und dem Mixed-Oxide-Verfahren.

4.3.6 Stationäre Strom-Spannungsmessungen an Y-dotiertem $\text{CeO}_2 / \text{ZrO}_2$

Auch bei den Y-dotierten Systemen wurden die Einflüsse verschiedener Ce/Zr-Verhältnisse auf die elektronischen Leitfähigkeiten untersucht. Verglichen mit den Gd-dotierten Systemen sind bei zunehmender Zr-Dotierung des Y-dotierten Cerdioxids ähnliche Effekte zu beobachten, wie beispielsweise die zunehmende Hysterese im n-leitenden und die Unregelmäßigkeiten im p-leitenden Bereich. Als Beispiel für diese Reihe von Messungen soll das CZY 912 genauer beschrieben werden. Die Strom-Spannungs- und Leitfähigkeitskurven, sowie die Arrheniusauftragungen der übrigen gemessenen Verbindungen befinden sich im Anhang.

CZY 912

Die Strom-Spannungskurven von CZY 912 sind in Abbildung 4.44 dargestellt. Eine Hysterese ist kaum zu erkennen. Die Strom-Spannungskurven zeigen ein Abflachen, aber keinen Übergang in den p-leitenden Bereich.

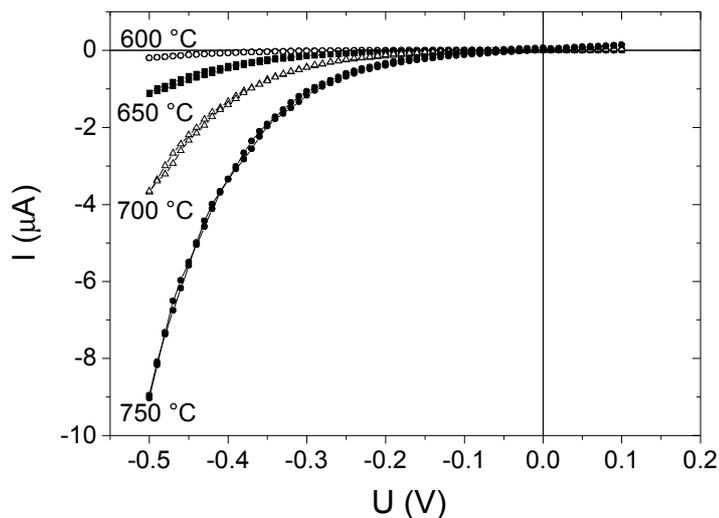


Abbildung 4.44: Stationäre Strom-Spannungsmessung an CZY 912 im Temperaturbereich von 600 – 750 °C.

Der nahezu ideale Verlauf im n-leitenden Bereich zeigt sich auch in der doppeltlogarithmischen Auftragung der Leitfähigkeit gegen den Sauerstoffpartialdruck (Abbildung 4.45). Im Bereich niedriger Sauerstoffpartialdrücke ist in guter Näherung eine $-1/4$ -Steigung zu beobachten. Der Übergang zum p-leitenden Bereich ist zwar angedeutet, allerdings treten auch hier die bereits an den Gd-dotierten Proben beobachteten Unregelmäßigkeiten auf.

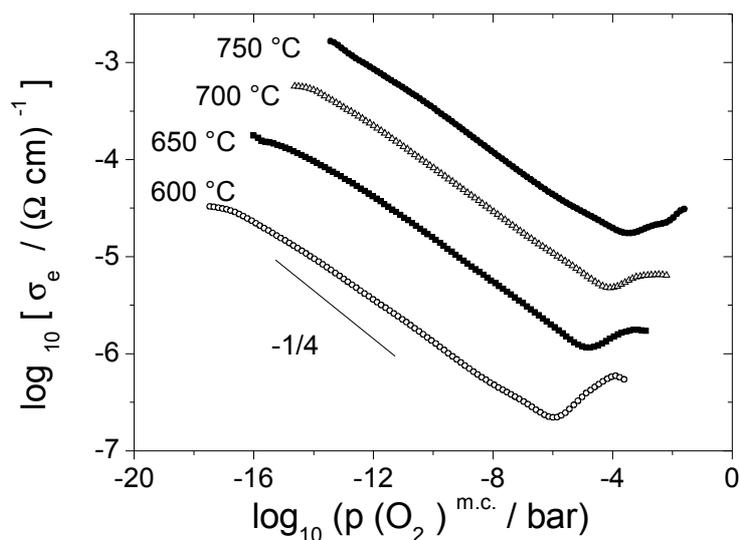


Abbildung 4.45: Elektronische Leitfähigkeiten von CZY 912 in Abhängigkeit vom Sauerstoffpartialdruck.

Auch für dieser Verbindung wurden die Rohdaten ausgewertet und zusammen mit den aus der Fitfunktion bestimmten Daten dargestellt (Abbildung 4.46).

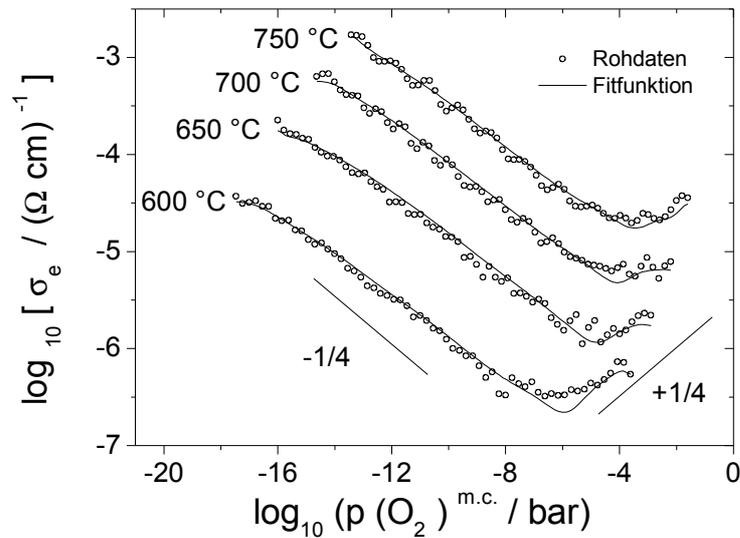


Abbildung 4.46: Elektronische Leitfähigkeiten von CZY 912 in Abhängigkeit vom Sauerstoffpartialdruck.

Die aus der Fitfunktion erhaltenen Daten stimmen gut mit den aus den Rohdaten bestimmten Leitfähigkeiten überein. Auch hier treten stärkere Streuungen der Messpunkte in diesem Bereich etwas größer ist. Eine eindeutige Entscheidung, ob ein Übergang in den p-leitenden Bereich stattfindet, ist anhand dieser Daten nicht möglich.

Die Aktivierungsenergien konnten im n- und im p-leitenden Bereich aus Arrhenius-Auftragungen bestimmt werden (Abbildungen 4.47 und 4.48), wobei auch hier die Defektelektronenleitung die geringeren Aktivierungsenergien zeigt (Tabellen 4.16 und 4.17).

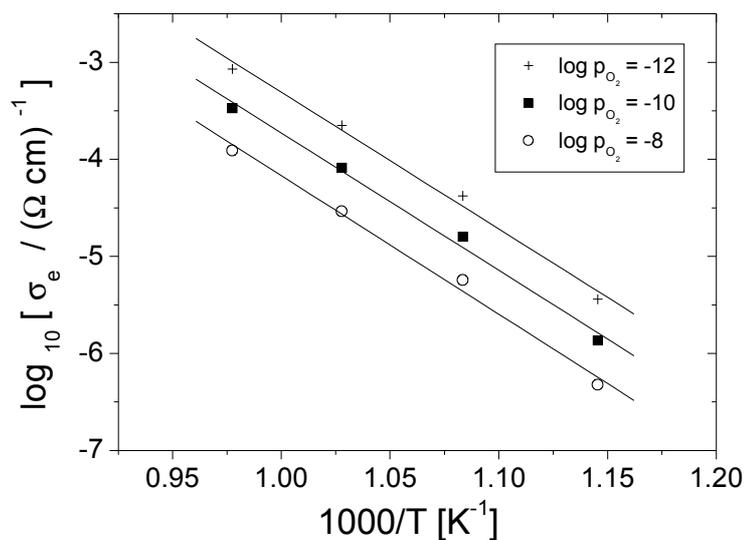


Abbildung 4.47: Temperaturabhängigkeit der elektronischen Leitfähigkeit bei unterschiedlichen Sauerstoffpartialdrücken im n-leitenden Bereich.

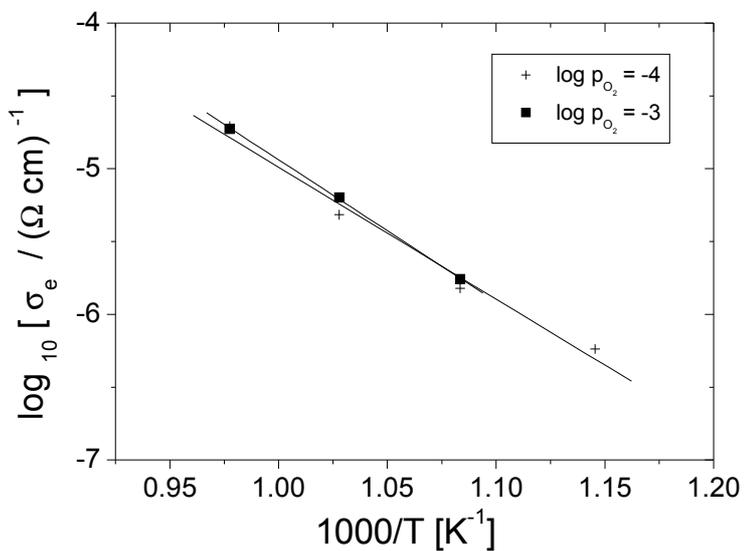


Abbildung 4.48: Temperaturabhängigkeit der elektronischen Leitfähigkeit bei unterschiedlichen Sauerstoffpartialdrücken im p-leitenden Bereich.

$\log p(\text{O}_2)$	E_A [eV]
-8	2.79 ± 0.17
-10	2.81 ± 0.17
-12	2.97 ± 0.17

Tabelle 4.16: Ermittelte Aktivierungsenergien für die Elektronenleitfähigkeit bei unterschiedlichen Sauerstoffpartialdrücken.

$\log p(\text{O}_2)$	E_A [eV]
-3	1.93 ± 0.04
-4	1.80 ± 0.17

Tabelle 4.17: Ermittelte Aktivierungsenergien für die Defektelektronenleitfähigkeit bei unterschiedlichen Sauerstoffpartialdrücken.

• *Vergleich von Proben mit unterschiedlichen Zr-Gehalten*

Wie bei den Gd-dotierten Proben ist eine deutliche Abhängigkeit der Leitfähigkeit vom Zr-Gehalt zu erkennen. In Abbildung 4.49 sind die Leitfähigkeiten verschiedener Y-dotierter Proben bei 700 °C aufgetragen.

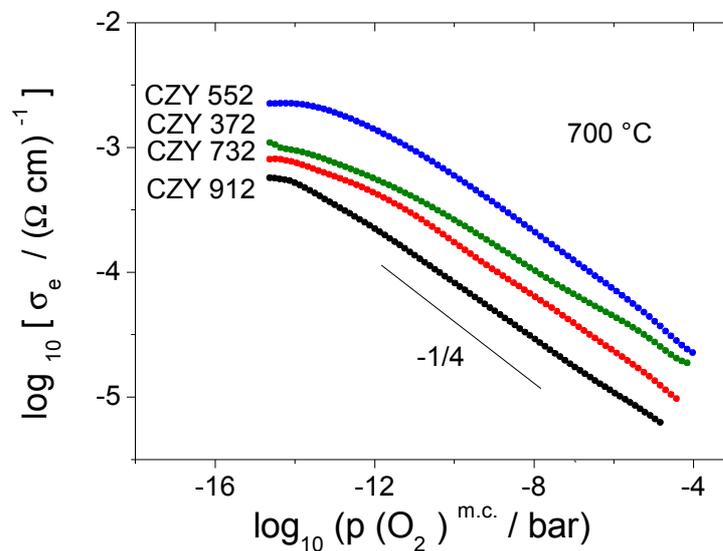


Abbildung 4.49: Leitfähigkeiten von $(\text{Ce}_{1-x}\text{Zr}_x)_{0.8}\text{Y}_{0.2}\text{O}_{1.9}$ in Abhängigkeit vom Sauerstoffpartialdruck bei 700 °C.

Auch hier steigt zunächst die Leitfähigkeit mit zunehmendem Zr-Gehalt. Die Probe mit gleichen Anteilen Cer und Zirkonium CZG 552 weist ebenfalls die

höchsten Leitfähigkeiten auf. Insgesamt scheint die Dotierung mit dem dreiwertigen Kation nicht ausschlaggebend für die Leitfähigkeitseigenschaften zu sein, was im folgenden Kapitel durch den direkten Vergleich noch bestätigt werden soll.

Die Aktivierungsenergien liegen in einem ähnlichen Bereich wie die der Gd-dotierten Proben. Auch bei den Y-dotierten Proben ist zu beachten, dass die Aktivierungsenergien der Defektelektronenleitung als weniger zuverlässig angesehen werden müssen.

Probe	$\log p(\text{O}_2) = -8$	$\log p(\text{O}_2) = -10$	$\log p(\text{O}_2) = -12$
CY 82	2.81 ± 0.06 eV	3.04 ± 0.09 eV	3.12 ± 0.12 eV
CZY 912	2.79 ± 0.17 eV	2.81 ± 0.17 eV	2.97 ± 0.17 eV
CZY 732	2.76 ± 0.03 eV	2.73 ± 0.02 eV	2.61 ± 0.01 eV
CZY 552	2.51 ± 0.12 eV	2.52 ± 0.12 eV	2.46 ± 0.12 eV
CZY 372	2.43 ± 0.04 eV	2.34 ± 0.03 eV	2.19 ± 0.05 eV

Tabelle 4.18: Ermittelte Aktivierungsenergien für die Elektronenleitfähigkeit der Y-dotierten Systeme bei unterschiedlichen Sauerstoffpartialdrücken.

Probe	$\log p(\text{O}_2) = -2$	$\log p(\text{O}_2) = -3$	$\log p(\text{O}_2) = -4$
CY 82	1.87 ± 0.06 eV	1.81 ± 0.02 eV	2.01 ± 0.05 eV
CZY 912	--	1.93 ± 0.04 eV	1.80 ± 0.17 eV
CZY 732	2.29 ± 0.11 eV	2.11 ± 0.09 eV	2.27 ± 0.10 eV
CZY 552	2.81 ± 0.34 eV	2.31 ± 0.12 eV	2.35 ± 0.06 eV
CZY 372	2.43 ± 0.26 eV	2.34 ± 0.14 eV	2.50 ± 0.13 eV

Tabelle 4.19: Ermittelte Aktivierungsenergien für die Defektelektronenleitfähigkeit der Y-dotierten Systeme bei unterschiedlichen Sauerstoffpartialdrücken.

4.3.7 Vergleich Gd- und Y-dotierter Proben

Der Einfluss des dreiwertigen Dotierungskations auf die elektronischen Leitfähigkeiten soll in diesem Kapitel genauer betrachtet werden. In Abbildung 4.50 sind die elektronischen Leitfähigkeiten von CZG 912 und CZY 912 aufgetragen. Im n-leitenden Bereich ist eine hervorragende Übereinstimmung der Leitfähigkeiten zu beobachten. Im p-leitenden Bereich sind die Leitfähigkeiten der Y-dotierten Proben etwas geringer. Wegen des unregelmäßigen Kurvenverlaufes in diesem Bereich ist es schwierig, zuverlässige Aussagen zu machen.

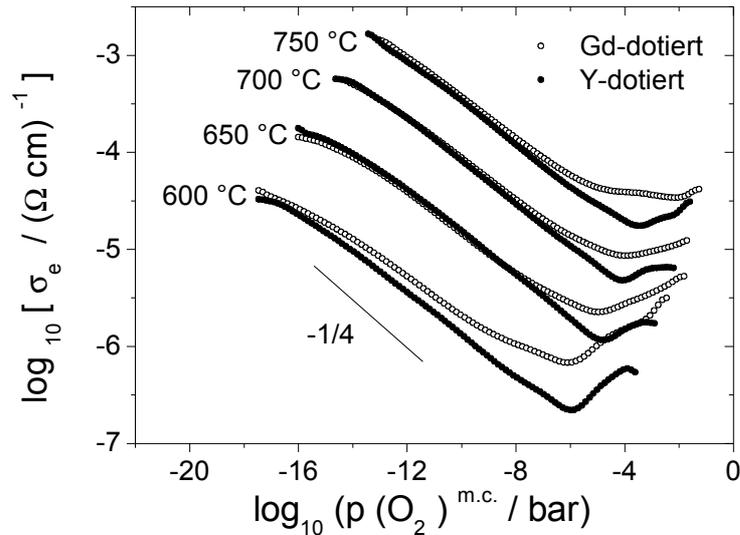


Abbildung 4.50: Elektronische Leitfähigkeiten von CZG 912 und CZY 912 in Abhängigkeit vom Sauerstoffpartialdruck.

Bei den Proben CZG 732 und CZY 732 (Abbildung 4.51) stimmen die Leitfähigkeiten bei 700 °C und 750 °C sehr gut überein, bei den niedrigeren Temperaturen liegen die Leitfähigkeiten der Y-dotierten Proben geringfügig höher.

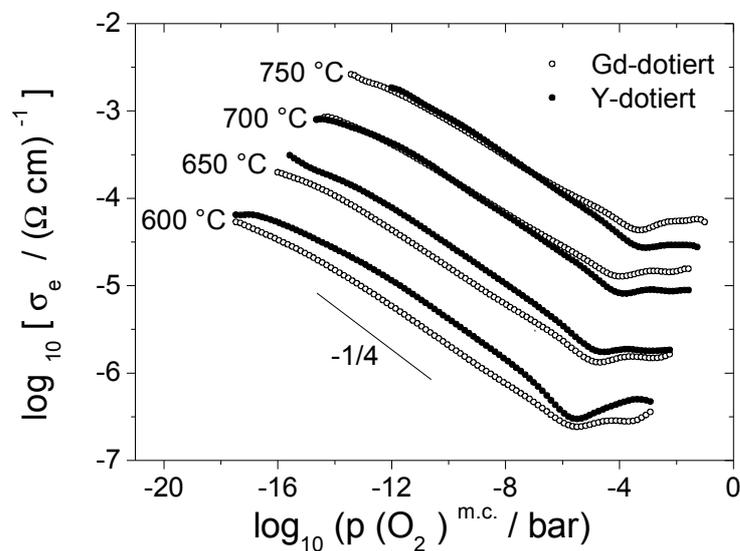


Abbildung 4.51: Elektronische Leitfähigkeiten von CZG 732 und CZY 732 in Abhängigkeit vom Sauerstoffpartialdruck.

Auch bei den Proben CZG 552 und CZY 552 (Abbildung 4.52) sind Leitfähigkeiten in der gleichen Größenordnung zu beobachten. Hier liegen die Leitfähigkeiten

der Gd-dotierten Proben etwas höher. Insgesamt lässt sich kein entscheidender Einfluss der beiden Dotierungskationen auf die elektronische Leitfähigkeit feststellen. Anders als bei der Variation des Cer-Zirkonium-Verhältnisses ändert sich die Leitfähigkeit nur geringfügig. Dies stimmt mit den Ergebnissen von Xiong überein, der die Elektronenleitfähigkeiten an unterschiedlich dotierten Cerdioxid-systemen untersuchte [Xio 04].

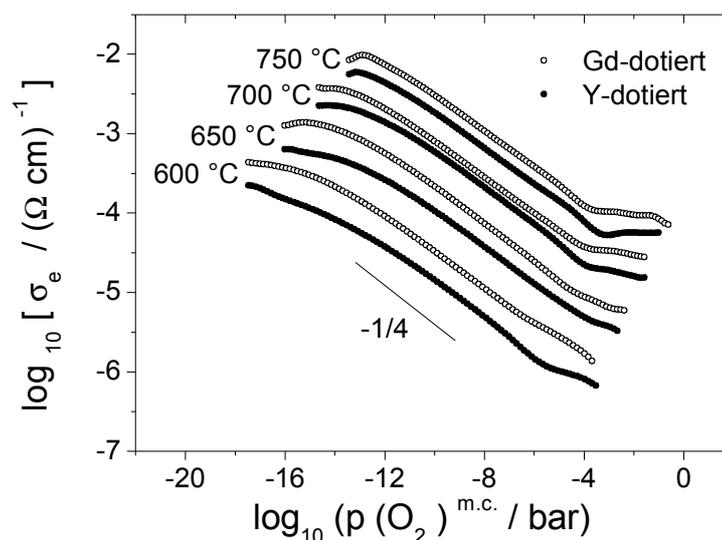


Abbildung 4.52: Elektronische Leitfähigkeiten von CZG 552 und CZY 552 in Abhängigkeit vom Sauerstoffpartialdruck.

4.3.8 Vergleich von CZY-Proben unterschiedlicher Herkunft

Die Leitfähigkeiten einiger von Yokokawa zur Verfügung gestellten Proben wurden bestimmt und mit denen der selbst präparierten Proben gleicher Zusammensetzung verglichen. Sämtliche Proben wurden nach dem Mixed-Oxide-Verfahren hergestellt. Die Reinheit der Ausgangsmaterialien und die Dichte der gemessenen Proben sind vergleichbar.

Die Leitfähigkeiten der beiden von Yokokawa zur Verfügung gestellten Proben zeigen etwas größere Elektronenleitfähigkeiten. Die Ursache hierfür kann in der „Vorgeschichte“ der Probe liegen. Die Proben von Yokokawa wurden bereits mehrmals vorher für Messungen benutzt, wodurch eine Veränderung der Probe nicht ganz auszuschließen ist.

Insgesamt stimmen die ermittelten Leitfähigkeiten jedoch recht gut überein. Auch an den Ergebnissen dieser Messungen lässt sich bestätigen, dass die Leitfähigkeit von CZY 552 höher ist als die von CZY 912.

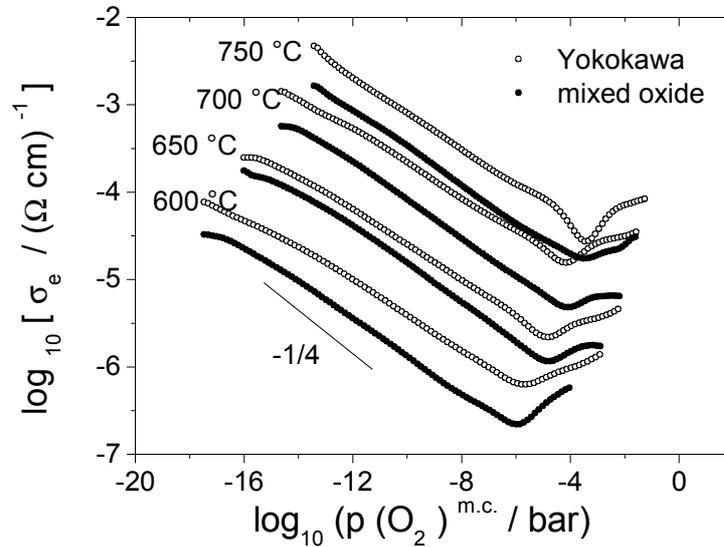


Abbildung 4.53: Elektronische Leitfähigkeiten von CZY 912 in Abhängigkeit vom Sauerstoffpartialdruck.

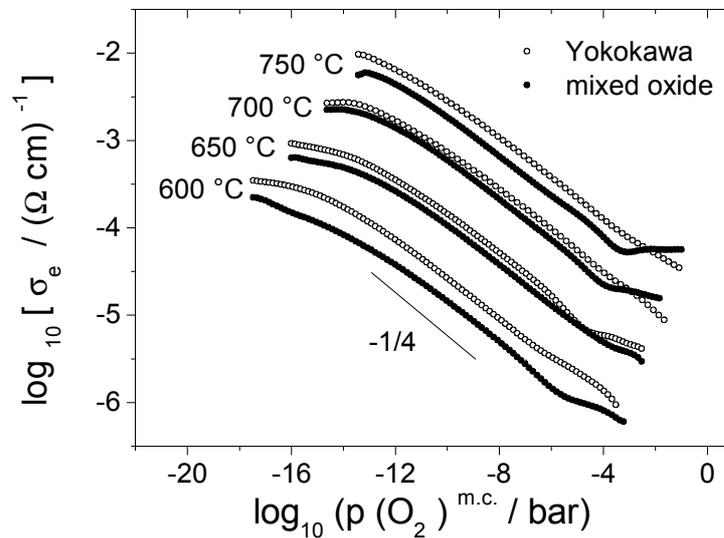


Abbildung 4.54: Elektronische Leitfähigkeiten von CZY 552 in Abhängigkeit vom Sauerstoffpartialdruck.

Folgende Punkte lassen sich abschließend zu den Ergebnissen der stationären-Strom-Spannungsmessungen festhalten:

- Von nahezu allen Proben lassen sich Strom-Spannungskurven mit geringer Hysterese in gekapselter Anordnung aufnehmen, aus denen elektronische Leitfähigkeiten berechnet werden können.
- Bei den nach unterschiedlichen Methoden präparierten Proben treten keine signifikanten Unterschiede in der Elektronenleitfähigkeit auf.
- Die Leitfähigkeit der Proben mit unterschiedlichen Zr-Gehalten zeigt ein Maximum bei einem Verhältnis von Ce : Zr = 1 : 1.
- Proben mit gleichen Verhältnissen an Ce und Zr, die mit verschiedenen dreiwertigen Kationen dotiert sind, zeigen keine merklichen Unterschiede in den Leitfähigkeitseigenschaften.
- Durch die Dotierung mit Zr^{4+} treten Abweichungen vom erwarteten Idealverhalten vor allem im p-leitenden Bereich auf. Diese Abweichungen treten oberhalb von Sauerstoffpartialdrücken auf, die dem Nullpunkt der Spannung entsprechen. Offensichtlich ist ein Ausbau des Sauerstoffs für positive Spannungen gegenüber der Cu_2O/CuO -Referenz begünstigt. Da die Restporosität bei den Zr-reichen Proben größer ist, wird dieser Effekt noch verstärkt.
- Beim Vergleich von Messungen in ungekapselter und gekapselter Anordnung sind in Bezug auf die Größe der gemessenen Ströme und die daraus berechneten Leitfähigkeiten keine großen Unterschiede feststellbar. Bei den durch Sauerstoffausbau auftretenden erhöhten Strömen handelt es sich um nur begrenzte Abweichungen von den in gekapselter Anordnung gemessenen Strömen.

4.4 Instationäre Strom-Spannungsmessungen

Neben den stationären Strom-Spannungsmessungen wurden auch instationäre (Einschalt-)Messungen durchgeführt. Während die stationären Strom-Spannungsmessungen der Bestimmung der elektronischen Leitfähigkeiten dienen, bestimmt man mit Hilfe der instationären Messungen Diffusionskoeffizienten, aus denen die Beweglichkeiten der elektronischen Ladungsträger berechenbar sind. Eine Voraussetzung für die Auswertung ist, dass man sich während der Polarisierung in einem Bereich überwiegender Elektronen- bzw. Defektelektronenleitung befindet. Bei den Zr-dotierten Systemen ist dies im Falle der Defektelektronenleitung nicht unbedingt gegeben, wie bereits aus den Auftragungen der Leitfähigkeit ersichtlich ist (Abbildung 4.55).

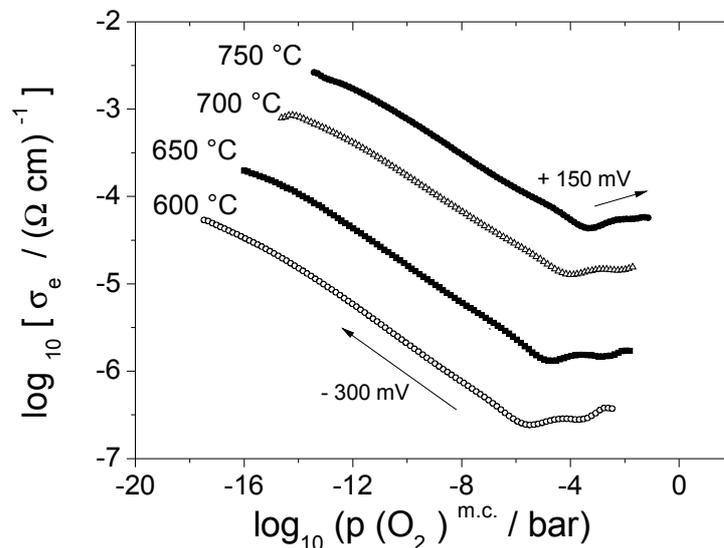


Abbildung 4.55: Elektronische Leitfähigkeiten von CZG 732 in Abhängigkeit vom Sauerstoffpartialdruck.

Die Bestimmung der Diffusionskoeffizienten soll an den Systemen CZG 732 und CZG 552 dargestellt werden. Weitere Ergebnisse der Einschaltmessungen befinden sich im Anhang.

Für die Einschaltmessungen wurde die gleiche Messanordnung benutzt wie auch bei den stationären Strom-Spannungsmessungen. Ausgehend vom Ruhepotential wurden im positiven Bereich Spannungen von + 150 mV, im negativen Bereich Spannungen von – 300 mV angelegt. Der Verlauf des Stroms in Abhängigkeit von

der Zeit ist für unterschiedliche Temperaturen in den Abbildungen 4.56 und 4.57 dargestellt.

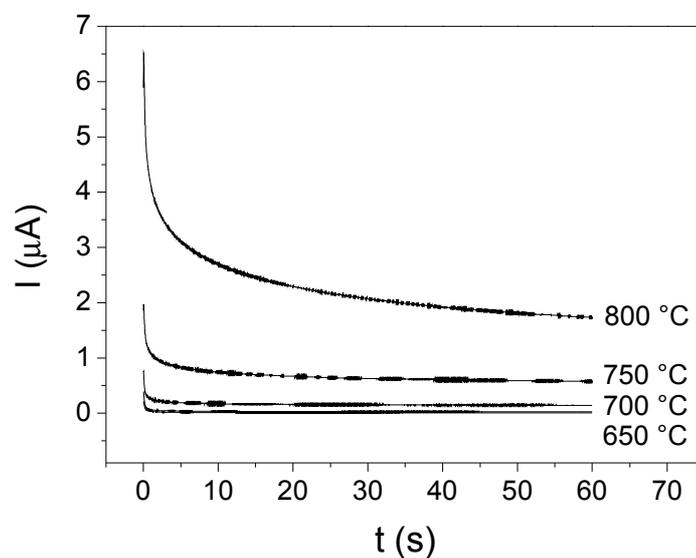


Abbildung 4.56: Einschaltmessungen an CZG 732 bei Temperaturen von 600 – 800 °C und einer angelegten Spannung von + 150 mV.

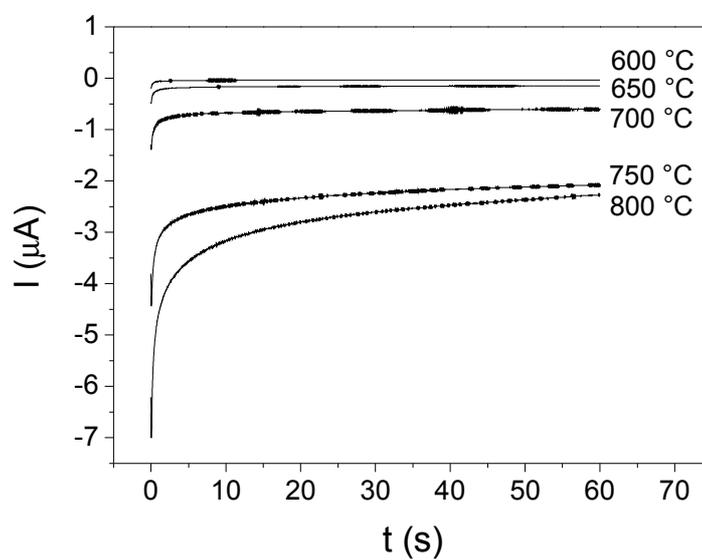


Abbildung 4.57: Einschaltmessungen an CZG 732 bei Temperaturen von 600 – 800 °C und einer angelegten Spannung von -300 mV.

Die Auswertung erfolgt auf Grundlage der Lösung des 2. Fickschen Gesetzes, wie bereits in Abschnitt 2.6.4 beschrieben wurde. Bei der Auftragung des Stroms gegen $1/\sqrt{t}$ erwartet man im Idealfall eine Gerade, aus deren Steigung und Achsenabschnitt man den Diffusionskoeffizienten berechnen kann (siehe Kapitel 2.6.4):

$$m = \frac{I_{\infty} \cdot a}{\sqrt{\pi \cdot D_{e,h}}} \quad (4.5)$$

bzw.

$$D_{e,h} = \frac{I_{\infty}^2 \cdot a^2}{\pi \cdot m^2} \quad (4.6)$$

Auftretende Probleme bei der Bestimmung der Diffusionskoeffizienten sind nicht-lineare Verläufe in der I gegen $1/\sqrt{t}$ -Auftragung. In den folgenden Abbildungen sind einige Beispiele gezeigt.

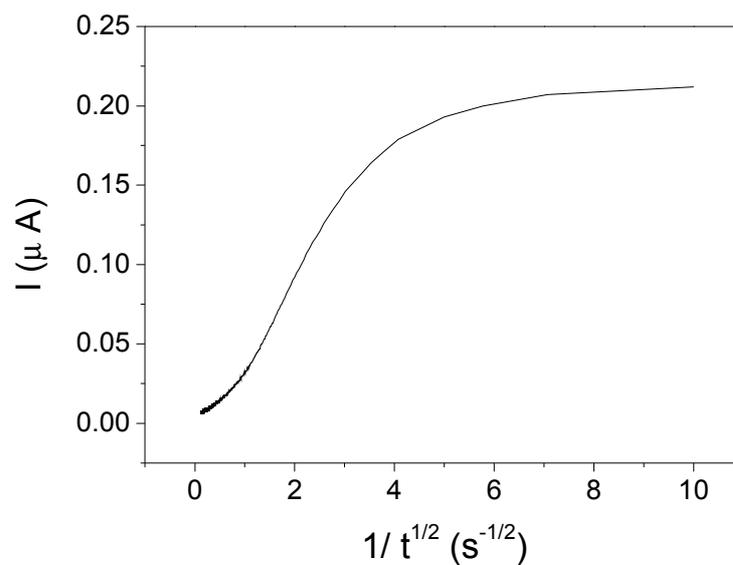


Abbildung 4.58: S-förmiger Kurvenverlauf in der Auftragung des Stroms gegen $1/\sqrt{t}$ von CZG 732 bei 600 °C bei einer angelegten Spannung von + 150 mV.

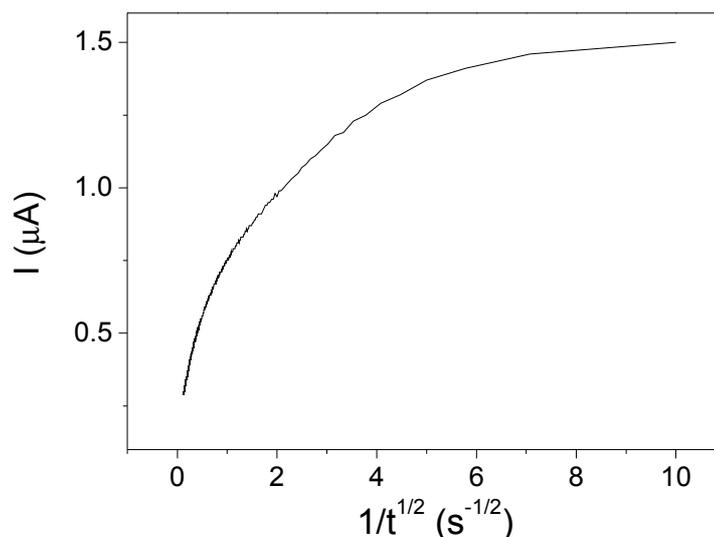


Abbildung 4.59: C-förmiger Kurvenverlauf in der Auftragung des Stroms gegen $1/\sqrt{t}$ von CZG 372 bei 800 °C bei einer angelegten Spannung von + 150 mV.

Im Falle solcher und ähnlicher auftretender Kurvenverläufe konnte die Messung nicht ausgewertet werden. Daher war an vielen Systemen eine Bestimmung der Diffusionskoeffizienten nicht möglich.

Ähnliche wie die in den Abbildungen 4.58 und 4.59 gezeigten Verläufe konnten durch Simulationen beschrieben werden (Abbildung 4.60). Die dort gezeigten Verläufe treten unter der Annahme auf, dass in der Bandlücke elektronische Zustände vorhanden sind, durch die beim Einschalten des Stroms Elektronen abgefangen, bzw. freigesetzt werden können. Diese trapping-Effekte, beispielsweise verursacht durch die Dotierung mit einem redoxaktiven Ion, zeigen deutliche Einflüsse bei der Bestimmung von Diffusionskoeffizienten [Sas 00].

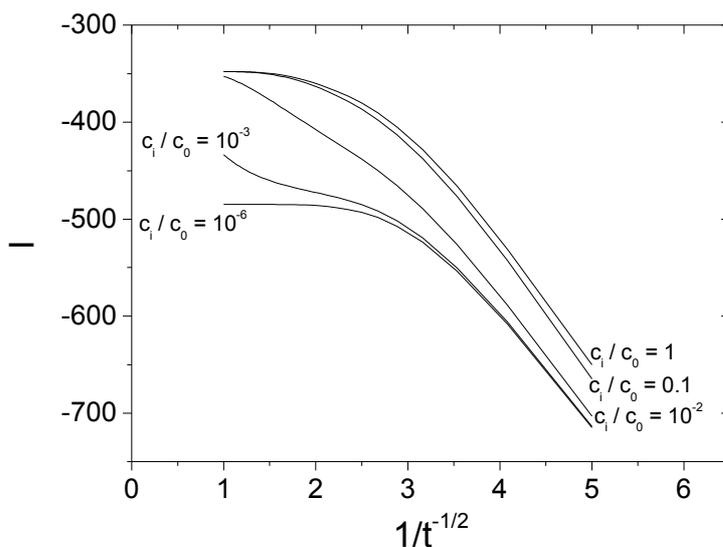


Abbildung 4.60: Simulationen von Kurvenverläufen für unterschiedliche Trapkonzentrationen.

Im Idealfall verläuft die Kurve nach kurzer Zeit linear, wie in Abbildung 4.61 gezeigt.

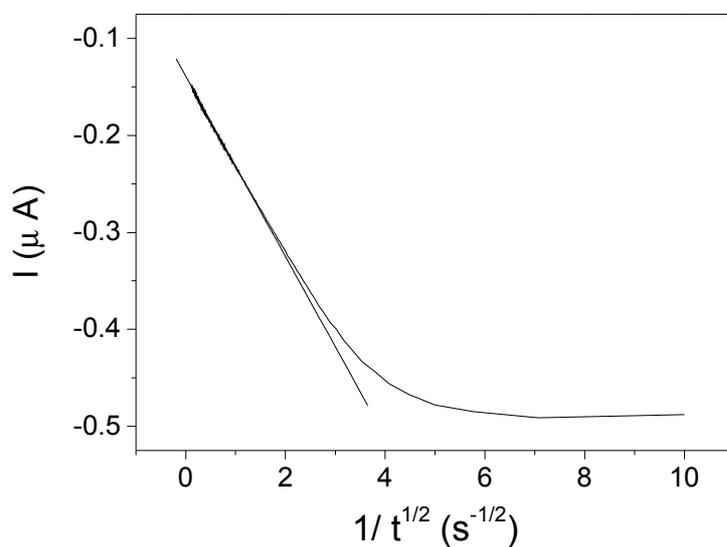


Abbildung 4.61: Idealer linearer Kurvenverlauf in der Auftragung des Stroms gegen $1/\sqrt{t}$ von CZG 732 bei $650\text{ }^\circ C$ bei einer angelegten Spannung von -300 mV .

• **Berechnung der Diffusionskoeffizienten und Elektronenkonzentrationen von CZG 732**

An dem System CZG 732 konnten Diffusionskoeffizienten der Elektronen und der Defektelektronen bestimmt werden. Die Temperaturabhängigkeit des Diffusionskoeffizienten wird durch folgende Gleichung beschrieben:

$$D_{e,h} = D_{(e,h),0} \cdot e^{-\frac{H_{mig(e,h)}}{R \cdot T}} \quad (4.7)$$

In der Arrhenius-Auftragung lässt sich aus der Steigung der Geraden m die Bewegungsenthalpie der Elektronen und Defektelektronen nach folgender Gleichung berechnen:

$$H_{mig(e,h)} = -\ln 10 \cdot 8.314 \frac{\text{J}}{\text{mol} \cdot \text{K}} \cdot m \quad (4.8)$$

In Abbildung 4.62 sind die bei unterschiedlichen Temperaturen bestimmten Diffusionskoeffizienten, sowie die daraus bestimmten Bewegungsenthalpien dargestellt.

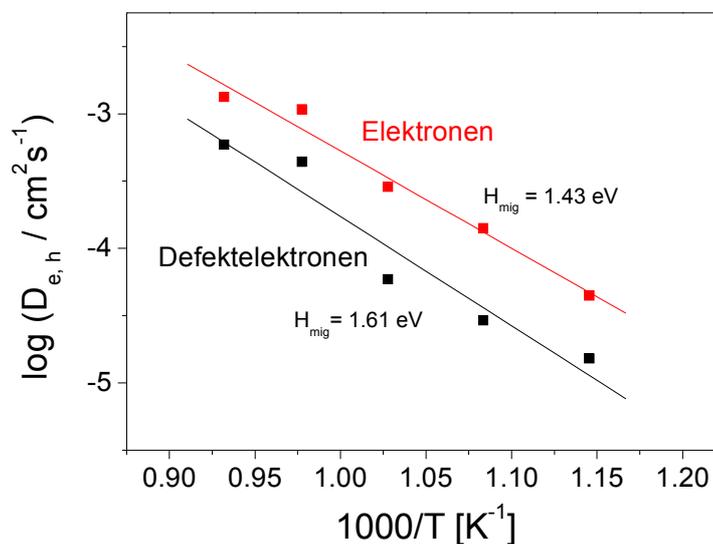


Abbildung 4.62: Diffusionskoeffizienten und Bewegungsenthalpien aus den Einschaltmessungen an CZG 732.

Aus den Diffusionskoeffizienten können Beweglichkeiten der Elektronen und Defektelektronen berechnet werden:

$$u_{e,h} = \frac{z \cdot e \cdot D_{e,h}}{k \cdot T} \quad (4.9)$$

Hierbei ist u die Beweglichkeit, z die Ladungszahl, e die Elementarladung, D der Diffusionskoeffizient, k die Boltzmann-Konstante und T die Temperatur in Kelvin. Die ermittelten Diffusionskoeffizienten, sowie die daraus bestimmten Beweglichkeiten sind in Tabelle 4.20 zusammengefasst.

T [°C]	D_e [cm ² /s]	u_e [cm ² /(s · V)]	D_h [cm ² /s]	u_h [cm ² /(s · V)]
600	$4.5 \cdot 10^{-5}$	$5.9 \cdot 10^{-4}$	$1.5 \cdot 10^{-5}$	$2.0 \cdot 10^{-4}$
650	$1.4 \cdot 10^{-4}$	$1.8 \cdot 10^{-3}$	$2.9 \cdot 10^{-5}$	$3.7 \cdot 10^{-4}$
700	$2.9 \cdot 10^{-4}$	$3.4 \cdot 10^{-3}$	$5.9 \cdot 10^{-5}$	$7.0 \cdot 10^{-4}$
750	$1.1 \cdot 10^{-3}$	$1.2 \cdot 10^{-2}$	$4.4 \cdot 10^{-4}$	$5.0 \cdot 10^{-3}$
800	$1.3 \cdot 10^{-3}$	$1.4 \cdot 10^{-2}$	$5.9 \cdot 10^{-4}$	$6.4 \cdot 10^{-3}$

Tabelle 4.20: Diffusionskoeffizienten und Beweglichkeiten der Elektronen und Defektelektronen von CZG 732 bei verschiedenen Temperaturen.

Die Diffusionskoeffizienten der Elektronen liegen höher als die der Defektelektronen. Die Aktivierungsenergie der Elektronen ist erstaunlich hoch. Für einen hopping-Prozess über benachbarte Cerionen würde man Aktivierungsenergien von ca. 0.5 eV erwarten [Mai 00].

Aus den Leitfähigkeiten und Beweglichkeiten lassen sich die Konzentrationen der elektronischen Ladungsträger berechnen:

$$c_{e,h} = \frac{\sigma_{e,h}}{e \cdot u_{e,h}} \quad (4.10)$$

Die Konzentrationen der Elektronen in CZG 732 in Abhängigkeit vom Sauerstoffpartialdruck sind in Abbildung 4.63 dargestellt. Die Konzentration der Elektronen nimmt wie erwartet mit steigender Temperatur zu.

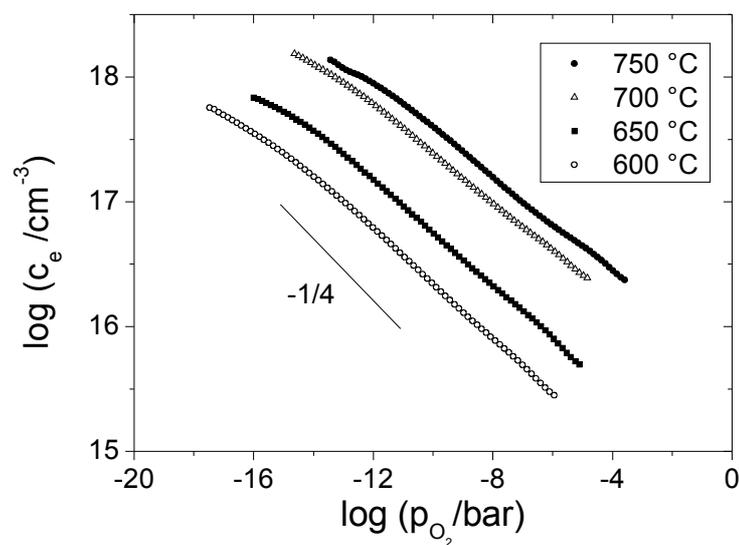


Abbildung 4.63: Elektronenkonzentrationen von CZG 732 bei unterschiedlichen Sauerstoffpartialdrücken.

• ***Berechnung der Diffusionskoeffizienten und Elektronenkonzentrationen von CZG 552***

Auch für das System CZG 552 konnten Diffusionskoeffizienten für die Elektronen- und Defektelektronenleitung bestimmt werden. Die Arrhenius-Auftragung ist in Abbildung 4.64 gegeben, die Diffusionskoeffizienten und Beweglichkeiten sind in Tabelle 4.21 zusammengefasst.

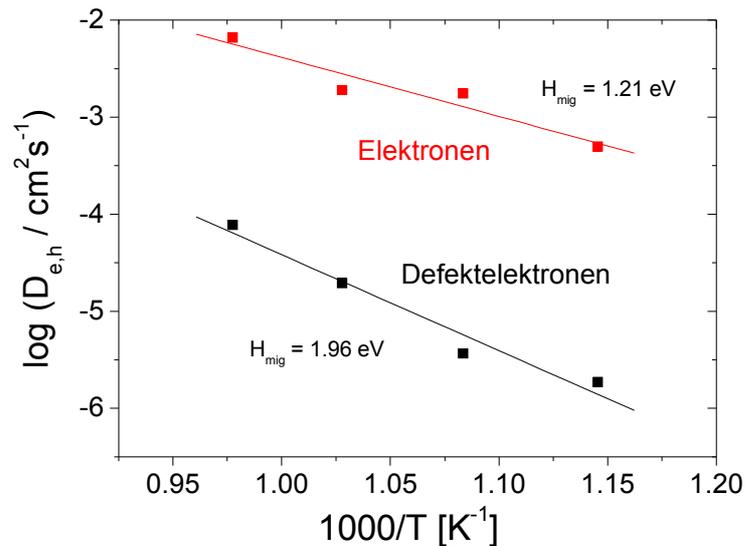


Abbildung 4.64: Berechnete Diffusionskoeffizienten und Aktivierungsenergien aus den Einschaltmessungen an CZG 552.

T [°C]	D_e [cm^2/s]	u_e [$\text{cm}^2/(\text{s} \cdot \text{V})$]	D_h [cm^2/s]	u_h [$\text{cm}^2/(\text{s} \cdot \text{V})$]
600	$5.0 \cdot 10^{-4}$	$6.6 \cdot 10^{-3}$	$1.9 \cdot 10^{-6}$	$2.5 \cdot 10^{-5}$
650	$1.8 \cdot 10^{-3}$	$2.2 \cdot 10^{-2}$	$3.7 \cdot 10^{-6}$	$4.6 \cdot 10^{-5}$
700	$1.9 \cdot 10^{-3}$	$2.3 \cdot 10^{-2}$	$1.9 \cdot 10^{-5}$	$2.3 \cdot 10^{-4}$
750	$6.6 \cdot 10^{-3}$	$7.5 \cdot 10^{-2}$	$7.8 \cdot 10^{-5}$	$8.8 \cdot 10^{-4}$

Tabelle 4.21: Diffusionskoeffizienten und Beweglichkeiten der Elektronen und Defektelektronen von CZG 552 bei verschiedenen Temperaturen.

Verglichen mit CZG 732 sind die Diffusionskoeffizienten der Elektronen beim CZG 552 größer, die der Defektelektronen jedoch kleiner. Die Migrationsenthalpien des CZG 552 sind bei den Elektronen kleiner, bei den Defektelektronen hingegen größer.

Auch am System CZG 552 wurde die Konzentration der Elektronen berechnet. In Abbildung 4.65 ist die Elektronenkonzentration bei unterschiedlichen Sauerstoffpartialdrücken dargestellt. Die Elektronenkonzentration nimmt mit steigender Temperatur zu. Bei 750 °C ist die Elektronenkonzentration geringer, was jedoch vermutlich auf Messungenauigkeiten zurückzuführen ist.

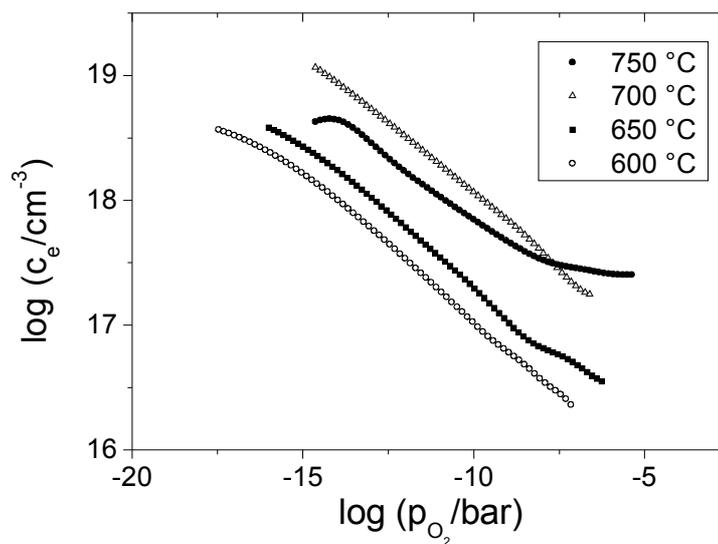


Abbildung 4.65: Elektronenkonzentrationen von CZG 552 bei unterschiedlichen Sauerstoffpartialdrücken.

Vergleicht man die Elektronenkonzentrationen der Systeme CZG 732 und CZG 552, so erkennt man, dass die Konzentrationen des CZG 552 um ca. eine Größenordnung höher liegen.

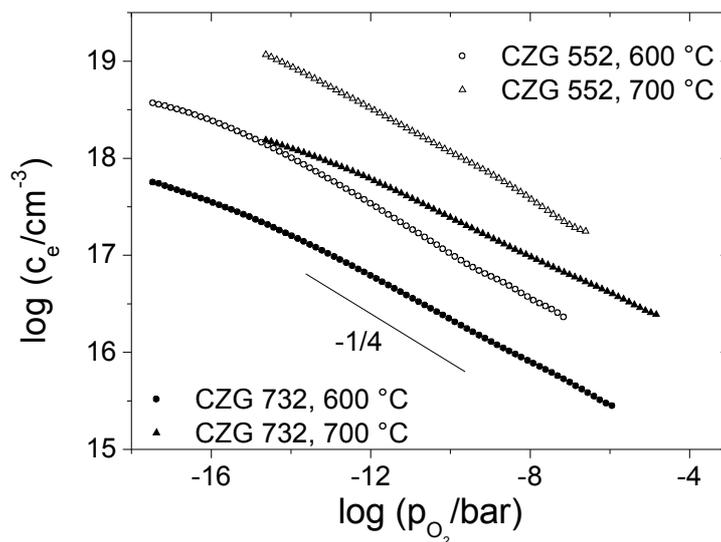


Abbildung 4.66: Elektronenkonzentrationen von CZG 732 und CZG 552 bei unterschiedlichen Sauerstoffpartialdrücken.

Die in den Strom-Spannungsmessungen beobachteten erhöhten Leitfähigkeiten des CZG 552 lassen sich also sowohl auf die höhere Beweglichkeit, als auch auf die erhöhte Konzentration der Elektronen zurückführen.

• **Berechnung der thermischen Bandlücke**

Die aus den Arrhenius-Auftragungen (siehe Abbildungen 4.62 und 4.64) bestimmten Migrationsenthalpien H_{mig} sind ein Maß für die Temperaturabhängigkeit der Beweglichkeit der Ladungsträger. Die aus den Leitfähigkeitsmessungen bestimmten Aktivierungsenergien E_A setzen sich aus den Migrationsenthalpien $H_{mig,e}$ bzw. $H_{mig,h}$, sowie den Enthalpie zur Defekterzeugung ΔH_e° , bzw. ΔH_h° zusammen.

Für die beiden Aktivierungsenergien ergeben sich die folgenden Zusammenhänge:

$$E_{A,e} = -\Delta H_e^\circ / 2 + H_{mig,e} \quad (4.11)$$

$$E_{A,h} = -\Delta H_h^\circ / 2 + H_{mig,h} \quad (4.12)$$

Die Standardbildungsenthalpie eines Elektron-Loch-Paares lässt sich wie folgt berechnen:

$$\Delta H_{eh}^\circ = \frac{\Delta H_h^\circ - \Delta H_e^\circ}{2} = (E_{A,e} + E_{A,h}) - (H_{mig,e} + H_{mig,h}) \quad (4.13)$$

Für die Systeme CZG 732 und CZG 552 wurden die Enthalpien zur Defekterzeugung berechnet. Die Ergebnisse sind in Tabelle 4.22 zusammengestellt.

	CZG 732	CZG 552
Elektronen:		
$E_{A,e} / \text{eV}$	3.10	2.28
$H_{mig,e} / \text{eV}$	1.43	1.21
$\Delta H_e^\circ / \text{eV}$	-3.34	-2.14
Defektelektronen:		
$E_{A,h} / \text{eV}$	2.73	2.89
$H_{mig,h} / \text{eV}$	1.61	1.96
$\Delta H_h^\circ / \text{eV}$	2.24	1.86
$\Delta H_{eh}^\circ / \text{eV}$	2.79	2.00

Tabelle 4.22: Charakteristische Energiewerte für Elektronen und Löcher in CZG 732 und CZG 552.

4.5 Diskussion

4.5.1 Diskussion der Ergebnisse der Polarisationsmessungen

Betrachtet man die elektronischen Leitfähigkeiten, so findet man ein Maximum der Leitfähigkeit bei einem Verhältnis $Ce : Zr = 1 : 1$ (s. Kapitel 4.3.4 und 4.3.6).

Als Ursache kommen nach der leicht abgewandelten Gleichung 2.17 $\sigma_e = -F \cdot u_e \cdot c_e$ zwei unterschiedliche Möglichkeiten in Frage:

- eine erhöhte Beweglichkeit u_e der Elektronen
- eine erhöhte Elektronenkonzentration c_e

Die Ergebnisse der instationären Messungen in Kapitel 4.4 zeigen, dass beide Faktoren gleichermaßen eine Rolle spielen.

• *Beweglichkeit der Elektronen*

Eine Ursache für die erhöhte Beweglichkeit der Elektronen kann in der Verkleinerung der Gitterkonstanten und der damit verbundenen Verkürzung des Ce-Ce-Abstands liegen. Der Abstand zwischen zwei Ce-Atomen verkürzt sich vom CZG 912 zum CZG 552 um etwa 2 %.

Bei Verbindungen mit noch höheren Zirkonium-Gehalten ist die Beweglichkeit des Elektrons im Kristall wegen der abnehmenden Konzentration an Ce-Ionen erheblich verringert (siehe Abbildung 4.67).

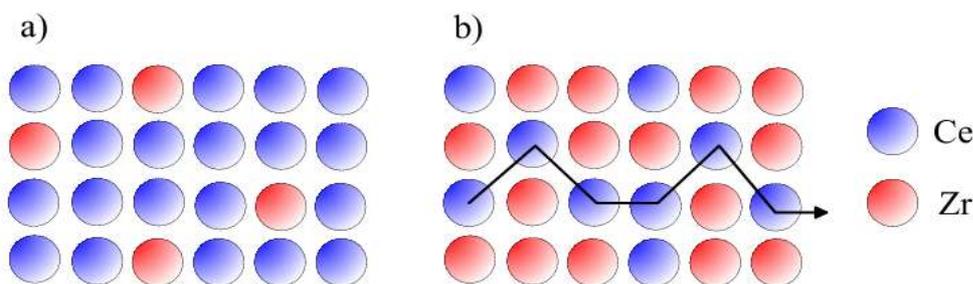


Abbildung 4.67: Perkolationsmodell: Schematische Darstellung der Kationen im Cerdioxid/Zirkondioxid. Die Elektronenleitung erfolgt über einen hopping-Mechanismus zwischen benachbarten Cerionen. In Ce-reichen Verbindungen (a) sind viele Wege durch den Kristall möglich. In Zr-reichen Verbindungen (b) ist die Wanderung des Elektrons durch den Kristall erschwert.

Für Perkolationsmodelle dieser Art erwartet man, dass durchgehende Pfade über benachbarte Cerionen etwa 30 mol% Cer erfordern. Wegen der größeren Reich-

weite der Elektronen kann diese Perkolationschwelle jedoch zu geringeren Ce-Konzentrationen verschoben sein.

• **Konzentration der Elektronen**

Eine Erhöhung der Konzentration der Elektronen kann mit einer Verkleinerung des Abstands zwischen Valenzband und Ce(4f)-Niveau oder einer veränderten Ausgangsposition des Fermi-Niveaus zusammenhängen (vergleiche Kapitel 2.4.2).

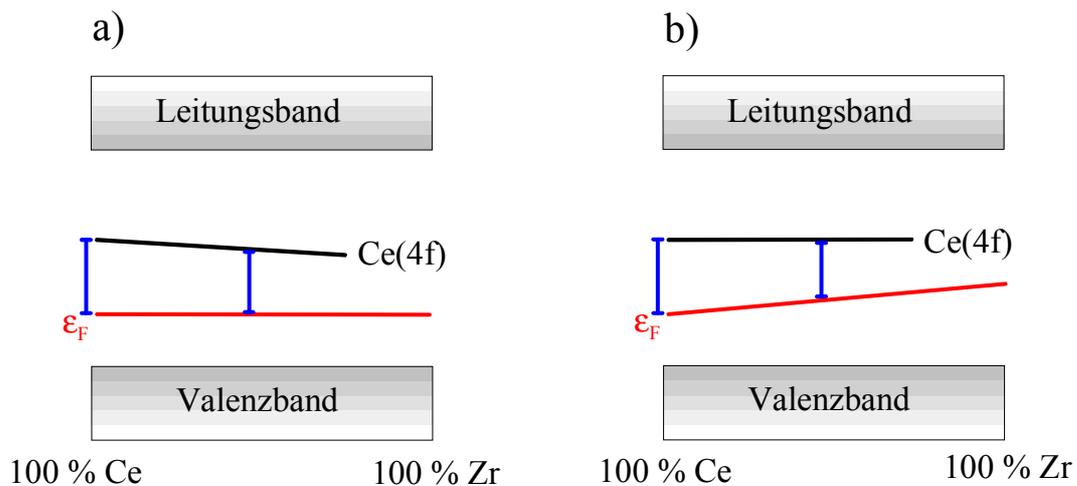


Abbildung 4.68: Modelle zur Erklärung der erhöhten Konzentration an Elektronen im CZG 552. In a) bleibt die Lage des Fermi-Niveaus konstant, während sich die Lage des Ce(4f)-Niveaus verschiebt. In b) verschiebt sich die Lage des Fermi-Niveaus bei konstanter Energie des Ce(4f)-Niveaus. In beiden Fällen führt die Verringerung des Abstands zwischen Fermi-Niveau und Ce(4f)-Niveau zu einer Erhöhung der Konzentration an Elektronen im Ce(4f)-Niveau.

Die aus den Polarisationsmessungen berechneten Bandlücken von CZG 732 und CZG 552 (siehe Tabelle 4.22 auf Seite 131) sprechen eindeutig für Modell a), also eine Verkleinerung der Bandlücke.

Es ist jedoch auch vorstellbar, dass das Fermi-Niveau bei CZG 552 höher liegt, als bei geringer Zr-dotierten Systemen (siehe Abbildung 4.68b). Bei einer Verkleinerung des Abstands zwischen Fermi-Niveau und Ce(4f)-Niveau ist eine stärkere Besetzung des (4f)-Niveaus, also eine Erhöhung der Elektronenkonzentration zu erwarten.

Um ein Minimum der Leitfähigkeit zu erklären, muss neben dem Abstand zwischen Valenzband und Ce(4f)-Niveau die Konzentration der Cerionen berücksichtigt werden. Dies soll anhand von Gleichung 2.21 gezeigt werden:

$$\sigma_n = e \cdot u \cdot N_{C,eff} \cdot \left[\exp\left(\frac{\varepsilon_C - \varepsilon_F}{kT}\right) + 1 \right]^{-1}$$

Geht man von einer konstanten Beweglichkeit der Elektronen aus, so hängt die Leitfähigkeit nur noch von der Zahl der Cerionen $N_{C,eff}$ und dem Besetzungsgrad des Ce(4f)-Niveaus ab. Mit zunehmender Zr-Konzentration nimmt die Zahl der besetzbaren Zustände linear ab. Unter der Annahme, dass sich der Abstand zwischen Fermi-Niveau und Ce(4f)-Zustand kontinuierlich verringert, erhält man ein Maximum der Konzentration an Ce³⁺-Ionen, wie in Abbildung 4.69 dargestellt. Dieses Maximum liegt bei mittleren Ce/Zr-Verhältnissen, ist allerdings etwas in den Bereich höherer Zr-Gehalte verschoben.

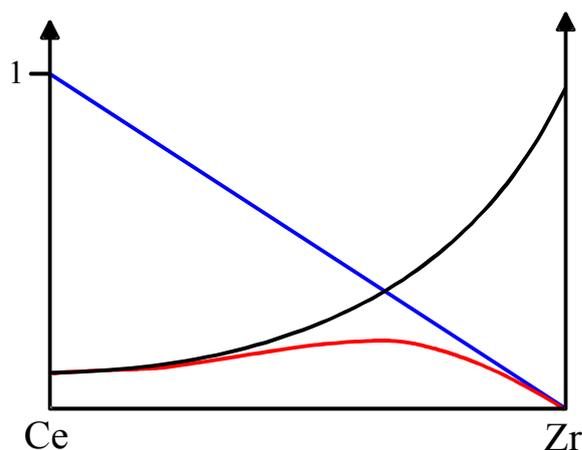


Abbildung 4.69: Die Konzentration der Ce³⁺-Ionen (rote Kurve) setzt sich aus der Konzentration der vorhandenen Cerionen (dargestellt durch die blaue Kurve) und dem Besetzungsgrad des Ce(4f)-Niveaus (schwarze Kurve) zusammen.

4.5.2 Diskussion der Ergebnisse aus Kooperationen

Um zusätzliche Informationen über die elektronische Struktur der dotierten Cerdioxid-Zirkondioxidssysteme zu bekommen, wurden von der Arbeitsgruppe Wickleder (Universität Siegen) Photolumineszenzmessungen an CG 82 und CZG 552 durchgeführt [Wic 05]. Im Arbeitskreis Bredow (Universität Hannover) wurde die Bandlücke dieser Systeme berechnet [Bre 05].

• *Photolumineszenzmessungen*

Die untersuchten Proben weisen eine mehr oder weniger intensive Gelbfärbung auf. Bei erhöhter Temperatur oder unter reduzierender Gasatmosphäre konnte bei CZG 552 eine Verfärbung nach dunkelgrün bis fast schwarz beobachtet werden. Die Photolumineszenzspektren von CG 82 und von CZG 552 im normalen und im reduzierten Zustand sind in Abbildung 4.70 dargestellt.

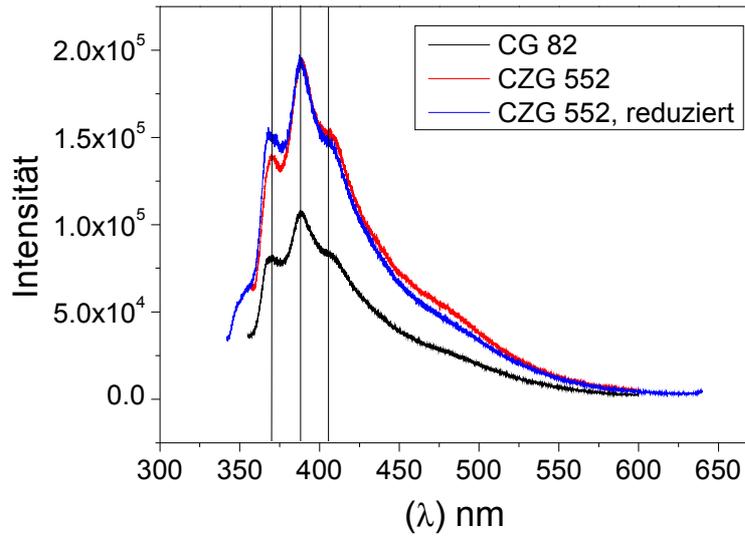


Abbildung 4.70: Photolumineszenzmessungen an CG 82 und CZG 552 in unbehandeltem und reduziertem Zustand.

Bei allen Messungen sind zwei Peaks bei 370 und 388 nm zu erkennen. Der Peak bei 388 nm zeigt bei etwa 405 nm eine Schulter. In der Literatur findet man Tieftemperaturmessungen an CeO_2 -Filmen [Cha 03]. Diese zeigen 2 Peaks bei 365 und 372 nm, die den Übergängen vom Valenzband zum $\text{Ce}(4f)$ -Niveau zugeordnet werden.

Eine Verschiebung durch die Zr-Dotierung, die auf eine Veränderung des Abstands zwischen Valenzband und $\text{Ce}(4f)$ -Niveau hindeutet, kann nicht beobachtet werden.

Um einen Vergleich mit der thermischen Bandlücke, berechnet aus den Ergebnissen der Polarisationsmessungen (siehe Kapitel 4.4), zu ermöglichen, wurden die Wellenlängen in Aktivierungsenergien umgerechnet.

Wellenlänge [nm]	Bandlücke [eV]
370	3.35
388	3.19
405	3.06

Tabelle 4.23: Wellenlängen und daraus berechnete Abstände zwischen Valenzband und Ce (4f)-Niveau für CG 82 und CZG 552.

Von Goubin et al. und Landrum et al. wurden elektronische Zustandsdichten in Cerdioxid berechnet [Gou 04, Lan 99]. Das Ce (4f)-Niveau zeigt eine Aufspaltung in zwei Peaks und eine Schulter, die sich jedoch anders als bei den Photolumineszenzmessungen im Bereich höheren Energien befindet. Die berechneten Energien liegen im Bereich von 2 bis 3.5 eV.

• *Theoretische Berechnungen*

An den CZG-Systemen wurden Berechnungen der Größe der Bandlücke in Abhängigkeit vom Zr-Gehalte durchgeführt [Bre 05]. Erste Ergebnisse sind in Tabelle 4.24 zusammengestellt.

Durch die Dotierung mit Gd^{3+} wird die Differenz zwischen Valenzband und Ce(4f)-Niveau beträchtlich verringert. Der Zusatz von Zr^{4+} vergrößert den Abstand wieder, die Energiedifferenz zwischen Valenzband und Ce(4f)-Niveau nimmt also mit steigendem Zr-Gehalt zu. Somit zeigen die Ergebnisse der Berechnungen den umgekehrten Einfluss wie die Ergebnisse der Polarisationsmessungen.

Zelle	Zusammensetzung	E_g (direkt) [eV]	E_g (indirekt) [eV]
Ce_8O_{16}	CeO_2	2.06 (4.06)	1.96
$Ce_6Gd_2O_{15}$	$Ce_{0.75}Gd_{0.25}O_{1.875}$	1.27 (3.27)	1.27
$Ce_5ZrGd_2O_{15}$	$(Ce_{0.625}Zr_{0.125})_{0.75}Gd_{0.25}O_{1.875}$	1.39 (3.39)	1.39
$Ce_3Zr_3Gd_2O_{15}$	$(Ce_{0.5}Zr_{0.5})_{0.75}Gd_{0.25}O_{1.875}$	1.44 (3.44)	1.41

Tabelle 4.24: Energiedifferenzen zwischen Valenzband (O(2p) / Gd(6s)) und Ce(4f)-Niveau, berechnet nach der PWGGA-Methode (E_g direkt) und mit Gaussian03 (E_g indirekt) [Bre 05]. Die eingeklammerten E_g (direkt)-Werte erhält man durch die Korrektur eines systematischen Fehlers um 2.0 eV.

Sowohl die Ergebnisse der Photolumineszenzmessungen als auch der Berechnungen deuten aber nicht auf eine Verkleinerung des Abstandes Valenzband-Ce(4f)-Niveau hin. Diese Ergebnisse sprechen eher für eine Verschiebung des Fermi-Niveaus in Richtung des Ce (4f)-Niveaus gemäß Abbildung 4.68b) auf Seite 133. In Tabelle 4.25 ist eine Zusammenstellung von Werten für die Größe der Bandlücke an Systemen auf der Basis von Cerdioxid und Zirkondioxid angegeben.

Zusammensetzung	Bandlücke	Methode	Quelle
CeO ₂	ca. 2 eV	Berechnung	[Lan 99]
CeO ₂	2 eV	Berechnung	[Gou 04]
CeO ₂	3.15 eV	EELS	[Gou 04]
CeO ₂	3.2 eV	Optische Spektroskopie	[Gou 04]
Ce _{0.8} Gd _{0.2} O _{1.9}	2.75 eV	Polarisationsmessungen	[Lüb 99b]
Ce _{0.8} Gd _{0.2} O _{1.9}	ca. 3 eV	Photolumineszenz	[Wic 05]
CZG 732	2.8 eV	Polarisationsmessungen	diese Arbeit
CZG 552	2.0 eV	Polarisationsmessungen	diese Arbeit
CZG 552	ca. 3 eV	Photolumineszenz	[Wic 05]
Ce-YSZ (398 ppm Ce)	2.44 eV	Opt. Spektroskopie, ESR	[Sas 00]
Zr _{0.81} Y _{0.19} O _{1.905}	4.57 eV	Opt. Spektroskopie, ESR	[Sas 00]
Zr _{0.87} Y _{0.13} O _{1.935}	5.2 eV	EELS	[Voh 93]

Tabelle 4.25: Bandlücken verschiedener Verbindungen auf der Basis von Cerdioxid und Zirkondioxid.

Diese Übersicht zeigt bereits, dass die ermittelten Bandlücken in Abhängigkeit von der Bestimmungsmethode recht unterschiedlich sein können. Unterschiede in den Ergebnissen aus spektroskopischen und elektrochemischen Bestimmungsmethoden sind zu erwarten, da im einen Fall die spektroskopische, im anderen Fall die thermische Bandlücke bestimmt wird. Die spektroskopische Bandlücke ist im allgemeinen größer, da der elektronische Übergang so schnell erfolgt, dass die umgebenden Atome ihre Position beibehalten (Franck-Condon-Prinzip). Im Gegensatz dazu wird bei der elektrochemischen Bestimmung die Energie des Ce(4f)-Niveaus durch eine Verzerrung des umgebenden Gitters abgesenkt.

Die Energien liegen zwar in ähnlichen Bereichen, für einen direkten Vergleich sind die Abweichungen jedoch zu groß.

4.5.3 Schlussbetrachtung

Berücksichtigt man zusätzlich zu den elektronischen Eigenschaften die Ergebnisse der Impedanzmessungen, so ist äußerst bemerkenswert, dass Elektronen- und Ionenleitfähigkeit gegensätzliches Verhalten zeigen. Während die Elektronenleitfähigkeit ein Maximum bei gleichen Anteilen an Cer und Zirkonium zeigt, tritt bei dieser Zusammensetzung ein Minimum der Ionenleitfähigkeit auf. Die deutliche Verringerung der Ionenleitfähigkeit ist erstaunlich, da die Konzentration der Sauerstoffleerstellen nicht verändert wird (konstante Konzentration der dreiwertigen Dotierung). Eine solche Abnahme der Leitfähigkeit deutet auf eine gleichmäßige Anordnung der Leerstellen hin, da die in geordneten Strukturen vorliegenden Sauerstoffleerstellen keinen Beitrag zur Sauerstoffionenleitfähigkeit leisten können.

Die Ausbildung geordneter Strukturen liefert darüberhinaus eine Erklärung für die erhöhte Elektronenleitfähigkeit. Bei gleichmäßiger Anordnung der Sauerstoffleerstellen ist die Umgebung der Elektronen, die sich über einen hopping-Prozess fortbewegen, nach jedem Sprung gleich. So kann es zu Resonanzeffekten kommen, die die Elektronenleitung begünstigen.

Die Ordnung von Leerstellen in Cerdioxid ist nicht völlig unbekannt. Skorodumova et al. berechneten vor dem Hintergrund der Sauerstoffspeicherfähigkeit des Cerdioxids die Energien bei der Erzeugung einer Sauerstoffleerstelle. Es zeigte sich, dass zwei Ce^{3+} -Ionen in direkter Nachbarschaft der Sauerstoffleerstelle zu einer erheblichen Stabilisierung der Leerstelle führen. Unter der Annahme eines hohen Anteils an Sauerstoffleerstellen konnte als energetisch günstigste Struktur die des Ce_2O_3 berechnet werden, die sich von der Struktur des CeO_2 nur durch geordnet vorliegende Sauerstoffleerstellen unterscheidet [Sko 02].

Berechnungen von Balducci et al. zeigen, dass das Einbringen von Zr^{4+} die Reduktionsenergie von Ce^{4+} an der (110) und der (111)-Ebene senkt und sich Leerstellen bevorzugt in diesen Ebenen anlagern [Bal 98]. Dies stützt die Annahme geordneter Leerstellen in Zr-reicheren Verbindungen.

Interessant wäre eine Berechnung der Einflüsse geordneter Fehlstellen auf die Größe der Bandlücke. Dies bietet möglicherweise eine Erklärung für die Diskrepanzen der von Bredow berechneten gegenüber den in dieser Arbeit bestimmten Bandlücken. Eine genauere Untersuchung der Struktur durch Neutronenbeugungsexperimente könnte Auskunft über lokale Ordnungsphänomene geben.

5 Zusammenfassung und Ausblick

Der Schwerpunkt dieser Arbeit lag in der Charakterisierung der Leitfähigkeitseigenschaften von Gd- bzw. Y-dotierten Systemen auf der Basis von Cerdioxid und Zirkondioxid.

Die untersuchten Systeme besitzen Fluorit-Struktur und haben die allgemeine Zusammensetzung $(\text{Ce}_{1-x}\text{Zr}_x)_{0.8}(\text{Gd}/\text{Y})_{0.2}\text{O}_{1.9}$. Die Konzentration der dreiwertigen Ionen wurde konstant gehalten, während der Einfluss der unterschiedlichen Ce/Zr-Verhältnisse untersucht wurde.

Die Präparation erfolgte nach unterschiedlichen Methoden, wobei lediglich nach dem Mixed-Oxide-Verfahren über den gesamten Bereich an Ce/Zr-Verhältnissen Proben mit Dichten von mindestens 95 % hergestellt werden konnten. Die für die elektrochemischen Untersuchungen verwendeten Proben besaßen Dichten von 95 - 99 %.

Zur Bestimmung der Ionenleitfähigkeit wurden Impedanzmessungen durchgeführt. Die Volumenleitfähigkeiten zeigen bei den Gd- und den Y-dotierten Systemen ein Minimum bei etwa gleichen Anteilen an Cer und Zirkonium. Bei den Ce-reichen Verbindungen ist die Leitfähigkeit der Gd-dotierten Verbindungen größer, bei den Zr-reichen Verbindungen zeigen die Y-dotierten Systeme die höhere Leitfähigkeit. Dies ist im Einklang mit Literaturdaten, denen zufolge bei einem optimalen Größenverhältnis zwischen den Dotierungskationen und den Kationen des Wirtsgitters eine maximale Leitfähigkeit auftritt.

Die Untersuchung der Elektronenleitfähigkeit erfolgte nach der Hebb-Wagner-Polarisationsmethode unter Verwendung eines Platin-Mikrokontakts als ionenblockierender Elektrode. Die Zr-freien Proben zeigen den idealen S-förmigen Kurvenverlauf der Strom-Spannungsmessungen und in der doppeltlogarithmischen Auftragung der Leitfähigkeit $\sigma_{e,h}$ gegen den Sauerstoffpartialdruck p_{O_2} die nach dem klassischen Defektmodell erwarteten Abhängigkeiten. Bei den Zr-haltigen Proben tritt im Bereich kleiner Sauerstoffpartialdrücke nahezu ideales Verhalten auf. Bei höheren Sauerstoffpartialdrücken ist oftmals kein Übergang in den p-leitenden Bereich, sondern ein breites Plateau zu beobachten, das durch den Ausbau von Sauerstoff beim Anlegen positiver Polarisationsspannungen erklärt werden kann.

Vergleicht man die Proben mit verschiedenen Zr-Gehalten, so zeigen die Verbindungen mit Anteilen an Ce^{4+} und Zr^{4+} die höchsten Leitfähigkeiten. Die Leitfähigkeit von CZG 552 liegt bei 700 °C und einem Sauerstoffpartialdruck von 10^{-5} bar bei $1.62 \cdot 10^{-4}$ S/cm, die der Ce-reicheren Verbindung CZG 912 ist unter gleichen Bedingungen etwa eine Größenordnung kleiner ($1.02 \cdot 10^{-5}$ S/cm).

Während eine deutliche Abhängigkeit der elektronischen Leitfähigkeit vom Ce/Zr-Verhältnis beobachtet wurde, zeigten die beiden dreiwertigen Dotierungskationen Gd und Y nur geringfügige Einflüsse auf die Leitfähigkeit.

Zur Bestimmung der Diffusionskoeffizienten wurden instationäre Messungen durchgeführt. Aus diesen können Beweglichkeiten und, unter Verwendung der Leitfähigkeitsdaten aus den stationären Messungen, Konzentrationen der Elektronen berechnet werden. Die Ergebnisse der instationären Messungen zeigen, dass die erhöhte Elektronenleitfähigkeit im System CZG 552 gegenüber CZG 732 sowohl auf eine erhöhte Beweglichkeit als auch auf eine größere Konzentration der Elektronen zurückzuführen ist. Die Berechnung der thermischen Bandlücke ergibt eine deutliche Abnahme von CZG 732 (2.79 eV) zu CZG 552 (2.00 eV).

Betrachtet man die elektronischen und ionischen Leitfähigkeitseigenschaften, so ist sehr bemerkenswert, dass beim Verhältnis $\text{Ce} : \text{Zr} = 1 : 1$ ein Minimum der ionischen und ein Maximum der elektronischen Leitfähigkeit auftritt. Die kann durch die Annahme erklärt werden, dass die Sauerstoffleerstellen geordnete Strukturen ausbilden. Die in geordneten Strukturen vorliegende Sauerstoffionen tragen nicht mehr zur Ionenleitfähigkeit bei, so dass sich diese verringert. Die Elektronenleitung wird jedoch durch das Ausbilden geordneter Strukturen begünstigt.

Aufgrund der gemischten Leitfähigkeit ist das Anwendungsgebiet dieser Systeme eher im Bereich von Anodenmaterialien oder Sauerstoffmembranen zu suchen. Verglichen mit den Zr-freien Verbindungen ist eine erhöhte Tendenz zum Sauerstoffausbau unter oxidierenden Bedingungen zu erkennen, die für diese Anwendungen von Vorteil ist. Im Hinblick auf die Anwendung als Festelektrolyt in Brennstoffzellen sind die dotierten Cerdioxid-Zirkondioxid-Systeme nicht geeignet, da die Ionenleitfähigkeit gegenüber Cerdioxid abnimmt, während die Elektronenleitfähigkeit zunimmt. Dies würde zu einer Verringerung des Wirkungsgrades führen.

6 Literaturverzeichnis

- [Ana 90] P. V. Ananthapadmanabhan, N. Venkatramani, V. K. Rohatgi, A. C. Momin and K. S. Venkateswarlu, *Structure and ionic conductivity of solid solutions in the system zirconia-cerium dioxide-yttrium oxide ($0.9\{(\text{ZrO}_2)_{1-x}(\text{CeO}_2)_x\}-0.1(\text{Y}_2\text{O}_3)$)*, Journal of the European Ceramic Society **6**, 111-17 (1990).
- [And 02] E. R. Andrievskaya, A. V. Samelyuk and L. M. Lopato, *Reaction of cerium oxide with zirconium and yttrium oxides at 1250 °C*, Powder Metallurgy and Metal ceramics **41**, 1-2 (2002).
- [Ali 03] M. Alifanti, B. Baps, N. Blangenois, J. Naud, P. Grange and B. Delmon, *Characterization of $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ mixed oxides. Comparison of the citrate and sol-gel preparation methods*, Chemistry of Materials **15**, 395-403 (2003).
- [Ara 95] H. Arashi, H. Naito and M. Nakata, *Electrical properties in the $\text{ZrO}_2\text{-CeO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$ system*, Solid State Ionics **76**, 315-19 (1995).
- [Arg 05] C. Argiris, *persönliche Mitteilung*.
- [Bal 95] G. Balducci, P. Fornasiero, R. Di Monte, J. Kaspar, S. Meriani and M. Graziani, *An unusual promotion of the redox behavior of $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ solid solutions upon sintering at high temperatures*, Catalysis Letters **33**, 193-200 (1995).
- [Bal 97] G. Balducci, J. Kaspar, P. Fornasiero, M. Graziani, M. S. Islam and J. D. Gale, *Computer Simulation Studies of Bulk Reduction and Oxygen Migration in $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ Solid Solutions*, Journal of Physical Chemistry B **101**, 1750-1753 (1997).
- [Bal 98] G. Balducci, J. Kaspar, P. Fornasiero, M. Graziani, M. S. Islam, *Surface and reduction energetics of $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ catalysts*, Journal of Physical Chemistry B **102**, 557-561 (1998).
- [Bal 00] G. Balducci, M. S. Islam, J. Kaspar, P. Fornasiero and M. Graziani, *Bulk Reduction and Oxygen Migration in the Ceria-Based Oxides*, Chemistry of Materials **12**, 677-681 (2000).
- [Bal 03] G. Balducci, M. S. Islam, J. Kaspar, P. Fornasiero and M. Graziani, *Reduction Process in $\text{CeO}_2\text{-MO}$ and $\text{CeO}_2\text{-M}_2\text{O}_3$ Mixed Oxides: A Computer Simulation Study*, Chemistry of Materials **15**, 3783-3787 (2003).

- [Bar 96] I. Barin, W. Schmidt, Thermochemical data of pure substances, G. Erikson, Equitherm VCH (1996).
- [Bay 82] M. S. G. Baythoun, F. R. Sale, *Production of strontium-substituted lanthanum manganite perovskite powder by the amorphous citrate process*, J. Mater. Science **17**, 2757 (1982).
- [Bed 02] S. Bedrane, C. Descorme, D. Duprez, *Investigation of the oxygen storage process on ceria and ceria-zirconia-supported catalysts*, Catalysis Today **75**, 401-405 (2002).
- [Ben 90] J. J. Bentzen and H. Schwartzbach, *Electrical conductivity, structure, and thermal expansion behavior of zirconium dioxide-cerium dioxide-gadolinium oxide-yttrium oxide solid solutions*, Solid State Ionics **40-41**, 942-6 (1990).
- [Ber 97] S. Bernal, G. Blanco, G. Cifredo, J. A. Perez-Omil, J. M. Pintado and J. M. Rodriguez-Izquierdo, *Reducibility of ceria-lanthana mixed oxides under temperature programmed hydrogen and inert gas flow conditions*, Journal of Alloys and Compounds, **250**, 449-454 (1997).
- [Boi 98] J. C. Boivin and G. Mairesse, *Recent Material Developments in Fast Oxide Ion Conductors*, Chemistry of Materials **10**, 2870-2888 (1998).
- [Boz 01] C. Bozo, F. Gaillard and N. Guilhaume, *Characterisation of ceria-zirconia solid solutions after hydrothermal ageing*, Applied Catalysis, A: General, **220**, 69-77 (2001).
- [Bre 05] T. Bredow, *persönliche Mitteilung*.
- [Bun 97] T. Bunluesin, R. J. Gorte and G. W. Graham, *CO oxidation for the characterization of reducibility in oxygen storage components of three-way automotive catalysts*, Applied Catalysis, B: Environmental **14**, 105-115 (1997).
- [But 83] V. Butler, C. R. A. Catlow, B. E. F. Fender and J. H. Harding, *Dopant ion radius and ionic conductivity in cerium dioxide*, Solid State Ionics **8**, 109-13 (1983).
- [Cal 84] B. Calès and J. F. Baumard, *Mixed conduction and defect structure of zirconia-ceria-ytria solid solutions*, J. Electrochem. Soc. **131**, 2407-13 (1984).

- [Cat 84] C. R. A. Catlow, *Transport in doped fluorite oxides*, Solid State Ionics **12**, 67-73 (1984).
- [Cha 03] C. Chai, S. Yang, Z. Liu, M. Liao, N. Chen, *Violet/blue photoluminescence from CeO₂ thin film*, Chinese Science Bulletin Vol. **48**, No. 12, 1198-1200 (2003).
- [Che 93] P.-L. Chen, I-W. Chen, *Reaktive Cerium(IV)oxide powders by the homogeneous precipitation method*, J. Am. Ceram. Soc. **76** [6], 1577-83 (1993).
- [Chi 90] B.-S. Chiou, *Electrical behaviour of ceria-stabilized zirconia with rare-earth oxide additives*, J. Am. Ceram. Soc. **73** [4], 866-71 (1990).
- [Chi 96] G. Chiodelli, G. Flor and M. Scagliotti, *Electrical properties of the ZrO₂-CeO₂ system*, Solid State Ionics **91**, 109-121 (1996).
- [Chu 03] C. M. Chun, J. D. Mumford, J. Patel and T. A. Ramanarayanan, *Electron-ion transport in ZrO₂-Y₂O₃-CeO₂ ceramics*, Journal of Electroceramics **10**, 221-232 (2003).
- [Cra 79] J. Crank, *The mathematics of diffusion*, Oxford University Press (1979).
- [Dir 79] R. T. Dirstine, R. N. Blumenthal and T. F. Kuech, *Ionic conductivity of calcia, yttria and rare earth-doped cerium dioxide*, J. Electrochem. Soc. **Vol 126**, 264 (1979).
- [Duh 89] J. G. Duh, M. Y. Lee, *Fabrication and sinterability in Y₂O₃-CeO₂-ZrO₂*, Journal of Materials Science **24**, 4467-4474 (1989).
- [Egu 92] K. Eguchi, T. Setoguchi, T. Inoue and H. Arai, *Electrical properties of ceria-based oxides and their application to solid oxide fuel cells*, Solid State Ionics **52**, 165-72 (1992).
- [Esc 05] M. Eschen, *Auswertung einer Guinier-Filmaufnahme (BAS 1800-Scanner)*, Universität Münster (2005).
- [Ets 70] T. H. Etsell and S. N. Flengas, *Electrical properties of solid oxide electrolytes*, Chem. Rev. **70**, pp. 339-76 (1970).
- [Fag 02] D. P. Fagg, V. V. Kharton, J. R. Frade, *P-type electronic transport in Ce_{0.8}Gd_{0.2}O_{2-δ}: The effect of transition metal oxide sintering aids*, Journal of Electroceramics **9**, 199-207 (2002).

- [Fag 04] D. P. Fagg, V. V. Kharton, J. R. Frade, *Transport in ceria electrolytes modified with sintering aids: Effects on oxygen reduction kinetics*, J. Solid State Electrochem. **8**, 618-625 (2004).
- [For 95] P. Fornasiero, R. Di Monte, G. R. Rao, J. Kaspar, S. Meriani, A. Trovarelli and M. Graziani, *Rh-loaded CeO₂-ZrO₂ solid solutions as highly efficient oxygen exchangers: dependence of the reduction behavior and the oxygen storage capacity on the structural properties*, Journal of Catalysis **151**, 168-77 (1995).
- [For 96] P. Fornasiero, G. Balducci, R. Di Monte, J. Kaspar, V. Sergo, G. Gubitosa, A. Ferrero and M. Graziani, *Modification of the redox behavior of CeO₂ induced by structural doping with ZrO₂*, Journal of Catalysis **164**, 173-183 (1996).
- [Ger 81] R. Gerhardt-Anderson, A. S. Nowick, *Ionic conductivity of CeO₂ with trivalent dopants of different ionic radii*, Solid State Ionics **5**, 547-550 (1981).
- [Gme 74] Gmelin-Handbuch, *Sc, Y, La und Lanthanide Verbindungen*, System-Nummer 39, Seltenerdelemente Teil C, 8. Auflage (1974).
- [Göp 00] W. Göpel, H.-D. Wiemhöfer, *Statistische Thermodynamik*, Spektrum Akademischer Verlag, Heidelberg, Berlin (2000).
- [Goo 97] J. B. Goodenough, *Ceramic solid electrolytes*, Solid State Ionics **94**, 17-25 (1997).
- [Gou 04] F. Goubin, X. Rocquefelte, M.-H. Whangbo, Y. Montardi, R. Brec, S. Jobic, *Experimental and theoretical characterization of the optical properties of CeO₂, SrCeO₃ and Sr₂CeO₄ containing Ce⁴⁺ (f⁰) ions*, Chem. Mater. **16**, 662-669 (2004).
- [Gro 04] V. Grover and A. K. Tyagi, *Phase relation studies in the CeO₂-Gd₂O₃-ZrO₂ system*, Journal of Solid State Chemistry **177**, 4197-4204 (2004).
- [Guo 05] X. Guo, S. Mi, R. Waser, *Nonlinear electrical properties of grain boundaries in oxygen ion conductors: acceptor-doped ceria*, Electrochemical and Solid-State Letters **8** (1), J1-J3 (2005).
- [Hag 05] K. Hagelschur, *Rampenprogramm zur Steuerung des Cal-Reglers*, entworfen mit LabView 6, Universität Münster (2005).

- [Heb 52] M. H. Hebb, *Electrical conductivity of silver sulfide*, J. Chem. Phys. **20**, 185-90 (1952).
- [Hin 86] Y. Hinatsu and T. Muromura, *Phase relations in the systems zirconium dioxide-yttrium sesquioxide-neodymium sesquioxide and zirconium dioxide-yttrium sesquioxide-cerium dioxide*, Mater. Res. Bull. **21**, 1343-9 (1986).
- [Hon 95] S. J. Hong, A. V. Virkar, *Lattice parameters and densities of rare-earth oxide doped ceria electrolytes*, J. Am. Ceram. Soc. **78** [2] 433-39 (1995).
- [Hua 97a] W. Huang, P. Shuk and M. Greenblatt, *Hydrothermal Synthesis and Properties of $Ce_{1-x}Sm_xO_{2-x/2}$ and $Ce_{1-x}Ca_xO_{2-x}$ Solid Solutions*, Chemistry of Materials **9**, 2240-2245 (1997).
- [Hua 97b] W. Huang, P. Shuk and M. Greenblatt, *Properties of sol-gel prepared $Ce_{1-x}Sm_xO_{2-x/2}$ solid electrolytes*, Solid State Ionics **100**, 23-27 (1997).
- [Hua 00] W. Huang, P. Shuk, M. Greenblatt, M. Croft, F. Chen and M. Liu, *Structural and electrical characterization of a novel mixed conductor: CeO_2 - Sm_2O_3 - ZrO_2 solid solution*, Journal of the Electrochemical Society **147**, 4196-4202 (2000).
- [Ina 96] N. Inaba, H. Tagawa, *Ceria-based solid electrolytes Review*, Solid State Ionics **83**, 1-16 (1996).
- [Jar 97a] D. Jarosch, *Schockgefrieren von Lösungen zur Herstellung von keramischen Pulvern*, unveröffentlicht, Universität Münster (1997).
- [Jar 97b] D. Jarosch, Messprogramm „UI-Messung mit dem Potentiostaten 1002 PC.T. und DAS 1701 AO“ zur Aufnahme von Strom-Spannungsmessungen, entworfen mit der Software Testpoint (Firma Keithley), Universität Münster (1997).
- [Jar 98] D. Jarosch, *Elektrische Messtechnik*, unveröffentlicht, Universität Münster (1998).
- [Jun 02] G.-B. Jung, T.-J. Huang, C.-L. Chang, *Effect of temperature and dopant concentration on the conductivity of samaria-doped ceria electrolyte*, Journal of Solid State Electrochemistry **6**, 225-230 (2002).
- [Kas 99] J. Kaspar, P. Fornasiero and M. Graziani, *Use of CeO_2 -based oxides in the three-way catalysis*, Catalysis Today **50**, 285-298 (1999).

- [Kat 02] M. Katsuki, S. Wang, K. Yasumoto and M. Dokiya, *The oxygen transport in Gd-doped ceria*, Solid State Ionics **154-155**, 589-595 (2002).
- [Kaw 98] K.-I. Kawamura, K. Watanabe, Y. Nigara, A. Kaimai, T. Kawada and J. Mizusaki, *Electric properties of $[(ZrO_2)_{0.8}(CeO_2)_{0.2}]_{0.9}(CaO)_{0.1}$ solid solution*, Journal of the Electrochemical Society **145**, 2552-2558 (1998).
- [Kil 82a] J. A. Kilner, R. J. Brook, *A study of oxygen ion conductivity in doped non-stoichiometric oxides*, Solid State Ionics **6**, 237-252 (1982).
- [Kil 82b] J. A. Kilner, R. J. Brook, *The effects of dopant cation-oxygen vacancy complexes on the anion transport properties of non-stoichiometric fluorite oxides*, Solid State Ionics **6**, 253-259 (1982).
- [Kil 00] J. A. Kilner, *Fast oxygen transport in acceptor doped oxides*, Solid State Ionics **129**, 13-23 (2000).
- [Kim 89] D.-J. Kim, *Lattice parameters, ionic conductivities and solubility limits in fluorite-structure MO_2 Oxide ($M = Hf^{4+}, Zr^{4+}, Ce^{4+}, Th^{4+}, U^{4+}$) solid solutions*, J. Am. Ceram. Soc. **72** [8], 1415-21 (1989).
- [Kol 63] Kolthoff, Elving, *Treatise on analytical chemistry*, Part II, Interscience publishers Vol. 287, 37 (1963).
- [Kos 00] I. Kosacki, V. Petrovsky and H. U. Anderson, *Modeling and characterization of electrical transport in oxygen conducting solid electrolytes*, Journal of Electroceramics **4**, 243-249 (2000).
- [Lac 00] P. Lacorre, F. Goutenoire, O. Bohnke, R. Retoux, Y. Laligant, *Designing fast oxygen-ion conductors based on $La_2Mo_2O_9$* , Nature Vol. **404**, 856-858 (2000).
- [Lan 99] G. A. Landrum, R. Dronskowski, R. Niewa, F. J. DiSalvo, *Electronic structure and bonding in cerium (nitride) compounds: trivalent versus tetravalent cerium*, Chemistry – A European Journal **5**, No.2 (1999).
- [Lea 92] C. Leach, N. Khan, B. C. H. Steele, *Ionic conductivity-microstructure relationships in two-phase Zr-Ce-Y-O*, Journal of materials science **27**, 3812-3816 (1992).

- [Lee 00] C. H. Lee and G. M. Choi, *Electrical conductivity of CeO₂-doped YSZ*, Solid State Ionics **135**, 653-661 (2000).
- [Lee 04] J. H. Lee, J. Kim, S. W. Kim, H. W. Lee and H. S. Song, *Characterization of the electrical properties of Y₂O₃-doped CeO₂-rich CeO₂-ZrO₂ solid solutions*, Solid State Ionics **166**, 45-52 (2004).
- [Liu 99] J. Liu and W. Weppner, *Electronic conductivity measurement of gadolinia doped ceria by DC-partial-polarization*, Ionics **5**, 115-121 (1999).
- [Lüb 98] S. Lübke and H.-D. Wiemhöfer, *Electronic conductivity of gadolinia-doped ceria*, Berichte der Bunsen-Gesellschaft **102**, 642-649 (1998).
- [Lüb 99a] S. Lübke and H.-D. Wiemhöfer, *Electronic conductivity of Gd-doped ceria with additional Pr-doping*, Solid State Ionics **117**, 229-243 (1999).
- [Lüb 99b] S. Lübke, *Sauerstoffionenleitendes Cerdioxid als gemischter Leiter: Einflüsse der Dotierung auf die Elektronenleitfähigkeit*, Dissertation, Westfälische Wilhelms-Universität Münster (1999).
- [Maf 98] N. Maffei, A.K. Kuriakose, *Solid oxide fuel cells of ceria doped with gadolinium and praseodymium*, Solid State Ionics **107**, 67-71 (1998).
- [Mai 00] J. Maier, *Festkörper – Fehler und Funktion, Prinzipien der Physikalischen Festkörperchemie*, Teubner Studienbücher Chemie, Stuttgart · Leipzig (2000).
- [Mar 91] F. M. B. Marques, *Electrical properties of ceria-doped Ytria*, J. Am. Ceram. Soc. **74** [3], 598-605 (1991).
- [Mar 92] D. L. Maricle, T. E. Swarr and S. Karavolis, *Enhanced ceria - a low-temperature SOFC electrolyte*, Solid State Ionics **52**, 173-82 (1992).
- [Mat 05] T. Matsui, M. Inaba, A. Mineshige, Z. Ogumi, *Electrochemical properties of ceria-based oxides for use in intermediate-temperature SOFCs*, Solid State Ionics **176**, 647-654 (2005).
- [Mer 87] Merck-Heft, *Komplexometrische Bestimmungsmethoden mit Titriplex*, Darmstadt (1987).

- [Min 99] L. Minervini, M. O. Zacate and R. W. Grimes, *Defect cluster formation in M_2O_3 -doped CeO_2* , Solid State Ionics **116**, 339-349 (1999).
- [Mis 98] Y. Mishima, H. Mitsuyasu, M. Ohtaki and K. Eguchi, *Solid oxide fuel cell with composite electrolyte consisting of samaria-doped ceria and yttria-stabilized zirconia*, Journal of the Electrochemical Society **145**, 1004-1007 (1998).
- [Miy 56] S. Miyatani, *Point contact of Pt and γ - Cu_2S* , Journal of the Physical Society of Japan Vol. **11**, No. 10, 1059-1063.
- [Möb 64] H.-H. Möbius, *Sauerstoffionenleitende Festelektrolyte und ihre Anwendungsmöglichkeiten; Zusammensetzung und Systematik der Festelektrolyte mit Sauerstoffionenleitung*, Zeitschrift für Chemie, 4. Jahrgang, Heft 3, 81-94 (1964).
- [Mog 94] M. Mogensen, T. Lindegaard and U. Rud Hansen, *Physical properties of mixed conductor solid oxide fuel cell anodes of doped CeO_2* , Journal of the Electrochemical Society **141**, 2122-8 (1994).
- [Mog 00] M. Mogensen, N. M. Sammes, G. A. Tompsett, *Physical, chemical and electrochemical properties of pure and doped ceria*, Solid State Ionics **129**, 63-94 (2000).
- [Mur 99] E. P. Murray, T. Tsai, S. A. Barnett; *A direct-methane fuel cell with ceria-based anode*, Nature Vol. **400**, 649-651 (1999).
- [Nav 97] L. Navarro, F. Marques and J. Frade, *n-Type conductivity in gadolinia-doped ceria*, Journal of the Electrochemical Society **144**, 267-273 (1997).
- [Nig 95] Y. Nigara, J. Mizusaki and M. Ishigame, *Measurement of oxygen permeability in CeO_2 doped CSZ*, Solid State Ionics **79**, 208-11 (1995).
- [Nig 96] Y. Nigara, Y. Kosaka, K. Kawamura, J. Mizusaki and M. Ishigame, *Oxygen permeability in ZrO_2 - CeO_2 - MgO at high temperatures*, Solid State Ionics **86-88**, 739-744 (1996).
- [Nig 97] Y. Nigara, K. Watanabe, K. Kawamura, J. Mizusaki and M. Ishigame, *Oxygen permeation in ZrO_2 - CeO_2 - CaO for application to oxygen separation from thermally decomposed H_2O* , Journal of the Electrochemical Society **144**, 1050-1055 (1997).

- [Nig 00] U. Nigge, *Darstellung und elektrochemische Charakterisierung gemischtleitender Oxide*, Dissertation, Westfälische Wilhelms-Universität Münster (2000).
- [Ota 03] T. Otake, H. Yugami, K. Yashiro, Y. Nigara, T. Kawada, J. Mizusaki, *Nonstoichiometry of $Ce_{1-x}Y_xO_{2-0.5x-\delta}$ ($x=0.1, 0.2$)*, *Solid State Ionics* **161**, 181-186 (2003).
- [Oza 98] M. Ozawa, *Role of cerium-zirconium mixed oxides as catalysts for car pollution: A short review*, *Journal of Alloys and Compounds* **275-277**, 886-890 (1998).
- [Oza 99] M. Ozawa and C. K. Loong, *In situ X-ray and neutron powder diffraction studies of redox behavior in CeO_2 -containing oxide catalysts*, *Catalysis Today* **50**, 329-342 (1999).
- [Pas 83] C. Pascual, J. R. Jurado and P. Duran, *Electrical behavior of doped yttria-stabilized zirconia ceramic materials*, *J. Mater. Sci.* **18**, 1315-22 (1983).
- [Pfa 94] A. Pfau, K. D. Schierbaum, *The electronic structure of stoichiometric and reduced CeO_2 surface: an XPS, UPS and HREELS study*, *Surface Science* **321**, 71 (1994).
- [Pat 67] J. W. Patterson, E. C. Bogren, R. A. Rapp, *Mixed conduction in $Zr_{0.85}Ca_{0.15}O_{1.85}$ and $Th_{0.85}Y_{0.15}O_{1.925}$ Solid Electrolytes*, *Journal of the Electrochemical Society: Solid State Science*, 752-758 (1967).
- [Ric 73] H. Rickert and H.-D. Wiemhöfer, *Einführung in die Elektrochemie fester Stoffe*, Berlin (1973).
- [Ric 83] H. Rickert and H.-D. Wiemhöfer, *Measurements of chemical diffusion coefficients of mixed conducting solids using point electrodes – investigations on Cu_2O* , *Ber. Bunsenges. Physik. Chemie* **87**, 236 (1983).
- [Roc 99] F. Rocholl, *Messung und Simulation von Diffusionsprozessen in gemischt leitenden Oxiden*, Dissertation, Westfälische Wilhelms-Universität Münster (1999).
- [Roe 72] F. K. Roehrig, T. Wright, *Freeze-drying: a unique approach to the synthesis of ultra-fine powders*, *J. Vac. Sci. Technol.* **9** (6), 1368 (1972).

- [Sak 01] N. Sakai, T. Hashimoto, T. Katsube, K. Yamaji, H. Negishi, T. Horita, H. Yokokawa, Y. P. Xiong, M. Nakagawa and Y. Takahashi, *Miscibility gap in CeO₂-ZrO₂-YO_{1.5} system as an electrode of solid oxide fuel cell*, Solid State Ionics **143**, 151-160 (2001).
- [Sam 97] N. M. Sammes and Z. Cai, *Ionic conductivity of ceria/yttria stabilized zirconia electrolyte materials*, Solid State Ionics **100**, 39-44 (1997).
- [Sam 99] N. M. Sammes, G. A. Tompsett and Z. Cai, *The chemical reaction between ceria and fully stabilised zirconia*, Solid State Ionics **121**, 121-125 (1999).
- [Sas 00] K. Sasaki and J. Maier, *Re-analysis of defect equilibria and transport parameters in Y₂O₃-stabilized ZrO₂ using EPR and optical relaxation*, Solid State Ionics **134**, 303-321 (2000).
- [Sha 76] R. D. Shannon, *Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides*, Acta Crystallogr., Sect. A, **A32**, 751-67 (1976).
- [Shi 04] T. Shimonosono, Y. Hirata, Y. Ehira, S. Sameshima, T. Horita and H. Yokokawa, *Electronic conductivity measurement of Sm- and La-doped ceria ceramics by Hebb-Wagner method*, Solid State Ionics **174**, 27-33 (2004).
- [Shu 96] P. Shuk, H.-D. Wiemhoefer, U. Guth, W. Goepel and M. Greenblatt, *Bi₂O₃-Based Solid Electrolytes (review)*, Solid State Ionics **89**, 179-196 (1996).
- [Sko 02] N. V. Skorodumova, S. I. Simak, B. I. Lundqvist, I. A. Abrikosov, B. Johansson, *Quantum origin of the oxygen storage capability of ceria*, Physical review letters Vol. **89**, No. 16, 166601-1-4.
- [Ste 98] J. W. Stevenson, T. R. Armstrong, L. R. Pederson, J. Li, C. A. Lewinsohn, S. Baskaran, *Effect of A-side cation nonstoichiometry on the properties of doped lanthanum gallate*, Solid State Ionics **113-115**, 571-583 (1998).
- [Ste 00] B. C. H. Steele, *Appraisal of Ce_{1-y}Gd_yO_{2-y/2} electrolytes for IT-SOFC operation at 500°C*, Solid State Ionics **129**, 95-110 (2000).
- [Ste 01] B. C. H. Steele, A. Heinzl, *Materials for fuel cell technologies*, Nature Vol. **414**, 345-352 (2001).

- [Tej 89] L. G. Tejuca, J. L. G. Fierro, *Structure and Reactivity of Perovskite-Type Oxides*, *Advances in catalysis* **36**, 237 (1989).
- [Tha 04] V. Thangadurai and W. Weppner, *Ce_{0.8}Sm_{0.2}O_{1.9}: characterization of electronic charge carriers and application in limiting current oxygen sensors*, *Electrochimica Acta* **49**, 1577-1585 (2004).
- [Tro 97] A. Trovarelli, F. Zamar, J. Llorca, C. De Leitenburg, G. Dolcetti and J. T. Kiss, *Nanophase fluorite-structured CeO₂-ZrO₂ catalysts prepared by high-energy mechanical milling. Analysis of low-temperature redox activity and oxygen storage capacity*, *Journal of Catalysis* **169**, 490-502 (1997).
- [Tro 99] A. Trovarelli, C. de Leitenburg, M. Boaro and G. Dolcetti, *The utilization of ceria in industrial catalysis*, *Catalysis Today* **50**, 353-367 (1999).
- [Tso 00] A. Tsoga, A. Naoumidis and D. Stover, *Total electrical conductivity and defect structure of ZrO₂-CeO₂-Y₂O₃-Gd₂O₃ solid solutions*, *Solid State Ionics* **135**, 403-409 (2000).
- [Tul 92] H. L. Tuller, *Mixed ionic-electronic conduction in a number of fluorite and pyrochlore compounds*, *Solid State Ionics* **52**, 135-146 (1992).
- [Tul 97] H. L. Tuller, *Semiconduction and mixed ionic-electronic conduction in nonstoichiometric oxides: impact and control*, *Solid State Ionics* **94**, 63-74 (1997).
- [Van 96] J. Van Herle, T. Horita, T. Kawada, N. Sakai, H. Yokokawa and M. Dokiya, *Low temperature fabrication of (Y,Gd,Sm)-doped ceria electrolyte*, *Solid State Ionics* **86-88**, 1255-1258 (1996).
- [Voh 93] U. Vohrer, H.-D. Wiemhöfer, W. Göpel, *Electronic properties of ion-implanted yttria-stabilized zirconia*, *Solid State Ionics* **59**, 141-149 (1993).
- [Wag 56] C. Wagner, *Galvanische Zellen mit festen Elektrolyten mit gemischter Stromleitung*, *Z. Elektrochemie* **60**, 4 (1956).
- [Wan 97] S. Wang, H. Inaba, H. Tagawa and T. Hashimoto, *Nonstoichiometry of Ce_{0.8}Gd_{0.2}O_{1.9-x}*, *Journal of the Electrochemical Society* **144**, 4076-4080 (1997).

- [Wan 04] F.-Y. Wang, S. Chen, S. Cheng, *Gd³⁺ and Sm³⁺ co-doped ceria based electrolytes for intermediate temperature solid oxide fuel cells*, *Electrochemistry Communications* **6**, 743-746 (2004).
- [Wei 02] J. Weitkamp and H.-D. Wiemhöfer, *Electronic conduction and stability of solid electrolytes based on lanthanum gallates*, *Solid State Ionics* **154-155**, 597-604 (2002).
- [Wep 76] W. Weppner, *Electrochemical Transient Investigations of the diffusion and concentration of electrons in Ytria stabilized Zirconia-Solid Electrolytes*, *Z. Naturforschung* **31a**, 1336-1343 (1976).
- [Wie 82] H.-D. Wiemhöfer, *Anwendung von Punktelektroden auf die Messung der chemischen Diffusion gemischter Leiter am Beispiel des Kupersulfids*, Dissertation, Universität Dortmund (1982).
- [Wie 93] H.-D. Wiemhöfer, *Process at interfaces between solid electronic, ionic and mixed conductors characterization by voltage and frequency dependent electrical measurements*, *Ber. Bunsenges. Physikal. Chemie* **97** (3), 461 (1993).
- [Wic 05] C. Wickleder, *persönliche Mitteilung*.
- [Wor 92] W. L. Worell, *Electrical properties of mixed-conducting oxides having high oxygen-ion conductivity*, *Solid State Ionics* **52**, 147-151 (1992).
- [Xio 01] Y. Xiong, K. Yamaji, N. Sakai, H. Negishi, T. Horita and H. Yokokawa, *Electronic conductivity of ZrO₂-CeO₂-YO_{1.5} solid solutions*, *Journal of the Electrochemical Society* **148**, E489-E492 (2001).
- [Xio 02] Y. Xiong, K. Yamaji, T. Horita, N. Sakai and H. Yokokawa, *Electronic Conductivity of 20 mol % YO_{1.5} Doped CeO₂*, *Journal of the Electrochemical Society* **149**, E450-E454 (2002).
- [Xio 04] Y. Xiong, K. Yamaji, T. Horita, N. Sakai and H. Yokokawa, *Hole and Electron Conductivities of 20 mol%-REO_{1.5} Doped CeO₂ (RE = Yb, Y, Gd, Sm, Nd, La)*, *Journal of the Electrochemical Society* **151**, A407-A412 (2004).
- [Yah 86] H. Yahiro, K. Eguchi, H. Arai, *Ionic conduction and microstructure of the ceria-strontia system*, *Solid State Ionics* **21**, 37-47 (1986).

- [Yah 88] H. Yahiro, Y. Eguchi, K. Eguchi and H. Arai, *Oxygen ion conductivity of the ceria-samarium oxide system with fluorite structure*, J. Appl. Electrochem. **18**, 527-6 (1988).
- [Yam 95] K. Yamashita, K. V. Ramanujachary, M. Greenblatt, *Hydrothermal synthesis and low temperature conduction properties of substituted ceria ceramics*, Solid State Ionics **81**, 53-60 (1995).
- [Yam 00] O. Yamamoto, *Solid oxide fuel cells: fundamental aspects and prospects*, Electrochimica Acta **45**, 2423-2435 (2000).
- [Yas 98] I. Yasuda and M. Hishinuma, *Electrical conductivity, dimensional instability and internal stresses of CeO₂-Gd₂O₃ solid solutions*, Proceedings - Electrochemical Society **97-24**, 178-187 (1998).
- [Yok 01] H. Yokokawa, N. Sakai, T. Horita, K. Yamaji, Y. Xiong, T. Otake, H. Yugami, T. Kawada and J. Mizusaki, *Phase diagram calculations of ZrO₂-based ceramics with an emphasis on the reduction/oxidation equilibria of cerium ions in the ZrO₂-YO_{1.5}-CeO₂-CeO_{1.5} system*, Journal of Phase Equilibria **22**, 331-338 (2001).
- [Zha 87] H.-M. Zhang, Y. Teraoke, N. Yamazoe, *Preparation of perovskite-type oxides with large surface area by citrate process*, Chem. Lett., 665 (1987).
- [Zha 04] T. S. Zhang, J. Ma, Y. J. Leng, S. H. Chan, P. Hing and J. A. Kilner, *Effects of transition metal oxides on densification and electrical properties of Si-containing Ce_{0.8}Gd_{0.2}O_{2.8} ceramics*, Solid State Ionics **168**, 1505-1511 (2004).
- [Zho 93] Y. C. Zhou and M. N. Rahaman, *Hydrothermal synthesis and sintering of ultrafine ceria powders*, Journal of Materials Research **8**, 1680-6 (1993).

7 Anhang

7.1 Abkürzungen

a	Gitterkonstante
a	Radius des Mikrokontaktes
C	Kapazität in Ersatzschaltbildern
c_e	Konzentration der Elektronen
c_h	Konzentration der Defektelektronen
CPE	constant phase element (Konstantphasenelement)
D	Diffusionskoeffizient
\tilde{D}	chemischer Diffusionskoeffizient
\tilde{D}_e	chemischer Diffusionskoeffizient der Elektronen
\tilde{D}_h	chemischer Diffusionskoeffizient der Defektelektronen
$D_{K,e}$	Komponentendiffusionskoeffizient der Elektronen
$D_{K,h}$	Komponentendiffusionskoeffizient der Defektelektronen
EDX	electron dispersive X-ray analysis
e	Elementarladung
e^-, e'	Elektron
E_A	Aktivierungsenergie
$E_{A,e}$	Aktivierungsenergie der Elektronen
$E_{A,h}$	Aktivierungsenergie der Defektelektronen
F	Faradaykonstante
h	Stunde
h^\cdot	Defektelektron
$H_{mig,e}$	Bewegungsenthalpie der Elektronen
$H_{mig,h}$	Bewegungsenthalpie der Defektelektronen
ΔH_e°	Reaktionsenthalpie zur Erzeugung der Elektronen
ΔH_h°	Reaktionsenthalpie zur Erzeugung der Defektelektronen
$\Delta H_{e,h}^\circ$	Reaktionsenthalpie zur Erzeugung eines Elektron-Loch-Paares
I	Strom
i	Teilstromdichte
$i_{O^{2-}}$	Teilstromdichte der Sauerstoffionen
i_n	Teilstromdichte der Elektronen
i_p	Teilstromdichte der Defektelektronen
ϕ	elektrisches Potential

j	Teilchenstromdichte
K	Gleichgewichtskonstante
k	Boltzmannkonstante
L	Induktivität (in Ersatzschaltbildern)
L	effektive Diffusionslänge (in Diffusionsgleichungen)
M	molare Masse
μ	chemisches Potential
$\tilde{\mu}$	elektrochemisches Potential
$\tilde{\mu}_e$	elektrochemisches Potential der Elektronen
$\tilde{\mu}_h$	elektrochemisches Potential der Defektelektronen
N_A	Avogadrozahl
O_o^x	idealer Sauerstoffgitterplatz
R	allgemeine Gaskonstante
R	Widerstand
ρ_{prakt}	praktische Dichte
ρ_{theor}	theoretische Dichte
s	Sekunde
σ_e	gesamte elektronische Leitfähigkeit
σ_{ges}	Gesamtleitfähigkeit
$\sigma_{O^{2-}}$	Sauerstoffionenleitfähigkeit
σ_{Kg}	Korngrenzleitfähigkeit
σ_n	Elektronenleitfähigkeit
σ_p	Defektelektronenleitfähigkeit
σ_V	Volumenleitfähigkeit
T	Temperatur
U	Spannung
u	Beweglichkeit
V	vacancy (Leerstelle)
V	Volt
V_Z	Volumen der Elementarzelle
W	Warburelement
Z	Zahl der Formeleinheiten pro Elementarzelle
Z	Impedanz
z	Ladungszahl

Probenkennzeichnungen:

CG 82	$\text{Ce}_{0.8}\text{Gd}_{0.2}\text{O}_{1.9}$
CY 82	$\text{Ce}_{0.8}\text{Y}_{0.2}\text{O}_{1.9}$
ZG 82	$\text{Zr}_{0.8}\text{Gd}_{0.2}\text{O}_{1.9}$
ZY 82	$\text{Zr}_{0.8}\text{Y}_{0.2}\text{O}_{1.9}$
CZG 912	$(\text{Ce}_{0.9}\text{Zr}_{0.1})_{0.8}\text{Gd}_{0.2}\text{O}_{1.9}$
CZY 912	$(\text{Ce}_{0.9}\text{Zr}_{0.1})_{0.8}\text{Y}_{0.2}\text{O}_{1.9}$

Die Proben mit anderen Ce-Zr-Gehalten wurden analog zu den angegebenen Systemen CZG 912 und CZY 912 benannt.

7.2 Verwendete Software

Struktur und Röntgen:

AIDA

korpow

winXpow

Diamond

Elektrochemische Untersuchungen und Auswertung:

Testpoint

LabView

CorrWare/CorrView

ZPlot / ZView

Microcal Origin

Darstellungen und Text:

StarOffice 6.0, 7.0

Micrografix Designer

Microcal Origin

Diamond

7.3 Ergebnisse

7.3.1 Reflexe und Indizierung der Guinier-Röntgenaufnahmen

Im folgenden sind die 2θ -Werte der beobachteten Röntgenreflexe aus den Guinier-Aufnahmen, sowie die zugehörigen Intensitäten angegeben. Den Reflexen wurden h k l-Werte zugeordnet und die Gitterkonstanten berechnet. Die experimentell ermittelten Werte wurden mit berechneten Werten verglichen.

Die eingeklammerten Werte wurden bei der Berechnung der Gitterkonstanten nicht berücksichtigt, da hierbei apparativ bedingte, große Abweichungen von den berechneten Werten auftraten.

• **Sprüh-Verfahren:**

$2\theta_{\text{beob.}}$ Werte	$\Delta(2\theta)$	Intensität	h k l
28.4790	-0.010	100.0	1 1 1
33.0104	-0.002	34.9	2 0 0
47.3748	-0.007	52.9	2 2 0
56.1875	-0.031	38.9	3 1 1
58.9183	-0.040	7.8	2 2 2
69.2115	-0.043	7.6	4 0 0
76.5637	0.045	13.9	3 3 1
78.9144	0.029	8.6	4 2 0

Tabelle 7.1: Röntgendaten ($2\theta_{\text{beob.}}$, $\Delta(2\theta)$, Intensitäten) von $\text{Ce}_{0.8}\text{Gd}_{0.2}\text{O}_{1.9}$ mit Indizierung.

$2\theta_{\text{beob.}}$ Werte	$\Delta(2\theta)$	Intensität	h k l
28.6232	-0.024	100.0	1 1 1
33.1783	-0.020	27.9	2 0 0
47.6346	-0.023	40.6	2 2 0
56.5145	-0.039	37.4	3 1 1
59.2676	-0.046	8.2	2 2 2
69.6693	-0.019	6.1	4 0 0
77.0676	0.053	14.6	3 3 1
79.4203	0.018	7.3	4 2 0

Tabelle 7.2: Röntgendaten ($2\theta_{\text{beob.}}$, $\Delta(2\theta)$, Intensitäten) von $(\text{Ce}_{0.9}\text{Zr}_{0.1})_{0.8}\text{Gd}_{0.2}\text{O}_{1.9}$ mit Indizierung.

$2\theta_{\text{beob.}}$ Werte	$\Delta(2\theta)$	Intensität	h k l
28.9536	-0.025	100.0	1 1 1
33.5627	-0.022	30.9	2 0 0
48.2098	-0.020	44.8	2 2 0
57.2080	-0.044	42.1	3 1 1
59.9875	-0.064	12.6	2 2 2
70.6054	0.013	6.0	4 0 0
78.1039	0.056	11.0	3 3 1
80.4834	0.002	6.6	4 2 0

Tabelle 7.3: Röntgendaten ($2\theta_{\text{beob.}}$, $\Delta(2\theta)$, Intensitäten) von $(\text{Ce}_{0.7}\text{Zr}_{0.3})_{0.8}\text{Gd}_{0.2}\text{O}_{1.9}$ mit Indizierung.

$2\theta_{\text{beob.}}$ Werte	$\Delta(2\theta)$	Intensität	h k l
29.2747	0.006	100.0	1 1 1
33.9315	0.008	30.9	2 0 0
48.7265	-0.007	54.3	2 2 0
57.8708	0.004	41.5	3 1 1
60.6910	-0.012	5.2	2 2 2
71.3989	0.009	6.8	4 0 0
78.9609	0.002	9.9	3 3 1
(81.3098)	--	5.2	4 2 0

Tabelle 7.4: Röntgendaten ($2\theta_{\text{beob.}}$, $\Delta(2\theta)$, Intensitäten) von $(\text{Ce}_{0.5}\text{Zr}_{0.5})_{0.8}\text{Gd}_{0.2}\text{O}_{1.9}$ mit Indizierung.

$2\theta_{\text{beob.}}$ Werte	$\Delta(2\theta)$	Intensität	h k l
29.5388	-0.004	100.0	1 1 1
34.2458	0.002	34.7	2 0 0
49.2063	-0.002	59.5	2 2 0
58.4104	-0.036	50.7	3 1 1
61.2786	-0.039	11.7	2 2 2
72.1717	0.027	6.8	4 0 0
79.8468	0.019	16.0	3 3 1
(82.2352)	--	11.4	4 2 0

Tabelle 7.5: Röntgendaten ($2\theta_{\text{beob.}}$, $\Delta(2\theta)$, Intensitäten) von $(\text{Ce}_{0.3}\text{Zr}_{0.7})_{0.8}\text{Gd}_{0.2}\text{O}_{1.9}$ mit Indizierung.

$2\theta_{\text{beob.}}$ Werte	$\Delta(2\theta)$	Intensität	h k l
29.8117	0.007	100.0	1 1 1
34.5609	0.011	27.9	2 0 0
49.6684	0.005	52.0	2 2 0
58.9768	-0.026	39.7	3 1 1
61.8863	-0.020	7.2	2 2 2
72.9045	0.035	5.9	4 0 0
80.6532	-0.008	13.8	3 3 1
(83.0028)	--	5.3	4 2 0

Tabelle 7.6: Röntgendaten ($2\theta_{\text{beob.}}$, $\Delta(2\theta)$, Intensitäten) von $(\text{Ce}_{0.1}\text{Zr}_{0.9})_{0.8}\text{Gd}_{0.2}\text{O}_{1.9}$ mit Indizierung.

$2\theta_{\text{beob.}}$ Werte	$\Delta(2\theta)$	Intensität	h k l
29.9452	0.014	100.0	1 1 1
34.7229	0.025	18.3	2 0 0
49.8857	0.002	32.0	2 2 0
59.2512	-0.021	38.3	3 1 1
62.1498	-0.043	4.5	2 2 2
73.2645	0.043	9.4	4 0 0
81.0607	-0.005	15.8	3 3 1
(83.3996)	--	6.0	4 2 0

Tabelle 7.7: Röntgendaten ($2\theta_{\text{beob.}}$, $\Delta(2\theta)$, Intensitäten) von $\text{Zr}_{0.8}\text{Gd}_{0.2}\text{O}_{1.9}$ mit Indizierung.

$2\theta_{\text{beob.}}$ Werte	$\Delta(2\theta)$	Intensität	h k l
28.5980	-0.011	100.0	1 1 1
33.1499	-0.003	33.8	2 0 0
47.5621	-0.029	56.2	2 2 0
56.4309	-0.042	39.0	3 1 1
59.1700	-0.057	6.3	2 2 2
69.6151	0.031	4.8	4 0 0
76.9100	0.016	14.6	3 3 1
79.2980	0.020	8.5	4 2 0

Tabelle 7.8: Röntgendaten ($2\theta_{\text{beob.}}$, $\Delta(2\theta)$, Intensitäten) von $\text{Ce}_{0.8}\text{Y}_{0.2}\text{O}_{1.9}$ mit Indizierung.

$2\theta_{\text{beob.}}$ Werte	$\Delta(2\theta)$	Intensität	h k l
28.7508	0.004	100.0	1 1 1
33.3205	0.007	31.4	2 0 0
47.8293	0.001	47.2	2 2 0
56.7387	-0.024	34.4	3 1 1
59.4985	-0.035	7.5	2 2 2
69.9376	-0.021	6.5	4 0 0
77.3671	0.044	14.1	3 3 1
79.7269	0.002	10.0	4 2 0

Tabelle 7.9: Röntgendaten ($2\theta_{\text{beob.}}$, $\Delta(2\theta)$, Intensitäten) von $(\text{Ce}_{0.9}\text{Zr}_{0.1})_{0.8}\text{Y}_{0.2}\text{O}_{1.9}$ mit Indizierung.

• *Citrat-Methode:*

$2\theta_{\text{beob.}}$ Werte	$\Delta(2\theta)$	Intensität	h k l
28.4905	0.012	100.0	1 1 1
33.0153	0.015	33.6	2 0 0
47.3619	-0.002	45.6	2 2 0
56.2021	0.005	28.7	3 1 1
58.9254	-0.010	6.3	2 2 2
69.2349	0.008	4.8	4 0 0
76.5172	0.031	9.8	3 3 1
78.8185	-0.034	4.8	4 2 0

Tabelle 7.10: Röntgendaten ($2\theta_{\text{beob.}}$, $\Delta(2\theta)$, Intensitäten) von $\text{Ce}_{0.8}\text{Gd}_{0.2}\text{O}_{1.9}$ mit Indizierung.

$2\theta_{\text{beob.}}$ Werte	$\Delta(2\theta)$	Intensität	h k l
28.6189	-0.006	100.0	1 1 1
33.1742	0.003	37.1	2 0 0
47.6254	0.008	41.6	2 2 0
56.4862	-0.020	40.2	3 1 1
59.2555	-0.007	5.1	2 2 2
69.7048	0.079	3.0	4 0 0
76.9387	-0.004	8.4	3 3 1
79.2827	-0.046	7.0	4 2 0

Tabelle 7.11: Röntgendaten ($2\theta_{\text{beob.}}$, $\Delta(2\theta)$, Intensitäten) von $(\text{Ce}_{0.9}\text{Zr}_{0.1})_{0.8}\text{Gd}_{0.2}\text{O}_{1.9}$ mit Indizierung.

$2\theta_{\text{beob.}}$ Werte	$\Delta(2\theta)$	Intensität	h k l
28.9682	0.006	100.0	1 1 1
33.5760	0.010	32.7	2 0 0
48.1889	-0.014	50.7	2 2 0
57.1846	-0.034	34.5	3 1 1
59.9533	-0.063	10.0	2 2 2
70.5182	-0.031	4.6	4 0 0
78.0545	0.056	10.3	3 3 1
80.4533	0.023	6.1	4 2 0

Tabelle 7.12: Röntgendaten ($2\theta_{\text{beob.}}$, $\Delta(2\theta)$, Intensitäten) von $(\text{Ce}_{0.7}\text{Zr}_{0.3})_{0.8}\text{Gd}_{0.2}\text{O}_{1.9}$ mit Indizierung.

$2\theta_{\text{beob.}}$ Werte	$\Delta(2\theta)$	Intensität	h k l
29.2520	-0.001	100.0	1 1 1
33.9167	0.011	31.4	2 0 0
48.7115	0.005	56.5	2 2 0
57.8206	-0.012	36.8	3 1 1
60.6434	-0.023	8.1	2 2 2
71.3442	-0.002	6.4	4 0 0
78.9618	0.049	13.1	3 3 1
81.3542	-0.030	6.4	4 2 0

Tabelle 7.13: Röntgendaten ($2\theta_{\text{beob.}}$, $\Delta(2\theta)$, Intensitäten) von $(\text{Ce}_{0.5}\text{Zr}_{0.5})_{0.8}\text{Gd}_{0.2}\text{O}_{1.9}$ mit Indizierung.

$2\theta_{\text{beob.}}$ Werte	$\Delta(2\theta)$	Intensität	h k l
29.5362	0.016	100.0	1 1 1
34.2314	0.014	28.7	2 0 0
49.1760	0.007	47.0	2 2 0
58.3766	-0.022	40.2	3 1 1
61.2336	-0.033	8.1	2 2 2
72.1024	0.020	7.6	4 0 0
79.7646	0.008	14.9	3 3 1
(82.1321)	--	11.4	4 2 0

Tabelle 7.14: Röntgendaten ($2\theta_{\text{beob.}}$, $\Delta(2\theta)$, Intensitäten) von $(\text{Ce}_{0.3}\text{Zr}_{0.7})_{0.8}\text{Gd}_{0.2}\text{O}_{1.9}$ mit Indizierung.

$2\theta_{\text{beob.}}$ Werte	$\Delta(2\theta)$	Intensität	h k l
29.7989	-0.005	100.0	1 1 1
34.5482	-0.001	21.1	2 0 0
49.6462	-0.016	45.0	2 2 0
58.9649	-0.036	28.3	3 1 1
61.8745	-0.031	6.7	2 2 2
72.9030	0.035	5.7	4 0 0
80.6720	0.013	8.9	3 3 1
(83.0516)	--	8.9	4 2 0

Tabelle 7.15: Röntgendaten ($2\theta_{\text{beob.}}$, $\Delta(2\theta)$, Intensitäten) von $(\text{Ce}_{0.1}\text{Zr}_{0.9})_{0.8}\text{Gd}_{0.2}\text{O}_{1.9}$ mit Indizierung.

$2\theta_{\text{beob.}}$ Werte	$\Delta(2\theta)$	Intensität	h k l
29.9523	-0.003	100.0	1 1 1
34.7345	0.009	35.8	2 0 0
49.9212	-0.005	71.2	2 2 0
59.2954	-0.028	46.9	3 1 1
62.2167	-0.031	7.8	2 2 2
73.3516	0.063	6.2	4 0 0
81.1251	-0.019	10.1	3 3 1
(83.4661)	--	8.6	4 2 0

Tabelle 7.16: Röntgendaten ($2\theta_{\text{beob.}}$, $\Delta(2\theta)$, Intensitäten) von $\text{Zr}_{0.8}\text{Gd}_{0.2}\text{O}_{1.9}$ mit Indizierung.

$2\theta_{\text{beob.}}$ Werte	$\Delta(2\theta)$	Intensität	h k l
28.5694	-0.012	100.0	1 1 1
33.1089	-0.012	31.4	2 0 0
47.5398	-0.003	58.1	2 2 0
56.4207	0.007	40.2	3 1 1
59.1606	-0.004	8.4	2 2 2
69.5194	0.012	6.4	4 0 0
76.8343	0.027	13.1	3 3 1
79.1537	-0.033	8.6	4 2 0

Tabelle 7.17: Röntgendaten ($2\theta_{\text{beob.}}$, $\Delta(2\theta)$, Intensitäten) von $\text{Ce}_{0.8}\text{Y}_{0.2}\text{O}_{1.9}$ mit Indizierung.

$2\theta_{\text{beob.}}$ Werte	$\Delta(2\theta)$	Intensität	h k l
28.7372	-0.001	100.0	1 1 1
33.3117	0.007	29.5	2 0 0
47.8196	0.005	48.9	2 2 0
56.7428	0.003	33.0	3 1 1
59.5106	0.006	6.9	2 2 2
69.9470	0.010	5.8	4 0 0
77.3294	0.031	12.4	3 3 1
79.6636	0.035	6.4	4 2 0

Tabelle 7.18: Röntgendaten ($2\theta_{\text{beob.}}$, $\Delta(2\theta)$, Intensitäten) von $(\text{Ce}_{0.9}\text{Zr}_{0.1})_{0.8}\text{Y}_{0.2}\text{O}_{1.9}$ mit Indizierung.

$2\theta_{\text{beob.}}$ Werte	$\Delta(2\theta)$	Intensität	h k l
29.0683	-0.004	100.0	1 1 1
33.6882	-0.006	27.5	2 0 0
48.3961	0.004	50.0	2 2 0
57.4366	-0.013	35.4	3 1 1
60.2040	-0.058	7.2	2 2 2
70.8808	0.031	7.0	4 0 0
78.3554	0.013	12.6	3 3 1
(80.6513)	--	4.7	4 2 0

Tabelle 7.19: Röntgendaten ($2\theta_{\text{beob.}}$, $\Delta(2\theta)$, Intensitäten) von $(\text{Ce}_{0.7}\text{Zr}_{0.3})_{0.8}\text{Y}_{0.2}\text{O}_{1.9}$ mit Indizierung.

$2\theta_{\text{beob.}}$ Werte	$\Delta(2\theta)$	Intensität	h k l
29.3399	0.010	100.0	1 1 1
34.0188	0.024	26.3	2 0 0
48.8523	0.013	52.4	2 2 0
58.0058	0.010	40.6	3 1 1
60.8474	0.008	6.4	2 2 2
71.5730	0.015	5.1	4 0 0
79.1262	-0.029	7.8	3 3 1
(81.4518)	--	3.7	4 2 0

Tabelle 7.20: Röntgendaten ($2\theta_{\text{beob.}}$, $\Delta(2\theta)$, Intensitäten) von $(\text{Ce}_{0.5}\text{Zr}_{0.5})_{0.8}\text{Y}_{0.2}\text{O}_{1.9}$ mit Indizierung.

• *Mixed-Oxide-Verfahren:*

$2\theta_{\text{beob.}}$ Werte	$\Delta(2\theta)$	Intensität	h k l
28.5148	0.004	100.0	1 1 1
33.0400	0.001	44.0	2 0 0
47.4342	0.013	51.7	2 2 0
56.2716	0.005	41.0	3 1 1
59.0102	0.001	6.7	2 2 2
69.3273	0.011	8.9	4 0 0
76.6063	0.017	18.8	3 3 1
78.9283	-0.031	9.3	4 2 0

Tabelle 7.21: Röntgendaten ($2\theta_{\text{beob.}}$, $\Delta(2\theta)$, Intensitäten) von $\text{Ce}_{0.8}\text{Gd}_{0.2}\text{O}_{1.9}$ mit Indizierung.

$2\theta_{\text{beob.}}$ Werte	$\Delta(2\theta)$	Intensität	h k l
28.6812	0.017	100.0	1 1 1
33.2267	0.008	34.9	2 0 0
47.7082	0.021	59.4	2 2 0
56.6093	0.019	50.5	3 1 1
59.3552	-0.004	11.9	2 2 2
69.7157	-0.020	9.2	4 0 0
77.0630	-0.005	20.6	3 3 1
(79.3482)	--	9.6	4 2 0

Tabelle 7.22: Röntgendaten ($2\theta_{\text{beob.}}$, $\Delta(2\theta)$, Intensitäten) von $(\text{Ce}_{0.9}\text{Zr}_{0.1})_{0.8}\text{Gd}_{0.2}\text{O}_{1.9}$ mit Indizierung.

$2\theta_{\text{beob.}}$ Werte	$\Delta(2\theta)$	Intensität	h k l
28.7993	-0.002	100.0	1 1 1
33.3764	-0.001	26.3	2 0 0
47.8971	-0.026	49.8	2 2 0
56.8415	-0.036	31.9	3 1 1
59.6097	-0.046	6.9	2 2 2
70.0831	-0.024	5.6	4 0 0
77.5384	0.045	12.8	3 3 1
79.9268	0.025	9.8	4 2 0

Tabelle 7.23: Röntgendaten ($2\theta_{\text{beob.}}$, $\Delta(2\theta)$, Intensitäten) von $(\text{Ce}_{0.8}\text{Zr}_{0.2})_{0.8}\text{Gd}_{0.2}\text{O}_{1.9}$ mit Indizierung.

$2\theta_{\text{beob.}}$ Werte	$\Delta(2\theta)$	Intensität	h k l
28.9584	-0.027	100.0	1 1 1
33.5599	-0.033	40.3	2 0 0
48.2229	-0.019	44.3	2 2 0
57.2263	-0.041	28.1	3 1 1
60.0012	0.067	10.1	2 2 2
70.6815	0.007	4.8	4 0 0
78.1178	0.047	9.7	3 3 1
80.4734	-0.032	5.5	4 2 0

Tabelle 7.24: Röntgendaten ($2\theta_{\text{beob.}}$, $\Delta(2\theta)$, Intensitäten) von $(\text{Ce}_{0.7}\text{Zr}_{0.3})_{0.8}\text{Gd}_{0.2}\text{O}_{1.9}$ mit Indizierung.

$2\theta_{\text{beob.}}$ Werte	$\Delta(2\theta)$	Intensität	h k l
29.1005	-0.013	100.0	1 1 1
33.7282	-0.014	28.7	2 0 0
48.4636	-0.001	41.6	2 2 0
57.5323	-0.006	43.3	3 1 1
60.3354	-0.019	8.3	2 2 2
70.9734	0.010	5.2	4 0 0
78.4819	0.009	8.9	3 3 1
(80.8219)	--	4.0	4 2 0

Tabelle 7.25: Röntgendaten ($2\theta_{\text{beob.}}$, $\Delta(2\theta)$, Intensitäten) von $(\text{Ce}_{0.6}\text{Zr}_{0.4})_{0.8}\text{Gd}_{0.2}\text{O}_{1.9}$ mit Indizierung.

$2\theta_{\text{beob.}}$ Werte	$\Delta(2\theta)$	Intensität	h k l
29.1924	0.006	100.0	1 1 1
33.8314	0.004	39.6	2 0 0
48.5866	-0.004	78.1	2 2 0
57.6651	-0.027	65.7	3 1 1
60.4685	-0.049	13.9	2 2 2
71.1832	0.020	12.0	4 0 0
78.7653	0.063	11.8	3 3 1
81.1297	-0.035	7.7	4 2 0

Tabelle 7.26: Röntgendaten ($2\theta_{\text{beob.}}$, $\Delta(2\theta)$, Intensitäten) von $(\text{Ce}_{0.5}\text{Zr}_{0.5})_{0.8}\text{Gd}_{0.2}\text{O}_{1.9}$ mit Indizierung.

$2\theta_{\text{beob.}}$ Werte	$\Delta(2\theta)$	Intensität	h k l
29.4855	0.005	100.0	1 1 1
34.1758	0.005	32.0	2 0 0
49.0969	-0.003	52.7	2 2 0
58.2875	-0.026	33.9	3 1 1
61.1377	-0.039	7.0	2 2 2
72.0285	0.056	5.6	4 0 0
79.6190	-0.011	7.7	3 3 1
(82.0192)	--	5.5	4 2 0

Tabelle 7.27: Röntgendaten ($2\theta_{\text{beob.}}$, $\Delta(2\theta)$, Intensitäten) von $(\text{Ce}_{0.3}\text{Zr}_{0.7})_{0.8}\text{Gd}_{0.2}\text{O}_{1.9}$ mit Indizierung.

$2\theta_{\text{beob.}}$ Werte	$\Delta(2\theta)$	Intensität	h k l
29.7922	0.019	100.0	1 1 1
34.5387	0.026	30.3	2 0 0
49.6076	-0.002	58.6	2 2 0
58.9208	-0.015	41.0	3 1 1
61.7987	-0.037	8.7	2 2 2
72.8206	0.038	7.0	4 0 0
80.5549	-0.006	9.1	3 3 1
82.9232	--	4.3	4 2 0

Tabelle 7.28: Röntgendaten ($2\theta_{\text{beob.}}$, $\Delta(2\theta)$, Intensitäten) von $(\text{Ce}_{0.1}\text{Zr}_{0.9})_{0.8}\text{Gd}_{0.2}\text{O}_{1.9}$ mit Indizierung.

$2\theta_{\text{beob.}}$ Werte	$\Delta(2\theta)$	Intensität	h k l
28.6132	0.023	100.0	1 1 1
33.1623	0.031	31.6	2 0 0
47.5495	-0.009	56.2	2 2 0
56.3878	-0.045	41.7	3 1 1
59.1273	-0.058	8.5	2 2 2
69.5253	-0.007	7.2	4 0 0
76.8739	0.039	15.8	3 3 1
79.2334	0.017	6.4	4 2 0

Tabelle 7.29: Röntgendaten ($2\theta_{\text{beob.}}$, $\Delta(2\theta)$, Intensitäten) von $\text{Ce}_{0.8}\text{Y}_{0.2}\text{O}_{1.9}$ mit Indizierung.

$2\theta_{\text{beob.}}$ Werte	$\Delta(2\theta)$	Intensität	h k l
28.7906	-0.011	100.0	1 1 1
33.3821	0.004	46.0	2 0 0
47.8970	0.026	51.5	2 2 0
56.8400	0.038	39.4	3 1 1
59.6210	0.035	11.0	2 2 2
70.0945	0.013	7.9	4 0 0
77.5470	0.053	16.3	3 3 1
79.9078	0.005	10.8	4 2 0

Tabelle 7.30: Röntgendaten ($2\theta_{\text{beob.}}$, $\Delta(2\theta)$, Intensitäten) von $(\text{Ce}_{0.9}\text{Zr}_{0.1})_{0.8}\text{Y}_{0.2}\text{O}_{1.9}$ mit Indizierung.

$2\theta_{\text{beob.}}$ Werte	$\Delta(2\theta)$	Intensität	h k l
28.9253	-0.005	100.0	1 1 1
33.5279	0.000	33.7	2 0 0
48.1159	-0.031	56.3	2 2 0
57.1108	-0.040	48.6	3 1 1
59.9223	-0.022	9.7	2 2 2
70.4481	-0.013	6.4	4 0 0
77.9522	0.054	15.2	3 3 1
80.3235	0.001	9.6	4 2 0

Tabelle 7.31: Röntgendaten ($2\theta_{\text{beob.}}$, $\Delta(2\theta)$, Intensitäten) von $(\text{Ce}_{0.8}\text{Zr}_{0.2})_{0.8}\text{Y}_{0.2}\text{O}_{1.9}$ mit Indizierung.

$2\theta_{\text{beob.}}$ Werte	$\Delta(2\theta)$	Intensität	h k l
29.0516	-0.018	100.0	1 1 1
33.6821	-0.009	36.2	2 0 0
48.4118	0.024	45.7	2 2 0
57.4618	0.017	41.3	3 1 1
60.2393	-0.017	6.7	2 2 2
70.8503	0.008	7.2	4 0 0
78.3234	0.011	12.5	3 3 1
(80.6156)	--	10.4	4 2 0

Tabelle 7.32: Röntgendaten ($2\theta_{\text{beob.}}$, $\Delta(2\theta)$, Intensitäten) von $(\text{Ce}_{0.7}\text{Zr}_{0.3})_{0.8}\text{Y}_{0.2}\text{O}_{1.9}$ mit Indizierung.

$2\theta_{\text{beob.}}$ Werte	$\Delta(2\theta)$	Intensität	h k l
29.2199	0.020	100.0	1 1 1
33.8498	0.007	35.0	2 0 0
48.6265	0.012	52.5	2 2 0
57.7071	-0.013	43.9	3 1 1
60.5186	-0.030	12.1	2 2 2
71.2204	0.020	5.0	4 0 0
78.7454	0.001	9.2	3 3 1
(81.0933)	--	5.2	4 2 0

Tabelle 7.33: Röntgen­daten ($2\theta_{\text{beob.}}$, $\Delta(2\theta)$, Intensitäten) von $(\text{Ce}_{0.6}\text{Zr}_{0.4})_{0.8}\text{Y}_{0.2}\text{O}_{1.9}$ mit Indizierung.

$2\theta_{\text{beob.}}$ Werte	$\Delta(2\theta)$	Intensität	h k l
29.3367	0.011	100.0	1 1 1
34.0015	0.012	16.4	2 0 0
48.8440	0.012	43.2	2 2 0
57.9821	-0.004	56.6	3 1 1
60.8216	-0.008	9.2	2 2 2
71.5552	0.009	3.6	4 0 0
79.1329	-0.008	9.0	3 3 1
(81.4892)	--	5.0	4 2 0

Tabelle 7.34: Röntgen­daten ($2\theta_{\text{beob.}}$, $\Delta(2\theta)$, Intensitäten) von $(\text{Ce}_{0.5}\text{Zr}_{0.5})_{0.8}\text{Y}_{0.2}\text{O}_{1.9}$ mit Indizierung.

$2\theta_{\text{beob.}}$ Werte	$\Delta(2\theta)$	Intensität	h k l
29.6097	0.021	100.0	1 1 1
34.3132	0.015	29.9	2 0 0
49.3026	0.013	60.0	2 2 0
58.5299	-0.015	35.8	3 1 1
61.4059	-0.016	6.9	2 2 2
72.3409	0.067	8.8	4 0 0
79.9304	-0.046	14.8	3 3 1
(82.3871)	--	5.3	4 2 0

Tabelle 7.35: Röntgen­daten ($2\theta_{\text{beob.}}$, $\Delta(2\theta)$, Intensitäten) von $(\text{Ce}_{0.3}\text{Zr}_{0.7})_{0.8}\text{Y}_{0.2}\text{O}_{1.9}$ mit Indizierung.

$2\theta_{\text{beob.}}$ Werte	$\Delta(2\theta)$	Intensität	h k l
29.8346	-0.040	100.0	1 1 1
34.6300	-0.001	30.0	2 0 0
49.7656	-0.020	94.3	2 2 0
59.1267	-0.025	43.5	3 1 1
62.0539	-0.010	9.6	2 2 2
73.1333	0.069	9.8	4 0 0
80.8559	0.029	14.8	3 3 1
(83.1837)	--	10.3	4 2 0

Tabelle 7.36: Röntgen­daten ($2\theta_{\text{beob.}}$, $\Delta(2\theta)$, Intensitäten) von $(\text{Ce}_{0.1}\text{Zr}_{0.9})_{0.8}\text{Y}_{0.2}\text{O}_{1.9}$ mit Indizierung.

7.3.2 Stationäre Strom-Spannungsmessungen

CG 82 (hergestellt nach dem Sprüh-Gefrierverfahren)

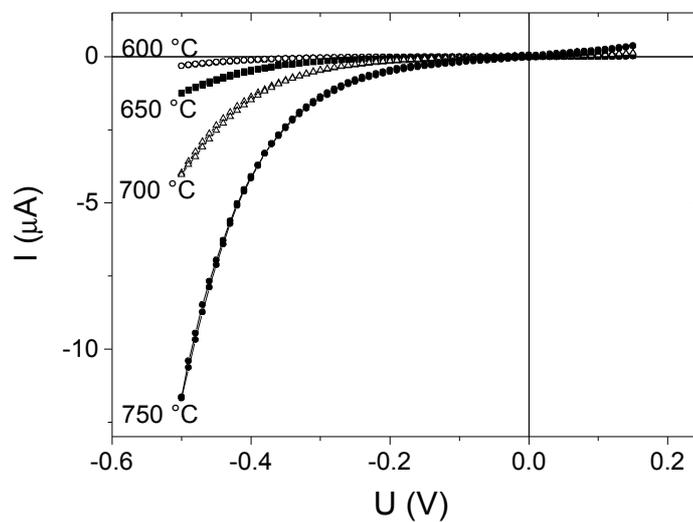


Abbildung 7.1: Stationäre Strom-Spannungsmessung an CG 82 im Temperaturbereich von 600 – 750 °C.

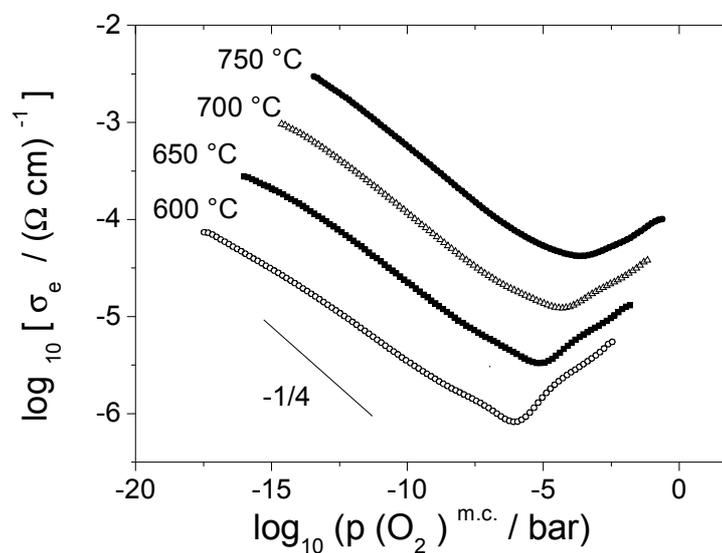


Abbildung 7.2: Elektronische Leitfähigkeiten von CG 82 in Abhängigkeit vom Sauerstoffpartialdruck.

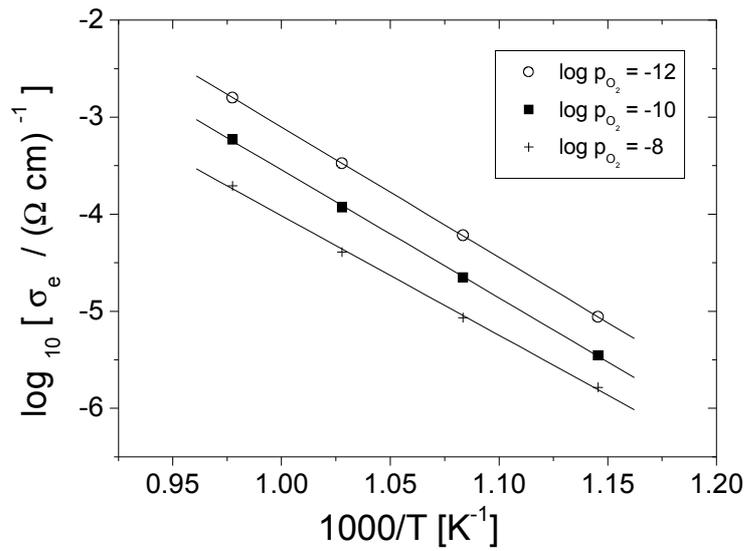


Abbildung 7.3: Temperaturabhängigkeit der elektronischen Leitfähigkeit bei unterschiedlichen Sauerstoffpartialdrücken im n-leitenden Bereich.

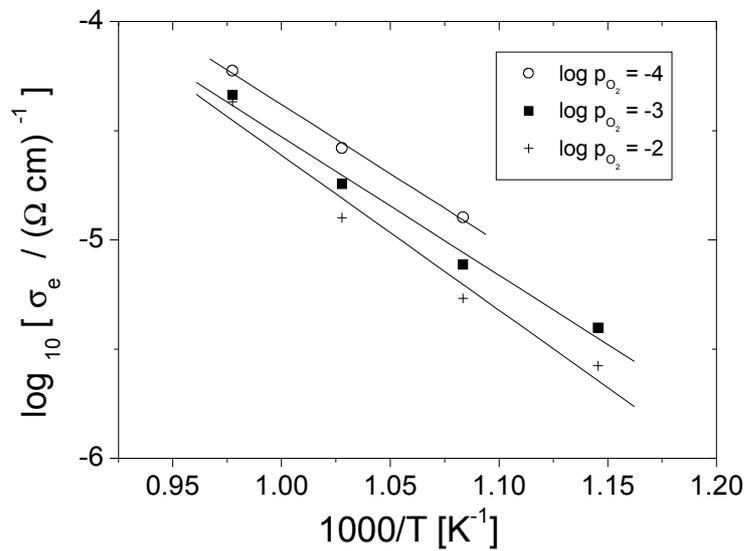


Abbildung 7.4: Temperaturabhängigkeit der elektronischen Leitfähigkeit bei unterschiedlichen Sauerstoffpartialdrücken im p-leitenden Bereich.

CG 82 (hergestellt nach dem Mixed-oxide-Verfahren)

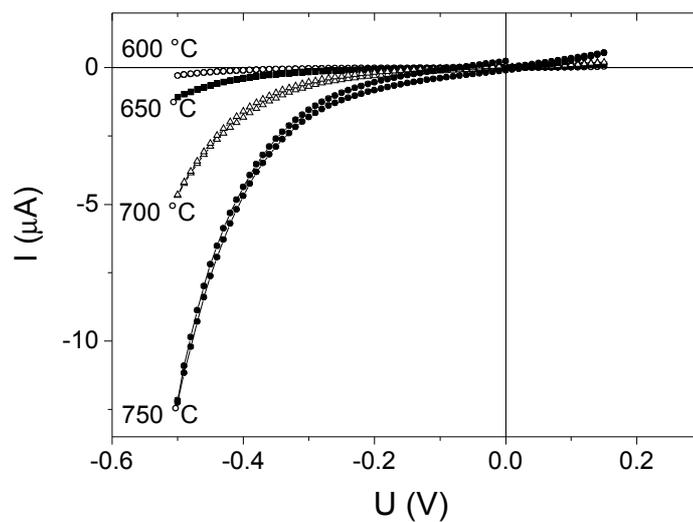


Abbildung 7.5: Stationäre Strom-Spannungsmessung an CG 82 im Temperaturbereich von 600 – 750 °C.

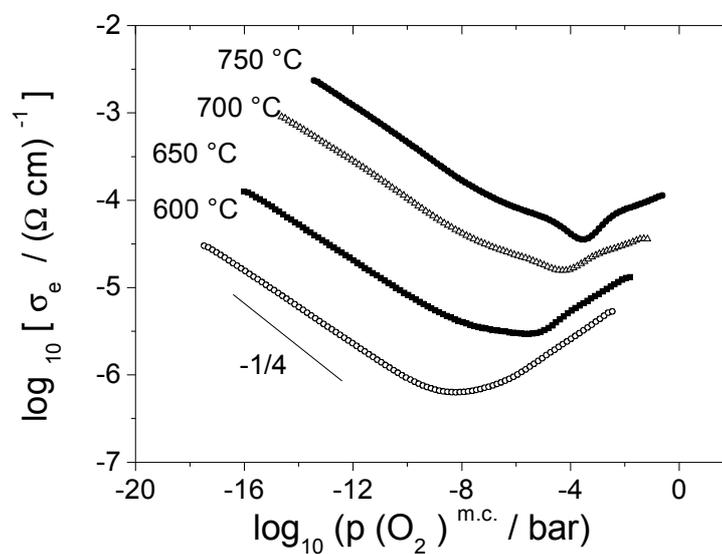


Abbildung 7.6: Elektronische Leitfähigkeiten von CG 82 in Abhängigkeit vom Sauerstoffpartialdruck.

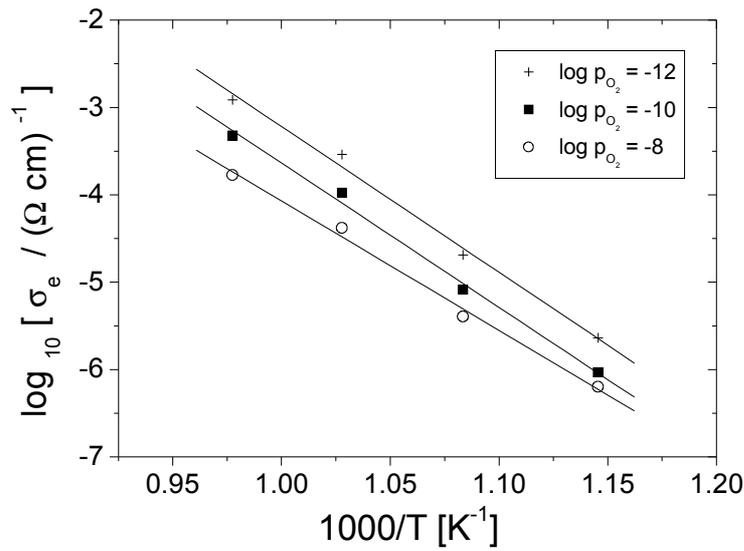


Abbildung 7.7: Temperaturabhängigkeit der elektronischen Leitfähigkeit bei unterschiedlichen Sauerstoffpartialdrücken im n-leitenden Bereich.

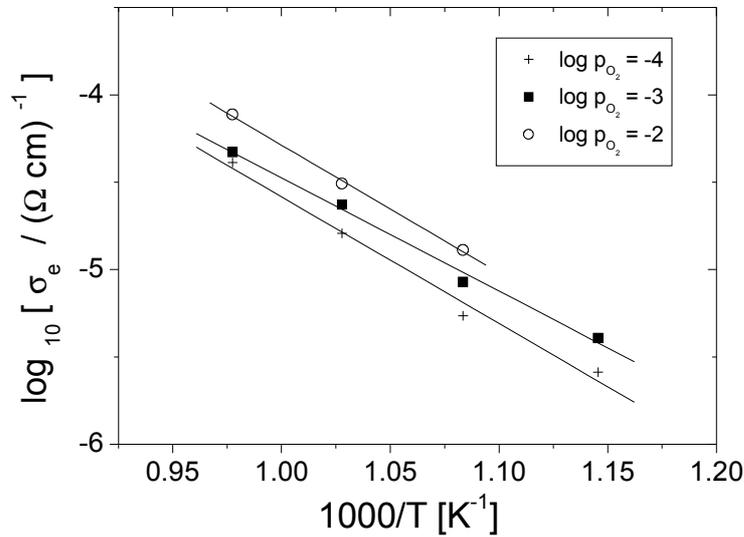


Abbildung 7.8: Temperaturabhängigkeit der elektronischen Leitfähigkeit bei unterschiedlichen Sauerstoffpartialdrücken im p-leitenden Bereich.

CZG 912

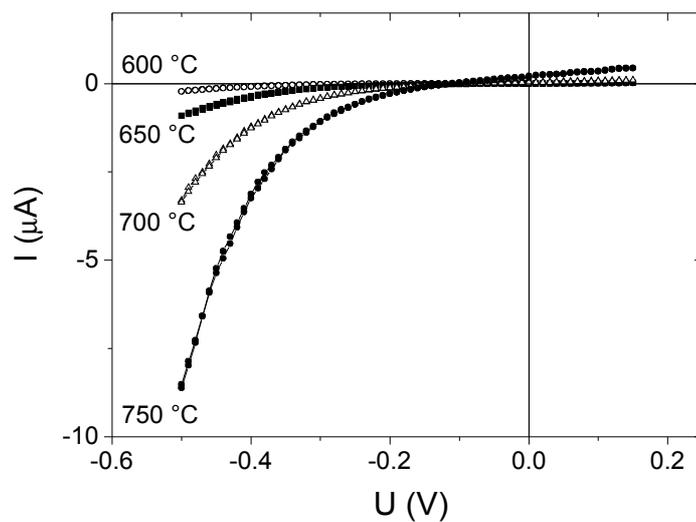


Abbildung 7.9: Stationäre Strom-Spannungsmessung an CZG 912 im Temperaturbereich von 600 – 750 °C.

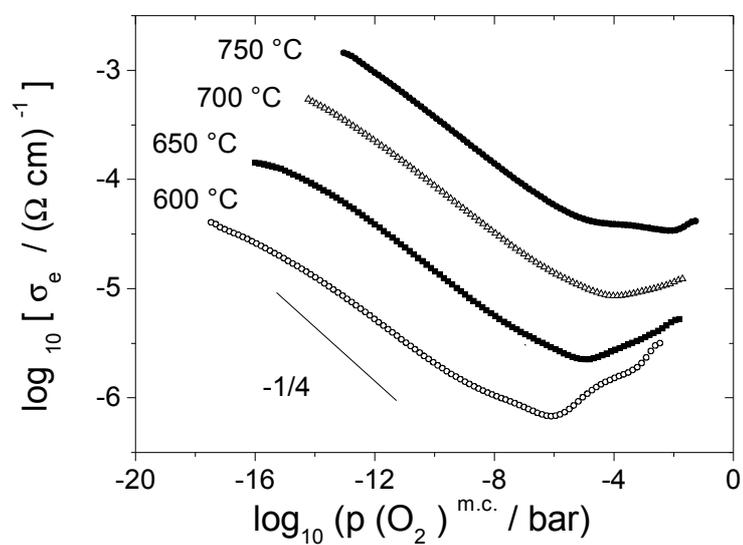


Abbildung 7.10: Elektronische Leitfähigkeiten von CZG 912 in Abhängigkeit vom Sauerstoffpartialdruck.

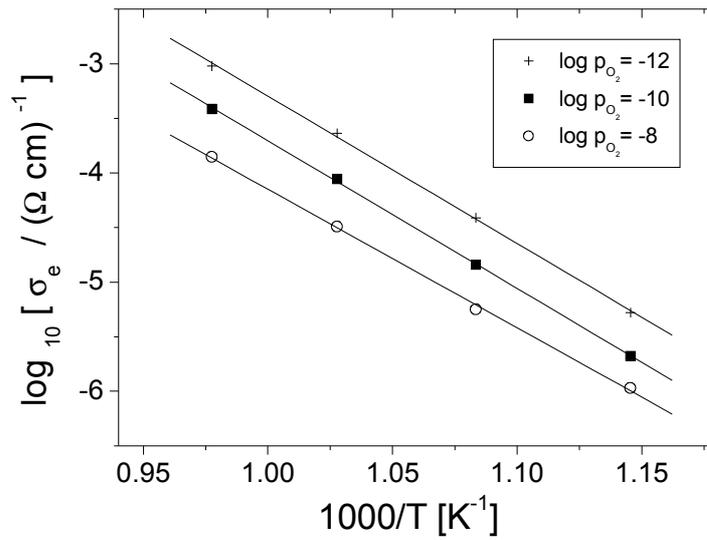


Abbildung 7.11: Temperaturabhängigkeit der elektronischen Leitfähigkeit bei unterschiedlichen Sauerstoffpartialdrücken im n-leitenden Bereich.

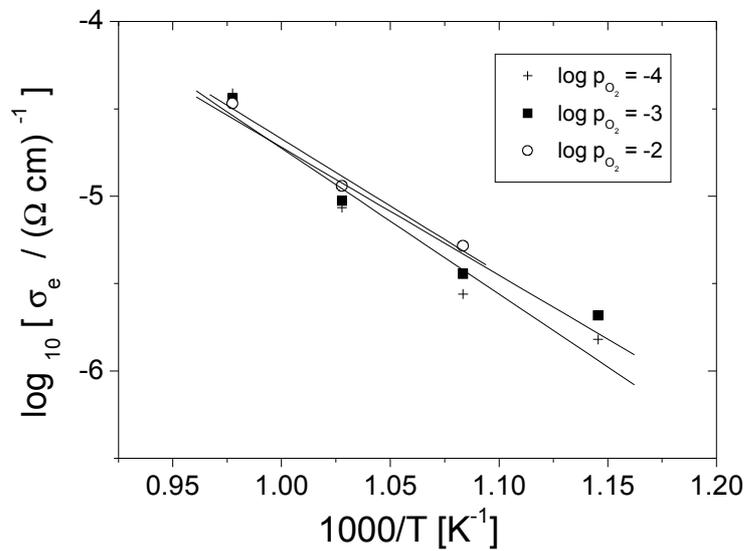


Abbildung 7.12: Temperaturabhängigkeit der elektronischen Leitfähigkeit bei unterschiedlichen Sauerstoffpartialdrücken im p-leitenden Bereich.

CZG 732

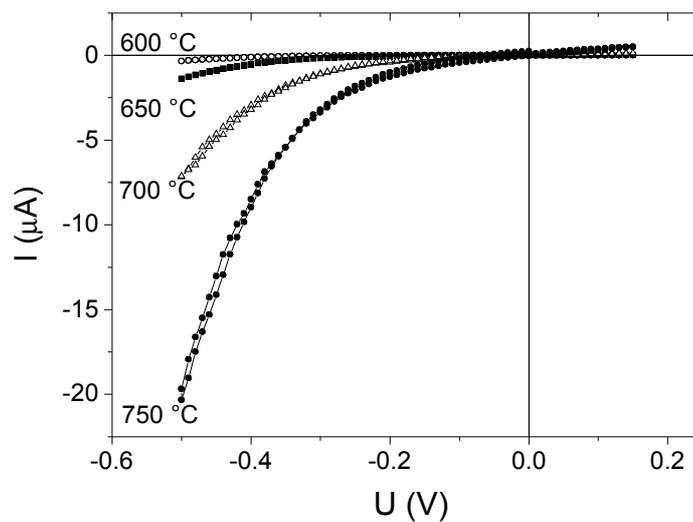


Abbildung 7.13: Stationäre Strom-Spannungsmessung an CZG 732 im Temperaturbereich von 600 – 750 °C.

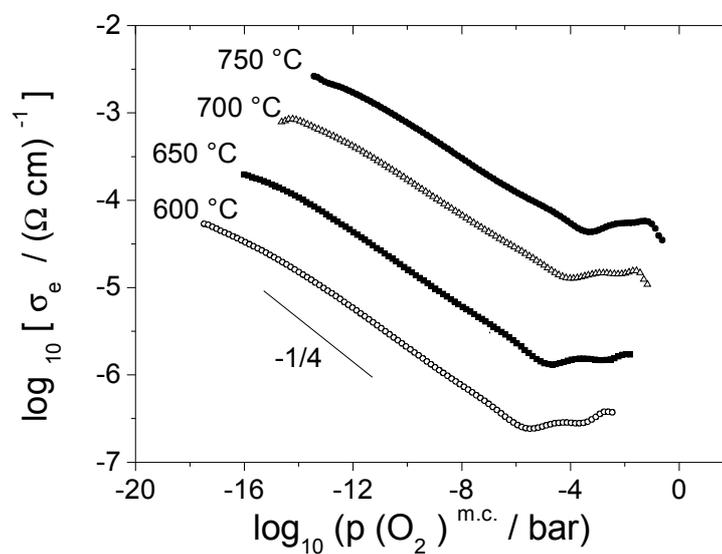


Abbildung 7.14: Elektronische Leitfähigkeiten von CZG 732 in Abhängigkeit vom Sauerstoffpartialdruck.

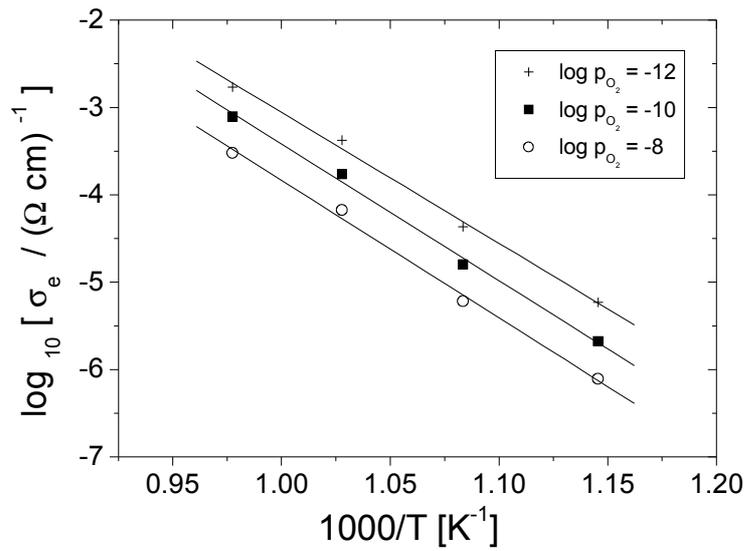


Abbildung 7.15: Temperaturabhängigkeit der elektronischen Leitfähigkeit bei unterschiedlichen Sauerstoffpartialdrücken im n-leitenden Bereich.

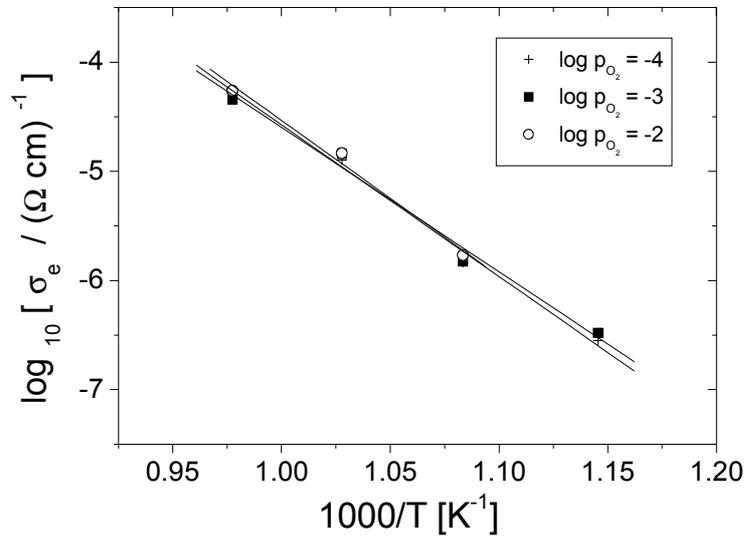


Abbildung 7.16: Temperaturabhängigkeit der elektronischen Leitfähigkeit bei unterschiedlichen Sauerstoffpartialdrücken im p-leitenden Bereich.

CZG 642

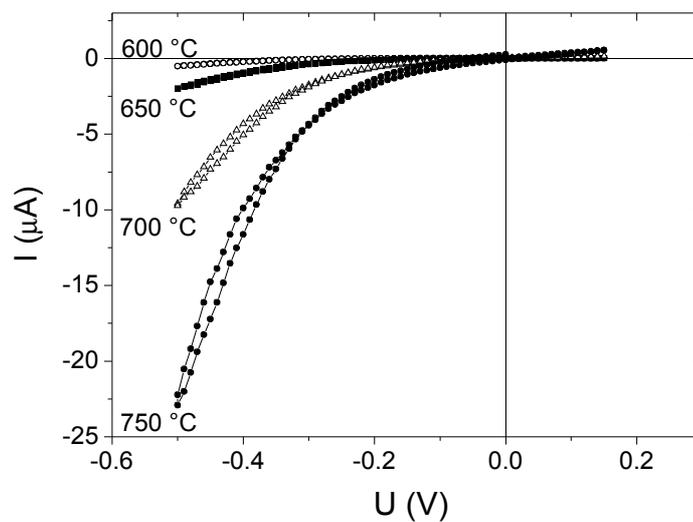


Abbildung 7.17: Stationäre Strom-Spannungsmessung an CZG 642 im Temperaturbereich von 600 – 750 °C.

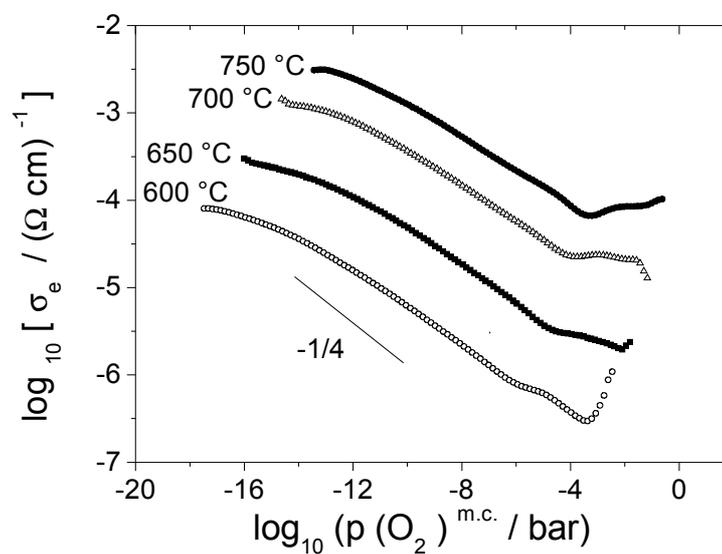


Abbildung 7.18: Elektronische Leitfähigkeiten von CZG 642 in Abhängigkeit vom Sauerstoffpartialdruck.

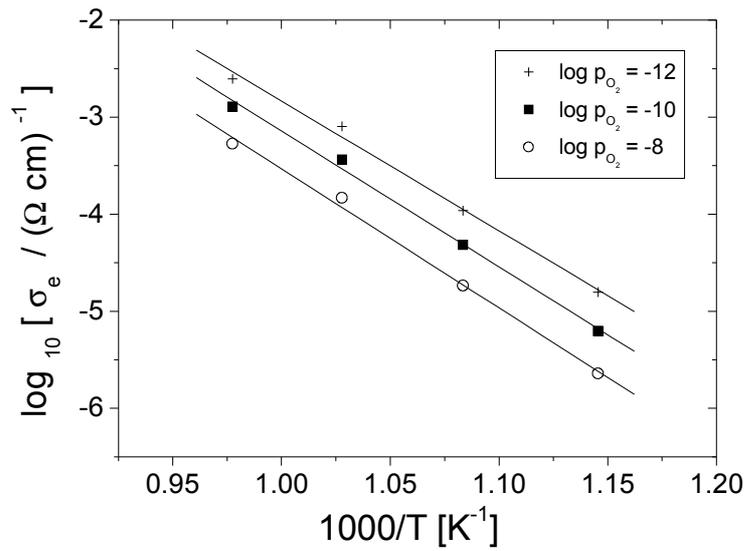


Abbildung 7.19: Temperaturabhängigkeit der elektronischen Leitfähigkeit bei unterschiedlichen Sauerstoffpartialdrücken im n-leitenden Bereich.

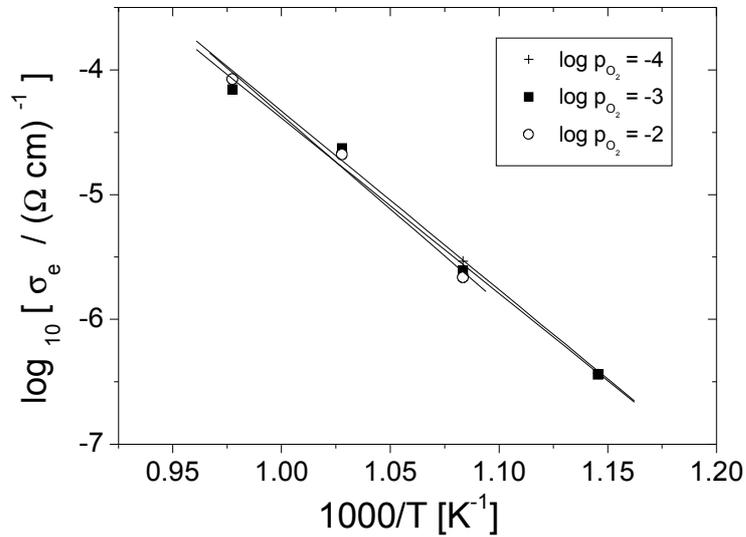


Abbildung 7.20: Temperaturabhängigkeit der elektronischen Leitfähigkeit bei unterschiedlichen Sauerstoffpartialdrücken im p-leitenden Bereich.

CZG 552

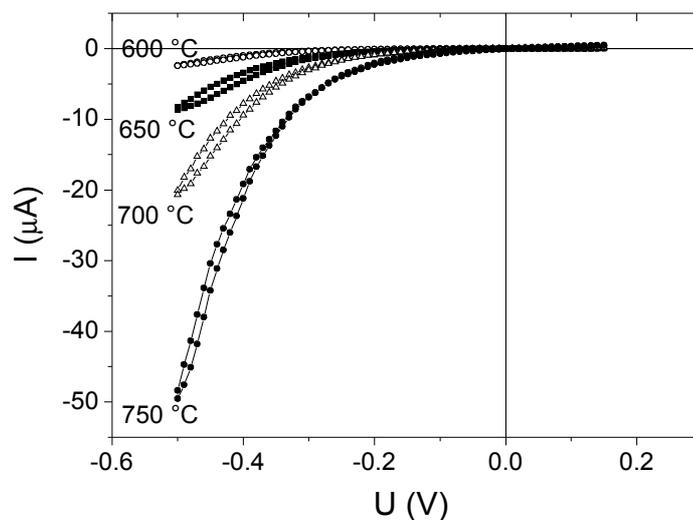


Abbildung 7.21: Stationäre Strom-Spannungsmessung an CZG 552 im Temperaturbereich von 600 – 750 °C.

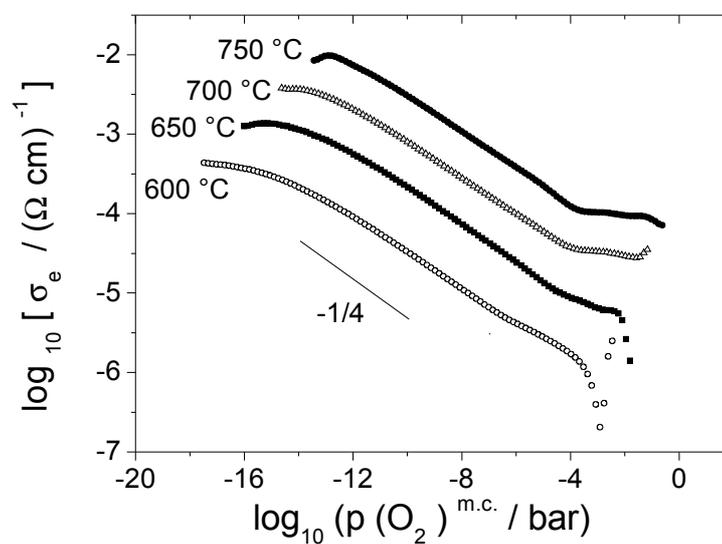


Abbildung 7.22: Elektronische Leitfähigkeiten von CZG 552 in Abhängigkeit vom Sauerstoffpartialdruck.

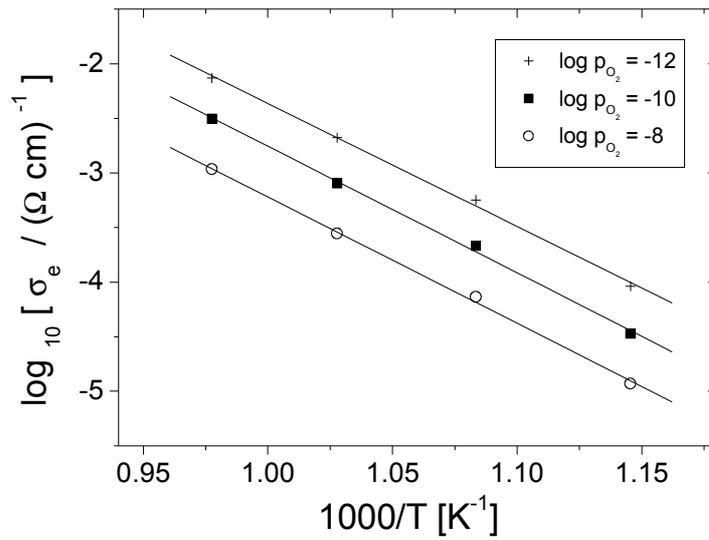


Abbildung 7.23: Temperaturabhängigkeit der elektronischen Leitfähigkeit bei unterschiedlichen Sauerstoffpartialdrücken im n-leitenden Bereich.

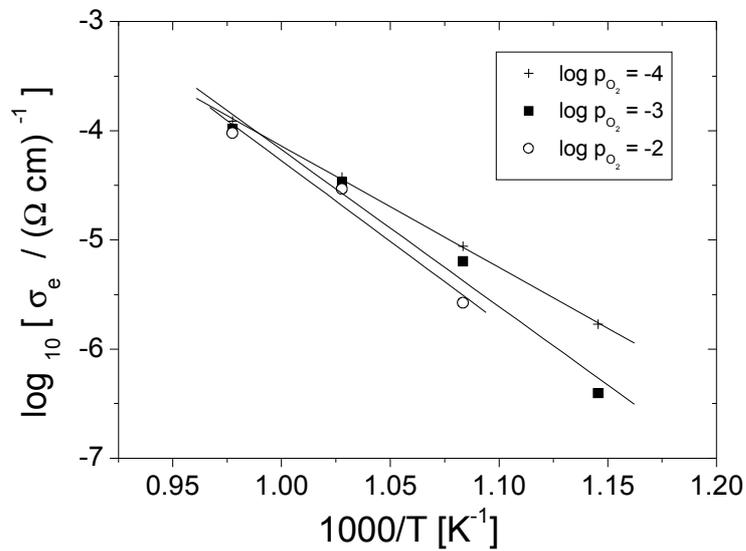


Abbildung 7.24: Temperaturabhängigkeit der elektronischen Leitfähigkeit bei unterschiedlichen Sauerstoffpartialdrücken im p-leitenden Bereich.

CZG 372

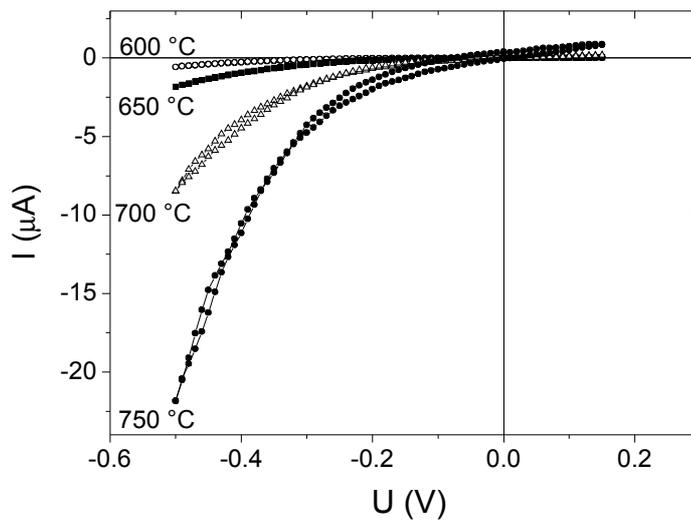


Abbildung 7.25: Stationäre Strom-Spannungsmessung an CZG 372 im Temperaturbereich von 600 – 750 °C.

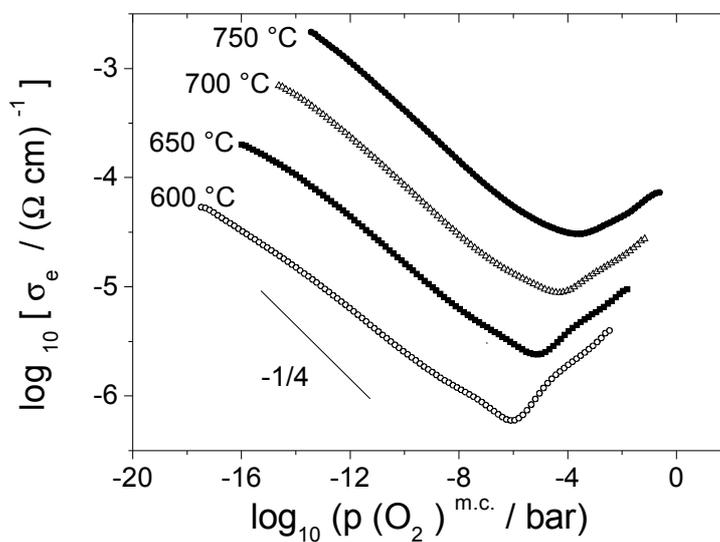


Abbildung 7.26: Elektronische Leitfähigkeiten von CZG 372 in Abhängigkeit vom Sauerstoffpartialdruck.

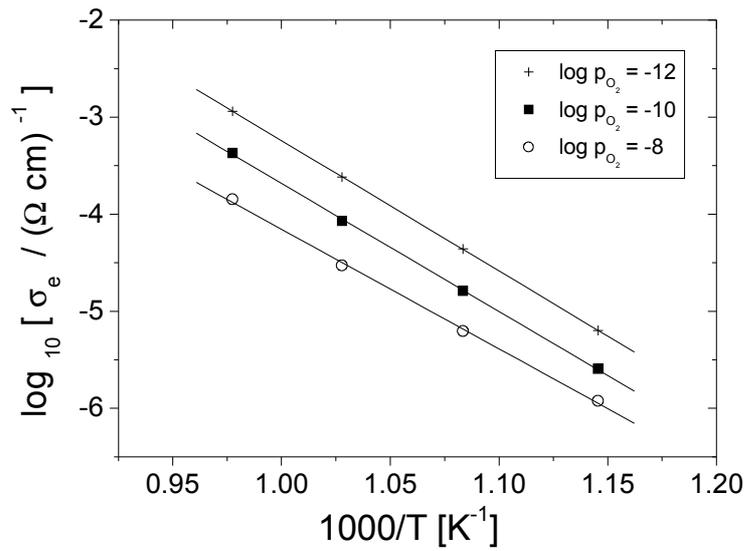


Abbildung 7.27: Temperaturabhängigkeit der elektronischen Leitfähigkeit bei unterschiedlichen Sauerstoffpartialdrücken im n-leitenden Bereich.

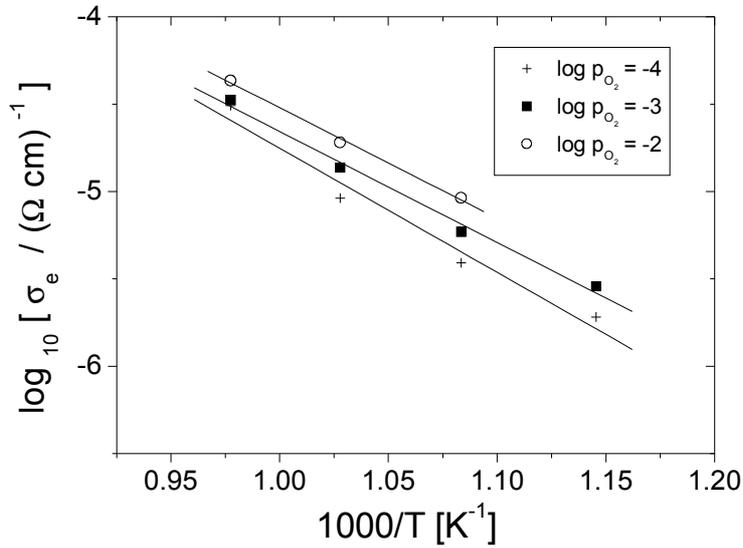


Abbildung 7.28: Temperaturabhängigkeit der elektronischen Leitfähigkeit bei unterschiedlichen Sauerstoffpartialdrücken im p-leitenden Bereich.

CZG 192 (gekapselt)

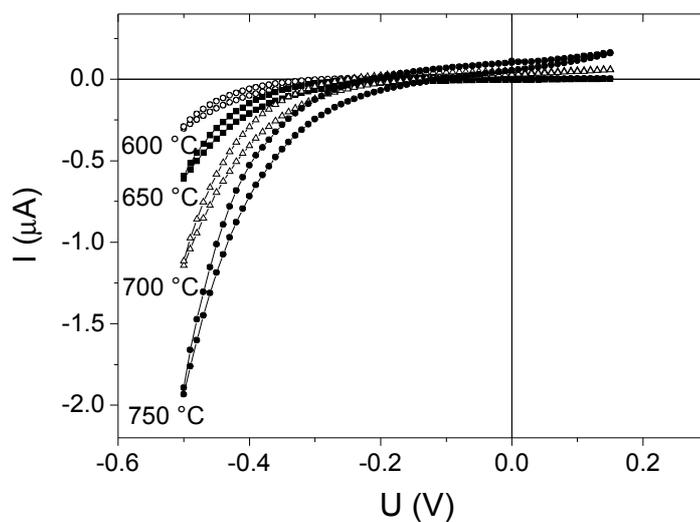


Abbildung 7.29: Stationäre Strom-Spannungsmessung an CZG 192 im Temperaturbereich von 600 – 750 °C.

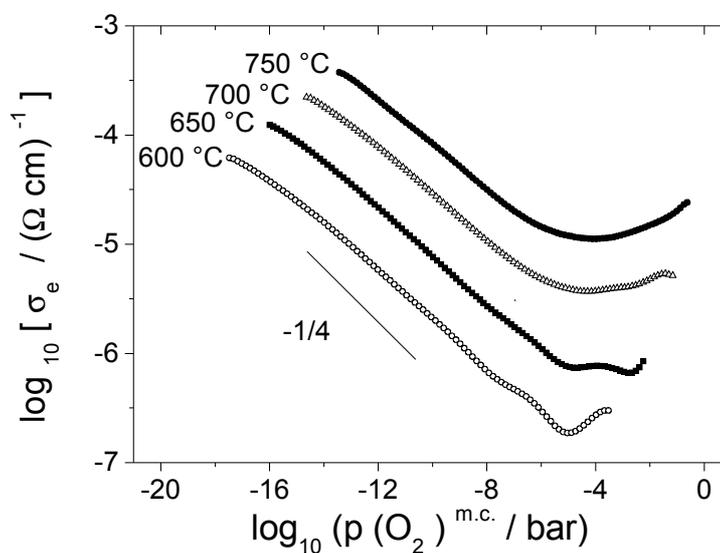


Abbildung 7.30: Elektronische Leitfähigkeiten von CZG 192 in Abhängigkeit vom Sauerstoffpartialdruck.

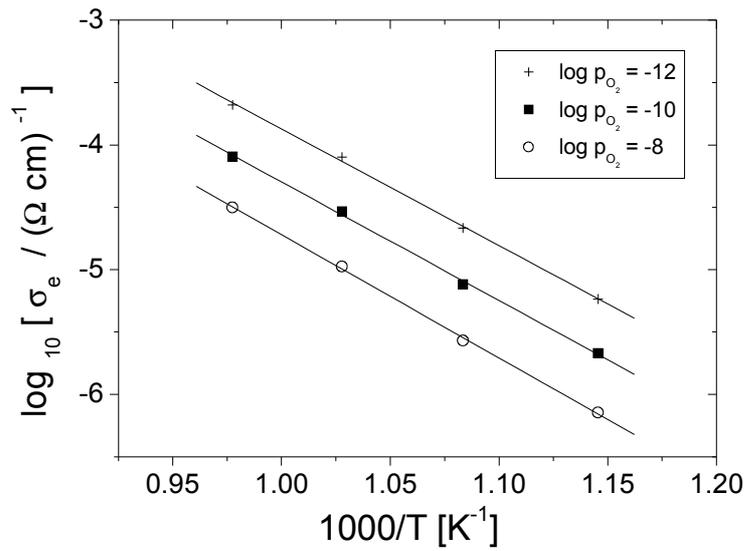


Abbildung 7.31: Temperaturabhängigkeit der elektronischen Leitfähigkeit bei unterschiedlichen Sauerstoffpartialdrücken im n-leitenden Bereich.

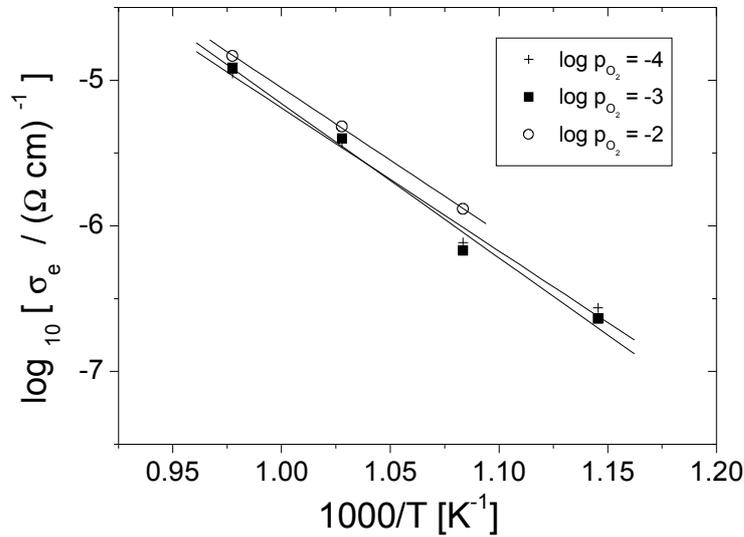


Abbildung 7.32: Temperaturabhängigkeit der elektronischen Leitfähigkeit bei unterschiedlichen Sauerstoffpartialdrücken im p-leitenden Bereich.

CZG 192 (ungekapselt)

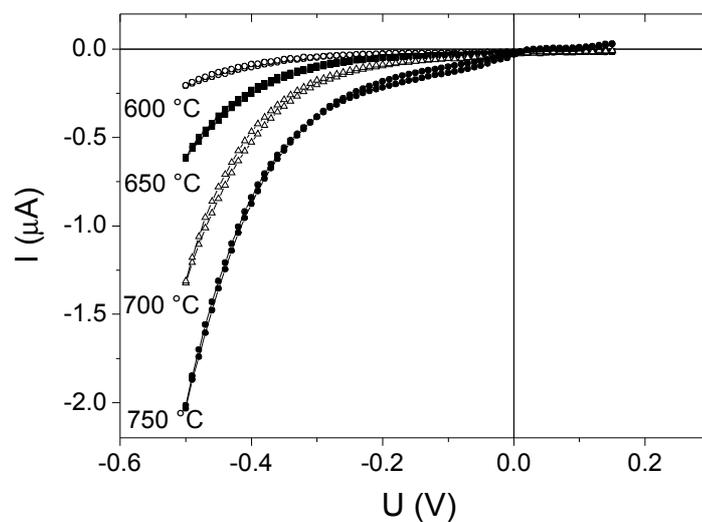


Abbildung 7.33: Stationäre Strom-Spannungsmessung an CZG 192 im Temperaturbereich von 600 – 750 °C.

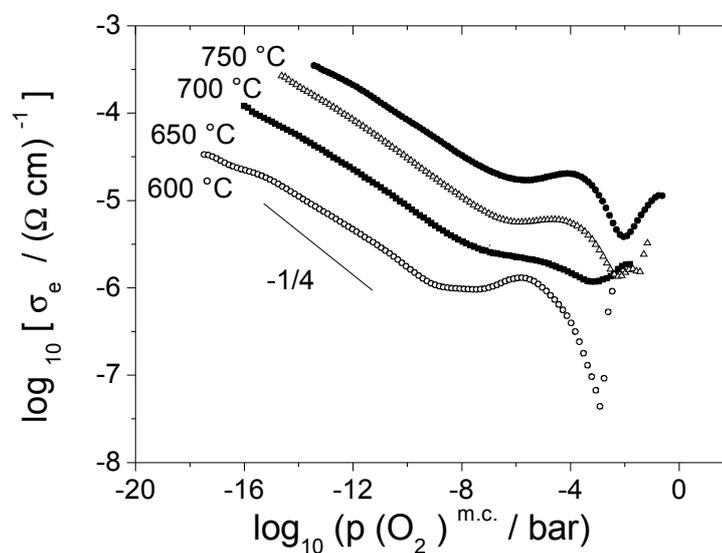


Abbildung 7.34: Elektronische Leitfähigkeiten von CZG 192 in Abhängigkeit vom Sauerstoffpartialdruck.

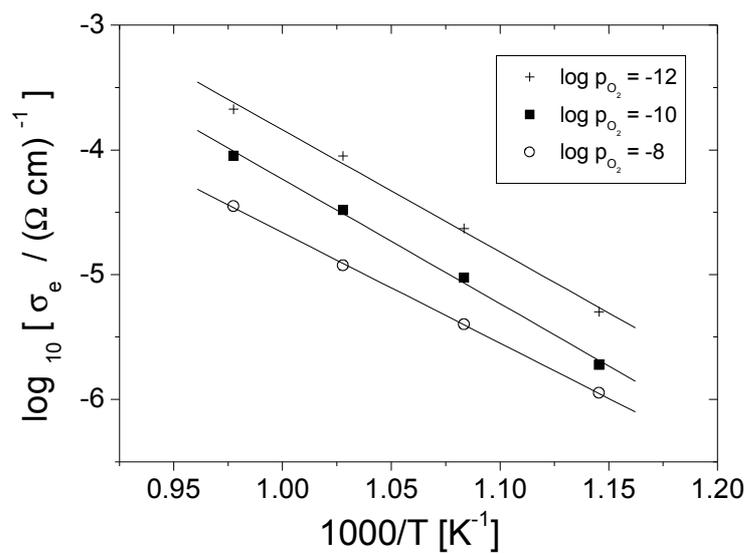


Abbildung 7.35: Temperaturabhängigkeit der elektronischen Leitfähigkeit bei unterschiedlichen Sauerstoffpartialdrücken im n-leitenden Bereich.

CY 82 (hergestellt nach dem Sprüh-Gefrier-Verfahren)

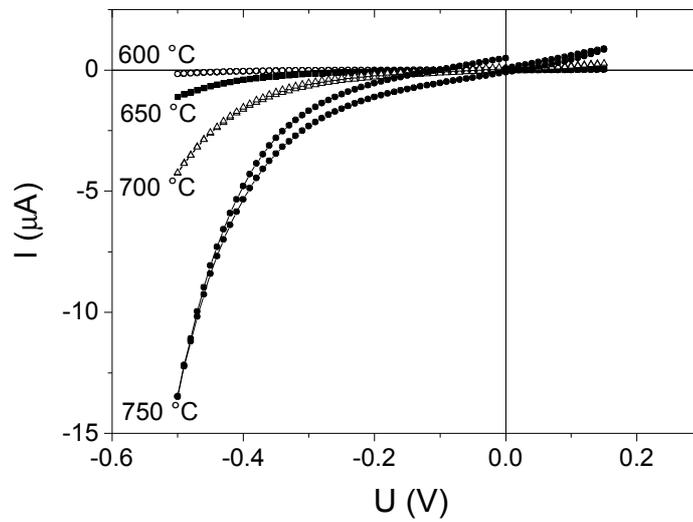


Abbildung 7.36: Stationäre Strom-Spannungsmessung an CY 82 im Temperaturbereich von 600 – 750 °C.

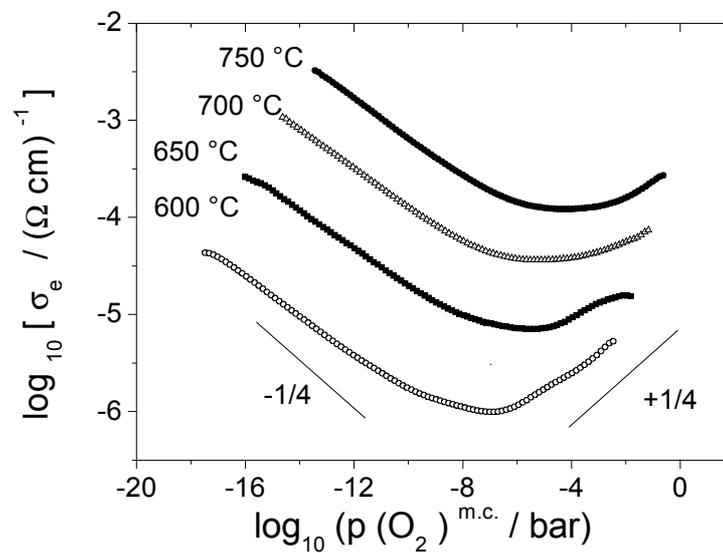


Abbildung 7.37: Elektronische Leitfähigkeiten von CY 82 in Abhängigkeit vom Sauerstoffpartialdruck.

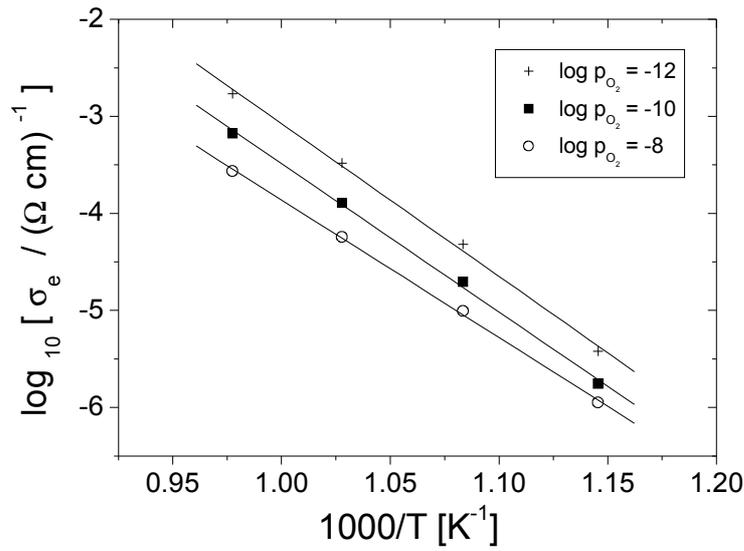


Abbildung 7.38: Temperaturabhängigkeit der elektronischen Leitfähigkeit bei unterschiedlichen Sauerstoffpartialdrücken im n-leitenden Bereich.

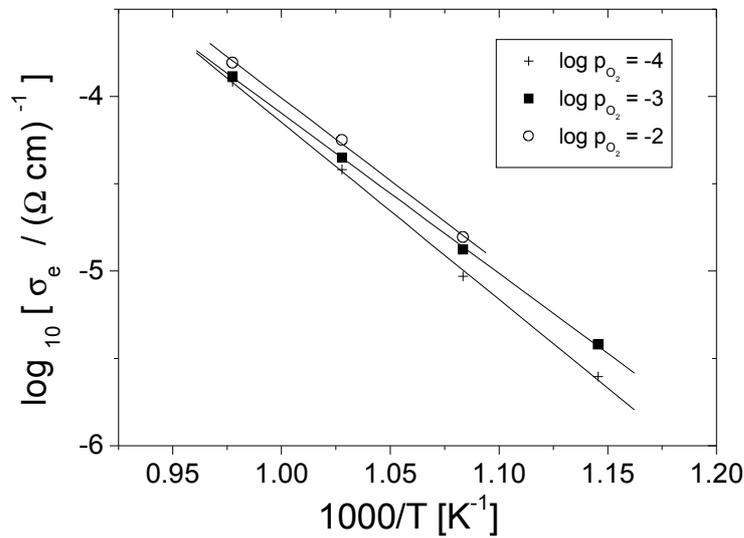


Abbildung 7.39: Temperaturabhängigkeit der elektronischen Leitfähigkeit bei unterschiedlichen Sauerstoffpartialdrücken im p-leitenden Bereich.

CY 82 (hergestellt nach dem Mixed-Oxide-Verfahren)

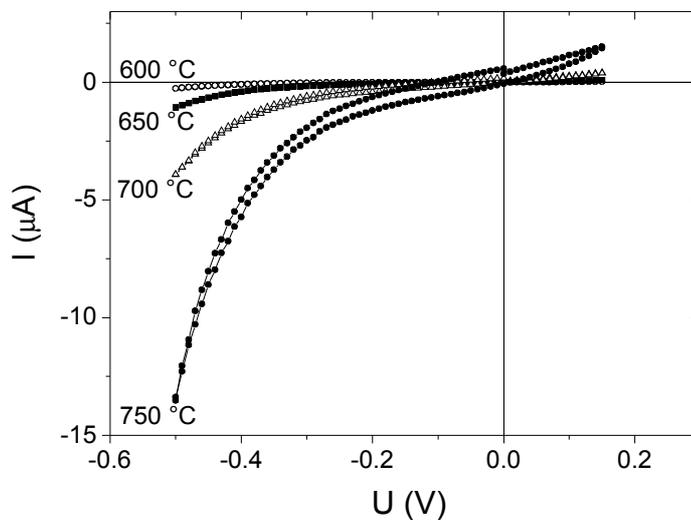


Abbildung 7.40: Stationäre Strom-Spannungsmessung an CY 82 im Temperaturbereich von 600 – 750 °C.

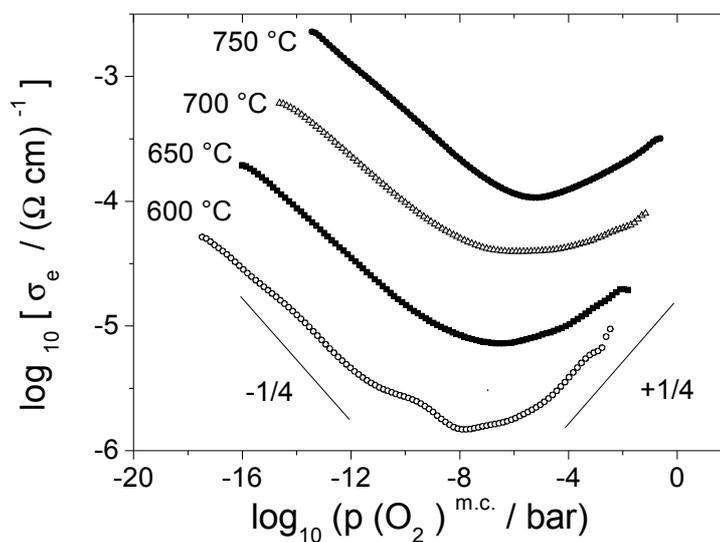


Abbildung 7.41: Elektronische Leitfähigkeiten von CY 82 in Abhängigkeit vom Sauerstoffpartialdruck.

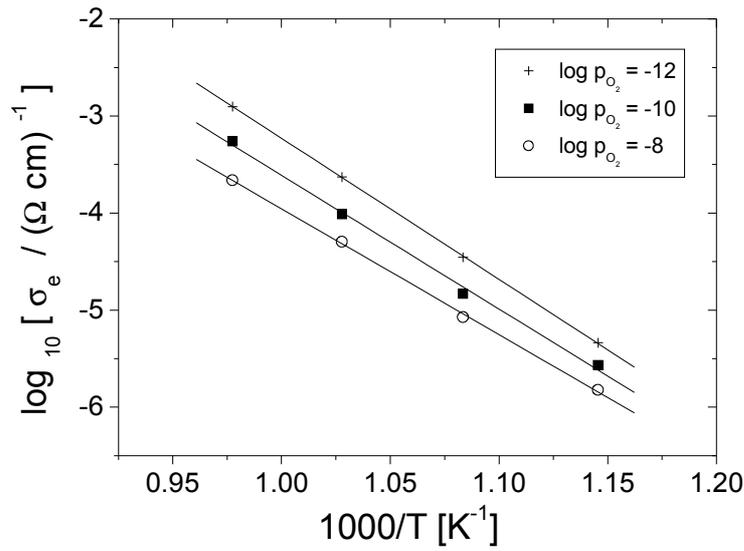


Abbildung 7.42: Temperaturabhängigkeit der elektronischen Leitfähigkeit bei unterschiedlichen Sauerstoffpartialdrücken im n-leitenden Bereich.

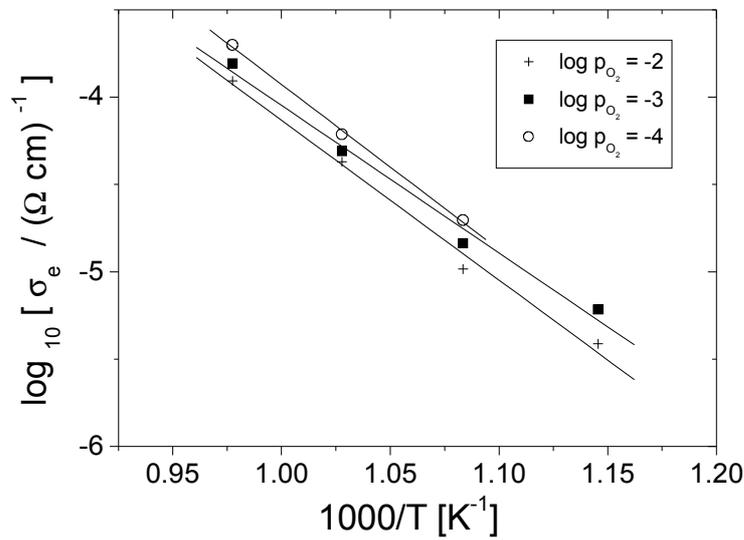


Abbildung 7.43: Temperaturabhängigkeit der elektronischen Leitfähigkeit bei unterschiedlichen Sauerstoffpartialdrücken im p-leitenden Bereich.

CZY 912

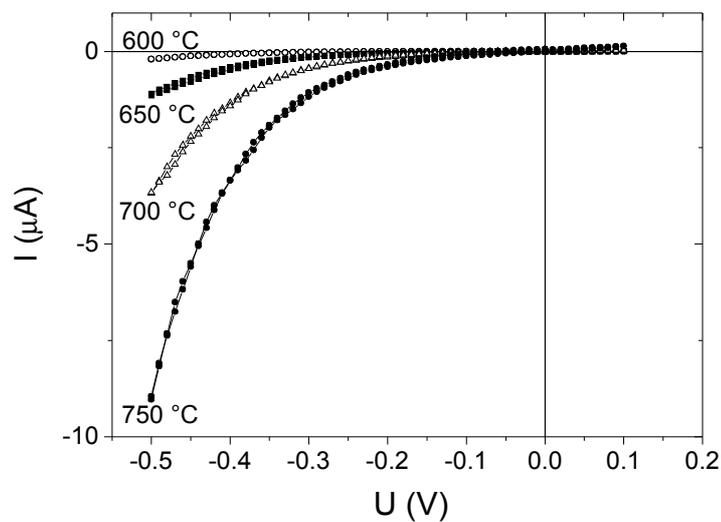


Abbildung 7.44: Stationäre Strom-Spannungsmessung an CZY 912 im Temperaturbereich von 600 – 750 °C.

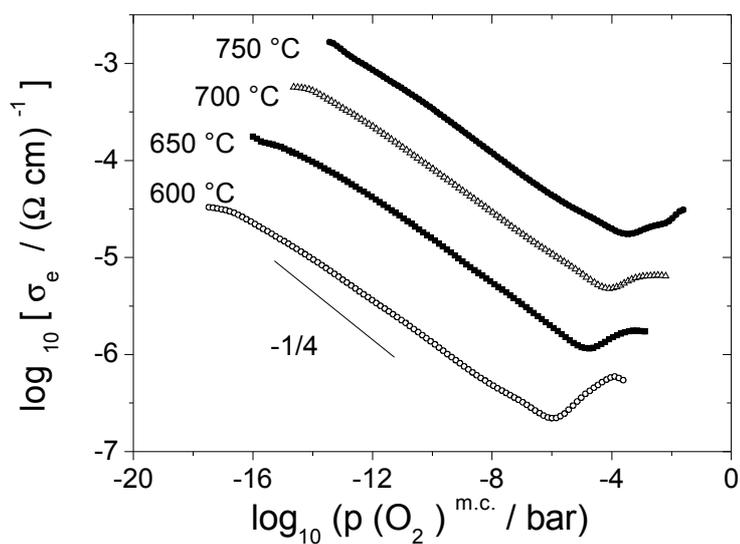


Abbildung 7.45: Elektronische Leitfähigkeiten von CZY 912 in Abhängigkeit vom Sauerstoffpartialdruck.

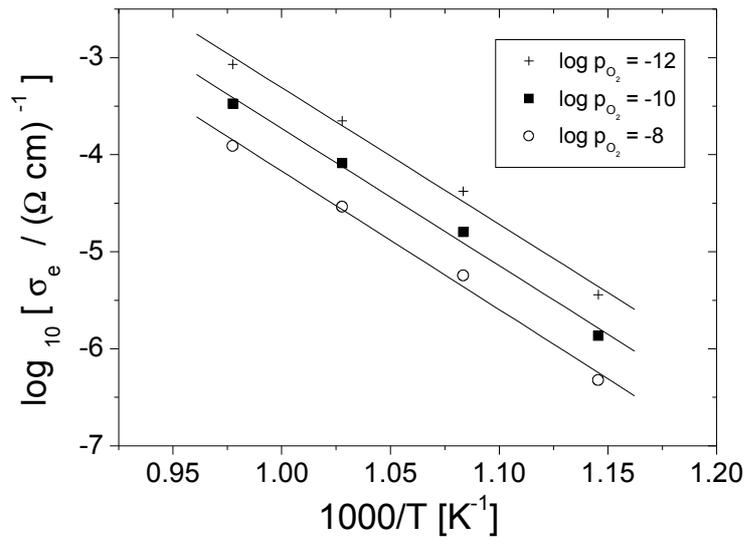


Abbildung 7.46: Temperaturabhängigkeit der elektronischen Leitfähigkeit bei unterschiedlichen Sauerstoffpartialdrücken im n-leitenden Bereich.

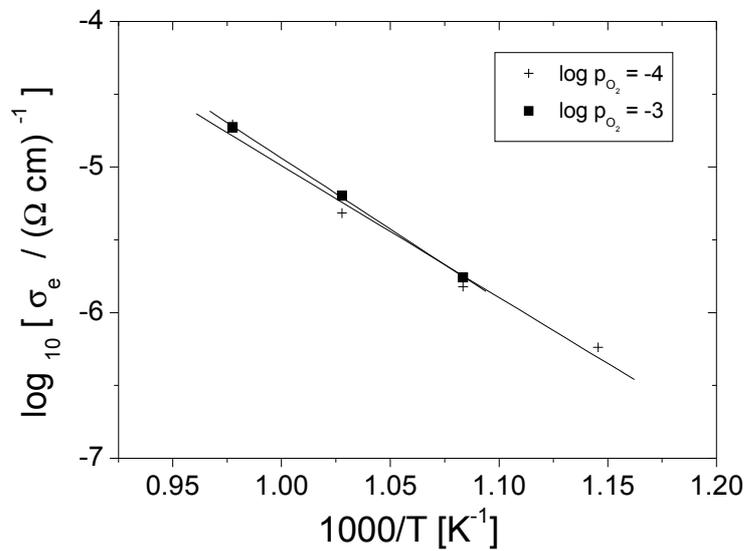


Abbildung 7.47: Temperaturabhängigkeit der elektronischen Leitfähigkeit bei unterschiedlichen Sauerstoffpartialdrücken im p-leitenden Bereich.

CZY 732

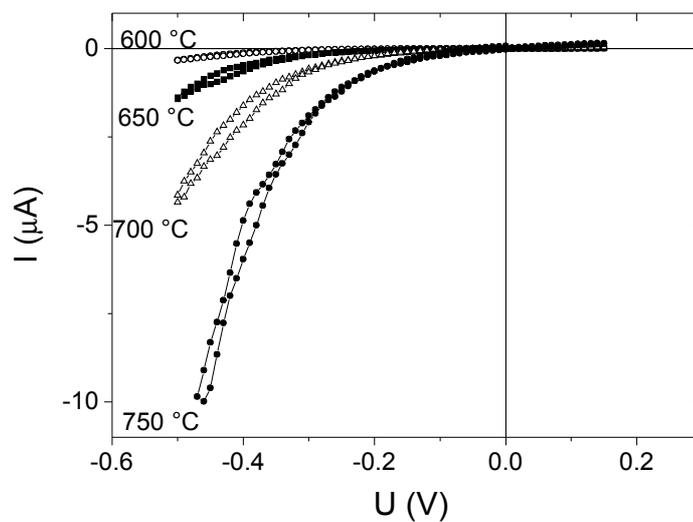


Abbildung 7.48: Stationäre Strom-Spannungsmessung an CZY 732 im Temperaturbereich von 600 – 750 °C.

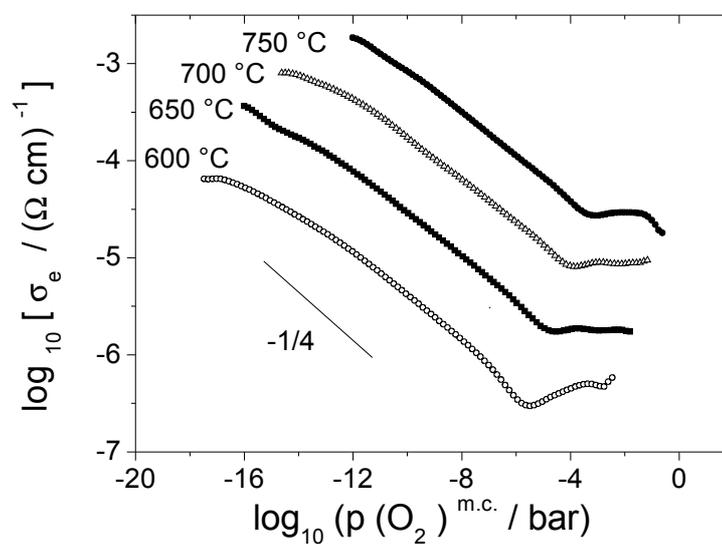


Abbildung 7.49: Elektronische Leitfähigkeiten von CZY 732 in Abhängigkeit vom Sauerstoffpartialdruck.

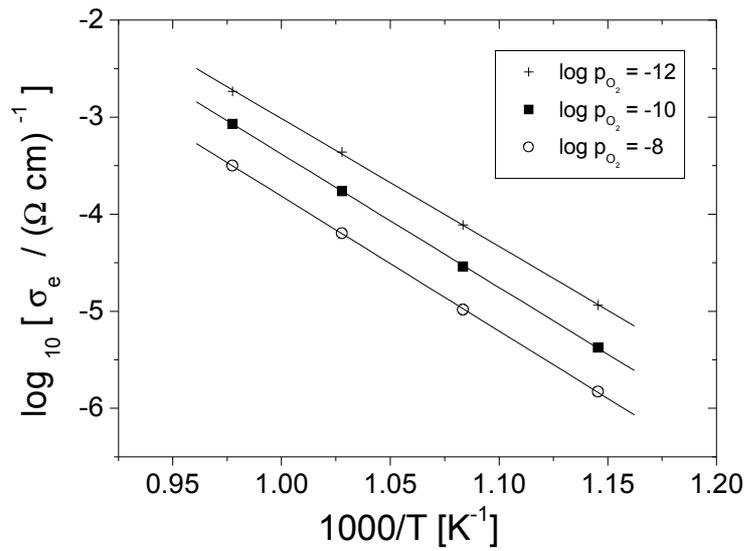


Abbildung 7.50: Temperaturabhängigkeit der elektronischen Leitfähigkeit bei unterschiedlichen Sauerstoffpartialdrücken im n-leitenden Bereich.

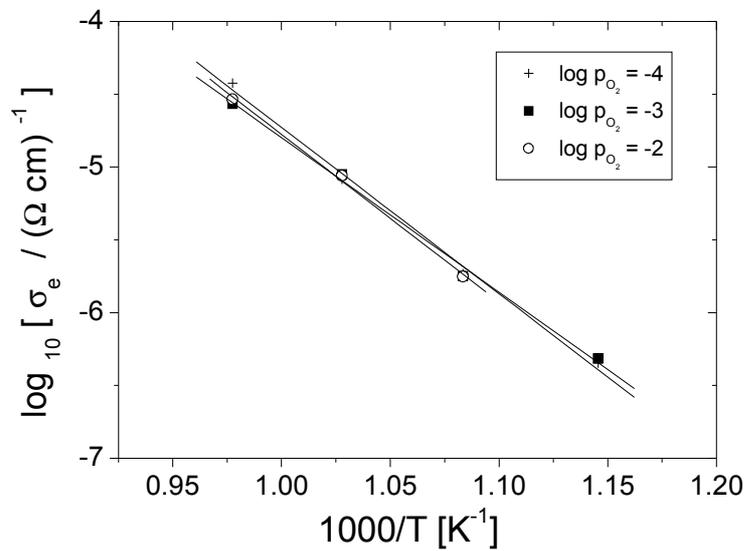


Abbildung 7.51: Temperaturabhängigkeit der elektronischen Leitfähigkeit bei unterschiedlichen Sauerstoffpartialdrücken im p-leitenden Bereich.

CZY 552

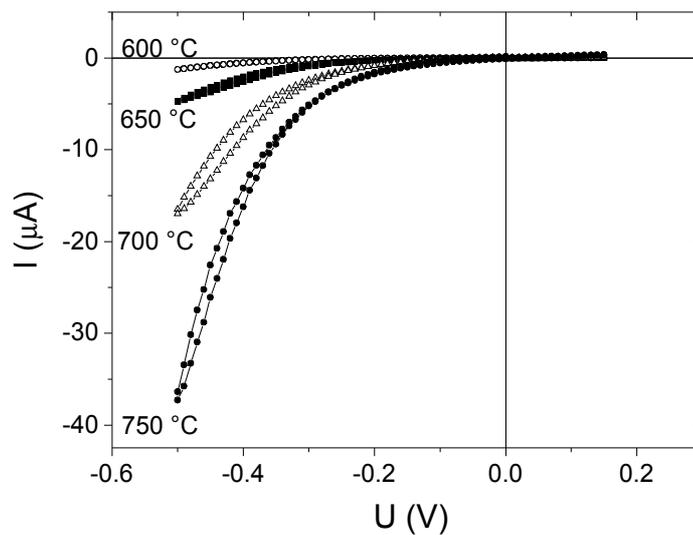


Abbildung 7.52: Stationäre Strom-Spannungsmessung an CZY 552 im Temperaturbereich von 600 – 750 °C.

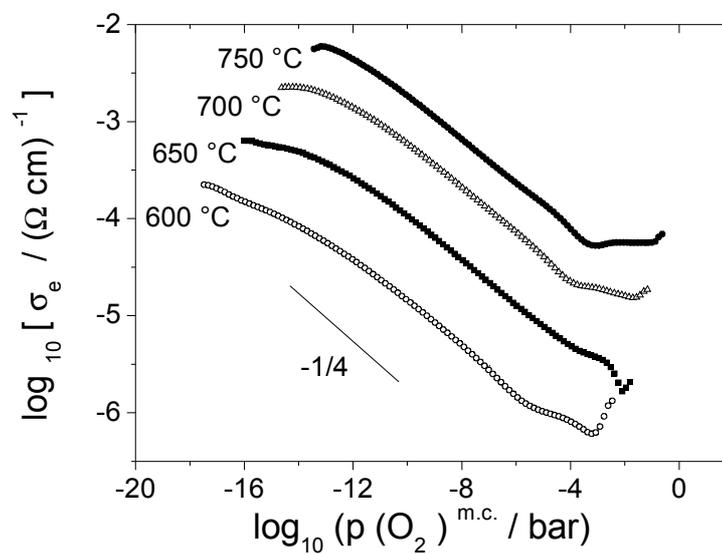


Abbildung 7.53: Elektronische Leitfähigkeiten von CZY 552 in Abhängigkeit vom Sauerstoffpartialdruck.

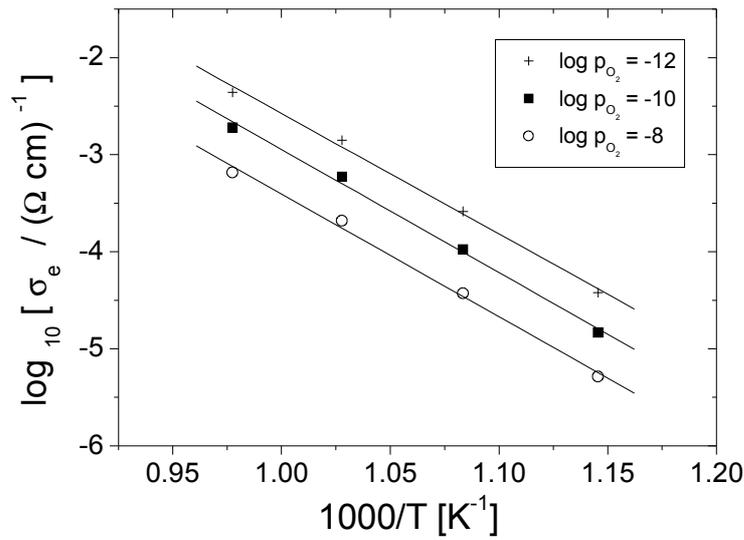


Abbildung 7.54: Temperaturabhängigkeit der elektronischen Leitfähigkeit bei unterschiedlichen Sauerstoffpartialdrücken im n-leitenden Bereich.

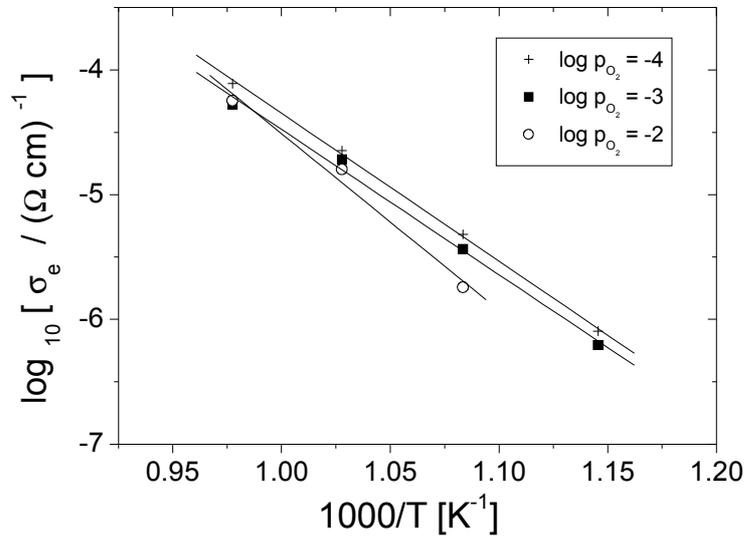


Abbildung 7.55: Temperaturabhängigkeit der elektronischen Leitfähigkeit bei unterschiedlichen Sauerstoffpartialdrücken im p-leitenden Bereich.

CZY 372

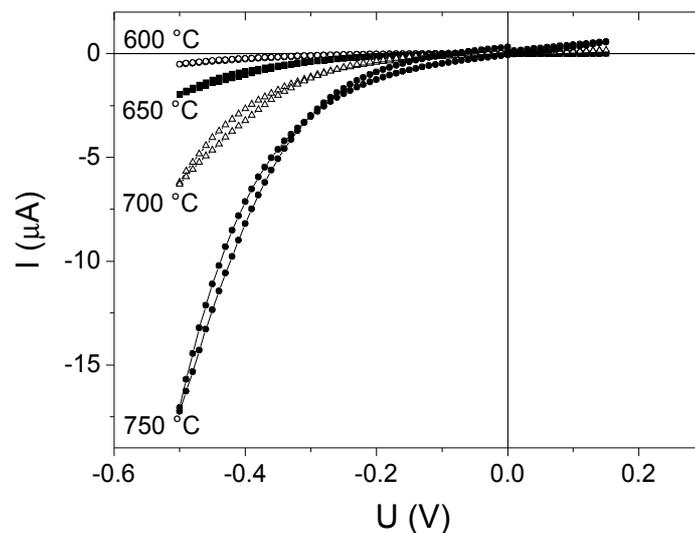


Abbildung 7.56: Stationäre Strom-Spannungsmessung an CZY 372 im Temperaturbereich von 600 – 750 °C.

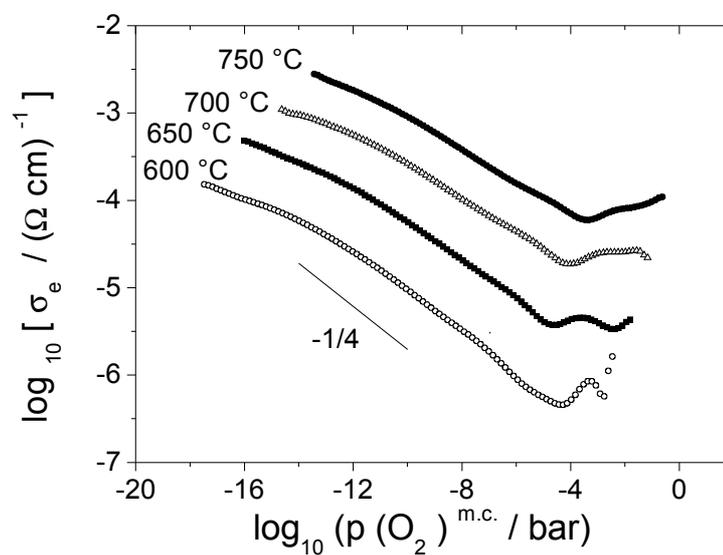


Abbildung 7.57: Elektronische Leitfähigkeiten von CZY 372 in Abhängigkeit vom Sauerstoffpartialdruck.

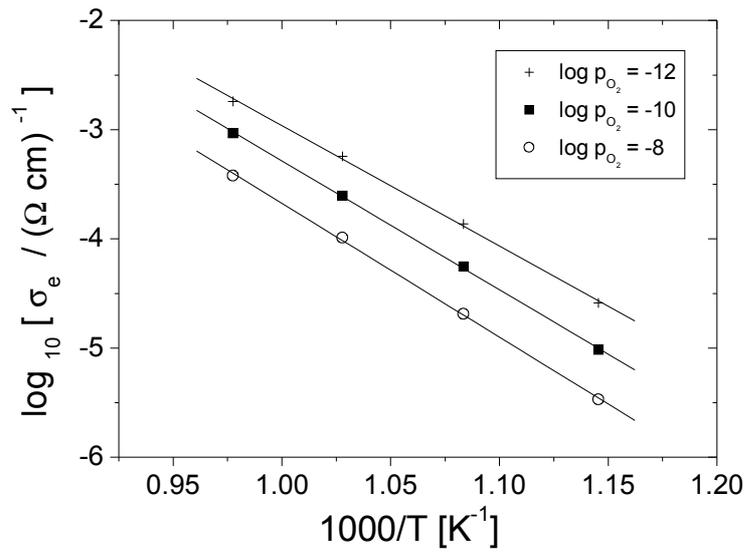


Abbildung 7.58: Temperaturabhängigkeit der elektronischen Leitfähigkeit bei unterschiedlichen Sauerstoffpartialdrücken im n-leitenden Bereich.

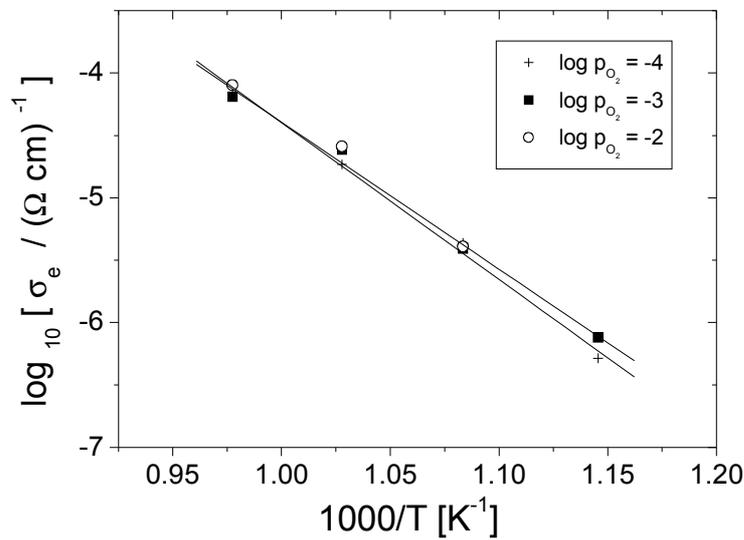


Abbildung 7.59: Temperaturabhängigkeit der elektronischen Leitfähigkeit bei unterschiedlichen Sauerstoffpartialdrücken im p-leitenden Bereich.

7.3.3 Instationäre Strom-Spannungsmessungen

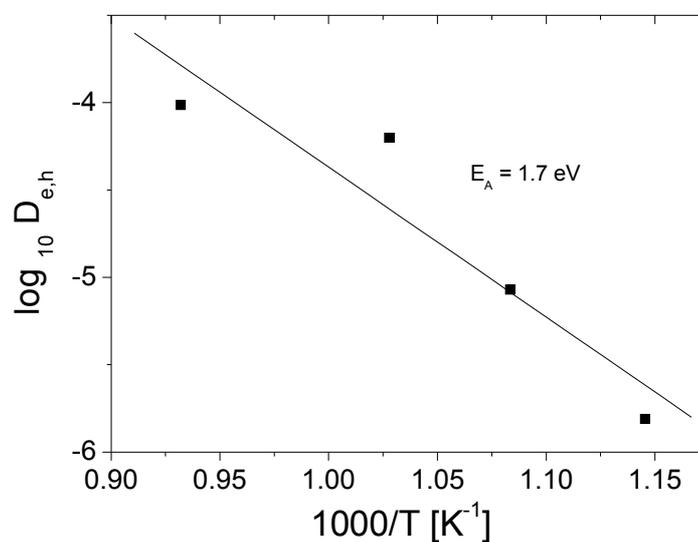


Abbildung 7.60: Berechnete Diffusionskoeffizienten und Aktivierungsenergien der Defektelektronenleitung aus den Einschaltmessungen an CZG 912.

T [°C]	D_h [cm²/s]	u_h [cm²/(s · V)]
600	$1.6 \cdot 10^{-6}$	$2.1 \cdot 10^{-5}$
650	$8.5 \cdot 10^{-6}$	$1.1 \cdot 10^{-4}$
700	$6.3 \cdot 10^{-5}$	$7.7 \cdot 10^{-4}$
800	$9.7 \cdot 10^{-5}$	$1.1 \cdot 10^{-3}$

Tabelle 7.37: Diffusionskoeffizienten und Beweglichkeiten der Defektelektronen von CZG 912 bei verschiedenen Temperaturen.

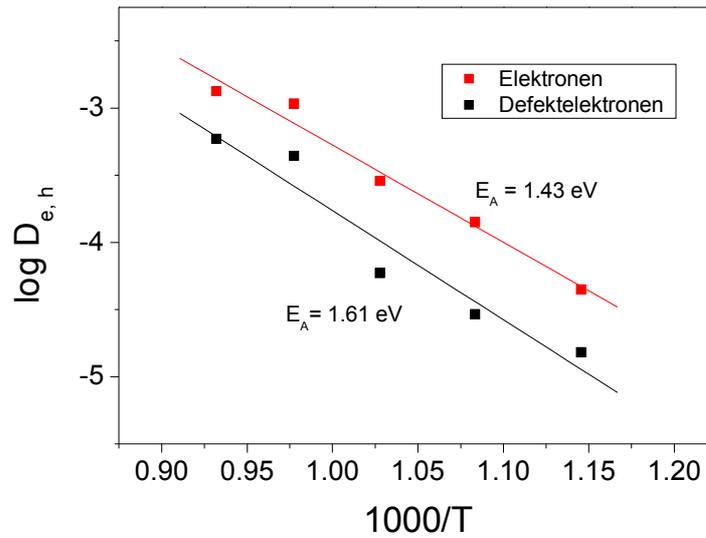


Abbildung 7.61: Berechnete Diffusionskoeffizienten und Aktivierungsenergien der Elektronen- und Defektelektronenleitung aus den Einschaltmessungen an CZG 732.

T [°C]	D _e [cm ² /s]	u _e [cm ² /(s · V)]	D _h [cm ² /s]	u _h [cm ² /(s · V)]
600	4.5 · 10 ⁻⁵	5.9 · 10 ⁻⁴	1.5 · 10 ⁻⁵	2.0 · 10 ⁻⁴
650	1.4 · 10 ⁻⁴	1.8 · 10 ⁻³	2.9 · 10 ⁻⁵	3.7 · 10 ⁻⁴
700	2.9 · 10 ⁻⁴	3.4 · 10 ⁻³	5.9 · 10 ⁻⁵	7.0 · 10 ⁻⁴
750	1.1 · 10 ⁻³	1.2 · 10 ⁻²	4.4 · 10 ⁻⁴	5.0 · 10 ⁻³
800	1.3 · 10 ⁻³	1.4 · 10 ⁻²	5.9 · 10 ⁻⁴	6.4 · 10 ⁻³

Tabelle 7.38: Diffusionskoeffizienten und Beweglichkeiten der Elektronen und Defektelektronen von CZG 732 bei verschiedenen Temperaturen.

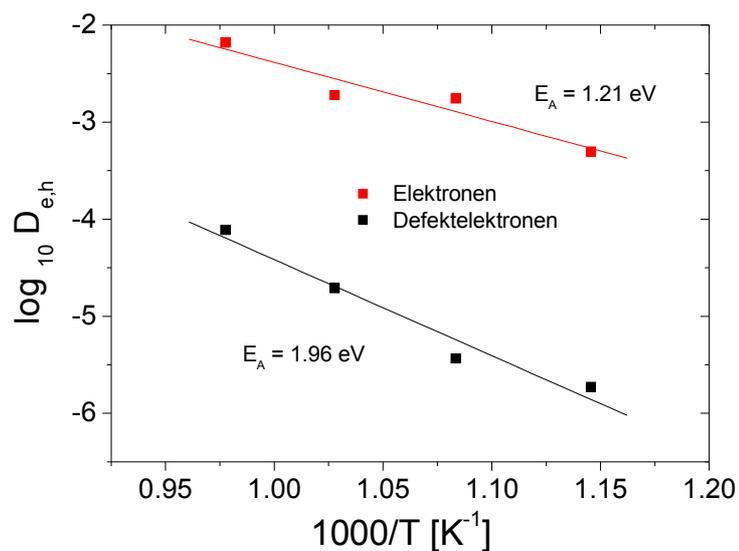


Abbildung 7.62: Berechnete Diffusionskoeffizienten und Aktivierungsenergien der Elektronen- und Defektelektronenleitung aus den Einschaltmessungen an CZG 552.

T [°C]	D _e [cm ² /s]	u _e [cm ² /(s · V)]	D _h [cm ² /s]	u _h [cm ² /(s · V)]
600	5.0 · 10 ⁻⁴	6.6 · 10 ⁻³	1.9 · 10 ⁻⁶	2.5 · 10 ⁻⁵
650	1.8 · 10 ⁻³	2.2 · 10 ⁻²	3.7 · 10 ⁻⁶	4.6 · 10 ⁻⁵
700	1.9 · 10 ⁻³	2.3 · 10 ⁻²	1.9 · 10 ⁻⁵	2.3 · 10 ⁻⁴
750	6.6 · 10 ⁻³	7.5 · 10 ⁻²	7.8 · 10 ⁻⁵	8.8 · 10 ⁻⁴

Tabelle 7.39: Diffusionskoeffizienten und Beweglichkeiten der Elektronen und Defektelektronen von CZG 552 bei verschiedenen Temperaturen.

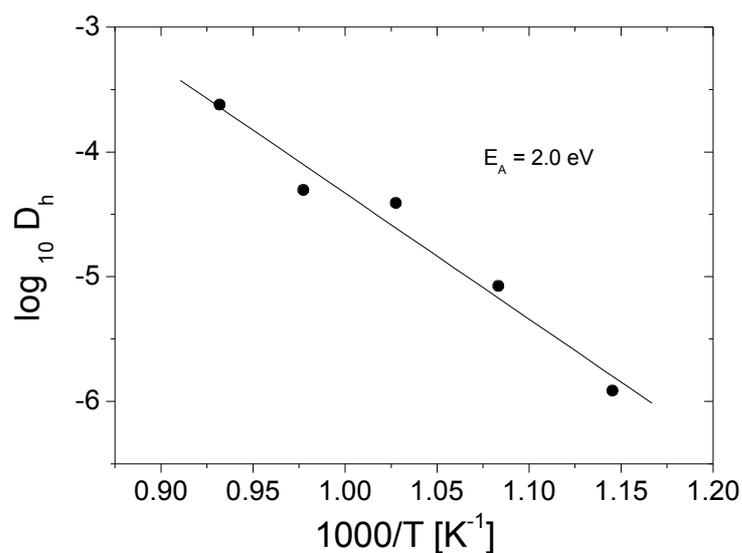


Abbildung 7.63: Berechnete Diffusionskoeffizienten und Aktivierungsenergien der Defektelektronenleitung aus den Einschaltmessungen an CZG 372.

T [°C]	D _h [cm ² /s]	U _h [cm ² /(s · V)]
600	1.2 · 10 ⁻⁶	1.6 · 10 ⁻⁵
650	8.4 · 10 ⁻⁶	1.1 · 10 ⁻⁴
700	3.9 · 10 ⁻⁵	4.6 · 10 ⁻⁴
750	5.0 · 10 ⁻⁵	5.6 · 10 ⁻⁴
800	2.4 · 10 ⁻⁴	2.6 · 10 ⁻³

Tabelle 7.40: Diffusionskoeffizienten und Beweglichkeiten der Defektelektronen von CZG 372 bei verschiedenen Temperaturen.

Danksagung

Bei der Anfertigung dieser Arbeit ist mir von vielen Seiten Hilfe in Form von Rat-schlägen und Unterstützung zuteil geworden. Hierfür möchte ich mich bei allen Beteiligten herzlich bedanken, insbesondere bei:

Herrn Mustafa Dogan für seine stete Hilfsbereitschaft, seine Diskussionsfreude und das Korrekturlesen dieser Arbeit.

Frau Dipl.-Ing. Kirsten Hagelschur für die Unterstützung bei der Instandhaltung und Erneuerung der Geräte, sowie für die Programmierung mit LabView.

Herrn Dipl.-Chem. Jens Markus Deckwart und Herrn Dr. rer. nat. Christoph Kröger für die Unterstützung bei der Datenverarbeitung.

Herrn Dipl.-Chem. Jürgen Paulsdorf für das Korrekturlesen dieser Arbeit.

Meinen engagierten Praktikanten Heiko Lammert, Stefan Peter Puls, Daniela Kruschel, Thomas Köster, Jasmin Chmiel, Anna-Christina Hormes und Monika Dzuganova.

Herrn Dr. Christos Argirusis, Herrn Priv.-Dozent Dr. Thomas Bredow, Herrn Dipl.-Chem. Alexander Börger, Herrn M. Sc. Ilia Valov und Frau M. Sc. Ming Sun-Wegener für die gute Zusammenarbeit innerhalb des DFG-Schwerpunktprogramms.

Der Feinmechanikwerkstatt, der Glasbläserwerkstatt und der Elektronik-Werkstatt des Instituts für Anorganische und Analytische Chemie für die vielfältige Hilfe beim Aufbau der Messzellen und -apparaturen.

Herrn Göcke für die Rasterelektronenmikroskopaufnahmen und die EDX-Untersuchungen.

Herrn Dipl.-Chem. Carsten Engelhard für die Zirkonium-Bestimmung.

Dem gesamten Arbeitskreis für die angenehme Arbeitsatmosphäre.

Besonders bedanken möchte ich mich bei meinen Eltern und Frank für ihre uneingeschränkte Unterstützung.